

Marabu GmbH & Co. KG
Asperger Straße 4
71732 Tamm



„Wasserlösliches Supportmaterial für den 3D-Druck – Materialentwicklung für die Druckeranwendung“

Abschlussbericht über ein FuE-Projekt,
gefördert unter dem Aktenzeichen AZ: 31437/02 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von:

Martin Hauck
Tel. +49 7141 691-231
Mail: hau@marabu.de

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az **31437/02**

Referat

Fördersumme

66.600 €

Antragstitel Wasserlösliches Supportmaterial für den 3D-Druck – Materialentwicklung für die Druckanwendung

Stichworte

Laufzeit

19 Monate

Projektbeginn

01.06.2015

Projektende

31.12.2016

Projektphase(n)

1

Zwischenberichte

jährlich

Bewilligungsempfänger **Marabu GmbH & Co. KG**
Asperger Straße 4
71732 Tamm

Tel +49 7141 691-0

Fax +49 7141 691-147

Projektleitung

Martin Hauck

Bearbeiter

Dr. Wolfgang Schäfer**Kooperationspartner*****Zielsetzung und Anlass des Vorhabens***

Im 3D-Inkjet-Druck müssen frei- bzw. überstehende Bauteilbereiche während des Druckvorgangs „unterstützt“ werden, bis sie durch das Aushärten die notwendige Eigenstabilität erhalten. Dazu wird neben dem eigentlichen Baumaterial das sogenannte „Support-Material“ verdruckt, das nach dem Druck wieder entfernt werden muss.

Die Entfernung erfolgte bislang mechanisch oder in wässrigen Lösungen mit hohem pH-Wert, z. B. in mit NaOH versetztem Wasser. Allein in Deutschland werden jährlich ca. 38t NaOH in ca. 6.500m³ verschmutzter Natronlauge als Sondermüll abgegeben sowie zusätzlich 35t ausgehärtetem Support über den Hausmüll entsorgt. In Europa liegen diese Mengen um den Faktor 5 höher (190t NaOH in 30.000m³ Lösung; ca. 150t Material im Hausmüll). Da der 3D-Inkjet-Druck aktuell seinen Weg in die Serienproduktion mit großen Stückzahlen und immer größeren Anlagenvolumina geht, erwarten wir eine Erhöhung der Abfallmengen um den Faktor 2 pro Jahr.

Um diese Mengen zu vermeiden war es das **Ziel des Projekts** Supportmaterialien zu entwickeln, die nach dem Aushärten in Leitungswasser ohne chemische Zusätze löslich sind, nach der Verwendung keine für die Umwelt schädlichen Anteile enthalten und deren gelöste Reste über kommunale Kläranlagen umweltunschädlich abgebaut werden können.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Unser Lösungsansatz bestand darin, einen Support aus Rohstoffen zu entwickeln, die sowohl als Einzelsubstanzen wie in Kombination miteinander nach der UV-Härtung wasserlöslich sind. Im Projekt wurden basierend auf einem Grundlagenprojekt (DBU 31437) die konkrete Rezepturenentwicklung, die Realisierung von Mustermengen und umfassende Druckversuche durchgeführt. Anschließend erfolgten interne Untersuchungen der Supportmaterialien sowie die externe Bewertung der Kläranlagentauglichkeit bei einem Unterauftragnehmer.

Ergebnisse und Diskussion

Im Laufe des Projekts konnten Supportmaterialien entwickelt werden, die die gleichen prozessrelevanten Eigenschaften wie die bekannten Materialien besitzen:

- im Inkjet-Verfahren verdruckbar durch handelsübliche Druckköpfe
- flüssig mit einer Viskosität von max. 20 mPas @Drucktemperatur (max. 80 °C)
- nicht umweltgefährdend bei sachgemäßer Anwendung
- nicht zytotoxisch
- radikalische Aushärtung
- Baumaterial wird genügend getragen/gestützt

Die Untersuchungen zur Kläranlagentauglichkeit haben zudem gezeigt, dass die Entsorgung über das kommunale Abwasser möglich ist.

Sämtliche Eigenschaften können für sich problemlos eingestellt werden. Die Supportmaterialien lösen sich in Wasser ohne Zusätze vollständig auf. Einzig die Dauer der Löseprozesses schlägt noch negativ zu buche. Da im Vergleich zum Stand der Technik der Support nicht mehr mechanisch, sondern nahezu ausschließlich über die Wasserlöslichkeit aus einem Bauteil entfernt wird benötigt dieser Vorgang mehr Zeit. Die Löslichkeit sollte deshalb noch verbessert werden.

Die für die Arbeiten eingesetzten personellen Kapazitäten und die verwendeten Materialien entsprachen mit projektüblichen Abweichungen der Planung.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Als Plattformen zur Veröffentlichung der ersten Forschungsergebnisse sind entsprechende Präsentationen auf dem „Anwenderforum Rapid Product Development“ des Fraunhofer IPA Instituts oder des Coachulting Forums „Rapid Technologien und ergänzenden Themen“ im Jahr 2017 / 2018 vorgesehen. Die entsprechenden Kontaktpersonen sind uns durch verschiedene andere Projekte bekannt.

Fazit

Während des Projekts konnten praxistaugliche, wasserlösliche Supportmaterialien entwickelt werden, die auf den verbreiteten Druckern qualitativ zu mindestens gleichen Ergebnissen im fertigen Bauteil führen wie der Einsatz der heute eingesetzten Supportmaterialien. Wir haben die Möglichkeit geschaffen, verschiedene Eigenschaften wie Viskosität, Reaktivität, Konsistenz nach dem Härten, Löslichkeit, Lagerstabilität etc. einzustellen. Die Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass die Entsorgung über das kommunale Abwasser möglich ist.

Die Kompatibilität unseres Materials mit den vielfältigen Baumaterialien und den aktuellsten (und zukünftigen) Druckkopfgenerationen muss jeweils noch spezifisch angepasst werden.

Inhaltsverzeichnis:

Verzeichnis von Bildern und Tabellen.....	5
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen	7
Zusammenfassung	8
Einleitung.....	9
Hauptteil	12
Arbeitsschritte, angewandte Methoden und erzielte Ergebnisse.....	12
TECHNISCHES FAZIT / Erreichter Stand:.....	43
Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung	44
Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse	50
Fazit	52
Literaturverzeichnis	53

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abbildungen

Abbildung 1: untere Reihe: gedruckte Bauteile nach dem Druckvorgang, aber noch vor der Supportentfernung; obere Reihe: Bauteile nach der Entfernung des Supportmaterials (Bauteil oben rechts © purmundus).....	9
Abbildung 2: Komplizierteres Bauteil zur Bestimmung der Strukturqualität	14
Abbildung 3: Einfacheres Bauteil zur Bestimmung der Löslichkeit des Supportmaterials	14
Abbildung 4: Strukturen für Tests zum Druckverfahren.....	15
Abbildung 5: Druck bei Einstellung „high speed“ mit partiell deutlich zu wenig gedrucktem Material	16
Abbildung 6: Druck bei Einstellung „high quality“ mit passenden Materialmengen	16
Abbildung 7: Verschmutzung der Druckplattform durch zu wenig aushärtendes Supportmaterial.....	16
Abbildung 8: unzureichende Stabilisierung durch zu weichen Support.....	16
Abbildung 9: Verkleben von Anlagenkomponenten bei zu geringem Vernetzungsgrad.....	17
Abbildung 10: Vergleich verschiedener Supports (links: bröseliger Support, der mechanisch entfernt werden kann und NaOH-löslich ist (Stand der Technik); rechts: wasserlöslicher Support, der sich ausschließlich durch die Lösung in Wasser entfernen lässt)	17
Abbildung 11: Links: gedrucktes Zahnrad nach Wasserlagerung über Nacht; rechts: dasselbe Bauteil nach anschließender Reinigung mit Wasserstrahl	19
Abbildung 12: deutlich sichtbarer Overspray um die Bauteile	19
Abbildung 13: DBU04-15 ohne Additive, High Quality Ein leichter Overspray ist vorhanden, besser als High Speed und eher zwischen den Bauteilen, keine Fehlstellen/Rillen	24
Abbildung 14: DBU04-15 , High Speed breitflächiger, deutlicher Overspray, schlechtestes Ergebnis, deutliche Fehlstellen/Rillen	24
Abbildung 15: Teile nach 2 Tage Lagerung in NaOH.....	24
Abbildung 16: Teile nach 1 Tag Lagerung in neutralem Wasser	24
Abbildung 17: verschiedene Gitterstrukturen aus Baumaterial innerhalb des wasserlöslichen Supportes NACH dem Wasserbad	25
Abbildung 18: gedruckte Teststrukturen VOR der Supportentfernung	26
Abbildung 19: Teststrukturen NACH der Supportentfernung	27
Abbildung 20: Biologischer Abbau im Zahn-Wellens-Test, quantifiziert mithilfe des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs (DOC) und des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) für das verdruckte Supportmaterial DBU-04-41.	28
Abbildung 21: Biologischer Abbau im Zahn-Wellens-Test, quantifiziert mithilfe des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs (DOC) und des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) für Realwässer aus dem Ablösebecken von Marabu.....	30
Abbildung 22: Elimination der Inhaltsstoffe des ausgezehrten Abwassers bei der Ozonung, quantifiziert als DOC und CSB. Behandelt wurde das ausgezehrte Abwasser unverdünnt und in der Verdünnung 1:10.	33
Abbildung 23: DOC-Konzentration in Ansätzen ausgezehrter Supportlösung nach Behandlung mit Ozon in unterschiedlicher Dosierung. Die Ausgangs-DOC-Konzentration betrug in allen Fällen 190 mg/L.	34
Abbildung 24: DOC-Abbaukurven für ausgezehrte Supportlösungen nach Ozonung mit Ozon-Dosen von 0 bis 1 g/g.....	35
Abbildung 25: DOC-Konzentration von ausgezehrtem Abwasser vor und nach Adsorption an Aktivkohle im Schüttelversuch. Volumen je Ansatz: 100 mL. Masse der Kohle je Ansatz: 30 mg (PAC1, PAC2, Kläranlagenablauf) bzw. 100 mg (GAC). Versuchsdauer: 24 h.	36
Abbildung 26: Adsorptionsisotherme.....	36
Abbildung 27: DOC-Konzentration von ausgezehrtem Abwasser vor und nach Adsorption an Aktivkohle bei langen Versuchszeiten. Volumen je Ansatz: 100 mL. Masse der Kohle je Ansatz: 30 mg (PAC1, PAC2) bzw. 100 mg (GAC). Links: Versuchsdauer 72 h. Rechts: Versuchsdauer 56 h, ausgezehrtes Abwasser, das vor dem Adsorptionsversuch bis zu einem DOC-Eliminationsgrad von 16 % und einem CSB-Eliminationsgrad von 32 % mit Ozon behandelt wurde.....	37
Abbildung 28: Entwicklung der Bauraumgröße [in Liter Volumen] bei industriellen 3D-Inkjet-Druckern.....	46
Abbildung 29: Schema der zentralen Energie- und Stoffströme im Stand der Technik.....	49
Abbildung 30: Schema der zentralen Energie- und Stoffströme bei erfolgreicher Projektdurchführung.....	50

Tabellen

Tabelle 1: Material-„Baukasten“ aus den Vorversuchen	11
Tabelle 2: Eigenschaften der verschiedenen Inertmaterialien	12
Tabelle 3: Rezepturen zur Optimierung des Druckbildes	20
Tabelle 4: Zusammenfassung der Resultate für Dropwatching und Weight-Test (Druckkopf: QS256/30)	21
Tabelle 5: Ergebnisse der Dropwatcher-Test (Druckkopf: QS256/30)	23
Tabelle 6: Ergebnisse eines Abbaueversuchs unter anaeroben Bedingungen. V_{tot} : Normvolumen des insgesamt freigesetzten Gases. V_{blind} : Normvolumen des aus dem Inokulum (Faulschlamm) freigesetzten Gases. n_{Gas} : Stoffmenge an entstandenem Biogas (CO_2 und CH_4) aus dem Testgut. $n_0(C)$: Stoffmenge des bei der Beaufschlagung zugesetzten Kohlenstoffs. D_{an} : Abbaugrad unter anaeroben Bedingungen.....	29
Tabelle 7: Hemmwirkung der Lösungen des monomeren Stickstoffhaltigen Monomers, des Hydroxymethylpropiophenon und des fotogehärteten Polymerisats {96 % Stickstoffhaltiges Monomer/ 4 % Hydroxymethylpropiophenon}	29
Tabelle 8: Einstufungen der Fotoinitiatoren laut Sicherheitsdatenblatt	31
Tabelle 9: Datenbasis zur Supportablösung (Quelle: Marabu)	32
Tabelle 10: Datenbasis zur Abwasserbehandlung in kommunalen Kläranlagen (Quelle: DWA 2011).....	32
Tabelle 11: Summarische jährliche Gesamtbelastung durch das Verfahren mit wasserlöslichem Support	39
Tabelle 12: Jährliche Belastung einer Kläranlage durch den Betrieb eines Druckers.....	40
Tabelle 13: Frachten und Nominalkonzentrationen der Komponenten des Supportmaterials	41
Tabelle 14: Vergleich zwischen den geplanten Projektzielen und den erreichten Ergebnissen	44
Tabelle 15: Abschätzung der Stoffkonzentrationen	48

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Begriff	Erläuterung
3D-Inkjet-Druck	Druckverfahren zur Erstellung von 3D-Drucken bei dem das Bau- und Supportmaterial durch einen Inkjet-Druckkopf verdruckt werden
Baumaterial	Material, aus dem das Bauteil besteht
Supportmaterial	Material, dass zur Unterstützung für überhängende / freistehende Bauteilbereiche verdruckt und nach dem Druck wieder entfernt wird
DOC-Die-Away-Test	Testverfahren zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Stoffen
Zahn-Wellens-Test	
Photoinitiator	Stoffgruppe, die durch UV-Anregung die Aushärtung von Bau- und/oder Supportmaterial einleitet
Wassergefährdungsklasse WGK	Begriff aus dem deutschen Wasserrecht. Vereinfacht bezeichnet sie das Potenzial verschiedener Stoffe zur Verunreinigung von Wasser. WGK 1 = schwach wassergefährdend, WGK 2 = wassergefährdend, WGK 3 = stark wassergefährdend.
Objet, Stratasys, Keyence	Hersteller von 3D-Inkjet-Druckern

Zusammenfassung

In diesem Bericht sind die Ergebnisse eines Projekts zur Entwicklung eines wasserlöslichen Supportmaterials für den 3D-Druck dargestellt. Das Projekt wurde im Zeitraum vom 01.06.2015 bis 31.12.2016 durchgeführt.

Dabei wurden Supportmaterialien entwickelt, die in 3D-Inkjet-Druckern zum Einsatz kommen und im Gegensatz zu den davor existierenden Materialien

- nach dem Aushärten in Leitungswasser ohne chemische Zusätze löslich sind,
- nach der Verwendung keine für die Umwelt schädlichen Anteile enthalten und
- deren gelöste Reste über kommunale Kläranlagen umweltunschädlich abgebaut werden können.

Dazu wurden ausgehend von Basisrezepturen aus einem Grundlagenprojekt Materialien entwickelt, die sowohl als Einzelsubstanzen wie in Kombination miteinander nach der UV-Härtung wasserlöslich sind. Mit diesen Materialien wurden verarbeitungsrelevante Parameter untersucht und die Rezepturen entsprechend der Ergebnisse mehrfach angepasst. Erfolgreich konnten erste Bauteile gedruckt werden.

Die Untersuchungen zur Abbaubarkeit wurden durch den Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie am Engler-Bunte-Institut des KIT (Karlsruher Institut für Technologie) durchgeführt. Das Projekt wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert (AZ 31437/01).

Im Projekt sind **alle technischen Ziele erreicht** worden. Wie in den noch folgenden Abschnitten dargestellt konnten wir ein wasserlösliches, kläranlagengängiges Supportmaterial für den 3D-Druck realisieren und auf einer Druckerfamilie (Eden 250) die Praktikabilität nachweisen. Das Material ist nach dem Aushärten in Leitungswasser ohne chemische Zusätze löslich und enthält nach der Verwendung nur Bestandteile, die in Kläranlagen abbaubar sind.

Einleitung

Im **3D-Inkjet-Druck** müssen bislang frei- bzw. überstehende Bauteilbereiche während des Druckvorgangs „unterstützt“ werden, bis sie durch das Aushärten – das in der Regel durch UV-Bestrahlung erfolgt – die notwendige Eigenstabilität erhalten. Dazu wird neben dem eigentlichen Baumaterial das sogenannte „Support-Material“ (kurz „Support“) verdruckt, das nach dem Druck wieder entfernt und verworfen werden muss. Abbildung 1 zeigt Bauteile nach dem Druckvorgang, aber noch vor der Supportentfernung (untere Reihe) im Vergleich mit den Bauteilen nach der Supportentfernung (obere Reihe).



**Abbildung 1: untere Reihe: gedruckte Bauteile nach dem Druckvorgang, aber noch vor der Supportentfernung;
obere Reihe: Bauteile nach der Entfernung des Supportmaterials
(Bauteil oben rechts © purmundus)**

In Europa liegen die anfallenden Mengen bei aktuell ca. 190 t NaOH / 200t Supportmaterial in 30.000 m³ Lösung; ca. 150 t Material landet im Hausmüll. Da der 3D-Inkjet-Druck aktuell seinen Weg vom Rapid Prototyping mit geringen Stückzahlen in die Serienproduktion (Rapid Manufacturing) mit großen Stückzahlen und immer größeren Anlagenvolumina geht, erwarten wir eine Erhöhung der Abfallmengen um den Faktor 2 pro Jahr. In den nächsten 8 - 10 Jahren bedeutet dies eine Verzehnfachung der Mengen auf 1.900 t NaOH / 2000t Supportmaterial in 300.000 m³ verschmutzter Natronlauge und 1.500 t ausgehärteter Support im Hausmüll.

Je Kilogramm Supportmaterial fällt heute zusätzlich ein Energiebedarf von ca. 70-100 kWh an, der hauptsächlich durch die Herstellung der NaOH und die Verbrennung des nassen Sondermülls entsteht.

Um diese Mengen zu vermeiden war das **Ziel des Projekts** die Entwicklung und Untersuchung von Supportmaterialien für den Einsatz in verbreiteten 3D-Inkjet-Druckern, die im Gegensatz zu den existierenden Materialien

- nach dem Aushärten in Leitungswasser ohne chemische Zusätze löslich sind,
- nach der Verwendung keine für die Umwelt schädlichen Anteile enthalten und
- deren gelöste Reste über kommunale Kläranlagen umweltunschädlich abgebaut werden können.

