

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 88115750.7

(51) Int. Cl.4: **B22C 9/12**

(22) Anmeldetag: 24.09.88

(30) Priorität: 30.10.87 DE 3736775

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.05.89 Patentblatt 89/18

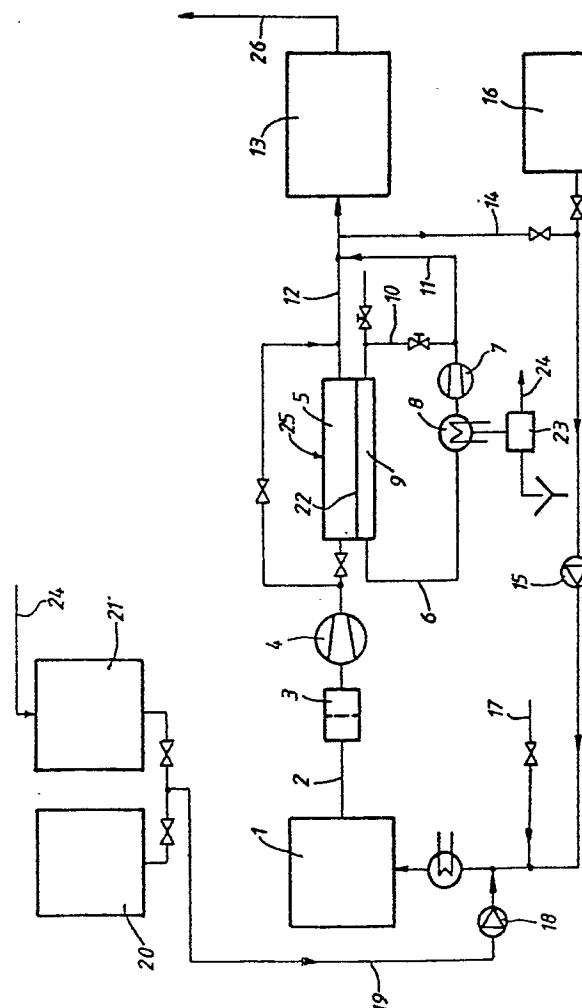
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH ES FR GB IT LI SE

(71) Anmelder: **Daimler-Benz Aktiengesellschaft**
Postfach 600202 Mercedesstrasse 136
D-7000 Stuttgart 60(DE)

(72) Erfinder: **Nisi, Dieter**
Pfahlbühlstrasse 79
D-7056 Grossheppach(DE)
Erfinder: **Paul, Helmut, Dr.**
Neue Strasse 102/1
D-7300 Esslingen(DE)

(54) **Verfahren zum Härten von Sandformkörpern.**

(57) Es wird ein Verfahren zum Aushärten von Sandformkörpern, insbesondere Gießkernen, nach dem Cold-Box-Verfahren beschrieben, bei dem das aus der Form entweichende, katalysator-haltige Gasgemisch über die Gemischzufuhrseite einer semipermeablen Membran geleitet wird, während auf der Permeatseite der Membran ein Druck aufrechterhalten wird, der geringer ist als der Druck auf der Gemischzufuhrseite, wodurch bevorzugt die Katalysatordämpfe durch die Membran permeieren und wobei über die Permeatseite der Membran ein Permeat-Trägergasstrom geleitet wird, der, insbesondere, 50 bis 300 l, über dem pro m² und Stunde durch die Membran durchtretenden Permeatstrom liegt. Der Katalysator, insbesondere ein tertiäres Amin, wird in dem Permeat-Trägergasstrom stark angereichert und kann aus ihm einfach und ohne große Kosten auskondensiert werden. Mit dem Verfahren ist eine kostengünstige, fast vollständige Rückgewinnung des teuren Katalysators möglich.



EP 0 313 830 A2

Verfahren zum Härten von Sandformkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aushärten von Sandformkörpern, insbesondere Gießkernen, aus kunstharzgebundenem Sand mittels gas- oder dampfförmigem Katalysator, der einem Trägergas zugegeben wird, wonach das Katalysator/Trägergasgemisch durch die den losen Sandformkörper enthaltende Form gepreßt wird, wobei das aus der Form entweichende Gasgemisch ohne Vermischung mit Umgebungsluft möglichst vollständig aufgefangen, der Katalysatoranteil des Gasgemisches durch Kondensation möglichst vollständig daraus ausgeschieden und ggf. nach Abtrennung von Verunreinigungen wieder verwendet wird.

