

# Die dunkle Seite von Furanharz

| Bild und Text Dr.-Ing. Theo Kooyers

Furfurylalkoholbasierte Bindersysteme (Furanharzbinder) werden seit mehreren Jahrzehnten erfolgreich in Gießereien sowohl im Eisen- als auch im Nichteisengussbereich angewendet. Technisch und technologisch haben diese Bindersysteme eine Reihe von Vorteilen gegenüber alternativen Bindern, zu nennen sind hier u. a. die Verarbeitungseigenschaften, die erreichbaren Festigkeiten oder das Auspackverhalten. Furanharzbinder haben aber auch eine andere dunkle Seite, die Binderherstellern und auch Gießereien sowie Fachleuten im Prinzip bekannt ist, die aber nicht ausreichend erwähnt und berücksichtigt wird.

Schlüsselwörter: Formstoff, Formstoffbinder, Furanharz, Arbeitsschutz, Gesundheitsschutz

## The dark side of furan resin

Furfuryl alcohol-based binder systems (furan resin binders) have been successfully used in foundries for several decades in both the ferrous and non-ferrous casting sectors. Technically and technologically, these binder systems have a number of advantages over alternative binders, including processing properties, achievable strength or unpacking behavior. Furan resin binders also have another dark side, however, which is known in principle to binder manufacturers and also foundries as well as experts in general, but which is not sufficiently mentioned and taken into account.

Keywords: molding material, Binder systems, furan resin, occupational safety, health protection

Anlass zur Abfassung dieses Beitrages war eine Bemerkung im Abschlussbericht eines von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt DBU Forschungsvorhabens zum Thema „Hydraulisch gebundene Giesse-reiformstoffe“ Az: 33450/01.

Zitat aus diesem Bericht:

*„Eine Verminderung an schädlichen und geruchsintensiven Emissionen würde besonderes in den Giessereien im direkten Arbeitsumfeld der Mitarbeiter auftreten und die Arbeitsbedingungen der Mitarbeiter dadurch nachhaltig verbessern. Zudem würde es im räumlichen Umfeld der Giesserei insbesondere der Nachbarschaft, zu einer deutlichen Reduzierung der Geruchsemissionen kommen,“*

Dieses Zitat ist ein Beispiel dafür, wie in diesem Bereich der eigentliche Kern der Sache umgangen wird. Wenn das Thema Bindemittel in der Literatur diskutiert wird, kann man häufig ausführliche

Darstellungen lesen, die für einen Nicht-chemiker schnell unverständlich werden. In der Folge sinkt die Aufmerksamkeit des Lesers und er verliert den Überblick. Daher wird die tatsächliche Gefahr durch Furanharze immer wieder unterschätzt.

## Ein paar Eckdaten zum Furanharzverfahren

### Die chemischen Einsatzstoffe

Furanharz: Der Binder Furanharz ist eine Mischung aus Furfurylalkohol (im weiteren FA), Formaldehyd (im weiteren FY) und Harnstoff (im weiteren U).

Vereinfacht dargestellt ist Furanharz demnach FA+FY+U.

Härter: Der Binder Furanharz (Flüssigkeit) wird bei Mischung mit starken Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und oder Paratoluolsulfonsäure (PTS) verfestigt.

## Der Prozess der Gussteilerzeugung

Stark vereinfacht kann man den Gießprozess in drei Schritte aufteilen:

- Das Herstellen der Gießform (Formen)
- Das Gießen von flüssigem Metall in die Form und das Abkühlen (Gießen)
- Das Trennen des Gussteils von der Form (Auspacken)

Zum besseren Verständnis der in den genannten Prozessschritten entstehenden Emissionen kann das **Bild 1** dienen.

### Schritt 1 – Formen

In diesem Schritt wird der Quarzsand mit dem Säurehärter und dem ebenfalls flüssigen Binder Furanharz gemischt, darauf erfolgt eine chemische Reaktion in Form einer Polykondensation, wodurch der Formstoff verfestigt wird und man die entstandene Form zum Gießen von flüssigem Metall verwenden kann. Eine Übersicht der zum Formen verwendeten Stoffe und deren Gefährdungspotential findet man in **Tabelle 1**.

### Schritt 2 – Gießen

Im Formstoff wird das Harz/Säuregemisch in eine feste Substanz ähnlich an eines Kunststoffes (Polymer) umgewandelt. Während des Gießens von flüssigem Metall (Gießtemperaturen zwischen ca. 700 °C und 1700 °C je nach Gusswerkstoff) wird dieser Kunststoff einer lokal unterschiedlichen Temperaturbelastung ausgesetzt. Von der Grenzfläche Metall/Formstoff bis zur Oberfläche der Form gibt es einen abfallenden Temperaturverlauf. Außerdem ist in der Form nur eine begrenzte Menge an Sauerstoff vorhanden. Das bedeutet, dass der Kunststoff nur teilweise pyrolysiert wird und verbrennt. Dabei wird er zum größten Teil in gasförmige, flüssige und feste Stoffe zerlegt.