Damit sollte den Herstellern der Druckteile eine umweltfreundliche Materialalternative angeboten werden, mit der

- auf den Einsatz von NaOH vollständig verzichtet werden kann (Reduktion der mit NaOH versetzten Flüssigkeitsmenge um 100 %),
- die über den Hausmüll zu entsorgende Supportmenge sinkt, da ein größerer Anteil über den Spülvorgang entfernt werden kann,
- die Staubbelastung für die Mitarbeiter, die bei der trockenen Entfernung auftritt, durch einen höheren Anteil „feuchter“ Supportentfernung deutlich reduziert wird und
- der Energieverbrauch für die Entfernung und Entsorgung des Supports bei typischen Bauteilen um ca. 95 % verringert wird, da bei der Entsorgung eines biologisch abbaubaren, wasserlöslichen Supportmaterials über kommunale Kläranlagen lediglich ca. 1,5 kWh Energiebedarf je kg Supportmaterial entsteht.

Dies sollte durch den Einsatz von Rohstoffen, die bislang im Bereich der 3D-Drucktechnik nicht verwendet werden, erreicht werden. Damit wollten wir neue Supportmaterialien realisieren, die im Gegensatz zu den bekannten Materialien zur Ablösung von der Nutzstruktur keine Natronlauge mehr benötigen sondern durch Leitungswasser allein abgelöst werden können.

Um das geplante Ziel zu erreichen bestand die **Aufgabenstellung** darin, einen praxistauglichen Support aus Rohstoffen zu entwickeln, die sowohl als Einzelsubstanzen wie in Kombination miteinander nach der UV-Härtung wasserlöslich sind.

Die prinzipielle Machbarkeit der Materialien wurde bereits in einem **vorgelagerten Grundlagenprojekt** (DBU 31437/01) nachgewiesen. Aus dem Grundlagenprojekt waren uns

- mehrere Photoinitiatoren,
- ein zu bevorzugendes, UV-härtendes Monomer (Stickstoffhaltiges Monomer) sowie zwei konkrete Alternativen falls sich dieses in den noch ausstehenden Arbeiten als nicht geeignet herausstellen sollte,
- wiederum mehrere „Füllstoffe“ und
- ggf. benötigte Stabilisatoren

bekannt (Tabelle 1) die im Sinne des Projektziels (wasserlöslich nach Aushärten, Abbaubar in der Kläranlage, Erfüllung der verfahrenstechnischen Anforderungen) genutzt werden können.

	Monomer	Initiatoren	flüssiges Inertmaterial	festes Inertmaterial	Stabilisator
bevorzugt	Stickstoffhaltiges Monomer	Hydroxymethylpropiofenon	Monopropylenglykol PEG200 PEG400 PEG600	PEG1.000 PEG1.500	
zur Wahl	Acryliertes PEG Acrylamid	Hydroxycyclohexylphenylketon	Glyzerin		Irganox 1135 Irganox 1520L Irganox 1726

Tabelle 1: Material-„Baukasten“ aus den Vorversuchen

Darauf basierend wurden **in diesem Projekt** die Arbeiten zur Rezepturentwicklung, zur Verfahrensentwicklung für die Herstellung der Supportmaterialien sowie zur Untersuchung der Materialien im Druckprozess durchgeführt.

Hauptteil

Im Laufe des genannten Grundlagenprojekts wurden aus einer großen Vielfalt von Rohstoffen ungefähr 200 Rezepturen realisiert, von denen ca. 40 Rezepturen in deutlich über 200 Druckversuchen auf einem 3D-Drucker der Firma Objet untersucht wurden. Ausgehend von diesen Richtrezepturen erfolgten in diesem Projekt die Entwicklung praxistauglicher Supportmaterialien sowie deren erste Erprobung. Auch die Kläranlagentauglichkeit der applikationsspezifischen Rezepturen wurde untersucht.

Arbeitsschritte, angewandte Methoden und erzielte Ergebnisse

Die Arbeiten wurden in 3 Arbeitspaketen realisiert, deren Ergebnisse im Folgenden vorgestellt werden.

AP 1 Rezepturentwicklung, Realisierung von Mustermengen und Vorbereitung der Druckversuche

Aus dem im Grundlagenprojekt ermittelten Baukasten (Tabelle 1) wurde durch Reihenversuche eine Basisrezeptur ermittelt, welche sämtliche erwünschten Eigenschaften gleichzeitig am besten erfüllt. Dazu wurden zunächst Viskosität, Oberflächenspannung und Lagerfähigkeit untersucht und eingestellt. Für die Referenzrezeptur beschränkten wir uns auf die folgenden Bestandteile:

- Bei den Monomeren entschieden wir uns für Stickstoffhaltiges Monomer, da es die beste Wasserlöslichkeit aufweist. Hydroxymethylpropiophenon zeigt eine nahezu vollständige Abbaubarkeit und ist im Gegensatz zu den anderen verwendbaren Alternativen flüssig, was bei der Darstellung des Supports Vorteile bringt.
- Auf die Verwendung von Glycerin verzichteten wir zugunsten der kompletten Reihe PEG (PEG200 bis PEG1.500) und Monopropylenglykol, da diese von der Viskosität und Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur am günstigsten verhielten.

Unter der Verwendung dieser Reihe sind verschiedenste Viskositäten und/oder Schmelzpunkte - zumindest theoretisch – darstellbar.

	Rheometer 80 -> 15°C kühlen			
	Visko 20 °C	Visko 66 °C	Visko 75 °C	Schmp.
Monopropylenglykol	55	7	6	x
PEG200	65	11	9	x
PEG400	124	20	16	x
PEG600	188	29	23	17
PEG1.000	x	47	37	33
PEG1.500	x	81	63	39

Tabelle 2: Eigenschaften der verschiedenen Inertmaterialien

Auf die Verwendung der Stabilisatoren wurde zunächst komplett verzichtet, da zu diesem Zeitpunkt keine Notwendigkeit für deren Einsatz abzusehen war. Die Viskosität wurde zunächst auf maximal 20 mPas bei 70 °C eingestellt. Die Oberflächenspannung wurde von ca. 21 mN/m bis 44 mN/m variiert. Laut Recherche liegt das theoretische Optimum der Druckmaterialien bei 30 mN/m bezogen auf die Drucktemperatur bei den für diesen Druckprozess verwendeten Druckköpfen.

Der Schmelzpunkt (oder besser Gefrierpunkt, gemessen durch schrittweise Abkühlung der Temperatur von 80 °C auf 15 °C auf dem Rheometer) wurde auf <15 °C festgelegt, um den Druckprozess stabil zu halten. Wir stellten fest, dass die am Rheometer kurzfristig (!) gemessene Gefriertemperatur nicht direkt auf die tatsächliche Lagerstabilität übertragbar war. Einige Materialien froren nach einiger Zeit bei Raumtemperatur trotz ermittelter Gefriertemperatur von <15 °C ein, sodass wir diese Temperatur als Untergrenze festgelegt hatten. Die Gefriertemperatur kann durch die Materialauswahl in unserem Baukastensystem (flüssige und feste Inertmaterialien) auf andere Temperaturen eingestellt werden, um den Support tragfähiger (höhere Gefriertemperatur) oder prozessstabiler (niedere Gefriertemperatur) einzustellen. Bei zu niedrig eingestellter Gefriertemperatur besteht allerdings immer die Gefahr zum unkontrollierten Gefrieren in den unbeheizten Materialzuführungen vor dem Druckkopf. Für die betroffenen Bauteile des Druckers besteht durch das Gefrieren des Supportes keine Gefahr, da das Supportmaterial wieder durch Erhöhung der Temperatur geschmolzen werden kann. Allerdings wäre der Druckprozess unterbrochen und somit das gefertigte Bauteil nicht zu verwenden.

Für die Druckversuche und Laboruntersuchungen wurden Mustermengen im Bereich von 50 g für kleine Versuche bis hin zu 5 kg für größere Bauteile und Reihenversuche hergestellt und verschiedene Teststrukturen damit gedruckt.

Definition der zu untersuchenden Parameter und Festlegung von Testgeometrien

Zur Beurteilung der Rezepturen sollten folgende Größen untersucht werden:

- an den Bauteilen:
 - o Dimensionstreuung – möglichst gleich wie Stand der Technik (im weiteren SdT)
 - o Kantenschärfe – möglichst gleich wie SdT
 - o Schrumpfung/Verformung beim Drucken – Jede einzelne Druckschicht und die Kombination derer muss planparallel zum Untergrund bleiben
- im Druckprozess
 - o Stabilität des Supportmaterials – Dimensionstreuung des Supportes; während des Druckprozesses darf sich die Gestalt der gedruckten Supportstruktur nicht verändern
 - o Stabilität der Materialzuführung – keine Unterbrechung des Druckprozesses
 - o Stabilität des Prozesses (s. o.)

- beim Lösevorgang im Wasserbad
 - o Wasserlöslichkeit – möglichst in vergleichbarer Geschwindigkeit wie SdT (ca. 2 h); (dabei muss aber beachtet werden, dass die zu lösende Mengen extrem unterschiedlich sind)
 - o Trennung Supportmaterial vom Objekt – keine sichtbaren Restbestände des Supportes am Objekt
 - o Dimensionsstabilität des Objektes durch Wasserlagerung – kein Quellen

Für die Versuche wurden die folgenden Teststrukturen verwendet:

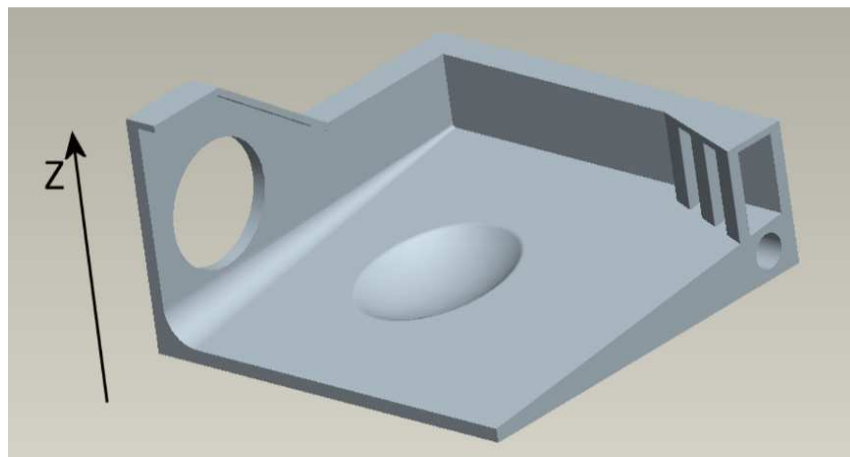


Abbildung 2: Komplizierteres Bauteil zur Bestimmung der Strukturqualität

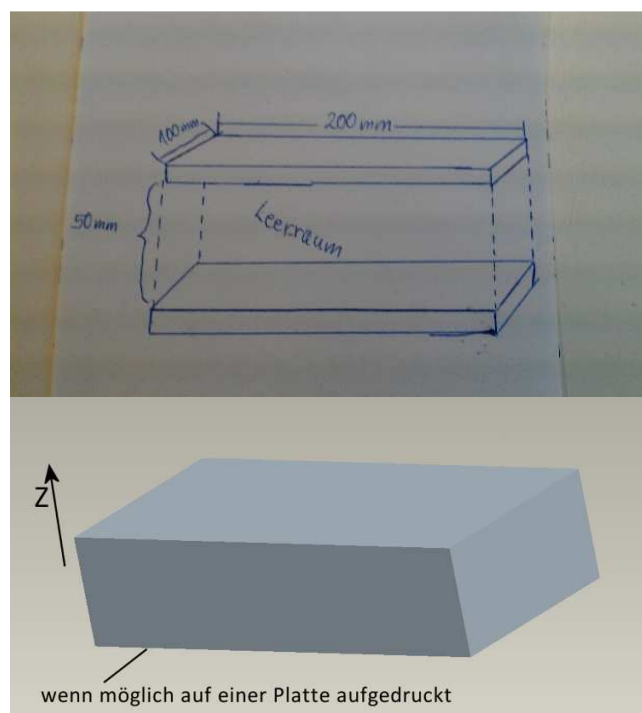
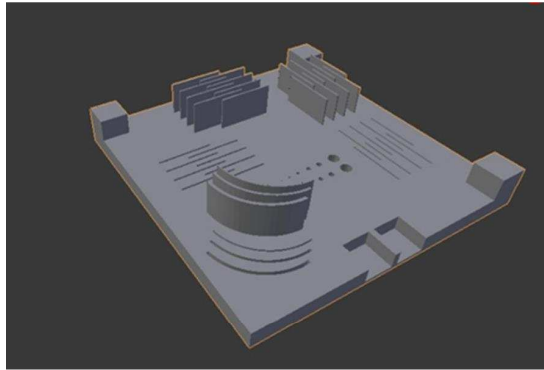
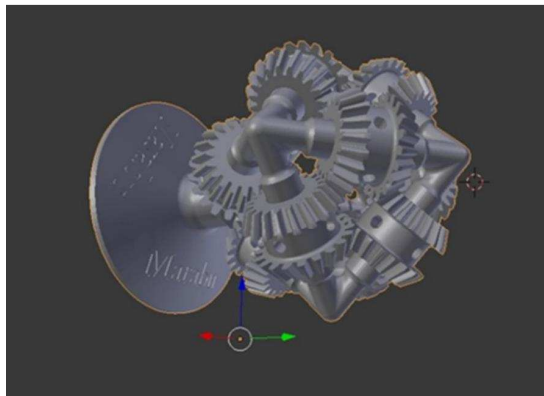


Abbildung 3: Einfacheres Bauteil zur Bestimmung der Löslichkeit des Supportmaterials

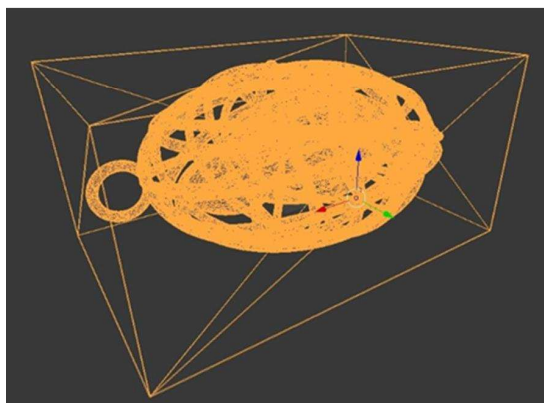


Das Bauteil enthält alle kritischen Strukturen, die im 3D Druck vorkommen können:

- Scharfe senkrechte Kanten
- Spalten in und gegen die Druckrichtung
- Dünne Wände mit und gegen die Druckrichtung
- Vertiefungen in verschiedenen Durchmessern
- Senkrechte Rundungen in verschiedener Schichtstärke
- Plane Fläche



Das Bauteil ist extrem schwierig zu drucken, da es aus vielen Zahnrädern besteht, die ineinander greifen. Die Strukturen müssen dimensionsgetreu gedruckt werden und der Support komplett aus den engen Zwischenräumen entfernt werden. Bei EINEM Fehler verliert dieses Modell die Funktion!



Das Bauteil ist ebenfalls extrem schwierig zu drucken, da das komplette Ei durch die Supportstruktur abgestützt werden muss. Außerdem muss sich viel Support lösen.

Abbildung 4: Strukturen für Tests zum Druckverfahren

Anschließend wurden im AP 2 **interne Untersuchungen der Supportmaterialien** durchgeführt und parallel dazu die Rezepturen weiterentwickelt.

Zur Beurteilung der Rezepturen wurden die in AP 1 definierten Kriterien bewertet. Zusätzlich wurden anhand der verschiedenen Druckereinstellungen die Druckgeschwindigkeit und somit die Härtezeit bzw. UV-Dosis beim Härten variiert.

Hier stellte sich heraus, dass es zwischen den Druckereinstellungen sehr große Unterschiede bezüglich des Ausstoßes von Material aus dem Druckkopf gab. Der Ausstoß bei der Einstellung „high speed“ war deutlich zu gering während der Ausstoß bei „high quality“ ausreichend Material auf der Bauplattform deponiert.

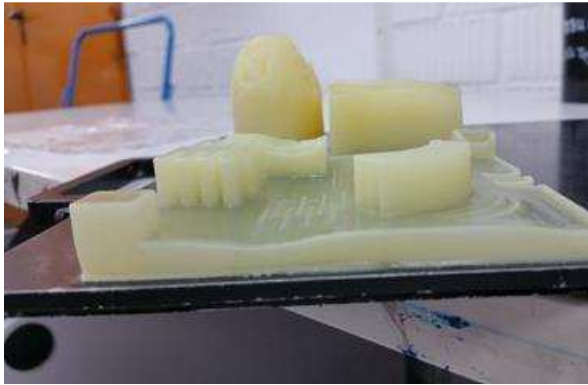


Abbildung 5: Druck bei Einstellung „high speed“ mit partiell deutlich zu wenig gedrucktem Material

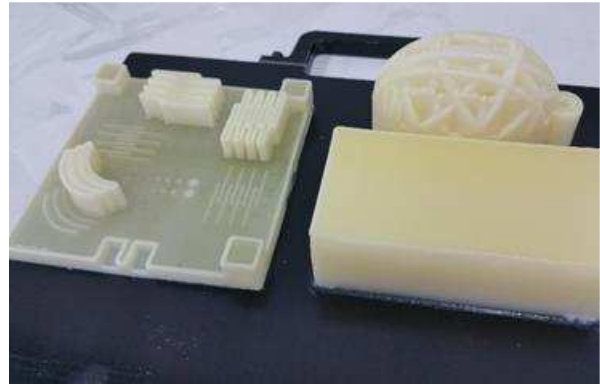


Abbildung 6: Druck bei Einstellung „high quality“ mit passenden Materialmengen

Mit den verschiedenen Einstellungen wurden dann auch Versuche zu den einzelnen druckrelevanten Parametern durchgeführt, die in den folgenden Abschnitten beschrieben sind.

1. Temperaturstabilität

Abbildung 7 zeigt einen Support, bei dem zu wenig hoch- bzw. zu viel niedrigschmelzendes Inertmaterial verwendet wurde. Im warmen Druckraum fließt der Support oder dessen Bestandteile unkontrolliert auf der Plattform umher. Durch das Schmelzen/Ausschwimmen von Anteilen des Supportes kommt es zusätzlich zum Abrutschen der Supportstruktur und somit zu keiner stabilisierenden Wirkung (Abbildung 8).



Abbildung 7: Verschmutzung der Druckplattform durch zu wenig aushärtendes Supportmaterial



Abbildung 8: unzureichende Stabilisierung durch zu weichen Support

2. Vernetzungsgrad

Abbildung 9 zeigt einen Support, bei dem der Vernetzungsgrad (Anteil der reaktiven Bestandteile) oder auch der Anteil an langkettigem Inertmaterial (höherer Schmelzpunkt) zu gering ist. Dabei kommt es zum Verkleben des Rollers bzw. der nachgelagerten Entfernung des überschüssigen Supportmaterials im Waste-Behälter am Roller.



