

Stoff- und Geruchsmessungen

Der Fachbereich Forschung und Entwicklung der IKO Minerals GmbH beschäftigt sich u.a. mit der Entwicklung und Anwendung modernster Meßtechniken, speziell im Bereich der bentonit-gebundenen Formstoffe.

Messprinzip „SMART NOSE“

Zur Beurteilung von Schadstoff- und Geruchsemissionen wird eine sogenannte ‚Elektronische Nase‘, basierend auf dem Prinzip der Massenspektrometrie, eingesetzt. Ihr Name heißt „Smart Nose“. Dieser Massenspektrograf arbeitet, anders als herkömmliche Massenspektrografen, kontinuierlich.

Bild 1 zeigt das Funktionsprinzip eines Massenspektrografen. Moleküle werden ionisiert, beschleunigt und in einem gekrümmten Magnetfeld in Abhängigkeit von ihrer Masse detektiert. Gemessen werden die Ionenkonzentrationen der unterschiedlichen Massenzahlen.

Bild 2 zeigt die Strukturformeln einiger Verbindungen, die bei der Pyrolyse z.B. von Glanzkohlenstoffbildnern gebildet werden können, sowie die zugehörigen Massenzahlen. Die Massenzahl einer Verbindung wird bestimmt durch die Addition der Massenzahlen der Elemente (z.B. Benzol $C_6H_6 = 6 \times 12 + 6 \times 1 = 78$). Grosse Moleküle haben entsprechend hohe Massenzahlen (**Bild 2**).

