

BGIA-Report 5/2009

Organische Pyrolyseprodukte
aus Formstoffen in Gießereien

Verfasser: Joachim Helber
IfG Institut für Gießereitechnik gGmbH, Düsseldorf

Norbert Lichtenstein, Stefan Gabriel
BGIA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung, Sankt Augustin

Redaktion: Zentralbereich des BGIA

Herausgeber: BGIA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung
Alte Heerstr. 111, 53757 Sankt Augustin
Telefon: +49 / 02241 / 231 – 01
Fax: +49 / 02241 / 231 – 1333
Internet: www.dguv.de

ISBN: 978-3-88383-822-9

ISSN: 1869-3491

Organische Pyrolyseprodukte aus Formstoffen in Gießereien

Kurzfassung

Potenzielle Gefährdungen von Arbeitnehmern an Gießereiarbeitsplätzen werden seit Jahrzehnten von Arbeitsschützern untersucht. Neben Gefährdungen durch z. B. Lärm oder Hitze sind insbesondere auch die Einwirkungen durch chemische Stoffe von Bedeutung. Beim Abguss werden durch thermische Belastung aus den verwendeten organischen Bindern flüchtige Pyrolyseprodukte gebildet. Wie fast immer bei Pyrolysevorgängen sind die gebildeten Gemische aus Zersetzungsprodukten sehr komplex und die qualitative sowie insbesondere die quantitative Zusammensetzung können in den meisten Fällen nicht oder nur sehr vage vorausgesagt werden. Das IfG – Institut für Gießereitechnik, Düsseldorf, hat daher im Rahmen eines Projektes standardisierte Gießversuche mit den wichtigsten gängigen Formstoffsystemen in einer Technikums-Versuchsapparatur durchgeführt. Die beim Gießvorgang und nachfolgenden Abkühlprozess gebildeten Pyrolysegase wurden mit verschiedenen Probenahmesystemen gesammelt und im BGIA – Institut für Arbeitsschutz im Rahmen von Übersichtsanalysen sowie gezielt auf Gefahrstoffe wie aromatische Amine, Isocyanate, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Aldehyde oder Kohlenmonoxid analysiert. In diesem Report werden neben Grundlagen der Gießereitechnik und der verwendeten Untersuchungsapparatur die Ergebnisse für die wichtigsten Bindersysteme zusammengefasst dargestellt. Darüber hinaus wurde eine Auswertung der Expositionsdatenbank MEGA des BGIA im Hinblick auf relevante Gefahrstoffe beim Abguss vorgenommen.

Organic pyrolysis products from mould materials in foundries

Abstract

Occupational safety and health experts have been studying the potential hazards to employees at foundry workplaces for many decades. Besides hazards presented by noise, heat and similar effects, the exposure to chemical substances is also particularly significant. During casting, thermal stress causes volatile pyrolysis products to be formed from the organic binders which are used. As is almost always the case in pyrolysis processes, the mixtures formed from decomposition products are very complex, and in the majority of cases their qualitative and, in particular, quantitative composition can generally be predicted only very vaguely, if at all. IfG, the institute for foundry technology in Düsseldorf, has therefore conducted a project involving standardized casting tests performed in a pilot facility on the most significant common mould systems. The pyrolysis gases formed during the casting process and the subsequent cooling process were collected by means of different sampling systems and analysed, at the BGIA – Institute for Occupational Safety and Health, both by screening analyses and selectively for hazardous substances such as aromatic amines, isocyanates, polycyclic aromatic hydrocarbons, aldehydes and carbon monoxide. Besides describing the principles of casting technology and the test apparatus used, this report summarizes the results for the major binder systems. In addition, the BGIA's MEGA database of exposure data was queried for relevant hazardous substances arising during casting.

Produits organiques résultant de la pyrolyse de matériaux de moulage utilisés dans les fonderies

Résumé

Depuis des décennies, des responsables de l'hygiène et de la sécurité du travail analysent les risques potentiels auxquels sont exposés les personnes travaillant dans des fonderies. Outre les risques en relation avec le bruit ou la chaleur par exemple, l'exposition à des substances chimiques est également à prendre en considération. Lors de la coulée, des produits volatils sont formés par pyrolyse à partir des liants organiques utilisés. Comme c'est presque toujours le cas avec les processus de pyrolyse, les mélanges formés à partir des produits de décomposition sont très complexes. Leur composition et, en particulier, les proportions des composants ne sont pas prédictibles ou uniquement très vaguement dans la plupart des cas. C'est pourquoi l'Institut technique allemand des industries de la fonderie (Institut für Gießereitechnik (IfG) – Düsseldorf) a réalisé, dans le cadre d'un projet, des essais de coulée standardisés avec les matériaux de moulage les plus couramment utilisés, dans son centre d'essais. Les gaz formés par pyrolyse lors de la coulée et du processus de refroidissement qui suit ont été collectés à l'aide de différents systèmes de prélèvement d'échantillons et analysés par le BGIA – Institut pour la sécurité du travail. Ces analyses avaient pour but non seulement de déterminer la composition générale des gaz, mais aussi de détecter de façon ciblée des substances dangereuses, telles que des amines aromatiques, des isocyanates, des hydrocarbures polycycliques aromatiques, des aldéhydes ou du monoxyde de carbone. Ce compte rendu contient, outre des notions de moulage et une description de l'équipement d'essai utilisé, un récapitulatif des résultats obtenus avec les liants les plus importants. En outre, la base de données d'exposition MEGA du BGIA a été utilisée pour déterminer les substances dangereuses générées lors de la coulée.

Productos pirolíticos orgánicos derivados de materiales a moldear en fábricas de fundición

Resumen

Los evaluadores de riesgos laborales analizan desde hace décadas los peligros potenciales a los que están expuestos los trabajadores en el lugar de ejecución del trabajo en fábricas de fundición. Además de los peligros debidos a, por ejemplo, ruido o calor son igualmente de crucial importancia los efectos derivados de sustancias químicas. Durante el proceso de fundición se generan, a causa de la carga térmica, productos pirolíticos volátiles derivados de las sustancias aglutinantes orgánicas utilizadas. Como ocurre en casi todos los cursos de reacción pirolíticos, los compuestos formados por los productos de descomposición son muy complejos y, en la mayoría de los casos, la composición cualitativa así como, particularmente, la cuantitativa o bien no se pueden predecir o bien tan sólo vagamente. El Instituto de la Técnica de fundición (IfG), ubicado en la localidad alemana de Düsseldorf, ha realizado por este motivo, dentro del programa de un proyecto, ensayos de fundición estandarizados con los sistemas de materiales a moldear más importantes y de uso corriente en un dispositivo de ensayo de la Escuela Técnica. Para este fin, se recolectaron los gases pirolíticos constituidos durante el proceso de fundición y la reacción de enfriamiento subsiguiente con diversos sistemas de toma de pruebas y se analizaron en el BGIA – Instituto Alemán de Seguridad y Salud Laboral, por una parte, dentro de un programa de análisis de conjunto así como, por otra parte, se examinó expresamente la presencia de sustancias peligrosas, como aminas aromáticas, isocianatos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, aldehídos o monóxido de carbono. En este informe se exponen de forma recopilada tanto las ideas fundamentales de la técnica de fundición y del dispositivo de investigación utilizados, como también los resultados obtenidos para los sistemas de sustancias aglutinantes más importantes. Además, se ha llevado a cabo una evaluación de la base de datos relativa a las exposiciones MEGA del Instituto Alemán de Seguridad y Salud Laboral BGIA con respecto a las sustancias peligrosas relevantes.

Inhalt

1	Vorbemerkung.....	9
2	Grundlagen des Formens und Gießens.....	11
3	Auftreten von flüchtigen Gefahrstoffen beim Gießen.....	15
4	Bedeutung und Einsatz der unterschiedlichen Bindersysteme	17
5	Pyrolyseapparatur und Durchführung der Versuche	19
5.1	Versuchssystematik und Methodik.....	19
5.2	Standardisierte Pyrolyse	20
5.3	Probengewinnung und -transport.....	21
5.4	Untersuchte Bindersysteme	21
6	Probenahme und Analysenverfahren	25
7	Analysenergebnisse	29
7.1	Polyurethan-Cold-Box-System 1 (Eisen)	29
7.2	Polyurethan-Cold-Box-System 2 (Aluminium).....	35
7.3	Polyurethan-Cold-Box-System 3 (Eisen)	38
7.4	Polyurethan-Cold-Box-System 4 (Aluminium).....	39
7.5	Kalt härtendes Furan-Harnstoff-Harz	42
7.6	Tongebundener Sand mit Glanzkohlenstoffbildner	43
7.7	Vergleich zwischen den Gesamtkohlenstoff-Emissionen der untersuchten Bindersysteme	45
8	Expositionsdaten aus Gießereien	49
8.1	Umfang der Expositionsdaten aus Gießereien	49
8.2	Beschreibung der Expositionsdaten.....	50
9	Zusammenfassung	53
	Literatur	55



1 Vorbemerkung

Arbeitsschützer untersuchen seit Jahrzehnten die potenziellen Gefährdungen von Arbeitnehmern an Gießereiarbeitsplätzen. Neben den Gefährdungen durch z. B. Lärm oder Hitze sind insbesondere Einwirkungen durch chemische Stoffe von Bedeutung [1; 2]. Diese können je nach Arbeitsbereich sehr vielfältig sein. In einigen Fällen sind es Expositionen gegenüber den eingesetzten Stoffen, wie Quarzstaub in der Formerei oder Putzerei, oder aliphatische Amine in der Kernmacherei. In anderen Bereichen – so beim Abguss – werden durch die thermische Belastung aus den verwendeten organischen Bindern flüchtige Pyrolyseprodukte gebildet.

Wie fast immer bei Pyrolysevorgängen sind die gebildeten Gemische aus Zersetzungsprodukten sehr komplex und die qualitative sowie insbesondere die quantitative Zusammensetzung können meist nicht oder nur sehr vage vorausgesagt werden. Auch wenn bekannt ist, dass aus den verschiedenen Bindersystemen Stoffe wie Benzol, Phenol, Furfurylaldehyd oder Formaldehyd freigesetzt werden können, bestand schon immer Bedarf, die Zusammensetzung von Gießgasen unterschiedlicher Bindersysteme durch systematische Untersuchungen zu ermitteln.

Das Institut für Gießereitechnik (IfG) in Düsseldorf hat daher in einem Projekt standardisierte Gießversuche mit den wichtigsten gängigen Formstoffsystemen in einer Technikums-Versuchsapparatur durchgeführt. Die beim Gießvorgang und nachfolgenden Abkühlprozess gebildeten Pyrolysegase wurden mit verschiedenen Probenahmesystemen gesammelt und im BGIA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung im Rahmen von Übersichtsanalysen sowie gezielt auf bestimmte Gefahrstoffe analysiert. Dieser Report stellt neben Grundlagen der Gießereitechnik und der verwendeten Untersuchungsapparatur die Ergebnisse für die wichtigsten Bindersysteme zusammengefasst vor. Darüber hinaus wurde die Expositionsdatenbank MEGA des BGIA im Hinblick auf relevante Gefahrstoffe beim Abguss ausgewertet.



2 Grundlagen des Formens und Gießens

Beim Gießen erhalten metallische Bauteile ihre Gestalt dadurch, dass flüssiges Metall in Formen gebracht wird und dort erstarrt. Der Temperaturbereich, in dem die wichtigsten technischen Legierungen flüssig und damit „vergießbar“ werden, liegt etwa bei 700 °C für Aluminiumlegierungen, bei 1 000 °C für Kupferlegierungen und bei 1 350 bis 1 600 °C für Gusseisen und Stahllegierungen. Die eingesetzten **Formen** müssen diesen Temperaturen widerstehen, das heißt, sie müssen „dicht halten“, damit das Verfahren korrekt arbeitet und weil unkontrolliert austretendes Flüssigmetall eine erhebliche Gefahr darstellt. Die Formen sollen darüber hinaus eine Vielzahl weiterer verfahrenstechnischer Notwendigkeiten erfüllen und möglichst „emissionsarm“ sein.

Sind im Folgenden gießtechnische Formgebungsverfahren angesprochen, dann unter der Beschränkung auf Sandgussverfahren. Das sind die mengenmäßig mit Abstand wichtigsten Varianten in den Gießverfahren, von denen ca. 75 % der Gießereiproduktion Deutschlands betroffen sind.

