

Zastosowanie analizy chromatograficznej w odlewnictwie

L. Szymański^a, S. Żymankowska-Kumon^{a*}

^a Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Odlewnictwa,
ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

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

Otrzymano 20.10.2013; zaakceptowano do druku 12.12.2013

Streszczenie

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 szkodliwych substancji. Jedną z przyczyn emisji są stosowane w odlewnictwie spoiwa (np. żywice lub nośniki węgla błyszczącego stosowane w masach z bentonitem) i utwardzacz ulegające w wysokiej temperaturze rozkładowi termicznemu. Wiąże się to z powstawaniem szeregu mniej lub bardziej szkodliwych związków organicznych. W zależności od rodzaju stosowanej żywicy, pod wpływem temperatury mogą tworzyć się i uwalniać takie związki jak: alkohol furfurylowy, formaldehyd, fenol, związki z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny).

Chromatografia gazowa jest jedną z przydatnych technik do analizy wyżej wymienionych związków z grupy BTEX. W pracy skupiono się głównie na preparatyce próbek przed pomiarem chromatograficznym. Popelnienie błędu na tym etapie badań eliminuje późniejsze wyniki analizy. Wybór odpowiedniego rozpuszczalnika (eter dietylowy, disiarczek węgla), służącego do wymywania związków z grupy BTEX oraz etapowe przygotowanie próbek zapewni uzyskanie wiarygodnych i powtarzalnych wyników badań. Przedmiotem analizy były zaadsorbowane podczas pomiarów na odlewni gazy, pochodzące z zalewania ciekłym metalem masy formierskiej, sporządzonej na bazie popularnych spoiw stosowanych w odlewnictwie. Do badań wykorzystano chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID (ang. Flame Ionization Detektor).

Słowa kluczowe: chromatografia gazowa, spoiwo, odlewnictwo, BTEX, FID.

1. Wprowadzenie

Problem emisji związków organicznych w przemyśle odlewniczym jest bardzo istotny, ponieważ związki te niejednokrotnie poprzez swoje szkodliwe działanie, mogą być bezpośrednią przyczyną chorób zawodowych, a także źródłem zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Podczas całego procesu produkcji odlewów pracownicy narażeni są na niebezpieczne, szkodliwe i uciążliwe czynniki związane między innymi z emisją lotnych związków organicznych (LZO), których głównym źródłem są stosowane przy produkcji mas formierskich, żywice organiczne i ich utwardzacz. Substancje te, wystawione na działanie wysokiej

temperatury w redukującej atmosferze, ulegają rozkładowi termicznemu i w wyniku zachodzących w tych warunkach reakcji wtórnych, mogą generować szkodliwe związki aromatyczne. Związki te uwalniane są do środowiska już na etapie zalewania formy ciekłym metalem, a część z nich dyfunduje do dalszych części formy, gdzie kondensuje na się ziarnach osnowy i uwalniania jest na etapie chłodzenia i wybijania odlewów [1-4, 10-14].

Ocena szkodliwości dla środowiska naturalnego i środowiska pracy mas stosowanych na formy i rdzenie obejmuje między innymi wydzielalność szkodliwych gazów podczas operacji sporządzania masy, formowania, wykonywania rdzeni, zalewania formy ciekłym metalem, chłodzenia formy i wybijania odlewu [2, 4]. Dlatego też przy ocenie wpływu danej masy na środowisko

należy uwzględnić ten element dający pełną ocenę szkodliwości danej masy [3, 4].

Pomiar emisji gazów w testach na skalę półtechniczną prowadzono zgodnie z własną metodyką, opracowaną na Wydziale Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej [4, 15].

Stosowanie żywic syntetycznych jako spoiw do mas formierskich i rdzeniowych stwarza zagrożenie dla środowiska naturalnego oraz dla środowiska pracy. Jest to spowodowane generowaniem, pod wpływem wysokiej temperatury, związków o wysokiej toksyczności z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny) oraz z grupy WWA (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych), jak również i innych [5-8].

Do analizy zawartości związków z grupy BTEX stosuje się między innymi metodę chromatografii gazowej (rys. 1). Technika ta umożliwia procentowe ustalenie składu mieszanin związków chemicznych. Zaletą chromatografii gazowej jest możliwość użycia bardzo niewielkiej ilości próbki analizowanej substancji (od nawet 0,01 µl do maksymalnie 100 µl) [9].



