

Hvordan skal emissioner fra coldbox kerner bedømmes?

Af Dr. Alexander Schrey – Foseco Europe

Indledning.

Coldboxmetoden er fortsat den mest anvendte kernefremstillingsmetode. Coldboxkerner er kendetegnet ved høj fremstillingshastighed og stor umiddelbar styrke. Imidlertid giver produktionen anledning til ikke-optimale arbejdsmiljømæssige forhold, og især emission under støbning og emission fra isocyanater under håndtering kræver omfattende forholdsregler.

I mange år har de fleste coldbox producerer arbejdet med at forbedre deres coldbox bindemidler (det vil sige del 1 og del 2, hhv. binder- og hærderdel), og de nyeste typer kræver mindre tilsætning af binder, hærder og katalysator (amin), og de tekniske egenskaber forbliver trods dette de samme eller endda forbedret. En 25% lavere tilsætning er ikke usædvanlig, og det reducerer selvfølgelig også mængden af genererede gasser betydeligt.

Nogle coldbox typer kaldes endda miljøvenlige af deres producerer, og selv om man næppe bør kalde de nuværende typer for miljøvenlige, er de blevet forbedret med hensyn til uønskede påvirkninger af miljø og arbejdsmiljø. Det skyldes blandt andet at indholdet af aromatiske opløsningsmidler og fri fenol er blevet reduceret betydeligt. Men hvor venlige er dagens coldboxbindemidler i virkeligheden?

Miljøvenlige coldboxbindemidler.

Når det tales om miljøvenlige bindemidler menes generelt bin-

demidler, der er mindre miljøskadelige end dem, vi er vant til at bruge.

I støberiet er man selvfølgelig klar over, hvilke sundhedsmæssige forholdsregler arbejdet med coldbox indebærer. Sikker håndtering og anvendelse ifølge sikkerhedsdatablade er derfor en selvfølge. Men i realiteten ved støberifagmanden mere om betydningen af bænktid, straksstyrke, begasningstid, skudtryk, udluftning etc. end, hvordan man skal forstå og håndtere begreber som aromatiske komponenter, VOC, BTX, alifatiske opløsningsmidler, eluere, fri fenol osv.

Hvad støberierne skal vide, er det faktum, at selvom et kemisk stof ikke er nævnt på produktets etiket, er det ikke altid ensbetydende med, at det ikke findes i produktet, men kun at det forekommer i en koncentration, der er mindre end grænsen for oplysningspligten. At et produkt har en reduceret mængde af et bestemt indholdsstof betyder ikke nødvendigvis, at det er så meget reduce-

ret, at selve produktet ikke længere er farligt.

Derfor kan udtrykket miljøvenligt give et forkert signal til støberierne.

Hvad bliver man i praksis udsat for.

Som vist i fig. 1 kan man under anvendelse af de forskellige coldbox processer blive udsat for forskellige stoffer.

Under selve kernefremstillingsprocessen er det primært emissioner fra opløsningsmidler, fenol, formaldehyd og amin, som man bliver udsat for.

Coldboxens binder- og hærderdel bruges i væskeform og giver en fugtig sandblanding, der ved stuetemperatur næppe udvikler giftige dampe, som overskrider de gældende grænseværdier. Ved overbegasning kan der dog opstå for store koncentrationer amin i kernemageriet, og overbegasning skal derfor altid undgås, ikke alene fra et sundhedsmæssigt

