



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

Konzeption und Pilotierung eines Verfahrens zur vollständigen stofflichen Verwertung kohlenstofffaserhaltiger Abfälle

AZ: 34400

Projektleitung: Herr Bernd Kramer
Projektbearbeitung: Herr Torsten Becker
Frau Dorothea Hamann
Frau Monika Böhm

Bewilligungsempfänger: SiC Processing (Deutschland) GmbH
TU Bergakademie Freiberg
TU Chemnitz

Projektbeginn:
Projektende:

Förderung durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt



Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	34400	Referat	21/2	Fördersumme	616.996 €
Antragstitel	Konzeption und Pilotierung eines Verfahrens zur vollständigen stofflichen Verwertung kohlenstofffaserhaltiger Abfälle				
Stichworte	Recycling, Ressourceneffizienz, Kreislaufwirtschaft				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
24	30.04.2018	30.09.2020	4		
Zwischenberichte	24.01.2019	14.08.2019	28.01.2020		
Bewilligungsempfänger	SiC Processing (Deutschland) GmbH Neuteichnitzer Straße 46 02625 Bautzen			Tel	03591/529330
				Fax:	03591/529339
				Projektleitung	Herr Bernd Kramer
			Bearbeiter	T. Becker, V. Ischenko, M. Richter	
Kooperationspartner	TU Bergakademie Freiberg Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik, Institute für Aufbereitungs- maschinen Prof. Dr.-Ing. Holger Lieberwirth, Dr.- Ing. Hans- Georg Jäckel, Dorothea Hamann Lampadiusstraße 4, 09599 Freiberg TU Chemnitz Fakultät für Maschinenbau, Institut für Fördertechnik und Kunststoffe Prof. Dr.-Ing. Michael Gehde, Monika Böhm Reichenhainer Straße 70, 09126 Chemnitz				

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Im Rahmen des Projektes wird ein vollständiger Recyclingansatz für CFK-haltige Abfälle entwickelt, der im Gegensatz zum Stand der Technik auch die stoffliche Verwertung der qualitativ geringwertigen CF-haltigen Sortierreste einschließt. Der Ansatz sticht im Vergleich zum etablierten Partikelrecycling durch den nass-mechanischen Ansatz hervor, der die Schwierigkeiten bzw. Gesundheitsgefahren des Kohlenstofffaserstaubs vermeiden kann. Die Reproduzierbarkeit der optimalen Ergebnisse soll im Anschluss durch den Aufbau einer Pilotanlage beim Bewilligungsempfänger bestätigt werden. Ziele des Vorhabens sind neben der Schließung des Stoffkreislaufes auch die Verminderung des Ressourcenverbrauchs sowie die Vermeidung von schädliche Emissionen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Für die Umsetzung der erläuterten Ziele wird eine neuartige Verfahrenskette zur Aufbereitung von CFK-Abfällen auf Basis eines nass-mechanischen Partikelrecyclings entwickelt.

Vorzerkleinerung:

Im ersten Schritt des Projektes erfolgt eine Grobzerkleinerung des CFK- Aufgabematerials, welches aus der Elektromobilität gewonnen wird und im Projekt der Materialbeschaffung dient. Die mittels Grobzerkleinerung (bspw. Rotorschere) erzeugte grobe Schrottfraktion ($10 < x < 60$ mm) wird in einem weiteren Zerkleinerungsschritt (Nachzerkleinerung) auf eine Partikelgröße ca. < 10 mm zerkleinert. Sowohl die Zerkleinerung als auch alle weiteren Prozessschritte sollen in einer feuchten Umgebung bzw. durch Befeuchtung/Berieselung der Anlagentechnik erfolgen, um Staubentwicklung und deren Verbreitung zu reduzieren.

Vorsortierung:

Der zweite Schritt erfolgt die Verarbeitung des CFK- Schottgemisches, bestehend aus Metall, Kunststoff und CFK, zu reinen CFK- Fraktionen. Unter Einsatz von verschiedener Sortiertechnik werden aus dem CFK- Schrottgemisch < 10 mm alle Störstoffe abgetrennt, wobei eine reine CFK-Fraktion und eine Nicht-CFK-Fraktion entstehen.

Diese eingesetzte Sortiertechnik ermöglicht die Abtrennung von ferromagnetischen Stoffen (bspw. Magnetscheidung), NE-Metallen (bspw. Wirbelstromscheidung) und die restlichen Störstoffe wie Kunststoffe, Schaumstoffe oder Holz. Letztere sollen durch eine Dichtesortierung (bspw. Schwimm-Sink-Scheidung) von den CFK-Schrotten getrennt werden.

Klassierung, Mahlung und Sortierung:

Unter Einsatz einer Siebklassierung wird die CFK-Fraktion weiter in verschiedene Partikelgrößenklassen eingeteilt. Die dabei gewinnbaren feinen (< 1 mm) sowie groben CFK-Partikel (bis 8 mm) können bereits in dieser Qualität als Faserverstärkung bzw. als Zuschlagstoff in der Metallurgie verwertet werden. Partikel, die > 8 mm sind, sollen durch eine Rückführung in die zweite Zerkleinerungsstufe (Nachzerkleinerung) den drei möglichen Qualitäten zugeführt werden. Höherwertige CF-Produktqualitäten sollen durch Mahlung und anschließender Hydrozyklonierung, bei der die CFK-Fraktion in eine Kohlenstofffaser- und Epoxidharzsuspension aufgetrennt werden, hergestellt werden. Während das Epoxidharzprodukt zusammen mit den groben CFK-Partikeln in der Metallurgie Einsatz finden könnte, sollen die Kohlenstofffasern durch einen Anschlussprozess zu Masterbatches aufgewertet werden.

Aufwertung:

Die technische Herausforderung bei der Aufwertung liegt in der Trennung der Fasern von der flüssigen Phase sowie der Integration in eine thermoplastische Matrix. Diese Herausforderung soll mit Hilfe eines angepassten Mischtechnikansatzes, der eine technologische Neuentwicklung darstellt, bewältigt werden. Durch Temperierung der Mischkammer und Einbringung einer Schereinwirkung, die zu einer Temperaturerhöhung führt, wird der flüssige Suspensionsanteil in eine gasförmige Phase umgewandelt und durch Abzugssysteme entfernt. Durch die Anbindung der Kohlenstofffasern an die aufgeschmolzene Thermoplastmatrix gelangt kein Kohlenstofffaserstaub in die Umwelt. Schließlich sind nur noch Fasern und Thermoplast im Endprodukt enthalten, das als Masterbatch eingesetzt und im Spritzguss für gefüllte thermoplastische Produkte verwendet wird. Das so hergestellte Produkt besitzt im Vergleich zu ungefüllten Produkten bspw. verbesserte Eigenschaften hinsichtlich Festigkeit und antistatischen Wirkung. Durch mechanisches Zerkleinern kann das thermoplastische Produkt am Ende seines Produktlebenszyklus erneut in Granulat gewandelt und als Ausgangsmaterial für weitere Spritzgussprodukte verwendet werden. Dadurch wird der Stoffkreislauf geschlossen.

Die Verwertung von CFK-Partikeln in der Metallurgie werden im Projekt nicht weiter untersucht. Diese werden im Rahmen von weiteren Förderprojekten vertieft.

Ergebnisse und Diskussion

Vorzerkleinerung:

Die Versuche zur nassen Vorzerkleinerung der CFK-Materialien sind als positiv zu bewerten. Die Zerkleinerung ist hinsichtlich der weiteren Aufbereitung mit einer trocknen Zerkleinerung vergleichbar. Lediglich der Energiebedarf für die Zerkleinerung war im Vergleich etwas höher. Es konnten während der Untersuchungen keine Staubeentwicklung bzw. gefährliche Emissionen nachgewiesen werden.

Vorsortierung:

Die weitere Aufbereitung der nassen, zerkleinerten CFK-Materialgemische hinsichtlich der Erzeugung reiner CFK-Fractionen ist ebenfalls erfolgreich prozessierbar. Mit Blick auf eine hohe Trennschärfe erzeugen sowohl die Separation mittels Magnet- und Wirbelstromscheidung CFK-freie und damit metallurgisch verwertbare Fraktionen. Die Separation von Störstoffen mittels Schwimm-Sink-Scheidung erhöht zusätzlich die Reinheit der CFK-Fractionen. Die separierten Störstoffe können weiterhin als Sekundärbrennstoff Einsatz finden.

Klassierung, Mahlung und Sortierung:

Die Klassierung der CFK-Fractionen in die gewünschten Qualitäten war Voraussetzung für die weiterführenden Untersuchungen. Der Ansatz, durch Vermahlung eine Freilegung der Kohlenstofffaser aus dem Epoxidharz zu realisieren, bildet eine signifikante Prämisse der Untersuchungen. Hier konnte sogar entgegen dem ersten Ansatz eine Fraktion < 5 mm vermahlen werden. Dies ist als sehr positiv hinsichtlich Praktikabilität und dem notwendigen Zerkleinerungsaufwand zu bewerten. Die Sortierung mittels Hydrozyklon konnte, mit Blick auf einen ressourcenschonenden Einsatz von Verbrauchsstoffen ohne Einsatz von Benetzungsmitteln oder anderen Chemikalien realisiert werden. Auch bei der Abwasseraufbereitung konnte auf den Einsatz von Flockungs- und anderen Filtrationshilfsmitteln verzichtet werden, der entstandene Filterkuchen konnte dem Aufbereitungsprozess unproblematisch zurückgeführt werden. Aufgrund der zahlreichen Einflussfaktoren im Prozess der Hydrozyklonierung sind weiterführende Untersuchungen notwendig.

