

## Analiza zawartości siarki w masach z żywicami furanowymi

### Analysis of the sulphur content in moulding sands with furan resins

Mariusz Holtzer<sup>1</sup>, Angelika Kmita<sup>1</sup>, Agnieszka Rocznik<sup>1</sup>

<sup>1</sup>AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Odlewnictwa AGH, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

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

E-mail: holtzer@agh.edu.pl

#### Streszczenie

Masy z żywicami furanowymi należą do najszerzej stosowanych spośród mas ze spoiwami organicznymi, jeżeli chodzi o wykonywanie odlewów ze stopów żelaza. Wynika to z szeregu zalet tych mas. Jednak masy z żywicami furanowymi wykazują również pewne niedoskonałości, które są przyczyną wad w odlewach. Należą do nich obecność azotu, siarki czy fosforu w spoiwie, które to pierwiastki z masy przechodzą do metalu. Dodatkowo producenci żywic furanowych muszą ograniczać zawartość wolnego alkoholu furfurylowego do wartości <25% wag., ze względu na jego toksyczne właściwości. Szczególną uwagę należy zwracać na obecność w masie formierskiej siarki, gdy wykonuje się odlewy z żeliwa z grafitem sferoidalnym lub wermikularnym. Bardzo często występuje wtedy zjawisko degradacji tych form grafitu do grafitu płatkowego. W artykule przeprowadzono obliczenia ilości siarki, jakie są wprowadzane do masy formierskiej wraz ze spoiwem, w zależności od składu kwaśnego katalizatora (głównymi jego składnikami są najczęściej różne organiczne kwasy sulfonowe), co powinno pomóc przy wyborze katalizatora dla danej żywicy furanowej.

**Słowa kluczowe:** żywica furanowa, siarka, degradacja grafitu, masa formierska

#### Abstract

Among various sands with organic binders, moulding sands with furan resins belong to the group most widely applied in the manufacture of castings from ferrous alloys. This is due to a number of undisputable advantages offered by these sands, although they are not free from certain drawbacks, which ultimately can result in casting defects. The main disadvantage of furan resin sands is the fact that the binder contains nitrogen, sulphur and phosphorus, and all these elements are transferred in the course of casting from sand to metal. Additionally, producers of furan resins are forced to reduce the free furfuryl alcohol content to <25 wt. %, due to its toxic properties. Special attention deserves the presence of sulphur in moulding sand when castings are made from the cast iron with nodular or vermicular graphite. Then, as very often occurs, the effect of degradation of these two graphite forms take the shape of flake graphite. The study shows how to calculate the amount of sulphur introduced into the moulding sand together with binder, related to the acid catalyst composition (most often, its main components are various organic sulphonic acids). It is expected that the results will be useful in the selection of an optimum catalyst for a given type of furan resin.

**Keywords:** furan resin, sulphur, degradation of graphite forms, moulding sands

## 1. Wprowadzenie

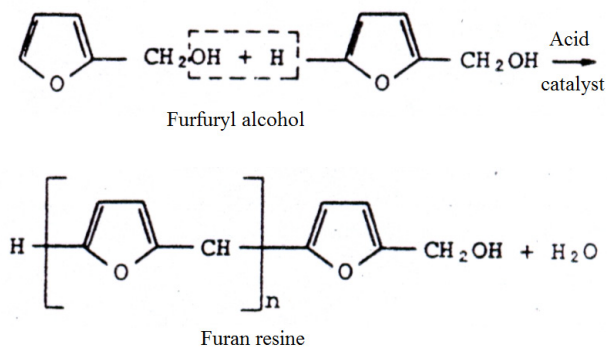
Masy ze spoiwami na bazie żywic furanowych utwardzanych kwaśnymi katalizatorami należą do grupy sypkich mas samoutwardzalnych (*no-bake*). Spoiwa te są układami dwuskładnikowymi złożonymi z reaktywnej żywicy furanowej i kwasu, który jest katalizatorem w procesie utwardzania żywicy. Żywice furanowe jako spoiwa do mas formierskich zostały wprowadzone w 1958 roku. Żywice furanowe modyfikowane są mocznikiem, feno-

## 1. Introduction

Moulding sands with binders based on furan resins hardened with acid catalysts belong to the group of self-hardening (*no-bake*) foundry materials. The binders are two-component systems, including a reactive furan resin and an acid, the latter one acting as a catalyst in the resin hardening process. Furan resins as binders for moulding sands were introduced in 1958. They are modified with urea, phenol and formaldehyde [1]. The

lem lub formaldehydem [1]. Dodatek kwaśnego katalizatora do żywicy furanowej powoduje polikondensację egzotermiczną, w wyniku której następuje utwardzanie żywicy. W reakcji polikondensacji, jako produkt uboczny powstaje woda, która hamuje reakcję (rys. 1).

addition of acid catalyst to furan resin causes the reaction of exothermic polycondensation, the result of which is a hardening of the resin. In the reaction of polycondensation, a by-product is water and its presence inhibits the reaction (Fig. 1).



