

Procesy pirolizy i ich wpływ na jakość odlewów oraz na warunki pracy

Processes of pyrolysis and their effect on cast quality and working conditions

Mariusz Holtzer¹, Angelika Kmita², Agnieszka Rocznik¹

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Odlewnictwa AGH, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

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

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: holtzer@agh.edu.pl

Received: 10.05.2016. Accepted in revised form: 30.09.2016.

© 2016 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2016.13

Streszczenie

Abstract

W artykule omówiono procesy termiczne, jakim jest poddawana masa formierska w kontakcie z ciekłym stopem odlewniczym. W zależności od charakteru atmosfery w formie może to być proces spalania lub pirolizy (przy braku tlenu). Procesy te, szczególnie gdy w skład masy wchodzi związek zawierający węgiel (np. masy z żywicami lub z bentonitem i nośnikiem węgla błyszczącego (NWB)), generując odpowiednią atmosferę wewnątrz formy, mają duży wpływ na występowanie takich wad w odlewach, jak: żyłki, przypalenia czy penetracja ciekłego metalu. Aby uniknąć tych wad, należy wytworzyć we wnętrzu formy atmosferę redukującą. W artykule dokonano obszernego przeglądu prac, w tym również prac własnych autorów, w zakresie procesów pirolizy zachodzących w masach z dodatkiem substancji zawierających węgiel. Przedstawiono schematy mechanizmów rozpadu termicznego żywic oraz NWB podawane przez różnych autorów. Procesy pirolizy generują wiele szkodliwych związków z grupy tzw. Niebezpiecznych Zanieczyszczeń Powietrza (HAPs – Hazardous Air Pollutants), w tym z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny) oraz z grupy WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), co zagraża zdrowiu pracowników odlewni.

Słowa kluczowe: piroliza, węgiel, grafit, masy formierskie, węgiel błyszczący, GC/MS, FTIR, TG/DTG

The article discusses the thermal processes undergone by the sand mould in contact with the liquid casting alloy. Depending on the character of the atmosphere in the mould, this can be the process of combustion or pyrolysis (when there is no oxygen). These processes, especially when the sand mould contains compounds with carbon, (e.g. sand moulds with resins or bentonite and lustrous carbon formers (LCF)), generating the proper atmosphere inside the mould, have a significant effect on the presence of such casting defects as: veinings, burn-ons and liquid metal penetration. In order to avoid these defects, a reducing atmosphere should be formed inside the mould cavity. The article provides a comprehensive review of the studies, including the authors' own works, in the scope of the pyrolysis process taking place in sand moulds with the addition of a carbon-containing substance. Diagrams of the mechanisms of the thermal decomposition of resins and lustrous carbon formers (LCF) given by various authors are presented. The pyrolysis processes generate many hazardous compounds from the group of the so-called Hazardous Air Pollutants (HAPs), including those from the BTEX group (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) as well as from the PAH group (polycyclic aromatic hydrocarbons), which create risks for the health of the foundry workers.

Keywords: pyrolysis, carbon, graphite, sand moulds, lustrous carbon, GC/MS, FTIR, TG/DTG

1. Procesy termochemicznego przetwarzania paliw

Procesy termochemicznego przetwarzania paliwa obejmują:

1. **Spalanie** – proces termochemiczny prowadzony w obecności tlenu; podstawowymi produktami procesu są CO_2 i H_2O .
2. **Zgazowanie** – proces całkowitej przemiany termochemicznej prowadzony w obecności tlenu lub powietrza z dodatkiem pary wodnej; produktem jest mieszanina gazów palnych, przede wszystkim CO , H_2 i węglowodorów, jako potencjalnego paliwa.
3. **Piroliza** – proces termochemiczny prowadzony bez dostępu powietrza, w wyniku którego powstają produkty stałe, ciekłe i gazowe.
4. **Upłynnianie** – proces, którego celem jest wytworzenie ciekłych paliw z naturalnych paliw stałych.

W praktyce rozróżnia się kilka rodzajów pirolizy ze względu na warunki procesu, takie jak: temperatura, szybkość nagrzewania, stopień rozdrobnienia i czas wygrzewania w temperaturze końcowej (tabela 1). Może to być piroliza konwencjonalna, szybka lub błyskawiczna (karbonizacja) [1].

Tabela 1. Rodzaje procesów pirolizy i ich charakterystyka [2]

Table 1. Types of pyrolysis processes and their characteristics [2]

Warunki procesu / Process conditions	Konwencjonalna piroliza / Conventional pyrolysis	Szybka piroliza / Fast pyrolysis	Błyskawiczna piroliza / Flash pyrolysis
Temperatura, °C / Temperature, °C	300–700	600–1000	800–1000
Szybkość nagrzewania, °C/s / Heating rate, °C/s	0,1–1	10–200	≥ 1000
Czas przebywania w temperaturze końcowej, s / Time of end temperature exposition, s	600–6000	0,5–5	< 0,5
Rozmiar cząstek, mm / Particle size, mm	5–50	< 1	pył

Proces pirolizy ma miejsce m.in. wówczas, gdy we wnętrzu formy jest niedostateczna ilość lub całkowity brak tlenu (np. masy z bentonitem i nośnikami węgla błyszczącego lub masy ze spoiwami organicznymi) lub na powierzchni formy (jako powłoka ochronna) obecne są substancje zawierające węgiel. Po zalaniu formy ciekłym metalem, w wyniku przekazania ciepła, forma nagrzewa się w różnym stopniu, zależnie od odległości od odlewu. Nawet gdy we wnętrzu formy znajduje się niewielka ilość tlenu, to zostaje on szybko zużyty na utlenienie. Ta ilość tlenu jest zbyt mała, aby proces spalania spoiwa odgrywał istotną rolę. W tym przypadku występuje zjawisko pirolizy, a nie spalania. Można

1. Processes of thermochemical fuel processing

The process of thermochemical processing of fuels include:

1. **Combustion** – a thermochemical process conducted in the presence of oxygen; the basic products of the process are CO_2 and H_2O .
2. **Gasification** – a process of complete thermochemical transformation conducted in the presence of oxygen or air with the addition of water vapour; the products of this process are inflammable gases, mostly CO , H_2 and hydrocarbons as the potential fuel.
3. **Pyrolysis** – a thermochemical process conducted without access to oxygen, resulting in solid, liquid and gaseous products.
4. **Fluidization** – a process aimed at the formation of liquid fuels from natural solid fuels.

In practice, we can differentiate between a few types of pyrolysis, depending on the process conditions: temperature, heating rate, fineness and annealing time at end temperature (Table 1). And so, there is conventional pyrolysis, fast pyrolysis or flash pyrolysis (carbonization) [1].

The pyrolysis process takes place when there is not enough or no oxygen in the mould cavity (e.g. for sand moulds with bentonite and lustrous carbon formers or sand moulds with organic binders) or in the case when, on the mould surface (as a protective layer), there are substances containing carbon. After filling the mould with the liquid metal, as a result of heat transmission, the mould is heated to different degrees, depending on the distance from the cast. Even when there is a small amount of oxygen in the mould cavity, it is used up very fast for oxidation. This amount of oxygen is insufficient for the binder combustion process to play an important role. In this case, we observe the pyrolysis phenomenon,

przyjąć, że ze względu na gwałtowne nagrzewanie się warstwy masy od ciekłego stopu na granicy ciekły metal – masa formierska ma miejsce piroliza błyskawiczna. Natomiast w głębi formy występuje zjawisko zbliżone do pirolizy szybkiej lub konwencjonalnej, w zależności od stosunku masa odlewu : masa masy formierskiej, temperatury, rodzaju stopu odlewniczego, rodzaju osnowy masy, stopnia zagęszczenia masy.

2. Struktura węgla

Podstawowym elementem struktury chemicznej węgla jest szkielet węglowy. Atomy węgla występują w skondensowanych układach węglowodorowych i skondensowanych układach heterocyklicznych. Ważny element struktury chemicznej węgla stanowią układy aromatyczne o niskim stopniu kondensacji i układy alifatyczne. Szkielet węglowy dopełniają połączenia węgla z heteroatomami (siarka, azot, wodór), tworząc grupy funkcyjne, mostki i rozgałęzienia. Tlen występuje w postaci szeregu grup funkcyjnych, zarówno reaktywnych ($-\text{COOH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$), jak i niereaktywnych ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$, tlen wbudowany w pierścieni). Azot z kolei pojawia się w węglu głównie w układach cyklicznych pięcioczłonowych (ugrupowanie pirolowe), sześcioczłonowych (ugrupowanie pirydynowe), a także jako azot białkowy (grupy aminowe). Siarka występuje zarówno w połączeniach nieorganicznych (siarczki, siarczany), jak i organicznych (tiole, siarczki, tiofeny). Obecność heteroatomów i grup funkcyjnych decyduje o rodzaju przemian zachodzących w trakcie ogrzewania.

3. Struktura grafitu

Mimo że grafit jest odmianą alotropową węgla, to jednak jego struktura znacznie różni się od struktury węgla. Struktura grafitu składa się z warstw, w których występują sprzężone, sześcioczłonowe aromatyczne układy cykliczne, podobne do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych o dużej liczbie skondensowanych pierścieni. Podobnie jak w benzenie, każde wiązanie C-C w warstwie ma charakter zdelokalizowanego wiązania 1,5-krotnego. Wiązania te tworzą obszary zdelokalizowanych orbitali π , które, podobnie jak to się dzieje w metalach, umożliwiają swobodny ruch elektronów równoległe do warstw, dzięki czemu grafit wykazuje stosunkowo wysokie przewodnictwo elektryczne. Odległość między atomami C-C w strukturze grafitu jest 1,42 Å, czyli bardzo blisko odległości C-C w węglowodorach aromatycznych (np. dla benzenu jest to 1,39 Å) [3].

W strukturze grafitu (hybrydyzacja sp^2) tylko trzy z czterech elektronów walencyjnych węgla tworzą regularne wiązania kowalencyjne (σ – wiązanie) z sąsiednimi

rather than combustion. It can be assumed that, due to the rapid heating of the moulding sand layer from the liquid metal on the liquid metal-moulding sand boundary, flash pyrolysis occurs. In turn, inside the mould, a phenomenon similar to fast or conventional pyrolysis takes place, depending on the cast mass-moulding sand mass ratio, the temperature, the type of cast alloy, the type of moulding sand matrix and the moulding sand densification degree.

