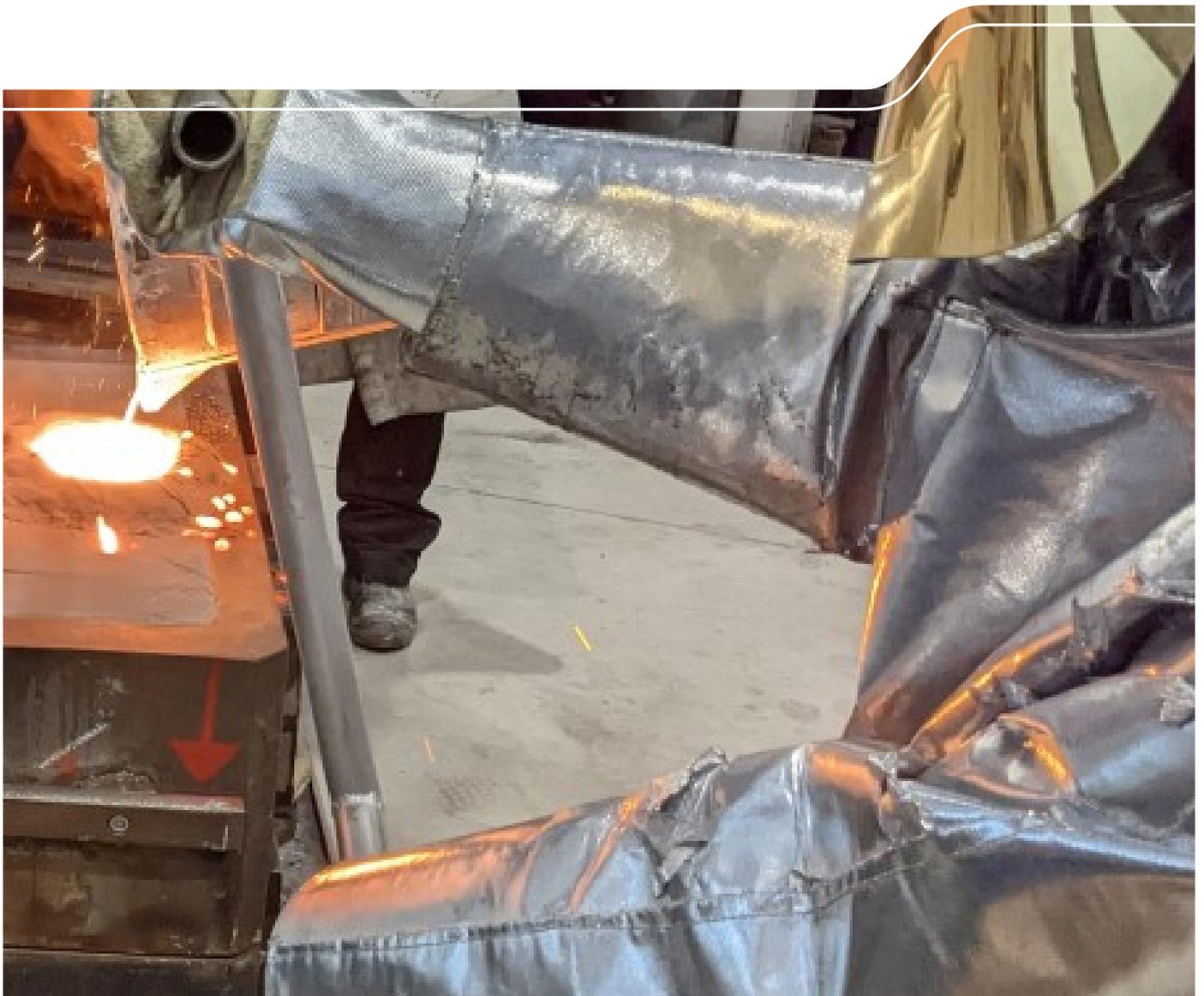


Einfluss auf Emissionen und Gerüche im Eisenguss

Schriftenreihe, Heft 11/2023



Haupteinflussparameter auf die chemischen und olfaktometrischen Emissionen aus chemisch gebundenen Gießerei- kernbindemitteln im Bereich Eisengießerei

Dr.-Ing. Marco Weider, Gießerei-Institut der TU Bergakademie Freiberg

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeine Leistungsbeschreibung.....	8
2	Prüfeinrichtungen / Messmethoden / Versuchsablauf	9
2.1	Versuchseinrichtung:	9
2.2	Versuchsablauf	9
2.3	Prinzipielles Messschema.....	11
2.4	Emissionen	12
2.5	Olfaktometrie	12
3	Versuchsprogramm	13
3.1	Erster Versuchsabschnitt	13
3.2	Zweiter Versuchsabschnitt	14
3.2.1	Aktive Kerngaszündung bei nicht gebohrten Kernen.....	14
3.2.2	Gebohrte Kerne, Einfluss der aktiven Kerngaszündung	15
3.2.3	Einfluss des Bindergehaltes	16
3.2.4	Einfluss der Lösungsmittel und des Schlichtens.....	16
3.2.5	Einfluss des Glanzkohlenstoffbildners im Grünsand	16
4	Versuchsergebnisse.....	17
4.1	Vorversuche zur Ermittlung der nötigen Dosierung	17
4.2	Vergleich der FTIR-Messwerte mit den Standardreferenzverfahren.....	20
4.3	Bewertung der Ergebnisse aus der Olfaktometrie	21
4.4	Vergleich der Binder	24
4.5	Einfluss des Zündens der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung	33
4.6	Einfluss der aktiven Kernentlüftung und des Zündens der Pyrolysegase bei aktiver Kernentlüftung / Einfluss der Teilungsebene	41
4.7	Einfluss der Lagerdauer und des Bindergehaltes	47
4.8	Einfluss des Schlichteprozesses	53
4.9	Einfluss des Glanzkohlenstoffbildners.....	58
5	Zusammenfassung und abzuleitende Hinweise für Behörden und die Praxis	63
6	Offene Punkte und mögliche weiterführende Versuche	65
A 1	Messwerte	66

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Kerngeometrie und resultierende Gusstraube.....	9
Abbildung 2:	Absaughaube mit regelbarem Volumenstrom, abgussbereite Grünsandform unter der Haube.....	9
Abbildung 3:	Unterkasten mit eingelegten Kernen und reale Gusstraube mit modellseitigen Entlüftungsdornen	10
Abbildung 4:	Versuchsablauf mit zeitlicher Kennzeichnung der Versuchsabschnitte und der jeweiligen Mess- bzw. Probenahmedauer.....	11
Abbildung 5:	Versuchsaufbau mit Kennzeichnung der Messungen und deren Bezugsgrößen.....	11
Abbildung 6:	Zeitlich mögliche Verläufe von Emissionen über die gesamte Versuchsdauer	12
Abbildung 7:	Einsatz von Glühwendeln zur aktiven Zündung der Kerngase	15
Abbildung 8:	Kern mit Innenbohrungen \varnothing 8 mm.....	15
Abbildung 9:	Entwicklung der Biegefestigkeit des Aromats in Abhängigkeit der Dosierung der Binderkomponenten und der Zeit.....	17
Abbildung 10:	Entwicklung der Biegefestigkeit des Aliphats in Abhängigkeit der Dosierung der Binderkomponenten und der Zeit.....	17
Abbildung 11:	Entwicklung der Biegefestigkeit des Silikats in Abhängigkeit der Dosierung der Binderkomponenten und der Zeit.....	18
Abbildung 12:	Entwicklung der Biegefestigkeit der anorganischen Binder in Abhängigkeit von der Zeit.....	19
Abbildung 13:	Korrelationen der Messverfahren bzgl. Phenol und Formaldehyd	20
Abbildung 14:	Korrelationen der Messverfahren bzgl. Benzol und BTEX=f(Benzol)	21
Abbildung 15:	Olfaktometrie-Ergebnisse eines beispielhaften Versuchstages zur Verdeutlichung der Interpretationsmöglichkeiten und -grenzen	23
Abbildung 16:	Vergleich der SummeC-Emissionen der unterschiedlichen Bindersorten.....	24
Abbildung 17:	Vergleich der Aliphath-Emissionen der unterschiedlichen Bindersorten.....	25
Abbildung 18:	Vergleich der Benzol-Emissionen der unterschiedlichen Bindersorten.....	26
Abbildung 19:	Vergleich der BTEX-Emissionen der unterschiedlichen Bindersorten	26
Abbildung 20:	Vergleich der Phenol-Emissionen der unterschiedlichen Bindersorten.....	27
Abbildung 21:	Vergleich der Formaldehyd-Emissionen der unterschiedlichen Bindersorten	28
Abbildung 22:	Vergleich der Geruchsfreisetzung der unterschiedlichen Bindersorten	29
Abbildung 23:	Vergleich der prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung der unterschiedlichen Bindersorten, bezogen auf das PUR-Coldbox-System mit silikatischen Lösungsmittelanteilen	30
Abbildung 24:	Vergleich der SummeC-Emissionen der unterschiedlichen PUR-Coldbox-Bindersorten mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung	34
Abbildung 25:	Flammbilder der gezündeten Entlüftungsbohrungen und der gezündeten Teilungsebene ohne aktive Kernentlüftung, beispielhaft anhand des PUR-Coldbox-Versuches mit aromatischen Lösungsmitteln	35
Abbildung 26:	Vergleich der Aliphath-Emissionen der unterschiedlichen PUR-Coldbox-Bindersorten mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung	35
Abbildung 27:	Vergleich der Benzol-Emissionen der unterschiedlichen PUR-Coldbox-Bindersorten mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung	36
Abbildung 28:	Vergleich der BTEX-Emissionen der unterschiedlichen PUR-Coldbox-Bindersorten mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung	37

Abbildung 29: Vergleich der Phenol-Emissionen der unterschiedlichen PUR-Coldbox-Bindersorten mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung	37
Abbildung 30: Vergleich der Formaldehyd-Emissionen der unterschiedlichen PUR-Coldbox-Bindersorten mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung	38
Abbildung 31: Vergleich der Geruchs-Emissionen der unterschiedlichen PUR-Coldbox-Bindersorten mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung	38
Abbildung 32: Vergleich der prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung des PUR-Coldbox-Binders mit aromatischen Lösungsmitteln mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung, auf den jeweiligen Prozessschritt des Standardversuchs normiert	39
Abbildung 33: Vergleich der prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung des PUR-Coldbox-Binders mit aliphatischen Lösungsmitteln mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung, auf den jeweiligen Prozessschritt des Standardversuchs normiert	40
Abbildung 34: Vergleich der prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung des PUR-Coldbox-Binders mit silikatischen Lösungsmitteln mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung, auf den jeweiligen Prozessschritt des Standardversuchs normiert	40
Abbildung 35: Veranschaulichung der austretenden Pyrolyseprodukte bei aktiver Kernentlüftung (links) und Flamm bild bei Zündung dieser Pyrolyseprodukte	41
Abbildung 36: Vergleich der SummeC-Emissionen bei variiertem Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase	42
Abbildung 37: Vergleich der Aliphath-Emissionen bei variiertem Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase	42
Abbildung 38: Vergleich der Benzol-Emissionen bei variiertem Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase	43
Abbildung 39: Vergleich der BTEX-Emissionen bei variiertem Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase	44
Abbildung 40: Vergleich der Phenol-Emissionen bei variiertem Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase	45
Abbildung 41: Vergleich der Formaldehyd-Emissionen bei variiertem Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase	45
Abbildung 42: Vergleich der Geruchsfreisetzung bei variiertem Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase	46
Abbildung 43: Vergleich der prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung des PUR-Coldbox-System mit silikatischen Lösungsmittelanteilen bei variiertem Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase, bezogen auf den jeweiligen Prozessschritt des Standardversuchs	47
Abbildung 44: Vergleich der SummeC-Emissionen bei variiertem Kernlagerzeit und geändertem Bindergehalt	48
Abbildung 45: Vergleich der Aliphath-Emissionen bei variiertem Kernlagerzeit und geändertem Bindergehalt	49
Abbildung 46: Vergleich der Benzol-Emissionen bei variiertem Kernlagerzeit und geändertem Bindergehalt	49

Abbildung 47: Vergleich der BTEX-Emissionen bei variiertem Kernlagerzeit und geänderten Bindergehalt.....	50
Abbildung 48: Vergleich der Phenol-Emissionen bei variiertem Kernlagerzeit und geänderten Bindergehalt.....	51
Abbildung 49: Vergleich der Formaldehyd-Emissionen bei variiertem Kernlagerzeit und geänderten Bindergehalt.....	51
Abbildung 50: Vergleich der Geruchsfreisetzung bei variiertem Kernlagerzeit und geänderten Bindergehalt.....	52
Abbildung 51: Vergleich der prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung bei variiertem Kernlagerzeit und geänderten Bindergehalt, bezogen auf den Standardversuch	52
Abbildung 52: Vergleich der SummeC-Emissionen bei unterschiedlichen Schichten	53
Abbildung 53: Vergleich der Aliphath-Emissionen bei unterschiedlichen Schichten	54
Abbildung 54: Vergleich der Benzol-Emissionen bei unterschiedlichen Schichten	54
Abbildung 55: Vergleich der BTEX-Emissionen bei unterschiedlichen Schichten.....	55
Abbildung 56: Vergleich der Phenol-Emissionen bei unterschiedlichen Schichten.....	56
Abbildung 57: Vergleich der Formaldehyd-Emissionen bei unterschiedlichen Schichten	56
Abbildung 58: Vergleich der Geruchsfreisetzung bei unterschiedlichen Schichten.....	57
Abbildung 59: Vergleich der prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung bei unterschiedlichen Schichten, bezogen auf den Standardversuch	57
Abbildung 60: Vergleich der SummeC-Emissionen bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern.....	58
Abbildung 61: Vergleich der Aliphath-Emissionen bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern	59
Abbildung 62: Vergleich der Benzol-Emissionen bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern	59
Abbildung 63: Vergleich der BTEX-Emissionen bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern	60
Abbildung 64: Vergleich der Phenol-Emissionen bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern	60
Abbildung 65: Vergleich der Formaldehyd-Emissionen bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern	61
Abbildung 66: Vergleich der Geruchsfreisetzung bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern	62
Abbildung 67: Vergleich prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern, bezogen auf den Nullversuch.....	62

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Per Screening gefundene weitere Pyrolyseprodukte bei ausgewählten Versuchsvarianten	29
Tabelle 2: Olfaktometrische Kennzahlen des PUR-Coldbox-Systems mit aromatischen Lösungsmitteln	31
Tabelle 3: Olfaktometrische Kennzahlen des PUR-Coldbox-Systems mit aliphatischen Lösungsmitteln.....	31
Tabelle 4: Olfaktometrische Kennzahlen des PUR-Coldbox-Systems mit silikatischen Lösungsmittelanteilen	32
Tabelle 5: Olfaktometrische Kennzahlen des anorganischen Bindersystems mit anorganischem Additiv	32
Tabelle 6: Olfaktometrische Kennzahlen des anorganischen Bindersystems mit teilorganischem Additiv	33
Tabelle 7: Kategorisierung der Bindersysteme bzgl. der Geruchslast beim betreffenden Prozessschritt	33

Abkürzungsverzeichnis

LfULG	Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
HWS	Heinrich Wagner Sinto
GJL	Gusseisen mit Lamellengraphit
BfUL	STAATLICHE BETRIEBSGESELLSCHAFT FÜR UMWELT UND LANDWIRTSCHAFT
Na	Natrium
K	Kalium
Li	Lithium
GE	Geruchseinheiten
PUR	Polyurethan
Coldbox	begasungshärtendes Formverfahren
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot (-spektrometer)
FID	Flammenionisationsdetektor
HPLC-UV	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Ultraviolett-Detektor
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
H32	gießereitypischer Quarzsand aus der Grube Haltern, hergestellt von der Quarzwerke GmbH, Frechen

1 Allgemeine Leistungsbeschreibung

Das Gießerei-Institut der TU Bergakademie Freiberg erhielt seitens des LfULG den Zuschlag, in diesem Projekt die aus den Kernbindern resultierenden Geruchs- und Emissionsentwicklungen vergleichend gegenüberzustellen. Dabei liegt der Fokus auf dem Eisenguss, basierend auf Grünsandaußenformen und PUR-Coldbox-gebundenen Innenkernen. Parallel werden noch anorganische Binder und die Möglichkeiten der technologischen Einflussnahme durch die Gießerei selbst mit untersucht.

Die Basis bildet dabei ein am Gießerei-Institut vorhandener und erprobter Versuchsaufbau. Dieser ermöglicht es, in industriellem Maßstab sowohl Formen als auch Innenkerne herzustellen und die später detailliert genannten Parameter zu variieren. Es werden die Emissionen und die Olfaktometrie sowohl beim Gießprozess als auch bei einem simulierten Auspackprozess untersucht.

2 Prüfeinrichtungen / Messmethoden / Versuchsablauf

2.1 Versuchseinrichtung:

Das Gießerei-Institut verfügt über eine Versuchseinrichtung aus dem Hause Daimler Truck AG, Mannheim, deren Nutzung für dieses Projekt genehmigt wurde. Diese Versuchseinrichtung ermöglicht bzgl. des Kernwerkzeuges den Einsatz von unterschiedlichsten Kernbindern aus dem Coldbox-, Warmbox- und Hotboxsektor und sichert so den direkten Vergleich bei konstanter Kerngeometrie und -masse. Weiterhin können über eine zu diesen Kernen passende Modelleinrichtung Grünsandformen auf der institutseigenen HWS-Formanlage hergestellt werden.

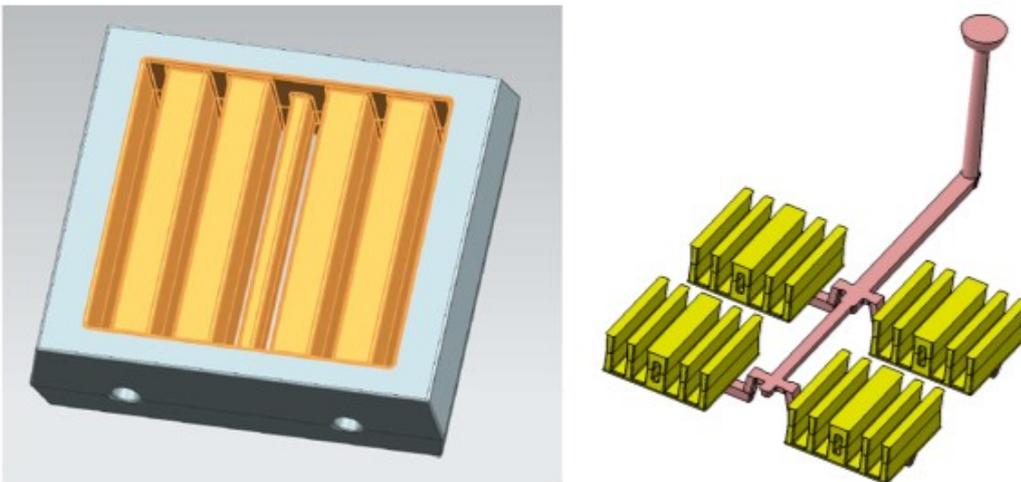


Abbildung 1: Kerngeometrie (links) und resultierende Gusstraube (rechts)



Abbildung 2: Absaughaube mit regelbarem Volumenstrom (links), abgussbereite Grünsandform unter der Haube (rechts)

2.2 Versuchsablauf

Jeder Versuchstag umfasst drei Formen, und damit auch Abgüsse und Messungen.

Es werden Grünsandformen mit ca. 600kg Grünsand über die HWS-Formanlage hergestellt. In dieser Form befinden sich (siehe Abbildung 1 rechts) 4 Kerne mit einem Gesamtgewicht von 24kg. Das Abgussgewicht beträgt 60kg GJL. Dieses wird mit einer Gießtemperatur von $1430^{\circ}\text{C} \pm 10\text{K}$ vergossen.



Abbildung 3: Unterkasten mit eingelegten Kernen (links) und reale Gusstraube mit modellseitigen Entlüftungsdornen (rechts)

Wie in Abbildung 2 dargestellt befindet sich die Form bereits beim Gießen mit Ausnahme des Eingussbereiches unter der Absaughaube, damit werden die sofort während des Abgusses freiwerdenden Emissionen ebenfalls miterfasst.

Nach dem Abguss wird die Haube komplett über die Form geschoben und die Front mit einer Platte verschlossen.

Die Messzeit gliedert sich in zwei Abschnitte:

1. Gießen
2. Auspacken

Beide Abschnitte umfassen jeweils 1h. Aus früheren Versuchen lässt sich ableiten, dass die Hauptlast der Emissionen durch das Gießen nach dieser Zeit erfasst ist. Der Auspackprozess wird simuliert, indem per Gabelstapler die Form geöffnet – also der Ober- vom Unterkasten abgehoben und auf Distanzstücken abgesetzt – und die Absaughaube anschließend wieder verschlossen wird. Durch die freiwerdende Teilungsebene wird die Feuchtigkeitskondensationszone in der Form aufgebrochen und es vergrößert sich die Oberfläche des Formstoffes ausreichend, um die im Formstoff gespeicherten Emittenten ebenfalls freizusetzen.

2.3 Prinzipielles Messschema

Zur Sicherstellung der Durchführbarkeit von 3 Einzelversuchen pro Versuchstag und der nötigen Vor- und Nachbereitung der eigentlichen Versuche bzw. der jeweiligen Probenahmen wurde das in Abbildung 4 zu sehende Schema für einen Einzelversuch festgelegt.

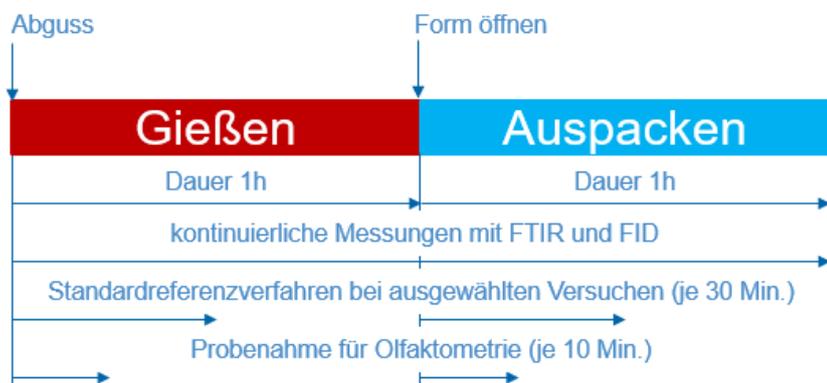


Abbildung 4: Versuchsablauf mit zeitlicher Kennzeichnung der Versuchsabschnitte und der jeweiligen Mess- bzw. Probenahmedauer

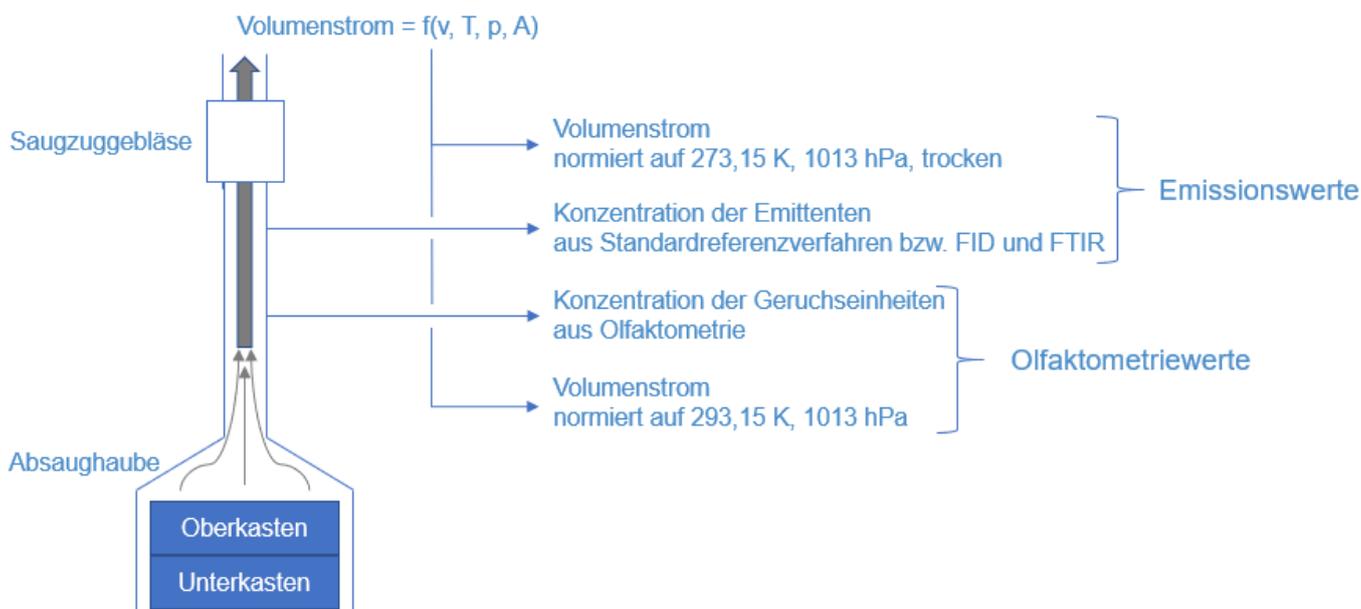


Abbildung 5: Versuchsaufbau mit Kennzeichnung der Messungen und deren Bezugsgrößen

Aus der Absaughaube wird über das Saugzuggebläse ein Volumenstrom mit variabler Temperatur, Geschwindigkeit Druckverhältnissen und Zusammensetzung ausgetragen. Die angewandten Messverfahren liefern eine Konzentration der konkret ausgewerteten Emittenten. In der Auswertung wird das innerhalb der Messzeit transportierte Volumen auf die in Abbildung 5 gekennzeichneten Standardbedingungen normiert, Die absoluten Emissionswerte werden anschließend über die Konzentrationen und die Norm-Volumina errechnet.

2.4 Emissionen

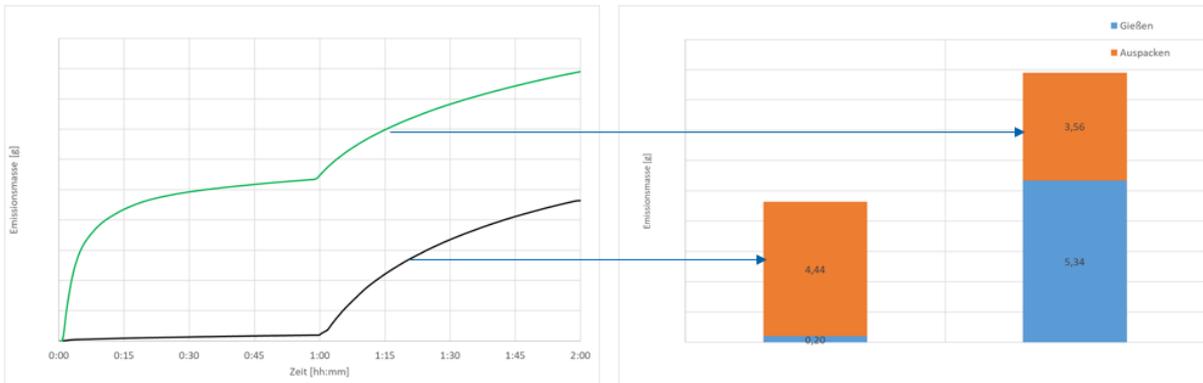


Abbildung 6: Zeitlich mögliche Verläufe von Emissionen über die gesamte Versuchsdauer

Je nach untersuchtem Pyrolyseprodukt und den getroffenen technologischen Maßnahmen werden die jeweiligen Verbindungen sowohl beim Abguss als auch beim Öffnen der Form frei – oder aber hauptsächlich nur beim Abguss, oder nur beim Formöffnen. In der Gegenüberstellung der Versuche wird zur besseren Übersicht auf die Balkendiagramm-Darstellung der Versuchstagnittelwerte zurückgegriffen. Die Ergebnisdiskussion erfolgt anhand der Absolutwerte der freigesetzten Massen bzw. Geruchseinheiten.

In Absprache mit dem LfULG werden folgende Emittenten ermittelt:

- mittels FID (kontinuierliche Messung):
- Gesamt-C
- mittels FTIR (kontinuierliche Messung), untersetzt durch Standardreferenzverfahren bzw. Screening:
- Benzol, BTEX, Formaldehyd, Phenol
- weiterhin mittels FTIR (kontinuierliche Messung):
- aliphatische KW's (Methan, Ethan, Propan, Butan, Hexan, Cetan, Ethen, Propen, Ethin)

Die Probenahmen für die Untersuchungen mittels Standardreferenzverfahren erfolgen durch die BfUL. Die Auswertung der Standardreferenzproben erfolgt für Formaldehyd durch die BfUL, für Benzol, Phenol und BTEX bei der MTS Germany GmbH, Augsburg.

2.5 Olfaktometrie

Die Geruchsprobennahme erfolgt durch die BfUL und jeweils innerhalb der ersten 10 Minuten nach dem Gießen und nach dem Formöffnen.

Zusätzlich erfolgt vor jedem Abguss die Erstellung einer Blindwertprobe, die bei leerer Absaughaube lediglich das „Nullniveau“ der angesaugten Hallenluft und eventueller Kondensate innerhalb der Absaughaube erfasst.

Die Auswertung der Geruchsproben erfolgt bei der IFU GmbH, Frankenberg.

3 Versuchsprogramm

Das Projekt gliedert sich in zwei prinzipielle Abschnitte.

3.1 Erster Versuchsabschnitt

Im ersten Abschnitt erfolgt die Gegenüberstellung von verschiedenen Binderarten.

1. Nullversuch ohne Kerne, nur synthetischer Grünsand
2. PUR-Coldbox-Kerne mit aromatischen Lösungsmitteln
3. PUR-Coldbox-Kerne mit aliphatischen Lösungsmitteln
4. PUR-Coldbox-Kerne mit silikatischen Lösungsmitteln
5. anorganisch gebundene Kerne mit organischen Additiven
6. anorganisch gebundene Kerne mit anorganischen Additiven

Die Dosierung der Binder erfolgt festigkeitsorientiert. Als Kriterium wird die Sofortfestigkeit nach der Kernherstellung herangezogen. In Vorversuchen wird im Formstofflabor des Gießerei-Institutes die nötige Zugabemenge ermittelt. Weiterhin erfolgt auch parallel zur Fertigung der Versuchskerne die Aufnahme der Festigkeitsentwicklung, gemessen werden die Sofortfestigkeit (0h), nach 1h, 2h und 24h. Die Versuchskernherstellung erfolgt 5 Tage vor dem eigentlichen Versuch, die Kerne werden trocken bei Raumtemperatur gelagert.

Die Binderhersteller / -lieferanten ASK, FOSECO und Hüttenes-Albertus stellen dankenswerterweise die entsprechenden marktgängigen Systeme zur Verfügung.

Es erfolgen keine Quervergleiche zwischen den genannten Herstellern bei gleicher Binderart.

Die Auswahl, welcher Lieferant bei der betreffenden Binderart geprüft wird, erfolgt durch das Gießerei-Institut. Der Verteilungsschlüssel bleibt zur Sicherstellung der Anonymisierung der Ergebnisse geheim, ebenso die Markennamen der geprüften Binder. Es erfolgt lediglich eine Benennung der Binderentwicklungsstufe. Natürlich werden alle drei Hersteller in den Versuchsplan integriert. Dabei stellt das Bindersystem mit aromatischen Lösungsmitteln die älteste Entwicklungsstufe dar. Der Austausch dieser Aromaten durch aliphatische Lösungsmittel stellt dann schon eine neuere Evolutionsstufe dar, jedoch besteht das Bindersystem ebenfalls ausschließlich aus Organiken. Zur Senkung der Gesamtorganik wurden in einem weiteren Entwicklungsschritt Anteile der Lösungsmittel durch Anorganiken ausgetauscht. Innerhalb der hier betrachteten Systeme stellt dieses System die neueste Entwicklungsstufe dar.

Typische Bestandteile der PUR-Coldbox-Binder sind bzgl. Binderkomponente I:

- freies Phenol
- freier Formaldehyd
- vorkondensiertes Phenolharz
- Lösungsmittel auf Naphta-Basis, Glutarate, Succinate, Adipate, Methanol und /oder Tetraethylsilikat

Typische Bestandteile der PUR-Coldbox-Binder sind bzgl. Binderkomponente II:

- Isocyanat
- Lösungsmittel auf Naphta-Basis, leichte Erdöldestillate und /oder Tetraethylsilikat

Die typische Zusammensetzung der Anorganiken entspricht $x \text{ SiO}_2 + y \text{ M}_2\text{O} + z \text{ H}_2\text{O}$, wobei M für K, Li bzw. vorrangig für Na steht. Aus dem Verhältnis von x zu y errechnet sich der sogenannte "Modul" der Binder, aus dem auf grundlegende Eigenschaften wie Reaktivität, Festigkeiten und Lagerfähigkeiten geschlossen werden kann.

Grundlegend wird festgehalten, dass die Versuche mit anorganischen Bindern als ein Ausblick zu werten sind. Es gibt derzeit noch kein marktgängiges System, das im Eisengussbereich generell anwendbar ist. Die bisher existierenden Einsätze von Anorganiken im Eisenguss beschränken sich auf einzelne "Insellösungen", deren technologische Parameter zu den aktuell noch existenten generellen Unzulänglichkeiten der Anorganiken passen bzw. diese umgehen. Durch die niedrige Sinterbeständigkeit dieser Binder ist ein Entkernen schwer umsetzbar bis fast unmöglich, vor allem bei recht filigranen Innenkernen in massiven Gussteilen. Ein weiteres Problemfeld ist der Eintrag von Na_2O und Na-Ionen in den Grünsand, wodurch dieser massiv gestört wird. Hier ist noch viel Entwicklungspotential erkennbar und Entwicklungsarbeit generell nötig. Trotzdem sind die geplanten Versuche wertvoll, um das absehbar deutlich geringere Emissionspotential der Anorganiken auch quantitativ zu verdeutlichen.

Die Herstellung der Außenform erfolgt mit sogenanntem synthetischen Grünsand, der ausschließlich auf Neusand, Bentonit und Wasser basiert, dieser wird für jede Form neu erstellt. So wird die Anreicherung des Grünsandes durch Emittenten und ein fortschreitendes Ansteigen der Messwerte verhindert.

Zur Ermittlung des Grundrauschens allein durch den synthetischen Grünsand wird dem geschilderten Versuchsablauf ein Messtag vorgeschaltet, der ohne Kerne abgegossen wird. Das Volumen der Kerne wird dabei ebenfalls durch synthetischen Grünsand ersetzt.

3.2 Zweiter Versuchsabschnitt

Im zweiten Abschnitt erfolgt die Untersuchung der Effekte verschiedener gießtechnologischer Maßnahmen auf die Emissionslast.

Bei diesen Versuchen wird – sofern nicht explizit angegeben, der Bindergehalt aus dem ersten Versuchsabschnitt konstant gehalten.

3.2.1 Aktive Kerngaszündung bei nicht gebohrten Kernen

Zunächst wird bei allen PUR-Coldbox-Bindersorten der Einfluss des aktiven Zündens der Kerngase quantifiziert. Dabei werden die Kerngase durch eine Bohrung je Kern im Grünsand nach außen geleitet, allerdings wird die austretende Gasmenge durch die Gasdurchlässigkeit der Kerne limitiert, die restlichen Pyrolysegase werden zunächst vom Grünsand aufgenommen. Dies entspricht durchaus der Realität bzw. dem Einsatz von größeren Kernen.

1. PUR-Coldbox-Kerne mit aromatischen Lösungsmitteln, Kerngase gezündet
2. PUR-Coldbox-Kerne mit aliphatischen Lösungsmitteln, Kerngase gezündet
3. PUR-Coldbox-Kerne mit silikatischen Lösungsmitteln, Kerngase gezündet

Der Versuchsaufbau ermöglicht den Einsatz des aktiven Zündens der Kerngase durch den Einsatz von separaten Glühwendeln bzw. -kerzen.

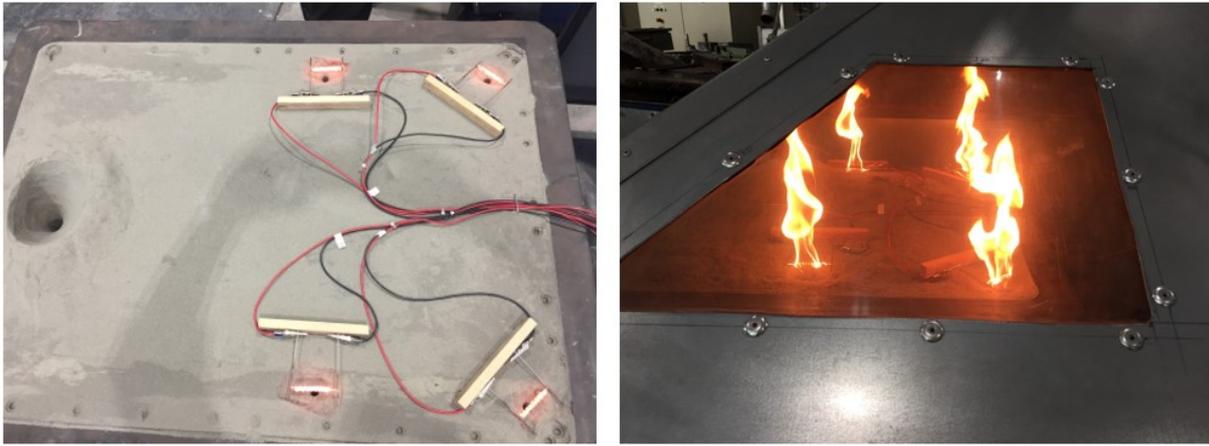


Abbildung 7: Einsatz von Glühwendeln zur aktiven Zündung der Kerngase

Innerhalb dieser drei Versuchsvarianten wird bei jeweils einer Form zusätzlich die aus der Teilungsebene austretenden Pyrolysegase zwangsweise gezündet, um die Wirkung der Teilungsebene als möglichen Transportpfad für Emissionen zu verdeutlichen.

