

# Etablierung umweltfreundlich hergestellter polykristallinen Wollen als Rohmaterial für energieeinsparende Produkte

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem Az: 27871-02 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

VON

Dipl. Ing (FH) Christoher Kluthe, Fa. Rath GmbH  
Dr. V. Finke, Fa. Rath GmbH  
Dipl. Ing. (FH) R. Herborn, Fraunhofer ISC (Ergebnisse aus Zwischenberichten)

29. Januar 2020

Mönchengladbach



Az	32622_01	Referat	24	Fördersumme	400.000 €
----	----------	---------	----	-------------	-----------

**Antragstitel:**

Etablierung umweltfreundlich hergestellter polykristalliner Wollen als Rohmaterial für energieeinsparende Produkte

**Stichworte**

Umweltvorsorge; Produktion gesundheitsunbedenklicher Materialien; Emissionsreduktion

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
3 Jahre	31.08.2015	31.05.2019	

Zwischenberichte

**Bewilligungsempfänger**

Rath GmbH  
Krefelder Str 680/682  
41066 Mönchengladbach

Tel 02161 96920

Fax 02161 9692 41

Projektleitung

Dr. Vera Finke

Bearbeiter

**Kooperationspartner**

Unterauftragsvergabe an das ISC Würzburg

**Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens**

Projektziel ist die Herstellung und Optimierung von Spinnsohlen zur Herstellung von Langfasern und Stapelfasern im aluminosilikatischen System mit anschließendem Dekompositions- und Sinterprozess.

Der Anlass des Vorhabens beruht auf zwei Gründen. Zum einen sollen die aus dem jetzigen Prozess entstehenden umweltschädlichen Emissionen eliminiert werden, zum anderen soll der Anteil von gesundheitsbedenklichen lungengängigen Fasern auf Null reduziert werden.

Anorganische Fasermaterialien werden in der Industrie zur Herstellung sehr energieeffizienter Wärmedämmungen eingesetzt. Deshalb ist die Entwicklung im Bereich dieser Faserwerkstoffe außerordentlich wichtig, um langfristig beim Betrieb von industriellen Thermoprozessanlagen Energie einzusparen und damit resultierende CO<sub>2</sub> Emissionen zu reduzieren.

**Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Aus den Erkenntnissen der vorangegangenen Projekte (Az. 17417/01 „Herstellung von Keramik-Fasern aus alternativen, umweltfreundlichen Rohstoffen“; Az. 27871/01 „Entwicklung eines innovativen, emissionsarmen und Energie sparenden Verfahrens zur Herstellung von Hochtemperaturdämmstoffen - 1. Phase: Vorentwicklungen zur Übertragung von Forschungsergebnissen in den Technikumsmaßstab“) werden die Spinnsole gezielt auf die Herstellung von Langfasern optimiert. Schnell sollen die Sole zu Fasern gesponnen werden, wobei dann im Kleintechnikumsmaßstab mit 200 bis 300 Filamenten gearbeitet wird. Durchgängige Spinnzeiten in Tagesbereichen müssen dabei realisiert werden. Die Trocknungsparameter der dickeren gesundheitsunbedenklichen Faser müssen optimiert werden.

Nach Optimierung der Fasertrocknung wird die Dekomposition und Kristallisation der Fasern eingehend untersucht und die Parameter optimiert.

Zahlreiche Untersuchungen der Gefüge sind dafür notwendig, da die Gefügeausbildung ausschlaggebend für die Fasergüte ist. Nur so können die mechanischen Parameter erreicht werden.

Am Ende des Projektes soll eine tageweise kontinuierliche Produktion von Fasern aus gesundheitsunbedenklichen Rohstoffen mit anschließend kontinuierlicher Sinterung stehen.

Methoden, die zur Charakterisierung der Materialien der einzelnen Arbeitsschritte (Spinnsole, Grünfaser, gebrannte Fasern) dienen, sind Mikroskopie; mechanische Untersuchungen sowie XRD und REM.

## *Ergebnisse und Diskussion*

Nach wie vor werden jedweige auf dem Markt erhältliche polykristalline Langfasern und Stapelfasern in einem chlorhaltigen Sol Gel Prozess hergestellt (siehe auch REACH Registrierungen). In diesem Projekt ist es gelungen durch:

- Modifikation der aus Vorprojekten bekannten Spinnsole (z.B. Arbeitsschrittreduktion, Lagerstabilität, Vermeidung von Lufteinschlüssen (Störung des kontinuierlichen Faserformprozesses)
- Anpassung des Trocknungsprozesses (Vermeidung von Kern Mantel Effekten; Optimierung mechanischer Eigenschaften)
- Anpassung der Sinterung (homogene Kristallisation)

sowohl Langfasern (Technikum) als auch Stapelfasern (Produktion) ohne den Einsatz von Chlor herzustellen.

## *Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation*

### *Fazit*

Leider konnten nicht alle Qualitätsparameter im Vergleich zu den aus der chlorhaltigen Route hergestellten Fasern erreicht werden. Vor allem in mechanischen Verhalten gibt es noch Defizite.

Berücksichtigt man den wirtschaftlichen Aspekt, so ist die Route der chlorfreien Faserherstellung bedingt durch einen um circa Faktor 2-3 niedrigeren Feststoffgehalt der Spinnsole sowie längeren Temperzeiten zur Zeit in einer kommerziellen Route derzeit nicht realisierbar.

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Verzeichnis von Bildern, Grafiken und Tabellen.....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen.....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>Hauptteil .....</b>	<b>10</b>
	5.1 Synthese und Optimierung von Cl-freien Vorstufen für die Herstellung von polykristallinen Wollen (AP 1) .....	10
	5.1.1 Synthese, Optimierung und Herstellung der Cl-freien Faservorstufen (AP 1.1) .....	10
	5.1.1.1 Synthese im Technikumsmassstab im ISC/HTL .....	11
	5.2 Entwicklung der Spinnverfahren (AP 2) .....	12
	5.2.1 Labor und Technikumsspinnversuche am ISC/HTL .....	12
	5.2.2 Technikums und Produktionsspinnversuche bei Rath .....	12
	5.2.3 Produktionsversuch .....	15
	5.3 Thermische Prozessierung (AP 3).....	16
	5.3.1 Untersuchungen im ISC/HTL .....	16
	5.3.2 Ergebnis der Produktionsversuche Stapelfaser.....	17
<b>6</b>	<b>Fazit.....</b>	<b>22</b>
<b>7</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>23</b>
	7.1 Anleitung zum Herstellen chlorfreier Spinnlösung.....	23

# 1 Verzeichnis von Bildern, Grafiken und Tabellen

## Bildverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrensschema für den bisherigen und den neuen Prozess unter dem Aspekt der Vermeidung von Schadgasen	9
Abbildung 2: Problematik der Lufteinschlüsse an Spinnolen	11
Abbildung 3: Temperaturkontrolle am Spinnkopf der Langfaseranlage	13
Abbildung 4: Getemperte und ungetemperte Langfaser aus Aluminiumoxalat Spinnlösung	13
Abbildung 5: Mikroskopische Aufnahme einer Einzelfaser	14
Abbildung 6: E-Modul als Funktion der Sintertemperatur	17
Abbildung 7: Mullitusbildung von chlor und nichtchlorhaltiger Spinnlösung bei gleicher Temperaturkurve	18
Abbildung 8: Gebrannte Fasern aus nicht chlorhaltigen Solen	19
Abbildung 9: Gebrannte Fasern aus nicht chlorhaltigen Solen, Verzweigungen	19
Abbildung 10: Gebrannte Fasern aus nicht chlorhaltigen Solen, Shots	20
Abbildung 11: Gebrannte Fasern aus nicht chlorhaltigen Solen, Verzweigungen	20