2. Carbon structure

The basic element of the chemical structure of carbon is the carbon skeleton. The carbon atoms form condensed hydrocarbon systems and condensed heterocyclic systems. An important element in the chemical structure carbon are aromatic systems with a low condensation degree and aliphatic systems. The carbon skeleton is completed by carbon connections with heteroatoms (sulfur, nitrogen, hydrogen), forming function groups, bridges and branchings. Oxygen is in the form of a series of function groups, both reactive ($-\text{COOH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$) and non-reactive ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$, oxygen integrated into the ring). Nitrogen, in turn, is present in the carbon mainly in cyclic five-element systems (pyrrole groups), six-element systems (pyridine groups), and also as albuminoid nitrogen (amine groups). Sulfur is present both in inorganic connections (sulfides, sulfates) and organic connections (thiols, sulfides, thiophenes). The presence of heteroatoms and function groups determines the type of the transformations occurring during heating.

3. Graphite structure

Although graphite is an allotropic form of carbon, its structure significantly differs from the carbon structure. The graphite structure consists of layers containing coupled six-element aromatic cyclic systems, similar to polycyclic aromatic hydrocarbons with a high number of condensed rings. Similarly to benzene, each C-C bond in the layer has the nature of a delocalized π -bond. These bonds form areas of delocalized π orbitals, which, similarly to metals, allow a free movement of the electrons parallel to the layers, owing to which graphite exhibits a relatively high electrical conductance. The distance between the C-C atoms in the graphite structure is 1,42 Å, which is very close to the C-C distance in aromatic hydrocarbons (e.g. for benzene, it is 1,39 Å) [3].

In the graphite structure (hybridization sp^2), only three out of four valence electrons of carbon form regular covalence bonds (σ – bond) with the neighbouring carbon atoms. The fourth electron (π electron) resonates with the structure of the valence bond.

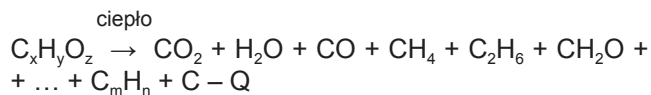
atomami węgla. Czwarty elektron (π elektron) rezonuje pomiędzy strukturą wiązania walencyjnego.

4. Rozkład termiczny węgla. Proces pirolizy

Piroliza jest procesem endotermicznym i dlatego wymaga dostarczenia ciepła z zewnątrz. Proces pirolizy zachodzi zazwyczaj w zakresie temperatury 450–1000°C. Produktami pirolizy powstającymi z organicznej części paliwa są: gaz pirolityczny, smoła pirolityczna i półkoks pirolityczny. Skład i ilość produktów pirolizy zależy od rodzaju paliwa, jego właściwości fizykochemicznych oraz temperatury procesu [4,5].

- Gaz pirolityczny zawiera głównie wodór, metan, etan i ich homologie, tlenek i dwutlenek węgla, jak również siarkowodor, amoniak, chlorowodor, fluorowodor.
- Koks pirolityczny, który poza węglem i metalami może zawierać inne substancje stałe.
- Smoła pirolityczna zawiera mieszaninę olejów, smoły i wody oraz rozpuszczone w niej proste alkohole, aldehydy i kwasy organiczne.

Proces pirolizy można zapisać w uproszczonej formie za pomocą równania:



Reakcje zachodzące w trakcie procesu pirolizy materiału organicznego zaliczane są do reakcji rodnikowych. Wzrost temperatury powoduje rozpad najmniej trwałych wiązań i wzrost ilości wolnych rodników, które mogą reagować na wiele różnych sposobów. Przebieg tych reakcji zależy od rodzaju i wielkości cząstek surowca, temperatury, czasu czy też rodzaju i ciśnienia atmosfery gazowej panującej w reaktorze. Niezwykle ważną rolę w przebiegu reakcji pirolizy odgrywają grupy funkcyjne i obecność wodoru, który stabilizuje wolne rodniki.

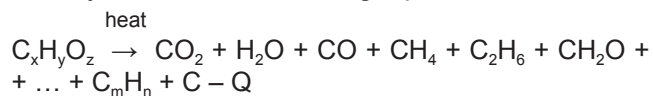
Przy stopniowym nagrzewaniu węgla do temperatury powyżej 350–400°C, w atmosferze obojętnej, zaczyna się proces rozkładu i pęka struktura chemiczna węgla, jaką jest szkielet węglowy, tworząc liczne mniejsze fragmenty struktury. Fragmenty te są stabilizowane przez atomy wodoru oderwane od innych fragmentów i/lub ulegają przypadkowej rekombinacji. Małe stabilizowane fragmenty struktury, takie jak pojedyncze pierścienie aromatyczne, mogą dyfundować poprzez pory pomiędzy cząstkami węgla i osadzać się na jego powierzchni, skąd wyparowują. W ten sposób takie związki, jak benzen, toluen, fenol lub inne z grupy WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), są uwalniane z węgla podczas nagrzewania. Proces

4. Thermal decomposition of carbon. Process of pyrolysis

Pyrolysis is an endothermic process and so it requires heat provided from the outside. The process of pyrolysis usually occurs in the temperature range of 450–1000°C. The products of pyrolysis formed from the organic part of the fuel are: pyrolytic gas, pyrolytic tar and pyrolytic semi-coke. The composition and amount of pyrolysis products depend on the fuel type, its physico-chemical properties and the process temperature [4,5].

- Pyrolytic gas contains mainly hydrogen, methane, ethane and their homologues, carbon oxide and dioxide as well as hydrogen sulfide, ammonia, hydrogen chloride and hydrogen fluoride.
- Pyrolytic coke, which, beside carbon and metals, can also contain other solid substances.
- Pyrolytic tar contains a mixture of oils, tar and water as well as solidified alcohols, aldehydes and organic acids.

The pyrolysis process can be written in a simplified form by means of the following equation:



The reactions taking place during the pyrolysis of an organic material are included in the group of radical reactions. The increase of temperature causes a decomposition of the least durable bonds and an increase of the number of free radicals, which can react in various ways. The course of these reactions depends on the type and size of the raw material, the temperature, the time and the pressure of the gas atmosphere present in the reactor. A very important role in the course of the pyrolysis reaction is played by the function groups and the presence of hydrogen, which stabilizes the free radicals.

With the gradual heating of carbon to a temperature above 350–400°C, in the ambient atmosphere, we observe the beginning of the decomposition process and the breaking of the chemical structure of carbon, i.e. carbon skeleton, resulting in the formation of numerous smaller structure fragments. These fragments are stabilized by the hydrogen atoms detached from the other fragments and/or they undergo random recombination. The small stabilized structure fragments, such as single aromatic rings, can diffuse through the pores between the carbon particles and deposit on its surface, from where they evaporate. In this way, such compounds as benzene, toluene, phenol and others belonging to the PAH group (polycyclic aromatic hydrocarbons) are emitted from the carbon during heating. This process continues until, at a sufficiently high temperature, the

ten trwa dopóki w dostatecznie wysokiej temperaturze węgiel nie przemieni się w formę podobną do stałego mikrokryształicznego grafitu. Proces rozpadu termicznego zależy, z jednej strony, od natury i historii próbki węgla, z drugiej strony wpływ mają warunki, w jakich prowadzony jest proces. W zależności od temperatury, w jakiej prowadzony jest proces „spalania” węgla, można wyróżnić kilka etapów [4,6]:

- 100–200°C – proces termicznego suszenia, usuwanie wilgoci i innych gazów zaadsorbowanych na powierzchni wewnętrznej próbki: metanu i CO₂;
- 250°C – wydzielanie się tlenu związanego, procesy redukcji, uwalnianie związków siarki, wydzielanie wilgoci związanej chemicznie i CO₂, depolimeryzacja, początek rozkładu siarkowodoru;
- 340°C – tworzenie się związków alifatycznych, w tym nienasyconych o mniejszej masie cząsteczkowej, początek wydzielania się metanu i innych związków alifatycznych;
- 380°C – początek zwęglania w procesie tlenia się¹; mogą również tworzyć się grupy lżejszych węglowodorów aromatycznych;
- 400°C – początek tworzenia się związków węgla z tlenem, azotem; tworzą się fenole i związki z grupy WWA;
- 400–600°C – przekształcanie związków bitumicznych w oleje i substancje smoliste;
- 600°C – kraking substancji bitumicznych w kierunku termicznie trwałych substancji (substancje gazowe, węglowodory o krótkich łańcuchach); powstawanie związków aromatycznych – pochodnych benzenu;
- > 600°C – olefino-etyleno-dimeryzacja do butylenu, odwodorowania do butadienu; reakcje przemiany etylenu do cykloheksanu, termiczna aromatyzacja do benzenu i innych związków aromatycznych wyższych rzędów.

W wyższej temperaturze zachodzą następujące reakcje:

- reakcja krakingu (700–1000°C), np.:

$$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_4 + \text{C}$$

¹ Spalanie bezpłomieniowe – proces spalania materiału przebiegający bez wytworzenia płomienia, nazywany: – żarzeniem, gdy procesowi temu towarzyszy emisja światła, – tleniem, gdy nie obserwuje się efektu świetlnego [5].

carbon transforms into a form similar to solid microcrystalline graphite. The thermal decomposition process depends, on the one hand, on the nature and history of the carbon sample and on the other hand, on the conditions under which the process is conducted. Depending on the temperature at which the process of carbon ‘combustion’ is performed, we can distinguish between a few stages [4,6]:

- 100–200°C – the process of thermal drying, removal of moisture and other gases adsorbed on the internal surface of the sample: methane and CO₂;
- 250°C – emission of combined oxygen, reduction process, emission of sulfur compounds, emission of chemically combined moisture and CO₂, depolymerization, beginning of hydrogen chloride decomposition;
- 340°C – the formation of aliphatic compounds, including unsaturated compounds with a lower molecular mass, beginning of the emission of methane and other aliphatic compounds;
- 380°C – the beginning of carbonization in the process of smouldering¹; also, groups of lighter aromatic hydrocarbons can form;
- 400°C – the beginning of the formation of compounds of carbon with oxygen and nitrogen; phenols and PAHs are formed;
- 400–600°C – the transformation of the bituminous compounds into oils and tar substances;
- 600°C – the cracking of the bituminous substances towards the thermally durable substances (gases, hydrocarbons with short chains); the formation of aromatic compounds – benzene derivatives;
- > 600°C – the olefin-ethylene dimerization to butylene, dehydrogenation to butadiene; reactions of transformation of ethylene to cyclohexane, thermal aromatization to benzene and other aromatic higher order compounds.

