

Neue Solventless Cold-Box-Technologie reduziert Emissionen während des gesamten Gießereiprozesses

A New Solventless Cold-Box Technology reduces Emissions in the Foundry Process



Pierre Henri Vacelet,

studierte bis 1995 an der Université du Doubs-Besancon Chemie und startete seine berufliche Laufbahn 1996 im Bereich F&E der Ashland-Avebene, Frankreich. 2004 übernahm er in Frankreich die Leitung der Forschung und Entwicklung. Im September 2009 wechselte er zum Headquarter nach Deutschland und bringt seitdem dort seine gesammelten Erfahrungen für die Gruppe in der Position Produktmanager Cold Box ein.

dem dort seine gesammelten Erfahrungen für die Gruppe in der Position Produktmanager Cold Box ein.

Mitautoren:

Christian Priebe, R&D Cold Box, Hilden,

Joseph Muniza, Global Product Line Manager Cold Box, Dublin

Schlüsselwörter: Emissionen, Cold Box



Im Gießereiprozess können in verschiedenen Schritten Emissionen entstehen. Beim Einsatz von organischen Bindemitteln sind die Gießereimitarbeiter mit vielen verschiedenen Emissionen während des Produktionsprozesses konfrontiert:

Die im Teil 1 zur Lösung von Phenolharz eingesetzten Lösungsmittel sowie die in Teil 2 zur Verdünnung von Polyisocyanat verwendeten Lösungsmittel sind beide anfällig für eine Verdunstung während der Kernfertigung, der Lagerung und in hohem Maße im evtl. vorhandenen Trockenofen.

Die übrigen Komponenten des Bindemittelsystems verdunsten nicht; die restlichen Harzkomponenten der Lösungsmittel (Phenolharzbasis und Polyisocyanat) werden während des anschließenden Gießprozesses abgebaut oder umgewandelt.

Die Emissionen während der ersten beiden Schritte (Kernfertigung und Lagerung) können, ausgehend von der Bindemittelformulierung, angemessen vorhergesagt werden. Sie werden von den Gießereimitarbeitern hauptsächlich als flüchtige organische Verbindungen (VOC) und/oder Gerüche wahrgenommen. Die Emissionen in

diesem Stadium des Prozesses können reduziert oder eliminiert werden, indem man die Bindemittel mit Lösungsmitteln formuliert, die einen höheren Siedepunkt aufweisen.

Im Trockenofen können die Emissionen auch mit dem Siedepunkt des Lösungsmittels in Zusammenhang gebracht werden, der Dampfdruck des eingesetzten Lösungsmittels ist allerdings ein Sekundärfaktor, der im Hinblick auf seine Bedeutung in Verbindung mit der Temperatur im Trockenofen berücksichtigt werden muss.

Die Vorhersage der Emissionen während des Gieß-, Abkühl- und Ausleerprozesses (PCS) ist aufgrund der Vielzahl der beteiligten Faktoren unmöglich. Die allgemeine Faustregel lautet, dass ein Teil des organischen Restmaterials verbrannt wird, während der andere Teil abgebaut und durch Pyrolyse umgewandelt wird. Bei dieser thermischen Zersetzung können auch Emissionen wie Benzol, Toluol, Xylol (BTX), Stickstoffoxid (NOx) oder Luftschadstoffe (HAP) entstehen. Das restliche Bindemittel wird in Kondensat, Teer oder Koks umgewandelt, die erneut im Sand oder an der Oberfläche der Metallformen (Druckgussverfahren und Kokille) kondensieren können.