Rys. 1. Mechanizm utwardzania żywicy furanowej kwaśnym katalizatorem

Fig. 1. The mechanism of furan resin hardening with acid catalyst

Najbardziej popularnymi katalizatorami kwasowymi wg wzrastającej reaktywności są: 75% kwas fosforowy, 85% kwas fosforowy, kwas toluenosulfonowy, kwas ksylenosulfonowy i kwas benzenosulfonowy, czasami z dodatkiem kwasu fosforowego, siarkowego lub mlekowego. Wszystkie te kwaśne katalizatory są stosowane w postaci roztworów wodnych, a kwasy sulfonowe zawierają ponadto różne ilości alkoholu [2].

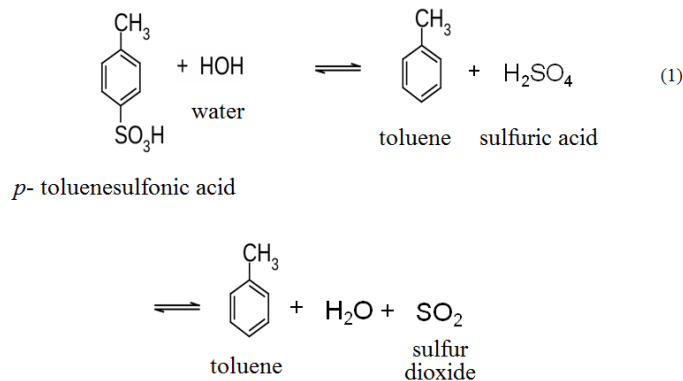
Kwas fosforowy jest odpowiedni tylko do utwardzania żywic furanowych o stosunkowo dużym udziale mocznika.

Kwas siarkowy, jako stosunkowo mocny, może być dodawany do kwasów słabszych dla zainicjowania reakcji polikondensacji. Typowy katalizator stosowany do utwardzania żywic furanowych zawiera kwas toluenosulfonowy, który pod wpływem ciepła pochodzącego od ciekłego metalu ulega rozkładowi wg reakcji (1) – rysunek 2.

The most common acid catalysts are (in order of the increasing reactivity): 75% phosphoric acid, 85% phosphoric acid, toluenesulphonic acid, xylenesulphonic acid and benzenesulphonic acid, sometimes with the addition of phosphoric or sulphuric acid. All these acid catalysts are used in the form of aqueous solutions; sulphonic acids also contain varying amounts of alcohol [2].

As a catalyst, phosphoric acid is suitable only for furan resins with a relatively high content of urea.

Sulphuric acid is a relatively strong compound and therefore can be added to weak acids to initiate the reaction of polycondensation. A typical catalyst used for furan resin hardening contains toluenesulphonic acid, which under the influence of heat from molten metal decomposes according to reaction (1) – Figure 2.



Rys. 2. Rozkład kwasu *p*-toluenosulfonowego pod wpływem temperatury

Fig. 2. The decomposition of *p*-toluenesulphonic acid under the effect of temperature

Powstający dwutlenek siarki adsorbuje się na powierzchni ciekłego metalu, gdzie rozkłada się z utworzeniem siarki atomowej zgodnie z równaniem (2):



Stosowanie spoiw opartych na żywicach furanowych często wiąże się z występowaniem wad w odlewach, szczególnie w warstwie wierzchniej. Najbardziej niebezpieczna jest siarka, która powoduje degenerację grafitu sferoidalnego i wermikularnego w grafit płatkowy. Atomy siarki powstałe w reakcji (2) dyfundują w głąb ciekłego metalu, powodując nasiarczenie warstwy wierzchniej odlewu. Degeneracja grafitu sferoidalnego lub wermikularnego spowodowana jest zubożeniem warstwy wierzchniej metalu w magnez, który przereagował z siarką i/lub tlenem wg reakcji (3–5):



Reakcja może przebiegać dalej

Reaction may proceed further, giving:



a uwolniona siarka wchodzi w reakcje z następnymi atomami magnezu.

Siarka może wchodzić również w reakcję z manganem, żelazem, magnezem, tworząc złożone siarczki typu (Fe, Mn, Mg)S, które mają niską temperaturę topnienia.

Wydzielający się  $\text{SO}_2$  jest również uciążliwy dla otoczenia i szkodliwy dla zdrowia [3–5].

Masy utwardzane kwasami sulfonowymi poddają się łatwo regeneracji mechanicznej, ale uzyskany regenerat wykazuje skłonność do kumulowania siarki, której zawartość stopniowo wzrasta, co oczywiście sprzyja występowaniu wad w odlewach oraz zwiększa emisję  $\text{SO}_2$ . Zawartość siarki powyżej 0,15% wag. w masie formierskiej może powodować degradację grafitu.

Jednym z podstawowych celów w pracach nad modyfikacjami spoiw opartych na żywicach furanowych, poza ograniczeniem zawartości wolnego alkoholu furfurylowego do <25% wag., jest minimalizowanie ilości siarki w kwaśnym katalizatorze oraz ilości azotu w żywicy [6–7]. Zbyt duża ilość siarki w masie ogranicza stosowanie tych mas w przypadku odlewów z żeliwa sferoidalnego i wermikularnego, ze względu na tworzenie się warstwy wierzchniej, w której występuje zdegenerowany grafit płatkowy [8–13].

Obecność azotu, szczególnie w żywicach stosowanych do mas na formy do wykonywania odlewów stalowych, jest natomiast przyczyną tworzenia się pęcherzy i pęknięć w pobliżu powierzchni odlewu.