Aufwertung:

Der Ansatz zur Nutzung einer neuartigen Mischtechnologie, die eine staubfreie Compoundierung der Kohlenstoffkurzfaser in eine thermoplastische Matrix ermöglicht, wurde unter Variation zahlreicher

Prozessgrößen experimentell analysiert. Es wurde die Machbarkeit nachgewiesen, Kohlenstoffasern aus der feuchten Suspension durch einen Bonding-Prozess auf die Oberflächen von Polypropylen-Granulat-Partikeln aufzubringen, während die Suspensionsfeuchtigkeit aus der Mischprozess geleitet wird. Bezüglich des Aspekts *Kohlenstoffaserverfüllgehalt*, welcher eine essentielle Einflussgröße für Eigenschaftsoptimierungen darstellt, konnte dieser Ansatz den Erwartungen nicht gerecht werden. Auch die langen Prozesszeiten sowie die wirkenden Kräfte während des Mischprozesses, welche Faserbrüche hervorrufen, zeigen keine umfassende Eignung der Technologie, um als Methode für einen hochskalierten, wirtschaftlichen und effektiven Aufbereitungsprozess infrage zu kommen.

In einem zweiten Ansatz wurde mittels Extrusionstechnologie die Realisierung eines staubfreien Compoundierprozesses experimentell erforscht. Dabei kam eine speziell auf die Anforderungen abgestimmte Schneckenengeometrie zum Einsatz. Die erzeugten kohlenstoffaserverstärkten Compounds auf PP und PA6.6-Basis wurden insbesondere auf ihre mechanischen Eigenschaften und Wärmeleitfähigkeiten geprüft. Mit steigendem Faserfüllgehalt konnten bei einigen Aspekten Eigenschaftsverbesserungen beobachtet werden. Insbesondere die Wärmeleitfähigkeit des PA6.6 konnte gezielt gesteigert werden. Der Vergleich mit Referenzwerten kommerziell erhältlicher CF-verstärkter Compounds zeigt weitere Optimierungspotentiale für die Compounds auf, was als Untersuchungsgegenstand zukünftiger Forschungsvorhaben geeignet ist.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse des Projektes wurden auf der IFAT Messe in München sowie der Composites Europe Messe in Stuttgart präsentiert. Zudem wurde das Projekt für die Woche der Umwelt im Schloss Bellevue seitens DBU zur Vorstellung ausgewählt. Weitere Präsentationen erfolgten im Rahmen verschiedener Fachtagungen der TU Bergakademie Freiberg, der TECHNOMER-Fachtagung der TU Chemnitz oder der UVR-FIA GmbH.

Fazit

Durch die zweijährige Projektierung steht ein Recyclingverfahren zur Verfügung, das sowohl umwelttechnischen als auch wirtschaftlichen Nutzen in den Vordergrund stellt. Die Ergebnisse können entscheidende Impulse hinsichtlich des aktuell stagnierenden Recyclingmarktes für CFK-haltige Abfälle geben und bietet die Möglichkeit den Kohlenstoffaserkreislauf zukünftig trotz zunehmender CFK-Abfallmenge zu schließen. Auf Grundlage der Nachteile der bisherigen trocken-mechanischen Recyclingverfahren von CFK zeigt das nass-mechanische Recycling eine Alternative zum etablierten Partikelrecycling sowie zum thermischen Recycling (Pyrolyseverfahren). Das Verfahren hat das Potential, drohende Umweltbelastungen durch nicht biologisch-abbaubare CFK-Abfälle zukünftig zu vermeiden.

Aus den verschiedenen Präsentationen auf Fachtagungen oder Messen konnte das Interesse eines Sportartikelherstellers am Verfahren geweckt werden. Dieser sieht im entwickelten Recyclingfahren die Möglichkeit, seine Produkte durch die Schließung des Stoffkreislaufes nachhaltig zu produzieren und Abfallströme zu reduzieren.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	3
Abbildungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	6
Begriffs-, Abkürzungs- und Definitionsverzeichnis.....	7
Zusammenfassung	10
1. Einleitung	11
2. Grundlagenuntersuchungen.....	15
2.1. Versuchsplanung und Versuchsmaterial	15
2.2. Vorzerkleinerung	16
2.3. Sortierung von Störstoffen	22
2.4. Feinzerkleinerung	22
2.5. Dichtesortierung von Kohlenstofffasern.....	26
2.6. Wiederverwertung recycelter Kohlenstofffasern	28
3. Analytik und Charakterisierung der Aufbereitungsprodukte	35
3.1. Partikelgrößenanalyse	35
3.2. Thermogravimetrische Analyse (TGA)	36
3.3. Schwimm-Sink-Analyse (SSA)	39
3.4. Mechanische Analytik der Compounds	42
3.5. Analyse der Wärmeleitfähigkeit	44
4. Untersuchungen im Pilotmaßstab	46
4.1. Versuchsmaterial und Versuchsplanung	46
4.2. Zerkleinerung und Sortierung der Störstoffe.....	46
4.3. Dichtesortierung frei aufgeschlossener Kohlenstofffasern.....	47
4.4. Aufbereitung des Prozesswassers	53
4.5. Verfahrensfließbild und Bilanzierung	54
5. Fazit	57
6. Literaturverzeichnis	59
Anhang 1	62
Anhang 2	68
Anhang 3	73

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: links: Schnittdarstellung einer Rotorschere // rechts: Draufsicht in den Zerkleinerungsraum.....	18
Abbildung 2.2: Vergleichende Partikelgrößenverteilung von Nass- und Trockenzerkleinerung	19
Abbildung 2.3: links: CFK-Aufgabefraktion // rechts: Zerkleinerungsprodukt der Rotorschere	21
Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der verwendeten Laborschwingmühle [Khdh00]	24
Abbildung 2.5: Abhängigkeit der mittlere Partikelgröße x_{50} von der Verweilzeit	25
Abbildung 2.6: Anstieg Produktpartikel $<100 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit der Verweilzeit	25
Abbildung 2.7: REM-Aufnahme der gewonnenen Kohlenstofffasern.....	27
Abbildung 2.8: Aufbau eines bauähnlichen Labor-Containermischers	31
Abbildung 2.9: Schneckenkonfiguration und Temperaturprofil	33
Abbildung 3.10: Lichtmikroskopische Aufnahme von zerkleinertem CFK.....	36
Abbildung 3.11: Ergebnisse der TGA der Verbundkomponenten und des CFK-Verbundes	37
Abbildung 3.12: Ergebnisse der TGA zum CF-Anteil in den Compounds.....	38
Abbildung 3.13: Ablauf einer Schwimm-Sink-Analyse	39
Abbildung 3.14: Trennbarkeit definierter Mischungen aus Epoxidharz und Kohlenstofffasern bei verschiedenen Schwerflüssigkeitsdichten.....	40
Abbildung 3.15: Masseausbringen R_m und Gehalt an Kohlenstofffasern c_{CF} im Sinkgut in Abhängigkeit von der Schwerflüssigkeitsdichte ρ_{SFL}	41
Abbildung 3.16: Auswertung der Zugfestigkeit; re: Material PP; li: Material PA6.6 ...	42
Abbildung 3.17: Auswertung der Steifigkeit; re: Material PP; li: Material PA6.6.....	43
Abbildung 3.18: Auswertung der Schlagzähigkeit; re: Material PP; li: Material PA6.6	43
Abbildung 3.19: Auswertung der Wärmeleitfähigkeitsmessung re: Material PP; li: Material PA6.6	44
Abbildung 4.20: Vereinfachter Versuchsablauf der Untersuchungen im Pilotmaßstab	46
Abbildung 4.21: links: Strömungsverlauf in einem Hydrozyklon // rechts: Aufbau eines Hydrozyklons	48

Abbildung 4.22: Partikelgrößenverteilung des Epoxidharzes aus dem Ober- und Unterlauf	49
Abbildung 4.23: Schematische Darstellung der Zyklonverschaltung	52
Abbildung 4.24: Verfahrensfliessbild und Massebilanz des entwickelten nass-mechanischen Verfahrens	55

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Weltweiter CFK-Einsatz 2017 nach Anwendungen.....	11
Tabelle 2.2: Übersicht der Versuchsmaterialien zur CFK-Aufbereitung.....	15
Tabelle 2.3: Literatur der zur Aufbereitung von CFK verwendeten Zerkleinerungsmaschinen.....	17
Tabelle 2.4: Energetischer Vergleich der Nass- bzw. Trockenzerkleinerung in der Rotorschere	20
Tabelle 2.5: Obere Partikelgröße mit nachweislichem Faseraufschluss.....	28
Tabelle 2.6: Bezeichnungen der Versuchs- und Referenzpolymere.....	30
Tabelle 2.7: Materialzusammensetzungen der Compounds E1-E6.....	33
Tabelle 2.8: Materialzusammensetzungen der Compounds E7-E11	34
Tabelle 4.9: Ergebnisse der Schwimm-Sink-Sortierung des untersuchten CFK-Abfalls	47
Tabelle 4.10: Vorzugsvariante der Düsen am Hydrozyklonversuchsstandes der jeweiligen CFK-Komponente	50
Tabelle 4.11: Kohlenstofffasergehalt der Hydrozyklonprodukte in Abhängigkeit verschiedener Düsendurchmesser	51
Tabelle 4.12: Ergebnisse der Zyklonverschaltung	53
Tabelle 4.13: Vergleich von Leitungswasser und Prozesswasser aus dem Aufbereitungsprozess	54
Tabelle 4.14: Verfahrenstechnische Kennzahlen zur Wertstoffbilanz	56

