

Konventionelle No-Bake Systeme mit extrem reduziertem Monomergehalt

A. Ch. Psimenos
W. Scheitz
G. Eder

Das No-Bake System ist ein Form- und Kernherstellungsverfahren mit technischen und wirtschaftlichen Vorteilen. Der größte Nachteil der konventionellen No-Bake-Bindemittel sind jedoch die je nach Art und Qualität des verwendeten Bindemittelsystems (Harz und Härter) entstehenden Emissionsprobleme am Arbeitsplatz. Aus diesem Grund hat Furtenbach ein neues Entwicklungsprojekt gestartet mit dem Ziel die Formaldehyd- und Phenolemissionen der konventionellen No-Bake-Bindemittel drastisch zu reduzieren.

► In [1] findet man eine Auflistung der Vorteile und Nachteile der No-Bake-Furan- und Phenolharze. Aus der chemischen Zusammensetzung der konventionellen No-Bake Harze und Härter ergeben sich folgende Vorteile bzw. Nachteile (Tafel 1).

Der größte Nachteil der konventionellen No-Bake Bindemittel sind jedoch die je nach Art und Qualität des verwendeten Bindemittelsystems (Harz und Härter) entstehenden Emissionsprobleme am Arbeitsplatz [1–4].

Die Gefahrstoffe und Emissionen, die bei der Verarbeitung der No-Bake Bindemittel entstehen können sind:

- **beim Mischen**

Je nach Art und Qualität des verwendeten No-Bake Bindemittels können Furfurylalkohol-, **Formaldehyd-, Phenol-emissionen** bzw. andere gefährliche Stoffe in unterschiedlichen Mengen auftreten.

- **bei der Formteillagerung**

Während der Lagerung der Formteile können Formaldehyd- und Phenolemissionen durch Entgasen freigesetzt werden.

- **beim Gießen, Abkühlen, Ausleeren**

Dabei entsteht durch Pyrolyse und Verbrennen des Bindemittels ein Gemisch von gasförmigen Stoffen wie z.B. Furanverbindungen, SO₂, Formaldehyd, BTX (bei Phenolharzen), Stickoxide, CO etc. Die angebotenen emissionsfreien Alternativen [1,5] werden oft aufgrund des höheren Bindemittelpreises und der fehlenden Erfahrung mit diesen Harzen nicht genutzt.

Aus diesem Grund hat Furtenbach ein neues Entwicklungsprojekt gestartet mit dem Ziel die Formaldehyd- und Phenolemissionen der konventionellen No-Bake Bindemittel drastisch zu reduzieren.

Verarbeitung der No-Bake-Harze

Die Verarbeitung der neuen, emissionsarmen No-Bake Harze in der Gießerei erfolgt wie bei den konventionellen Systemen, indem der Sand in Chargen- als auch in Durchlauf- bzw. Schnellmischern aufbereitet wird. Die Mischaggregate sollten vorher gründlich von Resten der vorhergehenden Mischung gereinigt werden, besonders zu achten ist auf Reste von alkalischen Verunreinigungen [6–9].

Der trockene Sand wird zunächst mit Härter ca. 1,5 Minuten gut gemischt. Danach wird das No-Bake Harz zugefügt und in weiteren ca. 1,5 Minuten fertig gemischt. Die Mischzeiten werden je nach Mischertyp individuell eingestellt. Bei Durchlaufmischern werden Sand, Härter und Harz sowie ggf. Zusatzstoffe automatisch dosiert.

Dipl.-Ing. Dr. Angelos Ch. Psimenos,

Leiter der Abteilung Entwicklung, Qualitätskontrolle / Labor und Anwendungstechnik.

Wolfgang Scheitz,

Mitarbeiter der Abteilung Entwicklung, Qualitätskontrolle / Labor und Anwendungstechnik.

Mag. Günter Eder,

Geschäftsführer

Alle von der Fa. Furtenbach GmbH in Wiener Neustadt, Österreich

Mischen und Fördern der Sandmischung werden in der Regel durch eine entsprechend ausgelegte Mischwelle gewährleistet. Schnellmischer sind meist Sonderkonstruktionen, mit denen die entsprechenden Harz-Härter-Kombinationen ohne weiters verarbeitet werden können (Dosierreihenfolge: 1. Sand + Additive, 2. Härter, 3. Harz).

