

Hermes Schleifkörper GmbH

**Verfahrensentwicklung zur Substitution des Umwelt- und gesundheitsgefährdenden Porenbildners „Naphthalin“ durch den neuen Porenbildner „Oxalsäure“ bei der Herstellung hochporöser keramisch gebundener Schleifkörper**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem Az.: 29452 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Phys. Siegbert Christiani

Dresden, den 30.01.2015

*innere Deckelseite*

Bezugsmöglichkeit des Abschlussberichtes:

Hermes Schleifkörper GmbH

Lohrmannstraße 21

01237 Dresden

Hermes Schleifkörper GmbH

**Verfahrensentwicklung zur Substitution des Umwelt- und gesundheitsgefährdenden Porenbildners „Naphthalin“ durch den neuen Porenbildner „Oxalsäure“ bei der Herstellung hochporöser keramisch gebundener Schleifkörper**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem Az.: 29452 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Phys. Siegbert Christiani

30.01.2015

# Projektkennblatt

der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	<b>29452/01</b>	Referat	<b>21/2</b>	Fördersumme	<b>84.000 €</b>
<b>Antragstitel</b>	<b>Verfahrensentwicklung zur Substitution des umwelt- und gesundheitsgefährdenden Porenbildners Naphthalin durch den neuen Porenbildner Oxalsäure bei der Herstellung hochporöser keramisch gebundener Schleifkörper</b>				
<b>Stichworte</b>	Substitution; Naphthalin; Oxalsäure				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
<b>29 Monate</b>	<b>16.07.2012</b>	<b>31.12.2014</b>	<b>1</b>		
Zwischenberichte	alle 6 Monate Kurzbericht				
<b>Bewilligungsempfänger</b>	<b>Hermes Schleifkörper GmbH</b> Lohrmannstr. 21 01237 Dresden	Tel	<b>0351 2801 444</b>		
		Fax	<b>0351 2801 205</b>		
		Projektleitung :	Herr Christiani		
		Bearbeiter	Herr Wenzel		
<b>Kooperationspartner</b>	Krebs & Riedel Schleifscheibenfabrik GmbH & Co. KG Bremer Str. 44; D-34385 Bad Karlshafen				
	TYROLIT Schleifscheibenfabrik Swarovski KG Swarovskistr. 33, A-6130 Schwaz / Tirol				
<b>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</b>					
Für die Herstellung hochporöser Schleifkörper wird als Porenbildner Naphthalin eingesetzt. Naphthalin bewirkt auf Grund seiner Plastizität eine sehr geringe Rückfederung beim Pressen und kann, da es sublimiert, wieder aus dem Schleifkörper entfernt werden, wodurch die Poren entstehen. Der Nachteil von Naphthalin ist, dass es ein gesundheits- und umweltgefährlicher Stoff ist. Außerdem bildet Naphthalin-Dampf mit Luft explosive Gemische. Es ist u. a. mit dem H-Satz 351 (kann vermutlich Krebs erzeugen) gekennzeichnet. Ziel ist es, Oxalsäure als Porenbildner einzusetzen. Oxalsäure ist nicht umweltgefährdend, nicht krebserregend und bildet keine explosiven Gemische.					
<b>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</b>					
Die Kooperationspartner werden zuerst einen Musterschleifer auf Basis des bisherigen Entwicklungsstandes der Technologie herstellen, um den gleichen Wissensstand zu erreichen. Danach werden weitere Verformungshilfsstoffe untersucht, die die Eigenschaften des Rohschleifkörpers gegenüber dem aktuellen Entwicklungsstand verbessern, d. h., ein inertes Verhalten gegenüber der Oxalsäure zu sichern und die Rohfestigkeit des Schleifkörpers nach dem Entbindern der Oxalsäure zu erhöhen, um ein sicheres Handling im Fertigungsprozess zu ermöglichen.					
Da Oxalsäure im Handel nur in einer Korngröße von ca. 0,1-0,3 mm erhältlich ist, aber unterschiedliche Porengrößen (3-5 Stufen bis 1,5 mm mittlere Porengröße) benötigt werden, wird eine Technologie zur Granulierung der Oxalsäure in verschiedenen Granulat-Größen entwickelt. Das Granulat muss zusätzlich ummantelt werden, um die Rehydratisierung der Oxalsäure zu verhindern. Dies wird durch einen externen Dienstleister realisiert werden.					
Außerdem muss der Entbinderungs- und Brennprozess optimiert werden. Alle hochporösen Schleifkörper, die mit Naphthalin hergestellt werden können, sollen dann auch mit Oxalsäure herstellbar sein. Dies soll erreicht werden für alle Kombinationen in Größe und Porosität der Schleifkörper, die mit Naphthalin hergestellt werden. Als Nachweis wird ein Großschleifkörper 600x175x203,2 mm mit vorgegebener Dichte und Porosität hergestellt.					
Durch schleiftechnische Erprobung ausgewählter Schleifkörpersortimente soll nachgewiesen werden, dass die hochporösen Schleifkörper, die mit Oxalsäure hergestellt werden, die gleichen schleiftechnischen Eigenschaften wie die mit Naphthalin gefertigten Schleifkörper haben.					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt □ An der Bornau 2 □ 49090 Osnabrück □ Tel 0541/9633-0 □ Fax 0541/9633-190 □ <a href="http://www.dbu.de">http://www.dbu.de</a>					

## **Ergebnisse und Diskussion**

Für die Formgebung der hochporösen Schleifkörper, die Oxalsäure als Porenbildner enthalten, mittels des Pressverfahrens, wurden geeignete Presshilfsmittel gesucht. Die Presshilfsmittel müssen sich inert zur Oxalsäure verhalten und die erforderlichen Eigenschaften von Pressmassen wie ausreichende Rohfestigkeit nach dem Pressen und dem Entbindern sicher stellen. Als geeignet hatte sich in Vorversuchen eine Mischung aus dem flüssigen Polyethylenglykol PEG 300 und dem festen PEG 6000 erwiesen. Mit diesen Stoffen ist es möglich eine ausreichende Festigkeit nach dem Pressen sicher zu stellen. Als weiterer Zuschlagsstoff zur Sicherung einer ausreichenden Festigkeit nach dem Entbindern konnte Cerethan ME 1620 gefunden werden. Es schmilzt nach dem Entbindern auf und erzeugt nach dem Erstarren die Festigkeit des Rohschleifkörpers, die für den Aufbau auf den Ofenwagen für den keramischen Brand benötigt wird.

Die Entwicklung einer Technologie für die Herstellung eines Oxalsäure-Granulats wurden vom IKTS Dresden durchgeführt. Prinzipiell ist das Granulat aufgebaut aus den Oxalsäurepartikeln, die mittels eines Binders (QPAK 40) gebunden sind. Um zu verhindern, dass die Oxalsäure wieder hydratisiert, wurden die Granulate mit einem Wasser abweisenden Coating umhüllt. Mit dem Granulat ohne Coating konnten Probekörper ohne Risse hergestellt werden. Mit Coating (30 % Stearinsäure) konnte zwar die Hydratisierung verhindert werden, aber es gelang damit nicht Probekörper ohne Risse herzustellen. Da für das Handling in der Serienfertigung das Coating Voraussetzung ist, muss eingeschätzt werden, dass kein geeignetes Oxalsäure-Granulat entwickelt werden konnte. Damit wurde ein wichtiges Entwicklungsziel für den erfolgreichen Abschluss des Projektes nicht erreicht.

Der Entbinderungsprozess wurde optimiert. Zuerst wurde davon ausgegangen, dass die Entbinderung bei der Zersetzungstemperatur der Oxalsäure (157°C) durchgeführt werden sollte, da bei der Zersetzung nur Gase entstehen. Die Versuche zeigten aber, dass die Zersetzung zu schnell abläuft und die Probekörper zerstört. Erst die Erkenntnis, dass die Oxalsäure oberhalb 100°C in ausreichender Intensität sublimiert, ermöglichte die Festlegung einer Entbinderungskurve, mit der auch große Probekörper ohne die Entstehung von Rissen bzw. Deformationen entbindert werden konnten. Entbinderungskurven wurden festgelegt für Probekörper (Durchmesser 200 mm; Höhe 100 mm) mit bis zu 40 Masseprozent Oxalsäure bzw. einen Großschleifkörper.

Es konnte kein geeignetes Oxalsäure-Granulat entwickelt werden. Damit konnten auch keine Schleifkörper mit Naphthalin bzw. Oxalsäure als Porenbildner mit annähernd gleichem Gefüge hergestellt werden. Deshalb wurde der geplante externe Schleiftest nicht durchgeführt.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die Veröffentlichung der Ergebnisse des Projektes erfolgt mittels des Projektkennblattes und des Abschlussberichtes über die DBU.

Eine Veröffentlichung durch den Bewilligungsempfänger oder der Kooperationspartner ist in Hinblick darauf dass kein geeignetes Granulat entwickelt werden konnte, nicht vorgesehen.

## **Fazit**

Mit den Ergebnissen aus der Projektarbeit konnte gezeigt werden, dass Oxalsäure sich grundsätzlich wie Naphthalin als Porenbildner für Schleifkörper geeignet ist. Es konnten Probekörper höchster Porosität mit bis zu 40 Masseprozent Porenbildner mit homogener Struktur und ohne Risse hergestellt werden. Oxalsäure ist im Handel nur mit Teilchengrößen von 0,1 bis 0,3 mm erhältlich. Für die Herstellung von vielen hochporösen Schleifkörperspezifikationen sind Porengrößen von ca. 0,3 bis 1,6 mm erforderlich. Deshalb musste eine Technologie zur Granulierung der Oxalsäure entwickelt werden. Durch die Ummantelung des Granulats, sollte die Rehydratisierung der Oxalsäure unterbunden werden. Dem Unterauftragnehmer IKTS Dresden gelang es nicht, ein für die Schleifkörperfertigung geeignetes Granulat zu entwickeln, dass während der Lagerung und der Schleifkörperfertigung eine Rehydratisierung der Oxalsäure verhindert und eine Entbinderung des Schleifkörpers ohne Entstehung von Rissen ermöglicht. Dieses Problem führte zum Antrag auf kostenneutrale Verlängerung der Projektlaufzeit. Trotz der Verlängerung der Projektlaufzeit konnte kein geeignetes Granulat entwickelt werden.

Grundsätzlich kann eingeschätzt werden, dass die Parallelentwicklung der Herstellungstechnologie der hochporösen Oxalsäure-Schleifkörper und des Granulates richtig war, um das Projekt in der Projektlaufzeit abzuschließen. Das Problem der Granulatentwicklung wurde zu Beginn des Projektes unterschätzt.

Die Entwicklung der Oxalsäure-Granulate kann nur fortgesetzt werden, wenn neue, geeignete Stoffe für das Coating der Oxalsäuregranulate entwickelt bzw. gefunden werden.

## Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt	2
Inhaltsverzeichnis	4
Verzeichnis der Bilder und Tabellen	5
Verzeichnis der Begriffe und Definitionen	7
1. Einleitung	9
2. Darstellung der durchgeführten Arbeitsschritte	13
2.1 Optimierung der Entbindung der Oxalsäure aus dem Schleifkörperrohling	13
2.2 Untersuchungen zur Optimierung der Rohfestigkeit der hochporösen Schleifkörper	22
2.3 Granulierung der Oxalsäure	30
2.4 Schleiftechnischer Vergleich der Schleifkörper, die mit Porenbildner Oxalsäure bzw. Naphthalin hergestellt wurden	37
2.5 Herstellung eines hochporösen Großschleifkörpers mit Oxalsäure als Porenbildner	38
3 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse	40
4 Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabens-Ergebnisse	40
5 Fazit	40
6 Literaturverzeichnis	42
Anhänge	
Anhang 1 Schema der Fertigungsschritte zur Herstellung hochporöser Schleifkörper mit Oxalsäure als Porenbildner	43
Anhang 2 Tabelle der Verformungshilfsstoffe	44
Anhang 3 Thermowaagenanalyse verschiedener Porenbildner	45
Anhang 4 Aufgabenstellung / Pflichtenheft zur Granulierung der Oxalsäure	46
Anhang 5 IKTS 15.12.2014, Abschlussbericht zum Projekt „Entwicklung einer Technologie zur Herstellung von Oxalsäuregranulaten“	49
Anhang 6 Übersicht der vom IKTS gelieferten Granulat-Chargen	108

## Verzeichnis von Bildern und Tabellen

	Seite
Abb. 1	Entbinderungskurve ( $T_{\max}$ 160°C/ Haltezeit 8 h) 14
Abb. 2	Standard-Spezifikation der Probeschleifkörper 14
Abb. 3	Entbinderungskurve - $T_{\max}$ 165°C/Haltezeit 4 h mit Rampe 15
Abb. 4	Diagramm der Thermogravimetrischen Untersuchung von Oxalsäure 16
Abb. 5	Sublimationsraten der Oxalsäure bei 125°C, 135°C und 145°C 16
Abb. 6	Entbinderungskurve $T_{\max}$ 130°C / Haltezeit 24 h 17
Abb. 7	Spezifikation der Probeschleifkörper mit 40% Oxalsäure als Porenbildner 18
Abb. 8	Entbinderungskurve $T_{\max}$ 120°C / Haltezeit 24 h 18
Abb. 9	Probekörper □ 203 x 100 mm mit 40 Masseprozent Oxalsäure nach dem Entbindern (120°C / Haltezeit 24h) 19
Abb. 10	Probekörper □ 203 x 100 mm mit 40 Masseprozent Oxalsäure nach dem keramischen Brand 20
Abb. 11	Probekörper □ 203 x 100 mm mit 40 Masseprozent Oxalsäure nach dem keramischen Brand 20
Abb. 12	Probekörper mit Verformungshilfsstoff WE 52 mit inhomogener Struktur 22
Abb. 13	Testergebnis PEG 20000 24
Abb. 14	Testergebnis mit EO42 als Binder 25
Abb. 15	Testergebnis mit 4% MP2120 als Binder 25
Abb. 16	Testergebnis mit 2% MP2120 als Binder 26
Abb. 17	Testergebnis mit 1,5% MP2120 als Binder 26
Abb. 18	Testergebnis mit 1,5% Ceretan ME1620 als Binder 27
Abb. 19	Testergebnis mit 1% Ceretan ME1620 als Binder 28
Abb.20	Testergebnis mit 1% Ceretan ME1620 und 3 % PEG fest als Binder 28
Abb. 21	benötigte Granulatkorngrößen 30
Abb. 22	Probekörper mit Granulatcharge T1620.1 und T1620.2 31
Abb. 23	Kleinschleifkörper mit Oxalsäuregranulat T1620.2 und T1630.12 nach dem Entbindern 1 und 4 und nach dem Brennen 2 und 3 32
Abb. 24	Probekörper Ø 203 x 100 mm mit 20 Masseprozent Oxalsäure 32
Abb. 25	Probekörper Ø 203 x 100 mm mit 20 Masseprozent Oxalsäure (Charge T1658) nach dem Entbindern 34

Abb. 26	Probekörper $\varnothing$ 203 x 100 mm mit 20 Masseprozent Oxalsäure (T1661.8) nach dem Entbindern	35
Abb. 27	hochporöser Schleifkörper 600x156x203 nach dem keramischen Brand	39

## Verzeichnis der Begriffen und Definitionen

50x17x12 mm	Schleifkörper mit Außendurchmesser 50mm, einer Dicke von 17mm und einer Bohrung von 12 mm
600x156x203	Schleifkörper mit Außendurchmesser 600mm, einer Dicke von 156 mm und einer Bohrung von 203 mm
Abb	Abbildung
∅	Durchmesser
∅ 203 x 49 mm	Probekörper zylinderförmig mit Durchmesser 203 mm und Höhe 49 mm
AGS	Ausschuss für Gefahrstoffe
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
Az	Aktenzeichen
ca.	circa
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
EKR	Edelkorund Rosa (Korund-Schleifmittel mit Chromoxid legiert)
EKW	Edelkorund Weiß (Korund-Schleifmittel)
EKW 60 G16 V30G	eine Schleifkörperspezifikation (Schleifmittel EKW; Korngröße F60; Härte G; Struktur 16; keramische Bindemittel V30G)
EKW 80 E16 V62Z	eine Schleifkörperspezifikation (Schleifmittel EKW; Korngröße F80; Härte E; Struktur 16; keramische Bindemittel V62Z)
Entbindern	das Entfernen des Porenbildners aus dem rohen Schleifkörper
F60	eine Schleifmittelkorngröße nach DIN 69101 (250-300µm)
F80	eine Schleifmittelkorngröße nach DIN 69101 (180-212µm)
HCOOH	Ameisensäure
HOOC-COOH	Oxalsäure
IKTS	Institut für Keramische Technologien und Systeme
K2	Kategorie 2 (bei karzinogenen Stoffen)
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
QPAK 40	Polypropylencarbonat (Bindemittel im Oxalsäuregranulat)
SCG	Siliziumkarbid
TU	Technische Universität
V09	ein keramisches Bindemittel
V4N	ein keramisches Bindemittel

%	Prozent
>	größer als
°C	Grad Celsius
G%	Gewichtsprozent
g/cm <sup>3</sup>	Gramm pro Kubikzentimeter (Dichte eines Stoffes)
h	Stunde
K /h	Kelvin pro Stunde
kg	Kilogramm
mg/m <sup>3</sup>	Milligramm / Kubikmeter (Konzentration)
min	Minute
mm	Millimeter
µm	Mikrometer
ppm	parts per million (Teile von einer Millionen)
Shore A	Shore-Härte (Werkstoffkennzahl für Elastomere)
T <sub>max</sub>	Maximale Temperatur
V%	Volumenprozent

## 1. Einleitung

Die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsgefährlicher Stoffe (MAK-Kommission) der Deutschen Forschungsgemeinschaft stufte im Jahr 2001 Naphthalin als krebserregend im Tierexperiment (K2) ein. In Folge dessen wurde in Deutschland der EU-Arbeitsplatzgrenzwert auf  $50 \text{ mg/m}^3$  festgelegt. „Wegen der gesetzlichen Forderung gesundheitsbasierter Grenzwerte erfolgte im Jahr 2011 durch den Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) die Festlegung eines gesundheitsbasierten AGW (AGW analoger Grenzwert) auf Basis seiner tierexperimentell nachgewiesenen irritativen und toxischen Wirkung auf das Nasenepithel. Der AGW wurde infolgedessen in Deutschland im Jahr 2011 um den Faktor 100 auf  $0,5 \text{ mg/m}^3$  bzw.  $0,1 \text{ ppm}$  gesenkt“ [Saw14]. Die Einhaltung dieses neuen AGW's erweist sich unter den Fertigungsbedingungen in der Schleifmittelindustrie als sehr problematisch. In einer im Auftrag der Europäischen Union in Auftrag gegebenen Studie wird dringend empfohlen auf den Einsatz von Naphthalin generell zu verzichten [Cor07]. Naphthalin wird in der Schleifmittelindustrie als Porenbildner für die hochporösen Schleifkörper eingesetzt. Hochporöse Schleifkörper werden zur Schleifen von schwer zerspanbaren, hitzeempfindlichen Stählen benötigt. Bei deren Herstellung wird der Porenbildner, der aus Teilchen besteht mit den Schleifkörperkomponenten (Schleifmittel, keramisches Bindemittel und Verformungshilfsstoffen) vermischt. Die Teilchengröße des Porenbildners wird entsprechend der Schleifmittelkorngröße bzw. der schleiftechnisch erforderlichen Porengröße gewählt. Diese Mischung wird im nächsten Fertigungsschritt in eine Form gefüllt und mittels Pressen verdichtet bzw. geformt. Der Porenbildner dient dabei quasi als Platzhalter für zusätzliche Poren. Im Anschluss an die Formgebung wird der Porenbildner durch thermische Prozesse aus dem Schleifkörperrohling entfernt. Die technologisch erforderlichen thermischen Prozesse zur Schleifkörperherstellung sind in der Regel die Trocknung des Rohschleifkörpers und anschließend der keramische Brand bei Temperaturen von ca.  $900 - 1250^\circ\text{C}$ . Durch den keramischen Brand sintert oder schmilzt das keramische Bindemittel und verleiht dadurch dem Schleifkörper die endgültige Festigkeit und Härte.

Trotz umfangreicher Bemühungen Naphthalin als Porenbildner zu substituieren, ist dies nur bei Schleifkörperspezifikationen mit geringen Anteilen an Porenbildner gelungen. Beispiele für diese alternativen Porenbildner sind Melaminharze, Dextrin-Pulver, Porlat, Nusschalengranulat oder Wachse zu nennen. Allen diese Porenbildner ist eigen, dass sie bei Schleifkörpern mit hohen Porenbildner-Anteilen im Schleifkörperersatz zu Fertigungsproblemen bzw. zur Entstehung von Rissen

und damit zu Ausschuss führen. Je nach Art des verwendeten Porenbildners wird dieser während der Trocknung und /oder zu Beginn des keramischen Brandes aus dem Schleifkörper entfernt. Die hauptsächlichen Ausschussgründe sind in Abhängigkeit vom verwendeten Porenbildner die Rückfederung und damit Deformation des Rohschleifkörpers nach dem Pressen oder Deformation oder Entstehung von Rissen beim Entfernen des Porenbildners während des keramischen Brandes. Naphthalin hingegen ist ein plastischer Stoff, wodurch die Rückfederung beim Pressen vermieden wird. Da Naphthalin sublimiert, lässt es sich unproblematisch aus dem Schleifkörper entfernen.

Die Zielsetzung des Projektes ist, die Entwicklung einer Technologie zur Herstellung hochporösen Schleifkörper, in der statt Naphthalin Oxalsäure als Porenbildner eingesetzt wird. Durch diese Substitution werden die gesundheitlichen Risiken bei der Verarbeitung von Naphthalin beseitigt. Außerdem wird die Umwelt entlastet, da nach theoretischen Berechnungen die CO<sub>2</sub>-Emission bei Verwendung von Oxalsäure statt Naphthalin um 53% gesenkt. Ein einfacher Austausch des Naphthalins durch die Oxalsäure ist allerdings nicht möglich. Um dieses Ziels zu erreichen, sind Anpassungen in der Fertigungstechnologie erforderlich. So müssen mit der Oxalsäure gut verträgliche Verformungshilfsstoffe aufgefunden werden. Diese müssen gewährleisten, dass einerseits die Schleifkörpermasse eine ausreichende Bildsamkeit für die Formgebung durch Pressen aufweist und andererseits nach dem Entbindern der Oxalsäure die Festigkeit des Rohschleifkörpers ausreichend hoch ist, um den Aufbau des Rohschleifkörpers auf den Ofenwagen ohne Beschädigung zu ermöglichen. Der Porenbildner wird in Korngrößen von ca. 0,1 mm bis 2,0 mm in Schleifkörperrezepturen eingesetzt. Oxalsäure ist im Handel nur in sehr feinen Korngrößen erhältlich. Deshalb muss ein Verfahren zur Granulierung der Oxalsäure entwickelt werden. Das Granulat muss eine ausreichende Festigkeit aufweisen, um beim Mischen der Schleifkörpermasse und bei der Formgebung nicht zerstört zu werden. Zusätzlich soll dadurch der Oxalsäure-Staub gebunden werden. Dies ist erforderlich, da Oxalsäure im Sicherheitsdatenblatt [Ove13] als reizend eingestuft ist.

Die Entwicklungsarbeiten werden an zylindrischen Probeschleifkörpern mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Höhe von 100 mm durchgeführt. Bei allen Grundlagen-Versuchen wird eine Rezeptur, die 20% Oxalsäure enthält, verwendet. Diese Geometrie und Rezeptur wurden gewählt, um sicherzustellen, dass die Ergebnisse der Tests auf große hochporöse Schleifkörper übertragen werden können.

Die Projektarbeiten beginnen mit der Herstellung eines Musterschleifkörpers bei allen Verbundpartnern. Dies soll sichern, dass der Wissenstand zur aktuell

eingesetzten Herstellungstechnologie bei allen Partnern gleich ist. Darauf aufbauend wird dann mit der Suche nach Verformungshilfsstoffen, die den aktuellen Entwicklungsstand verbessern, begonnen. Potentiell geeignete Stoffe werden auf ihre Eignung hin durch die Herstellung von Probekörpern getestet.

Parallel dazu wird durch einen Unterauftragnehmer, der das „know how“ und die Anlagen zur Granulierung von Materialien besitzt, mit der Entwicklung einer Technologie zur Granulierung der Oxalsäure beauftragt. Die Anforderungen an das Granulat wurden zuvor in einem Pflichtenheft, beschrieben. Die wichtigsten Anforderungen sind die Sicherstellung einer ausreichenden Festigkeit der Granalien, die Verhinderung der Rehydratisierung der Oxalsäure durch Coating mit einer wasserabweisenden Substanz und die Realisierung unterschiedlicher Größen des Granulats. Die Eignung der unterschiedlich groß klassierten Granulate soll für die Schleifkörperherstellung an Hand der Fertigung von Musterschleifkörpern nachgewiesen werden.

Eine weiterer, wichtige Aufgabenstellung des Projektes ist die Optimierung des Entbinderungs- und ggf. des Brennprozesses. Es muss ermittelt werden wie in Abhängigkeit von der Schleifkörpergröße, dem Anteil der Oxalsäure in der Schleifkörperrezeptur und den verwendeten Verformungshilfsstoffen die thermische Behandlung der Rohschleifkörper mit Oxalsäure als Porenbildner ausgelegt werden muss, um eine stabile Fertigung in der Serie zu gewährleisten.

Nach Abschluss der Granulat- und Herstellungstechnologieentwicklung sollen hochporöse Versuchsschleifkörper hergestellt werden, die an der TU Berlin schleiftechnisch erprobt werden sollen. Es soll der Nachweis erbracht werden, dass die gleiche Schleifleistung wie mit einem vergleichbaren, mit Naphthalin hergestellten Schleifkörper erreicht werden kann.

Die Ergebnisse sollen dann in einem Abschlussbericht dargestellt werden und Schlussfolgerungen für die industrielle Nutzung abgeleitet werden.

Die geplante Aufgabenstellung und der im Arbeitsplan festgelegte zeitliche Ablauf konnte nicht eingehalten werden. Ursache dafür waren Probleme die beim Unterauftragnehmer für die Entwicklung des Oxalsäure-Granulats (IKTS Dresden) auftraten. Es gelang nicht ein einmal positiv erprobtes Granulat reproduzierbar herzustellen. Die Suche nach der Ursache führte dazu dass der Zeitplan für die Entwicklung nicht mehr eingehalten werden konnte. Deshalb wurde ein Antrag auf Gesamtkosten neutrale Verlängerung der Projektlaufzeit um ein ½ Jahr bis zum 31.12.2014 beantragt. Der Antrag wurde von der DBU am 27.02.2014 stattgegeben. Trotz intensiver Untersuchungen gelang es in der IKTS in der Folgezeit nicht ein Granulat zur Verfügung zu stellen, das die Herstellung von

zylindrischen Probekörpern (Durchmesser 200 mm; Höhe 100 mm) ohne Risse ermöglichte. Deshalb wurde im Oktober 2014 gemeinsam mit dem IKTS der Abbruch des Unterauftrages vereinbart. Es wurde keine Möglichkeit mehr gesehen, die Granulat-Entwicklung erfolgreich abzuschließen.

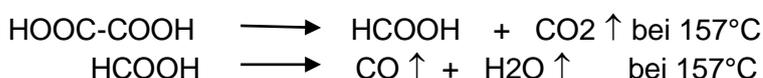
Die Entwicklungsarbeiten bzw. Aufgabenstellungen, die auch ohne Granulat durchgeführt werden konnten, wurden abgeschlossen. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

## 2 Darstellung der durchgeführten Arbeitsschritte

Im Anhang 1 sind schematisch die erforderlichen Fertigungsschritte zur Herstellung von hochporösen Schleifkörpern mit Oxalsäure als Porenbildner dargestellt. Daraus leiten sich die erforderlichen Entwicklungsarbeiten ab. Die notwendigen Untersuchungen zur Entwicklung einer optimalen Fertigungstechnologie von hochporösen Schleifkörpern mit Oxalsäure als Porenbildner betrafen im Wesentlichen die Punkte Optimierung der Rohfestigkeit der Rohschleifkörper, Optimierung des thermischen Prozesses zur Entbinderung der Oxalsäure, die Entwicklung von Oxalsäure-Granulaten, die schleiftechnische Vergleich und der Nachweis, dass Großschleifkörper mit dieser Technologie hergestellt werden können. Diese Untersuchungen sind Bestandteil des Arbeitsplanes im Projektantrag [Chr12] und werden im Folgenden beschrieben.

### 2.1 Optimierung der Entbindung der Oxalsäure aus dem Schleifkörperrohling

Das Entbindern, d. h. das Entfernen der Oxalsäure aus dem Rohschleifkörper, ist nur möglich durch eine thermische Behandlung des Schleifkörpers, um eine Umwandlung der festen Oxalsäure in gasförmige Stoffe zu erreichen. Bei der Auswahl der Oxalsäure als Porenbildner, war ein wichtiges Auswahlkriterium, dass sich die Oxalsäure bereits bei 157°C in gasförmige Komponenten zersetzt [Wik14]. Diese relativ geringe Zersetzungstemperatur wurde als vorteilhaft angesehen, da dadurch für das Entbindern Trockenöfen, die in der Regel für eine Maximaltemperatur von < 250°C ausgelegt sind, eingesetzt werden können. Die Zersetzung erfolgt theoretisch zweistufig über die Bildung von Ameisensäure nach folgender Reaktionsgleichung [Wik14]:



Aus einem Mol Oxalsäure entstehen 3 Mol Zersetzungsprodukte. Diese Reaktion sollte für das Entbindern der Oxalsäure genutzt werden. Deshalb wurde zuerst die in Abbildung 1 dargestellte Entbinderungskurve getestet. Die Maximaltemperatur wurde mit 160°C geringfügig oberhalb der Zersetzungstemperatur festgelegt. Da bei der Zersetzung aus 1 Mol Oxalsäure 3 Mol Gase entstehen wurde eine sehr geringe Aufheizgeschwindigkeit festgelegt. Die Aufheizung erfolgte mit 3 K/h.

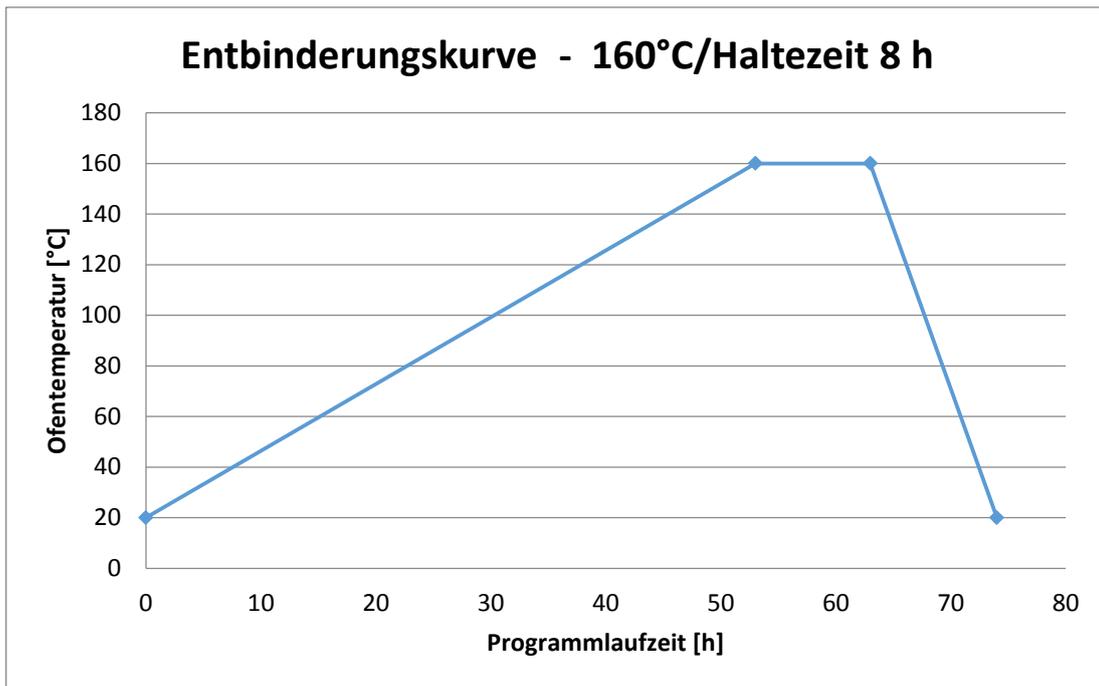


Abb. 1 Entbinderungskurve ( $T_{\max}$  160°C/ Haltezeit 8 h)

In ersten Test wurden damit Probekörper der Abmessung  $\square$  203 x 49 mm mit einem Oxalsäureanteil von 20 Masseprozent entbindert. Aus der Vielzahl hochporöser Rezepturen wurde eine repräsentative Spezifikation ausgewählt, die bisher nur mit Naphthalin als Porenbildner hergestellt werden konnte. Damit sollte der Nachweis

Komponenten	Volumenprozent [%]	Masseanteile [%]
EKW F80	35	90
V09	8	10
Oxalsäure	19,3	20
Verformungshilfsstoff	Variabel, je nach verwendeten Stoff	
Dichte:	1,60 g/cm <sup>3</sup>	

Abb. 2 Standard-Spezifikation der Probeschleifkörper

erbracht werden, dass Oxalsäure grundsätzlich geeignet ist Naphthalin als Porenbildner zu ersetzen.

Die Probekörper hatten nach der Entbinderung und nach dem Brennen keine Deformationen und auch keine Risse. Die Entbinderung dauerte mit ca. 3 Tagen zu lang und sollte deshalb optimiert werden.

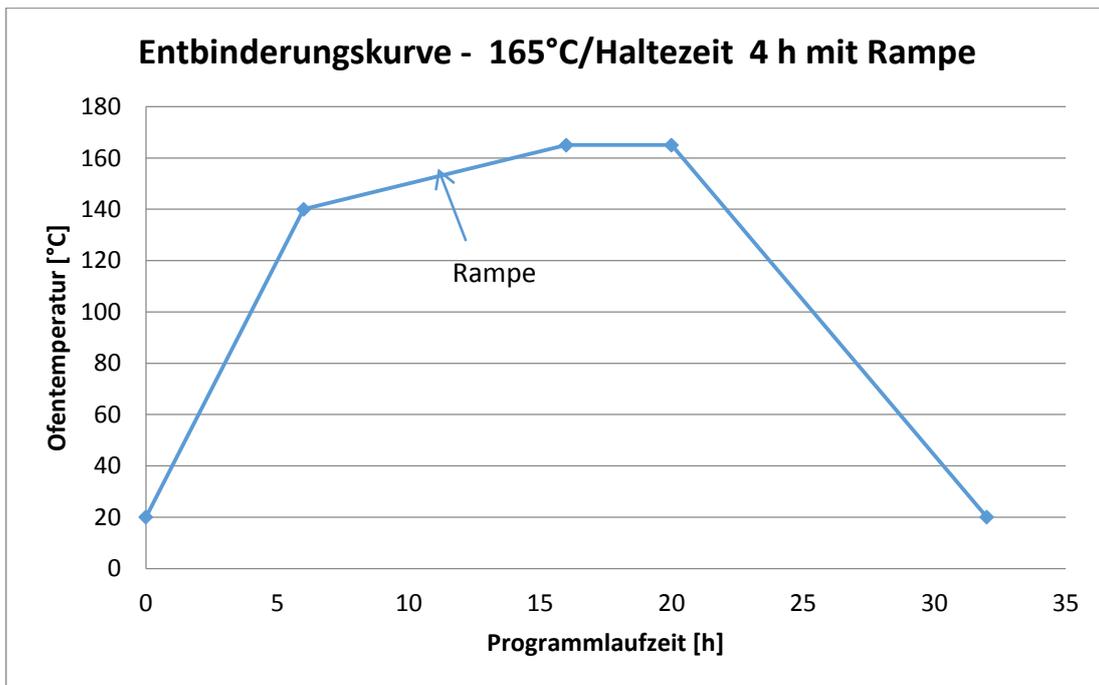


Abb. 3 Entbinderungskurve -  $T_{\max} 165^{\circ}\text{C}$ /Haltezeit 4 h mit Rampe

Deshalb wurde die Temperaturkurve vor dem Erreichen der maximalen Temperatur abgeflacht (Abbildung 3). Damit sollte erreicht werden, dass die Zersetzungstemperatur der Oxalsäure sehr langsam erreicht wird und damit die Zersetzung der Oxalsäure in der Probe kontrolliert ablaufen kann. Außerdem sollte der Temperaturbereich, der signifikant unterhalb der Zersetzungstemperatur lag, um Zeitdauer der Entbinderung zu reduzieren, relativ schnell durchlaufen werden. Die positiven Ergebnisse, die mit der Entbinderungskurve aus Abbildung 1 erreicht wurden, konnten mit dieser Kurve aus Abbildung 3 ebenfalls erreicht und wiederholt werden.

