



Neueste Technologieplattform für Cold-Box-Binder

Der Cold-Box-Binder Ecocure Blue enthält keine kennzeichnungspflichtigen Inhaltsstoffe.

VON PIERRE-HENRI VACELET, CHRISTIAN PRIEBE UND JENS MÜLLER, HILDEN

Emissionen entstehen in den verschiedenen Phasen des Gießereiprozesses. Bei Verwendung organischer Bindemittel werden dabei Schadstoffe emittiert, die für Mitarbeiter und Umwelt schädlich sein können. Während der Kernherstellung verdampft bzw. verdunsten ein Teil der Lösemittel sowie leicht flüchtige Bestandteile wie Amine und Restmonomere, die im Teil 1 der Cold-Box-Formulierung enthalten sind. Teilweise handelt es sich dabei um VOCs (flüchtige organische Verbindungen), die außerdem geruchsintensiv sein können. VOCs wurden von der Europäischen Uni-

on umfassend identifiziert und klassifiziert [1].

Bestandteile einer typischen Cold-Box-Rezeptur

Im Cold-Box-Amin-Verfahren werden Amine zur Aushärtung von Kernen und Formen eingesetzt. Bei der Betrachtung von Emissionen im Gießereiprozess müssen hier vor allem die leicht siedenden Lösungsmittel, die in Teil 1 und/oder Teil 2 der Cold-Box-Formulierung zum Einsatz kommen, berücksichtigt werden. Das sind insbesondere aromatische Lösungsmittel, die durch fraktionierte Destillation von Erdöl hergestellt werden, sowie organosilikatische Lösungsmittel. Sie werden eingesetzt, um die Viskosität auf ein für die

Verarbeitung geeignetes Niveau zu senken und die verschiedenen Kerneigenschaften zu optimieren. Zur Herstellung eines typischen Phenolharzes wird aus Phenol und Formaldehyd ein Polymer synthetisiert, welches durch unvollständige Reaktion noch Restmonomere (bzw. Phenol und Formaldehyd) enthalten kann. Darüber hinaus können sich bestimmte Additive, die zur Optimierung der Bindemittelleistung (Feuchtebeständigkeit, Bearbeitungszeit etc.) eingesetzt werden, als gefährlich für die Arbeiter erweisen.

Arbeitsplatzgrenzwerte und Flüchtigkeit gefährlicher Inhaltsstoffe

Es finden sich zahlreiche Produkte mit speziellen Zusammensetzungen auf dem

Markt, die gemäß den Herstellerangaben „weniger schädlich oder gefährlich“ sind. Aber wie wird die Gefährlichkeit eines Bindemittels beurteilt? Alle gefährlichen Inhaltsstoffe werden in Europa gemäß GHS/CLP-Verordnung klassifiziert und müssen im Sicherheitsdatenblatt ausgewiesen werden. Auf der Grundlage verschiedener Studien hat die EU einen bestimmten Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) für jeden identifizierten gefährlichen Inhaltsstoff festgelegt. Dabei handelt es sich um die obere akzeptable Grenze (Konzentration in einem bestimmten Zeitfenster), bis zu der ein Arbeiter dieser Chemikalie am Arbeitsplatz ausgesetzt sein darf. Je niedriger der AGW ist, desto gefährlicher ist die Chemikalie eingestuft.

Die Flüchtigkeit einer Chemikalie ist ein weiterer Parameter, der die Gesundheit des Arbeiters beeinflusst. Flüchtigkeit lässt sich anhand des Dampfdruckes einschätzen. Je höher der Dampfdruck ist, desto leichter kann die Chemikalie verdampfen und desto höher ist die Konzentration in der Luft am Arbeitsplatz (Bild 1).

Für die Sicherheit und Gesundheit am Arbeitsplatz ist es daher stets besser, Chemikalien mit dem höchsten AGW – oder im Idealfall Chemikalien, für die kein AGW erforderlich ist – und dem niedrigsten Dampfdruck einzusetzen.

Geruchsgrenzwerte nicht verlässlich

Oft wird zur Beurteilung der Gefährlichkeit einer Chemikalie auch der Geruchsgrenzwert herangezogen. Der Geruch hilft uns, die Gegenwart von Molekülen in der Luft zu erkennen. Derselbe Geruch kann allerdings von einer Person als reizauslösend und von einer anderen als angenehm wahrgenommen werden. Das hängt ganz von den spezifischen Umständen und der individuellen Gewöhnung an den Geruch ab. Der Geruchsgrenzwert ist damit ein subjektiver Parameter, der nicht verlässlich über die Gefährlichkeit oder Ungefährlichkeit einer Chemikalie Auskunft gibt. Natürlich kann der Geruch ein Auswahlkriterium bei der Binderwahl sein, er sollte jedoch nicht der einzige Bewertungsmaßstab sein. Ein intensiver Geruch kann z. B. auch darauf hindeuten, dass der Bereich unzureichend belüftet ist oder dass die Absaugung nicht ausreichend effizient ist. Ein stärker riechendes Produkt darf niemals leichthin gegen einen geruchlosen Binder ausgetauscht werden, ohne Arbeitsplatzgrenzwerte und den Dampfdruck der Alternativprodukte heranzuziehen. Wenn nämlich das vermeintlich harmlose (geruchlose) Produkt bei-

KURZFASSUNG:

Die neue Technologieplattform Ecocure Blue bietet Gießereien erstmals die Möglichkeit, mit einem Cold-Box-Teil 1 zu arbeiten, der keine kennzeichnungspflichtigen Gefahrstoffe beinhaltet und diesen hilft, ihre Phenolemissionen deutlich zu reduzieren. Erste Versuche zeigen ebenfalls eine Reduktion des Phenolgehaltes im Altsand, was positive Auswirkungen auf die Deponierklassen und -kosten haben kann. Dass Ökologie und Ökonomie sich nicht gegenseitig ausschließen müssen, zeigen die neuen Ecocure Blue HE-Systeme, die hinsichtlich Reaktivität, Festigkeiten und Gussergebnis den aktuell besten und am Markt erhältlichen Cold-Box-Bindern in nichts nachstehen.