Das eingangs geschilderte Verfahren ist in DE-PS 25 50 588 ausführlich beschrieben. Nach diesem Kaltaushärtverfahren lassen sich Kerne mit guter Biege- und Abriebfestigkeit, hoher Maßgenauigkeit und Flächengüte sowie guter Lagerfähigkeit aus kalten Formwerkzeugen in sehr kurzen Taktzeiten herstellen. Die Sandmischung für dieses Verfahren besteht aus trockenem Quarzsand und einem flüssigen Zweikomponenten-Kunstharzbindersystem, welches bei Zutritt des Katalysators aushärtet.

Als Katalysatoren verwendet werden bei Raumtemperatur flüssige, leichtflüchtige Amine, am häufigsten Triethylamin, Dimethylethylamin oder Dimethylisopropylamin.

Da die Amine übelriechend und giftig sind, dürfen sie nicht an die Umwelt gelangen. Neben der Entfernung der Amine aus dem Abluftstrom einer Kernherstellerei durch Säurewäsche, thermische Nachverbrennung oder Verbrennung in einem Kupolofen nach Zuführung in den Heißwindstrom, wobei die Amine verloren gehen, ist aus der DE-PS 25 50 588 bekannt, aus dem katalysatorhaltigen Abgas den Katalysator und andere kondensierbare Dämpfe durch Kondensation abzuscheiden. Der Katalysator kann dann, ggf. nach einer Abtrennung von Verunreinigungen, z. Bsp. durch fraktionierte Destillation, wieder verwendet werden.

Einen generellen Nachteil für dieses Verfahren stellt es dar, daß der Katalysator in dem Trägergasgemisch nur in einer verhältnismäßig geringen Konzentration vorhanden ist. Zur Entfernung des Katalysators ist daher eine starke Abkühlung des gesamten Gasstromes erforderlich, was mit hohen Kosten verbunden ist. Das Verfahren hat sich daher auch trotz des hohen Preises für den Katalysator in der Praxis nicht durchsetzen können.

Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, bei einem Verfahren zum Aushärten von Sandformkörpern die Rückgewinnung des Katalysators preis-

werter zu ermöglichen. Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 durch dessen kennzeichnende Merkmale gelöst.

Das Wesen der Erfindung besteht somit darin, daß das aus der Form entweichende Katalysator/Trägergasgemisch nicht mehr direkt kondensiert wird, sondern daß nach Permeation durch eine semipermeable Membran ein an Katalysator angereichertes Gasgemisch erzeugt wird, aus dem dann der Katalysator mit geringeren Kosten z.B. durch Kondensation zurückgewonnen werden kann. Das aus der Form entweichende Gasgemisch wird zu diesem Zweck über die Gemischzufuhrseite einer semipermeablen Membran geleitet, die bevorzugt die Katalysatoranteile des Gasgemisches durch sich hindurchtreten (permeieren) läßt. Eine solche, in dem vorliegenden Verfahren geeignete Membran besteht z.B. aus Polydimethylsiloxan. Die treibende Kraft für den Durchtritt des Katalysators bildet ein Partialdruckgefälle zwischen der Gemischzufuhrseite der Membran und der Rückseite, der sogenannten Permeatseite. Dieses Konzentrationsgefälle wird dadurch erzeugt, daß auf der Permeatseite der Membran ein geringerer Druck aufrechterhalten wird, als er auf der Gemischzufuhrseite herrscht. Zusätzlich wird noch das Partialdruckgefälle auf der Permeatseite dadurch gesteigert, daß über die Permeatseite der Membran ein Permeatträgergasstrom geleitet wird, der größer ist als der durch die Membrane permeierende Permeatstrom. Bevorzugt wird ein Permeatträgergasstrom, der etwa 50 bis 300 l über dem pro m² und Stunde durch die Membran hindurchtretenden Permeatvolumen liegt. Als Trägergas wird Luft oder Stickstoff verwendet. Stickstoff wird deshalb bevorzugt, da dadurch mit den durchtretenden Katalysatordämpfen keine explosiven Gemische entstehen können. Auf der Permeatseite liegt ein in Bezug auf den Katalysatorgehalt stark angereichertes Gasgemisch vor, aus dem die kondensierbaren Anteile in an sich bekannter Weise durch Kühlung entfernt werden können. Ggf. ist vor der Wiederverwendung des Katalysators noch ein Reinigungsschritt, z.B. eine fraktionierende Destillation, erforderlich. Die Trennung von Stoffgemischen mit Hilfe von Membranen ist prinzipiell bekannt, z.B. aus der US-PS 4,553,983, in der die Rückgewinnung von Lösemitteln insbesondere aus Lackieranlagen beschrieben wird. Die dort gemachten prinzipiellen Aussagen zur Permeation können überraschenderweise auch auf die Permeation der bei der Formherstellung als Katalysator benutzten stark polaren, basischen Amine, übertragen werden, obwohl die Lacklösemittel neutral und im we-