Begriffs-, Abkürzungs- und Definitionsverzeichnis

Begriffe

A	Aufschlussgrad	%
c	Gehalt	%
d	Durchmesser	μm
i	Anreicherung	-
l	Länge	μm
m	Masse	kg/h
\dot{m}	Durchsatz	kg/h
p	Druck	kPa
$Q_3(x)$	Verteilungssumme	%
R_c	Wertstoffausbringen	%
t	Verweilzeit	min
W_B	Beanspruchungsenergie	kWh
w_B	spezifische Beanspruchungsenergie	kWh/t
WI	Wertstoffinhalt	kg/10 t
x	Partikelgröße	μm
ρ	Dichte	g/cm^3
ϕ	Füllungsgrad	%

Abkürzungen

CF	Kohlenstofffaser
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CO_2	Kohlenstoffdioxid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
DepV	Deponieverordnung
EP	Epoxidharz
Fe-Metalle	Eisenmetalle
NE-Metalle	Nichteisenmetalle
NTU	Nephelometrischer Trübungswert
OL	Oberlauf
PP	Polypropylen
PA6.6	Polyamid 6.6

PUR	Polyurethan
REM	Rasterelektronenmikroskop
RWKM	Rührwerkskugelmühle
SSA	Schwimm-Sink Analyse
TGA	Thermogravimetrische Analyse
u. a.	unter anderem
UL	Unterlauf
V	Versuch
VWZ	Verweilzeit
Z	Zerkleinerung
z. B.	zum Beispiel
ZL	Zulauf

Definitionen

- Masseausbringen R_m

Das Masseausbringen kennzeichnet den Masseanteil in einem bestimmten Produkt, bezogen auf die Aufgabe. Die Berechnung erfolgt nach:

$$R_m = \frac{m_{\text{Produkt}}}{m_{\text{Aufgabe}}} \cdot 100\%$$

Die folgenden verfahrenstechnischen Kennzahlen (Gehalt, Wertinhalt, Wertstoffausbringen) beziehen sich auf die Gesamtmenge an Kohlenstofffasern. Es wird nicht unterschieden in freie und im Verbund vorliegende Kohlenstofffasern, da der exakte Anteil mit der im Rahmen des Projektes verwendeten Methode nicht konkret bestimmt werden kann.

- Gehalt c

Der Gehalt (auch Konzentration) gibt den Anteil des Wertstoffes in einem bestimmten Produkt, bezogen auf die Produktmasse, an. Er ist ein Maß für die Reinheit bzw. die Qualität des Produktes. Die allgemeine Berechnung ist:

$$c_{CF} = \frac{m_{CF, \text{Produkt}}}{m_{\text{Produkt}}} \cdot 100\%$$

Im Bereich der Sekundäraufbereitung erfolgt die Ermittlung des Gehaltes ausgehend von einer Handklaubung nach der Klassierung. Aufgrund der Größenverhältnisse ist

dies bei Kohlenstofffasern nicht möglich. Anstelle des Auslesens kann der Kohlenstoffgehalt mittels TGA direkt gemessen werden.

- Wertstoffinhalt **WI**

Der Wertstoffinhalt (Inhalt an Kohlenstofffasern) ist die absolute Masse in kg an Wertstoff in einem Produkt, bezogen auf 10 t der Aufgabemasse. Es gilt:

$$WI = R_{m,i} \cdot C_{CF,i}$$

Diese Hilfsgröße wird zur Berechnung des Wertstoffausbringens benötigt. Aus der Einheitenbetrachtung ergäbe sich die Maßeinheit %², die aber in der Praxis durch das Äquivalent kg/10 t ($\triangleq 1/10\,000 \triangleq \% \cdot \%$) ersetzt wird. Weiterhin gilt, dass der Wertinhalt in einem Produkt nie höher, als der Wertinhalt der Aufgabe werden kann. Vielmehr gilt:

$$\sum WI = WI_{Aufgabe}$$

- Wertstoffausbringen **R_c**

Das Wertstoffausbringen gibt an, welcher Anteil des in der Aufgabe enthaltenen Wertstoffes in einem bestimmten Produkt, bezogen auf die Aufgabe, ausgebracht wurde. Es ist ein Maß für die Menge an Wertstoff in einem Produkt. Die Berechnung erfolgt nach:

$$R_c = \frac{WI_{Produkt}}{WI_{Aufgabe}} \cdot 100\%$$

- Anreicherungsverhältnis **i**

Das Anreicherungsverhältnis beschreibt den technologischen Erfolg eines Verfahrens oder eines Prozesses. Es gilt:

$$i = \frac{C_{CF, Produkt}}{C_{CF, Aufgabe}}$$

Die genannten Kennzahlen geben Aufschluss sowohl über die Qualität als auch die Quantität des ausgebrachten Wertstoffes. Sie sind, neben der technologischen Bewertung der Prozesse bzw. des Verfahrens, besonders hinsichtlich einer überschläglichen Wirtschaftlichkeitsbetrachtung von Interesse.

Zusammenfassung

Ziel des Projektes „CarbonRevive“ war es, ein nass-mechanisches Verfahren zur Aufbereitung unterschiedlichster CFK-haltiger Abfälle zu entwickeln. Die Besonderheit des Vorhabens zeichnet sich dadurch aus, dass keine umweltbelastenden Stoffe verwendet werden, kein Faserstaub entsteht (nassarbeitende Prozesse) und auf komplizierte und wartungsintensive Technik verzichtet wird. Hierfür wurden Grundlagenuntersuchungen zur mechanischen Zerkleinerung von CFK, zur Sortierung der aufgeschlossenen Kohlenstofffasern, sowie zur Analytik der Produkte durchgeführt. Darauf aufbauend erfolgte die Übertragung vom Labor- in den Pilotmaßstab. Auch die Wiederverwertung der recycelten Kohlenstofffasern in thermoplastische Polymere wurde anhand von Grundlagenuntersuchungen erforscht.

Im Ergebnis steht ein Verfahrensfliessbild zur mechanischen Aufbereitung: Der CFK Abfall wird zunächst über Rotorscheren vorzerkleinert. Störstoffe, wie Kunststoffe werden über eine Schwimm-Sink-Sortierung in Wasser, Metalle mittels Magnet- und Wirbelstromscheider abgetrennt. Das von Störstoffen befreite CFK Produkt wird anschließend in einer Schwingmühle feinerzkleinert, sodass Kohlenstofffasern aus dem Verbund herausgelöst werden. Der Faseraufschluss kann mittels Schwimm-Sink-Analyse mit Natriumpolywolframat, bei einer Trenndichte von $\rho = 1,7 \text{ g/cm}^3$ charakterisiert werden. Demnach konnten 15 % des enthaltenen Wertstoffes zurückgewonnen werden. Die Faserqualität ist mit einem Kohlenstofffasergehalt von 82 % hoch. Die technologische Realisierbarkeit der Wiederverwertung der CF-reichen Fasersuspension in thermoplastische Kunststoffe konnte in Extrusionsversuchen nachgewiesen werden. Der Energieverbrauch ist im Vergleich zu thermischen Aufbereitungsverfahren gering, ebenso die Anschaffungs- und Betriebskosten der Maschinen. Durch das nass-mechanische Verfahren wird ein zur Wiederverwertung geeignetes Faserprodukt hergestellt. Das mit metallischen Stäuben zu Briketts verarbeitete Abprodukt minderer Qualität kann sowohl stofflich als auch energetisch entsorgt werden.

Zukünftige Untersuchungen sollten eine Optimierung der Aufschlusszerkleinerung anstreben, um das Wertstoffausbringen zu erhöhen. Weitere Versuche zur großtechnischen Abtrennung mittels Hydrozyklon sollten durchgeführt werden. Auch der Einfluss von CFK in den abgetrennten Kunststoff-/ Metallfraktionen sollte im Hinblick auf die stoffstromspezifischen Aufbereitungswege untersucht werden. Ebenso eröffnen die Auswirkungen variierender Qualitätsmerkmale des aufbereiteten Faserprodukts sowie der Bedarf an einer zielgerichteten Eigenschaftsoptimierung bei der Compoundherstellung vielfältige Ansatzpunkte für zukünftige Forschungsarbeiten.

Die Untersuchungen zur Konzeption und Pilotierung eines Verfahrens zur vollständigen stofflichen Verwertung kohlenstofffaserhaltiger Abfälle sind durch eine vertrauensvolle Kooperation der SiC Processing (Deutschland) GmbH, der TU Bergakademie Freiberg und der TU Chemnitz erfolgt. Dank einer Förderung durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt unter dem Aktenzeichen 34400 konnte das Projekt in diesem Umfang und mit den dazugehörigen Ergebnissen realisiert werden.