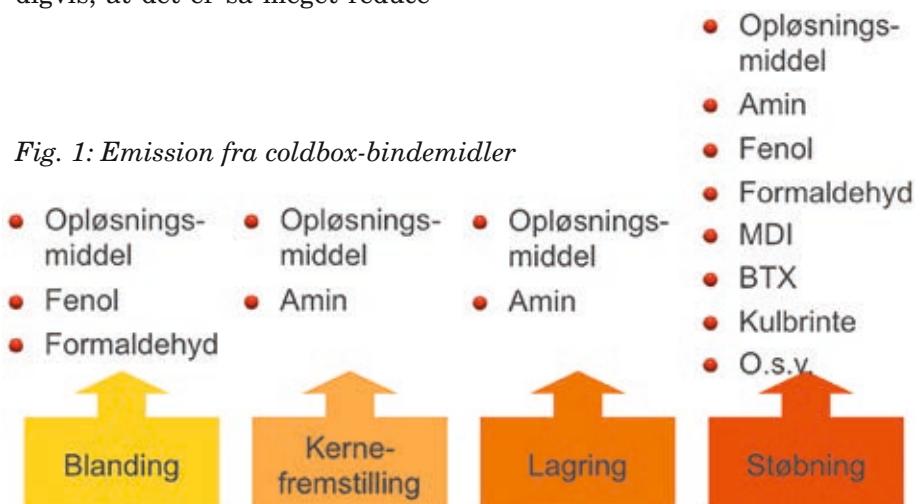




Fig. 2: Indkapslet mixer.



Fig. 3: Mixning placeret fjernt fra kerneskyder

synspunkt, men også fra et økonomisk og støberiteknisk synspunkt.

I praksis bliver operatøren sjældent direkte udsat for dampe under blandingprocessen, idet mixeren normalt er indkapslet (fig. 2) og ofte finder selve blandingprocessen sted et stykke væk fra kerneskyderen og dermed operatøren (fig. 3).

Af sikkerhedshensyn er moderne kerneskydere også indkapslet (fig. 4), og med en afsugning i bunden af kabinen reduceres

aminudslippet til arbejdspladsen betragteligt.

Nyfremstillede kerner kan under lagring (fig. 5) afgive kulbrinter og amin. Derfor anbefales tilstrækkelig afsugning og/eller ventilation i lokaler til lagring.

Generelt har de danske støberier styr på de arbejdsmiljømæssige forhold under fremstilling og lagring af coldbox kerner, og de arbejdsrelaterede påvirkninger burde derfor ikke overskride de lovmæssige grænseværdier.

Pyrolyse produkter.

Når det kommer til spørgsmålet ”hvor meget emission fra coldbox kerner kan vi forvente?” er svaret ret vanskeligt at give. Emission er ikke kun et spørgsmål om den kemiske sammensætning af coldbox bindemidlet, men også ikke mindst af, hvordan coldboxteknologien anvendes.

Kerner, der kræver stor styrke, har naturligvis brug for relativt mere bindertilsætning. Termisk stress forårsaget af støbetid og støbetemperatur kan forøge emissionen. Hvorvidt formhulrummet har en reducerende eller oxidende atmosfære, kan totalt ændre den type emission, der udvikles under støbning.

Derfor kan analyse af pyrolysegasser give forskellige resultater, afhængig af, under hvilke betingelser målingen er udført.

Et eksempel på de kemiske forbindelser, som kan dannes ved ufuldstændig forbrænding af en coldboxkerne, er vist i fig. 6. Disse værdier er baseret på en velunderbygget analyse af pyrolyseprodukterne (af McKinley 1999, måling udført med særlig fokus på benzen) ved 900 ° C efter 20 sekunder forløb.

Af disse kemiske forbindelser har der været et stærkt fokus på



Fig. 4: Indkapslet kerneskyder



Fig. 5: Nyfremstillede kerner på lager

Tabelle 2.1 Pyrolyseprodukter aus einem Polyurethan-Cold-Box-Kern [20]