Przy zawartości alkoholu furfurylowego w ilości 75% wag., żywica furanowo-mocznikowa zawiera około

The resulting sulphur dioxide is adsorbed on the surface of liquid metal, where it decomposes forming atomic sulphur in accordance with equation (2):

The use of binders based on furan resins is often associated with the occurrence of defects in castings, especially in the top layer. The most dangerous is sulphur, which causes degradation of nodular and vermicular graphite to a flake form. Sulphur atoms formed in reaction (2) diffuse into the bath of molten metal with the resultant sulphur accumulation in the surface layer of castings. The degradation of nodular or vermicular graphite is due to magnesium depletion in the surface layer of metal, caused by its reaction with sulphur and/or oxygen according to reactions (3–5):

and the released sulphur starts reacting with the next atoms of magnesium.

Sulphur can enter into reaction with manganese, iron and magnesium, forming complex sulphides of the (Fe, Mn, Mg)S type, characterized by a low melting point.

The emitted  $\text{SO}_2$  is harmful to both the environment and health [3–5].

Moulding sands hardened with sulphonic acids are easy in mechanical reclamation, but the resulting reclaim tends to accumulate sulphur, whose content is gradually increasing, obviously favoring the occurrence of defects in castings and raising the level of  $\text{SO}_2$  emissions. The content of sulphur in moulding sand above 0.15 wt. % can cause graphite degradation.

One of the primary objectives in research works on the modification of furan resin binders is not only reducing the content of free furfuryl alcohol to <25 wt. %, but also reducing to a minimum the amount of sulphur in the acid catalyst and the amount of nitrogen in resin [6–7]. Too high a content of sulphur in moulding sand is a serious obstacle to the use of this sand in the manufacture of castings from nodular and/or vermicular graphite cast iron, the main reason being the formation of a surface layer containing the degraded flake graphite [8–13].

The presence of nitrogen, especially in resins used for moulding sands in which steel castings are to be poured, is the cause of blowholes and cracks near the casting surface.

With the furfuryl alcohol content of 75 wt. %, a urea-furan resin contains about 3.5 wt. % nitrogen. It is true that a simple method for reducing the amount of nitrogen

3,5% wag. azotu. Co prawda, prostą metodą redukcji ilości azotu w żywicy jest zwiększenie udziału alkoholu furfurylowego do 90% wag. i więcej, ale tu stoją na przeszkodzie przepisy UE [14]. Z tych powodów należy ograniczać udział w masie regeneratu, pochodzącego z regeneracji mechanicznej. Ze względu na ograniczoną dopuszczalną zawartość siarki udział regeneratu (przy stosowaniu jako katalizatora kwasów sulfonowych) nie powinien być większy niż 70% wag. [15].

## 2. Katalizatory sulfonowe stosowane do żywic furanowych

W tabeli 1 zebrano właściwości najczęściej stosowanych kwasów sulfonowych, jako składników katalizatorów do żywic furanowych oraz kwasu siarkowego.

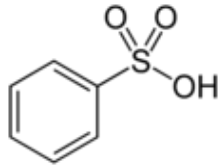
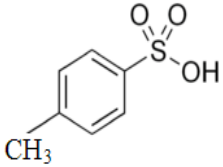
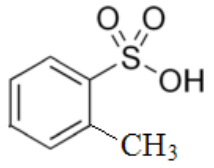
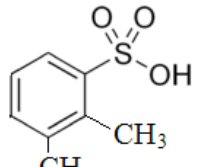
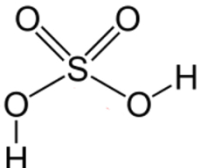
in resin is by increasing the content of furfuryl alcohol to 90 wt. % and more, but this means violating some of the EU rules [14]. Therefore, in moulding sand, the content of reclaim originating from the mechanical reclamation process should be as low as possible. Due to some limits in the permissible sulphur content, the content of reclaim (when sulphonic acid is used as a catalyst) should not exceed 70 wt. % [15].

## 2. Sulphonic catalysts for furan resins

In Table 1, the properties of sulphonic acids, most commonly used as components of catalysts for furan resins, are compared with the properties of sulphuric acid.

Tabela 1. Charakterystyka kwasów sulfonowych stosowanych jako składniki katalizatorów do żywic furanowych

Table 1. Characteristics of sulphonic acids used as catalyst components for furan resins

Nazwa i wzór sumaryczny / Name and molecular formula	Wzór graficzny / Structural formula	Masa molo- wa, g/mol / Molar mass, g/mole	Temperatura topnienia $t_{top}$ , °C / Melting temperature $t_{top}$ , °C	Temperatura wrzenia $t_{wrz}$ , °C / Boil temperature $t_{wrz}$ , °C	Zawartość siarki, % wag. / Sulphur content, wt. %	Stosowany skrót / Abbreviation applied
Kwas benzenosulfonowy / Benzenesulphonic acid $C_6H_5SO_3H$		158,18	65	171	20,27	KBS
Kwas <i>p</i> -toluenosulfonowy/ <i>p</i> -Toluenesulphonic acid $CH_3C_6H_4SO_3H$		172,20	106	140	18,62	KPTS
Kwas <i>o</i> -toluenosulfonowy/ <i>o</i> -Toluenesulphonic acid $CH_3C_6H_4SO_3H$		172,20	92	129	18,62	KOTS
Kwas ksylenosulfonowy/ Xylenesulphonic acid $C_8H_{10}O_3S$		186,15			17,22	KKS
Kwas siarkowy/ Sulphuric acid $H_2SO_4$		98,08	10,38	279,6	32,69	KS