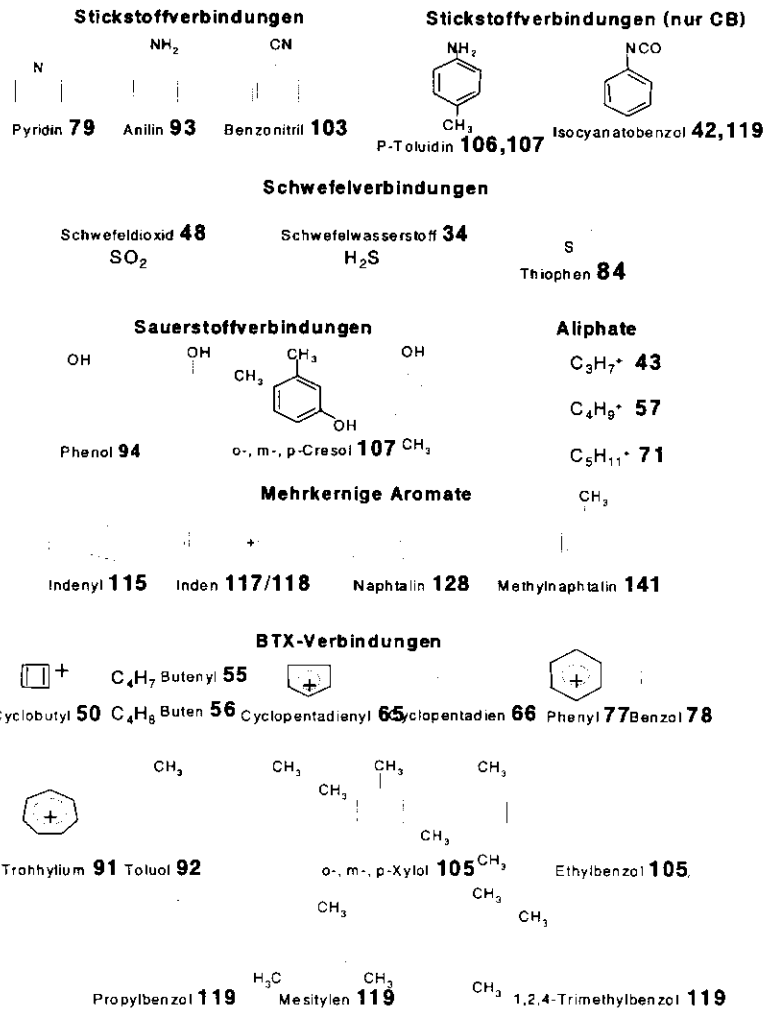


Bild 2: Beispiele Massenzahlen, ihre mögliche Struktur und Bezeichnung

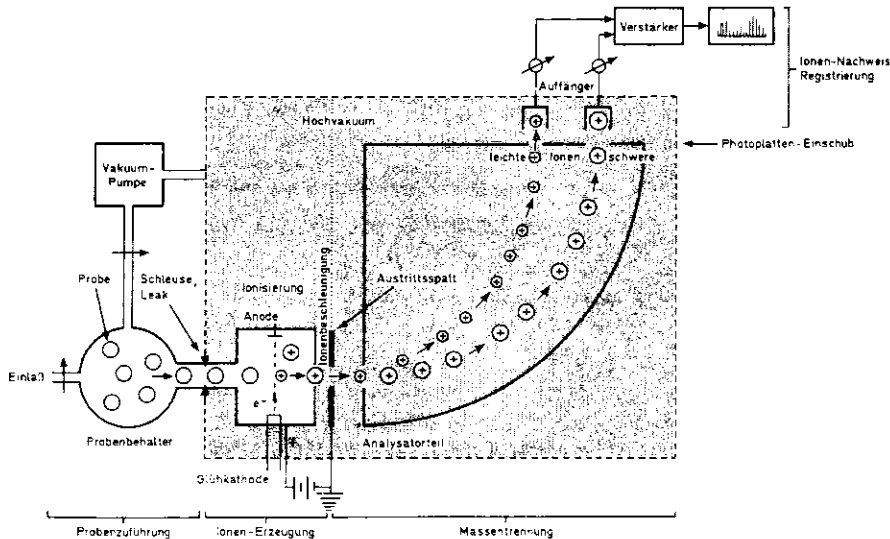


Bild 1: Prinzip eines Massenspektrografen

Die Proben

Man unterscheidet zwei Gruppen von Proben. Die erste Gruppe sind die Emissions- und Immissionsproben, die ihren Ursprung im Gießereiprozess selbst haben.

Die zweite Gruppe enthält Emissionsproben, die über eine künstliche Pyrolyse (schockartige Erhitzung) im Labormaßstab erzeugt wurden. Für die Produktentwicklung ist die Anwendung der Pyrolyse im Labormaßstab notwendig. Dabei ist eine Vielzahl von Methoden möglich (**Tabelle 1**).

Meist wird an einem reinen Produkt (z.B. Glanzkohlenstoffbildner-Bentonit-Gemisch) geprüft. Unberücksichtigt bleibt dabei allerdings, daß der Einsatz

mit Hilfe einer Elektronischen Nase

Autoren: Cornelis Grefhorst, Walter Kleimann, D-Marl-Sinsen

Methode zur Erhitzung	Bemerkung
1 Bunsenbrenner	100-800 °C Indikativ auf Rauch und Geruch
2 Probe kurzzeitig in den Ofen stellen	Ofen 900 °C Indikativ auf Rauch und Geruch
3 Fokus einer Lampe	Bis 950 °C, schockartige Erhitzung
4 Laserstrahl	Bis ca. 1.600 °C, schockartige Erhitzung.
5 Mikrowelle	Schockartige Erhitzung von spezifischen, polaren Teilchen im Formstoff wirkt sich nachteilig aus.
6 Induktion	Induktive Erhitzung einer Metallplatte in Kontakt mit Formstoff. Ein Temperaturprofil im Formstoff ist einzustellen. Bereich bis 950 °C
7 Abgussversuch	Praxisnah, aber sehr aufwendig

Tabelle 1.: Einige Methoden zur Formstoffpyrolyse

Ergebnisse der derzeitigen Untersuchungen, Lampenfokus- und Laserstrahl-Pyrolyse (Kern der bisherigen Untersuchungen)

Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Gießereinstitut der RWTH Aachen durchgeführt und durch die Deutsche Stiftung Umwelt gefördert. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Bild 3 zeigt die Emissionen einer im Fokus einer Lampe pyrolysierten Probe. Zur besseren Überschaubarkeit wurde eine begrenzte Anzahl von Massenzahlen dargestellt.