3.2.2 Gebohrte Kerne, Einfluss der aktiven Kerngaszündung

Diese Versuche werden mit PUR-Coldbox-Kernen mit silikatischen Lösungsmitteln durchgeführt.

Durch Innenbohrungen in den Kernen wird die über eine Entlüftungsbohrung im Oberkasten nach außen geleitete Gasmenge maximiert.

1. PUR-Coldbox-Kerne, gebohrt, ohne Verbrennung der Kerngase
2. PUR-Coldbox-Kerne, gebohrt, mit Verbrennung der Kerngase

Im Vergleich mit dem Standardversuch sollen diese Versuche zunächst die maximalen Emissionen aus den Kernen zeigen (10. Versuchstag), und damit auch den maximalen Effekt der Nachverbrennung (11. Versuchstag). Im Rückschluss zum Standardversuch würde der Effekt auf die Emissionen beim Formöffnen und die damit verbundene geringere Belastung des Grünsandes deutlich.

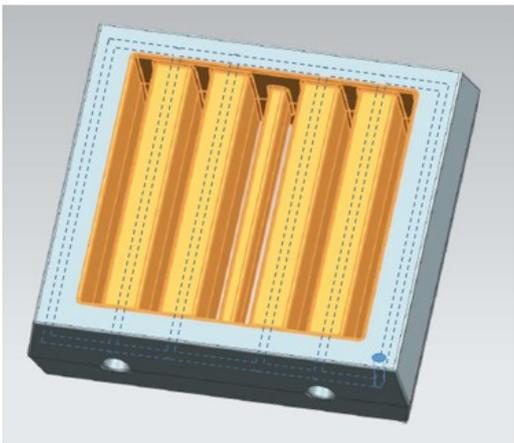


Abbildung 8: Kern mit Innenbohrungen \varnothing 8mm

3.2.3 Einfluss des Bindergehaltes

Diese Versuche werden mit PUR-Coldbox-Kernen mit silikatischen Lösungsmitteln durchgeführt.

Gegenüber dem Standardversuch aus dem ersten Versuchsabschnitt wird die Bindermenge stufenweise erhöht. Es erfolgt keine Zwangszündung der Kerngase. Anhand der Messwerte soll klar argumentiert werden können, inwieweit sich die Emissionen durch den Bindergehalt ändern, sofern der konkrete Kern höhere oder niedrigere Festigkeiten benötigt.

1. PUR-Coldbox-Kerne, höherer Bindergehalt
2. PUR-Coldbox-Kerne, noch höherer Bindergehalt

3.2.4 Einfluss der Lösungsmittel und des Schlichtens

Diese Versuche werden mit PUR-Coldbox-Kernen mit silikatischen Lösungsmitteln durchgeführt.

Gegenüber allen anderen Versuchen, bei denen die Kerne 5 Tage „abgelagert“ werden, erfolgt der Abguss am gleichen Tag der Kernfertigung. Zwischen der Kernfertigung und dem Einlegen in die Form werden die Kerne einzeln in Folie verpackt, um die absehbaren Lösungsmittelverluste so weit wie möglich zu begrenzen.

1. PUR-Coldbox-Kerne, frisch

Es stehen zwei verschiedene Schlichtetypen am Markt zur Verfügung, die sich in ihrer Trägerflüssigkeit unterscheiden. Wasserbasierte Schlichten muss man trocknen, Alkoholschichten werden entweder abgeflammt oder trocknen eigenständig an Umgebungsluft über Verdunstung. Vor allem aus dem Wärmeeintrag des Trocknens bei der Wasserschlichte kann ein Einfluss auf den Lösungsmittelgehalt abgeleitet werden. Das Schlichten und Trocknen erfolgt einen Tag nach der Kernherstellung, die Kernherstellung erfolgt wie im Standardversuch 5 Tage vor dem Abguss.

1. PUR-Coldbox-Kerne, Wasserschlichte
2. PUR-Coldbox-Kerne, Alkoholschlichte

3.2.5 Einfluss des Glanzkohlenstoffbildners im Grünsand

Diese Versuche sollen das Potential von ebenfalls auf dem Markt erhältlichen unterschiedlichen Entwicklungsstufen von Glanzkohlenstoffbildnern zeigen, die zwar beim Eisenguss technologisch nötig sind, jedoch ebenfalls eine Emissionsquelle darstellen können. Die beiden Versuche sollen die Verteilung der Gesamtemissionen des realen Gießprozesses aufzeigen, die sich aus den Teilemissionen aus dem Formstoff und den Kernbindern zusammensetzen.

Der auf diesem Sektor etablierte Bindemittelhersteller IMERYS Metalcasting Germany GmbH hat sich bereiterklärt, einen Standard-Glanzkohlenstoffbildner auf Steinkohlestaub-Basis und ein emissionsoptimiertes System ohne leicht flüchtige Bestandteile zur Verfügung zu stellen. Die Abgüsse erfolgen ohne Kerne, das Volumen der Kerne wird durch jeweils arteigenen Grünsand ersetzt.

1. Versuchstag: Grünsandform ohne Kerne mit Glanzkohlenstoffbildner 1 (Standard)
2. Versuchstag: Grünsandform ohne Kerne mit Glanzkohlenstoffbildner 2 (optimiert)

4 Versuchsergebnisse

4.1 Vorversuche zur Ermittlung der nötigen Dosierung

Vorab wurden im Labor verschiedene Binderdosierungen an Biegeriegeln getestet. Als Formgrundstoff wird H32 verwendet.

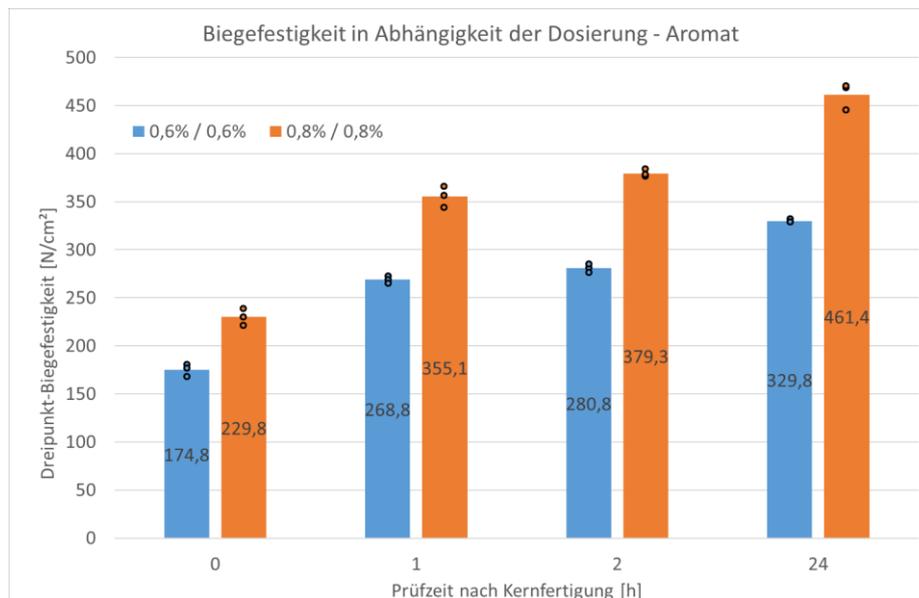


Abbildung 9: Entwicklung der Biegefestigkeit des Aromats in Abhängigkeit der Dosierung der Binderkomponenten und der Zeit

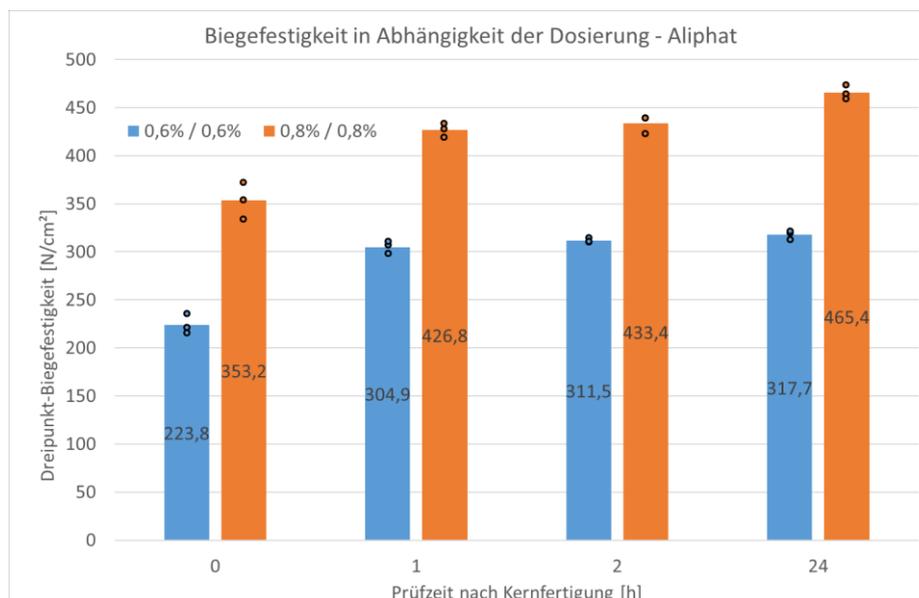


Abbildung 10: Entwicklung der Biegefestigkeit des Aliphats in Abhängigkeit der Dosierung der Binderkomponenten und der Zeit

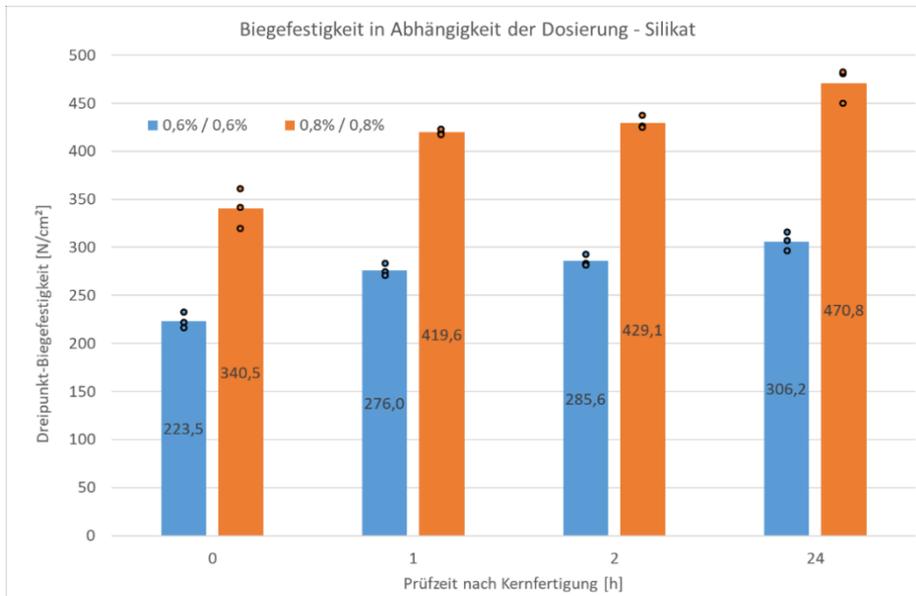


Abbildung 11: Entwicklung der Biegefestigkeit des Silikats in Abhängigkeit der Dosierung der Binderkomponenten und der Zeit

Aus diesen Vorversuchen ergeben sich die folgenden Festlegungen der Binderdosierung zur Erfüllung des Kriteriums einer Sofortfestigkeit von mindestens 200-220 N/cm².

Das ausgewählte PUR-Coldbox-Bindersystem mit **aromatischen** Lösungsmitteln weist bei einer Dosierung der beiden Binderkomponenten von jeweils **0,8 Masse-%** eine ausreichende Sofortfestigkeit auf.

Das ausgewählte PUR-Coldbox-Bindersystem mit **aliphatischen** Lösungsmitteln weist bei einer Dosierung der beiden Binderkomponenten von jeweils **0,6 Masse-%** eine ausreichende Sofortfestigkeit auf.

Das ausgewählte PUR-Coldbox-Bindersystem mit **teilsilikatischen** Lösungsmitteln weist bei einer Dosierung der beiden Binderkomponenten von jeweils **0,6 Masse-%** eine ausreichende Sofortfestigkeit auf.

Im Vergleich der Festigkeitsverläufe wird deutlich, dass der Grund für die nötige höhere Dosierung des Aromats eine geringere Reaktivität ist. Nach 24h erreichen alle drei Systeme bei beiden Binderstufen recht vergleichbare Festigkeitsniveaus. Somit ist beim gewählten PUR-Coldbox-System mit aromatischen Lösungsmitteln ein deutlicherer Nachhärteeffekt zu konstatieren. Dieses Festigkeitspotential steht jedoch nicht zum Zeitpunkt der Kernentnahme aus dem Urformwerkzeug (Kernkasten) zur Verfügung, für den die Sofortfestigkeit maßgeblich ist.

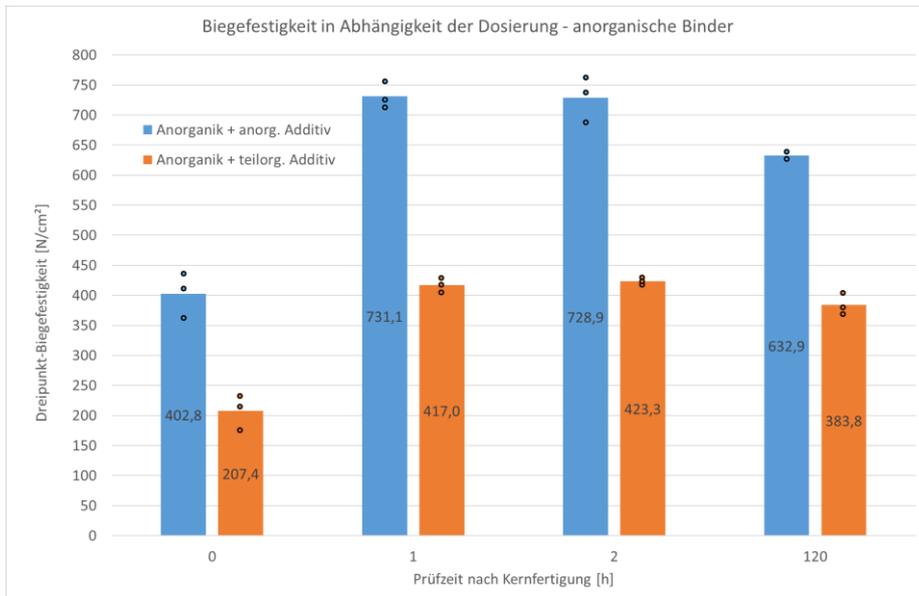


Abbildung 12: Entwicklung der Biegefestigkeit der anorganischen Binder in Abhängigkeit von der Zeit

Anhand Abbildung 12 ist die typische Festigkeitsentwicklung von anorganischen Systemen gut zu sehen. Durch die in den Biegeriegeln verbliebene Speicherwärme ist ein stark ausgeprägter Nachhärteeffekt (etwa Faktor 2) zu erkennen. Da für die Durchführung der eigentlichen Versuche die Lagerfähigkeit der Systeme von besonderem Interesse ist, wurde statt nach 24 h nach 5 Tagen erneut geprüft. Die beiden gewählten Systeme weisen demnach eine ausreichende Lagerbeständigkeit auf.

Das ausgewählte anorganische Bindersystem mit **anorganischem** Additiv weist bei einer Dosierung des Binders von **2,0 Masse-%** und einer Dosierung des Additivs von **1,0 Masse-%** eine völlig ausreichende Sofortfestigkeit auf.

Das ausgewählte anorganische Bindersystem mit **teilorganischem** Additiv weist bei einer Dosierung des Binders von **2,0 Masse-%** und einer Dosierung des Additivs von **1,0 Masse-%** eine ausreichende Sofortfestigkeit auf.

4.2 Vergleich der FTIR-Messwerte mit den Standardreferenzverfahren

Parallel zur kontinuierlichen Messung mittels FTIR wurden bei ausgewählten Versuchen seitens BfUL Proben zur Analyse der jeweiligen konkreten Emittenten per Standardreferenzverfahren genommen. Diese Probenahme erfolgt jeweils in den ersten 30 Minuten der beiden Prozessschritte Abguss und Auspacken.

Für die jeweiligen Emittenten wurden folgende Analysemethoden in den jeweiligen Laboren angewandt:

- Phenol → validierte Hausmethode HPLC-UV Fa. MTS Germany
- Benzol → Headspace - GC-MS (validiert, für niedrige Gehalte) und BTEX-AK-CS2 (akkreditiert, für höhere Gehalte) Fa. MTS Germany
- Toluol → Headspace - GC-MS (validiert, für niedrige Gehalte) und BTEX-AK-CS2 (akkreditiert, für höhere Gehalte) Fa. MTS Germany
- Ethylbenzol → Headspace - GC-MS (validiert, für niedrige Gehalte) und BTEX-AK-CS2 (akkreditiert, für höhere Gehalte) Fa. MTS Germany
- Xylole → Headspace - GC-MS (validiert, für niedrige Gehalte) und BTEX-AK-CS2 (akkreditiert, für höhere Gehalte) Fa. MTS Germany
- Formaldehyd → AHMT-Verfahren (nach VDI 3862 Blatt 4) BfUL Radebeul

Aus den Messungen resultieren konkrete im Probenahmezeitraum kumulierte Massen [μg] bzw. eine mittlere auf das während der Probenahme angesaugte Volumen bezogene Massenkonzentration [mg/m^3]. Diese Daten wurden dankeswerterweise seitens BfUL zusammengetragen und für den Abgleich mit den korrespondierenden FTIR-Werten zur Verfügung gestellt.

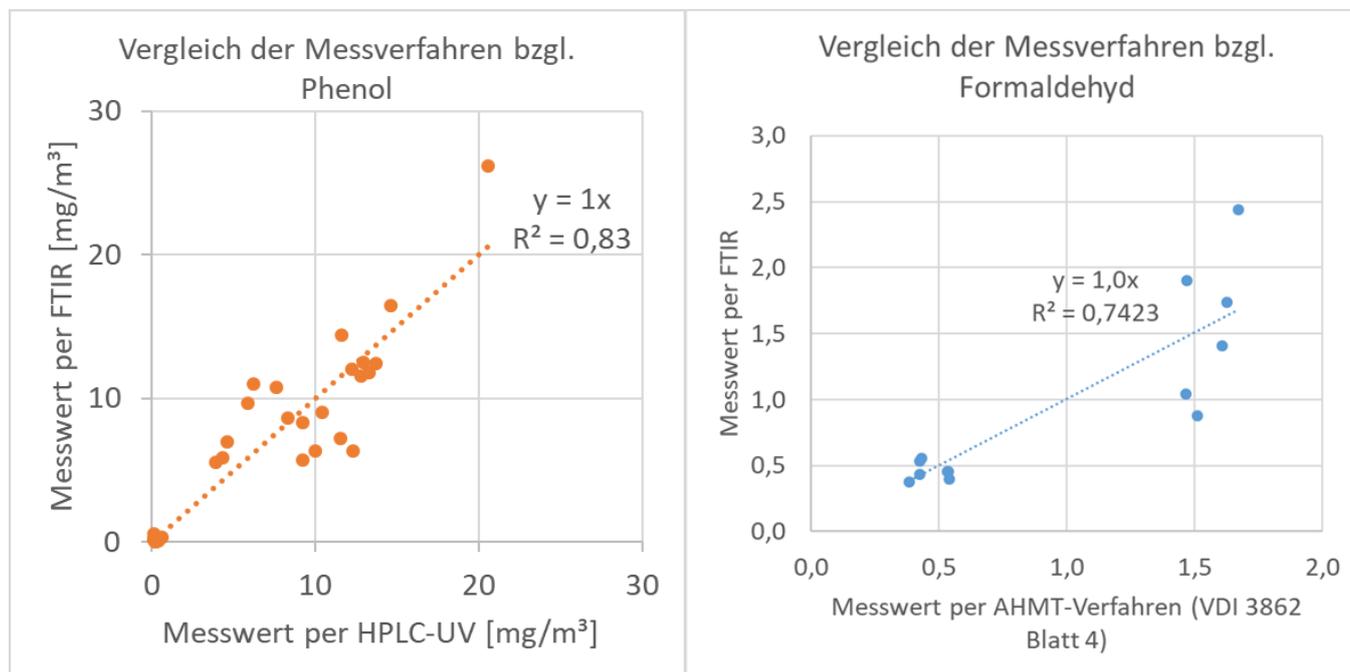


Abbildung 13: Korrelationen der Messverfahren bzgl. Phenol (links) und Formaldehyd (rechts)

Mittels FTIR können bzgl. Phenol durchaus die Messwerte des Standardreferenzverfahrens nachvollzogen werden. Das Bestimmtheitsmaß R^2 von 83% erlaubt - unter der Annahme der Vollkommenheit der Messwerte aus dem HPLC-UV-Verfahren - eine Diskussion von Unterschieden bei deutlichen Änderungen.

Während das AHMT-Verfahren bzgl. Formaldehyd die Werte in zwei Gruppen unterteilt, zeigen die FTIR-Werte einen eher stetigen Übergang, bei hohen Werten ist eine zunehmende Querempfindlichkeit zu vermuten, die in der aktuellen Konfiguration des FTIR leider nicht vermeidbar ist. Trotzdem können Unterschiede in Größenordnungen dargestellt werden.

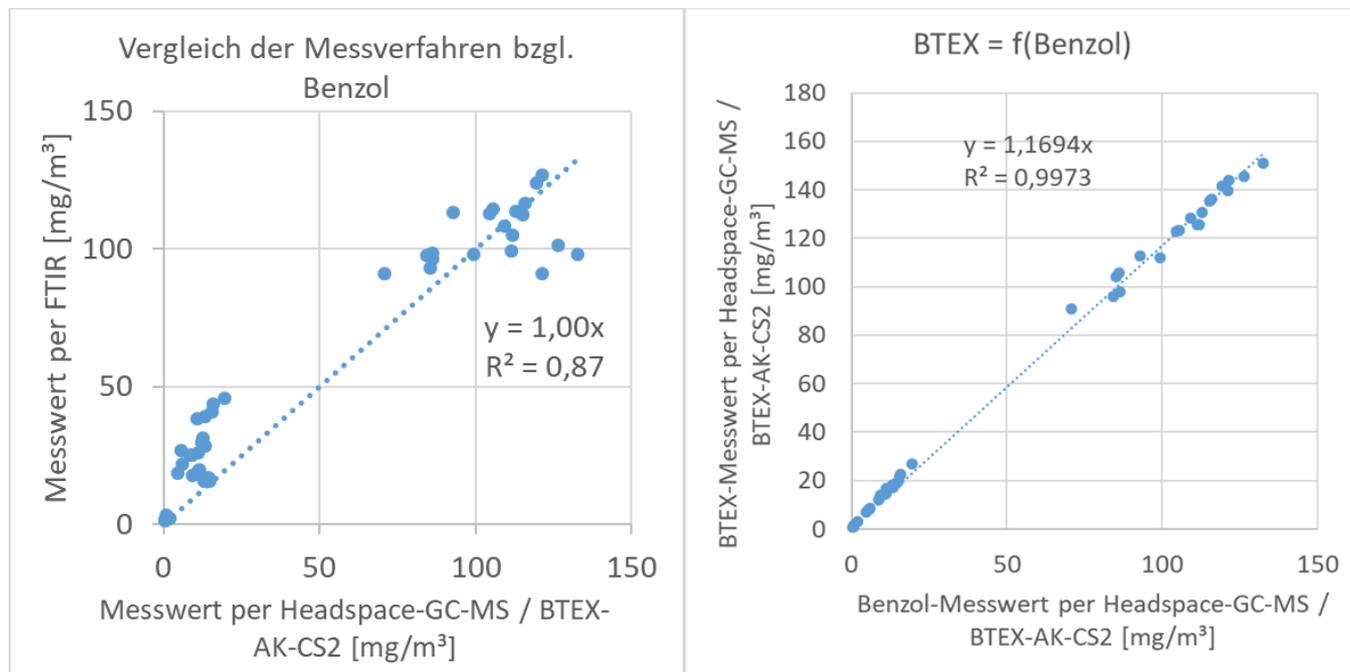


Abbildung 14: Korrelationen der Messverfahren bzgl. Benzol (links) und BTEX=f(Benzol) (rechts)

Die im niedrigen Bereich mittels GC-MS und im hohen Bereich mittels Aktivkohle ermittelten Werte bzgl. Benzol können auch mittels FTIR sauber voneinander getrennt werden. Bei per Headspace-GC-MS bestimmten geringen Gehalten neigt das FTIR augenscheinlich zu einer gewissen Überinterpretation. Für die Zielsetzung des Projektes hat dies jedoch keine negativen Auswirkungen, eine Aussage zu messbaren Änderungen ist trotzdem möglich.

Aus den Standardreferenzverfahren ergibt sich eine bemerkenswert lineare Abhängigkeit der Gesamt-BTEX-Emissionen in Abhängigkeit der Benzol-Emissionen. Dies verdeutlicht den Charakter des Benzols als Leitelement innerhalb dieser Gruppe der Aromatischen Kohlenwasserstoffe. In der weiteren Auswertung werden daher die Werte der BTEX-Emissionen als entsprechendes Vielfaches der mittels FTIR gemessenen Benzol-Emissionen dargestellt.

4.3 Bewertung der Ergebnisse aus der Olfaktometrie

Die Geruchsproben wurden entweder seitens BfUL oder seitens TUBAF Gießerei-Institut innerhalb der jeweils ersten 10 Minuten nach dem Abguss und nach dem Auspacken erstellt und seitens IFU GmbH Privates Institut für Analytik ausgewertet. Quintessenz eines jeden Versuchstages ist eine Ergebnistabelle, die sowohl den eigentlichen Messwert der jeweiligen Probe und den dazugehörigen 95%-igen Vertrauensbereich enthält.

Die Messunsicherheit der Olfaktometrie wird seitens des Dienstleisters durch die Prüfung des Gesamtverfahrens nach DIN EN 13725 Punkt 5.3 ständig geprüft und begrenzt. Die Streuung der Werte wird mittels der Wiederholpräzision r beschrieben:

$$r = t_n \cdot \sqrt{2} \cdot s_r \quad (1)$$

r Wiederholpräzision

t_n Faktor t -Verteilung für ein Vertrauensniveau von 95%, abhängig von der einbezogenen Probenzahl

s_r Standardabweichung der logarithmierten Messwerte des Prüfertests

Ein Messlabor muss die Prüfer so auswählen, dass ein $r \leq 0,477$ eingehalten wird.

Die DIN EN 13725 enthält in Anhang G für die Messunsicherheit:

$$95\% - \text{Vertrauensintervall} = \pm t_{95\%} \cdot \frac{s_r}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

n Probenzahl

$t_{95\%}$ Faktor t -Verteilung für ein Vertrauensniveau von 95%, für $n \rightarrow$ unendlich, $\approx 2,0$

s_r Standardabweichung der logarithmierten Messwerte des Prüfertests

Nach Richtlinie VDI 3884 Blatt 1 ist s_r tagesaktuell als Wiederholpräzision zu bestimmen, um die erweiterte Messunsicherheit U_{95} zu erhalten.

$$U_{0,95} = \pm 10 \cdot t_{95\%} \cdot \frac{s_r}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

$U_{0,95}$ erweiterte Messunsicherheit

Der 95%-Vertrauensbereich liegt dann zwischen den Werten, die um den Faktor $f_{0,95}$ kleiner oder größer als der konkrete Messwert sind.

$$f_{0,95} = 10^{U_{0,95} \div 10} \quad (4)$$

$f_{0,95}$ Faktor für den Vertrauensbereich

95%-Vertrauensbereich der Messwerte

Probe	untere Grenze des 95% Vertrauensbereiches Messunsicherheit	Messwert	obere Grenze des 95% Vertrauensbereiches Messunsicherheit
	[GE/m³]		
LfULG 1 Abguss	7000	12334	21733
LfULG 1 Auspacken	241	425	749
LfULG 2 Abguss	7384	13011	22925
LfULG 2 Auspacken	193	341	600
LfULG 3 Abguss	3328	5864	10332
LfULG 3 Auspacken	194	341	602

Abbildung 15: Olfaktometrie-Ergebnisse eines beispielhaften Versuchstages zur Verdeutlichung der Interpretationsmöglichkeiten und -grenzen

Anhand Abbildung 15 ist zu erkennen, dass die Messwerte der ersten beiden Abgüsse nahezu identische Geruchsbelastungen liefern, jedoch der dritte Abguss als Messwert nur etwa 50% einnimmt. Zur Wertung dieses Ergebnisses muss man jedoch auch den Vertrauensbereich mit berücksichtigen – mit 95%iger Sicherheit hätte dieser Messwert auch nahe der Größenordnungen der ersten beiden Messwerte liegen können. Ergo unterscheidet sich dieser dritte Abguss nicht signifikant von seinen Vorgängern, mehr als eine etwaige Tendenz ist in diesen Werten nicht enthalten! Die einzig sichere Aussage ist, dass sich zumindest in diesem beispielhaften Versuchstag die Abgussprozesse von den Auspackprozessen tatsächlich unterschieden haben, und dass die größte Geruchsbelastung vom Abguss selbst herrührt.

Weitere Fehlerquellen können durch den zeitlichen Versuchsablauf und das Timing der Geruchsprobenahme entstehen. Das Starten der Unterdruckpumpe und Öffnen des Ventils erfolgt manuell. Diese Zeitpunkte müssen zum Ablauf des Versuches passen. Als konkrete Startpunkte wurden jeweils das Verschließen der Absaughaube direkt nach dem Abguss und nach dem Öffnen der Formhälften gewählt. Jedoch kann trotz sorgfältiger Arbeit ein gewisser zeitlicher Versatz zum Beginn der jeweiligen Emissionsphase nicht ganz ausgeschlossen werden.

In der Diskussion der Messwert-Mittelwerte der jeweiligen Geruchsbelastungen der Versuchstage wird vorgeschlagen, unterhalb von 33% bzw. oberhalb von 300% von einem spürbaren Unterschied auszugehen. Diese nötigen Unterschiede resultieren aus den realen $f_{0,95}$ -Werten der Versuche in der Größenordnung 1,7, siehe dazu Tabelle 2 bis Tabelle 6.

4.4 Vergleich der Binder

Die Kerne wurden mit den festgelegten Bindergehalten gefertigt und nach einer Lagerdauer von 5 Tagen abgegossen.

Die Außenformen bestanden jeweils aus Grünsand auf Basis von Neusand H32, Bentonit und Wasser, dieser wurde für jeden Versuch neu aufbereitet. Es wurde kein Glanzkohlenstoffbildner zugesetzt.

Es erfolgte kein Zünden etwaiger Pyrolysegase.

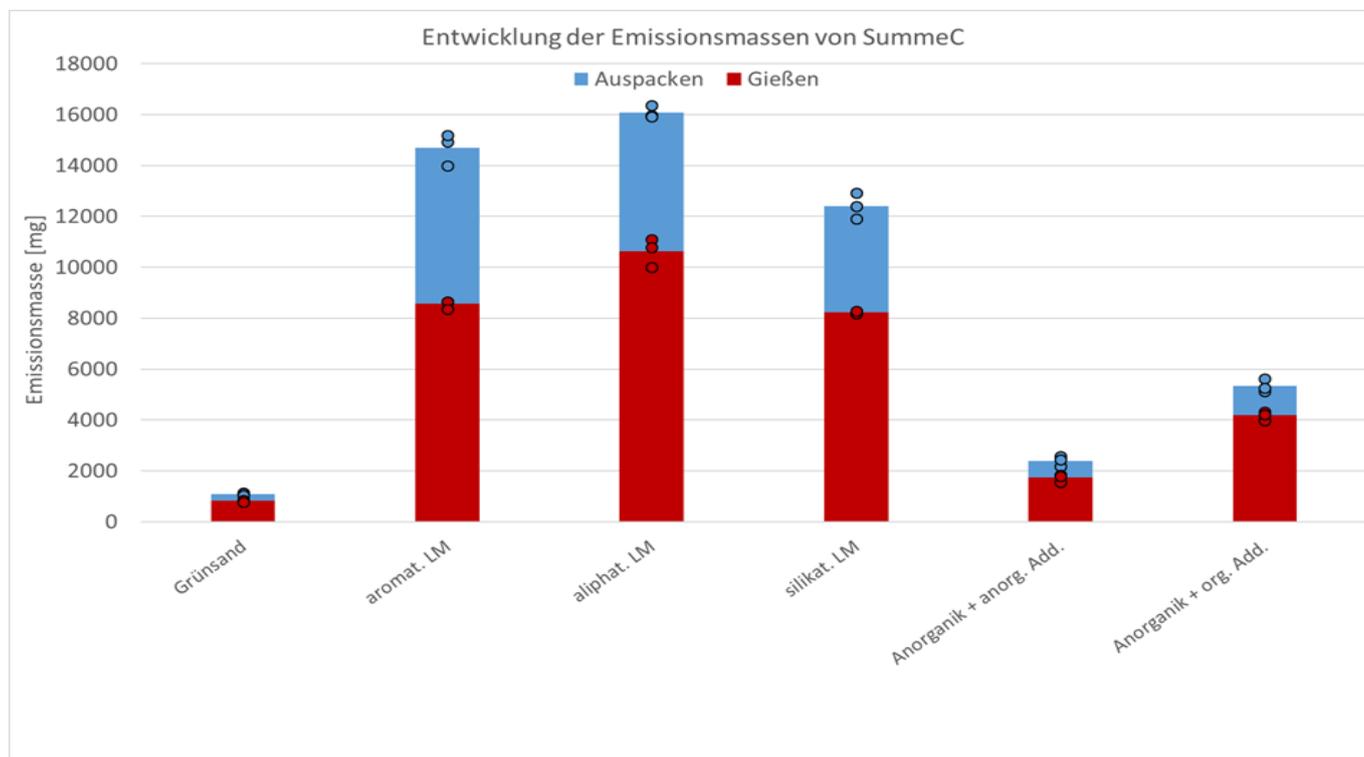


Abbildung 16: Vergleich der SummeC-Emissionen der unterschiedlichen Bindersorten

Über alle Binderarten hinweg werden während des Abgusses deutlich mehr Organiken freigesetzt als während des Auspackens.

Der generelle Unterschied zwischen den organischen und den anorganischen Bindern ist naheliegend. Auch zeigt sich innerhalb der beiden anorganischen Binder, dass ein größerer Anteil von Organik – durch das teilorganische Additiv – auch mehr organisch gebundenen Kohlenstoff in den Pyrolyseprodukten bedeutet.

Die Relationen innerhalb der PUR-Coldboxbinder erklären sich durch die Unterschiede in den Lösungsmitteln. Die aliphatischen Lösungsmittel weisen hohe Siedepunkte auf, sind also kaum flüchtig und werden daher auch über die Lagerdauer von 5 Tagen kaum abgebaut. Bei gleicher Dosierung weist das System mit silikatischen Lösungsmitteln dann natürlich auch potentiell weniger Organik auf. Trotz höherer Dosierung setzt das System mit aromatischen Lösungsmitteln etwas weniger organisch gebundene Kohlenstoffatome frei als das System mit aliphatischen Lösungsmitteln. Diese zunächst widersprüchlich wirkende Relation ist jedoch durch die niedrig siedenden aromatischen Lösungsmittel begründbar, die sich über die Lagerzeit von 5 Tagen zu einem Großteil verflüchtigen und so eine diffuse Emissionsquelle während der Kernlagerung darstellen können.

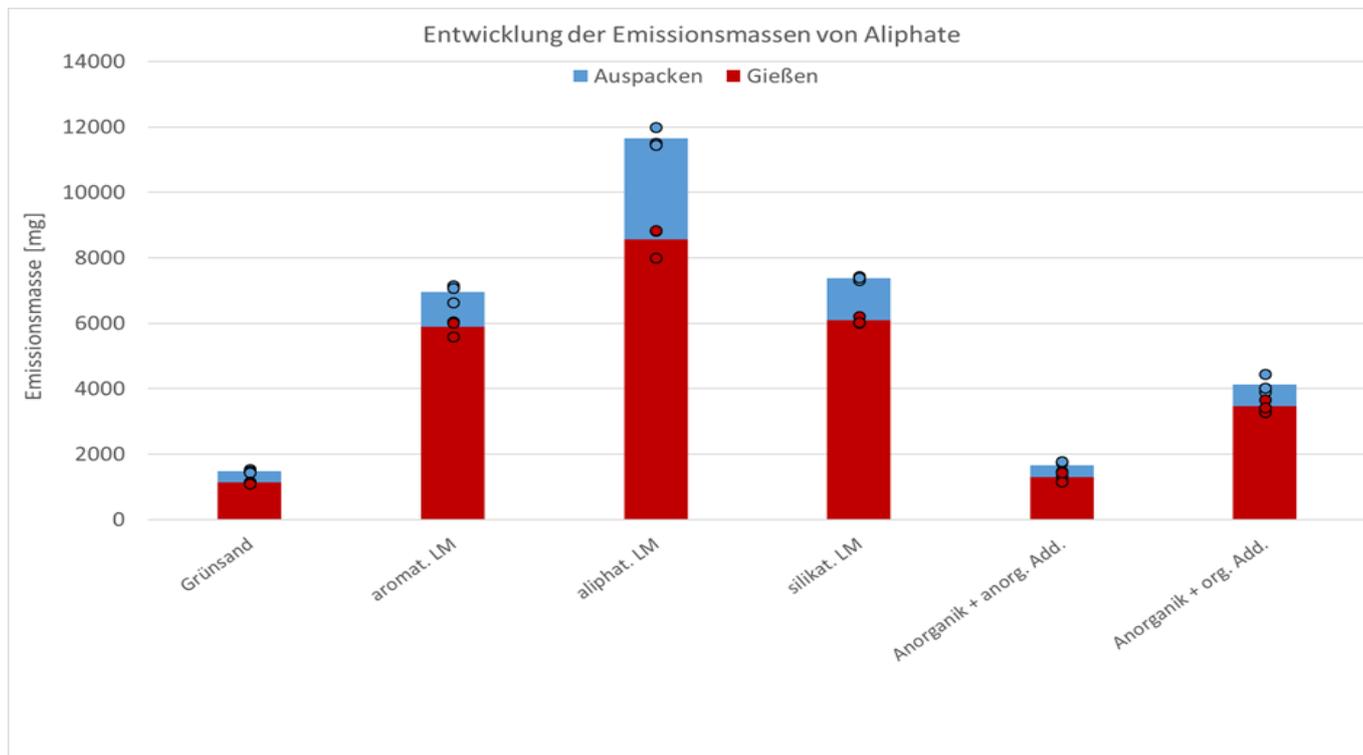


Abbildung 17: Vergleich der Aliphate-Emissionen der unterschiedlichen Bindersorten

Die Bildung und Freisetzung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe Methan, Ethan, Propan, Butan, Hexan, Cetan, Ethen, Propen und Ethin folgt – da diese Verbindungen einen sehr großen Anteil der Pyrolyseprodukte von Organiken einnehmen – den Größenordnungen der bereits dargelegten SummeC-Emissionen. Daher sind die bereits getroffenen Erklärungen auch hier gültig. Durch die geringe Wasserlöslichkeit und die niedrigen Siedepunkte werden diese Verbindungen vor allem im Moment des Entstehens, also beim Abguss frei. Der Formstoff kann nur geringe Anteile zwischenspeichern, daher ist der Anteil der beim Auspacken freiwerdenden Aliphate deutlich geringer.