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Spinnssole für die Langfaserproduktion	13
Tabelle 2: Mittlere Durchmesser Versuch Langfaser- Precursor	14
Tabelle 3: Mittlere Durchmesser Versuch Langfaser - gebrannt	14
Tabelle 4: Spinnssole für die Stapelfaserproduktion	15
Tabelle 5: Vergleich der aus chlorhaltigen und nicht chlorhaltigen Spinnsohlen hergestellten Mullitfasern	21

## 2 Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

Stapelfaser - vernadeltes Faserfließ mit definierter Dicke des Fließ und ungerichteter Orientierung der einzelnen Fasern

Langfaser - Garn aus gerichteten Einzelfilamenten von definierter Anzahl, Dicke und Länge

XRD - Röntgendiffraktometrie

REM - Rasterelektronenmikroskopie

AHOC - Aluminiumhydroxychlorid (Basis der Cl-haltigen Standardroute der Fa. Rath)

CSP - Cross section polishing

DSC - Differential scanning calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)

DTA - Differenz-Thermoanalyse

HPDec/MAS - high power decoupling with magic angle spinning (NMR)

MAS - magic angle spinning (Rotation im magischen Winkel), Technik bei NMR

$M_w$  - Molmasse [g/Mol]

NMR - nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)

ppm - parts per million (Teile von einer Million Teilen)

PEO - Polyethylenoxid

PVA - Polyvinylalkohol

$P_w$  - Polymerisationsgrad

TEOS - Tetraethylorthosilicat

TG - Thermogravimetrie

VACP/MAS - variable amplitude cross polaritation with magic angle spinning (NMR)

### 3 Zusammenfassung

In dem Projekt wurde eine chloridfreie Syntheseroute weiterentwickelt (vorangegangenes Projekt Az: 27871), welche die Herstellung von keramischen Stapelfasern (Produktionsmaßstab) und Langfasern (Technikumsmaßstab) mit mullitischer Zusammensetzung  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ermöglicht.

In zahlreichen Faserspinnversuchen konnten zunächst am ISC und später im Technikum die Prozessparameter bei der Langfaserherstellung optimiert werden, so dass über mehrere Stunden problemlos mit einer 218 Filament Düse gesponnen werden konnte. Die so entstandenen Fasern konnten bis zu einem gewissen Grad aufgewickelt werden und mehrere Meter im Labormaßstab gebrannt werden. Diese sogenannten Langfasern waren bzgl ihrer mechanischen Eigenschaften durchaus mit kommerziell bereits erhältlichen Alternativen vergleichbar. Anzumerken bleibt, dass die Aufheizprozesse für die Sinterung so langsam waren, dass eine kommerzielle Produktion so nicht ausgeführt werden kann.

Im Bereich der Stapelfaser konnte zum Ende des Projektes ein erfolgreicher Produktionsversuch ausgeführt werden. Es hat sich gezeigt, dass die Pumpsysteme an die veränderte Rheologie der chlorfreien Spinnlösung noch angepasst werden müssen. Die entstehenden Stapelfasern sind fragiler als die der chlorhaltigen Route, andere Parameter wie z.B. der Mullitgehalt kann problemlos im Produktionsofen bei moderaten Geschwindigkeiten angepasst werden. Dies liegt im Vergleich zur Langfaser (8 - 10µm) am geringeren Faserdurchmesser (3 - 5µm). Die für diese Versuche verwendeten Spinnsole haben einen dreifach geringeren Feststoffgehalt, dies geht 1:1 in die Produktivität ein, welche dadurch deutlich geringer ist als in der chlorhaltigen Herstellungsweise.



Das unter dem Aktenzeichen 27871/02 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderte Projekt wurde von der Fa. Rath mit dem Fraunhofer ISC/HTL als Unterauftragnehmer für die laborlastigen Arbeitspakete bearbeitet.

## 4 Einleitung

Das Vorhaben zielt auf einen **Primäransatz** ab, in der Fertigung von PCW – in Form von Stapel- und Langfasern – das Entstehen von umweltschädlichen und korrosiven Gasen zu vermeiden. In der bisherigen, zweistufigen Variante wird aus einer Spinnmasse, die aus löslichen Aluminiumhydroxichloriden, sauren Kieselsolen (als SiO<sub>2</sub>-Quellen) und organischen Hilfsstoffen besteht, die Grünfaser gesponnen. Anschließend wird diese in einem thermischen Prozess (bis 1400 °C) keramisiert. Das hat zur Folge, dass im abschließenden Keramisierungsschritt große Mengen an Chloriden (meist als Chlorwasserstoff HCl) freigesetzt werden. Wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von organischen Bestandteilen besteht auch die Gefahr der Bildung von Dioxinen. Pro 100 t Fasern entstehen ca. 36 t Chlorwasserstoff. Bei der im Jahr 2012 produzierten Fasermenge von 214 t entstanden beim Faserherstellprozess 76 t HCl und bei der Rohstoffsynthese zusätzlich 11,8 t H<sub>2</sub>. Bei einer anvisierten Steigerung der Faserproduktionsmenge auf 400 t/a. im Jahr 2018, entstünden somit 22 t H<sub>2</sub> und 142 t HCl. Das neue Vorhaben ist auf die **vollständige Vermeidung von HCl** abgestellt und setzt sich dadurch deutlich vom Stand der Technik ab. Die Emission von HCl wird dadurch verhindert, dass eine vollständig chlorfreie Vorstufe eingesetzt wird, welche vom Konsortium gemeinsam entwickelt wurde. In Abbildung 1 werden die Unterschiede in den Verfahren grafisch dargestellt. Die prinzipielle Lösung dazu konnte mit finanzieller Unterstützung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt im Labormaßstab erarbeitet werden (Aktenzeichen DBU 17417 und DBU 27871). Damit konnte die Quelle der Chloridfreisetzung konsequent eliminiert werden. Allerdings gibt es noch drei wesentliche Einschränkungen:

Die chlorfreien Spinnmassen konnten im Technikumsmaßstab im Schleuderspinnverfahren noch nicht mit geeigneter Qualität hergestellt werden. Grund dafür sind unzureichende visko-elastische Eigenschaften der Spinnlösungen im für das Schleuderspinnverfahren relevanten Viskositätsbereich. An dieser Stelle sind Modifikationen der Spinnlösungen notwendig, um qualitativ bessere Grünfasern herstellen zu können.

Für das Langfaserspinnverfahren konnten die rheologischen Eigenschaften der chlorfreien Spinnlösungen derart eingestellt werden, dass Grünfasern im 20-Filament Spinnprozess gesponnen werden konnten. Allerdings müssen höhere Verzüge beim Langfaserspinnprozess ermöglicht werden sowie eine Stabilisierung und eine Hochskalierung des Spinnprozess bis 300-Filamente erreicht werden.

Die thermische Aufarbeitung (pyrolytische Entfernung der Organik und Sinterung) der Fasern hat eine völlig andere Kinetik als bei Fasern aus den chlorhaltigen Vorstufen. Somit ist die thermische Behandlung zu optimieren, wobei hier vor allem der Trocknungs- und Pyrolyse-Prozess von entscheidender Bedeutung für die Qualität der Endfaser ist.