Da die hochporösen Schleifkörper in der industriellen Praxis größere Abmessungen als die bisher verwendeten Probekörper haben, wurde versucht größere Probekörper herzustellen und zu entbindern. Die Probekörperabmessungen wurden auf  $\varnothing 203 \times 100 \text{ mm}$  erhöht. Die Schleifkörperspezifikation wurde nicht geändert. Die Proben wurden wieder mit der Entbinderungskurve nach Abbildung 3 entbindert. Die Probekörper hatten bereits nach dem Entbindern Risse. Auch eine Wiederholung des Versuchs, um zufällige Fehler auszuschließen führte zu keiner Änderung des Resultates. Deshalb wurde als Ursache für die Rissbildung während des Entbinderns eine zu schnelle Zersetzung der Oxalsäure im Innern der Probe vermutet. Dadurch baut sich ein Druck im Probeninneren auf, dem die Rohfestigkeit der Probe nicht standhält und der sich letztendlich durch Rissbildung abbaut. Deshalb wurde in weiteren Versuchen die Rampe im Entbinderungsprogramm verlängert und damit weiter abgeflacht. Auch mit dieser Maßnahme konnte keine

Verbesserung der Entbinderungsergebnisse erreicht werden, d.h. die Probekörper hatten Risse.

Während der Versuche mit der Oxalsäure fiel auf, dass Oxalsäure schon unterhalb der Zersetzungstemperatur gasförmig wird und an kälteren Stellen im Ofen sich Oxalsäure-Kristalle bilden. Dies ließ den Schluss zu, dass Oxalsäure bereits unterhalb von ca. 150°C sublimiert, da Oxalsäure keinen Schmelzpunkt hat. Deshalb wurden im Labor Untersuchungen an der Thermowaage durchgeführt, um die Sublimationsraten in Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln (Abb. 4).

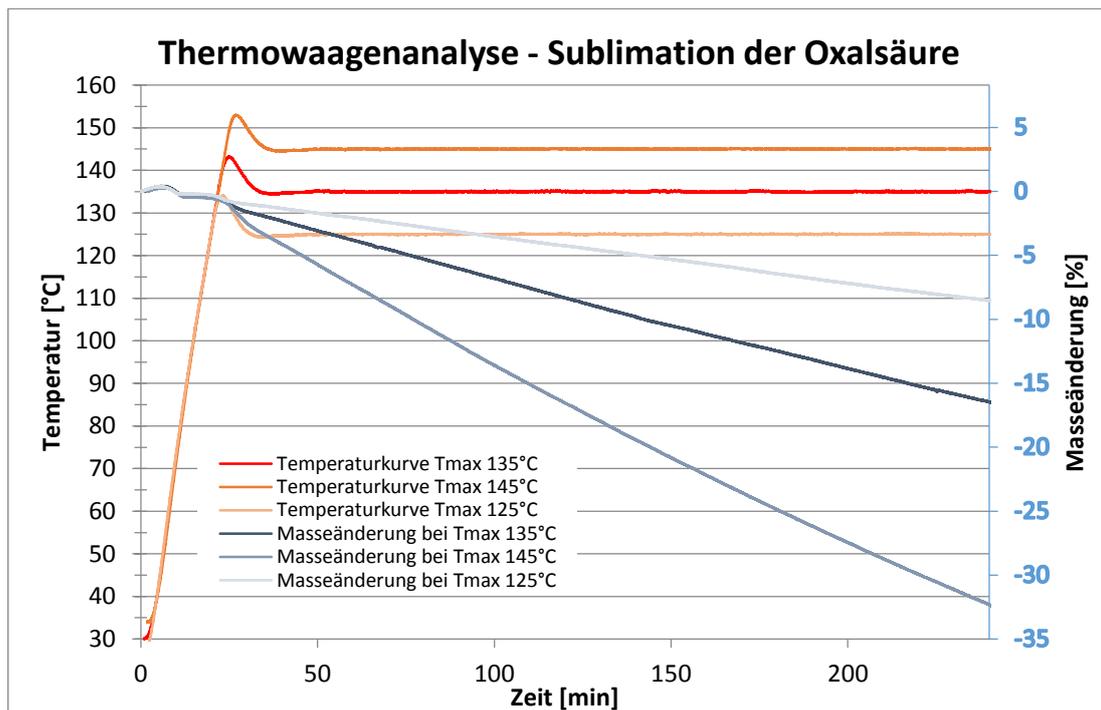


Abb. 4 Diagramm der Thermogravimetrischen Untersuchung von Oxalsäure

Die Masseänderung der Oxalsäure worden bei den Temperaturen von 125°C, 135°C und 145°C ermittelt. Im untersuchten Zeitintervall (240 min) verläuft die Masseänderung linear. Die ermittelten Sublimationsraten sind in der Tabelle in Abbildung 5 enthalten.

Temperatur [°C]	Sublimationsrate [%/h]
125	2,0
135	4,3
145	8,0

Abb. 5 Sublimationsraten der Oxalsäure bei 125°C, 135°C und 145°C

Wenn diese Sublimationsraten linear extrapoliert werden, ergeben sich Zeiten bei 125°C von ca. 50 h und bei 145°C von 12,5 h bis zur vollständigen Sublimation der

Oxalsäure. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Sublimationsraten groß genug sind, um die Oxalsäure in fertigungstechnisch vertretbaren Zeiten zu entbindern. Deshalb wurde ein Entbinderungsprogramm mit einer maximalen Soll-Temperatur von 130°C festgelegt (Abbildung 5). Durch die Regel-Charakteristik des Entbinderungs-Ofens bedingt, werden allerdings 130°C – 140°C Maximaltemperatur erreicht.

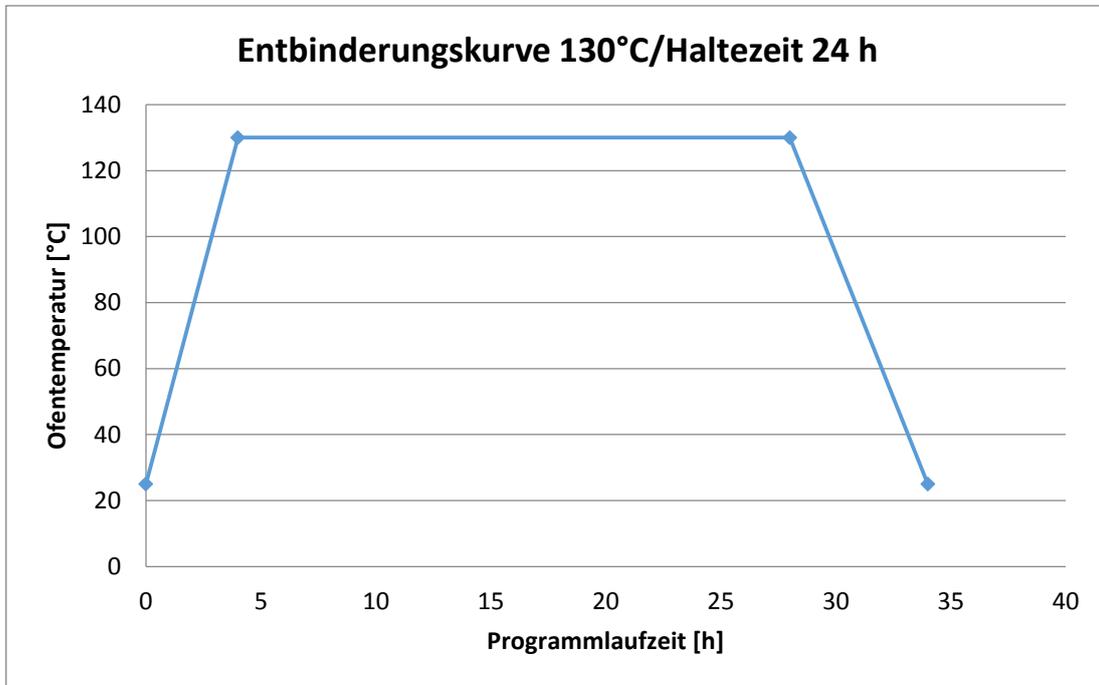


Abb. 6 Entbinderungskurve  $T_{\max}$  130°C / Haltezeit 24 h

Mit diesem Programm konnten Probekörper der Abmessung  $\square$  203 x 100 mm mit der Standard-Spezifikation ohne Rissbildung entbindert und anschließend gebrannt werden. Offensichtlich sind bei diesem Temperaturverlauf die Entbinderungsraten für die Oxalsäure ausreichend gering, um keinen, nennenswerten Druckaufbau durch die Gasbildung während der Sublimation im Innern des Probekörpers zu erzeugen.

Der Querschnitt des Probekörper mit der Abmessung  $\varnothing$  203 x 100 mm hat einen maximalen Diffusionsweg für die bei der Sublimation entstehenden Oxalsäuregase von 100 mm. Damit repräsentiert er bereits die meisten Schleifkörperabmessungen. Eine typischer Schleifkörperabmessung, 500x150x305 (Außen- $\varnothing$ : 500mm; Breite 150 mm und Bohrungs- $\varnothing$  305 mm), hat z.B. nur einen minimalen Diffusionsweg (kürzeste Strecke von der Mitte der Auflageseite durch den Schleifkörper) von 97,5 mm.

Im nächsten Schritt wurde die prozentuale Menge Oxalsäure in der Spezifikation von 20 % auf 40 % erhöht. Die Spezifikation ist in Abb. 7 aufgeschlüsselt.

Komponenten	Volumenprozent [%]	Masseanteile [%]
EKW F80	31,0	88,0
V09	7,0	12,0
Oxalsäure	34,0	40,0
Verformungshilfsstoff	1,7	3,25
Dichte:	1,40 g/cm <sup>3</sup>	

Abb. 7 Spezifikation der Probeschleifkörper mit 40% Oxalsäure als Porenbildner

Diese Spezifikation entspricht Schleifkörpern mit für den industriellen Einsatz höchsten Porositäten.

Mit dieser Spezifikation wurden Probekörper mit der Abmessung  $\varnothing$  203 x 100 mm gepresst und anschließend mit der Entbinderungskurve 130°C / Haltezeit 24 h entbindert. Wieder entstanden beim Entbindern Risse (Abb. 8). Auf Grund der gesammelten Erfahrungen konnte angenommen werden, dass diese Risse durch zu große Sublimationsraten verursacht werden. Deshalb wurde die Maximaltemperatur



Abb. 8 Probekörper  $\varnothing$  203 x 100 mm mit 40 Masseprozent Oxalsäure nach dem Entbindern (130°C / Haltezeit 24h)

des Entbinderungsprogramms gesenkt auf 120°C (Abb. 9). Trotz der verringerten Entbinderungsrate musste die Haltezeit von 24 h nicht verlängert werden, um eine

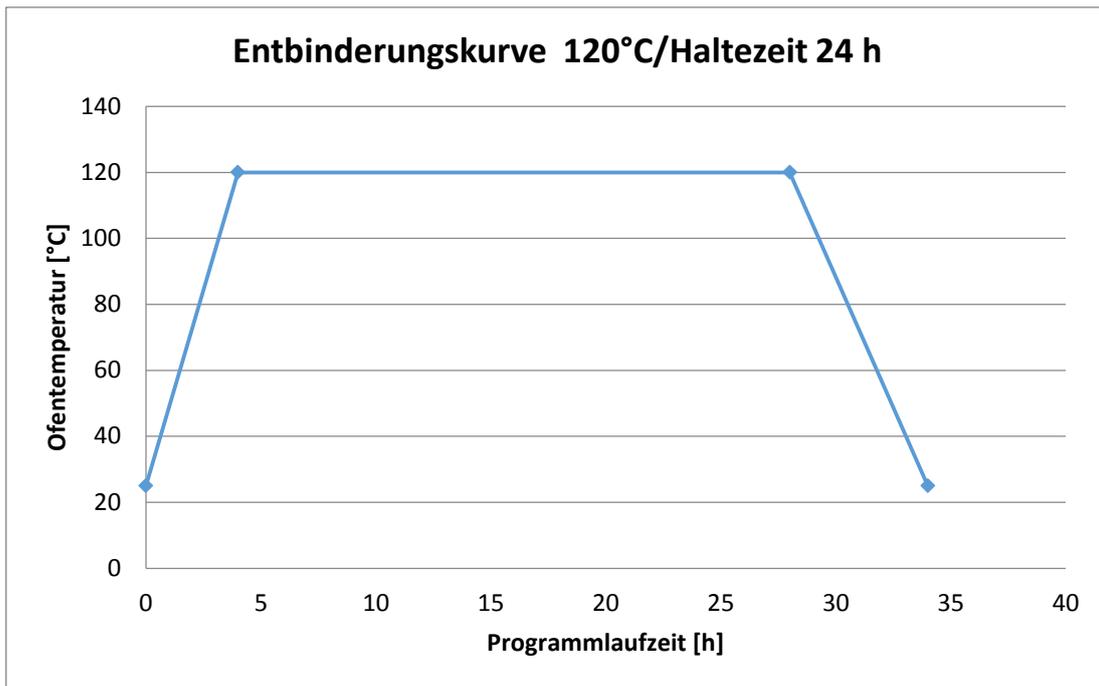


Abb. 9 Entbinderungskurve  $T_{\max} 120^{\circ}\text{C}$  / Haltezeit 24 h

vollständige Entbinderung der Probekörper zu erreichen. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, dass die Oxalsäurepartikel fein verteilt sind und damit eine sehr große Oberfläche haben. Dadurch reicht eine Haltezeit von 24 h aus, um die vollständige Entfernung der Oxalsäure zu erreichen.

Der Probekörper  $\varnothing 203 \times 100$  mm mit 40 Masseprozent Oxalsäure ist in Abbildung 10 nach dem Entbindern ( $120^{\circ}\text{C}$  / Haltezeit 24h) und in Abbildung 11 nach dem keramischen Brand dargestellt. Der Körper hat keine Risse und ist auch nicht deformiert. Die hohe Porosität ist visuell an den Körpern nicht zu erkennen, da die Versuche mit nicht granulierter Oxalsäure durchgeführt wurden. Die durchschnittliche Teilchengröße der nicht granulierten Oxalsäure beträgt im nur ca. 0,1-0,2 mm, wodurch die hohe Porosität nur unter einer Lupe augenscheinlich wird.

Parallel zu den Versuchen im Entbinderungs-ofen wurde versucht, die Entbinderung auch direkt im keramischen Brennofen durchzuführen. Zu Beginn der Aufheizphase der Ofentemperaturkurve wurde deshalb eine Haltezeit bei einer Temperatur von  $130^{\circ}\text{C}$  eingefügt. Bereits bei den ersten Tests stellte sich heraus, dass die die Temperatur in der Haltezeit steuerungstechnisch schwierig zu realisierbar ist.



Abb. 10 Probekörper  $\varnothing$  203 x 100 mm mit 40 Masseprozent Oxalsäure nach dem Entbindern (120°C / Haltezeit 24h)

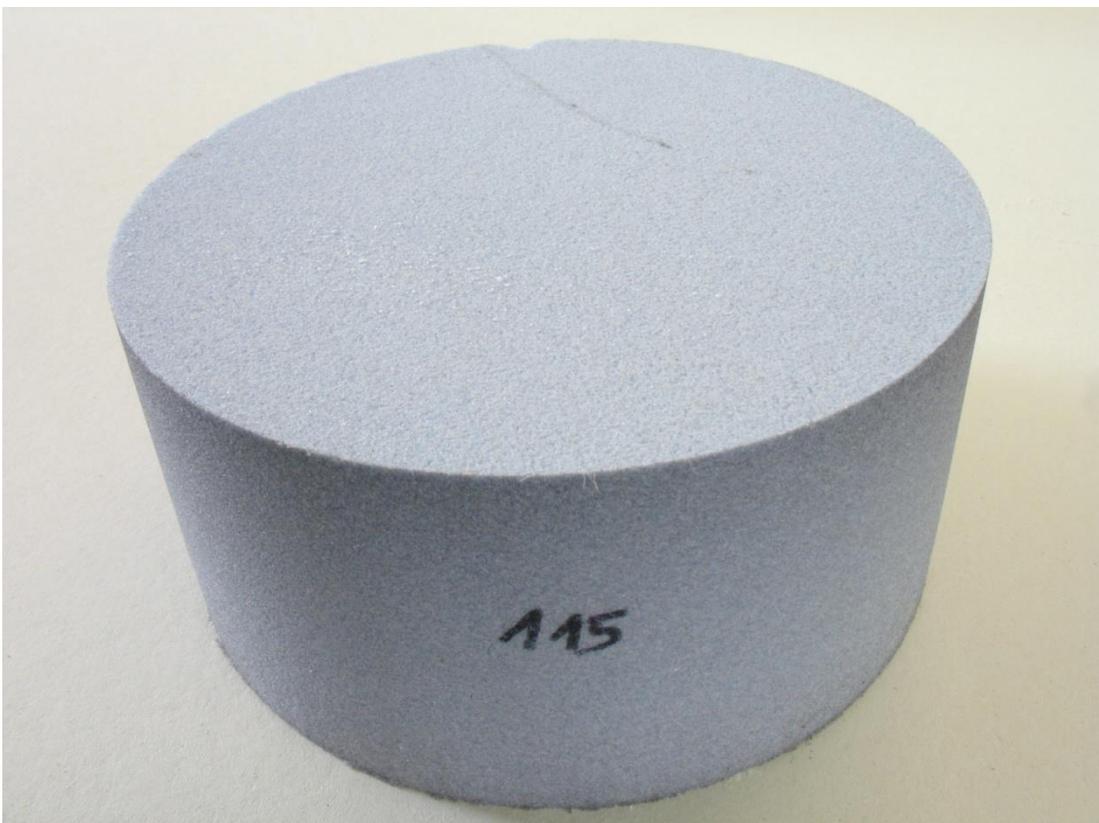


Abb. 11 Probekörper  $\varnothing$  203 x 100 mm mit 40 Masseprozent Oxalsäure nach dem keramischen Brand

Insbesondere konnte die Temperatur innerhalb des Ofens nicht in den erforderlichen, engen Temperaturbereich gehalten werden. Keramisch Brennofen sind ausgelegt, Temperaturdifferenzen von wenigen Grad Celsius bei keramischen Brenntemperaturen ( $>700^{\circ}\text{C}$ ) zu gewährleisten. In dem für die Entbinderung notwendigen Temperaturbereich von ca.  $130^{\circ}\text{C}$  ist die erforderliche exakte Temperatureinhaltung zur Sicherung optimaler Entbinderungsrate nicht möglich. Deshalb wurden die Versuche, die Entbinderung im keramischen Brennofen zu realisieren abgebrochen. Die Versuche im Entbinderungssofen hatten eindeutig gezeigt, dass eine für die erfolgreiche Entbinderung notwendige Temperaturtoleranz im keramischen Brennofen nicht realisiert werden konnte.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Optimierung des Entbinderungs- und Brennprozesses lassen sich wie folgt zusammenfassen:

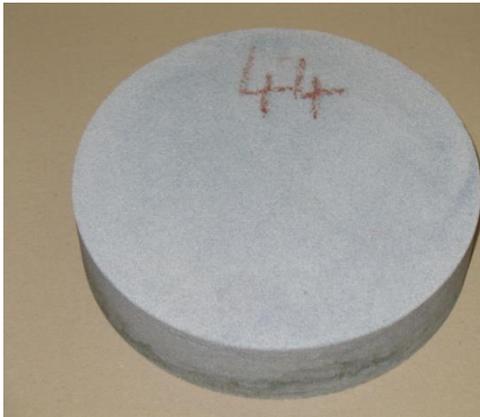
Die Entbinderung bzw. das Entfernen der Oxalsäure aus dem Schleifkörper muss thermisch durch Sublimation erfolgen. Die Versuche die Oxalsäure während des Entbinderungsprozesses zu zersetzen führten stets zu Rissen in den Probekörpern. Die Sublimationsrate ist in Abhängigkeit von den Schleifkörperabmessungen und der prozentualen Menge an Oxalsäure im Schleifkörper zu wählen.

Für die Schleifkörperabmessung  $\varnothing 203 \times 100 \text{ mm}$  mit 40 Masseprozent Oxalsäure erwies sich eine Entbinderungstemperatur von  $120^{\circ}\text{C}$  bei einer Haltezeit von 24 h als optimal.

Keramischen Brennöfen sind für das Entbindern ungeeignet. Die erforderliche Temperaturkonstanz kann bei den notwendigen Entbinderungstemperaturen von ca.  $120^{\circ}\text{C}$ - $130^{\circ}\text{C}$  im Ofeninnern nicht eingehalten werden.

## 2.2 Untersuchung zur Optimierung der Rohfestigkeit der hochporösen Schleifkörper

Den Schleifkörperkomponenten Schleifmittel, keramischem Bindemittel und Porenbildner müssen für die Formgebung durch Pressen Verformungshilfsstoffe zugesetzt werden, die eine ausreichende Rohfestigkeit direkt nach dem Pressen und nach dem Entbindern gewährleisten. In Voruntersuchungen wurde festgestellt, dass sich Wachse und Polyethylenglykol in Bezug auf die Oxalsäure inert verhalten. Dies ist erforderlich, da chemische Reaktionen mit der Oxalsäure in der Regel zur Zerstörung des Rohschleifkörpers führen. Als Wachs wurde die Wachsemulsion WE 52 [Zsc14] untersucht. Die Wachsemulsion ließ sich gut mit dem Schleifmittel, keramischem Bindemittel und Oxalsäurehydrat vermischen. Anschließend muss die Masse getrocknet werden, um die Oxalsäure zu dehydratisieren und das Wasser der Emulsion zu entfernen. Trotz Variation der Prozessbedingungen bereitete es Schwierigkeiten, eine Masse herzustellen, die nicht zum Entmischen neigt. Es konnten damit keine Probekörper mit homogener Struktur hergestellt werden (Abb 12). Die Homogenität in der Schleifkörperstruktur ist eine grundlegende Voraussetzung, um zufriedenstellende Schleifergebnisse zu erreichen. Außerdem konnte mit WE 52 die Staubentwicklung nicht verhindert werden.



<b>AP2 Probekörper-Nr. 44 (203,0 x 5 mm)</b>		
Korn [V%]	EKW F80	35
Bindung [V%]	V09	8
Anfeuchtung [G%]	WE 52	8
Feststoff 1 [G%]		
Feststoff 2 [G%]	-	-
Porenbildner [G%]	Oxalsäure	15,0
Entbinderung	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]
	130	20
Bemerkung	rissfrei; Dichte 1,42 g/cm <sup>3</sup> ; Shore-A	

Abb. 12 Probekörper mit Verformungshilfsstoff WE 52

Deshalb wurden in der Folge als Verformungshilfsstoffe das flüssige Polyethylenglykol PEG 300 und das feste Polyethylen PEG 6000 eingesetzt. Diese Stoffe verhalten sich bis zur Entbinderungstemperatur von ca. 130°C hinreichend

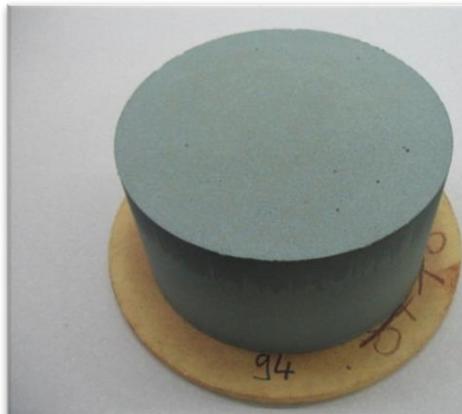
inert gegenüber der Oxalsäure. außerdem bindet das PEG 300 den Oxalsäurestaub, so dass die Reizwirkung auf die Schleimhäute der Werker minimiert werden konnte. Nach den Entbindern treten keine Risse am Schleifkörper auf. Das PEG 300 hat die Aufgabe die Masse anzufeuchten, das Entmischen zu verhindern und für das Pressen eine ausreichende Ballfähigkeit zu gewährleisten. Das PEG 6000 soll die Rohfestigkeit nach dem Pressen und nach dem Entbindern sicherstellen. Damit konnten Schleifkörper der Spezifikation EKW 80 E16 V62Z mit ausreichender Festigkeit hergestellt werden. Bei offeneren Spezifikationen wie SCG 240 G19 V4K wurde hingegen festgestellt, dass die Rohfestigkeit nach dem Pressen zwar ausreichend für die Handhabung ist, aber nach dem Entbindern der Oxalsäure nur eine mangelhafte Rohfestigkeit erreicht wird. Deshalb ist es notwendig nach weiteren Verformungshilfsstoffen zu suchen, die eine Verbesserung der Rohfestigkeit nach dem Entbindern bewirken. Da sich die Kombination der Stoffe PEG 300 und PEG 6000 bewährt hat, sollte die Festigkeitssteigerung durch die Zugabe eines weiteren Verformungshilfsstoffes erreicht werden.

Recherchiert wurde nach organischen Stoffen, die bis zur Entbindungstemperatur von ca. 130°C chemisch stabil sind und zu einer Verbesserung der Rohfestigkeit nach dem Entbindern führen könnten. Außerdem sollten diese Stoffe rückstandsfrei während des keramischen Brandes verbrennen. Damit fielen anorganische Stoffe aus der Auswahl heraus. Die für die weitere Untersuchung ausgewählten Stoffe sind in der Anhang 2 zusammengestellt. Für die Stoffauswahl war zu beachten, dass die ausgewählten Verformungshilfsstoffe nicht giftig sind, um einen Einsatz in der Serienfertigung nicht zu erschweren. In früheren Versuchen wurde festgestellt, dass sich bei kleinen Probekörperabmessungen die Eignung eines Stoffes nicht sicher genug überprüfen lässt. Oft treten Effekte wie Dehnung/Schwindung oder Risse erst bei größeren Abmessungen nachweisbar auf. Die gewählte Probekörperabmessung von  $\varnothing$  200 x 100 mm hatte sich in den Vorversuchen als ausreichend groß bewährt. Auf Grund der notwendigen Probengröße und den damit verbundenen experimentellen Aufwand, wurden die Stoffe stichprobenartig mit ausgewählten Spezifikationen getestet.

Die ausgewählten Stoffe sind lösemittelfrei und im untersuchten Temperaturbereich chemisch stabil. Die Festigkeitssteigerung wird deshalb ausschließlich durch das Schmelzen, benetzen der Schleif- und Bindemittelkörner und wieder Abkühlen des Stoffes erreicht. Nachfolgend sind Ergebnisse aus der Probekörperherstellung mit den ausgewählten Stoffen dargestellt:

PEG 20000

PEG 20000 hat gegenüber dem PEG 6000 eine größere Molekülkettenlänge. Dadurch liegt der Schmelzpunkt des PEG 20000 etwas höher und das Wachs hat auch eine höhere Festigkeit. Deshalb wurde das PEG 6000 1:1 durch das PEG 2000 ausgetauscht. Der Probekörper ist im Abb 13 dargestellt.



<b>AP2 Probekörper-Nr. 94 (203,0 x 104,5 mm)</b>		
Korn [V%]	SCG F240	39,6
Bindung [V%]	V4N	6,5
Anfeuchtung [G%]	PEG 300	1,5
Feststoff 1 [G%]	PEG 20000	4,0
Feststoff 2 [G%]	-	-
Porenbildner [G%]	Oxalsäure	16,0
Entbinderung	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]
	130	20
Bemerkung	rissfrei; Dichte 1,42 g/cm <sup>3</sup> ; Shore-A 15	

Abb. 13 Testergebnis PEG 20000

Die Probekörper haben keine Risse, wie die mit PEG 6000. Die erreichte Rohfestigkeit nach den Entbindern ist etwa gleich der Festigkeit, die mit PEG 6000 erreicht wird. Polyethylenglykole mit längeren Kettenlängen z.B. PEG 20000 können anstelle von PEG 6000 ebenfalls eingesetzt werden. Der erreichbare Festigkeitszuwachs nach den Entbindern ist aber gering (Shore A-Härte: 15).

#### EO 42

Dieser Stoff erwies sich als ungeeignet und erzeugten nach dem Entbindern klaffende Risse im Probekörper. Im Abb.14 ist der Test mit EO 42 dargestellt.



AP2 Probekörper-Nr. 90 (205,5 x 102,5 mm)		
Korn [V%]	EKW F80	35,0
Bindung [V%]	V09	8,0
Anfeuchtung [G%]	PEG 300	1,5
Feststoff 1 [G%]	Deurex EO42	2,0
Feststoff 2 [G%]	-	-
Porenbildner [G%]	Oxalsäure	20,0
Entbinderung	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]
	130	24
Bemerkung	Risse; Dichte 1,58 g/cm <sup>3</sup> ; Shore-A 30	

Abb. 14 Testergebnis mit EO42 als Binder

Auf Grund des Auftretens von vielen Rissen wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

MP 2120

MP 2120 hatte in Vorversuchen an kleinen Probekörpern zu einer relativ hohen Festigkeit nach den Entbindern geführt. Deshalb wurde es 1.1 gegen PEG 6000 ausgetauscht. Das Testergebnis ist in Abb. 15 dargestellt.



AP2 Probekörper-Nr. 76		
Korn [V%]	EKW F80	35,0
Bindung [V%]	V09	8,0
Anfeuchtung [G%]	PEG 300	1,6
Feststoff 1 [G%]	Deurex MP2120	4,0
Feststoff 2 [G%]	-	-
Porenbildner [G%]	Oxalsäure	20,0
Entbinderung	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]
	165	4
Bemerkung	Riss am Umfang	

Abb. 15 Testergebnis mit 4% MP2120 als Binder

Der Prüfkörper wies nach den Entbindern mit  $T_{\max}=165^{\circ}\text{C}$  in der Mitte um den gesamten Umfang einen Riss auf. Deshalb wurde die Menge an MP 2120 reduziert

(Abb. 16). Außerdem wurde mit der optimierten Entbinderungstemperatur von 130°C entbindert.



<b>AP2 Probekörper-Nr. 83 (204,1 x 101,3 mm)</b>		
Korn [V%]	EKW F80	35,0
Bindung [V%]	V09	8,0
Anfeuchtung [G%]	PEG 300	1,5
Feststoff 1 [G%]	Deurex MP2120	2,0
Feststoff 2 [G%]	-	-
Porenbildner [G%]	Oxalsäure	20,0
Entbinderung	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]
	130	16
Bemerkung	Risse; Dichte 1,62 g/cm <sup>3</sup>	

Abb. 16 Testergebnis mit 2% MP2120 als Binder

Der gleiche Riss trat wieder auf; war aber weniger klaffend. Außerdem war die Rohfestigkeit zu gering, um den Probekörper von der Unterlage abzunehmen. Die Ursache dafür liegt darin, dass das MP2120 bei 130°C noch nicht aufschmilzt und somit das Gefüge nicht verfestigt werden kann. Mit weiter reduzierten Anteil (1,5%) wurde ein weiterer Testkörper hergestellt und bei 165°C entbindert.



<b>AP2 Probekörper-Nr. 78</b>		
Korn [V%]	EKW F80	35,0
Bindung [V%]	V09	8,0
Anfeuchtung [G%]	PEG 300	1,5
Feststoff 1 [G%]	Deurex MP2120	1,5
Feststoff 2 [G%]	-	-
Porenbildner [G%]	Oxalsäure	20,0
Entbinderung	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]
	165	4
Bemerkung	Riss am Umfang	

Abb. 17 Testergebnis mit 1,5% MP2120 als Binder

Wieder traten Risse auf. Daraus folgt, dass MP2120 für die Festigkeitserhöhung nach den Entbindern ungeeignet ist (Abb. 17).

## Deurex MA 7020 und WX9820

MA 7020 wurden ausgewählt, als die Entbinderungsversuche bei einer maximalen Temperatur von 165°C durchgeführt wurden. Die Schmelztemperaturen dieses Stoffes liegen oberhalb 130°C (Anhang 3). Deshalb ist keine Festigkeitssteigerung bei der Entbinderung bei 130°C zu erwarten. Die weitere Untersuchung dieses Stoffes wird deshalb nicht fortgesetzt.

Deurex WX 9820 ist eine Wachsemulsion. Der Schmelzpunkt des Wachses liegt mit ca. 110°C (Anhang 3) zwar wesentlich unter der Entbinderungstemperatur von 130°C. Da die Oxalsäure nicht mit einer wässrigen Lösung angesetzt werden kann (Rehydratisierung), muss die Masse vor der Zugabe von Oxalsäure getrocknet werden. Danach ist die Masse wieder trocken und tendiert zum Entmischen beim Einfüllen in die Pressform (wie auch bei Verwendung von WE 52). Am fertigen Schleifkörper sind dann die typischen Schlieren zu sehen. Wachsemulsionen müssen deshalb grundsätzlich als ungeeignet für die Oxalsäure-Technologie angesehen werden.

## Ceretan ME1620

Ceretan ME 1620 wurde stets in Kombination mit der Standardanfeuchtung (PEG 300 + PEG 6000) getestet. Auch Ceretan ME 1620 verursacht bei Zugabe von >1,5 % Risse (Abb. 18).

<b>AP2 Probekörper-Nr. 93 (203,5 x 101,1 mm)</b>		
Korn [V%]	EKW F80	35,0
Bindung [V%]	V09	8,0
Anfeuchtung [G%]	PEG 300	1,5
Feststoff 1 [G%]	PEG 6000	1,0
Feststoff 2 [G%]	Ceretan ME1620	1,5
Porenbildner [G%]	Oxalsäure	20,0
Entbinderung	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]
	130	20
Bemerkung	Risse; Dichte 1,64 g/cm <sup>3</sup> ; Shore-A 50	

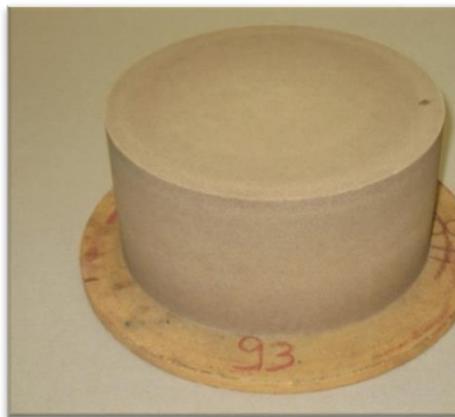


Abb. 18 Testergebnis mit 1,5% Ceretan ME1620 als Binder

Die Reduzierung des Ceretan ME1620 auf führt bei ansonsten gleichen Mengen an Zuschlagstoffen zu rissfreien Probekörpern (Abb. 19).



AP2 Probekörper-Nr. 92 (203,5 x 101,2 mm)		
Korn [V%]	EKW F80	35,0
Bindung [V%]	V09	8,0
Anfeuchtung [G%]	PEG 300	1,5
Feststoff 1 [G%]	PEG 6000	1,0
Feststoff 2 [G%]	Ceretan ME1620	1,0
Porenbildner [G%]	Oxalsäure	20,0
Entbinderung	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]
	130	24
Bemerkung	rissfrei; Dichte 1,62 g/cm <sup>3</sup> ; Shore-A 25	

Abb. 19 Testergebnis mit 1% Ceretan ME1620 als Binder

Die erreichbare Festigkeitssteigerung zum Versatz mit PEG 2000 wurde im Abb.20 demonstriert.