Innerhalb der PUR-Coldboxbinder könnte man jedoch einen Fakt interpretieren. Das System mit aromatischen Lösungsmitteln setzt messbar mehr SummeC frei als das silikatische System, jedoch sind die Größenordnungen der freigesetzten Aliphate vergleichbar. Somit müssen beim aromatischen System andere, ggf. kritischere Organiken messbar mehr Anteil an den Pyrolyseprodukten einnehmen.

Eine mögliche Komponente, die diese Differenz zwischen dem aromatischen und dem silikatischen System erklärt, ist das in Abbildung 18 enthaltene Benzol. Das Aromat setzt trotz der bereits diskutierten Lösungsmittelverluste über den kompletten betrachteten Prozess hinweg ca. 40% mehr Benzol frei – dieser Unterschied ist definitiv vorhanden. Die Ursache liegt folglich in der höheren Dosierung des Aromats.

Der im Vergleich zum Silikat tendenziell höhere Benzol-Wert des Aliphats ließe sich durch die unterschiedlichen Lösungsmittel und den dadurch bedingten geringeren organischen Anteil innerhalb des Silikats bei gleicher Dosierung gut begründen.

Natürlich bilden die anorganischen Bindersysteme im Vergleich mit den Organiken deutlich weniger Benzol. Jedoch ist im Vergleich der beiden Systeme zu erkennen, dass die generelle Anwesenheit von Organik (hier im Additiv) auch die Bildungswahrscheinlichkeit von Benzol messbar erhöht.

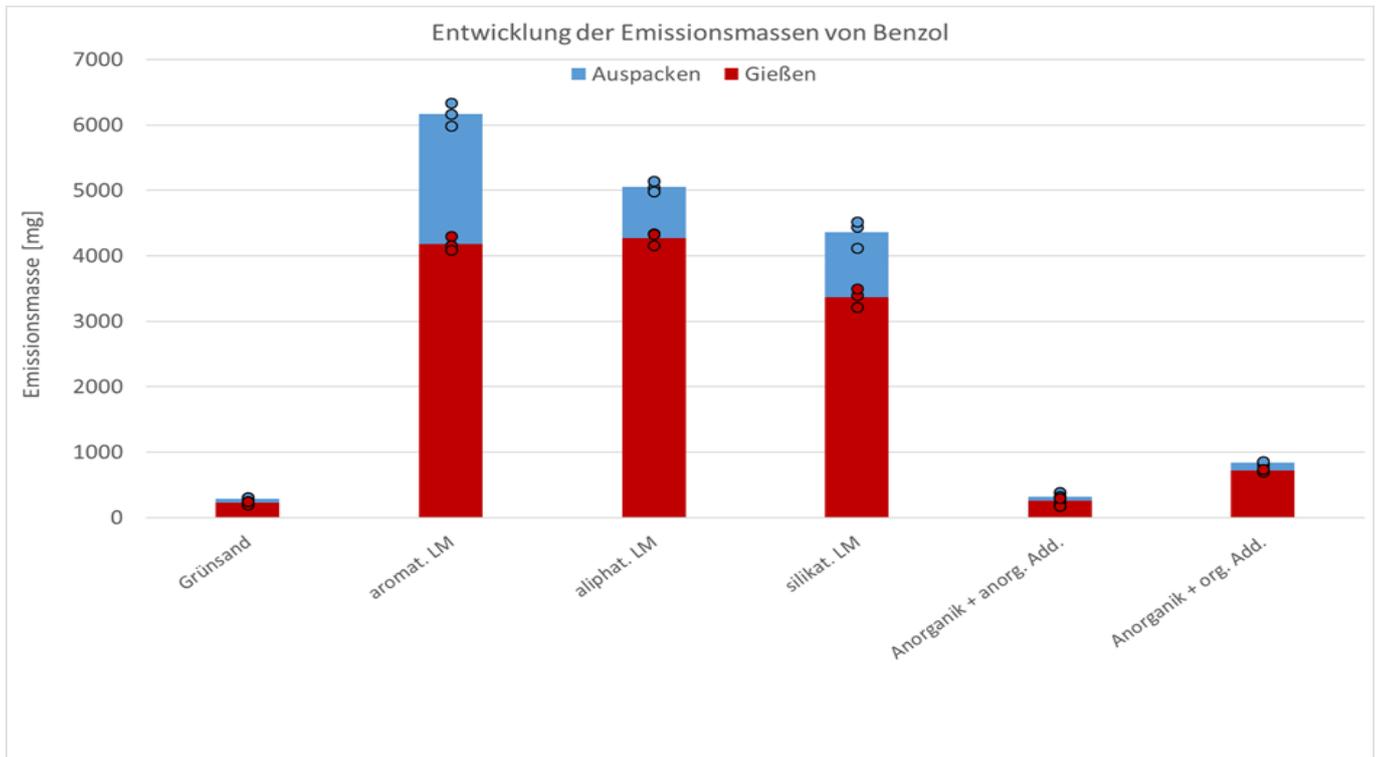


Abbildung 18: Vergleich der Benzol-Emissionen der unterschiedlichen Bindersorten

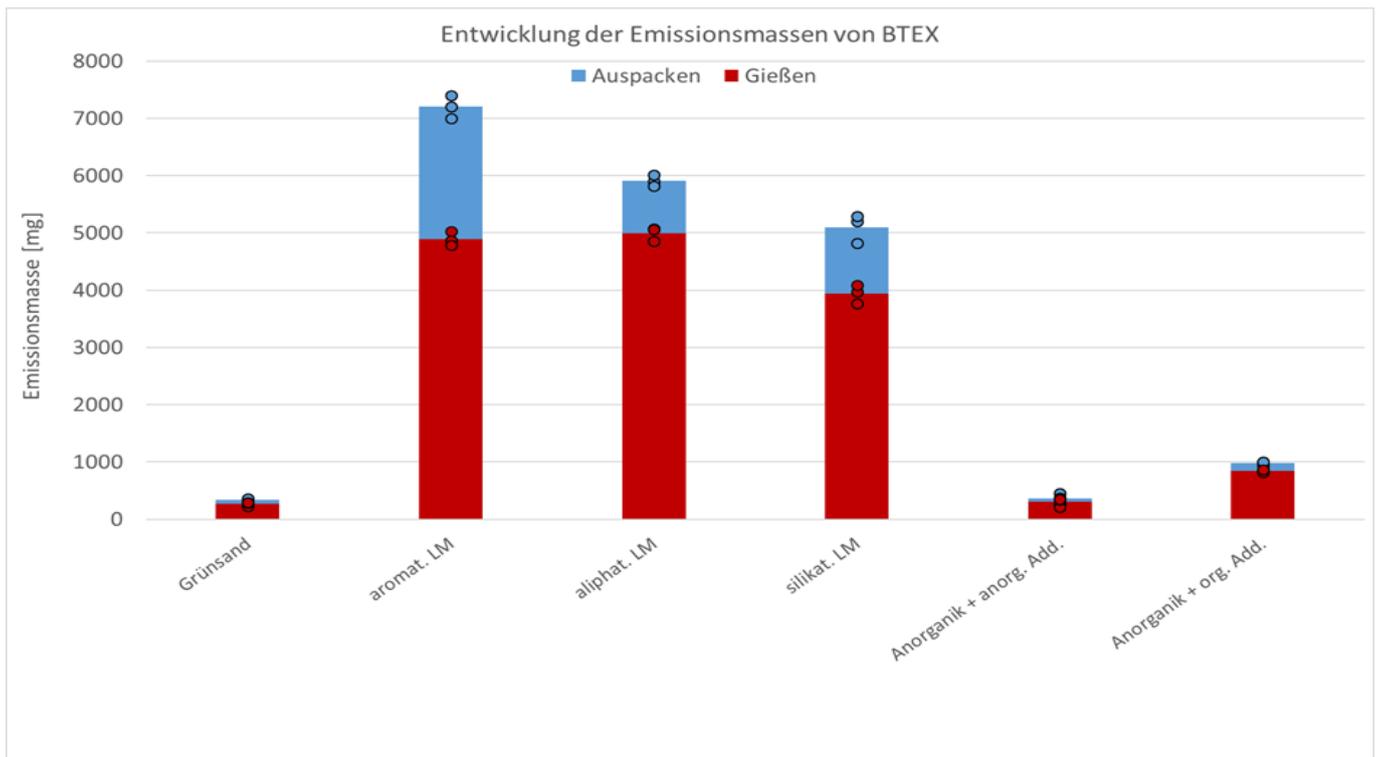


Abbildung 19: Vergleich der BTEX-Emissionen der unterschiedlichen Bindersorten

Durch die in Abbildung 14 dargestellte Linearität zwischen Benzol- und BTEX gelten die Aussagen bzgl. des Benzols natürlich auch für die in Abbildung 19 dargestellten BTEX-Emissionen.

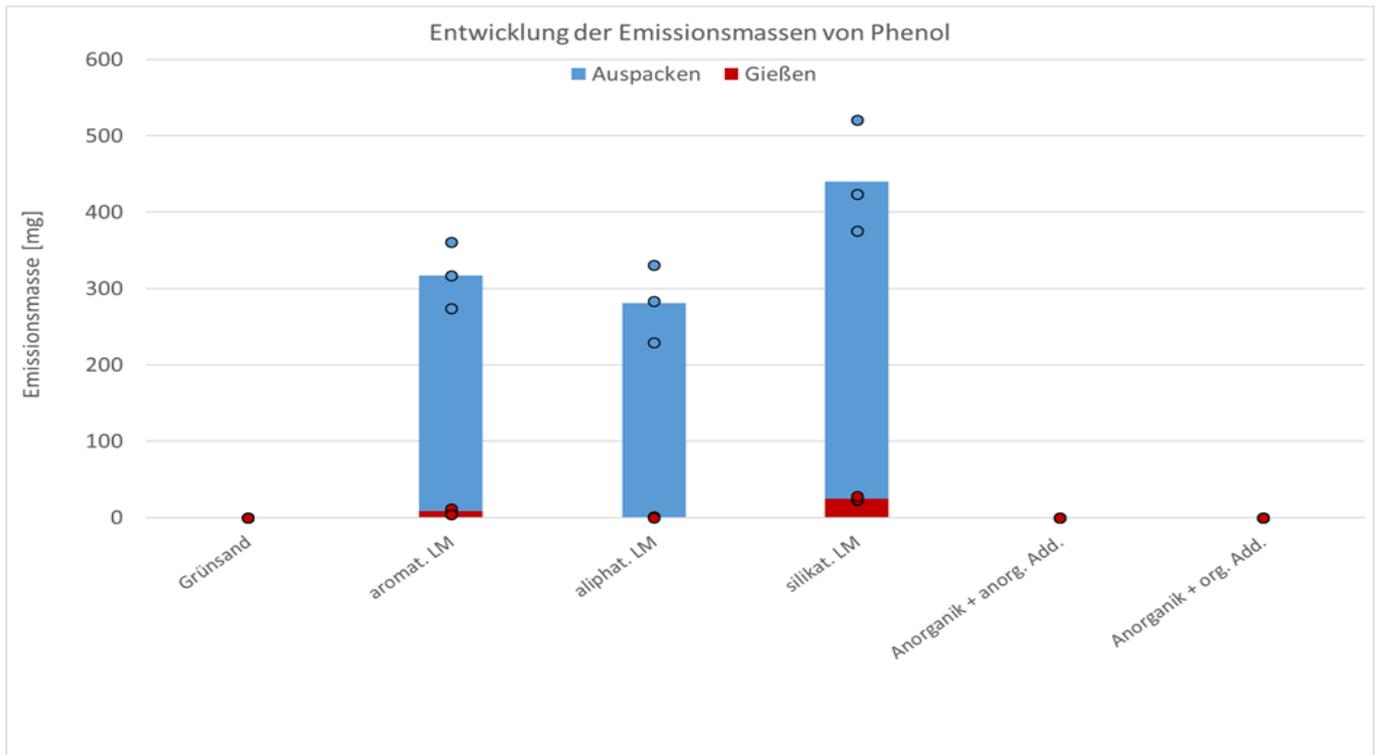


Abbildung 20: Vergleich der Phenol-Emissionen der unterschiedlichen Bindersorten

Ein hinsichtlich seiner Emissionsdynamik sehr interessantes Element ist Phenol. In Abbildung 20 ist klar zu erkennen, dass in den dargestellten Standardversuchen ohne aktive Kerngasentlüftung die Freisetzung erst durch den Auspackprozess ausgelöst wird. Offenbar kann der Formstoff Phenol zwischenspeichern. Dies begründet sich durch die durchaus existente Wasserlöslichkeit und den Siedepunkt von nominell 182°C. Solange also die Feuchtigkeitskondensationszone innerhalb der Grünsandform geschlossen ist, ist auch Phenol darin eingeschlossen.

Aufgrund der Streuung der Messwerte sollte man in die relativen Unterschiede zwischen den einzelnen PUR-Coldbox-Bindern keine signifikanten Unterschiede hineininterpretieren, alle drei Systeme setzen in der Größenordnung gleich viel Phenol frei. Offensichtlich ist jedoch, dass der Grünsand als solches und die anorganischen Bindersysteme aufgrund der Abwesenheit von Phenol auch keine entsprechenden Emissionen aufweisen.

Ähnlich wie Phenol verhält sich gemäß Abbildung 21 auch Formaldehyd in seiner Freisetzungsdynamik, es wird hauptsächlich beim Auspacken frei. Ausschlaggebend dafür ist seine Wasserlöslichkeit, bei entsprechend ausgeprägter Feuchtigkeitskondensationszone um das Gussteil findet zunächst eine Zwischenspeicherung statt. Da jedoch aufgrund des niedrigen Siedepunktes von nominell -19°C keine Kondensation des Formaldehyds zu erwarten ist, setzen alle drei PUR-Coldboxsysteme gleiche, aber äußerst geringe Mengen schon beim Abguss frei. Die Relationen innerhalb der PUR-Coldbox-Versuche wurden auch in den Standardreferenzmessungen bestätigt, wonach das aliphatische System mehr Formaldehyd als das aromatische und das teilsilikatische System emittiert. Ein möglicher Erklärungsansatz wäre der freie Formaldehydanteil in der Binderkomponente I, aber natürlich ist Formaldehyd auch ein Pyrolyseprodukt des eigentlichen Harzes. Die Anorganiken bilden mit steigendem Organikanteil im Additiv ebenfalls mehr Formaldehyd, lediglich der Nullversuch mit synthetischem Grünsand zeigt keinerlei entsprechende Emissionen. Im Vergleich mit den anderen Stoffgruppen sind die generellen Größenordnungen jedoch sehr gering.

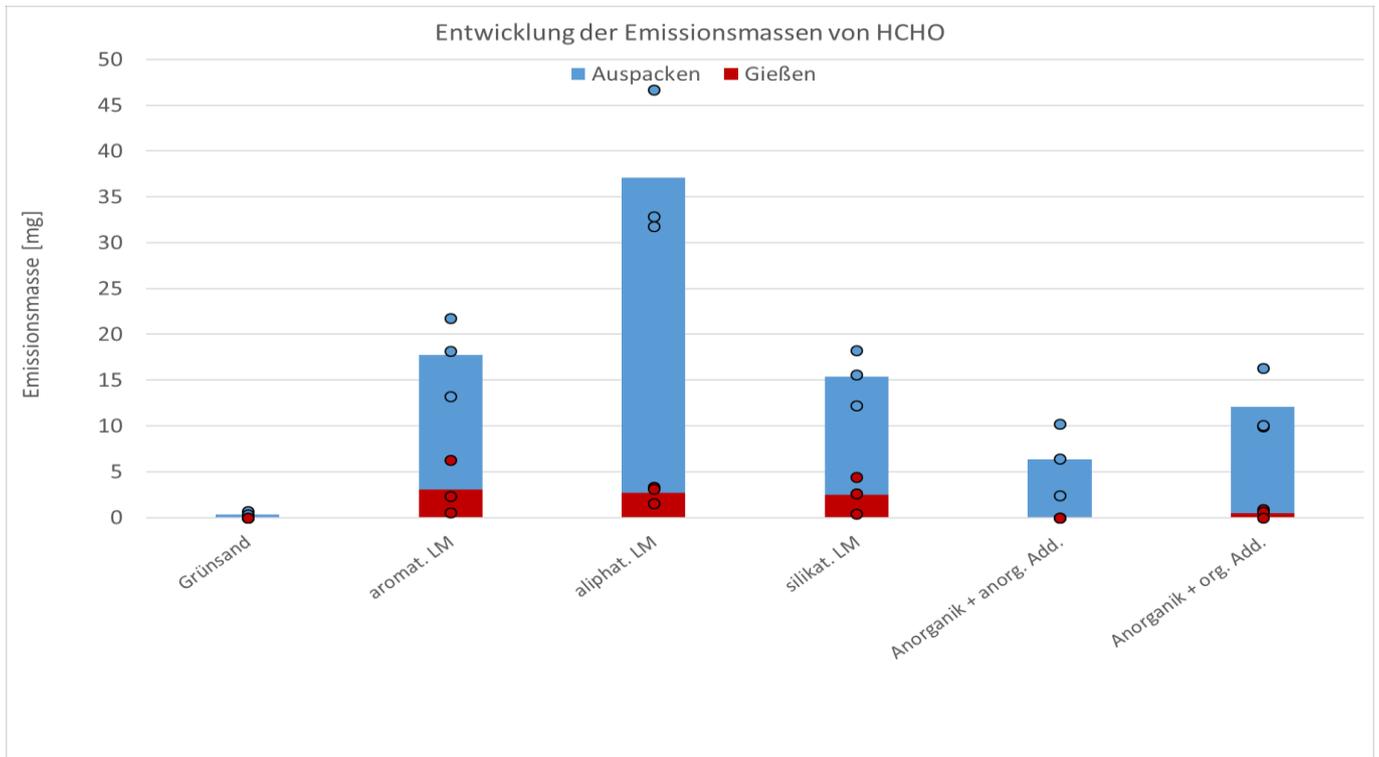


Abbildung 21: Vergleich der Formaldehyd-Emissionen der unterschiedlichen Bindersorten

Neben den bereits dargestellten Emittenten wurden die Proben für die Standardreferenzverfahren – mit Ausnahme des Versuches mit anorganischem Binder und teilorganischem Additiv – auch per Screening auf weitere identifizierbare Verbindungen hin untersucht. Die hauptsächlich gefundenen Verbindungen und Stoffgruppen sind in Tabelle 1 enthalten, ohne deren jeweilige Massen zu werten. Die Systematik der unterschiedlichen Lösungsmittel der PUR-Coldbox-Systeme ist klar zu erkennen, jedoch zeigt die Vielzahl der gefundenen Verbindungen auch die Komplexität der Pyrolyseprozesse.

Tabelle 1: Per Screening gefundene weitere Pyrolyseprodukte bei ausgewählten Versuchsvarianten

Versuchsvariante	Gießen	Auspacken
Grünsand	Alkane, Alkene, BTEX, Styrol, CS2	BTEX, Styrol
PUR-Coldbox Aromat	Benzol auch höher alkyliert, TEX, Alkane, Alkene, Alkine, IPA, Acetonitril, nButanol, Naphthalin	BTEX, Alkane, Alkene, Alkine, IPA, Acetonitril, Aceton, Styrol, nButanol, Phenol, höher alkylierte Benzolverb., Benzonitril, Benzofuran, Anilin
PUR-Coldbox Aliphath (Hauptunterschied zu aromatisch sind hochsiedende Benzolverbindungen und Ester)	Benzol auch höher alkyliert, TEX, Alkane, Alkene, Alkine, IPA, Acetonitril, nButanol, IPA, Aceton, Dimethylfuran, Styrol, Naphthalin	Zusammensetzung ähnlich Abgießen, aber mehr polare Alkohole und Aceton, höhersiedende Aliphate, Phenol, Benzonitril, Benzofuran, Anilin
PUR-Coldbox Silikat	BTEX und Co wie aliphatisch, aber deutlich mehr Ethanol, wenig höher alkylierte Benzolverbindungen, chlorierte Aliphate, Naphthalin, Alkylbenzole, Tetraethylsilikat	ähnlich Abgießen, mehr IPA, Aceton, Propylbenzen, sehr viel Ethanol, Phenol, Benzonitril, Benzofuran, Anilin
Anorganik mit anorganischen Additiven	aliphatische ungesättigte Verbindungen und Butadien, CS2	ähnlich der Verbindungen beim Abgießen

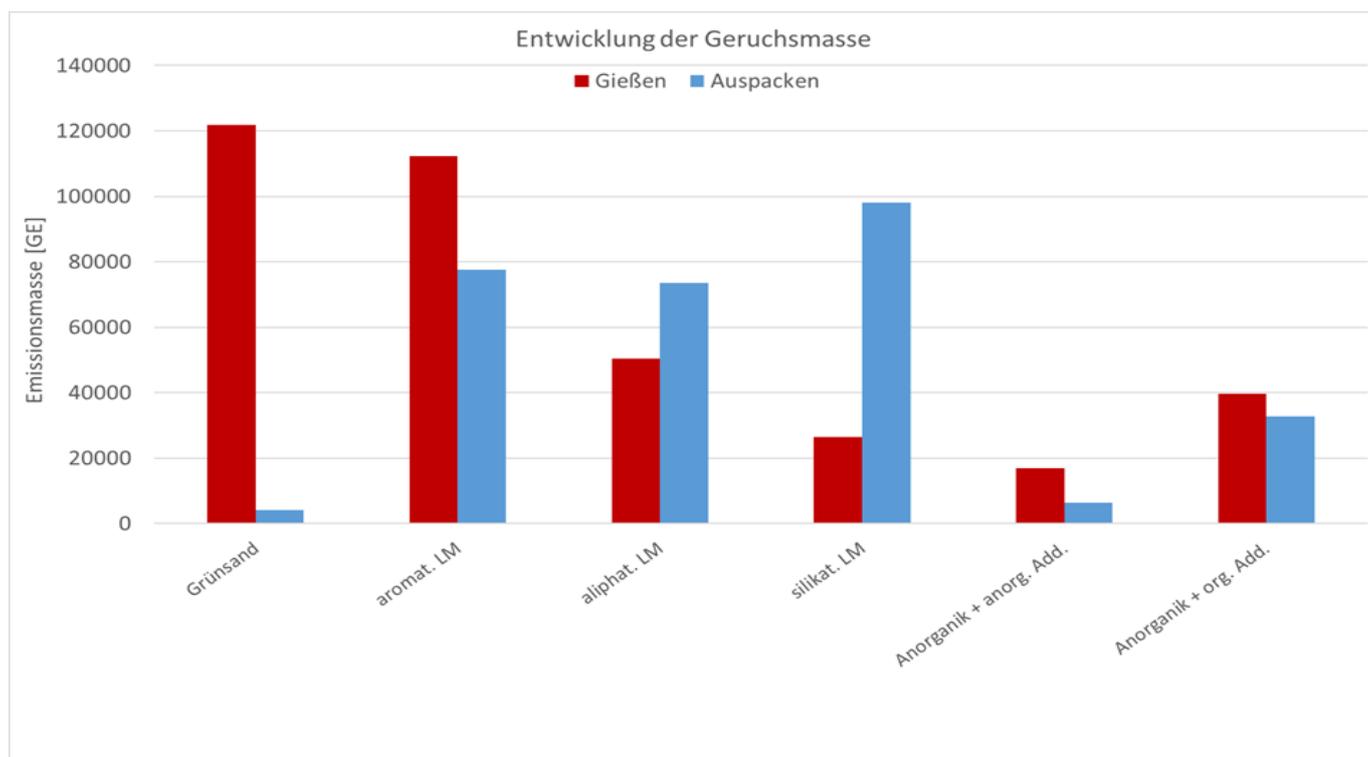


Abbildung 22: Vergleich der Geruchsfreisetzung der unterschiedlichen Bindersorten

Die in Abbildung 22 dargestellten Geruchsfrachten zeigen eine sehr interessante Verteilung in Abhängigkeit vom Prozessschritt Gießen oder Auspacken und dem eingesetzten Bindersystem.

Im Vergleich der drei PUR-Coldbox-Systeme im Standardversuch unterscheiden sich diese im Auspackprozess nicht signifikant voneinander. Die Unterschiede zeigen sich hauptsächlich während des Abgießen,

hier unterscheiden sich das aliphatische und das silikatische System nur tendenziell, jedoch entwickelt das aromatische System im Vergleich eine deutlich höhere Geruchslast. Dies wird sicherlich auch durch die höhere Dosierung mitverursacht, die alleinige Begründung ist es allerdings aufgrund der Größenordnungen nicht.

Innerhalb der beiden anorganischen Bindersysteme ist der negative Effekt des steigenden Organikanteils im Additiv mindestens im Auspackprozess offensichtlich. Die Geruchsbelastungen während des Gießens entsprechen generell der Größenordnung des Abgussprozesses des PUR-Coldbox mit silikatischen Lösungsmittelanteilen.

Eine unerwartet hohe Geruchsfracht setzt der Nullversuch mit Grünsand beim Abguss frei. Da alle bisher dargestellten Emissionen einschließlich SummeC in diesem Versuch äußerst gering ausfielen, verdeutlichen diese Messwerte die fehlende generelle Abhängigkeit der Geruchsfreisetzung von der Masse der organischen Fracht. Gründe dafür können (fehlende) Geruchsüberlagerungen und/oder geruchsrelevante Anorganiken sein.

Klarer werden diese Wertungen, wenn man die prozentualen Veränderungen der jeweils freigesetzten Geruchslast bei Gießen und Auspacken gegenüberstellt. Abbildung 23 normiert die in Abbildung 22 dargestellten freiwerdenden Geruchseinheiten des Gieß- und Auspackprozess auf die Werte des PUR-Coldbox-Systems mit silikatischen Lösungsmittelanteilen. Zudem ist der bereits vorgeschlagene Interpretationsspielraum zwischen 33% und 300% enthalten, da die Messwerte, wie bereits dargelegt, in einem großen 95%-igen Vertrauensbereich schwanken können.

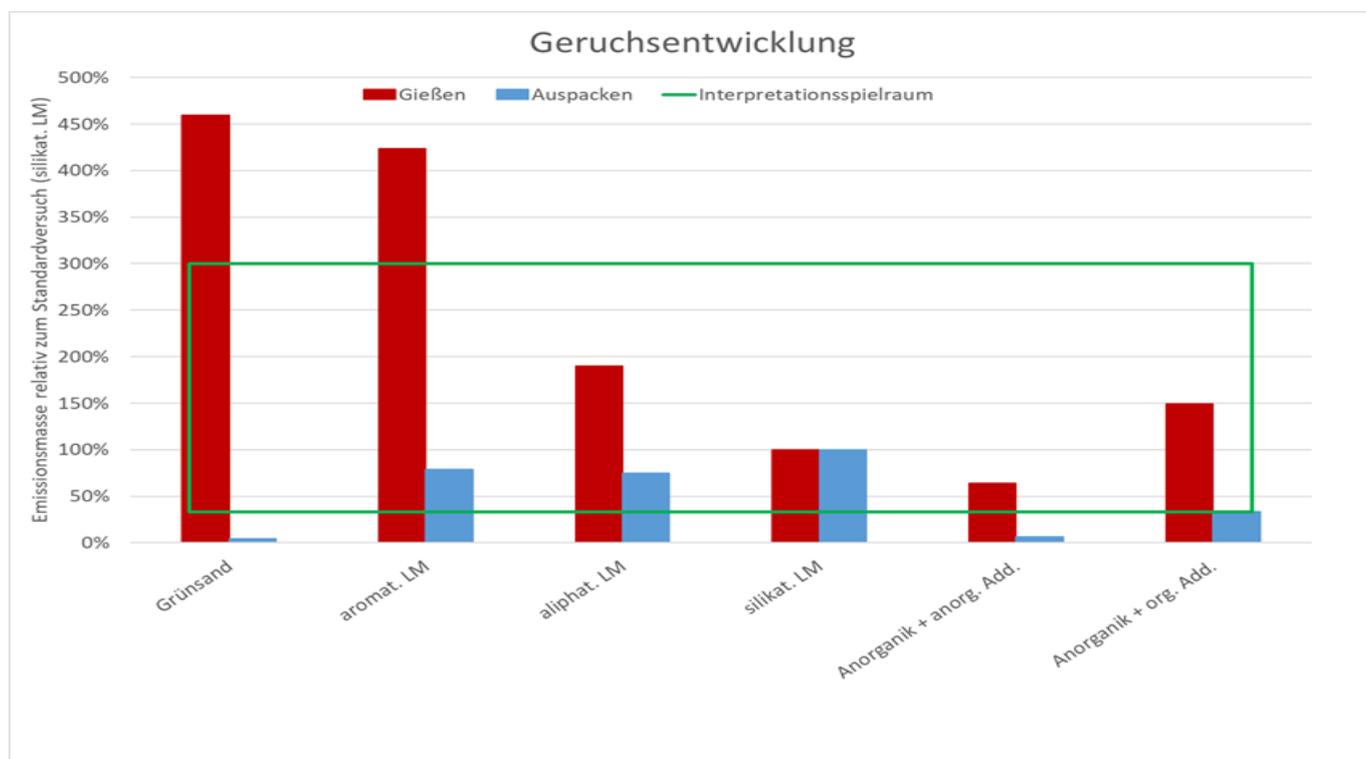


Abbildung 23: Vergleich der prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung der unterschiedlichen Bindersorten, bezogen auf das PUR-Coldbox-System mit silikatischen Lösungsmittelanteilen

In dieser Darstellung ist ebenfalls klar zu erkennen, dass beim Bezugspunkt "silikatische Lösungsmittelanteile" das Aromat eine signifikant größere Geruchslast beim Abguss entwickelt, der Unterschied zum Aliphat ist nur als Tendenz zu werten. Der Auspackprozess aller drei PUR-Coldbox-Systeme ist nicht zu unterscheiden.

Im Vergleich dazu setzen auch die beiden anorganischen Bindersysteme während des Abgusses keine deutlich geringere Geruchslast frei. Einzig der Auspackprozess der Anorganik mit ebenfalls anorganischem Additiv ist signifikant weniger geruchsintensiv, bei der Anorganik mit organischem Additiv ist die sinkende Tendenz zwar sichtbar, aber noch nicht exakt vom Auspackprozess des Bezugssystems zu trennen.

Tabelle 2: Olfaktometrische Kennzahlen des PUR-Coldbox-Systems mit aromatischen Lösungsmitteln

Teilprozess	Nr.	GE/m ³ Blindwert	GE / m ³ Messwert	f _{0,95}	Ab-saug-V [m ³]	GE absolut in 10 Min	GE/s bzgl 10 Min	GE / kg Kern	GE je % Binder und kg Kern
Gießen	1	26	6300	1,70	12,827	80477	134	3353	2096
	2	700	5300	1,70	12,494	57472	96	2395	1497
	3	450	16000	1,70	12,496	194314	324	8096	5060
	Ø		9200	1,70	12,606	110754	185	4615	2884
Auspacken	1	26	7000	1,70	10,793	75270	125	3136	1960
	2	700	9700	1,70	11,557	104017	173	4334	2709
	3	450	4400	1,70	12,080	47714	80	1988	1243
	Ø		7033	1,70	11,477	75667	126	3153	1971

Die Messwerte der Olfaktometrie innerhalb des PUR-Coldbox-Systems mit aromatischen Lösungsmitteln sind im Hinblick auf den bereits diskutierten Vertrauensbereichsfaktor f_{0,95} recht konkruent, die einzige Ausnahme bildet der Abguss-Messwert des dritten Versuches. Da jedoch während der Versuchsdurchführung keine Auffälligkeiten festgestellt werden konnten, wird dieser Wert mit in die Auswertung einbezogen.

Tabelle 3: Olfaktometrische Kennzahlen des PUR-Coldbox-Systems mit aliphatischen Lösungsmitteln

Teilprozess	Nr.	GE/m ³ Blindwert	GE / m ³ Messwert	f _{0,95}	Ab-saug-V [m ³]	GE absolut in 10 Min	GE/s bzgl 10 Min	GE / kg Kern	GE je % Binder und kg Kern
Gießen	1	24	3300	1,71	10,772	35290	59	1470	1225
	2	530	5000	1,71	10,375	46377	77	1932	1610
	3	780	7000	1,71	10,806	67214	112	2801	2334
	Ø		5100	1,71	10,651	49627	83	2068	1723
Auspacken	1	24	6600	1,71	9,695	63755	106	2656	2214
	2	530	7800	1,71	10,029	72911	122	3038	2532
	3	780	9200	1,71	9,284	78169	130	3257	2714
	Ø		7867	1,71	9,669	71612	119	2984	2487

Die Messwerte der Olfaktometrie innerhalb des PUR-Coldbox-Systems mit aliphatischen Lösungsmitteln sind im Hinblick auf den bereits diskutierten Vertrauensbereichsfaktor $f_{0,95}$ recht konkruent.

Tabelle 4: Olfaktometrische Kennzahlen des PUR-Coldbox-Systems mit silikatischen Lösungsmittelanteilen

Teilprozess	Nr.	GE/m ³ Blindwert	GE / m ³ Messwert	$f_{0,95}$	Ab- saug-V [m ³]	GE absolut in 10 Min	GE/s bzgl 10 Min	GE / kg Kern	GE je % Binder und kg Kern
Gießen	1	110	2400	1,76	11,112	25446	42	1060	884
	2	400	1900	1,76	10,531	15797	26	658	548
	3	340	4000	1,76	10,089	36924	62	1539	1282
	∅		2767	1,76	10,577	26056	43	1086	905
Auspacken	1	110	6600	1,76	10,514	68234	114	2843	2369
	2	400	5600	1,76	10,323	53681	89	2237	1864
	3	340	16000	1,76	10,548	165177	275	6882	5735
	∅		9400	1,76	10,462	95697	159	3987	3323

Die Messwerte der Olfaktometrie innerhalb des PUR-Coldbox-Systems mit silikatischen Lösungsmitteln sind im Hinblick auf den bereits diskutierten Vertrauensbereichsfaktor $f_{0,95}$ recht konkruent, die einzige Ausnahme bildet der Auspacken-Messwert des dritten Versuches. Da jedoch während der Versuchsdurchführung keine Auffälligkeiten festgestellt werden konnten, wird dieser Wert mit in die Auswertung einbezogen.

Tabelle 5: Olfaktometrische Kennzahlen des anorganischen Bindersystems mit anorganischem Additiv

Teilprozess	Nr.	GE/m ³ Blindwert	GE / m ³ Messwert	$f_{0,95}$	Ab- saug-V [m ³]	GE absolut in 10 Min	GE/s bzgl 10 Min	GE / kg Kern	GE je % Binder und kg Kern
Gießen	1	56	1300	1,78	12,069	15013	25	626	209
	2	35	2100	1,78	11,396	23532	39	981	327
	3	28	1100	1,78	11,048	11843	20	493	164
	∅		1500	1,78	11,504	16796	28	700	233
Auspacken	1	56	460	1,78	11,772	4756	8	198	165
	2	35	710	1,78	11,604	7833	13	326	272
	3	28	570	1,78	11,481	6223	10	259	216
	∅		580	1,78	11,619	6270	10	261	218

Die Messwerte der Olfaktometrie innerhalb des anorganischen Bindersystems mit anorganischem Additiv sind im Hinblick auf den bereits diskutierten Vertrauensbereichsfaktor $f_{0,95}$ recht konkruent.

Tabelle 6: Olfaktometrische Kennzahlen des anorganischen Bindersystems mit teilorganischem Additiv

Teilprozess	Nr.	GE/m ³ Blindwert	GE / m ³ Messwert	f _{0,95}	Ab-saug-V [m ³]	GE absolut in 10 Min	GE/s bzgl 10 Min	GE / kg Kern	GE je % Binder und kg Kern
Gießen	1	17	2700	1,69	13,680	36704	61	1529	510
	2	60	3000	1,69	12,094	35558	59	1482	494
	3	96	3800	1,69	12,150	45003	75	1875	625
	∅		3167	1,69	12,642	39088	65	1629	543
Auspacken	1	17	2000	1,69	13,427	26625	44	1109	924
	2	60	2800	1,69	11,847	32461	54	1353	1127
	3	96	3200	1,69	11,883	36886	61	1537	1281
	∅		2667	1,69	12,386	31991	53	1333	1111

Die Messwerte der Olfaktometrie innerhalb des anorganischen Bindersystems mit teilorganischem Additiv sind im Hinblick auf den bereits diskutierten Vertrauensbereichsfaktor $f_{0,95}$ recht konkruent.

Unter Einbeziehung der zu ziehenden Schlüsse aus Abbildung 23 ist, wie in Tabelle 7 dargestellt, eine grobe Kategorisierung der Bindersysteme bzgl. ihrer Geruchslast zumindest bedingt möglich, wenn nicht nur nach den Bindern selbst, sondern auch nach dem jeweiligen Prozessschritt unterschieden wird.