Abbildung 9: Verkleben von Anlagenkomponenten bei zu geringem Vernetzungsgrad

3. Elastizität des verdruckten Supportmaterials



Abbildung 10: Vergleich verschiedener Supports (links: bröseliger Support, der mechanisch entfernt werden kann und NaOH-löslich ist (Stand der Technik); rechts: wasserlöslicher Support, der sich ausschließlich durch die Lösung in Wasser entfernen lässt)

Das mechanische Verhalten des Supportmaterials, welches nach dem Stand der Technik verfügbar ist, gleicht einem sehr brüchigen Gummi. Bei leichtem Druck gibt das Material nach und kehrt nach der Einwirkung der Kraft wieder in die ursprüngliche Form zurück. Wird das Material jedoch einem erhöhten Druck ausgesetzt, zerfällt es sehr schnell bröselig. So kann ein sehr großer Teil einfach mechanisch entfernt

werden. Dieses Material ist allerdings nicht in Wasser, sondern nur in alkalischer Lösung löslich.

Die von uns entwickelten Rezepturen verhalten sich dagegen eher wie ein zäher Kaugummi oder ein hartes Wachs. Das Material ist deutlich härter und kehrt nach Ausübung von Druck auf das Material auch nicht in die Ausgangsform zurück. Es ist mechanisch nicht entfernbar, das gesamte Supportmaterial muss sich in Wasser zur Entfernung auflösen. Das unterschiedliche Verhalten der Materialien kann man vergleichsweise gut in der Abbildung 10 erkennen.

4. UV-Dosis zum Härten

Die UV-Dosis beim Härten kann nur indirekt über die 2 unterschiedlichen Bauvarianten (high quality und high speed) gesteuert werden. Dabei werden allerdings nicht nur die Strahlungsmenge, sondern auch weitere Parameter wie Schichtdicken etc. verändert.

5. Fließverhalten

Das Fließverhalten der Supportmaterialien wurde untersucht und kann durch das erstellte Baukastensystem nach Wunsch eingestellt werden. Ausschlaggebend ist dabei die Temperatur beim Druckprozess sowie die Qualität und Quantität der verwendeten Füllmaterialien.

Je mehr kurzkettige Polyole verwendet werden, umso fließfähiger ist/bleibt der Support. Bei der Verwendung von langkettigen Polyolen spielt mit wachsender Menge der erhöhte Schmelzpunkt eine Rolle und führt zu mehr Stabilität nach der Härtung, kann aber bei der Fließfähigkeit zu Problemen führen.

Das gehärtete Baumaterial verhält sich wie ein hartes Wachs. Ein bröseliges, gummiartiges Verhalten wie im Stand der Technik kann mit unserem Lösungsansatz nicht erreicht werden. Dies macht eine vollständige und möglichst schnelle Auflösung in Wasser notwendig. Eine Unterstützung durch einen Wasserstrahl wäre dazu hilfreich.

6. Druckqualität (Overspray)

Weiter wurden Untersuchungen der Löslichkeit von Supportmaterialien durchgeführt. Im Übergangsbereich Support/Objekt tritt eine weißliche Schicht auf. Diese wird durch Wasserlagerung nicht aufgelöst. Hier ist aktuell mechanisches Bürsten und/oder Wasserstrahl notwendig.

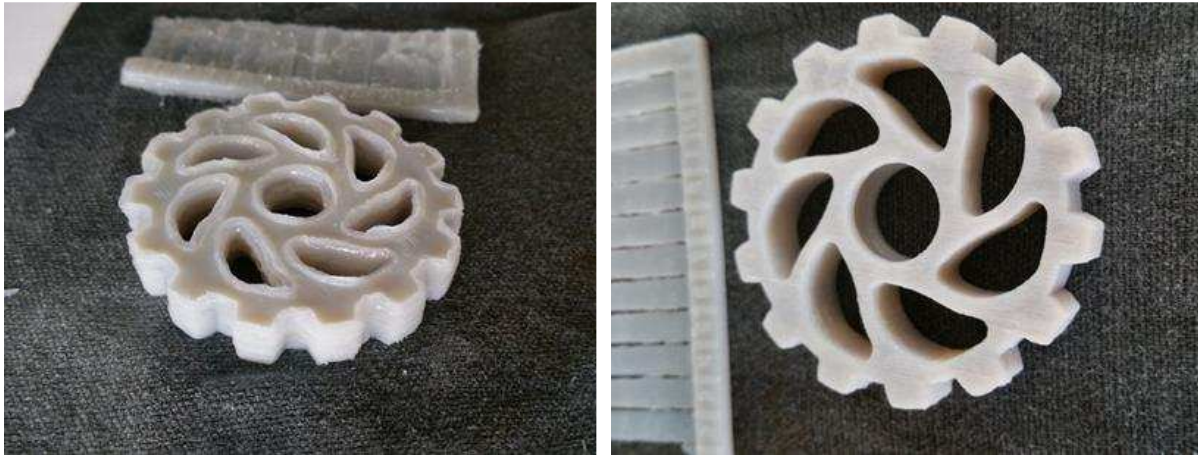


Abbildung 11: Links: gedrucktes Zahnrad nach Wasserlagerung über Nacht; rechts: dasselbe Bauteil nach anschließender Reinigung mit Wasserstrahl

Zunächst versuchten wir, dieser weißlichen Schicht über ein hydrophobiertes Baumaterial entgegenzuwirken. Die Idee dahinter war, dass sich evtl. unser hydrophiler Support an den Grenzflächen zu unserem Baumaterial zu sehr vermischt. Dieses Ineinanderfließen wollten wir durch die Modifikation des Baumaterials verhindern oder zumindest minimieren. Dazu veränderten wir den Monomeranteil im Baumaterial und setzten möglichst hydrophobe Monomere und Additive ein.

Vermutlich entsteht diese weißliche Schicht durch Overspray, also ungewünschte Materialverteilung beim Druckprozess. So werden die Tropfen beim Verlassen des Druckkopfes nicht auf einer geraden Flugbahn ausgestoßen, sondern durch unpassende Parameter undefiniert gestreut. Dadurch resultiert im Bauteil eine Schicht, die sowohl aus wasserunlöslichem Baumaterial als auch aus wasserlöslichem Supportmaterial besteht. Die Folge ist eine unlösliche Schicht, welche trotzdem Wasser empfindlich ist und somit weißlich anläuft.



Abbildung 12: deutlich sichtbarer Overspray um die Bauteile

Zu diesem Zeitpunkt hatten wir beschlossen, dass der geplante Unterauftrag bei einem Anwender (Fa. Cirp) unter diesen Gegebenheiten nicht sinnvoll erscheint, sondern zunächst die Klärung bzw. Verminderung des Overspray durchgeführt werden musste. Die dazu nötigen Geräte (Dropwatcher, verschiedene Druckköpfe, ...) haben wir im Haus nicht zur Verfügung, weswegen ein Unterauftrag an einen Entwicklungsdienstleister vergeben wurde. Zunächst wurde die Druckqualität grundsätzlich untersucht. Die Versuche wurden an einem Inkjet-Versuchsstand durchgeführt. Hierzu wurden ein Dropwatching und ein Weight-Test durchgeführt. Als Druckkopf kam erneut der Dimatix QS256/30 zum Einsatz. Bei den Versuchen wurden acht unterschiedliche Materialien vollständig untersucht und bewertet: S05-153, DBU04-15, DBU04-27, DBU04-28, DBU04-29, DBU04-32 und DBU04-33. Dabei bildete unser bestes Material DBU04/15 die Ausgangsbasis. Zur Sicherheit wurde diesem Material allerdings in geringer Menge der Irganox 1726 zugefügt, damit die Gefahr einer ungewollten Reaktion mit den metallischen Bestandteilen des Druckers (bzw. hier dem Dropwatcher-Versuchsstand) vermieden wird.

Rohstoff	DBU 04/15	DBU 04/27	DBU 04/28	DBU 04/29	DBU 04/30	DBU 04/31	DBU 04/32	DBU 04/33
Stickstoffhaltiges Monomer	45,0	44,9	44,9	44,9	44,9	44,9	44,9	44,9
Monopropylenglykol	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
PEG400	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
PEG1.000	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Hydroxymethylpropiophenon	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Irganox 1726		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan		1,0						
Silikontensid			1,0					
Polyethersiloxan-Copolymer				0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
Summe	100,0	101,0	101,0	100,1	100,15	100,2	100,3	100,5

Tabelle 3: Rezepturen zur Optimierung des Druckbildes

Folgend wurden die 3 vielversprechendsten oberflächenaktiven Substanzen zudosiert, wobei das Additiv mit der größten Wirkung in 5 verschiedenen Zugabemengen (von 0,1 bis 0,5%) getestet wurde.

Um eine ungewollte Materialinteraktion im Druckkopf zu verhindern wurde für alle entwickelten Materialien ein Vortest hinsichtlich Polymerisation durchgeführt. Für die Untersuchung wurden diverse Stoffproben zusammen mit dem vom Auftraggeber zur Verfügung gestellten Materialien bei der Verarbeitungstemperatur von 65 °C für ca. 8h getestet. Die Temperatur wurde ausgewählt, da auch hier das Material später im Polyjet®-Prozess verarbeitet wird. Zu den Proben wurden Edelstahl und Nickel

zugegeben, da diese eine Polymerisation induzieren können und im Druckkopf vorhanden sind. Wie aus den Ergebnissen der Untersuchung hervorging, sind alle Materialien für weitere Untersuchungen geeignet, da nicht mit ungewollten Materialinteraktionen zu rechnen ist.

Um die erzielbare Qualität und Stabilität der entwickelten Materialien zu evaluieren, wurden dann die folgenden Aspekte untersucht:

7. Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde bei 65 °C gemessen, da hier das Polyjet®-Material verarbeitet wird. Nach einem Iterationsschritt hat sich ein Tensid als vielversprechend herauskristallisiert, die Eigenschaften der entwickelten Tinte zu verbessern. Für diese wurde eine Versuchsreihe angesetzt um die geeignete Konzentration zu ermitteln. Die erzielte Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Konzentration des Additivs ist in Tabelle 4 dargestellt. Zusätzlich ist der für den Druckkopf Dimatix QS256/30 verarbeitbare Bereich für die Oberflächenspannung dargestellt.









	FullCure 705	β05- 153	DBU04- 15	DBU04- 27	DBU04- 28	DBU04- 29	DBU04- 30	DBU04- 31	DBU04- 32	DBU04- 33
Additiv?	n/a	n/a	nein	ja	ja	ja	ja	ja	ja	Ja
Additivname	n/a	n/a	-	A	B	C	C	C	C	C
Konzentration Additiv	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	0,15	0,2	0,3	0,5
Impulsform#1 Tropfenform [-]							-	-		
Nebelstärke [-]	0	0	10	8	8	6	-	-	4	3
Oberflächenspannung [mPas]	40,1	44,7	68,2	38,6	38,3	38,9			32,7	27,9
Messtemperatur [°C]	62,9	66,3	58,1	64,2	65,1	65,6			64,5	65,5
Tropfenvolumenabweichung vom Polyjet®-Prozess [pL]	0	-1	-3	-3	-3	-1	-	-	-1	-1

Tabelle 4: Zusammenfassung der Resultate für Dropwatching und Weight-Test (Druckkopf: QS256/30)

8. Dropwatching

Hierbei wird die Tropfenform untersucht und zusätzlich beobachtet, ob es zur Entstehung von Nebel kommt. Nebel ist für den Inkjet-Druck ein kritischer Faktor, da er die Qualität maßgeblich verschlechtert. Die erzeugten Tropfenformen sind ebenfalls in Tabelle 44 dargestellt. Zudem ist die Nebelstärke evaluiert. Für die Bewertung wurde folgender Bewertungsmaßstab genutzt.

Ziffer	0	1	5	10
Nebelstärke	Kein Nebel	Schwach	Mittel	Sehr stark

9. Tropfenvolumen

Unterscheidet sich das Tropfenvolumen der entwickelten Materialien signifikant von dem im Polyjet®-Prozess verwendeten Materialien, kann es zu einer zu geringen Schichtdicke kommen, welche nicht mehr durch die Schichtglättung nivelliert werden können. Dies kann im weiteren Schichtaufbau zu Problem, wie gewölbt Bauteile, führen. Deshalb wurde für alle Materialien ein Weight-Test durchgeführt, um das Tropfenvolumen zu bestimmen. Die Ergebnisse der Untersuchungen fasst die folgende Tabelle zusammen.

Aus Tabelle 44 geht zunächst deutlich hervor, dass das Polyjet® Supportmaterial und der Standard-Support ähnliche Druckergebnisse hinsichtlich Qualität und Stabilität erwarten lassen und daher beide als eine gute Referenz dienen. Zusammenfassend ist für alle Materialien zu sagen, dass die Tropfenformen sich nur wenig voneinander unterscheiden. Einzig die Länge des Schweifes kann variieren.

Bei der Ausgangsversion des wasserlöslichen Supports DBU04-15 wurde eine massive Nebelentwicklung festgestellt, welche zu mangelnder Randschärfe führen wird. Zusätzlich ist das Volumen der Tropfen deutlich zu gering, was zu geringen Schichten und somit zu fehlender Nivellierung führt. Die starke Nebelentwicklung ist in der deutlich zu hohen Oberflächenspannung begründet. Daher wurden neue Materialien unter der Zugabe von Tensiden hergestellt.

Für die Versionen DBU04-27, 28 und -29 (entspricht DBU04-15 mit verschiedenen Additiven) kamen drei verschiedene Additive zum Einsatz. Die Oberflächenspannung konnte dadurch deutlich reduziert werden. Dies führte zu deutlich weniger Nebel und größerem Tropfenvolumen. Dennoch kann noch Nebel beobachtet werden, welcher reduziert werden muss, um einen stabilen und qualitativ hochwertigen Druck zu erzielen.

Am vielversprechendsten war das Additiv, welches in DBU04-29 verwendet wurde. Für dieses Additiv wurde der Einfluss der Konzentration des Additivs auf die Oberflächenspannung untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Abbildung gezeigt. Zusätzlich ist das Prozessfenster des Druckkopfes Dimatix QS256/30 für die Oberflächenspannung dargestellt. Deutlich zeigt sich, dass nur bei

den Konzentrationen größer als 0,2 % die Oberflächenspannung in dem für den Druckkopf prozessierbaren Bereich liegt.

Daher wurden in Abstimmung mit dem Auftraggeber diese beiden Versionen für weitere Untersuchungen ausgewählt. Anzumerken ist, dass die Oberflächenspannung der beiden Referenzen, FullCure 705 und S05-153, etwas über dem maximalen Werte für diesen Druckkopf liegen, die Materialien aber dennoch sehr gut prozessierbar sind. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass nicht einzig die Oberflächenspannung für die Nebelbildung verantwortlich ist, sondern andere, für die Tropfenbildung wichtige Parameter, angepasst werden müssen.

Für DBU04-32 und DBU04-33 wurde weniger Nebelentwicklung festgestellt, wobei der Nebel für letzteres Material am geringsten war. Allerdings sind die Unterschiede nur sehr gering zu den Vorgängerversionen und Nebelentstehung bleibt weiterhin präsent. Auch an den Tropfenvolumina kann keine Veränderung registriert werden. Wie bereits erwähnt ist davon auszugehen, dass neben der Oberflächenspannung noch weitere Parameter angepasst werden müssen. Da die Viskosität ebenfalls sehr kritisch ist, sollte diese im nächsten Schritt überprüft und gegebenenfalls modifiziert werden.

Die Ergebnisse der Dropwatcher-Test bestätigen insgesamt unsere Beobachtungen beim Drucken von Bauteilen mit den gleichen Materialien (siehe die in der folgenden Tabelle dargestellten Ergebnisse).

	Overspray High Speed	Overspray High Quality
DBU04-15 ohne Additiv	deutlich, breitflächig zertiflossene Kanten, deutliche Fehlstellen/Rillen	leicht Kanten kaum zertlossen, keine Fehlstellen/Rillen
DBU04-15 mit 1% Silikontensid	deutlich etwas besser im Vergleich zur Probe ohne Additiv, deutliche Fehlstellen/Rillen	deutlich, breitflächig zertiflossene Kanten, keine Fehlstellen/Rillen
DBU04-15 mit 1% Polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan	besser Kanten deutlich zertlossen, Fehlstellen/Rillen	wenig, aber breitflächig Kanten leicht zertlossen, keine Fehlstellen/Rillen
DBU04-15 mit 0,1% Polyethersiloxan- Copolymer	breitflächig, deutlich schlechtestes Ergebnis, deutlich Fehlstellen/Rillen	breitflächig, deutlich Kanten leicht zertlossen, keine Fehlstellen/Rillen
DBU04-15 mit 0,1% Polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan		deutlich, breitflächig Kanten leicht zertlossen, keine Fehlstellen/Rillen
DBU04-15 mit 0,5% Polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan		mittel, weniger breitflächig Kanten leicht zertlossen, keine Fehlstellen/Rillen
DBU04-15 mit 2% Polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan		Support druckt, allerdings musste der Druck abgebrochen werden, da sich das Bauteil großflächig vom Support löst

Tabelle 5: Ergebnisse der Dropwatcher-Test (Druckkopf: QS256/30)

In den folgenden Bildern sind die schlechtesten Ergebnisse exemplarisch den besten Drucken gegenübergestellt.

Gute Druckqualität

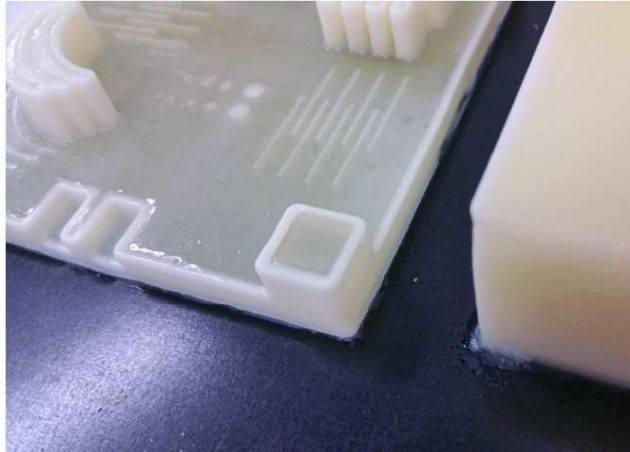


Abbildung 13: DBU04-15 ohne Additive, High Quality
Ein leichter Overspray ist vorhanden, besser als High Speed und eher zwischen den Bauteilen, keine Fehlstellen/Rillen

Schlechte Druckqualität



Abbildung 14: DBU04-15, High Speed breitflächiger, deutlicher Overspray, schlechtestes Ergebnis, deutliche Fehlstellen/Rillen

10. Löslichkeit des Supportmaterials

Nachdem die Basiseigenschaften eingestellt waren wurde die Löslichkeit des Materials nach Druckvorgängen mit verschiedenen Parametern (Druckgeschwindigkeit, Trockenzeit, Härtezeit, UV-Dosis, ...) untersucht. Es zeigte sich insgesamt, dass die Parameter des Druckvorgangs die Löslichkeit nur extrem wenig beeinflussen. Die Parameter des Aushärtungsprozesses beeinflussen „nur“ die Stabilität des Supportes, dies aber unabhängig von den Einstellungen (high speed / high quality).