At a higher temperature, the following reactions occur:

- the cracking reaction (700–1000°C), e.g.:

$$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_4 + \text{C}$$

¹ Flameless combustion – combustion process of a material which proceeds without producing a flame, called: – incandescence, when the process is accompanied by light emission, – smouldering, when no light effect is observed [5].

- reakcja odwodorowania (700–800°C):
 C_6H_{12} (cykloheksan) = C_6H_6 + $3H_2$
- reakcja dekarboksylacji:
 $R-COOH = RH + CO_2$.

- the dehydrogenation reaction (700–800°C):
 C_6H_{12} (cyclohexane) = C_6H_6 + $3H_2$
- the decarboxylation reaction:
 $R-COOH = RH + CO_2$.

Matuschek i Kettrup [7] do badania procesu rozkładu węgla zastosowali technikę TGA/DTA/MS (termogravimetria / termiczna analiza różnicowa / spektrometria mas). Badania prowadzili zarówno w atmosferze obojętnej helu, jak i utleniającej w powietrzu. Zakres temperaturowy wynosił 20–1400°C, szybkość nagrzewania próbki 10 K/min. Stwierdzono różny przebieg procesu degradacji termicznej w zależności od atmosfery.

W atmosferze helu na krzywej TG w obszarze niskich temperatur do 200°C miał miejsce ubytek masy spowodowany wydzielaniem się zaadsorbowanej wilgoci. Wydzielanie się substancji lotnych zachodziło w zakresie temperatury 400–900°C w jednym lub dwóch etapach (widoczne 2 piki na krzywej DTG). Ostatni region w zakresie temperatury do 1400°C, w którym krzywa TG miała prawie stałe nachylenie odpowiada tworzeniu się koksu.

W warunkach utleniających w atmosferze powietrza proces termicznego rozkładu węgla miał inny przebieg niż w atmosferze helu. W atmosferze powietrza miał miejsce proces spalania i dlatego rozkładowi towarzyszył silny egzotermiczny pik na krzywej DTA, przy czym rozkład próbki węgla w powietrzu zachodził w temperaturze o 100°C wyższej niż w atmosferze helu. Można to wytłumaczyć tym, że równocześnie z wydzielaniem się produktów rozkładu na początku procesu degradacji następowało również utlenianie wielkocząsteczkowych pozostałości.

Li i in. [8] badali proces nagrzewania węgla oraz uwalniania się produktów tą samą metodą analizy termicznej sprzężonej ze spektrometrią mas (DTG/TA/MS) (szybkość grzania próbki około 10 K/min, atmosfera powietrze). Na otrzymanych krzywych DTA występowały cztery obszary ubytku masy. Pierwszy obszar, w temperaturze około 100°C, związany był z utratą zaadsorbowanej wilgoci. Drugie załamanie na krzywej występujące w zakresie temperatury 200–750°C było związane głównie z parowaniem, utlenianiem i spalaniem węgla. Trzeci obszar straty masy występował w zakresie temperatury 600–1000°C i był spowodowany głównie procesem spalania węgla. Czwarty pik na krzywej TG, w zakresie temperatury 900–1200°C, był efektem wydzielania się lotnych substancji powstających w wyniku termicznego rozkładu niektórych związków organicznych zawartych w popiele. Zastosowana w obu omawianych pracach technika pomiarowa DTA/MS nie pozwoliła na identyfikację poszczególnych związków generowanych podczas rozkładu termicznego węgla. Do tego celu przydatna byłaby metoda analizy termicznej (TA) wraz z chromatografią gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (GC/MS).

Matuschek and Kettrup [7], for the examination of the carbon decomposition process, used the TGA/DTA/MS technique (thermogravimetry / differential thermal analysis / mass spectrometry). The tests were conducted both in ambient helium atmosphere and oxidizing atmosphere in air. The temperature range was 20–1400°C and the sample heating rate was 10 K/min. Different courses of thermal degradation were stated, depending on the atmosphere.

In the helium atmosphere, on the TG curve, in the area of low temperatures up to 200°C, a loss of mass took place, caused by the emission of adsorbed moisture. The emission of volatile substances occurred in the temperature range of 400–900°C in one or two stages (visible 2 peaks on the DTG curve). The last region in the temperature range up to 1400°C, in which the TG curve had an almost constant slope, corresponds to the formation of coke.

Under oxidizing conditions, in the atmosphere of air, the process of thermal carbon decomposition had a different course than in the helium atmosphere. In the air atmosphere, the combustion process occurred and so the decomposition was accompanied by a strong exothermic peak on the DTA curve, where the carbon sample decomposition in air took place at a temperature 100°C higher than in the helium atmosphere. This can be explained by the fact that, simultaneously with the emission of decomposition products at the beginning of the degradation process, oxidation of the high-molecular residues also occurred.

Li et al. [8] examined the process of carbon heating and emission of products by the same method of thermal analysis coupled with mass spectrometry (DTG/TA/MS) (sample heating rate about 10 K/min, air atmosphere). On the obtained DTA curves, four areas of mass loss could be observed. The first area, at about 100°C, was connected with the loss of the adsorbed moisture. The second refraction on the curve in the temperature range of 200–750°C was mainly connected with evaporation, oxidation and combustion of carbon. The third area of mass loss occurred in the temperature range of 600–1000°C and was caused mainly by the process of carbon combustion. The fourth peak on the TG curve, at 900–1200°C, was the effect of the emission of volatile substances formed as a result of the thermal decomposition of some of the organic compounds contained in the ash. The measuring technique DTA/MS applied in both discussed studies did not make it possible to identify the particular compounds generated during the thermal decomposition of carbon. For that purpose, thermal analysis (TA) with

Na rodzaj produktów powstających w wyniku rozkładu termicznego węgla duży wpływ ma szybkość grzania próbek (piroliza błyskawiczna i piroliza wolna).

5. Badania wpływu temperatury na zachowanie się substancji zawierających węgiel jako składniki mas formierskich

Substancje zawierające węgiel występują w masie formierskiej albo jako składniki spoiwa (np. spoiwo na bazie żywicy) lub jako nośnik węgla błyszczącego w masach z bentonitem. W obu przypadkach chodzi o uzyskanie dobrego odlewu, a jednym z niezbędnych warunków jest wytworzenie we wnętrzu formy odpowiedniej atmosfery.

Po zalaniu formy ciekłym metalem staje się ona gorąca i następuje proces pirolizy substancji zawierających węgiel (spoiwo lub dodatki będące nośnikami węgla błyszczącego) [9].

5.1. Nośniki węgla błyszczącego (NWB)

Procesy zachodzące w masach formierskich z bentonitem i dodatkami zawierającymi węgiel, poddane działaniu wysokiej temperatury ciekłego metalu, można opisać następująco [10,11]:

- W temperaturze powyżej 100°C następuje zgażowanie wilgoci zawartej w masie, z równoczesnym rozkładem pary wodnej na tlen i wodór. We wnętrzu formy tworzy się wysokie stężenie tlenu i wodoru. Powietrze obecne pierwotnie we wnętrzu formy rozcieńcza się pierwszymi wydzielającymi się gazami i zostaje szybko wyprowadzone przez odpowietrzenia i nadlewy oraz może wydelfundować przez górną połówkę formy. W takiej wysoce utleniającej atmosferze następuje powierzchniowe utlenianie żelaza, a utworzony FeO reaguje z SiO₂, tworząc niskotopliwy krzemian (fajalit Fe₂SiO₄), który łatwo zwilża ziarna piasku i penetruje powierzchnię formy; jest to wada odlewu zwana przypaleniem masy. Po oziębieniu tworzy się faza krystaliczna [10]. Wówczas konieczne jest stosowanie powłok ochronnych, aby zapobiec penetracji ciekłego metalu. Ale obecność w masie z bentonitem dodatków zawierających węgiel zapobiega temu zjawisku.
- W temperaturze powyżej 200°C substancje zawierające węgiel zaczynają uwalniać gazowe węglowodory, które reagują z tlenem, a równocześnie następuje redukcja pary wodnej. W wyniku tych reakcji we wnętrzu formy wytwarza się atmosfera redukująca, zgodnie z reakcjami:

gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS) would turn out useful.

The type of products formed as a result of the thermal decomposition of carbon is largely affected by the sample heating rate (flash pyrolysis and slow pyrolysis).

5. Studies of the effect of temperature on the behaviour of carbon-containing substances as moulding sand elements

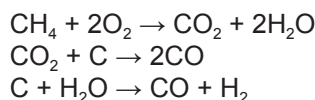
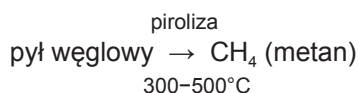
Substances containing carbon are present in the moulding sand or they exist as binder components (e.g. resin-based binder) or as lustrous carbon formers (LCF) in sands with bentonite. In both cases, the purpose is to obtain a good cast, and one of the necessary conditions is the formation of a proper atmosphere in the mould cavity.

After filling the mould with liquid metal, the mould becomes hot and the pyrolysis of the carbon-containing substances begins (the binder or the additions being lustrous carbon formers) [9].

5.1. Lustrous carbon formers

The processes taking place in moulding sands with bentonite and carbon-containing additions, exposed to the high temperature of the liquid metal, can be described as follows [10,11]:

- At a temperature above 100°C, gasification of the moisture in the moulding sand takes place, with a simultaneous decomposition of the water vapour into oxygen and hydrogen. In the mould cavity, a high concentration of oxygen and hydrogen is formed. The air, primarily present in the mould cavity, is diluted with the first emitted gases and is rapidly emitted through the air vents and riser heads, and it can diffuse out through the upper part of the mould. In such a highly oxidizing atmosphere, superficial iron oxidation occurs, and the formed FeO reacts with SiO₂, forming low-melting silicate (fayalite Fe₂SiO₄), which easily wets the sand grains and penetrates the mould surface; this is a casting defect called sand burn-on. After cooling, a crystalline phase is formed [10], when it is necessary to use protective layers to prevent liquid metal penetration. However, the presence of carbon-containing additions in the moulding sand with bentonite prevents this phenomenon.
- At a temperature above 200°C, carbon-containing substances begin to emit gaseous hydrocarbons reacting with oxygen, which is accompanied by a simultaneous reduction of the water vapour. As a result of these reactions, in the mould cavity, a reducing atmosphere is formed, according to the following reactions:



Wytworzona atmosfera redukująca zapobiega utlenianiu się węgla i nie dochodzi do reakcji z SiO₂.

