

Nowe żywice furfurylowe bardziej przyjazne dla środowiska

M. Holtzer¹, A. Kmita², A. Rocznik³

¹⁻³AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie
Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

¹holtzer@agh.edu.pl (adres do korespondencji)

Otrzymano 20.11.2014; zaakceptowano do druku 12.12.2014

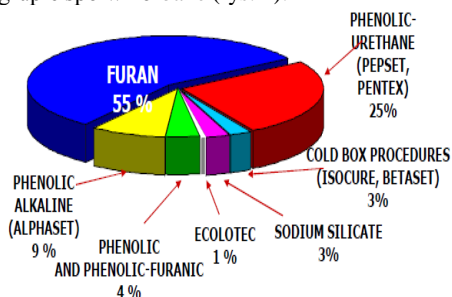
Streszczenie

Coraz ostrzejsze przepisy w zakresie ochrony środowiska wymuszają na producentach materiałów dla przemysłu odlewniczego opracowywanie nowych produktów, bardziej przyjaznych dla środowiska. Jednym z takich produktów są żywice furfurylowe, które obecnie mają największy udział w grupie mas no-bake. Wprowadzone w ostatnich latach w UE 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, szczególnie na stanowiskach pracy spowodowały pojawienie się na rynku nowej generacji żywic furfurylowych oraz katalizatorów (o zmniejszonej zawartości siarki lub beziarkowych). W artykule dokonano analizy wpływu tych nowych produktów stosowanych w technologii mas z żywicami furfurylowymi na środowisko i warunki pracy.

Słowa kluczowe: innowacyjne materiały, technologie odlewnicze, żywice furfurylowe, ochrona środowiska

1. Charakterystyka mas z żywicami furfurylowymi

Spoiva oparte na żywicach furfurylowych zostały zastosowane do mas formierskich w roku 1958. Obecnie stanowią największy udział w grupie spoiw no-bake (rys. 1).



Rys. 1. Udział poszczególnych rodzajów spoiw w technologii mas formierskich

Tak szerokie zastosowanie mas z żywicami furfurylowymi jest wynikiem wielu zalet tego spoiwa [1]:

- wyższa wytrzymałość na rozciąganie, przy tym samym dodatku żywicy co w przypadku innych technologii;
- dobra dokładność wymiarowa odlewów;
- przewidywalny skurcz spowodowany polimeryzacją żywicy;
- wysoka wytrzymałość na gorąco, a równocześnie doskonała wybijalność;
- mniejsza uciążliwość zapachowa podczas odlewania, niż w przypadku stosowania innych spoiw z rozpuszczalnikami organicznymi;
- szeroka możliwość regulacji szybkości utwardzania.
- mała lepkość żywicy minimalizuje problemy związane ze stosowaniem spoiwa w niskiej temperaturze.

Równocześnie technologia ta wykazuje pewne wady, do których należą:

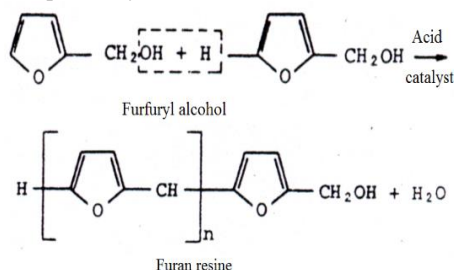
- stosowanie kwaśnych katalizatorów o właściwościach korozyjnych;

- stosunkowo wysoki koszt żywicy (tańsze żywice mają gorsze właściwości);
- bardzo duża czułość czasu przydatności masy do formowania od temperatury;
- problemy ze składowaniem zużytych mas oraz pyłów poregeneracyjnych;
- emisja SO₂ oraz związków organicznych aromatycznych, głównie benzenu oraz alkoholu furfurylowego, co wpływa niekorzystnie na warunki pracy w odlewni.

Spoivo stosowane w technologii mas furanowych typu no-bake jest dwu składnikowe [2]:

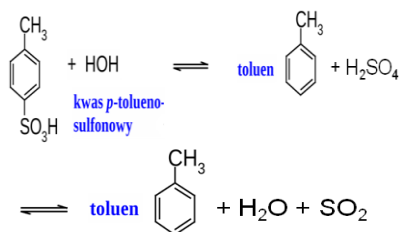
- 1) żywica furfurylowa, którą otrzymuje się w wyniku polikondensacji alkoholu furfurylowego z fenolem, mocznikiem lub formaldehydem oraz
- 2) kwaśny katalizator (utwardzacz).