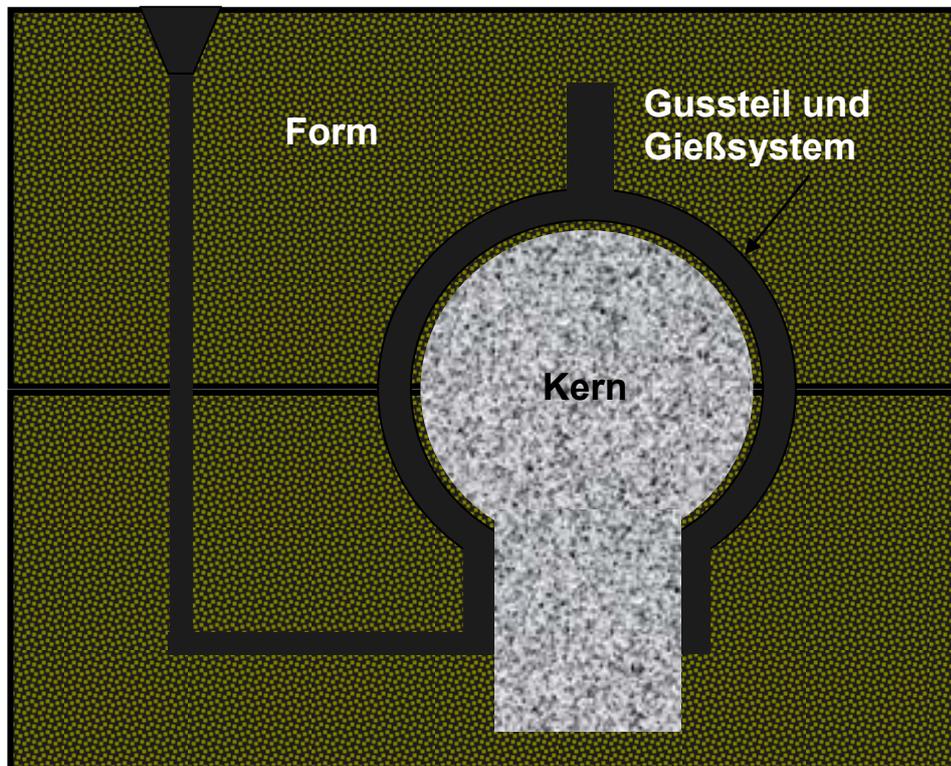
Der prinzipielle Aufbau einer Sandform ist in Abbildung 1 (siehe Seite 12) dargestellt. Die anteilmäßig bedeutendste Komponente ist der **Formstoff**, meist bestehend aus Quarzsand, Bentonit, Wasser und Glanzkohlenstoffbildner (Kohle). **Kerne** sind Bestandteile der meisten Gießformen und bestehen aus Quarzsand (selten anderen hoch temperaturstabilen Materialien) und einem Polymerbinder. Sie werden benötigt, um im Inneren der Gussteile Hohlräume auszusparen. Polymerbinder sind organische Harze.

Polymere anorganische Salze von Polyoxosäuren bezeichnet man meist als „anorganische Binder“. Diese sind mit Blick auf die Arbeitsplatzhygiene optimal, können jedoch funktional nicht mit den organischen Bindern konkurrieren. Deshalb werden sie nur in einfachen Applikationen eingesetzt.

Der Kernanteil liegt häufig zwischen 5 und 20 % der Formmasse. In die Kerne können feinkörnige Additive integriert sein, die zum Beispiel den Kernzerfall fördern oder gießtechnische Fehler verhindern helfen. Im Folgenden wird exemplarisch auf

die unterschiedlichen (Gruppen von) Kernbinder(n) und deren Emissionsverhalten eingegangen.

Abbildung 1:
Schematischer Schnitt durch eine Gießform



Als **Serienguss** bezeichnet man die Herstellung mehrerer gleichartiger Gussteile – meist auf einer getakteten Maschine. Dabei kann eine Serie oder Losgröße wenige Teile umfassen oder auch so groß sein, dass auf einer Anlage während des gesamten Jahres nur ein einziges Teil gefertigt wird.

Verfahrenstechnisch differenziert man nach Kastenformanlagen (horizontale Teilungsebene der Form) und Ballenformanlagen (vertikale Teilungsebene der Form, kastenlos). Eine Formanlage arbeitet weitgehend automatisch und benutzt Bentonit/wassergebundenen Sand, der keine Abbindezeit benötigt. Kerne müssen dagegen aus Polymerbinder und Sand vorgefertigt, ausgehärtet und in den geformten Unterkasten (bei Formmaschinen mit vertikaler Formteilung in einen Kernhalter) eingelegt werden. Bei Formanlagen werden quasi-kontinuierlich zwischen



einigen 100 kg und 25 t Flüssigmaterial pro Stunde vergossen, wobei die Kästen auf Rollen auf einer zyklischen Bahn bewegt werden.

Großguss-Gießereien arbeiten dagegen – stark vereinfacht – nach folgendem Verfahren: Die beiden Formhälften (Unterkasten und Oberkasten) werden manuell getrennt gefertigt. Dazu werden Polymerbinder und Sand im Mischer gemischt und die Mischung in die Formkästen, in denen das halbe Modell liegt, eingefüllt. Nach Ablauf der Abbindezeit (Härtung) wird das Modell gezogen und der Oberkasten gewendet. Teile wie Kerne, Gießläufe, Filter, Speiser, Entlüftungsschläuche, Kühlsteine etc. werden entweder direkt mit Formsand eingefornt oder später eingelegt – danach wird der Oberkasten präzise auf den Unterkasten aufgesetzt. Anschließend wird „batch-artig“ in eine Form oder in wenige große stationäre Formen gegossen, wobei das Gießgewicht bis zu 300 t betragen kann.

Für den Arbeitsschutz ergeben sich zu den beiden Verfahren unterschiedliche Aspekte und Anforderungen: Der automatisierte Betrieb kann weitgehend gekapselt stattfinden, während es beim Handformguss bisher nicht gelungen ist, jede einzelne Form während ihrer Herstellung oder nach dem Abguss unter eine Absaugglocke zu stellen, was technisch und organisatorisch sinnvoll wäre. Die Expositionssituation ist besonders ungünstig, wenn Formen, Gießen und Kühlen in einer Halle zeitgleich stattfinden. Daher ist es häufig Usus, in der Frühschicht zu formen, in der Spätschicht zu gießen und in der Nachschicht zu kühlen (und auszuleeren).

Die Gefahrstoffemissionen, die untersucht wurden, treten beim Kühlen und Erstarren des Gussteils in der Form auf, wenn diese die Wärme des flüssigen Metalls aufnimmt bzw. durchleitet.



3 Auftreten von flüchtigen Gefahrstoffen beim Gießen

Arten und spezifische Mengen der in Gießereien verwendeten Gefahrstoffe sind überschaubar und tendenziell rückläufig, da man auch in dieser Sparte – und nicht erst seit der Verankerung des Substitutionsgebots in der Gefahrstoffverordnung – intensiv an Substitutionslösungen arbeitet [3 bis 11]. Beispiele hierfür sind

- die Substitution von teerpechbasierten Bindern durch Polymerbinder (ca. 1970er-Jahre) oder
- die Substitution von Polymerbindern durch anorganische Binder (bislang nur bei Nischenverfahren möglich)
- graduelle Emissionsreduzierungen durch Modifikationen an den Bindersystemen.

Die Zubereitungen für die Kernbinder enthalten neben den Polymerbildnern (Harz und Härter) niedermolekulare Hilfsstoffe, wie z. B. Lösemittel, Katalysatoren und oberflächenaktive Stoffe. Daher werden beim Abguss neben den Crackprodukten aus den Polymeren auch die flüchtigen niedermolekularen Hilfsstoffe freigesetzt.



4 Bedeutung und Einsatz der unterschiedlichen Bindersysteme

Derzeit sind die in Tabelle 1 genannten Bindertypen im Einsatz, die den deutschen Gießereibedarf fast vollständig abdecken. Der überwiegende Teil der Kerne wird mittels PUR-Cold-Box- (Serienguss) oder Furanharz- bzw. Phenolharzverfahren (Handformguss) hergestellt. Pepset-, Wasserglas-CO₂, Resol-CO₂-, Maskenformstoff- (Croning), Warm-Box-, Hot-Box- oder Silikatbinder haben eine relativ weite Verbreitung, machen aber zusammen nicht mehr als 20 % der produzierten Kerne aus. Zementform-, Wasserglas-Ester-, Methylformiat-, Epoxidharz-SO₂- oder Salzbasisverfahren werden nur ganz vereinzelt eingesetzt.

Tabelle 1:
In Gießereien eingesetzte Bindersysteme (vereinfacht)

Selbsthärtende Verfahren		Kalt härtende Verfahren (durch Begasung)		Heiß härtende Verfahren (erhöhte Temperatur)	
Anorganische Binder	Organische Binder	Anorganische Binder	Organische Binder	Anorganische Binder	Organische Binder
Zement + Wasser	Harnstoff-modifiziertes Furanharz + stark saurer (flüssiger) Härter	Na-Silikat (Wasserglas) + CO ₂ -Begasung	PUR-Cold-Box Harz/Aktiva-tor + Amin-Begasung	Na-Silikat-Gel/ beheiztes Werkzeug (+ Warmluft-spülung)	Phenol-Resol oder harnstoff-modifiziertes Furanharz + fester Härter/ beheiztes Werkzeug „Hot-Box“
Wasserglas + Esterhärter	Phenolharz + stark saurer Härter	Na-Silikat + Luft („Cold-Air“-Verfahren)	Alkalisches Resolharz + Methylformiat-Begasung	Magnesium-(poly)sulfat + beheiztes Werkzeug (+ Warmluft-spülung)	Phenol-/ Furanharz + stark saurer (flüssiger oder salzartiger) Härter „Warm-Box“
	„Pepset“-Harz + flüssiger Pyridinhärter		Resolharz und CO ₂ -Begasung	Natrium(poly)-phosphat + beheiztes Werkzeug (+ Warmluft-spülung)	Vorumhüllter Sand (Phenol-Novolak/Hexamin/beheiztes Werkzeug) „Croning“
			Epoxidharz/ Initiator + SO ₂ -Begasung		



5 Pyrolyseapparatur und Durchführung der Versuche

5.1 Versuchssystematik und Methodik

Die systematische Ermittlung von Gießgasen kann entweder in Gießereien, welche die einzelnen Verfahren anwenden, oder unter Laborbedingungen erfolgen. Beide Wege haben spezifische Vor- und Nachteile. Das Labor bzw. Technikum wurde den Gießereien vorgezogen, da dort mit verschiedenen Störeinflüssen zu rechnen ist. Das IfG-Technikum bot die Möglichkeit, gießereinahe Versuchsbedingungen nachzustellen.

Das Untersuchungsverfahren umfasste folgende Schritte:

- Auswahl von repräsentativen Bindern aus einer Vielzahl an marktgängigen Produkten,
- Herstellung von Prüfkörpern nach Originalrezeptur unter Verwendung von Neusand und unterstützt durch Mischer, Begasungsanlage oder Kernschießmaschine, Wärmeschrank – je nach Bedarf,
- Abgießen der Prüfkörper mit einem Standardgusseisen oder Aluminium,
- Online-Registrierung von Gasen wie Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid,
- Gewinnung von Proben für die chemische Analyse auf Gießgaskomponenten,
- Transfer der Proben in das BGIA- bzw. IfG-Labor,
- qualitative und teilweise quantitative Analyse der Proben.

Bei den ausgewählten Materialien handelte es sich durchweg um handelsübliche Produkte mit hohem Marktanteil.

Die Temperaturfeldentwicklung in der Form ist entscheidend für die Zusammensetzung des Gießgases. Die starke Abgängigkeit von Geometrie und Wärmeinhalt des jeweiligen Gussteils bedingt, dass zwar die qualitative Gießgaszusammensetzung für den jeweiligen Binder typisch ist, jedoch die Mengenverhältnisse der einzelnen Gas-Komponenten zueinander sehr stark variieren können. Auch aus diesem Grunde

wurde eine quantitative Auswertung nicht generell durchgeführt, da die Ergebnisse streng nur für die spezifische Versuchsanordnung gelten.