Im Rahmen der Entwicklung der Amin-Cold-Box-Technologie im letzten Jahrzehnt hat man sich insbesondere auf die Eliminierung von VOCs durch den Einsatz von Lösemitteln auf Pflanzenölbasis mit höherem Siedepunkt oder durch die Reduzierung von BTX durch Verwendung von schnell verdampfenden Lösungsmitteln konzentriert. Es ist darauf hinzuweisen, dass der Einsatz von Lösungsmitteln mit niedrigem Siedepunkt (aromatische Lösungsmittel, Ethylsilikat, Tetraethyl-Orthosilikat und ähnliche) wenig Rauch und Kondensat erzeugt und ein schnelleres Gasentwicklungsprofil beim PCS-Prozess aufweist. Dies ist vor allem gut für den Leichtmetallguss, insbesondere das Schwerkraft-Kokillengießen, geeignet. Bei der Mehrzahl dieser Art von Lösungsmitteln handelt es sich jedoch um VOCs, die somit mehr Emissionen verursachen, und einige dieser Lösungsmittel weisen zudem einen erheblich stärkeren Geruch auf. Des Weiteren kann die schnelle Verdunstung eines Teils der Lösungsmittel die Lagerstabilität des Kerns und vor allem die Feuchtigkeitsbeständigkeit beeinträchtigen.

Dagegen sind Lösungsmittel, die nicht aus VOCs bestehen, wie z. B. Lösungsmittel auf Pflanzenölbasis oder Fettsäureester mit höheren Siedepunkten (bis zu 250/300°C) sehr stabil und weisen eine deutlich geringere Lösungsmittel-Verdunstungsrate auf. Wenn jedoch keine Verdunstung auftritt, ist das gesamte organische Lösungsmittelmateriale beim Gießen noch vorhanden. Die restlichen Materialien sind schwerer zu verbrennen und benötigen mehr Sauerstoff als die flüchtigen Stoffe, daher findet eine umfangreichere Pyrolyse statt. Dies hat zur Folge, dass die Schadstoffemissionen beim Gießen wahrscheinlich geringfügig höher sind, die Rauchentwicklung bei dieser Art von Bindemitteln allerdings stark erhöht ist.

Neue Binder-Generation

Die neue Generation an Bindemitteln enthält nun VOC-freie Lösungsmittel, bei denen konstantere und veredelte Chemikalien mit niedrigeren und engeren Destillations-schnitten zum Einsatz kommen. In den Rezepturen der neuesten Generation ersetzen diese Lösungsmittel die alten pflanzlichen Ester (wie beispielsweise in dem von ASK Chemicals entwickelten High-Efficiency-System) und bieten den Formulierern die einzigartige Möglichkeit, einen Teil der Emissionen zu reduzieren.

Das Forschungsteam von ASK Chemicals hat zahllose Stunden mit der Grunddatenanalyse dieser Variablen verbracht und ist zu dem Schluss gekommen, dass die einzige Möglichkeit zur Gewährleistung einer deutlichen Verringerung der Emissionen während des PCS-Verfahrens darin besteht, das größtmögliche Verhältnis von Sauerstoff zu organischen Materialien aufrecht zu erhalten. In den Gieß- und Formsystemen wird der Sauerstoffgehalt hauptsächlich durch die Gestaltung des Guss- und Formprozesses bestimmt. Die einzige Möglichkeit für die Entwickler von Bindemitteln, dieses Verhältnis zu beeinflussen, besteht daher in einer Reduzierung des Anteils an organischen Materialien.

Das erste Ergebnis dieser Idee war die Ausarbeitung des High-Efficiency-Systems, das Gießereimitarbeitern die Möglichkeit gibt, die für die Produktion von einwandfreien Kernen und Gussteilen erforderliche Bindemittelmenge zu reduzieren. Die optimierte Formulierung wurde sowohl durch die Auswahl von wichtigen Rohstoffen als auch die Optimierung der chemischen Verarbeitung entwickelt. Diese neuen Bindemittel ermöglichen eine Reduzierung der Gesamtemissionen, ohne dabei auf die wichtigsten Merkmale für die Produktion von Gussteilen zu verzichten.

Solventless Technologie

Kontinuierliche, systematische Untersuchungen des Forschungsteams von ASK Chemicals führten zur Entstehung der SL-Systemtechnologie.

Ein Standard-Cold-Box-System kann als dreiteiliges System beschrieben werden:

- Komponente 1 besteht aus etwa 55 % Phenolharz und 45 % Lösungsmitteln,
- Komponente 2 besteht hauptsächlich aus Polyisocyanat-Derivaten und 15 – 30 % Lösungsmitteln.
- Komponente 3 bildet der tertiäre Amin-Katalysator, der die Reaktion in Gang setzt.