## Herstellungsprozess mit Massenbilanz für das Jahr 2012 (Schadstoffemissionen)

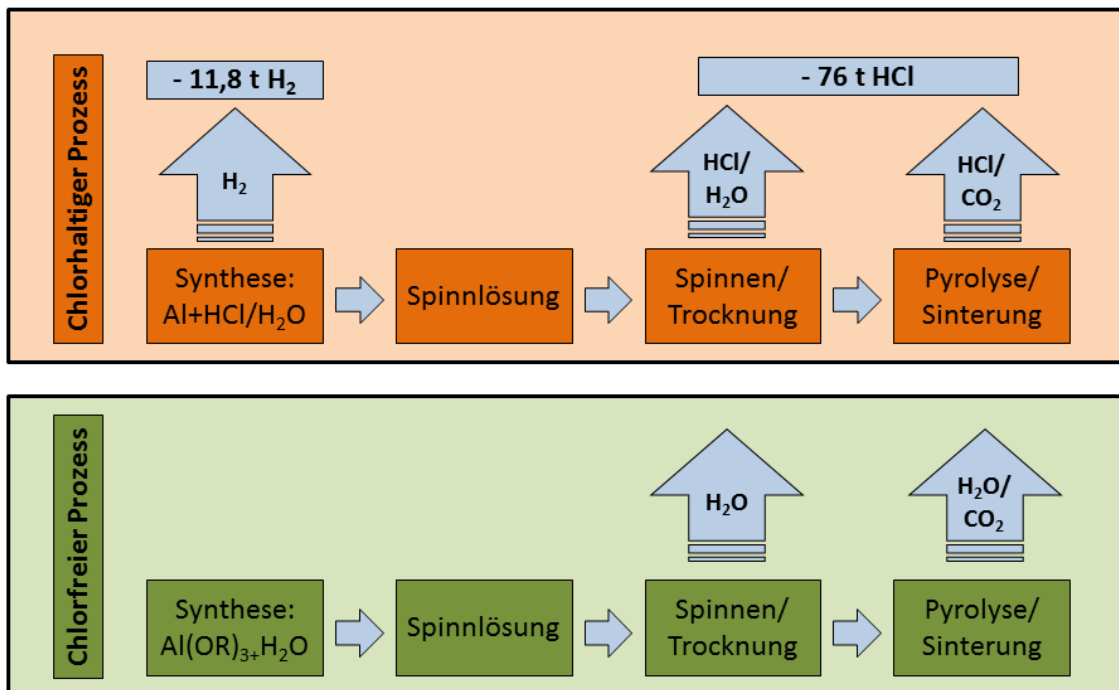


Abbildung 1: Verfahrensschema für den bisherigen und den neuen Prozess unter dem Aspekt der Vermeidung von Schadgasen, dargestellt an der Produktionsmenge im Jahr 2012 von 214 t Fasern. Ersichtlich ist, dass der Primäransatz die HCl-Freisetzung im Prozess völlig vermeiden wird.

Zur Erreichung der Zielsetzung wurden folgende Arbeitspakete ausgeführt:

- Synthese und Optimierung der chlorfreien Vorstufen von polykristallinen Wollen
- Entwicklung der Spinnverfahren
- Thermische Prozessierung der Fasern

Diese Prozessschritte wurden sowohl für die Stapelfaserproduktion als auch für die Langfaserproduktion anwendbar sein.

Ein besonderes Augenmerk war auf die wirtschaftlichen Aspekte zu legen. Für die Etablierung ein Marktrelevanten alternativer zu Fasern aus der Chlorid-Route müssen technische und wirtschaftliche Kennzahlen der chlorfreien Fasern zumindest ähnlich sein, da die Anwender das Material sonst aus nachvollziehbaren Gründen nicht akzeptieren würden.

## 5 Hauptteil

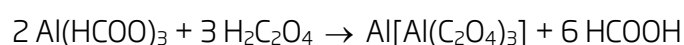
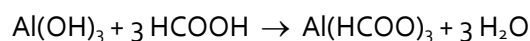
### 5.1 Synthese und Optimierung von Cl-freien Vorstufen für die Herstellung von polykristallinen Wollen (AP 1)

Die Rezepturen, die in den Forschungsprojekten Aktenzeichen DBU 17417 und DBU 27871, entwickelt wurden, sollten dahingehend optimiert werden, dass die Synthese schneller und die keramische Ausbeute höher werden sollte.

#### 5.1.1 Synthese, Optimierung und Herstellung der Cl-freien Faservorstufen (AP 1.1)

Ziel der Arbeiten war eine Rezeptur zur Synthese einer chloridfreien, verspinnbaren Masse zu entwickeln, die nach der Pyrolyse quantitativ in Mullit überführt werden kann. Zu Grunde gelegt wurden die Forschungsergebnisse der vorangegangenen Forschungsprojekte. Die in diesen Projekten entwickelten Spinnsole waren sehr empfindlich gegenüber Variationen im Herstellungsprozess und unterlagen einem starken Alterungsprozess. Ferner waren die hohen Viskositäten, die für die Verspinnbarkeit der Sole notwendig waren, so hoch und somit die Handhabbarkeit derselben schwierig.

Im vorangegangenen Projekt wurden Mischsalze organischer Säuren verwendet, was diverse Zwischenreaktionsschritte erforderte. Dies konnte eliminiert werden, indem zunächst aus Hydrogallit und Oxalsäure Aluminiumoxalat hergestellt wird. Das Aluminiumoxalat wiederum wird mit einer Polyvinylalkohollösung und einem Kieselsol versetzt. Durch Variation der organischen Komponente konnte die spinnbare Viskosität des Sols von 300 Pas auf 140 Pas für Langfaser reduziert werden, wobei das optimale Spinnhilfsmittel ein Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht von 150 am ISC/HTL.000 ist.



### 5.1.1.1 Synthese im Technikumsmassstab im ISC/HTL

Für Arbeiten mit den Technikumsanlagen zum Faserspinnen sowohl bei Rath als auch im ISC sind mindestens 1-2l Spinnlösung einer Charge notwendig. Die Übertragung der Synthese von 100 ml auf 2-5 l im Technikumsmassstab erfolgte vom chemischen Prozess her reibungslos. Zunächst wurde mit großen Rotationsverdampfern gearbeitet. Problematisch hat sich immer wieder gezeigt, dass entstandene Luftbläschen den Spinnprozess stark negativ beeinflussen. Jede Luftblase in der Spinnlösung stellt dabei einen potentiellen Abriss eines Einzelfilaments beim Spinnprozess dar. Diese Abrisse werden oft gefolgt von einem Tropfen, wenn das Filament erneut gesponnen wird. Diese Tropfen können nicht schnell genug getrocknet werden und stören den Spinnprozess.

So wurde mit viel händischer Arbeit der Prozess des Umfüllens optimiert, um Bläschen zu vermeiden.

Schlussendlich kann jedoch festgestellt werden, dass in einem Produktionsprozess die Zuleitung der Spinnlösung zu der Spinnerei in einem geschlossenen System erfolgen muss. Ein 1000 l Reaktor zur Herstellung von Spinnlösung wurde im Hause Rath konzipiert, konnte jedoch nicht mehr für das Forschungsprojekt installiert werden, da aufgrund der Konjunktur Lieferzeiten für die Spezialpumpen mit bis zu 1 Jahr betragen.



Abbildung 2: Problematik der Lufteinschlüsse an Spinnlösungen

## **5.2 Entwicklung der Spinnverfahren (AP 2)**

In dieser Projektphase sollte der Spinnprozess sowohl im Technikumsmaßstab als Langfaser als auch im Produktionsprozess als Stapelfaser evaluiert werden.

Der signifikante Unterschied zwischen Langfasern und Stapelfasern in der Herstellung ist die Viskosität der Spinnlösung. Sie ist bei der Langfaserherstellung 50 - 100 mal höher (150-300 Pas) als bei der Stapelfaserherstellung (3-6 Pas) aufgrund der unterschiedlichen Kinetik der Spinnprozesse.

Damit verbunden sind enorme Mehraufwände im Handling bei der Langfaserherstellung, da derartig hohe Viskositäten nur mit Spezialpumpen gefördert werden können und beim Spinnen in den Düsenpaketen extrem hohe Drücke vorherrschen.

### **5.2.1 Labor und Technikumsspinnversuche am ISC/HTL**

Von den im ISC entwickelten chloridfreien Spinnmassen wurden diese im hauseigenen Technikum versponnen.

Das Verspinnen erfolgte mit 50 - zeitweise 100 Düsen und erfolgte somit im Übergang zwischen Labormaßstab und Technikumsmaßstab. Die Ablage erfolgte im Korb.