Ab ca. 600 °C entstehen Pyrolyse-Produkte aus der Kohlematrix. Bei Steigerung der Pyrolyse-Temperatur nimmt die Ionen-Konzentration zu. Die Ionen-Konzentration als Funktion der Temperatur ist eine bedeutende Kenngröße und ist für einzelne Massenzahlen unterschiedlich. Für die dargestellte Kohle steigt die Menge an emittiertem Benzol (78) fast linear mit der Zunahme der Temperatur.

Für die Pyrolyse über 1.000 °C wurde die Laserstrahl-Methode verwendet. Bei dieser Methode wird schneller aufgeheizt als bei der „Lampenfokus-Methode“. Bis ca.1.200 °C steigt die emittierte Menge an Spaltprodukten zunächst an, geht danach aber zurück auf ein sehr niedriges Niveau bei 1.400 °C (**Bild 4**).

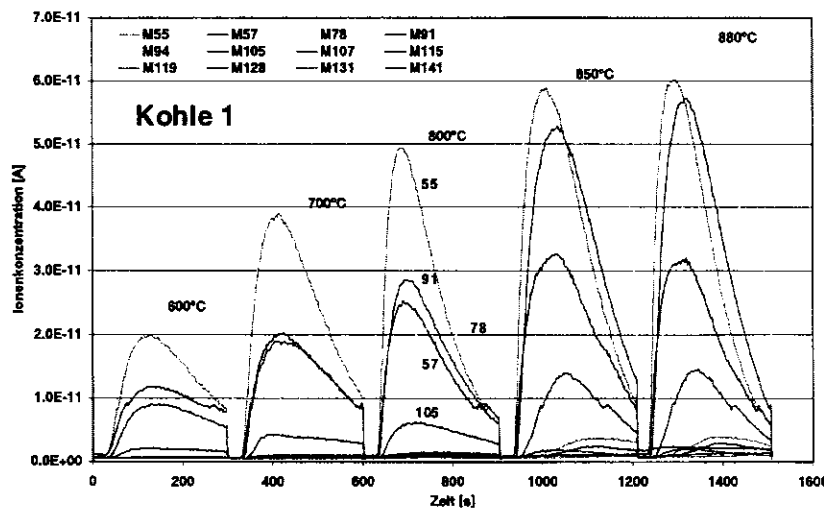
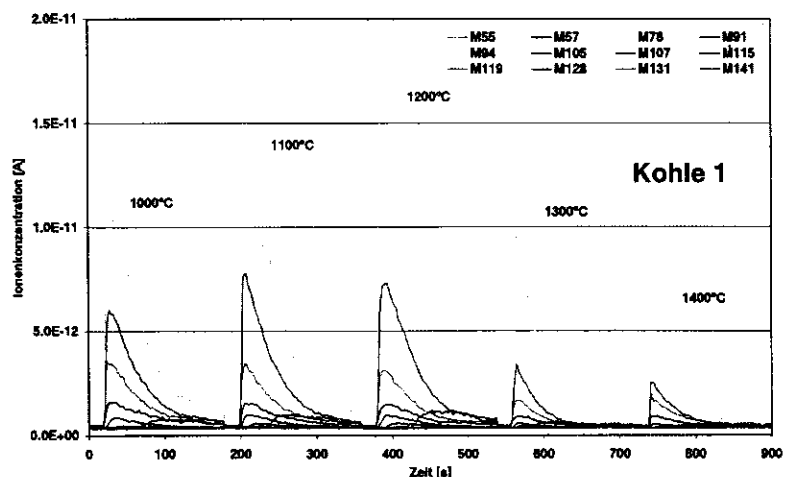


Bild 3: Temperaturabhängiges Zersetzungsverhalten einer Kohle von 600 °C bis 950 °C

solcher Produkte in Formstoff - Kreislaufsystemen erfolgt, in denen Anreicherungen u.a. von Kondensaten und Spaltprodukten aus Glanzkohlenstoffbildnern und Kernbindemitteln auftreten. Diese Kondensate werden im Formstoff ebenfalls pyrolysiert.

