

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 613 741 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93103463.1**

(51) Int. Cl.⁵: **B22C 5/18, B22C 5/08**

(22) Anmeldetag: **04.03.93**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.09.94 Patentblatt 94/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC
NL PT SE**

(71) Anmelder: **ELINO INDUSTRIE-OFENBAU CARL
HANF GmbH & CO.
Postfach 100553
D-52305 Düren (DE)**

(72) Erfinder: **Johnen, Dieter
Graf-Schellart-Platz 13
D-5160 Düren (DE)**

(74) Vertreter: **Döring, Wolfgang, Dr. Ing.
Mörikestrasse 18
D-40474 Düsseldorf (DE)**

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von bentonitgebundenem Giesserei-Altsand.**

(57) Es werden ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Aufbereitung von bentonitgebundenem Gießerei-Altsand beschrieben. Das Verfahren umfaßt die Schritte des Vorreinigens des Altsandes und des anschließenden thermischen Behandeln des vorgereinigten Altsandes. Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens weist einen gasdichten Trommelofen zur thermischen Behandlung des vorgereinigten Altsandes auf.

EP 0 613 741 A1

Bentonitgebundene Gußsande von Eisengießereien beinhalten im wesentlichen Quarzsand, Bentonit und Glanzkohlenstoffbildner. Durch den ständigen Umlauf des bentonitgebundenen Gießereisandes entstehen durch Abrieb Feinanteile, die als Schlämmstoffe bezeichnet werden. Der dem Quarzsand als Binder zugesetzte Bentonit wird durch den immer wiederkehrenden Umlauf des Gießereisandes teilweise thermisch zerstört, bleibt aber auch zum größten Teil als Aktiv-Bentonit erhalten. Den thermisch zerstörten und damit nicht mehr aktiven Bentonit bezeichnet man als Hartbentonit.

Eine beispielhafte Zusammensetzung eines Gießereisandes lautet wie folgt:

- ca. 13 % Schlammstoff
- ca. 8,7 % Aktivbentonit
- ca. 5 % Glühverlust
- ca. 9,1 % Hartbentonit
- Rest Quarz.

Der Glühverlust resultiert zum einen von organischen Kernbinderresten und zum anderen aus Feuchtigkeit.

Der im Gußsand vorhandene Schlammstoff ist naturgemäß sehr fein und stellt eine Mischung aller im Sand befindlichen Komponenten dar. Eine gewisse Menge Schlammstoffanteil im Naßgußsand ist erforderlich, um Penetrationen des Eisens in die Form zu vermeiden.

Bentonit ist ein mineralisches Silikat, welches Montmorillonit-Struktur aufweist. Wesentlich für die Brauchbarkeit des Bentonits ist das Vorliegen der Montmorillonit-Struktur in der natriumgebundenen Form. Natürliche Natriumbentonite können deshalb in der natürlichen Form nach entsprechender mechanischer Aufbereitung verwendet werden. Sogenannte Kalzium-Bentonite müssen zunächst durch eine alkalische Aktivierung, wobei der Bentonit mit 3 - 5 % Natriumcarbonat versetzt wird, in die natriumgebundene Montmorillonit-Struktur überführt werden.

Die sehr kleinen Montmorillonit-Teilchen des Bentonits, die für die Klebekraft und Plastizität im Formsand verantwortlich sind, sintern beim Erhitzen oberhalb etwa 500 °C zusammen und büßen dadurch ihre großen Oberflächen ein. Bei diesem Vorgang verliert der Bentonit zumindest teilweise seine Binderwirkung. Bei Temperaturen von über 1.000 °C kann bereits eine Schamottisierung des Bentonits eintreten.

Während des Sandumlaufs wird der Sandanteil, der in der Nähe des Eisengußstückes liegt, stärker geschädigt als der Sandanteil, der weit entfernt von der Gußoberfläche ist. Bei den bei der Eisengießerei üblichen Temperaturen wächst der Bentonit auf der Quarzkornoberfläche schalenförmig auf. Das sich in den aufeinanderfolgenden Sandkreisläufen wiederholende Schalenwachstum

ist auch als Oolithisierung bekannt. Dieses Aufwachsen des Hartbentonits auf der Quarzkornoberfläche wird durch unebene, zerfurchte Oberflächen der Sandkörner begünstigt.