### **5.2.2 Technikums und Produktionsspinnversuche bei Rath**

#### **Langfaseranlage (Technikum)**

Die Technikumslangfaseranlage wurde zur Erhöhung der Ausbeute stark modifiziert, sowohl die Temperaturführung im Spinnschacht als auch die Lagerung und Belüftung des Spinnkopfes wurden in vielen Versuchen angepasst. Das Wasser aus der Spinnlösung muss bei Temperaturen unter 70 °C entfernt werden, da ansonsten das organische Polymer sich zu verändern beginnt.

Tabelle 1: Spinnsole für die Langfaserproduktion

	Aluminiumoxalat-Spinnsol	Aluminiumhydroxichlorid- Spinnsol Standard
pH Wert	2,3	2,3-2,5
Viskosität Pas	150	280
Feststoffgehalt %	18,9	38 - 40



Abbildung 3: Temperatur- und Luftfeuchtigkeitskontrolle am Spinnkopf der Langfaseranlage

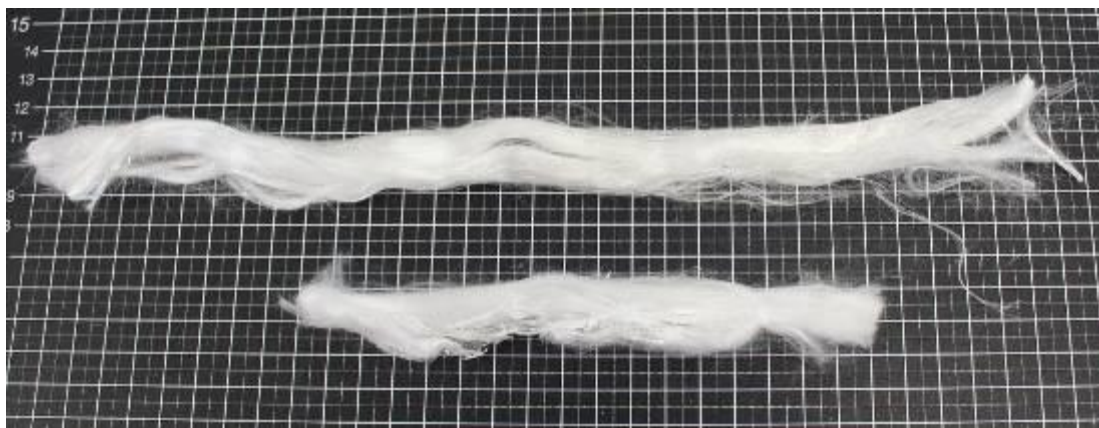


Abbildung 4: Getemperte und ungetemperte Langfaser aus Aluminiumoxalat Spinnlösung

Deutlich zu sehen ist die große Längenschwindung der Fasern aufgrund des großen Anteils organischer Bestandteile, welche bei der Keramisierung ausgebrannt werden. Bei Langfasern auf Chlorid-Basis fällt diese Längenschwindung aufgrund des geringeren Anteils an Organik deutlich kleiner aus.

Tabelle 2: Mittlere Durchmesser Versuch Langfaser- Precursor

22,5/170 Pre.	Bild 1	Bild 2	Bild 3	Durchschnitt
Mittelwert	20,82	12,07	13,97	15,62
Min.	20,67	11,98	11,52	11,52
Max.	20,95	12,27	15,43	20,95
Standardabw.	0,115	0,123	1,780	0,959



Abbildung 5: Mikroskopische Aufnahme einer Einzelfaser

Tabelle 3: Mittlere Durchmesser Versuch Langfaser - gebrannt

22,5/170 Temp.	Bild1	Bild2	Bild3	Durchschnitt
Mittelwert	6,01	7,50	7,45	6,99
Min.	5,53	7,39	6,92	5,53
Max.	6,71	7,64	7,81	7,81
Standardabw.	0,589	0,112	0,326	0,24

Die verwandte Spinnlösung hatte eine Viskosität von 150 Pas; einen Feststoffgehalt von 20,1% und wurde mit einem Spinnkopf mit 218 Einzelfilamenten hergestellt. Die Nomenklatur der Spinnversuche in Tabelle 2 und 3 beziehen sich dabei auf Fördergeschwindigkeit der Pumpe für die Spinnlösung und die Abzugsgeschwindigkeit des Wicklers mit dem die Filament bei der Trocknung im Spinnschacht noch zusätzlich durch mechanischen Zug verstreckt werden. Die Zugabegeschwindigkeit der Spinnlösung über die Pumpe in Verbindung mit dem Klima des Trockenschachts und dem Abzug der Filament



bestimmen damit maßgeblich den entstehenden Faserdurchmesser. In diesem Fall wurde mit 22,5 Umdrehungen pro Minute über 218 Filamente gesponnen und die Faser mit 170 Umdrehungen pro Minute abgezogen. Diese Parameter wurde vergleichbar zur Produktion von Langfasern über die chlorhaltige Route gewählt, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Die so im Technikum hergestellten Faser ist sehr viel empfindlicher gegen Bruch als eine vergleichbare Faser, die mit einer chlorhaltigen Spinnlösung hergestellt wurde. Die mit dem Oxalat-System gebinderten Precursor waren zum einen sehr brüchig und spröde, was ein Aufwickeln und das Handling der Faser erschwerte. Zum anderen waren die Fasern sehr instabil gegenüber Luftfeuchtigkeit. Nach geringer Zeit an Umgebungsluft verklebten die Einzelfilamente wieder. Dieses Verhalten wurde so extrem bei Fasern aus chlorhaltiger Spinnlösung nicht beobachtet. Aus diesen Beobachtungen könnten sich andere Anforderung an die Trocknung der Fasern im Spinnloch und die anschließende Lagerung des Precursors ergeben (klimatisiert).

### 5.2.3 Produktionsversuch

Auch auf der Produktionsanlage der Firma Rath wurde ein Versuch mit chlorfreier Spinnlösung zur Herstellung von Stapelfasern durchgeführt.

Das chlorfreie Spinnlos aus Aluminiumoxalat wurde mit vergleichbaren Eigenschaften wie das in der Produktion verwandte chlorhaltige Spinnlos eingestellt.

Tabelle 4: Spinnlos für die Stapelfaserproduktion

	Aluminiumoxalat-Spinnlos	Aluminiumhydroxichlorid- Spinnlos. Standard
pH Wert	2,3	2,3-2,5
Dichte g/cm <sup>3</sup>	1,262	1,35
Viskosität Pas	5,2	5
Feststoffgehalt %	12,3	32-34

Das Aluminiumoxalatspinnisol lies sich auf der Produktionsanlage mit einer Rate von 10l/h/Nozzle (Standard 13 -15 l/h/Nozzle) verspinnen.

Die entstehenden Fasern sind kürzer als die aus dem chlorhaltigen Standardprozess und neigen dazu stärker bei Belastung zu brechen. Die Faserlänge selbst ist nicht bestimmbar; sie beträgt wenige Zentimeter und die Einzelfasern brechen beim Herausziehen aus dem Konglomerat und können somit nicht isoliert werden. Diese Beobachtung hinsichtlich der mechanischen Stabilität des Precursors decken sich mit den Ergebnissen aus dem Spinnversuch im Langfaser-Technikum.

### **5.3 Thermische Prozessierung (AP 3)**

Damit die Fasern eine Temperaturbeständigkeit erreichen müssen zunächst jedweige organische und anorganische Bestandteile herausgebrannt werden und anschließend die Faser zu Mullit gesintert werden.

#### **5.3.1 Untersuchungen im ISC/HTL**

Die hergestellten Fasern wurden standardmäßig in einem Muffelofen mit sehr geringer Heizrate bei 800-1000 °C entbindert. Danach werden die Fasern für unterschiedliche Sinterszenarien aufgeteilt. Die Sinterung erfolgt dann bei Temperaturen zwischen 1250 und 1400 °C. Im folgenden Diagramm ist der mittlere E-Modul von Kurzfasern (72% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nach verschiedenen Temperaturen und Zeiten dargestellt.