Tabelle 7: Kategorisierung der Bindersysteme bzgl. der Geruchslast beim betreffenden Prozessschritt

Teilprozess	PUR-Coldbox-Systems mit aromatischen Lösungsmitteln.	PUR-Coldbox-Systems mit aliphatischen Lösungsmitteln	PUR-Coldbox-Systems mit silikatischen Lösungsmitteln	anorganisches Bindersystems mit anorganischem Additiv	anorganisches Bindersystems mit teilorganischem Additiv
Gießen	hoch	mittel	mittel	mittel	mittel
Auspacken	mittel	mittel	mittel	niedrig	mittel

4.5 Einfluss des Zündens der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung

Diese Versuche stellen Wiederholungen der bereits innerhalb der PUR-Coldbox-Bindervergleiche diskutierten Ergebnisse dar, im Unterschied dazu wurden die austretenden Pyrolysegase auf der Oberkastenoberfläche gezündet. Bei jedem Versuch wurde bei einer Form zusätzlich die Teilungsebene gezündet, um deren Anteil an der Freisetzung der Pyrolyseprodukte aufzuzeigen.

Die folgenden Darstellungen enthalten die bereits diskutierten Emissionswerte der drei Standardversuche. Diese dienen als Ausgangspunkte, um die Effekte der Zündung der abgeführten Pyrolyseprodukte auf der Oberkastenoberfläche und den Effekt des zusätzlichen Zündens der Teilungsebene werten zu können.

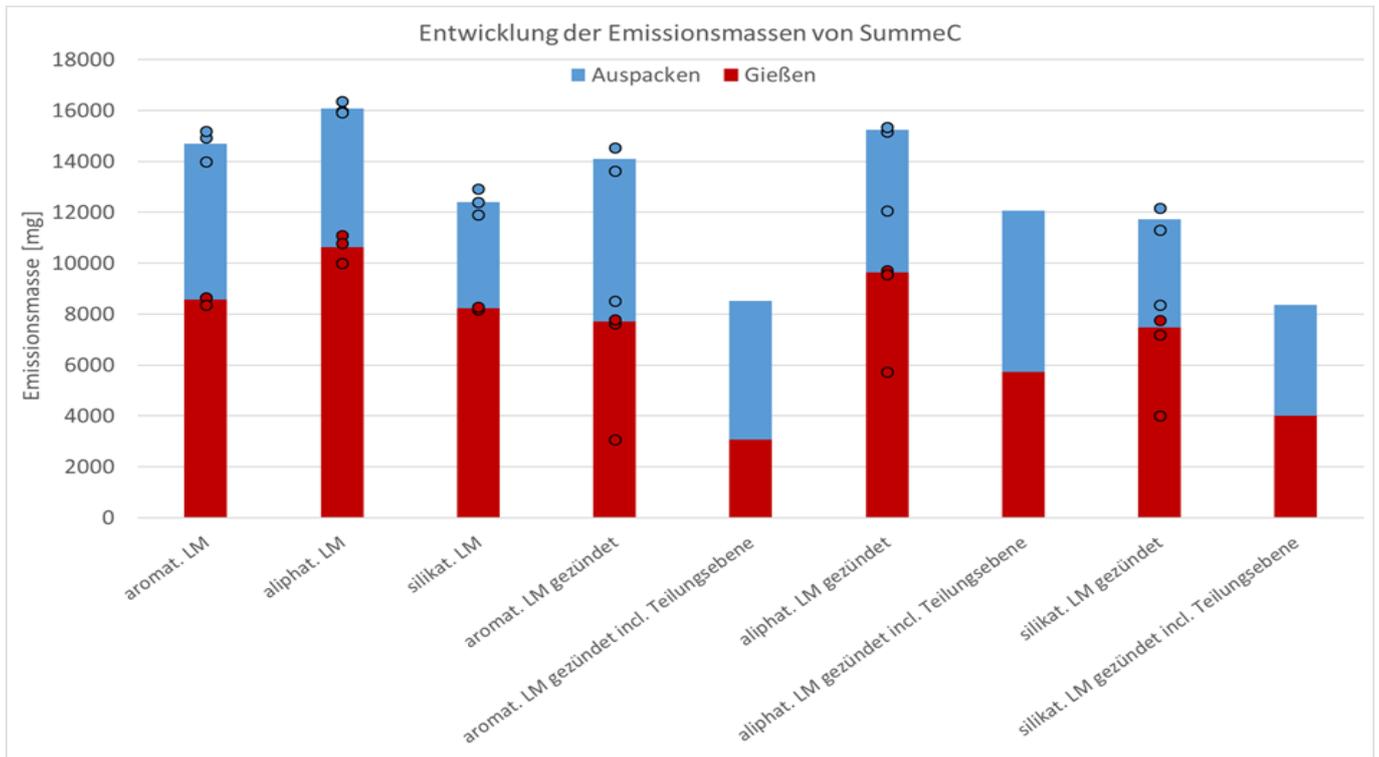


Abbildung 24: Vergleich der SummeC-Emissionen der unterschiedlichen PUR-Coldbox-Bindersorten mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung

Im Vergleich der in Abbildung 24 dargestellten gesamten organischen Emissionsfracht zeigt sich unabhängig vom Bindersystem ein äußerst geringer Effekt der Zündung der Pyrolysegase ausschließlich auf der Oberkastenoberfläche. Der hier limitierende Faktor ist die begrenzte Gasdurchlässigkeit der Kerne, dadurch kann nur ein sehr geringes Kernvolumen tatsächlich seine Pyrolyseprodukte durch die Oberkastenbohrung zentral abgeführt werden. Dies wird durch die in Abbildung 25 (links) zu erkennenden kaum ausgeprägten Flammen über den Entlüftungsbohrungen untermauert. Der weitaus größere Teil wird über andere Transportwege abgeführt – entweder diffus durch den Grünsand, oder aber über die Teilungsebene. Anhand der Einzelversuche mit Zündung der Teilungsebene wird deutlich, dass die Teilungsebene - zumindest im gewählten Versuchsaufbau - pauschalisiert etwa 50% der SummeC-Emissionen passieren lässt. Dieser Effekt ist angesichts der Ausprägung der Flammen in Abbildung 25 (rechts) und die entsprechende umlaufende Länge der Teilungsebene auch optisch erkennbar und plausibel.



Abbildung 25: Flambilder der gezündeten Entlüftungsbohrungen (links) und der gezündeten Teilungsebene (rechts) ohne aktive Kernentlüftung, beispielhaft anhand des PUR-Coldbox-Versuches mit aromatischen Lösungsmitteln

Die Werte zeigen aber natürlich auch, dass lediglich die freigesetzte organische Fracht direkt beim Abguss durch entsprechende Zündung beeinflussbar ist. Der im Grünsand gespeicherte Anteil, der anschließend beim Auspacken frei wird, ist durch eine bloße äußerliche Zündung nicht zu beeinflussen.

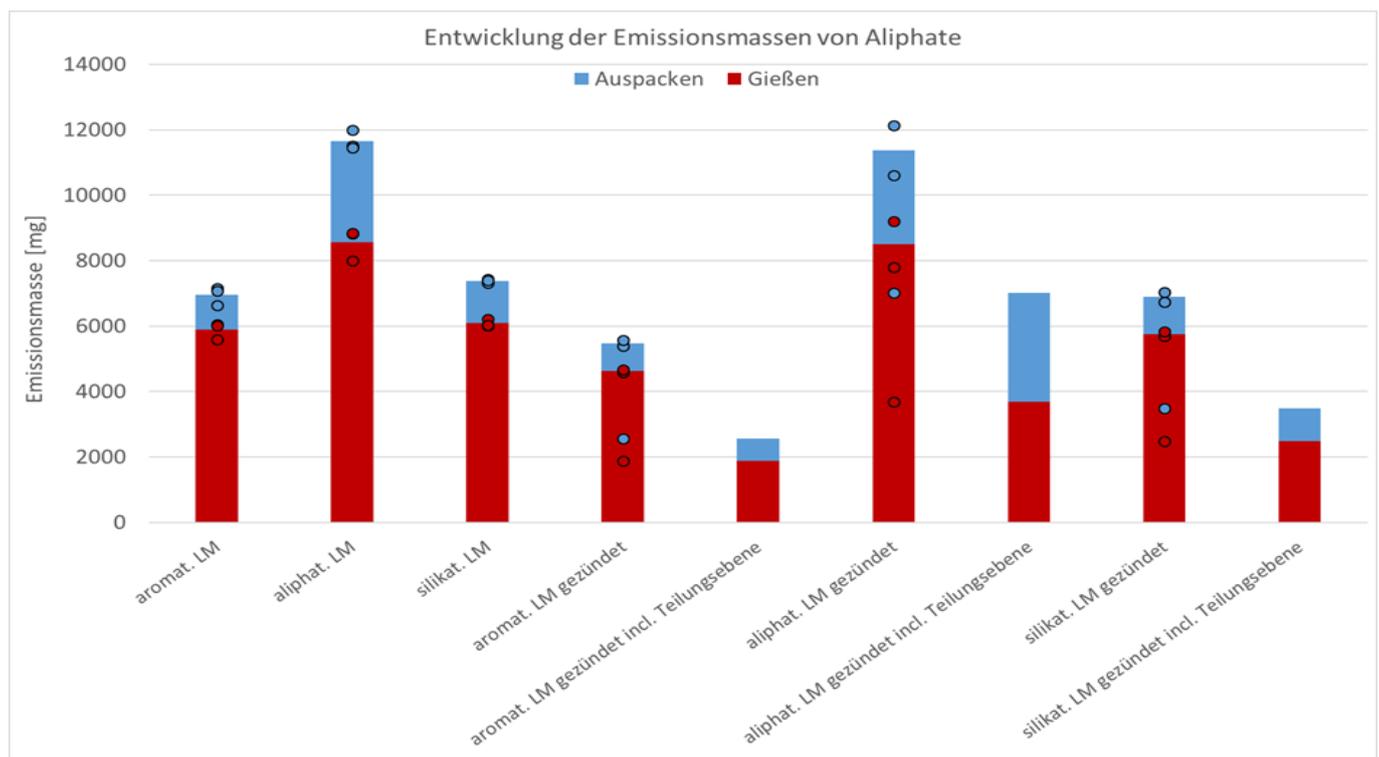


Abbildung 26: Vergleich der Aliphate-Emissionen der unterschiedlichen PUR-Coldbox-Bindersorten mit und ohne Zündung der Pyrolysegease ohne aktive Kernentlüftung

Die Reduzierung der Aliphate durch das Nachverbrennen der passiv abgeführten Pyrolyseprodukte verhält sich gemäß Abbildung 26 entsprechend der der SummeC-Werte. Auch hier transportiert die Teilungsebene im konkreten Versuchsaufbau etwa 50% der Emissionsmasse.

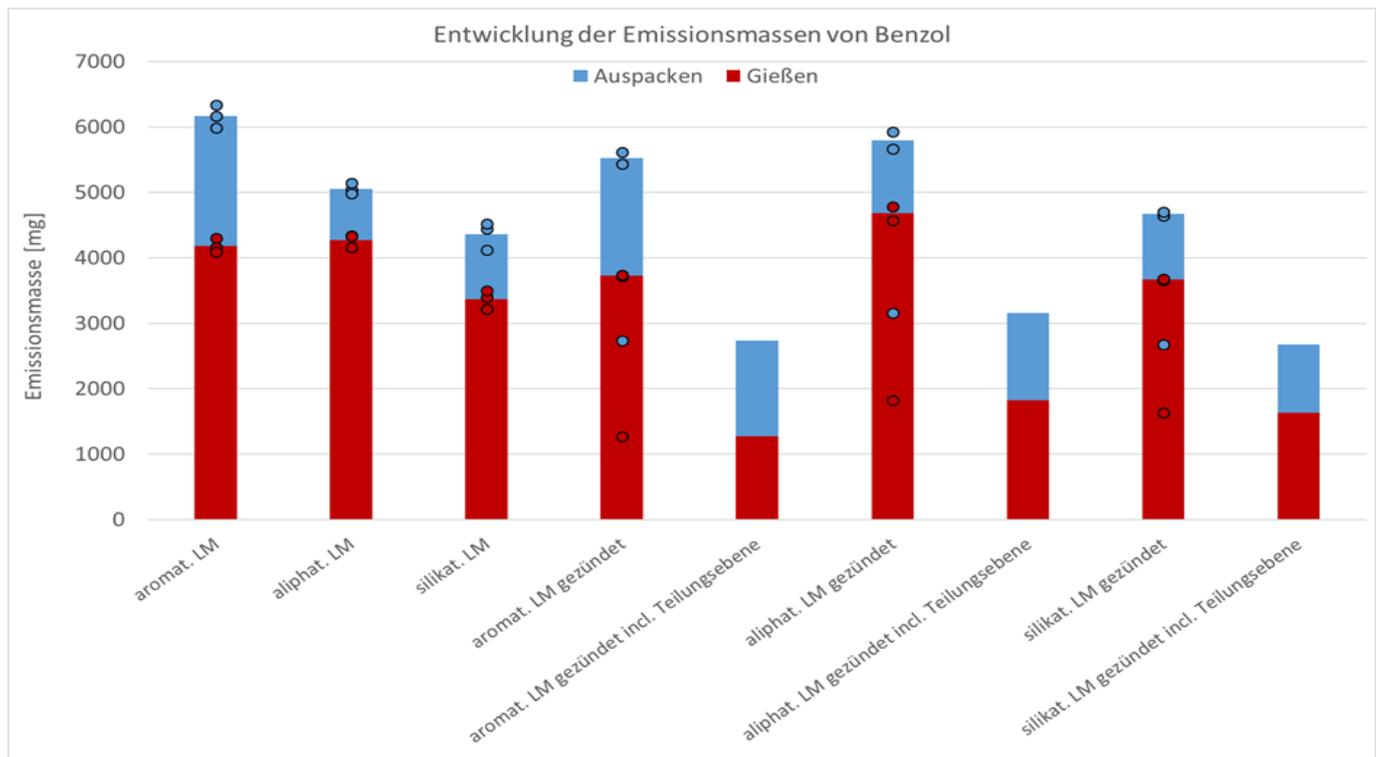


Abbildung 27: Vergleich der Benzol-Emissionen der unterschiedlichen PUR-Coldbox-Bindersorten mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung

Anhand Abbildung 27 und Abbildung 28 wird deutlich, dass die vollständigere Zündung der Pyrolysegase auch in der Teilungsebene einen ebenso positiven Effekt auf die Emissionslasten von Benzol und BTEX beim Abguss aufweist wie bei allen anderen beim Abguss freiwerdenden Emittenten.

Im Vergleich der ausschließlich auf dem Oberkasten gezündeten Versuche mit dem jeweiligen Standardversuch, ist lediglich beim Aromat eine geringe Senkung zu erkennen, das aliphatische und das silikatische System zeigen sogar eine geringe Erhöhung der Messwerte. Hierfür können mehrere Gründe angeführt werden. Zum einen könnte eine unvollständige Verbrennung als Ursache wirken, andererseits sind auch geringe Dosierschwankungen bei der Herstellung der Formstoffmischung und letztlich auch eine reine Messunsicherheit als Erklärungsansatz denkbar. An der grundlegenden Erkenntnis, dass ein unvollständiges Zünden ohne aktive Kernentlüftung und ohne Berücksichtigung aller Transportwege kaum Einfluss auf die Emissionen hat, ändern diese Punkte jedoch nichts.

Bereits in den Standardversuchen konnte gezeigt werden, dass Phenol und Formaldehyd ohne aktive Kernentlüftung (Kerne hohlgebohrt) fast ausschließlich beim Auspacken frei werden, da sie zwar beim Abguss gebildet werden, jedoch innerhalb der Feuchtigkeitskondensationszone des Grünsandes aufgrund von Kondensation und/oder Wasserlöslichkeit zwischengespeichert werden. Somit ist es naheliegend, dass die in diesem Abschnitt erörterten Maßnahmen bzgl. Zündung von freiwerdenden Pyrolysegase auf der Oberkastenoberfläche bzw. in der Teilungsebene nicht wirksam sind. Diese Schlüsse lassen sich mit Abbildung 29 bzgl. Phenol und Abbildung 30 bzgl. Formaldehyd gut untermauern. An den bereits geschilderten Freisetzungsdynamiken ändert sich nichts. Die Relationen aus den Standardversuchen bleiben erhalten.

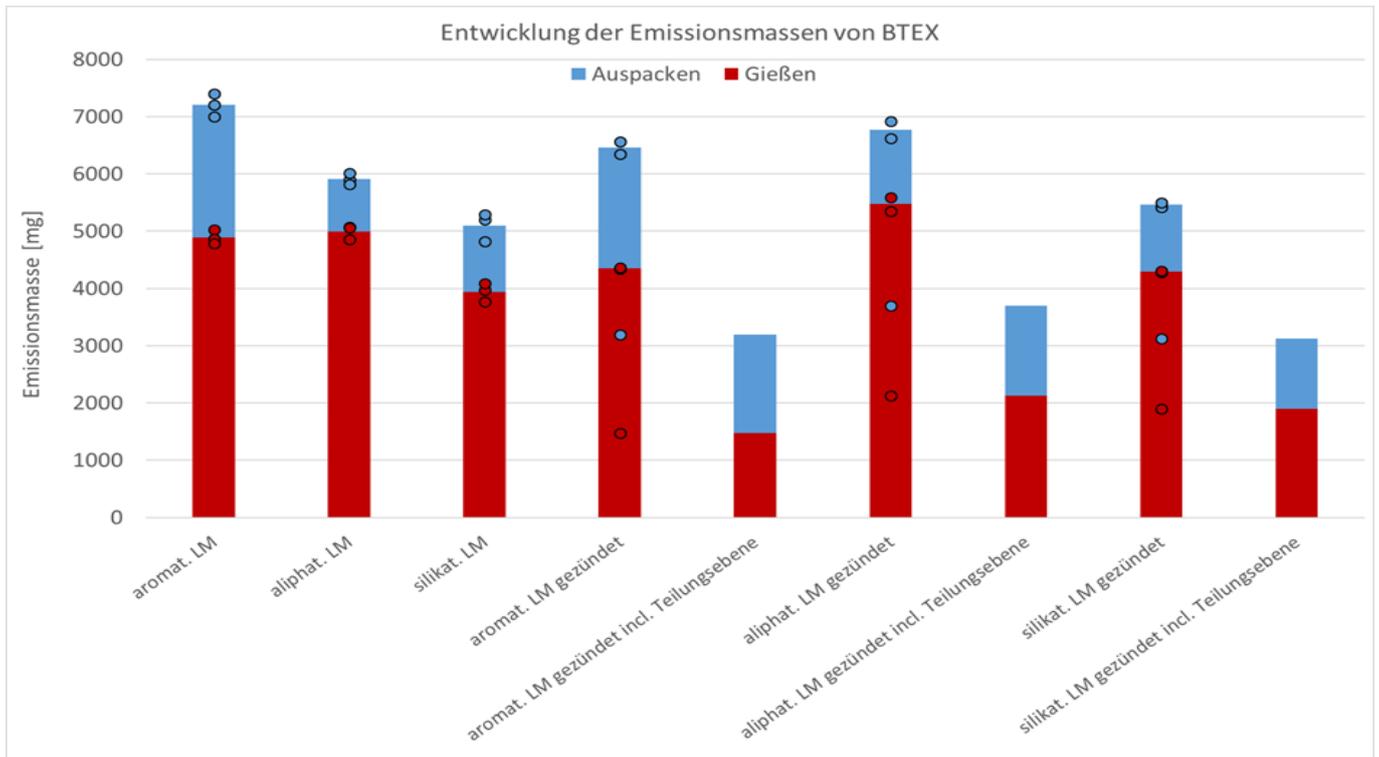


Abbildung 28: Vergleich der BTEX-Emissionen der unterschiedlichen PUR-Coldbox-Bindersorten mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung

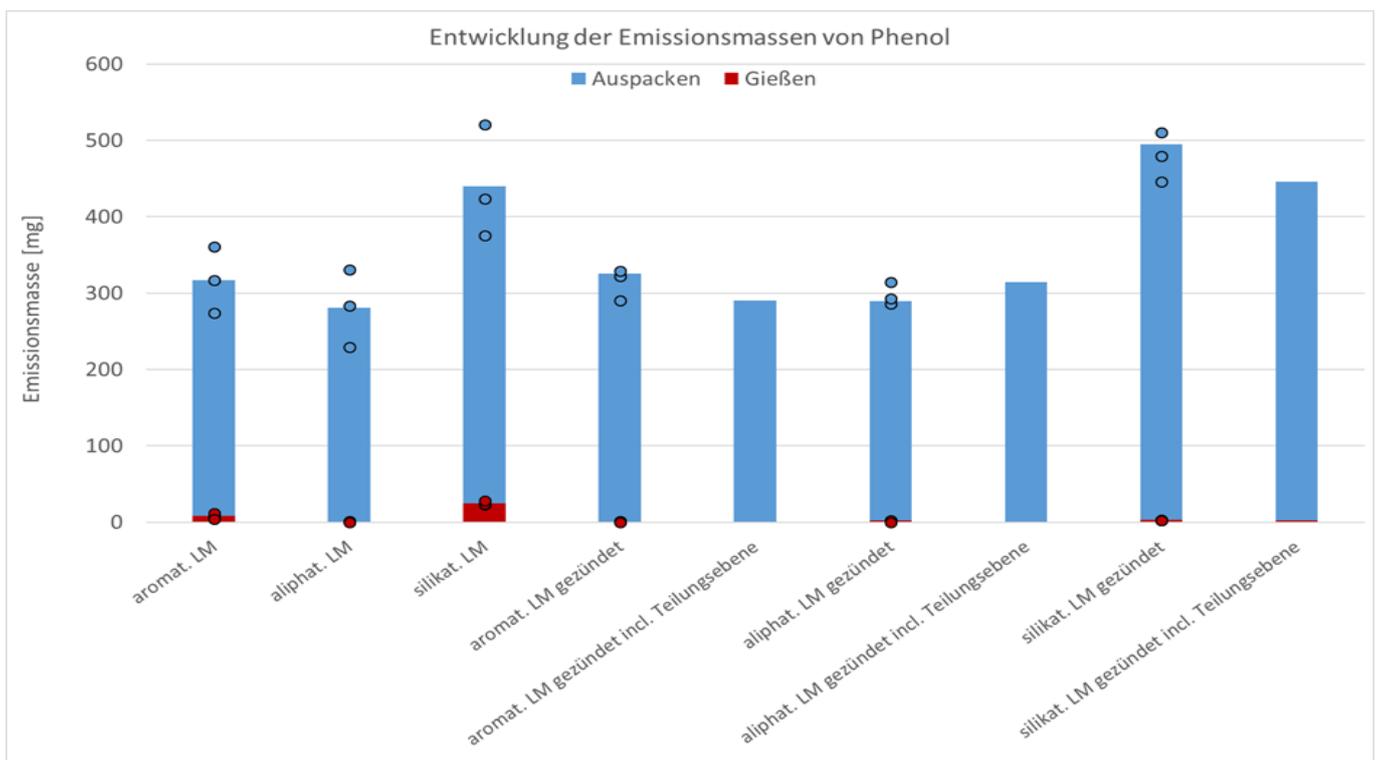


Abbildung 29: Vergleich der Phenol-Emissionen der unterschiedlichen PUR-Coldbox-Bindersorten mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung

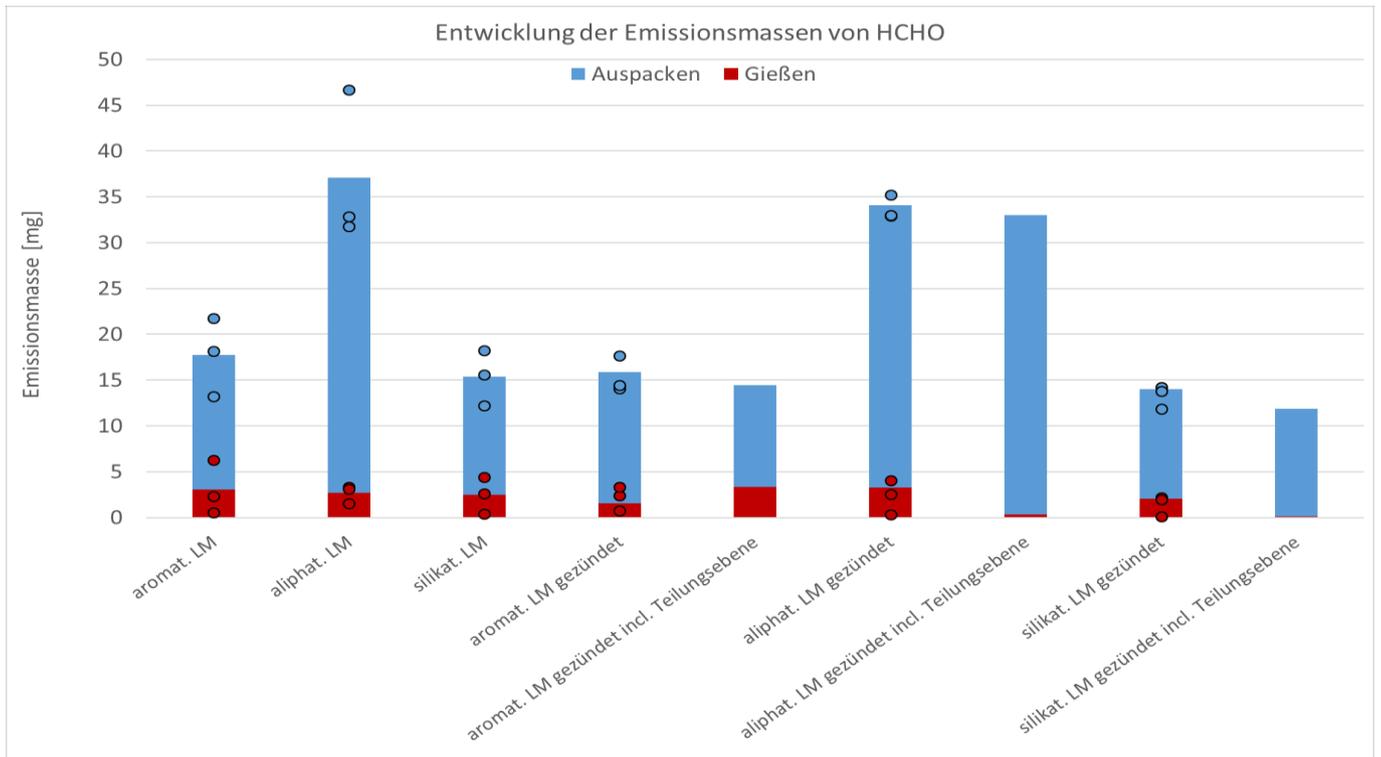


Abbildung 30: Vergleich der Formaldehyd-Emissionen der unterschiedlichen PUR-Coldbox-Bindersorten mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung

Den Effekt der Zündung der Pyrolysegase auf die freiwerdende Geruchslast ist in Abbildung 31 zu sehen.

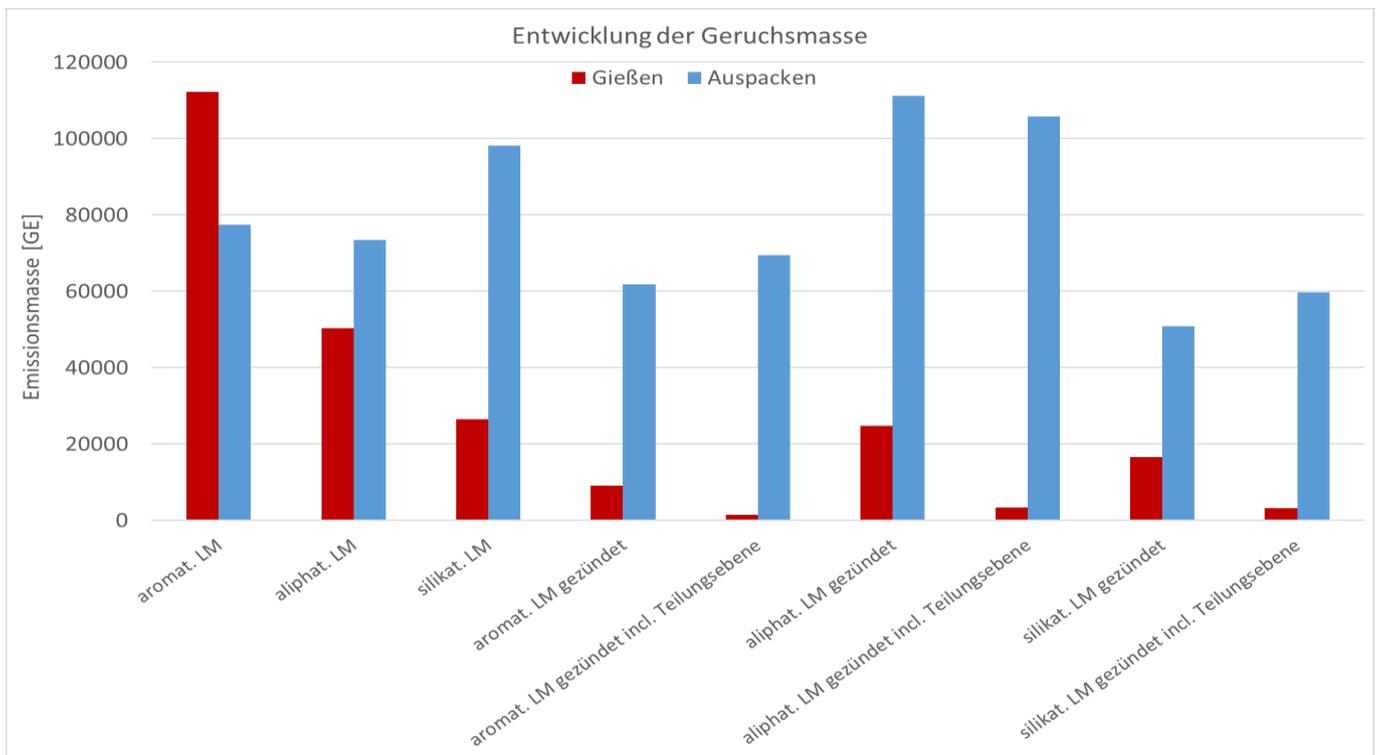


Abbildung 31: Vergleich der Geruchs-Emissionen der unterschiedlichen PUR-Coldbox-Bindersorten mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung

Das Nachverbrennen der Pyrolysegase ausschließlich auf der Oberkastenoberfläche hat bereits einen schwach positiven Effekt, der jedoch nur beim konkreten Aromaten-Versuch signifikant ist. Einen deutlich signifikanten und positiven Effekt hat das Zünden der während und nach dem Gießvorgang aus der Teilungsebene austretenden Pyrolysegase! Dieser Effekt stellt **DIE Erkenntnis des Projektes** dar, und ist auch praktisch umsetzbar. An der Gießstrecke muss eine Zündquelle vorhanden sein, die jedwedes zündfähige Gemisch sofort zündet. Ein Warten auf ein "natürliches" Durchzünden der Formen, wie es in der Praxis durchaus zu beobachten ist, setzt mit Sicherheit bereits merkliche Geruchslasten frei, die entweder ungemindert nach außen treten, oder durch nachgeschaltete Abluftreinigungsanlagen aufwendig nachbehandelt werden.

Während des Auspackprozesses sind (erwartungsgemäß) keine Unterschiede zu erkennen, da in diesem Prozessschritt durch das Fehlen von zündfähigen Gemischen keine aktive Zündung erfolgen kann.

Abbildung 32 bis Abbildung 34 verdeutlichen nochmal die bereits gezogenen Schlüsse unter Einbeziehung des vorgeschlagenen Interpretationsspielraums. Durch die zusätzliche Zündung der Teilungsebene kann die Geruchslast beim Abguss unabhängig vom Bindersystem signifikant gesenkt werden. Das ausschließliche Zünden der passiv an der Oberkastenoberfläche austretenden Pyrolysegase mag bereits einen positiven Effekt haben, der beim aromatischen PUR-Coldbox-System sogar schon als signifikant erscheint, siehe Abbildung 32. Dies sollte jedoch nur als (positive) Versuchsschwankung gewertet werden und keinesfalls als Eigenschaft dieses Bindersystems.

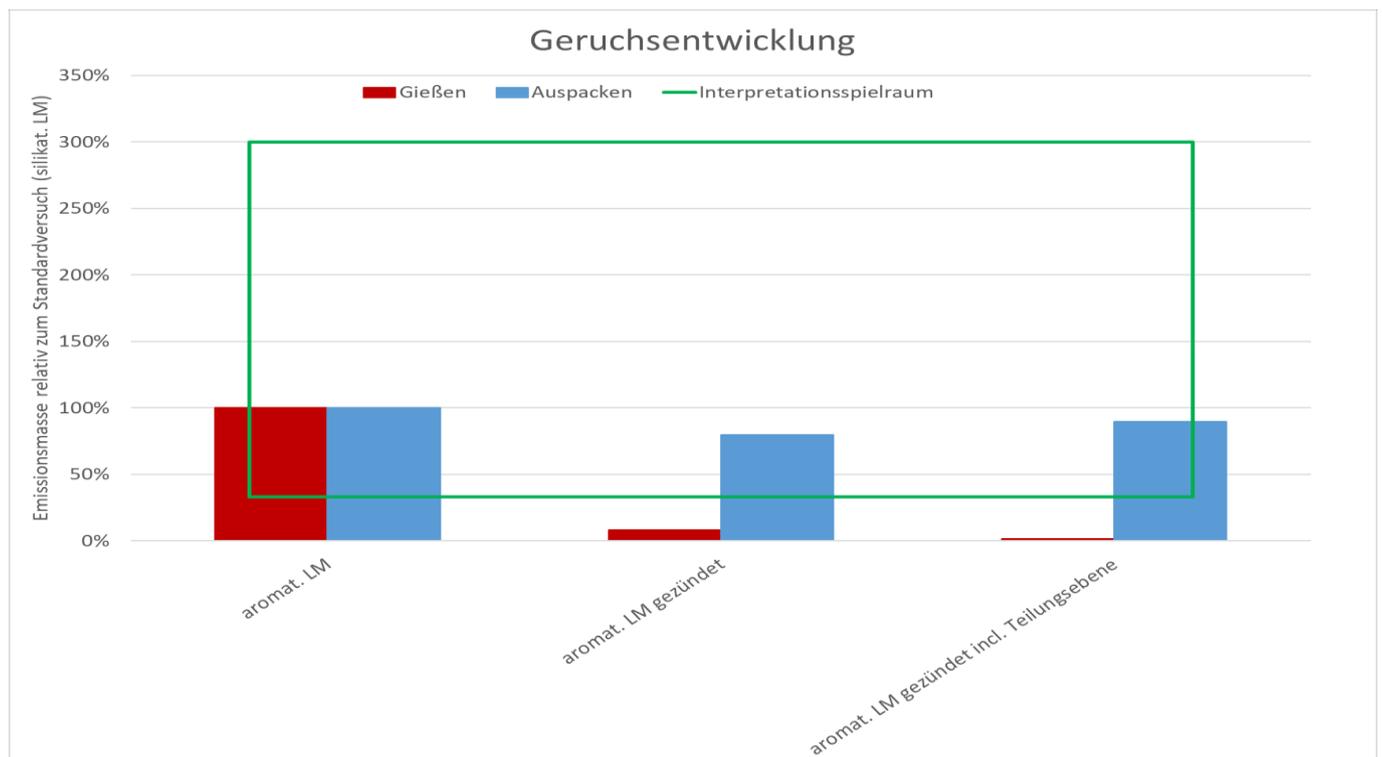


Abbildung 32: Vergleich der prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung des PUR-Coldbox-Binders mit aromatischen Lösungsmitteln mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung, auf den jeweiligen Prozessschritt des Standardversuchs normiert

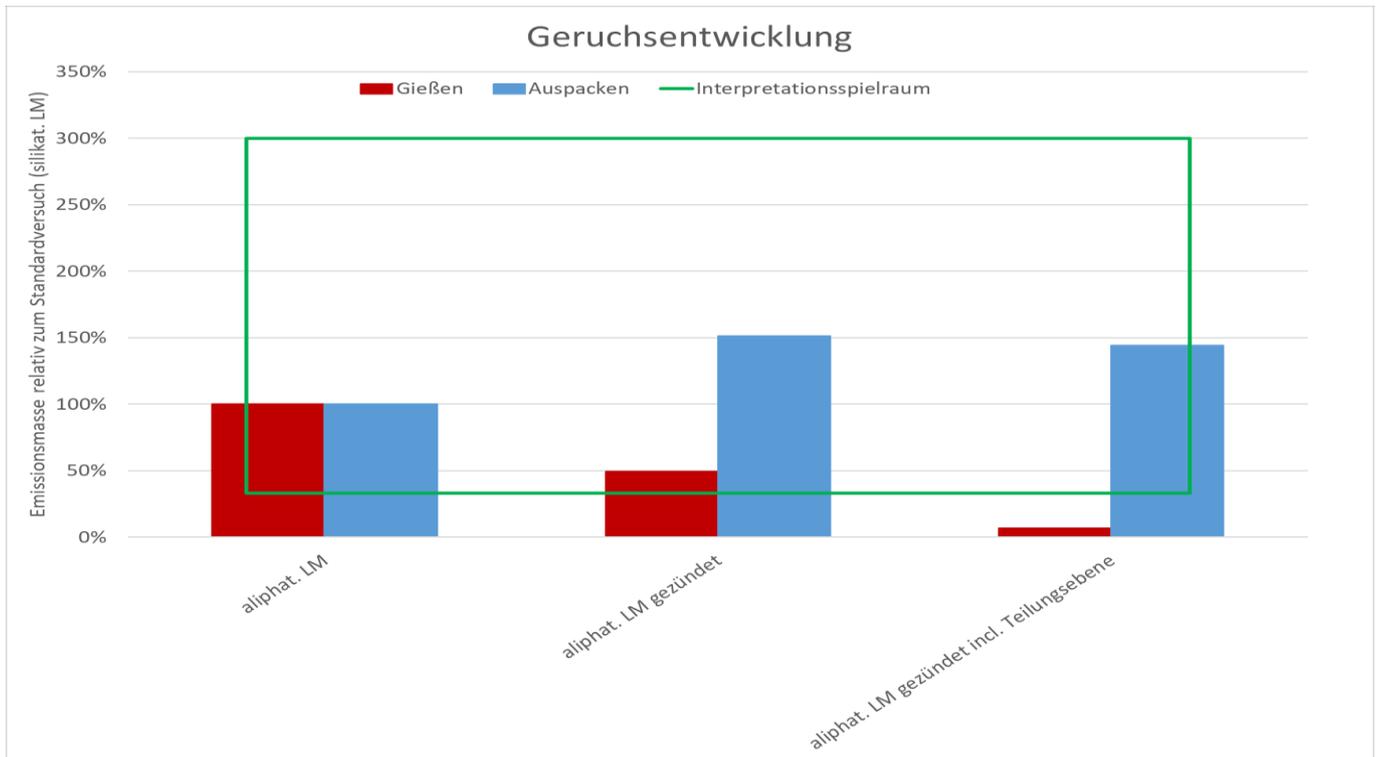


Abbildung 33: Vergleich der prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung des PUR-Cold-box-Binders mit aliphatischen Lösungsmitteln mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung, auf den jeweiligen Prozessschritt des Standardversuchs normiert

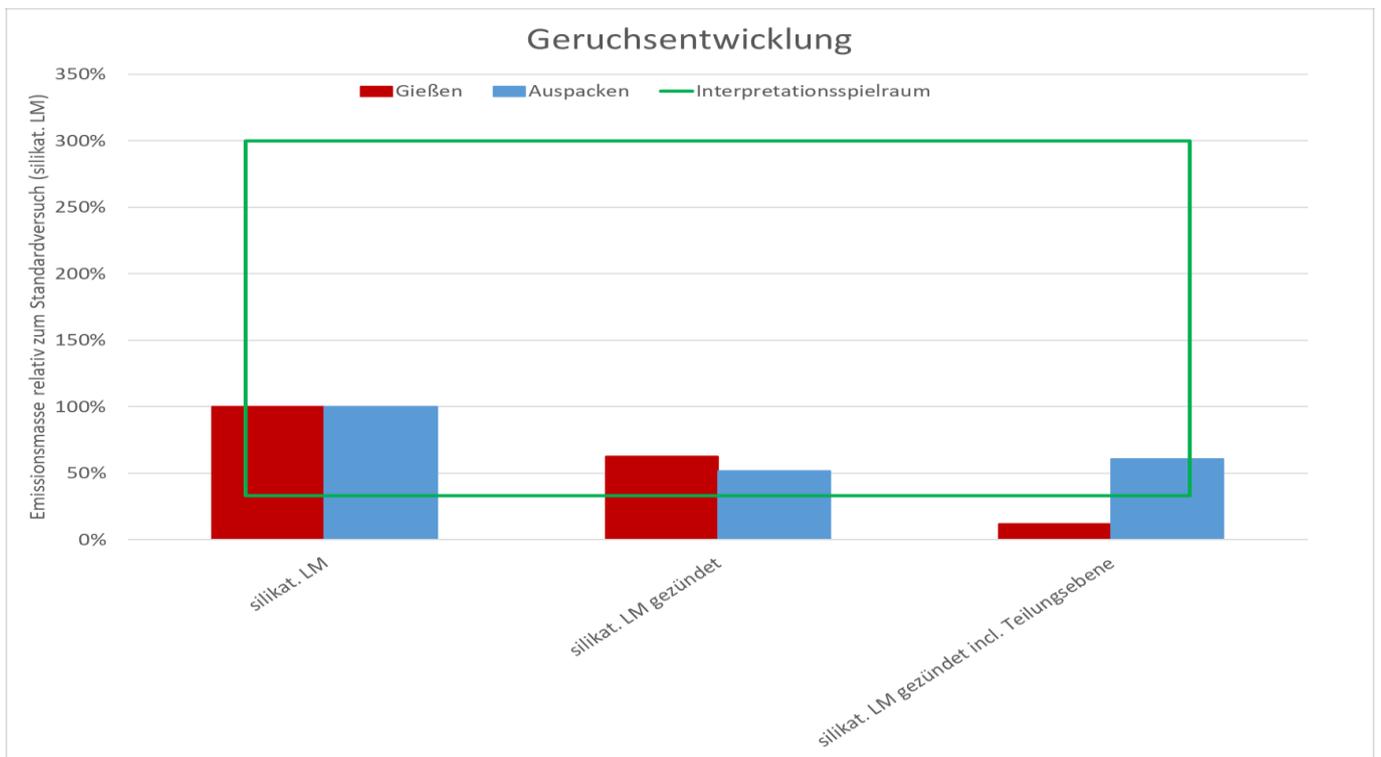


Abbildung 34: Vergleich der prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung des PUR-Cold-box-Binders mit silikatischen Lösungsmitteln mit und ohne Zündung der Pyrolysegase ohne aktive Kernentlüftung, auf den jeweiligen Prozessschritt des Standardversuchs normiert

4.6 Einfluss der aktiven Kernentlüftung und des Zündens der Pyrolysegase bei aktiver Kernentlüftung / Einfluss der Teilungsebene

Diese Versuche wurden mit dem PUR-Coldbox-System mit silikatischen Lösungsmittelanteilen durchgeführt. Ausgangspunkt ist der bereits im Kapitel der Bindervergleiche vorgestellte Standardversuch mit eben dieser Bindersorte.