Bild 4: Temperaturabhängiges Zersetzungsverhalten einer Kohle von 1.000 °C bis 1.400 °C



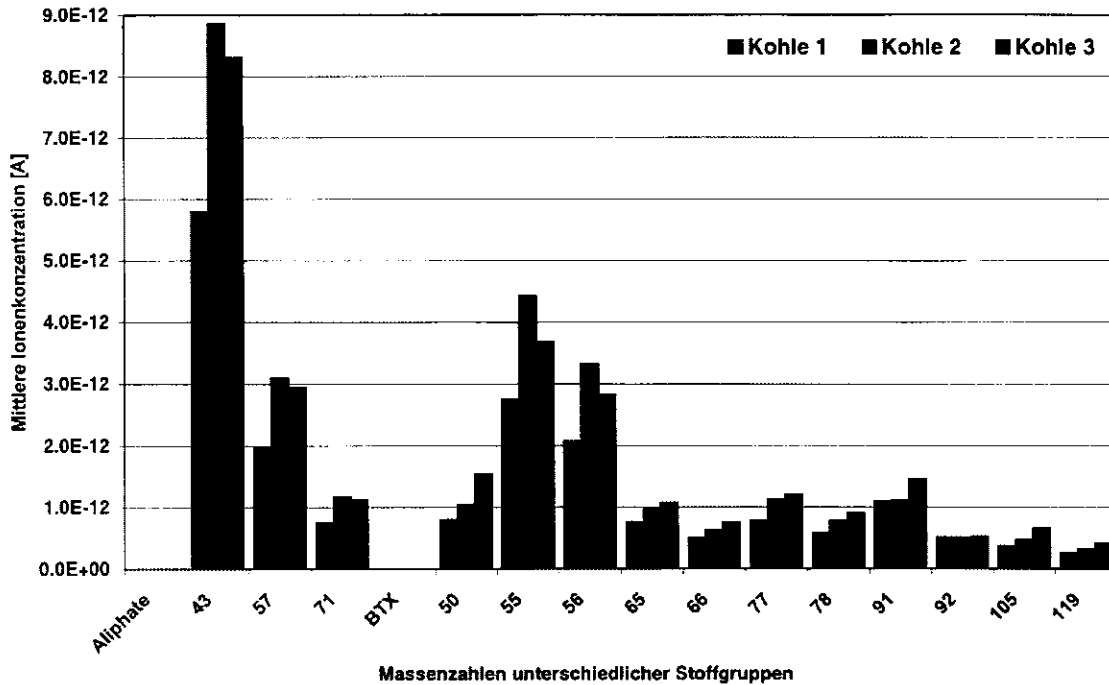


Bild 5: Emissionsprofil von drei unterschiedlichen Kohlen bei 700 °C

Das beschriebene Prüfverfahren kann auf die unterschiedlichsten Formstoffzusätze angewendet werden (z.B. Kohlen, Harze, Kernbindemittel). Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt mittels Balkendiagramm, mit dessen Hilfe die mittlere Ionen-Konzentration der einzelnen Massenzahlen bei einer bestimmten Temperatur dargestellt wird. So entsteht ein von den ausgewählten Massenzahlen abhängiges, stoffspezifisches Bild. Die dargestellten Profile bilden die Basis für die weitere Entwicklung von Methodiken zur Geruchsmessung (Bild 6).