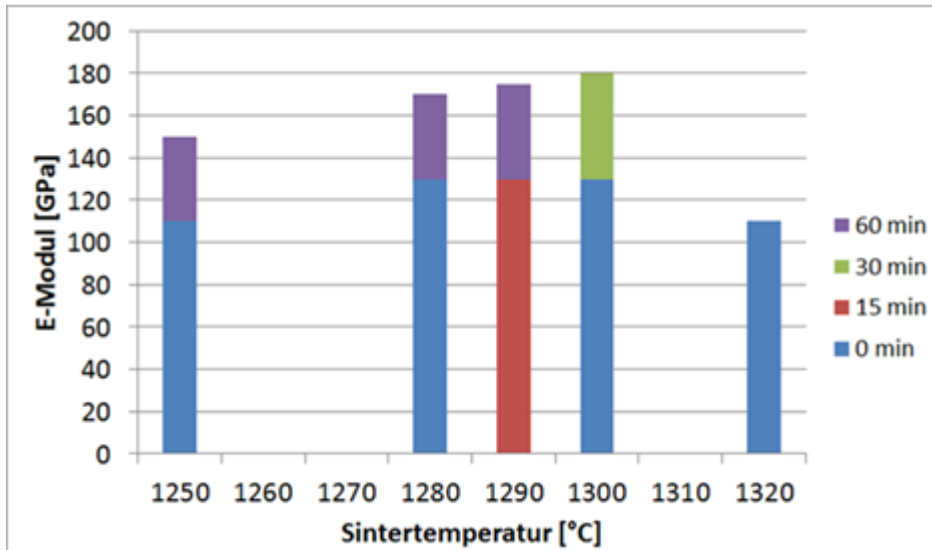


Abbildung 6: E-Modul als Funktion der Sintertemperatur

### 5.3.2 Ergebnis der Produktionsversuche Stapelfaser

Die aus der Aluminiumoxalatlösung hergestellten Stapelfasern wurden in dem 40 m langen Rollenofen der Firma Heimsoth entbindert und gesintert - genau mit den gleichen Parametern wie es auch für chlorhaltige ausgeführt wird.

Anschließend wurden die Kristallinität der Fasern mittels Röntgendiffraktometrie untersucht und mit Fasern auf Chlor-Basis verglichen. Bei der Röntgendiffraktometrie kurz XRD, wird die gemahlene Probe (hier von den Fasern) mit gerichteten Röntgenstrahlen definierter Wellenlänge bestrahlt. Unterschiedliche Kristallgitter (z.B. kubisch oder tetragonal) leiten diese Röntgenstrahlen unterschiedlich ab. Je nachdem welches Kristallgitter vorliegt ist der Winkel der Beugung (Theta) unterschiedlich. Die gebeugten Röntgenstrahlen werden detektiert und anschließend entsprechend ihrer Intensität als Peaks in einem Koordinatensystems dargestellt. Der Winkel der Ableitung gibt dabei Aufschluss über Gitterparameter des Kristallsystems in der vorliegenden Probe.

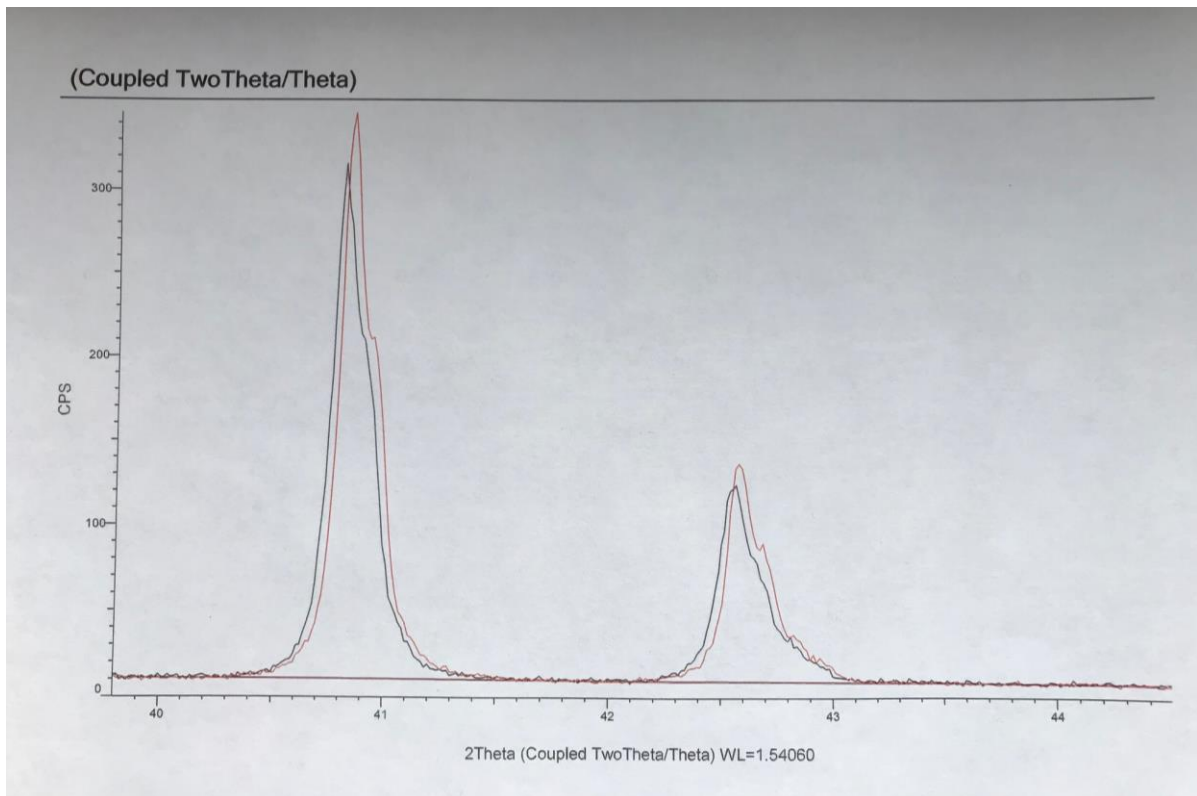


Abbildung 7: Mullitbildung von chlor und nichtchlorhaltiger Spinnlösung bei gleicher Temperaturkurve

In Bild 7 sind die Röntgenbeugungsdiagramme von Fasern aus der chlorhaltigen und aus der chlorfreien Herstellungsrouten aufgezeigt. Dabei wird auf der x-Achse der jeweilige Beugungswinkel dargestellt und auf der y-Achse die Anzahl an detektierten Ablenkungen (sogn. Reflexe) auf diesen Winkel (cps = counts per second). Bild 7 zeigt damit deutlich, dass sich unter Produktionsbedingungen bei Stapelfasern die Kristallisationsausbildungen der beiden unterschiedlichen Herstellungsrouten sehr genau entsprechen. Die entsprechende Mullitbildung der Fasern ist entscheidend für die anschließende thermische Stabilität der feuerfesten Fasern im Einsatz als Dämmung in industriellen Thermoprozessanlagen. Werden die entsprechenden Kristallphasen nicht erreicht würden die Fasern im Einsatz bei hohen Temperaturen versagen.

Deutlich wird dies auch in den nachfolgenden REM Aufnahmen.

