

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **224705**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **398709**

(51) Int.Cl.
G01N 30/00 (2006.01)
G01N 7/14 (2006.01)
B22D 46/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **02.04.2012**

(54) **Stanowisko do badania intensywności emisji i szkodliwości gazów wydzielających się z materiałów technologicznych, stosowanych w procesach odlewniczych i hutniczych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
14.10.2013 BUP 21/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2017 WUP 01/17

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARIUSZ HOLTZER, Kraków, PL
JÓZEF DAŃKO, Kraków, PL
JAN LECH LEWANDOWSKI, Kraków, PL
WOJCIECH SOLARSKI, Kraków, PL
RAFAŁ DAŃKO, Kraków, PL
BEATA GRABOWSKA, Kraków, PL
ARTUR BOBROWSKI, Tarnów, PL
SYLWIA ŻYMANKOWSKA-KUMON, Młynka, PL
ADAM SROCZYŃSKI, Kraków, PL
ANDRZEJ RÓŻYCKI, Krzeszowice, PL
MATEUSZ SKRZYŃSKI, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Agnieszka Staniszevska

PL 224705 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest stanowisko do badania intensywności emisji i szkodliwości gazów wydzielających się z materiałów technologicznych, stosowanych w procesach odlewniczych i hutniczych. Wyniki badań przeprowadzonych na stanowisku umożliwiają opracowywanie nowych materiałów mniej szkodliwych dla środowiska i poprawiających jakość produkcji.

W procesach odlewniczych i hutniczych stosowane są materiały technologiczne wsadowe i pomocnicze, które pod wpływem wysokich temperatur procesu dochodzących do około 1600°C generują szczególnie w fazie gazowej wiele szkodliwych związków chemicznych, w tym rakotwórczych i mutagennych. Związki te w stanie par przedostają się do środowiska pracy oraz środowiska naturalnego stwarzając bardzo poważne zagrożenie. Szczególnie niebezpiecznymi są związki z grupy BTEX obejmującej benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny, oraz z grupy WWA wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, ponadto dioksyny i furany. Problem ten dotyczy szczególnie spoiw stosowanych do mas formierskich i rdzeniowych, składników żużłotwórczych dla procesów metalurgicznych, substancji antyadhezyjnych przy odlewaniu kokilowym. Znajomość rodzaju, ilości i intensywności wydzielających się substancji gazowych jest niezbędna dla oceny szkodliwości danego materiału i ewentualnie zastąpienia go materiałem mniej szkodliwym dla środowiska, dla jakości produkcji, w produkcji odlewniczej wad pęcherzy i sitowatości.

Znane są różne rozwiązania stanowisk do badania intensywności wydzielania się gazów z materiałów formierskich i rdzeniowych. W stanowisku przedstawionym w opisie patentowym PL 166130, badana próbka wprowadzana jest do komory z oporowym uzwojeniem grzewczym. Komora połączona jest przewodem z układem pomiarowym złożonym z kryzy, sprężystych mieszek i czujnika tensometrycznego. Podobne rozwiązanie z ogrzewaniem próbki ujawnia opis EP 1291097, dodatkowo pokazując stanowisko, w którym próbka objęta tuleją formą metalową przylega dolną powierzchnią czołową do lustra ciekłego metalu, a wydzielające się z próbki gazy odprowadzane są z przeciwległego końca formy do układu pomiarowego. W opisanych stanowiskach warunki obciążenia termicznego próbki nie są równoważne rzeczywistym, wyniki pomiarów obarczone są znacznym błędem. Wadę tę eliminuje stanowisko zawierające formę z wnęką, w której umieszczana próbka zalewana jest ciekłym metalem, a gazy odprowadzane są przez osadzoną w niej rurę do układu pomiarowego. W artykule „Effects of Mold and Binder Formulations on Gas Evolution When Pouring Aluminium Castings”, autorów Skraber P., Bats C.E., Griffin J. w czasopiśmie AFS Transactions 2006, str. 435–445, przedstawione jest stanowisko, w którym próbki badanej masy zanurzone są w ciekłym stopie aluminium, a wydzielające się gazy ujęte przewodem wypierają olej z podgrzewanego zbiornika, umieszczonego na wadze elektronicznej. Układ pomiarowy wspomagany jest techniką cyfrowego przetwarzania danych. Ilość wydzielonych gazów z próbki może być również określana biuretą pomiarową jako różnica poziomów wypartej przez gazy cieczy. Znane jest również z opisu PL 201365 stanowisko do określania intensywności wydzielania się gazów, w którym jako parametr przyjęto amplitudę i częstotliwość drgań w warunkach zanurzenia próbki w tyglu z ciekłym metalem, próbki podwieszanej do uchwytu z przetwornikiem elektromechanicznym. W materiałach informacyjnych niemieckiej firmy Sued Chemie AG przedstawione jest stanowisko, w którym gazy emitowane z formy zalanej ciekłym metalem, zasysane są przez pompę podciśnieniową do układu pomiarowego z adsorberem. Na podobnej zasadzie pomiaru pracuje stanowisko według opisu patentowego EP 0337080, przeznaczone do badania produktów rozkładu termicznego substancji powłokowych stosowanych w formach odlewniczych. Na powierzchnię formy wykonanej z masy, która zasadniczo nie zawiera składników pirolitycznie rozkładalnych i nośników węgla błyszczącego, nanoszona jest badana substancja powłokowa, a następnie po przykryciu formy szczelną pokrywą dokonuje się jej zalania ciekłym metalem. Wydzielające się gazy odprowadzane są trzema gałęziami pomiarowymi, z których jedna gałąź prowadzi gazy przez adsorber do pompy ssącej. Zaadsorbowane związki na wypełnieniu adsorbora dobranym odpowiednio dla węglowodorów aromatycznych, poddawane są następnie procedurze analitycznej, przykładowo techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem masowym lub spektroskopii w podczerwieni.