Rys. 1. Chromatograf gazowy [7]

2. Metodyka badawcza oznaczania związków z grupy BTEX

Ekstrakcję związków z grupy BTEX prowadzono przy pomocy dwóch rozpuszczalników: disiarczku węgla i eteru dietylowego. W przypadku analizy związków z grupy BTEX adsorbentem był węgiel aktywny. Jako wzorzec wewnętrzny zastosowano przygotowaną w odpowiednich proporcjach mieszaninę związków BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, m-ksylen, p-ksylen, o-ksylen), rozpuszczoną w metanolu. Ekstrakty na bazie disiarczku węgla i eteru dietylowego otrzymywane dla poszczególnych próbek poddawano analizie techniką chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID. Identyfikację związków prowadzono za pomocą chromatografu TRACE GC Ultra, wyposażonego kolumnę chromatograficzną RTX 5MS (ResteK) o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm. W wyniku przeprowadzonych badań przyjęto, że dla pełnej adsorpcji związków z grupy BTEX powstających z rozkładu badanej ilości żywicy, należy stosować złożo adsorbentu (węgla aktywnego) o masie: 700 mg – złożo główne i 200 mg – złożo bezpieczeństwa [4].

2.1. Desorpcja związków z grupy BTEX z użyciem disiarczku węgla

Złożo adsorbentu (główne i bezpieczeństwa) poddaje się ekstrakcji disiarczkiem węgla o objętości:

- 4 ml disiarczku węgla dla złoża głównego,
- 2 ml disiarczku węgla dla złoża bezpieczeństwa.

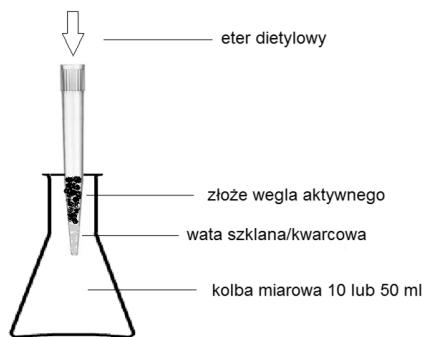
Proces przebiega jednoetapowo, tzn. umieszczone w fiolce złożo węgla aktywnego zostaje zalane rozpuszczalnikiem, po 15-20 minutowej ekstrakcji eluat zostaje poddany badaniom chromatograficznym.

2.2. Desorpcja związków z grupy BTEX z użyciem eteru dietylowego

Objętość eteru dietylowego, wystarczająca do całkowitej ekstrakcji BTEX-ów zaadsorbowanych na kolumnie z węglem aktywnym wynosi (rys. 2):

- 40 ml eteru dietylowego dla złoża głównego (w czterech cyklach po 10 ml),
- 10 ml eteru dietylowego dla złoża bezpieczeństwa.

Proces przebiega wieloetapowo, sumaryczny czas ekstrakcji wynosi około jednej godziny.



Rys. 2. Schemat desorpcji złoża węgla aktywnego z zaadsorbowanymi gazami metodą przesączania

3. Wyniki badań

Poniżej przedstawiono porównawcze wyniki badań dla dwóch mas formierskich na bazie żywicy furanowej, pochodzącej od różnych producentów. Ekstrakcja próbek była przeprowadzona z użyciem dwóch różnych rozpuszczalników. Analizując wyniki badań (tabela 1) można zauważyć, iż są porównywalne, zatem lepiej użyć bezpieczniejszego i nietoksycznego rozpuszczalnika jakim jest eter dietylowy.

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowy wykres (chromatogram), uzyskany metodą analizy chromatograficznej. Identyfikacja związków z grupy BTEX polega na przypisaniu uzyskanych, przy

danym czasie retencji, sygnałów i porównaniu ich z przygotowanym wcześniej wzorcem.

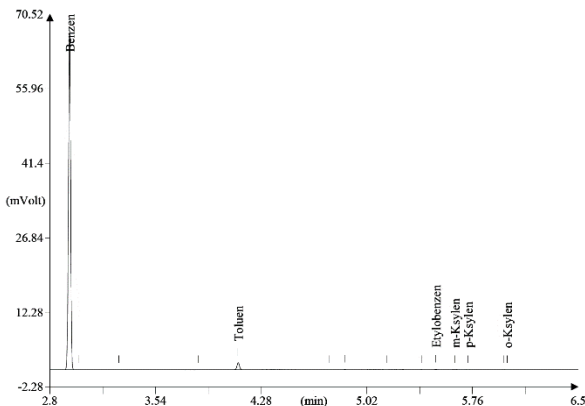
Rysunek 4 przedstawia zmianę wielkości sygnału dla benzenu, w wyniku przeprowadzenia cyklicznej ekstrakcji badanej próbki. Jak widać na rysunku, dopiero po czwartym cyklu wymywania, sygnał benzenu jest bliski zeru, zatem nastąpiło całkowite wyodrębnienie związków.