Sowohl Komponente 1 als auch Komponente 2 des Bindemittels können spezielle Additive enthalten, die eingesetzt werden, um spezielle Merkmale oder Gusseigenschaften zu optimieren.

Die Polyurethan-Reaktion, der der Cold-Box PU-Prozess seinen Namen verdankt, besteht aus phenolischen Hydroxylgruppen in Komponente 1, die mit den NCO-(Isocyanatgruppen) in Komponente 2 reagieren. Die Lösungsmittel und Additive sind daher nicht Bestandteil des chemischen Grundgerüsts in diesem Prozess. In diesem neuen lösungsmittelarmen System (SL-System) wurde die Komponente 2 speziell so konzipiert, dass sie die gleiche Wirksamkeit hat wie ein normales Komponente-2-System, allerdings ohne den Einsatz eines Lösungsmittels. Die patentierte lösungsmittelfreie Komponente-2-Rezeptur beinhaltet eine spezielle Polyisocyanat-Komponente, zudem wurden ausgewählte Additive entwickelt, die mit der angepassten Komponente 1 zusammenwirken. Alle vorhergehenden Versuche, die Komponente 1 oder die Komponente 2 zu konzentrieren, hatten keine deutliche Reduzierung der Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel zur Folge, sodass dadurch keine erheblichen Emissionsminderungen erzielt werden konnten. Mit dieser einzigartigen Kombination war eine Verringerung der Gesamt-Bindemittelmenge um 20 % zu verzeichnen. Diese 20%ige Reduzierung entspricht dem Prozentanteil an Lösungsmitteln, der normalerweise in einer Standard-Komponente 2 eingesetzt wird.

Im Vergleich zu einem Standardsystem mit 100 Teilen von Komponente 1 und 100 Teilen von Komponente 2 im Sand ermöglicht das SL-System den Einsatz der gleichen 100 Teile der Komponente 1, reduziert jedoch den Anteil der Komponente 2 auf nur noch 80 Teile. Somit enthält das Bindemittel-Gemisch den gleichen Gewichtsanteil an Wirkstoffen (Phenolharz und Polyisocyanat) und Additiven, bei gleichzeitiger Reduzierung des Lösungsmittelgewichts um etwa ein Drittel (**Abb. 1**).