Durch Entfernung eines gewissen Anteils des Sandumlaufes und gleichzeitige Zuführung von frischem Quarzsand, Aktivbentonit und Glanzkohlenstoffbildner wird die Qualität der Gußsande (Naßgußsande) konstant gehalten.

Während die vorstehend beschriebenen bentonitgebundenen Sande zur Herstellung von Gießformen verwendet werden, werden zur Herstellung von entsprechenden Kernen überwiegend harzgebundene Sande verwendet (beispielsweise mit Furanharzen, Phenolharzen, Polyurethanen als Binder). Zur Herstellung von derartigen Kernen sind das Coldbox-Verfahren (Kaltharz-Verfahren), das Hotbox-Verfahren und das Croning-Verfahren bekannt. Das Kaltharz-Verfahren deckt 14 % der Kernherstellung ab. Die Entwicklung hat gezeigt, daß sich das Kaltharz-Verfahren in immer stärkerem Ausmaß auf Kosten der anderen Verfahren durchsetzt. Das Verfahren basiert im wesentlichen darauf, daß dem Sandmaterial zuerst eine erste Harzkomponente und dann eine zweite Harzkomponente zugesetzt wird. Dies geschieht im kalten Zustand unter Mischen.

Die eingangs beschriebenen, für die Formherstellung verwendeten bentonitgebundenen Altsande lassen sich insbesondere aufgrund ihres Hart- und Aktiv-Bentonit-Gehaltes nicht für die Herstellung von Kernen verwenden. So ist die Qualität der Kerne, hergestellt nach dem Coldbox-Verfahren, in erster Linie von den Schamottehüllen des Bentonitanteils auf dem Quarzkorn aber auch in den Rissen und Schrunden des Quarzkorns sowie von dem im Sand befindlichen Feinanteil und der Oberflächenbeschaffenheit des Sandes abhängig. Der entsprechende Altsand muß daher, wenn er für die Herstellung von Kernen verwendet werden soll, soweit aufbereitet bzw. regeneriert werden, daß alle für die Kernherstellung störenden Teile vom Altsand entfernt worden sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Aufbereitung von bentonitgebundenem Gießerei-Altsand zur Verfügung zu stellen, mit dem bzw. der sich ein für die Kernherstellung geeigneter qualitativ besonders hochwertiger Sand herstellen läßt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Aufbereitung von bentonitgebundenem Gießerei-Altsand gelöst, das durch die folgenden Schritte gekennzeichnet ist:

- a) Vorreinigen des Altsandes;
- b) anschließendes thermisches Behandeln des vorgereinigten Altsandes.

Die vorstehend genannte Aufgabe wird ferner durch eine Vorrichtung zur Durchführung des vor-

stehend genannten Verfahrens gelöst, die weiter unten erläutert werden wird.

In einem ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens findet eine Vorreinigung des zerkleinerten und getrockneten Altsandes statt, mit dem Ziel, den Schlammstoffgehalt und den Aktivbentonitgehalt zu reduzieren. Es handelt sich dabei um eine mechanische bzw. mechanisch-pneumatische Vorreinigung, die beispielsweise durch Mahlen, Schlagen oder Reiben erfolgen kann, wobei die Beschleunigung mechanisch oder pneumatisch erzeugt wird. Auf diese Weise läßt sich ein bestimmter Anteil des Schlammstoffgehaltes und Aktivbentonitgehaltes entfernen; problematisch ist jedoch die Entfernung der Bentonitreste aus den Rissen, Schrunden und Vertiefungen im Quarzkorn. Diese Bentonitreste sind durch die Vorreinigung allein nicht zu beseitigen. Allein durch den hier beschriebenen Schritt der Vorreinigung ist daher keine 100 %ige Aufarbeitung des Altsandes möglich.