Dotychczasowe rozwiązania stanowisk nie odzwierciedlają rzeczywistych warunków obciążeń termicznych i nie umożliwiają prowadzenia kompleksowych badań emisji i szkodliwości produktów rozkładu termicznego materiałów stosowanych w technologiach odlewniczych i hutniczych.

Stanowisko według niniejszego wynalazku podobnie jak w powyżej opisanych zawiera formę z wnęką, w której zalewana jest ciekłym metalem próbka materiału z osadzoną wewnątrz próbki rurą połączoną za pomocą przewodu gazowego z wlotem do co najmniej jednej kapsuły adsorbora, stano-

wiącego element bloku pomiarowego, połączonego z blokiem sterującym za pomocą przewodu gazowego i przewodu sterującego.

Istota wynalazku polega na tym, że blok pomiarowy zawiera pompę perystaltyczną, która połączona jest za pomocą przewodu sterującego z regulatorem, stanowiącym element bloku sterującego oraz połączoną przewodem gazowym z wylotem kapsuły adsorbenta, zawierającej szeregowo połączone warstwy adsorbenta: warstwę badawczą i warstwę kontrolną. Praca pompy perystaltycznej regulowana jest w trybie sprzężenia zwrotnego z regulacją PID za pomocą regulatora tak, aby utrzymać stałą wartość sygnału przetwornika ciśnienia, który podłączony jest do przewodu gazowego między wylotem kapsuły adsorbenta a pompą perystaltyczną.

Korzystnym jest gdy kapsuła adsorbenta zintegrowana jest z wbudowanymi przed warstwą adsorbenta: filtrem i osuszaczem.

Dalsze usprawnienie wynalazku polega na wbudowaniu czujnika temperatury i grzałki elektrycznej w przewód gazowy między formą a wlotem kapsuły adsorbenta i połączeniu ich z blokiem sterującym.

Celowym jest wykonanie wnęki formy o wymiarach zapewniających zanurzenie próbki w metalu na głębokość, przy której ciśnienie metalostatyczne na górnej powierzchni próbki jest większe od maksymalnego ciśnienia wydzielających się z formy gazów.

Stanowisko może być korzystnie rozbudowane w wykonaniu mającym w bloku pomiarowym dwie kapsuły adsorbentów, które włączone są przez zawór trójdrogowy równolegle w przepływ badanego gazu z formy do pompy perystaltycznej. Kapsuły adsorbentów posiadają chemicznie różne warstwy adsorbenta, korzystnie w pierwszym warstwę odpowiednią dla adsorpcji gazów z grupy zawierającej benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny (BTEX), a w drugim dla gazów grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA).

