

**Analiza chromatograficzna wybranych produktów rozkładu termicznego
mas rdzeniowych wykonanych w technologii cold-box**

**Chromatographic analysis of selected products of thermal decomposition of
core sands made in cold-box technology**

Sylwia Żymankowska-Kumon¹, Joanna Kolczyk¹

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

¹ AGH University of Science and Technology, Faculty of Foundry Engineering, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Poland

E-mail: szk@agh.edu.pl

Received: 03.10.2016. Accepted in revised form: 31.12.2016.

© 2016 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2016.25

Streszczenie

Abstract

Sypkie masy szybkoztwardzalne z żywicami syntetycznymi, nazywane zwyczajowo technologiami cold-box, zdominowały proces wytwarzania rdzeni odlewniczych. Charakterystyczną cechą tych technologii jest sposób przygotowywania masy, którą sporządza się bez dodatku utwardzacza. Środek utwardzający (w postaci zgazowanej) wprowadza się poprzez przegazowywanie go do zagęszczonego rdzenia. W grupie tych technologii największe znaczenie posiada fenolowy proces cold-box (Ashland-cold-box, Pur-cold-box).

Ocena szkodliwości tych mas rdzeniowych dla otoczenia wymaga uwzględnienia ilości i toksyczności wydzielanych gazów. Głównym hamulcem ograniczającym technologię cold-box z udziałem aminy jest problem związany z jej neutralizacją i obawy dotyczące szkodliwości dla otoczenia. Do oceny ekologiczności spoiw odlewniczych nadają się badania pirolityczne w połączeniu z metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (Py-GC/MS).

W artykule przedstawiono wyniki badań chromatograficznych wybranych produktów rozkładu termicznego (BTEX – głównie benzen, toluen oraz fenol) masy rdzeniowej wykonanej w klasycznej technologii cold-box. Badania przeprowadzono w atmosferze obojętnej, w temperaturze 500°C i 1200°C.

Słowa kluczowe: odlewnictwo, chromatografia gazowa, benzen, fenol, spektrometria mas, piroliza

Loose rapid hardening masses with synthetic resins, customarily called cold-box technologies, have dominated the process of casting core production. A distinguishing feature of these technologies is the manner of mass preparation without the use of a hardener. The hardening agent (in the gaseous form) is introduced by way of its gasification into the condensed core. In the group of these technologies, the most significant one is the phenol cold-box process (Ashland-cold-box, Pur-cold-box).

The evaluation of the harmfulness of these core sands to the environment requires consideration of the amount and toxicity of the released gases. The main limitation of the cold-box technology with the participation of amine is connected with its neutralization and its harmfulness to the environment. For the evaluation of environmental performance of casting binders, it is suitable to apply pyrolytic testing in combination with the gas chromatography method (Py-GC/MS).

The article presents the results of chromatographic tests of selected products of thermal decomposition (BTEX – mainly benzene, toluene and phenol) of core sand made in the classic cold-box technology. The investigations were performed in inert atmosphere, at the temperature of 500°C and 1200°C.

Keywords: casting, gas chromatography, benzene, phenol, mass spectrometry, pyrolysis

1. Wprowadzenie

Ograniczenie emisji szkodliwych związków w produkcji odlewów wysokordzeniowanych oraz rosnące wymagania dotyczące jakości odlewów wymagają ciągłej poprawy właściwości technologicznych spoiw odlewniczych, używanych do produkcji form i rdzeni w odlewniach [1,2].

W trakcie procesów odlewniczych dochodzi do emisji szkodliwych gazów, głównie lotnych związków organicznych (LZO). Jest to szczególnie ważny problem dla odlewnictwa, gdyż gazy te mogą zagrażać środowisku, a związki w nich zawarte są przyczyną wielu chorób zawodowych [3–5]. Zjawiska te spowodowane są wykorzystywaniem do produkcji mas formierskich m.in. żywic organicznych (tab. 1) [6].

W procesach odlewniczych wyróżnia się dwie grupy operacji, które pozwalają na emisję lotnych substancji. Pierwsza z nich dotyczy ich parowania ze spoiw, rozpuszczalników oraz utwardzaczy (aktywatorów). Do tego zjawiska może dojść, np. w temperaturze pokojowej, podczas formowania rdzeni odlewniczych. Druga grupa zawiera związki, których emisja wymaga podwyższonej temperatury [7,8]. Dochodzi wtedy do rozkładu substancji chemicznych. Powstają również związki, które nie występowały w podstawowym składzie masy formierskiej. Następnie mogą kondensować na ziarnach osnowy i uwalniać się później do otoczenia podczas wybijania odlewów lub też wmywać do podłoża w trakcie składowania zużytej masy [9]. W zależności od zastosowanej żywicy, pod wpływem działania wysokiej temperatury (np. zalewania), mogą tworzyć się i uwalniać do otoczenia takie związki, jak: formaldehyd, węglowodory aromatyczne (np. benzen, toluen), fenol i inne [9,10].