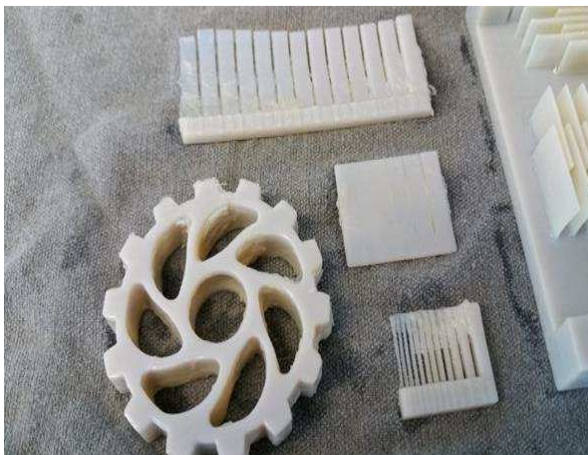


Abbildung 15: Teile nach 2 Tage Lagerung in NaOH



Abbildung 16: Teile nach 1 Tag Lagerung in neutralem Wasser

Unsere Löslichkeitsversuche zeigten, dass sich die Verwendung von 5 %-iger NaOH-Lösung nicht entscheidend positiv auf die benötigte Zeit zur Lösung des Supportes auswirkt. Lediglich der weißliche Rand, der durch den Overspray schlecht eingestellter Supportmaterialien entsteht scheint sich besser zu lösen.

Als günstigste Badtemperatur des Wasserbades haben wir 35 °C ermittelt. Bei erhöhter Temperatur scheint sich die Geschwindigkeit des Löseprozesses zu erhöhen. Eine noch höhere Temperatur wirkt sich allerdings negativ auf die Bauteile bzgl. Verzug/Dimensionstreuung aus.

Auf die Verwendung von Supportstrukturen aus Baumaterial zur mechanischen Unterstützung des wasserlöslichen Supportes wurde verzichtet. Die Baumaterialstrukturen verschlechterten zu sehr die Löslichkeit des Supportes als Ganzes.



Abbildung 17: verschiedene Gitterstrukturen aus Baumaterial innerhalb des wasserlöslichen Supportes NACH dem Wasserbad

Die vom EBI zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Versuche führten dann noch zum Ergebnis, dass wir die Supportlösungen in die Kläranlage einleiten dürfen, jedoch am Kläranlagenausgang aufgrund der Algentoxizität sicherstellen müssen, dass der (aktuell verwendete) Initiator abgebaut und/oder ausreichend gering konzentriert wurde (sollte auf Grund seiner guten Abbaubarkeit aber möglich sein). Weitere Versuche wurden am EBI nach Festlegung der Additive durchgeführt, die Ergebnisse sind weiter unten noch dargestellt.

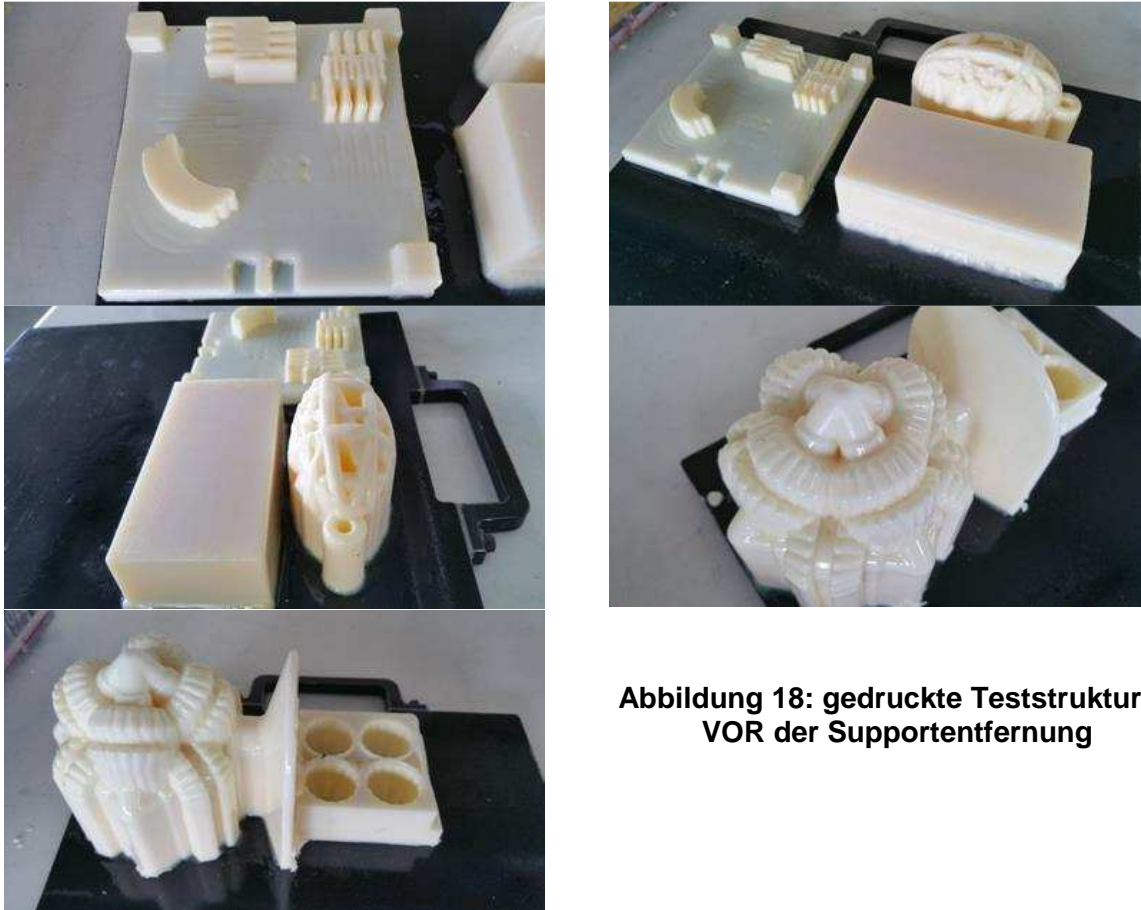
Aufgrund der oben geschilderten Zwischenergebnisse wurden im anschließenden AP 3 die **Untersuchung der Supportmaterialien in der Anwendung** nur hausintern durchgeführt.

In Druckversuchen unter realen Bedingungen und anhand von realen Geometrien wurden die folgenden Aspekte untersucht:

- Verhalten während des Drucks (Fließen, Oberflächenqualität, Tragfähigkeit ...)
- Verhaltens beim Härten (Schrumpf, Verformung, ...)
- mechanische Eigenschaften (Elastizität, Flexibilität) nach dem Härten
- Untersuchung der Lösbarkeit des Supportmaterials in realen 3D-Geometrien

Die folgenden Bilder zeigen einige der entstandenen Teststrukturen. Als Baumaterial wurde das kommerziell erhältliche VeroWhite vom Marktführer Objet verwendet und

mit Supportmaterial DBU04-41 verdruckt. Der Support DBU-04-41 resultierte aus der Vorversion DBU04-15, welche zusätzlich mit Stabilisator versetzt, nach den Versuchen am IPA hinsichtlich Additivierung optimiert und abschließend die Stabilität angepasst wurde.



**Abbildung 18: gedruckte Teststrukturen
VOR der Supportentfernung**

Nach dem Lösen des Supportmaterials kann man an den gereinigten Druckteilen erkennen, dass selbst schwierige Bauteile ohne Probleme gebaut werden können (

Abbildung 19).

Durch den nach der Materialoptimierung reduzierten Overspray entsteht keine weiße Schicht mehr am Randbereich. Die Einwirkzeit des Wassers muss allerdings zur vollständigen Auflösung des Supports mindestens 10h betragen und es muss mit Wasserstrahl nachgearbeitet werden. Noch zeigen sich durch die lange Einwirkzeit des Wassers bei einigen dünnen Platten und Wänden Verformungen.

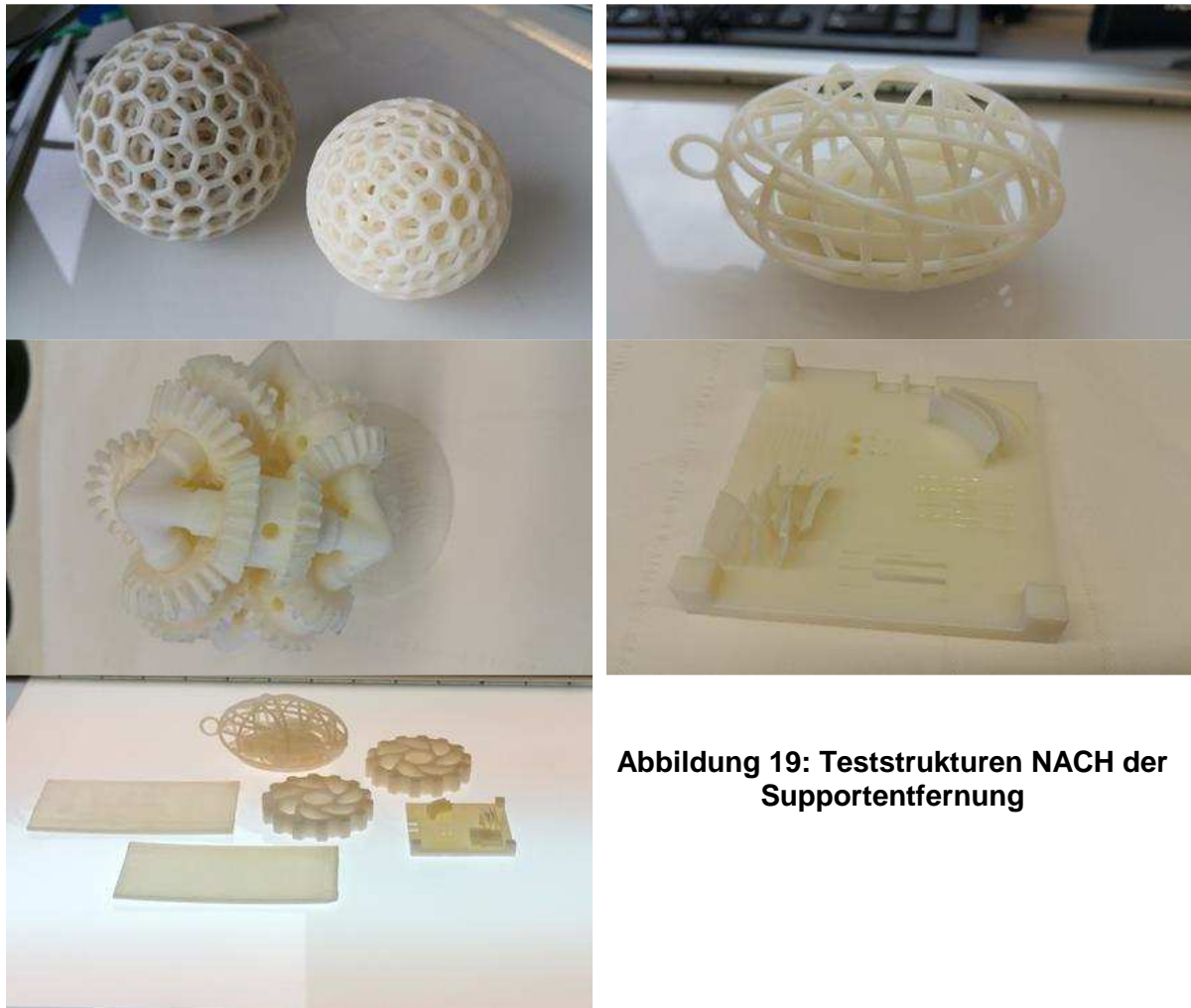


Abbildung 19: Teststrukturen NACH der Supportentfernung

Die Eignung für die Entsorgung über die Kläranlage und die anschließende Freisetzung in die Umwelt wurden im Unterauftrag am Eberhard-Bunte-Institut an der Rezeptur DBU04-41 untersucht.

Das Supportmaterial DBU04-41 war zum Zeitpunkt der Übergabe an das EBI der technisch vielversprechendste Ansatz.

Das Material geht auch in hoher Massenkonzentration vollständig in die wässrige Phase über. Der Anteil abfiltrierbarer Stoffe ist vernachlässigbar, das organische Material liegt fast vollständig in der 0,45 µm-Fraktion („gelöst“) vor.

Ob und inwieweit die Ausgangsstoffe des Polymerisats – Monomer und Fotoinitiator – in freier Form vorliegen, war zu prüfen. Hierzu wurden Lösungen verschiedener Einwaagekonzentration des verdrukten Materials mittels HPLC auf das Stickstoffhaltige Monomer und Hydroxymethylpropiophenon analysiert. Ein Anteil von 0,1 - 0,6 ‰ an nicht umgesetztem Restmonomer bezogen auf die eingesetzte Menge an Stickstoffhaltigem Monomer wurde ermittelt. Hydroxymethylpropiophenon hingegen wurde vollständig in der wässrigen Lösung wiedergefunden. Somit ist der Fotoinitiator bei Betrachtungen zu Löslichkeit, Verfrachtung, Materialeigenschaften und Umsetzungen als eine eigenständige Komponente zu berücksichtigen.

Für das verdruckte Material wurde in Versuchen im Format des Zahn-Wellens-Tests ein maximaler Abbaugrad innerhalb von 28 Tagen, quantifiziert als gelöster, organisch gebundener Kohlenstoff (DOC), $D_{\max}(\text{DOC})$, von etwa 60 % erreicht.

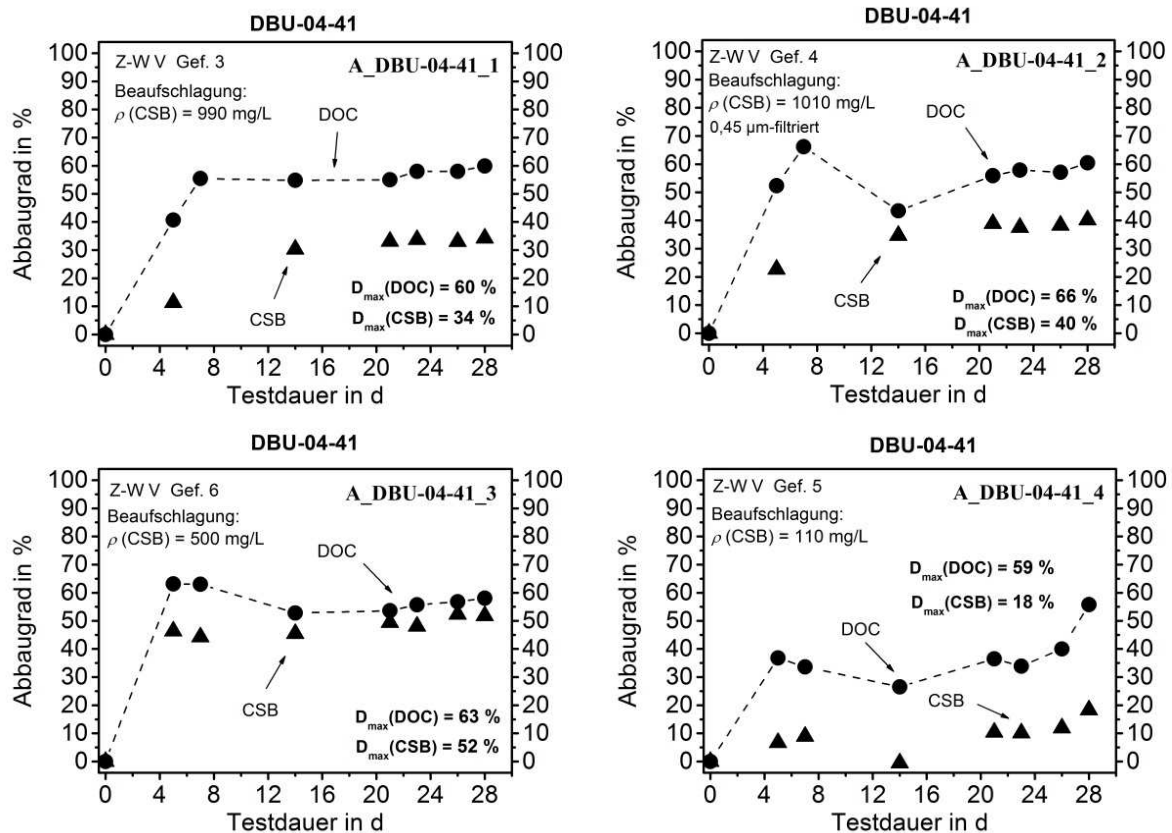


Abbildung 20: Biologischer Abbau im Zahn-Wellens-Test, quantifiziert mithilfe des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs (DOC) und des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) für das verdruckte Supportmaterial DBU-04-41.

Mit $D_{\max}(\text{DOC}) \geq 20\%$ erfüllt das Material als Ganzes somit das Kriterium der inhärenten biologischen Abbaubarkeit (Nicht-Persistenz) unter aeroben Bedingungen. Das Stickstoffhaltige Monomer erwies sich im DOC-Die-Away-Test als leicht und vollständig biologisch abbaubar, dies bestätigte sich im Zahn-Wellens-Test mit einem maximalen DOC-Abbaugrad von 96 %. Leichte und vollständige biologische Abbaubarkeit wurde erwartungsgemäß auch für den Hauptbestandteil der Inertmaterialien, PEG1.000, festgestellt. Die Abbaubarkeit des Hydroxymethylpropiophenon wurde nicht geprüft, laut MSDS (material safety data sheet) ist er als leicht biologisch abbaubar nach OECD-Kriterien ausgewiesen. Anhand photogehärteter Polymerisate ohne Inertstoffe und Additive wurden die Eigenschaften des Polymergerüsts gesondert untersucht. Im Zahn-Wellens-Test erwiesen sich die Polymerisatproben mit einem maximalen DOC-Abbaugrad von etwa 30 - 40 % ebenfalls als nicht-persistent (inhärent biologisch abbaubar unter aeroben Bedingungen).

In einem Versuch zur Abbaubarkeit unter anaeroben Bedingungen (Erfassung des produzierten Gasvolumens) zeigte das Material DBU-04-41 eine Eliminierbarkeit von

knapp 40 %. Für das Polymergerüst alleine wurde unter den Bedingungen des Versuchs kein Abbau beobachtet.