Compound	Mass Fraction	Compound	Mass Fraction
Fixed Gases		Light Gases, Volatiles	
methane	0.0701	ethene	0.1008
carbon monoxide	0.1243	propene	0.3047
	0.1944	HCN	
		1-butene	0.1152
		1,3-butadiene	0.0921
		2-propenenitrile	0.0239
		1-pentene	0.0708
		1,3-pentadiene	0.0967
			0.8043
Semi-Volatiles			
benzene	1.02E-04	1,1-dimethyl propyl benzene	2.17E-06
toluene	5.55E-05	naphthalene	9.50E-05
3-methylene heptane	1.32E-06	1,3-dimeth-5-(1-meth.eth)- benz	3.53E-06
ethyl benzene	5.48E-06	2,3,5-trimethyl phenol	1.03E-06
p-xylene	1.30E-05	ethyl-1,2,4-trimeth. benz.	4.04E-06
propyl benzene	1.44E-06	dimeth. est. hexanedioic acid	3.17E-05
		2,3-dihydro-4,7-dimethyl 1H-indene	3.79E-06
benzene isocyanato	8.43E-06	pentamethyl benzene	8.45E-06
1-eth.-3-meth. benz.(3-eth tof)	1.00E-05	1-methyl naphthalene	1.86E-04
1,3,5-trimethyl benzene ?	6.78E-06	2-methyl naphthalene	9.83E-05
phenol	1.25E-04	biphenyl	5.27E-06
benzonitrile	1.36E-05	1-ethyl naphthalene	2.10E-05
1,2,3-trimethyl benzene ?	1.40E-05	2-ethyl naphthalene	4.46E-06
oxazoluran	1.11E-05	2,6-dimethyl naphthalene	4.92E-05
1,4-trimethyl benzene ?	6.53E-06	1,5-dimethyl naphthalene	3.75E-05
2-ethyl-1-hexanol	3.17E-06	2,3-dimethyl naphthalene	1.24E-05
dimethyl ester butanedioic acid	2.97E-05	2-ethenyl naphthalene	9.44E-06
indene	1.23E-05	2-ethyl naphthalene	1.46E-05
1-methyl-3-propyl benzene	5.02E-06	1,5-dimethyl naphthalene	1.00E-06
2-methyl phenol(o-cresol)	6.58E-05	2,6-dimethyl naphthalene	8.68E-06
1-ethyl-3,5-dimethyl benzene	2.88E-06	2-(1-methylethyl)-naphthalene	7.41E-06
1-isocyanato-4-methyl benzene	2.14E-06	1,4,6-trimethyl naphthalene	6.29E-06
4-ethyl-1,2-dimethyl benzene	1.54E-05	1,4,5-trimethyl naphthalene	5.89E-06
ethenyl-benzaldehyde or			
2-methyl benzofuran	3.39E-06	1,6,7-trimethyl naphthalene	1.67E-06
2,6-dimethyl phenol	1.96E-05	2,3,6-trimethyl naphthalene	2.20E-06
1,2,4,5-tetramethyl benzene	1.17E-05	phenanthrene	1.36E-06
1,2,3,5-tetramethyl benzene	1.68E-06	anthracene	9.33E-07
4-ethenyl-1,2-dimethyl phenol	1.91E-06	acridin	6.30E-06
dimethyl ester pentanedioic acid	9.92E-05	Total Semi-volatiles	0.0013

Fig. 6: Pyrolysanalyse af en coldbox kerne

benzens sundhedsfarlige egenskaber. Imidlertid er benzenandelen (fig. 7) ekstremt lille.

Vær opmærksom på, at andre stoffer, f.eks. CO, også kan være klassificeret og bør tages med i betragtning.

Miljø og sikkerhed handler derfor ikke kun om et par enkelte stoffer som for eksempel benzen og fenol.

Nye coldbox bindemidler.

Selvfølgelig har der siden 1999 fundet en produktudvikling sted. I dag findes coldbox bindemidler, hvor de aromatiske opløsningsmidler er blevet erstattet af alifatisk kulbrinter. Dette tiltag reducerer mængden af benzen, men husk på, at disse produkter fortsat indeholder MDI, som ifølge databladene er klassificeret som giftig.