W kolejnym ulepszeniu, stanowisko posiada dwa bloki pomiarowe zasilane równolegle gazem z formy. Kapsuły adsorbentów w tych blokach mają również chemicznie różne warstwy adsorbenta, korzystnie w pierwszym warstwę odpowiednią dla adsorpcji gazów z grupy benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny (BTEX), a w drugim dla gazów grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA. Praca każdej z pomp perystaltycznych w obu blokach pomiarowych regulowana jest z przyporządkowanych im bloków sterujących, z których każdy zawiera przetwornik ciśnienia i regulator.

Rozwiązanie stanowiska według wynalazku, w pełni odtwarza rzeczywiste, skrajne warunki procesu zarówno w zakresie stopnia nagrzania próbki w całej objętości jak i reprezentatywności materiałowej. Zasada pomiaru polegająca na zasysaniu przy stałym podciśnieniu pompą perystaltyczną wygenerowanych gazów zapewnia wysoką dokładność pomiaru ilości i kinetyki wydzielanych gazów. Stanowisko eliminuje możliwość kondensacji części gazów wraz z parą wodną, a jednocześnie zabezpiecza przed błędami pomiaru adsorpcji przez pyły szczególnie z mas bentonitowych i nośników węgla błyszczącego. Podczas jednego cyklu pomiarowego umożliwia pobieranie próbek gazów z różnych grup oraz próbek pyłów do analizy. Zastosowanie w kapsułach adsorbentów dwóch warstw adsorbenta: warstwy badawczej i warstwy kontrolnej, pozwala na sprawdzenie prawidłowości przebiegu procesu adsorpcji i dokładności wyników analizy po zdesorbowaniu.

Pełne zrozumienie wynalazku umożliwi opis przykładowych wykonania trzech stanowisk, przedstawionych na rysunku w ujęciu schematycznym. Pierwsze wykonanie stanowiska pokazanego na Fig. 1, z blokiem pomiarowym zawierającym jedną kapsułę adsorbenta, umożliwia wyznaczenie intensywności emisji gazów i składników toksycznych jednej grupy związków chemicznych pochłanianych przez dany adsorbent. Drugie przykładowe rozwiązanie stanowiska, według schematu z Fig. 2, ma w bloku pomiarowym jedną pompę i dwie kapsuły adsorbentów, co pozwala na określenie emisji i zawartości składników toksycznych dwóch grup gazów. W trzecim wykonaniu przedstawionym na Fig. 3, stanowisko ma dwa bloki pomiarowe, w każdym po jednej pompie i jednej kapsule adsorbenta.

Stanowisko przedstawione na Fig. 1 składa się z trzech głównych zespołów funkcjonalnych: odlewniczej formy 1 z próbką 2 badanego materiału, bloku pomiarowego A i bloku sterującego B. Półka 2 – uformowana z badanego materiału formierskiego, rdzeniowego, względnie naniesionych na neutralny nośnik składników żużliwość, powłok ochronnych albo substancji antyadhezyjnych – umieszczona jest we wnęce formy 2 z układem wlewowym. Wymiary wnęki formy 1 zapewniają, że po jej zalaniu ciekłym metalem próbka 2 zanurzona jest w metalu na głębokość g, przy której ciśnienie metalostatyczne na górnej powierzchni próbki 2 jest większe od maksymalnego ciśnienia wydzielających się z formy gazów. W tych warunkach wydzielające się gazy wypływają wyłącznie przez osadzoną w materiale próbki 2 rurę odprowadzającą 3, która połączona jest przewodem gazowym 4 z blokiem