1. Einleitung

Das Wissen über die Nutzung und Verarbeitung von Rohstoffen hin zu vielfältig einsetzbaren Werkstoffen ist in der heutigen Zeit maßgeblich entscheidend für den wirtschaftlichen Erfolg eines Landes. Rohstoffe können dabei in Primär- und Sekundärrohstoffe gegliedert werden. Im Zuge der technologischen und gesellschaftlichen Entwicklung steigen die Ansprüche an neue Produkte und somit auch an die Werkstoffe, aus denen sie gefertigt sind. Um den Anforderungen gerecht zu werden, wird aktuell vermehrt auf Verbundwerkstoffe gesetzt. Hierfür werden mindestens zwei unterschiedliche Werkstoffe so kombiniert, dass die Eigenschaften gezielt auf eine vorgesehene Anwendung hin angepasst bzw. „hinein konstruiert“ werden können. Eine der wichtigsten Antriebe in der Entwicklung neuer Konzepte, Materialien und Herstellungsverfahren war bzw. ist die Reduzierung des Werkstoffeinsatzes, ohne die Systemqualitäten wie Sicherheit oder Komfort zu beeinträchtigen. In der Automobilindustrie, z.B. bei Elektrofahrzeugen und im Bereich der erneuerbaren Energien, beispielsweise in den Rotorblättern der Windkraftanlagen haben sich (kohlenstoff-)faserverstärkte Kunststoffe (CFK) durchgesetzt und als idealer Werkstoff im Leichtbau bewiesen. Die Kombination aus geringer Dichte bei gleichzeitig sehr hoher Festigkeit und Steifigkeit führen zu immer neuen Anwendungsbereichen in den unterschiedlichsten Industriezweigen. Seit 2010 kann eine durchschnittliche jährliche Wachstumsrate von etwa 12 % registriert werden [WMSK18]. Durch strengere europäische Umweltauflagen dürfen PKW ab 2021 nur noch einen CO₂-Ausstoß von maximal 92 g/km aufweisen. Um dieses Ziel zu erreichen, wird die verarbeitete Menge an CFK in der europäischen Automobilbranche bis 2020 im Vergleich zu 2014 voraussichtlich um das 10-fache ansteigen [Stat16]. Weltweit wird für 2022 sogar eine Nachfrage von 199.000 t erwartet. Der globale Bedarf für 2017 betrug 114.000 t und lässt sich, wie in Tabelle 1.1 dargestellt in folgende Branchen unterteilen [WMSK18]:

Tabelle 1.1: Weltweiter CFK-Einsatz 2017 nach Anwendungen [WMSK18]

Branche	Anteil [%]
Luft- und Raumfahrt, inkl. Verteidigung	36
Automobil	24
Windenergie	13
Sport und Freizeit	13
Bauwesen	5
Sonstige	9
Σ	100

Je nach Anwendungsfall ergeben sich Nutzungsdauern der Produkte zwischen einigen Jahren und mehreren Jahrzehnten, sodass das Abfallaufkommen am Ende der Produktlebensdauer in den nächsten Jahren signifikant steigen wird. Für die EU wird das Abfallaufkommen an CFK auf bis zu 5.000 t/a in 2020 geschätzt. Sowohl der hohe energetische Aufwand bei der Kohlenstofffaserherstellung als auch das Kreislaufwirtschaftsgesetz (§6 Absatz 1) begründen das Interesse an einer gezielten Wiederverwertung anstelle der Entsorgung. Bisherige Verfahren zur Gewinnung von recycelten Kohlenstofffasern (Rezyklatfasern) sind zum derzeitigen Stand entweder mit Einschränkungen bezüglich der Faserqualität verbunden oder gelten aufgrund eines zu hohen Energiebedarfs sowie gefährlicher Emissionen aus umweltschutztechnischen Aspekten als bedenklich. Gefährdungspotentiale für Mensch, Umwelt und Maschinerie stellen besonders die faserhaltigen Stäube dar, die bei der Erzeugung, Verarbeitung und beim Recycling entstehen. Die kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffe unterscheiden sich hierbei vor allem durch die verwendete Kunststoffmatrix. CFK mit thermoplastischer Matrix kann durch Granulierung, Erwärmung und erneute Formgebung wiederverwertet werden. Für CFK in duroplastischer Matrix (z.B. Epoxidharz), die aktuell einen Marktanteil von über 90 % besitzen, gestaltet sich das Recycling dagegen wesentlich komplexer. Die derzeit einzige großtechnische Lösung, vorzugsweise für die Aufbereitung von definierten CFK-Produktionsabfällen eingesetzt, stellt hierbei die Pyrolyse dar, bei der die Matrix durch thermische Behandlung entfernt wird.

Gemischte und nicht-definierbare CFK-Abfälle unbekannter Herkunft, wie sie bei Konsumtionsabfällen üblicherweise anfallen, werden in der Pyrolyse meist nicht aufbereitet, da die Rezyklatfasern folglich ebenfalls gemischte und nicht spezifizierbare Qualitäten aufweisen. Infolgedessen finden sich immer öfter CFK-haltige Abfälle in den herkömmlichen Aufbereitungsanlagen, z.B. für Hausmüll, Gewerbeabfälle oder Misch- und Sammelschrott wieder, weil die geordnete Erfassung solcher Abfälle bisher nicht geklärt ist und kein wirtschaftlich sowie technologisch funktionierendes Aufbereitungsverfahren existiert [Laga19, SQTB18]. Ein weiterer wichtiger Aspekt beim Recycling ist der Verbleib qualitativ minderwertiger Abprodukte, die im Rahmen einer Kreislaufwirtschaft zwangsläufig anfallen. Außer bei Metallen kann kaum ein Werkstoff endlos und ohne Qualitätsverlust im Kreislauf geführt werden. Aufgrund des makromolekularen Aufbaus müssen Kunststoffe nach einer gewissen Zeit dem Kreislauf entnommen werden. Da der Gesetzgeber (DepV) aktuell die Deponierung von Kunststoffen ausschließt, stellen nur stoffliche oder energetische Verwertungsansätze Optionen dar. Insbesondere für die favorisierte stoffliche Verwertung gibt es bisher nur wenige belastbare Lösungen [Laga19, SQTB18]. Das Recycling bzw. die Aufbereitung von CFK, im Besonderen aus gemischten Konsumtionsabfällen, stellt vor allem die bestehenden

Recyclinganlagen vor Herausforderungen und Probleme, da diese für solche Hochleistungswerkstoffe nicht konzipiert sind. Gelangen CFK-haltige Abfälle in herkömmliche, überwiegend mechanische Aufbereitungsanlagen, verteilen sich geringste Faserkonzentrationen auf die Produkte und verunreinigen die weiterzuverarbeitenden Abfallströme. Eine energetische Verwertung in Müllverbrennungsanlagen ist ebenfalls keine langfristige Lösung, da die thermisch bis ca. 1.200 °C stabilen C-Fasern in den heißen Zonen zu kurz verweilen, um verbrannt zu werden [SQT B18]. Konvektionsströme führen zu Verwirbelungen, sodass die C-Fasern in den Elektrofiltern der installierten Entstaubungsanlagen aufgefangen werden, dort aufgrund der elektrisch leitenden Eigenschaften zu Kurzschlüssen führen und im schlimmsten Fall sogar Brände hervorrufen können [Herd14, SQT B18].

Zusammenfassend gilt, dass derzeit kein tragfähiges Verfahren zur gemeinwohlerträglichen Beseitigung für CFK-Abfälle existiert [Laga19, SQT B18], aber im Hinblick auf die zukünftig steigenden Abfallmengen immer essentieller wird.

Das DBU-geförderte Projekt „CarbonRevive“ hat das Ziel, für die genannte Problematik eine technologisch und auch wirtschaftlich funktionierende Lösung in Form eines mechanischen Aufbereitungsverfahrens zu entwickeln. Mit der Entwicklung eines neuen Lösungsansatzes zum Recycling von CFK-Mischungen wurden drei primäre Ziele verfolgt:

1. *Schließung des Stoffkreislaufs durch die komplette Wiederverwertung von CFK-Abfällen*

Bei konventionellen Recyclingverfahren entstehen neben hochwertigen wiedereinsatzfähigen CF-Rezyklaten auch mit CF gering kontaminierte Abprodukte. Die recycelten Kohlenstofffasern höherer Qualität können zur Wiederverwertung z.B. als Verstärkungstoffe in thermoplastischen Kunststoffen eingesetzt werden. Die Aufbereitungsprodukte minderer Qualität werden dagegen dem Stoffkreislauf entnommen, um sie als Verstärkungsphase z.B. für Briketts in der Stahlmetallurgie einzusetzen. Da hierbei einerseits metallurgische Kohlenstoffträger (Grafite) substituiert sowie andererseits die Energieinhalte der Kunststoffmatrix genutzt werden können, ist sowohl von einem stofflichen als auch energetischen Verwertungsansatz zu sprechen.

2. *Verminderung des Ressourcenverbrauchs*

Durch den Wiedereinsatz hochwertiger Kurzfasern als Zusatzstoffe für Spezialanwendungen kann anteilig der energieintensive Aufwand an der überwiegend rohöl-basierten Herstellung von Kohlenstofffasern gesenkt werden. Eine stoffliche bzw. energetische Wiederverwertung minderwertiger Abprodukte in der

Stahlmetallurgie erlaubt die Einsparung wertvoller Ressourcen durch Substitutionseffekte.

3. Vermeidung von *schädlichen Emissionen*

Ein wesentlicher Kritikpunkt der trocken-mechanischen bzw. auch pyrolytischen Aufbereitungstechniken für CFK-Abfälle besteht in der Emission von feinsten Kohlenstofffaserpartikeln (Stäuben), die einen gesundheitsgefährdenden Charakter haben. Der Verfahrensansatz unter Verwendung nass-mechanischer Prozesse erlaubt prinzipiell den Verzicht auf thermische und chemisch basierte Prozesse, bei denen umweltbelastende Partikel oder Stoffsysteme entstehen. Die gesundheitsgefährdenden Kohlenstofffaserpartikel (Stäube) sind im Prozessverlauf in einer flüssigen Phase gebunden und somit unkritisch.

Die Arbeitspakete zur Untersuchung des nass-mechanischen Verwertungsansatzes für CFK-haltige Mischprodukte wurden von den Kooperationspartnern (SiC-Processing (Deutschland) GmbH Bautzen (SiC), TU Bergakademie Freiberg (TUBAF), TU Chemnitz (TUC)) nach den jeweiligen Schwerpunkten geplant und durchgeführt.