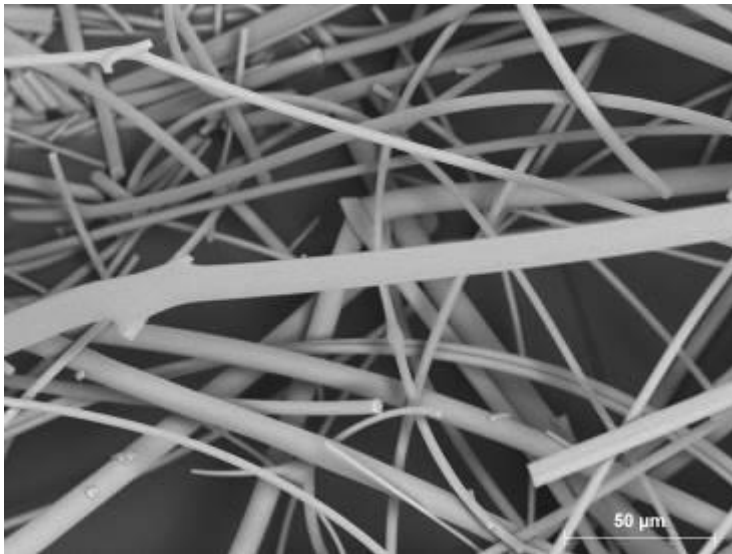


Abbildung 8: Gebrannte Fasern aus nicht chlorhaltigen Solen

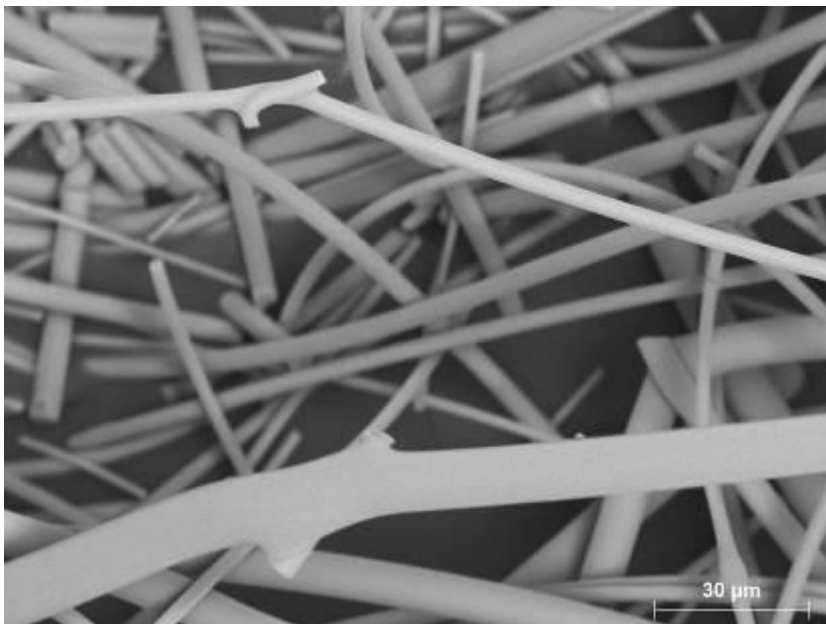


Abbildung 9: Gebrannte Fasern aus nicht chlorhaltigen Solen, Verzweigungen

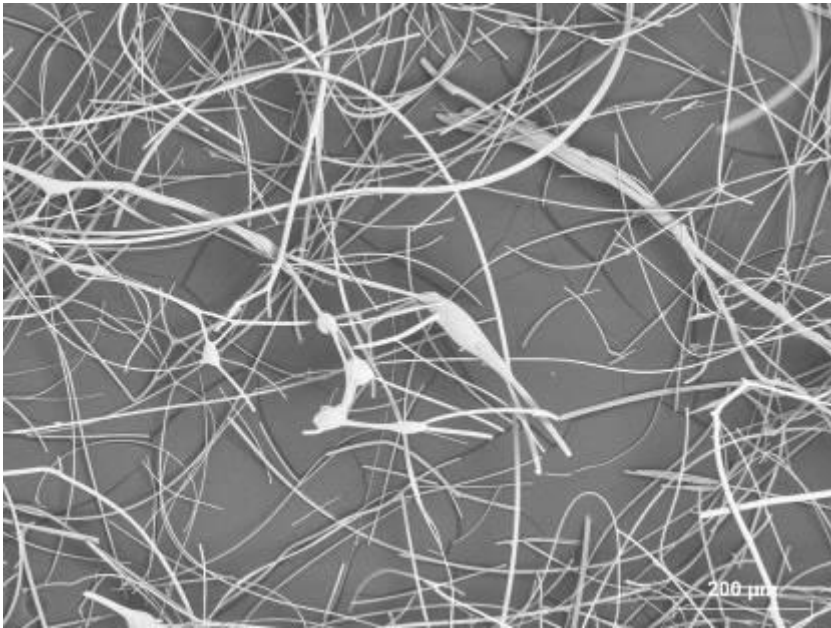


Abbildung 10: Gebrannte Fasern aus nicht chlorhaltigen Solen, Shots

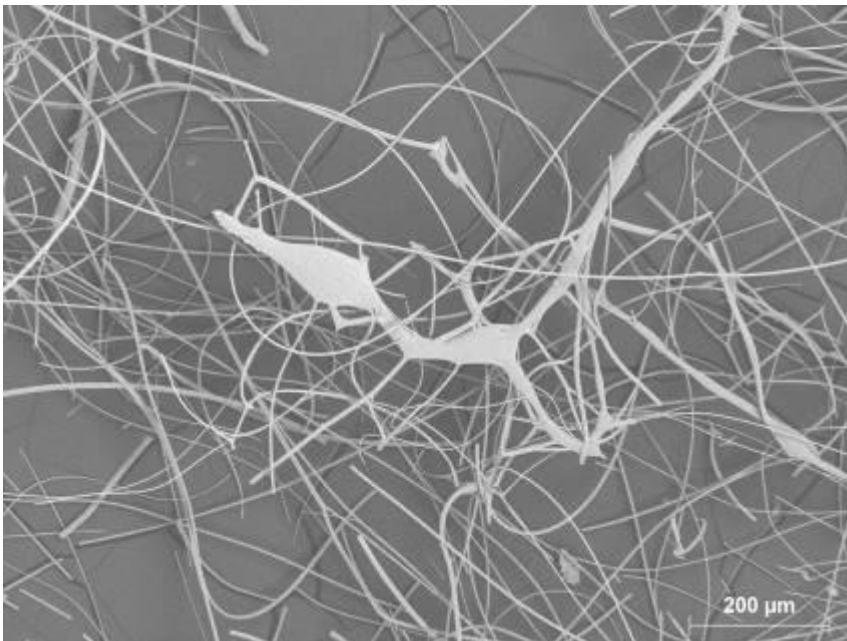


Abbildung 11: Gebrannte Fasern aus nicht chlorhaltigen Solen, Verzweigungen

Die Fehlstellen wie Verzweigungen und Shots (nicht faserförmige Bestandteile) führen zu einer Mindergüte der Faser. Die mechanischen Eigenschaften werden dadurch beeinträchtigt. Dies sieht man auch deutlich bei den Zugfestigkeiten in Tabelle 5.

Weitere Eigenschaften wurden untersucht im Vergleich zum Standard der Rath Produktion.

Tabelle 5: Vergleich der aus chlorhaltigen und nicht chlorhaltigen Spinnlösungen hergestellten Mullitfasern

	Aluminiumoxalat-Spinnsol	Aluminiumhydroxichlorid-Spinnsol Standard Spezifikation
Mullit %	75,5	70 -80
Korund %	0,2	< 1
Mittlerer Faserdurchmesser µm	2,32	3,5
Zugfestigkeit Matte kPa	4	40 -80
Kompressibilität %	28,9	< 15

Nachdem die Spinnbarkeit der neuen Sole auf den Produktionsanlagen verifiziert wurden, wurden die Parameter der gesinterten Fasern verglichen. Einige Zielwerte wurden erreicht; leider gibt es noch Abweichungen im Bereich der mechanischen Eigenschaften, die ebenfalls für einen anschließenden Einsatz in industriellen Anlagen entscheidend sind.