	V_{tot} mL	$V_{\text{tot,mittel}}$ mL	$V_{\text{tot}} - V_{\text{Blind}}$ mL	n_{Gas} mmol	$D_{\text{an}} = n_{\text{Gas}}/n_0(\text{C})$	$n_0(\text{C})$ mmol
Schlamm ohne Beaufschlagung „Blindwert“	63,7 36,3 36,3	45,4	0	0	-	-
Mikrokristalline Cellulose „Aktivitätskontrolle“	173 136,4 163,5	157,6	112,2	5,0	50 %	10
DBU 04-41	126,9 126,9 118,1	124,0	78,5	3,5	38 %	9,3
P7	45,3 36,2 54,4	45,3	-0,1	0	0 %	9,5

Tabelle 6: Ergebnisse eines Abbauersuchs unter anaeroben Bedingungen. V_{tot} : Normvolumen des insgesamt freigesetzten Gases. V_{Blind} : Normvolumen des aus dem Inokulum (Faulschlamm) freigesetzten Gases. n_{Gas} : Stoffmenge an entstandenem Biogas (CO_2 und CH_4) aus dem Testgut. $n_0(\text{C})$: Stoffmenge des bei der Beaufschlagung zugesetzten Kohlenstoffs. D_{an} : Abbaugrad unter anaeroben Bedingungen.

Respirationstests mit relativ hoher Beaufschlagung ergaben, dass einzelne Komponenten in höheren Konzentrationen den Sauerstoffverbrauch der Mikroorganismen des Belebtschlammes hemmen.

Stoff	Einwaage- Konzentration	Hemmungswirkung H_R		
		Gesamt- sauerstoffverbrauch	Heterotrophe Atmung	Nitrifikation
Stickstoffhaltiges Monomer	4 800 mg/L	48 %	-1%	88 %
	2 500 mg/L	40 %	5 %	81 %
	840 mg/L	18 %	1 %	37 %
Hydroxymethylpropiophenon	1 840 mg/L	96 %	94 %	99 %
	960 mg/L	42 %	30 %	54 %
	320 mg/L	13 %	6 %	18 %
{96 % Stickstoffhaltiges Monomer / 4 % Hydroxymethylpropiophenon	4 600 mg/L	27 %	-1%	64 %

Tabelle 7: Hemmwirkung der Lösungen des monomeren Stickstoffhaltigen Monomers, des Hydroxymethylpropiophenon und des fotogehärteten Polymerisats {96 % Stickstoffhaltiges Monomer/ 4 % Hydroxymethylpropiophenon}

Eine Lösung von gehärtetem Polymerisat der Konzentration 4,6 g/L zeigte 27 % (Gesamtatmung) bzw. 65 % (Nitrifikation) Hemmwirkung. Der Einzelstoff Stickstoffhaltiges Monomer bewirkt in einer Konzentration von etwa 840 mg/L eine Hemmung von 20 % der Gesamtatmung und von 40 % der Nitrifikation. Für Hydroxymethylpropiophenon wurde bei einer Konzentration von 960 mg/L 42 % bzw. 54 % Hemmung festgestellt. Diese Werte passen in der Größenordnung zu der Angabe im MSDS von Hydroxymethylpropiophenon (EC_{50} (180 min) > 1000 mg/l, Belebtschlamm, OECD-Richtlinie 209, aerob). Die Hemmwirkung insbesondere von Hydroxymethylpropiophenon erklärt, warum hochkonzentrierte Supportablösewässer bei nicht steriler, lichtgeschützter Aufbewahrung erstaunlich lange stabil bleiben.

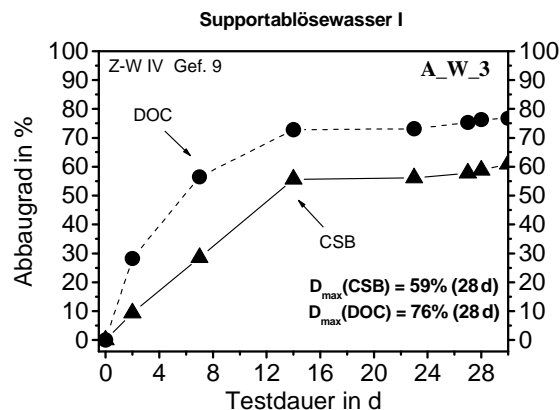


Abbildung 21: Biologischer Abbau im Zahn-Wellens-Test, quantifiziert mithilfe des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs (DOC) und des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) für Realwasser aus dem Ablösebecken von Marabu

An einer Lösung der Nominalkonzentration 5 g/L des verdruckten Materials wurde in Fremdvergabe die Wirkung auf aquatische Organismen verschiedener Trophiestufen getestet (siehe [Abschnitt 6](#)). Mit den in der Abwasserverordnung (AbwV 2016) festgelegten Verfahren wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Fische:	$G_{Ei} \leq 4$	Schon bei der niedrigsten getesteten Verdünnungsstufe, 1:4, wurden keine toxischen Effekte auf Fischembryonen beobachtet.
Daphnien:	$G_D \leq 2$	Schon bei der niedrigsten getesteten Verdünnungsstufe, 1:2, wurden keine schwimmunfähigen Daphnien beobachtet.
Wasserlinsen:	$G_W \leq 8$	Schon bei der niedrigsten getesteten Verdünnungsstufe, 1:8, betrug die Wachstumshemmung im Vergleich zur Kontrolle weniger als 10 %.
Algen:	$G_A = 32$	Die niedrigste getestete Verdünnungsstufe, bei der die Hemmung der Biomasseproduktion < 20 % betrug, ist 1:32.
Leuchtbakterien:	$G_L = 16$	Die niedrigste getestete Verdünnungsstufe, bei der die mittlere Hemmung der Lichtemission < 20 % betrug, ist 1:16.

Algen reagieren am empfindlichsten auf die Supportlösung. Der Vergleich mit dem MSDS von Hydroxymethylpropiophenon legt nahe, dass die Wirkung der Supportlösung auf Wasserorganismen im Wesentlichen durch die Eigenschaften von Hydroxymethylpropiophenon bestimmt wird.

Sollte die Verwendung von Hydroxymethylpropiophenon für die Verwendung zu kritisch sein, könnte dieser Initiator problemlos gegen Hydroxycyclohexylphenylketon ausgetauscht werden. Die Reaktivität würde sich dadurch nicht verändern. Die aquatoxischen Einstufungen laut Sicherheitsdatenblatt sind beim Hydroxycyclohexylphenylketon deutlich günstiger. Allerdings ist die Abbaubarkeit etwas schlechter als beim Hydroxymethylpropiophenon.

Handelsname	Kennz	WGK	Abbau - barkeit [%]	Wasser- löslichk eit [mg/l]	PNEC Kläranla ge [mg/l]	Bioakkumul ations- potenzial	Belebtschlamm EC20	Belebtsch lamm EC50	Kleinleb ewesen (Daphnie n, usw.)	Fischtoxi zität LC50
Hydroxymethylpropiophenon	Xn 22	1	90-100	13300	45	Anreicherung nicht zu erwarten	>450 mg/l (EC10/3h)	> 1000 mg/L (3h)	>119 mg/l	160 mg/l (48h)
Hydroxycyclohexylphenylketon	-	0	70-80	442	10	4-12 (56d) - nicht nennenswert	>100 mg/l (3h)	>100 mg/l (3h)	53,9 mg/l (48h)	24 mg/l (96h)

Tabelle 8: Einstufungen der Fotoinitiatoren laut Sicherheitsdatenblatt

Schlussfolgerungen im Hinblick auf den Entsorgungspfad kommunale Kläranlage

Im Hinblick auf das Schutzgut Gewässer und damit auf den Zustand des behandelten Wassers am Auslauf der Kläranlage ist hauptsächlich die Algentoxizität des Materials zu berücksichtigen, die vermutlich auf den Bestandteil Hydroxymethylpropiophenon zurückgeht. Es sollte sichergestellt sein, dass nach Durchlaufen der Kläranlage die Konzentration an Hydroxymethylpropiophenon im unteren einstelligen mg/L-Bereich liegt. Dabei ist die leichte biologische Abbaubarkeit dieser Substanz ein günstiger Umstand.

Um eine Respirationshemmung der Kläranlagen-Bakterien zu vermeiden, wäre es sinnvoll, wenn im Belebungsbecken die Konzentration von Hydroxymethylpropiophenon 100 mg/L nicht überschreitet und die Nominalkonzentration des Supportmaterials auf < 1 g/L begrenzt wird. Ein Eintrag von monomerem Stickstoffhaltigen Monomer mit dem Supportablösewasser in Konzentrationen mit Hemmwirkung ist unwahrscheinlich, da hierzu in einem Liter Wasser etwa 8 kg Supportmaterial gelöst sein müssten.

Das Material DBU 04-41 und alle seine Komponenten sind unter aeroben Bedingungen nicht-persistent, aber nicht alle sind leicht und vollständig abbaubar. Es ist davon auszugehen, dass ein Teil, vor allem des Polymergerüsts, in die aquatische Umwelt gelangt und dort nur langsam abgebaut wird. Für das Material wurde im Zahn-Wellens-Test der Kläranlagen-übliche Mindest-CSB-Abbaugrad von 87 % nicht erreicht.

Kläranlagenbeanspruchung

Für das favorisierte Material DBU 04-41 stellt sich am Ende des Projektes die Kläranlagenbeanspruchung durch den angestrebten Entsorgungspfad „kommunale Kläranlage“ unter Beibehaltung der dem Erstantrag zu Grunde gelegten Eckdaten zur Supportablösung wie folgt dar:

s1	Gesamtes jährlich anfallendes Abwasservolumen	6 500 m³/a = 6 500 000 L/a
s2	Jährlich anfallende Masse an Support je Drucker	220– <u>250</u> kg/a
s3	Anzahl der Drucker im deutschsprachigen Raum	300
s4	Gesamte jährlich anfallende Masse an Support, (s2 x s3)	75 000 kg/a
s5	Häufigkeit der Druckerbefüllung, d. i. der Supportablösung	3 mal wöchentlich , ca. <u>120/a</u>
s6	Masse an Supportmaterial je Druckvorgang, (s2/s5)	1,8– <u>2,0</u> kg; andere Angabe: 1 kg
s7	Wasservolumen für eine Supportablösung, (s1/(s3 x s5))	180 L, i. e. <u>90 L/kg</u>
s8	Massenanteil des Inertmaterials in der Rezeptur für das Supportmaterial	49,8 % \approx <u>50 %</u>
s9	Massenanteil des Monomeren in der Rezeptur für das Supportmaterial	45 %
s10	Massenanteil des Photoinitiators in der Rezeptur für das Supportmaterial	5 %
	Massenanteil des Stabilisators (Additiv 1)	0,1 %
	Massenanteil des Trennmittels (Additiv 2)	0,1 %
s11	Mittlerer theoretischer Sauerstoffbedarf (ThSB) des Supportmaterials	1,8 g/g

fett: Primärdaten *kursiv:* aus den Primärdaten berechnete Größen unterstrichen: für weitere Berechnungen gewählt

Tabelle 9: Datenbasis zur Supportablösung (Quelle: Marabu)

a1	Spezifischer Abwasseranfall	79 m ³ /(EW · a) = 216 L/(EW · d)
a2	Gesamt-Ausbaukapazität der kommunalen Kläranlagen in D	151,3 Mio. EW
a3	Mittlere Einwohner-Belastung	109,0 Mio. EW
a4	Anzahl der kommunalen Kläranlagen in Deutschland	9 933
a5	Spezifische CSB-Fracht	120 g/(EW · d)
a6	Mittlere CSB-Konzentration im Kläranlagenzulauf	558 mg/L
a7	Gesamt-N im Zulauf	50,9 mg/L
a8	P _{ges.} im Zulauf	8,0 mg/L
a9	Spezifischer Energieverbrauch	34 kWh/(EW · a)
a10	Abwassergebühr (Beispiel)	<u>1,50 €/m³</u> (Karlsruhe: 1,43 €/m ³)
a11	Mittlerer CSB-Abbaugrad (Rest-CSB = 28 mg/L)	95 %
a12	Mindest-CSB-Abbaugrad (Rest-CSB = 75 mg/L)	87 %
a13	CSB-Schadeinheit (AbwAG, UBA)	50 kg
a14	Abwasserabgabe (AbwAG, UBA)	35,79 € je Schadeinheit
a15	Volumen eines Klärbeckens (Beispiel)	1 000 m ³ = 1 000 000 L

Tabelle 10: Datenbasis zur Abwasserbehandlung in kommunalen Kläranlagen (Quelle: DWA 2011)

Untersuchungen zur Eliminierbarkeit des Supportmaterials DBU 04-41 durch Prozesse der vierten Reinigungsstufe

Biologische Auszehrung der Supportlösung

Zur Vorbereitung der Untersuchungen wurde eine wässrige Lösung des Materials DBU 04-41 in einem an den Zahn-Wellens-Test angelehnten Format 28 Tage dem biologischen Abbau unterworfen. Diese mit der Restfracht nach aerobem Abbau belastete Lösung, im Folgenden als „ausgezehrtes Abwasser“ bezeichnet, diente als Modell für ein Supportabwasser nach Durchgang durch die biologische Reinigungsstufe.

Entfernbarkeit der Rest-Inhaltsstoffe durch Ozonung

Um die Wirkung von Ozon auf das ausgezehrte Abwasser zu prüfen, wurde dieses zunächst bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen längere Zeit mit Ozon behandelt, dabei wurden in bestimmten Abständen Proben zur Messung des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs (DOC) und des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) genommen. Die Ozondosis $m(O_3)/m(C)$ wurde mit maximal 2 g/g sehr hoch gewählt, auch die Dauer der Ozonbehandlung war sehr lang. Bei diesen Bedingungen wurde eine erhebliche Mineralisierung des organisch gebundenen Kohlenstoffs erreicht, wie in Abb. 22 gezeigt ist. Es fällt auf, dass der CSB-Eliminationsgrad noch höher ist, hierin spiegelt sich die oxidierende Wirkung des Ozons wider.

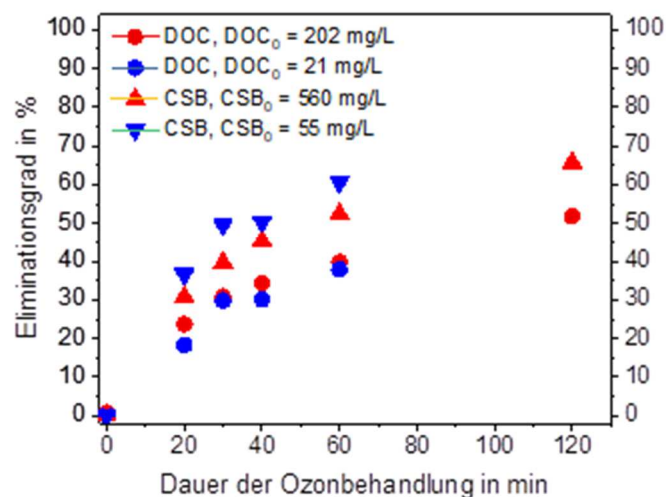


Abbildung 22: Elimination der Inhaltsstoffe des ausgezehrten Abwassers bei der Ozonung, quantifiziert als DOC und CSB. Behandelt wurde das ausgezehrte Abwasser unverdünnt und in der Verdünnung 1:10.

In der Literatur werden für die Behandlung von kommunalem Abwasser häufig Ozondosen von 0,6 bis 1 g/g genannt. Die Ozonungsbedingungen für die Chargen ausgezehrten Abwassers, die im nachfolgenden Test auf biologische Abbaubarkeit eingesetzt werden sollten, wurden daher so gewählt, dass bei einer Ozonungsdauer von maximal 18 Minuten die eingesetzten Ozondosen zwischen Null und 1 g/g lagen. Wie aus Abb. 23 hervorgeht, wurde auch hier bei höheren Ozondosen ein Teil der

Inhaltsstoffe mineralisiert; bei 0,6 bzw. 1 g/g wurde ein DOC-Eliminationsgrad von 24 bzw. 30 % beobachtet. Mit der Ozonung ging eine Verminderung des chemischen Sauerstoffbedarfs um 28 bzw. 35 % einher.

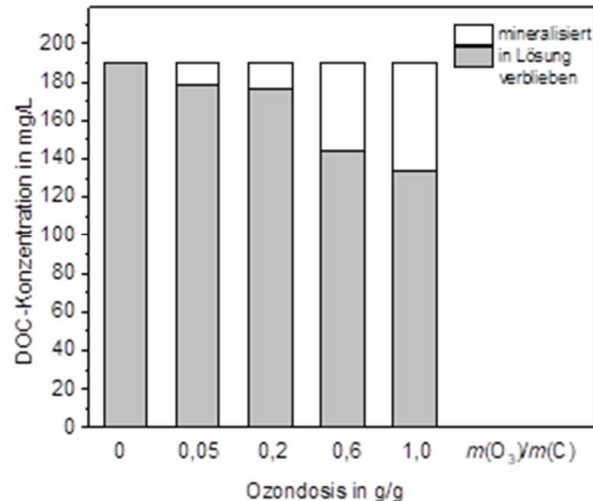


Abbildung 23: DOC-Konzentration in Ansätzen ausgezehrter Supportlösung nach Behandlung mit Ozon in unterschiedlicher Dosierung. Die Ausgangs-DOC-Konzentration betrug in allen Fällen 190 mg/L.

Biologische Abbaubarkeit der Rest-Inhaltsstoffe nach Vorbehandlung mit Ozon

Die Rest-Inhaltsstoffe des ausgezehrten Abwassers werden beim erneuten Einsatz im Zahn-Wellens-Test auch ohne vorherige Ozonung in geringem Maße mineralisiert ($D(\text{DOC}) < 20\%$). Dieser biologische Abbau wird durch Ozonung mit einer Dosis von 0,2 g/g nicht gesteigert. Nach Behandlung mit Ozon in noch kleinerer Dosis ist die DOC-Entfernung sogar geringer als ohne Vorbehandlung des Abwassers. Das gilt jedoch nicht für den CSB-Eliminationsgrad, der hier deutlich über dem DOC-Abbaugrad liegt. Das deutet darauf hin, dass bei der biologischen Behandlung Umsetzungen der Inhaltsstoffe mit Ozon stattfinden, die jedoch nicht bis zur Oxidation zu CO_2 führen.

Die beiden höchsten Ozondosen – 0,6 g/g und 1 g/g – führten zu einer leichten Steigerung von DOC-Abbaugrad und CSB-Eliminationsgrad. Es wurde nach Ozonung ein maximaler biologischer Abbaugrad innerhalb von 28 Tagen, $D_{\text{max}}(\text{DOC})$, von 24–25 % erhalten. Das Abwasser erfüllt nach Ozonung bei diesen Bedingungen mit $D_{\text{max}}(\text{DOC}) 20\%$ nun das Kriterium der Nicht-Persistenz. Das wird in Abbildung 24 deutlich, in der die DOC-Abbaukurven für die verschiedenen Ozon-Vorbehandlungen in einem Diagramm zusammengefasst sind.