Korn [V%]	SCG F240	39,6
Bindung [V%]	V4N	6,5
Anfeuchtung [G%]	PEG 300	1,5
Feststoff 1 [G%]	PEG 20000	3,0
Feststoff 2 [G%]	Ceretan ME1620	1,0
Porenbildner [G%]	Oxalsäure	15,0
Entbinderung	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]
	130	20
Bemerkung	rissfrei; Dichte 1,45 g/cm <sup>3</sup> ; Shore-A 55	

Abb.20 Testergebnis mit 1% Ceretan ME1620 und 3 % PEG fest als Binder

Die Rohfestigkeit nach den Entbindern wurde mittels des Shore A -Messverfahrens ermittelt. Im Vergleich zur Shore A-Härte im Bild 2 konnte bei dieser Spezifikation die Shore A-Härte von 15 auf 55 gesteigert werden. Diese Festigkeit war ausreichend, um den Probekörper ohne Unterlage beim Ofenwagenaufbau für den keramischen Brand handhaben zu können. Die Kombination der

Standardanfeuchtung PEG 300 und PEG 6000 mit 1% Ceretan ME1620 scheint ausreichende Festigkeiten nach den Entbindern sicher zu stellen.

## 2.3 Granulierung der Oxalsäure

Die Oxalsäure ist im Handel nur als Oxalsäuredihydrat mit einer Korngröße von ca. 0,1-0,3 mm erhältlich. Für die Herstellung hochporöser Schleifkörper werden in Abhängigkeit von der Schleifmittelkorngröße künstliche Poren und damit auch Porenbildner in unterschiedlichen Größen benötigt (Abbildung 21).

<b>Bezeichnung</b>	<b>Granulatgröße</b>
<b>sehr fein (Ausgangsmaterial)</b>	0,1 - 0,3 mm
<b>fein</b>	>0,3 – 0,5 mm
<b>mittel</b>	>0,5 – 0,8 mm
<b>grob</b>	>0,8 – 1,2 mm
<b>sehr grob</b>	>1,2 – 1,6 mm

Abb. 21 benötigte Granulatkorngrößen

Die Oxalsäure ist ausschließlich als Hydrat im Handel erhältlich. Es kann aber nur Dehydratisiert als Porenbildner verwendet werden. Deshalb ist die Aufbereitung / Dehydratisierung neben der Granulierung für alle Porenbildnergrößen erforderlich.

Da die Partner des Verbundprojektes über keine technische Ausrüstung und keine verfahrenstechnische Erfahrungen zur Granulierung verfügen, musste das Teilprojekt Granulierung der Oxalsäure extern vergeben werden. Grundlage für den externen Auftrages war das Pflichtenheft (Anhang 4). Darauf aufbauend unterbreitete das IKTS Dresden den Verbundpartnern ein Angebot, das letztendlich zur Auftragsvergabe führte. Das Projekt wurde 2013-2014 vom IKTS bearbeitet. Im Abschlussbericht des IKTS Dresden zum Projekt Entwicklung einer Technologie zur Herstellung von Oxalsäure-Granulaten (Anhang 5) sind die Zielstellung und die Ergebnisse der Auftragsbearbeitung zusammengestellt.

Da die Erprobung der von IKTS entwickelten Testchargen bei den Verbundpartnern erfolgte, werden im Folgenden die Untersuchungsergebnisse der Verbundpartner mit den Testgranulaten vom IKTS dargestellt. Die vom IKTS übergebenen Granulat-Chargen sind in der Tabelle in Anhang 6 zusammengestellt.

Der Fokus der entwicklungsziele liegt im Pflichtenhefts in der Herstellbarkeit verschiedener Granulatkorngrößen

der ausreichenden Festigkeit des Granulats, um den Misch- und Pressvorgang schadlos zu überstehen

Im Schutz der granulierten Oxalsäure vor der Rehydratisierung durch Coating.

Für die Punkte 1 und 2 konnte relativ schnell Lösungen aufgezeigt werden (Anhang 5). Der Punkt 3, die Rehydratisierung zu unterbinden, wobei der Masseanteil der Hilfsstoffe für die Verfestigung und Ummantelung 10 Masseprozent des Granulats nicht überschreiten soll, erweist sich in der Projektbearbeitungszeit als nicht lösbar. Mit der als Coating verwendeten Stearinsäure konnte unter dieser Bedingung die Rehydratisierung bei Lagerung unter den normalen Umgebungsbedingungen nicht verhindert werden. Deshalb wurde zwischen den Vertragspartnern vereinbart, dass das Granulat mehr als 10 Masseprozent Coatingmaterial enthalten darf. Damit sollte die Möglichkeit eröffnet werden, ein stabiles Granulat, das nicht rehydratisiert, herzustellen. Die Vermeidung der Rehydratisierung unter normalen Umgebungsbedingungen gelang mit Stearinsäure erst bei einem Anteil von 30 Masseprozent. Dies wurde in Sorptionsuntersuchungen am IKTS eindeutig nachgewiesen (Anlage 5). Deshalb wurde den Verbundpartnern zuerst Kleinmengen der Granulatchargen T1620.1 und T1620.2 zur Verfügung gestellt. Mit diesem Material wurden Kleinschleifkörper hergestellt (Abbildung 22).

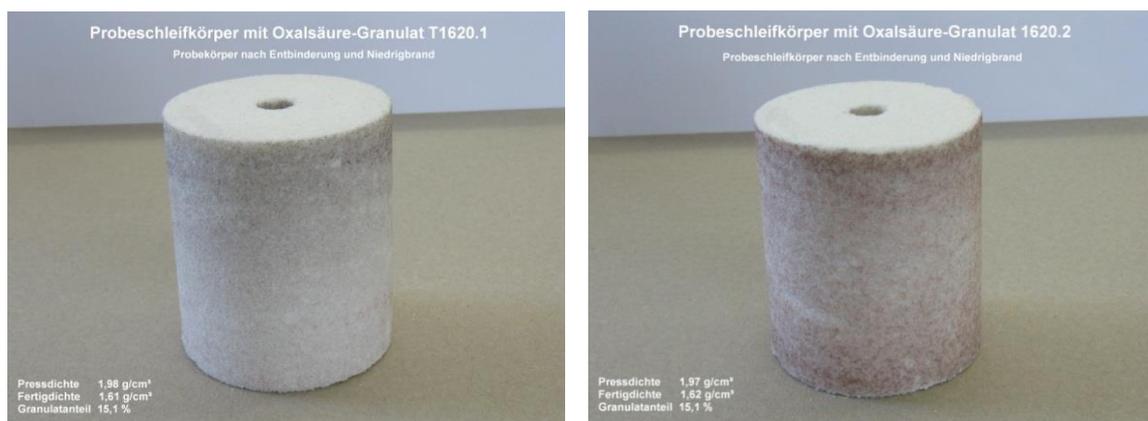


Abb. 22 Probekörper mit Granulatcharge T1620.1 und T1620.2

Diese konnte ohne Probleme, d.h. ohne Risse, Deformationen oder Verfärbungen, entbindert und gebrannt werden.

Danach wurde den Verbundpartnern die Granulat-Charge T1630.12 (10% Binder QPAC und 30% Coating Stearinsäure) zur Erprobung übergeben. Daraus wurden zuerst Kleinschleifkörper 50x17x12 mm hergestellt (Abbildung 23). Diese konnten ohne problemlos entbindert und gebrannt werden. Danach wurde ein Probekörper ( $\varnothing$  203 x 100 mm) mit 20 Masseprozent Granulat hergestellt. Der Probekörper ist in Abbildung 24 dargestellt. Plötzlich traten nach anfänglich schnellem Projektfortschritt unerwartete Probleme bei der Arbeit zur Granulierung der Oxalsäure auf.



Abb. 23 Kleinschleifkörper mit Oxalsäuregranulat T1620.2 und T1630.12 nach dem Entbindern 1 und 4 und nach dem Brennen 2 und 3

Die Probekörper  $\varnothing$  203 x 100 mm mit 20 Masseprozent Oxalsäure hatten nach dem Entbindern Risse, die durch eine Volumenzunahme des Probekörpers verursacht wurden. Die Klärung der Ursache für die Risse erwies sich als zeitaufwändig, so dass eine kostenneutrale Verlängerung der Projektlaufzeit bei der DBU beantragt wurde. Die Verlängerung wurde genehmigt.



Abb. 24 Probekörper  $\varnothing$  203 x 100 mm mit 20 Masseprozent Oxalsäure

Als ungünstig erwies sich, dass die vom IKTS bereitgestellten Mustercharge mengenmäßig klein waren, sodass in der Regel nur 1 Probekörper der Abmessung  $\varnothing$  203 x 100 mm mit 20 Masseprozent Oxalsäure hergestellt werden konnte. Eine Versuchswiederholung, um eventuell Herstellungsparameter zu variieren war dadurch nicht möglich. Die Untersuchungen hatten gezeigt, dass die Ergebnissen mit kleineren Probekörpern (z.B. 50x15x10mm) nicht auf die großen Probekörper übertragen werden konnten. Die Prozessparameter wurden immer so gewählt, wie sie mit nichtgranulierter Oxalsäure als optimal ermittelt wurden.

Als Ursache für die Risse im Probekörper in Abbildung 23 wurden folgende Punkte detektiert und untersucht:

1. Das Granulat ist wieder vollständig oder mindestens teilweise rehydratisiert
2. Die Materialien QPAK 40 (Binder) oder das Stearin (Coating) behindern das Austreiben der Oxalsäure aus dem Probekörper

Zuerst wurde der Feuchtegehalt des restlichen Granulates ermittelt. Es wurde ein etwas erhöhter Wassergehalt von ca. 3% gemessen. Ob dieser Feuchtegehalt die Ursache für die Risse war, lies sich nicht zweifelsfrei entscheiden, da von der Charge T1630.12 keine ausreichende Menge Granulat für eine Versuchswiederholung verfügbar war.

Zur Untersuchung des Einflusses des Binders QPAK 40 bzw. des Coatingmaterials Stearinsäure wurde vereinbart, Granulat ohne Stearinsäure zu testen. Um die Bindermenge im Granulat möglichst gering zu halten, wurde festgelegt, dem QPAK-Anteil von 10% auf 5% zu verringern. Die Granulatfestigkeit ist dann immer noch ausreichend hoch. Mit diesem Granulat (Charge T1645.1) wurde wieder ein Probekörper hergestellt. Dieser hatte keine Risse. Die Überprüfung des Feuchtegehaltes im Granulat lag zum Zeitpunkt der Verarbeitung ca. 1%.

Danach wurde, um eine Versuchswiederholung durchführen zu können, eine weitere Charge (T1657) gleicher Zusammensetzung vom IKTS zur Verfügung gestellt. Auch damit konnte ein Probekörper der Abmessung  $\varnothing$  203 x 100 mm mit 20 Masseprozent Oxalsäure ohne Risse hergestellt werden. Daraus konnte geschlussfolgert werden, dass der Binder QPAK 40 und eine Restfeuchte im Granulat <1% als Ursachen für die Risse ausgeschlossen werden kann.

Im nächsten Schritt wurde eine Granulatcharge (T1658), die mit 20% Stearinsäure gecoatet wurde, hergestellt. Von dieser Charge wurde wieder die Lagerfähigkeit bestimmt. Bereits nach 3 Tagen Lagerung unter normalen Raumbedingungen erreichte die Gewichtszunahme ein Maximum, d.h. das Granulat war wieder vollständig rehydratisiert. Die Ausgangsfeuchte betrug 1,4%. Parallel dazu wurde ein Probekörper hergestellt. Dieser Probekörper ist in Abbildung 25 dargestellt.



Abb. 25 Probekörper  $\varnothing$  203 x 100 mm mit 20 Masseprozent Oxalsäure (Charge T1658) nach dem Entbindern

Da dieses Granulat wegen der nicht ausreichenden Lagerfähigkeit für die Serienfertigung von hochporösen Schleifkörpern nicht geeignet ist, wurde eine weitere Granulat-Charge (T1661.8), mit 30% Stearinsäure als Coating getestet. Der damit hergestellte Probekörper ist in Abbildung 26 dargestellt. Wieder traten ähnliche Risse wie beim Probekörper, der mit der Granulatcharge T1630.12 hergestellt wurde, auf. Als Ursache für die Risse wurde angenommen, dass die Menge an Stearinsäure die Oxalsäure beim sublimieren so stark behindert, dass solch ein Druck im Innern aufgebaut wird, dass der Druck durch Rissbildung abgebaut wird. Eine Wiederholung der Test mit dem Granulat T1661.9 mit 20% Stearinsäure führte ebenfalls zu Rissen. Wahrscheinlich ist selbst mit 20% Stearinsäure

Die Ergebnisse der Granulat-Entwicklung können damit aus Sicht der Verbundpartner wie folgt zusammengefasst werden:

1. Die mechanischen Eigenschaften wie Granulatform, ausreichende Festigkeit, um den Misch- und Pressvorgang zerstörungsfrei zu überstehen, konnten sichergestellt werden.



Abb. 26 Probekörper  $\varnothing$  203 x 100 mm mit 20 Masseprozent Oxalsäure (T1661.8) nach dem Entbindern

2. Die zur Granulatherstellung eingesetzten Hilfsstoffe QPAK 40 und Stearinsäure sind chemisch inert gegenüber der Oxalsäure.
3. Das entwickelte Granulat lässt sich in den im Pflichtenheft geforderten Korngrößen herstellen.
4. Die Hilfsstoffe QPAK 40 und Stearinsäure sind keine Gefahrstoffe und haben damit ein im Sinne des Arbeitsschutzes ein geringeres Gefährdungspotential als Oxalsäure
5. Es gelang nicht ein geeignetes Granulat zu entwickeln, das einen Masseanteil der Hilfsstoffe (Verfestiger und Ummantlung) von höchstens 10% aufweist.  
Der Verfestiger QPAK 40 musste ca. 5 Masseprozent betragen, um eine ausreichende Festigkeit des Granulates zu erreichen.  
Zur Ummantelung (Coating) wurde Stearinsäure eingesetzt. Der Anteil der Stearinsäure im Granulat musste mindestens 30% betragen, um die geforderte Lagerfähigkeit sicherzustellen.
6. Mit diesem Granulat (5% Binder und 30% Coating) konnten kein Probekörper der Abmessung  $\varnothing$  203 x 100 mm mit 20 Masseprozent Oxalsäuregranulat ohne Risse hergestellt werden.

Damit muss der Schluss gezogen werden, dass zumindest mit Stearinsäure als Ummantelungsmaterial kein hinreichend funktionsfähiges Oxalsäure-Granulat herstellbar ist.

Für die Lösung der Probleme mit dem Ummantelungsmaterial, ist es erforderlich einen neuen Stoff zu finden, der bei geringen, einstelligen Masseprozentanteilen bereits einen ausreichenden Schutz gegen die Rehydratisierung gewährleistet. Sollte dieser Stoff gefunden werden, ist der Einsatz von Oxalsäuregranulat in der industriellen Serienfertigung immer noch möglich.

## 2.4 Schleiftechnischer Vergleich der Schleifkörper, die mit Porenbildner Oxalsäure bzw. Naphthalin hergestellt wurden

Im Projektantrag [ChS12] wurde bereits ein Schleifvergleich von 2 Schleifkörpern mit identischer Spezifikation (EKW 60 G16 V30G) beschrieben. Der Schleifkörper, der mit nicht granulierter Oxalsäure als Porenbildner hergestellt wurde, wurde mit einem Schleifkörper der mit Sasolwachs als Porenbildner hergestellt wurde, verglichen. In diesem Vergleich konnte festgestellt werden, dass mit dem Schleifkörper, der mit Oxalsäure hergestellt wurde, sogar geringere Schleifkräfte im Schleifversuch auftraten. Das Ergebnis dieses ersten Schleifvergleichs muss allerdings noch verifiziert werden. Trotzdem konnte der Schluss gezogen werden, dass durch den Ersatz des Porenbildners durch Oxalsäure nicht mit einer Verschlechterung der Schleifleitung zu rechnen ist.

Im Rahmen der Projektarbeit sollte deshalb durch eine externe Institution ein Schleifvergleich zwischen einen mit Oxalsäure und einem mit Naphthalin gefertigten Schleifkörper durchgeführt werden. Für den Vergleich sollten Testschleifkörper mit granulierter Oxalsäure als Porenbildner verwendet werden. Dadurch sollte erreicht werden, dass die Porengrößen und die innere Struktur der Schleifkörper weitestgehend gleich sind.

Das Oxalsäure-Granulat, mit dem die Scheiben hergestellt werden sollten, hätte aus der Scale-up-Granulierung im Pilotmaßstab entnommen werden. Dadurch, dass die Granulat-Entwicklung vor der Übertragung in den Pilotmaßstab abgebrochen wurde, stand kein Oxalsäure-Granulat für die Fertigung der Versuchsschleifkörper zur Verfügung. Deshalb wurde zwischen den Verbundpartner abgestimmt, den im Arbeitsplan festgelegten externen Schleifvergleich nicht in Auftrag zu geben.

## 2.5 Herstellung eines hochporösen Großschleifkörpers mit Oxalsäure als Porenbildner

Zur Bestätigung, dass die im Rahmen dieses Projektes entwickelte Fertigungstechnologie für hochporöse Schleifkörper mit Oxalsäure als Porenbildner auf großformatige Schleifkörper übertragen werden kann, sollte laut Arbeitsplan folgender Schleifkörper hergestellt werden:

Abmessung: 600x175x203,2

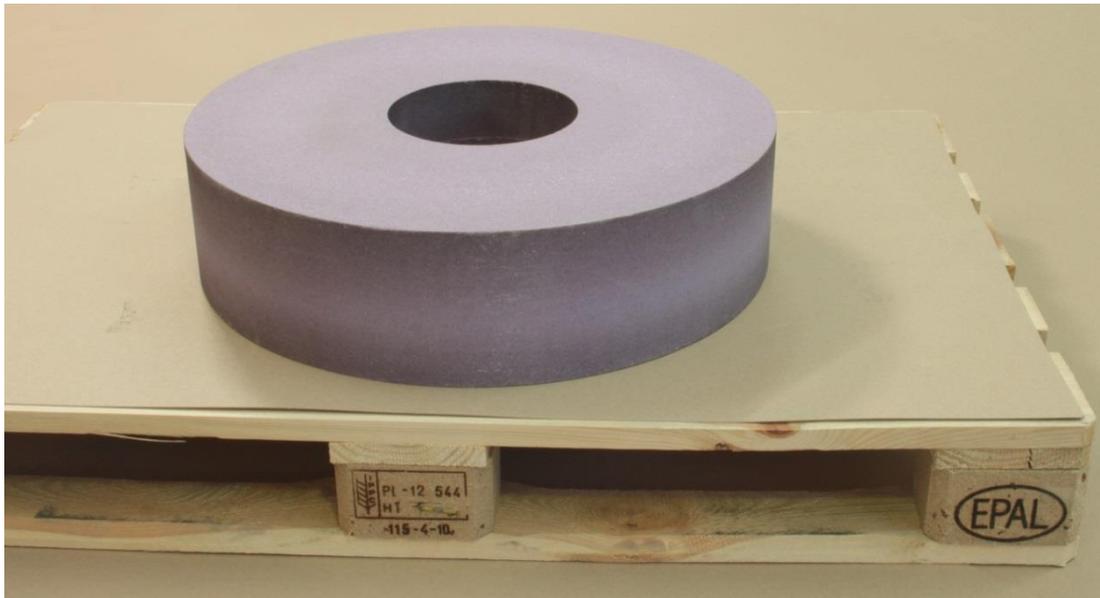
Rezeptur:	EKR F60	90%
	Keramisches Bindemittel	10%
	Oxalsäure (granuliert)	25%
	Verformungshilfsstoffe	
	Dichte nach dem Brand:	1,70 g/cm <sup>3</sup>

Für die Herstellung dieses Schleifkörpers werden ca. 20 kg granulierter Oxalsäure benötigt. Diese standen auf Grund des Abbruchs des Unterprojekts „Entwicklung einer Technologie zur Herstellung von Oxalsäuregranulaten“ nicht zur Verfügung, so dass dieser geplante großformatige, hochporöse Schleifkörper nicht hergestellt werden konnte. In Vorbereitung dieses Fertigungstests wurde aber bereits zur Testung der entwickelten Fertigungstechnologie ein großformatiger Schleifkörper mit nicht granulierter Oxalsäure folgender Abmessung und Rezeptur hergestellt:

Abmessung: 600x156x203,2

Rezeptur:	EKR F60	90 %
	V09	10 %
	Oxalsäure ( nicht granuliert)	10 %
	PEG 300	2,5 %
	PEG 6000	2,0 %
	Ceretan ME 1620	1,0 %
	Pressdichte	2,18 g/cm <sup>3</sup>
	Dichte nach dem Brand:	1,97 g/cm <sup>3</sup>

Der gepresste Schleifkörper wurde entbindert und anschließend gebrannt. Der gebrannte Schleifkörper ist in Abbildung 27 dargestellt. Der Schleifkörper hat keine Risse und keine Deformationen. Der Schleifkörper besitzt eine homogene Struktur. Damit konnte im ersten Skale-up-Versuch die prinzipielle Übertragbarkeit der entwickelten Labortechnologie auf die Fertigung nachgewiesen werden.



*Abb. 27 hochporöser Schleifkörper 600x156x203 nach dem keramischen Brand*

Da das verwendete Granulat unter normaler Raumatmosphäre (ca. 20°C; relative Luftfeuchtigkeit ca. 45%) zur Rehydratisierung neigt, mussten natürlich Maßnahmen ergriffen werden, um die Rehydratisierung der Oxalsäure im Fertigungsprozess zu verhindern. Deshalb wurde die Oxalsäure vor dem Mischen in einen luftdichten Behälter aufbewahrt. Nach dem Mischen wurde die Masse mit Plastikfolie abgedeckt und innerhalb der nächsten Stunde erfolgte die Formgebung durch Pressen. Der gepresste Schleifkörper wurde sofort mit Plastikfolie allseitig umhüllt und am gleichen Tag wurde der Schleifkörper in den Entbinderungssofen eingebaut und entbindert. Nach der Entbinderung ist die Oxalsäure vollständig aus dem Schleifkörper ausgetrieben. Dadurch ist der Schleifkörper wieder ohne Schutzmaßnahmen gegen die Rehydratisierung lagerfähig. Die Festigkeit des Schleifkörpers war ausreichend, um den Schleifkörper (Masse 103 kg) mit den üblichen Hebezeug auf den Ofenwagen aufzubauen. Der anschließende keramische Brand verlief störungsfrei.

Die Maßnahmen, die ergriffen wurden, um die Redhydratisierung der Oxalsäure zu verhindern, ermöglichten zwar die Fertigung einer Schleifscheibe, sie sind aber für die Serienfertigung zu aufwändig. Zudem kann der Anteil an der rehydratisierten Oxalsäure in der laufenden Serienfertigung schwer kontrolliert werden. Deshalb ist mit einer schwer abschätzbaren, erhöhten Ausschussrate auszugehen.

### 3 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse

Eine ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Verhabensergebnisse ist nicht möglich, da eine Umsetzung der Projektergebnisse in die Serienfertigung nicht möglich ist. Damit können auch keine ökologischen und ökonomischen Effekte erzielt werden.

#### 4 Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Die Vorhabensergebnisse werden unter den Verbundpartnern verteilt. Die DBU erhält den Abschlussbericht. Eine weitere Veröffentlichung der Verhabensergebnisse ist nicht vorgesehen.

#### 5. Fazit

Die Zielsetzung dieses Projektes war es eine Technologie für die Herstellung von hochporösen Schleifkörpern zu entwickeln. Als Porenbildner sollte Oxalsäure eingesetzt werden, um Naphthalin als Porenbildner zu substituieren.

Die Fertigungsschritte zur Schleifkörperherstellung umfassen

- das Mischen der Schleifkörperkomponenten (Schleifmittel, keramisches Bindemittel, Verformungshilfsstoffe und Porenbildner)
- Formgebung (durch Pressen der Masse in eine Form auf eine bestimmte Dichte)
- Entbindern des Porenbildners
- Brennen des Schleifkörpers bei Temperaturen von  $> 900\text{ °C}$  zur Erzeugung der Härte des Schleifkörpers
- Endbearbeitung (Einstellen der Maße und Laufgenauigkeit des Schleifkörpers war nicht Gegenstand dieser Technologieentwicklung)

Der Porenbildner Oxalsäure ist im Handel nicht in den erforderlichen Korngrößen und außerdem nur als Oxalsäurehydrat erhältlich. Das Oxalsäurehydrat musste deshalb dehydratisiert und granuliert werden. Dafür hatten die Vertragspartner weder die technische Ausrüstung noch das Know how. Deshalb wurde die Entwicklung einer Technologie zur Herstellung von Oxalsäure-Granulaten an ein externes Institut vergeben.

Es gelang geeignete Verformungshilfsstoffe zu finden, die sich inert zur Oxalsäure verhalten und die für die einzelnen Fertigungsschritte erforderlichen Masseigenschaften sicherstellen. Mit dem flüssigen PEG 300 und dem wachsartigen PEG 6000 wurden Stoffe gefunden, die eine ausreichende

Bildsamkeit und Rieselfähigkeit der Schleifkörpermasse bei der Formgebung gewährleisten. Die Entbinderungstemperaturkurve konnte optimiert werden, so dass Probekörper mit bis zu 40 Masseprozent Oxalsäureanteil ohne Rissbildung entbindert werden konnten. Durch den Hilfsstoff Ceretan ME 1640 konnte eine ausreichende Festigkeit der Schleifkörper nach den Entbindern sichergestellt werden. Dadurch ist der Aufbau der Schleifkörper auf den Ofenwagen für den keramischen Brand ohne Schädigung des Schleifkörpers möglich. Der keramische Brand und die Endbearbeitung werden identisch wie bei allen anderen keramischen Schleifkörpern durchgeführt.

Als problematisch erwies sich die Oxalsäure-Granulat-Entwicklung. Die Eigenschaften wie Korngröße, Festigkeit, Kornform konnten bei der Entwicklung realisiert werden. Das Problem, die Rehydratisierung der Oxalsäure durch eine Ummantelung mit einem geeigneten Stoff zu unterbinden und damit ein stabiles lagerfähiges Granulat herzustellen gelang nicht zufriedenstellend. Bei den bereit gestellten Granulatproben, die eine akzeptable Lagerfähigkeit aufwiesen, behinderte die Ummantelung das Austreiben der Oxalsäure, so dass keine Schleifkörperproben mit  $\varnothing 203 \times 100$  mm mit 20 Masseprozent Oxalsäure ohne Risse hergestellt werden konnten. Außerdem lag in diesen Granulatchargen der Hilfsstoffanteil bei ca. 35 Masseprozent. Dies würde beim industriellen Einsatz weitere Probleme im keramischen Brand durch exotherme Reaktionen verursachen. Im Pflichtenheft für die Granulatentwicklung waren maximal 10 Masseprozent Hilfsstoffe (Binder und Coatingmaterial) gefordert wurden. Da trotz kostenneutraler Projektverlängerung kein geeigneter Stoff für die Ummantelung gefunden wurde, musste die Oxalsäure-Granulat-Entwicklung abgebrochen werden.

Ohne ein lagerfähiger, Granulat, das auch die Entbinderung nicht behindert, ist die Umsetzung dieser Technologie für die Serienfertigung von hochporösen Schleifkörpern nicht möglich.

Eine Wiederaufnahme des Themas ist erst dann sinnvoll, wenn neue, geeignete Coating-Materialien zur Herstellung des Oxalsäuregranulats gefunden wurden. Dieses Material muss es ermöglichen mit einer prozentual geringen Menge das Oxalsäuregranulat vollständig vor der Rehydratisierung zu schützen und beim Entbindern die Sublimation der Oxalsäure nicht störend zu behindern.

## Literaturverzeichnis

- [Saw14] Sawodny, Nina: Naphthalin: Riecht es nur oder reizt es schon? IPA-Journal, 03/2014
- [Cor07] Corden, Caspar: Human Health Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantage and Drawbacks for Naphthalene. DEFRA/RPA-Report, Mai 2007
- [Ove13] Overlack GmbH, Sicherheitsdatenblatt gemäß 1907/2006/EG, Artikel 31 – Oxalsäure, 06.09.2013
- [Chr12] Christiani, S., Projektantrag für ein Verbundprojekt zur Entwicklung eines umwelt- und gesundheitsfreundlichen Verfahrens im Rahmen des Förderbereiches 1 der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück, 06.07.2012
- [Zsc14] [www.Zschimmer-schwarz.com](http://www.Zschimmer-schwarz.com)
- [Wik14] [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)
- [ChS12] Christiani, S. Projektantrag für ein Verbundprojekt zur Entwicklung eines umwelt- und gesundheitsfreundlichen verfahrens im Rahmen des Förderbereichs 1 der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück

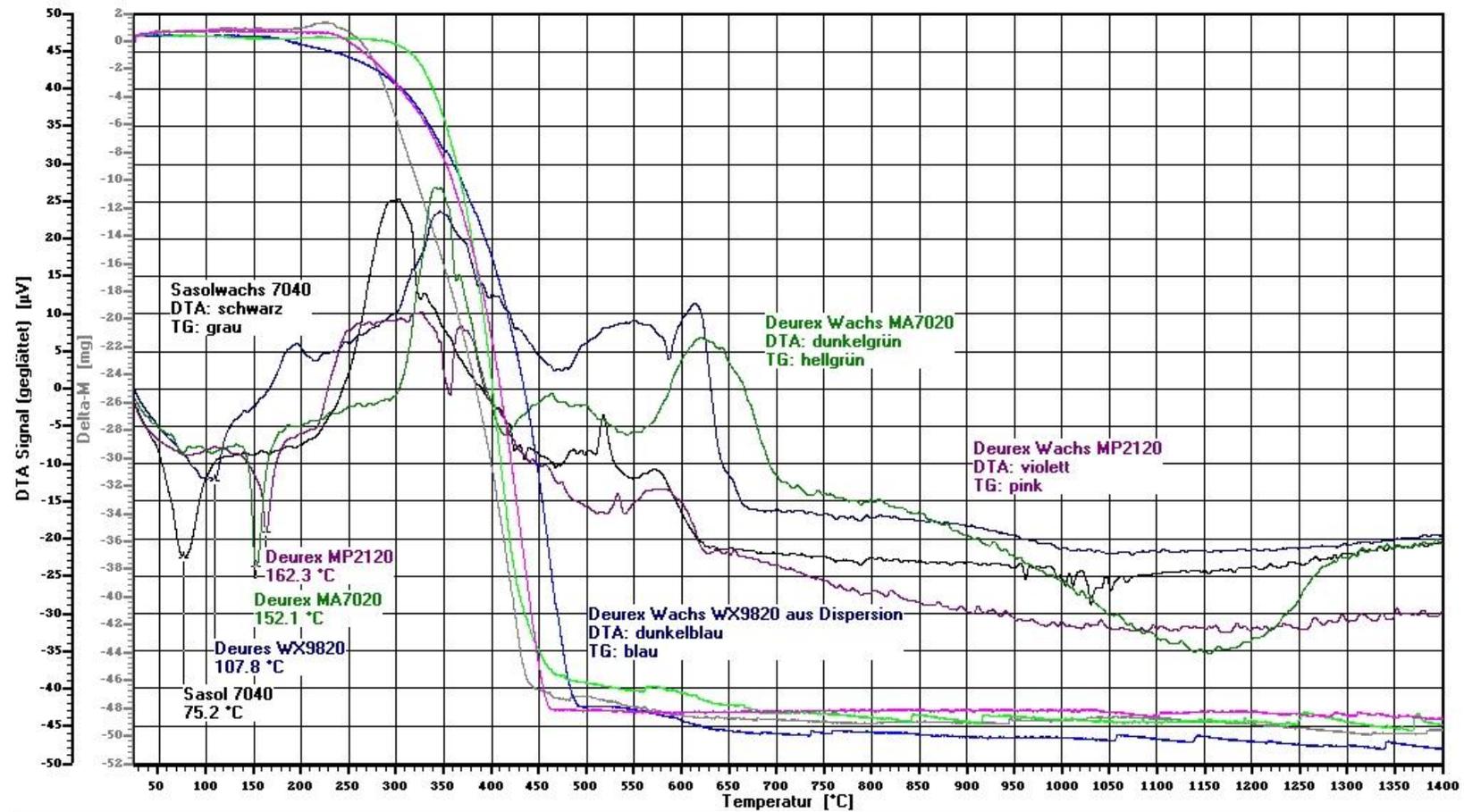
Anhang 1

## Anhang 2

<b>Verformungshilfsstoff</b>	<b>Applikation</b>	<b>Lieferant</b>
PEG 300 (Polyethylenglykol)	Anfeuchtung	Overlack GmbH
PEG 6000 (Polyethylenglykol)	Standardbinder für Rohfestigkeit nach Pressen und Entbindern	Overlack GmbH
PEG 20000 (Polyethylenglykol)	Binder für Rohfestigkeit nach Pressen und Entbindern	Th. Geyer GmbH & Co. KG
EO 42	Binder für Rohfestigkeit nach den Entbindern	<b>Deurex AG</b>
MA 7020 (Ethylene bis Stearamide -Wachs)	Binder für Rohfestigkeit nach den Entbindern	<b>Deurex AG</b>
MP 2120 (Polypropylenwachs)	Binder für Rohfestigkeit nach den Entbindern	<b>Deurex AG</b>
Ceretan ME 1620 (Polyethylenwachs)	Binder für Rohfestigkeit nach den Entbindern	Münzing GmbH
WX 9820 (Polyolefinwachs)	Binder für Rohfestigkeit nach den Entbindern	<b>Deurex AG</b>

### Anhang 3

#### Thermowaagenanalyse (TG und DTA) verschiedener Verformungshilfsstoffe



Datum:	04.01. bis 09.01.2012	Aufheizrate:	7.5 K/min
Referenz:	Aluminiumoxid	Einwaage:	99.3 mg
Probe:	div. Wachse	Einwaage:	50.0 mg

## Aufgabenstellung / Pflichtenheft zur Granulierung von Oxalsäure

---

### Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial steht Oxalsäure-Dihydrat zur Verfügung.

Lieferant: Overlack Chemische Produkte

Aachener Straße 258; 41061 Mönchengladbach

Hersteller: Mudanjiang Fengda Chemical Corp., Heilongjiang

Sicherheitsdatenblatt:



813135 Oxalsäure  
16\_09\_08 DE.pdf

Das Oxalsäure-Dihydrat liegt in einer Korngröße von ca. 0,1- 0,3 mm vor. Ein typisches Kornspektrum ist im Bild 1 zu sehen.



Bild 1: Korngröße des Oxalsäure-Dihydrates

## Aufgabenstellung

Ausgehend von dem Ausgangsmaterial ist eine Technologie zur Herstellung von Oxalsäure-Granulat zu entwickeln. Dabei sind folgende Bedingungen einzuhalten:

Im fertiggestellten Granulat muss die Oxalsäure wasserfrei (dehydratisiert) vorliegen.

Das Granulat muss in folgenden Korngrößen herstellbar sein:

<b>Bezeichnung</b>	<b>Granulatgröße</b>
<b>sehr fein (Ausgangsmaterial)</b>	0,1 - 0,3 mm
<b>fein</b>	>0,3 – 0,5 mm
<b>mittel</b>	>0,5 – 0,8 mm
<b>grob</b>	>0,8 – 1,2 mm
<b>sehr grob</b>	>1,2 – 1,6 mm

Da die Oxalsäure hygroskopisch ist, muss das Granulat mit einer wasserabweisenden Schicht ummantelt sein. Eine Re-Hydratisierung der Oxalsäure muss dadurch verhindert bzw. nahezu vollständig behindert werden (Die Wasseraufnahme muss bei 14tägiger Lagerung bei Raumtemperatur in einem nicht verschlossenen Gefäß < 2 Masseprozent betragen).