W wyniku silnie egzotermicznej reakcji następuje polimeryzacja i utwardzenie spoiwa. Ubocznym produktem reakcji polikondensacji jest woda, która wpływa hamująco na przebieg procesu utwardzania spoiwa (rys. 2).



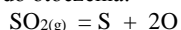
Rys. 2. Mechanizm utwardzania żywicy furfurylowej

Tradycyjnie utwardzaczem stosowanym w tej technologii jest kwas toluenosulfonowy, który w wyniku oddziaływania temperatury ciekłego metalu rozkłada się według reakcji (rys. 3):



Rys. 3. Rozkład kwasu p-toluenosulfonowego pod wpływem temperatury

Powstały SO₂ częściowo adsorbuje się na powierzchni ciekłego metalu, a następnie rozkłada się dając siarkę atomową, natomiast część SO₂ wydziela się do otoczenia:



Atomy siarki dyfundują w ciekłym metalu, powodując wzrost zawartości siarki w warstwie wierzchniej odlewów.

Im większa jest zawartość wolnego alkoholu furfurylowego (free - monomeru) w żywicy, tym lepsze są właściwości spoiwa (alkohol przyspiesza proces utwardzania żywicy, zwiększa zdolność wiązania, można mniej wprowadzać spoiwa do masy,

a tym samym zmniejsza się szkodliwość masy dla otoczenia). W obecnie stosowanych żywicach zawartość wolnego alkoholu furfurylowego dochodzi do 95%.

Ponieważ alkohol furfurylowy został zakwalifikowany przez Unię Europejską jako związek o działaniu prawdopodobnie rakotwórczym w zakresie jego wpływu na organizmy żywe dlatego dyrektywa UE [3] wymaga, aby zawartość wolnego alkoholu furfurylowego w żywicy była mniejsza niż 25%. Żywice zawierające powyżej 25% alkoholu furfurylowego muszą być oznaczone jako „toksyczne”, co ma poważne konsekwencje przy ich transporcie i postępowaniu się w odlewni.

2. Ograniczenie negatywnego wpływu żywic furfurylowych na środowisko

Biorąc pod uwagę, że masy z żywicami furfurylowymi będą stosowane jeszcze przez dłuższy czas, to dążąc do ograniczenia niekorzystnego ich wpływu na środowisko należy zwrócić uwagę na emisję podczas formowania, zalewania i chłodzenia form oraz wybijania odlewów takich związków jak:

- > alkohol furfurylowy;
- > związki z grupy BTEX, w tym rakotwórczy benzen;
- > dwutlenek siarki;
- > formaldehyd.

2.1. Ograniczenie emisji alkoholu furfurylowego

W związku z nową Dyrektywą odlewnie stają przed wyborem: albo kontynuować prace ze standardowymi żywicami o zawartości alkoholu furfurylowego > 25% (narażając pracowników oraz szkodząc środowisku), lub wprowadzić nowe żywice, bardziej ekologiczne i spełniające wymagania UE. Przy czym należy zaznaczyć, że zgodnie z polityką UE prawdopodobnie w najbliższych latach wprowadzony zostanie zakaz stosowania żywic o zawartości alkoholu furfurylowego > 25%.

Dlatego konieczne stało się opracowanie przez producentów żywic furfurylowych zawierających < 25% wolnego alkoholu furfurylowego, a posiadających właściwości technologiczne odpowiadające dotychczas stosowanym żywicom (zawartość alkoholu furfurylowego > 25%).

Firma EUROTEK opracowała technologię Envirocol [4], firma ASK Chemicals opracowała serię spoiw pod nazwą MAGNASET [5], firma Huttenes-Albertus wyprodukowała żywice Kaltharz 8616 oraz Kaltharz 8700 [6]. Wszystkie stosowane w tych technologiach żywice mają zawartość alkoholu furfurylowego < 25%, co znacznie ogranicza emisję tego związku na stanowiskach pracy przy sporządzaniu masy i wykonywaniu form (w przypadku technologii MAGNASET jest to zmniejszenie emisji o 80%).

W tabeli 1 zamieszczono charakterystykę nowych żywic Kaltharz 8616 i Kaltharz 8700 (o zawartości alkoholu furfurylowego < 25%) opracowanych przez Firmę Huttenes-Albertus oraz stosowanej aktualnie żywicy Kaltharz U404 (o wysokiej zawartości alkoholu furfurylowego).