Kwasy sulfonowe zawierają porównywalne ilości siarki, natomiast ze względu na reaktywność kwasów sulfonowych oraz ich wpływ na warunki pracy, zastępuje się je jednymi drugimi lub wprowadza dodatek np. kwasu mlekowego, bez pogorszenia właściwości masy. Przykładowo zastąpienie kwasu benzenosulfonowego kwasem *p*-toluenosulfonowym w jednej z odlewni skandynawskich spowodowało redukcję emisji na stanowiskach pracy: benzenu – 4-krotnie, a SO<sub>2</sub> – 3,5-krotnie.

### 3. Wyliczenia zawartości siarki w katalizatorach

#### 3.1. Przykład określania zawartości siarki w spoiwie

Przyjmijmy, że katalizator stanowi mieszaninę kwasów sulfonowych o następującym składzie: kwas benzenosulfonowy – 30% wag., kwas *p*-toluenosulfonowy – 30% wag. oraz kwas siarkowy – 1% wag. Zakładamy dwa poziomy dodatku katalizatora do żywicy (w stosunku do ilości masy): 0,5% wag. i 0,3% wag. (czyli do 1 kg masy dodatek katalizatora wynosił odpowiednio: 3 g i 5 g).

Dokładne obliczenia dla tego przykładu zamieszczono w tabeli 2.

Sulphonic acids contain comparable amounts of sulphur, but because of their reactivity and impact on working conditions, they are either used interchangeably, or the addition of a compound like, for example, lactic acid is introduced without deterioration of the sand mixture properties. In one of the Scandinavian foundries, the replacement of benzenesulphonic acid with *p*-toluenesulphonic acid has resulted in a 4-fold and 3.5-fold reduction of the emissions of benzene and SO<sub>2</sub>, respectively.

### 3. Calculation of the sulphur content in catalyst

#### 3.1. Example of calculation of the sulphur content in binder

Let us assume that the catalyst is a mixture of sulphonic acids of the following composition: benzenesulphonic acid – 30 wt. %, *p*-toluenesulphonic acid – 30 wt. % and sulphuric acid – 1 wt. %. Let us assume further that there are two levels of the catalyst content added to the resin (relative to the sand weight): 0.5 wt. % and 0.3 wt. % (which means that to 1 kg of sand the addition of catalyst is 3 g and 5 g, respectively).

Exact calculations for this particular example are given in Table 2.

Tabela 2. Udział S w masie z żywicą furanową utwardzaną mieszaniną kwasów sulfonowych, dla dwóch poziomów dodatku katalizatora (0,5% i 0,3%)

Table 2. Sulphur content in furan resin sand hardened with a mixture of sulphonic acids, calculated for two levels of the catalyst addition (0.5% and 0.3%)

Składnik/ Component	Stężenie, % / Concentration, %	Masa siarki wprowadzanej z katalizatorem przez poszczególne składniki, g / Mass of sulphur introduced by individual catalyst components, g		Udział siarki z poszczególnych składników w katalizatorze, % / Sulphur content from individual components in catalyst, %	Udział siarki z danego składnika w całkowitej siarce, % / Sulphur content from individual components in total sulphur, %	Udział siarki w masie, % / Sulphur content in moulding sand, %	
		dla 0,5% / for 0.5%	dla 0,3% / for 0.3%			dla 0,5% / for 0.5%	dla 0,3% / for 0.3%
KPTS	30	0,280	0,1680	5,60	46,98	0,0280	0,0168
KBS	30	0,300	0,1800	6,00	50,34	0,0300	0,0180
KS	1	0,016	0,0096	0,32	2,68	0,0016	0,0010
<b>Razem</b>	<b>70</b>	<b>0,596</b>	<b>0,3576</b>	<b>11,92</b>	<b>100</b>	<b>0,0596</b>	<b>0,0358</b>

Z wyliczeń zamieszczonych w tabeli 2 wynika, że przy tym składzie katalizatora siarka wprowadzana do masy przez kwasy sulfonowe stanowi ponad 97% całkowitej ilości siarki zawartej w katalizatorze. Siarka wprowadzana do masy z kwasem siarkowym stanowi natomiast zaledwie 2,68% wag. całkowitej ilości siarki zawartej w katalizatorze.

Skutecznym sposobem ograniczenia ilości siarki wprowadzanej do masy ze spoiwem jest zmniejszenie udziału katalizatora. Przykładowo, zmniejszając doda-

From calculations presented in Table 2 it follows that with this composition of the catalyst, sulphur introduced to the sand by sulphonic acids constitutes more than 97% of the total amount of sulphur contained in the catalyst, while sulphur introduced to the sand by sulphuric acid constitutes only 2.68 wt. % of the total amount of sulphur contained in the catalyst.