Sowohl die neuen No-Bake Harze als auch die Härter sind dünnflüssig und da-

Tafel 1. Vorteile und Nachteile der No-Bake Systeme

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Niedriger Bindemittelzusatz ▪ Hohe Reaktivität ▪ Gute Lagerstabilität ▪ Gute Durchhärtung ▪ Niedrige Viskosität ▪ Hohe Endfestigkeit ▪ Gute Regenerierbarkeit des Altsandes ▪ Die No-Bake Phenolharze sind Stickstofffrei und somit universell einsetzbar 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Emissionsprobleme durch hohe Formaldehyd-, Phenol-, und Schwefel -emissionen bei der Kernherstellung, Kernlagerung und Abguss (Arbeitsplatz) und bei der thermischen Sandregenerierung. ▪ Hoher und instabiler Binderpreis (in Abhängigkeit von FA-Gehalt und -Preis). ▪ Relativ kurze Verarbeitungszeit der Sandmischung und somit Festigkeitsverluste ▪ Der langsame Festigkeitsanstieg verhindert eine schnelle Entförmung und Weiterverarbeitung der Kerne. ▪ Die Furanharze haben aufgrund des Stickstoffgehaltes eine begrenzte Einsetzbarkeit (nachteilig bei Eisen- und Stahlguss).

durch leicht mischbar. Es wird mit geringen Bindemittelanteilen gearbeitet, dadurch ergibt sich eine gute Verdicht- und Fließbarkeit der Mischung. Angaben über die optimal zugesetzten Harz- bzw. Härtermenge bei den verschiedenen Gußwerkstoffen sind nur annähernd möglich. Dabei spielen auch andere Faktoren wie z.B. Sandqualität, Sandtemperatur, Mischaggregat etc. eine wesentliche Rolle.

Der Bindemittelanteil liegt, je nach verwendetem Sand, durchschnittlich

bei 0,8–1,5 % Harz bezogen auf Sand und 30–50 % Härter (bezogen auf Harz). Damit werden Biegefestigkeiten von ca. 400–500 N/cm² erreicht.

Aufgrund von Praxisbeobachtungen können für die verschiedenen Gusswerkstoffe folgende durchschnittlichen Zugabemengen genannt werden (bezogen auf mittleres Stückgewicht):

Gusseisen	0,8–1,2 %
Stahlguß dünnwandig	0,8–1,2 %
Stahlguß dickwandig	1,0–1,5 %
Schwermetallguss	0,8–1,2 %
Leichtmetallguss	0,6–1,0 %

Die neuen, emissionsarme No-Bake-Systeme von Furtenbach

Im Zeitraum vom August 2007 bis März 2008 hat Furtenbach ein neues Entwicklungsprojekt durchgeführt mit dem Ziel die Formaldehyd- und Phenolemissionen der konventionellen No-Bake Bindemittel drastisch zu reduzieren.

Um dieses Ziel zu erreichen war die Herstellung von neuen emissionsarmen Harnstoff- und Phenolharzen erforderlich.

Die Grundlagen zur Herstellung der Grundharze (Harnstoffharz und Resolphenol-Harz) findet man in [10–14].

Es ist Allgemein bekannt, dass durch eine weitgehende Destillation der Grundharze eine Reduzierung der Monomerkonzentration erreicht werden kann. Allerdings führt dieser Weg zu reaktionsträgen Harzen mit extrem kurzer Lagerstabilität.

Um dies zu vermeiden haben wir eine neue Kondensationsmethode für die Grundharze entwickelt, mit der man emissionsarme aber jedoch reaktive und lagerstabile Harze herzustellen sind.