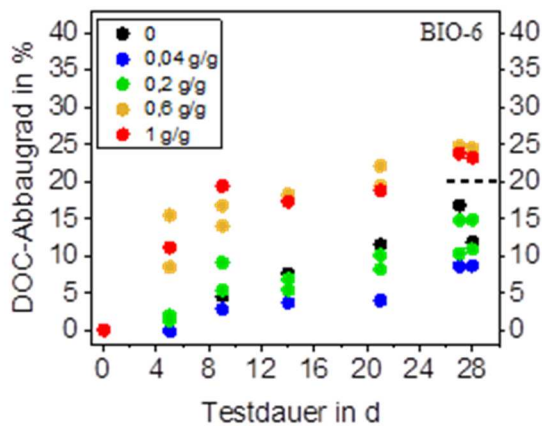


Abbildung 24: DOC-Abbaukurven für ausgezehrte Supportlösungen nach Ozonung mit Ozon-Dosen von 0 bis 1 g/g.

Adsorbierbarkeit der Rest-Inhaltsstoffe an Aktivkohle

Die Wirksamkeit der Aktivkohleadsorption zur Entfernung der Rest-Inhaltsstoffe des ausgezehrten Abwassers wurde im Batch-Betrieb in Schüttelversuchen geprüft. In 250 mL-Steilbrustflaschen wurden Testsuspensionen aus ausgezehrtem Abwasser und Aktivkohle angesetzt und auf einem Horizontalschüttler geschüttelt. Am Ende des Versuchs wurden 0,45 µm-filtrierte Proben entnommen.

Es wurden drei in der Wasserreinigung erprobte Aktivkohlen eingesetzt, davon mit dem Produkt SAE Super eine speziell für die Abwasserbehandlung entwickelte Kohle:

PAC1	Pulveraktivkohle („powdered activated carbon“)	SAE Super	Fa. Norit
PAC2		HB Plus	Fa. Norit
GAC	Kornkohle („granulated activated carbon“)	Filtrisorb 300 (F300)	Fa. Chemviron

In Abbildung 25 sind die Ergebnisse eines Schüttelversuchs mit ausgezehrtem Abwasser in mehreren sukzessiven Verdünnungen für die drei Kohlen dargestellt. Zur Illustration der Reinigungswirkung ist die DOC-Konzentration der Testsuspension zu Versuchsbeginn und zum Versuchsende nach 24 h aufgetragen. Im Versuch wurde zum Vergleich wurde auch ein Ansatz mit realem Kläranlagenablauf mitgeführt. Wegen dessen geringer DOC-Konzentration konnte hier nur eine einzige Verdünnung ausgewertet werden.

Abbildung 26 zeigt die Adsorptionsisotherme. Die Beladung q , d. i. die Masse des entnommenen DOC, bezogen auf die Masse der Kohle, ist in Abhängigkeit von der DOC-Konzentration am Versuchsende („Gleichgewichtskonzentration“) aufgetragen. Aus Lage und Steigung der Adsorptions-isothermen lassen sich Rückschlüsse auf die Eignung einer Kohle zur Entfernung eines Sorptivs ziehen.

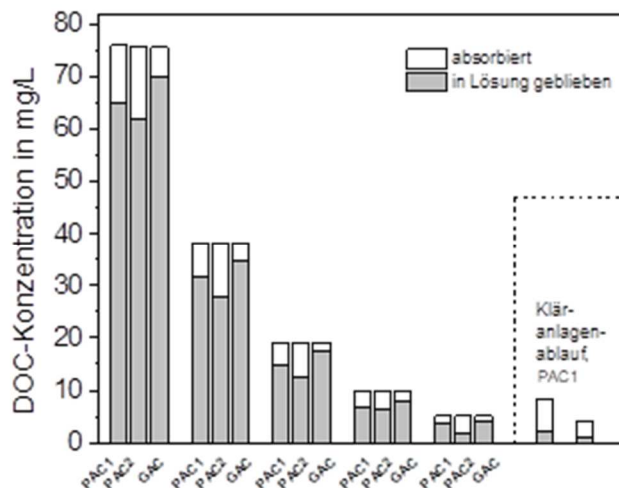


Abbildung 25: DOC-Konzentration von ausgezehrtem Abwasser vor und nach Adsorption an Aktivkohle im Schüttelversuch. Volumen je Ansatz: 100 mL. Masse der Kohle je Ansatz: 30 mg (PAC1, PAC2, Kläranlagenablauf) bzw. 100 mg (GAC). Versuchsdauer: 24 h.

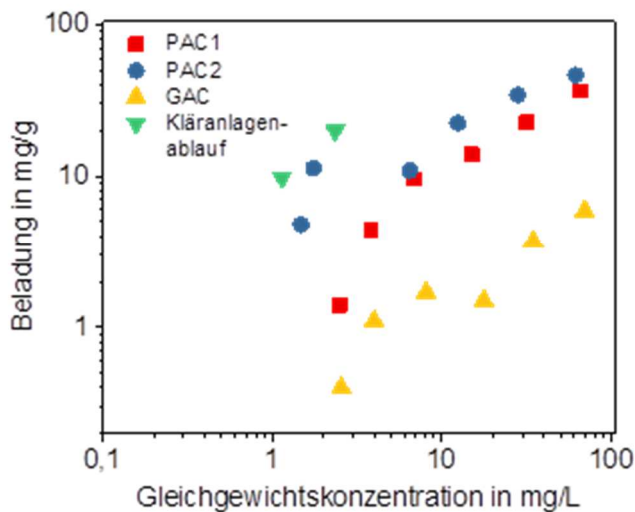


Abbildung 26: Adsorptionsisotherme

Die höchste DOC-Entnahme aus dem ausgezehrten Abwasser wird für die Pulverkohle PAC2 beobachtet. Erwartungsgemäß am geringsten ist sie für die Kornkohle, bedingt durch ihre kleinere Oberfläche, was durch den Einsatz einer größeren Masse an Kohle im Versuchsansatz nicht kompensiert wurde. Gegenüber dem Kläranlagenablauf zeigt sich die Aktivkohle deutlich wirksamer als gegenüber dem ausgezehrten Abwasser. Dies wird auch in Abbildung 27 deutlich: Die höchste Beladung der Kohle wurde für die Adsorption aus Kläranlagenablauf erzielt.

Abbildung 27 zeigt das Ergebnis eines Schüttelversuchs mit ausgezehrtem Abwasser nach einer Versuchsdauer von 3 Tagen. Im Vergleich zum Versuch mit 24 h Dauer ist hier die doppelte (GAC) bis vierfache (PAC1) DOC-Entnahme zu verzeichnen. Das deutet darauf hin, dass sich nach 24 h das Adsorptionsgleichgewicht noch nicht vollständig eingestellt hatte.

Für den Fall, dass in einer Abwasserbehandlungsanlage die Aktivkohleadsorption der Ozonung nachgeschaltet sein sollte, wurde die Wirksamkeit der Aktivkohleadsorption auch für ein ozontes ausgezehrtes Abwasser geprüft (siehe Abb. 27, rechts). Da die Ozonung die Polarität der Wasserinhaltsstoffe in der Regel erhöht, geht man davon aus, dass die Adsorbierbarkeit der Wasserinhaltsstoffe an Aktivkohle eher negativ beeinflusst wird. So ist in dem hier gezeigten Fall die DOC-Entnahme durch die beiden Pulverkohlen geringfügig schlechter als beim nicht ozonten ausgezehrten Abwasser. Im Fall der Kornkohle jedoch ist eine deutliche Verbesserung der Adsorption zu verzeichnen. Möglicherweise wurde die Molekülgrößenverteilung durch die Ozonung in Richtung kleinerer Moleküle verschoben, für die kleinere Poren der Kornkohle zugänglich sind.

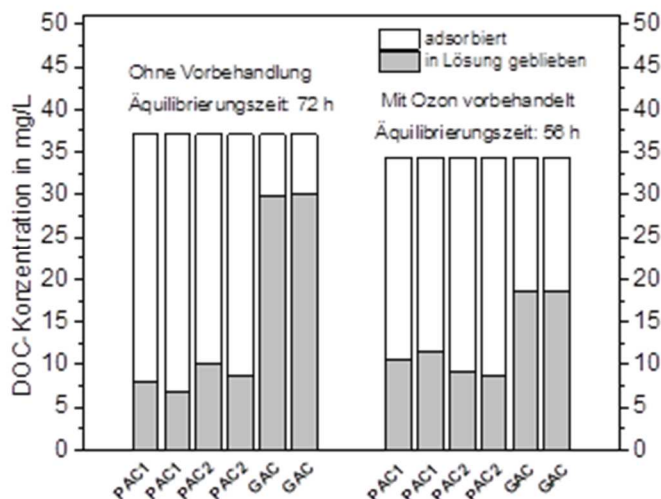


Abbildung 27: DOC-Konzentration von ausgezehrtem Abwasser vor und nach Adsorption an Aktivkohle bei langen Versuchszeiten. Volumen je Ansatz: 100 mL. Masse der Kohle je Ansatz: 30 mg (PAC1, PAC2) bzw. 100 mg (GAC). Links: Versuchsdauer 72 h. Rechts: Versuchsdauer 56 h, ausgezehrtes Abwasser, das vor dem Adsorptionsversuch bis zu einem DOC-Eliminationsgrad von 16 % und einem CSB-Eliminationsgrad von 32 % mit Ozon behandelt wurde.

Fazit

Einsetzbarkeit von Ozonung und Aktivkohleadsorption zur Elimination der Rest-Inhaltsstoffe von Lösungen des gedruckten Supportmaterials DBU 04-41 nach aerobem biologischem Abbau

- Die direkte Wirkung des Ozons schlägt bei der Elimination der Inhaltsstoffe des ausgezehrten Abwassers am stärksten zu Buche. Eine Elimination um 50 % kann leicht erreicht werden; schon die praxisübliche Ozon-Dosis von etwa 0,6 bis 1 g/g bringt eine Konzentrationsverminderung um 30 % mit sich.
- Ab einer gewissen Ozon-Dosis wird die biologische Abbaubarkeit des ausgezehrten Abwassers durch die Ozonung erhöht, aber der Effekt war bei der hier geprüften praxisüblichen Ozon-Dosis nicht bedeutend. Die biologische Abbaubarkeit wurde allerdings soweit verbessert, dass das ausgezehrte Abwasser nach den Kriterien der Stoffbewertung nach der Ozonung als inhärent biologisch abbaubar und nicht mehr als persistent gilt.
- Die hier mit einem hohen Kohledargebot (300 mg/L für PAC) und frischer Aktivkohle durchgeführten Versuche haben ergeben, dass sich die Inhaltsstoffe des ausgezehrten Abwassers prinzipiell mit Aktivkohle entfernen lassen, sogar bis zu einem Eliminationsgrad von über 50 %. Die Adsorbierbarkeit an Aktivkohle als intrinsische Eigenschaft scheint aber nicht sehr ausgeprägt zu sein und die Kinetik eher langsam.
- Für die hier untersuchten Kohlen und bei praxisüblicher Ozondosierung wurde die Adsorption der Restinhaltsstoffe des ausgezehrten Abwassers an Aktivkohle durch die Ozonung nicht wesentlich beeinträchtigt. Würde man die Verfahren der vierten Reinigungsstufe gezielt auf die Elimination der Rest-Inhaltsstoffe der ausgezehrten Lösung des Supportmaterials DBU 04-41 ausrichten, so erscheint folgende Abfolge sinnvoll:
 - 1) Aktivkohleabsorption,
 - 2) (Drastische) Ozonung,
 - 3) Erneuter aerober biologischer Abbau.

Geschätzte Verbesserung des CSB-Abbaugrads des Materials DBU 04-41 in der Kläranlage durch Prozesse der vierten Reinigungsstufe

Folgend beziehen sich die durchgestrichenen Angaben auf den Kläranlagenprozess ~~ohne die 4. Stufe~~ und die gelb hinterlegten roten Angaben auf die **Hinzunahme der 4. Stufe!**

Die Wirksamkeit der Adsorption an Aktivkohle wird im Hinblick auf die Restinhaltsstoffe des ausgezehrten Supportablösewassers wegen der Konkurrenz anderer Abwasserinhaltsstoffe in der Kläranlage als eher gering eingeschätzt. Daher wird hier nur die mittelbare und unmittelbare Wirkung der Ozonung berücksichtigt:

- (1) Für praxisübliche Ozon-Dosen wurde in dieser Arbeit ein CSB-Eliminationsgrad aufgrund von chemischer Oxidation und Mineralisierung von 20-30 % beobachtet: Angesetzt wird 25 %.

- (2) Durch die Ozonung wird das residuale Material wieder dem biologischen Abbau zugänglich gemacht. Es wird, wie in den durchgeführten Versuchen ermittelt, ein CSB-Abbaugrad von 25 % angesetzt.

Wie im Bericht vom 08.02.2017, dargestellt, wurde als Ergebnis des Projektes ein CSB Abbaugrad von 60 % für das Supportmaterial ermittelt. Dem entspricht ein Rest-CSB von 40 %. Mit (1) und (2) könnte sich dieser durch die Ozonung auf $[40 \times (1 - 0,25)^2] \% = 22,5 \%$ verringern.

Durch die Ozonbehandlung würde sich somit der CSB Abbaugrad des Supportmaterials von 60 % auf 75 % verbessern.

A) Summarische Kläranlagenbelastung pro Jahr in Deutschland, wenn die zurzeit im deutschsprachigen Raum anfallende Masse aus dem neuen wasserlöslichen Supportmaterial bestünde und komplett in die kommunale Kläranlage entsorgt würde

Zur Supportablösung ist für das Material DBU 04-41 kein größeres Wasservolumen erforderlich als beim Einsatz von Natronlauge (90 L/kg). (Der organische Trockenrückstand im Ablösebecken aus dem realen Betrieb deutet eher darauf hin, dass nur etwa 50 L/kg benötigt werden.)

Gesamte eingetragene CSB-Fracht durch den Support	135 000 kg/a = 370 kg/d	3 083 EW
Gesamtes jährlich anfallendes Abwasservolumen	6 500 m ³ /a = 6 500 000 L/a	82 EW
Ausgetragene Rest-CSB-Fracht bei mittlerem Abbaugrad 60 %	54 000 kg/a	1 080 Schadeinh.
Tabelle III: Summarische jährliche Gesamtbelastung durch das Verfahren mit wasserlöslichem Support		
Gesamte eingetragene CSB-Fracht durch den Support	135 000 kg/a = 370 kg/d	3 083 EW
Gesamtes jährlich anfallendes Abwasservolumen	6 500 m ³ /a = 6 500 000 L/a	82 EW
Ausgetragene Rest-CSB-Fracht bei mittlerem Abbaugrad 60 75 %	54 000 33.750 kg/a	1 080 675 Schadeinh.

Tabelle 11: Summarische jährliche Gesamtbelastung durch das Verfahren mit wasserlöslichem Support

Über das Jahr betrachtet entspricht der durch das Supportmaterial eingetragene chemische Sauerstoffbedarf (CSB, berechnet mit dem ThSB von 1,8 g/g) einer zusätzlichen Belastung der Kläranlagen durch etwa 3 100 Einwohner. Bezogen auf die Gesamt-Ausbaukapazität der Kläranlagen in Deutschland von 151,3 Mio. Einwohnern würden 0,002 % dieser Ausbaukapazität für den Supportabbau beansprucht. Der jährliche Abwasseranfall des Verfahrens ist als Einwohner-Äquivalent betrachtet noch etwa 40-mal geringer. Bei einer Abwassergebühr von z. B. 1,50 Euro/m³ würden pro Jahr deutschlandweit knapp 10 000 Euro an Abwassergebühren für die Entsorgung fällig. Der Energiebedarf für den Abbau des Supports, berechnet über den Abwasseranfall, wäre mit ca. 3026 kWh/a zu beziffern.

B) Belastung einer einzelnen Kläranlage durch den Betrieb eines 3D-Druckers im Einzugsgebiet

Eingetragene CSB-Fracht durch einen Drucker	450 kg/a = 1,23 kg/d	9 EW
Jährlicher Abwasseranfall	21,7 m ³ /a	0,27 EW

Ausgetragene Rest-CSB-Fracht bei einem Abbaugrad von 60 75 %	480 113 kg/a	3,6 2,3 Schadeinh./a
--	--------------------------------	--

Tabelle 12: Jährliche Belastung einer Kläranlage durch den Betrieb eines Druckers

Die zusätzliche CSB-Belastung mit etwa 10 Einwohnerwerten (EW) im Jahr erreicht nur für Kläranlagen mit einer Ausbaugröße von < 1 000 EW den Prozentbereich. 20 % der in der Erhebung der DWA 2011 erfassten Kläranlagen gehören zu dieser Größenklasse.

C) Verfrachtung in die Gewässer

Mit dem im Projekt ermittelten CSB-Abbaugrad von ~~60~~ **75 %** für das neue Material würde im deutschsprachigen Raum jährlich eine Fracht von etwa ~~54 000~~ **34 000 kg/a** Rest-CSB in die Vorfluter entlassen, die rechnerisch auf den Eintrag des Supports zurückzuführen ist (siehe Tabelle III). Dieser Rest-CSB entspricht ~~4 080~~ **675** Schadeinheiten im Jahr. Die normative Schädlichkeit dieser Umweltbeanspruchung kann durch Berechnung einer – hypothetischen – Abwasserabgabe mit knapp ~~39 000~~ **24 000 €/a** beziffert werden.

Für eine einzelne Kläranlage am Standort eines Druckers würde ein Rest-CSB von etwa ~~480~~ **113 kg/a**, entsprechend ~~4~~ **2,3 Schadeinheiten**, in den Vorfluter verfrachtet.

D) Betrachtung eines einzelnen Supportablösevorgangs

Mit der in diesem Projekt entwickelten Rezeptur und den Eigenschaften der Komponenten ergeben sich folgende Stoffströme und Konzentrationen:

Frachten	Fracht je Supportlösevorgang (i. e. je Druckerfüllung von 2 kg)		Jahresfracht durch einen Drucker (bei gesamter eingesetzter Masse von 250 kg)
Stoff	In die KA eingetragene Masse	Aus der KA ausgetragene Masse nach Elimination (in Klammern Eliminationsgrad)	Aus der KA jährlich ausgetragene Masse für einen Drucker
Support	2000 g	800 500 g (60 75%)	400 63 kg/a
Inertstoffe	1000 g	50 g (95 %)	6,3 kg/a
ACMO gebunden im Polymerisat	900 g	45 g (95 %)	5,6 kg/a
freies Restmonomer	ca. 900 g	540 g (40 %)	67 kg/a
	0,54 g	27 µg (95 %)	3,4 g/a
Irgacure 1173	100 g	5 g (95 %)	0,63 kg/a
...Additiv Irganox	2 g	2 g*	125 g/a
Additiv Tegoglide	2 g	2 g	125 g/a

* laut MSDS 3 % CO₂-Entwicklung im Abbautest

Konzentrationen			
Stoff	Konz. in Supportlösung	Konz. im Klärbecken (1000 m ³)	Konz. nach Elimination
Support	11 g/L	2 mg/L	800 500 µg/L (60 75 %)
Inertstoffe	5,5 g/L	1 mg/L	50 µg/L (95 %)
ACMO-Polymerisat	5 g/L	0,9 mg/L	45 µg/L (40 %)
ACMO- Restmonomer	3 mg/L	0,540 µg/L	0,027 µg/L (95 %)
Irgacure 1173	0,55 g/L	0,1 mg/L	5 µg/L (95 %)
...Additiv Irganox	1 mg/L	2 µg/L	2 µg/L
Additiv Tego Glide	1 mg/L	2 µg/L	2 µg/L

Tabelle 13: Frachten und Nominalkonzentrationen der Komponenten des Supportmaterials

Für die Nominalkonzentration des Supportmaterials in der wässrigen Supportlösung wurde in diesem Beispiel etwa 11 g/L berechnet, damit ergäbe sich eine rechnerische CSB-Konzentration in der Supportlösung von ca. 20 g/L, etwa das 36-fache der mittleren CSB-Konzentration kommunalen Abwassers im Kläranlagenzulauf. Da für das Verfahren ein deutlich geringerer Wasserbedarf als die hier zu Grunde gelegten 90 L/kg angestrebt wird, könnten sich die Konzentrationen des Abwassers bei der Einleitung in die Kanalisation noch erhöhen.