- W temperaturze 550–600°C węgiel zaczyna mięknać i staje się plastyczny, a równocześnie zwiększa swoją objętość w wyniku pęcznienia. Zdolność cząstek węgla do przybierania właściwości plastycznych niweluje częściowo ruch ścianki formy spowodowany rozszerzalnością cieplną piasku poprzez utworzenie tzw. poduszki pomiędzy ziarnami piasku. Zjawisko pęcznienia węgla występuje w tej samej temperaturze co przemiana piasku kwarcowego (T = 573°C) i wzrost jego objętości (α - kwarc $\rightarrow$ β - kwarc).
- W temperaturze 650–900°C na zimniejszej powierzchni formy, z lotnych węglowodorów będących w fazie gazowej, wytrąca się węgiel błyszczący. Wytrącony węgiel błyszczący zmniejsza zwilżalność materiału formy przez ciekły metal i tym samym zapobiega jego penetracji [11].

5.2. Mechanizm tworzenia się węgla błyszczącego

Jelínek i in. [12], badając proces termicznej destrukcji węgla i mieszaniny węgla z dodatkami zawierającymi węgiel, stwierdzili, że proces pirolizy tych substancji w masie formierskiej przebiega dwuetapowo, zgodnie z poniższym schematem:

W miejscach, gdzie masa osiąga temperaturę około 900°C:

Etap 1 (pierwotna piroliza):

900°C, 5°C/mim

węgiel + dodatki zawierające C $\rightarrow$ półkoks + smoła +
+ woda₁ + gaz₁

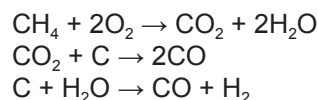
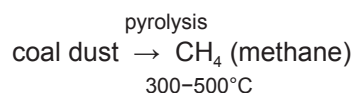
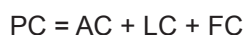
Gdy temperatura masy wzrośnie do 1100°C:

Etap 2 (wtórna piroliza):

1100°C

smoła + woda₁ + gaz₁ $\rightarrow$ PC + woda₂ + gaz₂

Węgiel pirolityczny (PC) składa się z dwóch, różnych pod względem morfologicznym, form: węgla amorficznego (AC) i węgla błyszczącego (LC) oraz węgla lotnego (półkoks) FC:



The reducing atmosphere prevents oxidation of carbon and the reaction with SiO₂ does not occur.

- At a temperature of 550–600°C, carbon begins to soften and becomes plastic, at the same time increasing its volume as a result of swelling. The ability of the carbon particles to assume plastic properties partially nullifies the movement of the mould wall caused by the thermal expansion of the sand, by way of forming the so-called cushion between the sand grains. The phenomenon of carbon swelling occurs at the same temperature as the quartz sand transformation (T = 573°C) and the increase of its volume (α - quartz $\rightarrow$ β - quartz).
- At a temperature of 650–900°C, on the colder surface of the mould, lustrous carbon is precipitated from the volatile hydrocarbons in the gaseous phase. The precipitated lustrous carbon reduces the wettability of the mould material by the liquid metal, thus preventing its penetration [11].

5.2. Mechanism of lustrous carbon formation

Jelínek et al. [12], examining the process of thermal destruction of carbon and a mixture of carbon with carbon-containing additions, established that the pyrolysis of these substances in the moulding sand runs in two stages, according to the diagram below:

In the areas where the sand reaches the temperature of about 900°C:

Stage 1 (primary pyrolysis):

900°C, 5°C/mim

carbon + C-containing additions $\rightarrow$ semi-coke + tar +
+ water₁ + gas₁

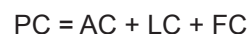
When the sand temperature increases to 1100°C:

Stage 2 (secondary pyrolysis):

1100°C

tar + water₁ + gas₁ $\rightarrow$ PC + water₂ + gas₂

Pyrolytic carbon (PC) consists of two morphologically different forms: amorphous carbon (AC) and lustrous carbon (LC) as well as volatile carbon (semi-coke) FC:



gaz₁ – mieszanina węglowodorów aromatycznych i alifatycznych;

gaz₂ – mieszanina prostych gazów, trudnych do rozkładu (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 ...).

Te trzy formy stałego węgla: AC, LC i FC, będące produktami pirolizy, posiadają całkiem różne właściwości.

Węgiel amorficzny (AC) to dobrze odgazowany węgiel zawierający 97–98% C i 0,5–0,7% H_2 . Ma on postać typowo sferoidalną, tworząc grona winogronowe. Gęstość 1,89–1,95 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, średnia aromatyczność 0,072 oraz utlenialność (mierzona termogravimetrycznie) około 630°C (zgodnie z TGA). Węgiel amorficzny jest głównym składnikiem węgla pirolitycznego (PC). Tworzy się on w wyniku homogenicznego zarodkowania bezpośrednio z fazy gazowej. Ze względu na swoje właściwości fizyczne i chemiczne jest on bliski węglowi czarnemu.

Węgiel błyszczący (LC) tworzy bardzo zwarty film z niezmierną objętością porów. Jest to wysoce odgazowana mniejsza część węgla PC (0,23–0,37% H_2), ze średnią aromatycznością 0,037 i najmniejszą utlenialnością około 807°C. Posiada największy stopień upakowania z substancji zawierających węgiel (gęstość 2,08–2,13 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Ze względu na podobieństwo sieci krystalograficznej z kwarcem, LC tworzy się w wyniku heterogenicznego zarodkowania przy wysokiej adhezji do piasku kwarcowego. Osadza się z fazy gazowej na gorących powierzchniach w zakresie temperatury 650–1000°C. Tworzy się na powierzchni kąpieli metalowej na postępującym froncie ciekłego metalu. Ze względu na heksagonalną sieć jest podobny do grafitu.

Półkoks reprezentuje największą część węgla powstającą w procesie pirolizy mieszanek bentonitowych zawierających dodatki z węglem. Ma on największą utlenialność (574°C), najmniejszą aromatyczność (0,155) i najmniejszą gęstość (1,81 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

5.3. Wpływ nośników węgla błyszczącego na środowisko

Nośniki węgla błyszczącego nagrzewane są w różny sposób w zależności od miejsca w formie:

- na granicy metal–forma masa nagrzewa się do temperatury około 1300–1400°C natychmiast po zalaniu ciekłym metalem; szybkość wzrostu temperatury wynosi tysiące °C/s (szybka piroliza),
- podczas krzepnięcia odlewu i chłodzenia formy masa położona dalej od odlewu nagrzewa się stopniowo z szybkością kilku do kilkuset C/min (wolna piroliza).

Ogromne różnice w warunkach nagrzewania znacznie wpływają na wydajność i rozmieszczenie lotnych

gas₁ – mixture of aromatic and aliphatic hydrocarbons; **gas₂** – mixture of simple gases, difficult to decompose (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 ...).

These three forms of solid carbon: AC, LC and FC, being the products of pyrolysis, exhibit quite different properties.

Amorphous carbon (AC) is a well-degassed carbon containing 97–98% C and 0.5–0.7% H_2 . It has a typically spheroidal form and it forms 'grape bunches'. Density 1.89–1.95 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, mean aromaticity 0.072 and oxidability (measured thermogravimetrically) about 630°C (according to TGA). Amorphous carbon is the main element of pyrolytic carbon (PC). It is formed as a result of homogeneous nucleation directly from the gaseous phase. Due to its physical and chemical properties, it is close to black carbon.

Lustrous carbon (LC) forms a very compact film with an unmeasured volume of pores. It is a, highly degassed, smaller part of carbon PC (0.23–0.37% H_2), with the mean aromaticity of 0.037 and the minimum oxidability of about 807°C. It has the highest degree of packing of all the carbon-containing substances (density 2.08–2.13 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Due to the similarity of the crystallographic lattice to that of quartz, LC is formed as a result of heterogeneous nucleation with high adhesion to the quartz sand. It precipitates from the gaseous phase on the hot surfaces in the temperature range of 650–1000°C. It is formed on the surface of the metal bath, on the proceeding front of the liquid metal. Due to its hexagonal lattice, it is similar to graphite.

Semi-coke represents the largest part of carbon, which forms during the pyrolysis of bentonite mixtures containing additions with carbon. It has the highest oxidability (574°C), the lowest aromaticity (0.155) and the lowest density (1.81 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

5.3. Effect of lustrous carbon formers on the environment

Lustrous carbon formers are heated in different ways, depending on the area in the mould:

- on the metal–mould boundary, the sand is heated to the temperature of about 1300–1400°C immediately after the mould is filled with liquid metal; the rate of temperature increase equals thousands of °C/s (fast pyrolysis),
- during the cast solidification and mould cooling, the sand located further from the cast is heated gradually at the rate from a few to a few hundred C/min (slow pyrolysis).

The huge differences in the heating conditions significantly affect the efficiency and distribution of the volatile

związków pochodzących z dodatków zawierających węgiel.

compounds coming from the carbon-containing additions.

Tabela 2. Nośniki węgla błyszczącego i ich charakterystyka [11]

Table 2. Lustrous carbon formers and their characteristics [11]

Nośniki węgla błyszczącego / Lustrous carbon formers				
	Pył węgla kamiennego / Bituminous coal dust	Węgiel brunatny / Brown coal	Żywica naturalna / Natural resin	Żywica syntetyczna / Synthetic resin
Zawartość substancji lotnych, % / Volatile substance content, %	38,0	45–65	99,0	99,9
Straty prażenia, % / Loss on ignition, %	93,4	90–94	85,0	94,0
Zawartość węgla błyszczącego, % / Lustrous carbon content, %	13,8	5–8	43,8	56,2
Temperatura uwalniania substancji lotnych, °C / Temperature of volatile substance release, °C	400–500	–	300–400	250–350
Temperatura mięknięcia, °C / Softening temperature, °C	300–400	–	150–250	< 100

Do niedawna głównym dodatkiem – nośnikiem węgla błyszczącego – był pył węgla kamiennego. Jednak ze względu na ochronę środowiska i dążenie do poprawy warunków pracy na odlewni producenci dodatków do mas z bentonitem zawierających węgiel poszukują zamienników pyłu węglowego, które byłyby bardziej przyjazne dla środowiska. Są to m.in.: grafit, sadza, żywice syntetyczne, węgiel brunatny, asfalt naturalny.

