

# Analiza związków z grupy BTEX powstających podczas termicznego rozkładu żywicy alkidowej

M. Kubecki<sup>a</sup>, M. Holtzer<sup>b</sup>, A. Bobrowski<sup>b</sup>, R. Dańko<sup>b</sup>, B. Grabowska<sup>b</sup>, S. Żymankowska-Kumon<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instytut Metalurgii Żelaza, Laboratorium Analiz Chemicznych  
ul. K. Miarki 12-14, 44-100 Gliwice, Polska

<sup>b</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, Wydział Odlewnictwa  
ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

Otrzymano 16.04.2012; zaakceptowano do druku 02.07.2012

## Streszczenie

Przydatność danego spoiwa do sporządzania mas formierskich obejmuje z jednej strony ocenę właściwości technologicznych samej masy i wykonanej z niej formy i jakości otrzymanego odlewu, a z drugiej strony ocenę wpływu tej masy na środowisko naturalne i środowisko pracy. Z pośród mas stosowanych w przemyśle odlewniczym na szczególną uwagę zasługują masy ze spoiwami organicznymi. Spoiwa te oparte są na żywicach syntetycznych, które z jednej strony zapewniają uzyskanie przez masę odpowiednich właściwości technologicznych i otrzymanie dobrych odlewów, ale z drugiej negatywnie oddziałują na środowisko. O ile w stanie wyjściowym żywice te tylko w niewielkim stopniu stanowią zagrożenie zarówno dla ludzi jak i środowiska, to pod wpływem temperatury generują bardzo szkodliwe produkty, będące wynikiem ich termicznego rozkładu. W zależności od rodzaju stosowanej żywicy (fenolowo-formaldehidowej, mocznikowej, furfurylowej, furfurylo- – mocznikowej, alkidowej) pod wpływem temperatury mogą tworzyć się i uwalniać takie związki jak: alkohol furfurylowy, formaldehyd, fenol, związki z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny), a także wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA).

Celem pracy było opracowanie metodyki, dobór metod analitycznych oraz określenie optymalnych warunków tworzenia się związków z grupy BTEX. Emisja tych związków stanowi jedno z podstawowych kryteriów oceny szkodliwości spoiw stosowanych do mas formierskich i rdzeniowych. Badania prowadzono na specjalnie zaprojektowanym układzie do termicznego rozkładu substancji organicznych w zakresie temperatury 500<sup>o</sup>C – 1300<sup>o</sup>C w skali laboratoryjnej. Przedmiotem badań była żywica alkidowa stosowana jako spoiwo do mas formierskich. W ramach badań dobrano minimalną ilość adsorbentu, niezbędną do adsorpcji związków uwalnianych w trakcie rozkładu próbki żywicy o masie około 15 mg, a także minimalną ilość rozpuszczalnika konieczną do desorpcji związków zaadsorbowanych na kolumnie z adsorbentem. Zdefiniowano zakres temperatur, w którym z żywicy uwalniane są maksymalne ilości benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów. Analizę jakościową i ilościową BTEX-ów prowadzono z zastosowaniem techniki chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią masową (GC/MS).

**Słowa kluczowe:** masy formierskie, żywice syntetyczne, BTEX, rozkład termiczny; GC/MS

## 1. Wprowadzenie

Odlewnictwo należy do gałęzi przemysłu o zwiększonym ryzyku zawodowym. Podczas całego procesu produkcji odlewów

pracownicy narażeni są na niebezpieczne, szkodliwe i uciążliwe czynniki związane między innymi z emisją lotnych związków organicznych. Głównym źródłem emisji tych związków są, stosowane jako czynniki wiążące, żywice i utwardzacze oparte na

