

Piroliza utwardzonej żywicy fenolowo-formaldehydowej typu rezolowego - identyfikacja produktów metodą GC/MS

A. Kmita^{a,*}, A. Rocznik^b, M. Holtzer^b

^a AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Akademiczne Centrum Materiałów i Nanotechnologii, 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30

^b AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, 30-059 Kraków, ul. Reymonta 23

* Kontakt korespondencyjny: e-mail: akmita@agh.edu.pl

Otrzymano 20.11.2015; zaakceptowano do druku 29.12.2015

Streszczenie

Celem badań była identyfikacja głównych produktów pirolizy utwardzonego spoiwa stosowanego w technologii ALPHASET w zależności od temperatury rozkładu. Rozkład termiczny próbek prowadzono przy użyciu pirolizera w temperaturze: 700, 900 i 1100 °C w atmosferze helu o czystości 99,9999. Identyfikację produktów pirolizy prowadzono z wykorzystaniem techniki GC/MS. Okazało się, że temperatura 900 °C jest tą, w której powstaje najwięcej produktów pirolizy. W temperaturze 700 i 900 °C znaczny udział wśród produktów pirolizy ma dwutlenek węgla, który powstaje w wyniku rozkładu węglanu propylenu, będącego prawdopodobnie składnikiem mieszaniny estrów.

Słowa kluczowe: ochrona środowiska, emisja LZO i HAP, technologia ALPHASET, Py-GC/MS, odlewnictwo

1. Wprowadzenie

Przemysł odlewniczy stanowi ważną dziedzinę gospodarki w większości krajów. Roczna światowa produkcja ponad 100 mln ton odlewów stanowi potężny czynnik rozwoju gospodarczego. Również rosną wymagania względem produkowanych odlewów. Odlewy są coraz bardziej skomplikowane, a dążenie do obniżenia ich masy powoduje, że ścianki odlewów są coraz cieńsze. Dlatego konieczne są coraz lepsze technologie wykonywania form i rdzeni, oraz wprowadzanie nowych stopów, aby sprostać tym wymaganiom. Naciski na wzrost produkcji powodują konieczność zwiększenia poziomu automatyzacji wielu operacji. Z drugiej jednak strony wszystko to powoduje znaczny wzrost zanieczyszczenia środowiska co w połączeniu z coraz ostrzejszymi

przepisami w zakresie ochrony środowiska zmusza odlewnie do kosztownych inwestycji ekologicznych.

Z odlewni emitowanych jest wiele związków niebezpiecznych dla środowiska i człowieka są to np.: lotne związki organiczne LZO oraz tak zwane HAP (Hazardous Air Pollutants) czyli niebezpieczne zanieczyszczenia powietrza. Jak wykazały badania w gazach emitowanych z odlewni występuje ponad 40 związków znajdujących się na liście HAP. Jednym z głównych źródeł emisji LZO i HAP jest piroliza spoiw stosowanych w masach rdzeniowych i formierskich (np. żywicy organicznych, dodatków węglowych) podczas procesu wykonywania odlewów.

Odlewnie, tak jak i inne zakłady muszą redukować emisję gazów cieplarnianych, głównie w postaci CO₂. Dlatego starają się stosować materiały o małej zawartości węgla.

Aby sprostać wymaganiom w zakresie ochrony środowiska, konieczne jest ograniczenie zużycia substancji organicznych, co można osiągnąć albo przez zastępowanie spoiw organicznych spoiwami nieorganicznymi, albo stosowanie spoiw organicznych o obniżonej zawartości substancji szkodliwych.

Aktualnie główną pozycję w zakresie mas formierskich ze spoiwami organicznymi zajmują masy z żywicą furfurylową utwardzaną kwasami sulfonowymi. Charakteryzują się one bardzo dobrymi właściwościami technologicznymi i mogą być wykorzystywane zarówno do stopów żelaza, jak i metali nieżelaznych (np. stopy aluminium). Ze względu na znaczną zawartość siarki pochodzącej ze stosowanych utwardzaczy, masy te nie mogą być stosowane w produkcji odlewów z żeliwa sferoidalnego lub wermikularnego, co potwierdzają wyniki badań dostępne w literaturze [1-3].