An die Vorreinigung schließt sich als zweiter Schritt eine thermische Behandlung des vorgereinigten Altsandes an. Hierdurch werden alle oxydierbaren Substanzen, wie Kohle, Harz, metallische Anteile etc., entfernt. Ferner werden überschüssige Bentonit-Anteile durch Kalzination in eine spröde Form überführt, die nach der thermischen Behandlung leichter abgetrennt werden kann. Durch den Schritt der thermischen Behandlung erfolgt somit in erster Linie eine Verbrennung der organischen Bindemittel und eine Desaktivierung des noch vorhandenen Aktivbentonites.

In Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt dieses zusätzlich den Schritt einer Nachreinigung des thermisch behandelten Altsandes. Diese Nachreinigung kann ebenfalls auf mechanische oder mechanisch-pneumatische Weise erfolgen. Ziel ist es hierbei, den desaktivierten und totgebrannten Bentonit von den Quarzkörnern zu entfernen.

Die thermische Behandlung wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 800 - 1.000 °C durchgeführt. Besonders gute Ergebnisse lassen sich bei einer Temperatur ≥ 850 °C erzielen.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde festgestellt, daß sich durch die thermische Behandlung des Altsandes eine Veränderung von dessen pH-Wert ergibt. Der thermisch nicht behandelte Altsand ist aufgrund des vorhandenen alkalischen Bentonits alkalisch. Durch die thermische Behandlung findet offensichtlich eine weitgehende Neutralisation des alkalischen Bentonits durch das saure Quarzkorn statt. Auf diese Weise wird der Bentonit desaktiviert, so daß er sich nicht mehr schädlich auf die Kernherstellung auswirken kann. Erfindungsgemäß wird daher die thermische Behandlung vorzugsweise durchgeführt, bis das Regenerat einen pH-Wert $< 8,5$ aufweist. Die

besten Ergebnisse werden erzielt, wenn das thermisch behandelte Regenerat einen pH-Wert um 7 besitzt. Hierdurch wird angezeigt, daß nahezu der gesamte Anteil an aktivem Bentonit desaktiviert worden ist.

Der durch die thermische Behandlung erzielbare Effekt kann gefördert werden, wenn dem vorgereinigten Altsand während der thermischen Behandlung ein saures Neutralisationsmittel zugesetzt wird. Hierdurch wird die Desaktivierung des aktiven Bentonits beschleunigt.

Der pH-Wert kann somit als Maß für die Qualität des Regenerates herangezogen werden. Die Messung des pH-Wertes stellt für den Praktiker eine besonders günstige Meßmethode dar, die schnell zu reproduzierbaren Ergebnissen führt. Hierbei wird der pH-Wert des wässrigen Extraktes des thermisch behandelten Regenerates gemessen; es können auch die elektrische Leitfähigkeit des Extraktes bzw. der Säureverbrauch bis zur Neutralisierung des Extraktes herangezogen werden.

Es versteht sich, daß bei der Vorreinigung des Altsandes die für die Kernherstellung schädlichen Bestandteile (Feinanteile, Bentonit-Anteile) abgeseigt werden. Die Nachreinigung schließt vorzugsweise die Schritte Kühlen, Entstauben und Sieben/Sichten ein.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen im einzelnen erläutert.

Beispiel 1

In ein Becherglas wurden 100 g trockenes Regenerat gegeben, und das Meßgefäß wurde auf 1.000 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Nach 10-minütigem Rühren mit einem Magnetrührer wurde der pH-Wert bei Raumtemperatur gemessen.

Vollständig oolithisierter Quarzsand mit ca. 7 % Schamotteanteil weist einen pH-Wert von über 12 auf. Mit einem solchen Material konnten überhaupt keine Kerne nach dem Coldbox-Verfahren hergestellt werden.