W ocenie szkodliwości materiałów stosowanych do wykonania form i rdzeni brane są pod uwagę takie czynniki, jak [10,11]:

- emisja szkodliwych substancji podczas przygotowywania form i rdzeni oraz w trakcie procesów zalewania, chłodzenia i wybijania odlewów;
- wmywanie niebezpiecznych substancji ze zużytej masy formierskiej lub rdzeniowej podczas jej składowania.

Aby poprawnie przeprowadzić ocenę ekologiczną danej masy, należy wziąć pod uwagę powyższe czynniki [3].

W produkcji rdzeni najbardziej popularna jest metoda zimnej rdzennicy (cold-box): system z żywicą fenolową/fenolowo-uretanową (proces Ashland), w którym utwardzaczem jest amina. Posiada ona wiele zalet, związanych m.in. z dużą dokładnością wymiarową oraz oszczędnością energii [8,11]. Skomplikowane rdzenie wykonane z tradycyjnych spoiw cold-box posiadają

1. Introduction

Limiting the emission of harmful compounds during the production of high-core casts and the increasing demands concerning the cast quality require a continuous improvement of the technological properties of casting binders used in the production of moulds and cores in foundries [1,2].

During the casting processes, harmful gases are emitted, mainly volatile organic compounds (VOC). This problem is especially important for foundry engineering, as these gases can be hazardous to the environment and the compounds contained in them are the cause of many occupational diseases [3–5]. These phenomena are caused by the use of, among other things, organic resins in the production of moulding sands (Table 1) [6].

The casting processes can be divided into two groups of operations which enable the emission of volatile substances. The first one concerns their evaporation from the binders, solvents and hardeners (activators). This phenomenon can occur e.g. at room temperature during the forming of casting cores. The second group includes compound emission which requires an elevated temperature [7,8]. In this case, we observe decomposition of the chemical substances. Such compounds are also formed which did not exist in the basic composition of the moulding sand. Next, they can condense on the matrix grains, later to be released into the environment during the knocking-out of the casts or washed out into the ground during the storage of the used mass [9]. Depending on the applied resin, under the effect of high temperature (e.g. casting), such compounds can be formed and released into the environment as: formaldehyde, aromatic hydrocarbons (e.g. benzene, toluene), phenol etc. [9,10].

In the evaluation of the harmfulness of the materials used to make moulds and cores, such factors are considered as [10,11]:

- emission of harmful substances during the preparation of moulds and cores and during the processes of casting, cooling and knocking-out of the casts;
- washing out of harmful substances from the used moulding sand or core sand during its storage.

In order to properly perform the ecological evaluation of the given mass, the factors listed above should be taken into consideration [3].

In the production of cores, the cold core box method is the most popular one: a system with phenol/phenolurethane resin (Ashland process), where amine is used as the hardener. It has many advantages, such as high measurement accuracy and economy of the consumed energy [8,11]. Unfortunately, complicated cores made of traditional cold-box binders have high gas generation ability. In order to obtain casts without gas defects,

niestety wysoką gazotwórczość. W celu otrzymania odlewów wolnych od wad gazowych należy stosować specjalne pokrycia lub modyfikowane spoiwa – bardziej przyjazne dla środowiska. Rozwój innowacyjnych spoiw, zawierających w strukturze cząsteczkowej więcej składników nieorganicznych (m.in. krzem), częściowo rozwiązuje problem wysokiej gazotwórczości, gdyż poprzez obniżenie lepkości prowadzi do zmniejszenia używanego rozpuszczalnika i emisji dwutlenku węgla.

special coatings or modified binders should be used, which are more environment-friendly. The development of innovative binders which contain more inorganic compounds in their molecular structure (e.g. silicon) partially solves the problem of high gas generation ability, as, by way of lowering the viscosity, it leads to the reduction of the used solvent and the emission of carbon dioxide.

Tabela 1. Zanieczyszczenia emitowane do powietrza podczas procesu przygotowania wybranych mas formierskich ze spoiwami na bazie żywic syntetycznych [1,6]

Table 1. Pollutants emitted into the air during the preparation of the selected moulding sands with binders based on synthetic resins [1,6]

