

# Brancheindsats for jern- og metalstøberier

## **Delprojekt 1 – Organiske bindere og tilsætningsstoffer Fase 1.2: Fastlæggelse af organiske**

Rudolf Crepaz  
Teknologisk Institut, Materialeprøvning

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

# Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	10
1 UDVALG AF BINDERE OG FORSØGSPROGRAM	12
2 FORSØGSMODEL	14
3 BLANDEPROCEDURER	16
3.1 COLD-BOXSAND	16
3.2 RESOL CO <sub>2</sub> -SAND	16
3.3 FURANSAND	16
3.4 SKALSAND	16
4 FORMFREMSTILLING	17
4.1 COLD-BOX	17
4.2 RESOL-CO <sub>2</sub>	17
4.3 FURAN	17
4.4 SKALSAND	17
5 AFSTØBNING OG PRØVETAGNING	18
5.1 FORSØGSOPSTILLING	18
5.2 PRØVETAGNING	20
6 ANALYSERESULTATER MÅLT MED DIREKTE VISENDE UDSTYR	22
6.1 BENZEN-, KULBRINTE- OG CO-UDVIKLING	22
6.1.1 Kulbrinteudvikling (furanbindere)	22
6.1.2 CO-udvikling (furanbindere)	22
6.1.3 Kulbrinteudvikling (cold-boxbindere)	24
6.1.4 CO-udvikling (cold-boxbindere)	24
6.1.5 Kulbrinteudvikling (skalsand)	25
6.1.6 CO-udvikling (skalsand)	26
6.1.7 Kulbrinteudvikling (resolbindere)	27
6.1.8 CO-udvikling (resolbindere)	27
6.1.9 Pyrolyseproduktudvikling mellem 1 og 90 min efter afstøbning fra furan D-3 90 Fe og cold-box S-1 90 Fe	28
6.1.10 Pyrolyseproduktudvikling efter udslagning i varm tilstand fra furan D-3 U Fe og cold-box S-1 U Fe	28
6.2 ANALYSERESULTATER PYROLYSEPRODUKTUDVIKLING OPSAMLET VED FILTER	30
6.2.1 Prøvetagning	30
6.2.2 Pyrolyseproduktudvikling fra furanbinderne, se skema 6.2.2.1	31
6.2.3 Pyrolyseproduktudvikling fra cold-boxbinderne, se skema 6.2.3.1	32
6.2.4 Pyrolyseproduktudvikling fra resolbinderne, se skema 6.2.4.1 (bilag 5)	33
6.2.5 Pyrolyseproduktudvikling fra skalsand, se skema 6.2.4.1	35

<b>7</b>	<b>RESULTATER FRA TIDLIGERE UNDERSØGELSER AF FURAN- OG COLDBOXBINDERE</b>	<b>36</b>
7.1	FURANBINDERE	36
7.2	COLD-BOXBINDERE	37
<b>8</b>	<b>PYROLYSEPRODUKTUDVIKLING FRA ORGANISKE ADDITIVER TIL BENTONITBUNDET SAND</b>	<b>38</b>
8.1	PYROLYSEPRODUKTUDVIKLING MÅLT PÅ LABORATORIEBASIS VED GO-APIC PROJEKTET	38
8.2	PYROLYSEPRODUKTUDVIKLING MÅLT PÅ STØBERIERNE I TIL III	41
8.3	UDVIKLING AF PYROLYSEPRODUKTER FRA BENTONITBUNDET SAND TILSAT 3 FORSKELLIGE ADDITIVER	41
<b>9</b>	<b>TEST AF ON-LINE MÅLEUDSTYR TIL REGISTRERING AF UDVIKLET PYROLYSEPRODUKT</b>	<b>45</b>
9.1	TESTOPSTILLING	46
9.2	FORMFREMSTILLING OG AFSTØBNING	47
9.3	TESTRESULTATER	47
9.4	KOMMENTARER TIL MÅLERESULTATERNE MED MIMS-UDSTYRET	50
9.4.1	<i>Benzenudvikling</i>	50
9.4.2	<i>Toluenudvikling</i>	51
9.4.3	<i>Phenoludvikling</i>	51
9.4.4	<i>Napthalenudvikling</i>	51
9.4.5	<i>Udvikling af aromatiske kulbrinter</i>	51
9.4.6	<i>Kulilteudvikling (CO)</i>	51
9.4.7	<i>Laboratorieanalyseresultater (pyrolyseprodukterne var opsamlet på filter og vaskeflasker)</i>	52
<b>10</b>	<b>TEST AF BINDER UDVALGT AF STØBERIER</b>	<b>54</b>
10.1	BINDER-/HÆRDERDATA	54
10.2	FORSØGSMODEL	54
10.3	BLANDEPROCEDURER	54
10.4	FORMFREMSTILLING	54
10.5	AFSTØBNING OG PRØVETAGNING	55
10.6	ANALYSERESULTATER	55
<b>11</b>	<b>KONKLUSION</b>	<b>59</b>
11.1	VURDERING AF MILJØPÅVIRKNING	60
<b>12</b>	<b>FORSLAG TIL FREMTIDIG TEST AF KEMISK BINDERES OG ORGANISKE ADDITIVERS PYROLYSEPRODUKTUDVIKLING</b>	<b>64</b>
<b>13</b>	<b>ERFARINGER MED PYROLYSEGASUDVIKLING</b>	<b>66</b>
13.1	MÅLERESULTAT	67
13.2	KOMMENTARER	68
<b>14</b>	<b>REFERENCER</b>	<b>70</b>
	<b>BILAG 1</b>	<b>71</b>
	<b>BILAG 2</b>	<b>72</b>
	<b>BILAG 3</b>	<b>73</b>
	<b>BILAG 4</b>	<b>77</b>

BILAG 5	80
BILAG 6	82
BILAG 7	85
BILAG 8	87
BILAG 9	89



# Forord

Nærværende rapport beskriver indhold og resultater i delprojekt 1 af hovedprojektet "*Brancheindsats for jern- og metalstøberibranchen*" under Miljøstyrelsens program for renere produkter. Brancheindsatsen består af 2 delprojekter. I denne rapport præsenteres Fase 2 af delprojekt 1.

Målet med fase 2 er at udvikle et miljøvurderingssystem for organiske bindere og tilsætningsstoffer. Baseret på en analyse af pyrolyseprodukter, som udvikles under støbning og afkøling af forme og kerner fremstillet med organiske bindere. Eller bentonitbundet sand, tilsat organiske tilsætningsstoffer, som fx kulmel.

Opsamling af pyrolyseprodukter samt analysen af udviklede pyrolyseprodukter er foretaget ved hjælp af diverse filtre for senere analyse på et kemisk laboratorium, samt ved hjælp af direkte visende CO-målere samt photo- og flammeionisationsdetektorer (PID og FID).

Formålet med de to parallelle analysemetoder er at undersøge, om en direkte analyse med CO-måler, PID eller FID kan give et tilstrækkeligt grundlag for en miljøvurdering af de for tiden og fremtidig anvendte organiske bindere og tilsætningsstoffer i støberiindustrien.

En direkte analyse af pyrolyseprodukterne vil muliggøre en hurtig billig miljøvurdering af de for tiden nyudviklede anvendte bindere samt tilsætningsstoffer i støberiindustrien.

Projekterne er udført i perioden 2002-2004.

Hovedprojektet er udført af Danske Støberiers Brancheforeningen med Teknologisk Institut og Institutet for Produktudvikling som underleverandører på henholdsvis delprojekt 1 og delprojekt 2.





# Sammenfatning og konklusioner

*En analyse af pyrolysegassen fra støbeforme bundet med organiske bindere eller forme tilsat organiske additiver viser, at kulmonoxyd og benzen er de to mest miljøbelastende stoffer. Ud over de nævnte stoffer udvikles under støbeprocessen og efterfølgende afkøling af de støbte sandforme pyrolysestoffer, som f.eks. formaldehyd, fenol og svovldioxyd. Samtlige stoffers udvikling er afhængig af binder- og tilsætningsstoftype, tilsætningsmængde samt den termiske belastning. Dvs. metallets støbetemperatur, form- og metalvægt.*

## Baggrund og formål

Støberibranchens arbejdsmiljø belastes i betydeligt omfang af pyrolysegasser fra støbeforme fremstillet med organiske bindere eller støbeforme tilsat organiske tilsætningsstoffer.

Målet med projektet er at udvikle et miljøvurderingssystem for organiske bindere og tilsætningsstoffer. Grundlaget for vurderingssystemet baseres på en analyse af pyrolyseprodukter, som udvikles under støbning og afkøling af forme fremstillet med organiske bindere, eller forme fremstillet af bentonitbundet sand, tilsat organiske tilsætningsstoffer som f.eks. kulmel. Samtidig havde projektet til formål at generere data til UMIP-databasen.

## Undersøgelsen

Til formålet blev udviklet en standardmodel egnet til fremstilling af sandforme med div. kerne- og formbindere samt emhætte og afkastsystem. Udstyret er egnet til kontinuerlig udtagning af gasprøver til online-analyse af pyrolysegas for kulmonoxyd og den samlede andel af aromatiske kulbrinter. Tillige kan udtages gasprøver til filteranalyser for fenol, formaldehyd, svovldioxyd samt polyaromatiske kulbrinter. Udstyret er udviklet af Teknologisk Institut og afprøvet i samarbejde med Danmarks Tekniske Universitet.

## Hovedkonklusioner

Med den udviklede testmetode kunne påvises, at kulmonoxyd og benzen er de mest miljøbelastende stoffer i pyrolysegasser fra de mest anvendte organiske bindere og tilsætningsstoffer. Uanset binder- og tilsætningsstoftype er udvikling af kulmonoxyd og benzen repræsenteret med de største værdier.

Derfor vil det for en fremtidig vurdering af bindernes og tilsætningsstoffernes miljøbelastning være oplagt at analysere for benzen og kulmonoxyd.

Alt efter bindertypen og tilsætningsstof kan analysen evt. udvides med f.eks. svovldioxyd, fenol eller formaldehyd.

Producenter af organiske bindere og tilsætningsstoffer udvikler nye bindersystemer og tilsætningsstoffer eller modificerer løbende deres produkter. Derfor bør støberier ved skift til et nyt produkt kræve, at leverandøren foreviser resultatet af en miljøvurderingsattest eller kræve, at

leverandøren gennemfører testen med det specifikke produkt. Med resultatet fra miljøvurderingen i hånden har det enkelte støberi mulighed for at bedømme konsekvensen ved et skift til et andet produkt.

### Projektresultater

Til vurdering af binder og tilsætningsstoffers miljøbelastning anvendes "Fortyndings-faktoren" (udvikling/grænseværdien). Her kan konstateres, at benzenudviklingen påvirker miljøet mest. Dette gælder for den overvejende del af de undersøgte bindere. Således er den gennemsnitlige fortyndingsfaktor ved de undersøgte furanbinderer for benzen og kulmonoxyd 395 hhv. 265. Til sammenligning er fortyndingsfaktoren ved cold-box-binderne for benzen gennemsnitlig 880 og for kulmonoxyd 204. Ved de øvrige undersøgte bindertyper er forholdet mellem benzen og kulmonoxyd i forhold 1:2. Miljøbelastningen fra de øvrige stoffer som fenol, formaldehyd og svovldioxyd, er meget begrænset i forhold til benzen eller kulmonoxyd. Fortyndingsfaktorerne for disse stoffer er i gennemsnit hhv. 4, 15 og 1.

Ved de organiske tilsætningsstoffer er miljøbelastningen fra kulmonoxyd ca. 20 gange større end ved benzen. Miljøpåvirkning fra f.eks. fenol og svovldioxyd er ligesom ved binderne på et meget lavt niveau.

Under støbning og afkøling af forme, afstøbt i støbejern, er udviklingsforløbet for bl.a. kulmonoxyd og samtlige kulbrinter på det højeste niveau, ca. 2 til 5 minutter efter afstøbning. I de efterfølgende 30 til 40 minutter aftager udvikling af pyrolysegasserne gradvis. Udviklingskurven for kulbrinterne ændres ved udstøbning af metaller med lavere støbetemperatur end støbejern, som f.eks. aluminium. I dette tilfælde observeres et stigende forløb de første 30 minutter efter afstøbning. Kulmonoxydudviklingen er på det højeste niveau umiddelbart efter afstøbning. Ved begge stoffer måles dog en væsentlig mindre udvikling. Afhængig af bindertypen er miljøbelastningen fra benzen ca. 40 til 120 gange lavere og for kulmonoxyden mellem 20 til 90 gange lavere i forhold til støbejern.



# Summary and conclusions

*Analyses of pyrolytic gases from moulds bound with organic binders or moulds with organic additives show that carbon monoxide and benzene have most impact on the environment. In addition to the mentioned agents, pyrolysis agents such as formaldehyde, phenol and sulphur dioxide are developed during the casting process and the additional cooling of the sand moulds. The development of all agents depends on the type of binder and additive, the amount of additives as well as the thermic exposure. That is the casting temperature of the metal, mould and metal weight.*

## Background and purpose

Pyrolytic gases from moulds, made with organic binders or organic additives, have a large impact on the working environment in the foundry industry.

The objective of the project is to develop an environmental appraisal system for organic binders and additives. The basis of the valuation system is based on an analysis of the pyrolysis products that develop during casting and cooling of moulds made with organic binders, or bentonite bounded sand, containing organic additives like coaldust. Another objective of the project was to generate data for the UMIP-data base.

## The investigation

A prototype was developed with the purpose of making sand moulds with core and mould binders as well as extraction systems. The equipment is developed for continuous extraction of gas samples for online analysis of carbon monoxide from pyrolytic gases and the total amount of aromatic hydrocarbons. In addition gas samples can be extracted for filter analysis of phenol, formaldehyde, sulphur dioxide and polyaromatic hydrocarbon. The equipment has been developed by Danish Technological Institute and tested in cooperation with Technical University of Denmark.

## Conclusion

With the test method developed for this study it was possible to establish that carbon monoxide and benzene are the two agents from pyrolytic gases, from the most applied organic binders and additives, with most impact on the environment. Evolution of carbon monoxide and benzene display the highest values irrespective of type of binder and additive.

Therefore it will be natural in the future to analyse for benzene and carbon monoxide in order to evaluate the environmental impact of binders and additives.

Depending on type of binder and additive, the analysis can be extended to include e.g. sulphur dioxide, phenol or formaldehyde.

Manufacturers of organic binders and additives develop new binder systems and additives or modify their products continuously. When changing to a new product, foundries should request that suppliers document the results of environmental evaluations or require that they carry out tests of new products. With the result from an environmental evaluation it is possible for each foundry to evaluate the consequences of changing to another product.

## Project results

For an evaluation of binders and additives' environmental impact the "Attenuation Factor" (evolution/limit value) is applied. From this it is established that the evolution of benzene has the greatest impact on the environment. This applies for a majority of the tested binders. The average attenuation factor for the examined furan binders is therefore for benzene and carbon monoxide 395 and 265 respectively. By comparison the attenuation factor for cold-box-binders for benzene has an average of 880 and for carbon monoxide 204. For the other binder types examined the ratio between benzene and carbon monoxide is 1 to 2. The environmental impact for agents like phenol, formaldehyde and sulphur dioxide is limited compared to benzene or carbon monoxide. The attenuation factor for these agents has an average of 4, 15 and 1 respectively.

For the organic additives the environmental impact from carbon monoxide is approx. 20 times greater than for benzene. Just as with binders, the environmental impact from e.g. phenol and sulphur dioxide is at a very low level.

During casting and cooling of moulds moulded in cast iron the development of carbon monoxide and all hydrocarbons is at its highest level approx two to five minutes after pouring. In the following 30 to 40 minutes the development of the pyrolytic gasses decreases gradually. The development curve for hydrocarbons changes at pouring of metals with lower casting temperature than cast iron, such as aluminium. In this case an upward curve is observed the first 30 minutes after pouring. The carbon monoxide development is at its highest level immediately after pouring. However, considerably lower levels of both were recorded. Dependent on binder type the environmental impact from benzene is approx. 40 to 120 times lower and for carbon monoxide between 20 to 90 times lower compared to cast iron.

# 1 Udvalg af bindere og forsøgsprogram

Ved mødet den 30. oktober 2002 med referencegruppen hos DTU blev følgende bindergrupper, hhv. skalsandstyper udvalgt:

- Cold-boxbinder
- Furanbinder
- Resol-CO<sub>2</sub>-binder
- Skalsand

Forsøgsprogrammet og binderinformationer fremgår af skema 1.1 - 1.3. (se bilag 3)

Der blev udtaget i alt 3 cold-boxbindere. 2 bindere fra leverandør S og 1 bindertype fra leverandør D.

Samtlige furanbindere er leveret af leverandør D. Dette skyldes at der for tiden kun er en leverandør af furanbinder, som har næsten 100 % af markedsandelen i Danmark.

Ved resolbinderen blev udvalgt en binder fra leverandør S og B.

Skalsandet er udtaget hos 2 støberier. Ved SKD er der tale om skalsand baseret på nysand og skalsandet fra SKS er baseret på regenereret sand.

De ovenfor nævnte bindergrupper er udvalgt på følgende baggrund:

- Cold-boxbinder, er den mest anvendte bindertype til fremstilling af kerner, dvs. at ca. 60 % af kerner er fremstillet med denne bindertype.
- Furanbinder, er den mest anvendte binder til fremstilling af støbeforme med kemisk bundet sand. Binderen anvendes til fremstilling af stort støbegods dvs. med vægt fra 100 kg til 100 t.
- Resol-CO<sub>2</sub>-binder, anvendes i begrænset omfang til fremstilling af kerner. Binderen er udvalgt af 2 grunde
  1. Kræver mindre personbeskyttelse ved håndtering i forhold til cold-boxbinder
  2. Alternativ til cold-boxbinder
- Skalsand, (binderbelagt af leverandøren) anvendes til form- og kernefremstilling. Skalsand anvendes hovedsagelig til fremstilling af småt støbegods med krav om stor målenøjagtighed



## 2 Forsøgsmodel

Til formålet blev fremstillet en model bestående af over- og underpart. Modellens form er kubisk med følgende dimensioner:

L = 125 mm  
B = 125 mm  
H = 50 mm

Rumfang =  $0,78 \text{ dm}^3$

Modellen er todelt med halvdelen monteret på hver sin modelplade. Indløbene (2 stk.) og skumrende er monteret i overparten (se figur 2.1).



Figur 2.1. Modellen af under- og overparten

Dimensionerne af modelpladerne er:

270 x 270 mm

Modelpladerne indspændes i 2 aftagelige rammer med samme arealdimension som modelpladerne. Rammernes højde er 95 mm.

Formdimension:	270 x 270 x 195 mm
Formvægt:	19,5 kg
Godsvægt (Fe):	6,4 kg (metal/sandforhold 1:3)
Godsvægt (Cu):	7,0 kg (metal/sandforhold 1:2,8)
Godsvægt (Al):	2,4 kg (metal/sandforhold 1:8,1)





## 3 Blandeprocedurer

Til blanding af samtlige forsøgsblandinger, med undtagelse af skalsand, anvendes en 30 kg vingeblender.

### 3.1 Cold-boxsand

Sandtype: Dansand S 29  
Sandmængde: 22 kg  
Binder del 1: 176 g ~ 0,8%  
Binder del 2: 176 g ~ 0,8%

Sand og del 1 blandes i 1 min. Efterfølgende tilsættes del 2 og det hele blandes i yderligere 1 min.

### 3.2 Resol CO<sub>2</sub>-sand

Sandtype: Dansand S 29  
Sandmængde: 22 kg  
Bindermængde: 550 g ~ 2,5%

Sand og binder blandes i 2 min.

### 3.3 Furansand

Sandtype: Dansand S 29  
Sandmængde: 22 kg  
Bindermængde: 220 g ~ 1%  
Syremængde: 88 g ~ 0,4%

Sand og binder blandes i 1 min. Efterfølgende tilsættes syren (PTS hhv. BS) og det hele blandes i yderligere 1 min.

### 3.4 Skalsand

Modtages brugsklar fra støberierne, som oplyser følgende:

	SKD	SKS
Kornstørrelse: mm	0,15	0,19
Bindertilsætning: %	4,0	4,5
Binderprocent:	Pakelit	
	Albertus-	Hüttenes

# 4 Formfremstilling

Formene fremstilles umiddelbart efter afsluttet blandeproces ved håndstamping. Opformningstiden for begge parter er max. 5 min. Dette gælder dog ikke for skalsandsformene.

## 4.1 Cold-box

Afhærdning: I varmluftsovn ved max 70°C i 1,5 timer, dvs. når formparternes temperatur, 50 mm under overfladen i centrum af formparten, har nået den nævnte temperatur.

## 4.2 Resol-CO<sub>2</sub>

Afhærdning foregår efter samme fremgangsmåde, som ved cold-boxbinderne.

## 4.3 Furan

Til afhærdning tilsættes 0,4 % paratoluensulfonsyre (PTS) af sandmængden ved binderne D-3 og D-4. Ved binder D-3 B tilsættes 0,4 % benzensulfonsyre af sandmængden.

## 4.4 Skalsand

I modsætning til den sædvanlige fremstillingsmetode (skalforme) blev der ved det aktuelle projekt fremstillet massive forme med de samme dimensioner, som de øvrige forsøgsforme (se figur 5.1.1).

Formene afhærdes gennem opvarmning af modellen til 280°C og afsluttes efter 2 timer, når formtemperaturen i centrum af formen, 10 mm under overfladen, har nået en temperatur på 210°C.

Samtlige forme henstår efter endt fremstilling i min 24 timer, før afstøbningen.

# 5 Afstøbning og prøvetagning

## 5.1 Forsøgsopstilling

Samtlige forme afstøbes under anvendelse af den samme forsøgsopstilling (se figur 5.1.1 -5.1.4).



