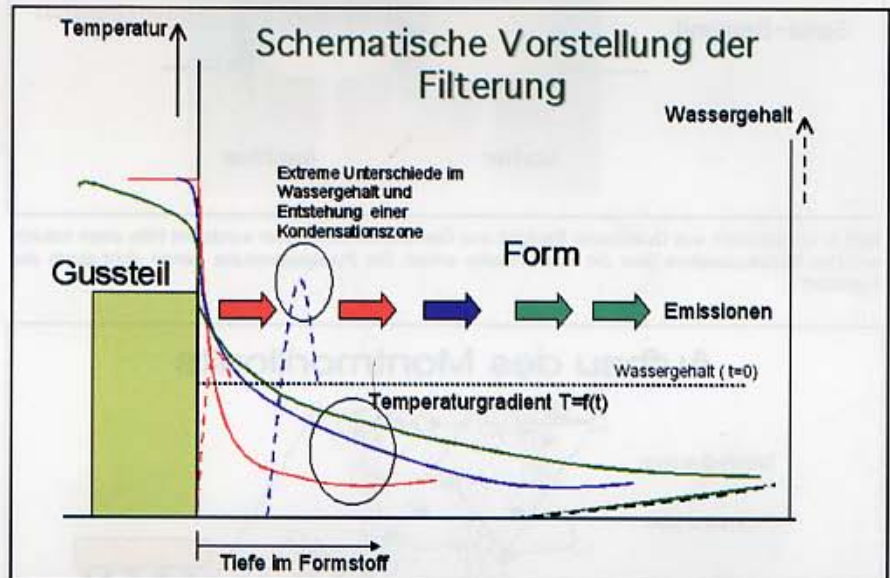


# Geruchs- und Schadstoff- Emissionsreduzierung mit selektierten und modifizierten Bentoniten

Autor: Cornelius Grefhorst, D-Marl-Sinsen

Die Geruchs- und Schadstoffemissionen bei bentonitgebundenen Formen werden durch den thermischen Zerfall und durch die (teilweise) Verbrennung der Kernbindemittel, Kernsandzusätze und den Glanzkohlenstoffbildner verursacht. Auch Zusätze wie Stärke, Trennmittel und Verschmutzungen, z.B. durch Hydrauliköl, tragen zu Geruchs- und Schadstoffemissionen bei.

Der bentonitgebundene Formstoff wirkt wie ein Filter, **Bild 1**. Die heißen Pyrolysegase durchströmen den Formstoff und werden an und im Bentonit adsorbiert.

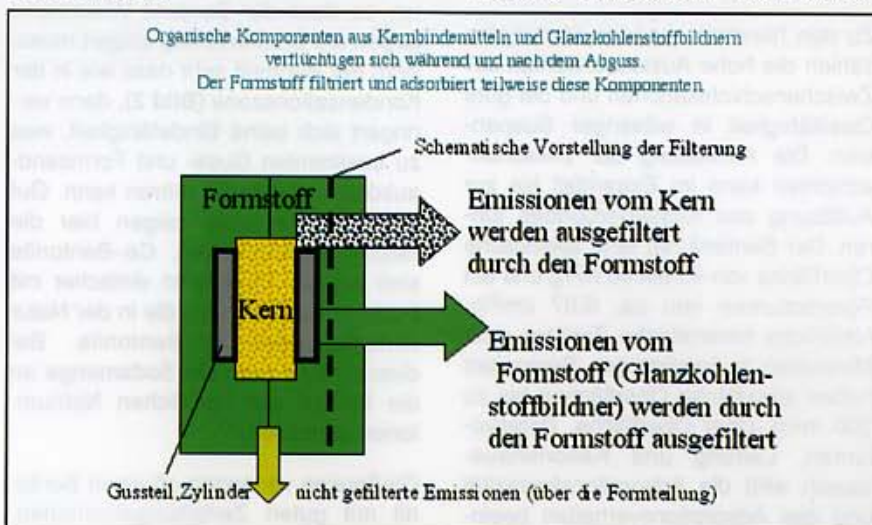


**Bild 2:** Nach dem Abguss wird die Randzone des Formstoffes sehr heiß, in dieser Zeit geht die Wärme durch den Formstoff (die Linien rot, blau, grün). Das Wasser verdampft und kondensiert wieder, dadurch entstehen extreme Unterschiede im Wassergehalt des Formstoffes.