Die Granulatform sollte kugelförmig sein. Granulatformen ähnlich eines Kubus oder eines Zylinders sind ebenfalls möglich. Bei diesen Formen muss das Länge-Breite-Verhältnis maximal 1,3 betragen.

Das Granulat muss verfestigt sein. Dazu ist ein Stoff einzusetzen, der inert zur Oxalsäure ist. Eine chemische Reaktion mit der Oxalsäure darf bis zur Zersetzungstemperatur der Oxalsäure von 157°C nicht auftreten.

Diese Eigenschaften muss ebenfalls der Ummantelungsstoff aufweisen. Der Ummantelungsstoff und der Verfestiger können stofflich auch identisch sein.

Das Granulat muss derart verfestigt sein, dass es einen Misch- und Pressvorgang von keramischen Schleifkörpermassen standhält. Beim Pressvorgang einer keramischen Schleifkörpermasse (88% Edelkorund F60; 9 % keramisches Bindemittel und 3 % Dextrinlösung) mit einem Pressdruck von 10 MPa darf das Granulat in Pressrichtung nur < 5% plastisch deformiert werden.

Der Massenanteil des Verfestigers und des Ummantelungsstoffes muss  $< 10$  Masseprozent des Granulates betragen.

Verfestiger und Ummantelungsstoff dürfen weder explosiv, giftig oder umweltgefährdend sein.

#### Eignungsnachweis unter Fertigungsbedingungen

Im kleintechnischen Versuch ist durch den Auftragnehmer Granulat herzustellen. Von dem Granulat muss der Auftraggeber 50 kg in der Granulatgröße „mittel“ für eigene Tests zur Verfügung gestellt werden.

Der Eignungsnachweis gilt als erbracht, wenn mit dem Granulat Versuchsschleifkörper (Abmessung Dmr. 200mm; Breite: 100 mm) mit 15 Masseprozent Oxalsäuregranulat fehlerfrei hergestellt werden können.

#### Dokumentation

Die Ergebnisse der Untersuchungen sowie eine genaue Beschreibung der Fertigungstechnologie sind in einem Abschlussbericht zu dokumentieren. Alle Prozessparameter für die Granulatherstellung sind darin aufzuführen.

Die Einhaltung der unter Punkt 2 genannten Anforderungen an das Granulat sind im Bericht nachzuweisen.

## Anhang 5



Management  
System  
ISO 9001:2008  
ISO 14001:2004  
[www.tuv.com](http://www.tuv.com)  
ID 1100005194



**Fraunhofer**  
IKTS

## Abschlussbericht

zum Projekt

### Entwicklung einer Technologie zur Herstellung von Oxalsäure-Granulaten

**Auftrag:** 4580007413-0000187000/10.01.2013 sowie  
Vertragsänderung vom 30.10.2014 (Wegfall Stufen 4 und 5)

**Auftrag vom:** 10.01.2013 / Vertragsänderung vom 30.10.2014

**Angebots-Nr.:** 64-631-12-21.1

**Auftraggeber:** Hermes Schleifkörper GmbH, Lohrmannstr. 21, 01237 Dresden

**Auftragnehmer:** Fraunhofer IKTS Dresden, Winterbergstraße 28, 01277 Dresden

Dresden, den 15.12.2014

Freigabe:

  
Dr. Hagen Klemm  
Abteilungsleiter

  
Dr. Manfred Fries  
Verantwortl. Bearbeiter

# Inhalt

1 Zielstellung	52
2 Lösungsweg	53
3 Versuchsmaterialien	55
4 Versuchstechnik, Charakterisierungsmethoden	57
5 Ergebnisse	58
5.1 Technologie	58
5.2 Granulateigenschaften	60
6 Zusammenfassung und Bewertung des erreichten Entwicklungsstands	64
7 Anlagen	67

# 1 Zielstellung

Unter Verwendung eines vorgegebenen Ausgangsmaterials war eine Technologie zur Herstellung von Oxalsäuregranulat zu entwickeln, welches als Porosierungsmittel in Schleifscheiben eingesetzt werden soll. Folgende Ziele bzw. Zieleigenschaften des Oxalsäure-Granulates wurden angestrebt:

- a) Im konfektionierten Granulat soll die Oxalsäure wasserfrei (dehydratisiert) vorliegen.
- b) Das Granulat soll in folgenden Korngrößen herstellbar sein:
  - sehr fein 0,1 -0,3 mm
  - fein > 0,3 -0,5 mm
  - mittel > 0,5 -0,8 mm (Fokus der Technologieentwicklung)
  - grob > 0,8 -1,2 mm sehr grob > 1,2-1,6 mm
- c) Das Granulat ist mit einer wasserabweisenden Schicht zu ummanteln. Eine Re-Hydratisierung der Oxalsäure ist dadurch zu verhindern bzw. weitestgehend zu minimieren.
- d) Die Granulatform sollte kugelförmig sein. Ein max. Länge-Breite-Verhältnis von 1,3 ist zulässig.
- e) Das Granulat soll so verfestigt sein, dass es einem Misch-und Pressvorgang von keramischen Schleifkörpermassen standhält. Dazu sind Hilfsmittel einzusetzen, die sich inert zur Oxalsäure verhalten. Eine chemische Reaktion mit der Oxalsäure darf bis zur Zersetzungstemperatur der Oxalsäure von 157°C nicht auftreten. Gleiche Anforderungen werden an den Stoff für die Ummantelung gestellt.
- f) Der Massenanteil der Hilfsstoffe für Verfestigung und Ummantelung darf 10 Masseprozent des Granulates nicht überschreiten.
- g) Verfestiger und Ummantelungsstoff (Coating) dürfen in der im Granulat vorliegenden Form nicht explosiv sowie in Bezug auf Giftigkeit und Umweltgefährdung kein höheres Gefährdungspotenzial aufweisen, als der Rohstoff selbst.

Im Rahmen der Entwicklungs-und Optimierungsarbeiten sollten dem AG Testmuster mit einer Chargengröße von ca. 0,5 kg zur Charakterisierung und Bewertung übergeben werden.

Für den abschließenden Eignungsnachweis der entwickelten Granulate sollte dem AG eine Mustercharge von 25 ... 50 kg in der Fraktion "mittel" (0,5 ... 0,8 mm) mit optimierten Eigenschaften für Anmusterung und Bewertung unter realen Fertigungsbedingungen übergeben werden. Zum Abschluss der Arbeiten sind die ermittelten Charakterisierungsergebnisse, die verwendete Anlagentechnik sowie die Prozessparameter bei der Herstellung der optimierten Charge in Berichtsform zu dokumentieren.

## 2 Lösungsweg

Zur Lösung der Aufgabenstellung wurde der folgende Arbeitsplan entwickelt, der an den AG mit IKTS-Angebot Nr. 64-631-12-21.1 übermittelt und bestätigt wurde:

Aufgaben AG:

- Beistellung des Rohstoffs (Oxalsäure-Dihydrat, 150 kg)
- Anmusterung und Charakterisierung der Testchargen aus den Projektstufen 2 bis 4
- Übermittlung der Charakterisierungsergebnisse und der Bewertung an den AN

Aufgaben AN:

*Stufe 1: Auswahl Verfestiger und Coating, Rohstoffkonfektionierung und charakterisierung*

- Recherche Stoffeigenschaften, Auswahl geeigneter Verfestiger, Coating
- Einstellung der Partikelgröße des Rohstoffs über Grob- / Feinzerkleinerung (ca. 10 kg)
- optional / bei Bedarf: Pulver tempem (Dehydratisierung)
- Charakterisierung konfektionierter Rohstoff: Größenverteilung, Form, Trocknungskinetik an Luft, Sorptions- / Desorptionsverhalten bei Raumtemperatur, Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln
- Charakterisierung Verfestiger, Coating: Sorptions- / Desorptionsverhalten bei Raumtemperatur
- Auswahl geeignete Partikelgröße, geeignete Verfestiger / Coating

*Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung*

- Suspensionsherstellung und –variation der Eigenschaften (Basis: Material aus Stufe 1)
- Versuche zur Vorkonfektionierung / Keimherstellung über Sprühtrocknung, Produktfraktionierung
- Aufgranulierung in der Wirbelschicht auf Zielgröße 0,5 ... 0,8 mm, Variation der Prozessbedingungen und der Formulierung (Art / Gehalt Verfestiger), Fraktionierung
- optional / bei Bedarf: Granulate tempem (Erhöhung Festigkeit, nachträgliche Dehydratisierung)
- Oberflächencoating ausgewählter Testchargen, Variation der Prozessbedingungen und der Art / Schichtdicke des Coatings
- Prozessbegleitende Charakterisierung: Größe, Form / Länge-Breite-Verhältnis sowie an ausgewählten Chargen: Festigkeit, Sorptions- / Desorptionsverhalten bei Raumtemperatur
- Übergabe von Testmustern von ca. 0,5 kg an den AG zur Charakterisierung / Bewertung
- Präsentation der Ergebnisse aus Stufe 1 und 2 beim AG

### *Stufe 3: Optimierung und Anpassung der Eigenschaften*

- Aufbereitung und Konfektionierung Primärpulver auf Basis der Ergebnisse aus Stufe 1
- Optimierung von Rezeptur, Suspensionseigenschaften und Granulierparametern (Basis: Ergebnisse Stufe 2 / Bewertung übergebener Testmuster durch AG)
- optional / bei Bedarf: Optimierung Temperschnitt (Verfestigung) und Oberflächencoating
- Herstellung einer optimierten Mustercharge (ca. 6 ... 9 kg) und Übergabe an AG zur Charakterisierung und Bewertung
- Charakterisierung der Mustercharge: Größe, Form / Länge-Breite-Verhältnis, Festigkeit, Sorptions- / Desorptionsverhalten
- Präsentation der Ergebnisse aus Stufe 3 beim AG

### *Stufe 4: Scale up und Musterfertigung*

- Versuchsvorbereitung: Zusammenstellung Parameter für Scale up, Beschaffung Versuchsmaterial, Logistik
- Übertragung Aufbereitung und Konfektionierung Primärpulver in den Pilotmaßstab
- Scale up Granulierung und Oberflächencoating in den Pilotmaßstab
- Scale up Fraktionierung und (bei Bedarf) Tempern (Verfestigung) der Oxalsäure-Granulate
- Hinweis: Die Versuche zur Pulveraufbereitung, Granulierung und zum Coating erfolgen, sofern erforderlich und nicht anders vereinbart, in Kooperation mit Herstellern der relevanten Anlagen unter Verwendung deren Pilot-Versuchstechnik
- Charakterisierung der Mustercharge: Größe, Form / Länge-Breite-Verhältnis, mechanische Eigenschaften / Festigkeit, Sorptions- / Desorptionsverhalten bei Raumtemperatur
- Übergabe der Mustercharge aus den Scale-up-Versuchen (Produkt „mittel“, 0,5 ... 0,8 mm, ca. 25 ...50 kg) an AG zur Charakterisierung und Bewertung

### *Stufe 5: Projektdokumentation*

- Zusammenfassung von Charakterisierungsergebnissen, verwendeter Anlagentechnik, Formulierung und Prozessparametern bei der Herstellung der optimierten Charge / Mustercharge in Berichtsform sowie Übergabe des Abschlussberichtes in 3-facher Ausfertigung an den AG.

Während der Projektbearbeitung mussten mehrere Modifikationen des Arbeitsplanes vorgenommen werden. So waren die ursprünglich vorgesehenen „Verfestiger“ (Phenolharzbasis) und die ursprünglich für Coating vorgesehene Organik-Kombination zum Zeitpunkt des Projektstarts nicht mehr kommerziell verfügbar (REACH). Deshalb mussten innerhalb des Projektes Alternativkomponenten recherchiert und bemustert werden, was mehr Zeit in Anspruch nahm, als ursprünglich geplant war

Darüber hinaus erwies es sich als äußerst schwierig, externe Partner für das Scale-up der Entwicklung zu finden. Die bekannten Partner für die Trockenzerkleinerung (Oxalsäure) waren aufgrund langfristiger Liefervereinbarungen im relevanten Projektzeitraum nicht in der Lage, die angefragten Zerkleinerungsaufgaben (Stufe 4) zu übernehmen. Im Projektverlauf wurde auch ersichtlich, dass zum gegenwärtigen Zeitpunkt kein (bekannter) externer Partner in der Lage ist, die letztendlich umgesetzte Entwicklung anlagentechnisch lückenlos umzusetzen.

Gemäß Vertragsänderung vom 30.10.2014 entfielen schließlich die Stufen 4 und 5 des Arbeitsplanes, da in Stufe 3 keine Testcharge hergestellt werden konnte, mit der alle avisierten Zieleigenschaften erreicht werden (vgl. auch Abschnitt 6).

### 3 Versuchsmaterialien

Als Basis der Entwicklung wurde durch den AG Oxalsäure-Dihydrat definiert. Zum verwendeten Ausgangsmaterial (beigestellt durch den AG) wurden folgende Informationen übermittelt (lt. Pflichtenheft vom 03.05.2012 / übermittelt am 29.05.2012, zzgl. Sicherheitsdatenblatt):

- Bezeichnung: Oxalsäure-Dihydrat (Hersteller: Mudanjiang Fengda Chemical Corp., Heilongjiang)
- Korngröße: ca. 0,1 - 0,3 mm
- Kornform: unregelmäßig, aggregiert, spratzig (lt. Bildnachweis)
- Eigenschaften: gesundheitsschädlich (Xn), ätzend, Schmelzpunkt 101°C. Zersetzung ab 157°C (Freisetzung CO / CO<sub>2</sub>)

Im Rahmen der Projektstufe 2 wurde die Oxalsäure nach einer Vortrocknung trocken vorzerkleinert, um die Herstellung von homogenen, sphärischen Granulaten zu ermöglichen. Die Partikelgrößenverteilungen (im Original / vorzerkleinert) sind in Abbildung 3.1 sowie in Tabelle 3.1 gegenübergestellt. Die Abbildung 3.2 visualisiert Struktur und Morphologie der beiden Ausgangsfractionen.

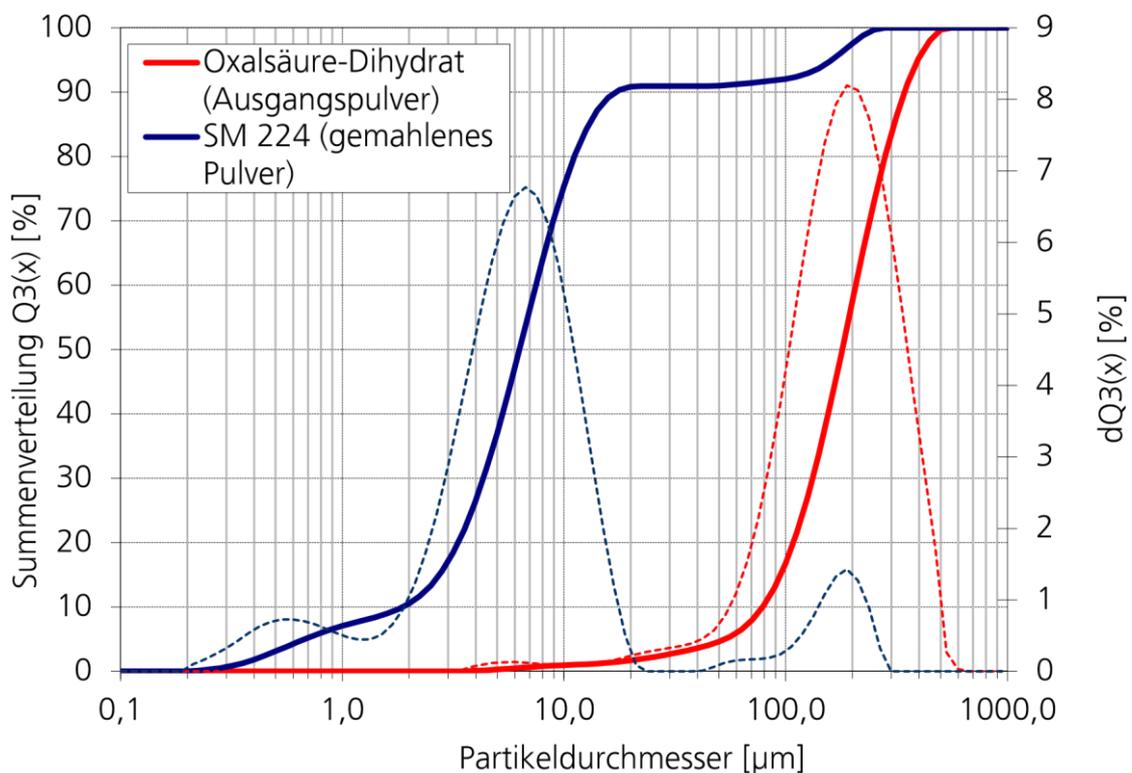


Abbildung 3.1: Partikelgrößenverteilung der verwendeten Oxalsäure im Originalzustand und nach Vorzerkleinerung in der Gegenstrahlmühle

Charakteristische Durchmesser	Ausgangspulver	SM 224 (vorzerkleinert)
$d_{10} / \mu\text{m}$	79	1,9
$d_{50} / \mu\text{m}$	180	6,3
$d_{90} / \mu\text{m}$	343	17,1
$d_{100} / \mu\text{m}$	631	ca. 282 (*)

Tabelle 3.1: Charakteristische Durchmesser der Partikelgrößenverteilung der verwendeten Oxalsäure im Originalzustand und nach Vorzerkleinerung  
 (\*) Grobanteil ist ein Messartefakt, resultierend aus Produktagglomeration

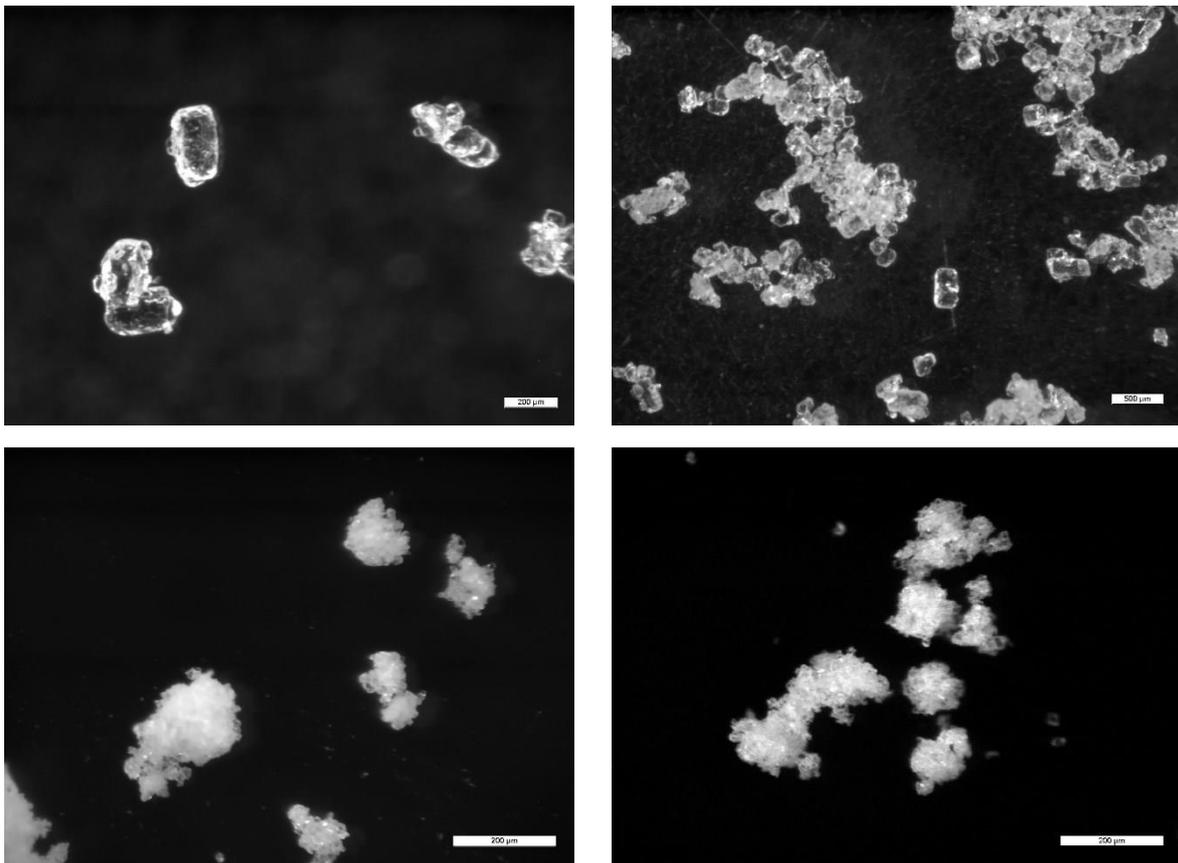


Abbildung 3.2: Oxalsäure (-dihydrat) wie in der Entwicklung verwendet *oben*: Ausgangszustand, *unten*: Oxalsäure nach Vorzerkleinerung in der Gegenstrahlmühle

Weiterhin wurde eine breite Palette an organischen Bindemittel / Coatings (Zusammenstellung gemäß Anlage 2 –Meilensteintreffen vom 10.10.2013) getestet. Für die Entwicklungschargen wurden folgenden Additive ausgewählt und verwendet:

- QPAC 40 (Empower Materials) als Bindemittel bei der Granulierung
- Stearinsäure (Merck) als Coating

Als Lösungsmittel wurden verwendet:

- Aceton (Granulierung)
- Ethanol (Coating)

## 4 Versuchstechnik, Charakterisierungsmethoden

Im Rahmen der Entwicklung wurde folgende Versuchstechnik verwendet:

- Trockenschrank für die Vortrocknung / Dehydratisierung der Oxalsäure (60 .... 70°C)
- Fässer / Gebinde, vorab geflutet mit N<sub>2</sub> (trocken) für die Zwischenlagerung der getrockneten Oxalsäure bis zur Verarbeitung
- Gegenstrahlmühle AFG 150 (Hosokawa Alpine AG) mit N<sub>2</sub> (trocken) als Betriebsgas zur Vorzerkleinerung der Oxalsäure
- Rollenstuhl, Deckelfässer, Mahlkugeln zur Homogenisierung und Suspensionsherstellung
- Sieb 250 µm zur Abtrennung von evtl. enthaltenen Agglomeraten aus der Suspension vor der Verarbeitung
- Wirbelschichtanlage AGT 150 (Fa. Glatt GmbH) mit N<sub>2</sub> (trocken) als Betriebs- und Zerstäubungsgas, Betrieb im Frischgasbetrieb, Batchbetrieb
- Siebsatz 100 ... 1000 µm zur Fraktionierung der Granulate während des Batchbetriebs
- Vakuum-Trockenschrank zur Zwischenlagerung / Nachtrocknung der Oxalsäuregranulate, vor und nach dem Coating, RT bzw. 50 / 60°C (Bedingungen in Abstimmung mit AG)
- Verschiedene gebräuchliche Labortechnik und Ausrüstungen für das Vorlösen / Mischen der organischen Hilfsstoffe

Für die Charakterisierung der Ausgangspulver und der Granulatchargen wurden folgende Methoden verwendet:

- MS 2000 (Fa. Malvern) mit Trockendispergiereinheit zur Bestimmung der Größenverteilung der Primärpulver
- Siebe sowie dynamische Formanalyse (Qicpic, Fa. Sympatec) für ausgewählte Chargen zur Bestimmung der Granulatgröße / Granulatgrößenverteilung
- Dynamische Formanalyse (Qicpic, Fa. Sympatec) zur Analyse der Granulatform (ausgewählte Chargen)
- Thermowaage (Fa. Mettler Toledo) für die Bestimmung des Feuchtegehaltes bzw. der Masenabdampfrate (50 ... 90°C)
- Sorptionsisotherme / Mikrowaage zur Bestimmung des Sorptions- / Desorptionsverhaltens der Rohstoffe und der Testgranulate bei Raumtemperatur
- Stereomikroskop (Fa. Leica) zur Anfertigung von Aufnahmen der Rohstoffe und der Testgranulate sowie zur Bewertung der äußeren Form / Struktur und des Agglomerationszustands
- Instrumentierte Prüfpresse (UPM Zwicki Z2.5, Fa. Zwick) zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der Granulate und des Referenzmaterials im Druckversuch

## 5 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden aufgrund der Vielzahl der durchgeführten Arbeiten nur die wesentlichen Entwicklungsergebnisse zusammengefasst. Die Einzelergebnisse der einzelnen Projektstufen wurden in drei Meilensteintreffen detailliert vorgestellt (vgl. Präsentationen in den beigefügten Anlagen des Berichts).

In den Vorarbeiten gemäß Stufe 2 des Arbeitsplans wurden insgesamt 17 Testchargen zur Vorauswahl der organischen Additive und der Einsatzkonzentration hergestellt. Aus den Vorarbeiten wurden als Bindemittel QPAC 40 (Einsatzkonzentration 10 bzw. 5%) und als Coating für die Oberflächenbeschichtung Stearinsäure (Einsatzkonzentration 20 bzw. 30%) als potenziell geeignete Additive ausgewählt. Geringere Coatingmengen als 20%, bezogen auf die Gesamtmasse des Granulates, konnten die Rehydratisierung der Oxalsäure nicht wirksam verhindern. Bei Verwendung von 30% Coatinganteil konnten Granulate hergestellt werden, die bei Luftfeuchten bis 50% rel. Feuchte nahezu keine Feuchtaufnahme zeigten. Alle anderen getesteten Organika führten entweder zu einem starken Verkleben bei der Verarbeitung oder zeigten nicht die gewünschte hemmende Wirkung in Bezug auf die die Feuchtaufnahme des Granulates.

### 5.1 Technologie

Im Rahmen der Entwicklung wurde die nachfolgend in Abbildung 5.1 schematisch dargestellte Technologie (lösungsmittelbasiert, Inertbedingungen) in zwei Prozessvarianten entwickelt, die durch folgende Prozessschritte gekennzeichnet ist:

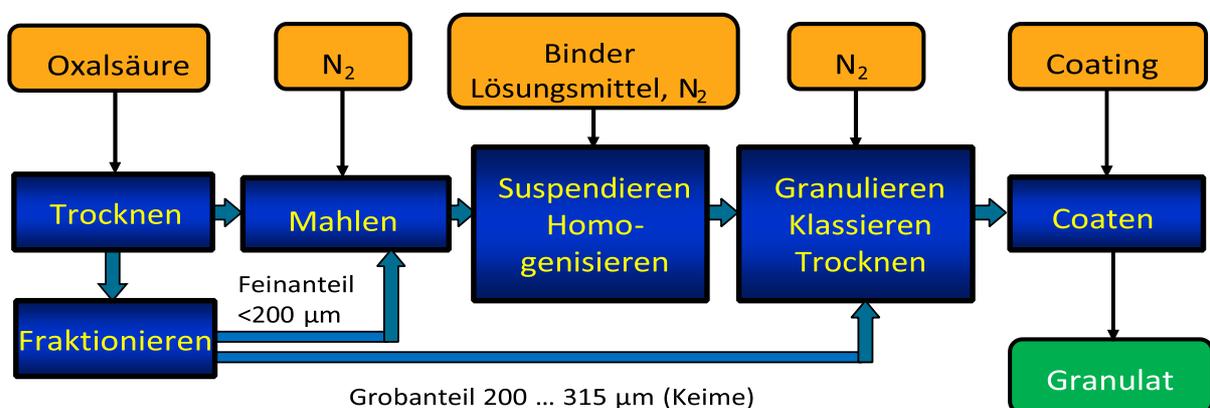


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der entwickelten Herstellungstechnologie für Oxalsäuregranulat

#### Prozessvariante 1:

- Vortrocknung Oxalsäure (5 h / 60°C im Trockenschrank)
- Vorzerkleinerung in Gegenstrahlmühle unter N<sub>2</sub> (trocken), Ziel d<sub>90</sub> < 20 µm
- Suspensionsherstellung und Homogenisierung im geschlossenen Deckelfass auf dem Rollenstuhl
- Vorlage Aceton
- Lösen QPAC 40 (10 bzw. 5 Ma%)
- Zudosieren Oxalsäure (zerkleinert), Feststoffgehalt der Suspension 30 Ma%
- Homogenisierung für 4 h im geschlossenen Deckelfass auf dem Rollenstuhl unter Verwendung von Mahlkugeln 20 mm / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Schutzsiebung der Suspension < 250 µm zur Vermeidung von groben Restagglomeraten • Granulierung der Suspension bzw. Aufgranulierung der feineren Fraktionen bis zur Zielgröße (0,5 – 0,8 mm) in der Wirbelschicht unter Inertbedingungen (N<sub>2</sub> / trocken) ○ Ansatzmenge Keime 100 ... 200 ml ○ Schicht- / Granuliertemperatur 20 ... 25°C ○ Sprühdrate 0,2 ... 0,3 kg / h Suspension
- Zwischenzeitliche Fraktionierung (Stufen: 0,1 – 0,2 / 0,2 – 0,315 / 0,315 – 0,5 / 0,5 – 0,63 / 0,63 – 0,8 mm)
- Lagerung der fertigen Keime vor der im Vakuumtrockenschrank (50°C / mindestens 24 h)
- Coating der Keime in Zielfraktion mit einer Stearinsäurelösung (20% Feststoffgehalt; n Aceton, später Ethanol)

#### Prozessvariante 2:

- Basierend auf Prozessvariante 1 mit folgenden Modifikationen:
- Aussieben einer Grobfraction (0,2 ... 0,315 µm) der getrockneten Oxalsäure
- Vorlage der Grobfraction Oxalsäure als Keime in der Wirbelschicht und schrittweise Beschichtung der Keime bis zur Zielgröße 0,5 – 0,8 mm ○ Schicht- / Granuliertemperatur 40°C ○ Sprühdrate 0,2 ... 0,7 kg / h Suspension

#### Anmerkungen:

Die Prozessvariante 1 wurde nur zu Beginn der Entwicklung umgesetzt (verwendet bis Charge T 1620.1/.2), da durch den AG größere Mustermengen an Granulat benötigt und abgerufen wurden, als gemäß Arbeitsplan ursprünglich vereinbart war. Mit der verfügbaren technologischen Basis konnten die geforderten Chargengrößen auf Basis der Prozessvariante 1 nicht bereitgestellt werden. Alle Folgechargen ab Batch T 1630 wurden nach Prozessvariante 2 hergestellt.

Eine durchgängige Lagerung aller Keimfraktionen vor dem Coating unter Vakuum konnte aus Kapazitätsgründen nicht sichergestellt werden. Vor dem Coating wurde jede fertige Keimcharge jedoch unter den o.g. Bedingungen noch einmal nachgetrocknet und die Restfeuchte bestimmt.



Die äußere Form der entwickelten Oxalsäuregranulate ist regelmäßig. Die relevanten Parameter zur Formkennzeichnung (Sphärizität, Seitenverhältnis) liefern für die im Projekt fokussierte Fraktion 0,5 – 0,8 mm (mittel) für mit einem Coating versehene Chargen ein mittleres Seitenverhältnis von  $a_{50} = 0,85$ . Dies entspricht einem Länge-Breite-verhältnis gemäß Aufgabenstellung von 1,18 (vgl. Tabelle 5.1). Es konnte außerdem festgestellt werden, dass die Formparameter (Regelmäßigkeit) für Granalien mit Coating günstiger ausfallen. So wird z.B. die Formverteilung durch das Coating enger (Abbildung 5.3). Aus zurückliegenden IKTS-Projekten ist weiterhin bekannt, dass mit zunehmender Granulatgröße die Gleichmäßigkeit der Granalien zunimmt.

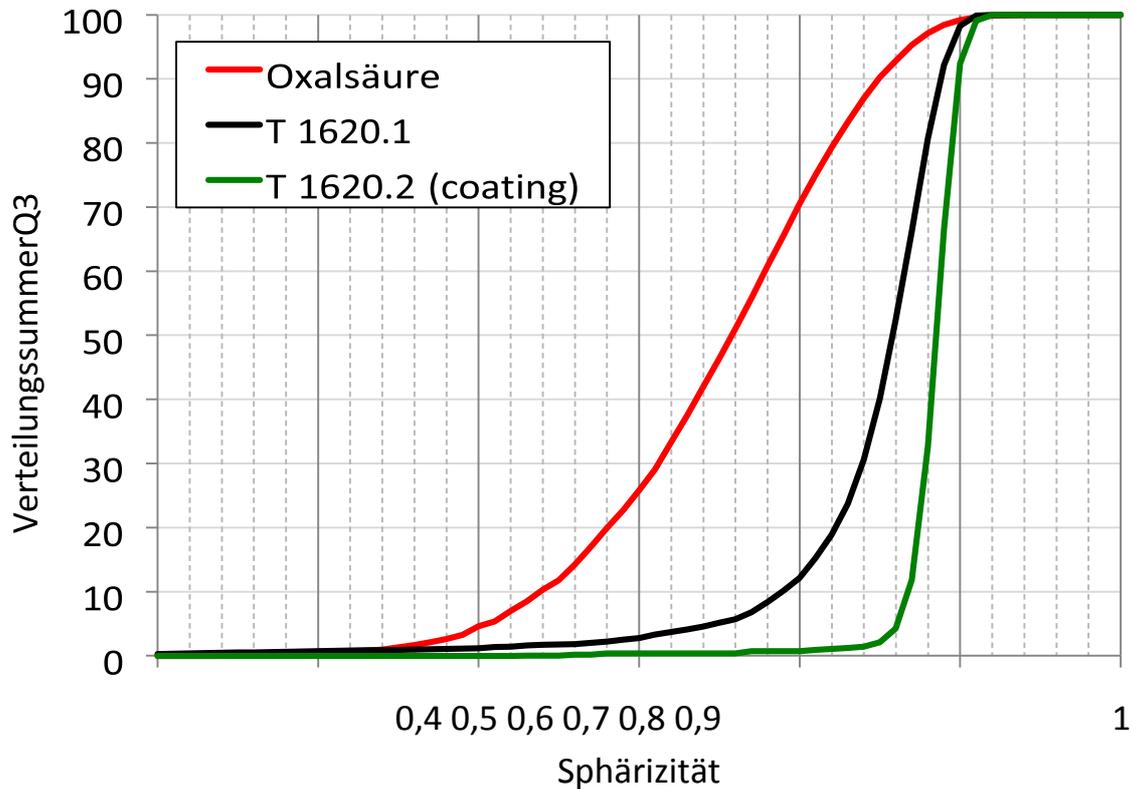


Abbildung 5.3: Formverteilung (hier Sphärizität) der entwickelten Oxalsäuregranulate (ungecoatet / gecoatet) im Vergleich zum Ausgangsmaterial

Seitenverhältnis (SV)	Oxalsäure (SV)	T 1620.1 (SV)	T 1620.2 coating / (SV)	T 1620.2 coating (Länge-BreiteVerhältnis)
$a_{10}$	0,54	0,68	0,76	1,31
$a_{50}$	0,70	0,82	0,85	1,18
$a_{90}$	0,83	0,91	0,91	1,10

Tabelle 5.1: Formverteilung (hier Seitenverhältnis) der entwickelten Oxalsäuregranulate (ungecoatet / gecoatet) im Vergleich zum Ausgangsmaterial

In umfangreichen Vorversuchen wurde die Wirkung verschiedener Additive in Bezug auf die Verhinderung der Rehydratisierung untersucht. Daraus ergab sich, dass lediglich mit Stearinsäure bei einer Einsatzkonzentration von 30% bez. auf die Granulatmasse ein ausreichender Effekt erzielt werden konnte. Exemplarisch sind in Abbildung 5.4 die gemessenen Sorptions- und Desorptionskurven für Granulate ohne Coating (nur Binder, T 1620.1) und mit Coating (T 1620.2) den Kurven für das Ausgangsmaterial gegenübergestellt. Es wird ersichtlich, dass bei einem Coating mit 30% Stearinsäure die Wasseraufnahme des Granulates bis zu einer Luftfeuchte von ca. 50% rel. Feuchte nahezu unterdrückt werden kann. Die maximale Feuchteaufnahme des Granulates bei höheren Luftfeuchten und Messzeiten von ca. 1 Woche betrug ca. 4 Ma%. Alle anderen getesteten organischen Additive konnten unter den erforderlichen Randbedingungen entweder nicht als Coating verarbeitet werden oder erweisen sich als wirkungslos.