Die gasförmigen Zersetzungsprodukte werden schon sehr schnell durch eine deutliche Rauch- und Qualmentwicklung der Form kurz nach Beginn des Gießens

Tabelle 1: Formherstellung – Gefährdungspotential der beteiligten Stoffe im Furanharzverfahren

Beteiligte Stoffe	Gefährdungspotential
Furanharz	Krebserzeugend
Formaldehyd	Krebserzeugend
Harnstoff	Keine Gefährdung
Säuren	Ätzend, Reizend für Augen und Haut

Tabelle 2: Gefährdungspotenzial der beim Gießen emittierten Stoffe

Emittierte Stoffe	Gefährdungspotenzial
Benzol	Krebserzeugend
Säureoxide	Ätzend, Reizend für Augen und Haut

Tabelle 3: Gefährdungspotenzial der beim Auspacken emittierten Stoffe

Vorhandene Stoffe	Gefährdungspotenzial
Furfurylalkohol	Krebserzeugend
Benzol (Kondensiert)	Krebserzeugend
PAK	Teilweise Krebserzeugend
S	Ätzend, Reizend für Augen und Haut

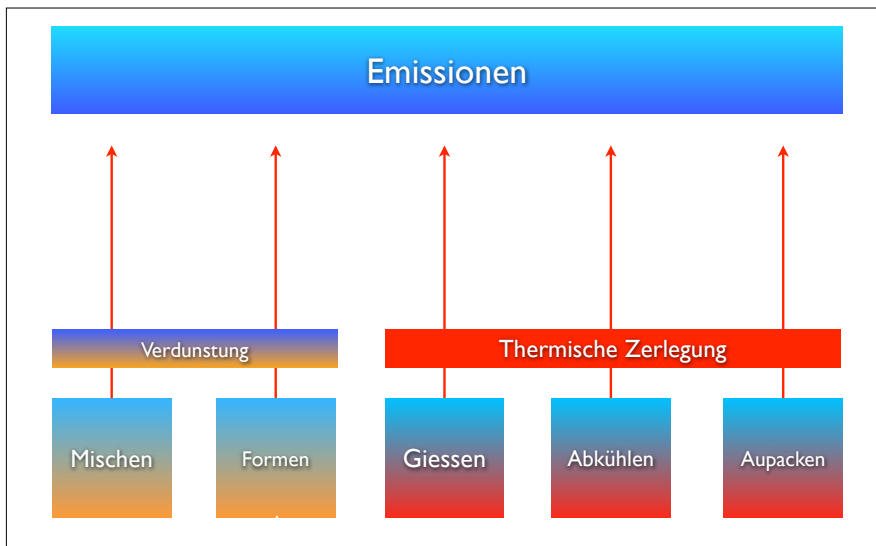


Bild 1: Prozessschritte beim Furanharzverfahren und entstehende Emissionen

sichtbar. Dieser Rauch enthält neben den „sichtbaren“ Bestandteilen auch nicht mit dem Auge erkennbare und schädliche Stoffe. In der Fachliteratur sind viele Untersuchungen zu finden die sich mit diesem Thema befassen. Dort findet man häufig umfangreiche Tabellen mit Auflistungen von Stoffen, die wiederum für Nichtchemiker schwer verständlich sind.

Die wichtigsten Stoffe die man in diesen Tabellen betrachten muss sind die folgenden:

- BTEX – Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol

Die Bezeichnung ist ein Sammelbegriff für die vier genannten Stoffe. Diese Bezeichnung ist insofern verwirrend, weil der gefährlichste Stoff Benzol nicht immer klar herausgestellt wird.

Manchmal wird Benzol auch separat erwähnt, in diesem Fall kann man erkennen, dass Benzol mehr als 90 % vom Gesamt-BTEX ausmacht. Benzol ist ein sehr gefährlicher Krebserzeuger.

- Säureoxide – Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und/oder Phosphorpentoxid (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Beim Gießen entstehen durch die thermische Zerlegung der Säuren Säureoxide.

Diese Säureoxide reagieren mit Wasser in der Luft, in den Augen und der Lunge und bilden wieder starke Säuren.

