

Zastosowanie techniki Py-GC/MS do analizy spoiw odlewniczych: alkaliczna żywica typu rezolowego

The use of Py-GC/MS (pyrolysis/gas chromatography/mass spectroscopy) in the analysis of foundry binders: alkaline phenolic resol resin

Agnieszka Rocznia¹, Mariusz Holtzer¹, Angelika Kmita²

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, Pracownia Ochrony Środowiska, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii (ACMiN), al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

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

² AGH University of Science and Technology, Academic Centre for Materials and Nanotechnology, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

E-mail: arocznia@agh.edu.pl, akmita@agh.edu.pl

Received: 4.11.2016. Accepted in revised form: 31.03.2017.

© 2017 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2017.03

Streszczenie

W artykule zamieszczono wyniki pirolizy żywicy, utwardzacza oraz utwardzonej żywicy stosowanych w technologii ALPHASET. Jest to alkaliczna żywica fenolowa typu rezolowego utwardzana mieszaniną estrów. Pirolizę prowadzono w temperaturze 900°C w atmosferze helu. Do identyfikacji produktów pirolizy zastosowano technikę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (Py-GC/MS). Produktami pirolizy żywicy nieutwardzonej były głównie pochodne metylowe fenolu i benzenu, natomiast wśród produktów pirolizy utwardzonej żywicy, poza tymi związkami, występowały też substancje pochodzące z utwardzacza (estry). Jako produkt pirolizy utwardzacza zidentyfikowano aceton, który pochodził z rozkładu węglanu propylenu.

Słowa kluczowe: piroliza, Py-GC/MS, żywica fenolowa rezolowa, estry, masy formierskie

Abstract

The article presents the results of the pyrolysis of resin, the fast hardener as well as cured resin used in the ALPHASET technology. It is an alkaline phenolic resin of the resol type cured with an ester mixture. The pyrolysis was performed at 900°C in an atmosphere of helium. For the identification of the pyrolysis products, the technique of gas chromatography combined with mass spectrometry (Py-GC/MS) was applied. The products of the uncured resin pyrolysis were mainly methyl derivatives of phenol and benzene, whereas the products of the cured resin pyrolysis, beside these compounds, also included substances derived from the hardener (esters). Acetone was identified as the product of the pyrolysis hardener, which originated from the decomposition of propylene carbonate.

Keywords: pyrolysis, Py-GC/MS, phenolic resol resin, esters, moulding sands

1. Wprowadzenie

W świecie nadal ponad 70% odlewów żeliwnych wykonuje się w masach z bentonitem, ale coraz bardziej skomplikowane kształty odlewów wymagają utrzymania m.in. wysokiej stabilności wymiarowej, aby mogły konkurować z odlewami kokilowymi wykonywanymi

1. Introduction

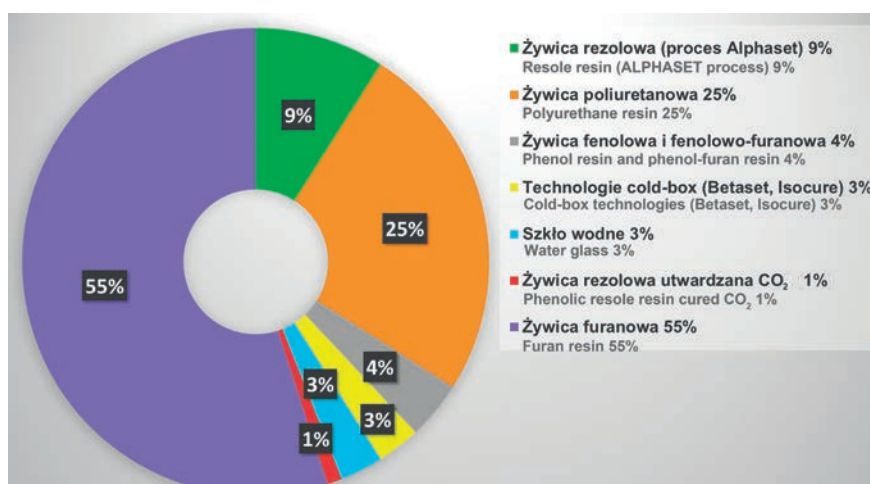
Globally, over 70% of iron casts are still produced in sands with bentonite, yet the more and more complicated shapes of the casts require the maintenance of e.g. high dimensional stability in order to compete with

w formach metalowych. Dlatego nowoczesne odlewnie coraz częściej stosują masy formierskie i rdzeniowe wiązane chemicznie ze względu na ich zalety, takie jak: łatwość formowania, wysoka jakość powierzchni końcowej odlewu i podatność. O stabilności wymiarowej decyduje stosowany rodzaj materiału wiążącego. Masy wiązane chemicznie zapewniają uzyskanie tych parametrów w większym stopniu niż masy z bentonitem. Dotyczy to szczególnie produkcji odlewów o skomplikowanych kształtach, cienkościennych, o dobrej powierzchni i dużej wydajności.