Figur 5.1.1. Støbeklar form



Figur 5.1.2: Støbning med højsolert keramisk håndske, rumfang ca. 1,5 l metal

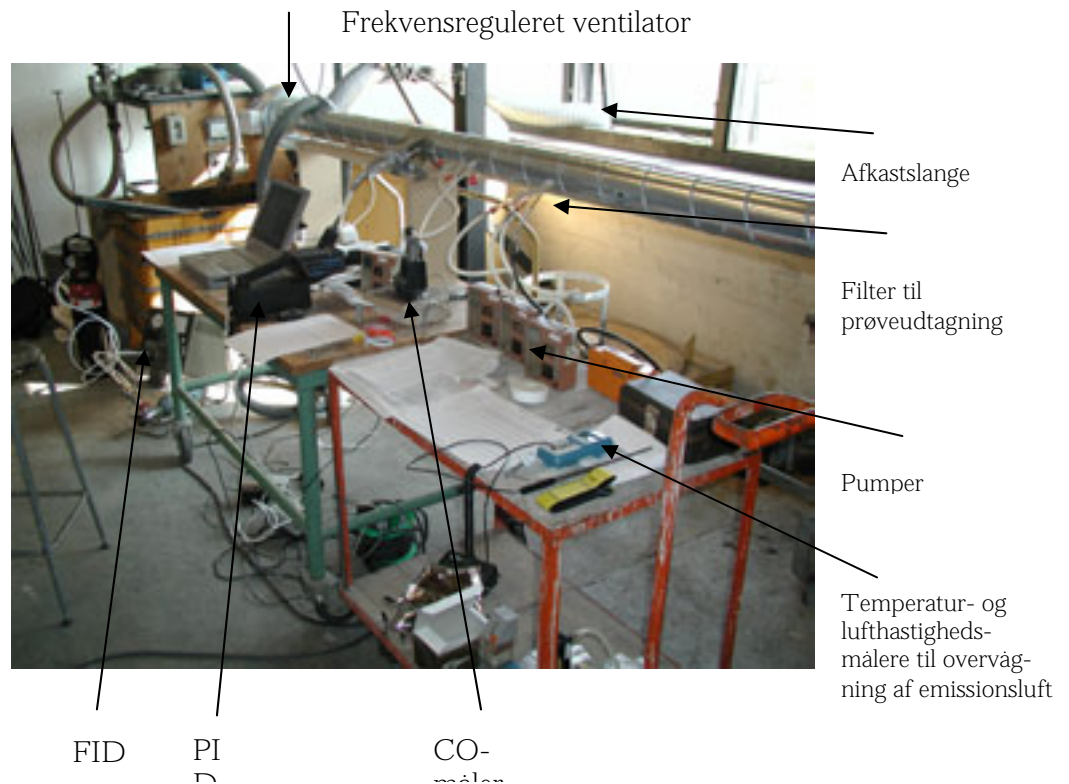
Støbetemperatur:

Støbejern: 1400 - 1420°C  
Tinbronce: 1180 - 1200°C  
Silumin: 700 - 720°C

Efter afstøbning placeres formene under emhætten og lågen lukkes, se figur 5.3.



Figur 5.1.3. Forsøgsopstilling



Figur 5.1.4. Prøvetagnings- og analyseudstyr

## 5.2 Prøvetagning

Under hele prøvetagningen overvåges lufthastigheden og lufttemperaturen i aftrækskanalen. Det samme gælder luftmængderne for det enkelte måle- og opsamlingsudstyr. Lufthastigheden i aftrækskanalen holdes på et konstant niveau på  $4,9 \text{ m/s} \pm 0,1 \text{ m/s}$ , svarende til  $140 \text{ m}^3/\text{h}$ . Lufttemperaturen er varierende mellem  $20$  og  $30^\circ\text{C}$ , ved prøvetagning efter afstøbningen. Ved prøvetagningen efter udslagning kunne der kortvarigt måles lufttemperaturer, på op til  $40^\circ\text{C}$ .

Proceduren ved prøvetagningerne efter udslagning i varm tilstand:

- Efter 30 min afkøling åbnes lågen og formen trækkes fri af emhætten
- Spændebeslaget fjernes
- Overparten løftes af og godset fjernes
- Formresterne genplaceres under emhætten og lågen lukkes

Samtidig udskiftes opsamlingsfilteret og måleudstyret justeres. Hele proceduren (udslagning, filter, skift og rejustering) tager max. ca. 2 min. Efterfølgende genstartes måle- og prøvetagningsapparatet og prøvetagningen af pyrolyseprodukterne fortsætter i 30 min.

Målinger af formtemperaturen afstøbt i støbejern 20 mm fra godset i skillefladen samt i centrum af overparten 10 mm under overfladen viste, afhængig af afkølingstiden, følgende temperaturer:

	¼ h	½ h	¾ h	1 h	1¼ h	1½ h
--	-----	-----	-----	-----	------	------

Skillefladen	220	337	380	400	405	395
Overfladen	40	80	105	122	127	131

Ved den anvendte prøvetagningsmetode er der tale om en let modificeret metode som bl.a. anvendes af det Österreichische Giesserei Institut (ÖGI) og The Casting Development Center (CDC) i England.

Modificering var nødvendig da de nævnte Institutter ikke udførte målinger på kemisk bundet sand, som det er tilfældet ved det aktuelle projekt. De nævnte Institutter anvendte målemetoder til bestemmelse af pyrolyseproduktudviklingen fra forme med bentonitbundet sand.

Da den kemiske belastning af forme og kerner i kemiskbundet sand er gennemsnitlig 2 til 3 gange større i forhold til forme med bentonitbundet sand, skulle formlængden (sandvægten) tilpasses til disse forhold.

Hvad prøveopsamlingsudstyr og metoder angår, er disse akkrediteret. Det samme gælder for analysemetoderne. Afvigelserne ved prøvetagning af de gennemførte dobbeltbestemmelser var max  $\pm 5\%$ , fra gennemsnitsværdien. Detektionsgrænsen for bestemmelse af organiske stoffer opsamlet på filter er 0.1 mg.

# 6 Analyseresultater målt med direkte visende udstyr

## 6.1 Benzen-, kulbrinte- og CO-udvikling

Til de direkte målinger blev det under afsnit 0 nævnte måleudstyr anvendt. De direkte målte værdier sammenholdes med analyseværdierne fra filteranalyserne. Måleresultaterne vises i figur 6.1.1 - 6.1.12, og er angivet i ppm/form hhv. mg/form. Figurerne viser måleresultaterne fra det direkte visende måleudstyr og ruden/det lille skema i figurerne viser analyseværdierne fra pyrolysegassen opsamlet på filter.

### 6.1.1 Kulbrinteudvikling (furanbindere)

Som det fremgår af figur 6.1.1 starter kulbrinteudviklingen ved samtlige binder/hærder-kombinationer afstøbt med støbejern på et niveau mellem 62 og 80 ppm, og aftager meget hurtigt i takt med tiden. Således er udviklingen 10 min efter afstøbningen ved alle 3 bindertyper reduceret til et niveau mellem 20 og 25 ppm. Efter 30 min er udviklingen faldet til mellem 7 og 10 ppm.

Ved tinbronce og silumin starter kulbrinteudviklingen efter 1 min på et betydeligt lavere niveau i forhold til støbejern (42 ppm). Ved tinbronce stiger udviklingen de følgende minutter for at nå sit højeste niveau og på 60 ppm 5 min efter afstøbningen. Efterfølgende aftager udviklingen hurtigt og afslutter efter 30 min på samme niveau, som ved støbejernet.

Det samme udviklingsmønster kan ses ved silumin. Dog starter udviklingen ved et niveau på 12 ppm. Udviklingen tiltager kraftig de første 7 min efter støbningen til et niveau på 30 ppm, og ender efter 30 min på det samme niveau, som støbejern og tinbronce.

Hvad den totale kulbrinteudvikling ved støbejern angår, se lille skema i figur 6.1.1 er denne ved alle 3 bindertyper næsten på samme niveau. Benzenudviklingen adskiller sig dog betydeligt. Her ligger udviklingen ved D-3 B (benzensulfonsyre), 2,8 x over denne af D-4. Benzenudviklingen ved tinbronce ligger på ca. det halve niveau i forhold til D-3 Fe og ved silumin udgør benzenudviklingen kun ca. 4 % af denne ved D-3 Fe.

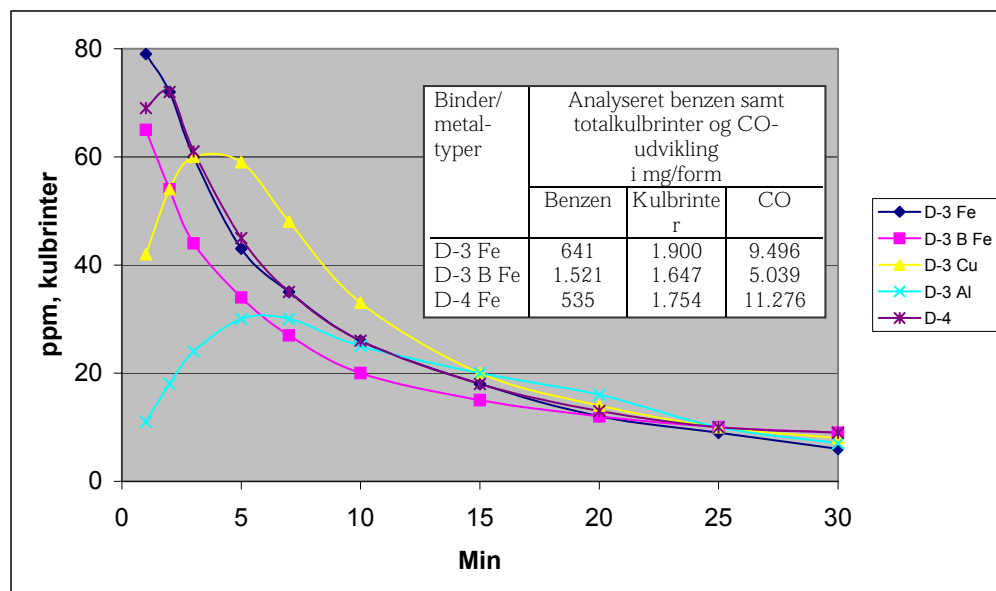
### 6.1.2 CO-udvikling (furanbindere)

Ligesom ved kulbrinter starter CO-udviklingen på et højt niveau, dvs. mellem 180 og 310 ppm. Udviklingen aftager ligeledes ved alle 3 bindertyper meget hurtigt og er efter 10 min faldet til et niveau på 70 og 180 ppm. 30 min efter afstøbning er CO-udviklingen reduceret til et niveau mellem 20 og 35 ppm. CO-udviklingen viser dog, at der er en tydelig forskel mellem binder D-4 og D-3, se figur 6.1.2, især når der anvendes benzensulfonsyr. Ved D-3 B er CO-udviklingen mindre end halvdelen i forhold til D-4.

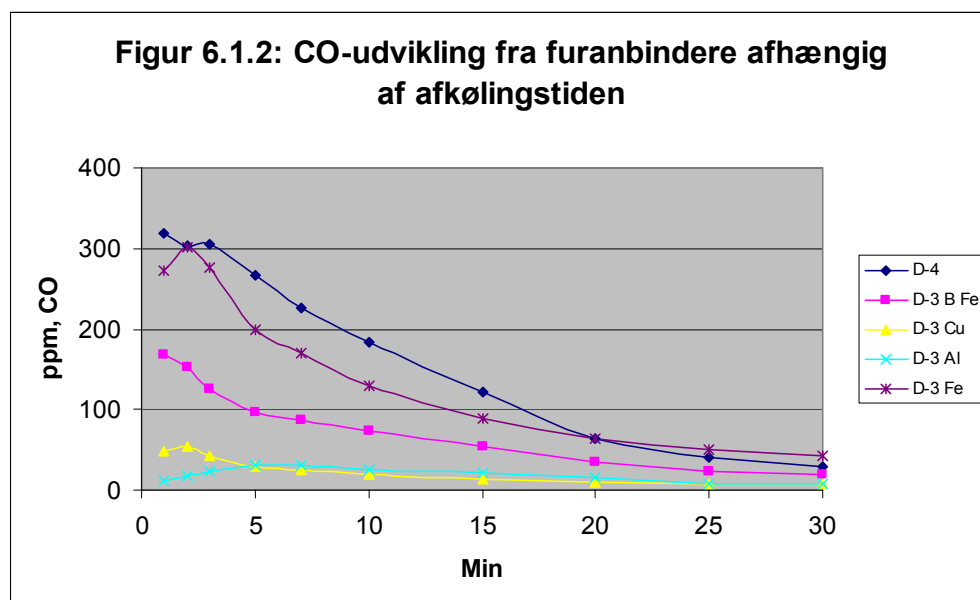


Ved tinbronce og silumin begynder CO-udviklingen på et forholdsvis lavt niveau, dvs. på hhv. 10 og 40 ppm. CO-udviklingen ved tinbronce øges det efterfølgende minut til 55 ppm og falder efter 30 min til 7 ppm. Ved silumin stiger CO-udviklingen de første 3 min efter afstøbningen fra 7 til 16 ppm og falder til et niveau på 5 ppm efter 30 min.

Den totale CO-udvikling, se lille skema i figur 6.1.2, er ved begge metaller (Cu/Al) væsentligt lavere end ved støbejern. Således er CO-udviklingen ved tinbronce og silumin i forhold til D-3 Fe, hhv. 87 og 93 % lavere.



Figur 6.1.1: Kulbrinteudvikling fra furanbindere afhængig af afkølingstiden



Figur 6.1.2: CO-udvikling fra furanbindere afhængig af afkølingstiden

### 6.1.3 Kulbrinteudvikling (cold-boxbindere)

I sammenligning med furanbinderne, hvor udviklingen begynder på et højt niveau, starter kulbrinteudviklingen ved cold-boxbinderne ved et forholdsvis lavt niveau, dvs. mellem 12 og 40 ppm, se figur 6.1.3, 10 min efter afstøbningen er udviklingen nået op til mellem 74 og 88 ppm. Udviklingen når det højeste niveau alt efter støbetemperaturen (metaltype) mellem 20 og 30 min efter afstøbningen. Det skal dog bemærkes, at ved silumin aftager udviklingen først efter 35 min.

Kulbrinteudviklingen ved tinbronce (S-1 Cu) starter på samme niveau, som S-1 Fe på ca. 40 ppm. S-1 Cu når sin max. på 116 ppm efter 25 min. Til sammenligning når S-1 Fe sin max. på 120 ppm efter 20 min.

Ved silumin begynder udviklingen efter 1 min på 6 ppm og når sin max. på 72 ppm efter 35 min. Betragtes den totale kulbrinteudvikling ved støbejern, varierer denne betydeligt. Ved D-1 er udviklingen med 10.371 ppm størst, derefter følger S-1 og S-2. Således er difference mellem D-1 og S-2 46%, (se lille skema i figur 6.1.3).

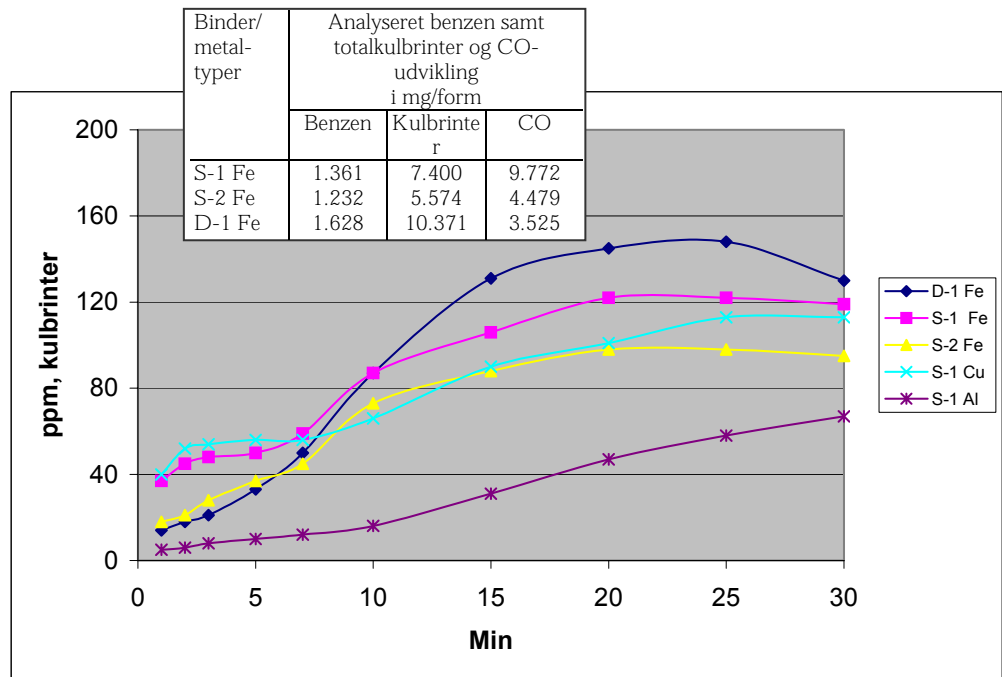
Den totale kulbrinteudvikling ved S-1 Cu reduceres ikke i forhold til S-1 Fe. Dog ved S-1 Al er udviklingen i forhold til S-1 Fe reduceret med 36 %.

Tendensen i benzenudviklingen ved støbejern er denne den samme, som ved den totale kulbrinteudvikling, dvs. at denne er størst ved D-1. Derefter følger S-1 og S-2. Ved S-1 Cu er i modsætning til S-1 Fe, benzenudviklingen betydelig lavere ~ 31 %. Benzenudviklingen S-1 Al udgør mindre end 1 % af denne fra S-1 Fe.

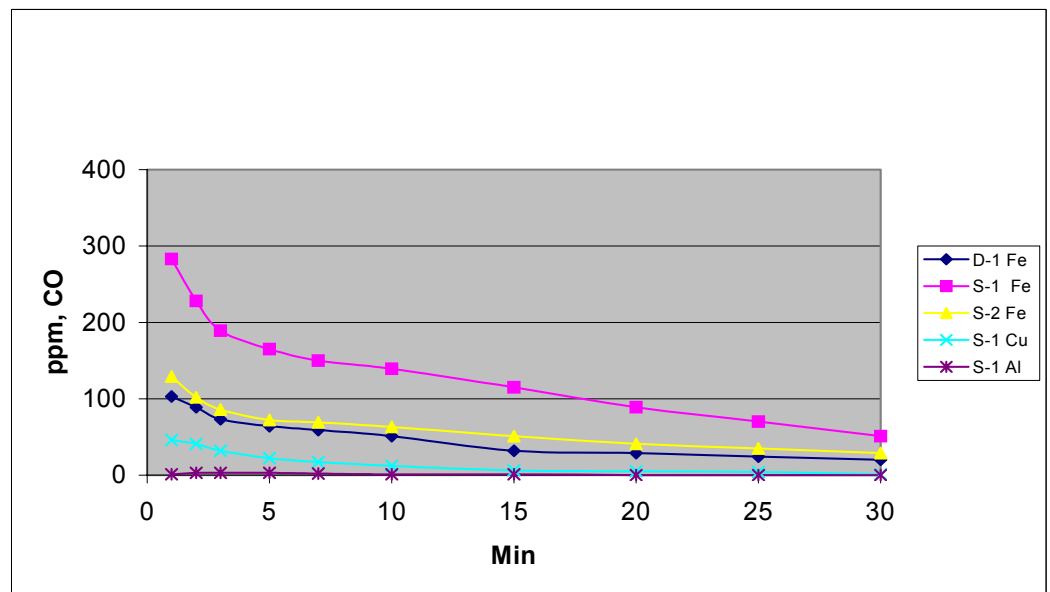
### 6.1.4 CO-udvikling (cold-boxbindere)

Hvad CO-udviklingen angår findes her den samme tendens, som ved furanbinderne, dvs. højt fra begyndelsen. Dog varierer niveauet meget mellem de enkelte bindere. Således målt ved S-1 Fe 1 min efter afstøbningen 289 ppm i forhold til 129 ved S-2 Fe hhv. 103 ppm ved D-1 Fe. Som ved furanbinderne aftager udviklingen hurtig og er efter 10 min reduceret til hhv. 131, 63 og 51 ppm. Efter 30 min er udviklingen faldet til hhv. 52, 33 og 20 ppm.

Billedet af den totale kulilteudvikling er, i forhold til kulbrinteudvikling, et fuldstændig andet. Her er udviklingen ved D-1 Fe kun 3.525 ppm i forhold til S-1 og S-2 Fe med 4.479 hhv. 9.772 ppm. Ved S-1 Cu og S-1 Al er udviklingen 1.082 hhv. 65 ppm af denne for S-1 Fe, se lille skema i figur 6.1.4.