5.2 Standardisierte Pyrolyse

Um die Gießgase vollständig und reproduzierbar untersuchen zu können und beim Test verschiedener Bindersysteme vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde ein standardisierter Test (Standard-Abgießversuch) konzipiert. Dieser sollte der Gießereipraxis möglichst nahe kommen. Die entscheidenden experimentellen Ansätze dieses Konzeptes sind:

- schnelle Wärmezufuhr in den Prüfkörper durch Kontakt mit flüssigem Metall
- Erzeugung eines Temperaturgradienten im Prüfkörper mit nach außen abklingendem Temperaturfeld, was den Verhältnissen in der Praxis entspricht.

Abbildung 2 zeigt den Aufbau, kurz bevor Eisen in den Trichter gegossen wird.



Abbildung 2:
Pyrolyseapparatur mit diversen
Probenahmesystemen am
Auslassrohr

Zylindrische Sandformen wurden nach der Standardrezeptur des Harzlieferanten gefertigt. Deren Volumen und Geometrie waren bei allen Versuchen identisch. Das Formgewicht lag, je nach spezifischer Dichte des Materials, bei 22 bis 28 kg. Die ausgehärtete Form (Prüfkörper in Form eines dickwandigen Bechers aus Neusand und dem zu testenden Formstoff) wurde zentriert in die Versuchstrommel gestellt und über zwei Spindeln befestigt, sodass ein Verschieben nicht möglich war. Auf die Sandform wurde ein Deckel aufgesetzt, der die Trommel dicht verschließt. In der



Mitte des Deckels befindet sich ein Loch, in das ein passender Trichter eingesetzt und durch den das flüssige Metall in den Prüfkörper gegossen wurde. Das eingegossene Metall schloss den Trichter und die Trommel nach oben gegen Gasaustritt ab. Die Masse an vergossenem Eisen lag bei ca. 10 kg pro Versuch, bei Aluminium bei ca. 4 kg. Eisen hatte zum Zeitpunkt des Abgießens eine Temperatur von ca. 1 420 °C, Aluminium von ca. 740 °C.

Die Pyrolyseapparatur wurde mit gereinigter Luft (Aktivkohle) bzw. synthetischer Luft gespült. Diese durchströmte die Apparatur und transportierte die bei der Pyrolyse entstandenen Stoffe durch ein Auslassrohr zu den Probenahmeeinrichtungen und den direkt anzeigenden Analysesystemen (non-dispersive infrared-detector, NDIR; Flammenionisationsdetektor, FID). Eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Gasfalle am Ende der Probenahmestrecke diente dazu, weitere mit den anderen Probenahmesystemen nicht erfasste Stoffe aufzufangen.

Die „Standard-Gießversuche“ wurden mit den in Abschnitt 5.4 genannten Bindersystemen durchgeführt.

5.3 Probengewinnung und -transport

Um die Gießgase kontinuierlich aus der Pyrolysekammer zu den Probenahmesystemen zu transportieren, wurde das System mit Syntheseluft mit einem Volumenstrom von 40 l/min gespült. Dieser bildete zugleich die Nulllinie für die Analytoren. Nachdem alle Analytoren und Probenahmesysteme betriebsbereit, der Probekörper eingebettet und der Trommeldeckel aufgesetzt und abgedichtet waren sowie flüssiges Eisen bereitstand, wurde die Gießtemperatur eingestellt und es wurde in den Probekörper abgegossen. Sofort nach der Füllung wurden alle Probenahmepumpen aktiviert. Die Probenahme dauerte 80 min. Danach wurden die Sammelphasen verschlossen, eindeutig gekennzeichnet, nach Bedarf gekühlt und möglichst umgehend zur Auswertung in die Labore gebracht.

5.4 Untersuchte Bindersysteme

Gezeigt werden die Ergebnisse der Abgießversuche für vier Polyurethan-Cold-Box-Binder (zwei für Eisenguss, zwei für Aluminiumguss), ein kalt härtendes Furan-Harnstoff-Harz und einen tongebundenen Grünsand mit Glanzkohlenstoffbildner.



Informationen über die Binder-Zusammensetzungen sind Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2:
Untersuchte Bindersysteme und Abgusstemperaturen

System	Harz/Bindemittel	Härter	Abgießtemperatur
Polyurethan-Cold-Box 1	Phenolharz in organischen Lösemitteln, 6 bis 9 % Phenol, 6 bis 9 % Isophoron, < 20 % Naphtha (aromatisch), < 0,8 % Formaldehyd	80 bis 85 % Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) (Isomere, Homologe und Mischungen), 10 bis 15 % Solventnaphtha, (aromatisch)	ca. 1 420 °C (Eisen)
Polyurethan-Cold-Box 2	Phenolharz in organischen Lösemitteln, 2 bis 5 % Phenol, 5 bis 15 % Isophoron, 25 bis 40 % Naphtha (aromatisch), 0,7 % Formaldehyd	70 bis 90 % Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), 10 bis 30 % Naphtha (aromatisch)	736 °C (Aluminium)
Polyurethan-Cold-Box 3	Benzyletherharz in Lösemitteln 2 bis 5 % Phenol, < 0,5 % Formaldehyd	70 bis 95 % Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) in Lösemitteln	ca. 1 420 °C (Eisen)
Polyurethan-Cold-Box 4	Benzyletherharz in Lösemitteln (aromatenfrei), 3 bis 8 % Isophoron, 2 bis 5 % Phenol, < 0,5 % Formaldehyd	70 bis 90 % Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), 10 bis 30 % Naphtha (aromatisch)	736 °C (Aluminium)
Kalt härtendes Furan-Harnstoff-Harz	dünnflüssiges Harnstoff-Furan-Harz, ca. 76 % Furfurylalkohol, 3,5 ± 0,5 % Stickstoff, < 3 % Methanol, 0,08 bis 0,14 % freier Formaldehyd	wässrige Lösung von para-Toluolsulfonsäure (ca. 65 %), maximal 2 % Schwefelsäure	ca. 1 420 °C (Eisen)
Tongebundener Sand mit Glanzkohlenstoffbildner	8 % Bentonit (90 % Montmorillonit), 3 % Carsin (Steinkohlenstaub)		ca. 1 420 °C (Eisen)



Bei den Polyurethan-Cold-Box-Systemen erfolgte die Herstellung der Form durch Mischen des Sandes mit jeweils 0,7 % Harz und Härter sowie Aushärtung durch Begasung mit N,N-Dimethylethylamin. Beim kalt härtenden Furan-Harnstoff-Harz wurde der Sand mit 0,9 % Harz und 0,5 % Härter gemischt und bei Raumtemperatur ausgehärtet. Beim System des tongebundenen Sandes wurde eine Mischung aus Sand, Wasser, 8 % Bentonit und 3 % Carsin (Steinkohlenstaub) zur Herstellung der Form verwendet.



6 Probenahme und Analysenverfahren

Die Pyrolyseapparatur wurde während der Abgießversuche mit gereinigter Luft (Volumenstrom ca. 40 l/min) durchströmt. Im Auslassrohr wurden zur Probenahme bzw. Messung der unterschiedlichen Gefahrstoffe die in Tabelle 3 genannten Systeme angeschlossen.

Tabelle 3:
Probenahme- bzw. Messsysteme

Nr.	Probenahme- bzw. Messsystem	Gefahrstoff	Probenahmedauer in min	Volumenstrom
1	TENAX-Röhrchen	flüchtige organische Komponenten (VOC)	1 bzw. 2	50 ml/min
2	Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure	aromatische Amine	60	60 l/h
3	Röhrchen mit imprägnierter Watte	Isocyanate	60	100 l/h
4	Filter/Röhrchen-Kombination (XAD)	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	60	120 l/h
5	Kartusche mit imprägniertem Silicagel	Aldehyde	60	20 l/h
6	Kühlfalle, flüssiger Stickstoff	flüchtige organische Komponenten als Kondensat	80	33,5 l/min
7	CO-Monitor	Kohlenmonoxid (CO)	80	0,3 l/min
8	Flammenionisationsdetektor (FID)	Summe organischer Kohlenstoff (TVOC)	80	1,2 l/min

Die Analysen der TENAX-Röhrchen auf VOC (Nr. 1 in Tabelle 3) und die in einem Fall durchgeführte Analyse eines Kondensats (Nr. 6) waren qualitative Übersichtsanalysen, die nur grob halbquantitative Hinweise erlauben. Bei den Analysen Nr. 2 bis 5 sowie 7 und 8 wurden quantitative Ergebnisse für die Konzentrationen in der die Apparatur durchströmenden Luft ermittelt.



Für die Messungen der in Tabelle 3 genannten Gefahrstoffe bzw. Gefahrstoffgruppen wurden folgende Verfahren eingesetzt:

- **Flüchtige organische Komponenten (VOC) mittels Thermodesorptions-Gaschromatographie/Massenspektrometrie**

Probenträger: Thermodesorptionsröhrchen: 200 mg Tenax TA 60/80 mesh

Probenvolumen: 50 und 250 ml (Ansaugrate: 50 ml/min)

Analysensystem: Thermodesorptions-Gaschromatographie/Massenspektrometrie

- **Aromatische Amine**

Probenaufbereitung:

Die Schwefelsäure wird alkalisch gestellt und zweimal mit je 5 ml Toluol ausgeschüttelt. Die organische Phase wird in einem 10-ml-Messkolben aufgefangen und auf 10 ml aufgefüllt. 0,5 ml der Lösung werden mit 25 µl Heptafluorbuttersäure (HFBA) derivatisiert (15 min bei Raumtemperatur). Zur Entfernung des überschüssigen Reagenzes wird die derivatisierte Probe zweimal mit je 300 µl Wasser 1 min lang geschüttelt. Von der Toluolphase werden 200 µl in ein Autosampler-Gläschen mit Mikroinsert gefüllt.

Analysensystem: Gaschromatographie

- **Isocyanate (BGIA-Arbeitsmappe, Kennzahl 7120 [12])**

Probenaufbereitung:

Die imprägnierte Watte wird mit 3 ml Dichlormethan überschichtet und 2 h geschüttelt. Das Eluat wird abgenommen und über einen Einmalfilter (Porengröße 0,45 µm) filtriert. 1 ml des Filtrats werden mit 1 ml Salzsäure (c = 0,5 ml/l) versetzt und 15 min geschüttelt. Die organische Phase wird für die analytische Bestimmung eingesetzt.

Analysensystem: High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)



- **Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (BGIA-Arbeitsmappe, Kennzahl 6272 [13])**

Probenaufbereitung:

Das Filter wird in ein Braunglasfläschchen (7 ml) gegeben, mit 2 ml Acetonitril versetzt und 1 h im Ultraschallbad desorbiert. Das Fläschchen wird 24 h stehengelassen und anschließend 2 h geschüttelt. Die Lösung wird mithilfe eines Einmalfilters filtriert.

Das Supelco-Orbo-Röhrchen wird zunächst entgegen der Probenahmerichtung mit 2 ml Acetonitril eluiert. Die Lösung wird mithilfe eines Einmalfilters filtriert. Anschließend wird das Röhrchen nochmals mit 2 ml Dichlormethan eluiert. Das Dichlormethan wird mit Stickstoff abgeblasen und der Rückstand mit 1 ml Acetonitril aufgenommen.

Analysensystem: HPLC

- **Aldehyde (BGIA-Arbeitsmappe, Kennzahl 6045 [14])**

Probenaufbereitung:

Man lässt 9 ml Acetonitril durch die Sep-Pak®-Cartridge in einen 10-ml-Messkolben laufen und füllt mit Acetonitril bis zur Marke auf. Die Lösung wird mithilfe eines Einmalfilters filtriert.

Analysensystem: HPLC

- **Analyse eines Cold-Box-Kondensats**

Das Kondensat wurde zur Analyse ca. 1 : 100 in Dichlormethan verdünnt.

Analysensystem: Gaschromatographie/Massenspektrometrie

- **Kohlenmonoxid**

CO-Analysator: Rosemount BINOS 100
nicht dispersives Einstrahl-Infrarot-Fotometer

Messbereich: 100 bis 30 000 ppm entsprechend 125 bis 37 500 mg/m³

Volumenstrom: 0,3 l/min (Teilgasentnahme)



- **Summe organischer Kohlenstoff (TVOC)**

Flammenionisationsdetektor (FID)

Hersteller: Fa. Bernath Atomic, Typ 3006

Messbereich: 0 bis 10 000 ppm Propanäquivalent,
etwa entsprechend 0 bis 16 000 mg C_{org.}/m³

Volumenstrom: 1,2 l/min (Teilgasentnahme)



7 Analysenergebnisse

Im Folgenden werden die in den Übersichtsanalysen durch Thermodesorptions-Gaschromatographie/Massenspektrometrie identifizierten Stoffe tabellarisch aufgelistet. Um eine ungefähre Vorstellung von den Mengenverhältnissen der frei werdenden Stoffe untereinander zu erhalten, ist auch der prozentuale Flächenanteil der größeren Peaks an der Gesamtfläche aller Peaks angegeben, wobei keine Response-Faktoren berücksichtigt wurden.