sentlichen unpolar sind.

Die Erfindung wird anhand der Abbildung weiter beschrieben:

Das aus den Formen der Kernschießmaschine 1 entweichende katalysatorhaltige Gasgemisch gelangt über die Leitung 2 in den Filter 3, in der das Gasgemisch von mechanischen Verunreinigungen wie Sand, Staub und dgl. gereinigt wird. Mit Hilfe des Ventilators 4 wird das Gasgemisch dann über die Gemischzufuhrseite 5 des Membranmoduls 25 geleitet. In einem solchen Trennmodul sind eine Vielzahl von Trennmembranen auf engstem Raum angeordnet. Als Modul können Rohr-, Platten-, Wickel- und Kapillarsysteme verwendet werden. Die Anordnung der Trennmembran in Modulen hat den Zweck, auf möglichst engem Raum eine möglichst große Membranfläche unterzubringen. Der Einfachheit halber ist in der Abbildung jedoch lediglich eine einzelne Membran dargestellt. Um eine möglichst gute Trennwirkung zwischen dem Trägergasgemisch und dem Katalysator zu erreichen, soll die Permeabilität der Membran gegenüber dem Katalysator möglichst hoch und gegenüber dem Trägergasgemisch möglichst niedrig sein. Um einen möglichst hohen Strom der Katalysator-Dämpfe durch die Membran zu erreichen, muß diese so dünn wie möglich sein. Da bei dünnen Membranen die mechanische Stabilität stark abnimmt, ist es üblich, die Membran auf einem Träger anzuordnen. Als Träger geeignet sind z.B. mikroporöse Folien, wie sie auch bei der Ultrafiltration Verwendung finden. Ein geeignetes Membranmaterial, das eine gute Trennung zwischen dem Trägergas und dem Katalysator ermöglicht, ist z. B. Polydimethylsiloxan. Das an Katalysator abgereicherte Gasgemisch verläßt das Trennmodul 25 durch Leitung 12 und wird über Leitung 14 mit Hilfe des Kompressors 15 erneut der Kernschießmaschine 1 zugeführt. Im Bedarfsfall kann dem Gasstrom aus dem Behälter 16 Stickstoff oder durch die Leitung 17 Preßluft zugegeben werden. Über die Leitung 19 wird mit Hilfe der Pumpe 18 dem Gasstrom frischer Katalysator aus den Behältern 20 oder 21 zudosiert. Mit Hilfe der Temperiereinrichtung 22 kann der katalysatorhaltige Gasstrom auf seine optimale Temperatur gebracht werden. Falls nicht der gesamte durch die Leitung 12 aus dem Membrantrennmodul 25 austretende Gasstrom recycelt wird, kann der Überschuß, ggf. nach einer Aufbereitung 13 (z.B. einer Säurewäsche) durch die Leitung 26 ins Freie geleitet werden. Der durch die Membran 22 auf die Permeatseite 9 des Membrantrennmoduls permeierende Katalysator wird mit Hilfe der Vakuumpumpe 7 über die Leitung 6 abgesaugt und im Kondensator 8 von den kondensierbaren Anteilen befreit. Anschließend gelangt der abgereicherte Gasstrom über die Leitung 10 wieder auf die Permeatseite 9 des Membrantrennmoduls 25. Auf der

