

Identyfikacja związków termicznego rozkładu żywicy furanowej z zastosowaniem chromatografii gazowej w połączeniu ze spektrometrią masową (GC/MS)

S. Żymankowska-Kumon^{a*}

^a 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 20.11.2015; zaakceptowano do druku 29.12.2015

Streszczenie

W celu wykonywania form i rdzeni dla odlewów ciężkich i lekkich stosowane są głównie żywice syntetyczne. Proces wiązania sypkiej masy samoutwardzalnej (SMS) z żywicą furfurylową (furanową) jest najczęściej stosowanym sposobem produkowania różnorodnych form i rdzeni dla praktycznie wszystkich stopów odlewniczych. Wszystkie nowoczesne żywice furanowe pozwalają na używanie dużej ilości regeneratu (praktycznie do 100%). Jako utwardzacze stosuje się kwasy organiczne i mieszaniny kwasów organicznych i nieorganicznych.

Celem przeprowadzonych badań była identyfikacja związków pochodzących z rozkładu termicznego popularnej żywicy furanowej stosowanej w wielu krajowych odlewniach. Dodatkowo badaniom poddano katalizator, służący do utwardzenia żywicy. Do analizy zastosowano metodę chromatografii gazowej w połączeniu ze spektrometrią masową (GC/MS). Rozkład badanych próbek przeprowadzono w pirolizerze, w temperaturze 1300 °C, podłączonym do układu pomiarowego. Uzyskane wyniki pozwoliły na ocenę szkodliwości danej żywicy w stosunku do środowiska i otoczenia.

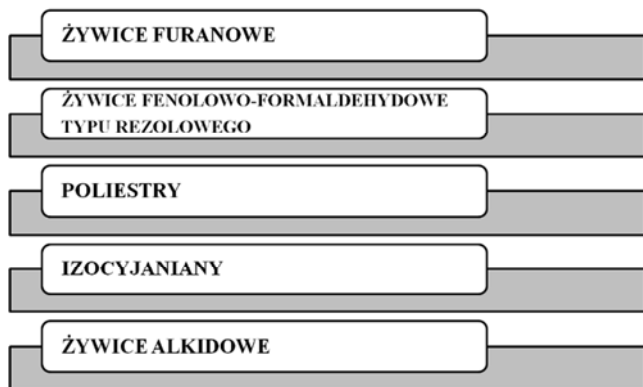
Słowa kluczowe: Ochrona Środowiska, Żywica, Chromatografia gazowa, Spektrometria masowa, Piroliza.

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 [1-3]. Spoiwa oparte na żywicach syntetycznych z jednej strony zapewniają uzyskanie przez masę odpowiednich

właściwości technologicznych i otrzymanie dobrych odlewów, ale z drugiej negatywnie oddziałują na środowisko. Obecnie można rozróżnić pięć zasadniczych systemów wiązania sypkiej masy samoutwardzalnej (rys. 1). Wszystkie te metody są i będą stale rozwijane i doskonalone z uwzględnieniem ochrony środowiska. Najwyższe dopuszczalne niebezpieczne stężenia (NDS) przy mieszaniu i wykonywaniu form nie są z reguły przekraczane, a często są dużo poniżej dolnej granicy [4-6]. Sypkie masy

samoutwardzalne z żywicami furanowymi mają największe zastosowanie spośród SMS z żywicami syntetycznymi. Mogą być one używane do sporządzania form jak i rdzeni – o różnej wielkości i kształcie, a także do odlewów ze wszystkich stopów odlewniczych. Jeżeli chodzi o odlewy stalowe mamy do dyspozycji specjalnie modyfikowane żywice furanowe nie zawierające azotu. Drastycznie zredukowana zawartość wody pozwala na produkowanie w masach furanowych wysokojakościowych odlewów ze stopów aluminium [3, 6-9].



Rys. 1. Systemy wiązania syplkiej masy samoutwardzalnej [6]

2. Założenia badawcze i metodyka badań

Przedmiotem badań była żywica mocznikowo-furanowa, stosowana głównie w technologii wytwarzania form i rdzeni dla wysokojakościowych odlewów z żeliwa szarego i sferoidalnego. Według danych producenta [6] posiada ona około 75% alkoholu furfurylowego; 0,03-0,06% wolnego formaldehydu oraz 3-5% azotu. Dodatkowo zanalizowano również katalizator, służący do utwardzenia badanej żywicy. Ogólna charakterystyka żywicy została przedstawiona w tabeli 1 [5, 6].

Tabela 1. Ogólna charakterystyka badanej żywicy

Wygląd	Ciecz
Kolor	Ciemnobrązowy
Zapach	Charakterystyczny
pH	6,5-7,5
Temperatura wrzenia/zakres	78°C (rozpuszczalnik)
Temperatura zapłonu	77°C
Palność (ciało stałe, gaz)	390°C (alkohol furfurylowy)
Dolna granica wybuchowości	1,8% obj. (alkohol furfurylowy)
Prężność par w 20°C	0,53 mbar (alkohol furfurylowy)
Gęstość	1,155 – 1,165 g/cm ³ w 20°C
Rozpuszczalność w innych rozpuszczalnikach	W przeważającej części rozpuszczalny w wodzie
Lepkość dynamiczna	15-25 mPa·s

Do badań wykorzystano chromatograf gazowy, wyposażony w testową kolumnę chromatograficzną RTX 5MS (ResteK) o długości 15 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm (złóże niepolarne), sprzężony ze spektrometrem masowym (firmy Thermo Scientific) i pirolizerem Pyroprobe 5000 (firmy CDS Analytical Inc.). Stanowisko badawcze pokazano na rysunku 2.