Weiterhin sind die Konzentrationen der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), der Aldehyde und im Fall der Polyurethan-Cold-Box-Systeme die des Diphenylmethan-4,4'-diisocyanats und der aromatischen Amine zusammengefasst.

7.1 Polyurethan-Cold-Box-System 1 (Eisen)

Für das Polyurethan-Cold-Box-System 1 gibt Abbildung 3 (siehe Seite 30) exemplarisch das Chromatogramm der Thermodesorptionsanalyse (Übersichtsanalyse der flüchtigen Gießgase) wieder, die Zuordnung der Peaks findet sich in Tabelle 4.

In den folgenden Tabellen mit den nachgewiesenen flüchtigen organischen Stoffen tauchen Stoffnamen doppelt bzw. mehrfach auf, wie z. B. „C₉-Aromat, Pentadien, Hexan, Hexen“ usw. Hierbei handelt es sich um verschiedene Strukturisomere, die anhand der Massenspektren nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Auf eine genaue Strukturzuordnung über Vergleichsstandards bzw. Retentionsdaten wurde wegen des Aufwands verzichtet.

Die identifizierten Stoffe aus den Stoffgruppen der PAK, Aldehyde, Isocyanate und Amine sind in den Tabellen 5 bis 7 aufgeführt.



Abbildung 3:
Chromatogramm der flüchtigen organischen Stoffe (VOC) beim Abguss
mit Polyurethan-Cold-Box-Systems 1; oben = Gesamtchromatogramm,
unten = Ausschnitt

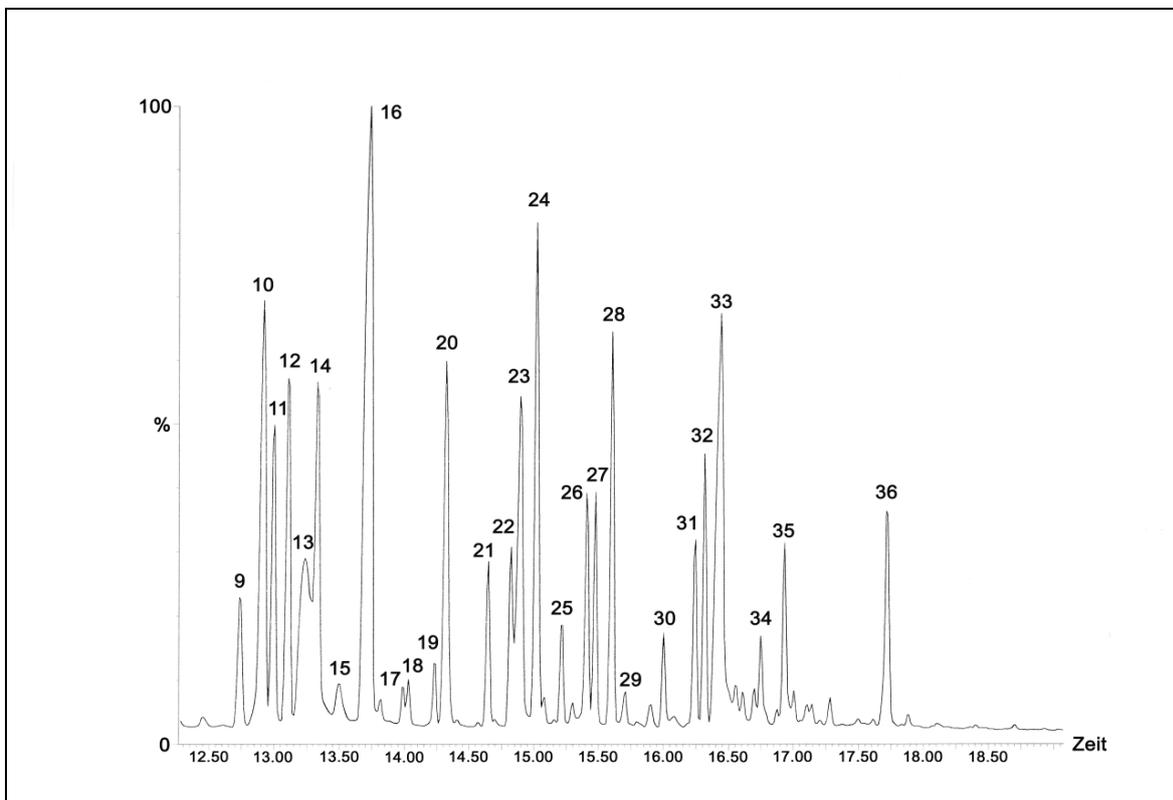
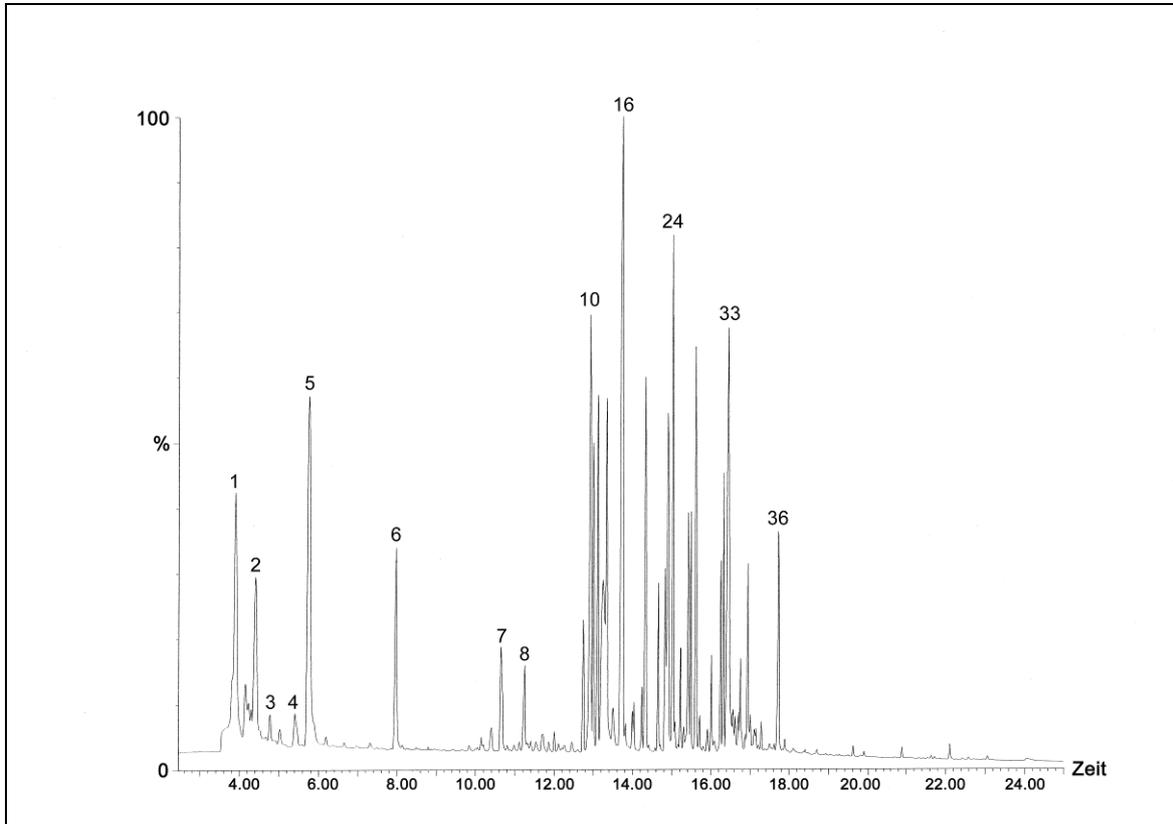




Tabelle 4:
Identifizierte Stoffe im Gießgas des Polyurethan-Cold-Box-Systems 1
(Zuordnung zum Chromatogramm Abbildung 3)

Peak-Nr.	Stoff	Relative Peakfläche in %*	Peak-Nr.	Stoff	Relative Peakfläche in %*
1	Buten + Butadien	6,9	20	C ₉ -Aromat	3,6
2	Cyclopentadien oder Pentenin	3,5	21	C ₉ -Aromat, ungesättigt	1,0
3	Hexen		22	C ₁₀ -Aromat	1,0
4	Hexenin oder Hexatrien		23	Inden	3,5
5	Benzol	15,0	24	C ₁₀ -Aromat	4,4
6	Toluol	3,4	25	C ₁₀ -Aromat	
7	Xylol	1,0	26	C ₁₀ -Aromat	1,4
8	Xylol		27	C ₁₀ -Aromat	1,3
9	C ₉ -Aromat	1,0	28	C ₁₀ -Aromat	3,0
10	C ₉ -Aromat	5,7	29 bis 30	C ₁₀ -Aromaten	
11	C ₉ -Aromat	2,6	31	C ₁₀ -Aromat	1,1
12	C ₉ -Aromat	3,5	32	C ₁₀ -Aromat	1,6
13	Phenol	3,5	33	Isophoron	6,7
14	C ₉ -Aromat	3,8	34	C ₁₀ -Aromat, ungesättigt	
15	Benzonitril		35	C ₁₀ -Aromaten, gesättigt + ungesättigt	1,0
16	C ₉ -Aromat	12,0	36	Naphthalin	1,7
17 bis 19	C ₁₀ -Aromaten				

* relative Peakfläche bezogen auf die Gesamtfläche aller Peaks bis zu einer Retentionszeit von 25 min ohne Berücksichtigung von Response-Faktoren, angegeben sind nur Flächen $\geq 1\%$

Es zeigt sich, dass neben typischen Pyrolyseprodukten, wie Benzol, Toluol oder ungesättigten Aliphaten, in erster Linie die Lösemittel aus Harz und Härter des Bindersystems zu finden sind.



Tabelle 5:
Konzentrationen der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) im Gießgas des Polyurethan-Cold-Box-Systems 1

Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Naphthalin	2 700	Benzo[a]anthracen	6
Acenaphthylen	< 2 900	Chrysen	5
Acenaphthen	< 350	Benzo[b]fluoranthen	1
Fluoren	< 22	Benzo[k]fluoranthen	1
Phenanthren	52	Benzo[a]pyren	< 35
Anthracen	19	Dibenzo[a,h]anthracen	< 1
Fluoranthen	27	Benzo[g,h,i]perylen	1
Pyren	7	Indeno[1,2,3-cd]pyren	2

Tabelle 6:
Konzentration der Aldehyde

Stoff	Konzentration in mg/m^3
Formaldehyd	1,0
Acetaldehyd	4,5
Propionaldehyd	0,3
Butyraldehyd	< 0,04
2-Propenal	< 0,02

Tabelle 7:
Konzentrationen des MDI und der aromatischen Amine

Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Anilin	3 550
p-Toluidin	770
Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI)	< 40*

* Im Gegensatz zu den Cold-Box-Systemen 2, 3 und 4 war der MDI-Peak durch andere Stoffe überlagert, woraus eine erhöhte Bestimmungsgrenze resultierte.

Zusätzlich wurden o-Toluidin und 4,4'-Diaminodiphenylmethan qualitativ nachgewiesen. Die Abbildungen 4 und 5 zeigen die Konzentrationsverläufe für Kohlenmonoxid und Gesamtkohlenstoff.