Zusätzlich enthalten die neuen Harze keine „Fremdalkohole“. Als „Fremdalko-

Ein Kurzporträt der Fa. Furtenbach GmbH

1857: Gründete Franz Erasmus von Furtenbach am heutigen Standort in Wiener Neustadt den ersten Betrieb. Erzeugt wurden Kolophonium, Terpeninöl, Wagenfette, Brauereipech und andere Harzprodukte, die in alle Länder der Österreichisch – Ungarischen Monarchie abgesetzt wurden.

1995: Übernahme durch die Schmid Industrie Holding und Umbenennung in FURTENBACH – MUREXIN.

1996: Abspaltung in eigene Gesellschaft (Furtenbach GmbH). ISO-9001 Zertifizierung.

2001–2006: Neubau der Schichtenproduktion, der Härterproduktion, des Kühlagers, der Silofarm, des Kühlturmes und des Isocyanatlagers. Neu-

bau des Kundenzentrums und des Verwaltungsgebäudes.

2008: Neubau und Errichtung der neuen Harzproduktion.

Produkte

- Harze: PUR-Cold-Box Harze, heißhärtende Phenol- und Aminoplastharze (Hot- und Warm-Box), No-Bake Furanharze, No-Bake Phenolharze, alkalische Resolphenolharze, Spezialharze.
- Schichten: Alkoholschichten, Wasserschichten, Trockenschichten.
- Harzhärter, Additive, Trennmittel, Kernkleber, Schlackenbinder u.a.

FURTENBACH GMBH

Wiener Neustadt

Tel. +43 2622 64200 60

Fax. +43 2622 64200 69

a.psimenos@furtenbach.com

www.furtenbach.com

hole“ werden Alkohole bezeichnet, die nur als Lösemittel dienen und im Polymer nicht eingebaut werden. Somit wird die Gasmenge beim Gießen reduziert und die damit verbundenen „Verfahrenstypischen Gussfehler“ [15] weitgehend vermindert.

Unser Ziel ist mit den neuen, emissionsarmen Grundharzen unsere „alte“, konventionelle No-Bake-Harze für die verschiedenen Guss-

arten kurzfristig zu substituieren. Die Rückmeldungen der Gießereien, die bereits die neuen Harze verarbeiten, rechtfertigt dieses Vorhaben. Es wird bereits gemeldet, dass mit der Verwendung der neuen Harze eine gravierende Verbesserung der Emissionsproblematik und der Arbeitsbedingungen für die Gießereimitarbeiter eingetreten ist.

Die neu entwickelten, emissionsarmen No-Bake-Harze sind in der Tafel 2 aufgeführt.

Die emissionsarmen No-Bake-Harze können mit folgenden Härtern verarbeitet werden:

- Härter SR-Reihe:** Schwefelreduzierte Härter (S-Reduzierung 50 %). Nachteil dieser Härterreihe ist der hohe Preis.
- Härter PL-Reihe:** Härterreihen auf p-Toluolsulfonsäure (PTS Basis) mit unterschiedlichen Aushärtgeschwindigkeiten.
- Härter RS-Reihe:** Spezialhärter auf Basis von Aromatischen Sulfonsäuren, sehr reaktiv und mit unterschiedlichen Aus-

Tafel 2. Die neu entwickelten, emissionsreduzierte No-Bake Harze

No-Bake Harz	Eigenschaften
Furtolit Q 100-Reihe (analog zu Furtolit-1000 Reihe)	Emissionsarme „Furan-Mischharze“ mit hoher Reaktivität und Lagerstabilität. Die Harze dieser Reihe enthalten 46–90 % Furfurylalkohol und der Stickstoffgehalt beträgt 1,2–8 %.
Furtolit Q 200-Reihe (analog zu Furtolit-2000 Reihe)	Emissionsarme, plastische „Furan-Mischharze“ mit hoher Reaktivität und Lagerstabilität. Die Harze dieser Reihe enthalten über 70 % Furfurylalkohol und deren Stickstoffgehalt ist kleiner als 2,0 %.
Furtolit Q 300-Reihe (analog zu Furtolit-3000 Reihe)	Emissionsarme, phenolmodifizierte, stickstofffreie No-Bake Harze mit sehr hoher Reaktivität und Lagerstabilität, speziell für den Stahlguss geeignet. Der Anteil an Furfurylalkohol bei diesen Harzen liegt über 85 %.
Furtolit Q 500-Reihe (analog zu Furtolit-5000 Reihe)	Emissionsarme und speziell plastifizierte „Furan-Mischharze“ mit hoher Reaktivität und Lagerstabilität. Kennzeichnend für diese Harzreihe ist die langsame Aushärtung und die hohe Endfestigkeit. Diese Harze eignen sich besonders für große und größte Gussstücke.