Bild 1: Arbeitsplatzgrenzwerte und Dampfdruck.

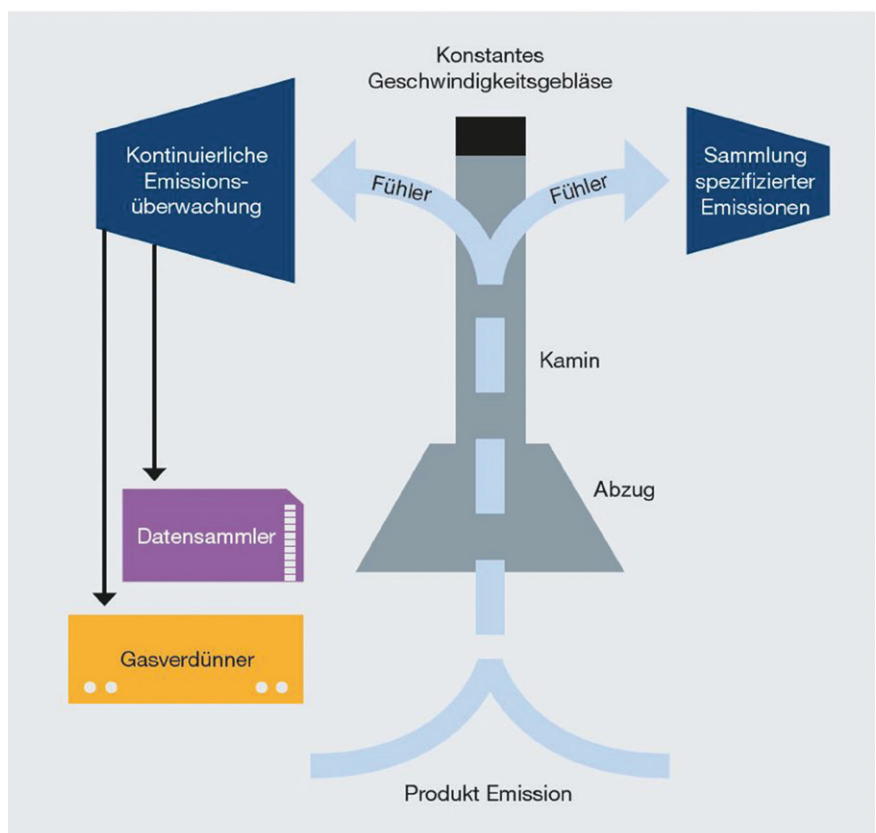


Bild 2: Schematische Darstellung des Hoodstack-Aufbaus.

spielsweise den niedrigsten AGW und den höchsten Dampfdruck aufweist, würde die Umstellung eine deutlich höhere Gefahr für die Arbeiter mit sich bringen.