Abbildung 35: Veranschaulichung der austretenden Pyrolyseprodukte bei aktiver Kernentlüftung (links) und Flambild bei Zündung dieser Pyrolyseprodukte

Durch die im Kern vorgenommenen Innenbohrungen werden die Kerne aktiv entlüftet, und durch die erzwungene Abführung an die Oberkastenoberseite kann ein Großteil der Kerngase direkt nach der Entstehung während des Abgießens nach außen entweichen. Dies ist eindrucksvoll in Abbildung 35 (links) zu erkennen. Natürlich führt das Zünden dieses Stroms von Pyrolysegasen auch zu einer deutlich stärker ausgeprägten Flamme, siehe Abbildung 35 (rechts), vor allem im Vergleich mit Abbildung 25 (links).

Diese Effekte ist in Abbildung 36 deutlich zu erkennen. Im Vergleich zum Standardversuch erhöht sich die emittierte Masse von organisch gebundenem Kohlenstoff um ca. 70%. Somit wird klar, dass ohne diese aktive Entlüftung große Mengen an Organik zunächst im Formstoff gespeichert werden und auch durch den simulierten Auspackprozess zumindest während der Messdauer nicht freigesetzt werden. Das Zünden dieser aktiv abgeführten Pyrolysegasen senkt den messbaren organischen Anteil schon drastisch.

Wie bereits im Vergleich der unterschiedlichen Binder erörtert, entsprechen die Größenordnungen und Relationen der freigesetzten Aliphate Methan, Ethan, Propan, Butan, Hexan, Cetan, Ethen, Propen und Ethin denen der SummeC-Messwerten, zu erkennen in Abbildung 37.

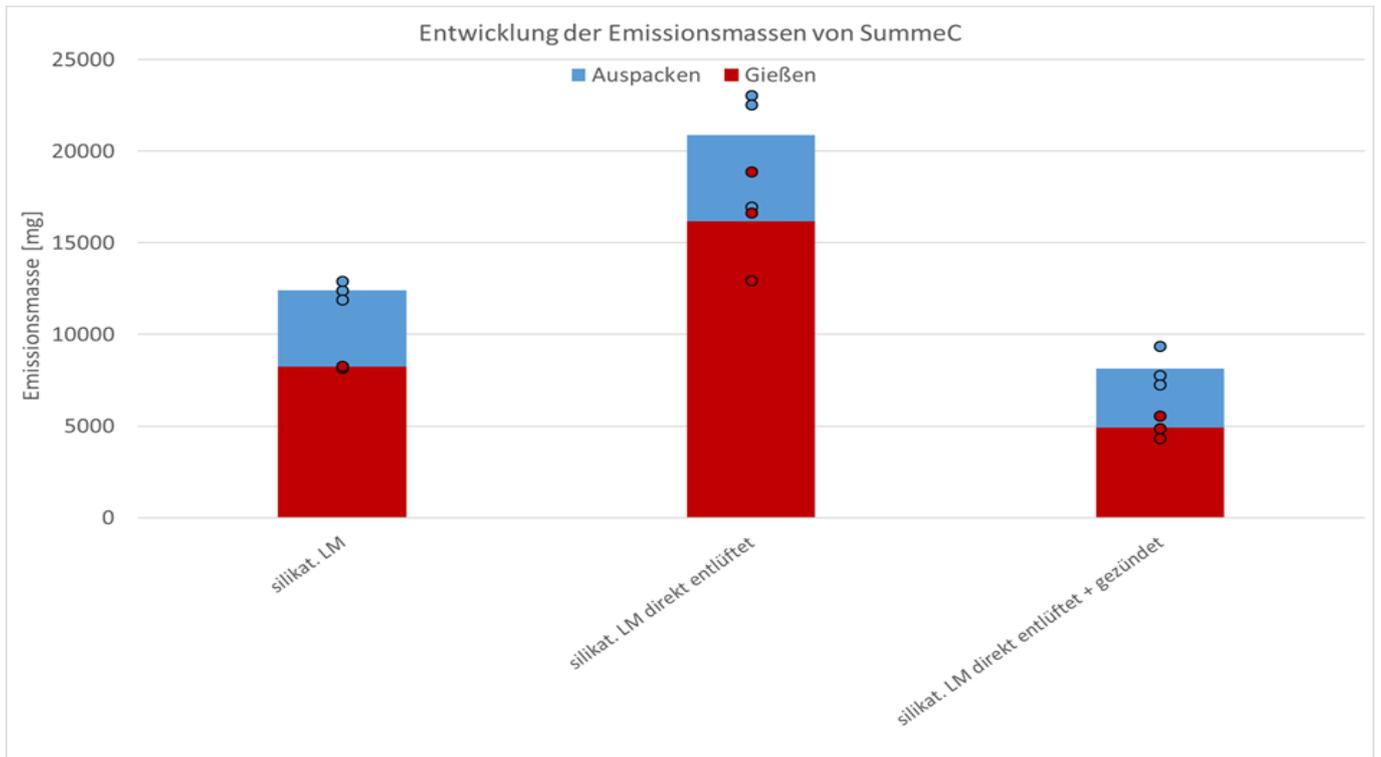


Abbildung 36: Vergleich der SummeC-Emissionen bei variiert Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase

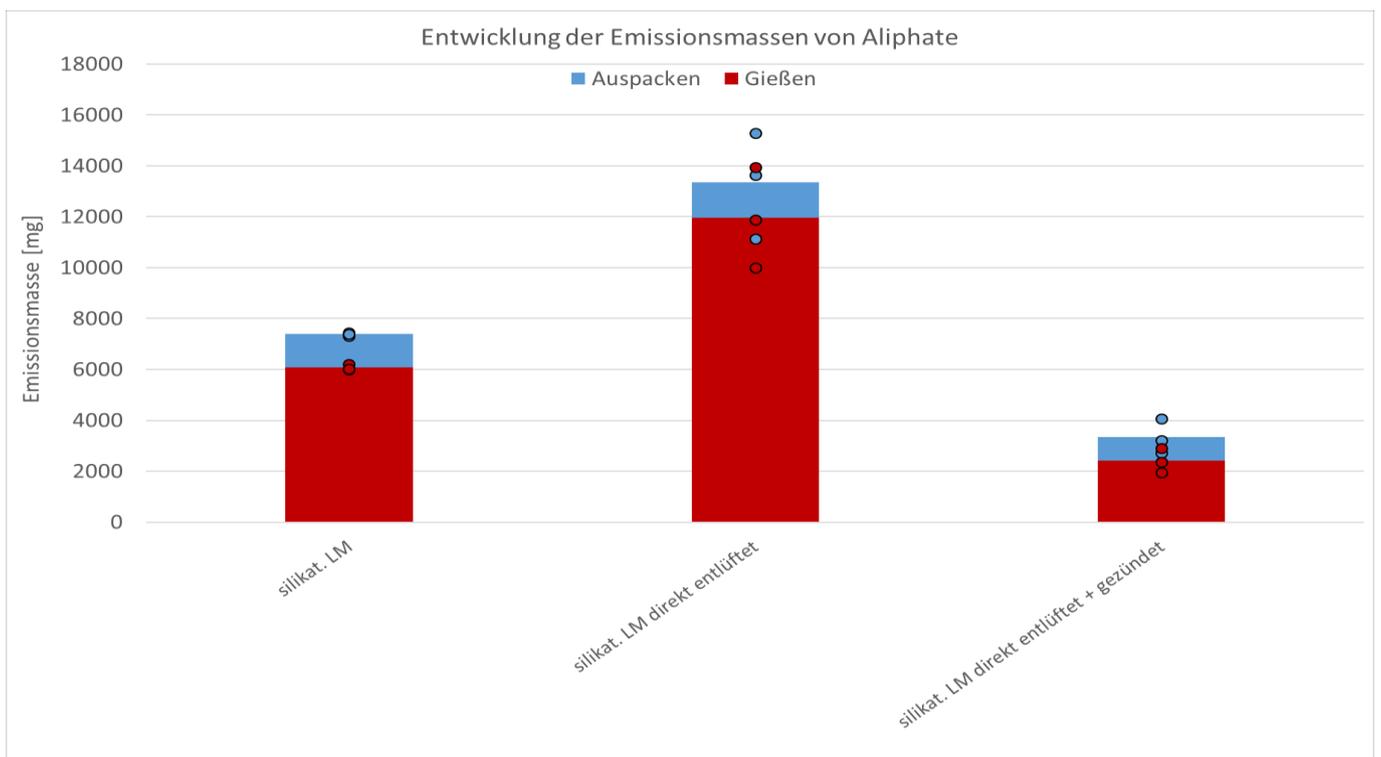


Abbildung 37: Vergleich der Aliphate-Emissionen bei variiert Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase

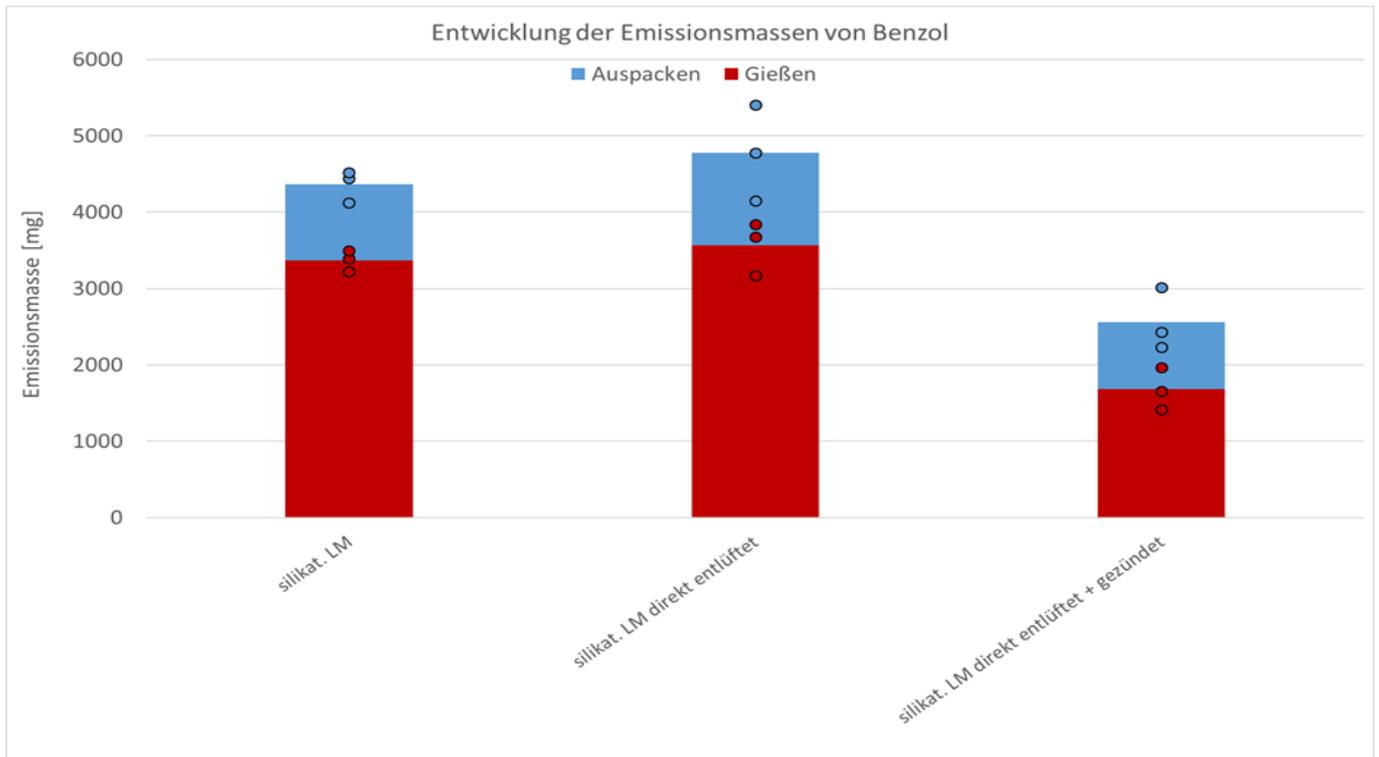


Abbildung 38: Vergleich der Benzol-Emissionen bei variiert Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase

Die Masse des freigesetzten Benzols erhöht sich durch die aktive Kernentlüftung, jedoch ist dieser Anstieg im Vergleich mit SummeC oder den Aliphaten nicht sehr deutlich. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der verwendete "synthetische" Grünsand auf Neusandbasis zunächst wenig Benzol zwischenspeichert. Bei betrieblichen Umlaufformstoffen kann sich dies jedoch durch andere Kornbänder, einen steigenden Wasserbedarf und geringere Gasdurchlässigkeiten durchaus ändern.

Der Effekt des Zündens der aktiv abgeführten Kerngase ist sehr deutlich, die noch messbare Benzolmasse wird nahezu halbiert.

Die Relationen der freigesetzten BTEX-Massen in Abbildung 39 entsprechen natürlich denen des Benzols, da die BTEX entsprechend Abbildung 14 (rechts) ein Vielfaches des Benzols sind.

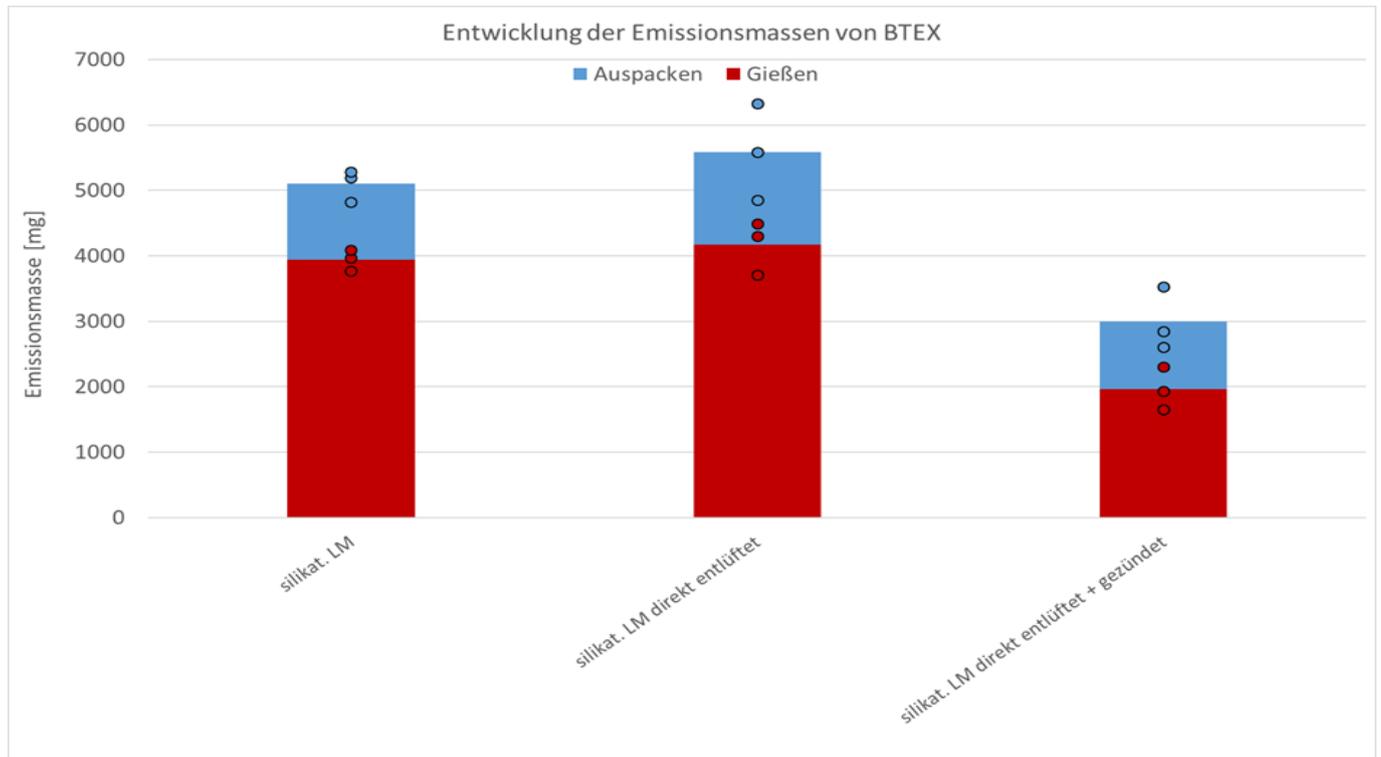


Abbildung 39: Vergleich der BTEX-Emissionen bei variiertem Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase

Im Vergleich mit dem Standardversuch zeigt Abbildung 40 beim Versuch mit aktiver Kernentlüftung die Masse an Phenol, die tatsächlich beim Abguss entsteht, jedoch vornehmlich im Formstoff gelöst bzw. kondensiert wird. Diese wird nun vor allem beim Abguss frei. Die Differenz zum Standardversuch verdeutlicht die Formstoffbelastung, die bei der Deponierung von Umlaufformstoffen konkret beim Phenolindex problematisch werden kann. Wenn diese aktiv aus dem Formkasten abgeleitet und verbrannt werden, sinkt das Schadstoffpotential erheblich.

Ähnliche Aussagen lassen sich zur Freisetzungsdynamik des Formaldehyds treffen. Da bei aktiver Kernentlüftung und der gezielten Abführung an die Oberkastenoberfläche die Feuchtigkeitskondensationszone von einem Großteil des freigesetzten Formaldehyds umgangen werden kann, verdeutlicht Abbildung 41 die bei der Pyrolyse gebildeten Massen, auch wenn die Einzelmessungen wie beim Phenol recht stark streuen. Das Zünden senkt das Schadstoffpotential ebenfalls deutlich.

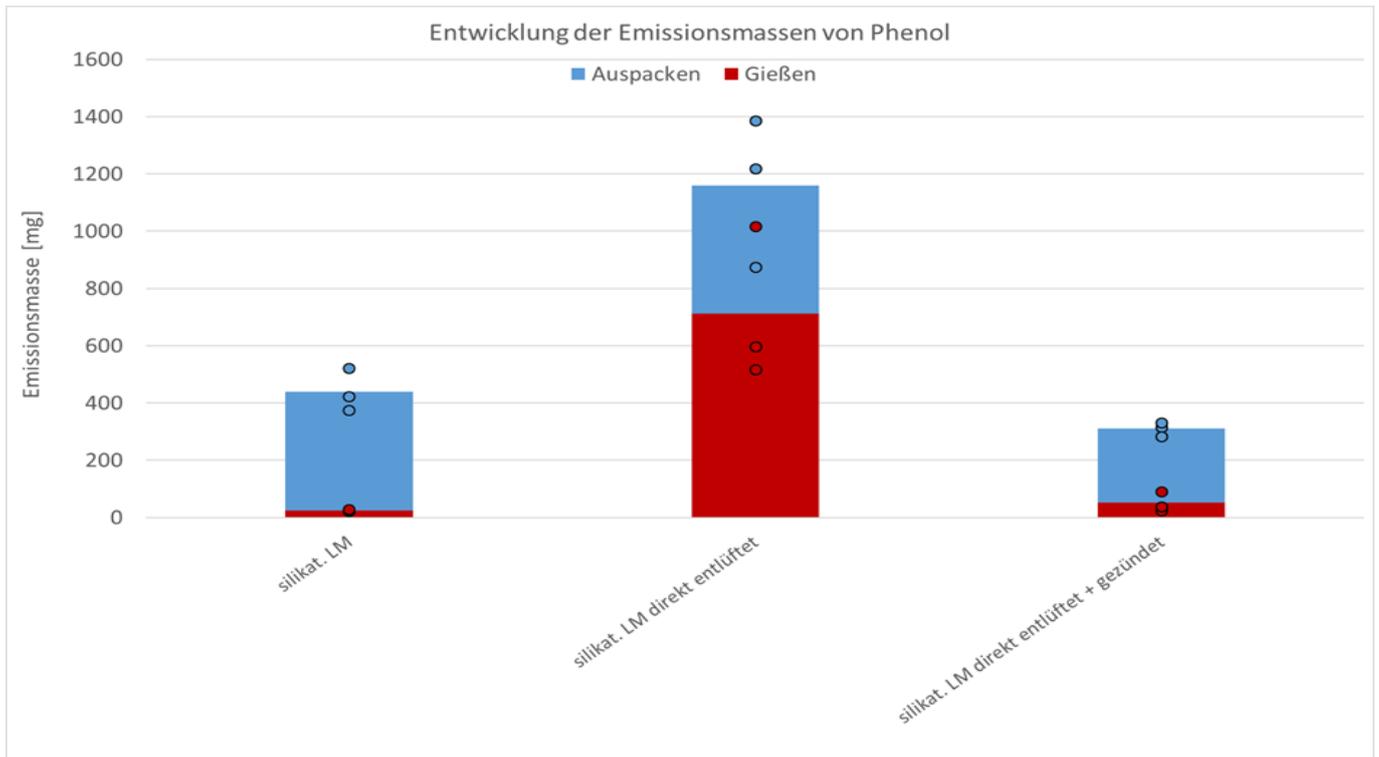


Abbildung 40: Vergleich der Phenol-Emissionen bei variiert Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase

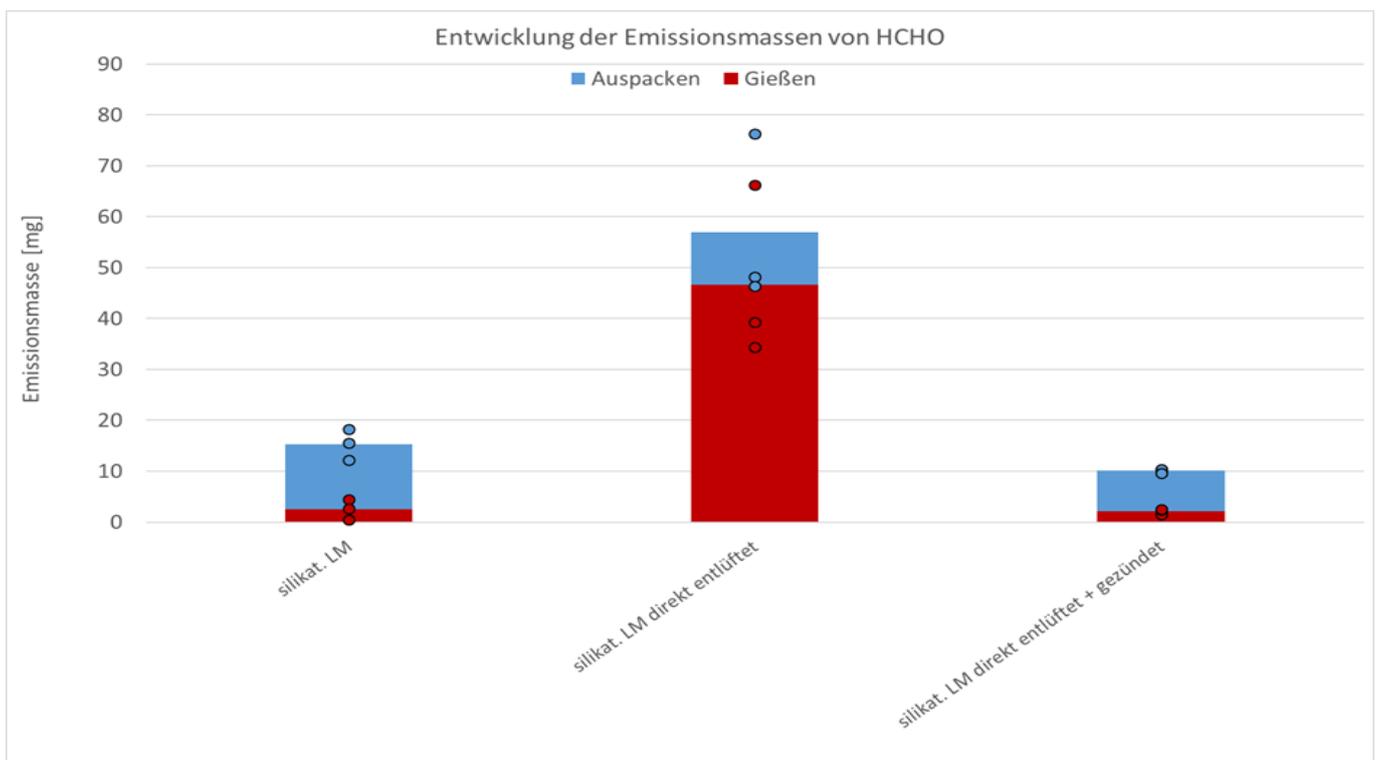


Abbildung 41: Vergleich der Formaldehyd-Emissionen bei variiert Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase

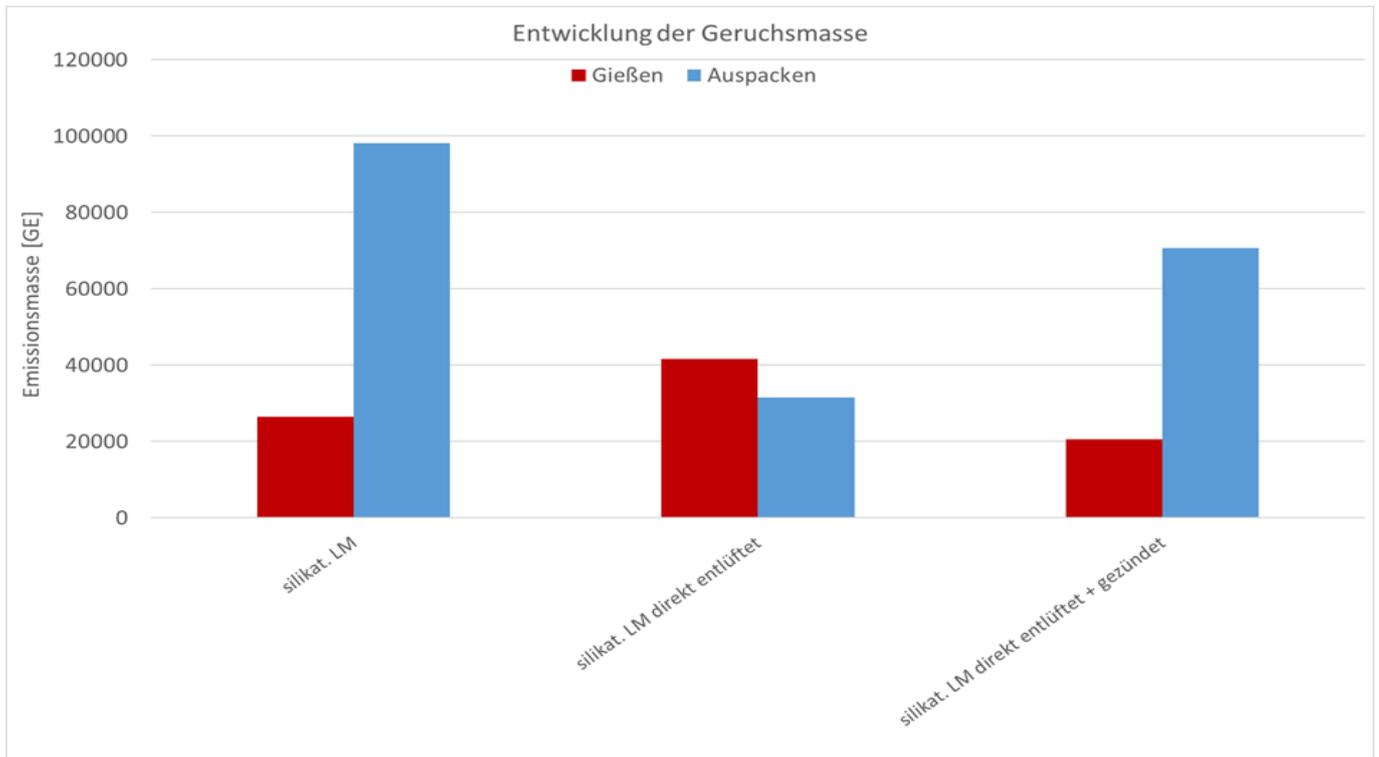


Abbildung 42: Vergleich der Geruchsfreisetzung bei variierter Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase

Das aktive Abführen der Kerngase erhöht entsprechend Abbildung 42 die Geruchslast lediglich tendenziell. Auch ist die positive Tendenz durch das aktive Zünden dieser Gase zwar interpretierbar, aber nicht signifikant.

Diese Wertungen werden noch deutlicher, wenn man die prozentualen Unterschiede der beiden Prozessschritte Abguss und Auspacken in Abbildung 43 separat betrachtet.

Ausgehend von den Ergebnissen der Zündungsversuche ohne aktive Kernentlüftung muss davon ausgegangen werden, dass auch in diesen Versuchen die Teilungsebene als wichtiger Transportweg von geruchsrelevanten Komponenten diente - und diese wurden in den hier diskutierten Versuchen nicht gezündet.

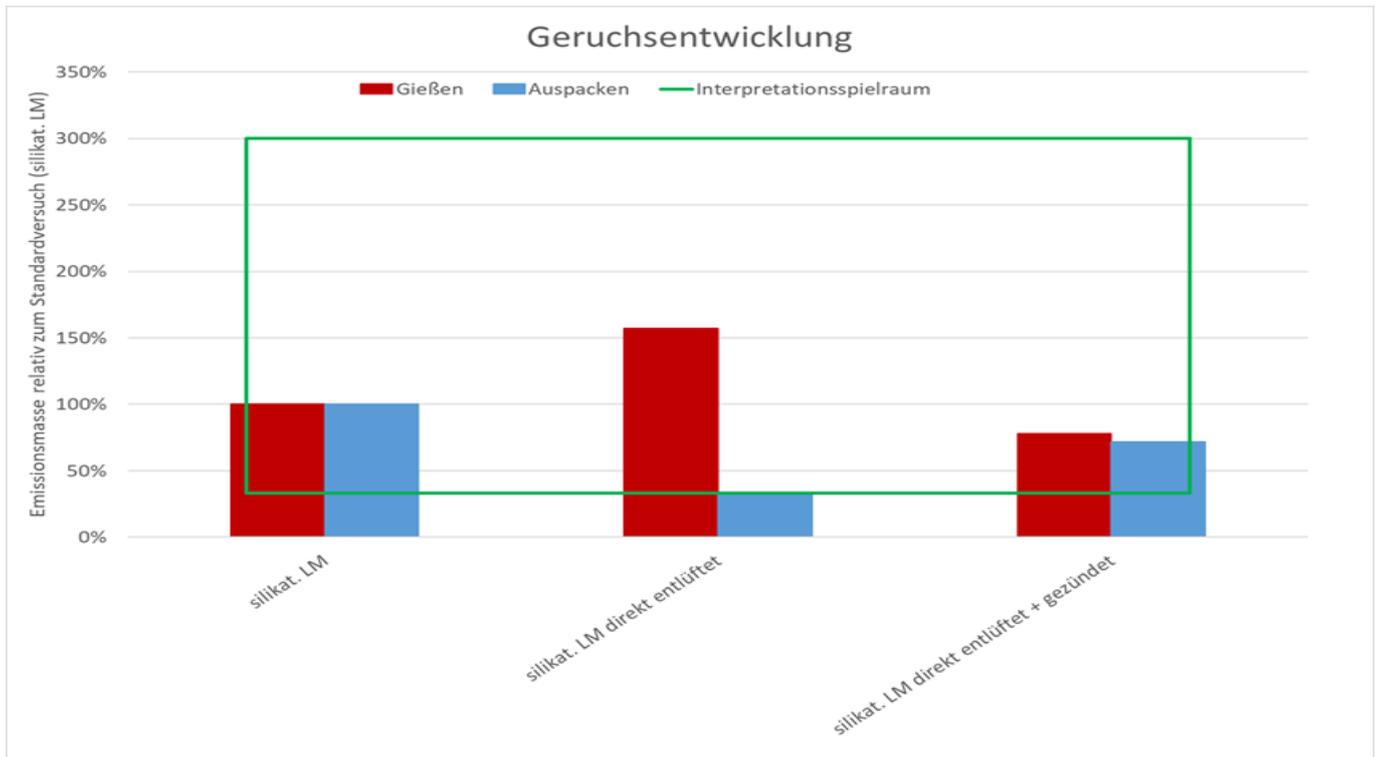


Abbildung 43: Vergleich der prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung des PUR-Coldbox-System mit silikatischen Lösungsmittelanteilen bei variiertem Kernentlüftung und Zündung der Pyrolysegase, bezogen auf den jeweiligen Prozessschritt des Standardversuchs

4.7 Einfluss der Lagerdauer und des Bindergehaltes

Diese Versuche wurden mit dem PUR-Coldbox-System mit silikatischen Lösungsmittelanteilen durchgeführt. Ausgangspunkt ist der bereits im Kapitel der Bindervergleiche vorgestellte Standardversuch mit eben dieser Bindersorte, einer Binderdosierung von jeweils 0,6 Masse-% und 5 Tagen Lagerzeit.