W krajach UE ponad 50% stosowanych spoiw organicznych do mas formierskich stanowią spoiwa oparte na żywicy furanowej (rys. 1). Masy te mają wiele zalet z technologicznego punktu widzenia, ale stanowią też poważne zagrożenie dla środowiska i pracowników. Wprowadzone w ostatnich latach w UE [2] przepisy dotyczące ograniczenia zawartości wolnego alkoholu furfurylowego (< 25%) w żywicach oraz naciski w kierunku redukcji emisji SO₂, formaldehydu, fenolu, benzenu i toluenu, jak również związków z grupy WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), szczególnie na stanowiskach pracy, spowodowały pojawienie się na rynku nowej generacji żywic furanowych oraz katalizatorów (o zmniejszonej zawartości siarki lub bezsiarkowych) [3]. Równocześnie trwają prace nad nowymi technologiami mas, które zawierają mniej związków aromatycznych i są bardziej przyjazne dla środowiska i dla pracowników, a które mogłyby stanowić alternatywę dla mas z żywicami furanowymi. Wydaje się, że taką alternatywą może być w przyszłości technologia mas ALPHASET (żywica alkaliczna fenolowa utwardzana estrami) (ang. *alkaline phenolic ester cured* lub *no bake curing with added esters*). Obecnie masy ALPHASET mają tylko 9% udziału w rynku w UE, ale poszukiwanie zamienników mas z żywicami furanowymi sprzyja rozwojowi mas z alkaliczną żywicą fenolową.

gravity die casts made in metal moulds. That is why modern foundries more and more often use chemically bound moulding and core sands, due to their advantages, such as: high moulding ability, high quality of the final cast surface and flexibility. The dimensional stability is determined by the applied type of binding material. Chemically bound sands make it possible to obtain these parameters to a greater extent than sands with bentonite. This especially refers to the production of casts of complicated shapes, thin-walled, of a good surface and high efficiency.

In the EU countries, over 50% of organic binders used for moulding sands are binders based on furan resin (Fig. 1). These sands have many advantages from the technological point of view, but they also constitute a serious risk to the environment and workers. The regulations introduced in the EU in the recent years [2] concerning the limitations in the content of free furfuryl alcohol (< 25%) in resins and the lobby for reducing the emission of SO₂, formaldehyde, phenol, benzene and toluene, as well as compounds from the PAH's group (polycyclic aromatic hydrocarbons), especially at work stations, have caused the presence of a new generation of resins, as well as catalysts (with a reduced content of sulfur, or without sulfur) on the market [3]. At the same time, research is being performed on new technologies of sands, which contain less aromatic compounds and are more environmentally and worker friendly and which could be an alternative to sands with furan resins. It seems that such a future alternative can be the ALPHASET sand technology (alkaline phenolic ester cured resin). At present, the participation of the ALPHASET sands on the EU market is only 9%, but the search for replacements of furan resin sands favours the development of sands with alkaline phenolic resin.



Rys. 1. Udział poszczególnych rodzajów spoiw stosowanych w technologii mas formierskich utwardzanych chemicznie w UE [1]

Fig. 1. Participation of particular types of binders used in the technology of chemically cured moulding sands in the EU [1]

Co prawda badania produktów rozkładu termiczne-
go mas wytwarzanych według technologii ALPHASET
wykazały, że tu również ma miejsce emisja związków
BTEX (benzen, toluen i ksyleny) i WWA (wielopierście-
niowe węglowodory aromatyczne), ale jest ona znacznie
mniejsza niż w przypadku mas z żywicą furanową [4–7].

2. Masy do technologii ALPHASET

Proces ALPHASET został opracowany przez brytyjską firmę Borden Chemical i wdrożony do przemysłu na początku lat 80. ubiegłego stulecia [8]. Proces ten jest stosowany do produkcji seryjnej małych i średnich odlewów, praktycznie ze wszystkich rodzajów stopów odlewniczych, a szczególnie ze stopów lekkich, ponieważ odlewy z łatwością usuwane są z formy. Brak w spoiwie azotu powoduje, że technologia może być stosowana do odlewów stalowych, a brak siarki czyni ją również odpowiednią do wykonywania odlewów z żeliwa sferoidalnego lub wermikularnego. Istotną zaletą tej technologii jest redukcja skłonności do występowania żyłek i strupów w odlewach żeliwnych i bardzo dobra odporność na uszkodzenia erozyjne.

Spoivo składa się z alkalicznej żywicy fenolowo-formaldehidowej typu rezolowego (pH = 14), rozpuszczalnej w wodzie z dodatkiem zasad KOH/NaOH, które reagują z ciekłymi estrami (katalizatorem/utwardzaczem)¹, też rozpuszczalnymi w wodzie.

**alkaliczna żywica fenolowa + ester utwardzacz
(katalizator) + alkohol = spolimeryzowana żywica
fenolowa + sól sodowa (potasowa)**

W procesie ALPHASET szybkość utwardzania jest regulowana nie ilością dodawanego utwardzacza, ale przez stosowanie różnych jego rodzajów (różne mieszaniny estrów). Stosuje się dodatek żywicy w ilości 1,5–2,0% wag. i dodatek katalizatora wynoszący 20–25% wag. w stosunku do udziału żywicy. Właściwości mechaniczne masy bezpośrednio po utwardzeniu nie są zadowalające, ale ulegają poprawie podczas składowania form. Zaletą tego procesu są stosunkowo niskie koszty.

¹ Uważa się, że mieszanina estrów jest katalizatorem reakcji, ale zgodnie z definicją „**Katalizator** – substancja chemiczna, która dodana do układu powoduje zmianę ścieżki kinetycznej reakcji chemicznej, na taką, która ma niższą energię aktywacji, w wyniku czego następuje wzrost szybkości reakcji chemicznej. Katalizator nie ulega trwałej przemianie chemicznej. Katalizator wpływa na przebieg reakcji, zmieniając jej mechanizm. Jego działanie opiera się na powstawaniu w reakcji z substratem przejściowego związku chemicznego, który jest nietrwały, dzięki czemu reaguje dalej z wytworzeniem produktu końcowego i odtworzeniem wyjściowego katalizatora”. Teoretycznie katalizator nie powinien się zużywać. W przypadku reakcji mających miejsce podczas utwardzania żywicy w technologii ALPHASET mieszanina estrów bierze w nich udział i zużywa się, dlatego mieszaninę estrów można też traktować jako utwardzacz.