Abbildung 4:
Konzentrationsverlauf für Kohlenmonoxid während des Abgusses
mit Polyurethan-Cold-Box-System 1

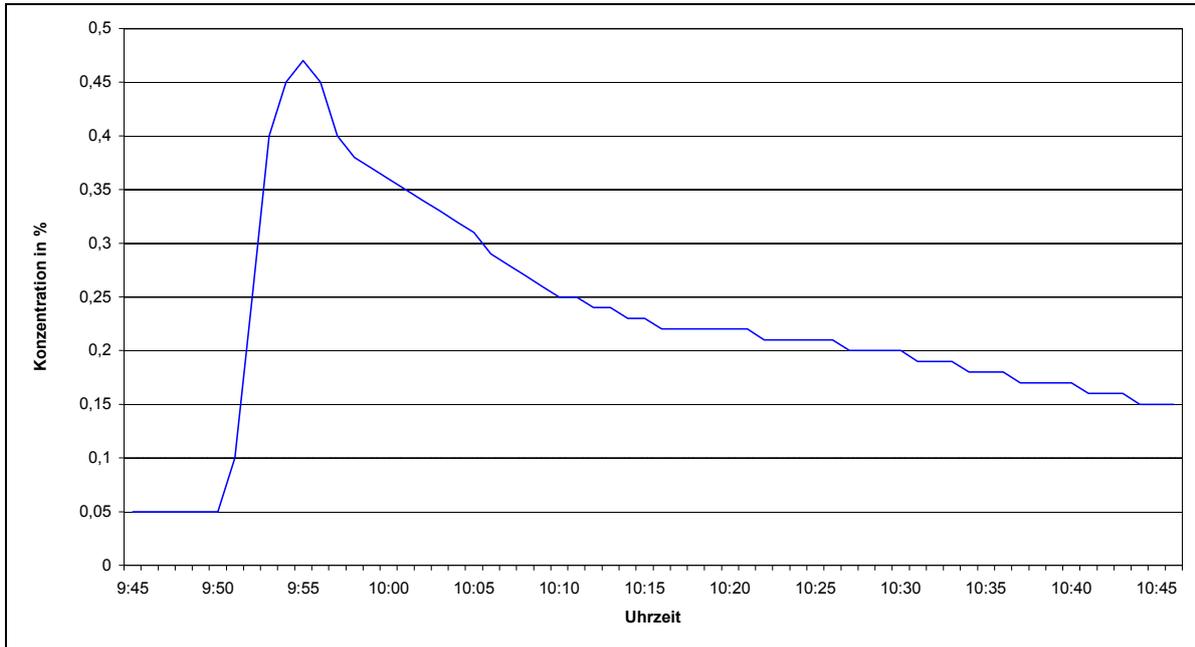


Abbildung 5:
Konzentrationsverlauf für Gesamtkohlenstoff (FID) während des
Abgusses mit Polyurethan-Cold-Box-System 1

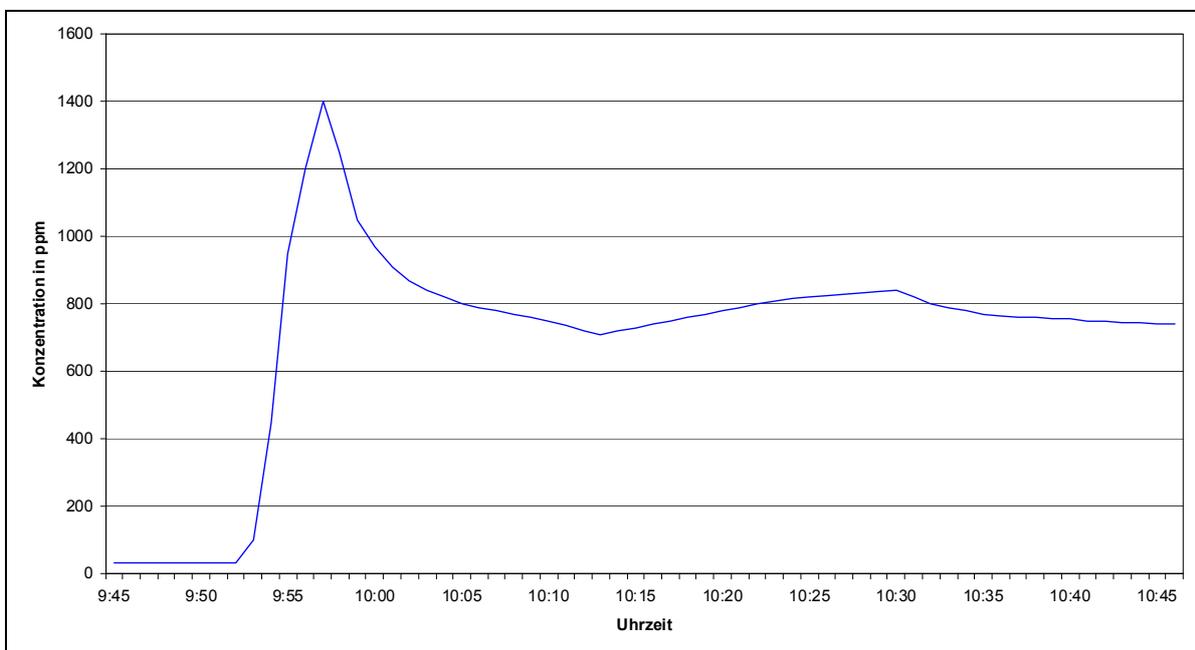
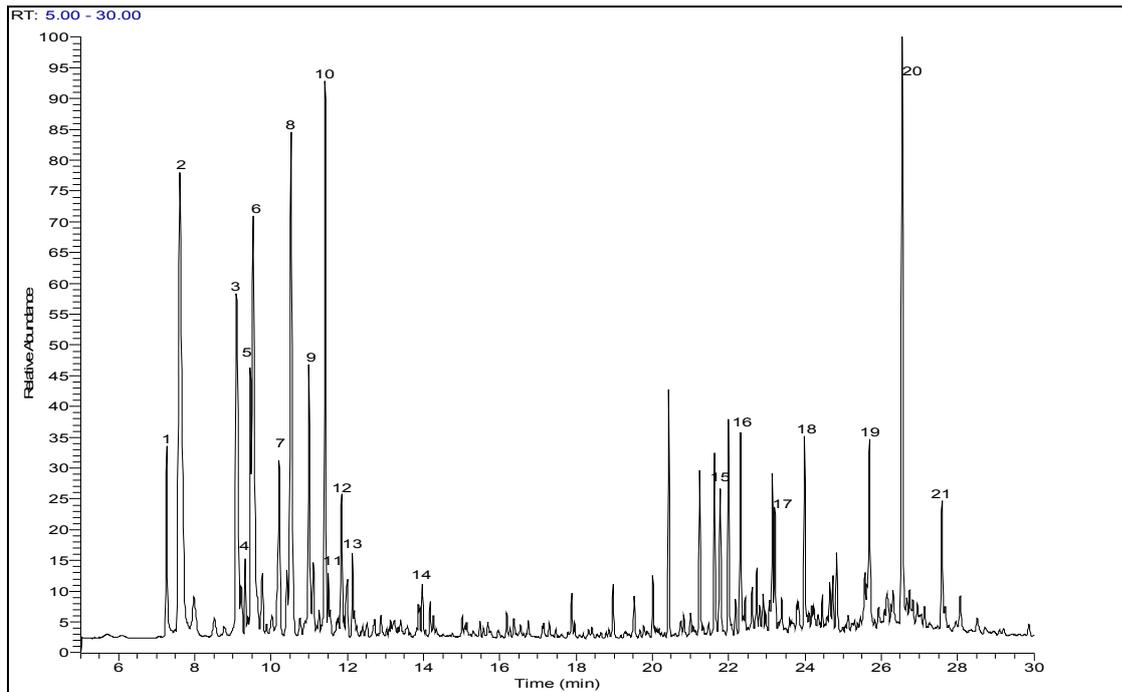




Abbildung 6 zeigt beispielhaft für das Cold-Box-System 1 das Gaschromatogramm eines Kondensats, das während des Abgießversuchs in einer Kühlfalle gesammelt wurde.

Abbildung 6:
Chromatogramm eines beim Abguss des Cold-Box-Systems 1 gesammelten Kondensats



Die Detektion erfolgte massenspektrometrisch. Die durch die Massenspektren eindeutig identifizierten Peaks sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 4 (VOC, Thermodesorption) zeigt als Komponenten überwiegend „leichterflüchtige“ unpolare Stoffe wie Kohlenwasserstoffe, für die das Messsystem primär ausgelegt ist. Im Vergleich hierzu enthält Tabelle 8 (Kondensat) zusätzlich „schwererflüchtige“ und polare Stoffe wie Phenole, Isocyanate und Amine.



Tabelle 8:
Identifizierte Bestandteile eines Kondensats, das während des Abgusses mit dem Polyurethan-Cold-Box-System 1 gesammelt wurde

Peak-Nr.	Stoff
1	Phenylisocyanat
2	Anilin + Phenol
3	o-Kresol
4	o-Tolylisocyanat
5	p-Tolylisocyanat
6	p-Toluidin
7	Dimethylphenol
8	Isophoron
9	Dimethylphenol
10	Dimethylphenol
11	Dimethylphenylisocyanat
12	Naphthalin
13	Trimethylphenol
14	Methylnaphthalin
15	4-Aminodiphenylmethan
16	Acridin
17	Methylacridin
18	Methylacridin
19	isomeres Diaminodiphenylmethan, wahrscheinlich 2,4'-Diaminodiphenylmethan
20	4,4'-Diaminodiphenylmethan
21	Methyl-4,4'-diaminodiphenylmethan

7.2 Polyurethan-Cold-Box-System 2 (Aluminium)

Auch bei diesem System sind wie beim System 1 (Eisen) neben Crackprodukten wie Benzol und Toluol (Tabelle 9) die in den Harz- und Härterkomponenten enthaltenen Lösemittel zu finden. Die identifizierten Stoffe aus den Stoffgruppen der PAK, Aldehyde, Isocyanate und Amine sind in den Tabellen 10 bis 12 aufgeführt.



Tabelle 9:
Identifizierte Stoffe im Gießgas des Polyurethan-Cold-Box-Systems 2

Stoff	relative Peakfläche in %*	Stoff	relative Peakfläche in %*
Propen	1,4	C ₉ -Aromat	4,6
Buten + Butin + Butadien + Butenin	1,4	C ₉ -Aromat	13,9
Penten	2,4	C ₉ -Aromat	6,2
N,N-Dimethylethylamin		C ₉ -Aromat	5,4
Pentenin oder Cyclopentadien	1,3	C ₉ -Aromat	4,7
Hexen		Benzonitril	
Hexan		C ₉ -Aromat	20,0
Methylcyclopentadien		C ₁₀ -Aromat	
Benzol	25,0	C ₉ -Aromat + C ₁₀ -Aromat	2,3
Heptan		C ₉ -Aromat, ungesättigt	
Toluol	2,9	C ₁₀ -Aromat	
Hexadienin		C ₁₀ -Aromat	
Oxepan		Isophoron	2,4
Ethylbenzol		C ₁₀ -Aromat, ungesättigt	
Xylol		C ₁₀ -Aromat	
Phenylacetylen		Naphthalin	1,1
Styrol		Methylnaphthalin	
C ₉ -Aromat	1,5		

* relative Peakfläche bezogen auf die Gesamtfläche aller Peaks bis zu einer Retentionszeit von 20 min ohne Berücksichtigung von Response-Faktoren, angegeben sind nur Flächen $\geq 1\%$

Tabelle 10:
Konzentrationen der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) im Gießgas des Polyurethan-Cold-Box-Systems 2

Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Naphthalin	6 200	Benzo[a]anthracen	11
Acenaphthylen	< 3 900	Chrysen	9
Acenaphthen	< 140	Benzo[b]fluoranthen	5
Fluoren	< 30	Benzo[k]fluoranthen	2



Tabelle 10: Fortsetzung

Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Phenanthren	38	Benzo[a]pyren	5
Anthracen	11	Dibenzo[a,h]anthracen	1
Fluoranthen	31	Benzo[g,h,i]perylen	1
Pyren	20	Indeno[1,2,3-cd]pyren	2

Tabelle 11:
Konzentration der Aldehyde

Stoff	Konzentration in mg/m^3
Formaldehyd	0,5
Acetaldehyd	2,4
Propionaldehyd	0,2
Butyraldehyd	< 0,04
2-Propenal	< 0,02

Tabelle 12:
Konzentrationen des MDI und der aromatischen Amine

Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Anilin	1 150
p-Toluidin	420
Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI)	220

Bei ungefähr gleichem Gehalt an Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) in den Härterkomponenten der Polyurethan-Cold-Box-Systeme 1 (Eisen) und 2 (Aluminium) (siehe Tabelle 2) findet man beim Abguss mit System 2 relativ mehr MDI im Vergleich zu System 1. Gleichzeitig sind die weiteren Abbauprodukte Anilin und p-Toluidin beim System 2 in geringeren Konzentrationen vertreten. Dies könnte durch die geringere Abgießtemperatur des Aluminiums von 736 °C gegenüber Eisen mit 1 440 °C und der damit verbundenen geringeren Energieübertragung erklärt werden.