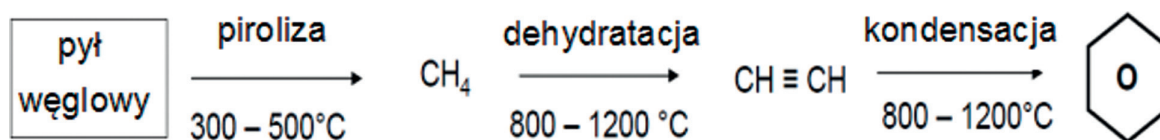
W procesie wykonywania odlewów pod wpływem temperatury ciekłego metalu następuje rozkład termiczny dodatków zawierających węgiel i tworzą się niebezpieczne związki organiczne (rys. 1). Porównując emisję z masy z bentonitem z emisją z masy z bentonitem i dodatkiem pyłu węglowego, stwierdzono, że emisja niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza (HAPs – Hazardous Air Pollutants) w drugim przypadku była 13-krotnie większa [14]. Substancje zawierające węgiel dodaje się do mas z bentonitem m.in. po to, aby w formie wytworzyć atmosferę redukującą. Ale taka atmosfera sprzyja tworzeniu się związków z grupy WWA. Badania Mastral i in. [15] wykazały, że w procesie spalania węgla emisja WWA rośnie około 250 razy, gdy poziom tlenu spada z 20% do 5%. Obecność tych związków w gazach generowanych z mas z bentonitem i dodatkami węglowymi stwierdzili m.in. w swoich pracach Fabbri i Vassura [16]. Główne zanieczyszczenia emitowane z masy to: benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny i naftalen, które stanowiły 87% masy wszystkich emitowanych niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza. Inne zanieczyszczenia organiczne emitowane z mas z bentonitem to: fenol, dimetylofenol, trimetylobenzen, propylobenzen, metylonaftalen, dimetylonaftalen, etylołoluen i krezol. W pracy Dungana i Reveesa [17] zidentyfikowano pra-

Until recently, the main addition – the lustrous carbon formers – was bituminous coal dust. However, due to environment protection and the aim of improving the working conditions in foundries, the producers of additions to bentonite sands containing carbon have now been searching for replacements of coal dust, which would be more environment-friendly. The latter include: graphite, carbon black, synthetic resins, brown coal and natural asphalt.

In the process of cast production, under the effect of the liquid metal temperature, thermal decomposition of the carbon-containing additions takes place and hazardous organic compounds are formed (Fig. 1). In the comparison of the emission of the bentonite sand with the emission of the bentonite sand with a coal dust addition, it was stated that the emission of Hazardous Air Pollutants (HAPs) in the second case was 13 times higher [14]. One of the reasons why carbon-containing substances are added to moulding sands is to form a reducing atmosphere in the mould. However, such atmosphere favours the formation of compounds from the PAH group. The studies conducted by Mastral et al. [15] showed that, in the carbon combustion process, the PAH emission increases about 250 times, when the oxygen level drops from 20% to 5%. The presence of these compounds in the gases generated from bentonite sands with carbon additions was established, among others, by Fabbri and Vassura [16]. The major pollutants emitted from the sand are: benzene, toluene, ethylbenzene, xylene and naphthalene, which constituted 87% of the mass of all the emitted hazardous air pollutants. Other organic pollutants emitted from bentonite sands are: phenol, dimethylphenol, trimethylbenzene, propylben-

wie 40 związków, które powstały podczas pirolizy masy z bentonitem i dodatkiem pyłu węglowego w temperaturze 500°C, 750°C i 1000°C. W temperaturze pirolizy 500°C jako główne produkty występowały: metylofenol, dimetylofenol oraz różne metylowe i etylowe pochodne naftalenu. Związki organiczne zidentyfikowane podczas pirolizy w temperaturze 750°C były podobne, jak w temperaturze 500°C, z tym że intensywność otrzymanych pików była odpowiednio większa. Najbardziej intensywny pik otrzymano dla 1,4,6-trimetylonaftalenu. W temperaturze pirolizy 500°C i 750°C tworzyły się związki z grupy WWA zawierające 2 pierścienie benzenowe, natomiast w temperaturze 1000°C powstawały związki złożone z 3 pierścieni benzenowych.

zene, methylnaphthalene, dimethylnaphthalene, ethyl-toulene and cresol. In their study [17], Dungan and Reeves identified almost 40 compounds which were formed during the pyrolysis of bentonite sand with a dust coal addition at 500°C, 750°C and 1000°C. At the pyrolysis temperature of 500°C, the main products were: methylphenol, dimethylphenol and various methyl and ethyl derivatives of naphthalene. The organic compounds identified during the pyrolysis at 750°C were similar to those at 500°C, while the intensity of the obtained peaks was respectively higher. The most intensive peak was obtained for 1,4,6-trimethylnaphthalene. At the pyrolysis temperatures of 500°C and 750°C, compounds from the PAH group were formed, which contained 2 benzene rings, whereas at 1000°C, compounds consisting of 3 benzene rings were formed.



Rys. 1. Schemat tworzenia się benzenu z pyłu węglowego w wyniku rekombinacji (800–1200°C) [11]

Fig. 1. Diagram of the formation of benzene from coal dust as a result of recombination (800–1200°C) [11]

Identyfikacja tych związków była możliwa dzięki wykorzystaniu zjawiska pirolizy w połączeniu z chromatografią gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (Py-GC/MS) [17,18].

W zakresie szkodliwości mas formierskich z bentonitem i nośnikami węgla błyszczącego obszerne badania prowadził jeden z Autorów wraz z zespołem [19–24]. Przedmiotem badań były mieszanki pyłu węglowego z bentonitem oraz sam pył węglowy. Badania prowadzone były techniką termogravimetrii w połączeniu ze spektrometrią mas (TGA/MS). Metoda ta pozwala na określenie warunków wydzielania się wybranych związków chemicznych (zakres temperatury oraz ilość). Nie ma jednak możliwości identyfikacji pełnej gamy wydzielających się związków. Każdy związek musi być identyfikowany oddzielnie. Analizowano następujące związki: H₂O, CO₂, SO₂, benzen(B), toluen (T), etylobenzen (E) i ksyleny (X). Badania prowadzono w atmosferze argonu (99,999%), w zakresie temperatury 30–1000°C, z szybkością grzania 10°C/min.

Wyniki badań emisji gazów z mieszanki bentonit + nośnik węgla błyszczącego (NWB) dla wybranych związków przedstawiono na wykresach (rys. 2–5).

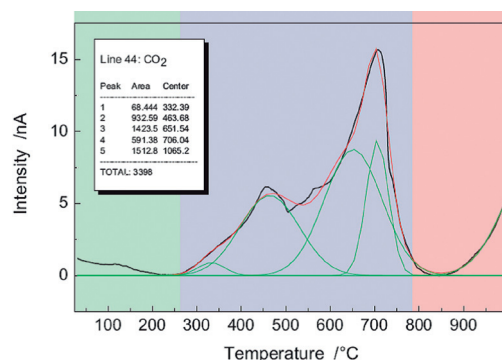
Emisja ditlenku węgla przebiegała w dwóch etapach. Pierwszy z nich rozpoczynał się w temperaturze około 250°C z maksimum w temperaturze 450°C, drugi zaczynał się w temperaturze 550°C z maksimum w 700°C.

Identifying these compounds was possible with the use of the pyrolysis phenomenon in combination with gas chromatography coupled with mass spectrometry (Py-GC/MS) [17,18].

In the scope of hazardousness of moulding sands with bentonite and lustrous carbon formers, a comprehensive research was performed by one of the authors together with co-workers [19–24]. The subject of the studies was a mixture of coal dust with bentonite as well as only coal dust. The tests were performed with the technique of thermogravimetry in combination with mass spectrometry (TGA/MS). This method allows the determination of the conditions of the emission of selected chemical compounds (temperature range and amount). It is, however, not possible to identify the whole spectrum of the emitted compounds. Each compound has to be identified separately. The following compounds were analyzed: H₂O, CO₂, SO₂, benzene (B), toluene (T), ethylbenzene (E) and xylenes (X). The experiments were conducted in argon atmosphere (99.999%), in the temperature range of 30–1000°C, at the heating rate of 10°C/min.

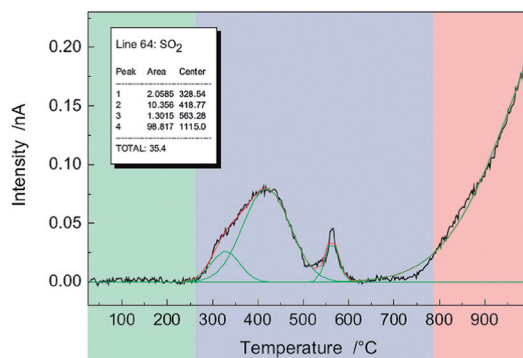
The results of the studies of the gas emission from the bentonite + lustrous carbon formers mixture for selected compounds are presented in the diagrams (Figs. 2–5).

The carbon dioxide emission ran in two stages. The first stage began at the temperature of about 250°C with the maximum at 450°C, and the second stage began at 550°C with the maximum at 700°C.

Rys. 2. Zakres wydzielalności CO₂ z mieszanki bentonit + NWB [19]Fig. 2. Range of CO₂ emittability from the bentonite + LCF mixture [19]

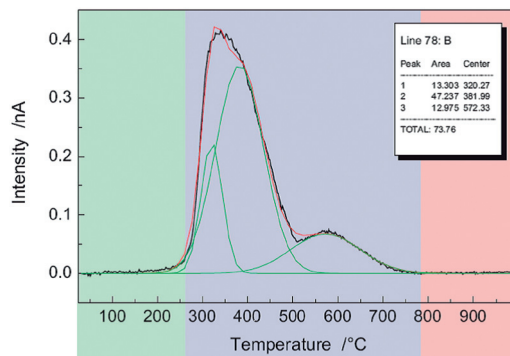
Emisja ditlenku siarki przebiegała w trzech etapach, z chwilowym zatrzymaniem się wydzielania w zakresie temperatury 600–750°C. Pierwsze maksimum emisji SO₂ było w temperaturze około 450°C, drugie (najmniejsze) maksimum około 570°C, a trzecie maksimum w temperaturze powyżej 1000°C, przy czym ten ostatni etap rozpoczynał się w 750°C i był najbardziej intensywny.