Dodatkowo dla każdej przygotowanej masy rejestrowano ilość wydzielających się gazów w odstępach co 5 sekund. Na rysunku 5 zamieszczono wykres obrazujący ilość generowanych gazów w czasie, a na rysunku 6 szybkość ich wydzielania się.

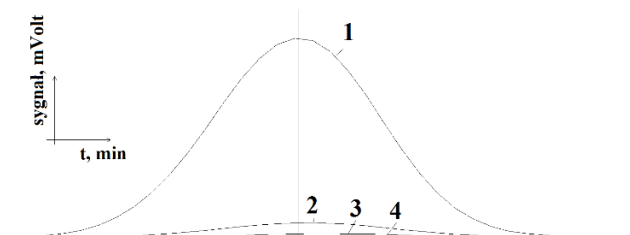
Tabela 1. Emisja gazów z grupy BTEX z masy formierskiej (mg/kg masy)

Oznaczenie Próbki	Emisja gazów [mg/ kg masy]				Max., [cm ³ /gs]	T [s]	
	B	T	E	X			
Masa 1	DW	110,23	4,486	0,098	0,744	0,129	65
	ED	159,50	0,390	0,040	0,050	0,126	60
Masa 2	DW	183,89	3,334	0,051	0,317	0,139	55
	ED	216,90	0,690	0,050	0,080	0,130	55

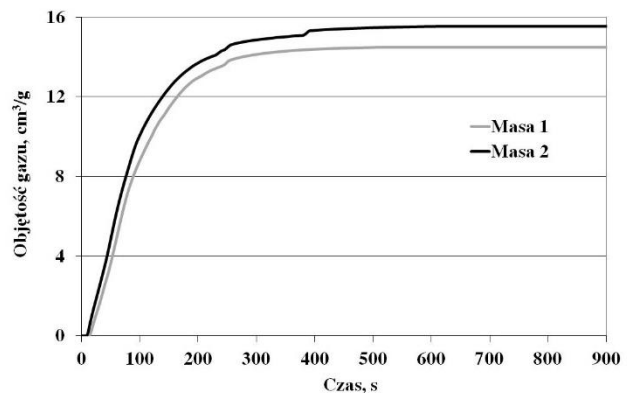
DW – ekstrakcja z użyciem disiarczku węgla, ED – ekstrakcja z użyciem eteru dietylowego, Max. - maksimum szybkości wydzielania gazów, T – czas,
B – Benzen, T – Toluen, E – Etylobenzen, X – Ksylene.



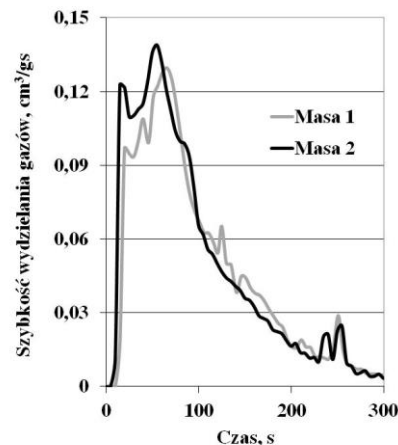
Rys. 3. Przykładowy chromatograf dla masy formierskiej na bazie żywicy furanowej



Rys. 4. Zmiana wielkości sygnału benzenu w zależności od cyklu wymywania, 1 – pierwszy cykl, 2 – drugi cykl, 3 – trzeci cykl, 4 – czwarty cykl



Rys. 5. Wydzielalność gazów w czasie z badanych mas



Rys. 6. Szybkość wydzielania gazów z badanych mas

4. Wnioski

Analizując wyniki przeprowadzonych badań można wysunąć następujące wnioski:

- analiza chromatograficzna jest przydatną techniką do oznaczania związków z grupy BTEX i z powodzeniem może być stosowana do oceny ekologiczności spoiw odlewniczych,
- eter dietylowy, w porównaniu z disiarczkiem węgla, jest lepszym rozpuszczalnikiem i może być używany w analizie chromatograficznej do oznaczania związków z grupy BTEX,
- cykliczna ekstrakcja próbek (poprzez wielokrotne jej wymywanie) jest bardziej precyzyjna i daje dokładniejsze wyniki analizy, jest to najbardziej widoczne dla zawartości benzenu,
- pomimo dłuższego czasu ekstrakcji eter dietylowy jest bezpieczniejszym rozpuszczalnikiem, niż rakotwórczy disiarek węgla,
- w aspekcie emisji związków z grupy BTEX bardziej przyjazna dla środowiska jest Masa 1,
- w przypadku Masy 1 maksymalna prędkość wydzielania się gazów zostaje osiągnięta najpóźniej (po ok. 65 sekundach), co

jest korzystne z punktu widzenia możliwości tworzenia się porowatości w odlewach,

- mniejsza ilość benzenu powstała w Masie 1, natomiast ilość tworzącego się toluenu w obydwu masach jest porównywalna.