In einem Klärbecken mit 1.000 m³ Volumen stellt sich bei einmaliger Dosierung eine rechnerische Konzentration von etwa 2 mg/L gelöster Support ein, wozu das Inertmaterial und das Stickstoffhaltiges Monomer-Polymerisat etwa hälftig beitragen. Für Hydroxymethylpropiophenon ergäbe eine Konzentration von 100 µg/L. Es ist davon auszugehen, dass von dieser Konzentration noch keine Hemmwirkung auf die Atmungsaktivität der Mikroorganismen im Belebtschlamm ausgeht.

E) Stickstoffgehalt

In der entwickelten Rezeptur enthält das Stickstoffhaltige Monomer Stickstoff mit einem Massenanteil von 10 %. Daraus resultiert für eine Druckerfüllung eine N-Konzentration in der Supportlösung von etwa 500 mg/L, das Zehnfache der mittleren N-Konzentration im Zulauf einer kommunalen Kläranlage. In die Kläranlage würden in einem Jahr etwa 600 g/a N eingetragen; das entspricht der Tagesfracht von etwa 55 Einwohnern (11 g/(EW · d) N).

Vorsorglich sollen hier auch um den Faktor 500 höhere Konzentrationen berücksichtigt werden, da die Entwicklung von 3D-Druckern mit größeren Füllvolumina angestrebt wird, um großformatige Bauteile oder höhere Stückzahlen kleiner Teile in einem Durchgang zu drucken. Für großformatige Drucker könnte sich nach Supportablösung

zeitweise eine Konzentration an Supportmaterial im Klärbecken einstellen, die in der gleichen Größenordnung wie die Zulaufkonzentration in kommunalem Abwasser liegt. Inertmaterial und Polymerisat könnten in Konzentrationen um etwa 500 mg/L, der Photoinitiator bis etwa 50 mg/L vorliegen. Auch wenn für das hier untersuchte Material bei diesen Konzentrationen vermutlich noch keine Hemmung der Schlammatmung eintritt, wäre die stoßweise Einleitung einer so hohen organischen Fracht zu vermeiden, da parameterbezogen der Anteil einer Indirekteinleitung nicht mehr als 10 % des Gesamtzulaufes ausmachen soll (DWA 2013).

Für keinen der Stoffe in der Rezeptur sind in der Indirekteinleiter-Verordnung, der Abwasserverordnung oder Oberflächengewässerverordnung Anforderungen bzw. Grenzwerte festgelegt.

TECHNISCHES FAZIT / Erreichter Stand:

Im Projekt sind **alle technischen Ziele erreicht** worden. Wie in den obigen Abschnitten dargestellt konnten wir ein wasserlösliches, kläranlagengängiges Supportmaterial für den 3D-Druck realisieren und auf einer Druckerfamilie (Eden 250) die Praktikabilität nachweisen. Das Material ist nach dem Aushärten in Leitungswasser ohne chemische Zusätze löslich und enthält nach der Verwendung nur Bestandteile, die in Kläranlagen abbaubar sind.

Die folgende Tabelle gibt nochmals einen abschließenden **Vergleich zwischen den geplanten Projektzielen und den erreichten Ergebnissen**.

Eigenschaft	Stand vor Projektstart	Ziel am Projektende	Stand am Projektende
Viskosität	Einstellbar über Inertmaterial	Ca. 10-18mPas @Drucktemperatur (40-80°C)	Ca. 10-18mPas @Drucktemperatur (40-80°C) kann problemlos eingestellt werden
Oberflächenspannung	unberücksichtigt	Gute Tropfenform	Oberflächenspannung kann über oberflächenaktive Substanz eingestellt werden
Aggregatzustand	Einstellbar über Inertmaterial	Flüssig vor Druckvorgang, fest nach Härtung und Abkühlung im Bauraum	Der Schmelzpunkt des Supportmaterials kann über die Qualität und Quantität der Inertmaterialzusammensetzung in weiten Grenzen aber nicht komplett frei eingestellt werden
Lagerstabilität	ungeprüft	Min. 1 Jahr	Durch die Zugabe von Stabilisator möglich
Reaktivität	Bisher problemlos auf Eden250 (Objet)	Härtet auf gängigen Druckern der Firmen Stratasys (Objet), Keyence und der HighVisk-Anlage des BMBF-Projektes	Die Reaktivität kann über die Initiatormenge und das Verhältnis Monomer/Inertmaterial eingestellt werden
Stabilität im Druckkopf bei Drucktemperatur	Einstellbar über Stabilisatoren	Einstellbar über Stabilisatoren	Siehe Lagerstabilität
„Gefrierpunkt“ gehärtetes Supportmaterial	unberücksichtigt	„Gefrierpunkt zwischen 30 und 70°C nach Härtung	Siehe Aggregatzustand
Formstabilität gehärtetes Supportmaterial	Zu geringe Stabilität	Formstabilität im Bauraum	Kann theoretisch eingestellt werden. Hier müsste jedoch zukünftig optimiert werden, da hier einige Faktoren im Bauprozess wichtig sind
Wasserlöslichkeit	5-7 Tage (gedruckt)	1 Tag (gedruckt)	Konnte optimiert werden. Ob allerdings die erreichte Lösegeschwindigkeit ausreicht ist ungewiss.
Abbaubarkeit bzw. Eliminierbarkeit Kläranlage	Ca. 70% Ca. 75%	75-100% 95-100%	60% des Supportes kann abgebaut werden. Auf Grund des wohl rel. schwer abbaubaren Stickstoffhaltigen Monomer-Polymerisats kommen wir hier nicht höher

Verdruckbarkeit	<i>Prinzipiell für erste Rezepturen nachgewiesen</i>	<i>notwendig</i>	<i>Die Verdruckbarkeit bzgl. Druckkopf konnte am IPA optimiert werden (Unterauftrag). In weiteren Druckversuchen müsste das Verhalten am Roller optimiert werden.</i>
Verifizierung des Gesamtzieles	<i>Bislang nur in Einzelaspekten erfolgt</i>	<i>Für Material und Prozess</i>	<i>Für Material und Prozess erfolgt; Schwächen und Stärken analysiert sowie weitere Maßnahmen erfasst</i>

Tabelle 14: Vergleich zwischen den geplanten Projektzielen und den erreichten Ergebnissen

Lediglich die geringe Rate der Auflösung in Wasser birgt noch relevantes Verbesserungspotenzial in der praktischen Anwendung. Als einschränkend für die praktische Nutzung hat sich nämlich herausgestellt, dass Supportstrukturen - sofern sie bzw. die Bauteile stabil genug sind – im Alltag zunächst IMMER zuerst grob mechanisch von Hand entfernt werden und nur der verbleibende Rest in NaOH aufgelöst wird. Dies ist möglich, da die bekannten Supportmaterialien brüchig-bröselig sind. Die Menge an Material, die durch Auflösen entfernt werden muss und damit die Zeit zur Auflösung der Materialreste liegt – trotz ähnlicher Auflösungsraten – für die verbleibenden Materialreste immer deutlich niedriger als bei unserer Lösungsidee der rein „chemischen“ Lösung des gesamten Supportanteils in Wasser. Aufgrund der Konsistenz unseres Supportes (Wachs- bis Kaugummiartig) kann dieser auch NICHT vorab mechanisch entfernt werden.

Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung

Die Entfernung des ausgehärteten Supports erfolgt bei den heute eingesetzten Druckern von Objet (heute Stratasys) und 3D Systems zunächst grob mechanisch und anschließend in Natronlauge mit hohem pH-Wert bzw. durch Abschmelzen bei hohen Temperaturen.

Bei der Entsorgung von Natronlauge wird diese normalerweise mit Säure neutralisiert und anschließend direkt in die Kanalisation abgegeben. Mit der verunreinigten Spüllösung aus der Supportentfernung ist dies nicht möglich. Insbesondere ist nicht bekannt, welche Anteile des gelösten Materials in der Lösung verbleiben und welche gefällt werden. **Die Natronlauge aus der Bauteilreinigung muss deswegen als Sondermüll deklariert werden**

Allein die Herstellung der NaOH und die thermische Entsorgung der Spüllösung verursachen einen Energieaufwand von ca. 70-100kWh je kg gelösten Supports. Dabei stammen

- ca. 9,1kWh je kg Support aus der Herstellung der zur Spüllösung benötigten 4-5 kg NaOH (Annahme: Energiebedarf für die Erzeugung von NaOH mit moderner Chloralkali-Elektrolyse, 2,5 MWh je 1,1 t NaOH_{fest}) und

- ca. 60-90kWh je kg Support fallen bei der thermischen Entsorgung der wässrigen Spüllösung (ca. 100-150l Wasser je kg Support) an (Abschätzung mit reiner Verdampfungsenthalpie 0,63kWh/kg, ohne Berücksichtigung der demgegenüber geringen Energiebeiträge zum Aufheizen und ggf. den Ertrag aus der Verbrennung des gelösten Kunststoffanteils).

Im Projekt ist es uns gelungen, Rezepturen für ein Supportmaterial zu entwickeln, welches durch das alleinige Einlegen in Wasser aufgelöst wird, so dass

1. auf die Verwendung von NaOH vollständig verzichtet werden kann.

Dieses Ziel wurde erreicht. Im besten Fall ist dazu keine mechanische Arbeit und ausschließlich Leitungswasser nötig. Lediglich die geringe Rate der Auflösung in Wasser birgt noch relevantes Verbesserungspotenzial in der praktischen Anwendung.

2. Das im Wasser gelöste Supportmaterial soll dann über den Abfluss in die Kläranlage entsorgt und dort biologisch abgebaut/eliminiert werden können.
3. Durch den von uns angestrebten Entsorgungspfad „kommunale Kläranlage“ für wasserlösliches Supportmaterial aus dem 3D-Druck kommt es zu einer Verlagerung der bisherigen Sondermüllentsorgung hin zu einem biologischen Abbau in der Kläranlage.

Dabei spielt das UV-härtende Monomer die entscheidende und limitierende Rolle. Im Zahn-Wellens-Test konnte zumindest ein maximaler DOC-Abbaugrad von 30 – 35 % ermittelt werden. Die Abbaubarkeit des gehärteten und gelösten Supportmaterials liegt innerhalb von 28 Tagen bei 60 %. Die Inertmaterialien und andere Additive scheinen kein Problem darzustellen. Beim Hydroxymethylpropiophenon muss die Konzentration am Ausfluss der Kläranlage wegen seiner Algtoxizität auf ein Minimum beschränkt werden. Auf Grund der leichten Abbaubarkeit dieses Stoffes sollte dies kein Problem sein. Andernfalls kann Hydroxymethylpropiophenon auch problemlos gegen Hydroxycyclohexylphenylketon ersetzt werden. Dies ist zwar nicht ganz so gut abbaubar, besitzt aber eine deutlich geringere Toxizität gegenüber Algen. Abschließende Untersuchungen werden aber erst in dem folgenden, auf dieses Projekt aufbauenden Projekt durchgeführt werden.

4. **Damit können wir den Stoffeinsatz von NaOH komplett vermeiden**

Auch dies ist bereits jetzt möglich. Bei der Verwendung von NaOH kann man aber evtl. den Lösevorgang weiter beschleunigen. Es ist weiterhin geplant, dass der Support in seiner endgültigen Form wasserlöslich sein wird.

5. Beim biologischen Abbau in der Kläranlage entsteht lediglich noch ein Energiebedarf von ca. 1,5 kWh je kg Supportmaterial. Die Energiebilanz des gesamten Reinigungs- und Entsorgungsverfahrens verbessert sich dadurch um ca. 68 – 98 kWh je kg Support. Dies entspricht einer Reduktion des Energieverbrauchs um deutlich mehr als 95 %.

Da eine exakte Studie zu den absoluten Abfallmengen (trockener und nasser Sondermüll, Spüllösungen) durch 3D-Druckmaterialien leider nicht existiert können wir sie lediglich anhand der Auslastung der im Einsatz befindlichen Maschinen abschätzen.

Bei einem typischen Anwender haben wir zur Abschätzung die anfallenden Abfallmengen erhoben. Bei einem mittleren Druckaufkommen, bei dem der Bauraum dreimal pro Woche mit Bauteilen „gefüllt“ und im Mittel 1 kg Material eingesetzt wird kommen bereits heute **ca. 220 – 250 kg Support je Jahr** zum Einsatz. Dabei entstehen sowohl trockener Supportabfall, der über den Hausmüll entsorgt wird, sowie in Natronlauge gelöster Support, der gemeinsam mit anderen Chemikalien als flüssiger Sondermüll entsorgt werden muss. Das Spülwasser aus dem anschließenden Waschgang mit ggf. weiteren Supportresten wird unkontrolliert über die Kanalisation ins Abwasser abgegeben.

Nach Informationen der Firma Objet (heute Stratasys) waren bereits im Jahr 2009 im deutschsprachigen Raum 242 Drucker aktiv. Heute sollten es folglich mindestens 300 Druckmaschinen für den 3D-Druck im Einsatz sein. Allein in Deutschland werden jährlich **aktuell ca. 38 t NaOH und 40 t Supportmaterial in ca. 6.500 m³** verschmutzter Natronlauge als Sondermüll abgegeben sowie zusätzlich 35 t ausgehärtetem Support über den Hausmüll entsorgt.

Der **Energieverbrauch** für die Herstellung und thermische Verwertung der NaOH-Lösung liegt bei ca. 2.800 bis 4.000MWh. In Europa liegen diese Mengen bereits heute um den Faktor 5 höher (190 t NaOH/200t Supportmaterial in 30.000 m³ Lauge; ca. 150 t Material im Hausmüll, ca. 15.000 - 20.000 MWh Energieaufwand).

Da der 3D-Direktdruck aktuell seinen Weg vom Rapid Prototyping mit geringen Stückzahlen in die Serienproduktion (Rapid Manufacturing) mit großen Stückzahlen und immer größeren Anlagenvolumina geht, erwarten wir eine Erhöhung der Abfallmengen um den Faktor 2 pro Jahr. Aktuelle Entwicklungen der Anlagentechnik zeigen ganz klar den Trend zu größeren Anlagen als im Stand der Technik bekannt.

In den nächsten 8 - 10 Jahren muss man deswegen realistisch mit einer Verzehnfachung der Abfall- und Abwassermengen auf 1.900 t NaOH und 2000t Supportmaterial in 300.000 m³ verschmutztem Wasser jährlich und 1.500 t ausgehärtetem Support im Hausmüll rechnen. Der Energieverbrauch für die Entfernung und Entsorgung des gelösten Supports (NaOH-Herstellung und Verbrennung) kann sich dabei auf bis zu 190.000 MWh summieren

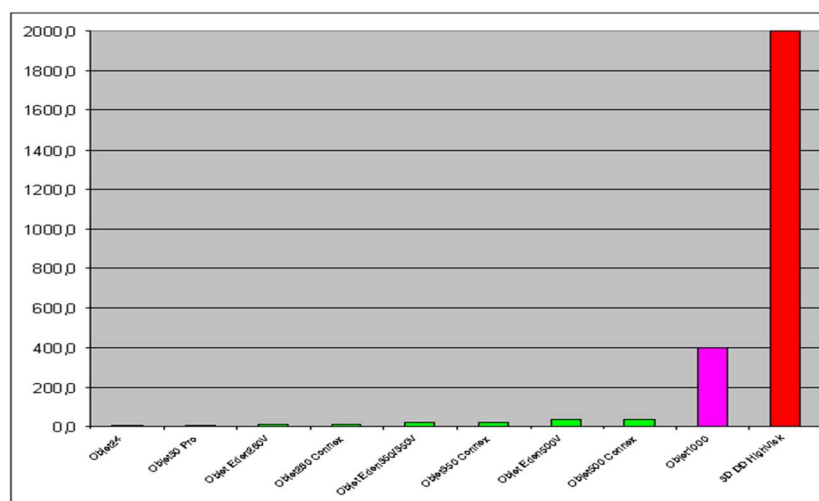


Abbildung 28: Entwicklung der Bauraumgröße [in Liter Volumen] bei industriellen 3D-Inkjet-Druckern

Seit 2016 verkauft der Hersteller Keyence außerdem ein wasserlösliches Supportmaterial, das auf seiner Modellreihe „Agilista 3000“ verwendet wird. Das Material ist nur auf diesem Drucker von Keyence einsetzbar. **Nach den Angaben im Sicherheitsdatenblatt wird dem für uns zentralen Aspekt der biologischen Abbaubarkeit in Kläranlagen von Keyence keinerlei Beachtung geschenkt** („...Produkt sollte der Verbrennung zugeführt werden.... Produkt ist nicht für die Entsorgung über Deponien oder die Kanalisation geeignet.“). Insbesondere durch das Vorhandensein des Gefahrensatzes R53 ist es nicht möglich, den Support von Keyence über das Abwasser zu entsorgen. Da zusätzlich ein Fotoinitiator verwendet wird, welcher mit ‚N‘ für „umweltgefährlich“ gekennzeichnet ist, trägt das Supportmaterial eine eindeutige Kennzeichnung, nach der „bei Freisetzung in die Umwelt eine Schädigung des Ökosystems sofort oder später herbeigeführt werden kann“ und darf nicht in Kanalisation, Boden oder Umwelt gelangen. Besondere Entsorgungsvorschriften müssen beachtet werden.

Der Support von Keyence ist somit zwar wasserlöslich, muss aber wie die anderen bekannten Supportmaterialien über die Sondermüllverbrennung entsorgt werden. Im Unterschied dazu können wir über den von uns angestrebten Entsorgungspfad „kommunale Kläranlage“ für wasserlösliches Supportmaterial aus dem 3D-Druck eine Verlagerung der bisherigen Sondermüllentsorgung hin zu einem biologischen Abbau in der Kläranlage erreichen.