Figur 6.1.3. Kulbrinteudvikling fra cold-boxbindere afhængig af afkølingstiden



Figur 6.1.4. CO-udvikling fra cold-boxbindere afhængig af afkølingstiden

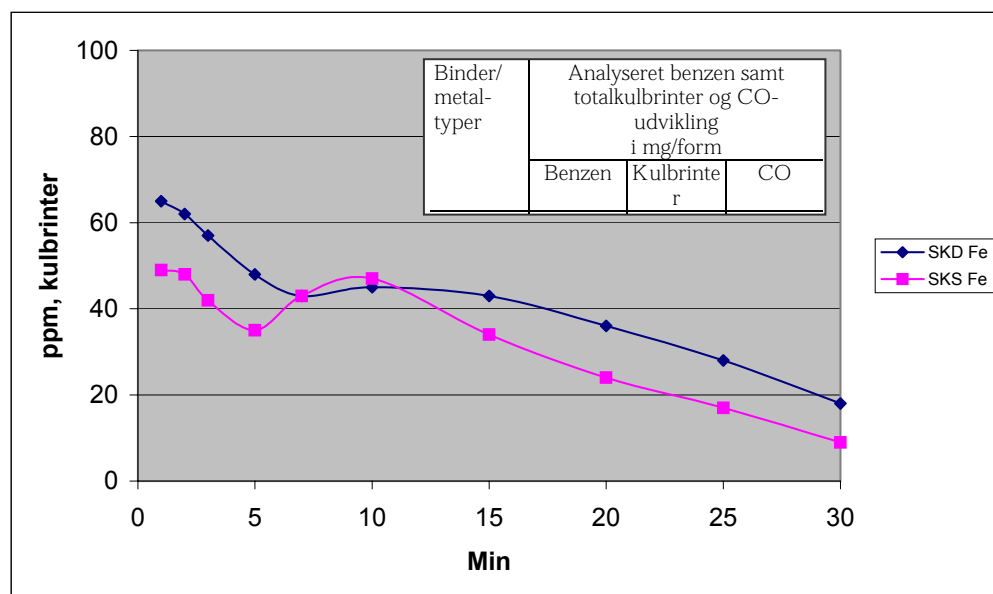
### 6.1.5 Kulbrinteudvikling (skalsand)

I modsætning til furan og cold-boxbindere begynder kulbrinteudviklingen 1 min efter afstøbningen ved et niveau på 49 til 65 ppm, højest for SKD, se figur 6.1.5. Udviklingen aftager hurtig de første 5 til 7 min, og når et niveau på 43 hhv. 36 ppm. For derefter at stige de efterfølgende 5 min. SKS stiger fra 36 til 46 ppm i tiden 5 til 10 min efter afstøbningen og SKD stiger fra 43 til 45 ppm i tiden mellem 7 og 12 min efter afstøbningen. Efter 30 min er udviklingen faldet til 9 hhv. 10 ppm.

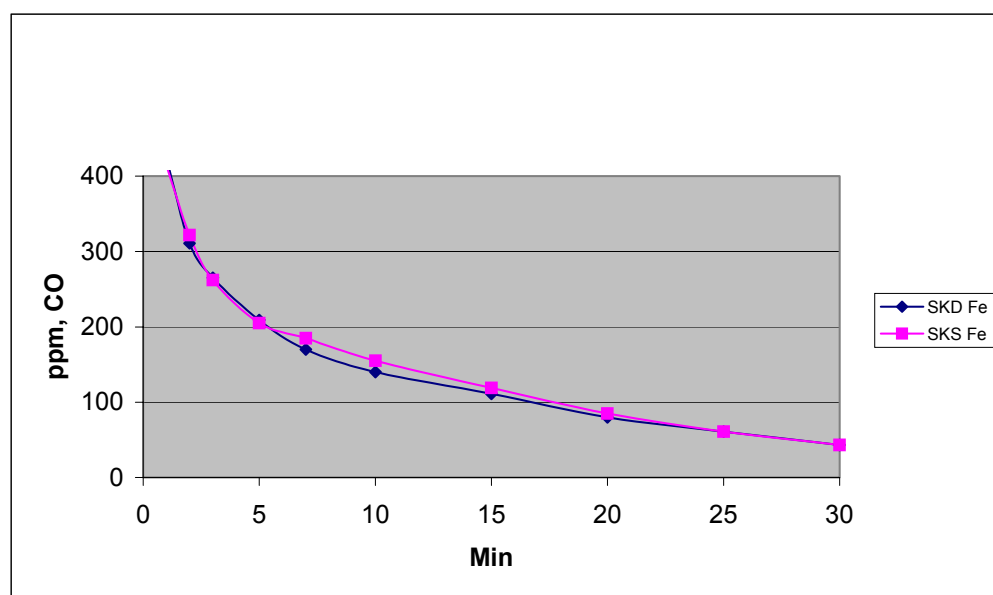
Den totale kulbrinteudvikling varierer mellem 1.678 ppm ved SKD til 2.544 ppm ved SKS ~ 34%. Ved benzenudviklingen kan den omvendte tendens observeres. Her er udviklingen fra SKS ca. 20% lavere, se lille skema i figur 6.1.5.

### 6.1.6 CO-udvikling (skalsand)

CO-udviklingen er ved begge sandprøver meget højt. Kun furanbinder D-4 Fe når til samme niveau, se figur 6.1.6. Udviklingen starter på et meget højt niveau, dvs. på 424 og 414 ppm. Efter 10 min er udviklingen reduceret til mellem 140 og 155 ppm. Og efter 30 min efter afstøbningen er udviklingen nede på 55 ppm ved begge sandprøver.



Figur 6.1.5. Kulbrinteudvikling fra skalsand afhængig af afkølingstiden



Figur 6.1.6. CO-udvikling fra skalsand afhængig af afkølingstiden

### 6.1.7 Kulbrinteudvikling (resolbinderne)

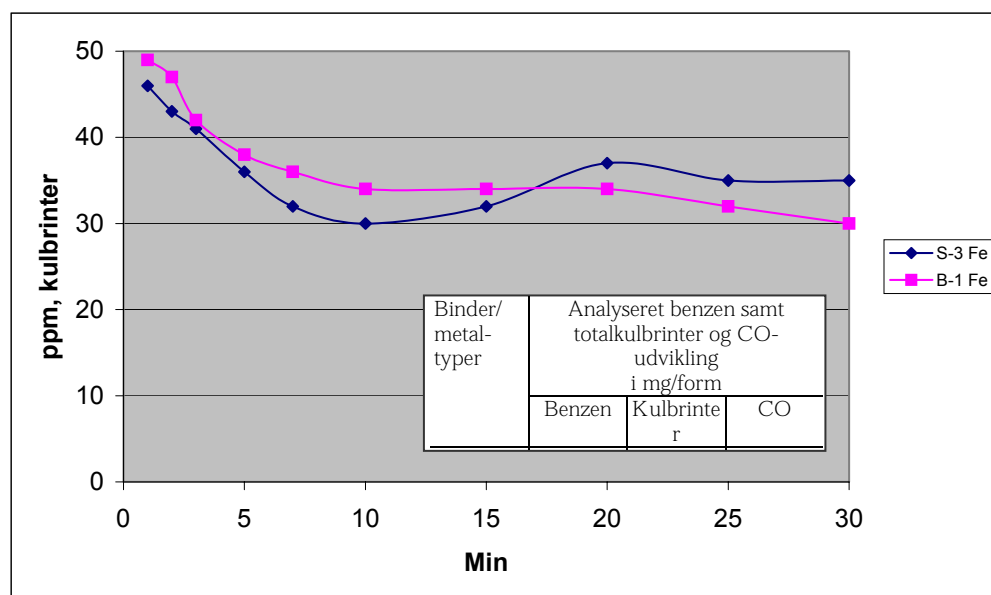
Kulbrinteudviklingen for resolbinderne starter i forhold til de andre bindere ved et niveau på 48 til 49 ppm, se figur 6.1.7, og falder derpå langsomt til et niveau på 30 til 34 ppm 10 min efter afstøbningen. Udviklingen fra S-3 stiger de efterfølgende 10 min fra 30 til 37 ppm og falder de sidste 10 min kun med 2 ppm. B-1 viser mellem 10 og 30 min efter afstøbning ligeledes kun et beskedent fald fra 34 til 30 ppm.

Den totale kulbrinteudvikling ligger i forhold til de andre bindere på det laveste niveau. Dette gælder især B-1 med en total udvikling på 963 ppm, som er 83 % lavere end denne fra cold-boxbinderen S-2 Fe. Også i forhold til furanbinderne ligger kulbrinteudviklingen på omkring det halve niveau. Også hvad benzenudviklingen angår, er denne betydelig lavere i forhold til cold-boxbinderne, se lille skema i figur 6.1.7.

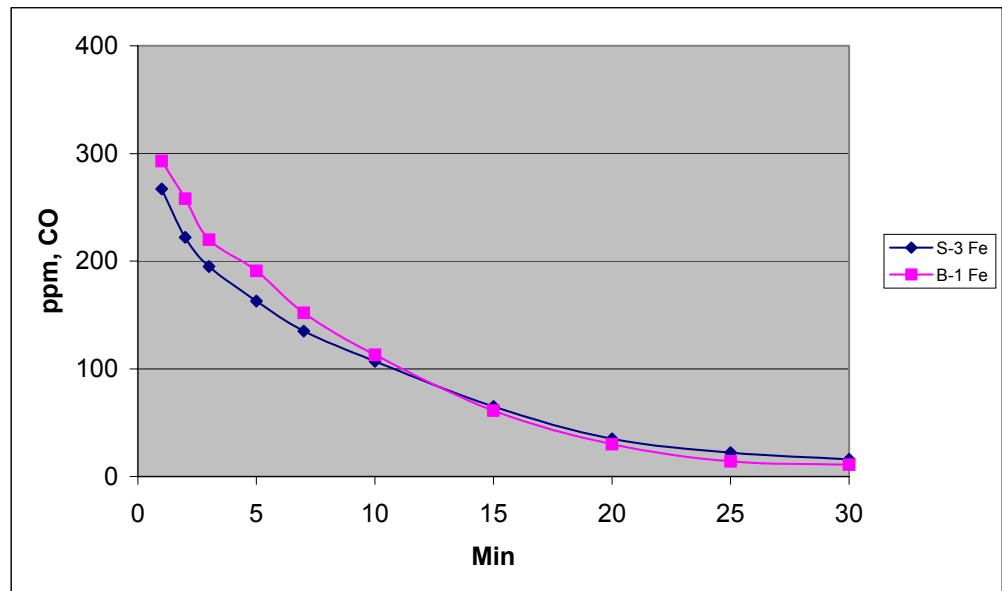
### 6.1.8 CO-udvikling (resolbinderne)

Som ved de andre bindere starter CO-udviklingen 1 min efter afstøbningen på et forholdsvis højt niveau, se figur 6.1.8. Niveautet er dog lavere i forhold til skalsand. Udviklingen aftager fra et niveau mellem 265 og 293 ppm til mellem 108 og 112 ppm efter 10 min. Efter 30 min er udviklingen på ca. 3 ppm.

Den totale CO-udvikling ligger på niveauet med furan og cold-boxbinderne, dvs. mellem 6.994 og 7.472 ppm/form.



Figur 6.1.7. Kulbrinteudvikling fra resolbinderne afhængig af afkølingstiden



Figur 6.1.8. CO-udvikling fra resolbinderne afhængig af afkølingstiden

#### 6.1.9 Pyrolyseproduktudvikling mellem 1 og 90 min efter afstøbning fra furan D-3 90 Fe og cold-box S-1 90 Fe

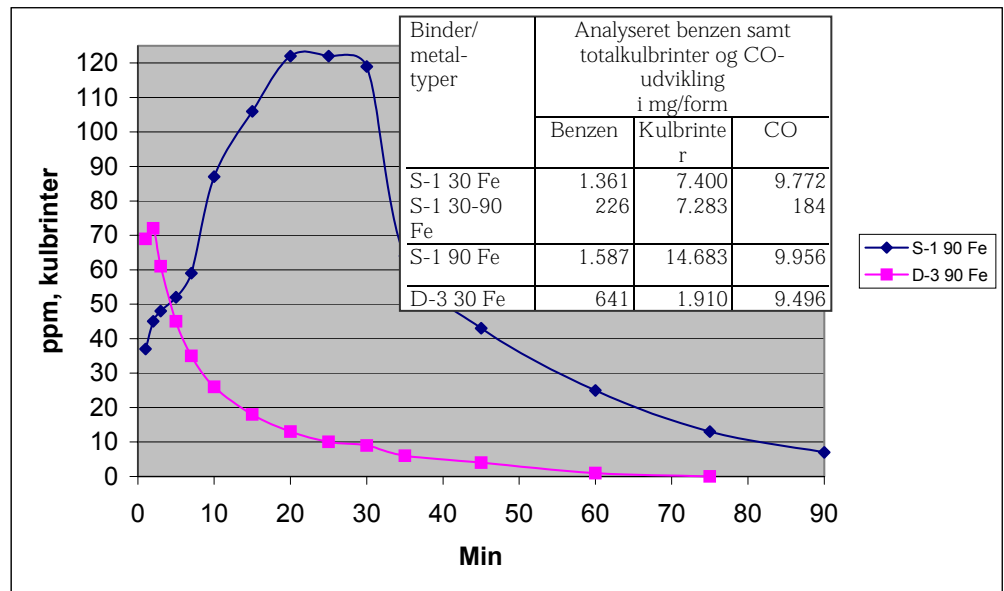
Som det fremgår af figur 6.1.1 - 6.1.8 er pyrolyseproduktudviklingen 30 min efter udstøbning stort set afsluttet, med undtagelse af kulbrinter fra cold-box- og resolbinderne.

For at få et overblik af udviklingsforløbet de efterfølgende 60 min, måles udviklingen ved en cold-box- og en furanbinder i i alt 90 min (se figur 6.1.9 - 6.1.10).

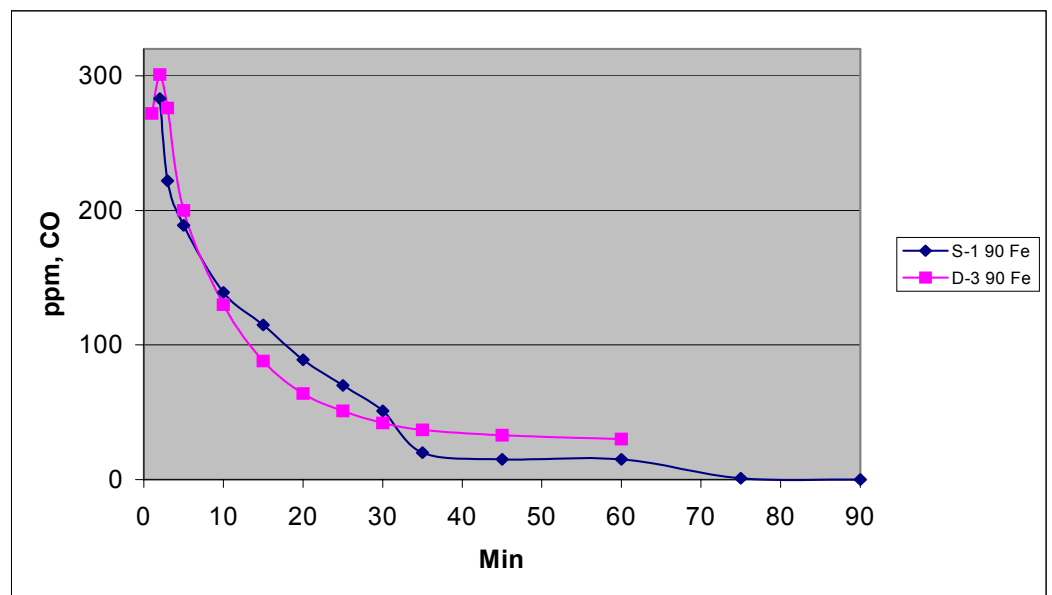
#### 6.1.10 Pyrolyseproduktudvikling efter udslagning i varm tilstand fra furan D-3 U Fe og cold-box S-1 U Fe

For at få et overblik over pyrolyseproduktudviklingen ved udslagning i varm tilstand, måles udviklingen i 30 min efter udført udslagning (se figur 6.1.11 - 6.1.12). Formen har før udslagning henstået til afkøling i 30 min. Proceduren for prøvetagning og udslagning er beskrevet under afsnit. 5.2.

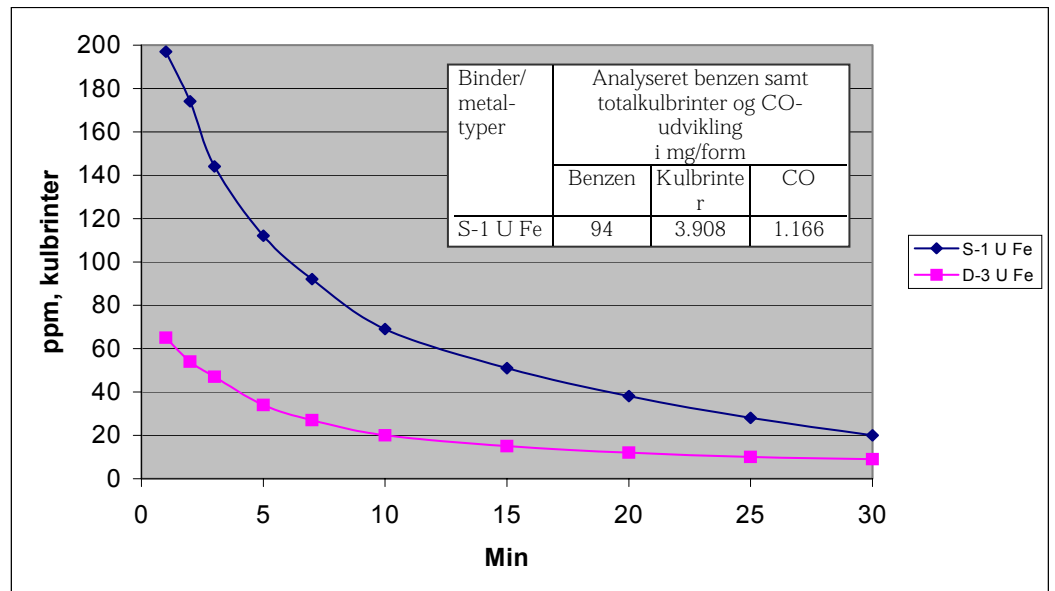
Sandtemperaturen i 20 hhv. 60 mm afstand fra godsoverfladen er målt til 337 og 80°C. Det støbte emnes (støbejern) temperatur anslås til ca. 600°C på udslagningstidspunktet.



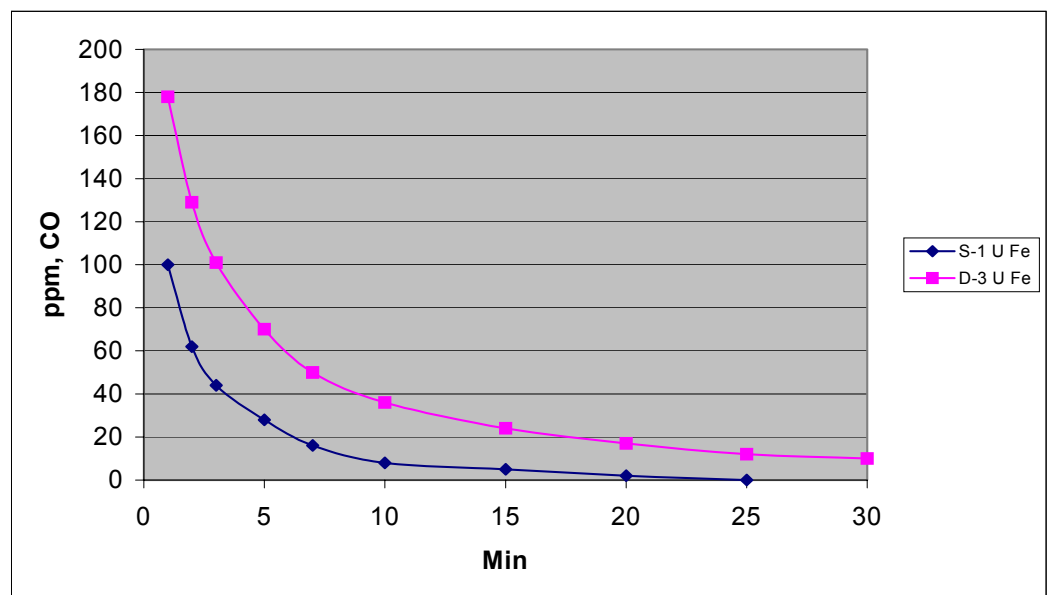
Figur 6.1.9. Kulbrinteudvikling fra furan- og cold-boxbindere under afkøling mellem 1 og 90 min målt direkte og analyseret



Figur 6.1.10. CO-udvikling fra furan- og cold-boxbindere under afkøling mellem 1 og 90 min målt direkte og analyseret



Figur 6.1.11. Kulbrinteudvikling fra furan- og cold-boxbindere efter udslagning i varm tilstand målt direkte og analyseret



Figur 6.1.12. CO-udvikling fra furan- og cold-boxbindere efter udslagning i varm tilstand målt direkte og analyseret

## 6.2 Analyseresultater pyrolyseproduktudvikling opsamlet ved filter

### 6.2.1 Prøvetagning

Der er udtaget prøver til analyse for diverse pyrolyseprodukter udviklet under afkøling i 30 - 90 min, samt efter udslagning i varm tilstand.



Prøverne er opsamlet ved hjælp af følgende filer:

- Kulrør (analyse for kulbrinter)
- Tenax (analyse for phenoler)
- DNPH (analyse for aldehyder)

Analyseresultaterne fremgår af skemaerne 6.2.2.1, 6.2.3.1 (se bilag 4) og 6.2.4.1.

(se bilag 5) Resultaterne vises som totaludviklet pr. form og i mg/kg sand. Samtidig vises de enkelte stoffers påvirkning af arbejdsmiljøet gennem en beregnet fortyndingsfaktor. Beregnet på baggrund af den udviklede totalmængde divideret med de enkelte stoffers grænseværdier.

### 6.2.2 Pyrolyseproduktudvikling fra furanbinderne, se skema 6.2.2.1

#### *Kulbrinte- og benzenudvikling*

Ved en sammenligning af binderne D-3 30 Fe, D-4 30 Fe og D-3 B Fe kan observeres, at den totale kulbrinte- og benzenudvikling fra de enkelte bindertyper adskiller sig kun i begrænset omfang. Set isoleret på benzenudviklingen er variationen mellem de enkelte bindertyper dog betydelig. Ved D-3 målt 27 mg/kg og ved D-3 B, 78 mg/kg sand.

Kulbrinteudviklingen er i perioden fra 30 - 90 min (D-3 30 90 Fe) samt efter udslagning i varm tilstand kun mellem 8 og 15 % af udviklingen de første 30 min efter afstøbning. Benzenudviklingen er ved de samme forhold kun mellem 4 og 6 % af denne fra D-3 30 Fe.