The sulfur dioxide emission ran in three stages, with a momentary stoppage in the temperature range of 600–750°C. The first maximum of the SO₂ emission was at the temperature of about 450°C, the second (lowest) maximum – at about 570°C, and the third maximum – at a temperature above 1000°C, while that last stage began at 750°C and was the most intensive.

Rys. 3. Zakres wydzielalności SO₂ z mieszanki bentonit + NWB [19]Fig. 3. Range of SO₂ emittability from the bentonite + LCF mixture [19]

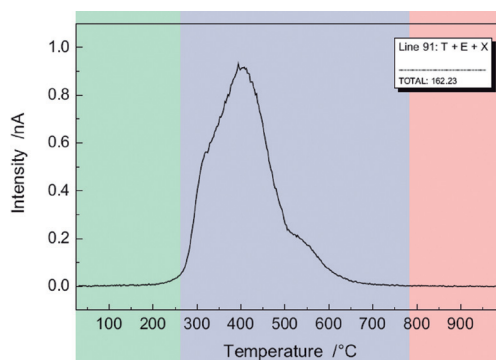
Emisja benzenu rozpoczynała się w temperaturze około 300°C i miała bardzo gwałtowny przebieg. Maksimum występowało w temperaturze 400°C, a koniec wydzielania się benzenu miał miejsce w temperaturze około 750°C.

The benzene emission began at about 300°C and its course was very rapid. The maximum occurred at 400°C, and the end of benzene emission took place at about 750°C.



Rys. 4. Zakres wydzielalności benzenu z mieszanki bentonit + NWB [19]

Fig. 4. Range of benzene emittability for the bentonite + LCF mixture [19]



Rys. 5. Zakres wydzielalności toluenu, etylobenzenu i ksilenów z mieszanki bentonit + NWB [19]
 Fig. 5. Range of toluene, ethylbenzene and xylene emittability from the bentonite + LCF mixture [19]

Wydzielanie tych związków zaczynało się w temperaturze około 280°C i kończyło w około 620°C, z maksimum w temperaturze 450°C; były to temperatury trochę niższe niż w przypadku odpowiednich temperatur dla wydzielania się benzenu.

The emission of these compounds began at about 280°C and ended at about 620°C, with the maximum at 450°C; these temperatures were slightly lower than in the case of the corresponding temperatures for the emission of benzene.

5.4. Masy z żywicami

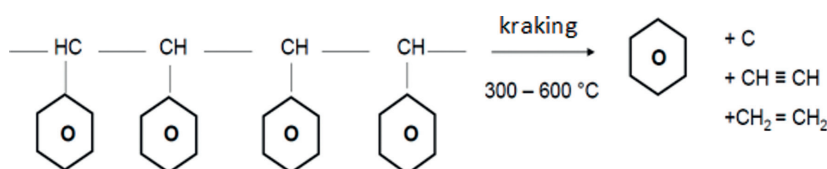
Zjawisko pirolizy substancji zawierających węgiel występuje również w przypadku mas ze spoiwami organicznymi (żywicami). W efekcie działania wysokiej temperatury ciekłego metalu, w atmosferze beztlenowej lub ubogiej w tlen, następuje rozkład termiczny składników spoiwa (żywicy, utwardzacza). Powoduje to generowanie licznych związków organicznych, z których wiele należy do szkodliwych zanieczyszczeń powietrza i jest toksyczna. Podobnie jak w przypadku mas z bentonitem, możemy tu wyróżnić zjawisko pirolizy błyskawicznej, która zachodzi na granicy ciekły metal – powierzchnia formy oraz pirolizy szybkiej, jaka przebiega w głębiej położonych warstwach masy.

Substancje, które w swoim składzie posiadają związki zawierające pierścienie benzenowe, w wysokiej temperaturze będą generować związki, takie jak: benzen, toluen, etylobenzen czy ksyleny. Na rysunku 6 przedstawiono schemat tworzenia się benzenu w wyniku krakingu polistyrenu w temperaturze 300–600°C [11].

5.4. Sands with resins

The pyrolysis of the substances containing carbon occurs also in the case of sands with organic binders (resins). As a result of the high temperature of the liquid metal, in an oxygen-free or low-oxygen atmosphere, thermal decomposition of the binder components (resin, hardener) takes place. This causes generation of numerous organic compounds, many of which are hazardous air pollutants and they are toxic. Similarly to the case of sands with bentonite, we can differentiate between flash pyrolysis, which takes place at the liquid metal-mould surface boundary, and fast pyrolysis, which occurs in the areas located in the deeper layers of the sand.

Substances containing compounds with benzene rings, at high temperatures, will generate compounds such as: benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes. Figure 6 shows a diagram of the formation of benzene as a result of polystyrene cracking at 300–600°C [11].



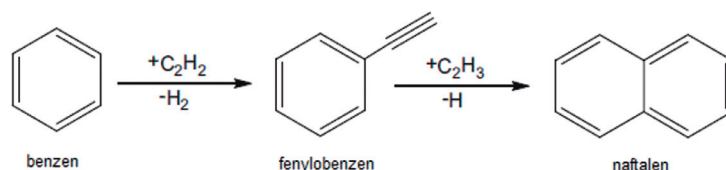
Rys. 6. Kraking polistyrenu w temperaturze 300–600°C prowadzi do powstania m.in. benzenu [11]
 Fig. 6. The polystyrene cracking at 300–600°C leads to the formation of e.g. benzene [11]

Zhou i in. [25] badali procesy tworzenia się WWA podczas pirolizy między innymi celulozy, skrobi, polietyleny, polistyrenu czy polichlorku winylu. Tu również wyjściowym związkiem był wcześniej wygenerowany benzen, który tworzył naftalen, a ten podlegał dalszym

Zhou et al. [25] studied the formation of PAH during the pyrolysis of e.g. cellulose, starch, polyethylene and polyvinyl chloride. Here, also, the input compound was the benzene generated beforehand, which formed naphthalene, and the latter underwent further reactions,

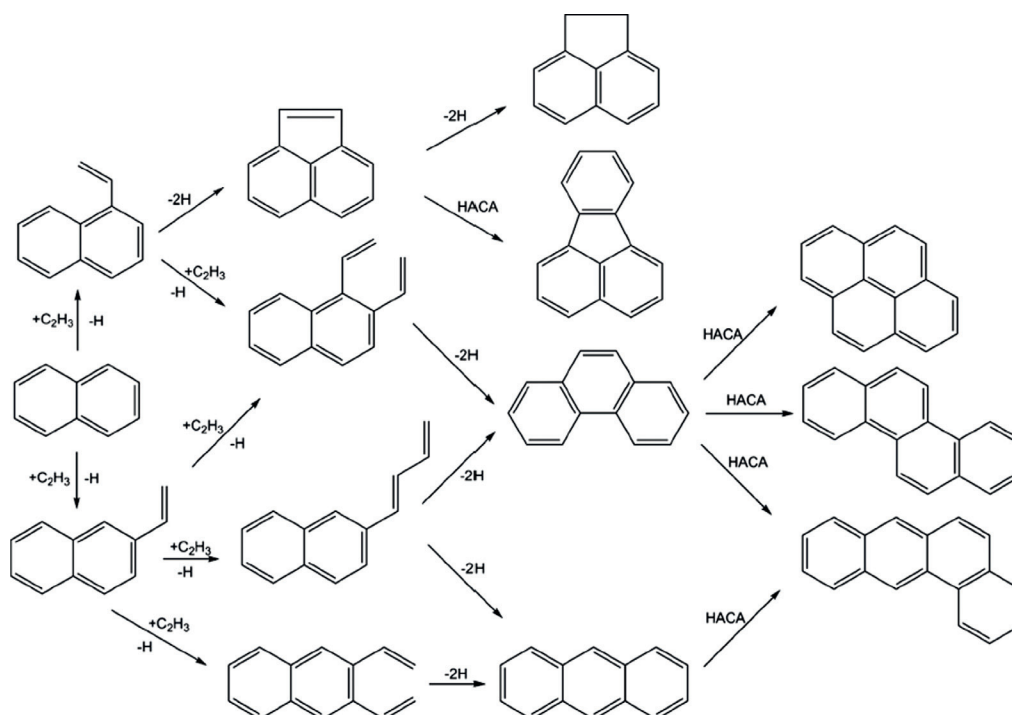
reakcjom, tworząc kolejne węglowodory wielopierścieniowe (rys. 7 i rys. 8).

forming consecutive polycyclic hydrocarbons (Fig. 7 and Fig. 8).



Rys. 7. Mechanizm tworzenia się naftalenu z benzenu [25]

Fig. 7. Mechanism of naphthalene formation from benzene [25]



Rys. 8. Mechanizm tworzenia się trzy- i czteropierścieniowych węglowodorów aromatycznych [25]

Fig. 8. Mechanism of the formation of three- and four-cycle aromatic hydrocarbons [25]

Obszerne badania w zakresie emisji niebezpiecznych związków z grupy BTEX oraz WWA z mas z różnymi spoiwami pod wpływem wysokiej temperatury, w warunkach półtechnicznych wykonał jeden z Autorów wraz z zespołem [21,26]. Przebadano ponad 20 różnych układów wiążących stosowanych w masach formierskich i rdzeniowych, dokonując analizy jakościowej i ilościowej gazów emitowanych z masy w zakresie WWA i BTEX.

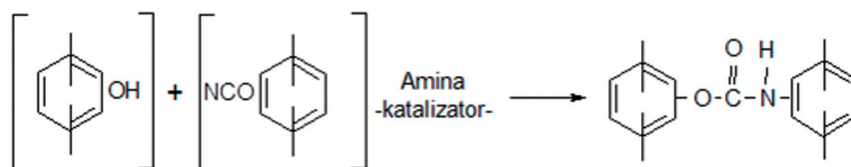
Sheperd [27] badał rozkład termiczny żywicy fenolowo-uretanowej utwardzanej aminami w różnych atmosferach (N_2 , powietrze i CO), stosując techniki TGA, DSC i MS. Żywica ta zawiera w swoim składzie pierścienie aromatyczne (rys. 9).