związkach organicznych ulegające w wysokiej temperaturze ciekłego metalu rozkładowi termicznemu. W wyniku tego procesu tworzy się szereg mniej lub bardziej szkodliwych związków organicznych. W zależności od rodzaju stosowanej żywicy (fenolowo-formaldehydowej, mocznikowej, furfurylowej, furfurylowo-mocznikowej, alkidowej) pod wpływem wysokiej temperatury się tworzyć i uwalniać takie związki jak: alkohol furfurylowy, formaldehyd, fenol, związki z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny), a także wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [1-9]. Związki te generowane są głównie w trakcie zalewania formy ciekłym metalem. W znacznym stopniu związki te przenikają do dalszych części formy, kondensują się na ziarnach osnowy, a następnie uwalniają się podczas chłodzenia formy i wybijania odlewów. Część tych związków może być wypłukiwana do środowiska podczas składowania masy zużytej [6, 7]. Obecność tych związków w zużytych masach formierskich czy na wybranych stanowiskach pracy w odlewni została potwierdzona doświadczalnie w szeregu badaniach laboratoryjnych prowadzonych w Laboratorium Analiz Chemicznych IMŻ oraz w badaniach półprzemysłowych prowadzonych na Wydziale Odlewnictwa AGH [10-14]. Ze względu na szkodliwy wpływ związków między innymi z grupy BTEX na zdrowie człowieka, a także na środowisko naturalne konieczne są badania zmierzające do dogłębnego poznania warunków ich powstawania (m.in. rodzaju atmosfery, zakresu temperatury, kinetyki), co w przyszłości pozwoli na takie sterowanie parametrami procesów odlewniczych, aby zminimalizować ilości uwalnianych szkodliwych związków.

## 2. Metodyka badań

### 2.1 Stanowisko laboratoryjne do termicznego rozkładu spoiw organicznych

Stanowisko badawcze do termicznego rozkładu spoiw organicznych obejmowało dwa piece: piec oporowy i promiennikowy, poziomy reaktor rurowy oraz kolumny z adsorbentem (węglem aktywnym). W pierwszym etapie prac skonstruowano układ pozwalający na prowadzenie rozkładu termicznego w szerokim zakresie temperatury (50 °C – 1300 °C) i w wybranej atmosferze gazu nośnego. Na podstawie wyników uzyskanych w pierwszym etapie badań, w drugim etapie badania ograniczono do zakresu temperatury od 700°C do 1300°C. Celem tych badań było dobranie najbardziej właściwych parametrów pracy stanowiska badawczego, obejmujących:

- masę adsorbentu,
- objętość stosowanego rozpuszczalnika,
- rodzaj gazu nośnego (argon i powietrze).

Przedmiotem badań była żywica alkidowa stosowana jako spoiwo do mas formierskich.

W wyniku wstępnych badań, mających na celu określenie głównych grup związków obecnych w gazach uwalnianych podczas termicznego rozkładu żywic, do badań ilościowych wytypowano związki z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny). Na potrzeby analizy ilościowej należało określić minimalną masę węgla aktywnego potrzebną do ich całkowitej adsorpcji z gazów. W tym celu żywicę alkidową umieszczano w kwarcowym reaktorze rurowym, ogrzanym do określonej temperatury z zakresu 700°C - 1300°C, jednocześnie przepływającą układem gazem nośnym (argone).

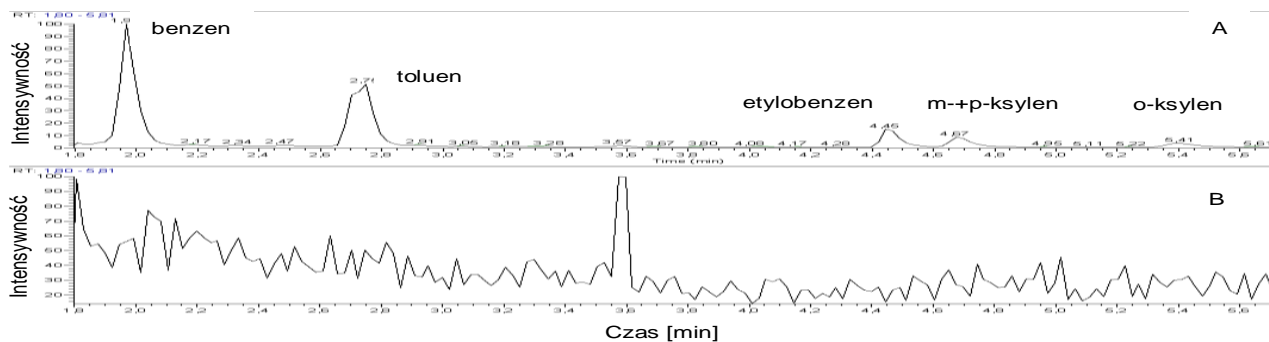
Fragment aparatury odpowiedzialny za adsorpcję związków składał się z dwóch kolumn z adsorbentami: pierwszej (właściwej) i drugiej (kontrolnej). Dodatkowo kolumny te wyposażone zostały w dwie warstwy filtracyjne: wstępną – watę kwarcową, właściwą – filtr MILLIPORE (symbol AQFA) z włókien kwarcowych.