Med hensyn til fenol er del 1

stadig et fenolbaseret produkt. Det faktum, at fri fenol kommer under 1 % betyder simpelthen, at produktet ikke skal mærkes, men det indeholder stadig fenol, som kan udvikle forskellige skadelige gasser som BTX og andre flygtige stoffer under støbning.

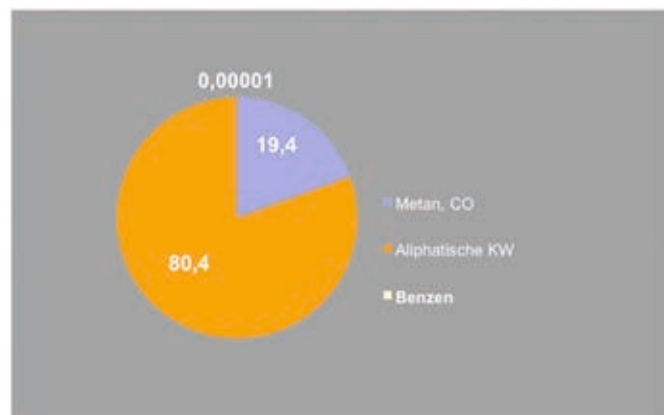
Støberierne skal derfor huske på, at produktets mærkning ikke betyder, at produktet kan bruges uden omtanke og herved give an-

ledning til miljø- og helbredsrisikoproblemer.

Hvis vi kaster et blik på fig. 8 kunne vi stille spørgsmålet: "Er en beholder med 1100 kg bindemiddel, der indeholder 12 kg fri fenol farlig, mens en container, der indeholder 10 kg fri fenol er uskadelig?" Svaret er indlysende.

Selvom coldbox bindemidler er blevet væsentligt forbedret i løbet af de sidste to årtier, skal stø-

Fig. 7: Andelen af benzen i en pyrolyseanalyse af en coldbox kerne



berierne acceptere det faktum, at coldboxteknologien stadig, under støbeprocessen, giver anledning til dannelse af gasser og dampe, der ikke er mindre farlige og ikke optræder i væsentlig mindre mængder end for 20 år siden. Dette faktum kan være svært at acceptere eller tro på, men et simpelt kig på et sikkerhedsdatablad (fig. 9 og 10) vil kunne bekræfte pålideligheden af denne kendsgerning.

Arbejdet med coldbox kræver derfor fortsat omhu og opmærksomhed.

Sammenfatning.

Alle coldboxbindere afgiver gasser og dampe under de forskellige produktionstrin

De gasarter, der dannes under støbning af alle typer coldbox kerner, har været kendte i mange år og er ikke meget forskellige fra leverandør til leverandør.

De forskellige coldbox typer påvirker kun lidt forekomsten og mængden af de dannede gasser. Afgørende faktorer er binderkvalitet, termisk stress, formhulrummets atmosfære etc.

En effektiv afsugning under alle procestrin kan altid forbedre arbejdsmiljøet for de ansatte

Faresymboler på beholdere er på ingen måde relateret til den emission som først indtræffer under støbning.

De miljømæssige farer og de nødvendige forholdsregler er de samme for alle coldboxbindemidler fra alle leverandører.

Alle ansatte, der arbejder med støberibindemidler skal modtage de nødvendige arbejdsinstruktioner og anvende det påkrævede beskyttelsesudstyr.

Artiklen er baseret på et foredrag givet af Dr. Alexander Schrey ved DSF's årsmødet 2017 i Gatten. Bearbejdet for STØBERIET af redaktionen.