7.3 Polyurethan-Cold-Box-System 3 (Eisen)

An Lösemitteln für die Harz- und Härterkomponenten scheinen bei diesem System Dibasenester (Butan-, Pentan- und Hexandicarbonsäureester, siehe Tabelle 13) eingesetzt worden zu sein (nicht in Rezepturangaben des Herstellers angegeben, Tabelle 2). Auffällig ist der hohe Anteil des Crackprodukts Benzol.

Die identifizierten Stoffe aus den Stoffgruppen der PAK, Aldehyde, Isocyanate und Amine sind in den Tabellen 14 bis 16 aufgeführt.

Tabelle 13:
Identifizierte Stoffe im Gießgas des Polyurethan-Cold-Box-Systems 3

Stoff	relative Peakfläche in %*	Stoff	relative Peakfläche in %*
Propen	4,5	n-Propylbenzol	
Butenin + Butadien + Buten	16,0	C ₉ -Aromat	
Penten		Phenol	1,4
Pentadien + Pentenin	5,0	C ₉ -Aromat	
Pentin oder Pentadien		Butandicarbonsäuredimethylester	1,4
Hexen		Pentandicarbonsäuredimethylester	7,7
Hexan		2-(2-Butoxyethoxy)-ethanol	
Benzol	52,6	Hexandicarbonsäuredimethylester	3,5
Toluol	5,7	C ₉ -Aromat	1,0

* relative Peakfläche bezogen auf die Gesamtfläche aller Peaks bis zu einer Retentionszeit von 20 min ohne Berücksichtigung von Response-Faktoren, angegeben sind nur Flächen $\geq 1\%$

Tabelle 14:
Konzentrationen der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Gießgas des Polyurethan-Cold-Box-Systems 3

Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Naphthalin	1,7	Benzo[a]anthracen	0,4
Acenaphthylen	< 4,9	Chrysen	0,4
Acenaphthen	< 3,1	Benzo[b]fluoranthen	< 0,4



Tabelle 14: Fortsetzung

Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Fluoren	0,6	Benzo[k]fluoranthren	< 0,5
Phenanthren	1,7	Benzo[a]pyren	< 0,4
Anthracen	0,6	Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,5
Fluoranthren	< 0,9	Benzo[g,h,i]perylen	< 0,8
Pyren	< 1,1	Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,4

Tabelle 15:
Konzentrationen der Aldehyde

Stoff	Konzentration in mg/m^3
Formaldehyd	1,2
Acetaldehyd	1,6
Propionaldehyd	0,3
Butyraldehyd	3,1
2-Propenal	< 0,02

Tabelle 16:
Konzentration des MDI und der aromatischen Amine

Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Anilin	7,8
p-Toluidin	7,3
Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI)	43

7.4 Polyurethan-Cold-Box-System 4 (Aluminium)

Wie Tabelle 2 zu entnehmen ist, wurde bei diesem System als Lösemittel wiederum eine Naphthafraktion verwendet, was sich in den C_9 - C_{11} -Aromaten (Tabelle 17) widerspiegelt. In geringen Mengen sind auch Dibasenester (Dicarbonsäureester) enthalten. Das in der Rezeptur angegebene Isophoron wurde im Gegensatz zu den Systemen 1 und 2 nicht gefunden.

Die identifizierten Stoffe aus den Stoffgruppen der PAK, Aldehyde, Isocyanate und Amine sind in den Tabellen 18 bis 20 aufgeführt.



Tabelle 17:
Identifizierte Stoffe im Gießgas des Polyurethan-Cold-Box-Systems 4

Stoff	relative Peakfläche in %*	Stoff	relative Peakfläche in %*
Buten + Butadien	15,4	C ₉ -Aromat	1,1
Pentan + Penten + Pentadien	4,4	C ₁₀ -Aromat	1,6
N,N-Dimethylethylamin	7,0	C ₁₀ -Aromat	3,5
Cyclopentadien oder Pentenin		C ₁₀ -Aromat	7,3
Pentadien		C ₁₀ -Aromat	1,0
Hexen		C ₁₀ -Aromat	2,6
Acrylsäuremethylester		C ₁₀ -Aromat	2,9
Benzol	3,4	C ₁₀ -Aromat	7,3
Hexatrien oder Isomeres		C ₁₁ -Aromat	
Hepten		C ₁₀ -Aromat	1,1
Heptan		Pentandicarbonsäure-dimethylester	3,4
Toluol	5,1	C ₁₀ -Aromat	2,8
Cyclopentanon		C ₁₀ -Aromat	4,0
Xylol		C ₁₁ -Aromat	
Styrol + Xylol		C ₁₀ -Aromat	1,0
Cyclohexanon	3,8	ungesättigter C ₁₀ -Aromat	
C ₉ -Aromat		C ₁₁ -Aromat	
C ₉ -Aromat	1,0	C ₁₀ -Aromat, gesättigt und ungesättigt	2,5
C ₉ -Aromaten		C ₁₁ -Aromat	
C ₉ -Aromat	6,7	Naphthalin	2,5
C ₁₀ -Aromat		C ₁₁ -Aromat	
C ₉ -Aromat	4,3	Hexandicarbonsäure-dimethylester	
Butandicarbonsäure-dimethylester			

* relative Peakfläche bezogen auf die Gesamtfläche aller Peaks bis zu einer Retentionszeit von 20 min ohne Berücksichtigung von Response-Faktoren, angegeben sind nur Flächen $\geq 1\%$



Tabelle 18:
Konzentrationen der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) im Gießgas des Polyrethan-Cold-Box-Systems 4

Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Naphthalin	1,9	Benzo[a]anthracen	< 0,3
Acenaphthylen	< 4,9	Chrysen	< 0,3
Acenaphthen	< 3,1	Benzo[b]fluoranthen	< 0,4
Fluoren	< 0,6	Benzo[k]fluoranthen	< 0,5
Phenanthren	0,3	Benzo[a]pyren	< 0,4
Anthracen	0,1	Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,5
Fluoranthen	< 0,9	Benzo[g,h,i]perylen	< 0,8
Pyren	< 1,1	Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,4

Tabelle 19:
Konzentrationen der Aldehyde

Stoff	Konzentration in mg/m^3
Formaldehyd	3,9
Acetaldehyd	1,2
Propionaldehyd	0,1
Butyraldehyd	< 0,04
2-Propenal	< 0,02

Tabelle 20:
Konzentration des MDI und der aromatischen Amine

Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Anilin	15,7
p-Toluidin	8,3
Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI)	197

Auch bei diesem Abguss mit Aluminium entstanden wiederum (vergleichbar mit Cold-Box-System 2) höhere Mengen an MDI als bei den Abgüssen mit Eisen, was – wie bereits unter Abschnitt 7.2 erwähnt – mit der geringeren Energiezuführung erklärt werden könnte.



7.5 Kalt härtendes Furan-Harnstoff-Harz

Laut Rezeptur (Tabelle 2) enthalten beide Komponenten des Bindersystems keine größeren Mengen an Lösemitteln. Die Ergebnisse bestätigen dies, da überwiegend Pyrolyseprodukte wie Benzol und Toluol auftreten (Tabelle 21). Weiterhin findet man, wie zu erwarten, Furan und Furanderivate (Methyl-, Ethyl- und Dimethylfuran). Die identifizierten Stoffe aus den Stoffgruppen der PAK und Aldehyde sind in den Tabellen 22 und 23 aufgeführt.

Tabelle 21:
Identifizierte Stoffe im Gießgas des kalt härtenden Furan-Harnstoff-Harzes

Stoff	relative Peakfläche in %*	Stoff	relative Peakfläche in %*
Schwefeldioxid		Hexen oder Cyclohexan	
Buten + Butin + Butadien + Methanol	8	Ethylfuran	
Furan + Aceton		Dimethylfuran	
Schwefelkohlenstoff + Cyclopentadien oder Pentenin	1	Toluol	40
Methylfuran	12	Ethylbenzol	
Benzol	34	Xylol	

* relative Peakfläche bezogen auf die Gesamtfläche aller Peaks bis zu einer Retentionszeit von 15 min ohne Berücksichtigung von Response-Faktoren, angegeben sind nur Flächen $\geq 1\%$

Tabelle 22:
Konzentrationen der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Gießgas des Furan-Harnstoff-Harzes

Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Naphthalin	270	Benzo[a]anthracen	1
Acenaphthylen	< 640	Chrysen	0,5
Acenaphthen	< 61	Benzo[b]fluoranthren	< 0,5
Fluoren	20	Benzo[k]fluoranthren	< 3
Phenanthren	12	Benzo[a]pyren	< 1
Anthracen	6	Dibenzo[a,h]anthracen	< 1
Fluoranthren	2	Benzo[g,h,i]perylen	< 2
Pyren	1	Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 1



Tabelle 23:
Konzentration der Aldehyde

Stoff	Konzentration in mg/m ³
Formaldehyd	< 0,02
Acetaldehyd	1,0
Propionaldehyd	0,2
Butyraldehyd	0,2
2-Propenal	< 0,02

Die Bildung von Isocyanaten war aufgrund der Zusammensetzung des Bindersystems nicht zu erwarten. Die dennoch durchgeführte Messung ergab für alle routinemäßig ausgewerteten Isocyanate in keinem Fall Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von 4 µg/m³. Aromatische Amine wurden ebenfalls nicht nachgewiesen (Bestimmungsgrenze: 5 µg/m³).

7.6 Tongebundener Sand mit Glanzkohlenstoffbildner

Bei diesem System handelt es sich um ein anorganisches Bindersystem, das 3 % Steinkohlenstaub (Carsin) als organischen Bestandteil enthält. Im Vergleich hierzu enthalten die Systeme 1 bis 5 ca. 1,4 % organische Polymerbinder. Besonders auffällig ist die große Anzahl und relativ hohe Konzentration von aliphatischen Crackprodukten, während die Aromaten (Summe aus Benzol und Toluol = 11 %) in geringerem Maße vertreten sind (Tabelle 24).

Die identifizierten Stoffe aus den Stoffgruppen der PAK und Aldehyde sind in den Tabellen 25 und 26 aufgeführt.



Tabelle 24:
Identifizierte Stoffe im Gießgas des tongebundenen Sandes mit
Glanzkohlenstoffbildner

Stoff	relative Peakfläche in %*	Stoff	relative Peakfläche in %*
Propen		Hepten + Heptadien	
Buten	11,9	Hepten + Octadien	1,0
Penten + Pentadien	18,9	Heptadien + Octen + Octadien	1,1
Penten + Isopropanol + Aceton		Octan	2,2
Pentadien + Cyclopentadien	2,7	Toluol	2,6
Pentadien + Hexen	2,0	Octen	1,2
Hexan + Hexen	3,5	Octen	
Hexen	3,4	Octan + Octen	1,8
Hexan + Hexen		Octadien + Nonan + Nonen	
Pentan + Hexen		Nonen	
Hexen	3,1	Nonen + Ethylbenzol	1,1
Hexan + Hexen		Xylol + Nonen	
Hexen		Xylole	
Hexen	1,4	o-Xylol	
Hexen	1,2	Nonan	
Hexadien	2,2	Decan + Decen	
Benzol	8,4	C ₉ -Aromat	
Heptan	1,1	C ₉ -Aromat	
Hepten	1,9	Indan oder Methylstyrol	
Heptan + Hepten	2,2	Inden + C ₁₀ -Aromat	
Heptan + Hepten		C ₁₀ -Aromat	
Hepten + Heptadien	1,6	Naphthalin	
Hepten + Heptadien			

* relative Peakfläche bezogen auf die Gesamtfläche aller Peaks bis zu einer Retentionszeit von 25 min ohne Berücksichtigung von Response-Faktoren, angegeben sind nur Flächen ≥ 1 %



Tabelle 25:
Konzentrationen der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe
im Gießgas des tongebundenen Sandes mit Glanzkohlenstoffbildner

Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Stoff	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Naphthalin	360	Benzo[a]anthracen	< 3
Acenaphthylen	< 300	Chrysen	< 3
Acenaphthen	< 44	Benzo[b]fluoranthen	< 4
Fluoren	< 7	Benzo[k]fluoranthen	< 5
Phenanthren	3	Benzo[a]pyren	< 4
Anthracen	1	Dibenzo[a,h]anthracen	< 5
Fluoranthen	9	Benzo[g,h,i]perylen	< 8
Pyren	< 10	Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 4