Powodem zastosowania takiego rozwiązania była znaczna ilość pyłów uwalnianych z próbek w trakcie ich rozkładu w temperaturze 900°C - 1300°C, co skutkowało nadmiernym ich osadzeniem na adsorbencie. Dla określenia minimalnej ilości adsorbentu przeprowadzono serie eksperymentów rozkładu 15 mg próbek żywicy alkidowej w temperaturze 700°C, 900°C, 1100°C, 1300°C.

### 2.2. Badania

Jako adsorbent zastosowano 200 mg węgla aktywnego w kolumnie wstępnej i 100 mg w kolumnie kontrolnej. Do ekstrakcji związków z kolumn adsorpcyjnych zastosowano eter dietylowy. W wyniku przeprowadzonych badań, za wystarczającą do całkowitej adsorpcji związków z grupy BTEX-ów powstających w procesie rozkładu 15 mg próbki żywicy alkidowej przyjęto 200 mg węgla aktywnego. Chromatogramy ilustrujące wyniki eksperymentu zrealizowanego w 900°C przedstawiono na rysunku 1.

Kolejnym parametrem podlegającym weryfikacji była ilość rozpuszczalnika potrzebna do pełnej desorpcji związków z grupy BTEX-ów zaadsorbowanych na kolumnie adsorpcyjnej po procesie termicznego rozkładu żywicy alkidowej. Dla oszacowania ilości rozpuszczalnika, na kolumnkę z adsorbentem podano znaną ilość benzenu w postaci gazowej. W tym celu do płuczki umieszczonej w łaźni wodnej o temperaturze 85°C dodano 1 ml roztworu o znanym stężeniu benzenu w eterze dietylowym. Następnie płuczkę przepłukiwano przez 30 minut argonem kierując gaz wraz z benzenem na kolumnę z węglem aktywnym. Po zakończeniu przepłukiwania, w celu desorpcji benzenu, kolumnkę przemywano kolejno porcjami eteru dietylowego o objętości 2 ml. Przed pomiarem do fiolek z ekstraktami dodawano stałą objętość p-ksylenu, który w tym przypadku stanowił punkt odniesienia. Każdą porcję analizowano a następnie określano pole powierzchni pod pikami benzenu. Otrzymane wartości pól powierzchni pod pikami benzenu odnoszono do pola powierzchni pików wzorca kontrolnego (p-ksylenu). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1.

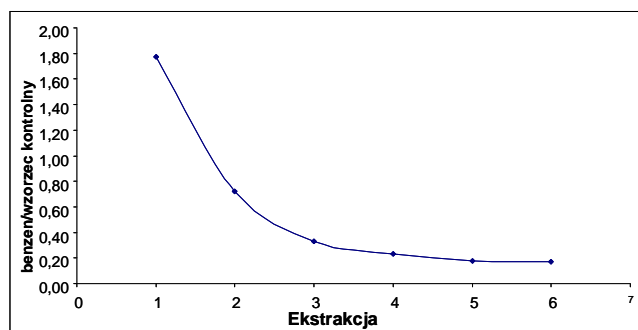


Rys. 1. Fragment chromatogramu dla roztworu eteru dietylowego otrzymanego po desorpcji związków powstałych w trakcie rozkładu żywicy alkidowej w temperaturze 900<sup>0</sup>C, **A**- zaadsorbowanych na *kolumnie wstępnej*, **B**- zaadsorbowanych na *kolumnie kontrolnej* (intensywność widocznego pikiu jest na poziomie szumu aparatu)