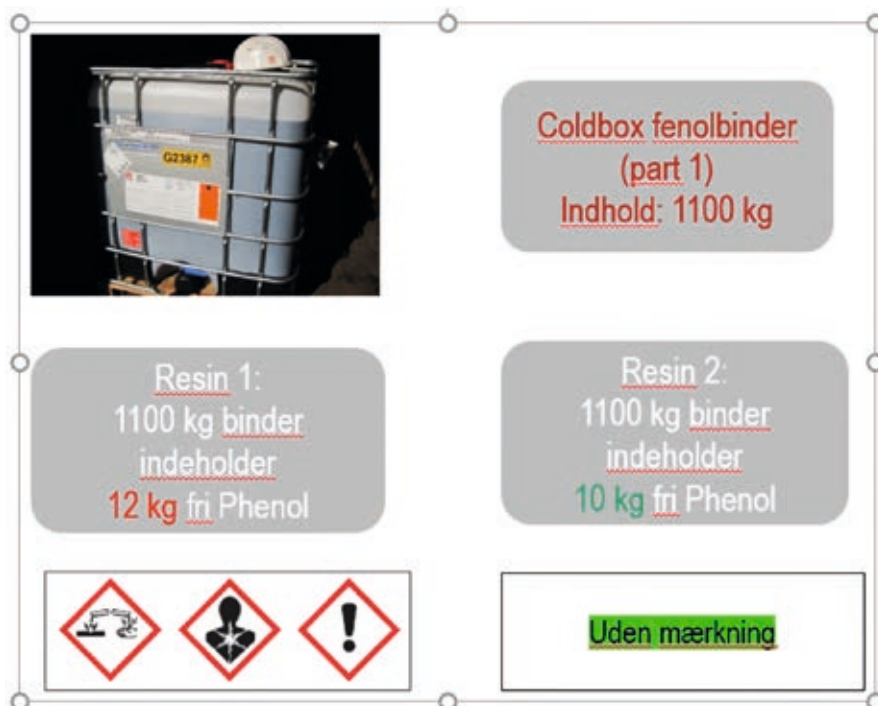


Fig. 8: Fenolindholdet i en IBC

H302	Farlig ved indtagelse.
H314	Forårsager svære forbrændinger af huden og øjenskader.
H317	Kan forårsage allergisk hudreaktion.
H341	Mistænkt for at forårsage genetiske defekter
H412	Skadelig for vandlevende organismer, med langvarige virkninger.

Fig. 9: Uddrag fra et sikkerhedsdatablad for en coldbox binder: Faresætninger.

8.2 Eksponeringskontrol

Egnede foranstaltninger til eksponeringskontrol : Hvis anvendelsen danner støv, røg, gas, dampe eller tåge, skal der bruges afskærmning af processerne, lokal udsugningsventilation eller andre tekniske kontroller til at holde arbejdernes eksponering for luftbårne forureningsstoffer under eventuelle anbefalede eller lovmæssige grænseværdier.

Individuelle beskyttelsesforanstaltninger

Hygieniske foranstaltninger : Vask forurenede tøj, før det tages i brug. Sørg for, at øjenvaskestationer og nødbruser befinder sig tæt på arbejdsstationens beliggenhed.

Beskyttelse af øjne/ansigt : EN166. Kemiske beskyttelsesbriller. Beskyttelsesbriller med sideskjold.

Beskyttelse af hud

Beskyttelse af hænder : EN374-1: Handsker, beskyttende mod kemisk væske.

Beskyttelse af krop

: Beskyttelsebekaedning iht. EN 340.

Åndedrætsværn

: Brug egnet åndedrætsværn, hvis der er mulighed for at nogen af eksponeringsgrænserne overskrides. EN405: filtrerende halvmaske med åndingsventiler og EN141 type A filter til organiske dampe (kogepunkt > 65 ° C).

Foranstaltninger til begrænsning af eksposering af miljøet

: Hvis tilfælde vil det være nødvendigt med luftrensere, filtre eller andre tekniske modifikationer til udstyret for at reducere emissionerne til acceptable niveauer.

Fig. 10: Uddrag fra et sikkerhedsdatablad for en coldbox binder: Eksponeringskontrol