Permeatseite 9 des Trennmoduls wird ein Druck von etwa 0,2 - 98 %, insbesondere 0,2-20% des Druckes auf der Gaszufuhrseite 5 liegt, aufrechterhalten. Zur beschleunigten Abfuhr des Katalysators von der Permeatseite der Membran wird über die Permeatseite 9 ein Permeat-Trägergasstrom geleitet, der größer ist als der durch die Membran permeierende Permeatstrom. Da durch die Membran ständig geringe Mengen an Trägergas in den Permeatkreislauf gelangen, wird dieser Überschuß über die Leitung 11 in die Leitung 12, die das abgereicherte Katalysator-Trägergasgemisch enthält, geleitet. Die Temperatur des Kondensators 8 wird zweckmäßigerweise so eingestellt, daß möglichst wenig Verunreinigungen wie Wasser oder andere Lösungsmittel mit abgeschieden werden und so eine hohe Katalysatorqualität entsteht. Es ist mitunter notwendig, das im Kondensator abgeschiedene Kondensat in einer Trennanlage 23 durch Destillation zu zerlegen. In jedem Falle wird der rückgewonnene Katalysator durch die nur teilweise dargestellte Leitung 24 in das Katalysatorvorratsgefäß 21 zurückgeleitet. Falls die Temperatur des Kondensators 8 so eingestellt ist, daß bei der Kondensation möglichst wenig Verunreinigungen, insbesondere Wasser, entstehen, so ist eine Anreicherung von Verunreinigungen in dem permeatseitigen Kreislauf nicht zu befürchten, da durch die Abfuhr von überschüssigem Trägergas durch die Leitung 11 der Gehalt an Verunreinigungen im permeatseitigen Kreislauf stets verhältnismäßig niedrig bleibt.

Falls es nicht beabsichtigt ist, das aus dem Membrantrennmodul 25 durch die Leitung 12 austretende, an Katalysator verarmte Gasgemisch durch Leitung 14 mit Hilfe des Kompressors 15 im Kreislauf in die Kernschießmaschine 1 zurückzuführen, kann auch mit Stickstoff aus dem Behälter 16 oder Preßluft aus Leitung 17 als Trägergas gearbeitet werden.

Mit dem Verfahren kann in einfacher und preiswerter Art und Weise der verhältnismäßig teure Katalysator nahezu vollständig zurückgewonnen werden.

Ansprüche

1. Verfahren zum Aushärten von Sandformkörpern, insbesondere Gießkernen, aus kunstharzgebundenem Sand mittels gas- oder dampfförmigem Katalysator, der einem Trägergas zugegeben wird, wonach das Katalysator-Trägergasgemisch durch die den losen Sandformkörper enthaltende Form gepreßt wird, wobei das aus der Form entweichende Gasgemisch ohne Vermischung mit Umgebungsluft möglichst vollständig aufgefangen, der Katalysatoranteil des Gasgemisches durch Kondensation

möglichst vollständig daraus ausgeschieden und ggf. nach der Abtrennung von Verunreinigungen wieder verwendet wird,

dadurch gekennzeichnet,

daß das aus der Form entweichende Gasgemisch über die Gemischzufuhrseite einer semipermeablen Membran geleitet wird, während auf der Permeatseite der Membran ein Druck aufrechterhalten wird, der geringer ist als der Druck auf der Gemischzufuhrseite, wodurch bevorzugt die Katalysatordämpfe durch die Membrane permeieren wobei über die Permeatseite der Membrane ein Permeat-Trägergasstrom geleitet wird, der größer ist als der durch die Membrane hindurchgehende Permeatstrom und daß die Katalysatordämpfe aus dem Permeat-Trägergasstrom zurückgewonnen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Permeat-Trägergasstrom 50 bis 300 l über dem pro Quadratmeter und Stunde durch die Membrane durchtretenden Permeatstrom liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Druck des Trägergasstromes 0,2 bis 20 % des Druckes des Gasstromes auf der Gemischzufuhrseite beträgt.

30

35

40

45

50

55