Im Zuge der Projektbearbeitung erfolgten an der TUBAF (IAM - Institut für Aufbereitungsmaschinen) Grundlagenuntersuchungen zum Zerkleinerungsverhalten, zur Sortierbarkeit und zur Analytik von CF/CFK-Produkten. Die Randbedingungen des Wiedereinsatzes (stoffliche Verwertung) von Rezyklatfasern in thermoplastischen Kunststoffen konnten an der TU Chemnitz (Professur Kunststoffe) erforscht und spezifiziert werden. Auf der Basis der Ergebnisse aus den Grundlagenuntersuchungen gelang zudem ein Upscale des nass-mechanischen Verfahrenskonzeptes in den Pilotmaßstab (SiC). Die gewonnenen Erkenntnisse aus den Untersuchungen im Labor- bzw. Pilotmaßstab werden in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellt.

2. Grundlagenuntersuchungen

2.1. Versuchsplanung und Versuchsmaterial

Zur Entwicklung eines Aufbereitungsverfahrens und das nachfolgende Upscaling in den technischen Maßstab sind Grundlagenuntersuchungen zum Verständnis der Prozesse unumgänglich. Um das Verhalten eines Verbundwerkstoffes, wie z.B. CFK, besser verstehen und einordnen zu können, ist es zielführend, die Verbundkomponenten zunächst einzeln zu untersuchen. Diese Vorgehensweise erleichtert den Ablauf der Projektbearbeitung, da viele Untersuchungen der Projektpartner aufeinander aufbauen und in dieser Art und Weise ein gemeinsamer Projektstart realisierbar ist.

Für die Entwicklung einer Analytik zur CF-Produktcharakterisierung, die Grundlagenuntersuchungen zum Zerkleinerungs- und Trennverhalten sowie für die Grundlagenuntersuchungen zur Herstellung des kohlenstofffaserverstärkten Thermoplasts wurden deshalb zunächst pyrolysierte Kohlenstofffasern definierter Abmessungen (Fa. CarboNXT/Stade) verwendet. Das Epoxidharz wurde aus den Komponenten Harz und Härter selbst gemischt, zu Folien gegossen und anschließend fein vermahlen. Aus beiden Komponenten konnten so, für die jeweilige Problem- und Aufgabenstellung definierte Mischungen in den erforderlichen Mengen erzeugt werden. Die Untersuchungen zur Zerkleinerung sowie die aufbauenden Untersuchungen im Pilotmaßstab erfolgten mit dem Verbundwerkstoff selbst. Das CFK-Material stammt aus Produktionsabfällen eines Automobilherstellers und wurde, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, von Störstoffen (PP, Schaumstoffe, Metalle) gereinigt. Nachfolgende Tabelle 2.2 fasst die wichtigsten Parameter der verwendeten Versuchsmaterialien zusammen:

Tabelle 2.2: Übersicht der Versuchsmaterialien zur CFK-Aufbereitung

Material	Kohlenstofffaser	Epoxidharz	CFK
Herkunft	Pyrolysierte Fasern (CarboNXT milled pure)	Eigenherstellung	Produktionsabfall (Automobilbranche)
Partikelgröße	$d_{CF} = 6 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ $l_{CF}(\text{mittlere}) = 100 \mu\text{m}$	$x_{EP} < 100 \mu\text{m}$	$x < 15 \text{ mm}$
Dichte ρ	1,8 g/cm ³	1,15 g/cm ³	1,5 g/cm ³

Die Versuchsdurchführung kann in vier Arbeitspakete untergliedert werden:

1. Zerkleinerung: Zur Vor- und Feinzerkleinerung wurden verschiedene Zerkleinerungsmaschinen getestet. Für die Maschine mit bester Eignung wurden vergleichende Untersuchungen zur Nass- und Trockenzerkleinerung durchgeführt. Als Versuchsgut diente CFK aus automobilener Anwendung.
2. Analytik: Um den Zerkleinerungs- bzw. Trennerfolg zu beschreiben und zu quantifizieren, d.h. ob und wie viele EP-freie Kohlenstofffasern aus dem CFK-Verbund herausgelöst werden können, bedarf es einer leistungsfähigen Analytik. Diese wurde im Laufe des Projektes entwickelt, wobei zur Evaluierung der Analytik zunächst reine Kohlenstofffasern und Epoxidharz und anschließend definierte Mischungen als Grundlage dienten. Einhergehend mit der geeigneten Analytik erfolgten Untersuchungen, bis zu welchem Grad eine Trennung der Komponenten prinzipiell möglich ist.
3. Zerkleinerung, Sortierung und Überführung der Ergebnisse in den Pilotmaßstab: Aufbauend auf den Ergebnissen der Grundlagenuntersuchungen erfolgten bei SiC-Processing weiterführende Untersuchungen im Pilotmaßstab, um die Randbedingungen einer Maßstabsvergrößerung in eine technische Größenordnung zu klären. Die daraus resultierenden Daten erlauben anhand eines präzisierten Verfahrensfließbildes eine Bilanzierung sowohl der Massenströme (Produktmengen) als auch der erreichbaren Produktqualitäten (CF-/EP-Gehalte) sowie eine Abschätzung jeweils erreichbarer Werte für das Ausbringen der Komponenten (CF, EP, CF-/EP-Restverbunde).
4. Herstellung kohlenstofffaserverstärkter Thermoplaste: Der signifikante Feuchtegehalt des kohlenstofffaserhaltigen Verstärkungsmaterials, welcher durch das Nassmechanische Recycling hervorgerufen wird, macht methodische Grundlagenuntersuchungen zu infrage kommenden Aufbereitungsprozessen notwendig. Unter der Prämisse einer staubfreien Prozessgestaltung wurden Misch- und Extrusionsverfahren experimentell untersucht. Anschließend wurden die compoundierten Kunststoffe auf ihre mechanischen und thermoanalytischen Parameter hin analysiert. Ein Vergleich der erlangten Kennwerte mit den Eigenschaftsprofilen kommerziell erhältlicher CF-verstärkter, thermoplastischer Materialien lässt Schlussfolgerungen über die industrielle Eignung des CF-verstärkten Kunststoffes zu.

2.2. Vorzerkleinerung

Um die Werkstoffe eines Verbundes sortenrein trennen zu können, muss dieser soweit zerkleinert werden, dass alle Komponenten aufgeschlossen, also frei vorliegen. Ein Kriterium für die Effektivität des Aufschlusses ist hierbei gewöhnlich der Aufschlussgrad **A**. Da dieser aufgrund der meist verbleibenden Restverbunde eine schwierig zu

bestimmende Größe ist, wird als Gradmesser für den Aufschlussenerfolg auch oft der Masseanteil an Restverbunden angenommen.

Die Vielzahl der unterschiedlichen Werkstoffe, deren resultierende Werkstoffeigenschaften und die sich wiederum daraus ergebenden Unterschiede im Bruchverhalten, haben besonders in der Schrott- und Abfallaufbereitung zur Entwicklung unterschiedlichster Zerkleinerungsmaschinen geführt. Um einen möglichst hohen Verbundaufschluss zu realisieren, werden meist mehrere Beanspruchungsarten in einem mehrstufigen Prozess kombiniert (Schneid-, Scher-, Druck-Scher-, Reiß-, Biegebeanspruchung). Für die Auswahl der geeigneten Maschine sind neben der effektivsten Beanspruchung auch der nötige Energieeintrag, die Wirtschaftlichkeit und Up-Scale-Möglichkeiten entscheidend. Das Zerkleinerungsverhalten von CFK wird maßgeblich von dessen Matrix bestimmt. Ausgehärtetes Epoxidharz besitzt ein hart-elastisches Bruchverhalten. Das bedeutet, dass sich der Werkstoff bis zum Bruch nur sehr wenig ausdehnt und dann ohne merkliche Verformung bricht. Die Anwesenheit der Kohlenstofffasern verringert die Sprödigkeit, sodass der Verbund sowohl spröde als auch nichtspröde Brucheigenschaften aufweist. Für die Grob- und Mittelzerkleinerung von CFK werden in der Literatur unterschiedliche Maschinen verwendet. Die hinsichtlich Durchsatz, Energieverbrauch und Verfügbarkeit in Frage kommenden Maschinen sind in der nachfolgenden Tabelle 2.3 zusammengefasst:

Tabelle 2.3: Literatur der zur Aufbereitung von CFK verwendeten Zerkleinerungsmaschinen

Maschinen	Beanspruchungsart	Quellen
Hammermühle /-reißer	Prall, Reißen, Torsion	[KrTL17, MMTP16, SeTe19]
Granulator	Scheren, (Schneiden)	[MMTP16]
Schneidmühle	Schneiden, Scheren	[HoMM14, KHGB15, SeTe19]
Rotorschere	Scheren, Reißen, Schneiden	[EbKL15, KHGB15]