Kulbrinteudviklingen fra formene afstøbt i Cu er næsten på samme niveau, som ved D-3 30 Fe og D-4 30 Fe. Ved Al falder udviklingen dog markant til ca. 1/3 af D-3 30 Fe. Benzenudviklingen er ligeledes betydelig lavere ved Cu og kun en brøddel ved Al. Fortyndingsfaktoren viser, at benzenen er med *afstand* det mest miljøbelastende pyrolyseprodukt.

#### *Phenoludvikling*

Phenoludviklingen er med undtagelse ved D-3 B 30 Fe og D-3 30 Cu 0,1 mg/kg sand. Ved D-3 B 30 Fe og D-3 30 Cu er udviklingen 1,4 hhv. 3,7 mg/kg sand.

#### *Aldehydudvikling*

Aldehydudviklingen koncentrerer sig hovedsageligt på følgende 4 aldehyder:

- Formaldehyd
- Acetaldehyd
- Acetone
- 2-Hydroxybenzaldehyd

Formaldehydudviklingen er uanset bindertype og støbetemperatur mellem 0,2 og 0,4 mg/kg sand. Udviklingen 30 - 90 min efter afstøbning og efter udslagning er på 0,6 mg/kg sand.

Hvad de øvrige aldehyders udvikling angår, er disse ved alle 3 bindere på samme størrelse. Og reduceres noget i perioden 30 - 90 min og efter

udslagning i varm tilstand. Ved formene afstøbt med Cu og Al udvikles ingen 2-Hydroxybenzaldehyd

### *CO-udvikling*

CO-udviklingen ved D-4 30 Fe på 11.276 mg/form ~ 578 mg/kg sand er på mere end det dobbelte i forhold til D-3 B og 16% større end ved D-3 30 Fe.

Udviklingen af CO er ligeledes betydelig i perioden 30 - 90 min efter afstøbning. Ved udslagning i varm tilstand er udviklingen reduceret til 34 % af denne fra D-3 Fe 30 på 9.496 mg/form ~ 487 mg/kg sand.

Ved formene afstøbt under Cu og Al er udviklingen på 13 hhv. 5 % af denne fra formene afstøbt med Fe. Efter benzen er CO dette stof, som belaster miljøet størst.

### **6.2.3 Pyrolyseproduktudvikling fra cold-boxbinderne, se skema 6.2.3.1**

#### *Kulbrinte- og benzenudvikling*

I forhold til furanbinderne er den totale kulbrinte- og benzenudvikling ca. 3 til 5 gange større. Også benzenudviklingen er op til 2 gange større med undtagelse ved S-1 45. Det skal dog bemærkes, at pyrolyseproduktudviklingen ved Al og Cu er målt over en afkølingstid på 45 min i forhold til Fe med 30 min.

Kulbrinteudviklingen i måleperioden 30 - 90 min efter afstøbning ligger på samme niveau, som ved S-1 30 Fe. Og efter udslagning er udviklingen på 53 % af denne ved S-1 30 Fe. Derimod er benzenudviklingen reduceret til 17 hhv. 7 % af udviklingen ved S-1 30 Fe.

Også ved cold-boxbinderne er benzen sammen med CO de mest miljøbelastende stoffer.

#### *Phenoludvikling*

Phenoludviklingen er i forhold til furanbinderne ved Fe afstøbte forme mellem 14 til 37 gange større. Også udviklingen af cresoler og xylenoler er markant højere. Phenoludviklingen er i perioden 30 - 90 min efter afstøbning og ved udslagning ligeledes på et meget højt niveau. I forhold til furanbinderne op til 700 gange højere.

Ved formene afstøbt med Cu er phenoludviklingen på samme niveau, som ved S-1 30 Fe, og ved Al er udviklingen på ca. 25% af denne fra S-1 30 Fe.

Fortyndingsfaktoren viser, at cold-boxbinderne belaster miljøet også betydeligt gennem phenoludviklingen.

#### *Aldehydudvikling*

Betragtes formaldehydudviklingen ved S-1 30 Fe, S-1 30 90 Fe, S-1U Fe og S-1 45 Cu er det i øjnepåsigende, at der kun udvikles formaldehyd i 30 - 90 min perioden og efter udslagning. Der målt ligeledes en

formaldehydudvikling ved S-2 30 Fe og D-1 30 Fe samt ved de Al afstøbte forme på hhv. 4, 6 og 5 mg/form ~ 0,2 og 0,3 mg/kg sand.

Hvad udviklingen af de øvrige aldehyder med undtagelse af 2-Hydroxybenzaldehyd angår, er udviklingen generelt noget lavere, i forhold til furanbinderne.

Hvad 2-Hydroxybenzaldehyd angår, er der en betydelig variation i udviklingen, afhængig af bindertypen, måleperioden samt efter udslagning.

Ved prøven S-1 30 Fe er udviklingen 2,5 mg/kg sand og ved S-1 30 90 Fe stiger udviklingen til 9,3 mg/kg sand. Efter udslagning er niveauet på 6,2 mg/kg sand. Cold-boxbinderne udvikler ligeledes 2-Hydroxybenzaldehyd ved afstøbning med Cu og Al, hvad der ikke sker ved furanbinderne.

### *CO-udvikling*

Med undtagelse af S-1 30 Fe er CO-udviklingen generelt lavere end ved furanbinderne. Især D-1 30 Fe har en udvikling, som ligger med 181 mg/kg sand ca. 64 % lavere i forhold til S-1 30 Fe. S-2 30 Fe ligger ca. 54 % under D-1 30 Fe's niveau.

I afkølingsperioden 30 - 90 min og efter udslagning er CO-udviklingen 9 og 60 mg/kg sand ~ 2 hhv. 36 % af denne fra S-1 30 Fe.

Fortyndingsfaktorværdien viser også, at CO-udviklingen belaster miljøet betydeligt.

## **6.2.4 Pyrolyseproduktudvikling fra resolbinderne, se skema 6.2.4.1 (bilag 5)**

### *Kulbrinte- og benzenudvikling*

Den totale kulbrinteudvikling ligger tydeligt under furanbindernes og 5 til 10 gange under cold-boxbindernes niveau. Dette gælder dog ikke for benzenudvikling. Her er niveauet med 31 og 45 mg/kg sand næste på furanniveauet, og noget lavere end ved cold-boxbinderne på 63 til 83 mg/kg sand. Fortyndingsfaktoren viser dog, at benzen er det stof, som er det mest miljøbelastende.

### *Phenoludvikling*

Phenoludviklingen ligger med 2,5 og 9,8 mg/kg sand betydelig over furanbindernes med 0,1 til 3,7 mg/kg sand. Dog langt fra cold-boxbindernes med et niveau på op til 50 mg/kg sand. Det skal dog nævnes at begge afprøvede bindere udvikler betydelige mængder cresoler og xylenoler, som ikke ses ved furanbinderne. For xylenolernes vedkommende er udviklingen også større end ved cold-boxbinderne.

### *Aldehydudvikling*

Formaldehydudviklingen er ved S-3 30 Fe og B-1 30 Fe på hhv. 1,7 og 0,7 mg/kg sand. Det er især ved B-1, at udviklingen er størst også i forhold til furan- og cold-boxbinderne samt ved skalsand.

Det samme kan konstateres ved acetaldehyd. Her er udviklingen på 9 og 6,7 mg/kg sand i forhold til furan- og cold-boxbinderne med et niveau på 0,3 - 0,4

mg/kg sand. I forhold til furan- og cold-boxbinderne findes udover en beskedent acetone-udvikling også propabal, 2-butanon butanal, pentanal og hexanal i pyrolysegassen.

Hvad 2-Hydroxybenzaldehyd angår er denne ikke til stede ved S-3, men udvikles i et betydeligt omfang fra binderen B-1.

### *CO-udvikling*

CO-udviklingen ligger i forhold til de fleste andre bindere lidt lavere. Fortyndingsfaktoren for CO viser, at denne gas bidrager med den næststørste miljøbelastning

#### **6.2.5 Pyrolyseproduktudvikling fra skalsand, se skema 6.2.4.1**

Den totale kulbrinte- og benzenudvikling er på 1.678 og 2.544 mg/form ~ 86 til 130 mg/kg sand. Dette er på eller lidt over niveauet for resol- og furanbindernes, dog væsentligt under niveauet af cold-boxbinderne. Benzenudviklingen ligger på niveau med de andre bindere. Fortyndingsfaktorniveauet udviser også ved skalsand, at benzen er det mest miljøbelastende stof.

### *Phenoludvikling*

Phenoludviklingen når med 938 og 1.081 mg/form eller på 48 og 55 mg/kg sand op på cold-boxbindernes niveau. Samtidig ses en meget stor udvikling af cresoler og xylenoler ved begge sandprøver.

### *Aldehydudvikling*

Formaldehydudviklingen fra skalsandet er på et meget lavt niveau, dvs. ca. 0,1 mg/kg sand. Det samme gælder de øvrige aldehyder, også 2-Hydroxybenzaldehyd.

### *CO-udvikling*

Udviklingen af CO er gennemsnitligt højere end ved de øvrige bindertyper, og er dermed næst efter benzen den mest miljøbelastende pyrolysegas.

# 7 Resultater fra tidligere undersøgelser af furan- og coldboxbindere

Teknologisk Institut har i årene 1978 - 1980 foretaget en måling og analyse af pyrolyseprodukter fra 3 furanbindere og 1 coldboxbinder (se skema 7.1.1).

Analyseresultaterne kan ikke direkte sammenlignes med resultaterne fra det aktuelle projekt, idet der anvendes forskellige støbe- og gasopsamlingsmetoder. Desuden er binderne, som anvendes i årene 1978 - 1980 ikke længere på markedet.

Resultaterne viser dog, at også benzen og CO var de 2 mest miljøbelastende stoffer.

## 7.1 Furanbindere

Benzenudviklingen fra binderne fra det tidligere projekt viser betydelige større værdier udtrykt i mg/kg sand i forhold til det aktuelle projekt, se skema 7.1.1 (bilag 6) Dette kan bl.a. skyldes den høje termiske belastning med et jern/sand-forhold på 2,5:1 i forhold til det aktuelle projekt med 1:3. Også sammensætningen af de daværende bindere adskiller sig noget fra de aktuelle bindere. En anden årsag til de høje benzenværdier er anvendelsen af regenereret sand. Ved anvendelse af nysand reduceres benzenudviklingen fra 148 til 80 mg/kg sand. Også anvendelsen af mod. PTS-syre har en vis indflydelse på benzenudviklingen.

### Binderanalyse

Stofandel i %	Bindertype		
	5101	100D	100F
Fri phenol	Ca. 10	12 - 13	<5
Fri formaldehyd	<0,5	ca. 0,8	ca. 0,3
Ethanolindhold	0,9	5,2	9,2
Furfurylalkohol	0	0	0
Kvælstofindhold	<0,5	0	0

### Hærderanalyse

Stofandel i %	Hærdertype	
	Ren PTS-syre	Mod. PTS-syre
Vandindhold	33	32,2
Paratoluensulfonsyre	67	66,2
Svovlsyre	0	1,6

Benzen- og kulbrinteudvikling er størst ved PTS-syre. Ved binderne 5101 og 100F er phenoludviklingen større ved anvendelse af mod. PTS-syre.

Ved binder 100D er phenoludviklingen ved anvendelse af ren PTS-syre 3 gange større i forhold mod. PTS-syre.

Formaldehydudviklingen er lige som ved det aktuelle projekt med en undtagelse mindre end 1 mg/kg sand.

Den tidligere analyse viser, at samtlige bindere udviklede en betydelig mængde SO<sub>2</sub> og udviklingen fra PTS-syrehærdet sand er større i forhold til mod. PTS-syre.

Også CO-udviklingen er stor ved samtlige bindere, og igen er udviklingen størst ved sandet afhærdet med ren PTS-syre

## 7.2 Cold-boxbindere

Ved denne undersøgelse blev samme støbe- og prøvetagningsmetode anvendt, som ved furanbinderne.

Analyseresultaterne viser en høj benzenudvikling. Det samme gælder for phenol, se skema 7.2.1 (bilag 6). Bemærkelsesværdigt er udviklingen af de nævnte stoffer ved afstøbning med stål, mod forventning, lavere end ved støbejern. Som det også fremgår af skema 7.2.1, er formaldehydudviklingen forholdsvis lav. Samtidig analyseres for en betydelig andel HCN og amin, især ved anvendelse af TEA (triethylamin). Som forventet er også CO-udviklingen stor. Her ses den samme tendens, som ved aminudviklingen, at TEA bidrager med en større andel end DMEA (dimethylethylamin).

# 8 Pyrolyseproduktudvikling fra organiske additiver til bentonitbundet sand

Jernstøberier tilsætter organiske additiver til formsandet med det formål at opnå en fejlfri og glat godsoverflade. Det skal bemærkes, at metal- og stålstøberier ikke tilsættes additiver. Årsagen er, at stålstøberier kan forvente en uønsket opkulning af det yderste godslag og ved metalstøberier (Cu- og Al-legeringer) har organiske additiver ikke den samme effekt, som ved støbejern.

Tilsætningsmængden er dels afhængig af additivtypen og dels af støbegodsets størrelse og geometrien. Generelt er andelen af organiske bestanddele i formsandet mellem 4 til 6 vægtprocent, målt som glødetab. Deraf udgør andelen af det organiske additiv, målt som glødetab, mellem 2 og 4 vægtprocent. Resten af glødetabet stammer primært fra binderresten af tilgæet kernesand, og krystalvandet fra bentonitten.

De organiske additiver leveres til støberierne, som selvstændigt materiale og eller blandet med bentonitten. Additiverne kan opdeles i 3 grupper.

- Ren stenkulsmel (pulver)
- Modifieret kulmel
- Høj kulstofholdige produkter, så som polistyren, harpikser eller proceskulstof

De mest anvendte additiver er de rene og modificerede kulmelsprodukter. Der findes dog støberier, som anvender en kombination af bentonit formalet med fx proceskulstof.

## *Ren stenkulsmel*

Ren stenkulsmel er oftest et produkt af formalet stenkul blandet fra flere gruber. Formålet med en blanding af kul fra flere gruber, er at udjævne kullets egenskaber.

## *Modifieret stenkulsmel*

Ved et modificeret stenkul er der tale om en blanding af fx stenkulsmel med harpiks. Materialet leveres oftest blandet med bentonitten.

## *Høj kulstofholdige produkter*

Denne gruppe af stoffer anvendes som nævnt i væsentligt mindre omfang end de 2 førstnævnte. Også disse additiver leveres hovedsageligt blandet med bentonitten.

## 8.1 Pyrolyseproduktudvikling målt på laboratoriebasis ved GO-APIC projektet

Laboratoriemålingerne dvs. prøvetagningen udførtes efter samme metode, som ved de kemiske bindemidler, men modellen og jern/sandforholdet er ikke



den samme. Ved den aktuelle undersøgelse var jern/sandforholdet 1,15:1. Dette bevirker en væsentlig højere pyrolyseproduktudvikling, men svarer ikke til jern/sandforholdet i praksis. I jernstøberier med automatiske formanlæg svinger jern/sandforholdet mellem 1:5 til 1:10. Danske Disa støberier, fx tilstræber et gennemsnitligt jern/sandforhold på 1:6.

De analyserede sandprøver er modtaget fra 3 jernstøberier med forskellige automatiske formanlæg. Glødetabet af sandet, før testen, er målt til følgende værdier:

- Støberi I = 6,4 %
- Støberi II = 5,8 %
- Støberi III = 5,2 %

Analyseresultaterne fremgår af tabel 8.1.1.

Tabel 8.1.1. Analyseresultater af sandprøver.

Pyrolyseprodukter	Pyrolyseproduktudvikling					
	Støberi I		Støberi II		Støberi III	
	Mg	mg/kg	mg	mg/kg	mg	mg/kg
Benzen	75,6	19,9	58,5	15,4	47,9	12,6
Toluen	63,0	16,6	40,8	10,7	42,5	11,2
Xylener+ethylbenzen	35,1	9,2	26,6	7,0	21,5	5,7
Sum af kulbrinter	173,7	45,7	125,9	33,1	111,9	29,5
Phenol	2,92	0,77	8,20	2,16	1,85	0,49
Cresoler	1,52	0,40	2,70	0,71	0,55	0,14
Xylener	6,17	1,62	8,31	2,19	0,43	0,11
HCHO (formaldehyd)	3,55	0,93	5,37	1,41	2,07	0,54
SO <sub>2</sub>	2,04	0,54	5,56	1,46	0,91	0,24
NH <sub>3</sub> (ammoniak)	0,45	0,12	2,34	0,62	2,09	0,55
Sum af PAHére	0,040	0,01	0,016	<0,001	0,03	<0,001
CO	23634	6119	20191	5313	23119	6084

#### *Prøvetagningsforhold*

Formvægt: 3,8 kg  
 Metalvægt: 3,3 kg (støbejern)  
 Støbetemperatur: 1380 - 1400°C  
 Prøvetagningstid: 30 min efter afstøbning

#### *Kulbrinteudviklingen*

Sammenholdes bentonitbundet sands kulbrinteudvikling (120 til 174 mg/kg) med denne fra de kemiske bindere, ses at bentonitbundet sand udvikler lang mindre. Således er udviklingen fra:

- Furanbindere op til 10 gange større
- Cold-boxbindere mellem 50 og 100 gange større
- Resolbindere op til 10 gangen større
- Skalsand mellem 10 og 20 gange større

### *Phenoludviklingen*

Ved bentonitbundet sand ligger phenoludviklingen mellem 0,5 og 2,2 mg/kg sand. Dette er i forhold til:

- Furanbindere ca. det dobbelte
- Cold-boxbindere ca. 2 til 4%
- Resolbindere ca. 20%
- Skalsand ca. 1 til 4%

### *Formaldehydudviklingen*

Formaldehydudviklingen fra bentonitbundet sand ligger mellem 0,5 og 1,4 mg/kg sand i forhold til de kemiske bindere svarer dette til:

- Furanbindere 2 til 4 gange større
- Cold-boxbindere ca. dobbelt så stor
- Resolbindere ca. sammen niveau
- Skalsand ca. 10 til 15 gange større

### *CO-udviklingen*

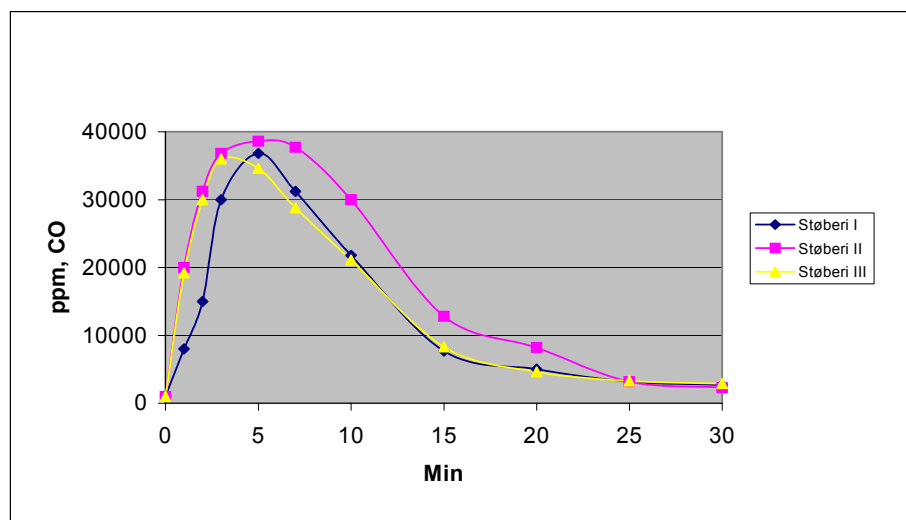
CO-udviklingen fra bentonitbundet sand er mellem 5300 og 6100 mg/kg sand. Disse værdier ligger gennemsnitligt 10 til 20 gange over værdierne fra de kemiske bindere.

### *Øvrige pyrolyseprodukter*

Analysen af pyrolysegassen fra bentonitbundet sand viser, at denne også udvikler en del SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> samt en begrænset mængde PAH'ere. Heraf udgør naphthalen ca. halvdelen.

Vurderes pyrolyseprodukternes miljøbelastning ved hjælp af fortyndingsfaktoren, ses at CO har med afstand den største indflydelse, med benzen som den næststørste.

Som figur 8.1.1 viser, har CO-udviklingen nået det højeste niveau, 35.000 - 40.000 ppm, ca. 5 min efter afstøbning, og er efter 30 min faldet til under 5.000 ppm. Dette lader antage, at udviklingen af de øvrige pyrolyseprodukter følger samme mønster.



Figur 8.1.1. CO-udvikling afhængig af afkølingstiden

## 8.2 Pyrolyseproduktudvikling målt på støberierne I til III

I samme tidsrum med laborierstøbeforsøg målt emissionen fra 3 produktions-anlæg i de nævnte støberier. Der er omtalt automatiske produktionsanlæg, se skema 8.2.1, to horisontale og et vertikalt formanlæg

### Prøvetagningsforhold

Måletid: 5 h  
 Målested: Kølezone og udslagningsområdet  
 Udstøbt jer i måleperioden: Støberi I ca. 25 t  
 Støberi II ca. 4 t  
 Støberi III ca. 60 t

Sandmængde i måleperioden: Støberi I ca. 150 t  
 Støberi II ca. 20 t  
 Støberi III ca. 680 t

Støberierne II og III producerer kernegods. Støberi I producerer kernefrit gods.