### Schritt 3 – Auspacken

Nach dem Abkühlen wird das Gussteil aus der Form entfernt. Der dabei anfallende Altsand enthält neben kondensiertem Rauch auch noch feste Zersetzungsprodukte (deshalb ist Furanharzaltsand schwarz). Eine der gefährlichsten weil krebserzeugenden Substanzen wird dabei PAK genannt. PAK ist eine Sammelbezeichnung für eine ganze Reihe von sogenannten Polyzyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen, das sind teerartige Substanzen.

### Was sagt dies alles ?

Dies sagt aus dass beim Furanharzverfahren die Mitarbeiter in jedem Prozessschritt sehr gefährlichen Substanzen ausgesetzt sind, wenn keine umfangreichen Arbeitsschutzmaßnahmen getroffen werden.

Eine Maßnahme der Hersteller von Furanharzbinder zur Verbesserung dieser Situation ist die Verringerung des Gehaltes an freiem Furfurylalkohol im Harz. Der Rest des Furfurylalkohols liegt dann als vopolymerisiertes Harz (d. h. teilweise schon in Kunststoff umgewandeltes Harz) vor. So versucht man die durch den Furfurylalkohol entstehenden Emissionen zu verringern.

Zymankowska und Holtzer haben den Einfluss des verringerten Gehaltes an freiem Furfurylalkohol auf den Ausstoß von BTEX, insbesondere Benzol und PAK untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in **Tabelle 4** dargestellt.

Tabelle 4: Emissionen Furanharzformstoff mit 1 % Harz, 0,5 % Härter, 98,5 % Neusand

% Freier Furfurylalkohol	Benzol in mg/kg Formstoff	PAK in mg/kg Formstoff
25	650	11000
50	350	10000
80	340	8000



Bild 2:  
Starke Rauchentwicklung beim  
Abguss einer  
Form

### Was bedeuten diese Zahlen?

Interessant ist, dass man bei geringerem freien Furfuryalkohol insbesondere bei 25 % viel mehr Benzol und PAK's erzeugt. Dies regt zum Nachdenken an. Die in der **Tabelle 4** dargestellten Ergebnisse wurden bei Verwendung von Neusand ermittelt. In der Praxis wird der harzgebundene Sand regeneriert und wieder eingesetzt. Die gleichen Messungen wie für Neusand in **Tabelle 4** sind auch mit 100 % Regenerat durchgeführt worden (**Tabelle 5**).

Aus Tabelle 4 und 5 zusammen muss man feststellen, dass sich bei der Verwendung von regeneriertem Altsand der Ausstoß an den betrachteten krebserzeugenden Substanzen um den Faktor 2 bis 3 erhöht.

Die gemessenen Werte sind die in die Luft freigesetzten Mengen an Schadstoffen. Im Formstoff zurückbleibende Mengen wurden nicht ermittelt. Benzol hat einen Siedepunkt von 80 °C, d. h. in weniger als 80 °C thermisch belasteten Formstoffbereichen ist kondensiertes Benzol vorhanden. Das bedeutet dass man bei Kontakt mit Altsand ohne Handschuhe

Tabelle 5: Emissionen Furanharzformstoff mit 1 % Harz, 0,5 % Härter, 98,5 % Regenerat

% Freier Furfurylalkohol	Benzol in mg/kg Formstoff	PAK in mg/kg sand Formstoff
25	1770	25500
50	1070	17600
80	960	15000

Tabelle 6: Emissionen von alternativen chemischen Bindersystemen in mg/kg Formstoff.

Quelle: (nach Holtzer, Danko, Kmita, Drozynski, Kubecki, Skrzynski, Rozniak)

	Furanharz mg/kg Formstoff	Alkal. Phenolharz mg/kg Formstoff	Anorganik/Wasserglas mg/kg Formstoff
BTEX ( 90 % Benzol )	960	661	1
Phenol (abgeleitetes Benzol)	unbekannt	108	1
Formaldehyd	unbekannt	2	1

auch Kontakt mit Benzol bekommt, welches leicht über die Haut aufgenommen werden kann und damit in den Körper gelangt. Pro Kilo Formstoff werden erhebliche Mengen an Benzol freigesetzt und in die Luft in der Gießerei abgegeben. Im besten Fall sind dies 960 mg/kg Formstoff (Regenerat) im schlimmsten Fall 1770 mg/kg Formstoff (Regenerat).

Ein Mitarbeiter darf bei einem erlaubten Grenzwert von 3,25 mg/m<sup>3</sup> Luft am Arbeitsplatz 8 Stunden arbeiten. Im besten hier gemessenen Fall würde man dann pro kg Formstoff schon 295 m<sup>3</sup> Luft brauchen um dies auf den zulässigen Grenzwert zu verdünnen. Man kann auch den gesamten Rauch an der Form absaugen und nachbehandeln, so dass kein Schaden für die Mitarbeiter entsteht. Dies kann in der realen Gießerei i.d.R. nicht sichergestellt werden. Mitarbeiter in Gießereien sind viel höheren Mengen an Benzol und anderen Schadstoffen ausgesetzt als erlaubt.