Drugą bardzo istotną wadą tej technologii jest zawartość wolnego alkoholu furfurylowego, który został zakwalifikowany jako trucizna jeżeli jego stężenie np. w żywicy przekracza 25% [4]. Masy te charakteryzują się też stosunkowo dużą emisją gazów podczas termicznego rozkładu pod wpływem ciekłego metalu. Szczególną uwagę zwraca obecność związków z grupy BTEX i WWA [5-12].

Produkty termicznego rozkładu spoiwa częściowo kondensują się w głębi formy na ziarnach piasku i wydostają się do atmosfery podczas zalewania i chłodzenia formy oraz wybijania odlewu. Dlatego poszukuje się odpowiedniej technologii mas formierskich, która mogłaby zastąpić masy z żywicą furfurylową utwardzane kwasami sulfonowymi, a byłaby bardziej przyjazna dla środowiska. Wydaje się, że taką technologią może być technologia, w której spoiwem jest alkaliczna żywica rezolowa fenolowo-formaldehidowa utwardzana estrami (proces ALPHASET) (ang. Ester Set Alkaline Phenolic Binder).

W poprzednich pracach Autorów przedstawiono wyniki badań emisji związków podczas termicznego rozkładu spoiwa stosowanego w technologii ALPHASET, ale tylko z grupy BTEX i WWA. Badania te prowadzono na specjalnie opracowanym stanowisku

w warunkach odlewni doświadczalnej [13-15].

Celem niniejszej pracy było zbadanie produktów pirolizy powstających podczas termicznego rozkładu utwardzonego spoiwa stosowanego w technologii ALPHASET w warunkach laboratoryjnych.

2. Proces ALPHASET

Proces ALPHASET jest stosowany dla produkcji seryjnej małych i średnich odlewów, ze wszystkich rodzajów stopów odlewniczych, a w szczególności do produkcji odlewów ze stopów lekkich, ponieważ odlewy łatwo się wybijają. Brak w spoiwie azotu powoduje, że technologia ta może być wykorzystywana do produkcji odlewów stalowych, a brak siarki czyni ją użyteczną dla odlewów z żeliwa sferoidalnego i wermikularnego.

Spoiwo składa się z alkalicznej żywicy fenolowo-formaldehidowej typu rezolowego, rozpuszczalnej w wodzie, która reaguje z ciekłymi estrami (katalizatorem), też rozpuszczalnymi w wodzie. W wyniku reakcji tworzy się nietrwały kompleks, który powoduje żelowanie. Kompleks ten ulega rozpadowi i następuje sieciowanie

żywicy. Jednak rola katalizatora w tej technologii jest inna niż w technologii mas z udziałem estru jako utwardzacza.

Udział estru każdorazowo powinien wynosić w zakresie od 20 do 25% mas. względem masy spoiwa. Zwiększenie udziału danego estru powyżej tych wielkości nie wpłynie ani na żywotność masy, ani na czas wstępnego utwardzania. Proces polimeryzacji spoiwa opartego na żywicy rezolowej zachodzi dwu etapowo. Pierwszy etap ma miejsce w temperaturze pokojowej i zachodzi tylko częściowo. Pełna polimeryzacji zachodzi dopiero w wyższej temperaturze pod wpływem ciepła wydzielanego przez ciekły metal [16, 17].

3. Materiały i stosowana metodyka

Przedmiotem badań było utwardzone spoiwo stosowane w technologii ALPHASET pochodzące od jednego z europejskich producentów spoiw dla odlewnictwa. Składało się ono z żywicy fenolowo-formaldehidowej typu rezolowego w roztworze alkalicznym oraz katalizatora. Żywica zawierała (w % masowych): wodorotlenek sodu ($\leq 5 - < 10$), wodorotlenek potasu ($\leq 5 - < 10$), alkohol metylowy ($\leq 3 - < 10$), fenol $< 1\%$ oraz aldehyd mrówkowy ($\leq 0,1 - < 0,2$). Natomiast katalizator był mieszaniną estrów. Proces utwardzania prowadzono w temperaturze pokojowej w proporcjach wynoszących odpowiednio: żywica 1,5 %, katalizator: 0,25 %.