Nazwa technologii / Name of technology	Rodzaj żywicy/spoiwa / Type of resin/binder	Rozpuszczalnik i/lub dodatkowe reagenty / Solvent and/or additional reagents	Rodzaj utwardzacza/katalizatora / Type of hardener/catalyser	Emitowane związki / Emitted compounds
Masy utwardzane / Hardened masses	furanowa/furan	alkohol furfurylowy, formaldehyd, fenol, mocznik / phurphuril alcohol, formaldehyde, phenol, urea	kwasy sulfonowe (np. kwas para-toluenosulfonowy) / sulphonic acids (e.g. p-toluene sulphonic acid)	formaldehyd, fenol, alkohol furfurylowy, H ₂ S, kwasy / formaldehyde, phenol, phurphuril alcohol, H ₂ S, acids
	fenolowa/phenol	wodorotlenek potasu, fenol, formaldehyd / potassium hydroxide, phenol, formaldehyde	kwasy sulfonowe / sulphonic acids	formaldehyd, fenol, H ₂ S, kwasy / formaldehyde, phenol, H ₂ S, acids
	poliuretanowa/polyurethane	izocyjanian (i rozpuszczalniki aromatyczne) / isocyanate (and aromatic solvents)	pochodna pirydyny / pyridine derivative	formaldehyd, fenol, izocyjaniany, węglowodory aromatyczne / formaldehyde, phenol, isocyanates, aromatic hydrocarbons
	rezolowa/resol	wodorotlenek potasu, fenol, formaldehyd / potassium hydroxide, phenol, formaldehyde	estry (np. octan glikolu etylenowego) / esters (e.g. ethylene glycol acetate)	formaldehyd, fenol, estry / formaldehyde, phenol, esters
	alkidowa/alkyd	butanol, ksylen, benzyna do lakierów / butanol, xylene, white spirit	izocyjaniany/isocyanates	węglowodory aromatyczne, (odory przy utwardzaniu na gorąco) / aromatic hydrocarbons (odours during hot hardening)
	szkło wodne / water glass	–	estry (np. kwasu octowego) / esters (e.g. acetic acid)	brak emisji / no emission
	rezolowa/resol	wodorotlenek potasu, fenol / potassium hydroxide, phenol	mrówczan metylu / methyl formate	formaldehyd, fenol, mrówczan metylu / formaldehyde, phenol, methyl formate
Masy utwardzane gazami / Gas hardened masses	poliuretanowa (proces cold-box) / polyurethane (cold-box)	izocyjanian (i rozpuszczalniki aromatyczne) / isocyanate (and aromatic solvents)	aminy (np. dwuetyloamina) / amines (e.g. diethylamine)	formaldehyd, fenol, aminy, izocyjaniany, węglowodory aromatyczne, odory / formaldehyde, phenol, amines, isocyanates, aromatic hydrocarbons, odours
	szkło wodne / water glass	–	CO ₂	brak emisji / no emission

W identyfikacji związków powstających podczas termicznego rozkładu badanej masy rdzeniowej pomocna jest analiza chromatograficzna. Jest to najbardziej korzystna metoda do badań gazowych, lotnych substancji [2,4,5]. Połączenie chromatografu gazowego (GC) ze spektrometrem mas (MS) stosuje się między innymi do identyfikacji związków organicznych. Oznaczenie ilościowe tą metodą następuje, gdy związek jest mieszaniną wielu substancji, a stężenie wyznaczanego składnika jest znikome. Chromatografia gazowa (GC) nie daje całkowitej pewności przy identyfikacji, dlatego też konieczne jest wykorzystanie spektrometru mas (połączenie bezpośrednie chromatografu ze źródłem jonów pochodzącym od spektrometru, tzw. GC/MS) lub stworzenie swojej bazy wzorców [12–14]. Do głównych zalet tej metody należy możliwość jednoczesnego rozdzielania, identyfikacji oraz analizy ilościowej badanych związków. Można wykryć już niewielkie ilości związków organicznych dzięki bardzo wysokiej czułości detekcji. Chromatograf gazowy jest wtedy traktowany jako układ wprowadzający próbkę [14,15]. Układ GC/MS można uzupełnić o dodatkowe moduły, np. pirolizer (Py), podczerwień (IR) itp. W artykule przedstawiono wyniki badań m.in. dla układu Py-GC/MS (pirolityczna chromatografia gazowa w połączeniu ze spektrometrią mas), znajdującego się w Pracowni Ochrony Środowiska (Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, Wydział Odlewnictwa AGH), gdzie jest realizowany szereg badań z zakresu wpływu przemysłu odlewniczego na środowisko [16].

2. Metoda badań

Badaniom chromatograficznym poddano produkty rozkładu termicznego świeżej masy rdzeniowej, sporządzonej w technologii cold-box (na bazie spoiwa fenolowo-uretanowego, w której czynnikiem utwardzającym była amina). Przykładowy skład masy rdzeniowej podano poniżej:

- osnowa (piasek kwarcowy): 100 cz. wag.;
- żywica fenolowa: 0,8 cz. wag.;
- aktywator poliiizocyanian: 0,8 cz. wag.;
- gazowy utwardzacz – dwumetyloetyloamina (DMEA).

Całość podzielono na dwa etapy:

- analizę GC/MS (układ może działać samodzielnie lub w połączeniu z dodatkowym modułem) samych eluatów (z użyciem eteru dietylowego), uzyskanych w wyniku rozkładu termicznego (pirolizy) badanej próbki w oporowym piecu rurowym (rys. 1)

In the identification of the compounds formed during the thermal decomposition of the examined core sand, it is helpful to perform a chromatographic analysis. It is the most advantageous method for the examinations of gaseous, volatile substances [2,4,5]. The combination of a gas chromatograph (GC) and a mass spectrometer (MS) is applied – among other things, for the identification of the organic compounds. The quantification by means of this method is performed when the compound is a mixture of many substances and the concentration of the determined component is low. Gas chromatography (GC) does not provide 100% certainty during the identification, and so, it is necessary to use a mass spectrometer (a direct connection of the chromatograph with the source of ions coming from the spectrometer, the so-called GC/MS) or to create one's own pattern base [12–14]. The main advantage of this method is the ability of simultaneous separation, identification and quantitative analysis of the examined compounds. Even very small amounts of organic compounds can be detected owing to its high detection sensitivity. A gas chromatograph is then treated as a sample introduction system [14,15]. The GC/MS system can be supplemented by additional modules, such as a pyrolyzer (Py), infrared radiation (IR), etc. The article discusses the results of the examinations for the Py-GC/MS system (pyrolytic gas chromatography in combination with mass spectrometry), located at the Laboratory of Environment Protection (Department of Foundry Processes Engineering, Faculty of Foundry Engineering, AGH University of Science and Technology), where a series of investigations is being realized into the impact of effects of the casting industry on the environment [16].