## Was sagt der Gesetzgeber ?

### Berufskrankheit

In Deutschland gibt es ein System welches Berufskrankheiten klassifiziert. Es gibt auch ein Merkblatt Berufskrankheiten bezüglich Benzol: Nummer 1318: „Erkrankung des Blutes, des blutbildenden und des lymphatischen Systems durch Benzol“.

Dies soll nicht nur zum Nachdenken anregen sondern auch zum Handeln !

### Krebscocktail

Mitarbeiter in der Gießerei werden nicht nur Emissionen von Benzol ausgesetzt, sondern auch von anderen potentiell krebserzeugenden Substanzen wie:

- Furfurylalkohol
- Formaldehyd
- PAK's

Wie all diese Substanzen bei ihrer Mischung auf Mensch und Umwelt einwirken ist nicht mit Sicherheit zu sagen, aber verbessern wird sich die Situation sicher nicht.

### Gibt es Alternativen ?

Technologisch und ökonomisch gibt es Alternativen wie alkalische Phenolharze oder Wasserglas-basierte Bindersysteme. Diese sind zum Vergleich auch untersucht worden, entsprechende Zahlen liefert **Tabelle 6**.

Ein interessanter Nebenaspekt der beiden alkalischen Systeme ist das man statt Quarzsand mit möglicherweise entstehendem Quarzfeinstaub auch mit Olivinsand arbeiten kann. Olivinsand ist zwar teurer als Quarzsand, kann aber im Hinblick auf die Mitarbeitergesundheit eine Alternative sein.

### Fazit

Es gibt genügend Beweise, dass die Verwendung von Furanharzen in Gießereien zu hohen Mengen an freigesetzten krebserzeugenden Stoffen am Arbeitsplatz führt. Obwohl es Regeln und Vorschriften

gibt diesem vorzubeugen ist die Realität leider oft eine andere.

Es wird Zeit dass Arbeitgeber, Gewerkschaften und Behörden aktiv werden, um eine Wende hin zu den vorhandenen und weniger oder nicht schädlichen Alternativen einzuleiten.

## Literatur

- [1] Merkblatt zur Berufskrankheit Nummer 1318 Bek.des BMAS vom 30.12.2009 - IVa4-45222-1318-GMBI 5/6/2010, S. 94 ff.
- [2] Wissenschaftliche Begründung zur Berufskrankheit Nummer 1318, Bek. des BMAS vom 1. september 2007 - IVa 4-45222-GMBI 49-51/2007, S. 974 ff.
- [3] Verbindliche Arbeitsplatzgrenzwerte der EU-Kommission , IFA – Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW)
- [4] BDG Report, März 10, 20,21,22,23
- [5] Pyrolysis of Foundry Sand Resins : A determination of Organic Products by Mass Spectrometry, Robbert S Dungan, James B. Reeves III Journal of Environmental Science and Health 40:1557–1567, 2005
- [6] Comparison of the Emissions of Aromatic Hydrocarbons from Moulding Sands with Furfuryl Alcohol and different Activators, S. Zymankowska-Kumon, A. Bobrowski, B. Grabowska, Archives of Foundry Engineering, Vol 16, issue 4/2016, 187–190
- [7] Influence of a Reclaimed Sand Addition to Moulding Sand with Furan Resin on its Impact on the Environment, M. Holtzer, R. Danko, A. Kmita, Water Air Soil Pollut (2016)277: 16
- [8] Evaluation of pyrolysis and combustion products from foundry binders: potential hazards in metal casting, A. Kmita, A. Benko, A. Roczniak, M. Holtzer, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Online publication; <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09031-9>
- [9] Modelling the molecular circuitry of cancer, W. Hahn, R.Weinberg, Nature Review, volume 2, 331-341, 2002
- [10] An overview of benzene metabolism, R. Snyder, C. Hedli, Environmental Health Perspective vol 104, supplement 6, 169–171.
- [11] Environmental Impact of the Reclaimed Sand Addition to Moulding Sand with Furan and Phenol-Formaldehyde Resin – A Comparison, M. Holtzer, R. Dank, A. Kmita, D. Drozynski, M. Kubecki, M. Skrzysinski, A. Rozniak, Materials (Basel) 2020 Oct 1;13(19):4395 doi10.3390/ma13194395.



Dr.-Ing. Theo Kooyers

4DCube B.V., Zutphen, Niederlande

Solange nicht anders gekennzeichnet, liegen die Bildrechte bei den Autoren des Beitrags.