Als Variationen wurden bei gleicher Binderdosierung die Kerne maximal 3h vor dem Abguss gefertigt und diese "frisch" abgegossen. Weiterhin wurde der Bindergehalt auf jeweils 0,8 Masse-% in der ersten Stufe und jeweils 1,0 Masse-% in der zweiten Stufe erhöht, jedoch die Lagerdauer von 5 Tagen konstant gehalten.

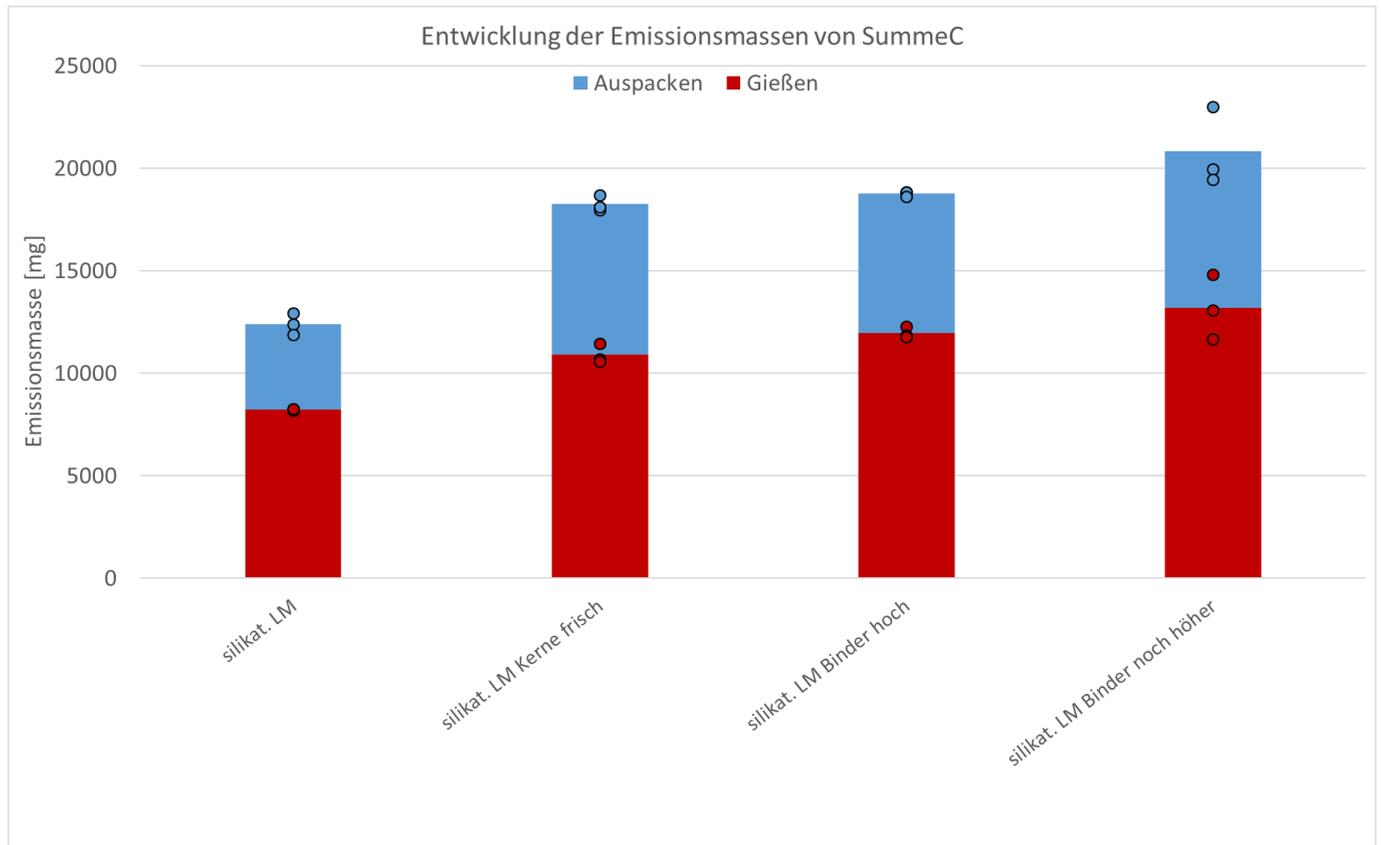


Abbildung 44: Vergleich der SummeC-Emissionen bei variiertem Kernlagerzeit und geänderten Bindergehalt

In Abbildung 44 ist klar zu erkennen, dass ein frisch geschossener Kern deutlich mehr Organik freisetzt. Dies ist auch innerhalb des Systems mit silikatischen Lösungsmittelanteilen durchaus mit einem Verlust an Lösungsmitteln über die Lagerzeit hinweg erklärbar, jedoch können hier auch Aminreste aus dem Begasungsvorgang, die nicht komplett aus dem Kern entfernt wurden, beim frischen Kern eine große Rolle spielen.

Die Erhöhung des Binderanteils schlägt sich klar im Anteil an organisch gebundenem Kohlenstoff in der Abluft nieder, innerhalb der Versuchsschwankung ist diese Steigerung genauso linear wie der Erhöhung des Bindergehaltes.

Analog zu diesen Werten verhalten sich auch die Relationen der freigesetzten Aliphate, dargestellt in Abbildung 45.

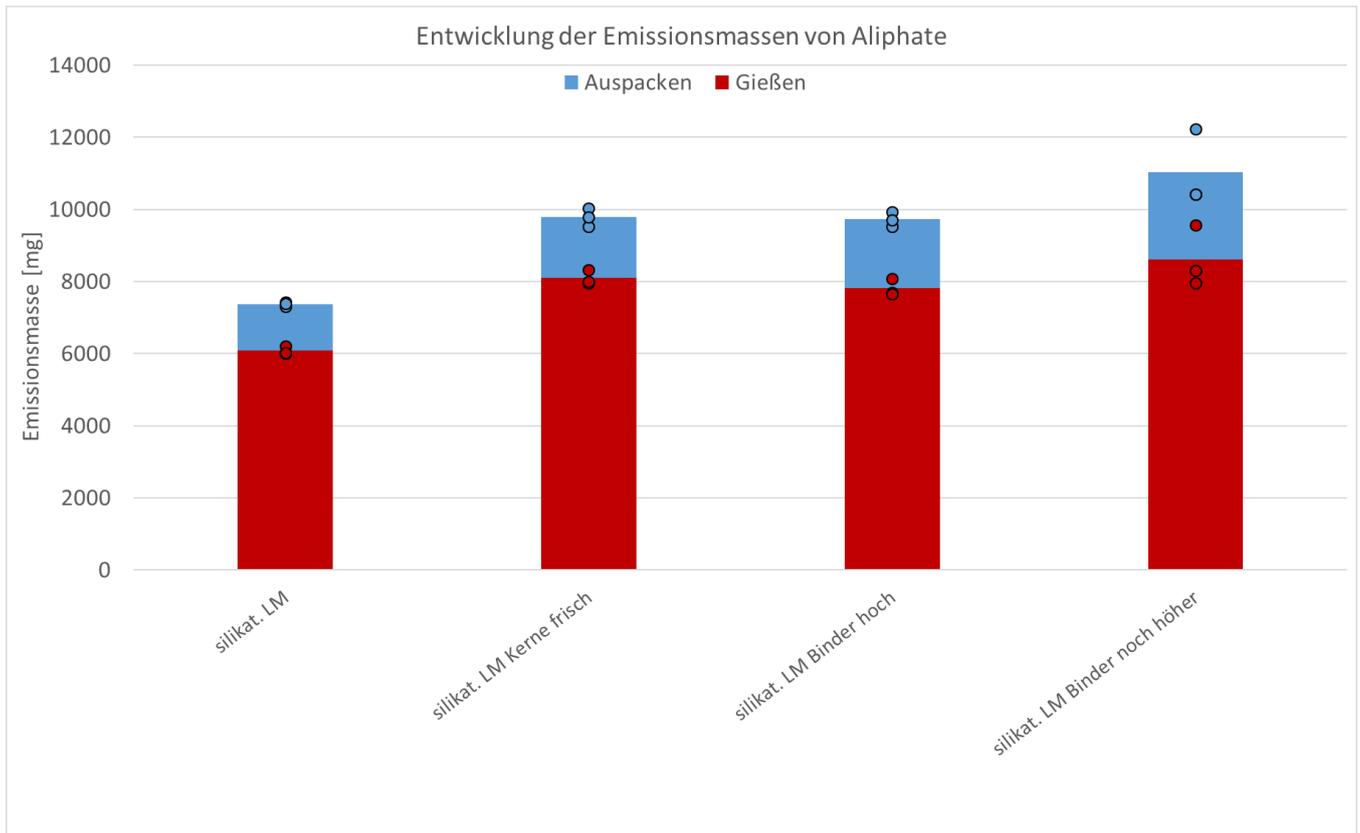


Abbildung 45: Vergleich der Aliphate-Emissionen bei variiertem Kernlagerzeit und geänderten Bindergehalt

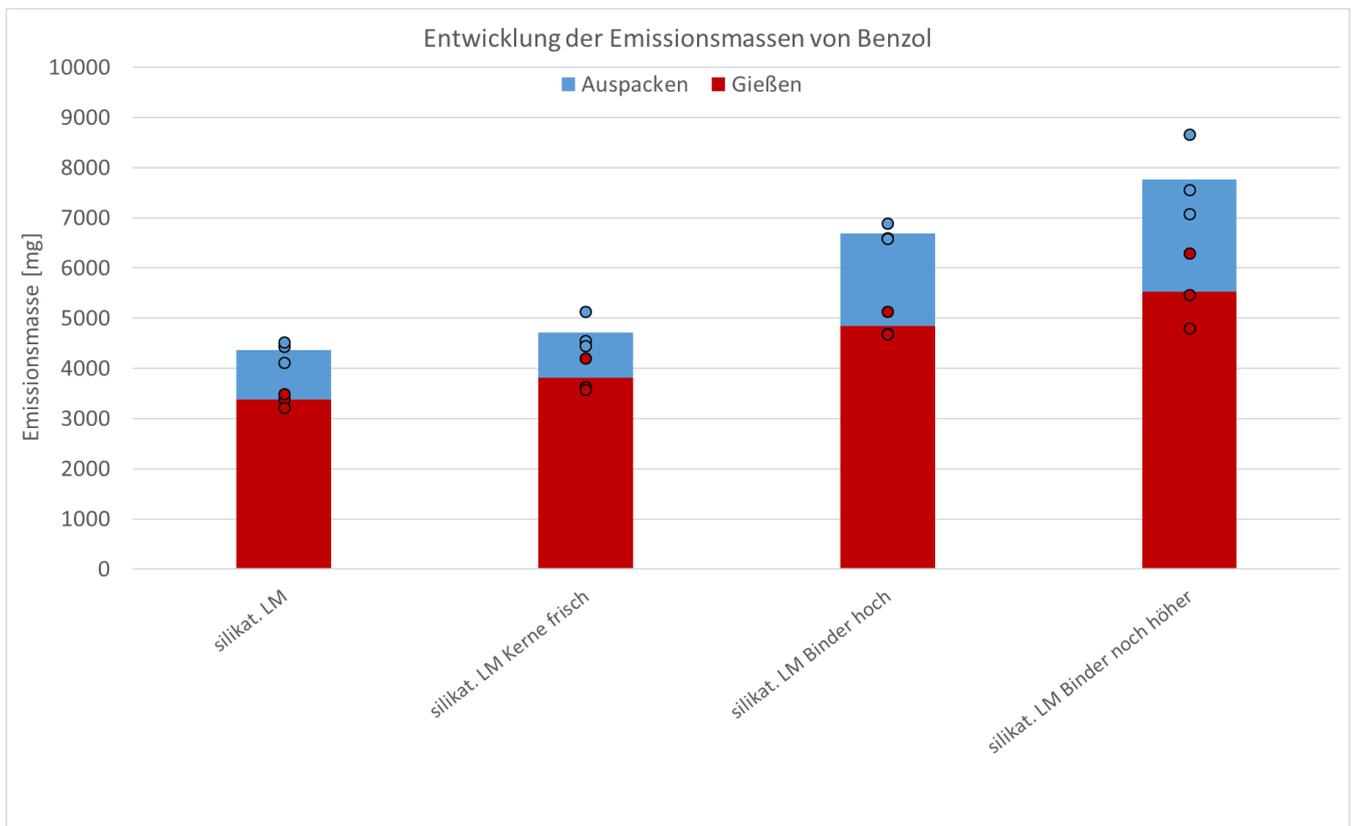


Abbildung 46: Vergleich der Benzol-Emissionen bei variiertem Kernlagerzeit und geänderten Bindergehalt

Die Freisetzung von Benzol wird, ausgehend von den Werten in Abbildung 46, kaum von dem Mehr an Lösungsmitteln bzw. Amin der frisch geschossenen Kerne beeinflusst. Hingegen zeigen die Benzolmassen der höheren Bindergehalte einen deutlichen proportionalen Trend. Auf Basis dieser Messwerte könnte man interpretieren, dass zumindest beim verwendeten PUR-Coldboxsystem mit silikatischen Lösungsmittelanteilen die Hauptquelle für die Benzolentstehung bei der Pyrolyse im Harz selbst - also der eigentlich bindenden Komponente - zu suchen ist.

Analog verhalten sich die freigesetzten Massen an BTEX, dargestellt in Abbildung 47.

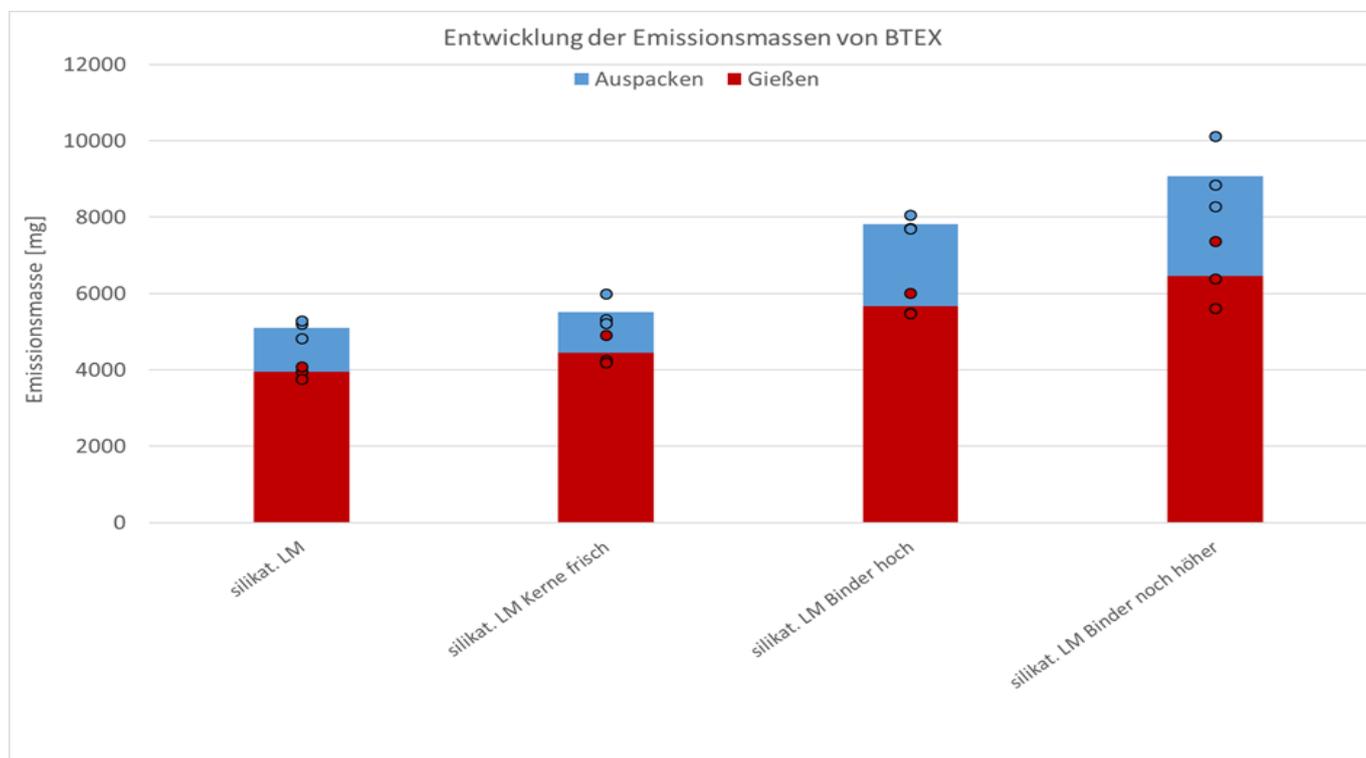


Abbildung 47: Vergleich der BTEX-Emissionen bei variiertem Kernlagerzeit und geänderten Bindergehalt

Der Anstieg des in Abbildung 48 dargestellten emittierten Phenols bei den frischen Kernen kann durchaus mit dem Anteil an freiem Phenol in der Binderkomponente 1, der in jedem vorkondensierten PUR-Coldboxsystem zu finden ist, ansatzweise erklärt werden. Allerdings sollte der Anstieg nicht so deutlich ausfallen, wie es die Grafik suggeriert. Ausgehend von den Schwankungen im Standardversuch ist dies sicherlich aus zum Teil mit der Messgenauigkeit des FTIR zu begründen. Die weitere Tendenz, dass ein höherer Bindergehalt auch zu einer Erhöhung des freiwerdenden Phenols führt, ist jedoch sehr plausibel.

Auch die deutliche Erhöhung des freiwerdenden Formaldehyds (v.a. bei Abguss), zu sehen in Abbildung 49, der frisch gefertigten Kerne ist mit Vorsicht zu diskutieren. Hier sollte eine Querempfindlichkeit des FTIR mit anderen Emittenten eher als Erklärung dienen.

Die tendenziell zunehmende Formaldehydfracht bei steigenden Bindergehalten wäre nachvollziehbar.

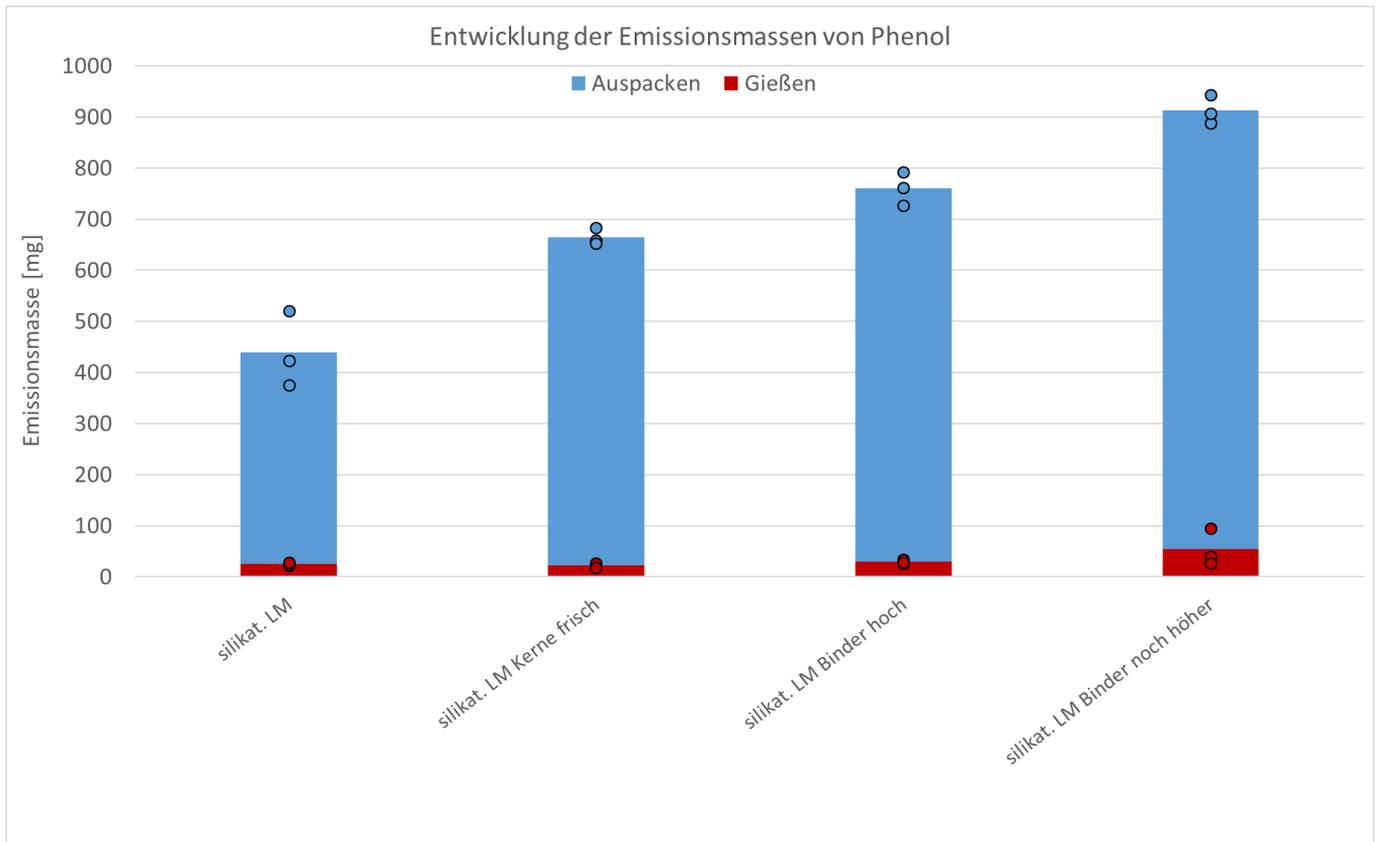


Abbildung 48: Vergleich der Phenol-Emissionen bei variiertem Kernlagerzeit und geänderterem Bindergehalt

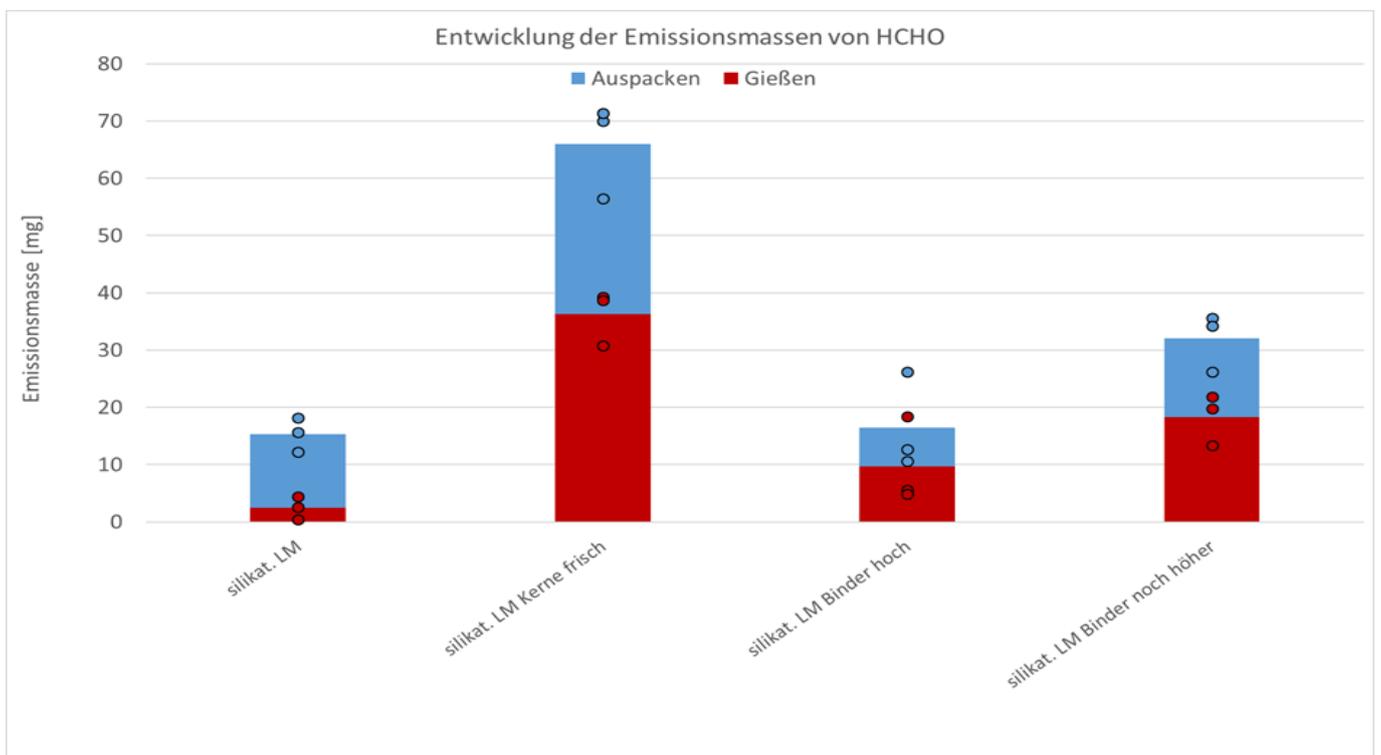


Abbildung 49: Vergleich der Formaldehyd-Emissionen bei variiertem Kernlagerzeit und geänderterem Bindergehalt

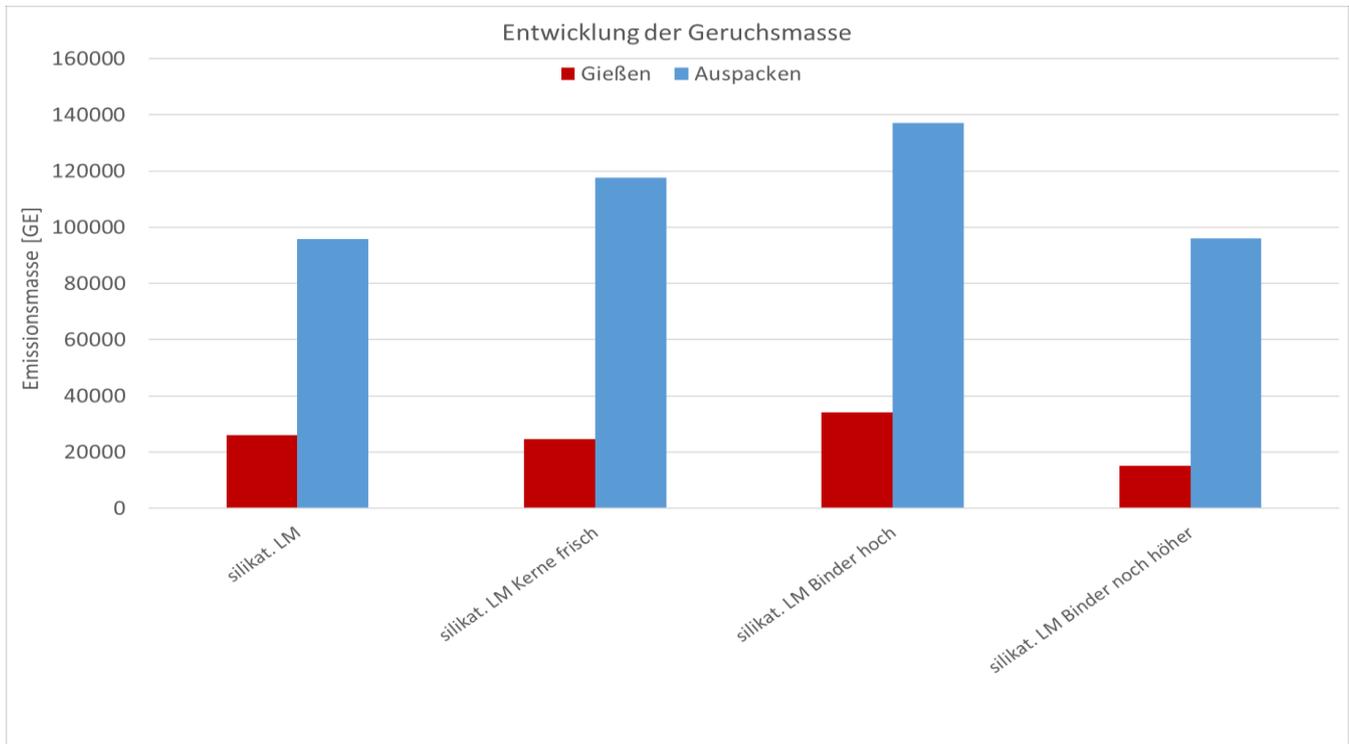


Abbildung 50: Vergleich der Geruchsfreisetzung bei variierter Kernlagerzeit und geänderten Bindergehalt

In der Geruchsbewertung dieser Versuche lässt sich entsprechend Abbildung 50 und Abbildung 51 keine klare Abhängigkeit vom Bindergehalt oder der Lagerzeit erkennen. Es wird lediglich nochmals deutlich, dass beim verwendeten Bindersystem über alle Versuchsstufen hinweg der Auspackprozess deutlich geruchsintensiver ist als der Abgussprozess.

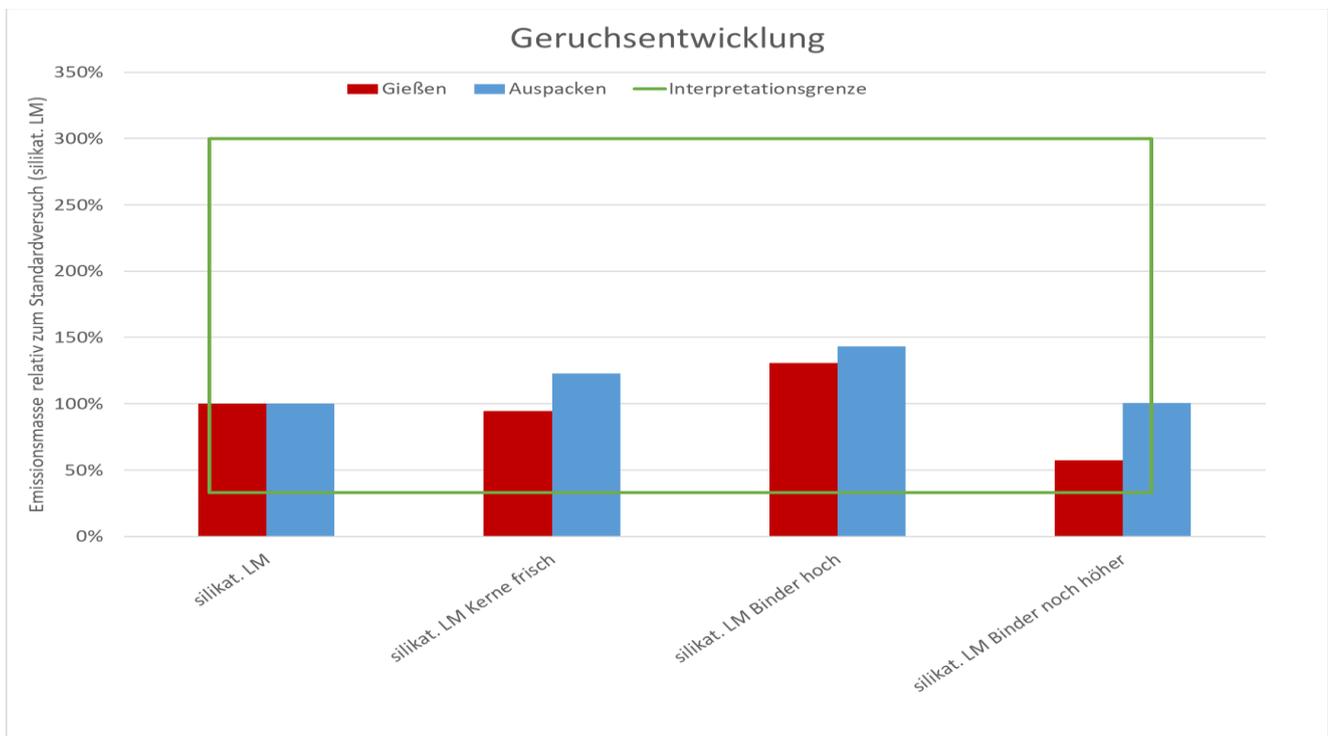


Abbildung 51: Vergleich der prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung bei variierter Kernlagerzeit und geänderten Bindergehalt, bezogen auf den Standardversuch

4.8 Einfluss des Schlichteprozesses

Diese Versuche wurden mit dem PUR-Coldbox-System mit silikatischen Lösungsmittelanteilen durchgeführt. Ausgangspunkt ist der bereits im Kapitel der Bindervergleiche vorgestellte Standardversuch mit eben dieser Bindersorte, einer Binderdosierung von jeweils 0,6 Masse-% und 5 Tagen Lagerzeit. In den weiteren Versuchen wurden diese Kerne 4 Tage vor dem Abguss mit Wasserschlichte bzw. Alkoholschlichte versehen. Die wassergeschlichteten Kerne wurden im Anschluss bei 165°C für 3h getrocknet, die Alkoholschlichte trocknete ausschließlich durch Verdunstung bei Raumtemperatur.

Innerhalb der Wasserschlichte-Versuche hatte eine Form durch unsachgemäßes Übergießen komplett durchgezündet. Diese Einzelmessung wird ergänzend in den Diagrammen mit angeführt, um nochmals den Effekt der Zündung der Oberkastenoberfläche und auch der Teilungsebene zu veranschaulichen.

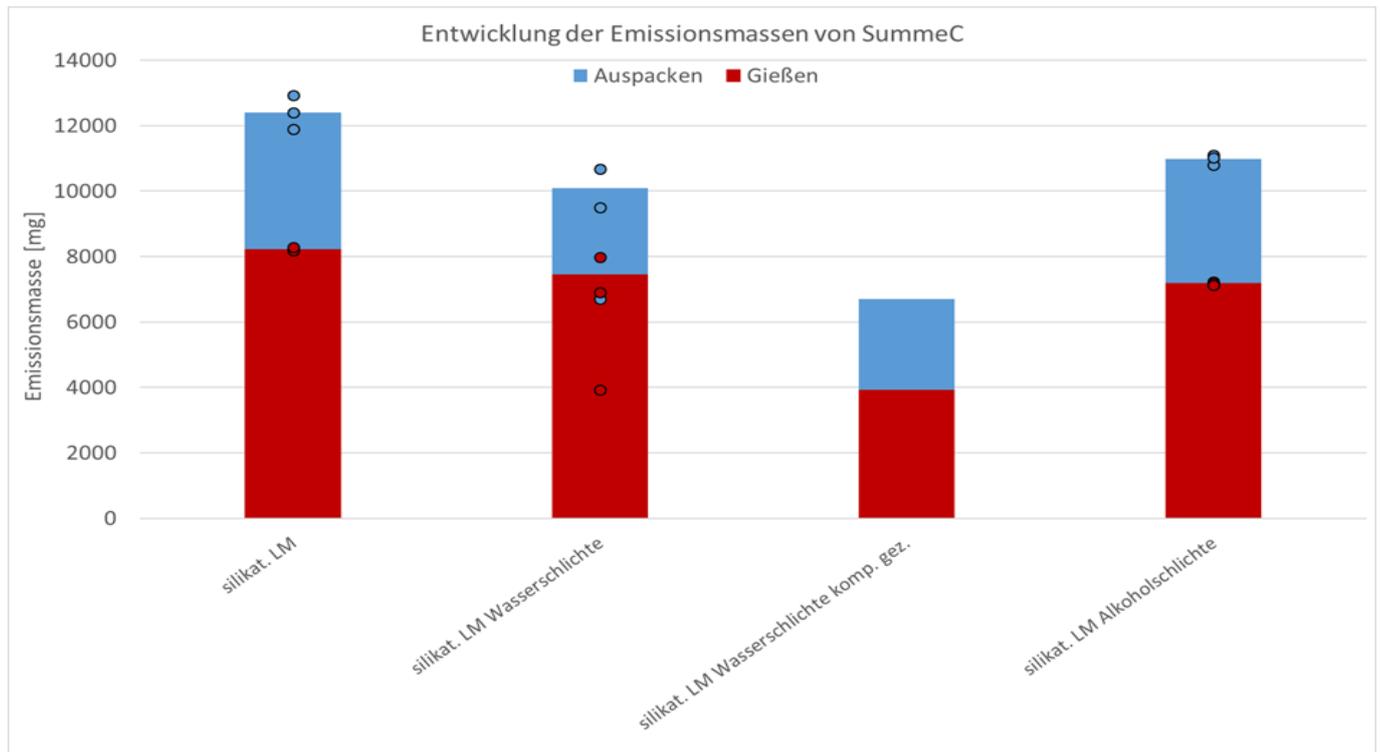


Abbildung 52: Vergleich der SummeC-Emissionen bei unterschiedlichen Schlichten

Die während des Trocknungsprozesses stattfindende "Wärmebehandlung" der wassergeschlichteten Kerne führt zu einer messbaren Senkung der beim Abguss freiwerdenden Masse an organisch gebundenem Kohlenstoff. Dies bedeutet jedoch im Umkehrschluss, dass der Trocknungsprozess durchaus eine Emissionsquelle im Fertigungsprozess darstellen kann. Auch die alkoholgeschlichteten Kerne emittieren geringfügig weniger SummeC. Dies bedeutet zunächst einmal, dass das Isopropanol als Trägermedium der Alkoholschlichte bis zum Abguss vollständig entwichen ist, ergo ebenfalls eine ggf. diffuse Emissionsquelle darstellt. Sofern man der geringen Senkung des SummeC-Wertes im Vergleich zum Standardversuch Bedeutung beimisst, könnte man hier auf ein Anlösen und folgendes Verflüchtigen von geringen Binderanteilen vielleicht schlussfolgern. Den deutlichsten Effekt zeigt das Zünden der austretenden Pyrolysegase aus der Oberkastenoberfläche und der Teilungsebene, dadurch lässt sich die freigesetzte organische Fracht beim Abguss nahezu halbieren.

Für die emittierten Aliphate gelten ähnliche Aussagen, siehe dazu Abbildung 53 im Vergleich.