miarowym A. Na przewodzie gazowym 4 kolejno zabudowane są: grzałka elektryczna 5 i czujnik temperatury 6, wykonujące zadanie niedopuszczenia do kondensacji gazów przed i w kapsule adsorbentu 7. Kapsuła adsorbentu 7 bloku pomiarowego A zintegrowana jest z wbudowanymi przed warstwą kontrolną 10 adsorbentu: filtrem 8 z siatki metalowej i wkładem kwarcowym oraz osuszaczem 9 z chlorku wapnia, powodującymi że adsorbowane są tylko gazy suche, nie zawierające pyłów, na których mogą się kondensować niektóre związki z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). W kapsule adsorbentu 7 znajdują się dwie, szeregowo połączone w przepływie badanego gazu warstwy adsorbentu: warstwa badawcza 10 i warstwa kontrolna 11. Rozwiązanie takie wynika z faktu, że badając nowy materiał trudno jest przewidzieć ilość generowanych gazów i zawartość w nich badanych substancji – a od tych danych zależy dobór ilości adsorbentu. Może wystąpić sytuacja, w której ilość zastosowanego adsorbentu okaże się za mała do zaadsorbowania całej objętości wygenerowanych gazów i część niezaadsorbowanych związków znajdzie się na wylocie z kapsuły adsorbentu. Warstwa kontrolna 11 służy do kontroli prawidłowości adsorpcji. Przyjmuje się, że wyniki są reprezentatywne, gdy zawartość danego związku w warstwie kontrolnej 11 jest mniejsza od 10% zawartości tego związku w warstwie badawczej 10. Równomierny przepływ gazów przez blok pomiarowy A wymusza pompa perystaltyczna 12, której prędkość obrotowa regulowana jest w trybie sprzężenia zwrotnego z regulacją regulatorem PID z bloku sterującego B. Regulator 14 utrzymuje stałą wartość ciśnienia gazu według sygnału przetwornika ciśnienia 13 wbudowanego w przewodzie gazowym 4 między kapsułą adsorbentu 7 a pompą perystaltyczną 12. Sygnałem sterującym pompą perystaltyczną 12 jest napięcie wyjściowe regulatora 14, proporcjonalne do ilości gazu wydzielającego się z próbki 2 w jednostce czasu. Jednocześnie sygnał regulatora 14 przekazany jest przez konwerter RS/USB do komputera 16, którego oprogramowanie – na podstawie ciągłej rejestracji ilości generowanych gazów przy znanej podstawie czasu emisji – pozwala na wyznaczenie kinetyki procesu. Ilość wydzielonego gazu można określić np. metodą całkowania graficznego.

Stanowisko przedstawione na Fig. 2 odróżnia się od powyżej opisanego rozdzielaniem w bloku pomiarowym A przepływu badanego gazu na dwie równoległe gałęzie, w które wbudowane są dwie kapsuły adsorbentów 7a i 7b. Przepływ gazu przez alternatywnie wybraną gałąź i kapsułę adsorbentu 7a lub 7b zależy od przesterowania zaworu trójdrogowego 17, zainstalowanego na przewodzie gazowym 4 doprowadzającym gazy do kapsuł adsorbentów 7a, 7b. Przy zastosowaniu dwóch zsynchronizowanych zaworów trójdrogowych 17 na wejściu i wyjściu kapsuł adsorbentów 7a i 7b można uzyskać pełną separację przepływów. Jest korzystnym, gdy ramiona przewodów w obu gałęziach mają odpowiednio równe długości. Kapsuły adsorbentów 7a i 7b mają chemicznie różne warstwy adsorbentu 10, 11, korzystnie w pierwszej kapsule adsorbentu 7a – warstwę odpowiednią dla adsorpcji gazów z grupy benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny (BTEX), a w drugiej kapsule adsorbentu 7b dla gazów z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Związki z grupy BTEX adsorbują się na węglu aktywnym, a związki z grupy WWA na adsorbencie polimerowym. Ponieważ związki z grupy WWA częściowo kondensują się również na pyłach, ich ilość całkowitą wyznacza dopiero suma tych związków osadzonych na filtrze i w kapsule adsorbentu.

Kolejne stanowisko pokazane schematycznie na Fig. 3 posiada dwa bloki pomiarowe Aa i Ab, z kapsułami adsorbentów 7a, 7b i pompami perystaltycznymi 12a, 12b, zasilane równoległe gazem emitowanym z formy 1. Kapsuły adsorbentów 7a, 7b w tych blokach mają tak, jak w stanowisku z Fig. 2 chemicznie różne warstwy adsorbentu 10, 11. Praca każdej z pomp perystaltycznych 12a, 12b w danym bloku pomiarowym Aa, Ab regulowana jest z przyporządkowanego mu bloku sterującego Ba, Bb, który zawiera przetwornik ciśnienia 13a, 13b i regulator 14a, 14b. Rozwiązanie takie umożliwia równoczesny, podczas jednego wytopu, pobór i analizę próbki gazów z dwóch różnych grup związków.

Ilość gazu pobierana przez pompę perystaltyczną 12 zależy od jej charakterystyki, która w rzeczywistości może się nieco różnić od katalogowej. Korzystnym dla zwiększenia dokładności wyników pomiarowych jest wyznaczenie charakterystyki wydajności pompy w funkcji napięcia sterującego i poprawnego doboru parametrów regulatora 14.