Hence it follows that an effective way to reduce the amount of sulphur introduced to the sand with binder is by reducing the amount of catalyst. For example,

Tabela 3. Wyliczenia zawartości siarki w różnych katalizatorach na bazie kwasów sulfonowych przy zmiennych udziałach  $H_2SO_4$ Table 3. Calculated values of sulphur content in different catalysts based on sulphonic acids with varying additions of  $H_2SO_4$ 

Kwas sulfo- nowy, % wag. / Sulphonic acid, wt. %	Siarka z KKS, % wag. / Sulphur from KKS, wt. %	Siarka z KPTS, % wag. / Sulphur from KPTS, wt. %	Siarka z KBS, % wag. / Sulphur from KBS, wt. %	$H_2SO_4$ , % wag. / $H_2SO_4$ , wt. %	Siarka z $H_2SO_4$ , % wag. / Sulphur from $H_2SO_4$ , wt. %	$\Sigma S$ KKS, % wag. / $\Sigma S$ KKS, wt. %	$\Sigma S$ KPTS, % wag. / $\Sigma S$ KPTS, wt. %	$\Sigma S$ KBS, % wag. / $\Sigma S$ KBS, wt. %
15	2,59	2,8	3,04	0,5	0,16	2,75	2,96	3,20
				2	0,65	3,24	3,45	3,69
				4	1,31	3,90	4,11	4,35
				8	2,61	5,20	5,41	5,65
				10	3,27	5,86	6,07	6,31
20	3,44	3,72	4,05	0,5	0,16	3,60	3,88	4,21
				2	0,65	4,09	4,37	4,70
				4	1,31	4,75	5,03	5,36
				8	2,61	6,05	6,33	6,66
				10	3,27	6,71	6,99	7,32
30	5,16	5,58	6,08	0,5	0,16	5,32	5,74	6,24
				2	0,65	5,81	6,32	6,73
				4	1,31	6,47	6,89	7,39
				8	2,61	7,77	8,19	8,69
				10	3,27	8,43	8,85	9,35
40	6,89	7,45	8,10	0,5	0,16	7,05	7,61	8,26
				2	0,65	7,54	8,10	8,75
				4	1,31	8,20	8,76	9,41
				8	2,61	9,50	10,06	10,71
				10	3,27	10,16	10,72	11,37
50	8,61	9,31	10,13	0,5	0,16	8,77	9,47	10,29
				2	0,65	9,26	9,96	10,78
				4	1,31	9,92	10,62	11,44
				8	2,61	11,22	11,92	12,44
				10	3,27	11,88	12,58	13,30
60	10,33	11,17	12,16	0,5	0,16	10,49	11,33	12,32
				2	0,65	10,98	11,82	12,81
				4	1,31	11,64	12,48	13,47
				8	2,61	12,94	13,78	14,77
				10	3,27	13,60	14,44	15,43
65	12,05	12,10	13,18	0,5	0,16	11,35	12,26	13,34
				2	0,65	11,84	12,75	13,83
				4	1,31	12,50	13,41	14,49
				8	2,61	13,80	14,71	15,79
				10	3,27	14,46	15,37	16,45

Siarka z kwasu sulfonowego oznacza, jaki % masy katalizatora stanowi siarka pochodząca z danego kwasu sulfonowego; S z  $H_2SO_4$  – oznacza, jaki % masy katalizatora stanowi siarka pochodząca z kwasu siarkowego; KKS – kwas ksylenosulfonowy; KPTS – kwas paratoluenosulfonowy; KBS – kwas benzenosulfonowy;  $\Sigma S$  oznacza, jaki % masy katalizatora stanowi sumaryczna siarka (czyli pochodząca z kwasu sulfonowego i kwasu siarkowego).

Sulphur from sulphonic acid indicates what percent of the catalyst weight makes sulphur introduced by sulphonic acid; sulphur from  $H_2SO_4$  – indicates what percent of the catalyst weight makes sulphur introduced by sulphuric acid; KKS – xylenesulphonic acid; KPTS – paratoluenesulphonic acid; KBS – benzenesulphonic acid;  $\Sigma S$  indicates what percent of the catalyst weight makes total sulphur (i.e. sulphur introduced by both sulphonic and sulphuric acid).

tek katalizatora do żywicy z 0,5% wag. do 0,3% wag. udział siarki w masie zmniejsza się z 0,0596% wag. do 0,0358% wag. Jest to bardzo istotne w związku ze skłonnościami siarki do kumulowania się w masie w kolejnych cyklach obiegu.

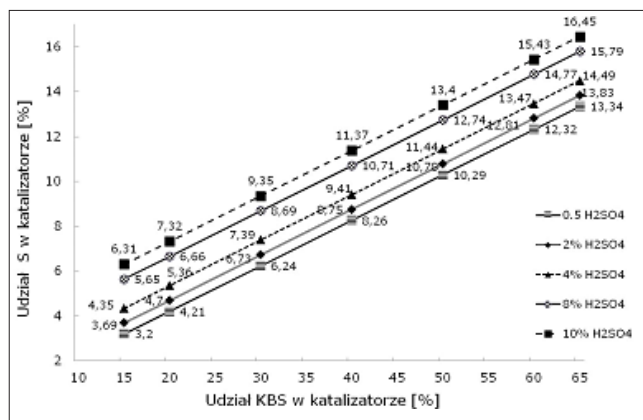
W tabeli 3 zamieszczono wyliczenia zawartości siarki w różnych katalizatorach na bazie kwasów sulfonowych przy zmiennych udziałach  $H_2SO_4$ . Dane te posłużyły następnie do sporządzenia wykresów przedstawionych na rysunkach 3–8.