While the studies of the thermal decomposition products of sands produced in the ALPHASET technology have shown that the emission of BTEX (benzene, toluene and xylenes) and PAH's (polycyclic aromatic hydrocarbons) is also present in this case, it is much lower than in the case of sands with furan resin [4–7].

2. ALPHASET technology

The process of ALPHASET was developed by the British company Borden Chemical and implemented into the industry at the beginning of the 1980s [8]. This process is applied in the mass production of small and medium-sized casts, practically of all casting types, especially soft casts, as the casts can be easily removed from the mould. The lack of nitrogen in the binder makes it possible for this technology to be used for steel casts, and the lack of sulfur makes it also suitable for the production of casts made of spheroidal and vermicular cast iron. Its important advantages are the reduction of the tendency for the occurrence of veins and sand buckles in iron casts and a very good resistance to corrosive damage.

The binder consists of alkaline phenolic formaldehyde resol resin (pH = 14), soluble in water with the addition of KOH/NaOH bases, which react with the liquid esters (catalyst/hardener)¹, also soluble in water.

**Alkaline phenolic resin + ester hardener
(catalyst) + alcohol = polymerized phenolic resin +
sodium (potassium) salt**

In the ALPHASET process, the hardening rate is regulated not by the amount of the added hardener but by the use of its different types (different ester mixtures). The applied amount of the resin addition is 1.5–2.0 wt. % and that of the catalyst is 20–25 wt. % in respect of the resin content. The mechanical properties of the sand directly after the hardening are unsatisfactory, but they improve during the mould storage. An advantage of this process is the relatively low costs.

¹ It is generally assumed that a mixture of esters is a reaction catalyst, but, according to the definition: “**A catalyst** – a chemical substance which, when added to a system, causes a change in the kinetic path of the chemical reaction for such that has a lower activation energy, the result of which is an increase of the chemical reaction rate. A catalyst does not undergo a permanent chemical transformation. A catalyst affects the course of the reaction by way of changing its mechanism. Its operation is based on the formation of an intermediate chemical compound in the reaction with a substrate, which is unstable, thus further reacting with the formation of the final product and the recreation of the initial catalyst”. In theory, a catalyst should not get used up. In the case of the reactions occurring during the process of resin curing in the ALPHASET technology, the mixture of esters participates in it and gets used up, and so it can be treated as a hardener.

Zalety mas sporządzanych w technologii ALPHASET można scharakteryzować następująco:

- ograniczenie nieprzyjemnych zapachów podczas sporządzania masy,
- mała szkodliwość masy podczas składowania,
- możliwość stosowania dowolnego rodzaju piasku,
- łatwe usuwanie modelu z formy,
- dobra wybijalność.

Dzięki tym zaletom technologia ta wpływa na: poprawę stanu środowiska i warunków pracy dla personelu oraz skrócenie czasu formowania i wzrost wydajności.

Użyte składniki spoiwa powodują, że absorbuje ono początkową rozszerzalność masy występującą podczas zalewania, przed ostatecznym jej utwardzeniem.

Jedną z podstawowych wad mas stosowanych w technologii ALPHASET jest to, że masy te w stanie bezpośrednim po wybiciu trudno się regenerują. Można zastosować regenerację mechaniczną lub termiczną.

Utwardzanie spoiwa stosowanego w technologii ALPHASET przebiega w dwóch etapach polimeryzacji. W pierwszym etapie, w temperaturze otoczenia, polimeryzacja zachodzi tylko częściowo. Pełna polimeryzacja ma miejsce w wyższej temperaturze pod wpływem ciekłego metalu.

Biorąc pod uwagę perspektywę szerszego wykorzystania technologii ALPHASET w najbliższym czasie, szczególnie do określonej grupy odlewów, w Pracowni Ochrony Środowiska Wydziału Odlewnictwa AGH przeprowadzono ocenę spoiw stosowanych w tej technologii, dostępnych na krajowym rynku. Jest to kontynuacja, prowadzonych od wielu lat, szerokich badań nad szkodliwością mas formierskich i rdzeniowych stosowanych w krajowych odlewniach [9,10].

W tym artykule przedstawiono wyniki badań uzyskane dla żywicy utwardzanej katalizatorem poddanej pirolizie w temperaturze 900°C.

Głównym celem badań była identyfikacja podstawowych produktów pirolizy żywicy, utwardzacza i utwardzonej żywicy. Badanie poszczególnych składników spoiwa miało na celu określenie, który ze składników generuje dane związki podczas pirolizy. Wiedza ta może posłużyć producentom żywic do wytyczenia kierunku dalszych prac, w celu redukcji szkodliwości danej technologii mas formierskich i rdzeniowych na środowisko. Produkty rozkładu termicznego zidentyfikowane w tych badaniach mogą być podobne do produktów, które wstępują podczas zalewania formy ciekłym metalem oraz obecnych w masie odpadowej.