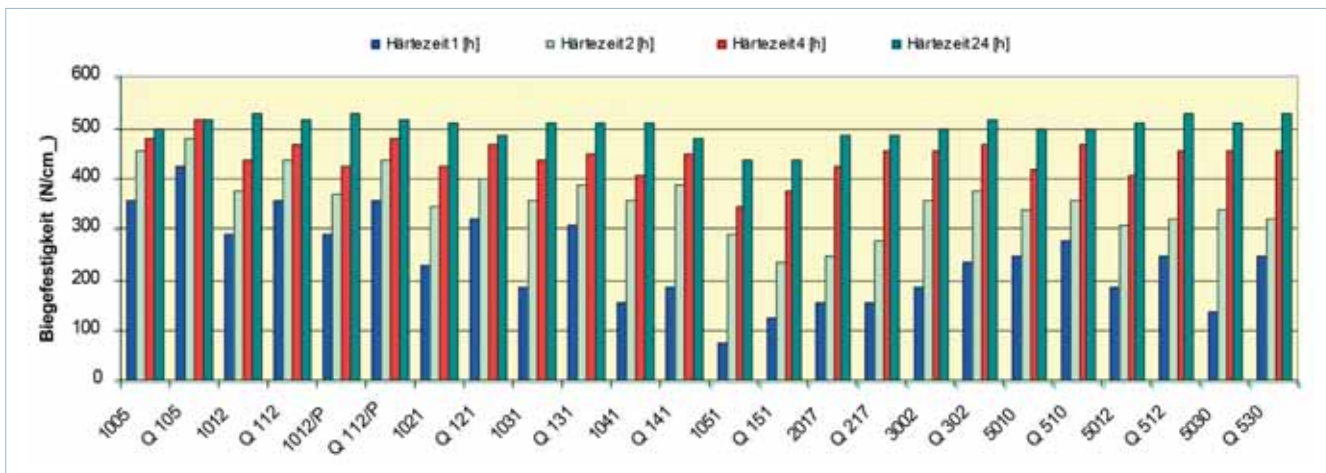


Bild 1. Vergleich der erreichten Biegefestigkeit zwischen den „alten“ und den „neuen“ No-Bake-Harzen

härtegeschwindigkeiten.
 • **Härter PK-Reihe:**
 Härter auf Basis von Phosphorsäure mit unterschiedlichen Aushärtegeschwindigkeiten.

Einen Vergleich der Eigenschaften zwischen den neuen emissionsarmen Harzen der „Q-Reihe“ und den „alten“ Analogprodukten findet man in den Tafeln 3 und 4.

Bild 1 zeigt den Vergleich

der erreichten Biegefestigkeit zwischen den „alten“ und den „neuen“ No-Bake Harzen.

Im Bild 2 findet man einen Vergleich des Formaldehydgehaltes zwischen den „alten“ und den „neuen“ No-Bake Harzen.

Schlussfolgerungen

Aus den bisherigen Versuchsergebnissen sowohl in

unserem Technikum als in mehreren Gießereien ergibt sich Folgendes:

1. Mit den „neuen“ Furanharzen wurde der freie Formaldehyd im Vergleich zu den konventionellen No-Bake Systemen um etwa 75 % reduziert. Bei dem No-Bake Phenolharz „Furtolit Q 302“ beträgt die Formaldehydreduzierung etwa 60 %.
2. Bei den No-Bake Phenol-

harz Furtolit Q 302 wurde der Gehalt des freien Phenols um 50 % reduziert.