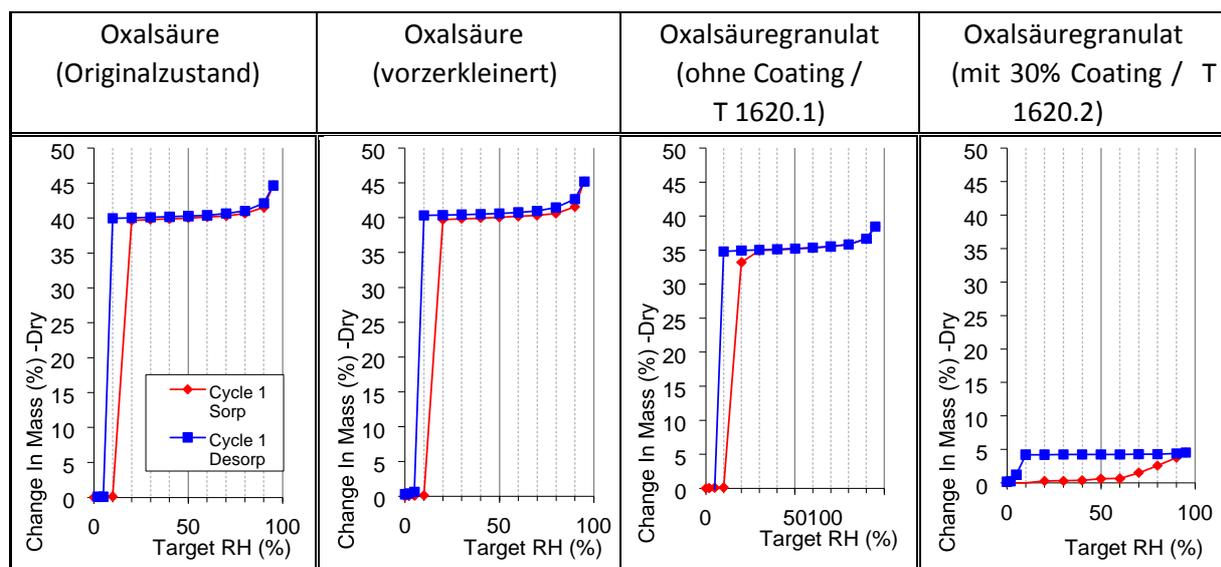


Abbildung 5.4: Sorptionsverhalten an Luft (23 ... 25°C) der entwickelten Oxalsäuregranulate (ungecoatet / gecoatet) im Vergleich zum Ausgangsmaterial

Die mechanischen Eigenschaften der Entwicklungsgranulate würden im uniaxialen Druckversuch an Einzelgranalien bei Raumtemperatur ermittelt. Im Vergleich zum Referenzmaterial (Sasolwax 7040) wiesen alle getesteten Granulatchargen höhere Bruchkräfte und höhere Bruchlasten (Festigkeiten) auf (vgl. Tabelle 5.2, Abbildung 5.5). Die Oxalgranulate erwiesen sich als formstabiler als das Referenzmaterial, was durch die geringere Bruchdeformation zum Ausdruck kommt. Für die Ausbildung von gleichmäßigen Poren im Formkörper sind die ermittelten mechanischen Eigenschaften als sehr günstig zu bewerten.

Kennwerte (Mittelwerte)	Sasolwax	T 1620.2	T 1630.12	T 1645.1	T 1661.8
Prüfdurchmesser/ [mm]	0,63	0,62	0,45	0,51	0,59
Deformation bei $F_{max}$ / [%]	24,0	10,3	7,7	7,6	n.b.
(Bruch-)Kraft / [N]	0,45	1,18	0,88	0,86	0,83
Spez. Bruchlast / [MPa]	1,43	4,00	5,50	4,29	3,06

Tabelle 5.2: Vergleich der mechanischen Eigenschaften ausgewählter Entwicklungschargen Oxalsäuregranulat im Vergleich zum Referenzmaterial

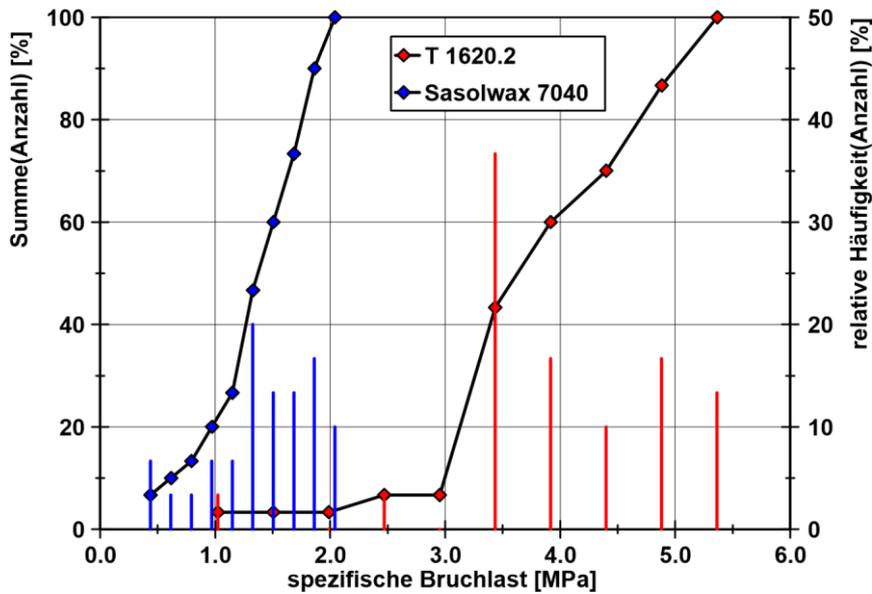


Abbildung 5.5: Spezifische Bruchlast der entwickelten Oxalsäuregranulate (gecoatet) im Vergleich zum Referenzmaterial

Insgesamt wurden acht Musterchargen von Entwicklungsgranulaten mit variiertes Spezifik an den AG zur Bemusterung übergeben. In Tabelle 5.3 sind diese Chargen zusammengestellt und entsprechend dem Ergebnis der Anmusterung gekennzeichnet.

Charge	Menge	Körnung Oxalsäure	Binder bei Granulierung	Coating	Ergebnis Bemusterung
T 1620.1	0,45 kg	< 20 µm	10% QPAC 40	ohne	i.O. (kleiner FK)
T 1620.2	0,30 kg	< 20 µm	10% QPAC 40	30% Stearinsäure	i.O. (kleiner FK)
T 1630.12	1,99 kg	> 200 µm / < 20 µm	10% QPAC 40	30% Stearinsäure	n.i.O. (großer FK)
T 1645.1	1,20 kg	> 200 µm / < 20 µm	5% QPAC 40	ohne	i.O. (großer FK)
T 1657	2,30 kg	> 200 µm / < 20 µm	5% QPAC 40	ohne	i.O. (großer FK)
T 1658	1,25 kg	> 200 µm / < 20 µm	5% QPAC 40	20% Stearinsäure	i.O. (großer FK)
T 1661.8	1,60 kg	> 200 µm / < 20 µm	5% QPAC 40	30% Stearinsäure	n.i.O. (großer FK)
T 1661.9	0,96 kg	> 200 µm / < 20 µm	5% QPAC 40	20% Stearinsäure	n.i.O. (großer FK)

Tabelle 5.3: Zusammenstellung der gelieferten Entwicklungschargen mit Chargenspezifik und Bemusterungsergebnis lt. AG (grün = positives, rot = negatives Ergebnis)

Alle Testgranulate konnten bis zur Formkörperherstellung problemlos verarbeitet werden. Nach dem ersten thermischen Behandlungsschritt traten jedoch in mehreren Fällen Formkörperfehler auf, insbesondere bei großen Bauteildimensionen. Fehlerfreie Formkörper großer Abmessung konnten nur aus Oxalsäuregranulaten ohne Coating (T 1645.1, T 1657) bzw. mit nicht vollständig geschlossenen Oberflächenbeschichtungen (T 1658) erhalten werden.

Weiterhin trat die Rissbildung insbesondere dann auf, wenn die Oxalsäuregranulate noch einen erhöhten Restfeuchtegehalt ( $> 2 \dots 3,6 \%$ , Messergebnisse zwischen AG und AN differieren leicht aufgrund unterschiedlicher Methoden) aufwiesen, vermutlich resultierend aus dem Granulierschritt oder durch Wiederbefeuchtung bei Lagerung vor dem Coating. Ein zusätzlicher Trocknungsschritt bei  $> 70 \dots 90^\circ\text{C}$  (exemplarisch durchgeführt bei Charge T 1657 durch den AG) beseitigte zwar das Problem der Rissbildung, führte jedoch zu deutlich poröseren Keimen (vgl. Ergebnisse in Tabelle 5.4). Diese zeigten eine höhere und schnellere Wasseraufnahme, auch nach einem Coating mit Stearinsäure (Beispiel T 1658). Es ist zu vermuten, dass ein Teil der Oxalsäure bereits bei der Nachtrocknung abdampft und für das Coating eines derart porösen Keims eine deutlich höhere Menge an Stearinsäure erforderlich wäre, um das Granulat gegen Wiederbefeuchtung zu schützen. Dies wiederum würde einen noch höheren Anteil an Organik bedeuten, als 35% (aktueller Entwicklungsstand).

Charge	Körnung Oxalsäure	Binder bei Granulierung	Nachtrocknung	Porosität
T 1620.1	$< 20 \mu\text{m}$	10% QPAC 40	ohne	27,5%
T 1645.1	$> 200 \mu\text{m} / < 20 \mu\text{m}$	5% QPAC 40	ohne	31,2%
T 1657	$> 200 \mu\text{m} / < 20 \mu\text{m}$	5% QPAC 40	Ja (T $> 70 \dots 90^\circ\text{C}$ )	41,0%

Tabelle 5.4: Ergebnis der Porositätsuntersuchung an unbeschichteten Keimen, ohne (T 1620.1 / T 1645.1) und mit (T 1657) Nachtrocknungsschritt bei Temperaturen  $> 70 \dots 90^\circ\text{C}$

## 6 Zusammenfassung und Bewertung des erreichten Entwicklungsstands

Zusammenfassend wird der erreichte Entwicklungsstand den avisierten Zieleigenschaften gemäß Aufgabenstellung in einem Soll-Ist-Vergleich gegenübergestellt und bewertet.

- a) Im konfektionierten Granulat soll die Oxalsäure wasserfrei (dehydratisiert) vorliegen.

Diese Zielstellung konnte bei wenigen Musterchargen mit einem Coating ab 30% Stearinsäure (weitgehend) erreicht werden. Dafür ist die vorherige Trocknung des granulierten Oxalsäure-Keims erforderlich. Die Trocknungstemperatur muss unterhalb von  $75^\circ\text{C}$  liegen, da sonst eine beginnende Zersetzung der Oxalsäure zu beobachten ist, die zu einer erhöhten Porosität des Keims führt und noch höhere Coating-Mengen als 30% erfordern würde, um die Granulatoberfläche gegen die Rehydratisierung zu schützen.

b) Das Granulat soll in folgenden Korngrößen herstellbar sein:

- sehr fein 0,1 - 0,3 mm
- fein > 0,3 - 0,5 mm
- mittel > 0,5 - 0,8 mm (Fokus der Technologieentwicklung)
- grob > 0,8 - 1,2 mm
- sehr grob > 1,2 - 1,6 mm

Diese Zielstellung wurde erreicht. Mit dem entwickelten Technologieansatz sind alle Größenfraktionen darstellbar. Im Rahmen des Projektes wurde die Herstellung von Granulaten bis zur Fraktion > 0,5 – 0,8 mm demonstriert. In anderen Projekten wurde jedoch nachgewiesen, dass mit der gewählten Technologie Granalien mit einer Größe bis > 5 mm darstellbar sind.

Die sehr feinen Zielfraktionen können nur aus vorzerkleinerter Oxalsäure hergestellt werden. Alle anderen Größenfraktionen sind entweder komplett aus vorzerkleinerter Oxalsäure oder alternativ durch Beschichtung von gröberen Oxalsäurepartikeln des Ausgangsmaterials mit vorzerkleinerter Oxalsäure herstellbar.

c) Das Granulat ist mit einer wasserabweisenden Schicht zu ummanteln. Eine Re-Hydratisierung der Oxalsäure ist dadurch zu verhindern bzw. weitestgehend zu minimieren.

Diese Zielstellung wurde erreicht. Die Dehydratisierung von mit der entwickelten Technologie granulierten Oxalsäure kann durch ein Coating mit Stearinsäure ab einem Masseanteil von 30% an der Gesamtmasse des finalen Granulates erzielt werden.

d) Die Granulatform sollte kugelförmig sein. Ein max. Länge-Breite-Verhältnis von 1,3 ist zulässig.

Diese Zielstellung wurde erreicht. Die hergestellten Granulate (Beispiel T 1620.2) wiesen eine hohe Sphärizität und ein mittleres Länge-Breite-Verhältnis von ca. 1,18 ( $a_{50} = 0,85$ ) auf. Je größer die Produktfraktion wird, desto geringer wird bei der verwendeten Technologie das Länge-Breite-Verhältnis.

e) Das Granulat soll so verfestigt sein, dass es einem Misch- und Pressvorgang von keramischen Schleifkörpermassen standhält. Dazu sind Hilfsmittel einzusetzen, die sich inert zur Oxalsäure verhalten. Eine chemische Reaktion mit der Oxalsäure darf bis zur Zersetzungstemperatur der Oxalsäure von 157°C nicht auftreten. Gleiche Anforderungen werden an den Stoff für die Ummantelung gestellt.

Mechanische Festigkeit: Diese Zielstellung wurden erreicht. Die ermittelte mechanische Festigkeit der hergestellten Oxalsäuregranulate lag durchweg über der des Referenzmaterials. In der Anmusterung der Musterchargen beim AG gab es keinerlei Probleme in Bezug auf Granulatbruch oder zu starke Deformation.

„Inertes“ Verhalten: Diese Zielstellung wurde für das Granulat selbst erreicht. Die final eingesetzten organischen Hilfsstoffe (QPAC 40 und Stearinsäure) zeigten augenscheinlich keine Reaktion mit der Oxalsäure.

In der Anwendung und in Kombination mit dem kompletten Versatz des AG gab es jedoch bei höheren Stearinsäuregehalten (ab 20%) Probleme, die sich z.T. in einer Schwarzfärbung der Formkörper nach dem ersten Schritt der thermischen Behandlung bei 130°C äußerten. Dieser Effekt wird jedoch nicht auf eine Reaktion der eingesetzten Hilfsstoffe mit Oxalsäure zurückgeführt. Vielmehr wird davon ausgegangen, dass die Schwarzfärbung auf eine unvollständige Zersetzung ggf. auch Pyrolyse der organischen Hilfsstoffe unter den

gegebenen technologischen Randbedingungen bei der Herstellung der Formkörper zurückzuführen ist.

- f) Der Massenanteil der Hilfsstoffe für Verfestigung und Ummantelung darf 10 Masseprozent des Granulates nicht überschreiten.

Diese Zielstellung konnte nicht erreicht werden. Die eigentliche Granulierung kann mit Bindergehalten ab ca. 3 Ma% durchgeführt werden; in der Entwicklung wurden 5% verwendet. Um eine Rehydratisierung der Oxalsäure wirksam zu vermeiden sind jedoch große Coating-Mengen (30 Ma%) erforderlich.

- g) Verfestiger und Ummantelungsstoff (Coating) dürfen in der im Granulat vorliegenden Form nicht explosiv sowie in Bezug auf Giftigkeit und Umweltgefährdung kein höheres Gefährdungspotenzial aufweisen, als der Rohstoff selbst.

Diese Zielstellung wurde erreicht. Die ausgewählten organischen Hilfsstoffe sind keine Gefahrstoffe und ungefährlich. Die im Rahmen der Herstellung verwendeten Lösungsmittel sind im Produkt nicht mehr enthalten.

Im Rahmen der Entwicklungs- und Optimierungsarbeiten sollten dem AG Testmuster mit einer Chargengröße von ca. 0,5 kg zur Charakterisierung und Bewertung übergeben werden.

Diese Auflage wurde erfüllt. Durch den AG wurden im Projektverlauf stets größere Mustermengen als ursprünglich vereinbart abgefordert (1 – 2 kg), die mit der zur Verfügung stehenden Labortechnologie des IKTS mehrmals nur mit zeitlicher Verzögerung und erhöhtem Aufwand hergestellt werden konnten.

Für den abschließenden Eignungsnachweis der entwickelten Granulate sollte dem AG eine Mustercharge von 25 ... 50 kg in der Fraktion "mittel" (0,5 ... 0,8 mm) mit optimierten Eigenschaften für Anmusterung und Bewertung unter realen Fertigungsbedingungen übergeben werden. Zum Abschluss der Arbeiten sollten die ermittelten Charakterisierungsergebnisse, die verwendete Anlagentechnik sowie die Prozessparameter bei der Herstellung der optimierten Charge in Berichtsform dokumentiert werden.

Die externe Fertigung der Überführungscharge und die ausführliche Dokumentation der Projekt- und Überführungsergebnisse (gemäß Stufen 4 und 5 des IKTS-Angebotes) entfallen gemäß getroffener Abstimmung auf dem letzten Projekttreffen, da letztendlich keine der Entwicklungschargen alle avisierte Zieleigenschaften komplett erfüllen konnte.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine vollständige und dauerhafte Dehydratisierung der Oxalsäure nur erreicht werden kann, wenn der zuvor dehydratisierte Rohstoff sowohl im Granulier- als auch im Coatingprozess nicht mit Umgebungsluft (und damit Feuchte) in Kontakt gerät. Dies ist praktisch nur unter durchgängigen Inertbedingungen (N<sub>2</sub>) in einer geschlossenen Prozesskette möglich. Bei Kombination der Einzelprozesse, wie im Rahmen der Entwicklung praktiziert, ist die durchgängige Vermeidung der Rehydratisierung der Oxalsäure extrem zeitaufwendig und nur sehr schwer umzusetzen.

Problematisch ist die lt. aktuellen Entwicklungsergebnissen erforderliche hohe Menge an Coating

(Stearinsäure), um die Dehydratisierung der Oxalsäure zu gewährleisten. Dieser hohe Anteil an Stearinsäure behindert unter den beim AG verwendeten technologischen Randbedingungen offensichtlich das Austreiben der Oxalsäure, so dass es bei größeren Bauteilen in den meisten Fällen zu Rissbildungen der Formkörper kam. Intakte Formkörper konnten nur bei kleineren Dimensionen, bei Verwendung von Oxalsäuregranulaten ohne Coating oder von Oxalsäuregranulaten mit nicht vollständig abgeschlossener Oberfläche hergestellt werden. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass wahrscheinlich die Prozessführung / Kinetik bei der thermischen Behandlung der entwickelten Granulate für die Rissbildung verantwortlich ist. Es ist denkbar, dass bei deutlich verlangsamter Ausheizkinetik in unteren Temperaturbereich bis 75°C und ggf. zusätzlicher Haltezeiten (z.B. bei 70°C), die Stearinsäure vollständig aufgeschmolzen ist und ausreichend freie Porenkanäle vorliegen, damit das Austreiben der Oxalsäure bei geringen Massenänderungsraten und so die Herstellung rissfreier Formkörper möglich ist. Allerdings sind die dann zu erwartenden Prozesszeiten und die damit verbundenen Herstellkosten für dieses Produktsegment lt. Angabe AG aus wirtschaftlicher Sicht uninteressant.

Das nicht vollständige Erreichen der avisierten Entwicklungsziele ist final damit zu begründen, dass es nicht gelungen ist, ein Coatingmaterial zu finden, welches unter den erforderlichen Randbedingungen:

- wasserfreie Verarbeitung im lösungsmittelbasierten Versatz
- geringe Einsatzkonzentration (ca. 5%)
- Freigabe der Porenkanäle im Presskörper bei Temperaturen deutlich unterhalb der beginnenden Abdampfung der Oxalsäure (< 75°C)

einen ausreichenden Schutz der Oxalsäuregranulate gegen Rehydratisierung bietet. Künftige Entwicklungsansätze für Porosierungsmittel auf Basis von Oxalsäure sollten auf diesen Themenschwerpunkt fokussiert werden.

Die im Projektverlauf ebenfalls diskutierte Option einer Beschichtung der Oxalsäuregranulate mit aufgeschmolzenem, kurzkettigen PEG, konnte aufgrund fehlender technologischer Voraussetzungen nicht getestet werden. Es ist jedoch unsicher, ob eine derartige Beschichtung geeignet wäre, da PEG als stark hygroskopisch charakterisiert wurde und damit die Wasseraufnahme des Oxalsäuregranulates dauerhaft kaum unterdrücken kann.

## 7 Anlagen

Anlage 1: Präsentation 1. Meilensteintreffen vom 25.06.2013

Anlage 2: Präsentation 2. Meilensteintreffen vom 10.10.2013

Anlage 3: Präsentation 3. Meilensteintreffen vom 03.07.2014

Anlage 4: Laborbericht Drucktest Sasolwax im Vergleich zu Charge T 1620.2 vom 19.07.2014

# Anlage 1

---

# Entwicklung einer Technologie zur Herstellung von Oxalsäure-Granulaten

1. Meilensteintreffen, Hermes Schleifkörper GmbH, 25.06.2013

---



AG Pulvertechnologie  
Manfred Fries  
Andrè Bilz  
Susanna Eckhard  
Bianca Glöß

---

© Fraunhofer

- Informationen / Ergebnisse unterliegen der Geheimhaltung -

---

## *Gliederung*

---

- ④ **Vorbemerkungen**
- ④ Aufgabenstellung
- ④ Technologie- / Lösungsansatz
- ④ **Stufe 1: Rohstoffkonfektionierung und -charakterisierung**
- ④ Partikelgröße, -form, Sorptions- / Desorptionsverhalten Oxalsäure
- ④ Rohstoffkonfektionierung / Trockenzerkleinerung ④ **Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung**
- ④ Experimentelles / Musterherstellung
- ④ Granulatcharakterisierung: Größe, Form, Sorptions- / Desorptionsverhalten, mechanische Eigenschaften
- ④ **Projektstatus und Ausblick**

---

© Fraunhofer

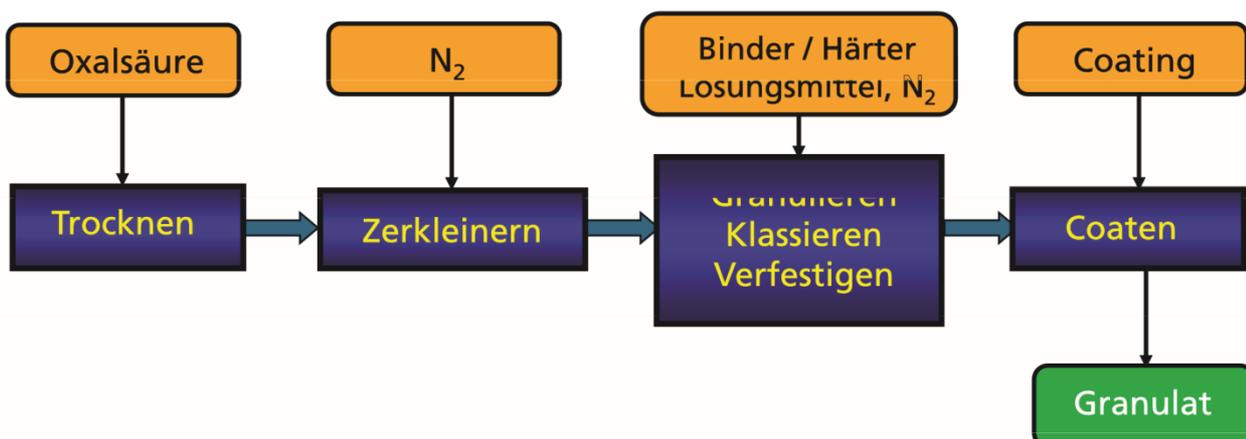
# Aufgabenstellung Technologie- und Granulatentwicklung Porosierungsmittel

- ④ Oxalsäure wasserfrei (dehydratisiert) im Granulat vorliegend
- ④ Avisierte Korngrößen: 5 Klassen, 0,1 – 0,3 ... > 1,2 – 1,6 mm
- ④ Fokus der Technologieentwicklung: > 0,5 – 0,8 mm (mittel)
- ④ Wasserabweisenden Schicht um Granulat, Re-Hydratisierung Oxalsäure verhindern bzw. weitestgehend minimieren
- ④ Granulatform kugelförmig (max. Länge-Breite-Verhältnis 1,3 bzw. 0,77)
- ④ Ausreichende mech. Stabilität der Granalien (Misch- und Pressvorgang)
- ④ Hilfsmittel müssen inert zur Oxalsäure sein, keine chemische Reaktion mit Oxalsäure bis zur Zersetzungstemperatur von 157°C
- ④ Massenanteil Hilfsstoffe (Verfestigung, Ummantelung) max. 10 Ma%
- ④ Hilfsstoffe nicht explosiv sowie bzgl. Giftigkeit und Umweltgefährdung kein höheres Gefährdungspotenzial als der Rohstoff selbst

© Fraunhofer



## Technologie- / Lösungsansatz



Technologie / Anlagen Entwicklung:

Trockenschrank (Luft)	Gegenstrahlmühle (inert, trocken)	Wirbelschichtenanlage ext. Klassierung (inert, trocken)	Wirbelschichtenanlage (inert, trocken)
--------------------------	--------------------------------------	---	---

© Fraunhofer



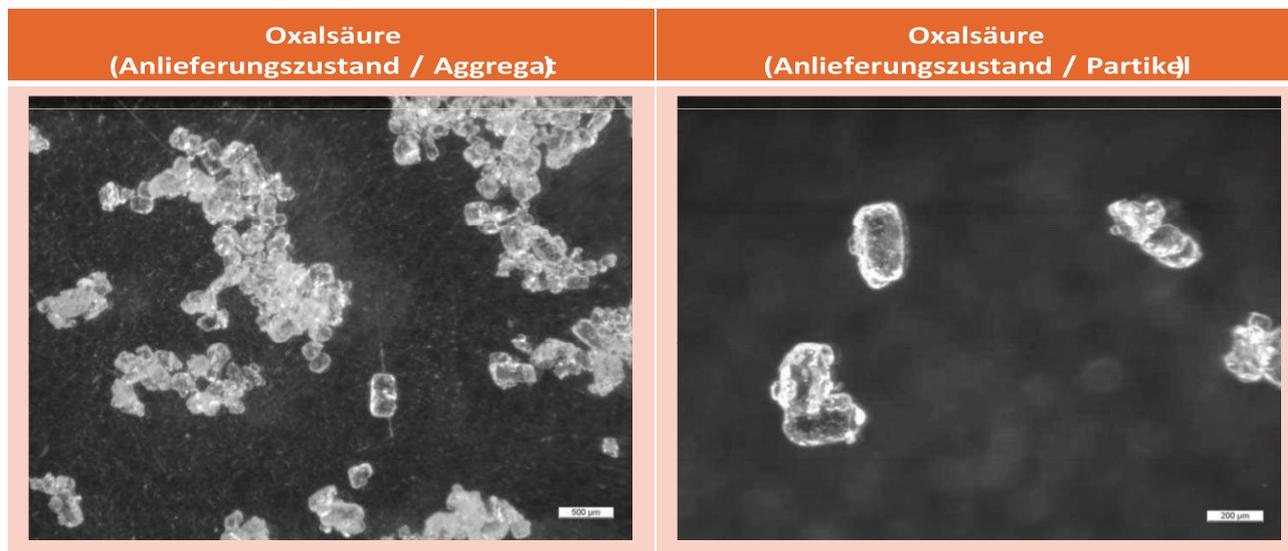
# Gliederung

- ④ Vorbemerkungen
- ④ Aufgabenstellung
- ④ Technologie- / Lösungsansatz
- ④ **Stufe 1: Rohstoffkonfektionierung und -charakterisierung**
- ④ Partikelgröße, -form, Sorptions- / Desorptionsverhalten Oxalsäure
- ④ Rohstoffkonfektionierung / Trockenzerkleinerung ④ Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung
- ④ Experimentelles / Musterherstellung
- ④ Granulatcharakterisierung: Größe, Form, Sorptions- / Desorptionsverhalten, mechanische Eigenschaften ④ Projektstatus und Ausblick

© Fraunhofer

 **Fraunhofer**  
IKTS

## Stufe 1: Rohstoffkonfektionierung und -charakterisierung - Partikelform / Größe

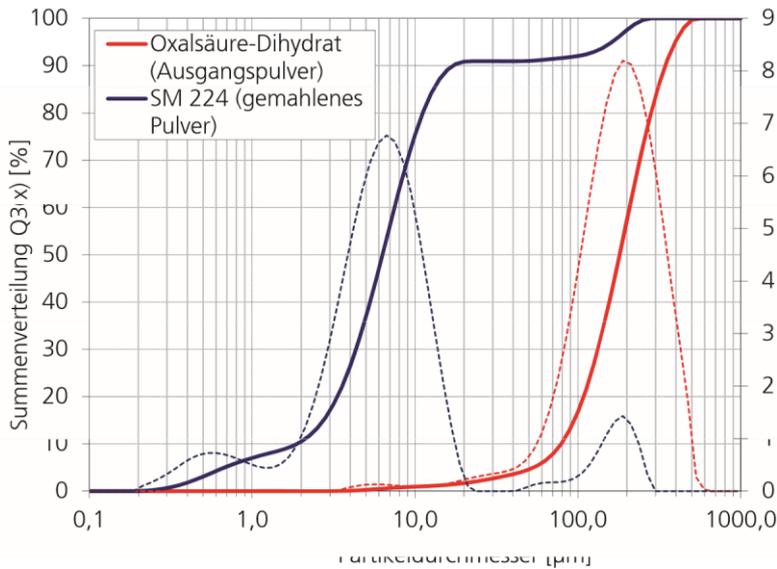


- ④ **Ausgangssituation**
- ④ Oxalsäure im Anlieferungszustand zu grob für Granulierung / def. Größenklassen
- ④ Material liegt aggregiert / agglomeriert vor und ist stark hygroskopisch

## Stufe 1: Rohstoffkonfektionierung und -charakterisierung - Partikelgröße

© Fraunhofer

 **Fraunhofer**  
IKTS



■ **Laserbeugung, Mörzr 2000 (trocken)**

Charakt. Durchmesser	Ausgangspulver	SM 224 gemahlen
$d_{10} / \mu\text{m}$	79	1,9
$d_{50} / \mu\text{m}$	180	6,3
$d_{90} / \mu\text{m}$	343	17,1
$d_{100} / \mu\text{m}$	531	ca. 282 (*)

■ Produkt agglomerierend an Luft \*

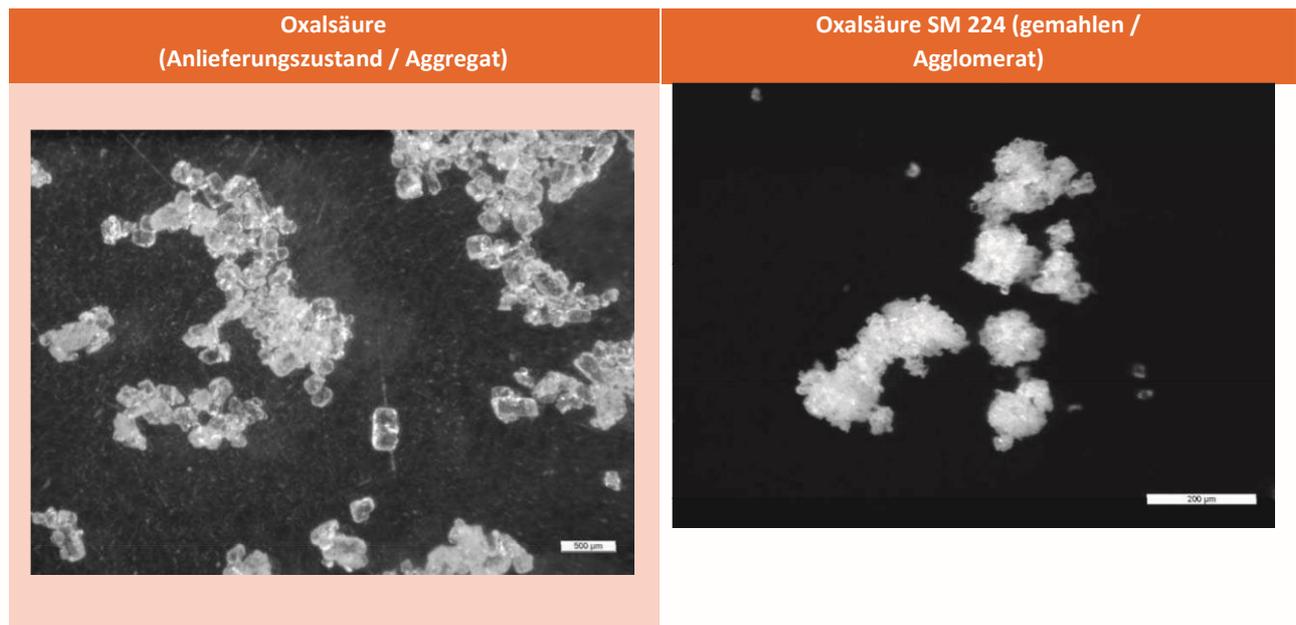
- ④ im Ausgangszustand
- ④ nach Zerkleinerung

Aufbereitung Oxalsäure: Trocknung für 5 h bei 60°C unter Luft, danach Trockenzerkleinerung in Gegenstrahlmühle AFG 100 (Hosokawa Alpine GmbH) unter Stickstoff

© Fraunhofer



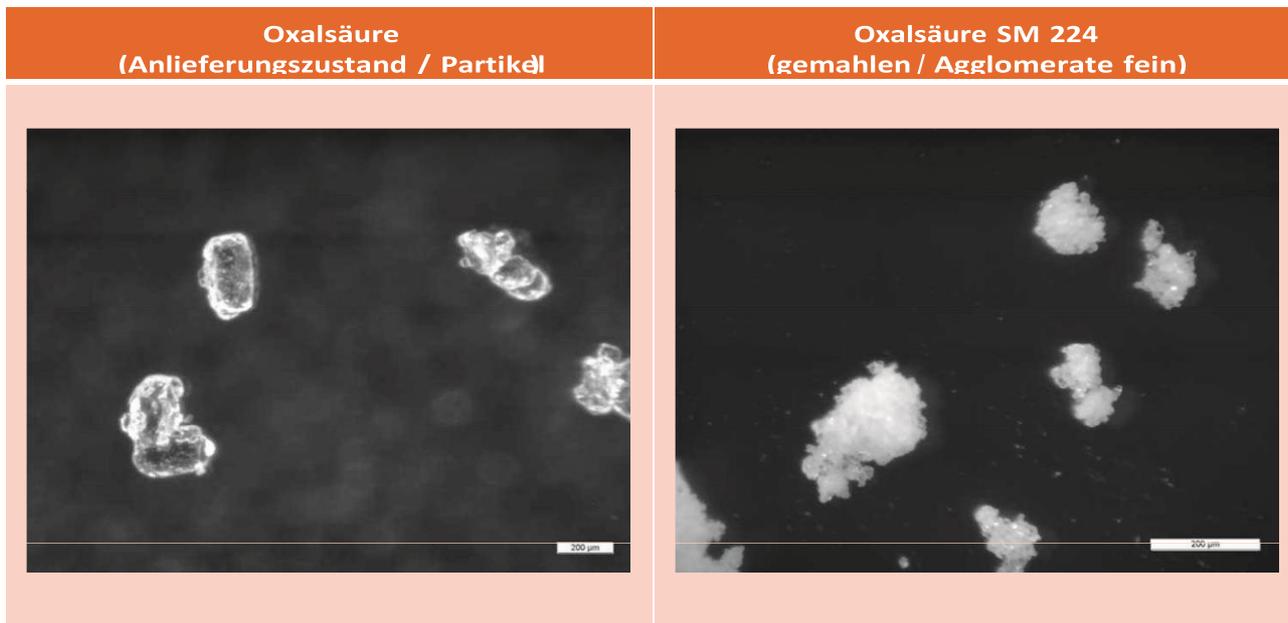
## Stufe 1: Rohstoffkonfektionierung und -charakterisierung - Partikelform