The advantages of the moulding sands produced in the ALPHASET technology are as follows:

- limitation of odours during sand preparation,
- low harmfulness of the sand during storage,
- possibility to use any type of sand,
- easy removal of the model from the mould,
- good knock-out properties.

Owing to these advantages, this technology improves the state of the environment and the working conditions of the personnel as well as shortens the time of moulding and increases efficiency.

The applied components of the binder cause the latter to absorb the initial expansion of the sand occurring during the casting process, before its final hardening.

One of the basic disadvantages of the sands used in the ALPHASET technology is the fact that they do not regenerate easily in the state directly after the knock-out. One can apply mechanical or thermal regeneration.

The curing of the binder applied in the ALPHASET technology runs in two stages of polymerization. In the first stage, at ambient temperature, the polymerization takes place only partially. Complete polymerization occurs at a higher temperature under the effect of the liquid metal.

Considering the prospect of a wider use of the ALPHASET technology in the near future, especially for a specific group of casts, the Laboratory of Environment Protection of the Faculty of Foundry Engineering, AGH University of Science and Technology, performed an evaluation of the binders used in this technology available on the domestic market. It is a continuation of the many years of extensive research into the harmfulness of moulding and core sands used at domestic foundries [9,10].

This article presents the research results obtained for the resin, the fast hardener and the cured resin, which underwent pyrolysis at 900°C.

The main aim of the studies was to identify the basic pyrolysis products of the resin, the hardener and the cured resin. The examination of the particular binder components aimed at the determination of the ones which generate the specific compounds during pyrolysis. This knowledge can be used by the resin producers to set out the path of further research in order to reduce the harmfulness of the given technology of moulding and core sands to the environment. The products of the thermal decomposition identified in these studies can be similar to those present during the casting of the liquid metal into the mould and those present in the waste sand.

3. Materiały i metody badawcze

Badana żywica zawiera jako niebezpieczne składniki [11]: fenol 35–50% wag., wodorotlenek potasu – 10–12,5% wag., formaldehyd 0,1–0,2% wag., natomiast utwardzacz zawiera γ -butyrolakton [12,13] oraz węgiel propyleny. Ponadto utwardzacz do żywicy w technologii ALPHASET zawierają szereg innych estrów, dzięki którym możliwe jest sterowanie szybkością utwardzania żywicy. Są to głównie estry kwasów karboksylowych dwuzasadowych i alkoholu metylowego lub etylowego: ester dimetylowy kwasu bursztynowego, ester dimetylowy kwasu glutarowego, ester dimetylowy kwasu adypinowego, ujęte wspólną nazwą estry dwuzasadowe (*dibasic esters*). Ponadto stosuje się estry kwasu octowego: dioctan glikolu etylenowego, dioctan glikolu butylenowego, octan butylu, trioctan glicerolu (*triacetin*) oraz dioctan glicerolu (*diacetin*).

W badaniach wykorzystano: pirolizer (Py) Pyroprobe 500 firmy CDS Analytical Inc., chromatograf gazowy (GC) firmy Thermo Scientific z 30 m kolumną chromatograficzną o średnicy 0,25 mm typu RTX 5M (Restek) sprzężony ze spektrometrem mas (MS) Focus ISQ firmy Thermo Scientific. Identyfikacji produktów gazowych dokonano w oparciu o bibliotekę widm masowych NIST MS Search 2.0 Libera (Chem. SW, Version 2.0, Fairfield, CA, USA).

W tabelach 1a, 1b i 1c podano szczegółowe parametry pracy: pirolizera (Py) (tabela 1a), chromatografu gazowego (GC) (tabela 1b) oraz spektrometru mas (MS) (tabela 1c).

3. Materials and research methods

The resin contains such hazardous substances as [11]: phenol 35–50 wt. %, potassium hydroxide – 10–12.5 wt. % and formaldehyde 0.1–0.2 wt. %, whereas the hardener contains γ -butyrolactone [12,13] and propylene carbonate. What is more, the hardeners used for the resin in the ALPHASET technology contain a range of other esters, owing to which it is possible to control the rate of the resin curing process. These are mainly esters of dibasic carboxylic acids and ethyl alcohol: dimethyl ester of succinic acid, dimethyl ester of glutaric acid, dimethyl ester of adipic acid, whose general name is “dibasic esters”. Also, esters of citric acid are used: ethylene glycol diacetate, butylene glycol diacetate, butyl acetate, glycerol triacetate (triacetin) and glycerol diacetate (diacetin).

In the studies, the following instrumentation was used: the pyrolyzer (Py) Pyroprobe 500 by CDS Analytical Inc., the gas chromatograph (GC) by Thermo Scientific with a 30 m chromatographic column, 0.25 mm in diameter, type RTX 5M (Restek), coupled with the mass spectrometer (MS) Focus ISQ by Thermo Scientific. The gas products were identified based on the mass spectral library NIST MS Search 2.0 Libera (Chem. SW, Version 2.0, Fairfield, CA, USA).

Tables 1a, 1b and 1c show the detailed parameters of the study: the pyrolyzer (Py) (Table 1a), the gas chromatograph (GC) (Table 1b) and the mass spectrometer (MS) (Table 1c).