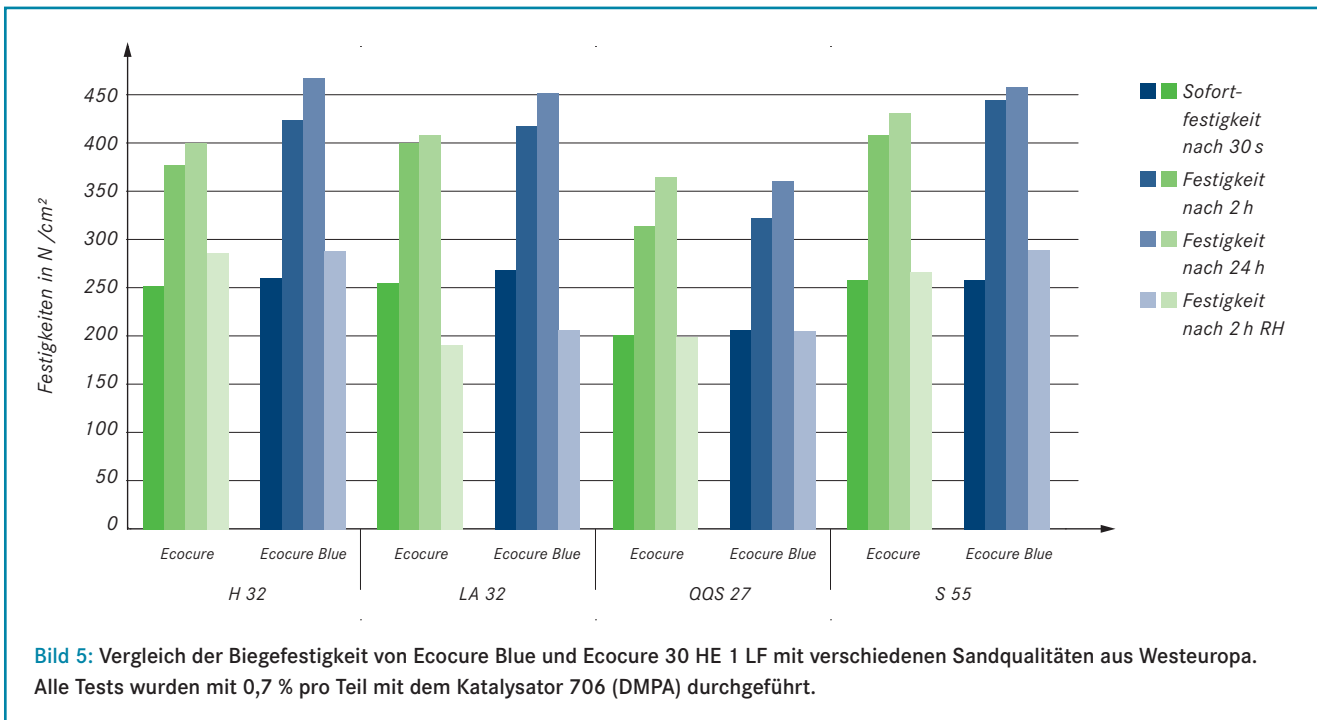
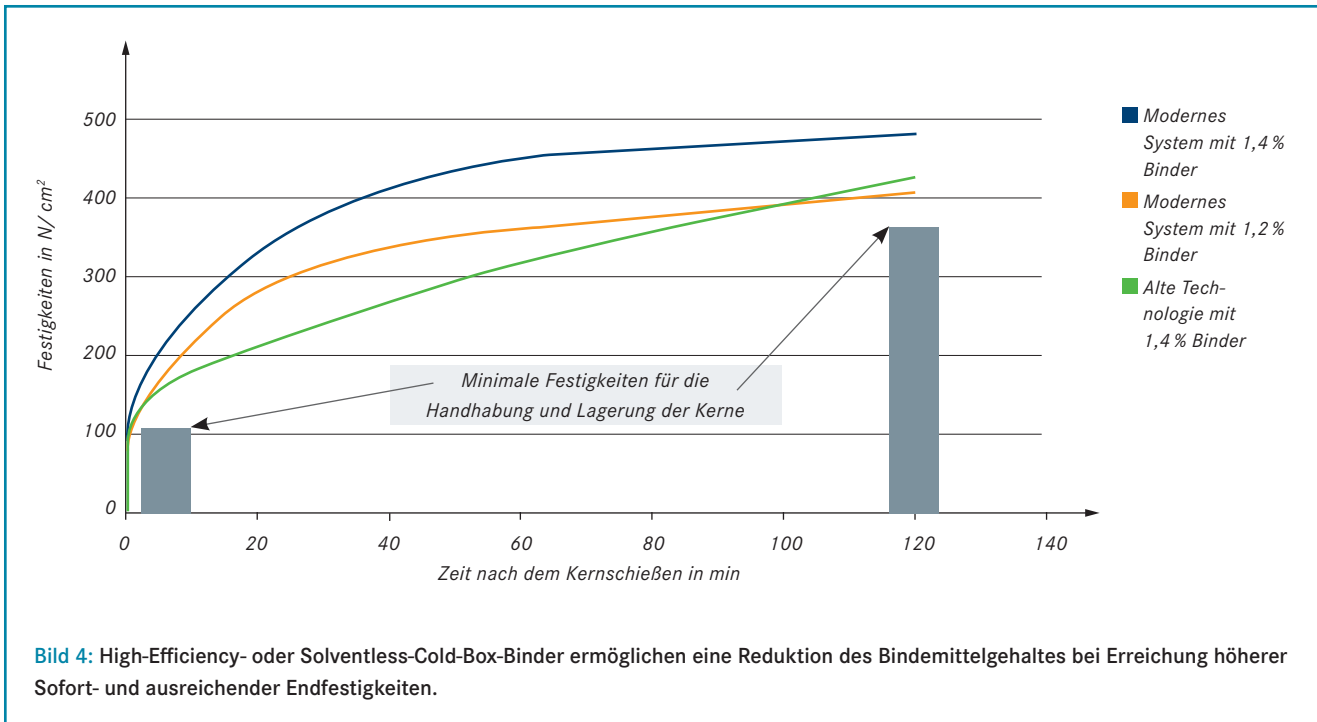
Emissionen während des Gießens

Die Entwicklungen der vergangenen Jahre zeigen, dass Emissionen bei der Kern-

Systeme	Piktogramme	Gefahrgut gem. Kap. 3 SDB
Aromaten		Phenol, Aromaten, (Formaldehyd), Additive
Biodiesel		Phenol, (Formaldehyd), Additive
TEOS		Phenol, TEOS, (Formaldehyd), Additive
High-Efficiency		Phenol, Additive
ECOCURE™ BLUE	KEINE Piktogramme	KEINE Gefahrenklasse

Bild 3: Ecocure Blue enthält in Teil 1 der Formulierung keine kennzeichnungspflichtigen Inhaltsstoffe bzw. Konzentrationen.

herstellung vermieden oder zumindest lokalisiert und entsprechend abgeführt werden können. Die meisten Schadstoffe treten in Gießereien während des Gießens auf. Ihre Entstehung erfolgt hierbei in drei Stufen: Durch die hohen Temperaturen verdampft ein großer Teil der in Kern und Form enthaltenen Lösungsmittel, das Phenol und der Formaldehyd sowie die weiteren Restmonomere. In der zweiten Stufe verbrennen die Polyurethanketten als Reaktion auf den Sauerstoff in der Form, den Kernen und an den luftzugewandten Flächen. Man spricht hier von einer vollständigen Verbrennung. Sobald



der Sauerstoffgehalt zu niedrig wird, beginnt die sogenannte „Pyrolyse“, d. h., die thermische Zersetzung organischer Bestandteile oder anderer Reaktionspartner. Die im Binder enthaltenen organischen Substanzen werden – in Abhängigkeit von Temperaturgradienten und Gasdrücken in den verschiedenen Bereichen der Kerne – verbrannt, vergast, gecrackt und wieder kondensiert. Dabei bilden sich die sogenannten „freien Radikale“, die zu neuen Arten zusammengesetzt werden können. So entstehen Pyrolyseprodukte wie z. B. BTX (Benzol, Toluol, Xylol) sowie CO, NO_x oder andere HAPs (Hazardous air pollutants). Faktoren wie die Temperatur, das Verhältnis von Sauerstoffgehalt zum Anteil organischer Bestandteile in Kernen und Formen etc. spielen eine wichtige Rolle bei der Pyrolyse.