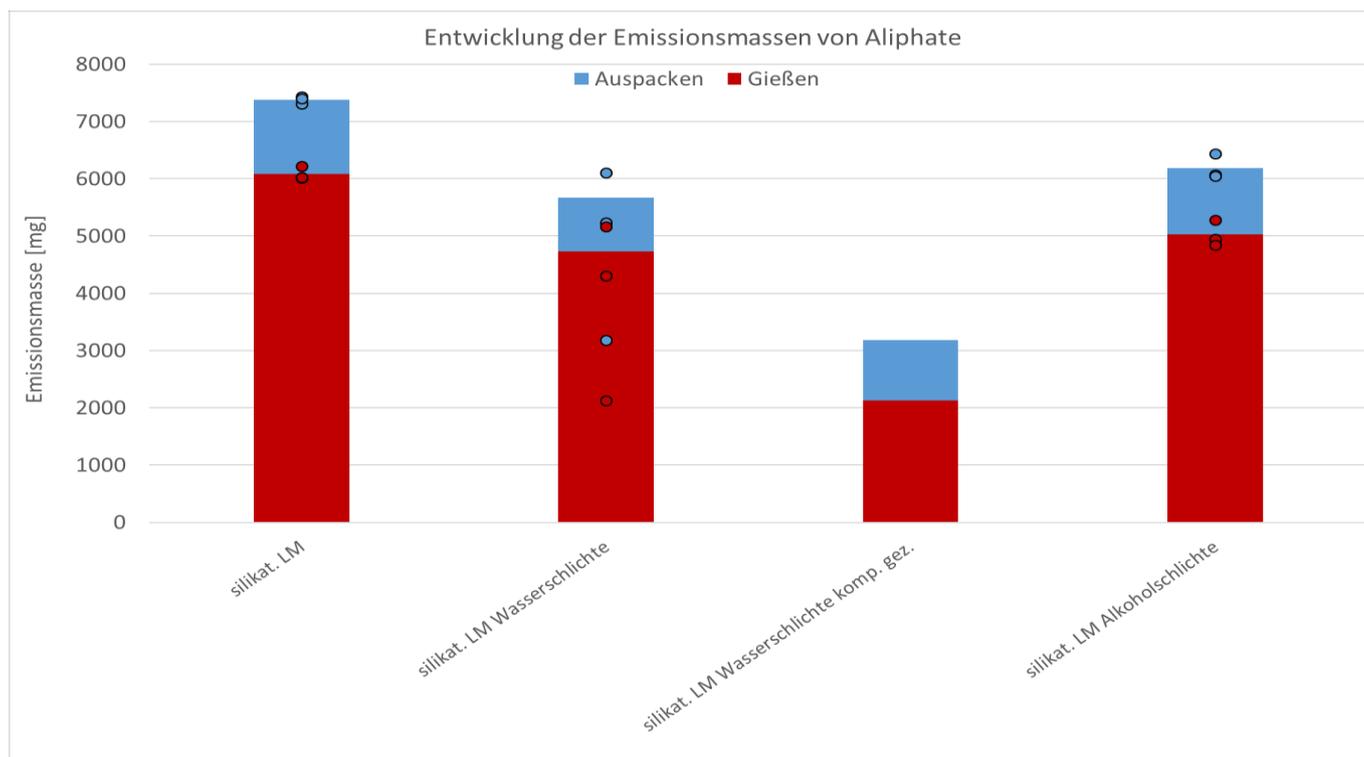


Abbildung 53: Vergleich der Aliphate-Emissionen bei unterschiedlichen Schichten

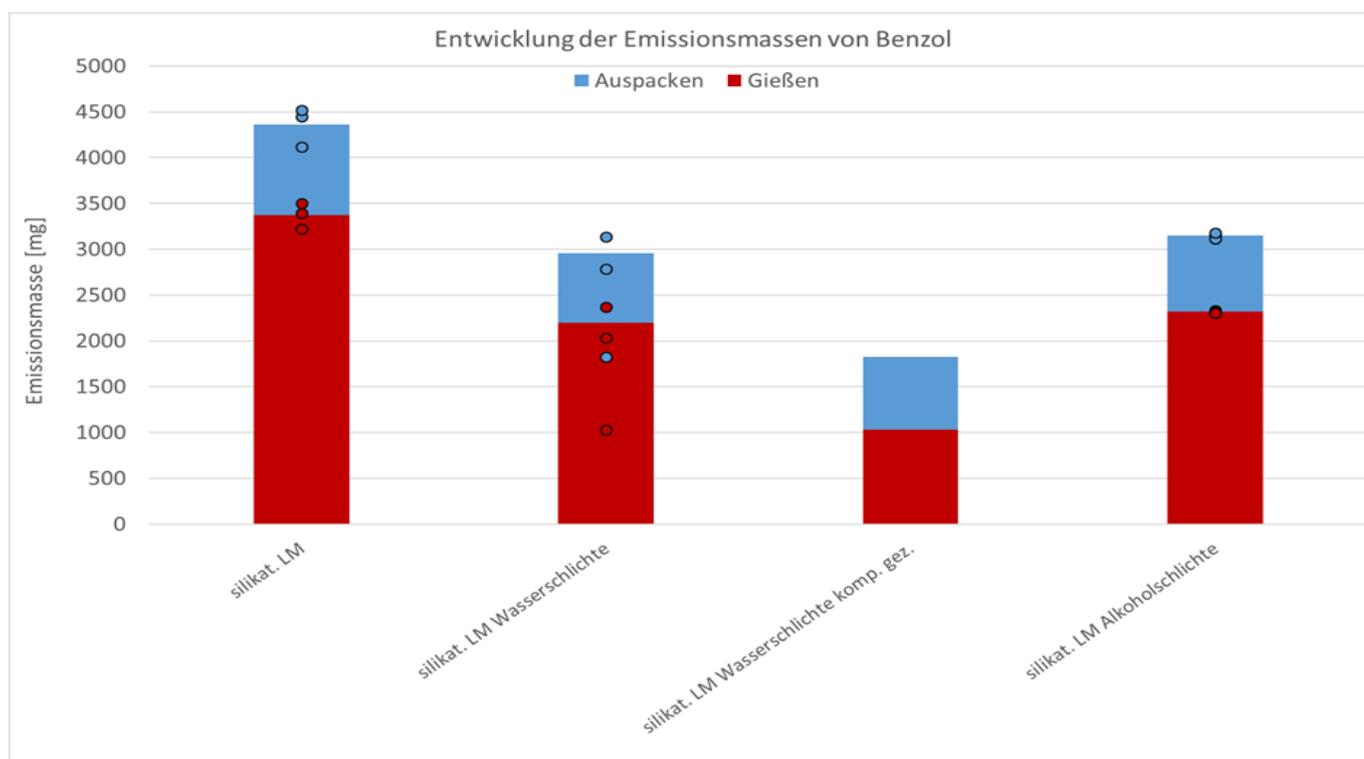


Abbildung 54: Vergleich der Benzol-Emissionen bei unterschiedlichen Schichten

Auch die in Abbildung 54 aufgeführten Benzolmassen folgen qualitativ den Verläufen und Relationen der SummeC- und Aliphatemassen. Dies bestätigt zunächst die bereits gezogenen Schlüsse um die Effekte des Trocknungsvorganges und vielleicht auch die These bzgl. des Anlösen und Verflüchtigen von exponierten Binderanteilen. Zusätzlich ist allerdings noch zu konstatieren, dass Schichte als Trennschicht

zwischen der Schmelze und dem Kern auch die thermische Belastung des Kerns senkt, daher könnte die naheliegendere Erklärung für den für beide Schichtetypen geringeren Benzolwert auch ein geringerer Pyrolysegrad des Kernbinders sein, aus dem folglich auch weniger Benzol entsteht.

Die freigesetzten BTEX-Frachten verhalten sich entsprechend der bereits diskutierten Massen des Leitelements Benzol.

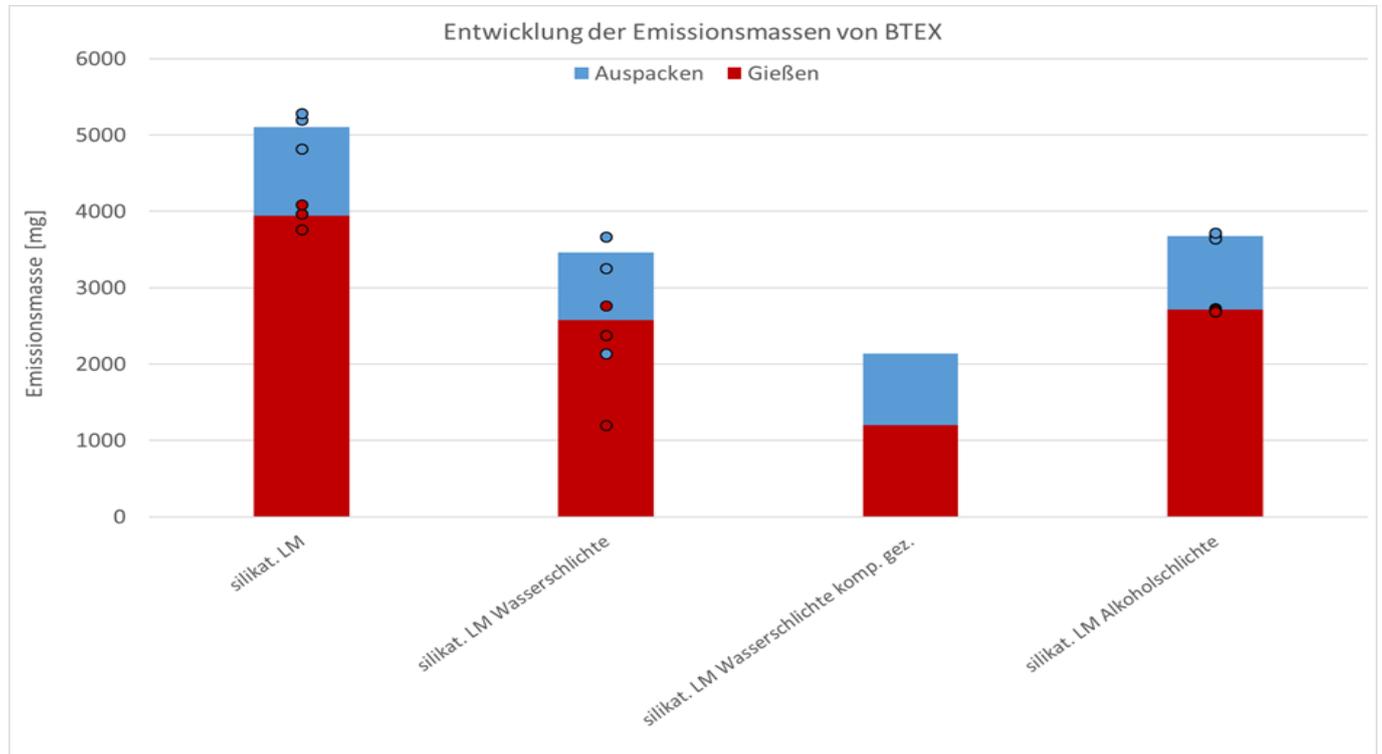


Abbildung 55: Vergleich der BTEX-Emissionen bei unterschiedlichen Schichten

Aus den Phenolmassen in Abbildung 56 und den Formaldehydmassen in Abbildung 57 ist zumindest der Temperatureinfluss des Trocknungsprozesses bei der Wasserschichte wieder gut zu erkennen. Bei einem Temperaturlevel von 165°C degenerieren bereits geringe Binderanteile, wenn die Feuchtigkeit der Schichte entwichen ist und daher die Kerne als solches zumindest in den exponierten Partien tendenziell überhitzt werden. Ergo können im Trockenofen auch Phenol und Formaldehyd als Emittenten auftreten.

Die Alkoholschichte zeigt in den Versuchen keinen erkennbaren Einfluss auf die Freisetzung von Phenol bzw. Formaldehyd. Eine Diskussion der marginalen Unterschiede wäre angesichts der Messgenauigkeit eher eine Überinterpretation als eine Erklärung.

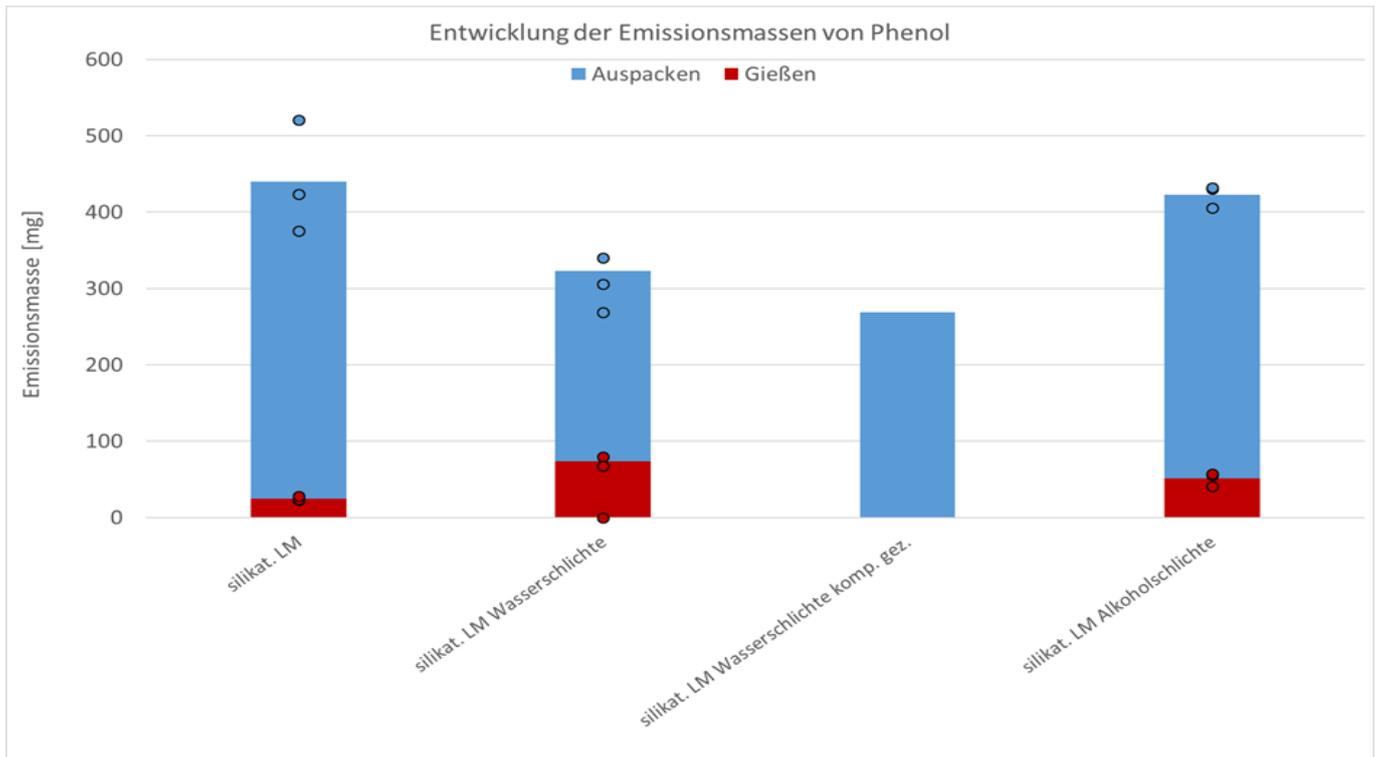


Abbildung 56: Vergleich der Phenol-Emissionen bei unterschiedlichen Schichten

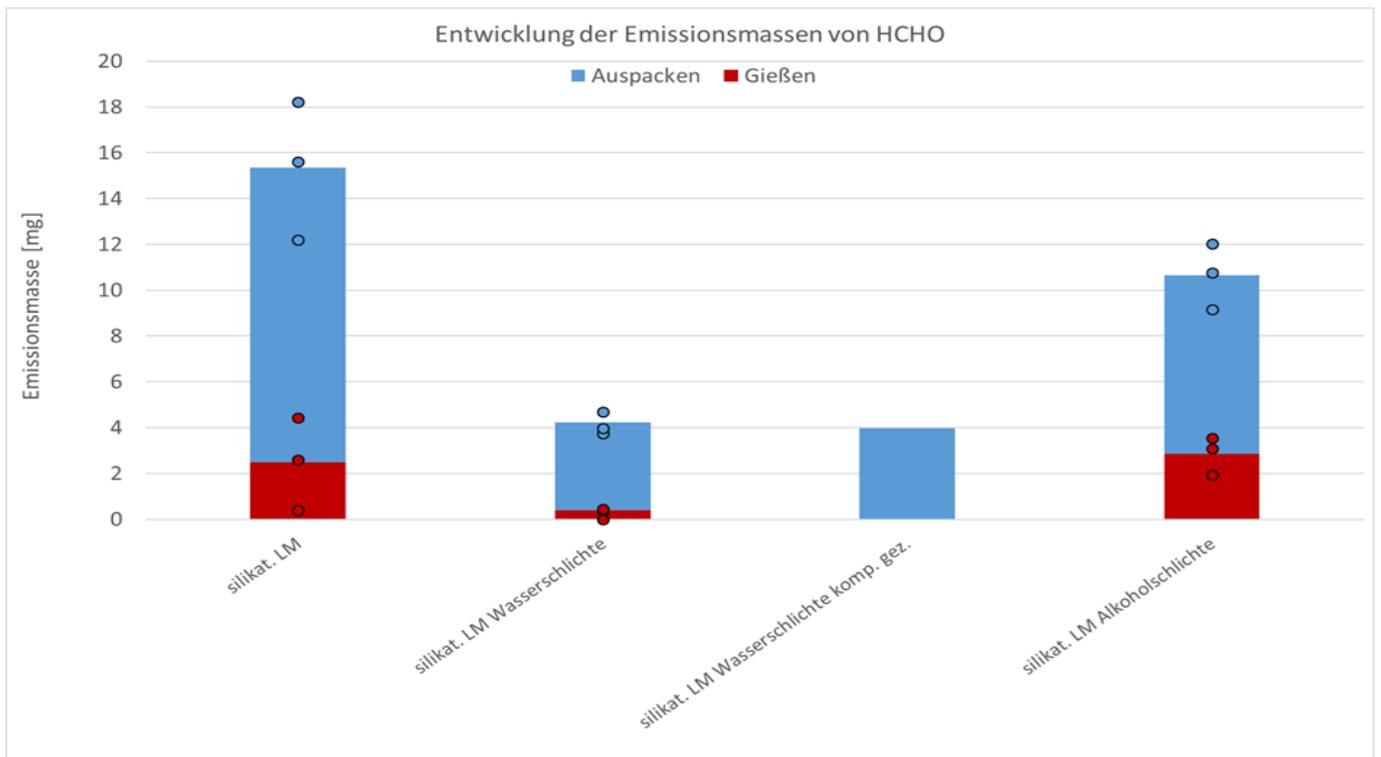


Abbildung 57: Vergleich der Formaldehyd-Emissionen bei unterschiedlichen Schichten

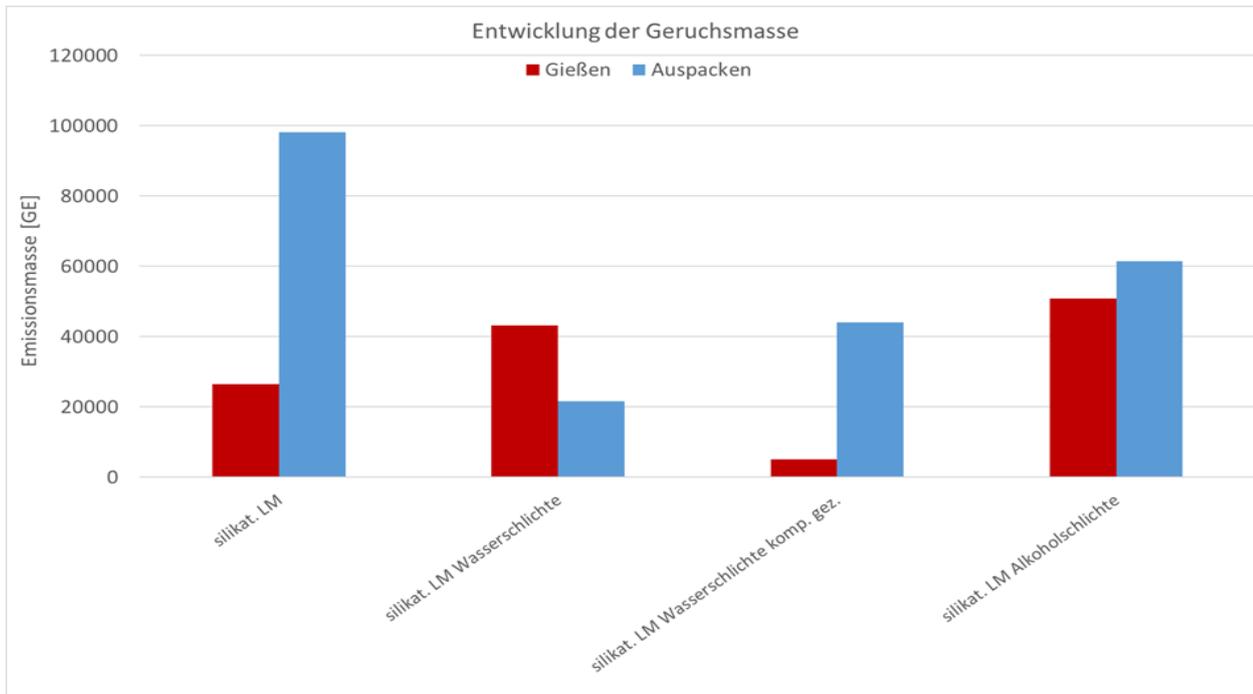


Abbildung 58: Vergleich der Geruchsfreisetzung bei unterschiedlichen Schichten

Die freiwerdende Geruchsmenge lässt zumindest im Gießprozess keinen offensichtlichen Einfluss der verschiedenen Schichttypen erkennen. Einzig der komplett gezündete Einzelversuch weist, wie bereits diskutiert, eine deutliche Senkung der Geruchslast durch das Zünden der Teilungsebene beim Abguss auf.

Im Auspackprozess scheint die Wasserschichte eine tendenzielle Verbesserung zu bewirken, aber im Hinblick auf den Einzelversuch mit kompletter Zündung sollte dieser Effekt nicht ohne Vorbehalte diskutiert werden.

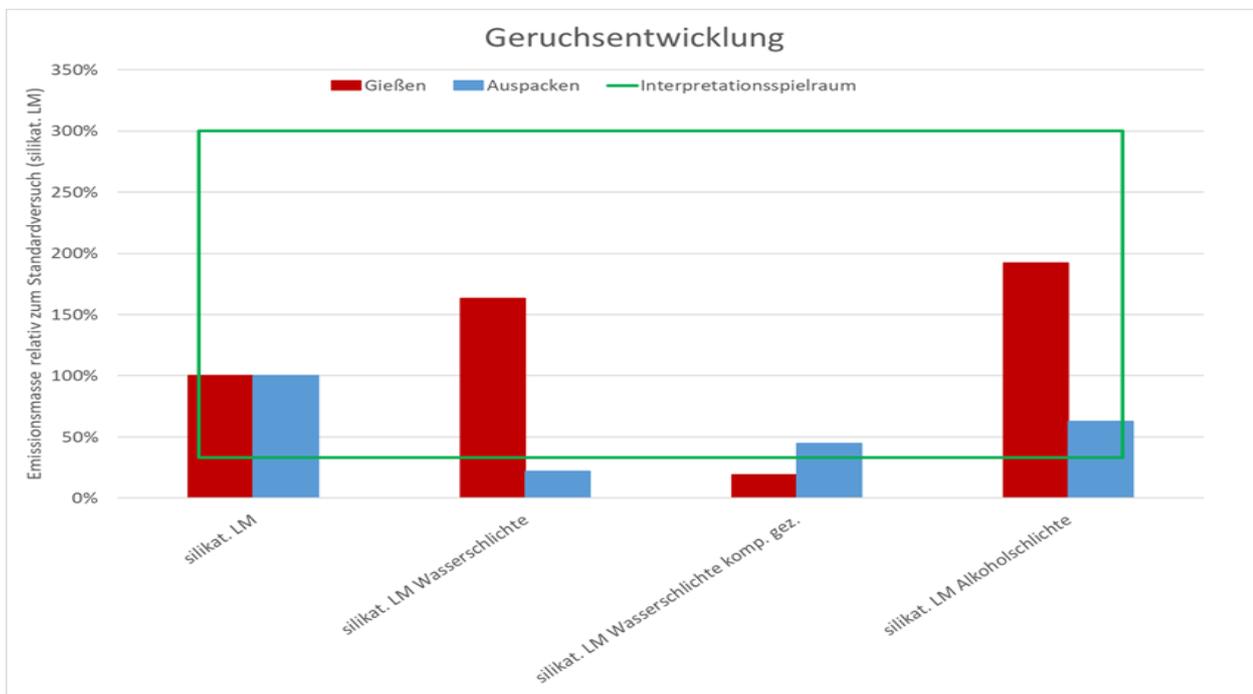


Abbildung 59: Vergleich der prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung bei unterschiedlichen Schichten, bezogen auf den Standardversuch

4.9 Einfluss des Glanzkohlenstoffbildners

Diese Versuche wurden ohne den Einsatz von Kernen durchgeführt. Das Volumen der Kerne wurde dabei durch einen arteigenen Grünsand ausgeglichen, um das Volumen der Schmelze konstant zu halten. Trotzdem lassen sich diese Versuche nicht 1:1 mit den Kernabgüssen vergleichen, da bei diesen nur ein deutlich kleinerer Teil der thermischen Last auf den Außenformstoff Grünsand wirkt, der Großteil wird vom Kern durch dessen Steggeometrie (siehe Abbildung 1) aufgenommen. Eine solche filigrane Geometrie ist jedoch mit Grünsand nicht abbildbar, da dessen spezifische Festigkeiten um Zehnerpotenzen kleiner sind als die der chemisch gebundenen Formstoffe.

Verglichen werden in den folgenden Diagrammen der bereits benannte "synthetische" Formstoff, bestehend aus Neusand H32, Bentonit und Wasser, mit zwei gleichartigen Grünsanden, denen noch Glanzkohlenstoffbildner zugesetzt wurde. Diese beiden Glanzkohlenstoffbildner unterscheiden sich laut Herstellerangaben hauptsächlich in den flüchtigen Anteilen der eingesetzten Kohlen, Glanzkohlenstoffbildner 1 enthält hohe, Glanzkohlenstoffbildner 2 drastisch abgesenkte Anteile.

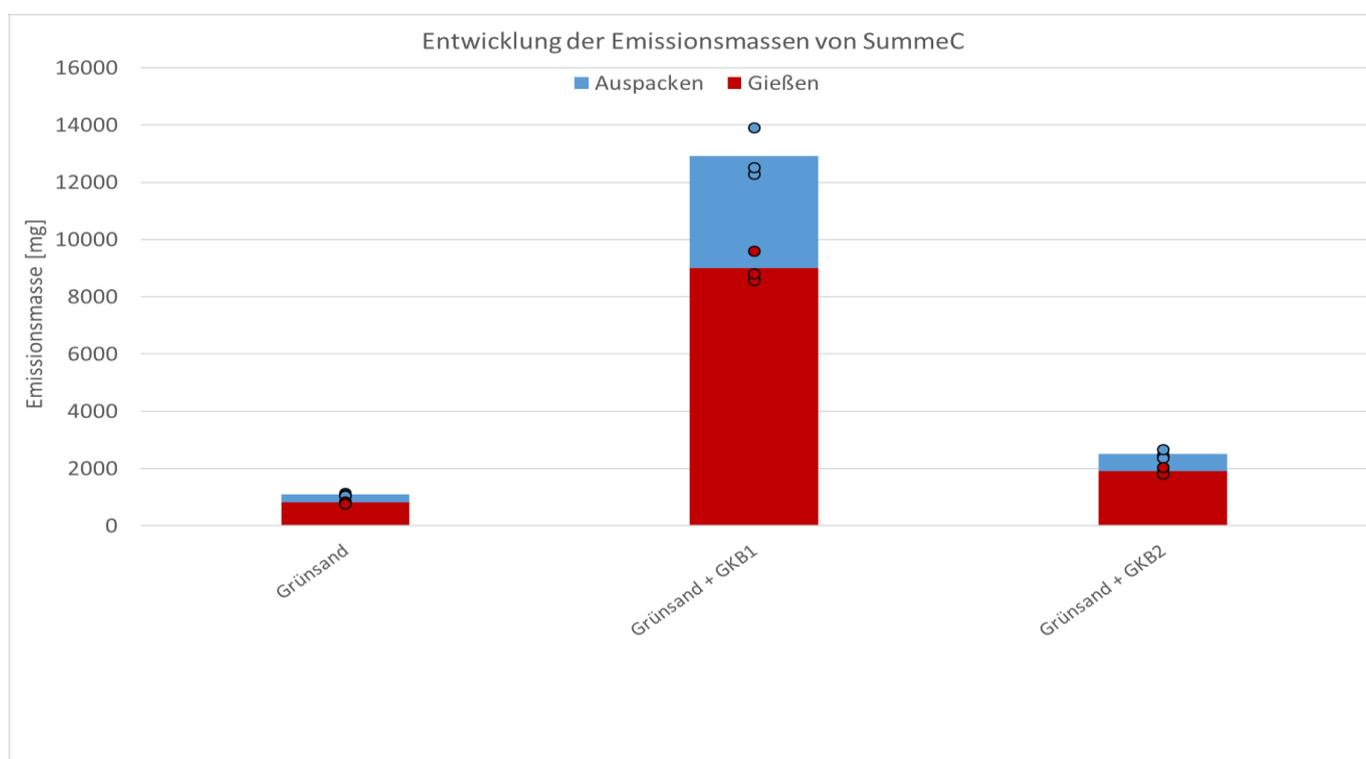


Abbildung 60: Vergleich der SummeC-Emissionen bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern

Anhand der Massen des freigesetzten organisch gebundenen Kohlenstoffs lässt sich dieser Unterschied zwischen den beiden Glanzkohlenstoffbildnern in Abbildung 60 sofort und offensichtlich nachvollziehen.

Wie bereits bei den Kernformstoffen gezeigt, äußern sich diese Relationen genauso in den auch aus den Glanzkohlenstoffbildnern resultierenden Aliphaten, siehe dazu Abbildung 61.

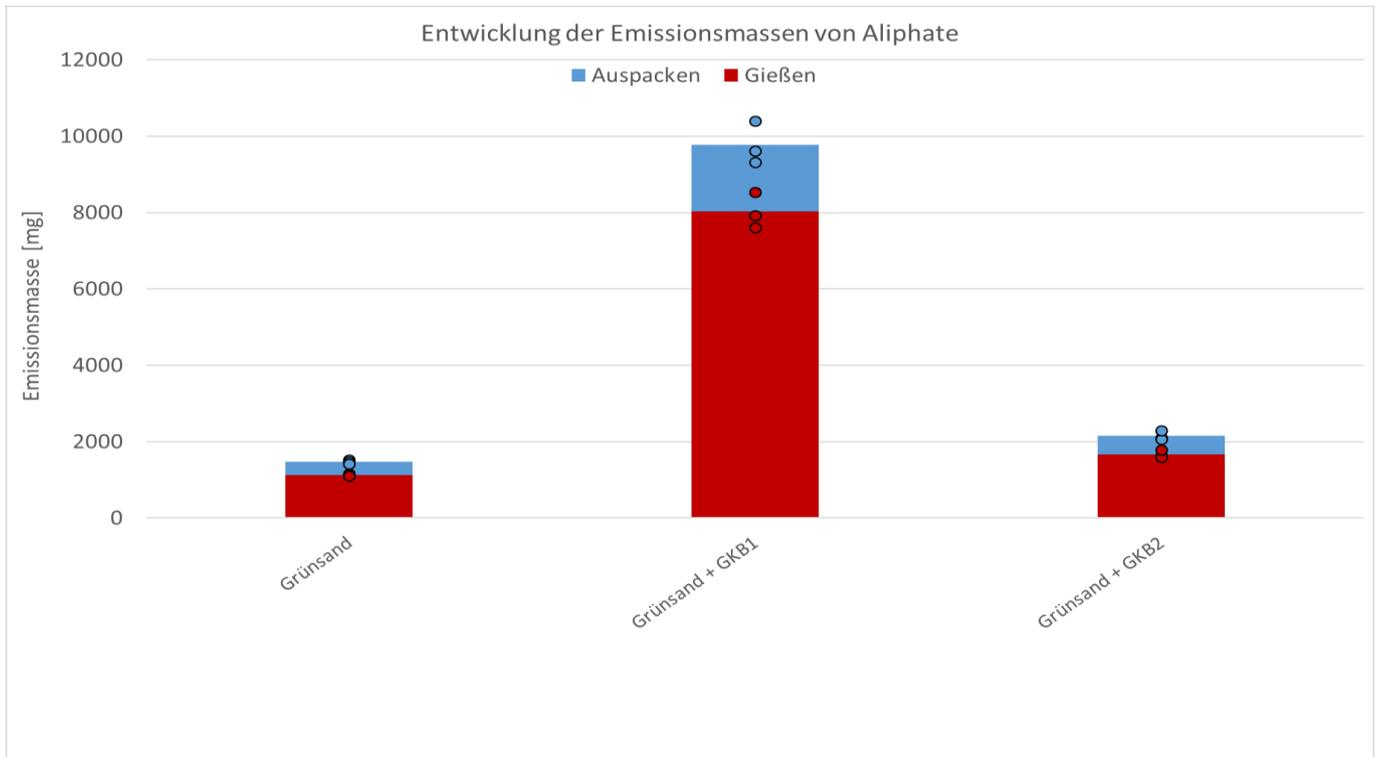


Abbildung 61: Vergleich der Aliphate-Emissionen bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern

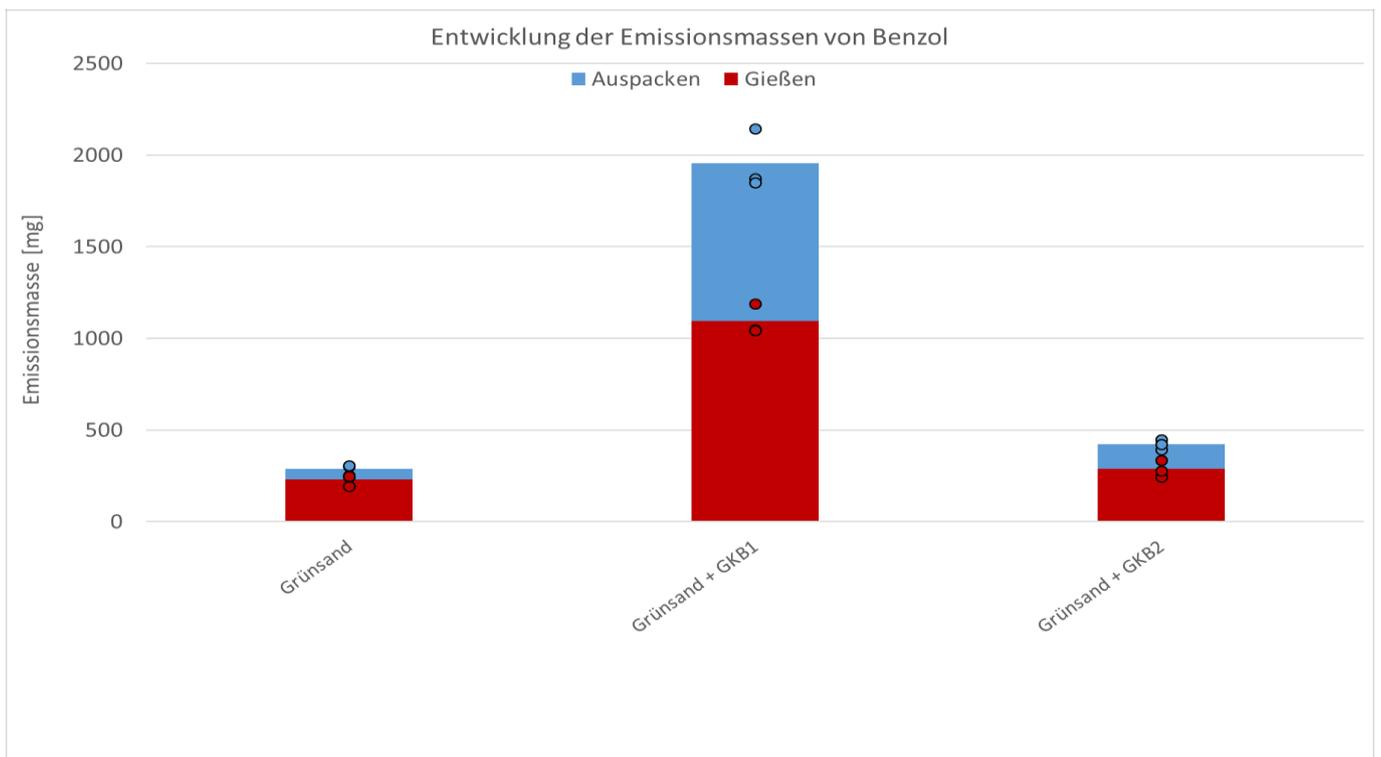


Abbildung 62: Vergleich der Benzol-Emissionen bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern

Besonders beeindruckend die analog zu den SummeC- und Aliphatemassen passende Verteilung des freiwerdenden Benzols (Abbildung 62) und damit auch von BTEX (Abbildung 63). Auch hier zeigt sich das deutlich geringere Emissionspotential des zweiten Glanzkohlenstoffbildners.