Tabela 1. Stosunek pola powierzchni pod pikami dla benzenu zdesorbowanego z węgla aktywnego do pola powierzchni pod pikiem wzorca kontrolnego po kolejnych ekstrakcjach eterem dietylowym

Ekstrakcja	Benzen / wzorzec kontrolny
1	1,77
2	0,72
3	0,33
4	0,25
5	0,18
6	0,17

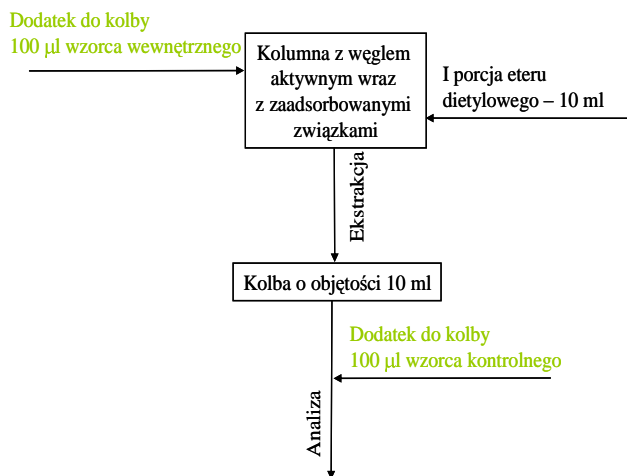
Dodatkowo zależność stosunku ilości benzenu zdesorbowanego z węgla aktywnego do ilości wzorca kontrolnego w kolejnych ekstraktach zilustrowano na rysunku. 2.



Rys. 2. Zależność stosunku ilości benzenu do ilości wzorca kontrolnego w kolejnych porcjach eteru dietylowego

W wyniku przeprowadzonej serii sześciu ekstrakcji stwierdzono, że w szóstej porcji eteru dietylowego nie zmniejsza się w sposób istotny stosunek powierzchni pod pikiem związku ekstrahowanego (benzenu) do powierzchni pod pikiem wzorca kontrolnego (p-ksylenu). Można wnioskować, że po 5 ekstrakcji ustala się stan równowagi pomiędzy ilością adsorbatu obecną na węglu aktywnym, a tą obecną w roztworze eteru dietylowego. Dalsze ekstrakcje nie powodują wzrostu odzysku. Dlatego za wystarczającą do ekstrakcji przyjęto objętość 10 ml eteru

dietylowego. Ostatecznie dla desorpcji BTEX-ów z kolumny z węglem aktywnym przyjęto proces ekstrakcji przedstawiony na schemacie 1. Bieżącą kontrolę procesu ekstrakcji BTEX-ów prowadzono podając na kolumnę z adsorbentem, przed procesem desorpcji rozpuszczalnikiem, 100 µl wzorca wewnętrznego – deuterowany benzen (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).