Der Adsorptionsvorgang ist sehr kompliziert und abhängig von den Materialkennwerten des Formstoffes, insbesondere des Bentonites und des Wassergehaltes/Temperaturverlaufs nach dem Abguss. **Bild 2** zeigt schematisch die Situation. Bei der Entwicklung von Bentonit und Zusätzen

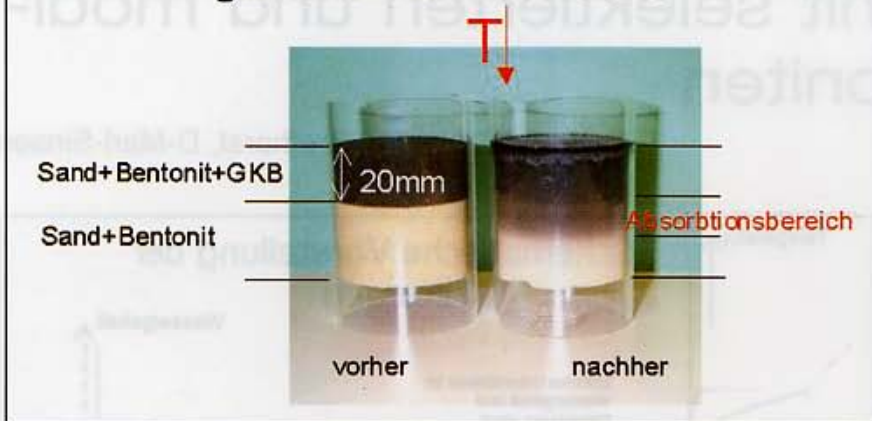
mit dem Ziel, die Adsorptionsfähigkeit des Formstoffes zu erhöhen, müssen diese Parameter betrachtet werden. Zum Beispiel muss der Adsorber thermisch stabil sein, um bei hohen Temperaturen seine Adsorptionsfähigkeit nicht zu verlieren. Hinsichtlich der Polarität und Ladung des Adsorbers muss vermieden werden, dass alle Adsorptionspositionen nur mit Wasser belegt werden.

Durch die große Menge an Kernen, die in der Form platziert worden sind, entstehen in vielen Gießereien Geruchsemissionen. Über die Beziehung zwischen Kerndurchsatz und Geruchsemission wurde bereits im Jahre 2000 berichtet. (1) Auch das Heißausleeren der Formen erhöht die Geruchsemissionen, da in diesem Moment die Filterwirkung des Formstoffes unterbrochen wird. Insbesondere die Adsorptionsfähigkeit hinsichtlich der Kerngießgase ist wichtig und nicht in erster Linie die Adsorption von Spaltprodukten des Glanzkohlenstoffbildners.



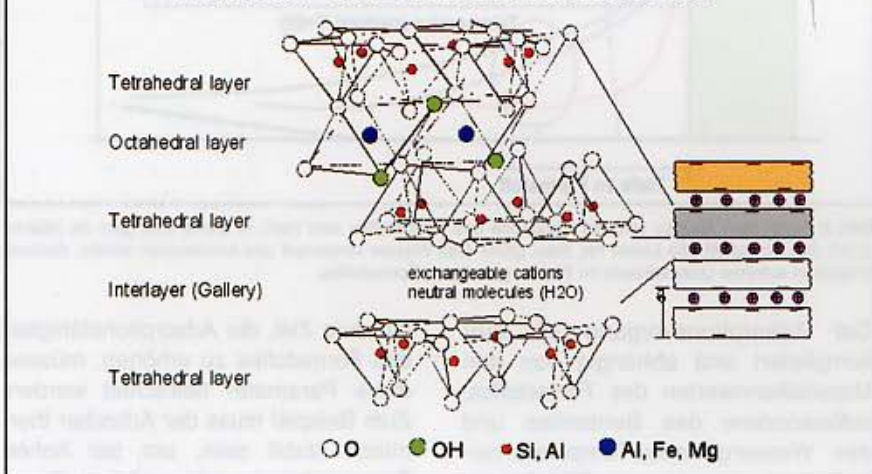
**Bild 1:** Schematische Darstellung der Filterwirkung. Der Formstoff filtert die Zersetzungsprodukte von Kern und Formstoff teilweise aus.