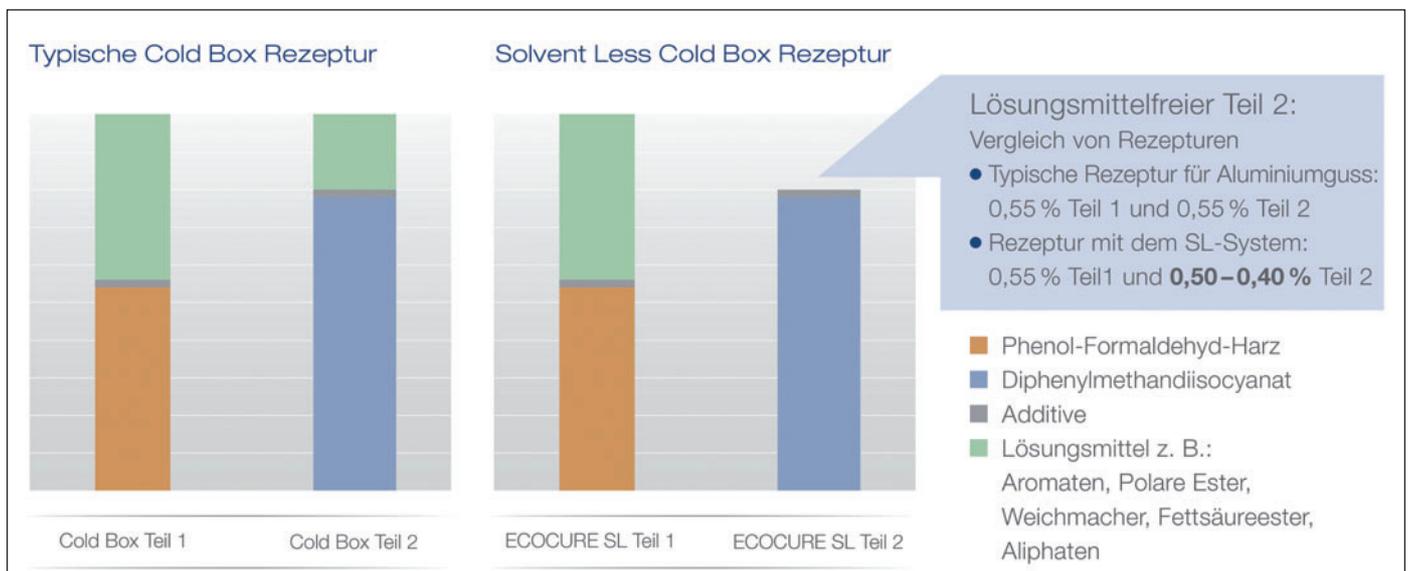


Abb. 1: Gegenüberstellung einer typischen Cold-Box-Rezeptur und der neuen Solventless Cold-Box-Technologie

ASK CHEMICALS ECO LABEL

Nachhaltig erfolgreich mit Innovationen

Das ASK Chemicals ECO Label für

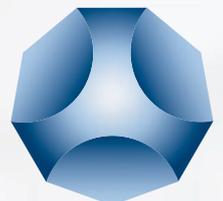
- ✓ nachweisbare ökologische Vorteile
- ✓ mitarbeiterschonende Produkte
- ✓ sofortige Erkennbarkeit der nachhaltigen Lösung
- ✓ exzellente Produkt Performance