© Fraunhofer



# Stufe 1: Rohstoffkonfektionierung und -charakterisierung - Partikelform



© Fraunhofer

 **Fraunhofer**  
IKTS

## Gliederung

- ④ Vorbemerkungen
- ④ Aufgabenstellung
- ④ Technologie- / Lösungsansatz
- ④ Stufe 1: Rohstoffkonfektionierung und -charakterisierung
- ④ Partikelgröße, -form, Sorptions- / Desorptionsverhalten Oxalsäure
- ④ Rohstoffkonfektionierung / Trockenzerkleinerung ④ **Stufe 2: Testversuche zur**

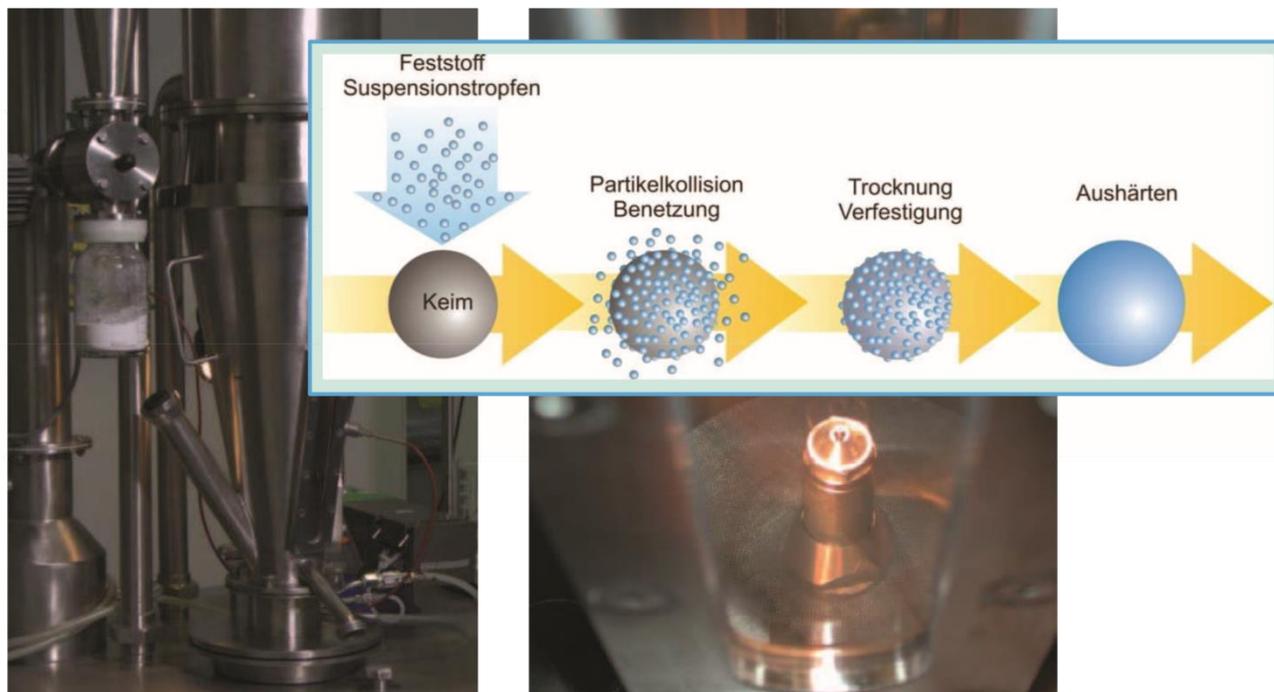
### Granulatherstellung

- ④ Experimentelles / Musterherstellung
- ④ Granulatcharakterisierung: Größe, Form, Sorptions- / Desorptionsverhalten, mechanische Eigenschaften
- ④ Projektstatus und Ausblick

© Fraunhofer

 **Fraunhofer**  
IKTS

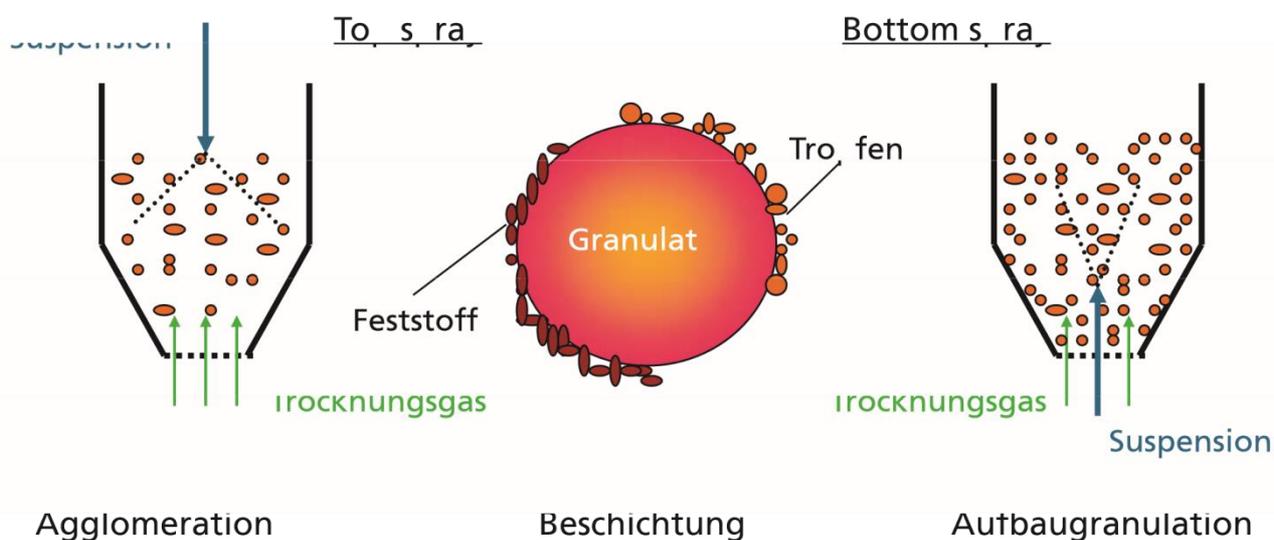
## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Anlagentechnik, Prinzip



© Fraunhofer

Fraunhofer  
IKTS

## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Betriebsweisen Wirbelschicht



© Fraunhofer

## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Musterherstellung

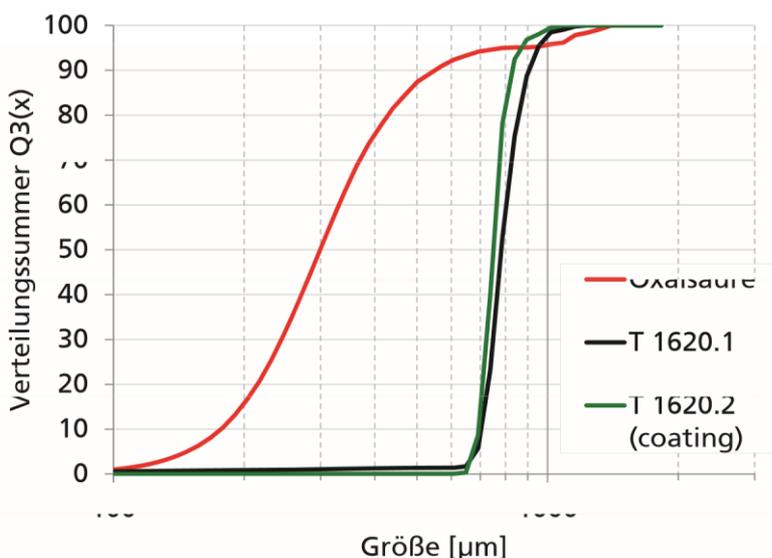
- ④ Suspensionsherstellung:
- ④ Binder (QPAC 40 / Polypropylencarbonat) in Aceton vorlösen, 10%ig
- ④ Zerkleinerte Oxalsäure (SM 224) zugeben, mit Mahlkugeln auf Rollenstuhl homogenisieren
- ④ Granulierung:
- ④ Suspension in Wirbelschicht unter N<sub>2</sub> bei Rückführung Zyklonprodukt bis Zielgröße agglomerieren
- ④ zwischenzeitlich Fraktionierung manuell
- ④ Oberflächenbeschichtung:
- ④ Coating (Stearinsäure) in Isopropanol lösen, 10%ig
- ④ Lösung in Wirbelschicht unter N<sub>2</sub> auf fraktionierte Granulate (630 – 800 µm) aufsprühen und nachtrocknen

© Fraunhofer

-> urspr. geplante Hilfsmittel noch in Beschaffung



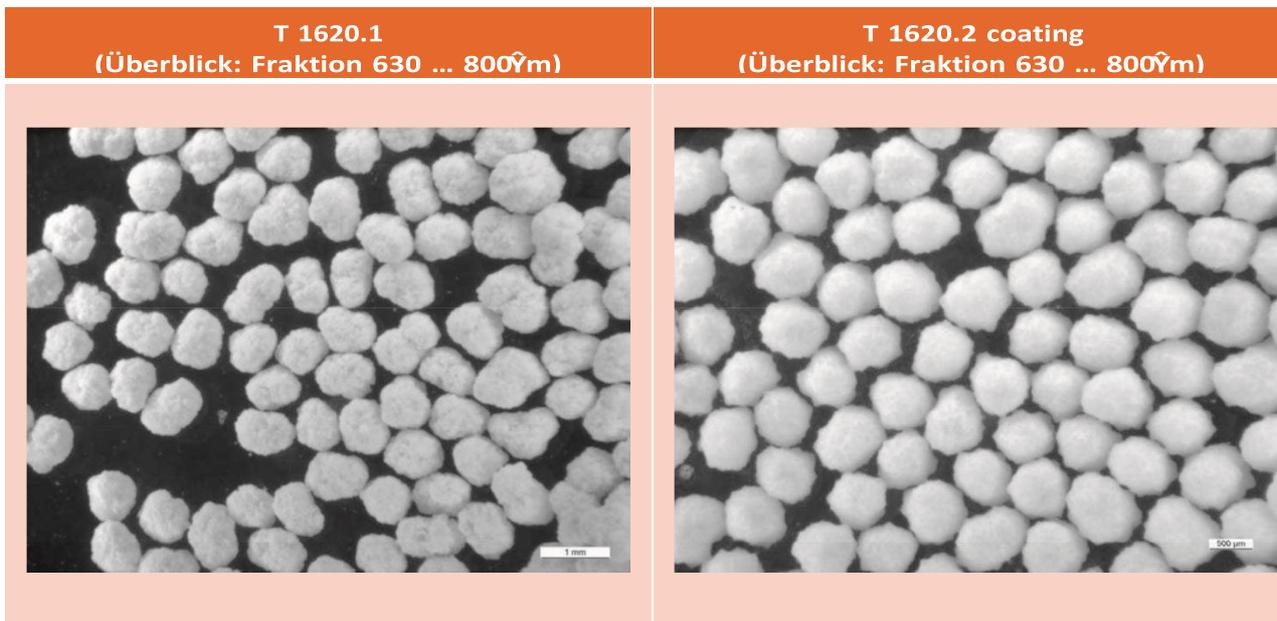
## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Größe Musterchargen T 1620.X



Dynamische Formanalyse, Quicpic (Fallschacht)

Größe	Oxal-säure	T 1620.1	T 1620.2 coating
d <sub>10</sub> / µm	178	705	655
d <sub>50</sub> / µm	299	782	750
d <sub>90</sub> / µm	551	906	830
Span	1,25	0,26	0,18

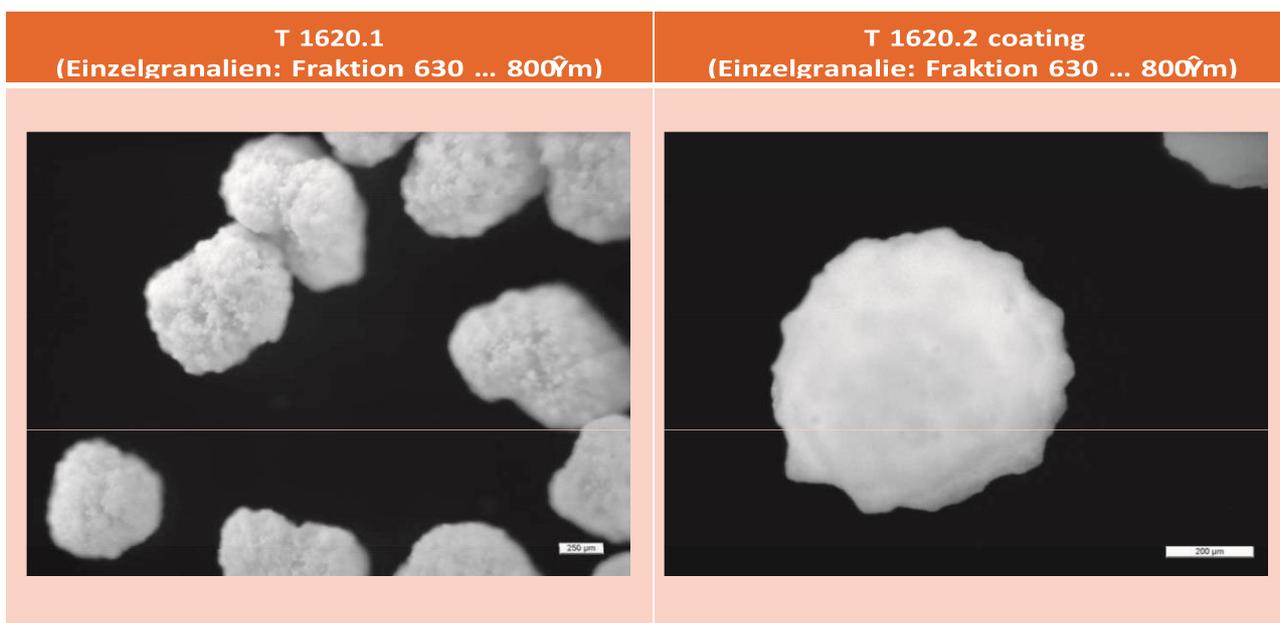
## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Form Musterchargen T 1620.X



© Fraunhofer

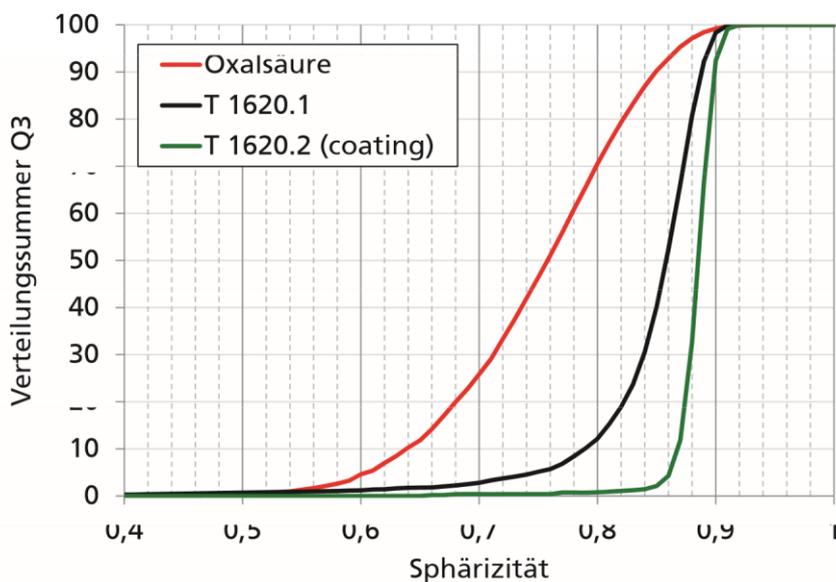
 **Fraunhofer**  
IKTS

## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Form Musterchargen T 1620.X



© Fraunhofer

## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Form/Sphärizität Musterchargen



### ■ Dynamische Formanalyse, Quicpic (Fallschacht)

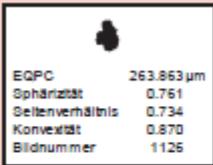
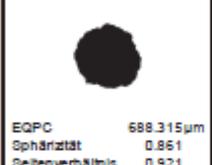
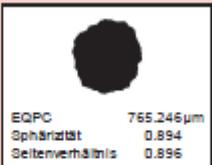
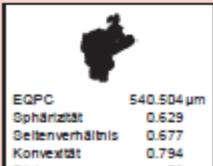
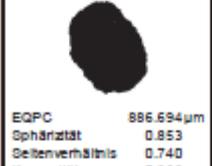
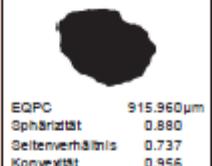
Sph.	Oxal-säure	T 1620.1	T 1620.2 coating
s <sub>10</sub>	0,64	0,79	0,87
s <sub>50</sub>	0,76	0,86	0,89
s <sub>90</sub>	0,85	0,89	0,90

SV	Oxal-säure	T 1620.1	T 1620.2 coating
a <sub>10</sub>	0,54	0,68	0,76
a <sub>∞</sub>	0,70	0,82	0,85
a <sub>90</sub>	0,83	0,91	0,91

© Fraunhofer

**Fraunhofer**  
IKTS

## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Form Musterchargen T 1620.X

Oxalsäure	T 1620.1	T 1620.2 coating
 <p>EQPC 263.863 µm Sphärizität 0.761 Seitenverhältnis 0.734 Konvexität 0.870 Bildnummer 1126</p>	 <p>EQPC 688.315 µm Sphärizität 0.861 Seitenverhältnis 0.921 Konvexität 0.960 Bildnummer 233</p>	 <p>EQPC 765.246 µm Sphärizität 0.894 Seitenverhältnis 0.896 Konvexität 0.959 Bildnummer 86</p>
 <p>EQPC 540.504 µm Sphärizität 0.629 Seitenverhältnis 0.677 Konvexität 0.794 Bildnummer 63</p>	 <p>EQPC 886.694 µm Sphärizität 0.853 Seitenverhältnis 0.740 Konvexität 0.966 Bildnummer 246</p>	 <p>EQPC 915.960 µm Sphärizität 0.880 Seitenverhältnis 0.737 Konvexität 0.956 Bildnummer 343</p>

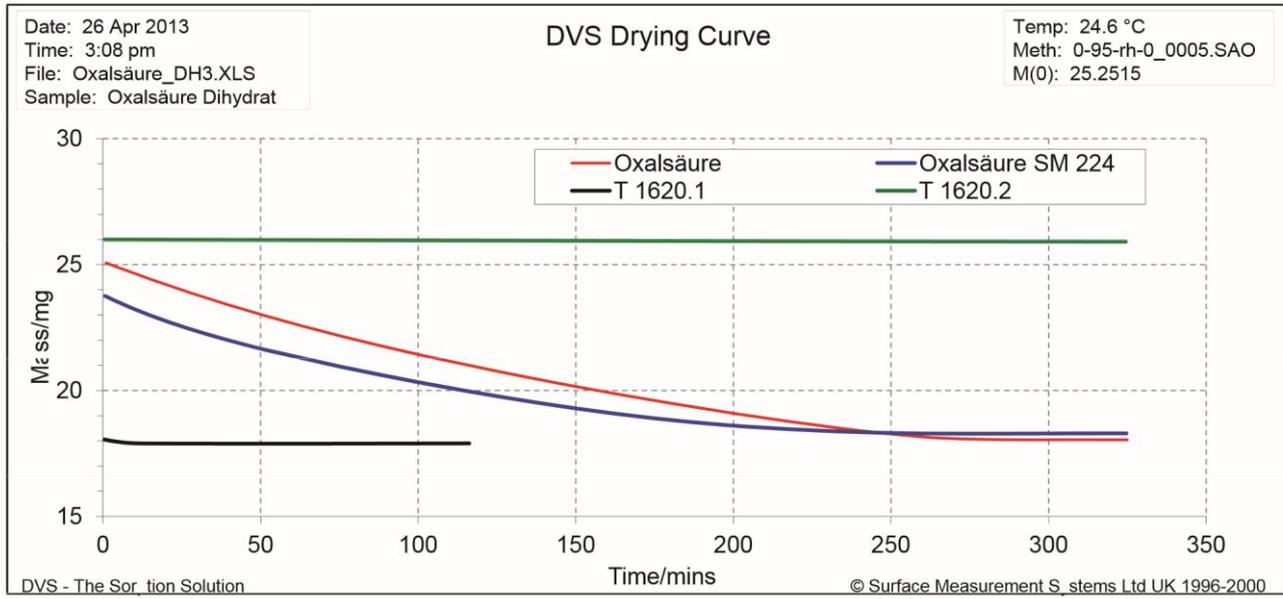
### ■ Dynamische Formanalyse, Quicpic (Fallschacht)

■ Partikel mit typischer Form (s<sub>50</sub>)

■ Partikel mit geringer Sphärizität (s<sub>10</sub>)

## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Sorptions-/Desorptionsverhalten

- ④ DVS Sorptionsisotherme (an Luft, 23 ... 25 °C)
- ④ Trocknungsverlauf von Oxalsäure und Testchargen (Konditionierung)

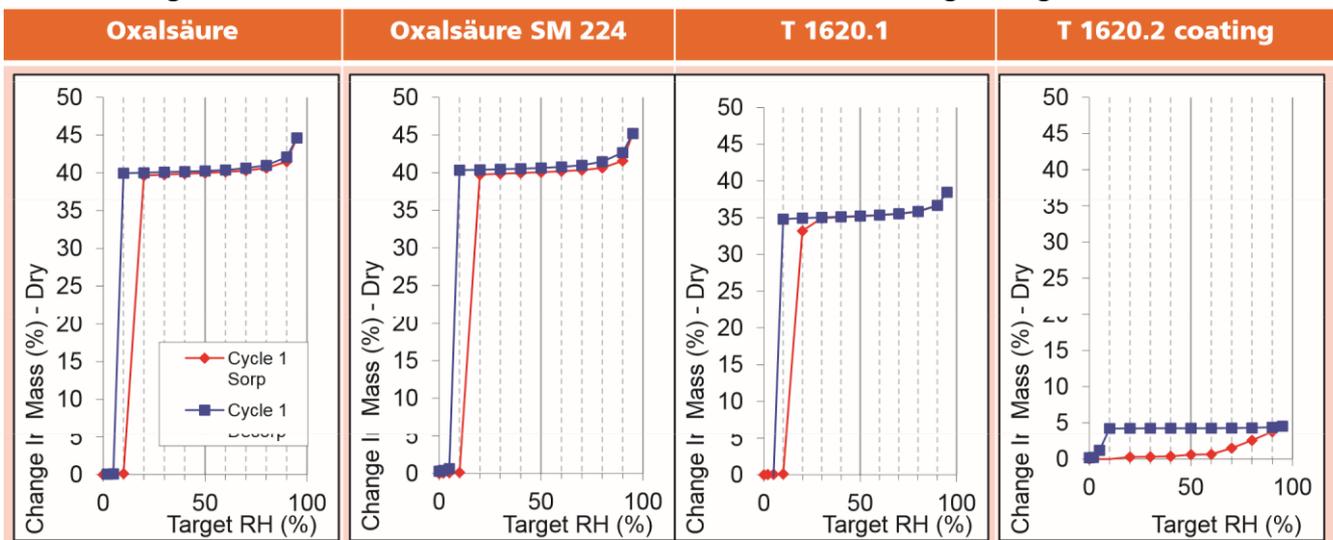


© Fraunhofer



## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Sorptions-/Desorptionsverhalten

- ④ DVS Sorptionsisotherme (an Luft, 23 ... 25 °C)
- ④ Sorptionsverhalten unabhängig von Partikelgröße, > 10% rH H<sub>2</sub>O-Aufnahme 40%
- ④ Coating sehr reduziert H<sub>2</sub>O-Aufnahme stark auf ca. 12% und verzögert Beginn



# Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Mech. Eigenschaften T 1620.2

- ④ Uniaxialer Druckversuch (UPM Zwicky Z2.5, an Luft, 23°C, 40% rH)
- ④ Prüfumfang: 30 Einzelgranalien (Siebfraktion 630 ... 800  $\hat{Y}$ m)
- ④ Fahrweise: 0,01 mm/s, Detektionsschwelle: 0,05 N ☹ **Charakteristische**

	Mittelwert	Standardabweichung	Standardabweichung / MW
Weg bis $\emptyset$ / [mm]	0,280	0,056	20,0 %
Durchmesser $\emptyset$ / [mm]	0,620	0,056	9,0 %
korr. Weg bei $F_{max}$ / [mm]	0,064	0,018	27,8 %
Deformation bei $F_{max}$ / [%]	10,31	2,72	26,4 %
Kraftmaximum / [N]	1,184	0,235	19,9 %
spez. Bruchlast / [MPa]	4,001	0,952	23,8 %

Chargenkennwerte:

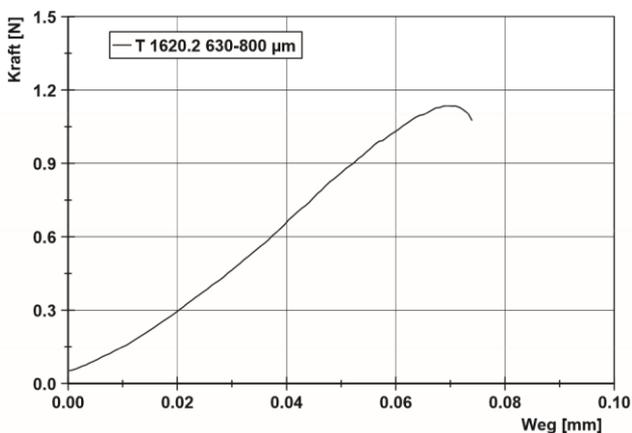
© Fraunhofer



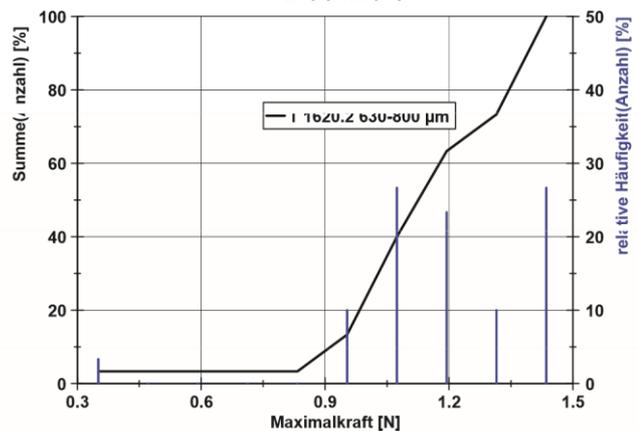
## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Mech. Eigenschaften T 1620.2

- ④ Uniaxialer Druckversuch (UPM Zwicky Z2.5, an Luft, 23°C, 40% rH)
- ④ Prüfumfang: 30 Einzelgranalien (Siebfraktion 630 ... 800  $\hat{Y}$ m)
- ④ Fahrweise: 0,01 mm/s, Detektionsschwelle: 0,05 N

Mittelwertkurve (Kraft – Weg)



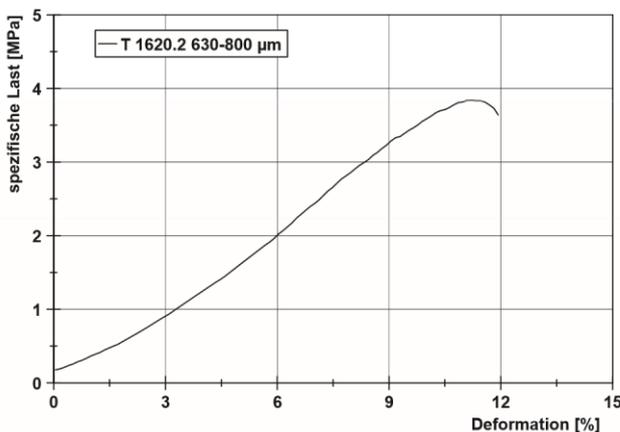
Summen- / Häufigkeitsverteilung Bruchkraft



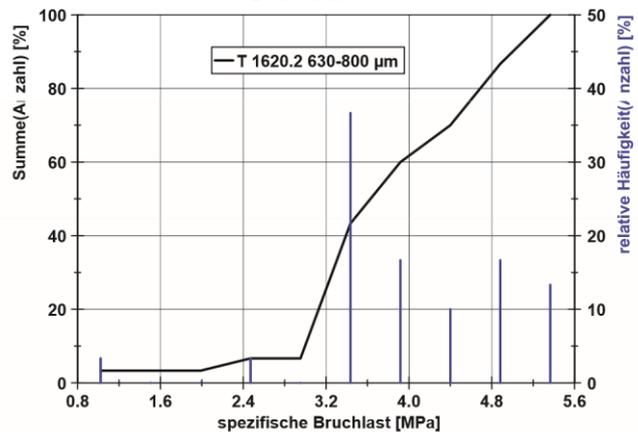
## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Mech. Eigenschaften T 1620.2

- ④ Uniaxialer Druckversuch (UPM Zwicky Z2.5, an Luft, 23°C, 40% rH)
- ④ Prüfumfang: 30 Einzelgranalien (Siebfraktion 630 ... 800  $\hat{Y}$ m)
- ④ Fahrweise: 0,01 mm/s, Detektionsschwelle: 0,05 N

Mittelwertkurve (Bruchlast – Deformation)



Summen- / Häufigkeitsverteilung  
Bruchlast



© Fraunhofer

 **Fraunhofer**  
IKTS

## Projektstatus und Ausblick

### Aktuelle Arbeiten

- ④ Beschaffung ursprünglich geplanter Hilfsmittel (KW 28 avisiert):
- ④ Binder (ggf. +Härter): Bakelite-Harz, härtend bei  $T < 75 \dots 130^\circ\text{C}$
- ④ Coating: Acrylat-basiert (Lackindustrie)

### Nächste Schritte

- ④ Auswertung Ergebnisse Bewertung der Muster T 1620.X durch AG
  - ④ Musterherstellung (Fokus Festigkeit, Sorptionsverhalten)
- ④ mit neuen Hilfsmitteln (vgl. oben)
- ④ alternativ / falls übergebene Muster für AG interessant: Fortsetzung mit aktuellen Hilfsmitteln / Optimierung / Reproduzierung
- ④ optional: Beschichtung von groben mit feineren Oxalsäure-Partikeln
- ④ optional: Direktcoating von feineren Oxalsäure-Partikeln

# Anlage 2

---

# Entwicklung einer Technologie zur Herstellung von Oxalsäure-Granulaten

2. Meilensteintreffen, Hermes Schleifkörper GmbH, 10.10.2013

---



AG Pulvertechnologie  
Manfred Fries  
Andrè Bilz  
Susanna Eckhard  
Bianca Glöß

---

© Fraunhofer

- Informationen / Ergebnisse unterliegen der Geheimhaltung -

---

## *Gliederung*

---

- ④ **Vorbemerkungen**
- ④ Aufgabenstellung, Schwerpunkte 2. Versuchsrunde
- ④ Technologieschema, Modifizierungen ④ **Versuchsüberblick (Runde 2)**
- ④ Alternative Hilfsmittel
- ④ Reduzierung Organik
- ④ **Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung**
- ④ Experimentelles / Musterherstellung
- ④ Granulatcharakterisierung: Größe, Form, Sorptions- / Desorptionsverhalten, mechanische Eigenschaften
- ④ **Projektstatus und Ausblick**

---

© Fraunhofer

---

# ***Aufgabenstellung Technologie- und Granulatentwicklung Porosierungsmittel***

---

- ④ Oxalsäure wasserfrei (dehydratisiert) im Granulat vorliegend
  - ④ Avisierte Korngrößen: 5 Klassen, 0,1 – 0,3 ... > 1,2 – 1,6 mm
  - ④ Fokus der Technologieentwicklung: > 0,5 – 0,8 mm (mittel)
  - ④ Wasserabweisenden Schicht um Granulat, Re-Hydratisierung Oxalsäure verhindern bzw. weitestgehend minimieren
  - ④ Granulatform kugelförmig (max. Länge-Breite-Verhältnis 1,3 bzw. 0,77)
  - ④ Ausreichende mech. Stabilität der Granalien (Misch- und Pressvorgang)
  - ④ Hilfsmittel müssen inert zur Oxalsäure sein, keine chemische Reaktion mit Oxalsäure bis zur Zersetzungstemperatur von 157°C
  - ④ Massenanteil Hilfsstoffe (Verfestigung, Ummantelung) max. 10 Ma%
  - ④ Hilfsstoffe nicht explosiv sowie bzgl. Giftigkeit und Umweltgefährdung kein höheres Gefährdungspotenzial als der Rohstoff selbst
- 

---

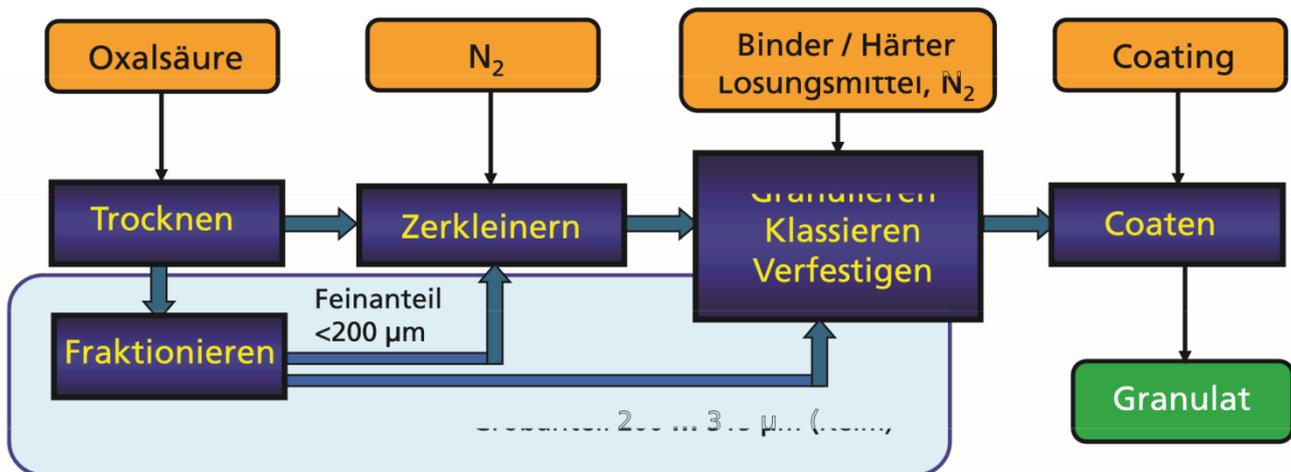
## ***Fokus aktueller Entwicklung - 2. Runde***

---

### **Schwerpunkte:**

- ④ Suche nach alternativen organischen Hilfsmitteln
- ④ Binder für Granulataufbau
- ④ Coatings für Oberflächenbeschichtung
- ④ Reduzierung Gehalt an organischen Hilfsmittel
- ④ Variation Binder- / Coating-Menge
- ④ Modifizierung Granulataufbau: Aufgranulierung Oxalsäure-Keim statt vollständige Granulierung von Feinstkorn
- ④ Ermittlung Referenzwert mechanische Stabilität (Sasolwax)