2. Test methodology

The chromatographic tests were performed on the products of thermal decomposition of fresh core sand, prepared in the cold-box technology (with a phenol-urethane binder, where the hardening factor is amine). An exemplary core sand composition is given below:

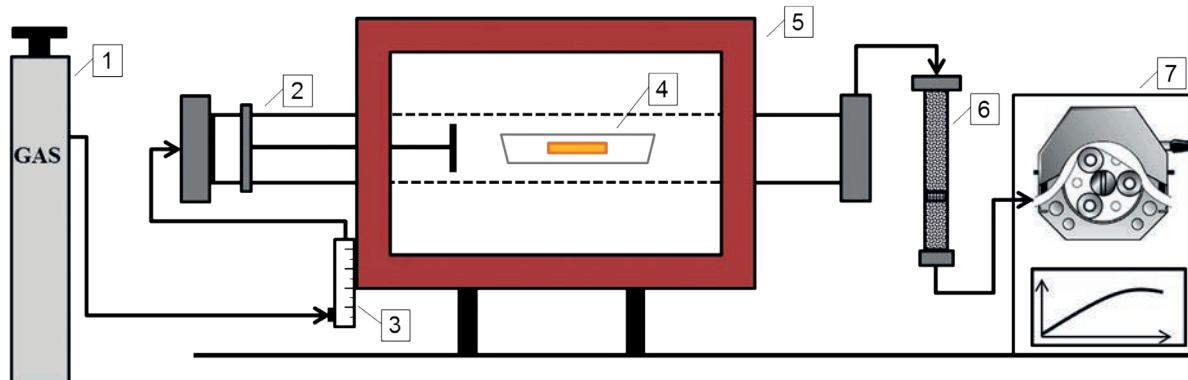
- matrix (quartz sand): 100 parts by weight;
- phenol resin: 0.8 parts by weight;
- polyisocyanate activator: 0.8 parts by weight;
- gaseous hardener – dimethylamine (DMEA).

The whole was divided into two stages:

- A GC/MS analysis (the system can work autonomously or in combination with an additional module) of the eluates themselves (with the use of diethyl ether), obtained as a result of the thermal decom-

[7], w atmosferze obojętnej (argon) i temperaturze 500°C oraz 1200°C;

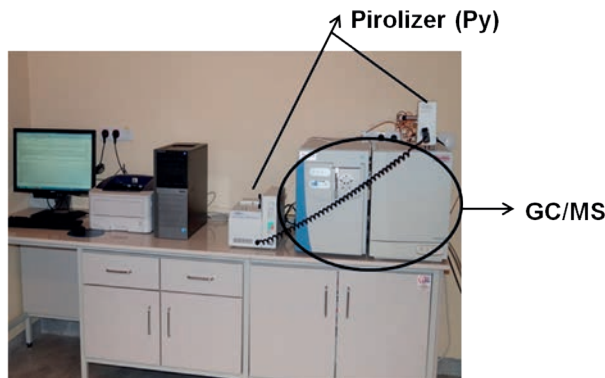
position (pyrolysis) of the examined sample in a resistance pipe furnace (Fig. 1) [7], in inert atmosphere (argon), at 500°C and 1200°C;



Rys. 1. Schemat ideowy stanowiska do rozkładu termicznego materiałów: 1 – butla z gazem, 2 – kwarcowy reaktor z tłokiem, 3 – regulator przepływu gazu, 4 – próbka, 5 – piec rurowy, 6 – kapsuła z absorbentem BTEX, 7 – pompa perystaltyczna do rejestracji danych

Fig. 1. Schematic diagram of the bench for thermal decomposition: 1 – a gas bottle, 2 – a quartz reactor with a piston, 3 – a gas flow controller, 4 – a sample, 5 – a pipe furnace, 6 – a capsule with BTEX absorbent, 7 – a peristaltic pump for data recording

- analizę porównawczą metodą tzw. „szybkiej pirolizy” (flash): z użyciem pirolizera (Py-GC/MS) dla analogicznych warunków temperaturowych i atmosferycznych (rys. 2).
- A comparative analysis by the method of the so-called “rapid pyrolysis” (flash): with the use of a pyrolyzer (Py-GC/MS) for analogical temperature and atmosphere conditions (Fig. 2).



Rys. 2. Stanowisko do badań chromatograficznych (fot. własna) [15]

Fig. 2. Bench for chromatographic tests (Photo: authors) [15]

Próbki nie były wygrzewane z komorą pieca. Zakres temperatury wytypowano w oparciu o dane literaturowe, badania własne, jak również w celu odwzorowania warunków panujących na odlewni i ich wpływu na emisję węglowodorów [3–5,9].