Geruchsmessungen

Das Massenspektrum ist einzigartig, und hierauf basierend, findet eine statistische Auswertung zur Ermittlung eines „Geruchspunktes“ in einem zweidimensionalen Feld statt. Die mathematischen Grundlagen der „principal component analyses“ (Faktoren Analyse) werden angewandt. Aus verschiedenen Messungen und Ergebnissen werden Korrelationen berechnet, die stoffidentisch sind. Wenn sich ein „Geruchspunkt“ im 2D-Feld verschiebt, wird über die Änderung im Massenspektrum nach den Massenzahlen gesucht, die diese Änderung (Zusammensetzungs- oder Geruchsänderung) verursacht hat.

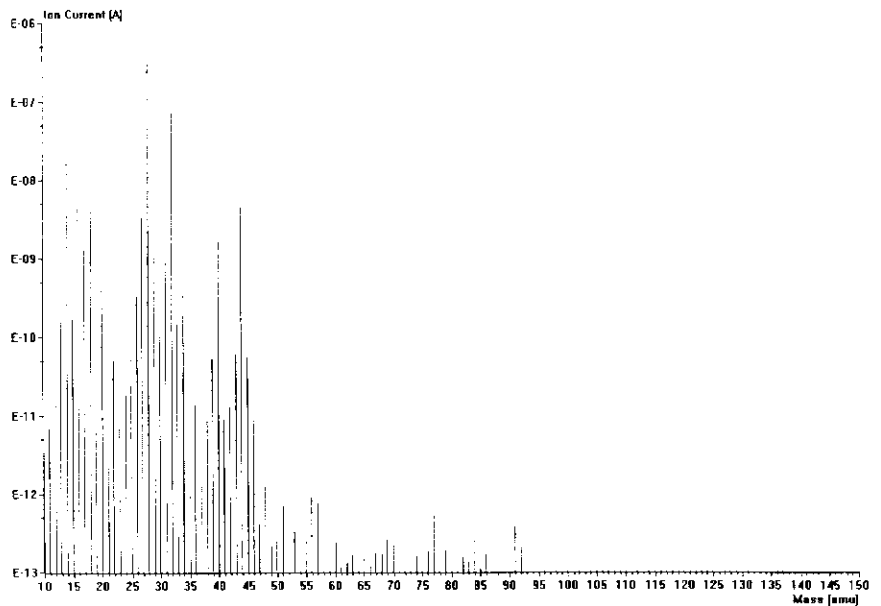


Bild 6: Emissionsprofil / Massenspektrum einer Gasprobe (Umgebungstemperatur)

Abgussversuche

Verschiedene Institute und Universitäten entwickelten Verfahren, in einen Behälter oder unter einer Haube abzugießen, wobei in bestimmten Zeitabständen Gasproben gezogen werden. IKO Minerals arbeitet hier mit dem Institut für Gießereitechnik zur weiteren Entwicklung der Methodik zusammen (Bild 7).

Wichtige Einfluss-Faktoren:

- Eisen – Formstoff Verhältnis
- Volumen des Behälters
- Luftspülmenge / Gasspülmenge
- Wassergehalt – Kondensationserscheinungen (Aufnahme von Stoffen)
- Druckaufbau in dem Behälter
- Zeitpunkt der Probenahme
- Zeit zwischen Probenahme und