Celem badań była identyfikacja głównych produktów pirolizy utwardzonego spoiwa stosowanego w technologii ALPHASET w zależności od temperatury rozkładu. Rozkład termiczny próbek prowadzono przy użyciu pirolizera w temperaturze: 700, 900 i 1100 °C. Dolny zakres temperatury odpowiadał temperaturze masy w przypadku zalewania formy ciekłym stopem aluminium, a górny w przybliżeniu odpowiadał temperaturze jaką może osiągać masa formierska w trakcie zalewania np. ciekłym żelazem. Natomiast wybór temperatury 900°C był podyktowany wynikami wcześniejszych badań, które wykazały, że jest to temperatura, w której generowanych jest najwięcej związków [13-15].

Powstała mieszanina lotnych produktów rozkładu, została rozdzielona metodą chromatografii gazowej, a poszczególne związki zidentyfikowano przy użyciu spektrometru masowego.

Układ pomiarowy składał się z pirolizera (Py) Pyroprobe 5000 (CDS Analytical Inc.), chromatografu gazowego (GC) Thermo Scientific wyposażonego w 15 metrową kolumnę chromatograficzną (o złożu niepolarnym) o średnicy 0,25 mm RTX 5MS (ResteK) sprzężonego ze spektrometrem mas (MS) Thermo Scientific. Rozkład badanej próbki prowadzono w pirolizerze w kontrolowanej temperaturze, w atmosferze gazu obojętnego (He). Odpowiednio przygotowaną próbkę utwardzonego spoiwa o masie 1 mg umieszczoną w rurce kwarcowej montowano w sondzie spiralnej pirolizera. Szybkość nagrzewania sondy do temperatury pirolizy wynosiła 10 °C/ sek., a czas pirolizy próbki < 1 sek. Program temperaturowy ustalony dla GC wyglądał następująco: początkowe wygrzewanie w 40 °C przez 5 min., następnie wzrost temperatury do 200 °C (z szybkością 5 °C/min.) i wygrzewanie przez 5 min. w tej temperaturze. Następnie wzrost temperatury do 250 °C z szybkością 2 °C/ min. i wygrzewanie w tej temperaturze przez 20 min. Kolejny wzrost temperatury do 300 °C z szybkością 10 °C/ min i wygrzewanie w tej temperaturze przez 10 min.

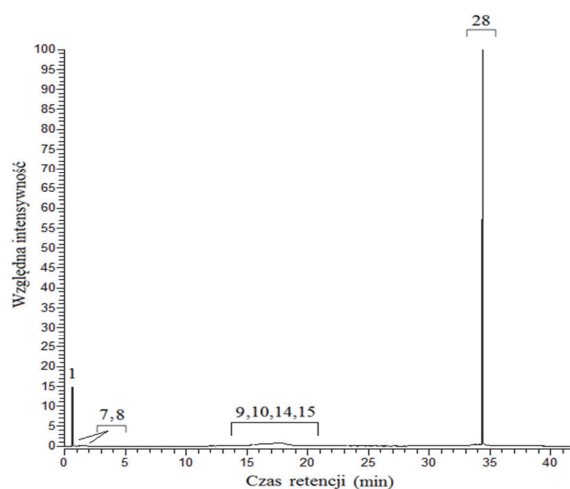
Prędkość przepływu gazu nośnego He (99,9999) w kolumnie 1 ml/min. Parametry pracy spektrometru mas (MS): analiza w zakresie m/z 40 - 550 amu, energia elektronów na poziomie 70 eV, temperatura źródła jonów w MS wynosiła 250 °C, podobnie jak temperatura linii transferowej pomiędzy GC i MS. Dla identyfikacji związków, uzyskane widma masowe porównywano z widmami masowymi zamieszczonymi w bibliotece widm masowych NIST MS Search 2.0 Libery (Chem. SW, Version 2.0, Fairfield, CA, USA).

4. Wyniki badań i ich dyskusja

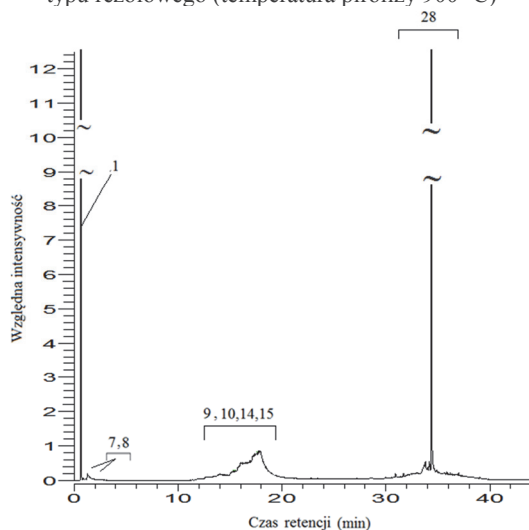
W tabeli 1 zamieszczono zidentyfikowane związki powstające podczas termicznego rozkładu utwardzonego spoiwa stosownego w technologii ALPHASET w temperaturze 700, 900 i 1100 °C.