Neben der Komposition des Bindemittels nehmen anwendungsspezifische Parameter wie Kern- und Formgeometrie, das Verhältnis von Sand zu Metall, die Gießtemperatur oder das Anschnittsystem wesentlich Einfluss auf das Freisetzen von Schadstoffen.

ASK Chemicals hat diese Emissionen in den letzten Jahrzehnten ausführlich untersucht. Hierbei wurde – neben anderen Verfahren – das sogenannte „Hoodstack-Gerät“ eingesetzt, welches von Ashland entwickelt wurde. Untersuchungen mit dem Hoodstack geben Aufschluss darüber, inwiefern die Bindemittelkomposition Einfluss auf die Zusammensetzung der Emissionen hat. Die Hoodstack-Analyse bietet die Möglichkeit, flüchtige organische Verbindungen (VOCs), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂), gasförmige stickstoffhaltige (NO, NO₂, NO_x) und schwefelhaltige Emissionen (z. B. SO₂) zu erfassen. Leitsubstanzen, wie beispielsweise Benzol, Toluol, Xylole, Phenol und Formaldehyd, können durch Absorption auf geeigneten Medien erfasst und durch nachfolgende chemische Analyse quantifiziert werden. Mit der Hoodstack-Analyse können Emissionen des Gieß-, Abkühl- und Entformungsprozesses überwacht werden – abhängig von der Konfiguration des Kern- und/oder Formpaketes (Bild 2).

ASK Chemicals konnte zeigen, dass die wesentlichen Emissionen Monomere, BTX und NO_x sind. Im Bruchteil von Sekunden nach dem Abgießen entstehen Monomere durch Verdampfung, BTX und NO_x dann im weiteren Verlauf der Gießphase.

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen führte ASK Chemicals 2008 mit dem „Ecocure High Efficiency“-Cold-Box-Binder (Ecocure HE) eine neue Bin-

der-Generation ein, die stetig weiterentwickelt und 2014 durch das Ecocure SL, das Solvent Less-Cold-Box-System, ergänzt wurde.

Eine sehr effektive Maßnahme (wenn auch wenig überraschende Erkenntnis) ist, dass eine Verringerung des organischen Materials in Kern und Form einer der wirksamsten Wege zur Minimierung der Emissionen in jedem Stadium des Gießereiprozesses, aber insbesondere während des Abgießens ist. Ein wesentlicher Schwerpunkt bei ASK Chemicals liegt in der Entwicklung von Lösungen, die es ermöglichen, mit geringerem Bindemittel-einsatz dieselbe Leistung zu erzielen.

Ecocure Blue – der erste Cold-Box-Binder ohne kennzeichnungspflichtige Inhaltsstoffe in Teil 1

Ausgangsbasis für die Entwicklung der neuesten Technologieplattform von ASK Chemicals war das Wissen um die folgenden drei spezifischen Emissionsquellen:

- > Verdampfung leicht flüchtiger Komponenten während der Kernherstellung (Mischen, Schießen, Lagern etc.);
- > Verdampfung der verbleibenden Phenol- und Formaldehydmonomere sowie höher siedender Lösemittel während der ersten Sekundenbruchteile des Abgießens;
- > Emission von BTX (und anderen Zersetzungsprodukten) während der Gießphase aufgrund der Pyrolyse der Kohlenstoffhauptkette der PU-Polymeren.

Lösungen für die ersten beiden Emissionsquellen werden seit einigen Jahrzehnten ebenfalls intensiv entwickelt. Zahlreiche Lieferanten bieten heute schon Cold-Box-Bindersysteme an, die ganz auf VOCs verzichten. Vereinfacht kann gesagt werden, dass die meisten Cold-Box-Systeme auf dem Markt, die keine aromatischen Lösungsmittel und/oder TEOS-Lösungsmittel enthalten, nach europäischem Recht als VOC-frei vertrieben werden.

Die Entwicklung der HE- und SL-Systeme durch ASK Chemicals zielt insbesondere auf eine Reduzierung der dritten Emissionsquelle ab. Die Verringerung der Bindemittelzugabemenge ist gleichbedeutend mit einer geringeren organischen Fracht und führt dadurch zu verminderten Emissionen während der Pyrolyse.

Die gezielte Verringerung des Monomergehaltes (vor allem freies Phenol) wurde im Zuge der oben genannten Modifizierungen lange vernachlässigt. Das ist nicht verwunderlich, denn die Entwicklung solcher Lösungen ist deutlich kom-

plexer und bedeutet weitaus größeren Forschungsaufwand. Unter anderem müssen hierfür neue Fertigungsverfahren sowie Modifikationen bestehender Produktionsanlagen in Betracht gezogen werden.