Im Rahmen des Projektes wurden eigene Untersuchungen zur Zerkleinerung von CFK mittels einer Hammermühle/Vermahlstation, eines Granulators und einer Rotorschere durchgeführt. Die Zerkleinerungsprodukte des Granulators und der Rotorschere sind aufgrund ähnlicher Beanspruchungsszenarien vergleichbar gut. Beide Maschinen sind sogenannte langsamlaufende Zerkleinerungsmaschinen und gleichen sich auch bezüglich der erforderlichen Beanspruchungsenergie. Das grobstückige CFK, welches in der Hammermühle, einer schnell laufenden Zerkleinerungsmaschine zerkleinert wurde, wies wesentlich breitere Stückgrößenverteilungen mit deutlich größeren Pro-

dukten auf, wobei der messbare Anteil an nutzbarem Feingut bei vergleichbarem Leistungseintrag zu Schneidmühle und Granulator gering war. Die geringe Effektivität der Aufschlusszerkleinerung ist dabei sowohl auf den konstruktiven Aufbau der Hammermühle (Shredderrotor für Metallzerkleinerung) als auch auf die werkstofflichen Eigenschaften des CFK (insbes. geringe Dichte) zurückzuführen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die vergleichsweise leichten CFK-Partikel nur einen geringen Anteil des Energieangebots der schnell bewegten Zerkleinerungswerkzeuge akkumulieren können. Soll ein gewisser Durchsatz an Feingut für die nachgeschalteten Prozessstufen gewährleistet sein, kann der Einsatz einer Hammermühle als Vorzerkleinerungsmaschine für CFK u.a. aus energetischer Sicht nicht empfohlen werden. Zudem ist zu erwarten, dass die Anpassung einer Hammermühle bzw. eines Granulators an die Anforderungen einer Nassaufbereitung deutlich komplizierter und kostenintensiver ausfallen wird, als bei einer Rotorschere. Auch bei dieser müssen jedoch neben der wasserunempfindlichen Speziallagerung auch Beanspruchungsraum und Werkzeuge aus nichtrostenden Stahl gefertigt werden. Für die Auswahl dieser Zerkleinerungstechnik spricht zudem, dass Rotorscheren und -reißer zu den Standardmaschinen der Abfallaufbereitung mit vergleichsweise hoher Verfügbarkeit und geringen Investitions- und Betriebskosten zählen. Eine schematische Darstellung des prinzipiellen Aufbaues sowie des Zerkleinerungsraumes der verwendeten Maschine ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

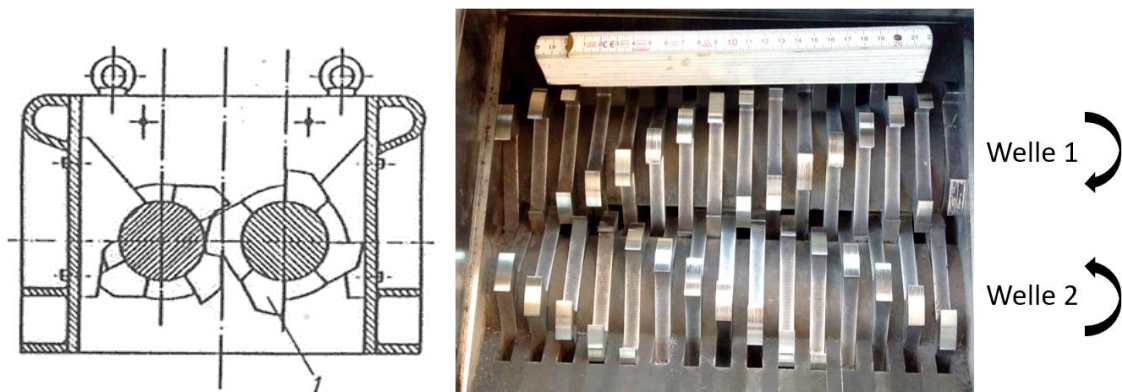


Abbildung 2.1: links: Schnittdarstellung einer Rotorschere [Nick96]// rechts: Draufsicht in den Zerkleinerungsraum

Die Zerkleinerungswerkzeuge von Rotorscheren bestehen aus Messerscheiben, die durch Distanzscheiben getrennt, jeweils auf zwei parallel gelagerten Wellen angeordnet sind. In Abhängigkeit von der Beanspruchungsgeometrie (Messer-Anordnung, -Anzahl) resultieren daraus komplexe Beanspruchungen (Scheren, Reißen), mittels derer das Aufgabematerial kleinstückig zerkleinert wird. Im Rahmen der Zerkleinerungsuntersuchungen wurde das CFK-Aufgabematerial in Stückgrößenklassen klassiert und zu Vergleichszwecken separat zerkleinert. Um möglichst viel Feinanteile als Aufgabee-

material für die nachfolgende Feinstzerkleinerungsstufe zu erzeugen, wurden die Zerkleinerungsprodukte anschließend erneut aufgegeben. Damit lässt sich das Beanspruchungsverhalten großtechnischer Rotorscheren simulieren, bei denen unter den Wellen ein Austragsrost befestigt werden kann. Dies bewirkt, dass das Aufgabegut so lange beansprucht wird, bis es durch die Rostöffnungen passt und den Zerkleinerungsraum verlässt. Nach jedem Zerkleinerungsdurchgang erfolgte eine Siebanalyse des Materials. Die resultierenden Partikelgrößenverteilungen der trockenen und nassen Zerkleinerung mittels Rotorschere sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Für die nasse Zerkleinerung wurde das Material befeuchtet und zusammen mit dem enthaltenen Wasser aufgegeben.

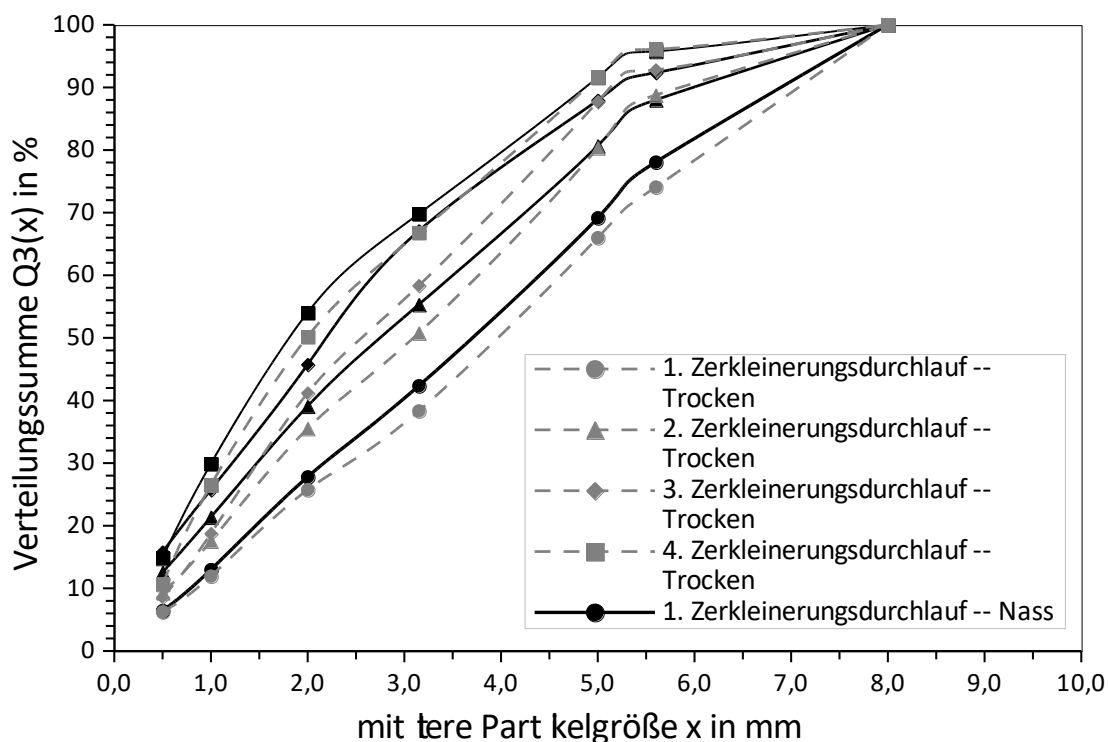


Abbildung 2.2: Vergleichende Partikelgrößenverteilung von Nass- und Trockenzerkleinerung

Die Ergebnisse zeigen eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus der Nass- und der Trockenzerkleinerung. Es fällt auf, dass das Material bei der nassen Zerkleinerung prinzipiell etwas feiner wird als bei der trockenen Zerkleinerung. Da der entstehende Masseverlust bei beiden Vorgangsweisen vergleichbar groß ist, lässt sich der höhere Feinanteil bei der Nasszerkleinerung nicht durch Materialverluste erklären, die bei der Trockenzerkleinerung entstehen und ggf. über die Entstaubung abgetrennt werden. Durch die Feuchtigkeit bleibt das Material an den Zerkleinerungswerkzeugen haften. Es wird somit öfter beansprucht und dadurch feiner.

Hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit einer Nassaufbereitung ist von Interesse, wie viel Energie für die Zerkleinerung benötigt wird. Die Quantifizierung der Beanspruchungsenergie kann durch eine Leistungsmessung erfolgen, wobei der Input an elektrischer Leistung über die Beanspruchungsdauer gemessen wird. Durch Integration der Fläche unter der Leistungs-Zeit-Kurve kann der Energieaufwand $W_{B,ges}$ berechnet werden. Wird von diesem Wert der maschinenspezifische Betrag für die Leerlaufenergie abgezogen, ergibt sich als Maß für den vom Aufgabegut akkumulierten Energiebetrag die mechanische Beanspruchungsenergie $W_{B,mech}$ (Gl. 1). Mathematisch bedeutet dies:

$$W_{B,mech} = \int_{t_0}^{t_1} P_{mech}(t) dt - P_{mech,Leer}(t_1 - t_0) \quad (1)$$

Die Beanspruchungsenergie ist für beide Zerkleinerungsarten (nass bzw. trocken) vergleichbar groß. Allerdings war die Beanspruchungsdauer bei der Nasszerkleinerung etwas länger, woraus geringere Durchsätze resultieren. Daraus ergibt sich, dass die vom Material konsumierte spezifische Beanspruchungsenergie bei der Nasszerkleinerung der CFK-Stücke prinzipiell etwas höher ist als bei der Trockenzerkleinerung.