Literatura

- [1] Bartulewicz, J., Gawłowski, J., Bartulewicz, E. Zastosowanie chromatografii gazowej i cieczowej do analizy Zanieczyszczeń środowiska, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 1997.
- [2] Bobrowski, A., Holtzer, M., Dańko, R., Żymankowska-Kumon, S. (2013). Analysis of gases emitted during a thermal decomposition of the selected phenolic binders. *Metalurgia International*, vol. 18, spec. iss. 7, pp. 259-261.
- [3] Holtzer, M., Bobrowski, A., Dańko, R., Żymankowska-Kumon, S., Kolczyk, J. (2013). Influence of a liquid metal temperature on a thermal decomposition of a phenolic resin. *Archives of Foundry Engineering*, vol. 13 iss. 2, pp. 35-38.
- [4] Holtzer, M., Dańko, R., Dańko, J., Kubecki, M., Żymankowska-Kumon, S., Bobrowski, A., Spiewok, W. (2013). Ocena szkodliwości materiałów wiążących stosowanych do mas formierskich i rdzeniowych nowej generacji (praca zbiorowa). Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków. ISBN: 978-83-63663-19-3.
- [5] Holtzer, M., Grabowska, B., Żymankowska-Kumon, S., Kwaśniewska-Królikowska, D., Dańko, R., SolarSKI, W. & Bobrowski, A. (2012). Harmfulness of moulding sands with bentonite and lustrous carbon carriers. *Metalurgija*, vol. 51(4), 437-440.
- [6] Holtzer, M., Kubecki, M., Dańko, R., Żymankowska-Kumon, S., Bobrowski, A. (2013). Research on the influence of moulding sand with furan resin on the environment. 4th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, 643-650 (San Antonio, TMS 2013 Conference), DOI: 10.1002/978111-8663448.ch77.
- [7] <http://www.gentechscientific.com>, 18.11.2013 r., 12:43.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Kubecki, M., Holtzer, M., Bobrowski, A., Dańko, R., Grabowska, B. & Żymankowska-Kumon, S. (2012). Analysis of the compounds from the BTEX group emitted during thermal decomposition of alkyd resin. *Archives of Foundry Engineering*, vol. 12(3), 67-72.
- [11] Kubecki, M., Holtzer, M., Żymankowska-Kumon, S. (2013). Investigations of the temperature influence on formation of compounds from the BTEX group during the thermal decomposition of furan resin. *Archives of Foundry Engineering*, vol. 13 iss. 2, s. 85-90.
- [12] LaFay, V.S., Neltner, S., Carroll, D., Couture, D.J. (2010). Know the Environmental Impact of Your Additives. *Modern Casting* 10, 27-29.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Experimental stand for investigating the emissivity and harmfulness of gases emitting from technological materials applied in casting and foundry processes (2012). Patent application: P-398 709 with legal effect.

Chromatographic Analysis in Foundry Processes

Abstract

Foundry engineering belongs to an industrial branch of an increased professional risk. During the whole casting production process employees are exposed to dangerous, harmful and uncomfortable factors related, among others, to emissions of harmful substances. One of the reasons of such emission are binding agents applied in foundry practice (e.g. resins or lustrous carbon carriers applied in bentonite sands) and hardeners undergoing thermal decomposition at high temperatures. Due to this, several more or less harmful organic compounds are formed. In dependence on the applied resin, under a temperature influence can be formed and released such compounds as: furfuryl alcohol, formaldehyde, phenol, BTEX group.

Gas chromatography is one of the useful techniques for the analysis of compounds from the group BTEX. The study focused on the samples preparation and selection of a suitable solvent (diethyl ether, carbon disulfide), to ensure a reliable and repeatable test results. The aim of this study was the determination the temperature influence on formation substances from the BTEX group, during thermal decomposition of the selected binder, used in foundry processes. The analysis was carried out by the gas chromatography method with the application of the flame-ionising detector (FID).