

# Zastosowanie chromatografii gazowej w pirolizie spoiw odlewniczych

S. Żymankowska-Kumon<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie,  
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

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

Otrzymano 20.11.2014; zaakceptowano do druku 12.12.2014

## Streszczenie

Odlewnictwo należy do gałęzi przemysłu o zwiększonym ryzyku zawodowym. Podczas całego procesu produkcji odlewów pracownicy narażeni są na niebezpieczne i szkodliwe czynniki związane między innymi z emisją szkodliwych substancji. Jedną z przyczyn emisji są stosowane w odlewnictwie spoiwa i utwardzacze 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 związki z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny).

Chromatografia gazowa jest jedną z przydatnych technik do analizy wyżej wymienionych związków z grupy BTEX. Przedmiotem analizy były zaadsorbowane podczas pomiarów laboratoryjnych gazy, pochodzące z rozkładu świeżej masy formierskiej na bazie żywicy furanowej. Do badań wykorzystano chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID (ang. Flame Ionization Detector).

**Słowa kluczowe:** ochrona środowiska, spoiwo, BTEX, chromatografia gazowa, piroliza, odlewnictwo

## 1. Wprowadzenie

Problem emisji związków organicznych w przemyśle odlewniczym jest bardzo istotny, ponieważ 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 i uciążliwe czynniki związane między innymi z emisją lotnych związków organicznych, których głównym źródłem są stosowane przy produkcji mas formierskich, żywice organiczne i ich utwardzacze. 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 [1-4].

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 [5, 6].

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), jak również i innych [7, 8].

Do analizy zawartości związków z grupy BTEX stosuje się między innymi metodę chromatografii gazowej (rys. 1). Technika ta umożliwia ustalenie składu mieszanin związków chemicznych (w procentach). Zaletą chromatografii gazowej jest możliwość użycia bardzo niewielkiej ilości próbki analizowanej substancji (od 0,01 µl) [7].



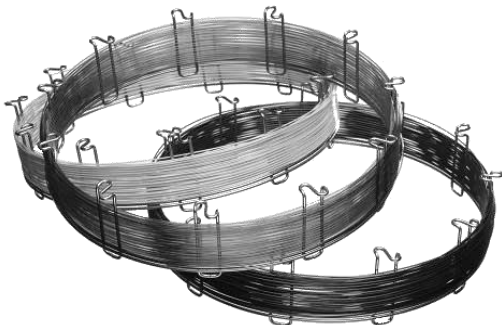
Rys. 1. Chromatograf gazowy GC Trace Ultra firmy Thermo Scientific [7]

## 2. Założenia badawcze i metodyka badań

Celem badań było określenie emisji związków z grupy BTEX ze świeżej masy formierskiej z dodatkiem żywicy furanowej w temperaturze 500 i 1350 °C, pochodzącej z krajowej odlewni żeliwa. Badaniom poddano następujące masy:

- M1 – osnowa: 15 % piasek kwarcowy świeży, 85 % regenerat, spoiwo: 1 % żywicy, 0,5 % utwardzacz w stosunku do ilości masy ( $U/\dot{Z}^1 = 0,50$ );
- M2 – osnowa: 15 % piasek kwarcowy świeży, 85 % regenerat, spoiwo: 0,9 % żywicy, 0,45 % utwardzacz w stosunku do ilości masy ( $U/\dot{Z} = 0,45$ );
- M3 – osnowa: 100 % piasek kwarcowy świeży, spoiwo: 1 % żywicy i 0,4 % utwardzacza w stosunku do ilości masy ( $U/\dot{Z} = 0,40$ ).

Identyfikację związków prowadzono za pomocą chromatografu gazowego GC TRACE Ultra, wyposażonego w kolumnę chromatograficzną RTX 5MS (ResteK) o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm (rys. 2). W wyniku przeprowadzonych badań laboratoryjnych przyjęto, że dla pełnej adsorpcji związków z grupy BTEX powstających z rozkładu badanej ilości żywicy, należy stosować złożo adsorbentu (węgla aktywnego) o masie 350 mg.



Rys. 2. Kolumny stosowane w chromatografii

<sup>1</sup>  $U/\dot{Z}$  – stosunek utwardzacza do żywicy.

Ekstrakcję związków z grupy BTEX prowadzono przy pomocy rozpuszczalnika – eteru dietylowego.

Objętość eteru dietylowego, wystarczająca do całkowitej ekstrakcji BTEX-ów zaadsorbowanych na kolumnie z węglem aktywnym (rys. 3) wynosi 40 ml eteru dietylowego (w czterech cyklach po 10 ml). Proces przebiega wieloetapowo, sumaryczny czas ekstrakcji wynosi około jednej godziny.



Rys. 3. Schemat desorpcji złoża węgla aktywnego z zaadsorbowanymi gazami metodą przesączania

## 3. Wyniki badań

Poniżej przedstawiono wyniki badań emisji związków z grupy BTEX w temperaturze 500 i 1350 °C, dla badanych próbek masy formierskiej (tabela 1 i 2).