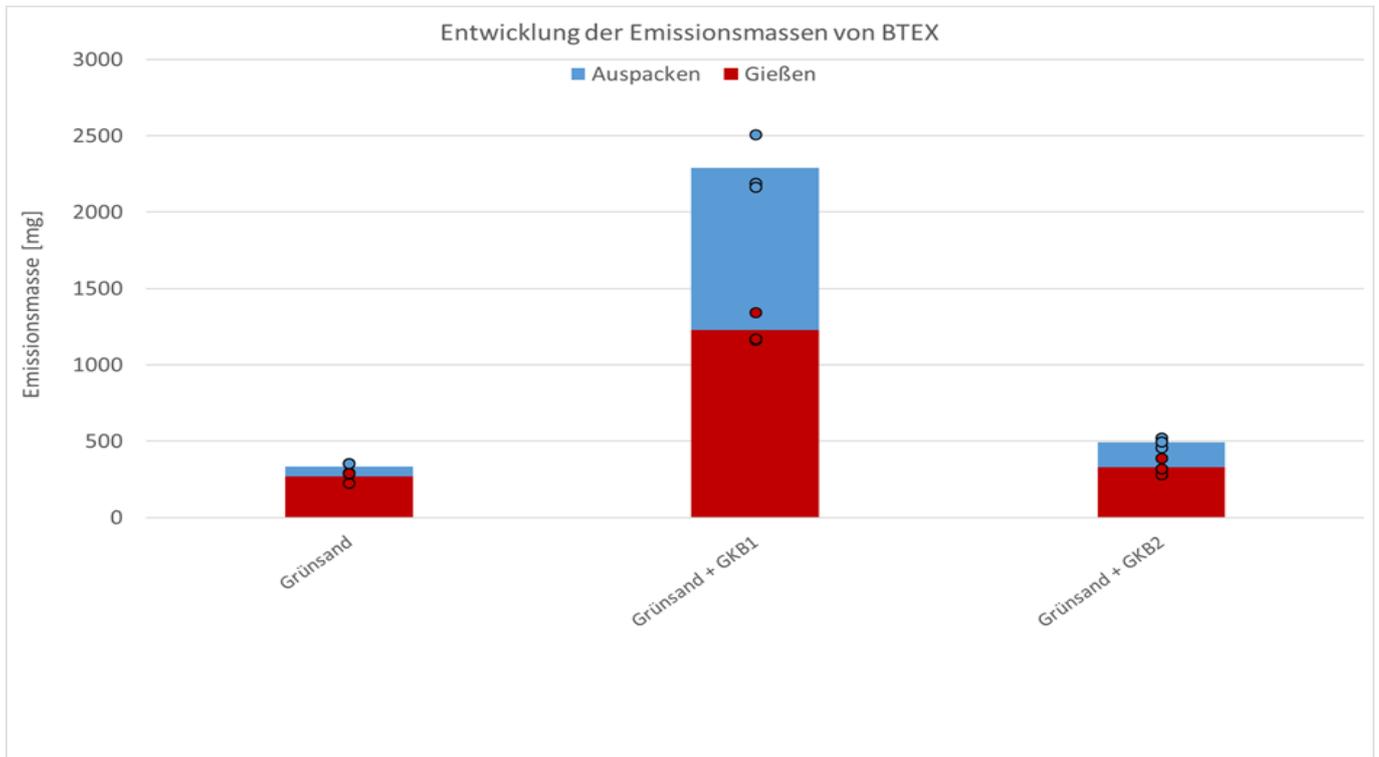


Abbildung 63: Vergleich der BTEX-Emissionen bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern

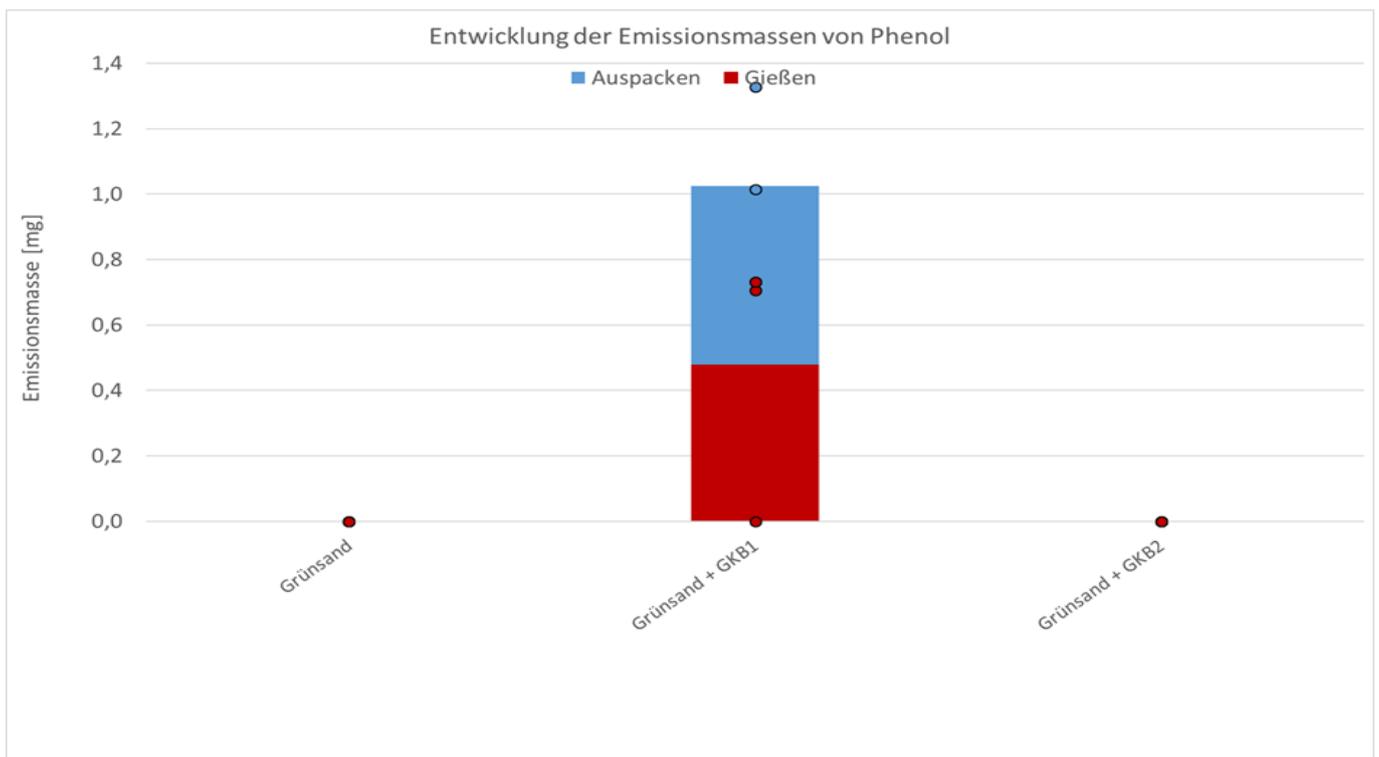


Abbildung 64: Vergleich der Phenol-Emissionen bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern

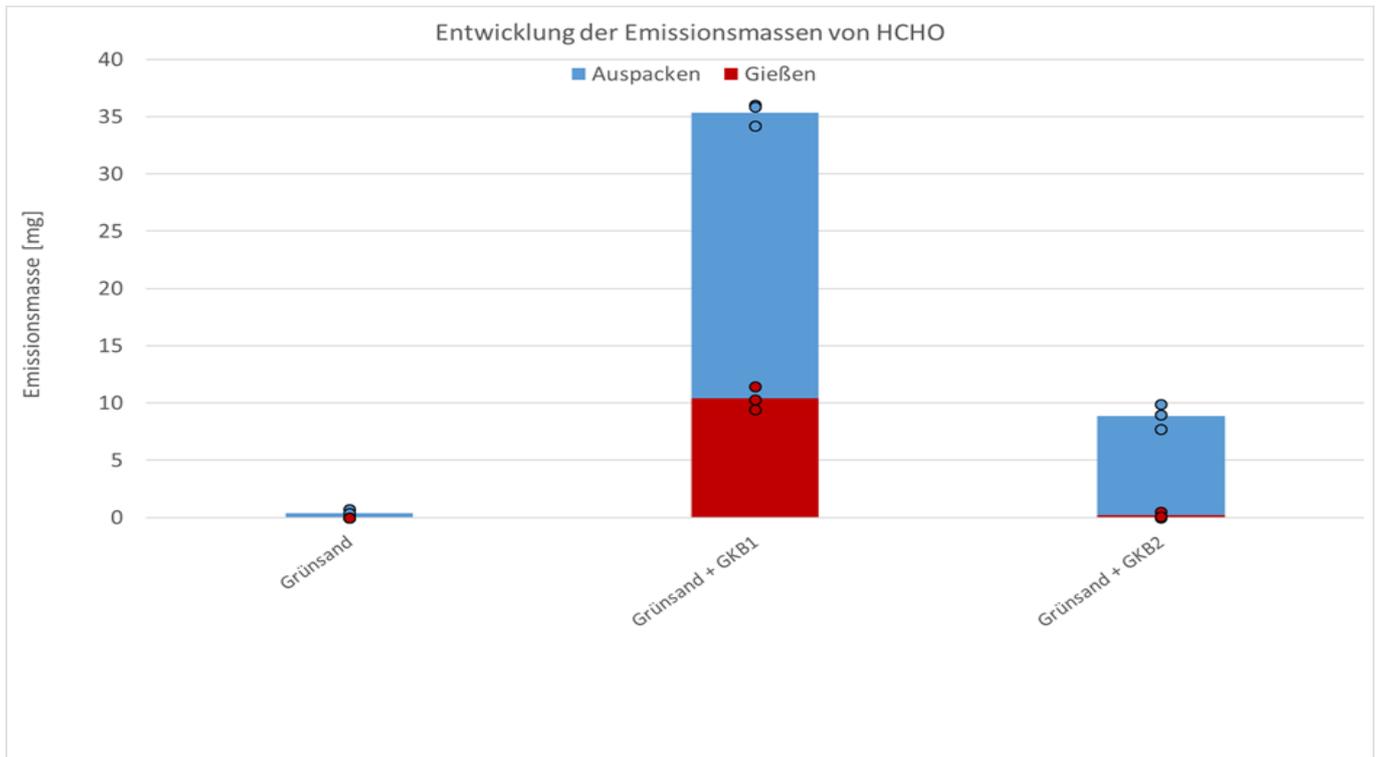


Abbildung 65: Vergleich der Formaldehyd-Emissionen bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern

Die äußerst geringen Phenol- (siehe Abbildung 64) und etwas höheren Formaldehydgehalte (siehe Abbildung 65) beim Glanzkohlenstoffbildner 1 könnten als Hinweise auf Harzgehalte in dieser herkömmlichen Entwicklungsstufe gedeutet werden. Harze besitzen ein deutliches Glanzkohlenstoffbildungsvermögen und sind daher auf diesem Sektor durchaus als Bestandteil der Zuschlagstoffe bekannt.

Etwas überraschend verteilen sich die ermittelten Geruchslasten, siehe Abbildung 66 und deren Relationen in Abbildung 67.

Beim Abguss emittiert der Glanzkohlenstoffbildner 1 - trotz der deutlich höheren organischen Frachten - eine signifikant geringere Geruchsfracht als der Nullversuch und vor allem der Glanzkohlenstoffbildner 2 mit seinen eigentlich besseren Emissionswerten. Dies könnte durch die Überdeckung von einzelnen geruchsrelevanten Stoffen erklärt werden, oder der Glanzkohlenstoffbildner 2 setzt nicht identifizierte (anorganische) geruchsrelevante Stoffe frei.

Bei der Bewertung der Geruchsfrachten des Auspackprozesses, vor allem in Abbildung 67, muss das kaum vorhandene Niveau des Nullversuches als Bezugspunkt in die Ergebnisdiskussion mit einbezogen werden. Natürlich erhöht sich die Geruchsfracht des Auspackprozesses durch den Einsatz von Glanzkohlenstoffbildnern. Jedoch erfolgt in der realen Produktion von Eisenguss stets ein Einsatz von Glanzkohlenstoffbildnern. Daher ist aus den Werten nur schlüssig abzuleiten, dass der Unterschied (etwa Faktor 2) zwischen den freigesetzten Geruchsfrachten des Glanzkohlenstoffbildners 1 und des Glanzkohlenstoffbildners 2 im Auspackprozess nur eine etwaige Tendenz, jedoch nicht signifikant ist.

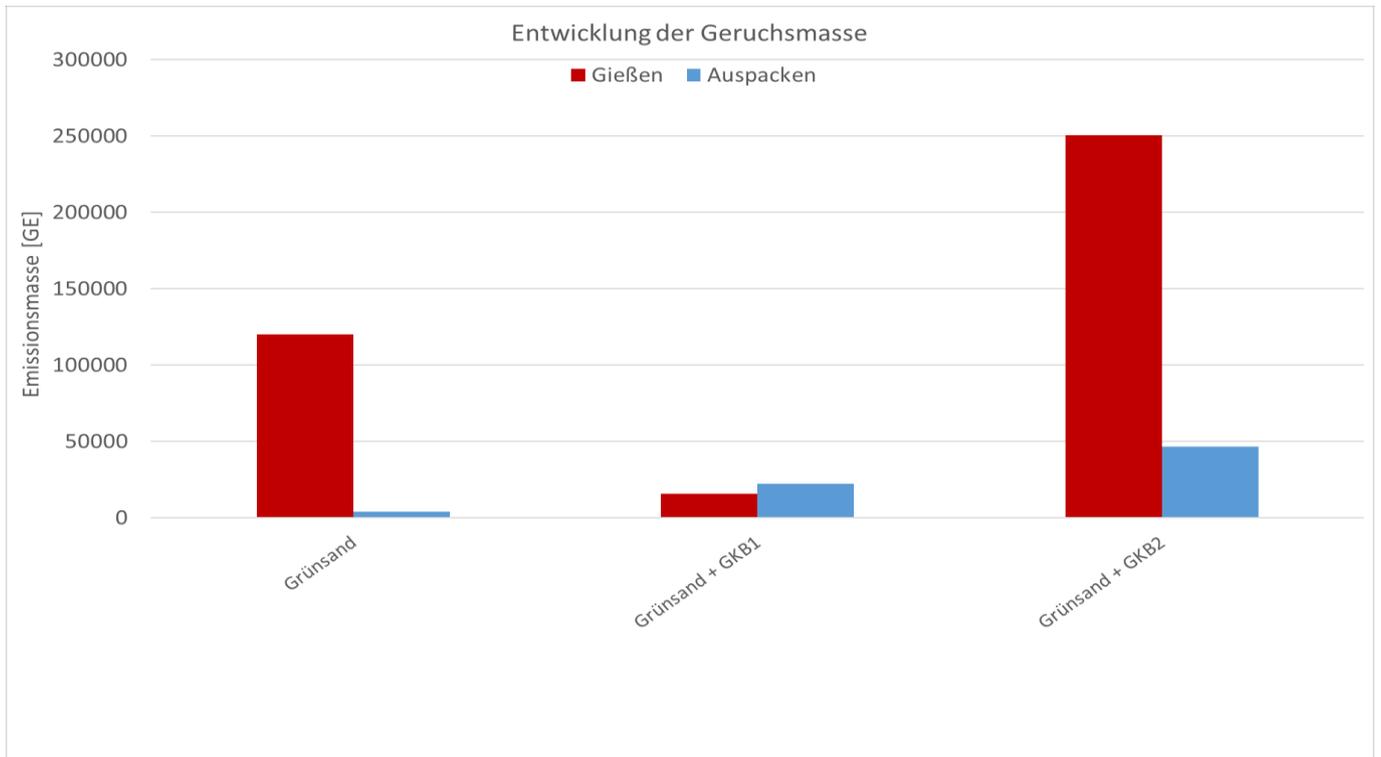


Abbildung 66: Vergleich der Geruchsfreisetzung bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern

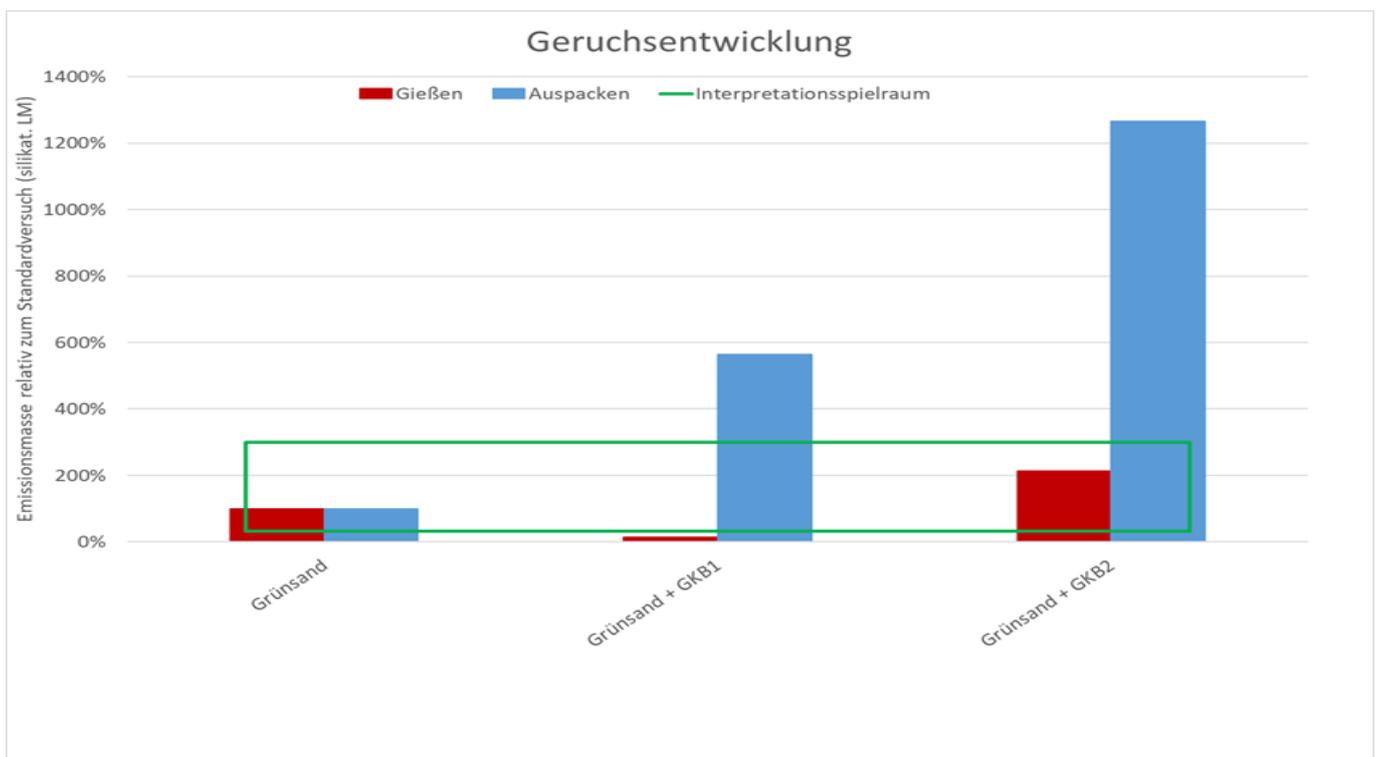


Abbildung 67: Vergleich prozentualen Abweichungen der Geruchsfreisetzung bei unterschiedlichen Glanzkohlenstoffbildnern, bezogen auf den Nullversuch

5 Zusammenfassung und abzuleitende Hinweise für Behörden und die Praxis

Innerhalb der PUR-Coldboxbinder zeigen die neueren Entwicklungsstufen, wie z.B. die Systeme unter Verwendung von aliphatischen oder teilsilikatischen Lösungsmittelanteilen, ein messbares Einsparpotential bzgl. der Emissionen. Weiterhin können diese Systeme – zumindest in der angewendeten Versuchskonfiguration – gegenüber den Systemen mit aromatischen Lösungsmitteln signifikant geringere Geruchslasten beim Abguss freisetzen.

Weiterhin zeigen diese neueren Systeme eine höhere Bindereffizienz bzw. Reaktivität, entwickeln also gleichbleibende Festigkeiten bei geringerer Binderdosierung. Dies konnte anhand der Sofortfestigkeit nachgewiesen werden. Sofern also die konkrete Binderzugabe an die Erfordernisse des jeweiligen Kerns und des Kernfertigungs- und Gießprozesses angepasst und nur so hoch wie nötig dosiert wird, sind sowohl die Binderkosten als auch das Ausgangsniveau der potentiellen Emissionsmassen auf das unumgängliche Minimum reduziertbar. Die Verwendung von "Einheitsrezepturen" ist in der Praxis auch noch anzutreffen, ist jedoch nicht zeitgemäß. Sofern Sortimente einen nennenswerten Anteil der Produktion einnehmen, ist eine Einstellung der minimal nötigen Binderdosierung für die jeweiligen Kerne unumgänglich.

Das Zünden der Pyrolysegase beim Abguss zeigt die größten Einsparpotentiale hinsichtlich der Emissionen und auch der Geruchslast. Diese Zündung muss an Ort und Stelle erfolgen, sobald ein zündfähiges Gemisch entsteht. In den vorliegenden Versuchen wurde die Rolle der Teilungsebene als bevorzugter Transportpfad der Pyrolyseprodukte besonders hervorgehoben. Ein in der Praxis durchaus zu beobachtendes allmähliches Durchzünden, ggf. mit entsprechender Geräuschkulisse über mehrere Formen hinweg, ist ein deutlicher Hinweis auf bereits entwichene Emissions- und Geruchslasten, die höchstens noch in einer thermischen / katalytischen Nachverbrennung der abgesaugten Luft wirksam senkbar wären. Eine Abgussstrecke ohne Flammen direkt nach dem Abguss ist ein deutlicher Hinweis auf starke Emissionen und freiwerdende Geruchslasten

Der Grünsand zeigt durchaus messbar ein Zwischenspeichern von konkreten Emissionskomponenten. Aufgrund seines Umlaufverhaltens führt dies jedoch zu Anreicherungen im Formstoff, die entweder bei einem der folgenden Abgüsse dann wieder frei werden, als diffuse Emissionen innerhalb der Prozesskette entweichen oder spätestens bei der Deponierung von Altsand zu Schwierigkeiten bzw. Kostensteigerungen führen. Beispielhaft sei hier auf den Phenolindex verwiesen. Zur Vermeidung dieser Formstoffbelastung müssen die Pyrolysegase aus den Kernen gezielt durch den Grünsand abgeführt, dann aber natürlich auch sofort beim Abguss wie bereits dargelegt gezündet werden. Dazu sind entsprechende Luftabführungen, z.B. als Bohrungen im Formstoff oder als Kanäle auf der Modellplatte, notwendig. Die Kombination von aktiver und allseitiger Pyrolysegaszündung mit aktiv entlüfteten Kernen, z.B. mit Hohlbohrung, senkt die Formstoffbelastung und die Emissionslasten absehbar am effektivsten.

Emissionen treten nicht nur an der Gieß- und Auspackstrecke auf, sondern je nach Prozess und verwendetem Kernbindersystem auch während der Kernherstellung, -lagerung und beim Schlichten / Trocknen. Aber natürlich treten Emissionen, die in den vorgelagerten Prozessen eingespart werden, vermehrt beim Gieß- und Auspackprozess auf bzw. führen zu höheren Formstoffbelastungen. Dies wurde innerhalb dieser Versuchsreihen sowohl über den Einfluss der Lagerzeit als auch reziprok über den Einfluss einer tendenziell zu hohen Trocknungstemperatur bei der Verwendung von Wasserschichte nachgewiesen.

Anorganische Binder weisen nachgewiesenermaßen gegenüber organischen Bindern teilweise deutliche Einsparpotentiale bzgl. Emissionen und Geruchsfrachten auf. Allerdings kann dieses offensichtliche Ergebnis allein nur als Ansporn dienen, die Anorganiken so weiterzuentwickeln, dass sie die (nicht grundlos) im Eisengusssektor etablierten organischen Systeme mit all ihren technologischen Vorteilen, aber auch ökologischen Nachteilen, substituieren könnten. Dazu zählen die deutlich teureren metallischen (weil beheizbaren) Urformwerkzeuge, die gegenüber dem PUR-Coldbox-Verfahren deutlich geringere Produktivität und die höheren Produktionskosten - und die nicht ausreichenden technologischen Eigenschaften der Anorganik selbst. Dazu gehören die zu geringe Sinterbeständigkeit und die damit verbundene deutlich gesenkte bis nicht vorhandene Entkernbarkeit und die inakzeptablen Oberflächengüten. Die Additivierung der Anorganik kann manche dieser Punkte durchaus kompensieren, allerdings zeigen die durchgeführten Versuche auch, dass die Verwendung von organischen Additiven hinsichtlich der Emissionslast aus ökologischer Sicht ein Entwicklungsschritt in die falsche Richtung sind. Grundlegend bergen die anorganischen Binder jedoch das Risiko von in den Grünsand einlaufenden Alkaliionen und -oxiden, die die Eigenschaften des Grünsandes als auch direkt die des Bentonits als Binder nachhaltig stören können.

Die beim Eisenguss im Grünsand technologisch zwingend notwendigen Glanzkohlenstoffbildner stellen bei entsprechend hohen Anteilen von leicht flüchtigen Komponenten bzw. generell Organiken eine in diesen Versuchen konkret identifizierte Emissionsquelle dar. Die Verwendung von marktgängigen diesbezüglich optimierten Zuschlagstoffen kann nach gießerei-individueller Anpassung und nach sorgfältig begleiteter Erprobung schrittweise erfolgen.

6 Offene Punkte und mögliche weiterführende Versuche

Durch das ungünstige Ausdehnungsverhalten des fast ausschließlich als Formgrundstoff eingesetzten Quarzsandes werden im Eisengusssektor dem Kernformstoff in vielen Fällen entsprechende Additive zugesetzt. Hier sind eine große Bandbreite von Organiken, Teilorganiken und Anorganiken marktüblich. Durch die gängigen Zugabemengen von 1% bis 5% liegt der Schluss nahe, dass diese ebenfalls einen nennenswerten Beitrag zur Emissions- und Geruchslast liefern. Aufgrund der begrenzten Versuchsanzahl innerhalb dieses Projektes sollten die Wirkungen der Additive unbedingt noch weiterführend beleuchtet werden.

In den vorliegenden Versuchen wurden die dem Abguss vorgelagerten Prozesse der Kernfertigung und -lagerung bewusst ausgeklammert. In den Ergebnissen zeigen sich jedoch starke Hinweise auf die Abhängigkeit dieser ggf. diffusen Emissionen vom eingesetzten Lösungsmittel. Weiterhin ist der Teilprozess des Schlichtens und v.a. des Trocknens von Wasserschichte in Abhängigkeit der Temperatur absehbar eine Emissionsquelle, die ebenfalls in weiteren Versuchen quantifiziert werden sollte.

Die hier untersuchten Entwicklungsstufen des PUR-Coldbox-Verfahrens beschränken sich auf die markt-gängigen Systeme. Neuere Entwicklungen wie z.B. silikatische Strukturen im Harzkörper der Binderkomponente 1 oder die Erzeugung des Polyurethans aus phenolfreien Ausgangsstoffen versprechen jedoch weitere Fortschritte im Bereich der organischen Binder, die bei entsprechender Markt-gängigkeit unbedingt vergleichend untersucht werden sollten.

Die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse aus den Versuchen, vorallem der Effekt des frühest möglichen Zündens aller austretenden Pyrolysegasströme, sollte unbedingt in der Praxis überprüft werden. Hierbei sollten verschiedene Zündmechanismen erörtert und in die Prozesskette implementiert werden.

Messwerte

Tabelle A 1: FTIR- und Olfaktometrie-Ergebnisse Versuche 1 bis 6

Versuch	Nr.	SummeC [mgC]		Aliphate [mg]		Benzol [mg]		BTEX [mg]		Formaldehyd [mg]		Phenol [mg]		Olfaktometrie [GE]		Bemerkung
		Gießen	Gießen + Auspacken	Gießen	Gießen + Auspacken	Gießen	Gießen + Auspacken	Gießen	Gießen + Auspacken	Gießen	Gießen + Auspacken	Gießen	Gießen + Auspacken	Gießen	Auspacken	
Grünsand Nullversuch	V 1.1	837	1139	1161	1531	195	252	228	295	0	1	0	0	150196	4878	
	V 1.2	839	1100	1129	1471	245	304	287	355	0	0	0	0	142890	3265	
	V 1.3	778	1044	1105	1427	247	305	289	357	0	0	0	0	67347	3763	
PUR-Coldbox Aromat	V 2.1	8651	14936	6042	7149	4300	6167	5028	7212	1	13	9	274	80477	75270	
	V 2.2	8642	15185	6018	7066	4159	6333	4864	7405	6	22	12	361	57472	104017	
	V 2.3	8373	13979	5591	6639	4092	5983	4785	6996	2	18	4	317	194314	47714	
PUR-Coldbox Aliphat	V 3.1	11098	15972	8811	11518	4335	5044	5069	5898	2	32	1	229	35290	63755	
	V 3.2	10004	15932	8006	11448	4156	4979	4860	5822	3	47	1	331	46377	72911	
	V 3.3	10797	16358	8844	11988	4329	5145	5062	6017	3	33	0	283	67214	78169	
PUR-Coldbox Silikat	V 4.1	8224	12397	6009	7312	3394	4444	3969	5197	12	23	23	424	25446	68234	
	V 4.2	8183	11894	6219	7434	3218	4121	3763	4819	4	18	24	375	15797	53681	
	V 4.3	8282	12925	6031	7397	3498	4521	4090	5287	3	16	28	521	36924	165177	
Anorganik + anorganisches Additiv	V 5.1	1834	2568	1324	1732	179	228	209	266	0	10	0	0	15013	4756	
	V 5.2	1556	2186	1147	1476	294	390	344	456	0	2	0	0	23532	7833	
	V 5.3	1798	2447	1440	1779	299	324	350	379	0	6	0	0	11843	6223	
Anorganik + organisches Additiv	V 6.1	4328	5631	3669	4443	719	848	841	992	16	0	0	0	36704	26625	
	V 6.2	3982	5116	3279	3908	701	803	820	940	1	10	0	0	35558	32461	
	V 6.3	4221	5263	3432	4029	742	864	867	1010	0	10	0	0	45003	36886	

Tabelle A 2: FTIR- und Olfaktometrie-Ergebnisse Versuche 7 bis 12

Versuch	Nr.	SummeC [mgC]		Aliphate [mg]		Benzol [mg]		BTEX [mg]		Formaldehyd [mg]		Phenol [mg]		Olfaktometrie [GE]		Bemerkung
		Gie-ßen	Gießen + Aus-packen	Gie-ßen	Gie-ßen + Aus-packen	Gie-ßen	Gie-ßen + Aus-packen	Gießen	Gie-ßen + Aus-packen	Gießen	Gießen + Aus-packen	Gie-ßen	Gie-ßen + Aus-packen	Gießen	Auspa-cken	
PUR-Coldbox Aromat + Zündung	V 7.1	7640	13631	4591	5391	3716	5431	4345	6351	2	18	1	323	8515	48416	
	V 7.2	7787	14551	4669	5566	3734	5616	4366	6568	1	14	1	329	9694	67280	
	V 7.3	3067	8505	1880	2567	1266	2734	1480	3197	3	14	0	290	1376	69519	zusätzlich Teilungs-ebene ge-zündet
PUR-Coldbox Aliphat + Zündung	V 8.1	9711	15158	7793	10606	4784	5920	5594	6923	4	33	2	286	17691	103019	
	V 8.2	9563	15340	9202	12132	4575	5662	5351	6622	3	35	2	293	31798	124834	
	V 8.3	5721	12065	3682	7017	1822	3159	2131	3694	0	33	0	315	3323	105840	zusätzlich Teilungs-ebene ge-zündet
PUR-Coldbox Silikat + Zündung	V 9.1	7183	11303	5695	6741	3659	4637	4278	5422	0	14	2	510	14101	50118	
	V 9.2	7756	12163	5823	7039	3682	4702	4306	5498	2	14	3	479	19120	42614	
	V 9.3	3999	8363	2471	3492	1628	2676	1904	3129	0	12	3	446	3187	59772	zusätzlich Teilungs-ebene ge-zündet
PUR-Coldbox Silikat + Kernent-lüftung	V 10.1	12957	16965	10006	11140	3170	4152	3707	4855	39	48	518	875	14137	3540	ggf. Kondensa-tion im Geruchs-beutel
	V 10.2	18883	23059	13955	15296	3675	4776	4297	5585	66	76	1018	1385	3854	20672	ggf. Kondensa-tion im Geruchs-beutel
	V 10.3	16642	22563	11888	13624	3843	5408	4494	6324	34	46	598	1220	104531	67807	

Versuch	Nr.	SummeC [mgC]		Aliphate [mg]		Benzol [mg]		BTEX [mg]		Formaldehyd [mg]		Phenol [mg]		Olfaktometrie [GE]		Bemerkung
PUR-Coldbox Silikat + Kernentlüftung + Zündung	V 11.1	5561	9351	2912	4069	1968	3012	2301	3523	1	10	24	316	14568	59074	
	V 11.2	4866	7779	2367	3217	1656	2434	1936	2847	2	10	39	282	2380	82388	
	V 11.3	4341	7276	1959	2729	1413	2230	1653	2608	3	10	91	331	43260	64528	
PUR-Coldbox Silikat frische Kerne	V 14.1	11464	18687	7962	9535	4198	5132	4909	6001	31	57	20	659	16992	114115	
	V 14.2	10712	17961	8332	10035	3642	4548	4259	5319	39	70	27	652	28640	-	keine Geruchsprobenahme
	V 14.3	10584	18116	7992	9798	3581	4458	4187	5214	39	71	18	683	28391	120848	

Tabelle A 3: FTIR- und Olfaktometrie-Ergebnisse Versuche 13 bis 18

Versuch	Nr.	SummeC [mgC]		Aliphate [mg]		Benzol [mg]		BTEX [mg]		Formaldehyd [mg]		Phenol [mg]		Olfaktometrie [GE]		Bemerkung
		Gießen	Gießen + Auspacken	Gießen	Gießen + Auspacken	Gießen	Gießen + Auspacken	Gießen	Gießen + Auspacken	Gießen	Gießen + Auspacken	Gießen	Gießen + Auspacken	Gießen	Auspacken	
PUR-Coldbox Silikat Binder hoch	V 12.1	12279	18830	8088	9943	5136	6892	6006	8060	6	13	33	762	36170	17372 6	
	V 12.2	11861	18835	7688	9532	4696	6596	5491	7713	5	11	26	792	32284	96881	
	V 12.3	11775	18636	7659	9705	4690	6588	5484	7704	18	26	29	728	33637	14026 7	
PUR-Coldbox Silikat Binder noch höher	V 13.1	14819	23024	9570	12227	6298	8660	7365	10127	36	40	40	943	15904	94164	
	V 13.2	13089	19980	8314	10423	5464	7561	6389	8842	13	26	95	888	10959	81959	
	V 13.3	11671	19451	7952	10427	4805	7075	5619	8274	20	34	27	907	18049	11197 1	
PUR-Coldbox Silikat Wasser-schichte	V 15.1	7988	10673	5380	6154	2462	3092	2767	3668	0	4	137	330	31771	24256	
	V 15.2	6917	9501	4506	5285	2134	2846	2379	3255	0	5	115	296	60367	22893	
	V 15.3	3922	6708	2348	3238	1129	1764	1200	2136	0	4	58	255	5499	48206	Oberkassen + Teilungsebene durchgezündet
PUR-Coldbox Silikat Alkohol-schichte	V 16.1	7229	11099	5327	6443	2360	3148	2732	3681	4	12	41	430	54728	56322	
	V 16.2	7198	10799	4993	6067	2339	3113	2714	3640	3	11	55	405	47984	61356	
	V 16.3	7130	11025	4886	6044	2326	3179	2692	3717	2	9	57	432	47782	68140	
	V 17.1	8592	12301	7615	9314	1046	1872	1163	2189	11	36	1	1	11960	23879	

Versuch	Nr.	SummeC [mgC]		Aliphate [mg]		Benzol [mg]		BTEX [mg]		Formaldehyd [mg]		Phenol [mg]		Olfaktometrie [GE]		Bemerkung
Grün-sand + Glanz-kohlenstoff-bildner 1	V 17.2	8820	12516	7930	9606	1043	1851	1171	2165	10	34	1	1	7593	16942	
	V 17.3	9614	13921	8532	10400	1190	2146	1344	2510	9	36	0	1	27892	25870	
Grün-sand + Glanz-kohlenstoff-bildner 2	V 18.1	1875	2462	1625	2100	337	447	390	522	1	8	0	0	36471	39551	
	V 18.2	1808	2365	1593	2064	246	393	282	459	0	9	0	0	29057 9	60102	
	V 18.3	2038	2677	1791	2292	279	424	322	496	0	10	0	0	42386 9	40311	

Herausgeber:

Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft
und Geologie (LfULG)
Pillnitzer Platz 3, 01326 Dresden
Telefon: + 49 351 2612-0
Telefax: + 49 351 2612-1099
E- Mail: lfulg@smul.sachsen.de
www.lfulg.sachsen.de

Autor:

Dr.-Ing. Marco Weider
Gießerei-Institut der TU Bergakademie Freiberg
Bernhard-von-Cotta-Str. 4, 09599 Freiberg
Telefon: + 49 3731 392744
Telefax: + 49 3731 392442
E-Mail: marco.weider@gi.tu-freiberg.de

Redaktion:

Torsten Moczigemba
Abteilung 5 / Referat 52
Adresse der Dienststelle
Telefon: + 49 351 2612-5208
Telefax: + 49 351 2612-5099
E-Mail: Torsten Moczigemba

Fotos:

Gießerei-Institut der TU Bergakademie Freiberg

Auflage:

1. Auflage

Redaktionsschluss:

3.7.2023

ISSN:

1867-2868

Hinweis:

Die Broschüre steht nicht als Printmedium zur Verfügung,
kann aber als PDF-Datei heruntergeladen werden unter
<https://publikationen.sachsen.de>.

Verteilerhinweis

Diese Informationsschrift wird von der Sächsischen Staatsregierung im Rahmen ihrer verfassungsmäßigen Verpflichtung zur Information der Öffentlichkeit herausgegeben. Sie darf weder von Parteien noch von deren Kandidaten oder Helfern zum Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für alle Wahlen. Missbräuchlich ist insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken oder Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist auch die Weitergabe an Dritte zur Verwendung bei der Wahlwerbung.

*Täglich für
ein gutes Leben.*

www.lfulg.sachsen.de