Skema 8.2.1: Pyrolyseproduktkoncentration målt på støberierne I - III

Pyrolyseprodukter		Støberi		
		I	II	III
CO	ppm	6,5	7,5	6,0
Benzen	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	34	273	93
Naphtalen	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,26	1,8	<0,1

## 8.3 Udvikling af pyrolyseprodukter fra betonitbundet sand tilsat 3 forskellige additiver

I 1992 undersøgte det østrigske støberiiinstitut pyrolyseproduktudviklingen fra bentonitbundet sand iblandet 3 af støberiiindustriens mest anvendte additiver.

Forsøgene udførtes på basis af nysand med følgende sammensætning:

Bentonit: 8,5 %  
Additiver: 3 %  
Vand: Svarende til en fortætningsgrad mellem 42 til 45 %, ca. 3 %  
Jern/sandforhold: 1:5,5  
Støbetemperatur: 1400°C

Af hver blanding gennemkøres 10 cykler og der målt pyrolyseproduktudvikling ved 1., 5. og 10. cyklus (se skema 8.3.1). Prøvetagningstid op til 60 min efter afstøbning.

Den anvendte prøvetagningsmetode har været den samme, som blev anvendt til testning af de kemiske bindere og ved bentonitbundet sand under afsnit 8.1.

Skema 8.3.1: Pyrolyseproduktudvikling i mg/kg sand, prøvetagningstid 30 hhv. 60 min

Pyrolyseprodukter	Additiv 1 Cyklus			Additiv 2 Cyklus			Additiv 3 Cyklus		
	1	5	10	1	5	10	1	5	10
Benzen	5,77	2,32	0,50	2,83	2,06	0,05	-	1,32	1,17
CO efter 30 min	6479	6367	7597	5255	7967	5407	360	654	521
CO efter 60 min	6611	6464	7786	5345	8105	5450	391	370	545
PAH-ere total	0,0078	0,0056	0,0083	0,0450	0,0549	0,0412	0,0025	0,0288	0,0031

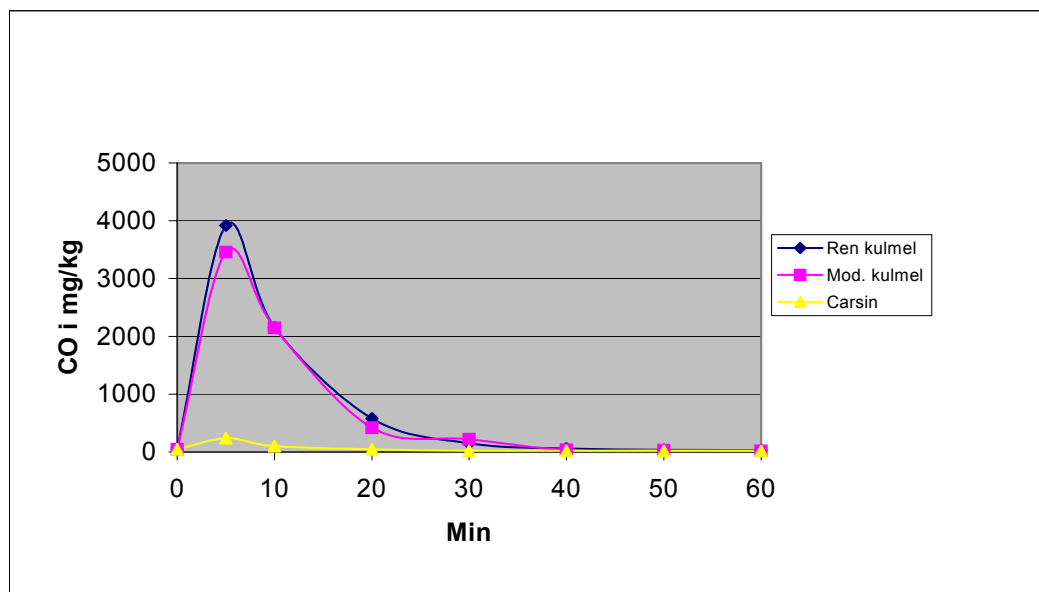
Additiv 1 = ren stenkulsmel  
Additiv 2 = modificeret stenkulsmel  
Additiv 3 = bentonit tilsat carsin

Da der ikke blev anvendt de samme additiver i afsnit 8.1 og 8.3 og pga. det høje jern/sand-forhold, ved undersøgelsen under afsnit 8.1 kan resultaterne ikke direkte sammenlignes.

Sammenholdes værdierne fra skema 8.1.1 med værdierne i skema 8.3.1, kan konstateres, at CO-udviklingen fra additiv 1 og 2 når op på samme niveau, som formsandet fra støberierne I til III. Det samme gælder PAH-udviklingen. Derimod er benzenudviklingen i forhold til de 3 støberiers formsand ved samtlige additiver betydelige lavere.

Bemærkelsesværdig er også, at benzenkoncentrationen falder i takt med stigende cyklustal.

Den omvendte tendens kan observeres ved CO-udviklingen. Som det ligeledes fremgår af skema 8.3.1 og figur 8.3.1 er CO-udviklingen 30 min efter afstøbning næsten afsluttet. Denne observation er i overensstemmelse med observationerne fra afsnit 8.1 og måleresultaterne under afsnit 6.1, se figur 6.1.2 - 6.1.4 og 6.1.6 - 6.1.8. Som skema 8.3.1 og figur 8.3.1 viser, er CO-udviklingen fra additiv 1 og 2 næsten på samme niveau. Derimod er CO-udviklingen fra additiv 3 kun 6 til 7% af udvikling fra additiverne 1 og 2.



Figur 8.3.1. CO-udvikling fra de 3 undersøgte additivtyper



## 9 Test af on-line måleudstyr til registrering af udviklet pyrolyseprodukt

Et delmål med projektet var at finde et måleudstyr, som egnede sig til on-line registrering af pyrolyseprodukter i afkastluften fra støberiprocesser. Nærmere betegnet fra støbe-, afkøling- og udslagningsprocesser, og dermed få et fingeraftryk af kemiske binders og organiske tilsætningsstoffers miljømæssige belastninger.

Til dette formål blev der testet et transportabelt "Membran inlet massespektrometer" (MIMS), se figur 9.1. MIMS'en blev udviklet til en kontinuerlig måling af en række organiske stoffers tilstedeværelse i afkastluften fra fx affaldsforbrænding eller i røggas fra kraftværker. Testen skulle vise om MIMS'en kunne måle kulbrinteudvikling og primært benzen samt evt. svovldioxyd ( $\text{SO}_2$ ) i pyrolysegassen fra formafkølingsprocessen.

Fordelen ved MIMS'en er, at man får et umiddelbart overblik over en given binders benzenandel i pyrolysegassen. Benzenkoncentrationen optegnes som funktion af tiden. Dermed får man et billede af udviklingsforløbet, samt niveauet af den totaludviklede mængde. Dermed skulle udstyret været egnet til en hurtig miljøvurdering af de i støberibranchens anvendte kemiske bindere og organiske tilsætningsstoffer.

Ved hjælp af det udstyr, ville det være muligt for et støberi at få et hurtigt svar, hvis denne står overfor et binderskifte og gerne vil have en vurdering af de miljømæssige konsekvenser. Samtidig er MIMS-metoden prismæssig mere fordelagtig i forhold til den konventionelle målemetode med opsamling af pyrolysegassen på filter og vaskeflasker og efterfølgende analyse på laboratorier.



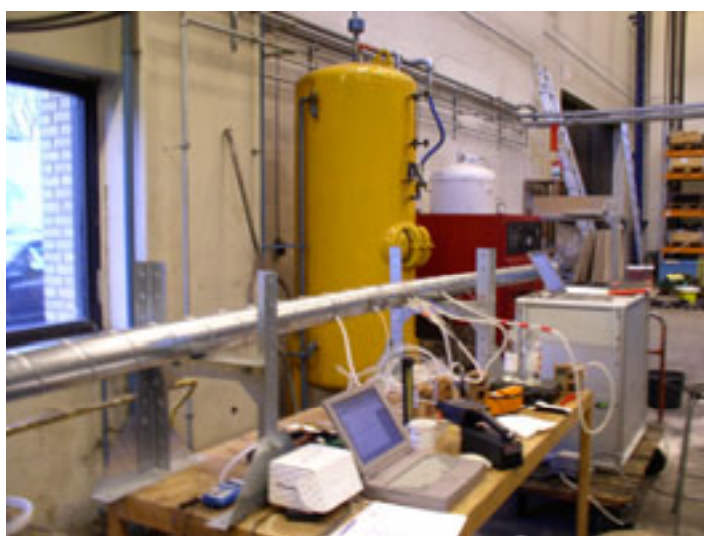
Figur 9.1. Viser dette til testen anvendte MIMS-udstyr

## 9.1 Testopstilling

Testopstilling vises i figur 9.1.1 og 9.1.2 og samtidig fremgår MIMS'ens placering i forhold til det øvrige anvendte måleudstyr. For at få et overblik over MIMS'ens analyseresultater i forhold til den konventionelle metode, opsamles pyrolyseprodukterne også på diverse filtre med efterfølgende analyse på laboratoriet. Til testen blev der anvendt det samme udstyr, som beskrevet under afsnit 5 og 6. Med undtagelse af FID-udstyret, som ikke blev anvendt i forbindelse med den aktuelle test.



Figur 9.1.1. Viser testopstilling med enhætte, MIMS'en og filteropsamlings- og PID-udstyr



Figur 9.1.2. Viser opstilling af analyseudstyret med filteropsamlingsapparatet i forgrunden og MIMS'en i baggrunden

Som nævnt under afsnit 9 målte MIMS'en de organiske stoffers koncentration i udsugningskanalen kontinuerligt og viser udviklingsforløbet på den tilkoblede PC-skærm.

Udstyret har ikke tidligere været anvendt i forbindelse med måling af organiske forbindelser i pyrolysegasser fra støberiprocesser.

Formålet med testen var primært at undersøge om MIMS'en kunne anvendes til det aktuelle formål. Ved testen blev der især fokuseret på, om udstyret



kunne analysere benzen uden interferens fra de øvrige aromatiske kulbrinter. Samt om MIMS'en var i stand til at analysere for evt. SO<sub>2</sub>. Resultaterne af testen fremgår af skema 9.4.1 (bilag 7) og figur 9.3.1 - 9.3.9. MIMS-udstyret blev testet i forbindelse med pyrolyseproduktudviklingen fra følgende bindere:

- Furanbinder, hærdet med paratoluensulfonsyre (D-3)
- Furanbinder, hærdet med benzensulfonsyre (D-3B)
- Resolbinder (S-3)

## 9.2 Formfremstilling og afstøbning

Formene blev fremstillet efter samme fremgangsmåde, som beskrevet under afsnit 4. Det samme gælder bindertilsætningen. Med undtagelse af syretilsætning som, i forhold til mængden under afsnit 3, er reduceret fra 0,4 - 0,3 %. Det skal nævnes, at den anvendte furanbinder samt syre var nyleveringer. Dette gælder dog ikke resolbinderen, som ved den aktuelle test var ca. 6 måneder gammel. Efter informationen fra binderleverandøren skulle dette dog ikke have indflydelse på binderes egenskaber. Samtlige forme blev afstøbt i støbejern med en temperatur på ca. 1.420°C.

## 9.3 Testresultater

Testresultaterne fremgår af figur 9.3.1 til 9.3.6 samt skema 9.4.1. Figur 9.3.1 til 9.3.6 viser den kontinuerlige udvikling af følgende pyrolyseprodukter:

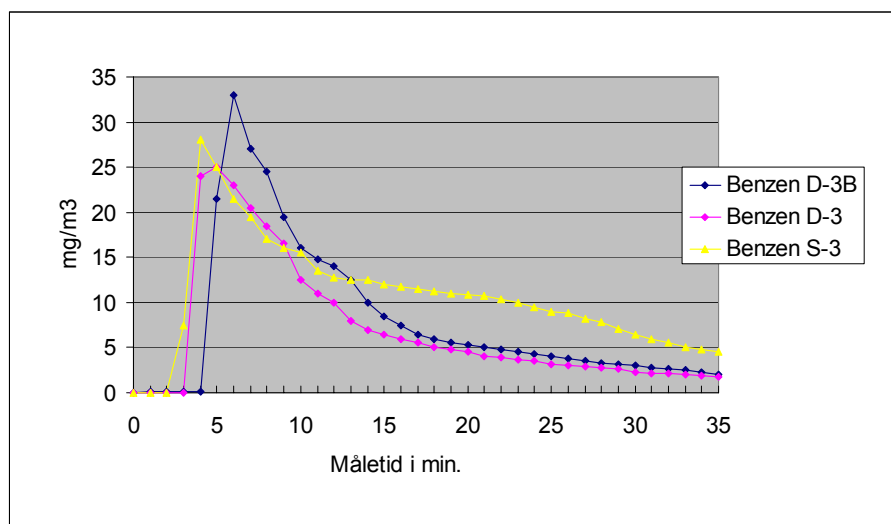
- Benzen
- Toluen
- Phenol
- Naphtalen

De ovenfor nævnte pyrolyseprodukters udvikling blev målt med MIMS-udstyret. Udviklingen af aromatiske kulbrinter blev målt med PID og CO med kuliltemåler af typen Dräger Pac III.

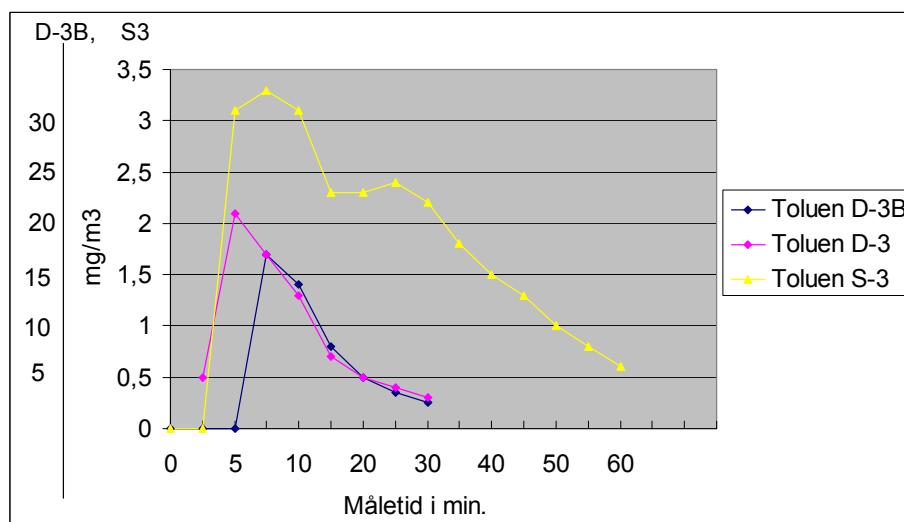
Til vurdering af MIMS-udstyrets pålidelighed blev pyrolyseprodukter opsamlet parallelt på filter til analyse på laboratoriet for følgende stoffer:

- Aromatiske kulbrinter
- Alifatiske kulbrinter
- Phenoler

Resultaterne fremgår af skema 9.4.1 (bilag 7)

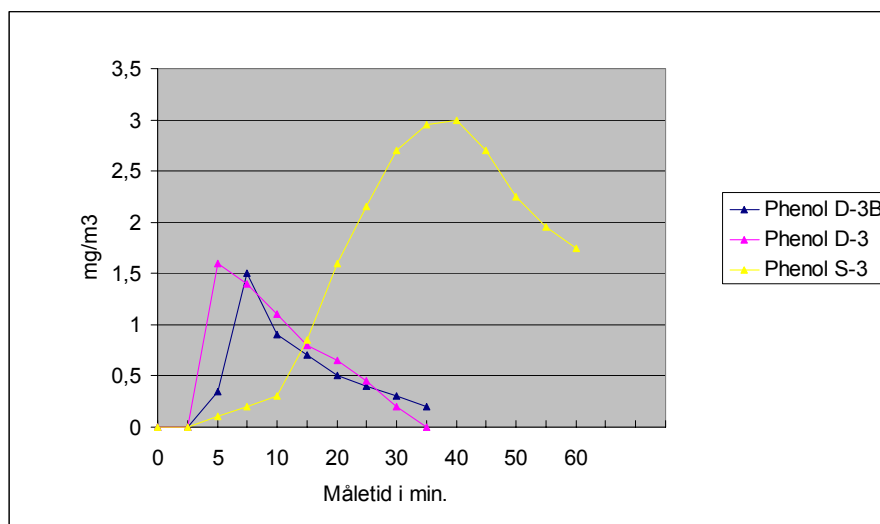


Figur 9.3.1. Benzenudvikling fra furanbinder afhærdet med benzensulfon- og paratoluen-sulfonsyre samt resorbinder, målt med MIMS-udstyret



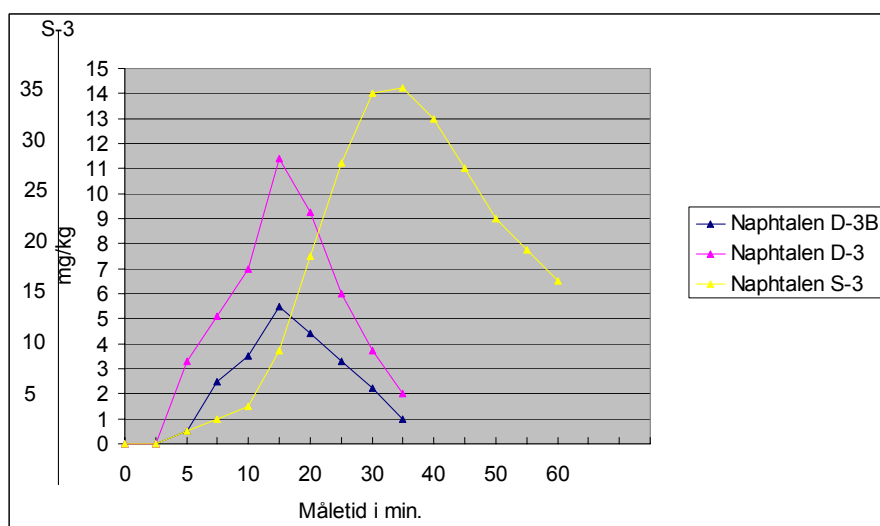
Figur 9.3.2. Toluenudvikling fra furanbinder afhærdet med benzensulfon- og paratoluen-sulfonsyre samt fra resorbinder, målt med MIMS-udstyret

Bemærk. Toluenudvikling fra D-3 er ca. 12 gange større end fra D-3B.



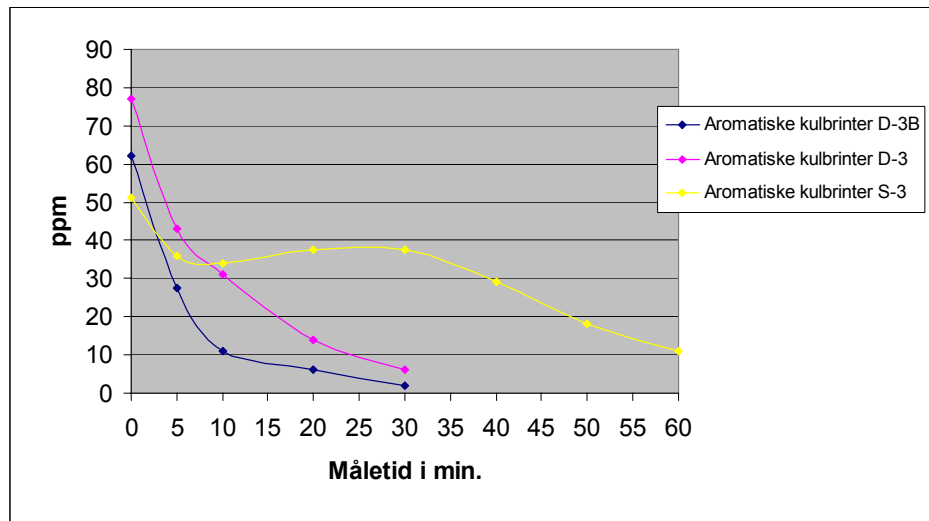
Figur 9.3.3. Phenoludvikling fra furanbinder afhærdet med benzensulfon- og paratoluensulfonsyre samt resolbinder, målt med MIMS-udstyret

Bemærk. Resolbinderens (S-3) phenoludvikling er ca. 20 gange større end furanbinderens.

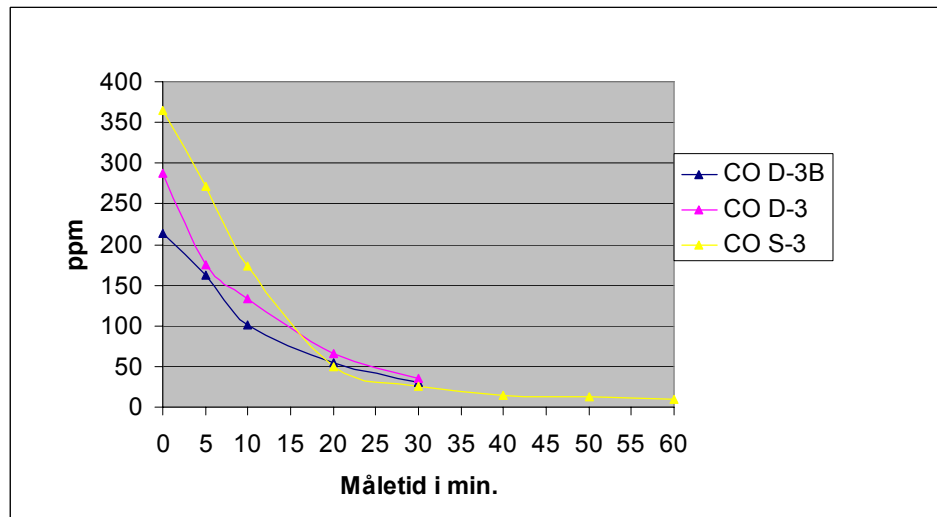


Figur 9.3.4. Naphtalenudvikling fra furanbinder afhærdet med benzensulfon- og paratoluensulfonsyre samt resolbinder, målt med MIMS-udstyret

Bemærk. At naphtalenudviklingen fra resolbinder (S-3) er ca. 6 hhv. 3 gange større end fra furanbinderen afhærdet med benzensulfonsyre (D-3B) og paratoluensyre (D-3).