Ausgehend von unseren durchgeführten Arbeiten **können wir den Herstellern der Druckteile eine Materialalternative für den Support anbieten**, die auch nach dem UV-Härten noch wasserlöslich (in Leitungswasser ohne Zusätze) ist, deren Reste über das normale Abwasser abgegeben und in Kläranlagen umweltunschädlich und mit wenig Energieaufwand abgebaut werden können. Dieser Ansatz ist bislang mit keinem der bekannten Materialien erfüllbar. Mit unserer Lösung kann ausgehend von den bis dato erzielten Ergebnissen voraussichtlich

- auf den Einsatz von NaOH vollständig verzichtet werden (Reduktion der mit NaOH versetzten Flüssigkeitsmenge um 100 %),
- die über den Hausmüll zu entsorgende Supportmenge sinken, da ein größerer Anteil über den Spülvorgang entfernt werden kann,
- die Staubbelastung für die Mitarbeiter, die bei der trockenen Entfernung auftritt, durch einen höheren Anteil „feuchter“ Supportentfernung deutlich reduziert werden und
- der Energieverbrauch für die Entfernung und Entsorgung des Supportes bei typischen Bauteilen um ca. 95 % verringert werden.

Zurzeit beträgt die mittlere Reinigungsleistung der Kläranlagen in Deutschland für den CSB etwa 95 %. Ob die Inhaltsstoffe der Supportlösungen in demselben Ausmaß durch die Biozönose einer kommunalen Kläranlage eliminiert werden wird in den aktuell laufenden Vorarbeiten noch untersucht. **Bislang konnten Abbauraten im Bereich von 60 % bereits nachgewiesen werden. Das weitere Optimierungspotenzial und die Abbauraten für die Anwendungsrezepturen müssen in diesem Projekt noch bestimmt werden.**

Ist dies der Fall, würde im deutschsprachigen Raum jährlich durch die Supportablösung eine Fracht von etwa 7.500 kg/a Rest-CSB (ca. 150 Schadeinheiten) in die Vorfluter entlassen. Eine Abschätzung der Stoffkonzentrationen, die sich in den

verschiedenen Schritten des Verfahrens einstellen, ergibt für eine Supportablösung mit den heute üblichen Füllmengen folgendes Bild:

Stoff	Konz. in Supportlösung	Konz. im Klärbecken (1.000 m ³) // (500fach)	Konz. nach 95 % Elimination // (500fach)
Support	ca. 10 g/L	ca. 2 mg/L // (1 g/L)	ca. 100 µg/L // (50 mg/L)
Inertstoffe	ca. 5 g/L	ca. 1 mg/L // (500 mg/L)	ca. 50 µg/L // (5 mg/L)
Monomere	ca. 5 g/L	ca. 1 mg/L // (500 mg/L)	ca. 50 µg/L // (5 mg/L)
Photoinitiatoren	ca. 1 g/L	ca. 0,2 mg/L // (100 mg/L)	ca. 10 µg/L // (1 mg/L)

Tabelle 15: Abschätzung der Stoffkonzentrationen

Im Hinblick auf die Entwicklung von Druckern mit Füllvolumina im Kubikmeter Bereich sind in der Tabelle in Klammern auch die 500-fachen Konzentrationen der Komponenten angegeben. Aus den Vorarbeiten lässt sich ableiten, dass Rohstoffe gewählt werden müssen die im Bereich bis etwa 500mg/L nicht hemmend auf die Mikroorganismen der Kläranlage und im Bereich bis etwa 5mg/L nicht toxisch auf aquatische Organismen wirken. Dieser Sachverhalt ist bei der Entwicklung der Anwendungsrezepturen weiter zu untersuchen. Sollte dies nicht ganz erreicht werden, ist eine stoßweise Einleitung der kompletten Supportlösung eines Großdruckers in die kommunale Kläranlage zu vermeiden.

Energetisch betrachtet bietet der verfolgte Ansatz gegenüber dem bisherigen Entsorgungsweg (Abbildung 29) des Supports als Lösung in Natronlauge ebenfalls deutliche Vorteile. Wie oben bereits ausgeführt

- werden für die Herstellung von NaOH (Trocken) ca. 2,3 kWh je kg NaOH elektrischer Energie eingesetzt, wobei ca. 4 kg NaOH (entsprechen ca. 9 kWh) je kg Support zur Entfernung benötigt werden
- wird für die Verbrennung der Spüllösung mit der enthaltenen Lauge und dem enthaltenen Support 60 – 90 kWh je kg Support (entspricht ca. 100 – 150 l wässriger Lösung) benötigt.

Je kg Support fallen somit aktuell ca. 70 – 100 kWh Energieaufwand für die Entfernung und Entsorgung an.

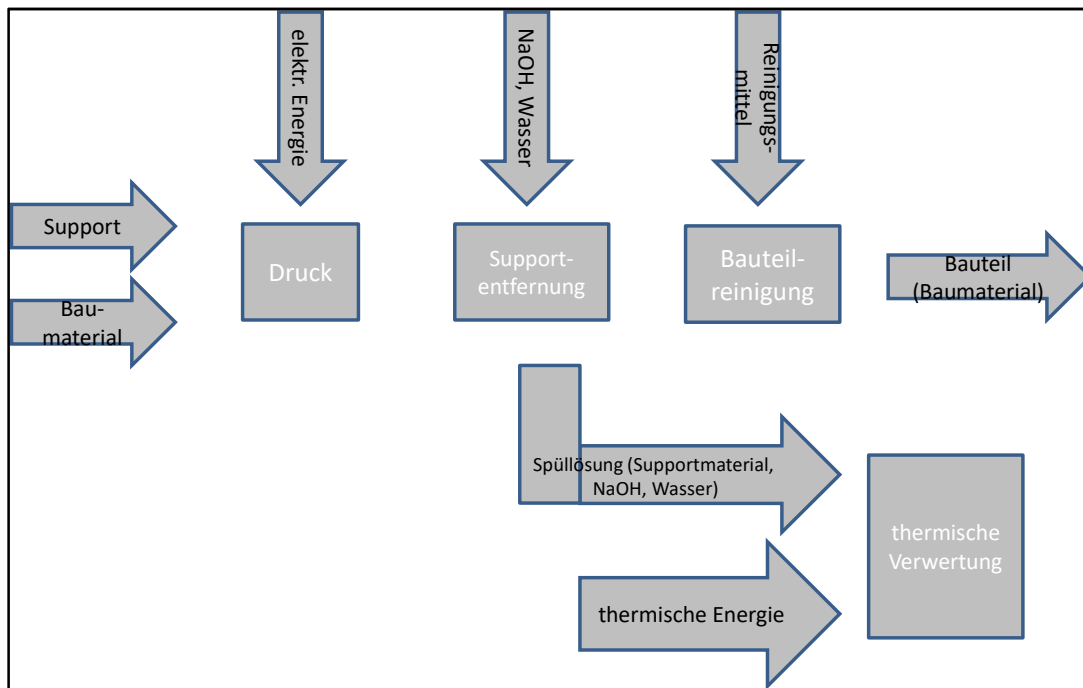


Abbildung 29: Schema der zentralen Energie- und Stoffströme im Stand der Technik

Die sich bei erfolgreicher Projektdurchführung ergebenden zentralen Energie- und Stoffströme zeigt Abbildung 30. Es ist deutlich erkennbar, dass vor allem der Energiebedarf zur Herstellung der NaOH und zur thermischen Verwertung der Spüllösung entfallen. Der biologische Abbau in einer durchschnittlichen Kläranlage, der diese beiden Anteile ersetzt, benötigt nur ca. 1,5 kWh Energieaufwand. **Im Vergleich mit dem herkömmlichen Prozess können somit über 95 % des Energieaufwands durch Wegfall der NaOH-Herstellung und durch Ersatz der thermischen durch eine biologische Verwertung eingespart werden.**

Selbst gegenüber dem Entsorgungspfad des neuen Materials von Keyence, für dessen Entfernung keine NaOH mehr benötigt wird, können allein durch den Wegfall der thermischen Verwertung bis zu 90 % (60 – 90 kWh) der benötigten Energie eingespart werden.

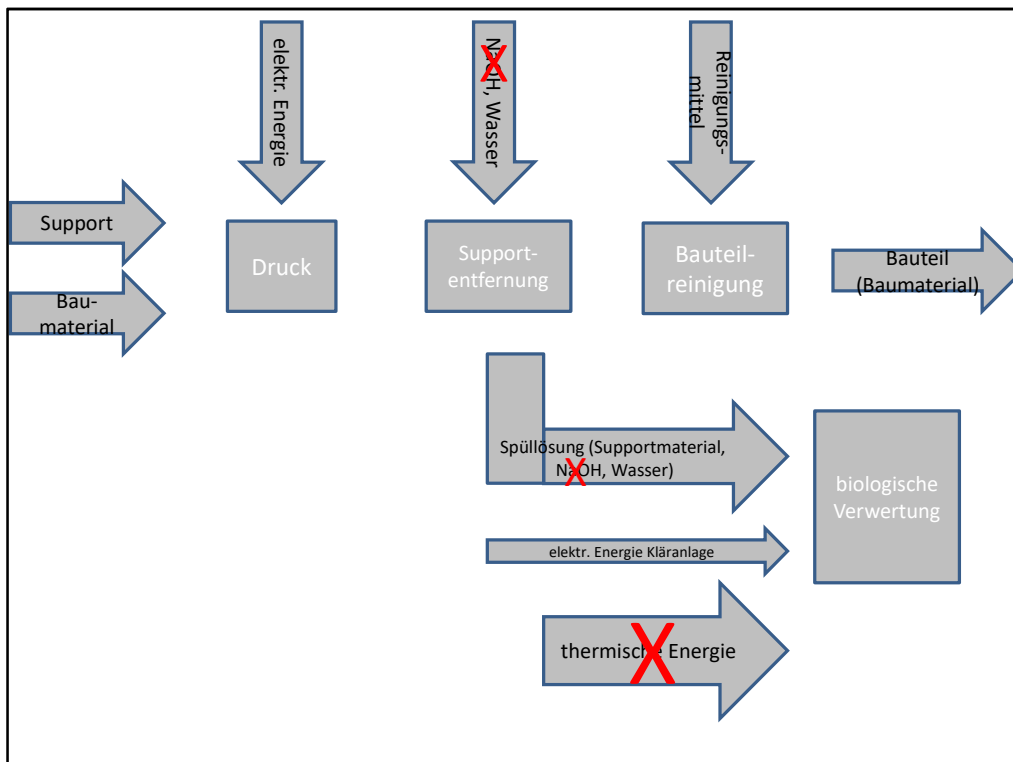


Abbildung 30: Schema der zentralen Energie- und Stoffströme bei erfolgreicher Projektdurchführung

Die andere relevanten Teilbilanzen (Herstellung Support- und Baumaterial, Druckvorgang,...) hinsichtlich Stoff- und Energieströmen ändern sich nach heutiger Kenntnis nicht.

Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Rein technisch kann auf Basis des Projekts den Herstellern der Druckteile eine umweltfreundliche Materialalternative angeboten werden, mit der

- auf den Einsatz von NaOH vollständig verzichtet werden kann (Reduktion der mit NaOH versetzten Flüssigkeitsmenge um 100 %),
- die über den Hausmüll zu entsorgende Supportmenge sinkt, da ein größerer Anteil über den Spülvorgang entfernt werden kann,
- die Staubbelastung für die Mitarbeiter, die bei der trockenen Entfernung auftritt, durch einen höheren Anteil „feuchter“ Supportentfernung deutlich reduziert wird und
- der Energieverbrauch für die Entfernung und Entsorgung des Supports bei typischen Bauteilen um ca. 95% verringert wird.

Das Ziel des Projekts, das Supportmaterial so zu formulieren, dass der Einsatz auf den verbreiteten Druckern qualitativ zu mindestens gleichen Ergebnissen führt wie der Einsatz der aktuell verfügbaren Supportmaterialien konnte erreicht

werden. Der große Zusatznutzen für die Anwender, dass die mit dem neuen Supportmaterial vermischten Abwässer direkt in die Kanalisation gelassen werden dürfen und in der Kläranlage aufbereitet werden, könnte mit dem Support allein wie geplant realisiert werden.

Die Kompatibilität unseres Materials mit den vielfältigen Baumaterialien und den aktuellsten (und zukünftigen) Druckkopfgenerationen muss jeweils spezifisch angepasst werden. Dazu werden die Ergebnisse in ein im Februar 2017 angelaufenes Projekt zur Entwicklung von Baumaterialien auf Basis nachwachsender Rohstoffe („Neuartige Materialien für UV-härtende Verfahren der additiven Fertigung - Entwicklung Materialien für den 3D-Druck - IA-UV-3D“, FKZ 03XP0095A) einfließen, in dem auch ein zum Baumaterial passender Support realisiert werden soll. Dieser wird der aktuellen Planung nach wasserlöslich und tauglich für die Entsorgung über Kläranlagen sein. Die hier entwickelten Basis-Rezepturen dienen als Anknüpfungspunkt für die Entwicklung im neuen Projekt.

Außerdem wird weiter geprüft, in wie weit eine Zusammenarbeit mit der Fa. Stratasys gestaltet werden kann. Hierzu gab es Gespräche und ein Geheimhaltungsvertrag wurde von beiden Seiten unterzeichnet. Im nächsten Schritt sollen bei uns Teile mit Support gedruckt werden und Stratasys damit bemustert werden.

Potenzielle Kunden sind alle Anwender von 3D-Druckern, die im Inkjetverfahren direkt mit einem oder mehreren Baumaterialien drucken und dabei zusätzlich Supportmaterialien einsetzen. Die geeigneten Anlagen werden seit langem von Stratasys, 3D Systems oder Keyence angeboten. Da die wichtigsten Patente von Stratasys (ehemals Objet) auslaufen, ist absehbar, dass sich weitere Firmen mit dem Prozess beschäftigen werden.

Als Plattformen zur Veröffentlichung der Forschungsergebnisse ist eine entsprechende Präsentation auf dem Coachulting Forum „Rapid Technologien und ergänzenden Themen“ im Jahr 2019 vorgesehen. Die entsprechenden Kontaktpersonen sind uns durch verschiedene andere Projekte bekannt.

Dazu kommen die folgenden relevanten Messen wie die Moulding Expo in Stuttgart und die Kunststoffmesse K in Düsseldorf 2019 für eine fortgeschrittene Präsentation ab 2019 in Frage.

Fazit

Während des Projekts konnten Supportmaterialien entwickelt werden, die die gleichen prozessrelevanten Eigenschaften wie die bekannten Materialien besitzen:

- im Inkjet-Verfahren verdruckbar durch handelsübliche Druckköpfe
=> Funktionsfähigkeit auf den Anlagen der Generation „Ricoh Gen 2“ mit Druckköpfen Dimatix QS256/30 erfolgreich nachgewiesen
- flüssig mit einer Viskosität von max. 20 mPas @Drucktemperatur (max. 80 °C), diese kann in einem gewissen Temperaturbereich sogar eingestellt werden
- nicht umweltgefährdend bei sachgemäßer Anwendung
- nicht zytotoxisch
- radikalische Aushärtung
- Baumaterial wird genügend getragen/gestützt

Dabei weisen die Materialien die von uns geplanten neuen Eigenschaften auf:

- Wasserlöslichkeit nach dem Aushärten
- keine/weniger mechanische Nacharbeit
- nach der Verwendung in einer Kläranlage für die Umwelt unschädlich abbaubar

Die Untersuchungen am EBI haben zudem gezeigt, dass die Entsorgung über das kommunale Abwasser möglich ist.

Die Wirtschaftlichkeit der resultierenden Produkte sowie des Entsorgungsweges ist gegeben. Die Rohstoffkosten für die Supportmaterialien befinden sich auf demselben Niveau wie die Rohstoffkosten der Supportmaterialien nach Stand der Technik. Auch die Herstellung wird sich nicht zum Stand der Technik unterscheiden.

Einzig die Dauer der Nachbehandlung schlägt noch negativ zu buche. Da im Vergleich zum Stand der Technik der Support nahezu ausschließlich über die Wasserlöslichkeit gelöst wird benötigt dieser Vorgang mehr Zeit. Hier ist aber keine Arbeit zu verrichten, sondern den Lösevorgang abzuwarten. Die Löslichkeit sollte deshalb noch möglichst verbessert werden.

Hauptaufgabe zukünftiger Arbeiten wird somit sein, die Löslichkeit des Supportmaterials zu verbessern, die Verarbeitbarkeit während des Druckprozesses (Ausschwitzen, Verkleben des Rollers) weiter zu optimieren und die Kompatibilität mit einer möglichst großen Anzahl an Baumaterialien sicherzustellen.

Literaturverzeichnis

- AbwV (2016): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV). Abwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 1. Juni 2016 (BGBl. I S. 1290) geändert worden ist.
- BASF Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr.1907/2006. Datum / überarbeitet am: 23.04.2013, Version: 3.0. Produkt: Stickstoffhaltiges Monomer
- DIN 38412-30 (1989). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L) – Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Daphnien über Verdünnungsstufen (L30). Wiley-VCH, Weinheim, und Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 38412-33 (1991): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L) – Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (Scenedesmus-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen (L33). Wiley-VCH, Weinheim, und Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN ISO 8192 (2007): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Hemmung des Sauerstoffverbrauchs von Belebtschlamm nach Kohlenstoff- und Ammonium-Oxidation. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN ISO 9888 (1999): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium. Statischer Test (Zahn-Wellens-Test). Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN ISO 11348-1 (2009): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von *Vibrio fischeri* (Leuchtbakterientest) – Teil 1: Verfahren mit frisch gezüchteten Bakterien. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN ISO 11348-2 (2009): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von *Vibrio fischeri* (Leuchtbakterientest) – Teil 2: Verfahren mit flüssig getrockneten Bakterien. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN ISO 15088 (2009). Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der akuten Toxizität von Abwasser auf Zebrafisch-Eier (*Danio rerio*). Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN ISO 20079 (2006): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der toxischen Wirkung von Wasserinhaltsstoffen und Abwasser gegenüber Wasserlinsen (*Lemna minor*) – Wasserlinsen-Wachstumshemmtest. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DWA (2012). Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen 2011 - Stromverbrauch: 4.300 Kläranlagen unter der Lupe. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef, Bonn.
- DWA-M (2013a). Merkblatt DWA-M 115-1: Indirekteinleitung nicht häuslichen Abwassers Teil 1: Rechtsgrundlagen. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef, Bonn.
- DWA-M (2013b). Merkblatt DWA-M 115-2: Indirekteinleitung nicht häuslichen Abwassers Teil 2: Anforderungen. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef, Bonn.
- Henn, K. (2011): Limits of the fish embryo toxicity test with *Danio rerio* as an alternative to the acute fish toxicity test. Dissertation, Rupert-Karls-Universität, Heidelberg.
- IndV (2012). Verordnung über das Einleiten von Grundwasser und Abwasser in öffentliche Abwasseranlagen (Indirekteinleiterverordnung - IndV) vom 18. Juni 2012, GVBl. Nr. 11 vom 27.06.2012 S. 172

OGewV (2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung
- OGewV) vom 20. Juni 2016, BGBl. I S. 1373.