#### 4. Analiza zawartości siarki w katalizatorach

Na rysunkach 3, 5 i 7 przedstawiono zależności całkowitej zawartości siarki w katalizatorze od udziału poszczególnych kwasów sulfonowych w katalizatorze przy różnych ilościach kwasu siarkowego. Na rysunkach 4, 6 i 8 wykreślono natomiast zależność całkowitej ilości siarki w katalizatorze od ilości w nim kwasu siarkowego dla różnych udziałów danego kwasu sulfonowego (metodyka ta została oparta na pracach [16, 17]).

Przykładowo dla ustalonego stężenia 10%  $H_2SO_4$ , zmniejszenie stężenia kwasu BS z 65% wag. do 50% wag. powoduje zmniejszenie całkowitej ilości siarki w katalizatorze o 19% wag. Taki sam efekt mógłby być osiągnięty, gdy przy zawartości kwasu BS wynoszącej 65% zmniejszymy stężenie  $H_2SO_4$  z 10% wag. do 0,5% wag.

Dla kwasu PTS, przy ustalonym stężeniu 8%  $H_2SO_4$ , zmniejszenie stężenia kwasu PTS z 65% wag. do 50% wag. powoduje zmniejszenie całkowitej ilości siarki w katalizatorze o 19% wag. Podobny efekt mógłby być osiągnięty, gdy przy zawartości kwasu PTS wynoszącej 65% wag. zmniejszymy stężenie  $H_2SO_4$  z 8% wag. do 0,5% wag.



Rys. 3. Zależność ilości siarki całkowitej w katalizatorze od udziału w nim kwasu benzenosulfonowego (KBS), przy różnych zawartościach kwasu siarkowego (KS)

Fig. 3. The relationship between total sulphur content in the catalyst and benzenesulphonic acid (KBS) content in this catalyst at different levels of sulphuric acid content (KS)

by reducing the addition of catalyst to the resin from 0.5 wt. % to 0.3 wt. %, the content of sulphur in the sand is reduced from 0.0596 wt. % to 0.0358 wt. %. This is very important remembering that in subsequent moulding cycles sulphur has the tendency to accumulate in the sand.

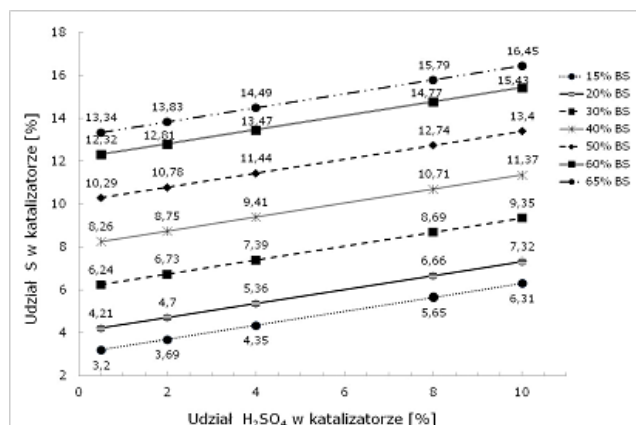
Table 3 shows calculated values of the sulphur content in different catalysts based on sulphonic acids with varying additions of  $H_2SO_4$ . The data were next used for plotting of the graphs presented in Figures 3–8.

#### 4. Analysis of the sulphur content in catalysts

Figures 3, 5 and 7 show plotted relationships between total sulphur content in the catalyst and sulphonic acid content in this catalyst at different levels of sulphuric acid content. Figures 4, 6 and 8 show plotted relationships between total sulphur content in the catalyst and sulphuric acid content in this catalyst at different levels of sulphonic acid content (the methodology was based on [16, 17]).

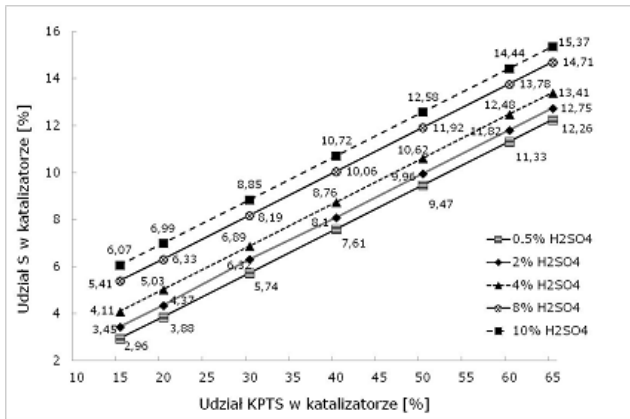
For example, for a fixed concentration of 10%  $H_2SO_4$ , reducing the concentration of BS acid from 65 wt. % to 50 wt. % reduces the total amount of sulphur in the catalyst by 19 wt. %. A similar effect could be achieved with BS acid concentration of 65%, the concentration of  $H_2SO_4$  was reduced from 10 wt. % to 0.5 wt. %.