Weitere Informationen unter
www.ask-chemicals.com



**GUARANTEED
ECOFRIENDLY
SOLUTION**

ASKCHEMICALS
We advance your casting



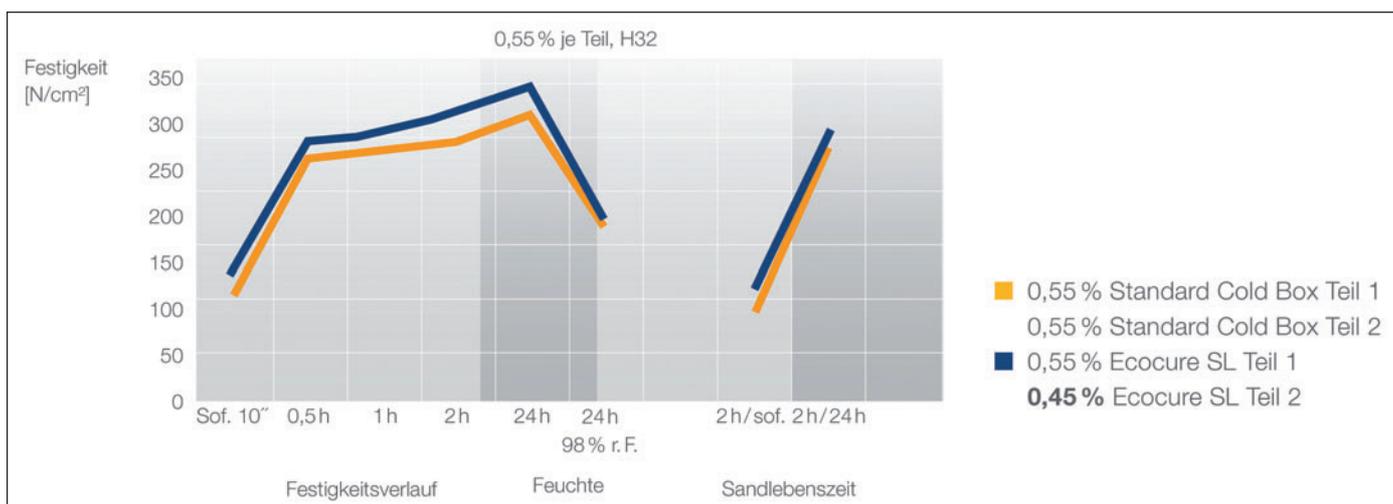


Abb. 2: Verbesserte Leistungsmerkmale der neuen Solventless Cold-Box-Technologie

Verbesserte Leistung

Zusätzlich weist das SL-System verbesserte Leistungsmerkmale auf, die es zum führenden Cold-Box-System auf dem Markt machen. Das allgemeine Festigkeitsprofil ist höher als bei normalen Systemen, außerdem konnte die Feuchtigkeitsbeständigkeit optimiert werden, ohne die Sandlebensdauer zu beeinträchtigen. Daher ist dieses System optimal für die aktuellen Anforderungen von Gießereien geeignet, insbesondere im Hinblick auf die ständig zunehmende Nachfrage nach neuen Gussformdesigns und auf immer anspruchsvollere Kundenanforderungen (Abb. 2).

Diese enorme Lösungsmittel-Reduzierung im SL-System bietet zahlreiche Vorteile. Zum einen wird das Emissionspotenzial im gesamten Prozess durch den geringeren Lösungsmittelanteil reduziert, zum anderen – was jedoch weniger offensichtlich ist – verringert das neue SL-System im Vergleich zu den herkömmlichen Lösungsmittelsystemen mit hochsiedenden Estern zudem den Gehalt an organischen Materialien. Infolgedessen werden mehr Polymere verbrannt und damit die Pyrolyse reduziert, die die meisten Emissionen zur Folge hat.

Durch die zahlreichen Entwicklungen auf der Grundlage dieser Systeme in verschiedenen Aluminium-Gießereien konnte zudem die hervorragende Zerfallsneigung des SL-Systems nachgewiesen werden. Es ist absolut nachvollziehbar, dass man mit weniger organischem Material und gleicher Sauerstoffmenge während des Gießens, mehr Energie für das Aufbrechen der Bindung zur Verfügung hat, um die maximale Anzahl an Bindemittelbrücken aufzubrechen. Dieser zusätzliche Vorteil wurde in Gießereiversuchen bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung einer exzellenten Formgenauigkeit bestätigt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Temperaturbeständigkeit des SL-Systems entsprechend optimiert wurde, um beide Eigenschaften miteinander zu kombinieren.

In anderen Gießereiversuchen wurde nachgewiesen, dass auch der Aminbedarf reduziert werden konnte. Amine werden im Cold-Box-Prozess als Katalysator eingesetzt, der die Reaktion zwischen den Hydroxylgruppen des Phenolharzes und den Isocyanatgruppen in Gang setzt. Theoretisch ist nur sehr wenig Amin erforderlich, um eine vollständige Polymerisation auszulösen. In der Praxis sind jedoch erhebliche Schwankungen im Aminbedarf anzutreffen, die auf die Unterschiede bei der Bindemittelformulierung zurückzuführen sind, da Amine in den verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedliche Löslichkeiten aufweisen. Je geringer die Affinität der Amine für das Lösungsmittel ist, desto höher ist der Wirkungsgrad der Härtung. Es ist daher verständlich, dass durch die Reduzierung des Lösungsmittelanteils in einem Bindemittelsystem auch der Aminbedarf verringert werden kann.

Wie oben erläutert, ist das SL-System aufgrund seiner zahlreichen vorteilhaften Eigenschaften (geringere Gasentwicklung, weniger Kondensatbildung, geringerer Aminbedarf, bessere Ausleerung und hervorragende Formgenauigkeit) speziell für die Kernfertigung in Aluminium-Gießereien geeignet.

Zur Zeit beschäftigen sich die F&E-Teams der ASK Chemicals-Gruppe intensiv damit, diese Lösung auf Anwendungen im Eisenbereich zu übertragen und entsprechend anzupassen.

Kontaktadresse:

ASK Chemicals GmbH
 D-40721 Hilden | Reisholzstraße 16–18
 Tel.: +49 (0)211 711030
 Fax: +49 (0)211 7110370
 E-Mail: info.germany@ask-chemicals.com
 www.ask-chemicals.com