Als Maß für die Qualität der Kerne wurde die Biegefestigkeit gewählt. Zur Messung der Biegefestigkeit wurden auf 100 Gewichtsteile Material 0,7 Gewichtsteile Harzkomponente 1 und 0,7 Gewichtsteile Harzkomponente 2 zugegeben. Die Mischzeit betrug für jede Komponente eine Minute. Anschließend wurden die Kerne fachgerecht auf einer Kernschießmaschine verschossen und mit Amin als Katalysator begast.

Das vollkommen schamottisierte Quarzkorn, welches überhaupt keine Kernbiegefestigkeiten ergab, wurde mit Phosphorsäure derart behandelt, daß die gesamte Schamottehülle aufgelöst wurde.

Danach wurde neutral gewaschen, getrocknet und der pH-Wert des Materials in der vorstehend beschriebenen Art und Weise gemessen. Es stellte sich ein pH-Wert von 6,8 ein. Die aus dem mit Säure behandelten Material hergestellten Kerne verhielten sich genauso wie Neusand. Es wurden Biegefestigkeiten von über 200 N/cm² gefunden.

In weiteren Versuchen wurde ein Altsand-Regenerat möglichst vollständig mechanisch-pneumatisch von unerwünschten Anteilen befreit. Aus diesem Regenerat wurden Kerne hergestellt. Weiterhin wurde dieses Regenerat in verschiedenen Versuchen bei 800, 850, 900 und 950 °C thermisch behandelt. Aus den so erhaltenen Materialien wurden die pH-Werte gemessen. Nach dem beschriebenen Verfahren wurden Kerne hergestellt, und es wurden die Biegefestigkeiten ermittelt.

- Versuch 1: mechanisch-pneumatisch gereinigter Altsand ohne thermische Nachbehandlung
- Versuch 2: mechanisch-pneumatisch gereinigter Altsand mit anschließender Glühung bei 800 °C
- Versuch 3: mechanisch-pneumatisch gereinigter Altsand mit anschließender Glühung bei 850 °C
- Versuch 4: mechanisch-pneumatisch gereinigter Altsand mit anschließender Glühung bei 900 °C
- Versuch 5: mechanisch-pneumatisch gereinigter Altsand mit anschließender Glühung bei 950 °C

Es zeigte sich, daß der pH-Wert von Versuch 1 bis Versuch 5 von pH 12 bis auf pH 8 absank. Die Biegefestigkeit der unbehandelten Probe (Versuch 1) betrug 100 N/cm² und stieg über die Versuche 2, 3 und 4 auf 220 N/cm² bei Versuch 5 an.

Aufgrund dieser Versuchsergebnisse, insbesondere aufgrund der direkten Abhängigkeit zwischen pH-Wert und Biegefestigkeit, kann gefolgert werden, daß durch die thermische Behandlung eine Neutralisation des alkalischen Betonites durch das saure Quarzkorn bewirkt wird.

Beispiel 2

Zur Überprüfung des vorstehend wiedergegebenen Sachverhaltes wurden dem Material von Versuch 1 bei der thermischen Behandlung 10 Gewichtsteile frisches Quarzmehl zugemischt. Das Material wurde homogenisiert und dann bei 800 °C wie beschrieben behandelt.

Im Vergleich zu Versuch 2 wurde von dem Regenerat ein deutlich niedrigerer pH-Wert gemessen. Außerdem konnten Kerne hergestellt werden, die 20 % mehr Biegefestigkeit aufwiesen als die Kerne, die aus Versuch 2 resultierten.

Die erfindungsgemäß ausgebildete Vorrichtung zur Durchführung des vorstehend beschriebenen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß sie einen gasdichten Trommelofen (indirekt beheizten Drehrohrföfen) zur thermischen Behandlung des vorgereinigten Altsandes umfaßt. Ein derartiger Trommelofen hat den Vorteil, daß keine Vermischung der zur Beheizung eingesetzten Rauchgase mit den während der thermischen Behandlung entstehenden Prozeßgasen erfolgt. Die Prozeßgase können daher separat abgeführt und ggf. einer Weiterbehandlung, Aufbereitung etc. zugeführt werden. Sie werden vorzugsweise einer Abtaucheinrichtung zur Entspannung der Prozeßgase zugeführt.