Tabela 1a. Parametry procesu pirolizy zastosowane podczas eksperymentu

Table 1a. Pyrolysis parameters of the experiment

Parametry/Parameters	
Temperatura pirolizy / Pyrolysis temperature	900°C
Czas pirolizy (szybka) / Pyrolysis time (flash)	< 1 s
Rodzaj stosowanej atmosfery / Type of applied atmosphere	Hel (He 99,99999)
Rodzaj próbki / Type of sample	– próbka ciekła / liquid sample: 1 μ l – próbka stała / solid sample: 1 mg
Rodzaj stosowanej sondy / Type of applied probe	Platynowa sonda spiralna / Platinum spiral probe

Tabela 1b. Parametr pracy GC podczas eksperymentu

Table 1b. GC parameters of the experiment

Parametry GC / GC parameters	
Rodzaj kolumny / Column type	Rxi-5MS (Restek)
Długość kolumny / Column length	30 m
Średnica kolumny / Column diameter	0,25 mm
Przepływ gazu / Gas flow	30 ml/min
Program temperaturowy kolumny / Column temperature program	40°C (5 min), 5°C/min do 200°C, 2°C/min do 250°C, 10°C/min do 300°C / 40°C (5 min), 5°C/min to 200°C, 2°C/min to 250°C, 10°C/min to 300°C
Gaz nośny / Carrier gas	He (99,9999)

Tabela 1c. Parametry pracy układu MS podczas eksperymentu

Table 1c. MS system parameters of the experiment

ISQ SINGLE QUADRUPOLE GC/MS	
Temperatura linii transferowej / Transfer line temperature	250°C
Temperatura źródła jonów / Ion source temperature	250°C
Energia elektronów / Electron energy	EI, 70 eV
Prąd emisji / Emission current	50 µA
Zakres analizowanych mas / Scope of analyzed masses	30–600 amu

Badania prowadzono dla żywicy, utwardzacza oraz utwardzonej żywicy w proporcjach żywica : utwardzacz = 5 : 1. Utwardzoną żywicę po wysuszeniu przetrzymywano w eksykatorze do chwili pomiaru.

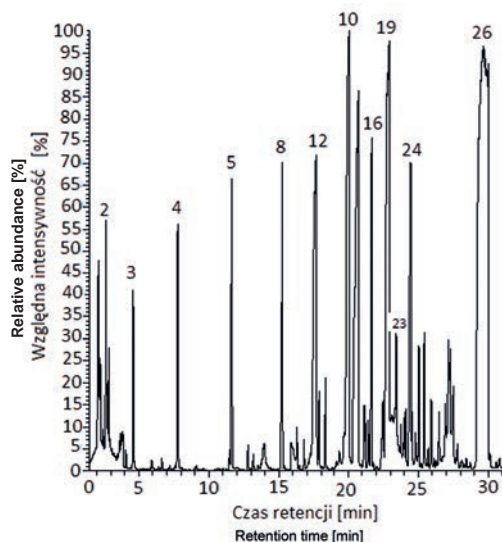
The experiments were performed for the resin, the hardener and the cured resin, in the following proportions: resin : hardener = 5 : 1. After drying, the cured resin was held in an exsiccator until the moment of measurement.

4. Wyniki i ich dyskusja

Temperatura pirolizy 900°C (rys. 2) odpowiada tej, jaką osiąga znaczna część masy w formie zalewanej ciekłym żelazem, gdy ciepło transportowane jest od odlewu w głąb formy, a również jest to temperatura, w której generowanych jest najwięcej LZO podczas pirolizy żywic syntetycznych [14].

4. Results and discussion

The pyrolysis temperature 900°C (Fig. 2) corresponds to that which is reached by a significant part of the mass in the mould filled with liquid iron, when the heat is transported from the cast towards the inside of the mould. It is also the temperature at which the largest amount of VOC is generated during the pyrolysis of synthetic resins [14].



Rys. 2. Przykładowy chromatogram uzyskany dla utwardzonej żywicy

Fig. 2. Exemplary chromatograph obtained for cured resin

W tabeli 2 zebrano wszystkie związki zidentyfikowane w procesie pirolizy, wraz z ich masami cząsteczkowymi oraz udziałem % (wyrażonym polem powierzchni danego piku). Razem w badanych próbkach zidentyfikowano 26 związków o masie cząsteczkowej od 44 (dwutlenek węgla) do 176 (1,2-diacetin – dioctan glicerolu).

Table 2 compiles all the compounds identified in the pyrolysis process, together with their molecular masses and percentages % (expressed by the surface area of the given peak). In the examined samples, a total of 26 compounds were identified, from the molecular mass of 44 (carbon dioxide) to 176 (1,2-diacetin – glycerol diacetate).

Tabela 2. Zbiorcze zestawienie zidentyfikowanych związków
Table 2. Compilation of identified compounds