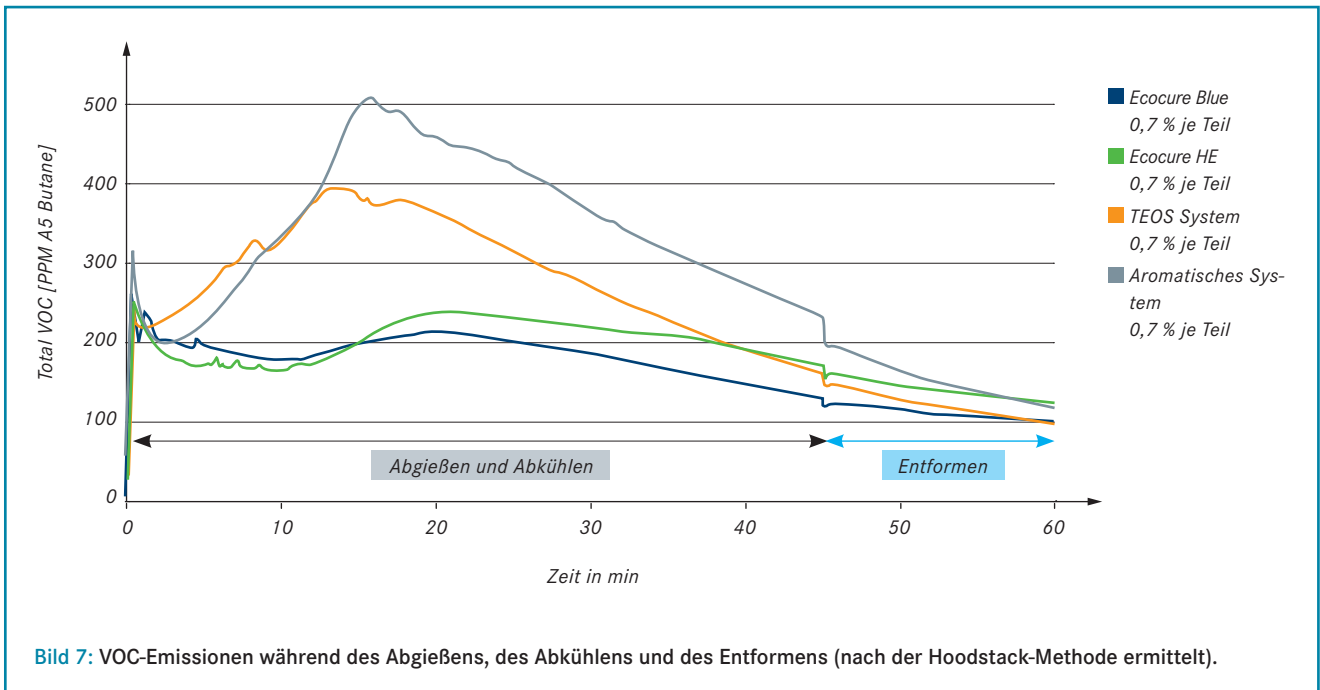
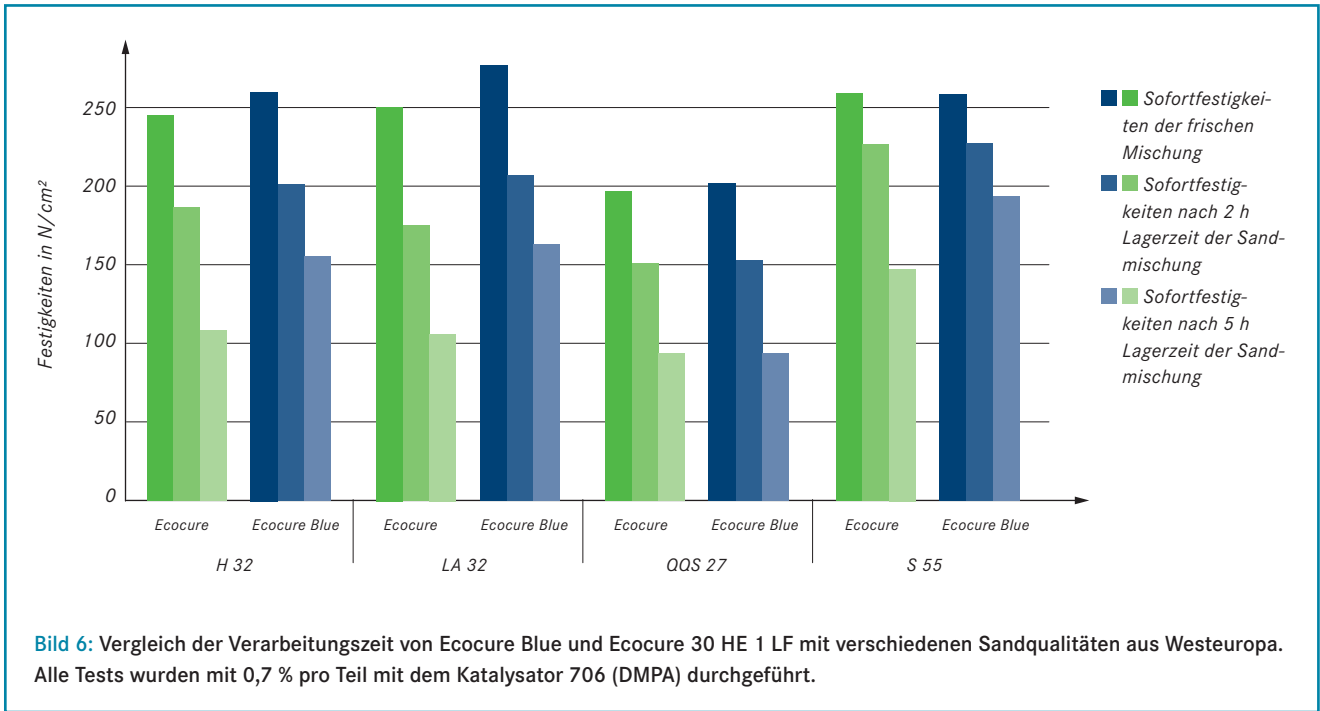
Das Resultat einer solch intensiven Entwicklung ist die neue Cold-Box-Technologie Ecocure Blue, die auf einem Phenolharz basiert, bei dem die Konzentration kennzeichnungspflichtiger Inhaltsstoffe deutlich unterschritten wurde, bzw. auf solche Inhaltsstoffe gänzlich verzichtet werden konnte. Eine Kennzeichnung mit dem Gefahrensymbol entfällt somit. Mit kennzeichnungspflichtigen Inhaltsstoffen und Konzentrationen sind solche gemeint, die in dem speziellen Kapitel 3 des Sicherheitsdatenblattes (SDB) unter der neuen europäischen CLP-Verordnung genannt werden müssen (Bild 3).