Natomiast na rysunkach 1a - 1c zamieszczono chromatogramy uzyskane podczas procesu pirolizy utwardzonego spoiwa w 900 °C.

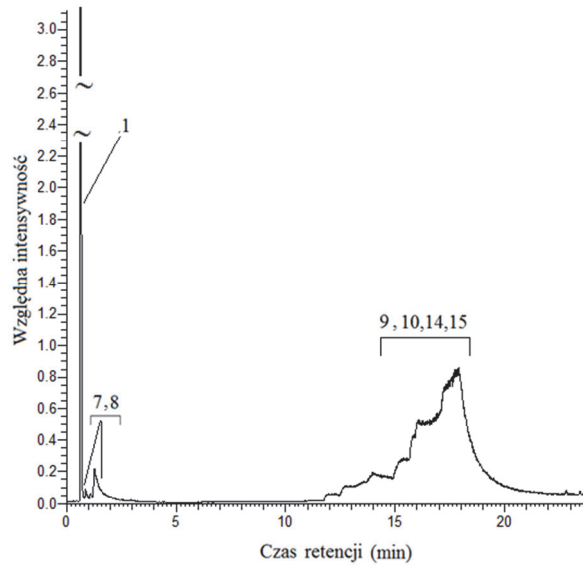
W badanym zakresie temperatury rozkładu utwardzonego spoiwa zidentyfikowano 15 substancji organicznych o masach cząsteczkowych od 44 do 298. W temperaturze pirolizy 700 °C głównym składnikiem emitowanych gazów był kwas octowy, którego udział wynosił ponad 50 % i dwutlenek węgla, który stanowił ponad 33 %. Wzrost temperatury rozkładu do 900 °C powodował całkowity zanik kwasu octowego, a udział dwutlenku węgla zmniejszył się trzykrotnie (tabela 1, rys.1a-c). Głównym składnikiem gazów generowanych w tej temperaturze był heksadekanian metyloetylu, z udziałem ponad 75 % oraz grupa związków: propan -1,2,3-triol i związki fenolu, które stanowiły prawie 17 %. (tabela 1, rys. 1a-c). W temperaturze rozkładu 1100 °C praktycznie jedynym liczącym się produktem pirolizy był cyklopropylometanol, którego udział wynosił ponad 97 % W niewielkich ilościach (około 3 %) pojawił się również benzen (tabela 1).



Rys. 1a) Chromatogram uzyskany dla badanego utwardzonego spoiwa fenolowo-formaldehydowego typu rezolowego (temperatura pirolizy 900 °C)



Rys. 1b) Chromatogram uzyskany dla badanego utwardzonego spoiwa fenolowo-formaldehydowego typu rezolowego (temperatura pirolizy 900 °C)



Rys. 1c) Chromatogram uzyskany dla badanego utwardzonego spoiwa fenolowo-formaldehydowego typu rezolowego (temperatura pirolizy 900 °C)