Nr pików / Peak no.	Czas retencji, min / Retention time, min	Numer CAS / CAS no.	Nazwa związku* / Compound name*	Żywica, powierzchnia, % / Resin, surface area, %	Utwardzacz, powierzchnia, % / Hardener, surface area, %	Utwardzona żywica, powierzchnia, % / Cured resin, surface area, %	M. cząstki / Mol. mass
1	2,09	124-38-9	Tlenek węgla (IV) / Carbon dioxide (IV) / CO ₂	7,50	0,5		44
2	2,66	67-64-1	Aceton / Acetone / C ₃ H ₆ O			2,58	58
3	4,63	71-43-2	Benzen / Benzene / C ₆ H ₆	0,90		1,30	78
4	7,81	108-88-3	Toluen / Toluene / C ₇ H ₈	2,30		2,10	92
5	11,63	95-47-6	o-Ksylene / o-Xylene / C ₈ H ₁₀	0,10		2,50	106
6	11,65	108-38-3	m-Ksylene / m-Xylene / C ₈ H ₁₀	5,60			106
7	13,17	100-42-5	Styren / Styrene / C ₈ H ₈	0,20			104
8	15,24	95-63-6	1,2,4-trimetylobenzen / 1,2,4-trimethylbenzene / C ₉ H ₁₂	6,80		2,90	120
9	16,28	620-14-4	1-etylo-3-metylobenzen / 1-ethyl-3-methylbenzene / C ₉ H ₁₂	0,40			120
10	17,40	108-95-2	Fenol / Phenol / C ₆ H ₆ O	22,00		9,40	94
11	17,78	591-81-1	4-hydroksykwas butanowy / 4-butane hydroxyacid / C ₄ H ₈ O ₃		1,1		104
12	17,83	271-89-6	Benzofuran / Benzofuran / C ₈ H ₆ O			0,50	118
13	19,88	123-25-1	Ester dimetylowy kwasu bursztynowego / Dimethyl ester of succinic acid / C ₈ H ₁₄ O ₄		12,7		174
14	20,07	95-48-7	o-Krezol / o-Cresol / C ₇ H ₈ O	20,00		10,90	104
15	20,49	108-39-4	m-Krezol / m-Cresol / C ₇ H ₈ O	13,00			108
16	20,73	106-44-5	p-Krezol / p-Cresol / C ₇ H ₈ O			11,60	108
17	21,13	17059-52-8	7-metylobenzofuran / 7-methylbenzofuran / C ₉ H ₈ O			0,90	132
18	21,58	576-26-1	2,6-dimetylofenol / 2,6-dimethylphenol / C ₈ H ₁₀ O	5,00			122
19	21,69	95-87-4	2,5-dimetylofenol / 2,5-dimethylphenol / C ₈ H ₁₀ O	12,70		3,30	122
20	22,92	105-67-9	2,4-dimetylofenol / 2,4-dimethylphenol / C ₈ H ₁₀ O			12,50	122
21	22,97	1119-40-0	Ester dimetylowy kwasu glutarowego / Dimethyl ester of glutaric acid / C ₇ H ₁₂ O ₄		25,1		160
22	23,43	123-07-9	4-etylofenol / 4-ethylphenol / C ₈ H ₁₀ O			1,01	122
23	24,35	2416-94-6	2,3,6-trimetylofenol / 2,3,6-trimethylphenol / C ₉ H ₁₂ O	3,40			136
24	24,47	527-60-6	2,4,6-trimetylofenol / 2,4,6-trimethylphenol / C ₉ H ₁₂ O			4,00	136
25	25,98	627-93-0	Ester dimetylowy kwasu adypinowego / Dimethyl ester of adipic acid / C ₈ H ₁₄ O ₄		5,8		174
26	29,78	102-62-5	1,2-diacetin – dioctan glicerolu / 1,2-diacetin – glycerol diacetate / C ₇ H ₁₂ O ₅		57,9	34,90	176

* Podano nazwy związków wg CAS, ale również dodano nazwy zwyczajowe. / The compound names are given according to CAS, together with the customary names.

Żywica. W produktach pirolizy żywicy zidentyfikowano 13 związków. Są to głównie fenol i jego pochodne metylowe (z jedną, dwoma lub trzema grupami metylenowymi). W pierwszej kolejności wydzieliał się CO₂ (udział 7,5%) przy czasie retencji (RT) równym 2,09 min. Najintensywniejsze piki na otrzymanym chromatogramie pochodziły od fenolu (22% udziału) oraz od 2-metylofenolu (20%). Nieco niższą intensywność miały piki pochodzące od 3-metylofenolu (13,0%) i 2,5-dimetylofenolu (12,7%). Obecny był również benzen i jego pochodne metylowe (toluen i ksyleny), ale w ilościach o rząd wielkości mniejszych niż pochodne fenolu.

Katalizator/utwardzacz. Jest to mieszanina estrów: γ -butyrolakton i węglan propylenu (taki skład podaje producent) oraz innych estrów, które są stosowane do utwardzania żywicy w technologii ALPHASET (por. Materiały i metody badawcze), niewymienione w karcie charakterystyki, jako substancje szkodliwe, ponieważ zgodnie z regulacją UE (EC)1272/2008 nie są klasyfikowane jako niebezpieczne dla zdrowia człowieka. Obecność tych estrów jest konieczna dla regulowania żywotnością masy w zależności od potrzeb. W produktach rozkładu utwardzacza stwierdzono obecność praktycznie tylko estrów (piki 13, 21, 25 i 26). Prawie 60% stanowił związek o nazwie 1,2-diacetin – dioctan glicerolu. Drugim co do intensywności był pik odpowiadający związkowi o nazwie ester dimetylowy kwasu glutarowego (25%), a następnie ester dimetylowy kwasu bursztynowego i ester dimetylowy kwasu adypinowego.

Utwardzona żywica. Proces pirolizy utwardzonej żywicy generował 15 związków. Większość związków powstających z utwardzonej żywicy była taka jak te, które wydzielają się z żywicy nieutwardzonej. Ale największy udział miał związek 1,2-diacetin – dioctan glicerolu, który obecny był również w produktach pirolizy utwardzacza. Prawdopodobnie w utwardzaczu był nadmiar tego składnika w stosunku do zapotrzebowania dla reakcji z żywicą. Zidentyfikowany aceton jest produktem rozpadu termicznego węglanu propylenu.