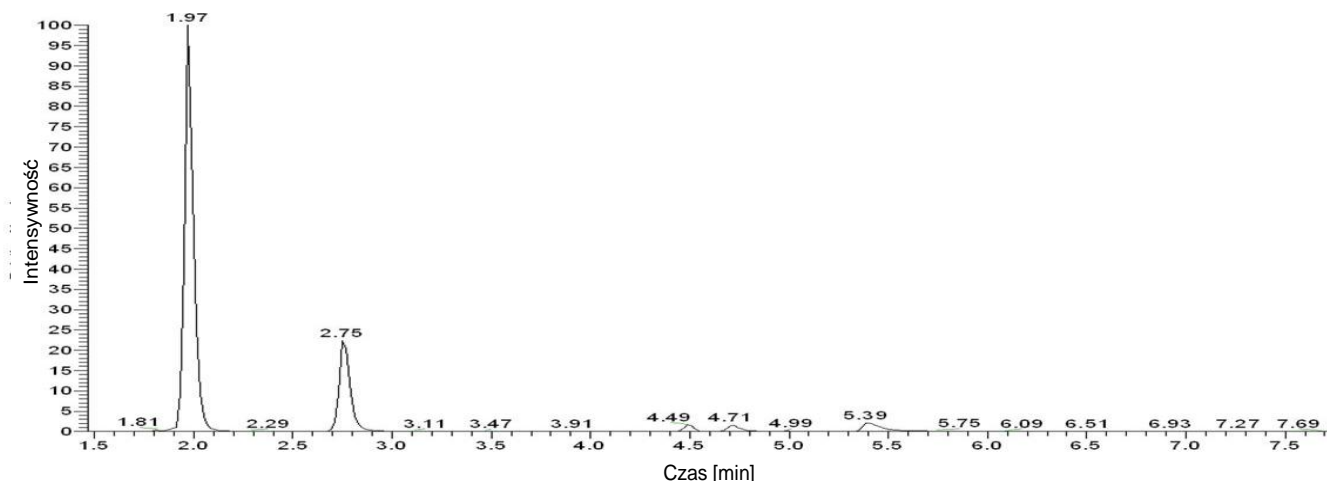
Schemat 1. Proces ekstrakcji związków z grupy BTEX z kolumny z węglem aktywnym

### 3. Termiczny rozkład żywicy alkidowej w zakresie temperatury 500<sup>0</sup>C - 1300<sup>0</sup>C

W oparciu o wyniki wstępnych badań, które pozwoliły na określenie warunków prowadzenia procesu termicznego rozkładu (zakres temperatury) oraz dobór rodzaju i ilości adsorbentu, rodzaju i ilości czynnika ekstrahującego, przeprowadzono rozkład żywicy alkidowej w zakresie temperatury od 500 do 1300<sup>0</sup>C. Badania prowadzono w atmosferze argonu. Kolejne próbki żywicy poddawane były szokowemu ogrzewaniu w temperaturze 500<sup>0</sup>C, 700<sup>0</sup>C 900<sup>0</sup>C, 1100<sup>0</sup>C, 1300<sup>0</sup>C. Otrzymane dla poszczególnych prób ekstrakty na bazie eteru dietylowego

poddawano analizie techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią masową. Chromatograf gazowy wyposażony był w kolumnę chromatograficzną RTX 5MS (Restek) o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm. Spektrometr masowy pracował

wal w zakresie 30-450 amu (*ang: atomic mass unit* – jednostka masy atomowej) przy napięciu na fotopowielaczu 1,8 kV. Przykładowy chromatogram uzyskany dla ekstraktu eterowo dietylowego przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Chromatogram ekstraktu eterowo dietylowego – proces rozkładu żywicy alkidowej prowadzony w temperaturze 900°C

W trakcie analizy wzorcowej mieszaniny związków techniką GC/MS, dla każdego z pojawiających się na chromatogramie pików rejestrowane jest pełne widmo masowe substancji opuszczającej kolumnę chromatograficzną. Widma te, jak również czasy retencji, są podstawą do przypisania poszczególnym pikom odpowiadających im związków. Czasy retencji oraz najsilniejsze piki jonowe dla BTEX-ów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Czasy retencji oraz najsilniejsze piki jonowe związków z grupy BTEX

Związek	Czas retencji [min]	Najsilniejszy jon
Benzen	1,97	78,1118
Toluen	2,75	92,0626
Etylobenzen	4,49	106,0783
m+p - ksylen	4,71	106,0783
o - ksylen	5,39	106,0783