Badania wykazały, że w trakcie wygrzewania do temperatury $1200^\circ C$ spoiwa na bazie tej żywicy następuje rozpad trójwymiarowej sieci polimeru na związki o mniejszych masach. Powstają między innymi: naftalen i jego pochodne, krezol, fenol, propen oraz ben-

A comprehensive research in the scope of the emission of hazardous compounds from the BTEX and PAH group from moulding sands with different binders, as a result of high temperature, under semi-technological conditions, was performed by one of the authors together with co-workers [21,26]. Over 20 different binding systems used in moulding and core sands were studied by way of a qualitative and quantitative analysis of the gases emitted from the sand in the scope of PAH and BTEX.

Sheperd [27] examined the thermal decomposition of phenol-urethane resin hardened with amines in different atmospheres (N_2 , air and CO), using the TGA, DSC and MS techniques. This resin contains aromatic rings (Fig. 9).

The tests showed that, during the annealing of a binder based on this resin to $1200^\circ C$, one can observe a decomposition of the three-dimensional polymer lattice into compounds with lower masses. The following are



Rys. 9. Struktura żywicy fenolowo-uretanowej

Fig. 9. Structure of phenol-urethane resin

zen, toluen, etylobenzen i ksyleny. Stwierdzono, że atmosfera, w jakiej prowadzony jest rozkład termiczny spoiwa, ma znaczący wpływ na ilość i zakres temperatury tworzenia się lekkich związków organicznych – LZO (ang. VOC – *Volatile Organic Compounds*) i niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza (HAPs). W atmosferze azotu obserwowano tworzenie się największych ilości tych związków. W atmosferze redukującej i utleniającej następuje zmniejszenie ilości większości emitowanych związków z grupy HAPs i LZO, natomiast wzrasta emisja lekkich gazów, takich jak wodór, woda czy propan. Porównując atmosferę redukującą i utleniającą, emisja LZO i HAPs jest przesunięta ku wyższym temperaturom w przypadku atmosfery redukującej, bez spadku ilości. Lytle, Bertsch i McKinley [28], badając rozkład termiczny tej żywicy, stwierdzili, że tworzy się złożona mieszanina LZO. Ilość LZO rośnie ze wzrostem temperatury rozkładu. W temperaturze 700°C zaczynają wydzielać się benzen i toluen. W temperaturze 900°C głównym składnikiem gazów pirolitycznych był związek metylnaftalen ($\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_7$). Wytwarzają się również niewielkie ilości HCN.

Liang i Tsay [29], badając rozkład termiczny masy odlewniczej, w której spoiwem była żywica furanowa utwardzona organicznymi kwasami sulfonowymi, zidentyfikował obecność BTEX-ów w gazach uwalnianych pod wpływem temperatury ciekłego metalu. Ponadto stwierdził, że w trakcie ogrzewania spoiwa następuje jego rozpad na wolne rodniki i/lub atomy. W konsekwencji rozpadu powstają atomy węgla i wodoru, a także rodniki metylowe ($\text{CH}_3\cdot$), metylenowe ($\cdot\text{CH}_2\cdot$ lub $=\text{CH}_3$), propenylowe ($\cdot\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}\cdot$) i butadienylowe. Na skutek rekombinacji na przykład dwóch rodników propenylowych powstaje benzen, natomiast jeśli połączą się one dodatkowo z jednym rodnikiem metylenu, to powstaje cząsteczka toluenu. Ksyleny i etylobenzen tworzą się w zdecydowanie mniejszych ilościach, ponieważ reakcje ich powstawania są bardziej skomplikowane.

Wang i in. [30] zaproponowali poniższy schemat rozkładu termicznego spoiwa opartego na żywicy furanowej. Struktura utwardzonej żywicy furanowej składa się z rozgałęzionych i usieciowanych pierścieni heterocyklicznych i pierścieni aromatycznych (rys. 10). Podczas równomiernego ogrzewania próbki spoiwa w analizie termogravimetrycznej usieciowana struktura ulega stopniowemu rozkładowi i wydzielają się lotne związki. SO_2 zaczyna wydzielać się począwszy

formed: naphthalene and its derivatives, cresol, phenol, propene as well as benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes. It was stated that the atmosphere in which the thermal decomposition of the binder is conducted has a significant effect on the amount and temperature range of the formed volatile organic compounds (VOC) and Hazardous Air Pollutants (HAPs). The formation of the highest amount of these compounds was observed in the nitrogen atmosphere. In a reducing and oxidizing atmosphere, we observe a reduction of the amount of most of the emitted compounds from the HAPs and VOC group, whereas the emission of light gases, such as hydrogen, water and propane increases. In the comparison of the reducing and the oxidizing atmosphere, we can observe that the emission of VOC and HAPs is shifted towards higher temperatures in the case of the reducing atmosphere, without a decrease of their amount. Lytle, Bertsch and McKinley [28], in their studies of the thermal decomposition of resin, stated that a complex mixture of VOC is formed. The amount of VOC increases with the increase of the decomposition temperature. At 700°C, benzene and toluene begin to be emitted. At 900°C, the main component of pyrolytic gases was the methylnaphthalene compound ($\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_7$). Slight amounts of HCN are also formed.

Liang and Tsay [29], examining the thermal decomposition of a moulding sand in which the binder was furan resin hardened with organic sulfonic acids, identified the presence of BTEX in the gases emitted under the effect of the high temperature of the liquid metal. They also stated that, during the heating of the binder, its decomposition into free radicals and/or atoms takes place. As a consequence of the decomposition, carbon and hydrogen atoms are formed as well as methyl ($\text{CH}_3\cdot$), methylene ($\cdot\text{CH}_2\cdot$ or $=\text{CH}_3$), propenyl ($\cdot\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}\cdot$) and butadienyl radicals. As a result of recombination of e.g. two propenyl radicals, benzene is formed, whereas, in the case when they are additionally connected with one methylene radical, a toluene molecule is formed. Xylenes and ethylbenzene are formed in significantly smaller amounts, as the reactions of their formation are more complicated.

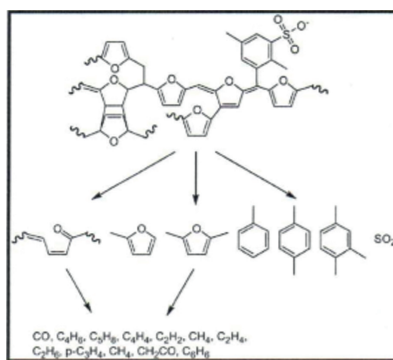
Wang et al. [30] proposed the following diagram of the thermal decomposition of a binder based on furan resin. The structure of the hardened furan resin consists of branched and networked heterocyclic rings as well as aromatic rings (Fig. 10). During a uniform heating of the binder sample, in the thermogravimetric analysis, the

od temperatury 150°C, bo wiązanie R-SO₂OH jest stosunkowo słabe. W zakresie temperatury 100–500°C pierścienie furanowe w polimerze stopniowo rozkładają się (następuje otwarcie pierścieni), a w wyższej temperaturze zanikają. Otwarte pierścienie generują fragmenty łańcuchów, które ulegają dalszemu rozpadowi. Tlen obecny we fragmentach łańcuchów był usuwany głównie jako woda i tlenki węgla, a łańcuchy węglowe pękały na mniejsze fragmenty, tworząc alkeny i alkany o krótszych łańcuchach.

Szerokie badania wpływu rodzaju żywicy furanowej oraz utwardzacza w zależności od temperatury i rodzaju atmosfery na emisję WWA i BTEX wykonał Kubecki [31].

networked structure undergoes gradual decomposition and volatile compounds are emitted. SO₂ begins to be emitted starting from the temperature of 150°C, as the R-SO₂OH bonds are relatively weak. In the temperature range of 100–500°C, the furan rings in the polymer gradually decompose (the rings become open), and at a higher temperature, they disappear. The open rings generate chain fragments, which undergo further decomposition. The oxygen present in the chain fragments was removed mainly as water and carbon oxides, and the carbon chains broke into smaller fragments, forming alkenes and alkanes with shorter chains.

Extensive studies of the effect of the type of furan resin and hardener, depending on the temperature and atmosphere type, on the emission of PAH and BTEX were conducted by Kubecki [31].



Rys. 10. Schemat termicznego rozkładu spoiwa furanowego [30]

Fig. 10. Diagram of the thermal decomposition of a furan binder [30]

Tabela 3. Stężenie benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów w gazach uwalnianych w trakcie pirolizy żywicy alkidowej w przeliczeniu na 1 g masy próbki [32]

Table 3. Concentration of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in gases emitted during alkyd resin pyrolysis recalculated into 1 g of sample mass [32]

Związek organiczny / Organic compound	Badana próbka / Tested sample				
	Alk_1 500°C, mg/g	Alk_2 700°C, mg/g	Alk_3 900°C, mg/g	Alk_4 1100°C, mg/g	Alk_5 1300°C, mg/g
Benzen/Benzene	1,2	4,4	105,6	91,8	5,9
Toluen/Toluene	0,8	1,0	21,7	0,7	< LOD
Etylobenzen/Ethylbenzene	2,3	2,1	0,4	0,2	0,2
m+p-ksylen/m+p-xylene	5,5	5,7	2,3	0,7	0,7
o-ksylen/o-xylene	0,1	0,1	0,2	< LOD	< LOD
Suma/Total	9,9	13,3	130,2	93,4	6,8
LOD – Limit of detection / granica wykrywalności					

Badania wpływu temperatury na rozkład termiczny spoiwa opartego na żywicy alkidowej utwardzanej polioizocyanianem wykazały, że szczególnie niebezpieczną temperaturą jest 900°C, w której ma miejsce największa emisja szkodliwych związków: benzenu i toluenu (tabela 3) [32].

The examinations of the effect of the temperature on the thermal decomposition of a binder based on alkyd resin hardened with polyisocyanate showed that 900°C is an especially hazardous temperature, at which the highest amounts of hazardous compounds (benzene and toluene) are emitted (Table 3) [32].