Wykaz oznaczeń na rysunku

1. forma
 2. próbka
 3. rura odprowadzająca
 4. przewód gazowy
 5. grzałka elektryczna
 6. czujnik temperatury
 7. 7a. 7b. kapsuła adsorbera
 8. filtr
 9. osuszacz
 10. warstwa badawcza
 11. warstwa kontrolna
 12. 12a. 12b. pompa perystaltyczna
 13. przetwornik ciśnienia
 14. regulator
 15. konwerter RS/USB
 16. komputer
 - A. Aa. Ab. blok pomiarowy
 - B. Ba. Bb. blok sterujący
- głębokość zanurzenia próbki

Zastrzeżenia patentowe

1. Stanowisko do badania intensywności emisji i szkodliwości gazów wydzielających się z materiałów technologicznych stosowanych w procesach odlewniczych i hutniczych, zawierające formę z wnęką, w której zalewana jest ciekłym metalem próbka materiału z osadzoną wewnątrz próbki rurą połączoną za pomocą przewodu gazowego z wlotem co najmniej jednej kapsuły adsorbera, stanowiącego element bloku pomiarowego, połączonego z blokiem sterującym za pomocą przewodu gazowego i przewodu sterującego, **znamiennie tym**, że blok pomiarowy (A) zawiera pompę perystaltyczną (12), połączoną za pomocą przewodu sterującego z regulatorem (14), stanowiącym element bloku sterującego (B) oraz połączoną przewodem gazowym (4) z wylotem kapsuły adsorbera (7) zawierającej szeregowo połączone warstwy adsorbenta: warstwę badawczą (10) i warstwę kontrolną (11), zaś praca pompy perystaltycznej (12) regulowana jest w trybie sprzężenia zwrotnego z regulacją PID za pomocą regulatora (14) na stałą wartość sygnału przetwornika ciśnienia (13), który podłączony jest do przewodu gazowego (4) między wylotem kapsuły adsorbera (7) a pompą perystaltyczną (12).

2. Stanowisko według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że kapsuła adsorbera (7) zintegrowana jest z wbudowanymi przed warstwą badawczą (10) adsorbenta: filtrem (8) i osuszaczem (9).

3. Stanowisko według zastrz. 1 albo 2, **znamiennie tym**, że między formą (1) a wlotem kapsuły adsorbera (7), w przewód gazowy (4) wbudowane są czujnik temperatury (6) i grzałka elektryczna (5), które połączone są z blokiem sterującym (B).

4. Stanowisko według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że wymiary wnęki formy (1) zapewniają zanurzenie próbki (2) w metalu na głębokość (g), przy której ciśnienie metalostatyczne na górnej powierzchni próbki (2) jest większe od maksymalnego ciśnienia wydzielających się z formy gazów.

5. Stanowisko według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że w bloku pomiarowym (A) ma dwie kapsuły adsorberów (7a, 7b) włączone przez zawór trójdrogowy (17) równolegle w przepływ badanego gazu z formy (1) do pompy perystaltycznej (12), przy czym kapsuły adsorberów (7a, 7b) posiadają chemicznie różne warstwy adsorbenta (10, 11), korzystnie w pierwszej kapsule adsorbera (7a) warstwę odpowiednią dla adsorpcji gazów z grupy obejmującej benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny, a w drugiej kapsule adsorbera (7b) dla gazów grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

6. Stanowisko według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że posiada dwa bloki pomiarowe (Aa, Ab) zasilane równolegle gazem emitowanym z formy (1), przy czym kapsuły adsorberów (7a, 7b) posiadają chemicznie różne warstwy adsorbenta (10, 11), korzystnie w pierwszej kapsule adsorbera (7a) warstwę odpowiednią dla adsorpcji gazów z grupy obejmującej benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny,

a w drugiej kapsule adsorbera (7b) dla gazów grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, ponadto praca każdej z pomp perystaltycznych (12a, 12b) w bloku pomiarowym (Aa, Ab) regulowana jest z przyporządkowanego mu bloku sterującego (Ba, Bb), zawierającego przetwornik ciśnienia (13a, 13b) i regulator (14a, 14b).