# Technologieschema Aufbaugranulation / Coating



## Technologie / Anlagen Entwicklung:

Trockenschicht  
(Luft)  
Sieb (200 µm)

Gegenströmung  
(inert, trocken)

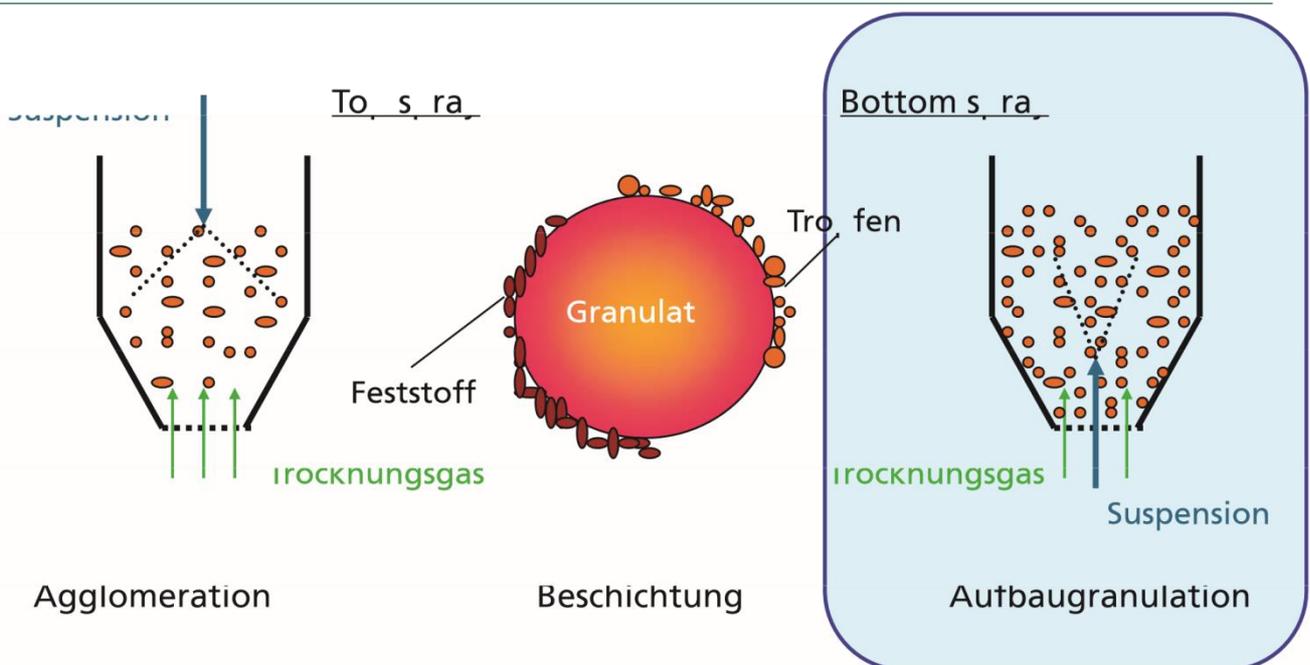
Wirbelschichtanlage,  
ext. Klassierung  
(inert, trocken)

Wirbelschichtanlage,  
(inert, trocken)

© Fraunhofer

Fraunhofer  
IKTS

# Anlagentechnik Betriebsweisen Wirbelschicht



## Gliederung

© Fraunhofer

Fraunhofer  
IKTS

- ④ **Vorbemerkungen**
- ④ Aufgabenstellung, Schwerpunkte 2. Versuchsrunde
- ④ Technologieschema, Modifizierungen
- ④ **Versuchsüberblick (Runde 2)**
- ④ Alternative Hilfsmittel
- ④ Reduzierung Organik
- ④ **Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung**
- ④ Experimentelles / Musterherstellung
- ④ Granulatcharakterisierung: Größe, Form, Sorptions- / Desorptionsverhalten, mechanische Eigenschaften
- ④ **Projektstatus und Ausblick**

## Versuchsüberblick (2. Runde) Test alternativer Binder / Coatings

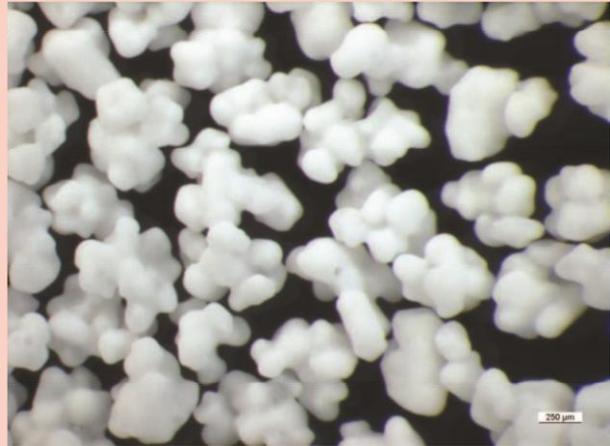
Charge	Binder / Gehalt (%)	Coating / Gehalt (%)	Agglo- meration	Deagglo- meration möglich	Sorpt. (%)	Bemerkungen	Eignung bzgl. Handling
T1630.1	-	Sekisui KS-10 (4,0) / PVB	Ja	Ja, einfach	40,6	Coating 200- 315Ŷm	Nein (Verfärbung -> Reaktion?)
T1630.2	-	Sekisui KS-10 (3,0) / PVB	Ja	Ja, einfach	-	Coating 200- 315Ŷm	Nein (Verfärbung -> Reaktion?)
T1630.7	Sekisui BH-6 (3,0) / PVB	-	Ja	bedingt, relativ fest	40,9	Coating 200- 315Ŷm	Nein (Starke Reaktion?) Verfärbung ->
T1630.9	-	Vestagon/ Crylcoat (10,0)	Ja	Ja	-	Coating 200- 315Ŷm	Nein
T1630.10	-	Vestagon/ Crylcoat (20,0)	Ja	Ja	-	Coating 200- 315Ŷm	Nein
T1630.13	QPAC40 (5,0)	Vestagon/ Crylcoat (10,0)	Ja	Ja	35,5	Coating auf T 1630.11	Bedingt
T1630.14	QPAC40 (5,0)	Vestagon/ Crylcoat (20,0)	Ja	Ja, sehr fest	-	Coating auf T 1630.11	Nein (Verfärbung -> Reaktion?)

## Versuchsüberblick (2. Runde) Test alternativer Binder / Coatings

T 1630.2: Keim Oxalsäure 200 ... 315µm  
(Coating mit 3%Sekisui KS-10 / PVB)



T 1630.7: Oxalsäure fein  
(Aufbaugranulation mit 3%Sekisui BH-6 / PVB)



© Fraunhofer

 **Fraunhofer**  
IKTS

## Versuchsüberblick (2. Runde) Test alternativer Binder / Coatings

- ④ T 1630.14:
  - ④ agglomerierend, sehr fest
  - ④ Verfärbung
  
- ④ T 1630.12 (rechts):
  - ④ Kaum agglomerierend
  - ④ Verfärbung gering
  
- ④ T 1630.7:
  - ④ agglomerierend, relativ fest
  - ④ starke Verfärbung



## Versuchsüberblick (2. Runde) Reduzierung Binder / Coating

© Fraunhofer

 **Fraunhofer**  
IKTS

Charge	Binder / Gehalt (%)	Coating / Gehalt (%)	Agglomeration	Deagglomeration	Sorpt. (%)	Bemerkungen	Eignung bzgl. Handling
T1620.2	QPAC40 (10,0)	Stearinsäure (ca. 30)	Sehr wenig	Ja, einfach	4,5		Ja
T1630.3	-	Stearinsäure (5,0)	Ja	Ja, einfach	39,4	Coating 200-315 $\mu$ m	Ja
T1630.4	-	Stearinsäure (10,0)	Ja	Ja, einfach	-	Coating 200-315 $\mu$ m	Ja
T1630.5	-	Stearinsäure (15,0)	Ja	Ja, einfach	-	Coating 200-315 $\mu$ m	Ja
T1630.6	-	Stearinsäure (20,0)	Ja	Ja, einfach	19,8	Coating 200-315 $\mu$ m	Ja
T1630.8	QPAC 40 (5,0)	Stearinsäure (20,0)	Sehr wenig	Ja, einfach	2,2	Testcharge Coating in Zielfraktion	Ja
T1630.11	QPAC 40 (5,0)	-	Ja	Ja, einfach	-	Charge für Coating	Bedingt
T1630.12	QPAC40 (5,0)	Stearinsäure (20,0)	Sehr wenig	Ja, einfach	8,5	Keim: T1630.11 Coating mit Stearinsäure	Ja

© Fraunhofer

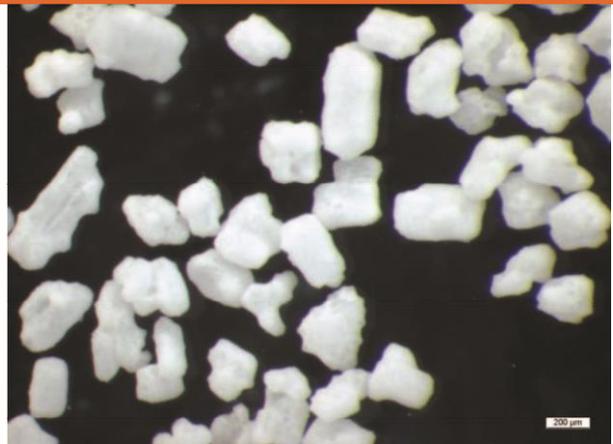
 **Fraunhofer**  
IKTS

## Versuchsüberblick (2. Runde) Reduzierung Binder / Coating

T 1630.3: Keim Oxalsäure 200 ... 315  $\mu$ m (Coating mit 5% Stearinsäure)



T 1630.6: Keim Oxalsäure 200 ... 315  $\mu$ m (Coating mit 20% Stearinsäure)



© Fraunhofer

 **Fraunhofer**  
IKTS

---

# Gliederung

---

- ④ **Vorbemerkungen**
  - ④ Aufgabenstellung, Schwerpunkte 2. Versuchsrunde
  - ④ Technologieschema, Modifizierungen ④ **Versuchsüberblick (Runde 2)**
  - ④ Alternative Hilfsmittel
  - ④ Reduzierung Organik
  - ④ **Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung**
  - ④ Experimentelles / Musterherstellung
  - ④ Granulatcharakterisierung: Größe, Form, Sorptions- / Desorptionsverhalten, mechanische Eigenschaften
  - ④ ④ **Projektstatus und Ausblick**
- 

---

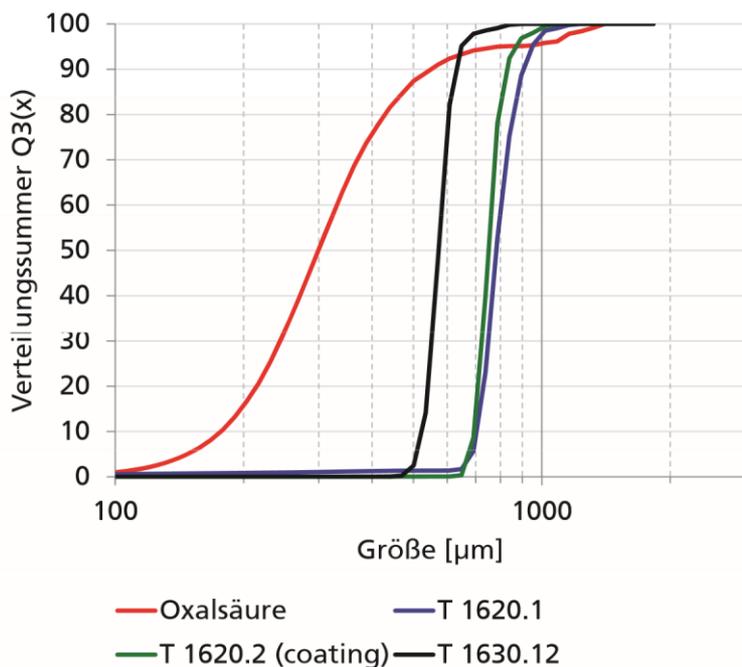
## **Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Musterherstellung (T 1630.12)**

---

- ④ Suspensionsherstellung:
  - ④ Binder (QPAC 40 / Polypropylencarbonat) in Aceton vorlösen, 10%ig
  - ④ Zerkleinerte Oxalsäure (SM 224) zugeben, mit Mahlkugeln auf Rollenstuhl homogenisieren, Schutzsiebung ④ Granulierung:
  - ④ Keime: Oxalsäure 200 ..315 µm vorlegen / fluidisieren
  - ④ Suspension in Wirbelschicht unter N<sub>2</sub> bis Zielgröße aufsprühen
  - ④ zwischenzeitlich Fraktionierung manuell ④ Oberflächenbeschichtung:
  - ④ Coating (Stearinsäure) in Isopropanol lösen, 10%ig
  - ④ Lösung in Wirbelschicht unter N<sub>2</sub> auf fraktionierte Granulate (500 – 800 µm) aufsprühen und nachtrocknen
- Binder: 5%, Coating: 20%, bez. auf Oxalsäure
-

## Stufe 2: Testversuche zur Granulather-

### stellung – Größe Oxalsäure/Musterchargen



#### ■ Dynamische Formanalyse, Quicpic (Fallschacht)

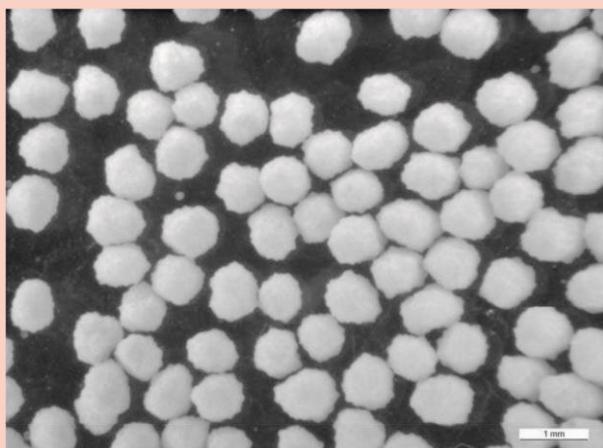
	Oxal-säure	T 1620 .1	T 1620 .2	T 1630 .12
$v_{10} / \mu\text{m}$	178	782	830	632
$d_{50} / \mu\text{m}$	299	782	750	573
$d_{90} / \mu\text{m}$	551	906	830	632
Span	1,25	0,26	0,18	0,19

© Fraunhofer

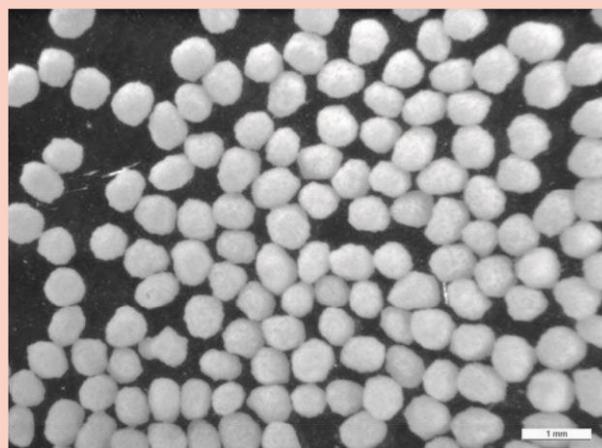
**Fraunhofer**  
IKTS

## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Form Musterchargen

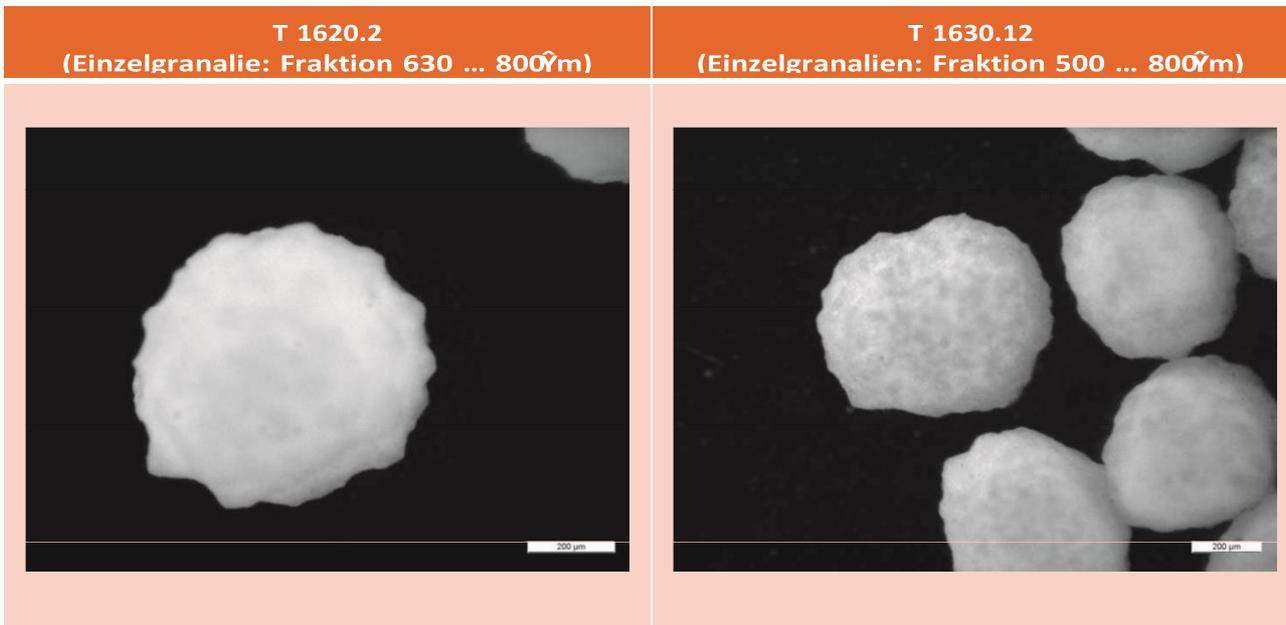
T 1620.2  
(Überblick: Fraktion 630 ... 800µm)



T 1630.12  
(Überblick: Fraktion 500 ... 800µm)



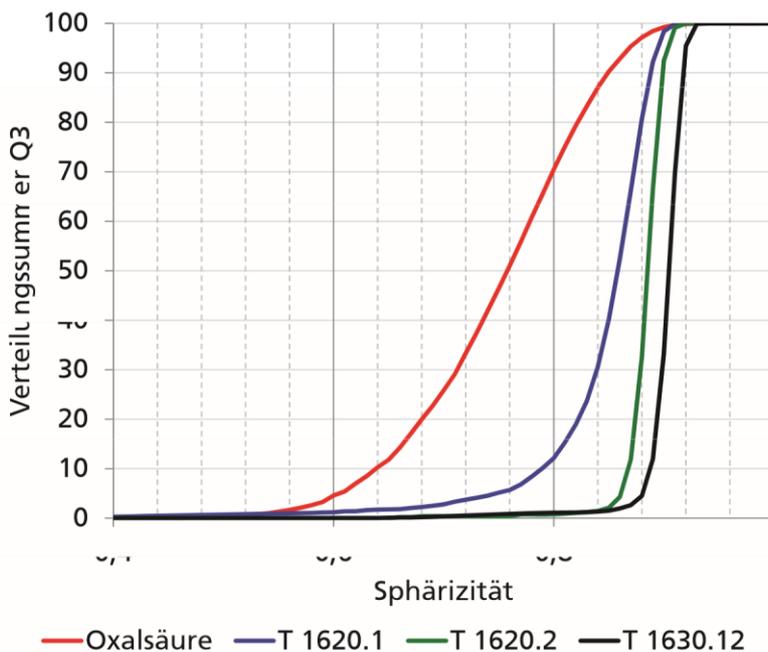
# Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Form Musterchargen



© Fraunhofer

Fraunhofer  
IKTS

# Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Form/Sphärizität Musterchargen



■ Dynamische Formanalyse,  $\Delta$  i, i, F l l h h ,

Sph	Oxal-säure	T 1620 .1	T 1620 .2	T 1630 .12
s <sub>10</sub>	0,64	0,79	0,87	0,89
s <sub>50</sub>	0,76	0,86	0,89	0,90
s <sub>90</sub>	0,85	0,89	0,90	0,92

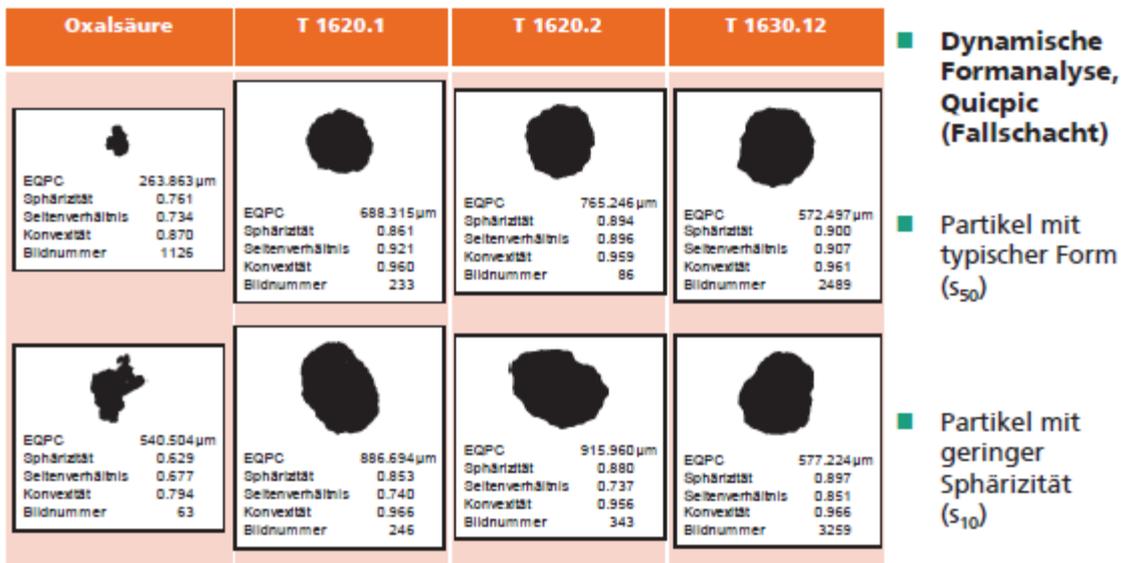
SV	Oxal-säure	T 1620.1	T 1620.2	T 1630.12
a <sub>10</sub>	0,54	0,68	0,76	0,75
a <sub>50</sub>	0,70	0,82	0,85	0,85
a <sub>90</sub>	0,83	0,91	0,91	0,91

# stellung – Form Musterchargen

© Fraunhofer

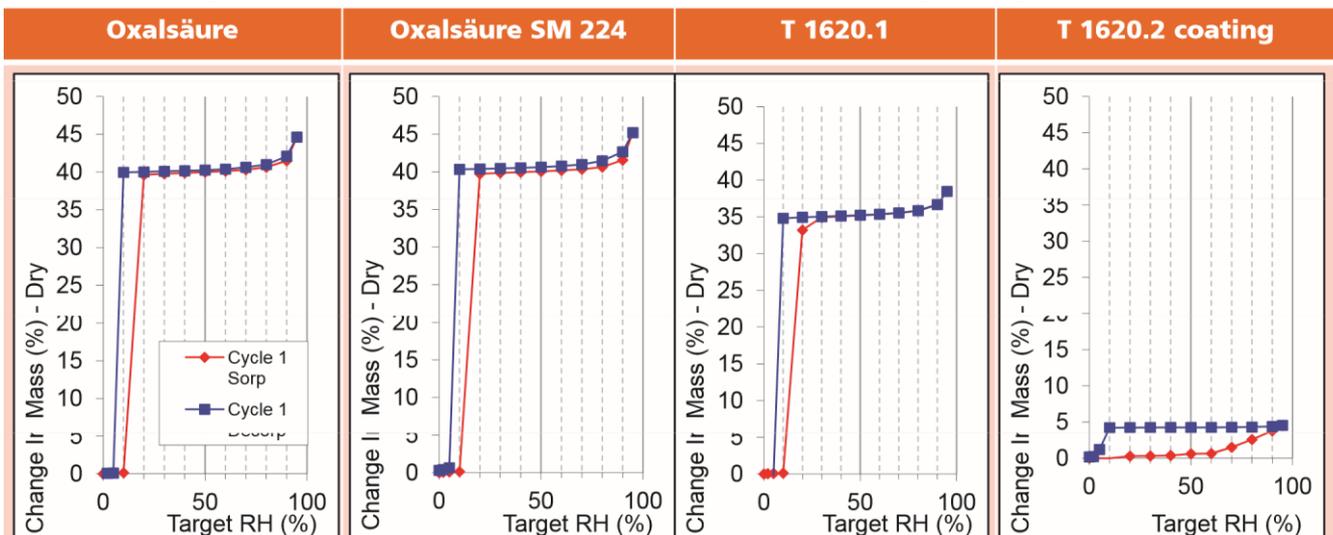
Fraunhofer  
IKTS

## Stufe 2: Testversuche zur Granulather-



## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Sorptions-/Desorptionsverhalten

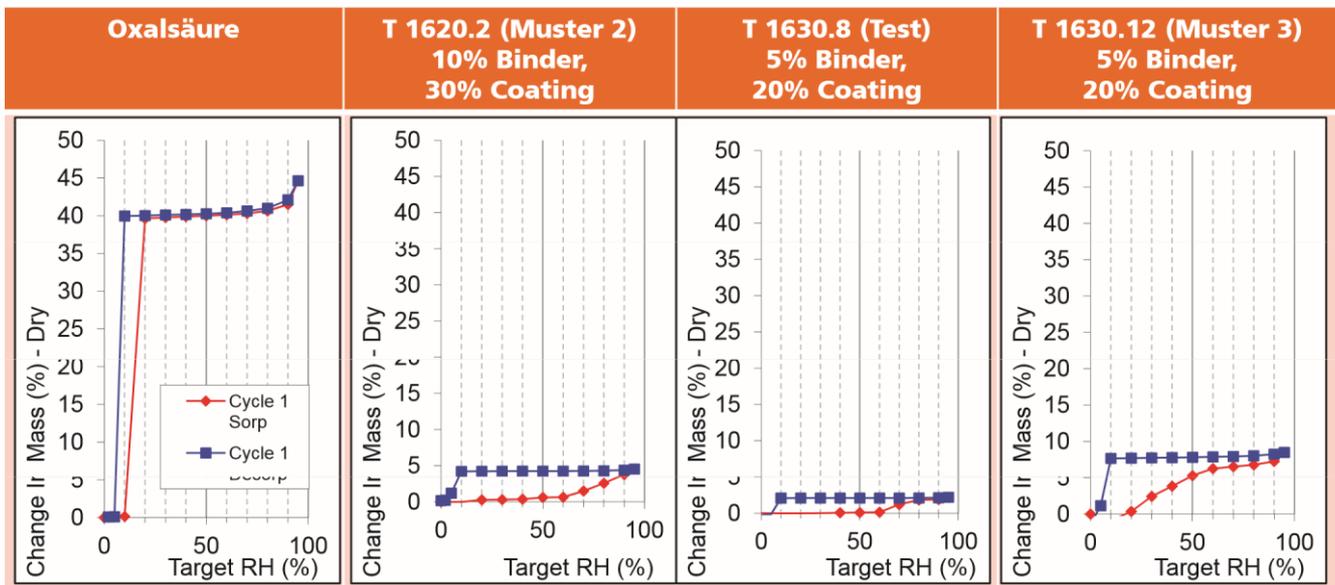
- ④ DVS Sorptionsisotherme (an Luft, 23 ... 25 °C)
- ④ Sorptionsverhalten unabhängig von Partikelgröße, > 10% rH H<sub>2</sub>O-Aufnahme 40%
- ④ Coating reduziert H<sub>2</sub>O-Aufnahme stark auf ca. 12% und verzögert Beginn



## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Sorptions-/Desorptionsverhalten

④ DVS Sorptionsisotherme (an Luft, 23 ... 25 °C)

④ Coating sehr reduziert H<sub>2</sub>O-Aufnahme, Unterschiede zwischen Test-/Mustercharge



© Fraunhofer

Fraunhofer  
IKTS

## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Vergleich Mech. Eigenschaften

④ Uniaxialer Druckversuch (UPM Zwicki Z2.5, an Luft, 23°C, 40% rH)

④ Prüfumfang: 30 Einzelgranalien (Fraktion 0,63 ... 0,8 mm bzw. 0,5 ... 0,8 mm)

④ Fahrweise: 0,01 mm/s, Detektionsschwelle: 0,05 N

🕒 **Charakteristische Chargenkennwerte (Mittelwerte):**

	Sasolwax	T 1620.2	T 1630.12
DurchmesserØ / [mm]	0,63 ± 0,04	0,62 ± 0,06	0,45 ± 0,03
Deformation bei F <sub>max</sub> / [%]	24,0 ± 7,82	10,3 ± 2,72	7,7 ± 1,8
(Bruch-)Kraftmaximum / [N]	0,45 ± 0,15	1,18 ± 0,24	0,88 ± 0,28
spez. Bruchlast / [MPa]	1,43 ± 0,46	4,00 ± 0,95	5,50 ± 1,52

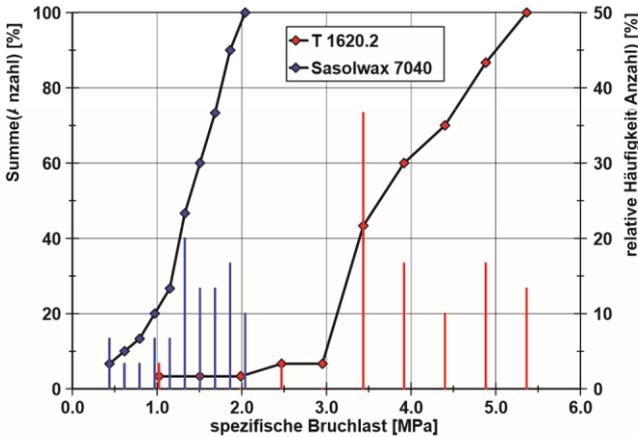
④ Mechan. Stabilität Testmuster > Sasolwax, Deformation Testmuster < Sasolwax

④ Reduzierter Binder- / Organikgehalt -> mechan. Stabilität ausreichend

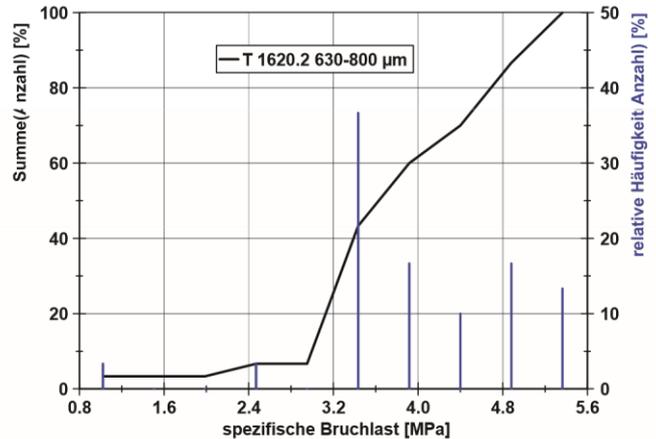
## Stufe 2: Testversuche zur Granulather-

## stellung – Vergleich Mech. Eigenschaften

- ④ Uniaxialer Druckversuch (UPM Zwicky Z2.5, an Luft, 23°C, 40% rH)
- ④ Prüfumfang: 30 Einzelgranalien (Fraktion 0,63 ... 0,8 mm bzw. 0,5 ... 0,8 mm)
- ④ Fahrweise: 0,01 mm/s, Detektionsschwelle: 0,05 N  
Verteilung Spez. Bruchlast (Sasolwax / T1620.2)



Verteilung Spez. Bruchlast (T1630.12)



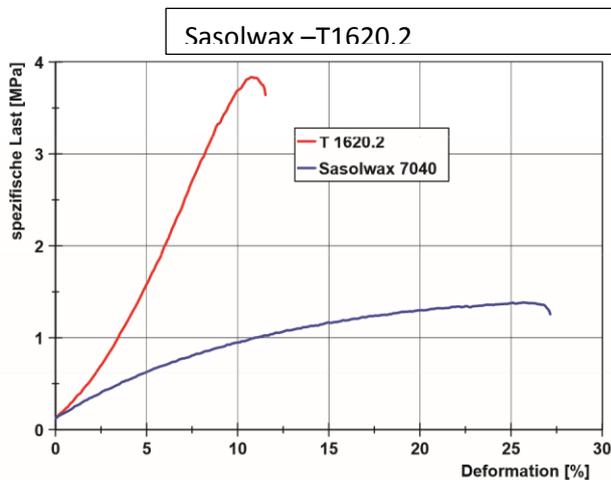
© Fraunhofer

Fraunhofer  
IKTS

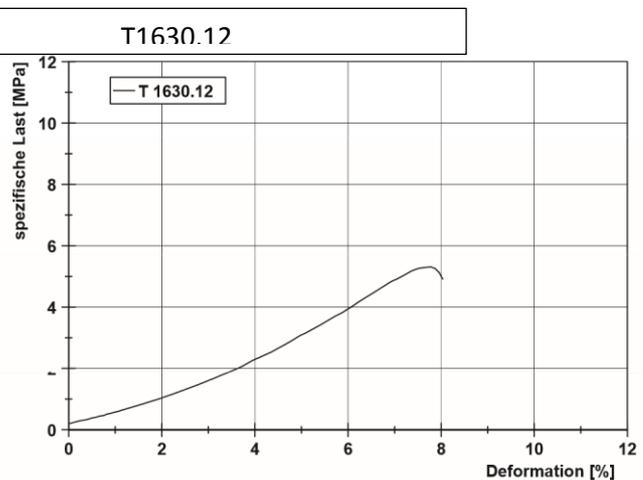
## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Vergleich Mech. Eigenschaften

- ④ Uniaxialer Druckversuch (UPM Zwicky Z2.5, an Luft, 23°C, 40% rH)
- ④ Prüfumfang: 30 Einzelgranalien (Fraktion 0,63 ... 0,8 mm bzw. 0,5 ... 0,8 mm) ④ Fahrweise: 0,01 mm/s, Detektionsschwelle: 0,05 N

Mittelwertkurve (Bruchlast – Deformation)



Mittelwertkurve (Bruchlast – Deformation)



© Fraunhofer

Fraunhofer  
IKTS

---

# Projektstatus und Ausblick

---

## Aktuelle Arbeiten

- ④ Bemusterung Charge T 1630.12 durch AG und Feedback

## Nächste Schritte

- ④ Beschaffung Hilfsmittel, Vorbereitung Rohstoffe für größere Testmengen
- ④ Binder (QPAC), Coating (Stearinsäure), Lösungsmittel
- ④ Konfektionierung / Mahlung / Sichtung Oxalsäure nach Auswertung Ergebnisse / Bewertung Muster T 1630.12 durch AG
- ④ Musterherstellung in größerer Menge
- ④ optional: IKTS-Charge mit verfügbarer Technik
- ④ alternativ: Technikum Anlagenhersteller bzw. bei pot. Lohnhersteller, logistische Vorklärung / Zeitplanung erforderlich

# Anlage 3

---

# Entwicklung einer Technologie zur Herstellung von Oxalsäure-Granulaten

3. Meilensteintreffen, Hermes Schleifkörper GmbH, 03.07.2014

---



AG Pulvertechnologie  
Manfred Fries  
Andrè Bilz  
Susanna Eckhard  
Bianca Glöß