Tabelle 2.4 zeigt die Energiedaten, zusammen mit den realisierten Durchsätzen am Beispiel der Aufgabeklasse CFK 5,6 mm bis 8 mm. Die Durchsatzunterschiede zwischen Trocken- und Nasszerkleinerung sind mit großer Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, dass der Feingutanteil des trockenen Aufgabegut weitestgehend unbeanspruchte zwischen den Zerkleinerungswerkzeugen hindurch in das Produkt gelangt, während dieser bei der Nasszerkleinerung an den Messern haften bleibt.

Tabelle 2.4: Energetischer Vergleich der Nass- bzw. Trockenzerkleinerung in der Rotorschere

Zerkleinerungsdurchlauf <i>i</i>	Beanspruchungsenergie $W_{B,ges}$ in kWh nach <i>i</i> Zerkleinerungsdurchläufen		Spezif. Beanspruchungsenergie $W_{B,ges}$ in kWh/t nach <i>i</i> Zerkleinerungsdurchläufen		Durchsatz \dot{m} in kg/h nach <i>i</i> Zerkleinerungsdurchläufen	
	Trockenzerkleinerung	Nasszerkleinerung	Trockenzerkleinerung	Nasszerkleinerung	Trockenzerkleinerung	Nasszerkleinerung
1	134	174	26,6	31,3	50	33
2	311	306	44,9	50,1	66	57
3	387	395	53,0	63,2	97	89
4	460	465	64,3	71,9	142	121

Gleiche Tendenzen konnten auch bei anderen untersuchten CFK-Fractionen beobachtet werden. Im Mittel war die spezifische Beanspruchungsenergie bei der Nasszerklei-

nerung um etwa 17 kWh/t größer als bei der Trockenzerkleinerung, was darauf hinweist, dass das Material im ersten Fall stärker beansprucht und somit feiner zerkleinert wurde.

Die beiden Zerkleinerungsmethoden können somit gut miteinander verglichen werden und es lassen sich keine negativen Effekte einer nassen Zerkleinerung nachweisen. Hauptvorteil der Nasszerkleinerung ist zudem, dass während des Zerkleinerungsprozesses entstehende CFK-Feinanteile im Wasser gebunden bleiben, sodass keine Gefährdungspotentiale durch Staubbelastungen zu verzeichnen sind. Das entstehende CFK-haltige Wasser kann dabei ohne Zugabe von Filtrationshilfsmitteln filtriert und damit dem Zerkleinerungsprozess erneut zugeführt werden. Abbildung 2.3 zeigt das Aufgabegut vor und nach der Zerkleinerung in der Rotorschere.

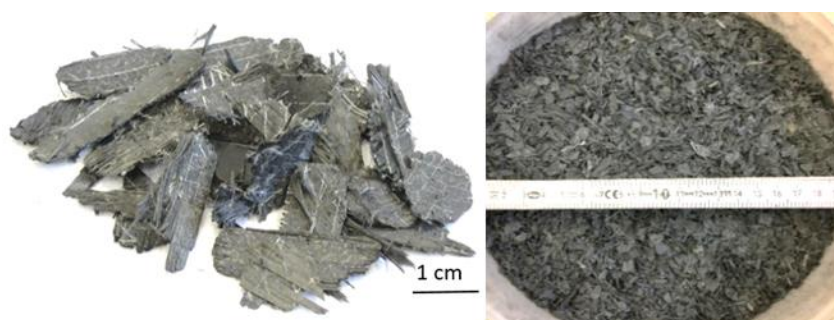


Abbildung 2.3: links: CFK-Aufgabefraktion // rechts: Zerkleinerungsprodukt der Rotorschere

Die Dimensionierung des Austragsrostes, welches im großtechnischen Maßstab eingebaut werden würde, um das Prozessziel im einfachen Durchlauf zu erreichen, erfolgt nach den Versuchen zur Feinzerkleinerung, da zunächst untersucht werden muss, wie grob die Aufgabegutpartikel in diesem Prozessschritt maximal sein dürfen. Die gewonnenen Erkenntnisse zur CFK-Vorzerkleinerung können nachfolgend noch einmal kurz zusammengefasst werden:

- ✓ Im Ergebnis der Untersuchungen wurde eine Rotorschere als Vorzerkleinerungsmaschine für die automobilen Verbundbauteile ausgewählt. Die Prozessstufe erlaubt die Vorabtrennung der nicht CFK-haltigen Komponenten dieser Bauteile, z.B. Schaum- und Kunststoffe (PUR, PP) sowie der Metallinhalte.
- ✓ Mittels Nasszerkleinerung der verbleibenden CFK lassen sich bezüglich der Prozessziele etwas bessere Ergebnisse ausweisen. Bei geringfügig höherem spezifischem Energieeintrag, lassen sich Partikelgrößenverteilungen mit größeren Masseanteilen an nutzbarem CFK-Feingut erzielen.
- ✓ Im Prozessverlauf sind keine Gefährdungen durch Kohlenstofffaserstäube nachweisbar. Darüber hinaus konnten keine negativen Effekte während der Nasszerkleinerung festgestellt werden.

2.3. Sortierung von Störstoffen

Die Zerkleinerungsprodukte, die mittels Rotorschere aus den automobilen Verbundbauteilen erzeugt wurden, sind im Weiteren von Störstoffen zu separieren. Solche können Schaum- und Kunststoffe sowie Fe- und NE-Metalle sein. Deren Separation ist hinsichtlich der Feinstzerkleinerung zu einer möglichst reinen CFK-Fraktion von hoher Bedeutung. Mit Blick auf die Pilotierung des Verfahrens sind zur Sortierung der Störstoffe und einer dadurch möglichen ersten Bilanzierung Untersuchungen zur Zusammensetzung der Zerkleinerungsprodukte durchgeführt worden.

Die Analyse der Zerkleinerungsprodukte erfolgt mittels Schwimm-Sink-Analyse (SSA). Als Trennmedium wurde Natriumpolywolframat hinsichtlich der einstellbaren Dichte ρ von $> 2,5 \text{ g/cm}^3$, des unproblematischen Umgangs für die Mitarbeiter sowie des einfachen Recyclings ausgewählt. Lediglich der hohe Anschaffungspreis macht einen industriellen Nutzen des Materials unrealistisch. Mit Blick auf die Dichte von CFK (Dichte $\rho=1,5\text{g/cm}^3$) ist eine Dichte von $\rho=1,3\text{g/cm}^3$ eingestellt worden, um das Zerkleinerungsprodukt in dem Medium zu suspendieren. Durch schrittweises Pipettieren ist die Dichte des Mediums bis zum Sinken von CFK-Partikeln erhöht worden. Bei einer Dichte ρ von $1,5156 \text{ g/cm}^3$ ist ein komplettes Absinken der CFK-Partikel zu erkennen. Die Schaum- und Kunststoffe sind als Schwimmgut separierbar. Bei der untersuchten Probe macht dieses Schwimmgut 30% aus.

Im zweiten Schritt der Abtrennung ist die Dichte des Trennmediums weiter bis zu einer Dichte ρ von $2,3515 \text{ g/cm}^3$ erhöht worden. Bis zu dieser Dichte konnte ein Aufschwimmen der CFK-Partikel beobachtet und als Leichtgut separieren werden. Das Verhältnis zwischen Schwimm- und Sinkgut aus diesem Trennversuch liegt bei 70 % zu 30 %. Das Leichtgut ist mittels REM (Rasterelektrodenmikroskop) und Pyrolyse weiter analysiert worden und besteht zu 52 % aus reiner Kohlenstofffaser, 43 % Epoxidharz und 5 % aus Glasfaser. Die Schwerfraktion aus der zweiten Dichtentrennung wurde mittels Säureaufschluss ebenfalls weiter analysiert. Diese besteht zu 50,3 % aus Fe-Metallen und zu 49,3 % aus NE-Metallen.

2.4. Feinzerkleinerung

Die nachgeschaltete ebenfalls nasse Fein- bzw. Feinstzerkleinerung dient als Aufschlusszerkleinerung für den Zweikomponenten-Verbundwerkstoff CFK. Das heißt, es wird angestrebt, die Kohlenstofffasern durch mechanische Beanspruchung aus dem EP-Matrixwerkstoff herauszulösen. Ausgenutzt wird hier das unterschiedliche Bruchverhalten der Verbundkomponenten. Um einen ausreichenden Aufschluss zu erzielen, ist bei den verwendeten Hochleistungswerkstoffen ein hoher Energieeintrag nötig. Dieser kann prinzipiell durch die Nutzung von Mühlen erzielt werden, die eine intensive

Druck-Scherbeanspruchung erzeugen. Dazu wird der Mahlraum so in Bewegung versetzt, dass die in der Mühle befindlichen Mahlkörper spezielle Bewegungsregime ausbilden. Daraus resultiert eine entsprechend große Anzahl an Beanspruchungskontaktstellen (Beanspruchungshäufigkeit) mit einem intensiven Energieeintrag in das Material (Beanspruchungsintensität). Aus der Vielzahl der existierenden Bauformen kommen Rührwerkskugelmühlen (RWKM) und Schwingmühlen (mit Kugeln oder Stäben) in Frage. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Energieeintrag bei RWKM höher ist als bei Schwingmühlen. Allerdings sind Schwingmühlen mit Stäben als Mahlkörper besser für eine kontinuierliche Durchflussmahlung geeignet, da kugelförmige Mahlkörper eher zu Verstopfung neigen als Stäbe [Davi85]. Testversuche mit einer RWKM zeigten, dass diese dennoch eine Möglichkeit zum Faseraufschluss darstellt. Aufgrund der großen Anzahl an Einflussparametern bei der RWKM wurde im Rahmen des Projektes die Schwingmühle als alternatives Aufschlussaggregat zur CFK-Feinzerkleinerung gewählt.