Różnice w etapach badań związane były z samym procesem pirolizy badanych próbek: osobno w piecu rurowym (rys. 1) wraz z późniejszą analizą GC/MS (po ekstrakcji próbek) i w urządzeniu (pirolizerze) podłączonym bezpośrednio do układu GC/MS (rejestracja on-line, bezpośrednia). Zaletą badań pirolitycznych w piecu rurowym jest m.in. możliwość sterowania cza-

The samples were not annealed using the furnace chamber. The temperature range was selected based on the literature data and the authors' own studies with the aim to represent the conditions present in the foundry and their effect on the emission of hydrocarbons [3–5,9].

The differences in the test stages were connected with the pyrolysis itself of the examined sample: separately in the pipe furnace (Fig. 1), followed by the GC/MS analysis (after sample extraction) and in the pyrolyzer directly connected to the GC/MS system (direct on-line recording). An advantage of the pyrolytic tests being performed in a pipe furnace is the ability to control the time of the process and

sem procesu i przeprowadzenie analizy jakościowej i ilościowej, czego nie zapewnia metoda Py-GC/MS (ograniczenia urządzenia). Jednak posiada ona inną zaletę: łatwą i szybką identyfikację badanych związków, uzyskanych podczas pirolizy. Dodatkowo zużycie próbki jest niewielkie – od około 1 mg.

Wśród poszukiwanych produktów pirolizy główną uwagę skupiono na węglowodorach z grupy BTEX – takich jak: benzen, toluen oraz dodatkowo fenol. Dla każdego z tych związków przygotowano osobną krzywą kalibracyjną w celu jednoznacznej ich identyfikacji. Ekstrakty przygotowano na bazie rozpuszczalnika w postaci eteru dietylowego. Poniżej zestawiono (tab. 2) istotne parametry procesu chromatograficznego dla bazowego układu GC/MS oraz dodatkowo dla pirolizera (Py-GC/MS), który pozwala na precyzyjne określenie poszukiwanych związków.

to perform a qualitative and quantitative analysis, which is not provided by the Py-GC/MS method (limitations of the device). However, the latter has another advantage, i.e. an easy and fast identification of the examined compounds obtained during pyrolysis. Additionally, the sample consumption is low – from about 1 mg.

Among the searched pyrolysis products, the main emphasis was focused on the hydrocarbons from the BTEX group, such as: benzene, toluene and, additionally, phenol. For each of these compounds, a separate calibration curve was prepared, with the aim of their unequivocal identification. The extracts were prepared on the basis of a solvent in the form of diethyl ether. Compiled below (Table 2) are the important parameters of the chromatographic process for the base GC/MS system and, additionally, for the pyrolyzer (Py-GC/MS), which enables a precise determination for the searched compounds.

Tabela 2. Parametry procesu chromatograficznego

Table 2. Chromatographic process parameters

Aparatura/Equipment	Spektrometr masowy z pojedynczym kwadrupolem ISQ firmy Thermo Scientific i jednokanałowym chromatografem gazowym / A mass spectrometer with a single quadrupole ISQ by Thermo Scientific and a single-channel gas chromatograph	GC/MS	Py-GC/MS
Kolumna/Column	TR-SQC (długość = 15 m, Ø = 0,25 mm) / TR-SQC (length = 15 m, Ø = 0.25 mm)		
Temperatura/Temperature	40–150°C z szybkością 10°C/min / 40–150°C at the rate of 10°C/min		
Przepływ gazu nośnego / Carrier gas flow	1 ml/min		
Rozdział przepływu / Flow distribution	30 ml/min		
Temperatura transferu / źródła jonów / Transfer/ ion source temperature	250°C		
Zakres m/z¹ / Range of m/z¹	30–400 m/z		
Energia elektronów / Electron energy	70 eV		
Wielkość próbki / Sample size	1 µl (ciecz) / 5 mg (ciało stałe) / 1 µl (liquid) / 5 mg (solid)		
Pirolizer/Pyrolyzer	10°C/s, czas analizy < 1 s / 10°C/s, analysis time < 1 s		

¹ Stosunek masy do ładunku, jednostka używana przy detekcji jonów / Mass/charge ratio, unit used for ion detection