For the PTS acid, at a fixed concentration of 8%  $H_2SO_4$ , reducing the concentration of PTS acid from 65 wt. % to 50 wt. % reduces the total amount of sulphur in the catalyst by 19 wt. %. A similar effect could be achieved with PTS acid concentration of 65 wt. %, the concentration of  $H_2SO_4$  was reduced from 8 wt. % to 0.5 wt. %.



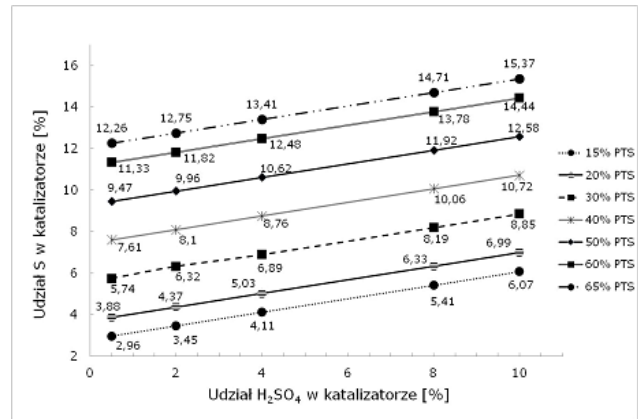
Rys. 4. Zależność ilości siarki całkowitej w katalizatorze od udziału w nim kwasu siarkowego (KS), przy różnych zawartościach kwasu benzenosulfonowego (BS)

Fig. 4. The relationship between total sulphur content in the catalyst and sulphuric acid (KS) content in this catalyst at different levels of benzenesulphonic acid content (BS)



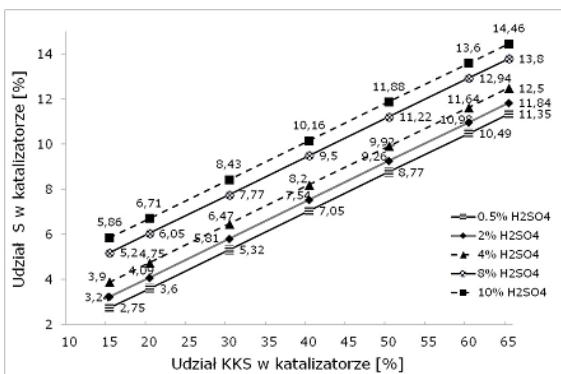
Rys. 5. Zależność ilości siarki całkowitej w katalizatorze od udziału w nim kwasu p-toluenosulfonowego (KPTS), przy różnych zawartościach kwasu siarkowego (KS)

Fig. 5. The relationship between total sulphur content in the catalyst and p-toluenesulphonic acid (KPTS) content in this catalyst at different levels of sulphuric acid content (KS)



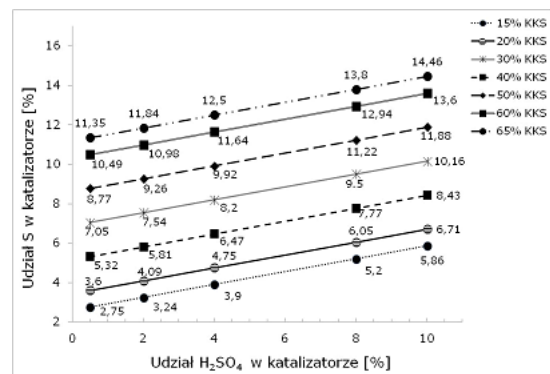
Rys. 6. Zależność ilości siarki całkowitej w katalizatorze od udziału w nim kwasu siarkowego (KS), przy różnych zawartościach kwasu p-toluenosulfonowego (PTS)

Fig. 6. The relationship between total sulphur content in the catalyst and sulphuric acid (KS) content in this catalyst at different levels of p-toluenesulphonic acid content (PTS)



Rys. 7. Zależność ilości siarki całkowitej w katalizatorze od udziału w nim kwasu ksylenosulfonowego (KKS), przy różnych zawartościach kwasu siarkowego (KS)

Fig. 7. The relationship between total sulphur content in the catalyst and xylenesulphonic acid (KKS) content in this catalyst at different levels of sulphuric acid content (KS)



Rys. 8. Zależność ilości siarki całkowitej w katalizatorze od udziału w nim kwasu siarkowego (KS), przy różnych zawartościach kwasu ksylenosulfonowego (KKS)

Fig. 8. The relationship between total sulphur content in the catalyst and sulphuric acid (KS) content in this catalyst at different levels of xylenesulphonic acid content (KKS)

## 5. Podsumowanie

W przypadku mas z żywicami furanowymi jednym z podstawowych problemów jest fakt, że wraz z kwasnym katalizatorem wprowadzamy do masy siarkę. Ograniczenie ilości siarki w masie jest szczególnie ważne przy wykonywaniu odlewów z żeliwa z grafitem sferoidalnym i wermikularnym, dlatego firmy zajmujące się produkcją spoiw do mas wkładają dużo wysiłku w opracowanie katalizatorów, które zawierałyby możliwie mało siarki.

Jak wynika z przedstawionych obliczeń, najwięcej siarki wprowadza do masy katalizator na bazie kwasu

## 5. Summary

One of the main problems in the use of foundry sands with furan resins is the fact that the addition of an acid catalyst introduces sulphur to the sand. Low sulphur content in the sand is particularly important in the performance of cast iron with vermicular or nodular graphite. Therefore companies engaged in the production of binders for foundry sands put a great deal of effort into the development of catalysts that contain as little sulphur as possible.