Figur 9.3.5. Udvikling af aromatiske kulbrinter fra furanbinder afhærdet med benzensulfon- og paratoluensulfonsyre samt resolbinder, målt med PID udstyr



Figur 9.3.6. CO-udvikling fra furanbinder afhærdet med benzensulfon- og paratoluensulfonsyre samt resolbinder, målt med CO-måleudstyr af typen Dräger Pac III

#### 9.4 Kommentarer til måleresultaterne med MIMS-udstyret

##### 9.4.1 Benzenudvikling

Benzenudviklingen fra D-3B bindersystemet (furan/benzensulfonsyre) var størst. Koncentrationen var på det højeste niveau mellem 4 - 6 min efter afstøbning. Koncentrationen aftog efterfølgende meget hurtigt. Således var koncentrationen reduceret til ca. 1/3 efter 15 min. Benzenkoncentrationen for S-3 binderen holdt sig i måleperiode mellem 15 og 30 min på et noget højere niveau.

#### 9.4.2 Toluenudvikling

Som det fremgik af figur 9.3.2 var toluenuviklingen for D-3 binderen afhærdet med PTS-syre ca. 12 gange større i forhold til D-3B afhærdet med benzensulfon-syre, og ca. 7 gange over niveauet af S-3 binderen.

Udviklingsforløbet var det samme som ved benzen. Topkoncentrationen blev opnået ca. 7 min efter afstøbningen. Ved D-3 og D-3B bindersystemet faldt koncentrationen i løbet af en 30 minutters måleperiode til et slutniveau på hhv. 3 og 0,2 mg/m<sup>3</sup>.

Ved S-3 binderen blev der observeret, at toluenuviklingen holdt sig over hele måleperioden på et betydeligt højere niveau, som fx D-3B.

#### 9.4.3 Phenoludvikling

Phenoludviklingen fra D-3 og D-3B var på samme niveau og toppede mellem 5 og 7 min.

Phenoludviklingen fra S-3 binderen foregik betydeligt langsommere. Her opnåes den højeste koncentration efter 38 min. På dette tidspunkt var phenoludviklingen fra D-3 og D-3B afsluttet. Hvad koncentrationsniveauet angik, var dette fra S-3 ca. 20 gange over niveauet for D-3 og D-3B.

#### 9.4.4 Naphtalenuvikling

Naphtalenuviklingen foregik i sammenligning med fx benzen og toluen betydeligt langsommere. Ved D-3 og D-3B blev der opnået en maksimumkoncentration ca. 14 - 15 min efter afstøbning. Ved S-3 blev topniveauet først nået efter ca. 32 min. Samtidig kunne der konstateres, at koncentrationen varierede betydeligt, således blev den højeste koncentration opnået ved S-3. Koncentrationsniveauet var hhv. 3 og 6 gange større i forhold til D-3 og D-3B.

#### 9.4.5 Udvikling af aromatiske kulbrinter

Udviklingen af de aromatiske kulbrinter fulgte næsten det samme mønster, som ved CO. Højeste niveau blev opnået efter 1 min. Udviklingen ved D-3 og D-3B aftog efterfølgende hurtigt og nåede et niveau på hhv. 6 og 2 ppm efter 30 min. Kulbrinteudviklingen fra S-3 strakte sig over en væsentlig længere periode. Også her startede udviklingen på det højeste niveau ~ 51 ppm. Derpå aftog udviklingen og nåede et niveau på ca. 35 ppm efter 10 min. Dette niveau blev næsten holdt konstant over en periode på 20 min. I den efterfølgende ½ time faldt niveauet fra ca. 35 ppm til 11 ppm.

#### 9.4.6 Kulilteudvikling (CO)

CO-udviklingen startede ligeledes meget hurtigt med højeste niveau allerede efter 1 min. Koncentrationen varierede betydeligt afhængig af bindersystemet. Udviklingsforløbet var for alle 3 bindersystemer det samme. Koncentrationen aftog meget hurtigt og nåede efter 30 min et niveau på 30 til 35 ppm.

#### 9.4.7 Laboratorieanalyseresultater (pyrolyseprodukterne var opsamlet på filter og vaskeflasker)

Analysen er i forhold til afsnit 6 udvidet med analysen af svovldioxid ( $\text{SO}_2$ ). Som det fremgår, er der en betydelig  $\text{SO}_2$  udvikling, især fra bindersystem D-3. Binderen afhærdes med PTS-syre, som bl.a. også indeholder svovlsyre.

Analyseresultaterne er opstillet efter samme princip, som under afsnit 6. Skemaet 9.4.1 er udvidet med 3 ekstra spalter med resultaterne fra MIMS-analysen. Her fremgår den totale pyrolyseudvikling af stofferne:

- Benzen
- Toluen
- Phenol
- Cresoler
- Svovldioxyd

Hvad laboratorieanalyseresultaterne angår, ligner udviklingstendensen den fra afsnit 6, se skema 6.2.2.1 og 6.2.4.1. Analyseresultaterne afviger dog noget. Dette kan skyldes, at furanbinderen samt de anvendte syrer ikke var af samme levering (charge) som de under de tidligere forsøg anvendte. Den anvendte resolbinder var til gengæld den samme, hvilket efter leverandørens information ikke skulle have betydning for de styrkemæssige egenskaber.

Et andet forhold, som kan have indflydelse på pyrolyseproduktudviklingen var, at det tidligere anvendte dyppepyrometer til måling af metaltemperatur, var blevet erstattet med et optisk udstyr. En optisk måling af temperaturen kræver, at metal-overfladen i måleperioden holdes fri for slagge og oxyder. Tilstedeværelsen af slagge og eller oxyder på metaloverfladen kan bevirke, at der registreres en for lav metaltemperatur.

#### 9.4.8 Konklusion

MIMS-udstyret kunne registrere udviklingen af diverse pyrolyseprodukter, som funktion af tiden. Udvikling af pyrolysestoffer som phenol og naphthalen er i forhold til benzenudvikling, tidsforskuet og afhængig af bindertypen. Dette udviklingsforløb kan have stor betydning for branchen i forbindelse med vurderingen af arbejdsmiljøet i støbeområdet.

En sammenligning af den totale pyrolyseproduktudvikling mellem de to anvendte målemetoder viste en betydelig afvigelse. Ved MIMS-metoden var D-3 og D-3B bindersystemets benzenkoncentration på hhv. det 1/2 - 2/3 niveau i forhold til filteropsamlingsmetoden. Ved toluen blev differencen øget yderligere.

Betragtes phenol- og cresoludviklingen for de samme bindersystemer var forholdene lige omvendt. Her registreredes at phenoludviklingen var mellem 11 og 44 gange større end ved filtermetoden. Ved cresolerne var afstanden endnu større.

Ved resolbinderen var afstanden mellem MIMS- og filtermetoden ved benzen- og toluenuviklingen på et væsentligt bedre niveau, ja næsten i overensstemmelse. Dette gælder dog ikke ved phenol og cresoler. Her målte

MIMS-udstyret 11 - 12 gange større koncentrationer i forhold til filtermetoden.

Analyseresultaterne fra MIMS-udstyret tyder på, at koncentrationen af de analyserede stoffer interfereres af andre stoffer, og eller at kalibreringen af udstyret ikke har været optimalt.

MIMS-udstyret var som nævnt ikke tidligere blevet anvendt til det aktuelle formål. Derfor findes der ingen erfaring i forbindelse med kalibrering af udstyret til analyse af pyrolyseprodukter fra forme og kerner. Betjeningspersonalet var dog fortrøstningsfulde hvad angår kalibreringen og måleresultater for benzen og toluen. Derimod havde man ikke de samme forventninger ved phenol og cresoler. For tiden er man i gang med at undersøge muligheden for SO<sub>2</sub> analysen. Ved den aktuelle test kunne en SO<sub>2</sub> udvikling registreres med MIMS'en. Dog havde man ingen mulighed for at kvantificere signalet, bl.a. fordi udstyret ikke var kalibreret. Tilstedeværelsen af SO<sub>2</sub> kunne ellers bekræftes via filtermetoden (laboratorieanalyse).

Med de foreliggende analyseresultater fra MIMS-metoden kunne det konkluderes, at der endnu mangler erfaringer i anvendelse, ved måling af pyrolysegasser fra støberibindermidler og organiske tilsætningsstoffer. Dette erfaringsgrundlag kan kun tilvejebringes ved yderligere test.

Som testresultaterne viser, kræver en binders fingeraftryk analyse af følgende 3 stoffer:

- Benzen
- Svovldioxyd
- Kuldioxyd

Da disse stoffer, pga. lav grænseværdi og/eller stor udvikling, har den største miljømæssige betydning.

# 10 Test af binder udvalgt af støberier

Et af delmålene med projektet var, at teste bindere udvalgt af støberier, som var projektpartner. Ved de udvalgte bindere (3 stk.) var der tale om furanbindere afhærdet med forskellige syrekombinationer.

## 10.1 Binder-/hærderdata

Bindernes og hærdernes sammensætning fremgår af nedenstående skema 10.1.1.

Tabel 10.1.1. Bindernes og hærdernes sammensætning

Kode	Binder/hærder	Sammensætning, %
E-1	Binder	Furfurylalkohol 40 - 60 Phenol < 1 Formaldehyd < 1
	Hærder	PTS-syre med max. 5% $H_2PO_4$
E-2	Binder	Furfurylalkohol 50 - 70 Phenol < 2 Formaldehyd < 2
	Hærder (syre)	Svovlsyre 20 - 40 Methanol 1 - 10 Xylen (blanding i isomerer) 1 - 10 Xylensulfonsyre 40 - 60
F-1	Binder	Phenolformaldehydharpiks 35 - 60 Furfurylalkohol 45 - 60 Formaldehyd 0 - 1 Phenol 0 - 1
	Hærder (syre)	Xylensulfonsyre 60 - 80 Isopropylalkohol 1 - 20 Svovlsyre < 5

## 10.2 Forsøgsmodel

Forsøgsmodellen er den samme, som vist under afsnit 2.

## 10.3 Blandeprocedurer

Blandeproceduren er ligeledes den samme, som beskrevet under afsnit. 3, hhv. 3.3. Dog er syretilsætningen reduceret til 0,3%.

## 10.4 Formfremstilling

Formfremstillingen er gennemført, som beskrevet under afsnit. 4, hhv. 4.3. Formene henstår efter opformning i ca. 24 timer.



## 10.5 Afstøbning og prøvetagning

### *Forsøgsopstilling*

Forsøgsopstillingen er den samme, som vist under afsnit 5.1. Formene med kodebetegnelse E-1, E-2 og F-1 afstøbes i støbejern ved en temperatur på 1400 - 1420°C. Form med kodebetegnelse F-1 1500 er afstøbt ved 1500 - 1510°C.

### *Prøvetagning*

Prøvetagningen er gennemført, som beskrevet under afsnit 5.2. Ved den aktuelle test blev udtaget luftprøver på filter til analyse for benzen og svovldioxyd. Indholdet af CO og aromatiske kulbrinter blev bestemt ved hjælp af direkte visende måleudstyr, som beskrevet under afsnit 5 og 6.

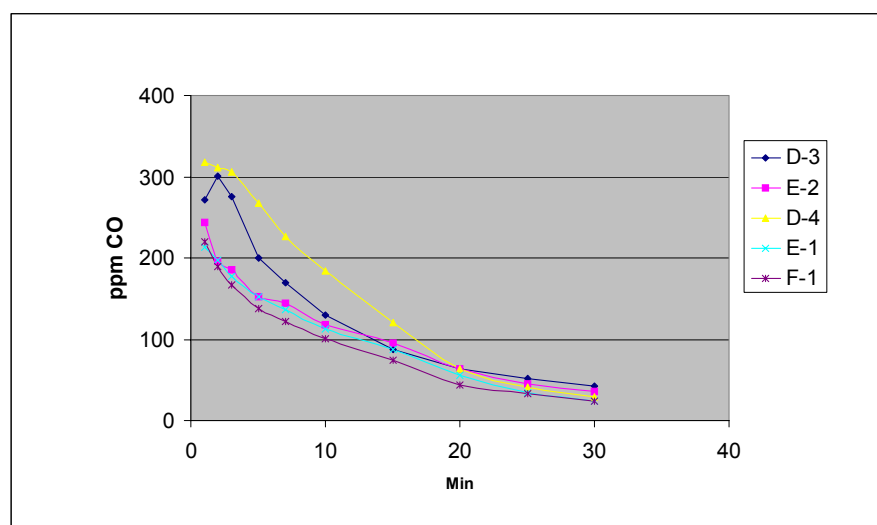
## 10.6 Analyseresultater

CO og de aromatiske kulbrinters andel fremgår af figurerne 10.6.1 - 10.6.4.

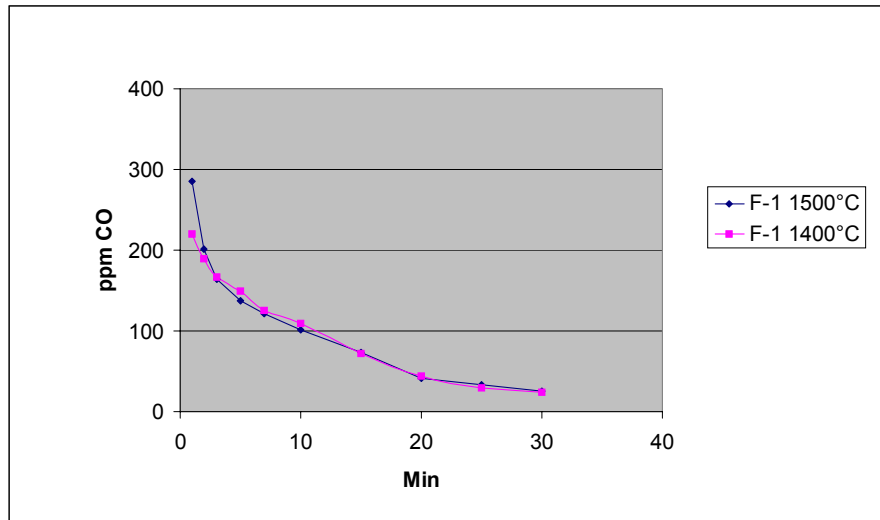
Figur 10.6.1 viser CO-udvikling afhængig af tiden fra de 3 aktuelle bindertyper samt binder D-3, som blev testet under afsnit 1 til 8.

Som det fremgår af figur 10.6.1 ligger CO-udviklingen fra de 3 aktuelle bindere næsten på samme niveau igennem hele måleperioden. CO-udviklingen fra binder D-3 og D-4 ligger dog betydeligt over. Således er den integrerede CO-andel fra D-3 mellem 25 - 35% større i forhold til E-1, E-2 og F-1. Forudsat at støbetemperaturen er den samme, 1400 - 1420°C.

For at undersøge om en yderligere forøgelse af støbetemperaturen havde en betydning for CO-udviklingen, blev binderen F-1 også testet ved en støbetemperatur på 1500 - 1510°C. Temperaturen indflydelse vises i figur 10.6.2. Udviklingskurven viser, at CO-udviklingen kun de første 2 - 3 min er større ved en støbetemperatur på 1500°C. Resten af måleperioden forløber udviklingen så godt som parallelt for begge temperaturer. Også den totaludviklede CO-mængde er kun 2,6 % større ved en forøgelse af støbetemperaturen på 90 - 100°C.

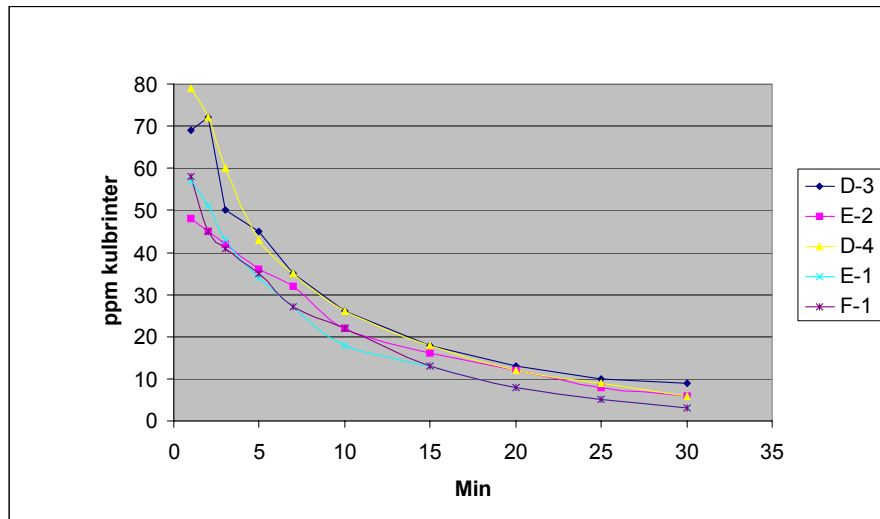


Figur 10.6.1. CO-udvikling fra furanbinderne D-3, D-4, E-1, E-2 og F-1, støbetemperatur 1400°C

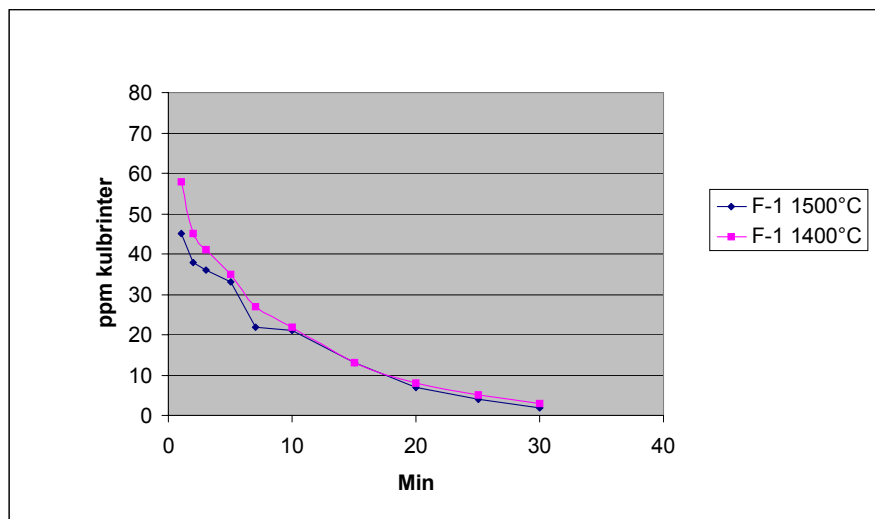


Figur 10.6.2. CO-udvikling fra furanbinder F-1, støberntemperatur 1400 hhv. 1500°C

Sammenlignes CO-udviklingen fra D-3 afstøbt ved 1400°C, er denne betydelig større end ved F-1 1500. Således er den total udviklede CO fra D-3 ved 1400°C 34% større end ved F-1 afstøbt ved 1500°C. Det skal dog bemærkes, at syreandelen i testformen med F-1 er 0,3 vægt % i forhold til D-3 med 0,4vægt %.



Figur 10.6.3. Kulbrinteudvikling fra furanbinderne D-3, D-4, E-1, E-2 og F-1, støbetemperatur 1400°C



Figur 10.6.4. Kulbrinteudvikling fra furanbinder E-1, E-2 og F-1, støberntemperatur 1400 hhv. 1500°C

Kulbrinteudviklingen viser næsten det samme billede, som ved CO. Også her fremgår af figur 10.6.3 og 10.6.4 næsten det samme udviklingsforløb ved binderne E-1, E-2 og F-1. Udviklingskurven for D-3 og D-4 ligger også i dette tilfælde noget over de aktuelle bindere. Dette gælder dog kun de første 10 min efter støbning. Bemærkelsesværdigt er, at kulbrinteudviklingen ved F-1 afstøbt ved 1500°C er lavest, dvs. også lavere end ved afstøbning ved 1400°C. En forklaring af dette fænomen kan være, at en del af kulbrinterne omdannes til andre pyrolyseprodukter, som ikke registreres under gruppen af aromatiske kulbrinter. Dette kan muligvis bekræftes af, at benzenudviklingen også er lavere ved 1500°C, se skema 10.6.1.

#### *Benzenudvikling*

Hvad benzenudviklingen angår, kan konstateres at denne er størst fra binderen F-1. Dvs., at udviklingen fra F-1 er i forhold til E-1 og E-2 1,6 hhv. 2,2 gange større. Som nævnt under kulbrinteudviklingen er benzenudviklingen fra F-1 afstøbt ved 1500°C lavere end ved afstøbning ved 1400°C, se skema 10.6.1.

Sammenlignes benzenudviklingen fra E-1, E-2 og F-1 med denne fra binderne D-3 og D4, kan det ses, at udviklingen fra D-3 er noget højere end fra F-1. Udviklingen fra D-4 er på niveau med F-1. Afhærdes D-3 med benzensulfonsyre øges benzen-udviklingen til næsten det dobbelte niveau i forhold til afhærdning med PTS-syre, se skema 6.2.2.1.

#### *SO<sub>2</sub>-udvikling*

SO<sub>2</sub>-udviklingen fra binderne E-1, E-2 og F-1 er meget lavere i forhold til D-3, se skema 9.4.1 og 10.6.1. SO<sub>2</sub>-udviklingen er som det ses hovedsagelig afhængig af den anvendte syretype, dvs. af svovlsyre andelen i PTS-syren.



# 11 Konklusion

## *Kemiske bindere*

Den aktuelle undersøgelse viser, at samtlige bindere udvikler betydelige mængder pyrolyseprodukter. Uanset bindertype udvikler alle bindere store mængder kulbrinter og CO. Hvad kulbrinterne angår, er udviklingen fra cold-boxbinderne betydeligt større end fra de øvrige undersøgte bindere. Med benzen som det mest belastende pyrolyseprodukt.