Neben den wirtschaftlichen Aspekten ist vor allem die technische Performance von polykristalliner Hochtemperaturwolle für den Einsatz als Dämmung entscheidend. Zum einen muss es möglich sein, die Hochtemperaturwolle mittels gängiger Verfahren als Matten, Modulen (quaderförmige Faserblöcke) und Vakuumformteilen in die industriellen Anlagen einzubauen und zum anderen muss die eingebaute Auskleidung dann auch mehrere Jahre im Betrieb halten. Dafür ist eine gewisse mechanische Stabilität der einzelnen Faser aber auch des Faserstapels entscheidend.

## 6 Fazit

Nach wie vor werden jedweige auf dem Markt erhältliche polykristalline Langfasern und Stapelfasern in einem chlorhaltigen Sol Gel Prozess hergestellt (siehe auch REACH Registrierungen). In diesem Projekt ist es gelungen durch:

- Modifikation der aus Vorprojekten bekannten Spinnssole (z.B. Arbeitsschrittreduktion, Verbesserung der Lagerstabilität, Vermeidung von Lufteinschlüssen (Störung des kontinuierlichen Faserformprozesses))
- Anpassung des Trocknungsprozesses (Vermeidung von Kern Mantel Effekten; Verbesserung mechanischer Eigenschaften)
- Anpassung der Sinterung (homogene Kristallisation)

sowohl Langfasern (Technikum) als auch Stapelfasern (Produktion) chlorfrei herzustellen.


Leider konnten nicht alle Qualitätsparameter im Vergleich zu den aus der chlorhaltigen Route hergestellten Fasern erreicht werden. Vor allem in mechanischen Verhalten gibt es noch Defizite. Diese müssten für eine Markteinführung noch deutlich optimiert werden, da für einen Einsatz als Auskleidung in einer industriellen Thermoprozessanlage eine gewisse Zugfestigkeiten in der Matte erreicht werden muss. Berücksichtigt man den wirtschaftlichen Aspekt, so ist die Route der chlorfreien Faserherstellung bedingt durch einen ungefähr Faktor 2-3 niedrigeren Feststoffgehalt der Spinnssole sowie längeren Temperzeiten zur Zeit in einer kommerziellen Route nicht realisierbar.

Weitere Forschungsarbeit in diesem Bereich und eine vertiefte Untersuchung der beiden Herstellungsrouten sind im Rahmen einer Dissertation bei Rath geplant.



## 7 Anhang

### 7.1 Anleitung zum Herstellen chlorfreier Spinnlösung

	<b>Arbeitsanweisung 07-410-28</b>	
<b>Revision: 01</b> ■	<b>Herstellung von chloridfreien Spinnmassen</b>	Seite 1 von 4

#### 1 Zweck / Geltungsbereich

Die Vorschrift beschreibt das Verfahren zur Herstellung von chloridfreien Spinnmassen zur Herstellung von Oxidkeramikfasern im System Mullit (nach 1300 °C-Sinterung der gesponnen Grünfasern). Die Arbeitsanweisung unterliegt den zugrundeliegenden Bestimmungen zur Durchführung von Tätigkeiten im Fraunhofer ISC gemäß der ISC-Laborordnung.

#### 2 Messgrößen / Prozesskontrolle

Abkürzungen und Begriffe:

Rheologie (Pas, tan delta), Glührückstandsbestimmung

Roti	Büchi Rotavapor R-220
Lauda Ultra- Kyromat	Muss bei Rotibetrieb auf 4°C eingeschaltet sein
Rheometer mit Haube	MCR 301 PP25-SN34959

#### 3 Verantwortlichkeiten / Zuständigkeiten

Synthese: Birgit Schellberg, Margitta Roth; Rheologie: Birgit Schellberg; Spinnen: Ralf Herborn, Horst Ziegler, Peter Vierhaus


#### 4 Verfahren/Vorgehensweise

##### 4.1 Vorbereitungen

Zur Vorbereitung der Synthese muss man zunächst die benötigte Spinnmasse festlegen. Pro Mol Hydragillit entsteht eine Spinnmasse von ca. 220 g. Hierbei hat man eine Viskosität bei einer Scherrate von 10 1/s von 100 Pa\*s.

Die Laborapparatur besteht aus:

- Laborboy
- Heizpilz für 10l Kolben 10l – Dreihalskolben Chemieecke TKII Teflonflügelrührer fRückflussintensivkühler Feststofftrichter
- Spatel
- Bechergläser
- Laborwaage
- Druckfiltrationsapparatur ca. 800ml (Ansprechpartner: M. Kapuschinski, Oliver Schüssler, Lagerung TKIII Raum 208)
- Büchi Rotavapor R220, 20l Kolben, Rotationsverdampfer TK2 1. OG (Raum 118)

 <b>Fraunhofer</b> ISC	<b>Arbeitsanweisung</b> <b>07-410-28</b>	
<b>Revision: 01</b> ■	<b>Herstellung von chloridfreien</b> <b>Spinnmassen</b>	Seite 2 von 4

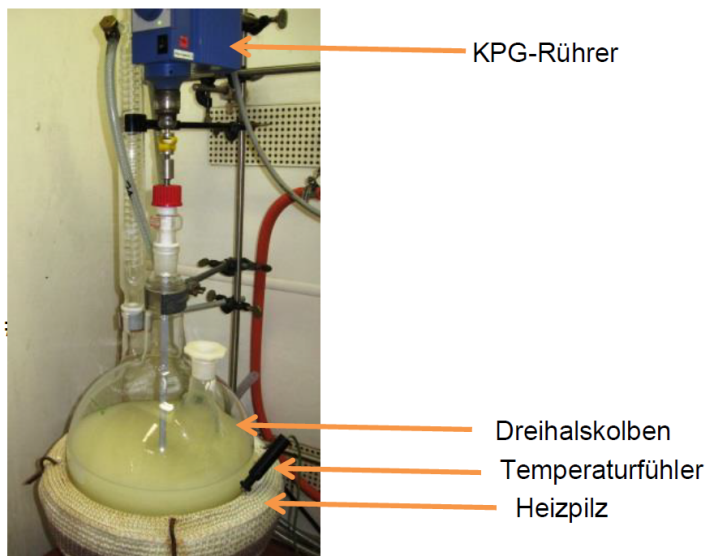


Bild 1: Apparatur Dreihalskolben zur Herstellung des Aluminiumoxalats

#### 4.2 Durchführung der Synthese:

Tabelle 1: Beispiel für Ansatzgröße bei 14 mol Hydragillit, Molverhältnis Hydragillit zu Oxalsäure 1 zu 1,44

Stoff	Ansatzgröße: 1 Mol [g] Hydragillit	Ansatzgröße: 14 mol Hydragillit
Oxalsäuredihydrat	126 g	2545,2 (20,2 mol)
Wasser dest.	170,67 g pro mol Oxalsäuredihydrat	3447,5
Hydragillit Apyral 40CD	78 g	1092 (14 mol)

#### 1. Tag: Herstellung des Aluminiumoxalats

Beim Aufbau der Syntheseapparatur darauf achten, dass der Temperaturfühler des Heizpilzes unter dem Kolben im Heizpilz steckt. Die Apparatur zusammenbauen, den Rührer testen. Vor Start der Synthese das Kühlwasser für den Rückflusskühler anschalten. Wasser vorlegen, Heizpilz 210°C und unter Rühren Stufe 4-6 Oxalsäure zugeben. Wenn die gesamte Oxalsäure im Kolben ist 2h weiter bei Heizpilztemperatur von 210°C refluxieren bis zur klaren Lösung. Nun wird alle 30 min. ¼ der benötigten Hydragillitmenge Apyral 40 unter Rühren zu der heißen Lösung gegeben Heizpilz Temperatur auf 180-210°C, schauen das es gut am Rückfluss kocht. Die Rührgeschwindigkeit ist so zu wählen, dass das Rühren nicht unterbrochen wird Stufe 3-6. Nach der letzten Zugabe muss für weitere 16 h refluxiert werden (über Nacht) bei Heizpilztemperatur 210°C und Rührer Stufe 3-4. Die Lösung ist danach leicht grünlich trüb mit einem sehr geringen Rest an ungelöstem Hydragillit. (bei einem 14 mol Ansatz 2-10g)

 <b>Fraunhofer</b> ISC	<b>Arbeitsanweisung</b> <b>07-410-28</b>	
<b>Revision: 01</b> 	<b>Herstellung von chloridfreien</b> <b>Spinnmassen</b>	<i>Seite 3 von 4</i>

## 2. Tag: Filtration der Aluminiumoxalatlösung


Nach 16 h Refluxieren wird die Heizung und der Rührer abgeschaltet, die Aluminiumoxalatlösung wird auf RT abgekühlt (Dauer ca. 6 h). Die Lösung wird mittels Druckfiltrationsapparatur filtriert, da immer ein ungelöster Rückstand in der Lösung zurückbleibt.