Ecocure Blue enthält keine Bestandteile, die aufgrund ihres AGW (mit Ausnahme von DBE (Di Basic Ester) in Deutschland) erwähnt werden müssen oder die die Konzentrationsgrenze für gefährliche Inhaltsstoffe überschreiten. Lediglich Teil 2 der Cold-Box-Formulierung basiert weiterhin auf Isocyanat, das ausgewiesen werden muss.

Produkte, die auf der Ecocure Blue-Plattform basieren, kombinieren die im Markt bekannten Vorteile der Ecocure High Efficiency-Binder mit den Vorteilen der Ecocure Blue-Technologie und geben so der Gießerei die Möglichkeit, die Emissionen entlang der gesamten Wertschöpfungskette zu optimieren. Die Gießerei erhält damit ein Produkt, welches in der Teil-1-Komponente keine kennzeichnungspflichtigen Inhaltsstoffe aufweist und weiterhin über die technisch überlegene Leistung der High-Efficiency-Technologie verfügt. Charakterisierend für die High-Efficiency-Technologie ist die Reaktivität und die Möglichkeit, Sofortfestigkeiten gezielt zu optimieren – ein entscheidender Faktor bei der Wahl des Bindersystems (Bild 4).

Leistungsvergleich

Die Entwicklung von Gussteilen birgt stets neue Herausforderungen für Gießereien und Rohstofflieferanten. Kerngeometrien werden immer komplexer. Der Dünnwandguss spielt eine zunehmend größere Rolle – insbesondere im Automotive-Bereich. Produktivitätssteigernde Lösungen zur Sicherung der Wettbewerbsfähigkeit von Gießereien gewinnen in allen Bereichen an Bedeutung. So sind möglichst kurze Taktzeiten in der Kernherstellung eine we-



sentliche Anforderung. Umwelterwägungen sind darüber hinaus besonders für europäische Gießereien einer der Schlüsselparameter bei der Wahl der geeigneten Cold-Box-Technologie.

Ein neues Bindemittel, das all diesen Anforderungen gerecht wird oder diese gar übertrifft, muss sich durch sehr gute mechanische Festigkeiten und exzellente Reaktivität für kurze Taktzeiten sowie sehr gute Gussergebnisse und einen möglichst minimalen Einfluss auf Umwelt, Gesundheit und Arbeitssicherheit auszeichnen.