3. Wyniki i ich analiza

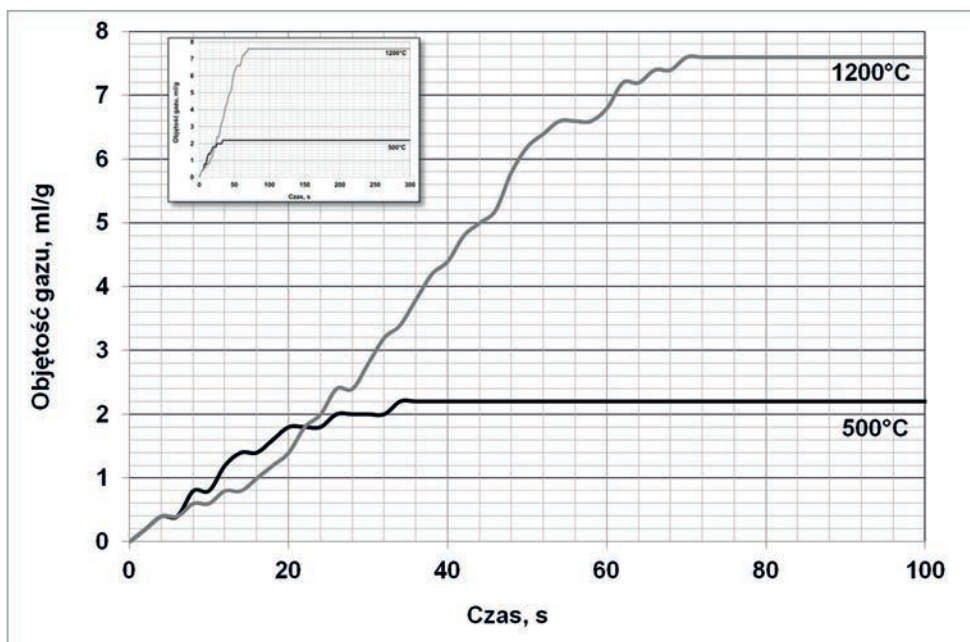
Na rysunkach 3 i 4 oraz w tabeli 3 przedstawiono wyniki badań uzyskanych podczas termicznego rozkładu masy rdzeniowej w wybranym zakresie temperatury: 500°C i 1200°C. Z przeprowadzonych badań wynika, że emisja gazów rośnie wraz ze wzrostem

3. Results and analysis

Figures 3 and 4, as well as Table 3, present the test results obtained during the thermal decomposition of the core sand in the selected temperature range: 500°C and 1200°C. It can be inferred from the performed experiments that the gas emission increases

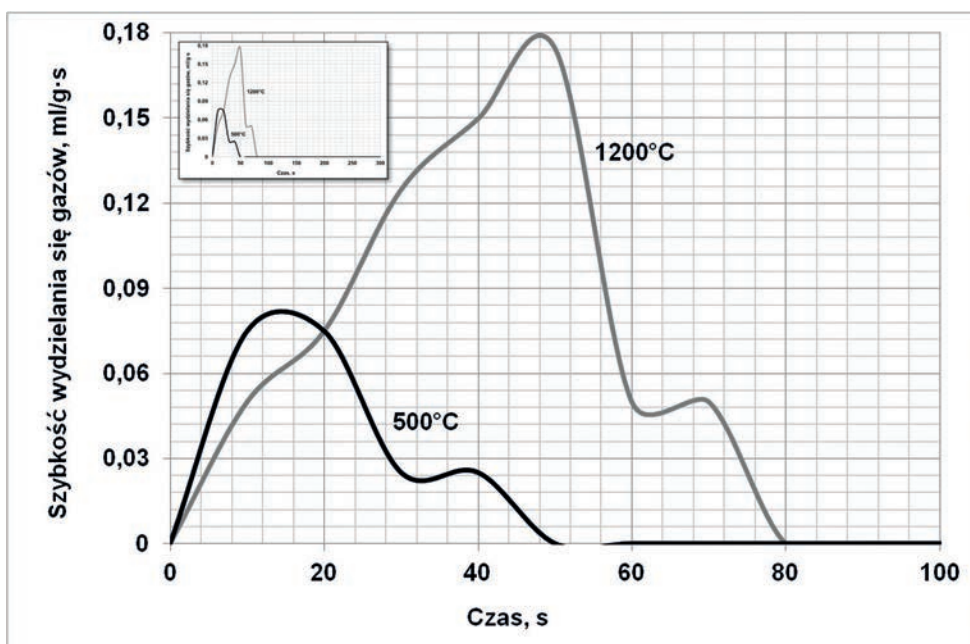
temperatury (rys. 3). Podobnie przebiega wykres szybkości wydzielania się gazów, z taką różnicą, że intensywność procesu w 1200°C jest opóźniona w czasie w stosunku do rozkładu w temperaturze 500°C (rys. 4). W obydwu przypadkach zarejestrowano dwa charakterystyczne maksima (tab. 3) – jedno duże, związane prawdopodobnie z emisją węglowodorów aromatycznych i rozpuszczalników oraz drugie mniejsze, pochodzące prawdopodobnie od rozkładu fenolu.

with a temperature increase (Fig. 3). The diagram of the gas emission rate runs in a similar way, the difference being that the intensity of the process at 1200°C is delayed in time in respect of the decomposition at 500°C (Fig. 4). In both cases, two characteristic maxima were recorded (Table 3) – one higher, probably connected with the emission of aromatic hydrocarbons and solvents, and one lower, probably originating from phenol decomposition.