As follows from the calculations, the largest amount of sulphur is introduced into the sand by the catalyst based



benzenosulfonowego, przy czym we wszystkich przypadkach najbardziej skutecznym sposobem redukcji ilości siarki wprowadzanej do masy formierskiej z katalizatorem jest zmniejszenie stężenia kwasów sulfonowych lub zastąpienie ich innymi składnikami (np. kwasem mlekowym), niezawierającym siarki. Wówczas jednak, aby uzyskać odpowiednio mocny utwardzacz, należy część kwasu sulfonowego zastąpić kwasem siarkowym. Zmniejszenie zawartości siarki w katalizatorze przez redukcję zawartości kwasu siarkowego jest natomiast mało skuteczne.

Redukcję ilości siarki wprowadzanej z katalizatorem do masy można również uzyskać przez zmniejszenie dodatku katalizatora, np. z 0,5% wag. do 0,3% wag.

Ograniczeniem w stosowaniu nowych niskosiarkowych katalizatorów do mas z żywicami furanowymi jest ich cena, wyższa niż tradycyjnych katalizatorów wysosiarkowych.

on benzenesulphonic acid. In all cases, the most effective way of reducing the amount of sulphur introduced to the moulding sand along with the catalyst is by reducing the concentration of sulphonic acid or replacing it with other sulphur-free components (e.g. lactic acid). Then, however, to obtain a sufficiently strong hardener, part of sulphonic acid has to be replaced with sulphuric acid, and reducing sulphur content in the catalyst by reducing the content of sulphuric acid is of little effect.

It is also possible to reduce the amount of sulphur introduced with the catalyst to the sand by reducing the addition of catalyst, e.g. from 0.5 wt. % to 0.3 wt. %.

A serious barrier in the use of new low-sulphur catalysts for moulding sands with furan resins is their price, notably higher than the price of conventional high-sulphur catalysts.

## Podziękowania

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu nr PBS2/A5/30/2013 realizowanego w latach 2013–2015 w AGH Wydział Odlewnictwa.

## Acknowledgements

This research is supported by the National Center for Research and Development Project No PBS2/A5/30/2013 realized in years 2013–2015 at the AGH-UST Faculty of Foundry Engineering.

## Literatura/References

1. Nelson, B. (1973). An evaluation of toluenesulfonic acid as catalysts for furan no-bake foundry binders. *AFS Transactions*, 81, 153–157.
2. Carey, P., Lott, M. (1995). Sand binder systems. Part V – furan no bake. *Foundry Management & Technology*, 123(7), 26–31.
3. Holtzer, M. et al. (2014). Influence of the reclaim addition to the moulding sand with furan resin on the emission of toxic gases at high temperature. [In:] *71th World Foundry Congress: Advanced Sustainable Foundry*, Bilbao, 19–21 May 2014.
4. Holtzer, M. et al. (2014). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from the furan moulding sands with addition of the reclaim. *Metallurgy*, 53(4), 451–454.
5. Holtzer, M. et al. (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. *Arch. Foundry Eng.*, 14(spec. is. 1), 37–42.
6. Benz, N., Froberg, K. (2013). Ecofriendly Cold – Hardening Furane Resin with a Content of Free Furfuryl Alcohol under 25%. *Liteinoe Proizvodstvo*, (6), 15–19.
7. Benz, N. et al. (2013). Schwefelreduziertes Furanharz-System im Einsatz. *Giesserei*, 100(8), 80–82.
8. Xiaogan, H. et al. (1992). Nodular iron surface deterioration due to PTSA in resin. *AFS Transactions*, 100, 9–15.
9. Tinebra, J.P., Wilson, S.J. (1993). No-bake chemical binder systems: their effect on microstructural and physical properties of ductile iron. *AFS Transactions*, 101, 169–174.
10. Riposan, I. (2006). Factors influencing the surfaces graphite degeneration in ductile iron castings in resin mould technology. *Proceedings of the 8th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron*, China, Beijing.
11. Svidrů, J.T. (2010). The effect of sulphur content in chemical bonded sand moulds on the mechanism of penetration. *Int. Foundry Res.*, 62(4), 32–41.
12. Holtzer, M., Górný, M., Daňko, R. (2015). *Microstructure and properties of ductile iron and compacted graphite iron casting. The effects of mould sand/metal interface phenomena*. New York: Ed. Springer International Publishing. DOI 10.10007/978-3-319-14583-9.
13. Stefanescu D.M. et al. (2008). Quantification of casting skin in ductile and compacted graphite irons and its effect on tensile properties. *Int. J. Metalcast.*, 2(4), 7–26.

14. Innovative Kaltharz. *Castings*, 13(3), October, 2012.
15. Xu, Jin (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 mould. *J. Foundry*, 12, 1245–1249.
16. Psimenos, A.Ch. (2009). Die Schwefelreduktion beim Nobake Verfahren. *Giesserei-Rundschau*, 56(1–2), 2–6.
17. Psimenos, A.Ch. (2007). Neue emissionsarme No-Bake Harz und –Harter. *Giesserei*, 94(4), 42–53.