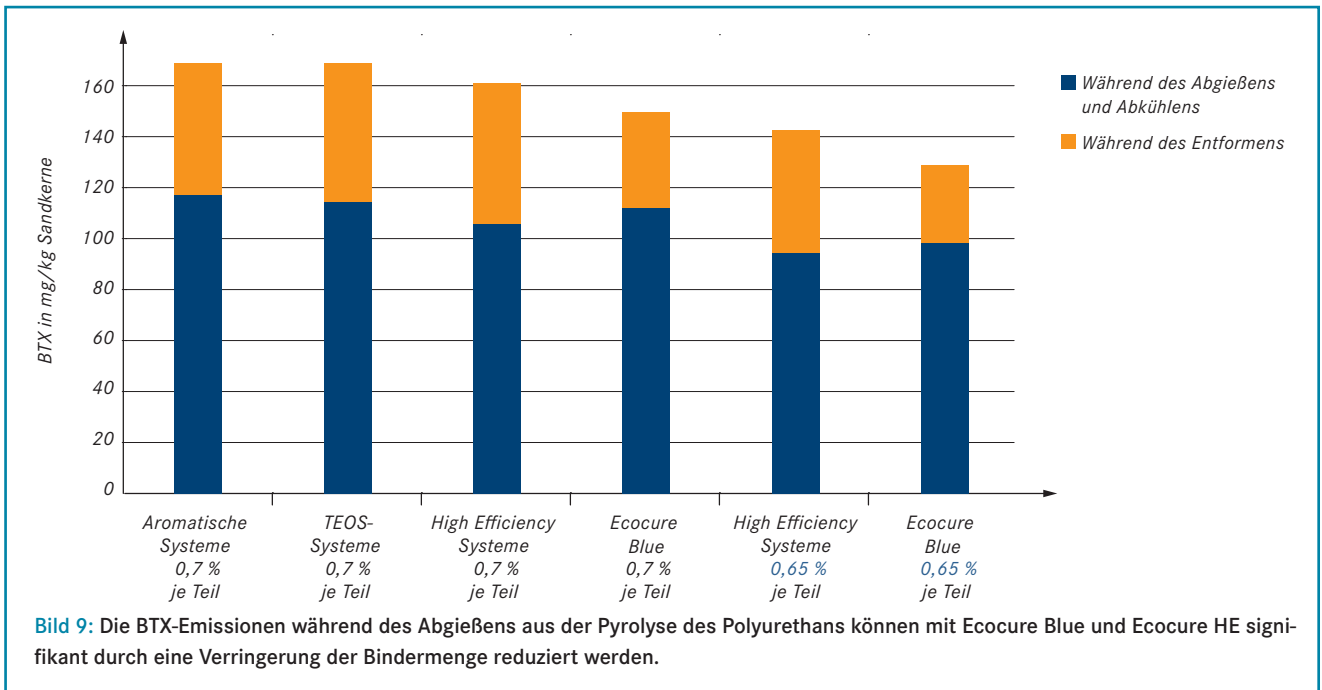
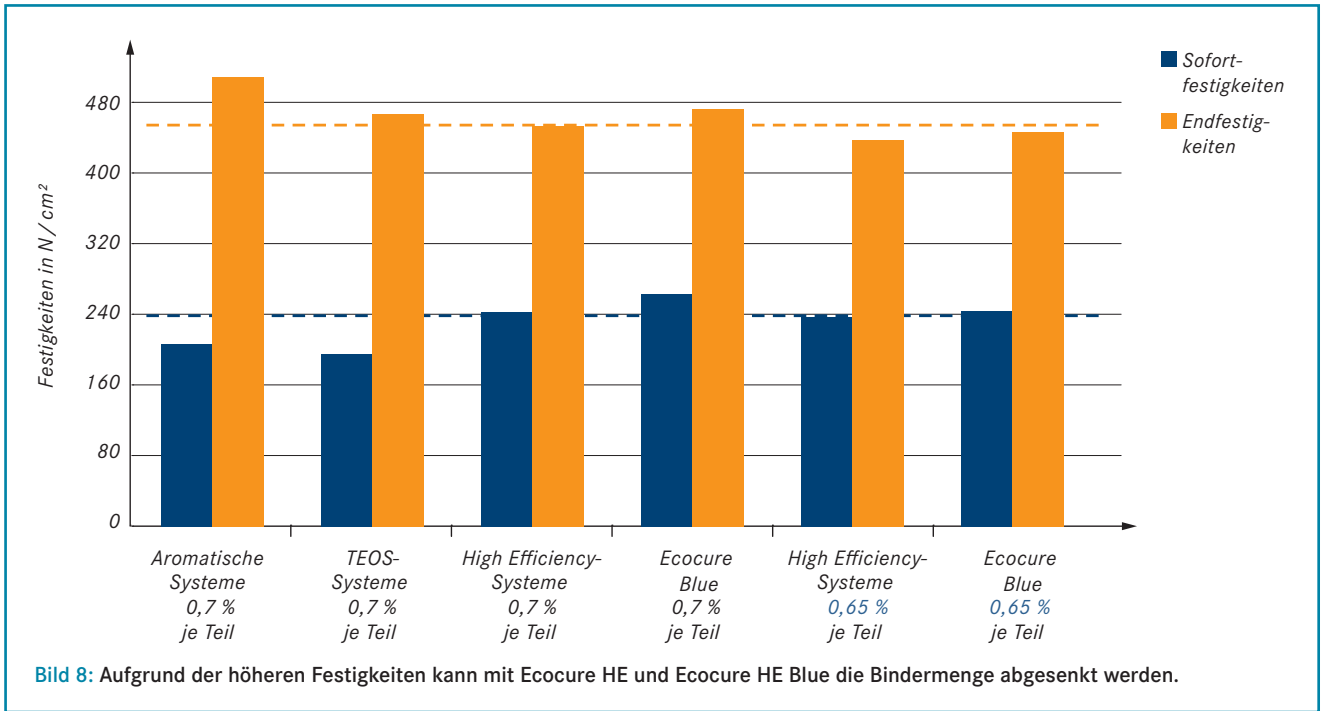
Das erste Produkt der neuen Technologieplattform Ecocure Blue 30 HE1/

Ecocure Blue 60 HE 1 erreicht die gute technische Leistung von Ecocure 30 HE 1 LF/Ecocure 60 HE 1 LF (High-Efficiency-System der 2. Generation), das als bestes nichtaromatisches System auf dem Markt bekannt ist und in nahezu allen europäischen Ländern im Eisenguss Einsatz findet (Bilder 5 und 6). Unterschiedliche am Markt befindliche Cold-Box-Systeme wurden mittels Hoodstack-Analyse hinsichtlich der beim Gießprozess entstehenden Emissionen untersucht. Die Analyse der VOC während des Abgießens, des Abkühlens und des Entformens zeigt eine deutliche Reduzierung beim Einsatz von Ecocure HE

und Blue im Vergleich zu Aromaten- oder TEOS-Systemen. Der Fokus der Analyse lag insbesondere auf den Phenol- und BTX-Emissionen, die zu Beginn des Abgießens durch Pyrolyse entstehen (siehe Bild 7).

Bei Betrachtung der Ergebnisse konnte einmal mehr bestätigt werden, dass die effizienteste Methode zur Minimierung von BTX-Emissionen die Verringerung der Bindemittelzugabe ist. Zu erkennen ist dies an den Messwerten des Ecocure HE-Systems, welches weniger Emissionen freisetzt als die Vergleichssysteme.

Mit der Ecocure Blue-Plattform werden darüber hinaus die Phenolemissionen



– und damit auch proportional der freie Phenolgehalt – deutlich gesenkt. Nach umfassenden Tests geht ASK Chemicals davon aus, dass Gießereien mit den Ecocure Blue HE-Systemen die Phenolemission während des Gießens um bis zu 80 % reduzieren können (Bilder 8 bis 10).