Rysunki

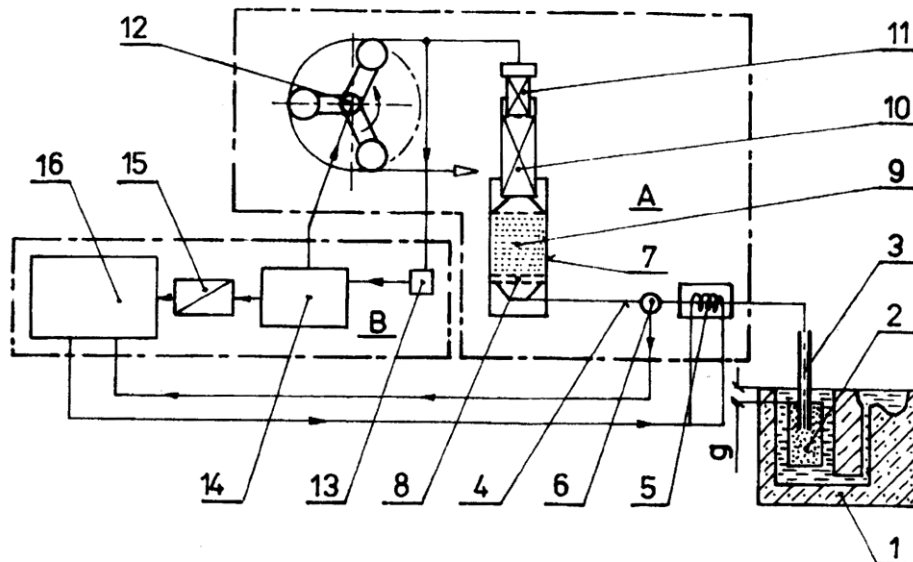


FIG.1

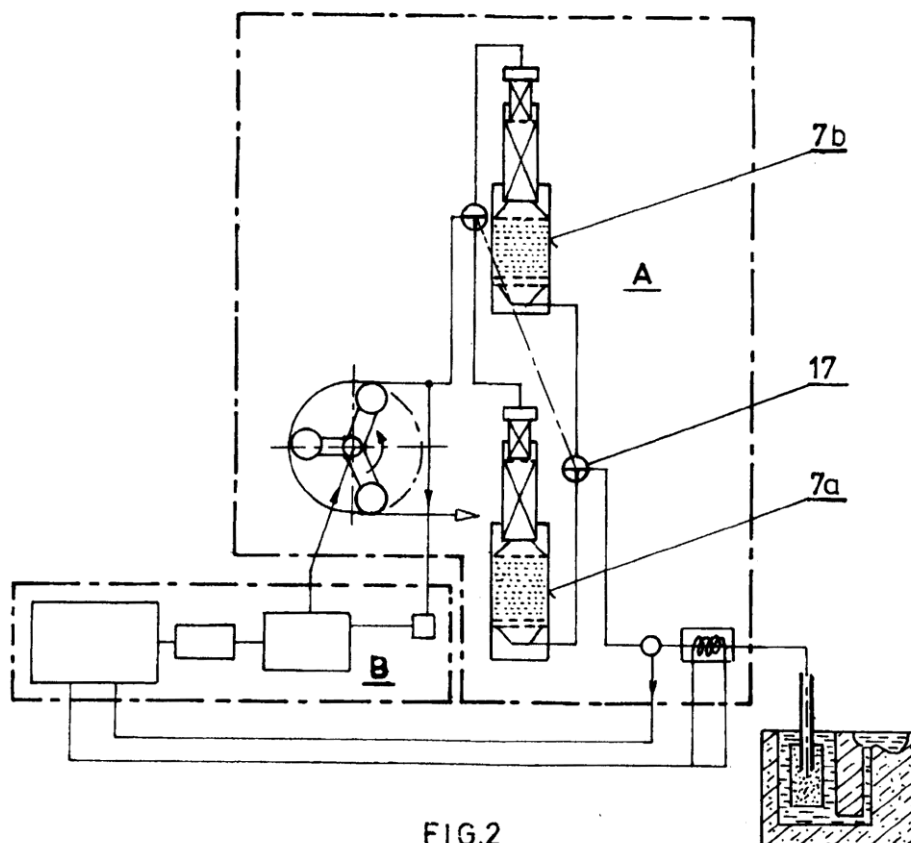


FIG.2