### Absorption durch den bentonitgebundenen Formsand



**Bild 3:** Ein Gemisch aus Quarzsand, Bentonit und Glanzkohlenstoffbildner wurde mit Hilfe eines induktiv erhitzten Metallszeptors über die Kontaktfläche erhitzt. Die Pyrolyseprodukte gehen nicht durch den Formstoff.

### Aufbau des Montmorillonits



**Bild 4:** Kristallstruktur von Montmorillonit.

In den Jahren 1999 und 2000 wurde an der RWTH Aachen im Rahmen des UMBIFORM Projektes das Zersetzungsverhalten gießereispezifischer Stoffe untersucht (2) und dabei wurde ebenfalls festgestellt, dass der Bentonit Zersetzungsprodukte aufnimmt, siehe **Bild 3**.

Der Bentonit besteht zum größten Teil aus Montmorillonit. Dieser ist der Hauptvertreter in der Gruppe der Dreischichtsilikate, die auch als Smektit bezeichnet werden. In der Praxis werden Bentonit, Smektit und Montmorillonit als Synonyme für quellfähige Mehrschichtsilikate bezeichnet.

Zu den hervorstechenden Merkmalen zählen die hohe Austauschbarkeit der Zwischenschichtkationen und die gute Quellfähigkeit in wässriger Suspension. Die Aufweitung der Zwischenschichten kann im Extremfall bis zur Auflösung des Kristallverbundes führen. Der Bentonit hat eine spezifische Oberfläche von 45 bis 90 m<sup>2</sup>/g und ein Porenvolumen von ca. 0,07 cm<sup>3</sup>/g. Natürliche mineralische Zusätze oder Mineralien in bestimmten Bentoniten haben spezifische Oberflächen bis zu 300 m<sup>2</sup>/g. Über Oberfläche, Porenvolumen, Ladung und Kationenaustausch wird die Adsorptionskapazität und das Adsorptionsverhalten beeinflusst. **Bild 4** zeigt die Kristallstruktur von Montmorillonit.

Bentonit ist ein tonhaltiges Gestein, das durch die Verwitterung vulkanischer Asche entstanden ist. Es ist ein Naturprodukt, das den Gießereien langfristig und in großen Mengen mit konstanter Qualität zur Verfügung stehen muss. In allen Lagerstätten wird über das Selektieren und Mischen die Qualität so konstant wie möglich gehalten. Bei geringeren oder verstreuten Vorkommen wird es schwierig, eine konstante Qualität zu gewährleisten. Der Montmorillonitgehalt sollte über 70% liegen, wobei der MM-Gehalt zumeist über die Absorption vom Methylenblau (im Vergleich zu einem Standardbentonit) bestimmt wird. Röntgenuntersuchungen sind als semi-quantitativ zu bezeichnen. Bentonite sollen eine hohe spezifische Bindung des Sandes gewährleisten, die in kurzen Aufbereitungszeiten erreicht wird. Dies hat mit dem Dispergierungsverhalten von Bentonit zu tun. Da der Bentonit thermisch belastet wird, muss er eine gewisse thermische Stabilität haben. Ab 300 – 400°C beginnt der Montmorillonit irreversible OH-Gruppen abzuspalten. Dies ist eine Funktion von Zeit und Temperatur. Die Gewichtsänderung wird bei der thermischen Analyse  $\Delta G = \int (T, t)$ . Sowohl die austauschbaren Kationen als auch Kationen in Gitter (octahedral layer) üben einen Einfluss auf die thermische Stabilität aus. Zumeist wird Ca-Bentonit mit Soda (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) zu Na-Bentonit aktiviert. In der Gießerei wird der Formstoff mit Elektrolyten aus dem Kühl- und Befeuchtungswasser belastet, so dass der Bentonit Widerstand gegen die Deaktivierung zeigen muss. Wird der Bentonit sehr nass wie in der Kondensationszone (**Bild 2**), dann verringert sich seine Bindefähigkeit, was zu bestimmten Guss- und Formsandausdehnungsfehlern führen kann. Gut aktivierte Bentonite zeigen hier die besten Eigenschaften. Ca-Bentonite sind bei der Produktion einfacher mit Soda zu aktivieren als die in der Natur vorkommenden Na-Bentonite. Bei diesen muss man die Sodamenge an die Menge der natürlichen Natriumionen anpassen.