---

© Fraunhofer

- Informationen / Ergebnisse unterliegen der Geheimhaltung -

---

## *Gliederung*

---

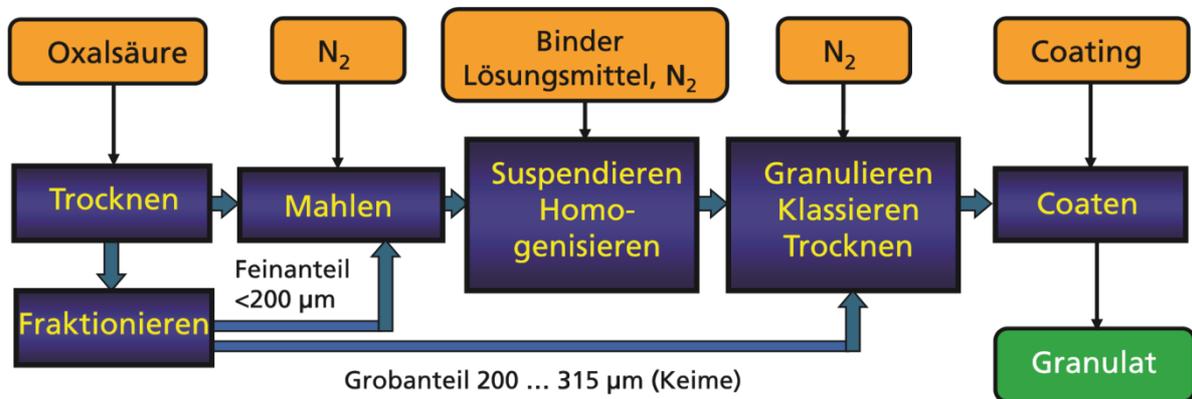
- ④ **Technologieschema Musterherstellung**
- ④ **Stufe 2a, 2b (3): Testversuche zur Granulatherstellung**
- ④ Experimentelles / Musterherstellung
- ④ Granulatcharakterisierung lt. akt. Entwicklungsstand:  
Form, Sorption, mechanische Eigenschaften
- ④ Problemanalyse Risse FK / Schwarzfärbung
- ④ Trocknungsversuche Oxalsäuregranulat
- ④ Gelieferte Granulatmuster
- ④ **Projektstatus und Ausblick**

---

© Fraunhofer

 **Fraunhofer**  
IKTS

## Stufe 2b (3): Technologieschema Aufbaugranulation / Coating



### Technologie / Anlagen Entwicklung:

Trockenschrank  
(Luft, < 50°C)  
Sieb (200 µm)

Gegenstrahlmühle  
(inert, trocken)

Rollenstuhl  
(nass)

Wirbelschichtanlage  
ext. Klassierung  
(inert, trocken)

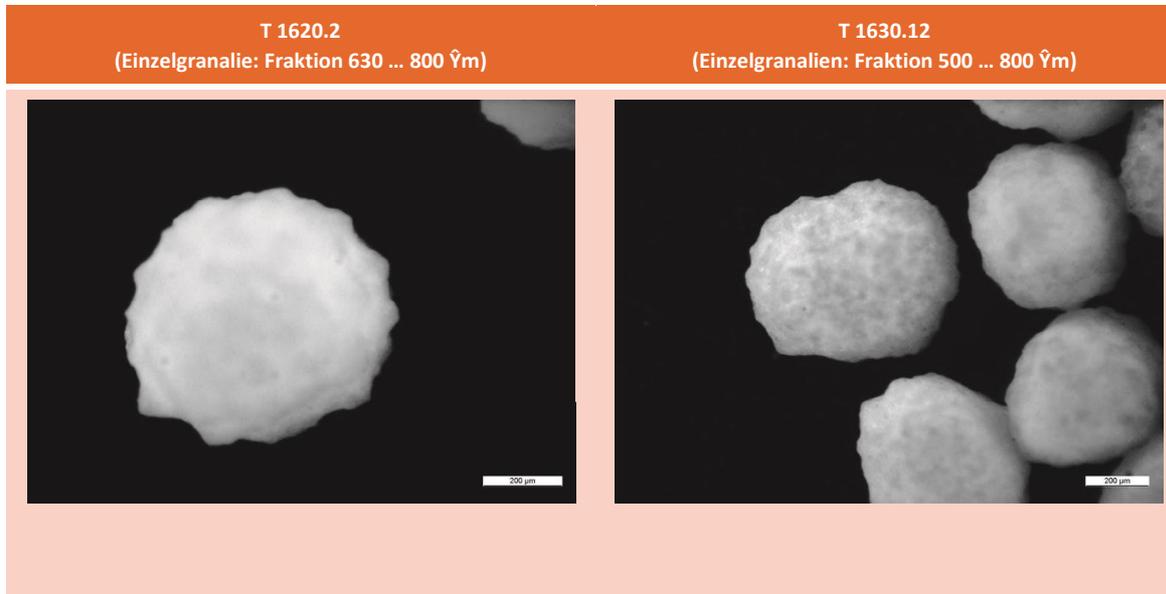
## Stufe 2b (3): Testversuche zur Granulatherstellung – Technolog. Ablauf

- ④ Suspensionsherstellung:
- ④ Binder (QPAC 40 / Polypropylencarbonat) in Aceton vorlösen, 10%ig
- ④ Zerkleinerte Oxalsäure ( $d_{90} < 20 \hat{\mu}m$ ) zugeben, mit Mahlkugeln auf Rollenstuhl homogenisieren, Schutzsiebung
- ④ Granulierung:
- ④ Keime: Oxalsäure 200 .. 315  $\hat{\mu}m$  vorlegen / fluidisieren / trocknen (N<sub>2</sub>)
- ④ Suspension in Wirbelschicht unter N<sub>2</sub> bis Zielgröße aufsprühen (500 – 800  $\hat{\mu}m$ ), optimierte Bedingungen (Durchsatz, Prozessstabilität)
- ④ zwischenzeitlich Fraktionierung manuell
- ④ Musterfertigung für

### Anmusterung AG:

- ④ ohne Coating: T 1620.1, T 1645.1, T 1657
- ④ mit Coating: T 1620.2, T 1630.12, T 1658

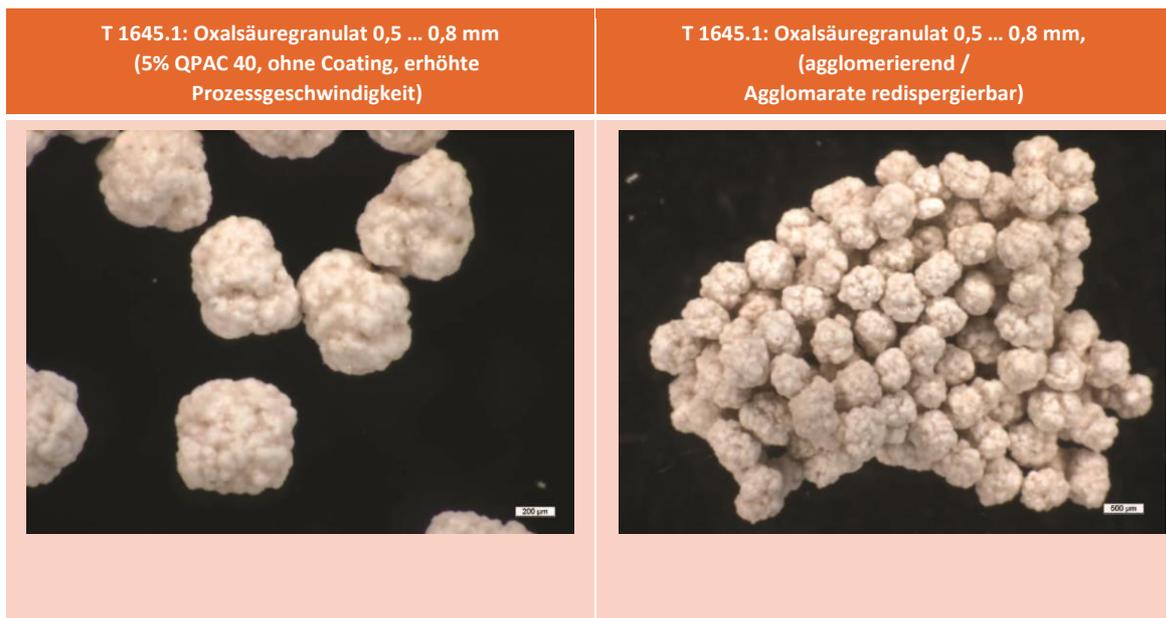
## Stufe 2: Testversuche zur Granulatherstellung – Form Musterchargen



© Fraunhofer

 **Fraunhofer**  
IKTS

## Stufe 2a: Testversuche zur Granulatherstellung – Form Musterchargen

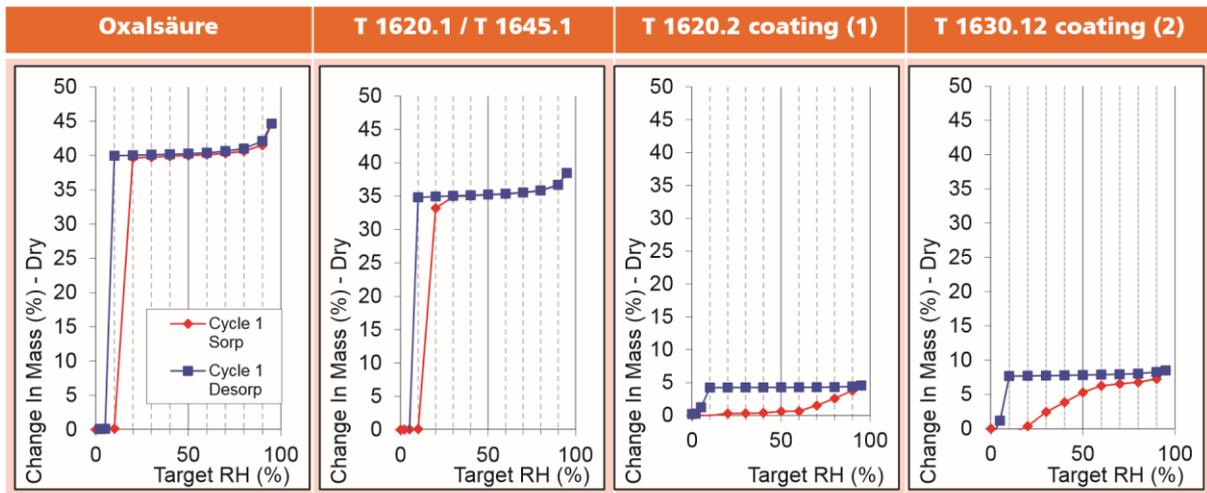


© Fraunhofer

 **Fraunhofer**  
IKTS

## Stufe 2a: Testversuche zur Granulatherstellung – Sorptions-/Desorptionsverhalten

- ④ DVS Sorptionsisotherme (an Luft, 23 ... 25 °C)
- ④ Sorptionsverhalten unabhängig von Partikelgröße, > 10% rH H<sub>2</sub>O-Aufnahme 40%
- ④ Coating reduziert H<sub>2</sub>O-Aufnahme auf minimal 12% und verzögert Beginn



© Fraunhofer

Fraunhofer  
IKTS

## Stufe 2a: Testversuche zur Granulatherstellung – Vergleich Mech. Eigenschaften

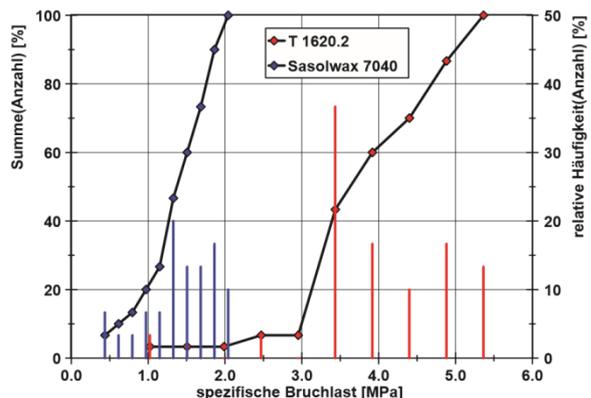
- ④ Uniaxialer Druckversuch (UPM Zwicky Z2.5, an Luft, 23°C, 40% rH)
- ④ Prüfumfang: 30 Einzelgranalien (Fraktion 0,63 ... 0,8 mm bzw. 0,5 ... 0,8 mm)
- ④ Fahrweise: 0,01 mm/s, Detektionsschwelle: 0,05 N
- 🕒 **Charakteristische Chargenkennwerte (Mittelwerte):**

	Sasolwax	T 1620.2	T 1630.12	T 1645.1
Durchmesser $\phi$ / [mm]	0,63 $\pm$ 0,04	0,62 $\pm$ 0,06	0,45 $\pm$ 0,03	0,51 $\pm$ 0,04
Deformation bei $F_{max}$ / [%]	24,0 $\pm$ 7,82	10,3 $\pm$ 2,72	7,7 $\pm$ 1,8	7,6 $\pm$ 2,0
(Bruch-)Kraftmaximum / [N]	0,45 $\pm$ 0,15	1,18 $\pm$ 0,24	0,88 $\pm$ 0,28	0,86 $\pm$ 0,28
spez. Bruchlast / [MPa]	1,43 $\pm$ 0,46	4,00 $\pm$ 0,95	5,50 $\pm$ 1,52	4,29 $\pm$ 1,64

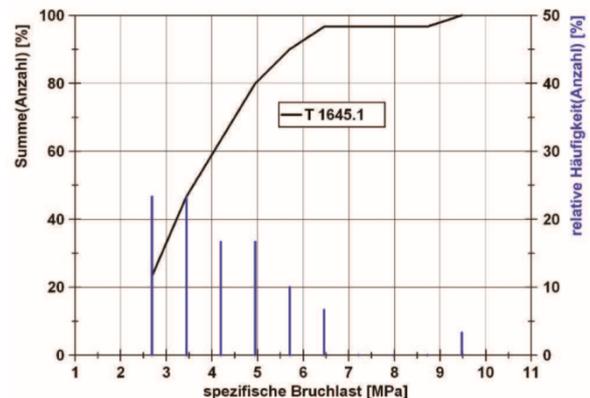
- ④ Mechan. Stabilität Testmuster > Sasolwax, Deformation Testmuster < Sasolwax
- ④ Reduzierter Binder- / Organikgehalt -> mechan. Stabilität ausreichend

## Stufe 2a: Testversuche zur Granulatherstellung – Vergleich Mech. Eigenschaften

- ④ Uniaxialer Druckversuch (UPM Zwicki Z2.5, an Luft, 23°C, 40% rH)
- ④ Prüfumfang: 30 Einzelgranalien (Fraktion 0,63 ... 0,8 mm bzw. 0,5 ... 0,8 mm)
- ④ Fahrweise: 0,01 mm/s, Detektionsschwelle: 0,05 N  
Verteilung Spez. Bruchlast (Sasolwax / T1620.2)



Verteilung Spez. Bruchlast (T1645.1)

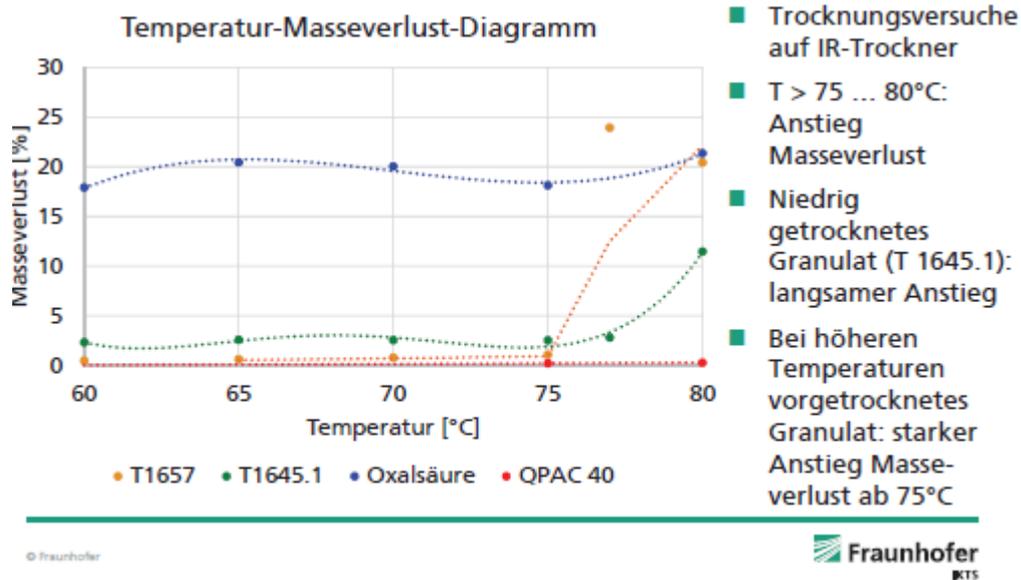


## Stufe 2b (3): Testversuche zur Granulatherstellung – Musterherstellung

### Problemanalyse Risse Formkörper

- ④ Bemusterung Charge T 1630.12: Risse und schwarze Oberflächen  
Schleifkörper -> vermutete Ursache: zu hohe Feuchte Oxalsäuregranulat
- ④ Separate Tests: Herstellung neuer Muster ( T 1645.1) zunächst ohne  
Coating, Trocknung bei niedriger Temperatur vor Anmusterung
- ④ Rücktrocknung Keime vor Coating bei höheren Temperaturen (T 1657) -> Masseverlust,  
Geruchsentwicklung, stärkere Feuchtaufnahme -> trotzdem mit Coating versehen (T  
1658) -> Anmusterung
- ④ Untersuchungen zum Masseverlust Oxalsäuregranulat bei verschiedenen  
Trocknungstemperaturen, Abgleich Daten mit Hermes
- ④ Herstellung neuer Mustercharge mit Coating (T 1658 Repro), Übergabe in  
KW 28 -> zurückgestellt lt. Diskussion vom 03.07.2014

## Stufe 2b (3): Testversuche zur Granulatherstellung – Musterherstellung



## Stufe 2b (3): Testversuche zur Granulatherstellung – Musterherstellung

### Porositätsuntersuchungen

- ④ Ausgangspunkt: Entwicklungsstand T 1620.1 (Keime ohne Coating)

Charge	Körnung Oxalsäure	Binder bei		
		Granulierung	Nachtrocnng	Porosität
T 1620.1	< 20 µm	10% QPAK 40	ohne	27,5%
T 1645.1	> 200 µm / < 20 µm	5% QPAC 40	ohne	31,2%
T 1657	> 200 µm / < 20µm	5% QPAC 40	Ja (T > 70 ...90°C)	41,0%

### Fazit:

- ④ Trocknung Oxalsäuregranulat bei hohen Temperaturen führt zu höherer Porosität -> Zersetzung Oxalsäure vermutet
- ④ Binder in Temperaturbereich 70 – 80°C ohne größeren Masseverlust
- ④ Temperaturprofil Entbindern: Trocknen < 70°C, langsames Austreiben Oxalsäure bei Temperaturen > 75°C, langsames Entbindern bis 450°C

# Stufe 2b (3): Testversuche zur Granulatherstellung – Musterherstellung

## Übergebene Produktmuster

- ④ Basis: Entwicklungsstand T 1620.1 / .2

Charge	Menge Körnung Oxalsäure		Binder bei	Coating	Ergebnis
			Granulierung		Bemusterung
T 1620.1	0,45 kg	< 20 µm	10% QPAC 40	ohne	i.O. (kleiner FK)
T 1620.2	0,30 kg	< 20µŷm	10% QPAC 40	20% Stearinsäure	i.O. (kleiner FK)
T 1630.12	1,99 kg	> 200 µm / < 20 µm	10% QPAK 40	20% Stearinsäure	n.i.O. (großer FK)
T 1645.1	1,20 kg	> 200 µm / < 20 µm	5% QPAC 40	ohne	i.O. (großer FK)
T 1657	2,30 kg	> 200µm / < 20 µm	5% QPAC 40	ohne	i.O. (großer FK)
T 1658	1,25 kg	> 200 µm / < 20 µm	5% QPAC 40	20% Stearinsäure	in Prüfung
T 1658 Rep	> 2 kg	> 200 µm / < 20 µm	5% QPAC 40	20% Stearinsäure	KW 28

T 1658 Rep: zurückgestellt lt. Diskussion vom 03.07.2014

© Fraunhofer



## Projektstatus und Ausblick

### Aktuell lfd. Arbeiten

- ④ Bemusterung Chargen T 1657 (T) / T 1658 -> i.O.
- ④ Tests Coating mit QPAC bzw. QPAC / Stearinsäure (Red. Stearinsäure)
- ④ Herstellung einer Charge mit optimiertem Coating (> 1 kg)
- ④ Abschlusscharakterisierung des favorisierten Musters

### Entscheidungen / Nächste Schritte

- ④ Musterherstellung in größerer Menge (Basis T 1645.1 + Coating) ④ Scale-up-Versuch  
(extern, techn. Vorklärung IKTS):
- ④ Vormahlung ca. 100 ... 150 kg Oxalsäure (ext. Dienstleister), alternativ Beschaffung Oxalsäure „fein“ (d90 < 20 ŷm)
- ④ Technikum Anlagenhersteller oder bei pot. Lohnhersteller

(bevorzugt Glatt / IPC, alternativ Pergande)

- ④ Vorab: Entscheid / Abschluss GHV mit ext. Partner (!)

# Anlage 4

## Bericht zur Festigkeitsverteilung des Sasolwax 7040 – Granulates Im Vergleich zur T 1620.2, Fraktion 630...800 µm

### 1 Versuchsbedingungen

Die mechanische Einzelgranalienprüfung wurde an 30 Granalien durchgeführt. Dabei wurde mit einem weichen Pinsel jeweils eine Granalie auf der Druckplatte der Prüfmaschine mittig platziert. Die Prüfparameter sind in Tabelle 1.1 angegeben.

**Tabelle 1.1: Prüfparameter**

Prüfmaschine:	UPM Zwicki Z2.5	
Fahrweise:	ELVW	0,900 mm
	Belastungsfahrweise	0,010 mm/s
	Detektionsschwelle	0,050 N
	Kraftabschaltschwelle	0,050 N
Klimatische Bedingungen:	ca. 23°C, ca. 40% rel. Luftfeuchte	

### 2 Messergebnisse

In Abbildung 2.1 sind die Primärmessdaten (Kraft über Weg) aller Versuche dargestellt. Der obere Druckstempel fährt mit konstanter Geschwindigkeit in Richtung der unteren Platte. Der Startabstand beträgt 0,90 mm, je nach Durchmesser der Granalie trifft der Druckstempel diese nach einem gewissen Weg. In Abbildung 2.2 ist die spezifische Last über der Granaliendeformation dargestellt. Da die Detektionsschwelle für die Messung des Durchmessers in Höhenrichtung 50 mN beträgt, fangen die Last-Kurven nicht bei null an. Man beachte auch die Unterschiede in der Achseneinteilung bei Abbildung 2.1 und 2.2 (links/rechts).

**Abbildung 2.1: Kraft über Weg, links: Sasolwax 7040, rechts: T1620.2**

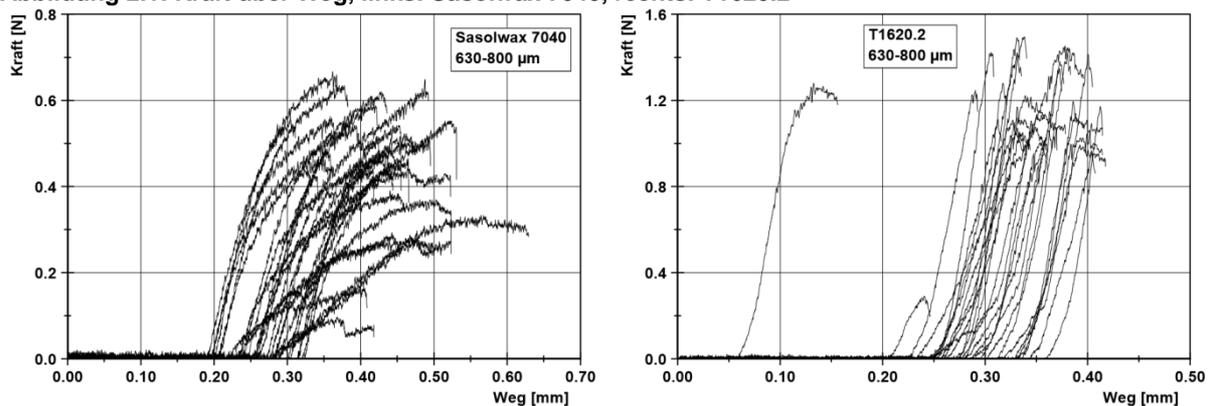
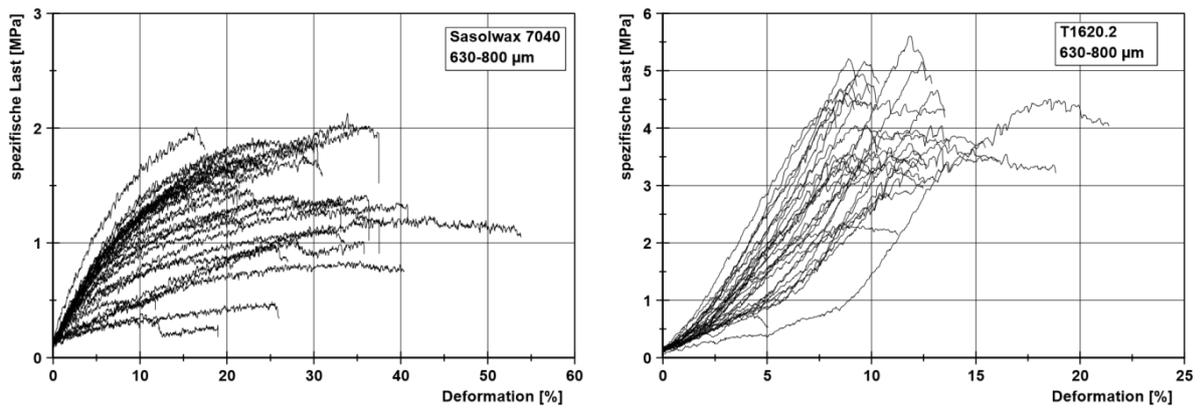


Abbildung 2.2: spezifische Last über Deformation



In Abbildung 2.3 und 2.4 sind die Mittelwertkurven (Kraft über Weg, spezifische Last über Deformation) der Messreihen dargestellt.

Abbildung 2.3: Mittelwertkurve aus 30 Einzelmessungen – Kraft über Weg

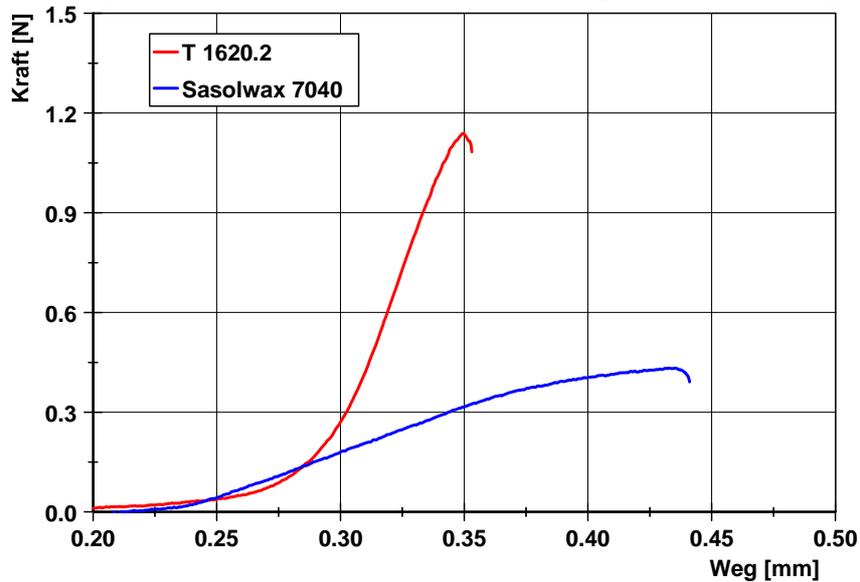
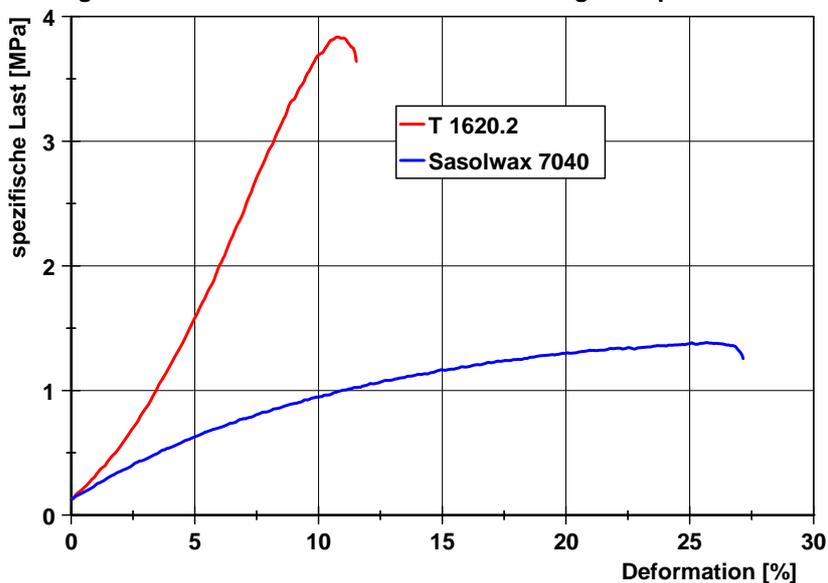


Abbildung 2.4: Mittelwertkurve aus 30 Einzelmessungen – spezifische Last über Deformation



### 3 Eigenschaftsverteilung

In den folgenden Abbildungen 3.1 bis 3.4 sind die Verteilungen ausgewählter Messergebnisse dargestellt. In Tabelle 3.1 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Abb. 3.1: Durchmesser der Granulate

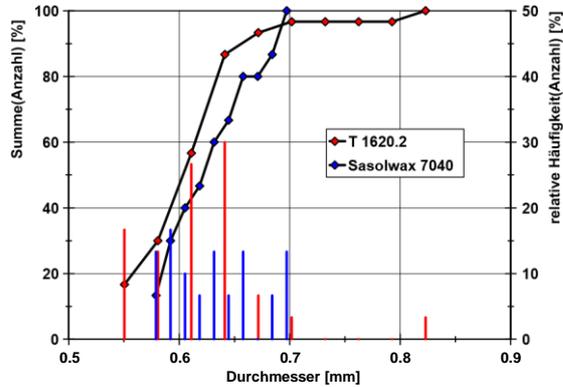


Abb. 3.2: Deformation bei Maximalkraft

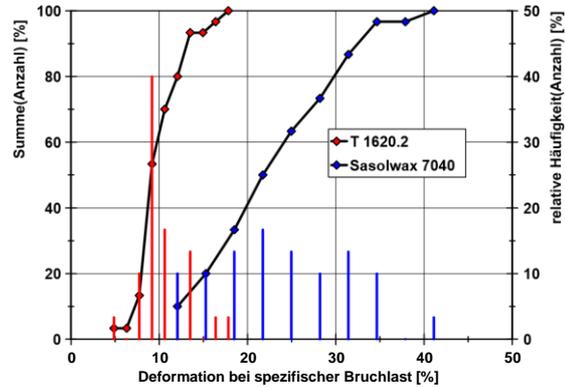


Abb. 3.3: Maximalkraft-Verteilung

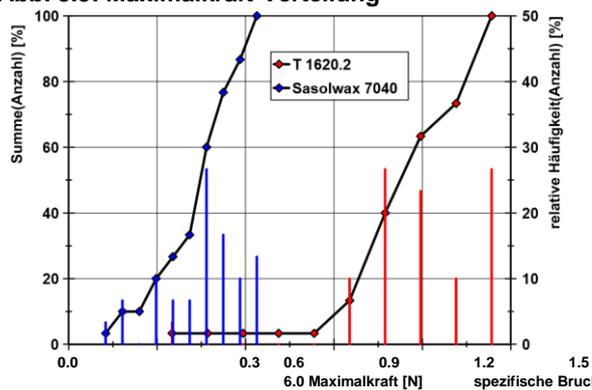


Abb. 3.4: Verteilung der spezifischen Bruchlast

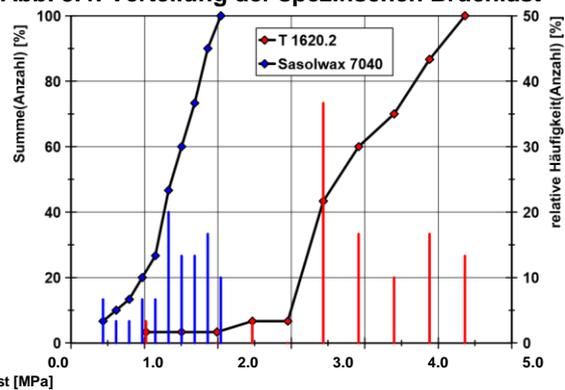


Tabelle 3.1: Ergebnisse

		Weg bis $\emptyset$ [mm]	Durchmesser $\emptyset$ [mm]	Kraftmaximum [N]	Deformation bei $F_{max}$ [%]	spezif. Bruchlast [MPa]
Sasolwax 7040	Mittelwert	0,268	0,632	0,449	23,98	1,434
	Stabw. / MW	15,5 %	6,6 %	32,6 %	32,6 %	32,1 %
T1620.2	Mittelwert	0,280	0,620	1,184	10,31	4,001
	Stabw. / MW	20,0 %	9,0 %	19,9 %	26,4 %	23,8 %

### 4 Diskussion

Wie schon aus den Mittelwertkurven (Abschnitt 2) ersichtlich wird, waren die Maximalkräfte und Bruchlasten bei T1620.2 deutlich höher als jetzt bei Sasolwax 7040 (Faktor 2,6...2,8). Der niedrige Maximalkraftbereich bei Sasolwax 7040 bewegt sich an der unteren Einsatzgrenze der Prüfmaschine. Hingegen ist die Deformation bis zum Bruch bei Sasolwax 7040 um den Faktor 2,3 gegenüber der T1620.2 erhöht.

Bezüglich des Kraftmaximums, der Bruchdeformation und der spezifischen Bruchlast streuen die Ergebnisse an Sasolwax 7040 etwas stärker als bei T1620.2. Aufgrund einer einzelnen großen detektierten Granalie ist die Streuung des Durchmessers bei T1620.2 etwas höher. Die Granaliendurchmesser von Sasolwax 7040 und T1620.2 unterscheiden sich im Schnitt aber nur um 12 µm voneinander ( $\Delta\varnothing/\varnothing_{MW} \approx 2\%$ ).

3

## Anhang 6

### Übersicht der vom IKTS gelieferten Granulat-Chargen <sup>1</sup>

Charge	Menge	Körnung Oxalsäure	Binder bei Granulierung	Coating	Ergebnis Bemusterung
T 1620.1	0,45 kg	< 20 µm	10% QPAC 40	ohne	i.O. (kleiner FK)
T 1620.2	0,30 kg	< 20 µm	10% QPAC 40	30% Stearinsäure	i.O. (kleiner FK)
T 1630.12	1,99 kg	> 200 µm / < 20 µm	10% QPAC 40	30% Stearinsäure	n.i.O. (großer FK)
T 1645.1	1,20 kg	> 200 µm / < 20 µm	5% QPAC 40	ohne	i.O. (großer FK)
T 1657	2,30 kg	> 200 µm / < 20 µm	5% QPAC 40	ohne	i.O. (großer FK)
T 1658	1,25 kg	> 200 µm / < 20 µm	5% QPAC 40	20% Stearinsäure	i.O. (großer FK)
T 1661.8	1,60 kg	> 200 µm / < 20 µm	5% QPAC 40	30% Stearinsäure	n.i.O. (großer FK)
T 1661.9	0,96 kg	> 200 µm / < 20 µm	5% QPAC 40	20% Stearinsäure	n.i.O. (großer FK)

<sup>1</sup> aus dem Abschlussbericht „Entwicklung einer Technologie zur Herstellung von Oxalsäure-Granulaten“ Seite 13