Rys. 3. Wykres emisji gazów w zależności od czasu i temperatury rozkładu

Fig. 3. Diagram of gas emission depending on decomposition time and temperature



Rys. 4. Wykres szybkości emisji gazów w zależności od czasu i temperatury rozkładu

Fig. 4. Diagram of gas emission depending on decomposition time and temperature

Tabela 3. Wyniki badań emisji gazów z badanych próbek
Table 3. Test results for gas emission from the examined samples

Temperatura, °C / Temperature, °C	Objętość, ml/g / Volume, ml/g	Maksymalna szybkość wydzielania się gazów, ml/g·s / Maximal rate of gas release, ml/g·s	Czas osiągnięcia maksymalnej szybkości, s / Time of reaching the maximal rate, s
500	2,20	0,075 (maksimum I / maximum I) 0,025 (maksimum II / maximum II)	15 (maksimum I / maximum I) 40 (maksimum II / maximum II)
1200	7,60	0,175 (maksimum I / maximum I) 0,050 (maksimum II / maximum II)	50 (maksimum I / maximum I) 70 (maksimum II / maximum II)

Kolejne wyniki związane są z emisją węglowodorów aromatycznych z grupy BTEX oraz fenolu (głównego składnika spoiwa z badanej masy rdzeniowej). Jak wynika z danych pomiarowych (tab. 4), sumaryczne stężenie badanych związków rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Jeżeli skupimy jednak uwagę na poszczególnych związkach – jedynie stężenie toluenu i fenolu maleje wraz ze wzrostem temperatury. Związane jest to z rozpadem grup metylowych (toluen) i hydroksylowych (fenol) w strukturze i przemianą tych związków w benzen (zawarty w ich budowie).

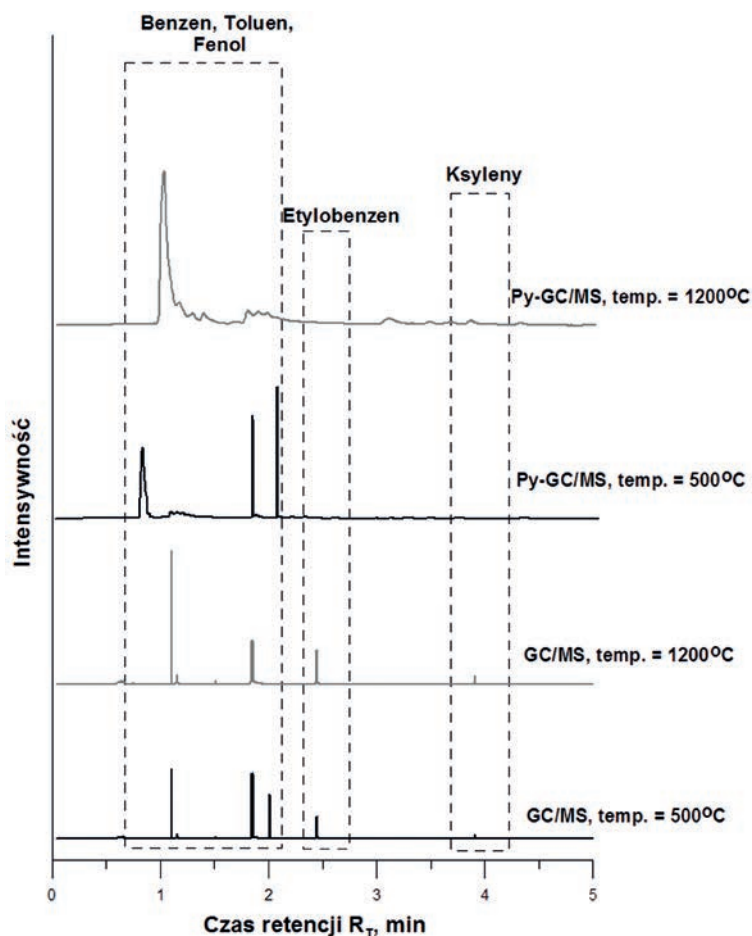
Another group of results is related to the emission of aromatic hydrocarbons from the BTEX group as well as phenol (the main component of the binder from the examined core sand). As can be inferred from the measurement data (Table 4), the total concentration of the examined compounds increases with a temperature increase. If, however, we focus our attention on the particular compounds, we can observe that only the concentration of toluene and phenol decreases with an increase of temperature. This is connected with the decomposition of the methyl groups (toluene) and hydroxyl groups (phenol) in the structure and the transformation of these compounds into benzene (included in their structure).

Tabela 4. Emisja węglowodorów z grupy BTEX z 1 grama masy rdzeniowej
Table 4. Emission of gases from the BTEX group from 1 gram of core sand

Związek/Compound	Emisja gazów [mg/1 g masy rdzeniowej] / Gas emission [mg/1 g of core sand]	
	500°C	1200°C
Benzen/Benzene	0,024	0,312
Toluen/Toluene	0,045	0,006
Etylobenzen/Ethylbenzene	0,007	<0,001
Ksylene (m,o,p-ksylen) / Xylenes (m,o,p-xylene)	0,004	<0,001
Fenol/Phenol	0,123	0,054

Dodatkowo analizując widma chromatograficzne (rys. 5) – uzyskane w celach porównawczych obydwu metod: pirolizy zwykłej (w piecu oporowym) i szybkiej (z użyciem pirolizera, Py-GC/MS) – można stwierdzić, iż są one podobne. Minusem metody Py-GC/MS jest tylko brak możliwości oznaczenia ilościowego badanych próbek. Związane jest to z budową urządzenia (brak sterowania czasem pirolizy) i wielkością próbki użytej do badań (kilka mg). Wszystkie te powody wpływają na brak powtarzalności uzyskanych stężeń podczas pomiaru, pomimo podobieństwa widm chromatograficznych.