5. Wnioski

Technika Py-CG-MS jest użyteczną metodą do identyfikacji produktów termicznego rozkładu organicznych spoiw stosowanych do mas formierskich i rdzeniowych. Możliwość regulacji temperatury pirolizy pozwala na modelowanie procesów zachodzących bezpośrednio na granicy ciekły metal – forma (tzw. piroliza szybka) oraz procesów zachodzących w głębi formy, gdzie temperatura jest niższa (tzw. piroliza wolna). Uzyskane wyniki badań techniką Py-CG-MS w warunkach laboratoryjnych, odnośnie produktów pirolizy nie w pełni odpowiadają wynikom uzyskiwanym w warunkach odlewni podczas wykonywania odlewów. Proces parowania, pirolizy i kondensacji substancji organicznych w formie zachodzi w całym zakresie temperatury od pokojowej do temperatury zalewania formy ciekłym metalem. Również skład produktów pirolizy zmienia się w czasie, podczas zalewania i chłodzenia formy. Natomiast wyniki uzyskiwane w laboratorium odnoszą się do konkretnej temperatury w danym momencie czasu. Należy również uwzględnić fakt, że charakter atmosfery w formie zmienia się w czasie wykonywania odlewu. W pierwszej fazie (zalewanie formy ciekłym metalem) mamy w formie atmosferę utleniającą (powietrze). W późniejszym etapie (po wypełnieniu wnęki formy ciekłym stopem odlewniczym) mamy do czynienia w formie z atmosferą redukującą, bowiem stosowane żywice syntetyczne jako spoiwo, pod wpływem temperatury ulegają rozkładowi, a wytworzony węgiel reaguje z tlenem.

Charakter atmosfery ma istotny wpływ na tworzące się produkty rozkładu termicznego substancji organicznych [18].


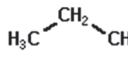




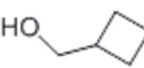
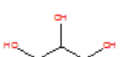
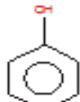
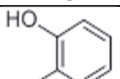

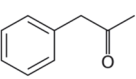
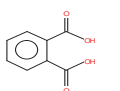
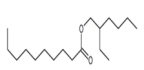
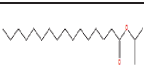
Podziękowania

Badania były finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu nr PBS2/A5/30/2013 realizowanego w latach 2013-2015 na Wydziale Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej.

Literatura

- [1] Holtzer, M., Górný, M., Dańko R., (2015). Microstructure and properties of ductile iron and compacted graphite iron castings. London, Springer (Eds.),
- [2] Jin, X.U., (2005). An Investigation of the abnormal structure at the surface layer of nodular iron castings produced by furan resin bonded and sulfonic acid cured sand mold. *Journal of Foundry* vol. 12, pp. 1245-1249.
- [3] Riposan, I., Chisamera, M., Stan, S. (2013). Control of surface graphite degeneration in ductile iron for windmill applications. *International Journal of Metalcasting*, vol.7 iss.1 pp. 9-20.
- [4] Dyrektywa Unii Europejskiej Nr 1272/2008.
- [5] Tiedje, N., Crepaz, R., Torben, E., Bey, N. (2010). Emission of organic compounds from mould and core binders used for casting iron, aluminium and bronze in sand moulds, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 45, 14, pp.1866-1876.

Tabela 1. Wyniki badań gazów generowanych podczas termicznego rozkładu utwardzonej żywicy

Nr pik u	CAS	Związek chemiczny	Wzór strukturalny	Temperatura/udział			M.cz.	
				700°C	900 °C	1100 °C		
1	124-38-9	CARBON DOXIDE CO ₂		0,3328	0,1168		44	
2	74-98-6	PROPAN C ₃ H ₈		0,0281			44	
4	64-19-7	ACETIC ACID C ₂ H ₄ O ₂		0,5169			60	
5	2516-33-8	CYKLOPROPYLOMETANOL C ₄ H ₈ O				0,9732	72	
6	71-43-2	BENZEN C ₆ H ₆				0,0223	78	
7	6245-99-4	2,2-DIMETHYLOXETANE C ₅ H ₁₀ O			0,0008		86	
8	4415-82-1	CYKLOBUTANEMETHANOL C ₅ H ₁₀ O			0,0023		86	
9	56-81-5	PROPANO-1,2,3-TRIOL C ₃ H ₈ O ₃		0,0030	Suma 0,1114		92	
10	108-95-2	PHENOL C ₆ H ₆ O						94
14	95-48-7	PHENOL, 2-METHYL C ₇ H ₈ O						108
15	108-39-4	PHENOL, 3-METHYL C ₇ H ₈ O						108
20	103-79-7	1-PHENYLPROPAN-2-ONE C ₉ H ₁₀ O				0,0045	134	
22	88-99-3	PHTHALIC ACID C ₈ H ₆ O ₄		0,0229			166	
27	73947-30-5	2-ETHYLHEXYL DECANOATE C ₁₈ H ₃₆ O ₂		0,0963			284	
28	142-91-6	HEXADECANOICACID, 1-METHYLETHYL ESTER C ₁₉ H ₃₈ O ₂			0,7687		298	
* nazwy związków chemicznych są zgodne z zaleceniami Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC).				1,0000	1,0000	1,0000		