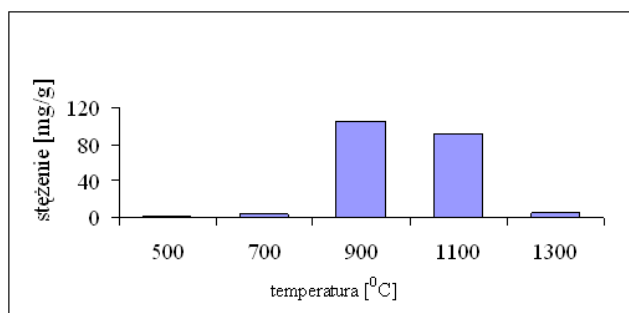
Ilościowe oznaczenia BTEX-ów powstających w trakcie termicznego rozkładu żywicy alkidowej zrealizowano w oparciu o czyste substancje (benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny). Roztwory bazowe zawierały około 140 µg/ml danego związku. Na podstawie tak sporządzonych roztworów przygotowano odpowiednio serię próbek kalibracyjnych. Dla realizacji badań ilościowych dodatkowo do roztworów kalibracyjnych wprowadzano stałą objętość (100 µl) roztworu wzorca wewnętrznego i kontrolnego. Jako wzorec wewnętrzny dla BTEX stosowano deuterowany benzen (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) natomiast wzorec kontrolny zawierał deuterowany toluen (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>).

W oparciu o wykresy wzorcowe określono ilości związków powstających w trakcie termicznego rozkładu żywicy alkidowej, a następnie przeliczono je na masę zastosowanej w poszczególnych doświadczeniach próbki. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

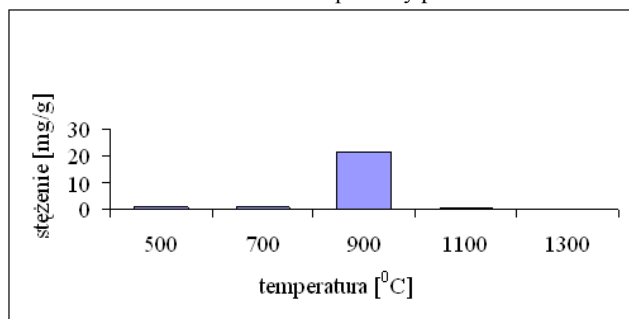
Tabela 3. Stężenia związków z grupy BTEX, powstających w trakcie rozkładu żywicy alkidowej

Związek	Alk 1 500°C [mg/g]	Alk 2 700°C [mg/g]	Alk 3 900°C [mg/g]	Alk 4 1100°C [mg/g]	Alk 5 1300°C [mg/g]
Benzen	1,2	4,4	105,6	91,8	5,9
Toluen	0,8	1,0	21,7	0,7	0,0
Etylobenzen	2,3	2,1	0,4	0,2	0,2
m+p-ksylen	5,5	5,7	2,3	0,7	0,7
o-ksylen	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0
<b>SUMA</b>	<b>9,9</b>	<b>13,3</b>	<b>130,2</b>	<b>93,4</b>	<b>6,8</b>

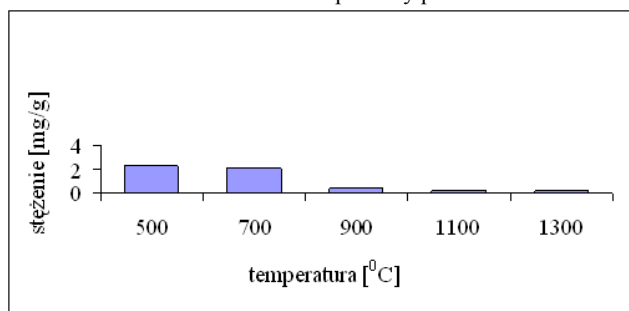
Graficznie wyniki te przedstawiono na rys. 4-7, gdzie podano zmianę stężenia emitowanego związku w zależności od temperatury nagrzewania żywicy.