Additionally, in the analysis of the chromatographic spectra (Fig. 5) – obtained for the sake of comparison of both methods: regular pyrolysis (resistance furnace) and rapid pyrolysis (pyrolyzer, Py-GC/MS) – we can establish that they are similar. A drawback of the Py-GC/MS method is the lack of the possibility of quantification of the examined samples. This is connected with the construction of the device (no control of the pyrolysis time) and the size of the sample used for the tests (a few mg). All these aspects prevent the repeatability of the obtained concentrations during the measurement, despite the similarity of the chromatographic spectra.



Rys. 5. Zestawienie widm chromatograficznych z dwóch metod badawczych
 Fig. 5. Compilation of chromatographic spectra from two test methods

4. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż badana masa rdzeniowa wykazuje tendencję do umiarkowanej emisji gazów. W porównaniu z masą opartą na spoiwie zawierającym alkohol furfurylowy i kwaśny utwardzacz [3] jest ona o 20% mniejsza. W przypadku modyfikacji spoiwa zawartego w badanej masie rdzeniowej można dążyć do zwiększenia tej wartości. Odnośnie emisji węglowodorów aromatycznych z grupy BTEX różnica ta jest większa [3] i wynosi około 60%, na niekorzyść wyżej wspomnianej masy opartej na bazie spoiwa z alkoholem furfurylowym.

Stężenie fenolu maleje wraz ze wzrostem temperatury, jednak jest to związek silnie toksyczny i żrący, stąd powinno się dążyć do jego redukcji w spoiwach odlewniczych.

Podziękowania

Praca zrealizowana w ramach grantu dziekańskiego nr 15.11.170.510 i 15.11.170.545.

4. Conclusions

As a result of the performed investigations, it is possible to state that the examined core sand exhibits a tendency for moderate gas emission. Compared to the mass based on the binder containing phurphuril alcohol and an acid hardener [3], it is 20% lower. In the case of modifying the binder included in the core sand, it is possible to increase this value. In regard to the emission of aromatic hydrocarbons from the BTEX group, this difference is larger [3] and equals about 60%, which is to the disadvantage of the above-mentioned mass based binder with phurphuril alcohol.

The phenol concentration decreases with a temperature increase. However, this compound is highly toxic and caustic, and so, its reduction in casting binders is recommended.

Acknowledgements

The study has been realized within Dean's grant no. 15.11.170.510 i 15.11.170.545.

Literatura/References

1. Dańko J., R. Dańko, M. Łucarz. 2007. *Procesy i urządzenia do regeneracji osnowy zużytych mas odlewniczych*. Kraków: Wydawnictwo Naukowe AKAPIT.
2. Kubecki M., M. Holtzer, S. Żymankowska-Kumon. 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* 13 (2) : 85–90.
3. Żymankowska-Kumon S. 2015. „The BTEX emission from moulding sands with furan resin dependence on the VOC content and loss on ignition”. *Metalurgija* 54 (4) : 607–610.
4. Fabbri D., I. Vassura. 2006. „Evaluating emission levels of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic materials by analytical pyrolysis”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 75 (2) : 150–158. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.05.003.
5. Ji S., L. Wan, Z. Fan. 2001. „The toxic compounds and leaching characteristics of spent foundry sands”. *Water, Air and Soil Pollution* 132 : 347–364. DOI: 10.1023/A:1013207000046.
6. Lewandowski J.L. 1991. *Masy formierskie i rdzeniowe*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
7. Żymankowska-Kumon S. *Wydzielalność gazów z materiałów stosowanych w odlewnictwie. Instrukcja do ćwiczeń*. Kraków: Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica. Pobrane z: <http://home.agh.edu.pl/~szk> [dostęp: 13.07.2016].
8. Dobosz S., W. Solarski. 1995. „Technologia cold-box, aspekty ekologiczne i próby przemysłowe”. *Krzepnięcie Metali i Stopów* 25 : 65–70.
9. Żymankowska-Kumon S. 2014. „Zastosowanie chromatografii gazowej w pirolizie spoiw odlewniczych”. *Archives of Foundry Engineering* 14 (sp. is. 4) : 149–152.
10. Błaszczuk A. 1973. *Piroliza węglowodorów*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
11. Dańko J. *Problemy ekologiczne procesów dmuchowych stosowanych w technologiach wykonywania rdzeni cold-box*. Pobrane z: <http://www.kmasz.odlew.agh.edu.pl> [22.08.2016].
12. Drożdż B. 2011. *Spektroskopia masowa*. Pobrane z: <http://farmacja.cm-uj.krakow.pl/~mkz> [22.07.2016].
13. Witkiewicz Z., J. Hetper. 2009. *Chromatografia gazowa*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
14. Witkiewicz Z. 2005. *Podstawy chromatografii*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
15. Żymankowska-Kumon S. *Zastosowanie spektrometrii masowej w odlewnictwie. Instrukcja do ćwiczeń*. Kraków: Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica. Pobrane z: <http://home.agh.edu.pl/~szk> [dostęp: 23.07.2016].
16. <http://home.agh.edu.pl/~pos/>.