Ze zmniejszeniem ilości wolnego alkoholu furfurylowego nieznacznie wzrosła zawartość wody, gęstość żywic nie uległa

zmianie, co prawda wzrosła lepkość nowych żywic, ale jest ona nadal mniejsza niż 100 MPa•s. Nie zmieniła się zawartość alkoholu etylowego, jak również odporność na ujemne temperatury [8]. Podczas przechowywania żywice o małej zawartości wolnego alkoholu furfurylowego, tylko w niewielkim stopniu zmieniają swoją lepkość. Stosunkowo duża zawartość specjalnych wstępnie spolimeryzowanych składników, sprzyja stosunkowo małemu wzrostowi lepkości, przy równoczesnej stabilności warunków przechowywania, bez konieczności stosowania szkodliwych dla środowiska rozpuszczalników.

Tabela 1. Charakterystyka żywic serii Kaltharz (prod. Hüttenes – Albertus) [6, 7]

Parametr	Kaltharz		
	U 404	8616	8700
Zawartość wolnego alkoholu furfurylowego, %	71,0 – 72,0	23,5 – 24,75	23,5 – 24,6
Całkowita zawartość alkoholu furfurylowego, %	64 – 76	66,0 – 68,0	70,0 72,0
Zawartość wolnego formaldehydu, %	0,03 -0,06	0,15 – 0,20	0,30 max.
Zawartość wody, %	9,0 – 10,0	10,0 – 12,5	9,0 – 12,5
Zawartość etanolu, %	2,5 – 3,0	2,5 – 3,0	2,5 – 3,1
Zawartość azotu, %	3,0 – 4,0	2,5 – 3,2	0,8 max.
Gęstość w 20°C, g/l	1155 – 1165	1180 – 1190	1175 – 1190
Lepkość przy 20°C, MPa s	15 - 25	40 - 70	40 - 100

Pomiary przeprowadzone na stanowiskach pracy wykonane dla żywicy Kaltharz U404 i Kaltharz 8616 wykazały, że przy stosowaniu żywicy U404 zawierającej 80% alkoholu furfurylowego średnie stężenie tego związku wynosiło 33,00 mg/m³, a przy stosowaniu żywicy Kaltharz 8616 z zawartością alkoholu furfurylowego < 25% stężenie alkoholu furfurylowego wynosiło 10,77 mg/m³. W Polsce NDS na stanowisku pracy dla alkoholu furfurylowego wynosi 30 mg/m³.

2.2. Ograniczenie emisji SO₂

Aby ograniczyć emisję dwutlenku siarki podczas zalewania formy ciekłym metalem, opracowano nowe rodzaje katalizatorów, gdzie częściowo tradycyjny kwas paratoluenosulfonowy zastąpiono: mieszaniną innych kwasów sulfonowych (np. ksylenosulfonowym, benzenosulfonowym), kwasami organicznymi beziarkowymi (np. kwasem mlekowym), lub kwasami nieorganicznymi (np. kwasem fosforowym) - zawartość siarki w tych katalizatorach od 20 do 50% stanowi tyle co w tradycyjnym katalizatorze opartym tylko na kwasach sulfonowych [9]. Stosowane katalizatory do mas z żywicami furfurylowymi można ułożyć, według rosnącej reaktywności, w następującej kolejności: 75% kwas fosforowy, 85% kwas fosforowy, kwas toluenosulfonowy, kwas ksylenosulfonowy, kwas benzenosulfonowy [15]. Wszystkie kwaśne katalizatory zawierają pewną ilość wody, a pochodne kwasów sulfonowych również zmieniają ilość alkoholu etylowego [10, 11].

Wprowadzenie nowych katalizatorów przyczynia się również do zmniejszenia emisji związków pochodnych węglowodorów

aromatycznych. Szczególnie ważne, przy wykonywaniu odlewów żeliwnych z grafitem kulkowym lub wermikularnym, jest wprowadzenie utwardzacza całkowicie wolnego od siarki (np. kwasu fosforowego) [12]. Kwasem fosforowym mogą być utwardzane żywice mocznikowo-formaldehidowo-furfurylowe. Badania przeprowadzone w odlewniach angielskich w zakresie emisji SO₂ na stanowiskach pracy wykazały znaczne różnice w zależności od stosowanego katalizatora [13]:

- „szybki” oparty na kwasie benzenosulfonowym (70-90%) z dodatkiem kwasu siarkowego (1%), który zastąpiono;
- „wolnym” (bardziej reaktywnym) zawierający kwas p-toluenosulfonowy (50-70%) i kwas mlekowy (2-10%).