Gießereien verlangen oft einen Bentonit mit guten Zerfallseigenschaften, damit nicht zuviel Formstoff mit den Gussteilen aus dem System ausge-



einem Quarzrohr platziert, auf dieser Tablette befindet sich eine Metallkugel. Die Kugel und somit der Formstoff werden induktiv erhitzt. Mit einem Massenspektrometer werden die Emissionen gemessen. Danach wird der Betriebs sand nach Zugabe von verschiedenen mineralischen Zusätzen gemessen.

Vorteil dieser Messung ist die Entstehung eines Temperaturgradienten im Formstoff, die höchste Temperatur ist ca. 1.350°C. Es entstehen Pyrolyseprodukte über den gesamten Temperaturbereich (250°C bis 1.350°C). Adsorption und Desorption finden bei unterschiedlichem Wassergehalt statt (siehe Bild 2).

Durch die Zugabe von 2 % hoch poröser, mineralischer Zusätze wird die Adsorptionsfähigkeit des Betriebsformandes erhöht.

Die Zugabemenge von 2 % zum Betriebs sand war so gering, dass die Formstoffeigenschaften kaum verändert wurden.

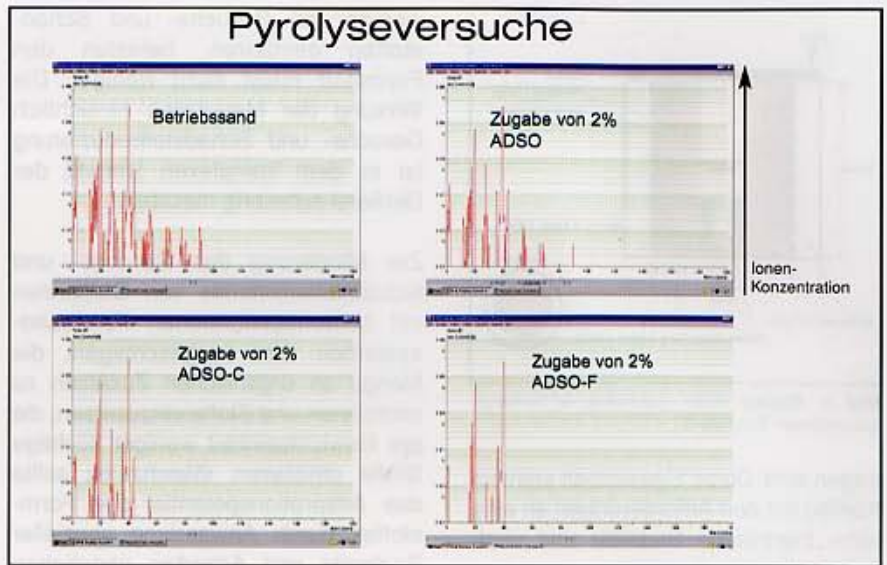
**Tabelle 1** zeigt die Formstoffeigenschaften nach Aufbereitung in einem Laborwirbelmischer (90s, 18m/s, Verdichtung 45 %).