Erste Versuche in Gießereien haben gezeigt, dass insbesondere der Phenolgehalt im Altsand durch Verwendung der neuen Ecocure Blue-Technologieplattform um mindestens 20 %, teilweise sogar bis zu 50 % – in Abhängigkeit vom Verfahren und von der Menge des verwendeten neuen Kernsand – verringert werden kann.

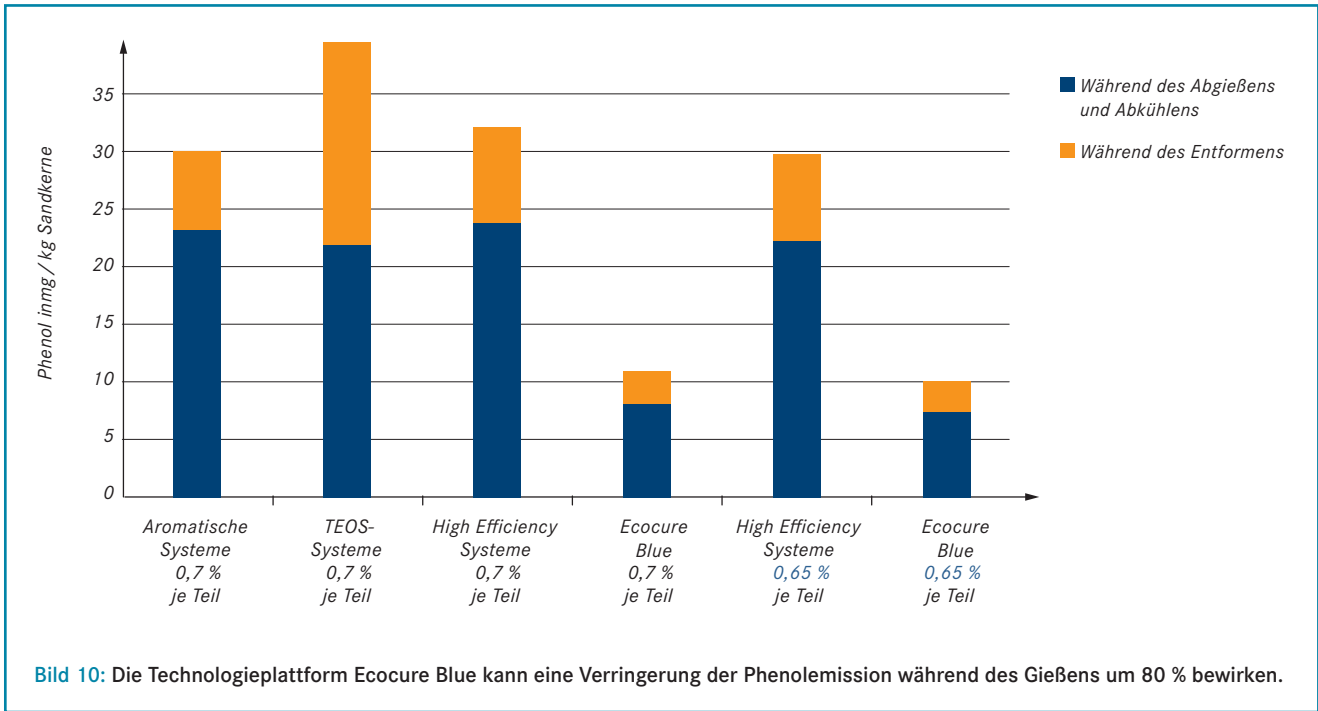
Schlussfolgerung

Die neue Technologieplattform Ecocure Blue bietet Gießereien erstmals die Möglichkeit, mit einem Cold-Box-Teil 1 zu arbeiten, der keine kennzeichnungspflichtigen Gefahrstoffe beinhaltet und diesen hilft, ihre Phenolemissionen deutlich zu reduzieren. Erste Versuche zeigen ebenfalls eine Reduktion des Phenolgehaltes im Altsand, was positive Auswirkungen auf die Deponierklassen und -kosten haben kann.

Dass Ökologie und Ökonomie sich nicht gegenseitig ausschließen müssen, zeigen die neuen Ecocure Blue HE-Systeme, die

hinsichtlich Reaktivität, Festigkeiten und Gussergebnis den aktuell besten und am Markt erhältlichen Cold-Box-Bindern in nichts nachstehen. Ecocure Blue HE wurde für das Eisen- und Stahlgießen entwickelt und wird nicht nur für die Fertigung von Hydraulikteilen, Turboladern, Brems scheiben und Motorblöcken, sondern auch für andere Anwendungsbereiche empfohlen.

Die neue Technologieplattform Ecocure Blue kann mit allen üblichen Sandqualitäten (Quarz, Spezialsande und Regeneratsande) zum Einsatz kommen und ist mit zahlreichen Sandadditiven (organischen, anorganischen oder hybridadditiven) kompatibel.



Alle derzeit auf dem Markt verfügbaren Katalysatoren können eingesetzt werden. Selbstverständlich ist Ecocure Blue sehr gut mit Wasser- und Alkoholschichten kompatibel.

Pierre-Henri Vacalet, Market Manager Binders EMEA, Christian Priebe, Laborleiter Cold Box Binders, Dr. Jens Müller, Leiter der globalen Forschung und Entwicklung, ASK Chemicals, Hilden

Literatur:

[1] EG-Richtlinie zu Lösungsmittlemissionen. 1998/13/EG.