Tabela 1. Emisja związków z grupy BTEX z masy formierskiej (500 °C)

Nazwa	Emisja gazów [mg/kg masy]			
	B	T	E	X
M1	0,00*	18,78	0,053	0,00*
M2	0,00*	17,65	0,074	0,00*
M3	0,00*	9,65	0,028	0,00*

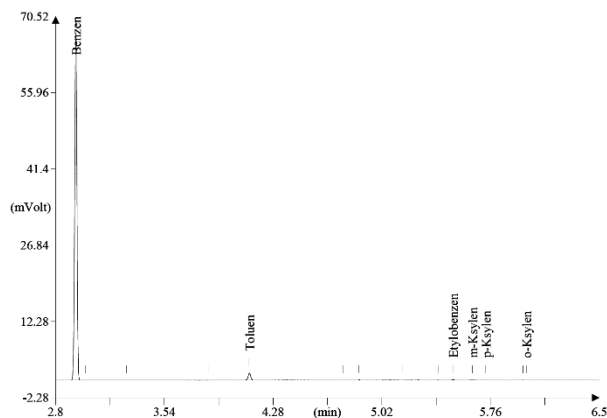
\* poniżej progu czułości aparatury

Tabela 2. Emisja związków z grupy BTEX z masy formierskiej (1350 °C)

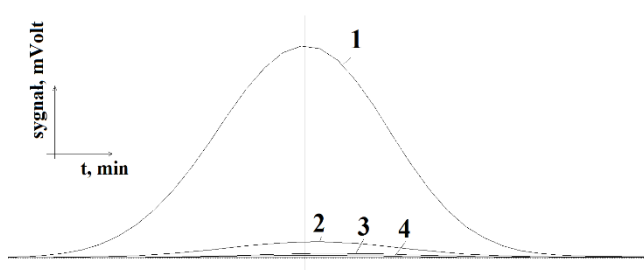
Nazwa	Emisja gazów [mg/kg masy]			
	B	T	E	X
M1	296,01	2,83	0,552	0,014
M2	333,14	2,51	0,621	0,022
M3	170,81	1,45	0,318	0,010

Na rysunku 4 przedstawiono przykładowy chromatogram. Identyfikacja związków z grupy BTEX polega na przypisaniu uzyskanych, przy danym czasie retencji, sygnałów i porównaniu ich z przygotowanym wcześniej wzorcem.

Rysunek 5 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.



Rys. 4. Przykładowy chromatogram uzyskany dla masy formierskiej M1



Rys. 5. Zmiana wielkości sygnału benzenu w zależności od cyklu wymywania, 1 – pierwszy cykl, 2 – drugi cykl, 3 – trzeci cykl, 4 – czwarty cykl

## 4. Analiza wyników i wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań można wysunąć następujące wnioski odnośnie termicznej destrukcji mas z żywicą furanową:

- analiza chromatograficzna jest przydatną techniką do oznaczania związków z grupy BTEX i może być stosowana do oceny ekologiczności spoiw odlewniczych;
- cykliczna ekstrakcja próbek (poprzez wielokrotne jej wymywanie) jest bardziej precyzyjna i daje dokładniejsze wyniki analizy;
- w aspekcie emisji związków z grupy BTEX bardziej przyjazna dla środowiska jest masa M3 bez udziału regeneratu w osnowie, aby zwiększyć ekologiczność pozostałych mas M1

i M2 należałoby zastanowić się nad poprawą jakości zastosowanego regeneratu jako osnowy;

- w temperaturze 500 °C wydzielalność związków z grupy BTEX jest znikoma i nie powinna wpływać na zdrowie i życie ludzkie oraz środowisko naturalne;
- masa na osnowie z dodatkiem regeneratu wykazuje większą emisję benzenu (1350 °C) niż masa na osnowie czystego piasku kwarcowego;
- w przypadku masy na osnowie z dodatkiem regeneratu mniejsza ilość benzenu powstała w masie M1, natomiast ilość tworzącego się toluenu w obydwu masach jest porównywalna;
- na wielkość emisji BTEX ma wpływ stopień utwardzenia masy, a konkretnie stosunek U/Ż w masie.

Określenie wielkości emisji benzenu jest dość istotne z punktu widzenia ekologii i zdrowia ludzkiego, gdyż związek ten jest rakotwórczy i wpływa negatywnie na żywe organizmy.

## Podziękowania

Praca zrealizowana w ramach Grantu Dziekańskiego 2014 nr 15.11.170.510.

## Literatura

- [1] Bobrowski, A., Holtzer, M., Dańko, R., Żymankowska-Kumon, S. (2013). Analysis of gases emitted during a thermal decomposition of the selected phenolic binders. *Metallurgia International*, vol. 18, spec. iss. 7, pp. 259-261
- [2] 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
- [3] 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
- [4] Holtzer, M., Drożyński, D., Bobrowski, A., Mazur, M., Isendorf, B. (2010). Ocena wpływu regeneratu na właściwości mas z żywicą furanową. *Archives of Foundry Engineering* 10(2), s. 61-64
- [5] 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. DOI: 10.1002/978111-8663448.ch77
- [6] 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, pp. 85-90

- [7] Szymański, Ł., Żymankowska-Kumon, S. (2013). Chromatographic analysis in foundry processes. Archives of Foundry Engineering, vol. 13, spec. iss. 3, pp. 167-170
- [8] Żymankowska-Kumon, S., Miś, K. (2014). Research of influence of the reclamation process for moulding sand with

furan resin on the properties of the post-reclamation dust. Archives of Foundry Engineering, vol. 14, spec. iss. 2, pp. 101-104

## **The Use of Gas Chromatography in Pyrolysis of Foundry Binders**

### **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 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 BTEX group.

Gas chromatography is one of the useful techniques for the analysis of compounds from the group BTEX. The aim of this study was the determination the temperature influence on formation substances from the BTEX group, during thermal decomposition of the fresh moulding sand with furan resin. The analysis was carried out by the gas chromatography method with the application of the GC Trace Ultra with flame-ionising detector (FID).