	Gasdurchlässigkeit	Druckfestigkeit N/cm <sup>2</sup>	Spaltfestigkeit N/cm <sup>2</sup>	Nasszugfestigkeit N/cm <sup>2</sup>
Betriebsformsand	175	15,5	3,0	0,27
Mit 2 % ADSO	163	16,2	3,2	0,25
Mit 2 % ADSO-C	174	14,9	2,8	0,22
Mit 2 % ADSO-F	167	16,2	3,0	0,22

**Tabelle 1:** Einfluss von Zusätzen auf die Formstoffeigenschaften.

Die Zusätze beeinflussen die Gasdurchlässigkeit nur minimal. Eine Erhöhung der Adsorption kann nicht durch eine kompaktere Verdichtung des Formstoffes erreicht werden.

ADSO war der Basisadsorber, ein Mineral mit einem Porenvolumen und spezifischer Oberfläche, vergleichbar mit Bentonit. Dieses Material wird bereits als Pufferstoff eingesetzt, um Formstoffsysteme weniger wasserempfindlich zu machen. ADSO-C hat eine viel größere spezifische Oberfläche. ADSO-F ist chemisch gereinigt und es wurden Metall-Atome eingebaut. Das über Kationen-Austausch erfolgte Einbauen von anderen Metallionen soll bei niedrigeren Tempera-



**Bild 8:** Ergebnisse einiger Pyrolyseversuche.

turen die Spaltung und Verbrennung der organischen (Ring-) Moleküle fördern, eine Wirkung, wie sie von Katalysatoren bekannt ist.

**Bild 8** zeigt die Emissions-Ergebnisse der Pyrolyse. Die Zugabe von 2 % ADSO, vergleichbar mit 2 % nicht quellender Bentonite, reduziert die Emissionen nur gering.

ADSO-C ergibt bessere Ergebnisse, was aufgrund der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens zu erwarten war. Gute Ergebnisse wurden auch mit ADSO-F erreicht, wobei nicht deutlich ist, ob Stoffe adsorbiert werden oder nicht entstehen.

**Zusammenfassung**

Bentonite zeigen ein unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der Adsorption von Schad- und Geruchsstoffen. Wegen zu erwartender technologischer Probleme und zunehmender Verbrauchskosten ist es meist nicht möglich, einen anderen Bentonit in der Gießerei einzusetzen. Es ist

ebenfalls nicht möglich, den Bentonitgehalt und damit die Adsorptionsfähigkeit des Formstoffes zu erhöhen.

Eine Minderung des Geruchs- und Schadstoffausstoßes von bentonitgebundenen Formstoffen ist möglich durch Reduzierung der Menge an organischen Zusätzen sowie den Einsatz von Stoffen, die pro Gewichtseinheit weniger flüchtige Anteile emittieren. Gleichzeitig kann das Adsorptionspotential des Formstoffes durch die Anwendung von speziellen Zusätzen angehoben werden, ohne die technologischen Eigenschaften des Formstoffes wesentlich zu ändern.

Mineralische Zusätze werden bevorzugt, da organische Adsorber verbrennen und dadurch Emissionen verursachen.

Verschiedene mineralische Zusätze wurden in Gemischen mit einem Betriebsformsand geprüft. Nur die Stoffe mit extrem hohem Porenvolumen und einer großen spezifischen Oberfläche sind geeignet. Diese Stoffe werden in Mengen von 2 bis 4 % dem Formstoff zugegeben. Ihre Feuerfestigkeit ist vergleichbar mit der der Bentonite.

Die spezifische Adsorption von Kerngasen durch bentonitgebundene Formstoffe wird zur Zeit untersucht. Im Rahmen des EU Projektes GO-APIC werden z. Zt. Kreislaufversuche in Gießereien zur Erprobung mineralischer Zusätze durchgeführt.