Rys. 2. Chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem masowym i pirolizerem – Py-GC/MS (fot. S. Żymankowska-Kumon)

Parametry procesu przedstawiono poniżej [1, 3]:

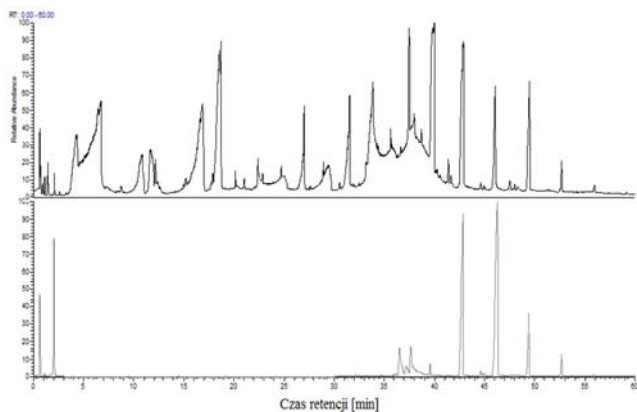
- pirolizer: rozkład w zakresie temperatury od otoczenia do 1300 °C, sonda wstążkowa platynowa, szybkość procesu nagrzewania 10 °C/s, czas analizy próbki < 1 s, wielkość próbki: 1 µl – ciecz, proces przeprowadzany w atmosferze helu;
- GC (rozdziel chromatuograficzny): 40 °C przez 5 min, po czym wzrost temperatury od 40 do 200 °C z prędkością 5 °C/min oraz wytrzymanie w tej temperaturze przez 5 min; kolejny wzrost od 200 do 250 °C z prędkością 2 °C/min i wytrzymanie przez 20 minut; ostatni wzrost od 250 do 300 °C z prędkością 10 °C/min i wytrzymanie w tej temperaturze przez 10 minut; prędkość przepływu helu w kolumnie 1 ml/min, rozdział przepływu 30 ml/min;
- MS (detekcja): temperatura linii transferowej GC-MS 250 °C, temperatura źródła jonów 250 °C, energia elektronów 70 eV, pełen zakres m/z (stosunek masy do ładunku).

3. Wyniki badań

Wyniki badań przedstawiono głównie w postaci widm chromatograficznych, ze szczególnym uwzględnieniem występowania alkoholu furfurylowego oraz formaldehydu (rys. 3). Produkty pirolizy zostały zestawione w tabelach 2, 3.

Badana żywica jest produktem polikondensacji i polime-ryzacji pochodnych furanu: alkoholu furfurylowego z formaldehydem i mocznikiem. Na podstawie analizy jakościowej chromatogramu (rys. 3) wśród produktów pirolizy rozdzielanych na kolumnie zidentyfikowano z dużym prawdopodobieństwem (tab. 2) alkohol furfurylowy. Odpowiada mu na chromatogramie szerokie pole pików, przy czasie retencji w zakresie od 4,29 do

6,80 minut. Spośród szeregu innych pików widocznych na chromatogramie stwierdzono obecność: benzenu i toluenu, formaldehydu (słaby sygnał ze względu na jego małą ilość w wyjściowym materiale), związki związane z rozkładem furanu i mocznika. Dodatkowo stwierdzono obecność heneikozanu, ikozanu i 2-etylopirydyny, stosowanych jako wypełniacze kolumn chromatograficznych.



Rys. 3. Przykładowy chromatogram dla badanej żywicy (linia czarna) i katalizatora (linia szara)

Tabela 2. Zestawienie najważniejszych zidentyfikowanych produktów pirolizy dla badanej żywicy wraz z czasami retencji (RT) oraz prawdopodobieństwem występowania (P)

Nazwa związku	Numer CAS	RT [min]	P [%]
Etanol	64-17-5	0,69	96,7
Formaldehyd	50-00-0	0,73	19,3
Akrylonitryl	107-13-1	0,76	96,8
Cyklopentadien	542-92-7	0,77	48,29
Azotowodór	7782-79-8	1,03	41,7
Benzen	71-43-2	1,14	72,04
Furan 2,5-dimethyl	625-86-5	1,44	93,3
Toluen	108-88-3	2,03	44,1
2-vinyl furan	1487-18-9	2,08	28,4
Alkohol furfurylowy	98-00-0	4,29-6,80	83-94
Formaldehyd	50-00-0	7,06	19,3
5-Metylfurfural	620-02-0	8,74	74,6
2-etylopirydyna	100-71-0	14,77	71
2,2'-Difurfuryl eter	4437-23-3	18,73	94,41
Furan 2,5-dimethyl	625-86-5	21,05	29,4
5-Furfurylfuran-2-metanol	29953-17-1	22,41	80,5
2,5-Difurfurylfuran	29953-18-2	27,03	93,71
Kwas palmitynowy naturalny	1957-10-03	33,88	71,9
Heneikozan	629-94-7	od 35,65	28,7