6. Wnioski

W procesach wykonywania odlewów w formach piaskowych sporządzonych z mas wiązanych spoiwami organicznymi lub z mas z bentonitem i dodatkami zawierającymi węgiel (ale również i w odlewach kokilowych, gdzie stosowane są powłoki na kokile zawierające grafit) zachodzą procesy, które generują liczne związki należące do tzw. niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza (ang. HAPs). Zanieczyszczenia te powstają w wyniku zachodzącego w formie procesu pirolizy substancji palnych. Wynika to z faktu, że w formie zawsze występuje niedobór tlenu (poza początkowym okresem, gdy zalewamy formę ciekłym metalem), czyli są warunki redukujące. Gdyby ilość tlenu w formie była dostateczna, to wówczas nie zachodziłby proces pirolizy, tylko spalanie substancji zawierającej węgiel, co w konsekwencji prowadzi do powstania CO₂ i H₂O, czyli substancji nieszkodliwych dla organizmów żywych. Skład i ilość gazów generowanych z mas z dodatkami zawierającymi węgiel zależą głównie od rodzaju atmosfery oraz od temperatury. Dlatego działania producentów dodatków do mas formierskich z bentonitem dążą, z jednej strony, w kierunku ograniczenia ilości stosowanych dodatków, a z drugiej strony – równocześnie, poszukuje się bardziej ekologicznych zamienników pyłu węglowego.

Równocześnie trwają prace nad udoskonalaniem mas formierskich i rdzeniowych ze spoiwami nieorganicznymi (np. szkło wodne), co do minimum ograniczyłoby stosowanie dodatków organicznych i znacznie zredukowało emisję niebezpiecznych związków. Również w tym kierunku idą działania nad ograniczeniem udziału grafitu w powłokach ochronnych na formy i rdzenie oraz zastąpienia go innym materiałem ognioodpornym.

Działania te są niezbędne dla zapewnienia odpowiednich warunków pracy na odlewni i ograniczeniu do minimum wstępowania chorób zawodowych u pracowników.

Podziękowania

Artykuł został opracowany w ramach pracy statutowej realizowanej na Wydziale Odlewnictwa AGH w 2016 roku (nr 11.11 170.318/7).

Literatura/References

1. Yongjie Y. Coal Technology (II). W *Coal, Oil Shale, Natural Bitumen, Heavy Oil and Peat – Vol. I*, 292–318. UNESCO, EOLSS.
2. *Przemysłowe laboratorium technologii chemicznej IB: Piroliza węgla i biomasy*. Politechnika Wrocławska. Wydział Chemiczny, polymer-carbon.ch.pwr.wroc.pl/instrukcje/PLTRnW_piroliza.pdf.
3. *Properties and characteristics of graphite. For the semiconductor industry*. May 2013. USA: Entegris Inc.
4. Thomé-Kozmienski K.J. (ed). 1994. *Thermische Abfallbehandlung*. Berlin: EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik.
5. *Zjawisko spalania – pojęcia podstawowe* [dostęp: 11.07.2016], [www.k48.p.lodz.pl/pliki/K48_\(taec045udaowxkls\).pdf](http://www.k48.p.lodz.pl/pliki/K48_(taec045udaowxkls).pdf).

6. Conclusions

In production casts in sand moulds made of sands bound with organic binders or sands with bentonite and carbon-containing additions (but also in die casts, where graphite-containing layers for dies are used), processes which generate numerous compounds belonging to the so-called Hazardous Air Pollutants (HAPs) take place. These pollutants are formed as a result of pyrolysis of the combustible substances taking place in the mould. This results from the fact that there is always an oxygen deficit in the mould (except for the initial period, when the mould is filled with liquid metal), i.e. reducing conditions are present. If the amount of oxygen in the mould were sufficient, the process of pyrolysis would not occur; instead, combustion of the carbon-containing substance would take place, which, in consequence, would lead to the generation of CO₂ and H₂O, i.e. substances which are not hazardous to living organisms. The composition and amount of the gases generated from sands with additions containing carbon depend mainly on the atmosphere type and the temperature. That is why the aim of the producers of bentonite moulding sand additions is, on the one hand, to limit the amount of the applied additions and on the other hand, to search for more ecological replacements of coal dust.

Simultaneously, research is being performed on the improvement of moulding and core sands with inorganic binders (e.g. water glass), which would limit the use of organic additions to a minimum and significantly reduce the emission of hazardous compounds. The same target is also assumed in the research of the ways of limiting the use of graphite in protective layers for moulds and cores and replacing it with another fireproof material.

These activities are necessary to ensure the proper working conditions in foundries and to limit the cases of occupational disease to a minimum.

Acknowledgements

The article has been elaborated within the statutory work realized at the AGH Faculty of Foundry Engineering in 2016 (no. 11.11 170.318/7).

6. Zhang D. Thermal Decomposition of Coal. W *Coal, Oil Shale, Natural Bitumen, Heavy Oil and Peat – Vol. I*, 340–359. UNESCO, EOLSS.
7. Matuschek G., A.A. Kettrup. 1999. „Thermal analysis/mass spectrometry as a tool for studying environmental pollution by coal gasification”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51 (1–2) : 223–237.
8. Li X., G. Matuschek, M. Herrera, H. Wang, A. Kettrup. 2003. „A study on combustion of Chinese coals by TA/MS”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 67 (2) : 393–406.
9. Cambell J.S. 1950. *Casting and Forming Process in Manufacturing*. New York: McGraw-Hill.
10. Richardson N., V. LaFay. 2014. „Why iron castings need sea coal”. *Foundry Trade Journal* 188 (3720) : 351–355.
11. Engelhardt T. 2010. „New concepts to reduce the emission from green sand”. *Fonderie Magazine* (7) : 24–36.
12. LaFay V., J. Schifo. 2012. „Reducing seacoal in practice”. *Modern Casting* 102 (7) : 32–34.
13. Jelínek P., J. Beňo. 2008. „Morphological forms of carbon and their utilizations at formation of iron casting surfaces”. *Archives of Foundry Engineering* 8 (2) : 67–70.
14. Casting Emission Reduction Program. 1999. *Baseline testing emission results. Preproduction Foundry*. California: McClellan Air Force Base.
15. Mastral A.M., M.S. Callén, T.L. Garcia. 2000. „Toxic organic emissions from coal combustion”. *Fuel Processing Technology* 67 (1) : 1–10.
16. Fabbri D., I. Vassura. 2006. „Evaluating emission levels of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic materials by analytical pyrolysis”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 75 (2) : 150–158.
17. Dungan R.S., J.B. Reeves III. 2007. „Pyrolysis of Carbonaceous Foundry Sand Additives: Seacoal and gilsonite”. *Thermochimica Acta* 460 : 60–66.
18. Chien-Hou W., M.-N. Lin, C.-T. Feng, K.-L. Yang, Y.-S. Lo, J.-G. Lo. 2003. „Measurement of toxic volatile organic compounds in indoor air of semiconductor foundries using multisorbent adsorption/thermal desorption coupled with gas chromatography–mass spectrometry”. *Journal of Chromatography A* 996 (1–2) : 225–231.
19. Bobrowski A., M. Holtzer. 2009. „Analiza gazów wydzielających się z mieszanek bentonit – nośnik węgla stosowanych w odlewnictwie w zakresie temperatury 30–1000°C”. *Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji* 29 (1) : 11–19.
20. Kwaśniewska-Królikowska D., M. Holtzer. 2013. „Selection criteria of lustrous carbon carriers in the aspects of properties of greensand system”. *Metallurgija* 52 (1) : 62–64.
21. Holtzer M., R. Dańko (red.) 2013. *Ocena szkodliwości materiałów wiążących stosowanych do mas formierskich i rdzeniowych nowej generacji*. Kraków: Wydawnictwo Naukowe AKAPIT.
22. Bobrowski A., M. Holtzer. 2009. „Assessment of environmental influence of bentonite and lustrous carbon carrier – in an aspect of gases emission”. *Archives of Foundry Engineering* 9 (1) : 21–24.
23. Holtzer M., D. Kwaśniewska-Królikowska, A. Bobrowski, R. Dańko, B. Grabowska, S. Żymankowska-Kumon, W. Solarski. 2012. „Badania emisji niebezpiecznych związków z mas z bentonitem i nośnikami węgla błyszczącego w kontakcie z ciekłym metalem”. *Przegląd Odlewnictwa* 62 (3–4) : 124–132.
24. Holtzer M. 2012. „Harmfulness of moulding sands with bentonite and lustrous carbon carriers”. *Metallurgija* 51 (4) : 437–440.
25. Zhou H., C. Wu, J.A. Onwudili, A. Meng, Y. Zhang, P.T. Williams. 2015. „Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) formation from the pyrolysis of different municipal solid waste fractions”. *Waste Management* 36 (February 2015) : 136–146.
26. Holtzer M., A. Bobrowski, R. Dańko, A. Kmita, S. Żymankowska-Kumon, M. Kubecki, M. Górny. 2014. „Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from the furan moulding sands with addition of the reclaim”. *Metallurgija* 53 (4) : 451–454.
27. Sheperd A. 2012. Understanding Emission Characteristics of a Foundry Sand Binder. W *Proceedings of The National Conference On Undergraduate Research (NCUR) 2012*, 934–942. Ogden, UT: Weber State University, March 29–31, 2012.
28. Lytle C.A., W. Bertsch, M.D. McKinley. 1998. „Determination of Thermal Decomposition Products from a Phenolic Urethane Resin by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry”. *Journal of High Resolution Chromatography* 21 (2) : 128–132.
29. Liang J.-J., G.-S. Tsay. 2010. „Composition and yield of the pernicious and stench gases in furan resin sand model founding process”. *Environmental Engineering and Management Journal* 20 (2) : 115–125.
30. Wang Y., Y. Zhang, L. Su, X. Li, L. Duan, C. Wang, T. Huang. 2011. „Hazardous air pollutant formation from pyrolysis of typical Chinese casting materials”. *Environmental Science & Technology* 45 (15) : 6539–6544.
31. Kubecki M. 2016. *Oznaczanie wybranych niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza, generowanych w procesie termicznego rozkładu mas formierskich z żywicami furanowymi*. Praca doktorska, Promotor: M. Holtzer. Kraków: Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa.
32. Kubecki M., M. Holtzer, A. Bobrowski, R. Dańko, B. Grabowska, S. Żymankowska-Kumon. 2012. „Analiza związków z grupy BTEX powstających podczas termicznego rozkładu żywicy alkidowej”. *Archives of Foundry Engineering* 12 (sp.issue 1) : 119–124.