Folgende Apparaturen / Werkzeuge werden benötigt:

- Ca. 800 ml Druckfiltrationsapparatur TK3-208
- grobes Sieb
- feines Sieb
- Cellulosefilter 0,45 µm (RC55 Whatmann d 110 m)
- Gummiring
- Aufsatz



Zur Filtration wird die Lösung eingefüllt, die Apparatur gasdicht verschlossen und mit ca. 3 bar N<sub>2</sub> beaufschlagt. Dadurch wird die Lösung durch den Filter gepresst. Der Filter muss bei einem 14 mol Ansatz evt. 1 mal gewechselt werden. Das Filtrat in Flaschen abfüllen (saure Al-oxalatlg.) und bis zur Solherstellung bei RT lagern.

	<b>Arbeitsanweisung 07-410-28</b>	
<b>Revision: 01</b> [Redacted]	<b>Herstellung von chloridfreien Spinnmassen</b>	Seite 4 von 4

### 3. Tag: Solherstellung

Tabelle 2: Beispiel für eine Ansatzgröße , die eine Menge an Spinnmasse ergibt, die für 2 Spinnversuche (50 Lochdüse) genügt

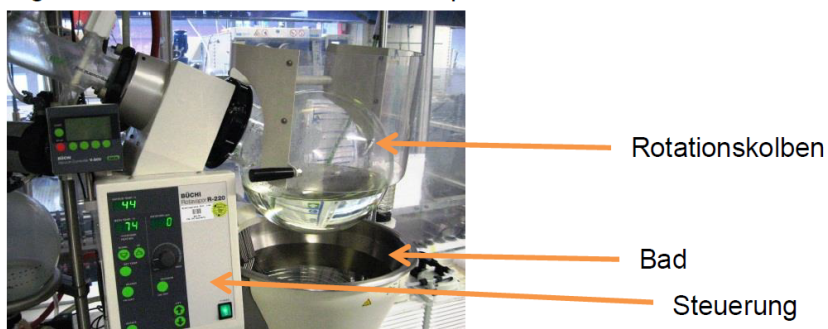
Stoff	Ansatzgröße [g]
Aluminiumoxalatlösung	3000
Kieselzol Levasil 200 E/20 STW (ca. 21 Masse-% SiO <sub>2</sub> )	574
PVA (10%-ige Lösung von Mowiol 4/88 in dest. Wasser)	1610

#### Anmerkung:

1 Mol Aluminiumoxalat ergeben auch 1 Mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Für 7,05 Mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden 4,7 Mol SiO<sub>2</sub> benötigt (Molverhältnis im Mullit ist 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu 2 SiO<sub>2</sub>).

Die saure Aloxalatlg. vorlegen in einem 20l Kolben. Unter Rühren auf einem Magnetrührer wird zuerst Kieselzol (Levasil 200E/20 STW), dann PVA-Lösung (10% ige Lösung von Mowiol 4/88 Fa. Aldrich) und Entschäumer 7-20Tropfen; Produkt wird von Fa. Rath zur Verfügung gestellt) zugeben. Die Lösung lässt man über Nacht (durch die lange Rührzeit vermindert man die Schaumbildung) rühren. Es ist auch möglich nach 1h rühren mit dem Einengen zu starten , durch die starke Schaumbildung aber kritischer zu regulieren beim Vakuum ziehen.



### 4. Tag: Destillation am Rotationsverdampfer



Der Kolben wird samt Inhalt gewogen und die Masse dokumentiert, damit die zudestillierende Menge Wasser festgelegt werden kann. Um Aufschäumen zu verhindern, muss unter ständiger Rotibeobachtung gearbeitet werden. Wichtig ist hierbei, dass zuerst Vakuum erzeugt wird und danach die Heizung eingeschaltet wird.

Den Roti starten, er versucht ein möglichst geringes Vakuum zu erreichen. Wenn es zum Aufschäumen kommt ca. bei 50-30mbar einige Zeit bei dem Vakuum bleiben. Wenn die Schaumbildung unter Kontrolle ist, das Heizbad zuschalten und weiter Vakuum ziehen. Die Heizbadtemperatur langsam steigern bis maximal auf 40 °C.

. Wenn die gewünschte Viskosität (in der Regel 100 Pas und tan delta 1,4) erreicht ist, Heizung ausschalten, unter Rotation belüften, Rotation ausschalten Eine Probe ca. 10 g für eine Rheolgiemessung in einen Urinbecher füllen und am MCR 301 mit dem Platte-Platte-System PP25- SN34959 messen. Die Viskosität bei einer Scherrate von 10 1/s, den Verlustfaktor bei

 <b>Fraunhofer</b> ISC	<b>Arbeitsanweisung</b> <b>07-410-28</b>	
<b>Revision: 01</b> 	<b>Herstellung von chloridfreien Spinnmassen</b>	<i>Seite 5 von 4</i>

einer Frequenz 1-100 Hz und einem Amplitudengamma von 0,1. . Bei geeigneter Viskosität  $\tan \delta$  kann das Sol abgefüllt und nicht unter 7 °C im Kühlschrank gelagert werden.

#### 4.3 Arbeitssicherheit

Es gelten die allgemeinen Sicherheitsrichtlinien des Fraunhofer ISC. Sicherheitsdatenblätter / Arbeitsanweisungen folgender Rohstoffe beachten: Oxalsäuredihydrat, Apyral 40 CD, PVA Kieselöl. Für den Betrieb des Dreihalskolbens mit Rückflusskühler ist folgendes zu beachten: Wasserdurchlauf Rückflusskühler überprüfen, Heizleistung überprüfen (Thermoflüß eingeschoben zwischen Heizpilz und Kolben). Benutzung eines Rotationsverdampfers erfordert eine Einweisung durch B. Schellberg oder M. Roth. Benutzung des Rheometers setzt eine Einweisung durch Kerstin Heinrich oder B. Schellberg voraus.

## 5 Qualitätskontrolle

Das Sol sollte tageweise auf Eintrübung begutachtet werden. Wenn das passiert, ist das Hinweis auf Ausfällen von Bestandteilen. In jedem Fall sollte vor einem Spinntest eine Probe Rheometer untersucht werden.

## 6 Mitgeltende Unterlagen

Gefährdungsbeurteilung, Sicherheitsdatenblätter bzw. Arbeitsanweisungen der Rohstoffe

## 7 Dokumentation

- Herstellung Spinnmasse: S:\pcw\04 Ergebnisse\0 Syntheseprotokolle\ Ansätze ab 201509
- Herstellung 10 %-ige PVA-Mowiol:  
S:\pcw\04 Ergebnisse\0 Syntheseprotokolle\ Ansätze ab 201509 1Tabelle
- - Rheologie: S:\pcw\04 Ergebnisse\2 Analytik\ Rheologie “