Katalizator to mieszanina kwasów: p-toluenosulfonowego i 4-metylobenzenosulfonowego, co potwierdza analiza chromatograficzna (tab. 3, rys.3), gdzie wśród rozkładu pirolitycznego zidentyfikowano z dużym prawdopodobieństwem związki takie

jak: benzen, toluen, dwutlenek siarki oraz produkty syntezy kwasu p-toluenosulfonowego (di-p-tolyl i bis(o-tolyl) sulfonowy).

Tabela 3. Zestawienie najważniejszych zidentyfikowanych produktów pirolizy dla badanego katalizatora wraz z czasami retencji (RT) oraz prawdopodobieństwem występowania (P)

Nazwa związku	Numer CAS	RT [min]	P [%]
Dwutlenek siarki	7446-09-5	0,63	84,68
Benzen	71-43-2	1,14	58,10
Toluen	108-88-3	2,04	39,10
Bis(o-tolyl) sulfonu	5097-12-1	36,48-36,56	84,72
Di-p-tolyl sulfonu	599-66-6	37,62-37,72	89,38
Ikozan	112-95-8	42,70-42,87	14,00

4. Podsumowanie

Zastosowanie chromatografii gazowej sprzężonej ze spektroskopią masową z wykorzystaniem pirolizera pozwoliło na identyfikację wielu niebezpiecznych związków w czasie rozkładu pirolitycznego badanych materiałów. Głównie była to analiza jakościowa. Metoda nadaje się do oceny materiałów stosowanych w odlewnictwie. Większość generowanych substancji nie jest obojętna dla otoczenia (zwłaszcza dla organizmu człowieka), wiele z nich jest niebezpiecznych (benzen, toluen, formaldehyd, furan). U osób narażonych na działanie tych związków może wzrosnąć ryzyko wystąpienia chorób nowotworowych m.in. raka płuc.

Pomimo, iż proces pirolizy związków w pirolizerze ma charakter laboratoryjny (mamy tutaj do czynienia z szybko pirolizą, o czasie mniejszym niż 1 sekunda dla wielkości próbki 1 µl) to jednak ma on odzwierciedlenie w warunkach przemysłowych, gdzie ekspozycja na produkty pirolizy jest o wiele większa.

Podziękowania

Praca zrealizowana w ramach Grantu Dziekańskiego 2015 nr 15.11.170.510.

Literatura

- [1] Żymankowska-Kumon, S., Kmita, A., Holtzer, M., Sawoszczuk, T. Wykorzystanie techniki GC/MS do analizy produktów termicznej destrukcji spoiwa na bazie żywicy furfurylowej permaset. Monografia, praca zbiorowa pod red. Łukasza Miki. Politechnika Krakowska; ISSN 0860-097X, 79-92.
- [2] 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, pp. 607-610.
- [3] Żymankowska-Kumon, S. Zmiany zawartości benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów w zależności od temperatury dla spoiwa odlewniczego na bazie żywicy furanowej

- o różnej zawartości alkoholu furfurylowego. Monografia, praca zbiorowa pod red. Łukasza Miki. Politechnika Krakowska; ISSN 0860-097X, 65-78.
- [4] Dungan, R. S.; Reeves, J. B. (2005). Pyrolysis of foundry sand resins: a determination of organic products by mass spectro-metry. *J. Environ. Sci. Health*, 40, pp. 1557-1567.
- [5] 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.
- [6] Informacje ze strony <http://www.huettenes-albertus.pl>, 2015.
- [7] 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* 13/2, pp. 85-90.
- [8] Lytle, C.A., Bertsch, W., McKinley, M.D. (1998). Determination of thermal decomposition products from a phenolic urethane resin by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *J. High Resolution Chromatogr.* 21, pp. 128-132.
- [9] Żymankowska-Kumon, S. (2014). Zastosowanie chromatografii gazowej w pirolizie spoiw odlewniczych. *Archives of Foundry Engineering* 14/4, pp. 149-152.

Identification of Compounds from Thermal Decomposition of Furan Resin by Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry (GC/MS)

Abstract

Synthetic resins are mainly used to produce moulds and cores for heavy and individual castings. These resins are recommended for the production of steel castings and are used in foundries. All modern furan resins allow the use of large quantities of reclaim (virtually 100%). As hardeners are used organic acids and mixtures of organic and inorganic acids.

The aim of the study was to identify compounds from thermal decomposition of popular furan resin used in many foundries. In addition, the tests was a catalyst (hardener) used to cure the resin. Substances were identified by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS) method, in the examined samples. The resin and hardener subjected to the high temperature (1300°C) in the pyrolyser. The results allowed the evaluation of harmfulness of resin with respect to the environment.