Der Trommelofen ist vorzugsweise gasbeheizt. Die Beheizung erfolgt derart, daß eine Prozeßtemperatur in dem vorstehend angegebenen Bereich aufrechterhalten wird. Die Verweildauer des Regenerates im Trommelofen wird zweckmäßigerweise über eine Einrichtung zur pH-Wert-Messung des Regenerates gesteuert, die dem Trommelofen zugeordnet ist. Reagiert das Regenerat neutral oder nahezu neutral, wird es vom Trommelofen abgezogen und der beschriebenen Nachbehandlung ausgesetzt. Die im Regenerat vorhandene Restwärme kann in einer Kühleinrichtung zur Vorwärmung der Verbrennungsluft des Trommelofens verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von bentonitgebundenem Gießerei-Altsand, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
 - a) Vorreinigen des Altsandes; und
 - b) anschließendes thermisches Behandeln des vorgereinigten Altsandes.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung in einem Temperaturbereich von 800 - 1.000 °C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung bei einer Temperatur ≥ 850 °C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich den Schritt einer Nachbehandlung des thermisch behandelten Altsandes umfaßt.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung durchgeführt wird, bis das Regenerat einen pH-Wert $< 8,5$, insbeson-

dere um 7, aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem vorgereinigten Altsand während der thermischen Behandlung ein saures Neutralisationsmittel zugesetzt wird. 5

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorreinigung auf mechanischem oder pneumatischmechanischem Wege erfolgt, insbesondere durch Mahlen, Schlagen, Reiben, und anschließendes Sichten/Sieben. 10
15

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung die Schritte Kühlen, Entstauben und Sichten/Sieben umfaßt. 20

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen gasdichten Trommelofen (indirekt beheizten Drehrohrföfen) zur thermischen Behandlung des vorgereinigten Altsandes umfaßt. 25

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Abtaucheinrichtung zur Entspannung der Prozeßgase des Trommelofens aufweist. 30

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Einrichtung zur Vorwärmung der Verbrennungsluft durch Kühlung des Regenerates aufweist. 35

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Trommelofen eine Einrichtung zur pH-Wert-Messung des Regenerates besitzt. 40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 3463
Seite 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-4 010 377 (VNILIITMASH) 2. Oktober 1991 * Seite 3, Zeile 39 - Zeile 65 * * Abbildungen * ---	1-4,7-11	B22C5/18 B22C5/08
X	US-A-4 952 246 (SEELEY) 28. August 1990 * das ganze Dokument * ---	1-4,7,8	
A	MODERN CASTING Bd. 81, Nr. 8, August 1991, DES PLAINES, IL,US Seiten 32 - 34 , XP237676 SMITH 'Selecting a Thermal Reclaimer for Green Sand Part 1: Types of Equipment' * "Rotary Kiln Reclaimers" * * Abbildung, Seite 32 * * Seite 34, Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 39 * ---	1-12	
A	GIESSEREI Bd. 76, Nr. 10, 15. Mai 1989, DÜSSELDORF, DE Seiten 350 - 358 , XP25901 WELLER 'Möglichkeiten und Grenzen bei der Regenerierung von Giessereialtsanden' * Tabelle 1 * * Abbildung 15 * ---	1,5,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) B22C
A	EP-A-0 446 402 (SAZ SOMMER ALUMINIUM ZUG AG) 18. September 1991 * Ansprüche 1,11 * --- -/--	1,6,7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 09 AUGUST 1993	Prüfer RIBA VILANOVA M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 3463
Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	GIESSEREI Bd. 79, Nr. 20, 12. Oktober 1992, DÜSSELDORF, DE Seiten 826 - 838 , XP304831 BOENISCH ET AL 'Über die Zukunft der Altsandverwertung Teil 1. Regenerierung heute' * Zusammenfassung * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09 AUGUST 1993	Prüfer RIBA VILANOVA M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			