3. Die erreichte Anfangsbiegefestigkeit mit den „neuen“ No-Bake-Harzen ist bei fast gleich bleibender Formhärte höher als bei den „alten“ Harzen.
4. Mit den „neuen“ Harzen hat man erreicht, dass:
 - a) die Forderung der Anwender betreffend einer Reduzierung der Formaldehyd-

Tafel 3. Die Qualitätsmerkmale der „alten“, konventionellen No-Bake Harze

Harz: „FURTOLIT“	1005	1012	1012/P	1021	1031	1041	1051	2017	3002	5010	5012	5030
FA-Gehalt (%)	95,0	91,0	91,0	85,0	80,0	72,0	66,0	72,0	85,5	85,5	86,0	74,0
N-Gehalt (%)	0,5	1,2	1,2	2,0	3,0	4,0	5,0	1,5	0	0,8	1,2	3,0
H ₂ O-Gehalt (%)	2,0	3,5	3,5	7,0	8,0	12,0	15,0	9,5	3,0	5,0	5,0	9,5
Fremdalkohol (%)	in etlichen Harzen enthalten											
Max. Formaldehyd Gehalt (%)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,3	< 0,4	< 0,5	< 0,2	< 0,1	< 0,2	< 0,2	< 0,3
Max. Phenolgehalt (%)	0,0								< 0,7		0,0	
Anwendungstechnische Daten												
Sand	H 32											
Harzmenge [%]	1,0											
Härter	PL 30											
Härtermenge [%]	40,0											
Lufttemperatur [°C]	20-22											
Luftfeuchtigkeit [%]	45-55											
Formhärte FH80 [min]	12	11	15	27	31	34	38	21	13	18	20	42
Biegefestigkeit [N/cm²]												
Härtezeit [h]	360	290	290	230	190	160	80	160	190	250	190	140
	460	380	370	350	360	360	290	250	360	340	310	340
	480	440	430	430	440	410	350	430	460	420	410	460
	500	530	530	510	510	510	440	490	500	500	510	510

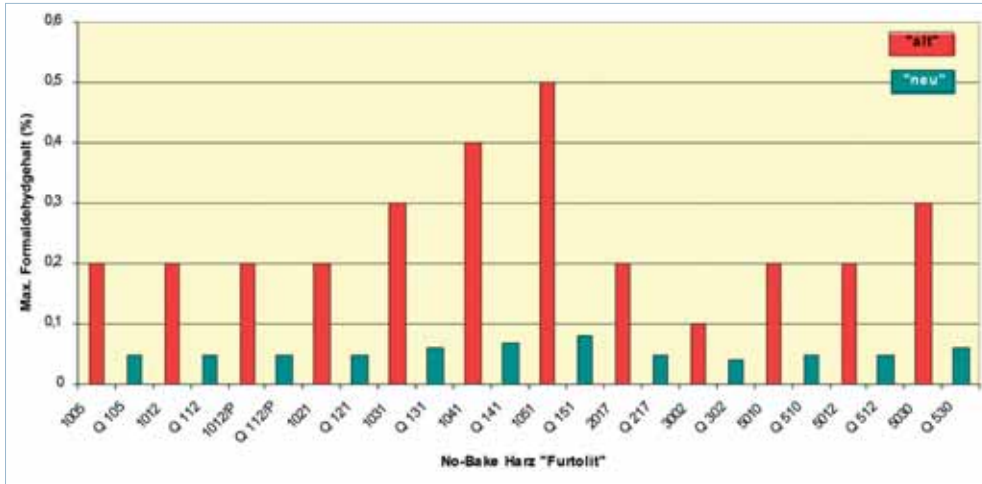


Bild 2. Vergleich des maximalen Formaldehydgehaltes zwischen den „alten“ und den „neuen“ No-Bake-Harzen