Udviklingsforløbet af kulbrinterne adskiller sig efter bindertype. Ved furan observeres alt efter støbetemperatur - den største udvikling op til ca. 5 min efter afstøbning. Kulbrinteudviklingen fra cold-boxbinderne forløber modsat. Her nås det højeste niveau alt efter støbetemperaturen 25 - 30 min efter afstøbning. Hvad resolbindere og skalsand angår, starter udviklingen på det højeste niveau umiddelbart efter afstøbning. Dog holder udviklingen sig væsentlig længere på et højt niveau, især ved resolbinderen. CO-udviklingen er primært afhængig af støbetemperaturen. Således er udviklingen størst de første 5 min efter afstøbning. Dette gælder for samtlige bindertyper. På grund af den store udvikling er CO dette pyrolyseprodukt, som bidrager med den næst største miljøbelastning efter benzen.

Betragtes pyrolyseproduktudvikling bindertyperne imellem er variationen betydelig. Ved furanbinderne er benzenudviklingen ved anvendelse af benzen-sulfonsyre mere end dobbelt i forhold til PTS-syre. Til gengæld er CO-udviklingen på det halve niveau ved benzensulfonsyre. Hvad udvikling af andre miljøbelastende pyrolyseprodukter angår, udvikles en betydelig mængde SO<sub>2</sub> fra furanbinder afhærdet med PTS-syre. Udvikling af phenol og formaldehyd er forholdsvis beskeden.

Ved cold-boxbinderne er variationen ligeledes betydelig, hvis man ser på den totale kulbrinte-, phenol- og CO-udvikling. Afhængig af fabrikatet kan forholdet mellem den laveste og højeste værdi være 2 gange. Benzenudviklingen af de enkelte fabrikater varierer ikke i sammen omfang.

De to undersøgte resolbindere adskiller sig, hvad kulbrinte- og benzenudvikling angår. Her er udviklingen ca. 1,5 gange større ved binder S-3 i forhold til B-1. Resolbinderne udvikler derudover en del phenol og formaldehyd. I denne situation er forskellen mellem S-3 og B-1, 3 til 4 gange. CO-udviklingen er næsten lige store.

Ved skalsand observeres en mindre variation mellem de to undersøgte prøver. Den registrerede forskel kan skyldes, at SKS-prøven bygger på basis af regenereret sand. Det skal bemærkes, at phenoludviklingen fra begge prøver er betydelig og er med afstand den største sammenlignet med de andre bindertyper.

## *Kulmel eller organiske additiver*

Pyrolyseproduktudviklingen fra bentonitbundet sand fra 3 støberier viser ligeledes betydelige variationer i udvikling af benzen, CO og SO<sub>2</sub>. Derudover registreres også en betydelig udvikling af phenol, formaldehyd og ammoniak.

Da andelen af organiske andele i de 3 sandtyper, udtrykt som glødetab, ikke er på samme niveau, kan dette have en hvis indflydelse på pyrolyseproduktudviklingen.

Den største miljømæssige belastning udgøres af CO. Udviklingen er ved samtlige sandprøver meget høj. I forhold til de kemiske bindere mellem 2 - 5 gange større. Udviklingen af benzen og kulbrinter er til gengæld væsentlig mindre og ligger på et niveau af de laveste værdier målt ved furanbinderne.

Udviklingsforløbet af CO er den samme ved alle 3 sandprøver. Koncentrationen når et max. ca. 5 min efter afstøbning og falder hurtigt og er næsten afsluttet 30 min efter afstøbning. Samtlige sandprøver udvikler en begrænset mængde phenol, formaldehyd, SO<sub>2</sub> og ammoniak.

### 11.1 Vurdering af miljøpåvirkning

Ved anvendelse af fortyndingsfaktoren for CO og benzen, kan ved den aktuelle undersøgelse foretages en betinget miljømæssig sammenligning af bindersystemer og tilsætningsstoffer, indenfor hver enkelt gruppe. Det skal dog understreges at den miljømæssige sammenligning er betinget af efterfølgende beskrevne årsager.

Ved det aktuelle projekt er ikke analyser for lugtgener samt en vurdering af bindersystemernes (binder) tekniske egenskaber. Herunder binderbehovet til opnåelse af de ønskede kerne- og formstyrker, samt blandingerens flydeegenskaber, afhærdningshastighed og genanvendelsesgraden af regenereret sand.

De nævnte egenskaber kan variere betydeligt i negativ og positiv retning indenfor hver bindergruppe. Derfor kan et bindersystem med en lav pyrolyseproduktudvikling alligevel være miljøbelastende pga. større lugtgener i forhold til et bindersystem med en højere pyrolyseproduktudvikling.

Bindersystemers styrkeegenskaber afhærdningshastighed og indflydelse på sandblandingerens flydeegenskab kan øve indirekte indflydelse på miljøpåvirkning. For at kompensere for en evt. lavere styrkeudvikling skal binder og eller hærde-tilsætningen øges, derved forringes miljøforholdet.

Endelig kan bindersystemer indenfor de enkelte grupper (primær furan) bidrage med en forringelse af genanvendelsesgraden. Som eksempel kan nævnes at furanbinder afhærdet med phosphorsyre kan forårsage forøgelse af fosfor i støbejern med forringelse af egenskaberne til følge.

Tilsvarende problemer kan opstå ved tilsætningsstoffer (additiver) til bentonitbundet formsand. Tilsætningsstoffer kan ligeledes påvirke miljøet gennem varierende lugtgener. Formsandets styrkeegenskaber, flydeevne og kvaliteten af godsoverfladen påvirkes ligeledes af tilsætningsstoffer, især af svovl.

Ønskes en objektiv miljøvurdering af bindersystemer og tilsætningsstoffer skal miljøvurderingen tilpasses virksomhedens driftsforhold og krav til form- og kernestyrke samt de øvrige ønskede egenskaber.

#### *Miljømæssig sammenligning af bindersystemer*

Den miljømæssige sammenligning af bindertyperne indenfor hver gruppe ved samme termisk belastning vises i skema 11.1

Til formålet anvendes værdierne af fortyndingsfaktoren.

Skema 11.1: Miljøvurdering af de enkelte bindergrupper ved hjælp af fortyndingsfaktorer

Bindergrupper	Typer	Fortyndingsfaktorer		
		Benzen	CO	I alt
Furan	D-3 Fe	400	328	728
	*D-3 B Fe	950	174	1124
	D-4 Fe	334	389	723
	E-1 Fe	226	231	457
	E-2 Fe	164	255	419
	F-1 Fe	352	212	564
Cold-box	S-1 Fe	851	337	1188
	S-2 Fe	770	155	925
	D-1 Fe	1018	122	1140
Resol/CO <sub>2</sub>	S-3 Fe	548	241	789
	B-1 Fe	376	257	633
Skalsand	SKD Fe	590	375	965
	SKS Fe	474	388	862

#### *Furanbinder*

Som det fremgår af skema 11.1, er der store variationer af fortyndingsfaktorerne i furangruppen.

Ved anvendelse af bindersystem B-3 B forøges benzenudviklingen i forhold til bindersystem D-3 med 2,4 gange. Bindersystemet E-2 har for de i projektet gældende forhold den laveste benzenudvikling.

Hvad fortyndingsfaktoren for CO angår, er denne højest for D-3 og D-4. Ved E-1, E-2 og F-1 er fortyndingsfaktoren betydelig lavere i forhold til D-3 og D-4, dog højere sammenlignet med D-3B.

#### *Cold-box binder*

Fortyndingsfaktoren for benzen fra bindersystemerne S-1 og D-1 ligger hhv. 28 og 23% over bindersystem S-2.

Fortyndingsfaktoren for CO er ved bindersystemet S-1 2,2 hhv. 2,8 gange større i forhold til S-2 og D-1.

#### *Resol CO<sub>2</sub> binder*

Fortyndingsfaktoren for benzen fra bindersystem S-3 ligger ca. 46 % over bindersystem B-1.

Fortyndingsfaktoren for CO er på ca. det samme niveau for begge bindersystemer



### *Skalsand*

Til de i projektet anvendte skalsandstyper havde ingen indflydelse på bindertilsætning. Idet sandprøverne leveredes færdigblandet fra et støberi hhv. sandleverandøren. Før projektets påbegyndelse måltes sandets glødetab som indikator for binderandelen. Målingerne viste at SKS havde et 0,5% højere glødetab. Værdien af fortynderfaktoren viser dog at SKS sandet påvirker miljøet mindst hvad benzenudviklingen angår. Årsagen til forskellen må søges i de anvendte binderprodukter.

### *Organiske additiver (tilsætningsstoffer)*

Undersøgelsen af 3 additivtyper hos ÖGI viser at miljøpåvirkning fra additiv 3, er betydelig lavere i forhold til additiv 1 og 2.

Analysen af 3 sandprøver fra støberier viser at selv om støberi III havde det laveste glødetab, er CO-udviklingen på niveau med støberi I med det største glødetab. Benzenudviklingen følger glødetabsniveauet, med den laveste udvikling i sandet fra støberi III.

Vurderes miljøpåvirkning totalt, er denne efter værdierne i skema 8.1.1, lavest ved sandet fra støberi II og størst ved sandet fra støberi I.

Vurderes miljøpåvirkning på støberierne er den i støberi II betydelig større end ved de to andre. Dette skyldes sandsynligvis de miljøtekniske forhold i støberierne. Her havde støberi II væsentlig mindre procesventilation.

# 12 Forslag til fremtidig test af kemisk binderes og organiske additivs pyrolyseproduktudvikling

Som det fremgår af rapporten er årsagen til den største miljøbelastning ved samtlige undersøgte bindere og binderkombinationer samt organiske additiver, de i skema 12.1 nævnte pyrolysestoffer.

Skema 12.1: Pyrolysestoffer, som bidrager med den største miljøbelastning

Binder/additivtyper	Miljøbelastende stoffer				
	Benzen	Kulmonoxyd	Svovldioxyd	Fenol	Formaldehyd
Furan/fenol	x	x	*x		
Cold-box	x	x		x	
Resol	x	x			x
Skalsand	x	x		x	
Organiske additiver	x	x	x	x	x

\* Ved syrer indeholdende svovlsyre.

Ved en fremtidig test af kemiske binders miljøbelastning er det oplagt, at analysere for benzen og kulmonoxyd ved samtlige kemiske binder samt ved organiske additiver (kulmel). Af ovenstående skema fremgår at ved samtlige bindere og organiske additiver er benzen og kulmonoxyd repræsenteret i pyrolysegassen. Derfor bør den fremtidige test omfatte, som minimum, de to nævnte stoffer. Alt efter bindertype eller typen af organiske additiver, kan analysen udvides med svovldioxyd, fenol eller formaldehyd.

## Testfrekvensen

Producenter af kemiske bindersystemer og organiske additiver udvikler nye bindersystemer og modificerer løbende eksisterende bindere og additiver. Støberibranchen skifter af tekniske, økonomiske, produktions- og miljømæssige årsager additiver i bindertyper og mærker. Når et støberi står over for beslutning, om at skifte binder eller additiver af en eller flere oven for nævnte årsager, er det for støberiet væsentligt at vide, hvilke miljømæssige konsekvenser dette skift er forbundet med.

Derfor ville en information fra binder/additivleverandøren angående det udvalgte materialets udvikling af pyrolysestoffer til en given produktion være af væsentlig betydning. Informationerne skal danne grundlag for støberiets og myndighedernes vurdering af de miljømæssige konsekvenser i forhold til den indtil anvendte binder eller organiske additiv.

Derfor bør der fra leverandørens side foreligge de krævede informationer. Hvis sådanne informationer ikke foreligger, bør støberiet kræve en test af det udvalgte produkt.

## Testmetoden

På baggrund af de nævnte forhold, bør binder/additivleverandøren informere støberiet om pyrolyseproduktudviklingen. De relevante data skal være tilvejebragt ved hjælp af den i rapporten beskrevne (viste) metode, udstyr og analysemetoder, eller ved hjælp af en lignende metode, som fx IfG-metoden

(Institut für Giessereitechnik i Düsseldorf), beskrevet i fagtidskrift "Giesserei nr. 91 fra juni 2004".

# 13 Erfaringer med pyrolysegasudvikling

Erfaringsmaterialet er yderst begrænset, idet evt. målinger af fx CO-koncentrationen i støbehallen oftest er personbårne eller stationære målinger målt over hele arbejdsdagen uden hensyntagen til en givet forms afstøbningstidspunkt og afkølingsforløb.

Ved det aktuelle projekt konstateres generelt en hurtig udvikling af pyrolysestoffer. Således når fx CO-udviklingen ved furanforme det maksimale niveau ca. 1 min efter afstøbning. Til sammenligning er kulbrinteudviklingen forskudt i 3 til 4 min.

CO-udviklingen fra en tilsvarende cold-boxform viser det samme udviklingsforløb, som ved furanformene.

Hvad kulbrinteudviklingen angår, adskiller furan- og coldboxbinderne sig dog betydelig. Her når kulbrinteudviklingen ved coldboxbinderen det maksimale niveau ca. 25 min efter afstøbning. Til sammenligning når furanbinderen dette maksimale niveau efter 3 - 5 min.

Støbetemperaturen har en markant indflydelse på udviklingsforløbet, idet udviklingsniveauet uanset bindertype aftager med faldende støbetemperatur, dvs. ved støbning af Cu- og Al-legeringer.

Ved det aktuelle projekt måltes udviklingsforløbet ved standardforme med et jern/sandindhold på 1:3. Ved Cu- og Al-legeringerne var metal/sandforholdet 1:2,8 hhv. 1:8,1.

I praksis vil udviklingsforløbet være afhængig af virksomheders produktionsforhold. Dvs. formenes størrelse (vægt) samt vægten og temperaturen af det støbte metal. Udviklingsforløbet, mængde og typen af pyrolysestoffer afhænger af følgende forhold:

- Metal/sandforhold
- Støbetemperaturen (Fe, Cu, Al)
- Støbegodsets geometri
- Bindersystem
- Binder/hærdermængde
- Sandtilstand (ny/regenereret)\*
- Åbninger i støbeform (antal og diameter af åbne efterfødere)

\*Ved regenereret sand har regenereringsgraden en betydelig indflydelse på udviklingsforløbet og mængden af udviklede pyrolyseprodukter.

### 13.1 Måleresultat

Målinger af pyrolysestoffernes ( $\text{CO}$  og  $\text{SO}_2$ ) udviklingsforløb målt på et dansk støberi omkring en furanform fremstillet med 75% regenereret og 25% nysand vises i figurene 13.1.1 og 13.1.2 samt skemaerne 13.1.1 og 13.1.2.

Målingerne er udført på 2 furanforme afstøbt i hhv. støbejern og stål.

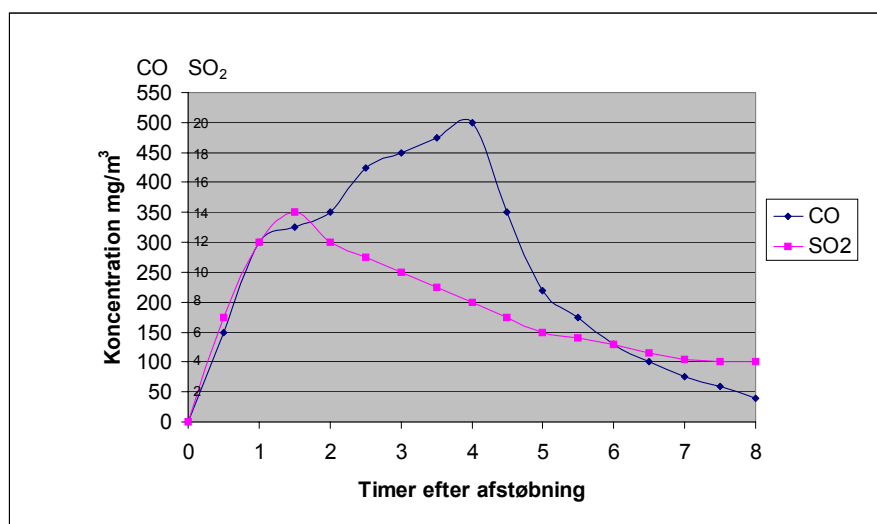
Formdimensionerne, vægt og binder/hærdetype af form afstøbt i støbejern:

Dimension:	L = 2,0 m, B = 1,0 m, H = 1,2 m
Formvægt:	3,3 t
Jernvægt:	2,3 t
Bindermængde:	1,1% (perasit 5101)
Hærdermængde:	0,5% (PTS)
Støbetemperatur:	Ca. 1400°C

Formdimensionerne, vægt og binder/hærdetype af form afstøbt i stål:

Dimension:	L = 1,8 m, B = 1,4 m, H = 1,2 m
Formvægt:	4,3 t
Stålvægt:	1,3 t
Bindermængde:	1,6% (sinotherm 100D)
Hærdermængde:	1,0% (mod. PTS)
Støbetemperatur:	Ca. 1600°C

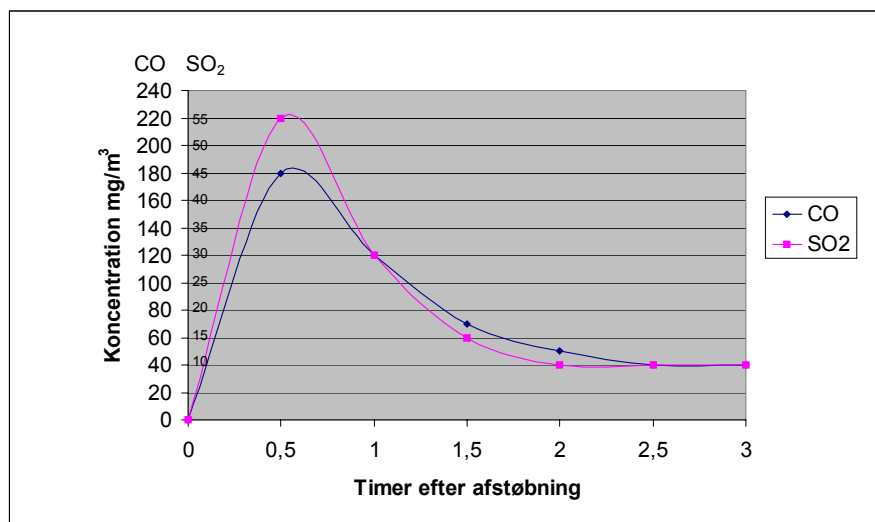
Målingerne af pyrolyseproduktkoncentrationen er udført ved hjælp af 6 målestationer placeret 6 forskellige steder omkring og ovenover de afstøbte forme. De viste kurver baserer gennemsnitsværdier af de 6 måleresultater.



Figur 13.1.1:  $\text{CO}$  og  $\text{SO}_2$ -udvikling i  $\text{mg}/\text{m}^3$  i luft mellem 0 og 8 timer efter afstøbning med støbejern

Pyrolysestoffer	Udvikling efter afstøbning i mg/m <sup>3</sup>	
	0 - ½ h	½ - 6 h
Formaldehyd	1,0	0,1
Fenol	0,3	0,2
Cresol	0	0
Benzen	5,1	1,0
Toluen	9,9	3,8
Xylen	0	0,3

Skema 13.1.1: Udvikling af pyrolysestoffer mellem 0 og ½ time samt mellem ½ til 6 timer efter afstøbning med støbejern.



Figur 13.1.2: CO og SO<sub>2</sub>-udvikling i mg/m<sup>3</sup> luft mellem 0 og 8 timer efter afstøbning med stål

Pyrolysestoffer	Udvikling efter afstøbning i mg/m <sup>3</sup>	
	0 - ½ h	½ - 6 h
Formaldehyd	1,0	0,1
Fenol	0,4	0,6
Cresol	0	0,1
Benzen	5,0	2,3
Toluen	16,0	8,1
Xylen	1,1	0,4

Skema 13.1.2: Udvikling af pyrolysestoffer mellem 0 og en ½ time samt mellem en ½ til 6 timer efter afstøbning med stål.

## 13.2 Kommentarer

Udviklingsforløbet fra formen afstøbt i støbejern viser, at CO-udviklingen når det højeste niveau ca. 4 timer efter afstøbning, og SO<sub>2</sub> udviklingen er på det højeste niveau ca. 1,5 timer efter afstøbning. Udviklingen af de øvrige pyrolysestoffer er størst den første ½ time efter afstøbning.

Sammenlignes udviklingskurven fra formen afstøbt i støbejern med kurven fra den stålstøbte form observeres en tydelig adskillelse. Ved den stålstøbte form nås max. niveauet for samtlige pyrolysestoffer allerede en ½ time efter afstøbning.

Årsagen til denne forskel kan bl.a. skyldes de tidligere omtalte faktorer. Den stålstøbte form adskiller sig fra formen afstøbt i støbejern på flere områder, som fx på metal/sandforhold, bindertype og mængde samt hvad åbne

efterfødere angår. Åbne fødere kan muligvis påvirke udviklingsforløbet og måleresultater på to måder. Dels kan de under støbeprocessen udvikle gasser hurtige undvige fra støbeforme med åbne efterfødere i forhold til forme uden. Og dels påvirker åbne efterfødere den termiske opdrift oppe over formen betydeligt. Konvektionsstrømmen bevirker, at der suges betydelige mængder luft fra de nærmere omgivelser forbi måleudstyret placeret over og omkring formen. Derfor kan det antages, at de til analyse udtagne luftprøver ikke svarer til de faktiske forhold.

Pga. de i afsnittet nævnte forhold er det vanskeligt at forudberegne i hvor lang tid, fx punktudsug og loftventilation skal være aktiveret efter den sidste form er støbt. Dette gælder især for støberier med stort håndformet støbegods, hvor de nævnte forhold svinger fra form til form.