Rozkład termiczny węglanu propylenu (temperatura rozkładu 180–240°C) może przebiegać według dwóch mechanizmów [15–16]:

- I **łańcuch pęka w przypadkowym miejscu (ang. *random chain scission*)**, a produktem rozpadu są CO₂ i aceton (ten mechanizm ma miejsce w niższej temperaturze);
- II **suwaka błyskawicznego (ang. *chain-end unzipping*)** – depolimeryzacja zachodzi od końca łańcucha polimerowego (ten mechanizm ma miejsce w wyższej temperaturze). Produktami rozkładu są CO₂ i tlenek propylenu.

Z tego wynika, że rozkład termiczny węglanu propylenu zawartego w utwardzaczu przebiegał według

Resin. In the resin pyrolysis products, 13 compounds were identified. They were mainly phenol and its methyl derivatives (with one, two or three methylene groups). CO₂ was emitted at first (7.5%), with a retention time (RT) of 2.09 min. The most intensive peaks on the obtained chromatogram came from phenol (22%) and 2-methylphenol (20%). A slightly lower intensity was exhibited by the peaks coming from 3-methylphenol (13.0%) and 2.5-dimethyl phenol (12.7%). Benzene and its methyl derivatives (toluene and xylenes) were also present, yet their amounts were one order of magnitude lower than those of the phenol derivatives.

Catalyst/hardener. It is a mixture of esters: γ -butyrolactone and propylene carbonate (composition given by the producer) as well as other esters used for resin curing in the ALPHASET technology (see also: Materials and research methods), not mentioned in the chart of characteristics as harmful substances, as, according to the EU regulation (EC)1272/2008, they are not classified as hazardous to human health. The presence of these esters is necessary for the regulation of mass durability depending on the needs. In the hardener decomposition products, only the presence of esters was identified (peaks 13, 21, 25 and 26). Almost 60% was constituted by the compound named 1,2-diacetin – glycerol diacetate. The second most intensive peak was that corresponding to the compound named dimethyl ester of glutaric acid (25%), followed by dimethyl ester of succinic acid and dimethyl ester of adipic acid.

Cured resin. The pyrolysis of cured resin generated 15 compounds. A majority of compounds formed from the cured resin was like those generated by the non-cured resin. However, the highest content was exhibited by the compound 1,2-diacetin – glycerol diacetate, which was present also in the products of the hardener pyrolysis. Probably, the hardener contained an excess of this ingredient in respect of the amount required in the reaction with the resin. The identified acetone is the product of thermal decomposition of propylene carbonate.

The thermal decomposition of propylene carbonate (decomposition temperature 180–240°C) can proceed according to two mechanisms [15–16]:

- I **The chain breaks in a random place (random chain scission)**, and the decomposition products are CO₂ and acetone (this mechanism takes place at lower temperatures);
- II **Chain-end unzipping** – depolymerization taking place from the end of the polymer chain (this mechanism takes place at higher temperatures). The decomposition products are CO₂ and propylene oxide.

One can infer from the above that the thermal decomposition of propylene carbonate contained in the hardener ran according to mechanism I (the products

mechanizmu I (produktami były CO₂ i tlenek propylenu), a węglanu propylenu obecnego w utwardzonej żywicy według mechanizmu II (produktem był m.in. aceton).

5. Wnioski

Wyniki pirolizy żywicy, utwardzacza i utwardzonej żywicy stosowanych w technologii ALPHASET uzyskane w temperaturze 900°C wskazują na dużą różnorodność generowanych związków chemicznych. W wyniku pirolizy utwardzonej żywicy powstawał fenol i jego pochodne oraz benzen i jego pochodne, czyli te same produkty co podczas pirolizy żywicy nieutwardzonej. Ponadto powstawały nowe związki: p-krezol, 2,4-dimetylofenol, 2,4,6-trimetylofenol, które co prawda nie wydzielają się w czasie pirolizy żywicy nieutwardzonej, ale są prawdopodobnie wynikiem wtórnych reakcji, jakie zachodzą pomiędzy produktami rozkładu żywicy. Dodatkowo w wyniku pirolizy utwardzonej żywicy uwalniana była duża ilość 1,2-diacetinu – dioctan glicerolu, który prawdopodobnie, jako składnik utwardzacza, nie został zużyty w reakcji utwardzania żywicy. O nadmiarze innego składnika utwardzacza, a mianowicie węglanu propylenu, świadczy obecność acetonu w produktach pirolizy utwardzonej żywicy.

Wynika z tego, że głównym źródłem niebezpiecznych związków uwalnianych podczas wykonywania odlewów w masach w technologii ALPHASET, jest żywica. Spośród zidentyfikowanych 26 związków, 2 z nich, a mianowicie benzen i toluen mają działanie rakotwórcze, natomiast styren jest uznawany za prawdopodobnie rakotwórczy. Źródłem tych związków jest żywica, dlatego aby zredukować szkodliwość tej technologii główne prace powinny dotyczyć żywicy. Pozostałe związki są też niebezpieczne dla człowieka, ale ich działanie jest doraźne (wywołują podrażnienie oczu, układu oddechowego, oparzenia itp.), dlatego przy pracy z tą żywicą należy przestrzegać zasad bezpieczeństwa pracy.