Tabelle 26:
Konzentration der Aldehyde

Stoff	Konzentration in mg/m^3
Formaldehyd	< 0,02
Acetaldehyd	1,9
Propionaldehyd	0,4
Butyraldehyd	0,5
2-Propenal	< 0,02

Die Bildung von Isocyanaten war aufgrund der Zusammensetzung des Bindersystems nicht zu erwarten. Die dennoch durchgeführte Messung ergab für alle routinemäßig ausgewerteten Isocyanate in keinem Fall Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Aromatische Amine wurde ebenfalls nicht nachgewiesen (Bestimmungsgrenze: $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

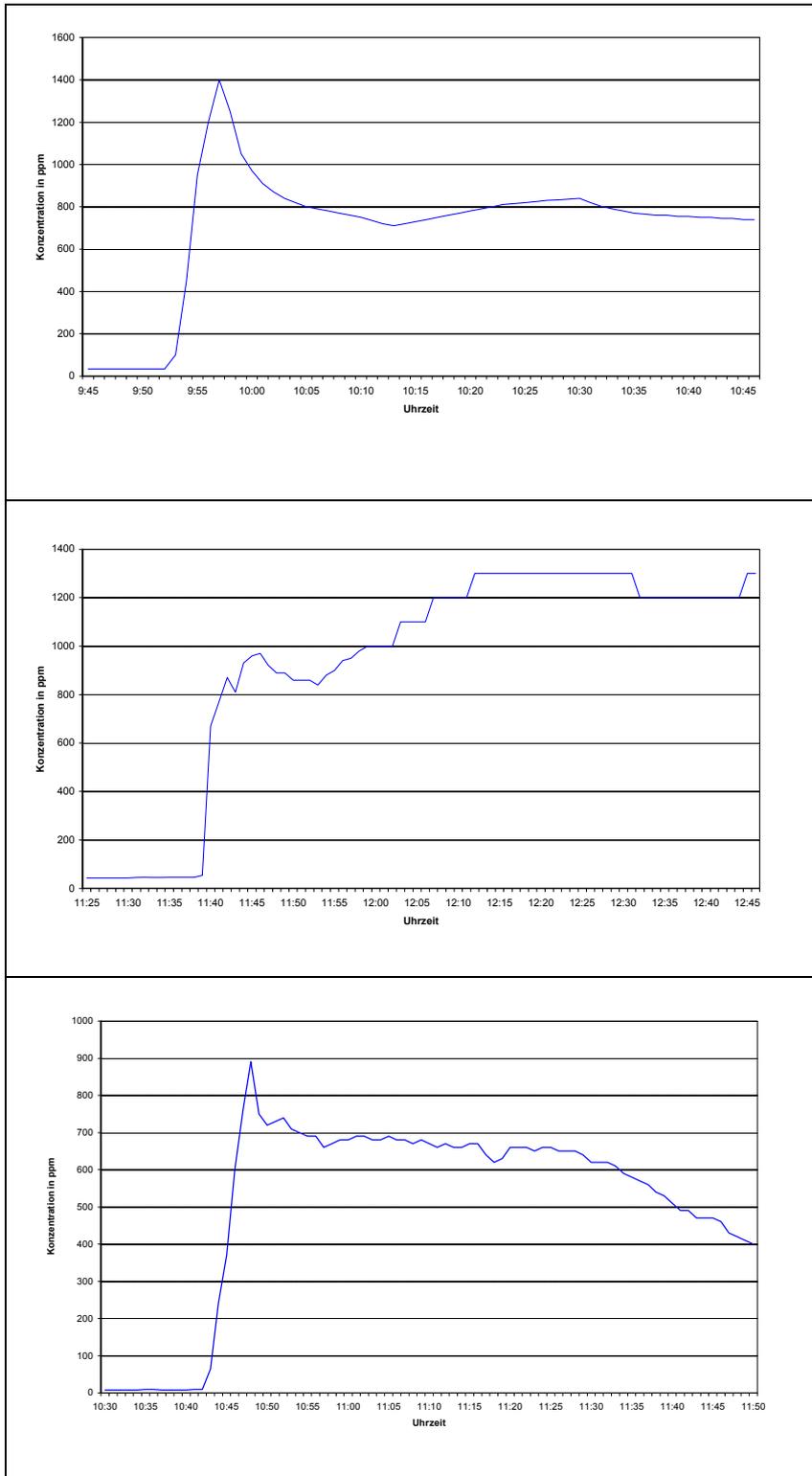
7.7 Vergleich zwischen den Gesamtkohlenstoff-Emissionen der untersuchten Bindersysteme

Abbildung 6 stellt die Verläufe der Gesamtkohlenstoff-Emissionen der sechs Bindersysteme, gemessen mit FID, gegenüber. Der Maßstab der Zeitachsen (Abszisse) ist in allen Fällen identisch, während die Ordinaten (Konzentrationen) unterschiedlich skaliert sind. Beim PUR-Cold-Box-System 2 mussten die Daten



wegen eines Ausfalls des Datenloggers etwa zur Hälfte der Versuchsdauer manuell ergänzt werden (schlechtere Auflösung).

Abbildung 6:
Vergleich der Gesamtkohlenstoff-Emissionen der sechs Bindersysteme während der Abgießversuche



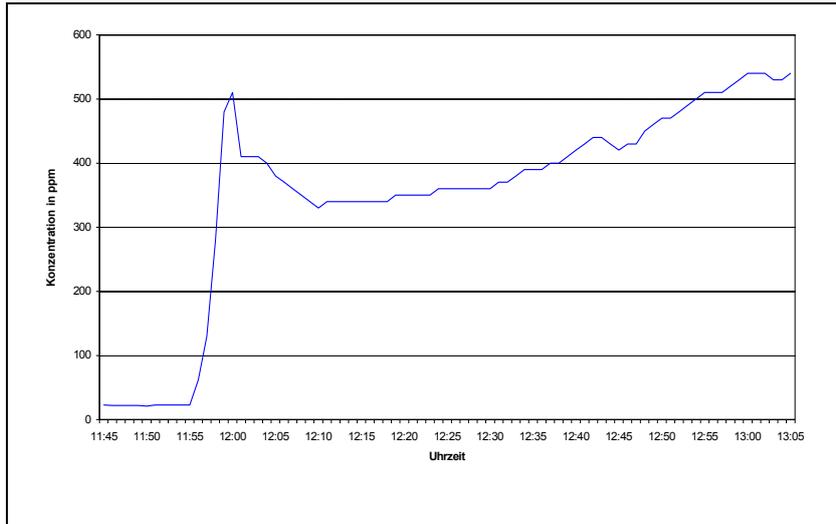
PUR-Cold-Box-System 1
(Eisen)

PUR-Cold-Box-System 2
(Aluminium)

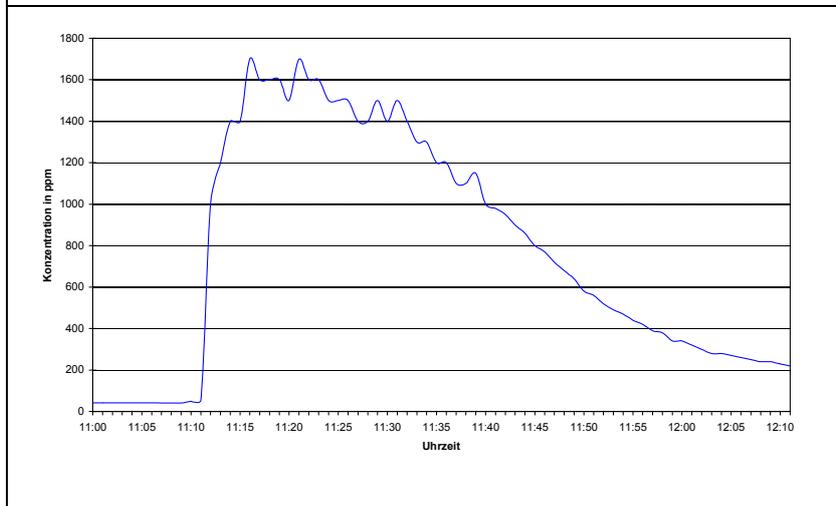
PUR-Cold-Box-System 3
(Eisen)



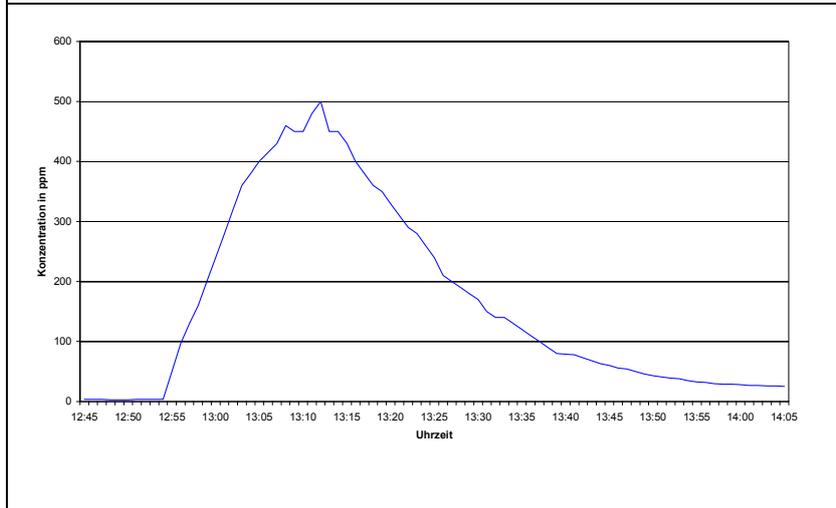
Abbildung 6: Fortsetzung



PUR-Cold-Box-System 4
(Aluminium)



Kalt härtendes Furan-
Harnstoff-Harz



Tongebundener
Sand mit Glanzkohlen-
stoffbildner

Der tongebundene Sand zeigt die geringsten Gesamtkohlenstoff-Emissionen von maximal 500 ppm, was den allgemeinen Erfahrungen entspricht. Innerhalb einer Binderart (Cold-Box) gibt es deutliche Unterschiede, die auch durch die Gießtemperatur



beeinflusst werden. Der geringere Wärmeeintrag beim Aluminiumguss führt offensichtlich zu langsameren pyrolytischen Umsetzungen, sodass zum Ende des einstündigen Beobachtungszeitraums noch kein Abklingen der Emissionen festzustellen ist, während dies beim Eisenguss der Fall ist. Die Emissionen liegen insgesamt höher als beim tongebundenen Sand.

Das kalt härtende Furan-Harnstoff-Harz zeigt mit ca. 1 700 ppm in der Spitze den höchsten Messwert, ist aber im Gegensatz zu den Cold-Box-Systemen nach einer Stunde weitgehend ausreagiert. Technologisch ist das Furan-Harnstoff-Harz-System durch die anderen Systeme allerdings nicht zu ersetzen.



8 Expositionsdaten aus Gießereien

Im hier beschriebenen Projekt wurden Gießgase in standardisierten Technikumsversuchen ermittelt. Die Übertragbarkeit auf reale Arbeitsplätze bleibt offen. Weiterhin ist ein Großteil der Ergebnisse rein qualitativer Natur, sodass auch aufgrund der individuellen Arbeitsplatzbedingungen nur Anhaltspunkte für eine Gefährdungsermittlung gegeben werden können. Für diese ist man in Gießereien auf Arbeitsplatzmessungen angewiesen.

Das Messsystem der UV-Träger zur Gefährdungsermittlung – BGMG [15] dient der Ermittlung und Dokumentation valider und bewertbarer Messdaten sowie der zugehörigen Betriebsdaten über Expositionen zu Gefahrstoffen und biologischen Arbeitsstoffen am Arbeitsplatz. Neben der Luftprobenahme wird im Betrieb eine Vielzahl von Daten erhoben. Diese Daten werden in der BGIA-Expositionsdatenbank MEGA „Messdaten zur Exposition gegenüber Gefahrstoffen am Arbeitsplatz“ dokumentiert.