Tafel 4. Die Qualitätsmerkmale der „neuen“, emissionsarmen No-Bake Harzen

Harz: „FURTOLIT“	Q 105	Q 112	Q 112/P	Q 121	Q 131	Q 141	Q 151	Q 217	Q 302	Q 510	Q 512	Q 530
FA-Gehalt (%)	95,0	91,0	91,0	85,0	80,0	72,0	66,0	72,0	85,5	85,5	86,0	74,0
N-Gehalt (%)	0,5	1,2	1,2	2,0	3,0	4,0	5,0	1,5	0	0,8	1,2	3,0
H ₂ O-Gehalt (%)	2,0	3,5	3,5	7,0	8,0	12,0	15,0	9,5	2,5	5,0	5,0	9,5
Fremdalkohol (%)	in keinem Harz ist „Fremdalkohol“ enthalten											
Max. Formaldehydgehalt (%)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,06	< 0,07	< 0,08	< 0,05	< 0,04	< 0,05	< 0,05	< 0,06
Max. Phenolgehalt (%)	0,0									< 0,35		0,0
Anwendungstechnische Daten												
Sand	H 32											
Harzmenge [%]	1,0											
Härter	PL 30											
Härtermenge [%]	40,0											
Lufttemperatur [°C]	20											
Luftfeuchtigkeit [%]	45-55											
Formhärte FH80 [min]	9	11	12	20	29	37	39	25	10	18	17	39
Biegefestigkeit [N/cm²]												
Härtezeit [h]	430	360	360	320	310	190	130	160	240	280	250	190
	480	440	440	400	390	390	240	280	380	360	320	290
	520	470	480	470	450	450	380	460	470	470	460	420
	520	520	520	490	510	480	440	490	520	500	530	490

📄 Schrifttum

- [1] A. Ch. Psimenos; G. Eder: „Kern- und Formteilmontage mit No-Bake Bindemittelsystemen“. Gießerei-Praxis 4/2008, S. 111–119.
- [2] H. Wolff: „Arbeitsstoffe, Gefahrstoffe und Emissionen“. Vortrag beim VDG-Weiterbildungsseminar, Düsseldorf 1997.
- [3] VDG-Merkblatt (Verein Deutscher Gießereifachleute), R 304 (02/1998). „Kalthärtende Formverfahren mit Furanharz-Umgang mit Einzelstoffen, Gasen und Dämpfen sowie Reststoffen“
- [4] W. Tilch: „Möglichkeiten zur Verringerung und Verwertung von prozessbedingten Abfällen in Gießereien: Gießerei-Erfahrungsaustausch, Dezember 1998.
- [5] A. Ch. Psimenos; W. Scheitz; G. Eder: „Neue emissionsarme No-Bake Harze und Härter“. GIESSE-REI 94 04/2007. S. 42–52.
- [6] E. Flemming; W. Tilch: „Formstoffe und Formverfahren“. 1. Auflage. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig-Stuttgart (1993)
- [7] G. Weicker: „Vergleichende Darstellung von Kalthärtenden Verfahren zur Form- und Kernherstellung“. Vortrag beim VDG-Weiterbildungsseminar, Düsseldorf 1997.
- [8] N. Benz: „Spezielle Aspekte der Kaltharzverfahren im Vergleich“. Vortrag beim VDG-Weiterbildungsseminar, Düsseldorf 1997.
- [9] C. Gärtner-Kaufmann: „Vergleichende Untersuchung der Regenerierung von Mischsanden in Betriebsanlagen“. Vortrag beim VDG-Weiterbildungsseminar, Düsseldorf 1997.
- [10] A. Gardziella: „Furanharze“ in Kunststoffhandbuch, Band 10 „Duroplaste“. Carl Hanser Verlag, München, Wien (1988).
- [11] J. Scheiber: „Chemie und Technologie der künstlichen Harze“. 2. Auflage. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH – Stuttgart (1961).
- [12] P. Adolphs; E. Giebeler; P. Stäglich: „Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie“. 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- [13] Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie. Band 18; 4., Neubearbeitete und erweiterte Auflage. Verlag Chemie (1979).
- [14] M. M. Sipos; A. Ch. Psimenos; G. Eder: Gießerei-Rundschau, 52/2005, Heft 9/10. S. 242–248.
- [15] S. Hasse: „Giesserei Lexikon“. ISBN 3 7949 0606 3. 17. Auflage (1997), Fachverlag Schiele & Schön, Berlin.