Piroliza tzw. błyskawiczna, jaka zachodzi w pirolizerze, jest symulacją procesu, jaki ma miejsce na granicy metal – masa formierska w momencie zalewania formy, czyli obejmuje tylko niewielką warstwę masy (w zależności od wielkości odlewu, temperatury ciekłego metalu, rodzaju osnowy itp.). Pozostała część masy w skrzynce formierskiej nagrzewa się na zasadzie przewodnictwa ciepła od źródła (odlewu). Jest to proces znacznie wolniejszy niż piroliza błyskawiczna.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach pracy statutowej 11.11.170.318/7 realizowanej na Wydziale Odlewnictwa AGH w 2017 roku.

were CO₂ and propylene oxide), and that of the propylene carbonate present in the cured resin – according to mechanism II (the product was, among others, acetone).

5. Conclusions

The results of the pyrolysis of the resin, the hardener and the cured resin applied in the ALPHASET technology obtained at 900°C point to a high diversity of the generated chemical compounds. The products of the cured resin pyrolysis were phenol and its derivatives as well as benzene and its derivatives, that is the same products as those obtained during the uncured resin pyrolysis. Also, new compounds were generated: p-cresol, 2,4-dimethylphenol, 2,4,6-trimethylphenol, which, while not emitted during the uncured resin pyrolysis, are probably a result of secondary reactions which take place between the products of resin decomposition. Additionally, as a result of the cured resin pyrolysis, a large amount of 1,2-diacetone – glycerol diacetate was released, which, probably, as an ingredient of the hardener, was not used up in the reaction of resin curing. An excess amount of another hardener ingredient, that is propylene carbonate, is proven by the presence of acetone in the products of the cured resin pyrolysis.

One can infer from the above that the main source of hazardous compounds released during the production of casts in masses in the ALPHASET technology is resin. Among the 26 identified compounds, two, that is benzene and toluene, are carcinogenic, while styrene is treated as probably carcinogenic as well. The source of these compounds is resin, which should be the subject of research aimed at reducing the harmfulness of this technology. The remaining compounds are also hazardous to humans, but their operation is immediate (causing eye and respiratory system irritation, burns etc.), and so, the occupational safety principles should be followed during work with this resin. The so-called flash pyrolysis, which takes place in the pyrolizer, is a simulation of the process observed at the metal-moulding sand boundary at the moment of filling the mould, that is, it includes only a small layer of sand (depending on the cast size, liquid metal temperature, matrix type etc.). The remaining sand in the moulding box is heated by way of heat conduction from the source (cast). This process is much slower than flash pyrolysis.

Acknowledgements

The research has been performed within the statutory work 11.11.170.318/7, realized at the Faculty of Foundry Engineering, AGH University of Science and Technology, in 2017.

Literatura/References

1. „Continued co-engineering for environmental best practice”. 2010. *Foundry Trade Journal* 184 (3678) : 244–245.
2. Benz N., K. Froberg. 2003. „Ecofriendly Cold – Hardening Furane Resin with a Content of Free Alcohol under 25%”. *Liteinoe Proizvodstvo* (6) : 15–19.
3. Jin X. 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”. *Foundry* 54 (12) : 1245–1249.
4. Holtzer M., A. Bobrowski, D. Drożyński, J. Makselon, B. Isendorf. 2013. „Investigations of properties of moulding sands with resins applied in the ALPHASET technology”. *Archives of Foundry Engineering* 13 (sp. is. 1) : 31–37.
5. Holtzer M., A. Kmita, A. Roczniak. 2015. „Analysis of the sulphur content in moulding sands with furan resins”. *Transactions of the Foundry Research Institute* 55 (2) : 19–28.
6. Holtzer M., S. Żymankowska-Kumon, A. Bobrowski, R. Dańko, A. Kmita. 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* 14 (sp. is. 1), 37–42.
7. Holtzer M., S. Żymankowska-Kumon, A. Bobrowski, A. Kmita, R. Dańko. 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* 15 (1) : 121–125.
8. *Foundry moulds and cores*. P.H.R.B. Lemon, J.D. Railton, P.R. Ludlam, T.J. Reynolds. United States Patent, Borden (UK) Limited England. 1986. Patent No. Re.32,720.
9. *Assessment of the harmfulness of materials used in foundry heat-treated in order to reduce pollution and improve working conditions*. The project NCBiR No. 07-016-10/2010. (1.10.2010–31.03.2013). Project manager: M. Holtzer (in Polish).
10. *Assessment of thermal destruction of moulding with reclaim and organic components on the quality of castings of iron and the generated gases with particular emphasis on compounds from the group of BTEX and PAHs*. The project NCBiR No. PBS2/A5/30/2013 (01.07.2013–31.12.2015). Project manager: M. Holtzer (in Polish).
11. *Safety data sheet of the resin*.
12. *Safety data sheet of the hardener*.
13. Holtzer M., A. Kmita, A. Roczniak. 2016. „Processes of pyrolysis and their effect on cast quality and working conditions”. *Transactions of the Foundry Research Institute* 56 (3) : 175–192.
14. Kubecki M. 2016. *Determination of selected hazardous air pollutants generated from the process of thermal decomposition in molding furan resins*. PhD thesis. Supervisor: M. Holtzer. Kraków: AGH University of Science and Technology, Faculty of Foundry Engineering (in Polish).
15. Phillips O., J.M. Schwartz, P.A. Kohl. 2016. „Thermal decomposition of poly(propylene carbonate): End-capping additives, and solvent effects”. *Polymer Degradation and Stability* 125 (March 2016) : 129–139.
16. Lu X.L., Q. Zhu, Y.Z. Meng. 2005. „Kinetic analysis of thermal decomposition of poly(propylene carbonate)”. *Polymer Degradation and Stability* 89 (2) : 282–288.