Formy wykonane z masy z żywica furfurylową zalewano żelazem oraz stopem aluminium.

W przypadku stosowania jako katalizator kwasu benzenosulfonowego nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnego poziomu fenolu i formaldehydu na stanowiskach w odlewni, natomiast stężenie SO₂, powstałego w wyniku pirolizy, było znacznie przekroczone. Stężenie SO₂ na stanowiskach zalewania form wynosiło 6-16 ppm (15,6–41,6 mg/m³). Po wprowadzeniu katalizatora bardziej reaktywnego opartego na kwasie p-toluenosulfonowym stężenie SO₂ zostało zredukowane o 350%. NDS dla SO₂ w W. Brytanii jest 1 ppm (2,6 mg/m³), a w Polsce NDS wynosi 1,3 mg/m³.

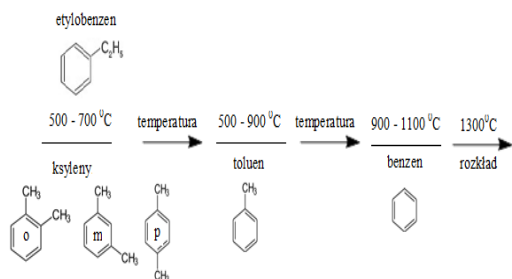
2.3. Ograniczenie emisji związków z grupy BTEX, w tym benzenu

Związki z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen oraz ksyleny) powstają w procesie pirolizy podczas zalewania ciekłym metalem form wykonanych z mas z żywicami furfurylowymi utwardzanych katalizatorami zawierającymi kwasy sulfonowe. Szczególnie niebezpieczny jest benzen, związek o silnych właściwościach rakotwórczych (NDS wynosi 1,6 mg/m³) oraz toluen (NDS wynosi 100 mg/m³).

W badaniach prowadzonych w odlewniach brytyjskich zastąpienie katalizatora kwasu benzenosulfonowego kwasem p-toluenosulfonowym spowodowało spadek stężenia benzenu na stanowiskach pracy o 400% (z 3,5 - 4,4 ppm (11,2– 14,1 mg/m³) do 0,2 – 0,8 ppm (0,64 – 2,6 mg/m³), czyli poniżej wartości NDS wynoszącej w W. Brytanii 1 ppm).

Badania prowadzone na Wydziale Odlewnictwa AGH wykazały, że przy zalewaniu ciekłym żelazem form wykonanych z mas z żywicami furfurylowymi emisja benzenu i toluenu jest szczególnie wysoka (tabela 2). Schemat tworzenia się tych związków przedstawiono na rysunku 4.

Mimo, że sumaryczne objętości generowanych gazów dla wszystkich badanych mas są bardzo zbliżone do siebie, to różnią się te gazy wyraźnie zawartością poszczególnych związków z grupy BTEX. Masy sporządzone z dodatkiem żywic o dużej zawartości alkoholu furfurylowego (masy A, B, C i E) emitują wyraźnie większe ilości benzenu (od 330 do 651 mg/kg masy) i toluenu (od 31 do 114 mg/kg masy) niż masy z żywicami o mniejszej ilości alkoholu furfurylowego (masy D i F) (benzenu od 139 do 236 mg/kg masy, toluenu od 7 do 10 mg/kg masy). Największą emisję związków z grupy BTEX wykazywała masa oznaczona A.



Rys. 4. Schemat tworzenia się związków z grupy BTEX po zalaniu ciekłym żelazem formy z wykonanej z masy z żywicą furfurylową [opracowanie własne]

Tabela 2. Wyniki analizy ilościowej gazów z grupy BTEX generowanych w testach na skalę półtechniczną z mas z żywicami furfurylowymi utwardzonymi kwasem p-toluenosulfonowym [14]

Oznaczenie próbki	Objętość gazów dm ³ /kg masy	Emisja gazów, mg/kg masy			
		Benzen	Toluen	Etylobenzen	Ksyleny
A	13,747	651,865	114,210	0,697	6,194
B	13,089	417,387	31,175	0,115	1,095
C	13,962	365,237	57,348	0,209	2,658
D	13,775	139,081	7,309	0,162	1,813
E	13,283	322,938	32,642	0,191	2,195
F	14,742	235,740	9,883	0,118	1,253