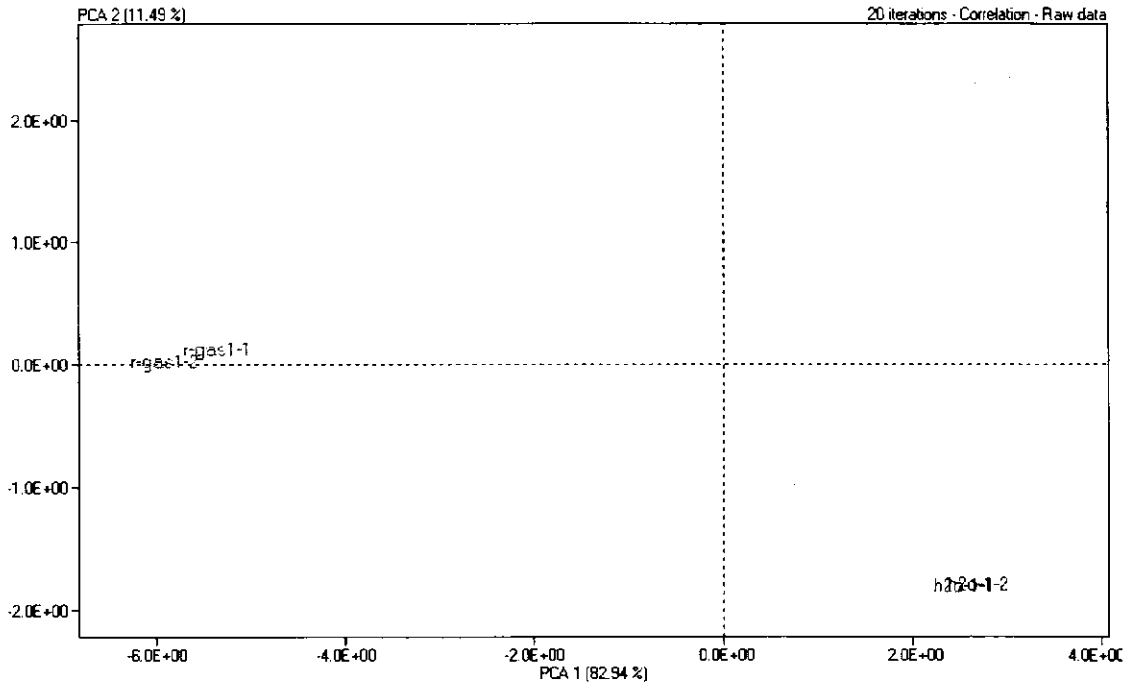


Bild 7: Darstellung eines 2D-Geruchsfeldes

- ▶ Messung
 - Verbrennung der entstehenden Gase
- Die Zielsetzung für IKO Minerals ist, über SMART-NOSE-Messungen Aussagen über Zusammenhänge zwischen der stofflichen Zusammensetzung von Emissionen und veränderten Gerüchen / Geruchsprofilen in der Giesserei treffen zu können. Voraussetzung hierfür ist, daß z.B. mit Hilfe der Olfaktometrie prozess- bzw. rohstoffabhängige Gerüche zunächst identifiziert werden. Das SMART-NOSE – Verfahren soll ermöglichen, Verschiebungen von Massenzahlen online zu verfolgen, was oder welche Stoffe sich geändert haben und für eine Geruchsänderung verantwortlich sind. Wir sind uns dessen bewußt,

dass diese Zielsetzung sehr hoch gesteckt ist. Mit diesen Untersuchungen wurde im August 2001 begonnen. Zu gegebener Zeit werden weitergehende Erkenntnisse veröffentlicht.

Fazit

Der Einstieg in die SMART-NOSE - Prüfmethode hat bereits zum jetzigen Zeitpunkt zu einer Vielzahl neuer Erkenntnisse über das Zersetzungsverhalten von Glanzkohlenstoffbildnern geführt, welche bereits heute in die Produktentwicklung emissionsarmer Glanzkohlenstoffbildner unseres Unternehmens einfließen. Es muss allerdings betont werden, dass wir erst am Anfang einer Entwicklungsphase stehen mit der Zielsetzung,

Aussagen über Gerüche in der Giesserei treffen zu können. Die erworbenen Einsichten in die Komplexität der Geruchsmessung schaffen die Voraussetzungen, zukünftige Aufgaben und Projekte zu definieren. Wir danken dem Gießereinstitut der RWTH Aachen an dieser Stelle für die umfangreiche und kompetente Unterstützung. ■

Literatur

Entwurf: Abschlussbericht „UMBIFORM“ Projekt, Dezember 2000.
 Principles of instrumental analyses „Skoog and West“ chapter massspectrometry.
 Neue Erkenntnisse über die Wechselwirkungen von Glanzkohlenstoffbildnern und Bentoniten bezüglich des Emissionsverhalten in Eisengießereien.
 W. Kleimann, H.w. Piltz, Gießerei-Erfahrungsaustausch 6/98.