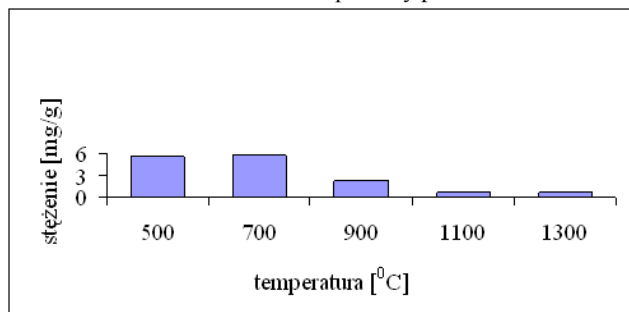
Rys. 4. Wykres zmian stężenia benzenu w gazach uwalnianych w trakcie termicznego rozkładu żywicy alkidowej, w zależności od temperatury procesu



Rys. 5. Wykres zmian stężenia toluenu w gazach uwalnianych w trakcie termicznego rozkładu żywicy alkidowej, w zależności od temperatury procesu



Rys. 6. Wykres zmian stężenia etylobenzenu w gazach uwalnianych w trakcie termicznego rozkładu żywicy alkidowej, w zależności od temperatury procesu



Rys. 7. Wykres zmian stężenia sumy meta- i para-ksylenu w gazach uwalnianych w trakcie termicznego rozkładu żywicy alkidowej, w zależności od temperatury procesu

## 4. Wnioski

1. Dla pełnej adsorpcji związków z grupy BTEX powstających z rozkładu 15 mg żywicy alkilowej na laboratoryjnym stanowisku należy stosować złożę węgla aktywnego o masie 200 mg.
2. Objętość eteru dietylowego, wystarczająca do całkowitej ekstrakcji BTEX-ów zaadsorbowanych na kolumnie z węglem aktywnym wynosi 10 ml.
3. Najwyższe sumaryczne stężenie gazów z grupy BTEX emitowanych z żywicy alkidowej ma miejsce w temperaturze 900 °C.
4. Istnieje zakres temperatury, w którym poszczególne związki osiągają najwyższe stężenia. W przypadku benzenu najwyższe stężenie osiągane jest podczas nagrzewania próbki w zakresie temperatury 900 -1100 °C.
5. Opracowane stanowisko laboratoryjne oraz metodyka mogą być wykorzystane do badania termicznego rozkładu innych substancji zawierających związki organiczne.

Praca wykonana w ramach projektu nr 07-0016-10/2010, pt.: „Ocena szkodliwości materiałów stosowanych w odlewnictwie, poddanych działaniu wysokiej temperatury w celu zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska i poprawy warunków pracy” realizowanym przez Akademię Górniczo-Hutniczą przy współpracy z Instytutem Metalurgii Żelaza.

## Literatura

1. Makhniashvili, I., Szewczyńska, M. & Ekiert E. (2004). Odlewnictwo żeliwa: zagrożenia chemiczne. *Bezpieczeństwo Pracy* 14-16 (12).
2. Faber, J., Perszewska, K., Żmudzińska, M. & Latała-Holtzer, M. (2010). Identyfikacja zapachów z procesów odlewniczych przy użyciu „e-nosa”. *Archives of Foundry Engineering* 10, 39-42.
3. Humfrey, C.D.N, Levy, L.S. & Faux, S.P. (1996). Potential Carcinogenicity of Foundry Fumes: a Comparative In Vivo-In Vitro Study. *Food and Chemical Toxicology* 34, 1103-1111. DOI: 10.1016/S0278-6915(97)00081-1.
4. Ribeiro, M.G. & Filho, W.R.P. (2006). Risk assessment of chemicals in foundries: The international Chemical Toolkit pilot-project. *Journal of Hazardous Materials* A136, 432-437. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.019.
5. Teles, M.T., Delerue-Matos, C. & Alvim-Ferraz, M. (2005). Determination of free furfuryl alcohol in foundry resin by chromatographic techniques. *Analytica Chimica Acta* 537, 47-51. DOI: 10.1016/j.aca.2005.01.001.
6. Holtzer, M., Kwaśniewska-Królikowska, D., Bobrowski, A., Dańko, R., Grabowska, B., Żymankowska-Kumon, S. & Solarski, W. (2012). Badania emisji niebezpiecznych związków z mas z bentonitem i nośnikami węgla błyszczącego w kontakcie z ciekłym metalem. *Przegląd Odlewnictwa* 3-4,124-132.