Podsumowanie

Coraz ostrzejsze wymogi UE w zakresie ograniczenia stosowania i emisji niebezpiecznych dla zdrowia i życia ludzi związków, a szczególnie zaklasyfikowanie alkoholu furfurylowego jako substancji rakotwórczej zmusza producentów do opracowywania nowych żywic furfurylowych oraz katalizatorów dla tych żywic. W przypadku żywic konieczne jest ograniczenie zawartości wolnego alkoholu furfurylowego do < 25%, a dla utwardzaczy redukcję w nich zawartości siarki.

Zmniejszenie ilości siarki wprowadzanej do masy przez katalizator jest konieczne zarówno z punktu widzenia ochrony środowiska (redukcja emisji SO₂), jak i technologicznego (zagrożenie degradacji grafitu w warstwie wierzchniej odlewów żeliwnych).

Można to uzyskać albo poprzez zastąpienie części kwasów sulfonowych kwasami beziarkowymi (nieorganicznymi lub organicznymi) lub zastąpienie jednych kwasów sulfonowych innymi,

bardziej reaktywnymi (np. kwasu benzenosulfonowego kwasem p-toluenosulfonowym).

Podziękowania

Artykuł opracowany w ramach pracy Nr PBS2/A5/30/2013 (2013-2015) finansowanego przez NCBiR.

Literatura

- [1] Lewandowski, J.L. (2007). Tworzywa na formy Odlewnicze. Wydawnictwo Akapit, Kraków.
- [2] Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry May 2005 European Commission
- [3] Rozporządzenie Unii Europejskiej Nr 1272/2008
- [4] Materiały informacyjne firmy EUROTEK
- [5] Materiały informacyjne firmy ASK Chemicals
- [6] Materiały informacyjne firmy Hüttenes-Albertus
- [7] Karty charakterystyki żywic firmy Hüttenes-Albertus
- [8] Benz, N., Froberg, K. (2013), Ecofriendly Cold –Hardening Furane Resins with a Content of Free Furfuryl Alcohol under 25%. *Lit. Proizv.* No 6, pp. 15-19
- [9] Rui, T, Jljun, L. (2010), Study on Modified Furan Resin Foundry Binder Systems for Large Steel Castings. *Proceedings of 69th World Foundry Congress*, pp. 16 - 20, Hangzhou, China
- [10] Wilkes, G.F., Wright, R.L. (1972), TSA – Another Catalyst for Furan no-Bake. *Foundry*, vol. 15, pp. 81-94
- [11] Nelson, B. (1973), An Evaluation of Toluenesulfonic Acid as Catalysts for Furan No –Bake Foundry Binders. *AFS Transactions*, vol. 81, p. 153-157
- [12] 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. *Journal of Foundry*, vol. 12, pp. 1245-1249
- [13] Prezentacja Julie Helps, spotkanie CAEF 2011
- [14] Holtzer, M., Dańko, R., Bobrowski, A., Żybankowska-Kumon, S., Kmita, A., Kubecki, M. (2014), Study of the harmfulness of molding and core sands with resins at high temperatures. *Polska metalurgia w latach 2011–2014: MONOGRAFIA; Komitet Metalurgii Polskiej Akademii Nauk.* Kraków: Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, ISBN: 978-83-63663-47-6, s. 467–481
- [15] Vito (2001). *Beste Beschikbare Techniken voor de Gieterijen*, Vito, ISBN 90 382 0312 8

New Furfuryl Resins

More Environmentally Friendly

More and more strict regulations, concerning the environment protection, force the producers of materials for foundry industry to develop new products, more friendly for the environment. One of such products are furfuryl resins, which currently have the largest share within the group of no-bake moulding sands. Regulations introduced in the last years in the European Union concerning limitations of a free furfuryl alcohol content (< 25%) in resins as well as pressures to reduce SO₂, formaldehyde, phenol, benzene, toluene and compounds from the PAHs group emissions, especially at work stands, caused an appearance of the new generation of furfuryl resins and catalysts (of a decreased sulphur content or even sulphur-free). The analysis of the influence of these new products, applied in the moulding sands with furfuryl resins technology, on the environment and work conditions was performed in the hereby paper.