8.1 Umfang der Expositionsdaten aus Gießereien

Seit 1973 wurden in Gießereien mehr als 120 000 Messwerte ermittelt. Primär handelt es sich um Messwerte zur A- und E-Staub-Fraktion sowie zu Quarz. Auswertungen für diese Gefahrstoffe sind im BGIA-Report 8/2006 „Quarzexpositionen am Arbeitsplatz“ publiziert [16] und nicht Gegenstand dieser Arbeit. Der Schwerpunkt der folgenden Expositionsdaten sind die im Arbeitsbereich „Gießen“ frei werdenden Pyrolysegase wie Benzol, Furfurylalkohol, Formaldehyd oder Kohlenmonoxid. In die Auswertung flossen aus dem Datenzeitraum zwischen 1990 und 2009 ca. 1 350 Messwerte aus 184 Betrieben ein. Alle Messungen sowie die Analytik erfolgten nach BGMG-Standardverfahren.

Aufgrund der Datenlage konnte keine weitere Differenzierung der Expositionsdaten vorgenommen und auch kein zeitlicher Trend der Konzentrationen abgeleitet werden. Tabelle 27 zeigt aber deutlich, dass die ermittelten Gefahrstoffkonzentrationen überwiegend unterhalb der jeweiligen Grenzwerte liegen, bei vielen Stoffen sogar zu 100 %. Hiernach kann angenommen werden, dass sich die Gefahrstoffsituation an Gießereiarbeitsplätzen hinsichtlich der Belastung durch Gase und Dämpfe günstig entwickelt hat.



8.2 Beschreibung der Expositionsdaten

Alle als Schichtmittelwerte mit einer Expositionsdauer von ≥ 8 Stunden und einer Probenahmedauer von ≥ 2 Stunden ermittelten Messwerte wurden branchen- und arbeitsbereichsspezifisch selektiert und statistisch ausgewertet (Tabelle 27). Die Auswertung erfolgte mit der im BGIA entwickelten MEGA^{Pro}-Auswertesoftware. Die Expositionsdaten werden u. a. durch den 50-%-Wert (50. Perzentil), den 90-%-Wert (90. Perzentil) und 95-%-Wert (95. Perzentil) charakterisiert. Für den 50-%-Wert gilt, dass jeweils 50 % der Konzentrationswerte unterhalb bzw. oberhalb dieses Wertes liegen. Für den 90-%-Wert gilt, dass 90 % der Konzentrationswerte unterhalb und 10 % oberhalb dieses Wertes liegen.

Tabelle 27:
Statistische Auswertungen der Schichtmittelwerte aus der Expositionsdatenbank MEGA (Stand: Juli 2009)

Stoffname/Grenzwert	Anzahl der Betriebe	Anzahl der Messdaten	Anzahl < Bestimmungsgrenze	Anteil < GW in %	Konzentrationen in mg/m ³		
					50-%-Wert	90-%-Wert	95-%-Wert
Formaldehyd (ML-DFG: 0,37 mg/m ³)	99	201	33	97	0,031	0,12	0,17
Benzol (BLV: 3,25 mg/m ³)	71	144	51	90,3	0,5	3,16	5
Furfurylalkohol (AGW: 41 mg/m ³)	38	74	49	100	a. B.	5	6,6
Phenol (AGW: 7,8 mg/m ³)	43	73	48	100	a. B.	1	1,535
Acetaldehyd (AGW: 91 mg/m ³)	33	58	11	100	0,04	0,152	0,186
Benzo[a]pyren	30	49	32		a. B.	0,000121	0,000201
Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) (AGW: 0,05 mg/m ³)	29	46	44	100	a. B.	a. B.	a. B.
Kohlenmonoxid (AGW: 35 mg/m ³)	18	35	0	68,6	10,101	56,02	72,0205
Schwefelsäure (ML-DFG: 0,1 mg/m ³)	15	29	0	55,2	0,0805	1,39	2,915
Propionaldehyd	17	26	18		a. B.	0,03	0,044
Butyraldehyd (AGW: 64 mg/m ³)	15	25	17	100	a. B.	0,04	0,07



Tabelle 27: Fortsetzung

Stoffname/Grenzwert	Anzahl der Betriebe	Anzahl der Messdaten	Anzahl < Bestimmungsgrenze	Anteil < GW in %	Konzentrationen in mg/m ³		
					50%-Wert	90%-Wert	95%-Wert
Acrylaldehyd (AGW: 0,2 mg/m ³)	14	24	23	100	a. B.	a. B.	a. B.
Schwefeldioxid (ML-DFG: 1,3 mg/m ³)	15	23	5	65,2	0,57	3,37	3,7
Phenylisocyanat (AGW: 0,05 mg/m ³)	11	21	13	81	a. B.	0,0567	0,0684
Kresol (alle Isomeren)	6	19	19		a. B.	a. B.	a. B.
p-Tolylisocyanat	9	15	12		a. B.	0,018	0,0262
Toluol (AGW: 190 mg/m ³)	10	13	6	100	1	8,52	11,14
o-Kresol (LIG: 4,5 mg/m ³)	7	13	12	100	a. B.	a. B.	1
m-Kresol (LIG: 4,5 mg/m ³)	7	12	12	100	a. B.	a. B.	a. B.
N,N-Dimethylisopropylamin (AGW: 3,6 mg/m ³)	9	12	5	91,7	0,07	1,82	4
Ethandiol (AGW: 26 mg/m ³)	7	11	10	100	a. B.	a. B.	0,5
p-Kresol (LIG: 4,5 mg/m ³)	6	11	11	100	a. B.	a. B.	a. B.
Styrol (AGW: 86 mg/m ³)	6	10	3	100	2	8	8,55
Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat	5	10	10		a. B.	a. B.	a. B.

a. B.: Eine Summenhäufigkeitskonzentration in der Ergebnistabelle wird nicht angegeben, da mehr Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) liegen, als Messwerte durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden.

AGW = Arbeitsplatzgrenzwert nach TRGS 900

GW = Grenzwert

BLV = binding limit value

ML-DFG = MAK- und BAT-Werte-Liste der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)

LIG = Liste internationaler Grenzwerte (Datenbank GESTIS Limit Values)

Tabelle 27 zeigt die vielfältige Gefahrstoffsituation beim Gießen. Die Varianz der gefahrstoffspezifischen Konzentrationen spiegelt sich in der Summenhäufigkeitsverteilung wider. Expositionsfaktoren sind die Art der jeweils verwendeten Binder sowie die maschinenlufttechnischen und hallenlufttechnischen Maßnahmen. Bei der



überwiegenden Anzahl der Messwerte sind die Grenzwerte eingehalten. Ausnahmen sind Schwefelsäure und Kohlenmonoxid sowie Schwefeldioxid.

Von den 29 Messdaten zu Schwefelsäure liegen 66 % zum Gießbetrieb kunstharzgebundener Formsande vor, 13 dieser Messwerte liegen oberhalb des Grenzwertes. Für Kohlenmonoxid stammen 54 % der 35 Messwerte aus dem Gießbetrieb mit kunstharzgebundenen Formsanden sowie tongebundenen Formsanden im Nassguss. Grenzwertüberschreitungen gibt es vor allem beim letztgenannten Verfahren, was vermutlich auf eine nicht ausreichende Kapselung zurückzuführen ist.



9 Zusammenfassung

Die gegenüberstellende systematische Untersuchung der thermischen Zersetzung von Kernbindern für die Gießereiindustrie hat ein Bild über die komplexe Zusammensetzung der jeweiligen Gießgase geliefert. Der direkte Vergleich verschiedener Materialien wird möglich, weil die Untersuchungen unter Laborbedingungen und unter definierten Standards stattfanden.

Die verschiedenen organischen Materialien zersetzen sich bei den extrem hohen Temperaturen in vergleichbarer Weise zu den bekannten Noxen, wie z. B. Benzol. Eine Korrektur des bewährten Leitkomponentenmodells aus den 1980er-Jahren (siehe [2] und dessen Entwicklung) ist trotz vieler Neuentwicklungen im Binderangebot und trotz des erweiterten Wissens nicht erforderlich.

Von der großen Anzahl identifizierter Stoffe im Gießgas wurden bisher nur wenige in Gießereien gemessen. In erster Näherung ist jedoch anzunehmen, dass zumindest die bei den Laborversuchen in hoher Konzentration auftretenden Stoffe auch unter Praxisbedingungen in Gießereien vorhanden sind. Dennoch haben die im Projekt ermittelten Ergebnisse nur orientierenden Charakter, können aber eine Hilfe bei Fragen zu Gefahrstoffen an Gießarbeitsplätzen darstellen.



Literatur

- [1] *Wehde, J.; Siewert, E.; Lauterwald, H.; Tigler, A.; Moeller, K.*: Handlungsanleitung zur guten Arbeitspraxis – Schutz der Beschäftigten vor Stäuben und Aerosolen an Gießereiarbeitsplätzen. Hrsg.: Hessisches Sozialministerium, Wiesbaden 2008.
http://projekte.sozialnetz.de/global/show_document.asp?id=aaaaaaaaaabajbe
- [2] VDG-Merkblatt R 311: Gase und Dämpfe beim Einsatz von Formstoffbindemitteln und Formstoffüberzügen. VDG Verein Deutscher Gießereifachleute, Düsseldorf (I/1998)
- [3] *Winterhalter, J.; Bautz, H.; Siefer, W.*: Spalt- und Reaktionsprodukte organischer Formbestandteile in Gießgasen (Formstoff-Emissionen). Gießereiforschung 41 (1989) Nr. 2, S. 66-76
- [4] *Wörmann, H.; Winterhalter, J.; Orth, K.*: Zum Pyrolyseverhalten organischer Formstoffbestandteile. Gießereiforschung 34 (1982) Nr. 4, S. 153-159
- [5] *Ellinghaus, W.; Löchte K.*: Das Resol-CO₂-Verfahren. Giesserei 82 (1995) Nr. 21, S.773-776
- [6] *Archibald, J. J.; Warren, D. W.*: Productivity and ecology considerations when selecting a gas cured binder system. AFS Transactions 15 (1989) S. 311-322
- [7] *Ladegurdie, G.; Schuh, W.*: Neue umweltverträgliche Cold-Box-Bindersysteme. Giesserei 83 (1996) Nr. 23, S. 11-15
- [8] *Weicker, G.*: Cold-Box-Spezialsysteme und Alternativen für die Kernfertigung beim Leichtmetallguss. Giesserei-Erfahrungsaustausch (1998) S. 13-17
- [9] McClellan Air Force Base, California: CERP-Casting Emission Reduction Program. Projektbericht (2000)
- [10] *Crepaz, R.*: Renere produkter i støberibranchen. Delprojekt 1: Organiske bindere og tilsætningsstoffer. J. nr. M126-0428. Dansk Teknologisk Institut, Taastrup, Dänemark (2004)
- [11] *Gieniec, A.; Helber, J.; Pohlmann, U.; Weigl, M.*: Entwicklung umweltfreundlicher Gießereiprozesse, gestützt auf ein zentrales Transferzentrum (P-329). Abschlussbericht zum Verbundprojekt 01RW0309-0312. Hrsg.: IfG – Institut für Gießereitechnik gGmbH, Düsseldorf (2007)
- [12] Messverfahren für Isocyanate. Kennzahl 7120. In: BGIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 39. Lfg. XI/07. Hrsg.: BGIA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Sankt Augustin. Berlin: Erich Schmidt – Losebl.-Ausg. 1989.
www.bgia-arbeitsmappedigital.de/7120
- [13] Benzo[a]pyren. Kennzahl 6272. In: BGIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 24. Lfg. III/2000. Hrsg.: BGIA – Institut für Arbeitsschutz der



- Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Sankt Augustin. Berlin: Erich Schmidt – Losebl.-Ausg. 1989
www.bgia-arbeitsmappdigital.de/6272
- [14] *Assenmacher-Maiworm, H.; Hahn, J.-U.*: Messverfahren für Aldehyde. Kennzahl 6045. In: BGIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 39. Lfg. XI/07. Hrsg.: BGIA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Sankt Augustin. Berlin: Erich Schmidt – Losebl.-Ausg. 1989.
www.bgia-arbeitsmappdigital.de/6045
- [15] BGMG – Das Messsystem der UV-Träger zur Gefährdungsermittlung, 6. Aufl. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2008.
www.dguv.de/bgia/de/wun/pdf/org/org1/bgia_bgmg.pdf
- [16] *Mattenklott, M.* et al.: Quarzexpositionen am Arbeitsplatz. BGIA-Report 8/2006. Hrsg.: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), Sankt Augustin 2006.
www.dguv.de/bgia, Webcode d6176