Alt tyder dog på, at pyrolysegassernes udvikling kan strække sig over flere timer. Dette bekræftes bl.a. også af målinger af  $\text{SO}_2$ -udviklingen på et tysk støberi med produktion af stort jernstøbegods. Målingen viste, at  $\text{SO}_2$ -udviklingen nåede det højeste niveau 4 timer efter afstøbning.

# 14 Referencer

Crepaz, R. (2002). Indsamling og vurdering af eksisterende data, rapport vedr. fase 1.1, delprojekt 1 af projekt Brancheindsats for Jern- og metalindustrier for Miljøstyrelsen, Teknologisk Institut, Taastrup.

Crepaz, R. (1995). Overskudssand fra danske støberier. Teknologisk Institut, Taastrup, for Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr. 1/1996.

Lemkow, J. Greensand without organic additives for the production of iron castings. GO-APIC. EU-Growth Programme, Project No. GRD1-1999-10669.

Sagmeister, H. (1992). Formstoffzusätze: Beurteilung, Betriebs- und Emissionsverhalten, Teil 2. Österreichisches Giesserei-Institut, Projekt Nr. ÖGI-A. Nr. 32.302/2.

Schrey, A., Hartmann, D. Emissionsprognose von Giegasen. Giesserei 91 06/2004.

Gregersen, J. (2004). Miljøvurderingsværktøj til jern- og metalstøberier, fase 2.1 til 2.4. DTU, Lyngby, for Miljøstyrelsen.



## *Prøvetagnings- og analyseudstyr*

Til den kontinuerlige udtagning af gasprøve til efterfølgende analyse på laboratoriet anvendes pumper af type: *Dräger SKC*.

Gasprøverne opsamles ved hjælp af følgende filter:

- Kulør (analyse for kulbrinter)
- Tenax (analyse for fenoler)
- DNPH (analyse for aldehyder)

Den kontinuerlige måling af CO-koncentration blev udført ved hjælp af følgende udstyr: *Dräger PAC III*.

Til on-line målinger af udvikling af organiske pyrolyseprodukter anvendes "Membran inlet massespektrometer" (MIMS) udstyr af fabrikat: *Pfeiffer Vacum*.

Til den kontinuerlige måling af kulbrinter inds. aldehyder anvendes en "Flammeionisations detektor" (FID) af fabrikat: *Bernath Atomic*.

Den kontinuerlige udvikling af kulbrinter blev målt ved hjælp af en fotoionisationsdetektor af fabrikat: *Photovac*.

### *Analysemetode for kulbrinter, fenoler og aldehyder*

Soxhlet ekstraktion af filterne i 6 timer med 150 ml E-væske - dichlormethan tilsat deuterium mærkede interne standarder af passende dx-komponenter (BTX-dx, PAH-dx og fenol-d5). Ekstrakterne opkoncentreres 10 gange og efterfølgende analyse ved hjælp af gaschromatografi kombineret med massespektrometri.

Mængden af analytter bestemmes over kalibreringsstandarder fremstillet i E-væske i følgende koncentrationer: 0,1 g/ml - 0,5 m/ml - 20 m/ml

Tørstofbestemmelse - 2 g prøve tørres ved 105°C i 24 timer.

## Bilag 3

Skema 1.1: Forsøgsprogram - Koder, bindertyper og sammensætning

Kode	Bindertype	Sammensætning ifølge sikkerhedsdatablade	Opsamlings tid, min	Udslagning, U	Metaller		
					Støbejern Fe	Tinbronce Cu	Silumin Al
D-3 30 Fe		Furfurylalkohol Kvælstof	0 - 30	-	Fe	-	-
D-3 30 Cu	Mest anvendte furanbindere	Fri phenol Fri formaldehyd Hærdere: Paratoluensulfonsyre (PTS)	0 - 30	-	-	Cu	-
D-3 30 Al			0 - 30	-	-	-	Al
D-3 U30 Fe			0 - 30	U	Fe	-	-
D-3 30 - 90 Fe			30 - 90	-	Fe	-	-
D-3 B 30 Fe		Hærdere: Benzensulfonsyre	0 - 30	-	Fe	-	-
D-4 30 Fe	Alternative furanbindere	Furfurylalkohol Kvælstof Fri formaldehyd Vandindhold	0 - 30	-	Fe	-	-
		Hærdere: Paratoluensulfonsyre (PTS)					

Skema 1.2: Forsøgsprogram - Koder, bindertyper og sammensætning

Kode	Bindertype	Sammensætning ifølge sikkerhedsdatablade	Prøvetagningstid i min efter (U)		Metaller			
			Støbning	Udslagning	Støbejern Fe	Tinbronce Cu	Silumin Al	
S-1 30 Fe			0 - 30	-	Fe	-	-	-
S 1 30 Cu	Mest anvendte cold-boxbindere fra leverandør S	Del I: Phenol 3,5,5-trimethyl-2-cyklohexen-1-on Aromatiske kulbrinter Co <sub>1</sub> -C <sub>14</sub> Formaldehyd	0 - 30	-	-	Cu	-	-
S-1 30 Al		Del II: Diphenylmethan-4-4'-diisocyanat Solventnaphtha (råolie)	0 - 30	-	-	-	-	Al
S-1 U30 Fe			0 - 30	U	Fe	-	-	-
S-1 30-90 Fe			30 - 90	-	Fe	-	-	-
S-2 30 Fe	Ny cold-boxbindere	Del I: Phenol Formaldehyd Methanol	0 - 30	-	Fe	-	-	-
		Del II: Diphenylmethan-4-4'-diisocyanat Solventnaphtha						
D-1 30 Fe	Mest anvendte coldbox-bindere fra leverandør D	Del I: Phenol Formaldehyd Solventnaphtha N-butanol	0 - 30	-	Fe	-	-	-
		Del II: Diphenylmethan-4-4'-diisocyanat Aromatiske kulbrinter Alifatiske kulbrinter						

Skema 1.3: Forsøgsprogram - Koder, bindertyper og sammensætning

Kode	Bindertype	Sammensætning ifølge sikkerhedsdatablade	Prøvetagningstid i min efter (U)		Metaller			
			Støbning	Udslagning	Støbejern Fe	Tinbronce Cu	Silumin Al	
S-3 30 Fe	Resol/CO <sub>2</sub>	Kaliumhydroxyd Phenol Formaldehyd Etylenglycol 1-hydroxy-3,6-dioxan	0 - 30	-	Fe	-	-	-
B-1 30 Fe	Resol/CO <sub>2</sub>	Kaliumhydroxyd Butylglycol 2-fenoxiethanol Phenol	0 - 30	-	Fe	-	-	-
SKD 30 Fe	Skalsand (nysand)		0 - 30	-	Fe	-	-	-
SKS 30 Fe	Skalsand (reg. sand)		0 - 30	-	Fe	-	-	-

# Bilag 4

Skema 6.2.2.1: Pyrolyseproduktudvikling fra furanbindere

Pyrolyse stoffer	D-3 30 Fe			D-3 30-90 Fe			D-3-u 30 Fe			D-3B 30 Fe			D-4 30 Fe			D-3 30 Cu			D-3 45 Al			GV-værdier mg/m <sup>3</sup>
	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	
Benzen	641	32,9	400	42	2,2	26	24	1,2	15	950	535	27	334	358	17	224	24	1,2	15,0	1,6		
Tolen	1230	63,1	13	235	12,1	2,5	127	6,5	1,4	1,3	1184	61	12,6	1292	66	13,7	542	27,8	5,8	94		
Xylen + ethylenbenzen	36	1,8	0,3	1	<0,1	0	1	<0,1	0	0,1	35	1,8	0,3	37	1,9	0,3	7	0,4	0,1	109		
Sum øvrige kulbrinter	3	0,2	<0,1	0	0	0	6	0,3	<0,1	0	0	0	0	21	1,1	0,1	23	1,2	0,2	-		
Kulbrinter i alt	1910	97,9	-	278	14,3	-	158	8,1	-	84,5	1754	89,9	-	1708	87,6	-	596	30,6	-	-		
Phenol	2	0,1	0,5	1	<0,1	0,3	1	<0,1	0,2	6,9	2	0,1	0,4	73	3,7	18,2	2	0,1	0,5	4		
Cresoler, o-, m-, p	3	0,2	0,1	4	0,2	0,2	3	0,2	0,1	1,1	9	0,5	0,4	27	1,4	1,2	0	0	0	22		
Xylenoler	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,3	0	0	0	17	0,9	-	0	0	0	-		
Formaldehyd	8	0,4	19	12	0,6	30	11	0,6	28	10,4	7	0,4	16,8	7	0,4	18,7	3	0,2	6,4	0,4		
Acetaldehyd	7	0,4	0,2	8	0,4	0,2	6	0,3	0,1	0,1	7	0,4	0,2	6	0,3	0,1	4	0,2	0,1	45		
Acrolein	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,12		
Acetone	45	2,3	0,1	14	0,7	<0,1	11	0,6	<0,1	50	2,6	2,9	0,1	42	2,2	0,1	33	1,7	0,1	600		
Propanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	<0,1	0	0	0	0	-		
2-Butanon	3	0,2	0,2	1	<0,1	<0,1	0	0	0	4	0,2	<0,1	<0,1	3	0,2	<0,1	2	0,1	<0,1	145		
Butanal	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-		
Benzaldehyd	2	0,1	0,2	1	<0,1	<0,1	0	0	0	0	2	0,1	0,2	3	0,2	0,3	0	0	0	9		
Pentanal	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	175		
Hexanal	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-		
2-Hydroxybenzaldehyd	65	3,3	6,5	36	1,8	3,6	29	1,5	2,9	6,3	75	3,8	7,5	0	0	0	0	0	0	10		
CO (integreret)	9496	487	328	7178	368	248	3262	188	113	5039	258	174	11276	65	44	471	24,2	1,6	29			
Fortyndingsfaktor total	768			311			160			1150	761			320			44					



Skema 6.2.3.1: Pyrolyseproduktudvikling fra cold-box bindere

Pyrolyse stoffer	S-1 30 Fe			S-1 30-90 Fe			S-1-u 30 Fe			S-2 30 Fe			D-1 30 Fe			* S1 45 Cu			* S-1 45 Al			GV-værdier mg/m <sup>3</sup>	
	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor		
Benzen	1361	70	851	226	11,6	141	94	4,8	59	1232	63	770	1628	83	1018	934	48	584	12	0,6	7,3	1,6	
Tolen	203	10,4	2,2	103	5,3	1,1	22	1,1	0,2	126	6,5	1,3	209	10,7	2,2	229	11,8	3,2	11	0,6	0,1	94	
Xylen + ethylenbenzen	111	5,7	1,0	109	5,6	1,0	28	1,4	0,3	43	2,2	0,4	177	9,1	1,6	158	8,1	1,4	9	0,5	0,1	109	
Sum øvrige kulbrinter	5725	294	40	6835	351	47	3764	193	26	4173	214	29	8357	429	58	6511	334	45	4691	241	32	-	
Kulbrinter i alt	7400	380,1	0	7273	373,5	0	3908	200,3	-	5574	285,7	-	10371	531,8	-	7832	401,9	-	4723	242,7	-	-	
Phenol	905	46	226	667	34,2	167	696	35,7	147	1008	52	252	615	32	154	921	47	230	224	11,9	5,6	4	
Cresoler, o-, m-, p	182	9,3	8,3	159	8,2	7,2	115	5,9	5,2	97	5	4,4	106	5,4	4,8	89	4,6	4,0	39	2,0	1,8	22	
Xylenoler	22	1,1	-	22	1,1	-	10	0,5	-	14	0,7	-	19	1,0	-	13	0,7	-	1	<0,1	-	-	
Formaldehyd	0	0	0	4	0,2	9,7	10	0,5	23,9	4	0,2	9,5	6	0,3	15	0	0	0	5	0,3	13,1	0,4	
Acetaldehyd	4	0,2	0,1	7	0,4	0,2	8	0,4	0,2	6	0,3	0,1	6	0,3	0,1	7	0,4	0,2	4	0,2	0,1	45	
Acrolein	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,12	
Acetone	3	0,2	<0,1	5	0,3	<0,1	6	0,3	<0,1	2	0,1	<0,1	1	<0,1	<0,1	7	0,4	<0,1	5	0,1	<0,1	600	
Propanol	1	<0,1	-	3	0,2	-	2	0,1	-	2	0,1	-	2	0,1	-	2	0,1	-	1	<0,1	-	-	
2-Butanon	2	0,1	<0,1	3	0,2	<0,1	2	0,1	-	3	0,2	<0,1	5	0,3	<0,1	2	0,1	<0,1	1	<0,1	-	145	
Butanal	2	0,1	-	4	0,2	-	3	0,2	-	5	0,3	-	30	1,5	-	2	0,1	-	2	0,1	<0,1	-	
Benzaldehyd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	
Pentanal	2	0,1	-	4	0,2	-	2	0,1	-	0	0	-	0	0	-	2	0,1	-	1	<0,1	-	175	
Hexanal	4	0,2	-	10	0,5	-	6	0,3	-	1	0,1	-	0	0	-	5	0,3	-	4	0,2	-	-	
2-Hydroxybenzaldehyd	48	2,5	4,8	182	9,3	18,2	120	6,2	12	81	4,2	8,1	96	4,9	9,6	67	3,4	6,7	33	1,7	3,3	10	
CO (integreret)	9772	501	337	184	9,04	6,3	1166	60	40	4479	230	155	3525	181	122	1082	55	37	65	3,3	2,2	29	
Fortyndingsfaktor total	1470			381			329			1229			1386			912			116				

\* Prøvetagning 45 min



Skema 6.2.4.1: Pyrolyseproduktudvikling fra resolbindere og skal sand

Pyrolyse stoffer	Resol binder						Skalsand						GV-værdier mg/m <sup>3</sup>
	S-3 30 Fe			B-1 30 Fe			SKD 30 Fe			SKS 30 Fe			
	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	fortyndingsfaktor	
Benzen	877	45	548	601	31	376	944	48	590	759	39	474	1,6
Tolen	163	8,4	1,7	130	6,7	1,4	322	16,5	3,4	264	13,5	2,8	94
Xylener + ethylenbenzen	87	4,5	0,8	74	3,8	0,7	152	7,8	1,4	122	6,3	1,1	109
Sum øvrige kulbrinter	221	11,3	1,5	158	8,1	1,1	260	13,3	1,8	1399	72	9,6	-
Kulbrinter i alt	1348	69,2	-	963	49,6	-	1678	85,6	-	2544	130,8	-	-
Phenol	191	9,8	48	48	2,5	12	938	48	234	1081	55	270	4
Cresoler, o-, m-, p	168	8,6	7,6	130	6,7	5,9	808	41,4	37	870	45	40	22
Xylenoler	137	7	-	130	6,7	-	255	13,1	-	260	13,3	-	-
Formaldehyd	34	1,7	85	13	0,7	34	2	0,1	5	1	<0,1	2,1	0,4
Acetaldehyd	176	9	3,9	130	6,7	2,9	8	0,4	0,2	10	0,5	0,2	45
Acrolein	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,12
Acetone	6	0,3	<0,1	9	0,5	<0,1	9	0,5	<0,1	11	0,6	<0,1	600
Propanol	38	1,9	-	44	2,3	-	2	0,1	-	2	0,1	-	-
2-Butanon	11	0,6	0,1	12	0,6	0,1	2	0,1	<0,1	2	0,1	<0,1	145
Butanal	68	3,5	-	54	2,8	-	2	0,1	-	2	0,1	-	-
Benzaldehyd	0	0	0	3	0,2	0,4	0	0	0	0	0	0	9
Pentanal	5	0,3	<0,1	5	0,3	-	3	0,2	-	3	0,2	-	175
Hexanal	5	0,3	-	0	0	0	2	0,1	-	2	0,1	-	-
2-Hydroxybenzaldehyd	0	0	0	271	13,9	27,1	30	1,5	3,0	34	1,7	3,4	10
CO (integreret)	6994	359	241	7472	383	257	10875	558	375	11259	577	388	29
Fortyndingsfaktor total	938			718			1251			1182			

# Bilag 6

Skema 7.1.1: Pyrolyseproduktudvikling fra furanbindere i mg/kg sand (tidligere undersøgelse)

Pyrolyseprodukter	Perasit 5101						Sinoterm 100 D			Sinoterm 100 F		
	Reg. sand		Nysand		Reg. sand		Reg. sand		Reg. sand		Reg. sand	
	Mod PTS		PTS		Mod. PTS		Mod. PTS		Mod. PTS		Mod. PTS	
	Fe	Al	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	PTS	PTS
Benzen	148	3	192	80	164	190	170	206				
Toluen	210	47	312	71	281	366	293	383				
Xylen	50	13	19	27	73	25	72	32				
Sum kulbrinter	408	63	523	178	518	581	535	621				
Phenol	83	<0,5	58	8	30	90	62	31				
Cresol	30	<0,5	21	3	21	41	28	31				
Formaldehyd	<1	1,5	<1	<0,5	<1	<1	<1	<1				
SO <sub>2</sub>	156	152	320	195	315	340	354	424				
CO	514	238	997	331	911	1044	730	1384				

Skema 7.2.1: Pyrolyseproduktudvikling fra furanbindere i mg/kg sand (tidligere undersøgelse)

Metal- type	Bindertype og mængde		Katalysator		Kulbrinter				Pyrolyseprodukter i mg/kg sand				
	I %	II %	Type	Mængde %	Benzen	Toluen	Xylen	Sum af kulbrinter	Phenol	Formaldehy d	HCN	AMIN min	CO
Støbe- jern 1.350°C	308-C20 0,8	601 0,8	TEA	0,04	239	28	13	750	280	0,03	77	108	677
			DMEA	0,15	246	37	26	750	280	0,08	78	205	653
Stål 1.600°C	0,8	0,8	TEA	0,04	172	20	9	-	220	0,07	32	45	1.257
Alu-minium 750°C	0,45	0,45	DMEA	0,04	<1	1,3	<1	10	3	0,04	<3	3	21



Skema 9.4.1: Pyrolyseproduktudvikling fra furanbinder afhæret med benzensulfon- og paratoluensyre samt fra resolbinder

Pyrolysestoffer	D-3B (furan/benzensulfonsyre)				D-3 Furan/paratoluensyre (PTS-syre)				S-3 Resol				Grænsevæ rdi
	mg	mg/kg	Fortynding s- faktor	MIMS mg	mg	mg/kg	Fortynding s- faktor	MIMS mg	mg	mg/kg	Fortynding s- faktor	MIMS mg	
Benzen	1256	64	785	613	840	43	525	557	1278	66	799	1078	1,6
Toluen	131	6,7	1,4	46,2	1522	78	16,2	686	220	11,3	2,3	252	94
Xylen+ethylbenzene r	10	0,5	<0,1	-	54	2,8	0,5	-	140	7,2	1,3	-	109
Sum af øvrige kulbrinter	0	0	0	-	0	0	0	-	623	31,9	-	7210	-
Kulbrinter i alt	1397	72	-	-	2416	124	-	-	2261	116	-	-	-
Phenol	3,5	0,2	0,9	39,6	1,5	<0,1	3,8	65,5	216	11,1	54	2590	4
Cresoler, o-, m-, p-	1,0	<0,1	<0,1	20,3	2,0	0,1	<0,1	35,4	105	5,4	2,3	1167	22
Xylenoler	0	0	0	-	0	0	0	-	125	6,4	-	-	-
Formaldehyd	8	0,4	20	-	6,5	0,3	16,3	-	29,5	1,5	74	-	0,4
Acetaldehyd	7	0,4	0,2	-	7,0	0,4	0,2	-	95	4,9	2,1	-	45
Acetone	41	2,1	<0,1	-	50	2,6	<0,1	-	0	0	0	-	600
Propanol	1,5	<0,1	-	-	2,0	0,1	-	-	25	1,3	-	-	-
2-butanon	3,5	0,2	<0,1	-	3,5	0,2	<0,1	-	0	0	0	-	145
Butanal	0	0	0	-	0	0	0	-	87	4,5	-	-	-
Benzaldehy	0	0	0	-	2,0	0,1	0,2	-	0	0	0	-	9
2-hydroxybenzaldehyd	60	3,1	6	-	71	3,6	7,1	-	237	12,2	23,7	-	10
CO	6917	355	239	-	8009	411	276	-	10222	524	352	-	29
SO <sub>2</sub>	186	9,5	143	-	324	16,6	249	-	140	7,2	108	-	1,3





Skema 10.6.1: Udvikling af benzen, SO<sub>2</sub> og CO fra udvalgte furanbindere

Pyrolysestoffer	E-1 Fe			E-2 Fe			F-1 Fe			F-1 Fe 1500°C		
	mg	mg/kg	Fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	Fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	Fortyndingsfaktor	mg	mg/kg	Fortyndingsfaktor
Benzen	361	18,5	226	262	13,4	164	563	28,9	352	488	25,0	305
SO <sub>2</sub>	1,0	0,05	0,8	2,5	0,13	1,9	1,0	0,05	0,8	1,0	0,05	0,8
CO (integreret)	6685	343	231	7393	379	255	6147	315	212	6306	323	217



Skema 11.1: Miljøvurdering af de enkelte bindergrupper ved hjælp af fortyndingsfaktorer

Bindergrupper	Typer	Fortyndingsfaktorer		
		Benzen	CO	I alt
Furan	D-3 Fe	400	328	728
	*D3-B Fe	950	174	1124
	D-4 Fe	334	389	723
	E-1 Fe	226	231	457
	E-2 Fe	164	255	419
	F-1 Fe	352	212	564
	S-1 Fe	851	337	1188
Cold-box	S-2 Fe	770	155	925
	D-1 Fe	1018	122	1140
Resol/CO <sub>2</sub>	S-3 Fe	548	241	789
	B-1 Fe	376	257	633
Skalsans	SKD Fe	590	375	965
	SKS Fe	474	388	862

\* Samme binder som D-3 dog afhædet med benzensulfonsyre. Binder og hærterilsætning som D3 og D4.