- [6] Holtzer, M., Dańko, R., Kubecki, M., Żymankowska-Kumon, S., Bobrowski, A., Kmita, A., Górný, M. (2014). Influence of the reclaim addition to the moulding sand with furan resin on the emission of toxic gases at high temperature. *71th World Foundry Congress : Advanced Sustainable Foundry*, Bilbao, 19-21 May 2014.
- [7] Holtzer, M., Żymankowska-Kumon, S., Bobrowski, A., Dańko, R., Kmita, A. (2014). The influence of reclaim addition on the emission of PAHs and BTEX from moulding sands with furfuryl resin with the average amount of furfuryl alcohol. *Archives of Foundry Engineering*, vol. iss.1, pp.37-42.
- [8] Hussein, N. I. S., Ayof, M. N., Mohamed Sokri N. I. (2013). Mechanical properties and loss on ignition of phenolic and furan resin bonded sand casting. *International Journal of Mining, Metallurgy & Mechanical Engineering (IJMMME)* vol.1, iss.3, pp.223-227,.
- [9] Dungan, R., Reeves R. S. J. B. (2005). A Determination of Organic Products by Mass Spectrometry. *Journal of Environmental Science and Health* vol. 40, pp. 1557-1567.
- [10] Haifeng Z., Hongqing, Z., Kuo, Z. (2014). Diminishing hazardous air pollutant emissions from pyrolysis of furan no-bake binders using methanesulfonic acid as the binder catalyst. *J. Therm. Anal. Calorim.* vol. 116, pp. 373-381.
- [11] Huang R., et al. Curing mechanism of furan resin modified with deferent agents and their thermal strength. *China Foundry*, May 2011, vol. 8, iss. 2, pp.161-165.
- [12] Ren, Y., Li, Y. Substitute materials of furfuryl alcohol in furan resin used for foundry and their technical properties. *China Foundry*, November 2009, vol. 6, iss.4, pp.339-342.
- [13] Holtzer, M., Dańko, J. et. al.: Station for research of the volume and harmfulness of gases compounds from the materials used in foundry and metallurgical processes. (2012) Poland, Patent No. P-398 709.
- [14] Holtzer, M., Żymankowska-Kumon, S., Bobrowski, A., Kmita, A., Dańko, R. (2015). Influence of the reclaim addition to the moulding sand matrix obtained in the ALPHASET technology on the emission of gases - comparison with moulding sand with furfuryl resin. *Archives of Foundry Engineering* vol.15 spec. iss. 2, pp. 12-125.
- [15] Holtzer, M., Bobrowski, A., Drożyński, D., Makselon, J., Isendorf, B. (2013). Investigations of properties of moulding sands with resins applied in the ALPHASET technology. *Archives of Foundry Engineering* vol. 13 spec. iss. 1, pp. 31-37.
- [16] Gardziella, A. Pilato, A. Knop, A., (2000), Phenolic Resins: Chemistry, Applications Standardization, Safety and Ecology 2nd Edition .
- [17] Heideberg, B., V., Walton, C., F. (2011) *Iron Casting Handbook, Iron casting society*, (Ed.) Springer
- [18] Shepard, A., Giese, S., R. (2014) Understanding Emission Characteristics of a Foundry Sand Binder. *Proceedings 71th World Foundry Congress*, Bilbao, 19-21.

Pyrolysis of the Cured Phenol-Formaldehyde Resole Resin - Identification of the Products by GC/MS

Abstract

The aim of the investigations was the identification of the main products of the pyrolysis of the hardened binder - applied in the ALPHASET technology - in dependence on the decomposition temperature. The thermal decomposition of samples was performed by means of the pyrolyzer at temperatures: 700, 900 and 1100°C in the atmosphere of helium (He) of the purity: 99.9999. This identification was performed by means of the GC/MS technique. It occurred that the temperature of 900°C is the one at which the highest amount of the pyrolysis products is formed. At temperatures of 700 and 900°C among the pyrolysis products there is a significant fraction of carbon dioxide, which is formed as the result of the decomposition of propylene carbonate, which is probably the component of the esters mixture.