7. Scarbel, P., Bats, C.E. & Griffin, J. (2006). Effect of Mold and Binder Formulation on Gas Evolution When Pouring Aluminum Casting. *AFS Transactions* 114, 435-445.
8. Crandell, G.R., Schifo, J.F. & Mosher, G. (2006). CERP Organic HAP Emission Measurement for Iron Foundries and Their Use in Development of an AFS HAP Guidance Document. *AFS Transactions* 114, 819-835.
9. LaFay, V.S., Crandell, G. & Schifo, J. (2007). Foundry of the Future: Recommendations to Improve Environmental and Energy Concerns in Sand Foundries. *AFS Transactions* 115, 977-989.
10. Bobrowski, A. & Holtzer, M. (2009). Assessment of environmental influence of bentonite and lustrous carbon carrier – in an aspect of gases emission. *Archives of Foundry Engineering* 9, 21-24.
11. Ji, S., Wan, L. & Fan, Z. (2001). The toxic compounds and leaching characteristics of spent foundry sands. *Water, Air and Soil Pollution* 132, 347-364. DOI: 10.1023/A:1013207000046.
12. Kubecki, M. & Spiewok, W. (2008). Opracowanie i wdrożenie metod identyfikacji oraz oznaczania zawartości lotnych węglowodorów aromatycznych (BTEX) w odpadach hutniczych, glebie i wodzie. Sprawozdanie Nr S0-0654/BC.
13. Lewandowski, J.L., SolarSKI, W. & Zawada J. (1997). Air pollution by gases emitted from foundry moulds during their filling. *Acta Metallurgica Slovaca* 3, 598-602.
14. Kubecki, M., Holtzer, M., Grabowska, B. & Bobrowski, A. (2011). Development of method for identification of compounds emitted during thermal degradation of binders used in foundry. *Archives of Foundry Engineering* 11, 125-130.

## **Analysis of the compounds from the BTEX group emitted during thermal decomposition of alkyd resin**

### **Abstract**

Suitability of the given binding agent for the moulding sands preparation depends on the one hand on the estimation of technological properties of the sand and the mould made of it and the obtained casting quality and on the other hand on the assessment of this sand influence on the natural and working environment. Out of moulding sands used in the foundry industry, sands with organic binders deserve a special attention. These binders are based on synthetic resins, which ensure obtaining the proper technological properties and sound castings, however, they negatively influence the environment. If in the initial state these resins are not very dangerous for people and for the environment, thus under an influence of high temperatures they generate very harmful products, being the result of their thermal decomposition. Depending on the kind of the applied resin (phenol-formaldehyde, urea, furfuryl, urea–furfuryl, alkyd) under an influence of a temperature such compounds as: furfuryl alcohol, formaldehyde, phenol, BTEX group (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene), and also polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) can be formed and released.

The aim of the study was the development of the method, selection of analytical methods and the determination of optimal conditions of formation compounds from the BTEX group. An emission of these components constitutes one of the basic criteria of the harmfulness assessment of binders applied for moulding and core sands. Investigations were carried out in the specially designed set up for the thermal decomposition of organic substances in a temperature range: 500<sup>0</sup>C – 1300<sup>0</sup>C at the laboratory scale. The object for testing was alkyd resin applied as a binding material for moulding sands. Within investigations the minimal amount of adsorbent necessary for the adsorption of compounds released during the decomposition of the resin sample of a mass app. 15 mg was selected. Also the minimal amount of solvent needed for the desorption of compounds adsorbed in the column with adsorbent was found. The temperature range, in which the maximal amounts of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes are released from the resin, was defined. The qualitative and quantitative analyses of compounds from the BTEX group were performed by means of the gas chromatography combined with the mass spectrometry (GC/MS).