Schwingmühlen bestehen aus einem oder mehreren meist horizontal angeordneten zylindrischen Mahlräumen, die auf Federn abgestützt sind. Durch Schwingungsantriebe wird die Maschine zu einer Kreis- bzw. Ellipsenschwingung in vertikaler Ebene angeregt [Höff85]. Die gegenwärtig dominierende Form der Schwingmühle besteht aus zwei Rohren, die unterschiedlich verschaltet werden können und zusammen mit den maschinen- und verfahrenstechnischen Parametern vergleichsweise gut an die jeweilige Zerkleinerungsaufgabe angepasst werden können. Weitere Vorteile sind der konstruktiv einfache Aufbau und die damit vergleichsweise günstigen Betriebskosten.

Abbildung 2.4 zeigt den Aufbau der verwendeten Laborschwingmühle Palla-VMS der Fa. KHD/Köln. Der verwendete Mahlkörperfüllungsgrad φ betrug 55 %, als Mahlkörper wurden Stahlstäbe mit einem Durchmesser von 30 mm eingesetzt. Die nach der Feinzerkleinerung geplante Sortierung der aufgeschlossenen Kohlenstofffasern mittels Hydrozyklon legte den Rahmen für die Versuchsplanung bei der Feinzerkleinerung fest. Aus Voruntersuchungen ist bekannt, dass eine Feststoffkonzentration von 20 g/l eine störungsfreie Prozessierung ermöglicht und Verstopfungen bei der Hydrozyklonierung verhindert werden. Deshalb wurden die Versuche an der Schwingmühle ebenfalls mit 20 g/l Feststoff durchgeführt.

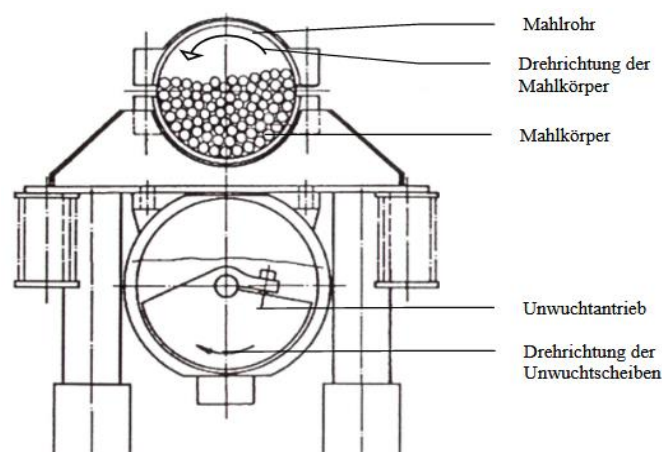


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der verwendeten Laborschwingmühle [Khdh00]

Um zu untersuchen, wie groß die maximale Aufgabepartikelgröße sein darf, also auch zur Klärung der Frage, welches Austragsrost in der Rotorscheibe eingesetzt werden muss, wurden Mahlversuche mit folgenden CFK-Fractionen

- 0.a. 0/1 mm,
- 0.b. 0/2 mm und
- 0.c. 0-5 mm

bei jeweils mit unterschiedlichen Verweilzeiten von

- a. 5 min,
- b. 10 min,
- c. 20 min,
- d. 40 min und
- e. 60 min

gefahren. Die Zerkleinerungsprodukte wurden anschließend getrocknet und klassiert. Eine nasse Siebanalyse mit einer speziellen Prüfsiebmaschine war nicht zielführend, da das Material die Sieböffnungen, unabhängig von den einstellbaren Parametern (Amplitude, Frequenz) verstopfte. Da die Einstellparameter und die Siebböden technischer Siebmaschinen deutlich flexibler sind, kann die Siebung des siebschwierigen, weil feuchten Gutes im Pilotmaßstab dennoch durchführbar sein, zumal großtechnisch meist nur ein Siebdeck Verwendung findet.

Den Erwartungen entsprechend wird das Zerkleinerungsprodukt der Schwingmühle mit zunehmender Verweilzeit feiner. Aus der Partikelgrößenverteilung der trockenen Siebanalyse kann der Medianwert x_{50} abgelesen werden. Dieser beschreibt, dass 50 % der Partikel feiner bzw. gröber als der angegebene Wert sind. Der Zusammenhang zwischen der mittleren Partikelgröße (Medianwert x_{50}) und der Verweilzeit ist als Funktion der Aufgabestückgröße in Abbildung 2.5 dargestellt.

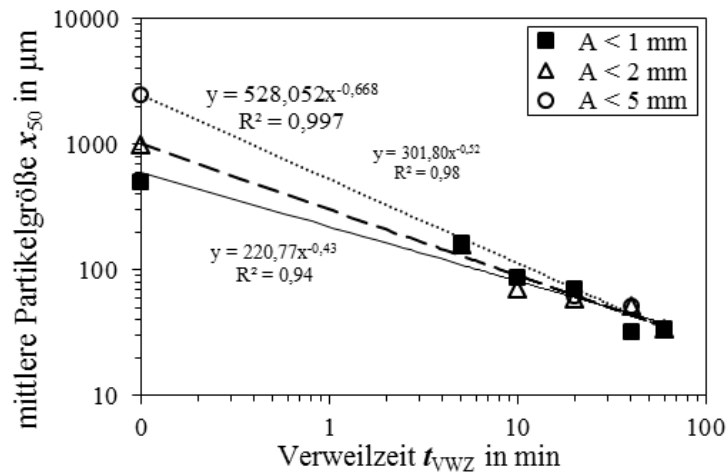


Abbildung 2.5: Abhängigkeit der mittlere Partikelgröße x_{50} von der Verweilzeit

Ausgehend vom jeweiligen Aufgabegut zeigt sich, dass nach einer Verweilzeit von etwa 10 Minuten keine signifikanten Unterschiede bezüglich des Medianwertes der Partikelgröße festzustellen sind. Demnach wäre die Erzeugung möglichst großer Feingutmengen aus dem Aufgabegut CFK < 5 mm unproblematisch und somit die beste Option.

Hinsichtlich der Zielstellung, einen nennenswerten Masseanteil an freien C-Fasern als Zusatzstoff in Kunststoffen wiederzuverwerten, ist insbesondere die Produkt-Partikelgröße < 100 μm von Interesse. Abbildung 2.6 zeigt den Zuwachs des Masseanteils an Produktpartikeln < 100 μm für das jeweilige CFK-Aufgabegut.

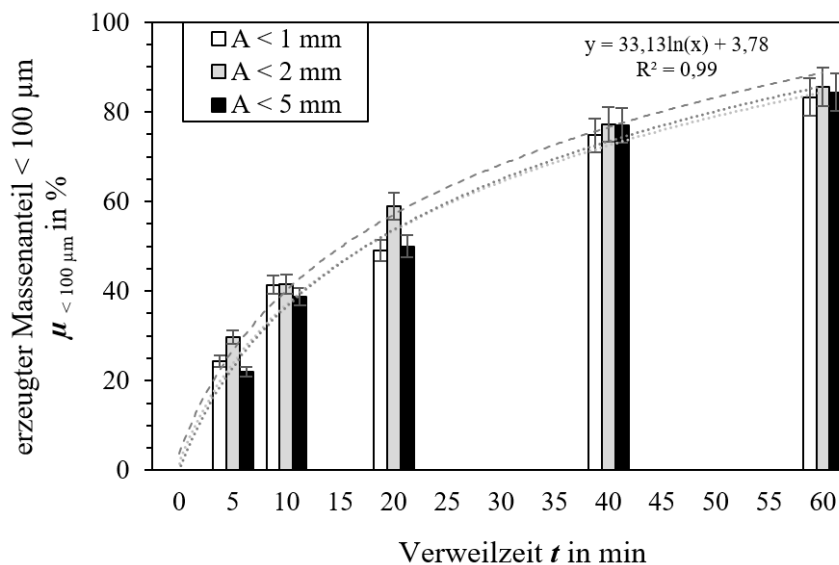


Abbildung 2.6: Anstieg Produktpartikel <100 μm in Abhängigkeit der Verweilzeit

Es zeigt sich, dass es bereits nach vergleichsweise kurzer Zeit einen signifikanten Anstieg an Partikeln $< 100 \mu\text{m}$ im Zerkleinerungsprodukt gibt. Der Anstieg flacht mit längeren Beanspruchungsdauern etwas ab. Dies bedeutet, dass trotz eines weiteren Energieeintrages, die Zerkleinerungsgeschwindigkeit der Partikel abnimmt.

Die aus der Literatur bekannten Zerkleinerungsgesetze besagen, dass für immer feinere Zerkleinerungsprodukte ein immer höherer Energiebetrag in das Beanspruchungssystem eingetragen werden muss. Da sich Verweilzeiten von bis zu 60 Minuten in Schwingmühlen bei kontinuierlicher Betriebsweise nicht realisieren lassen, müssen aus Gründen der Wirtschaftlichkeit Kompromisse gemacht werden. Grundsätzlich zeigt sich aber, dass eine Zerkleinerung mittels Schwingmühle sehr effektiv ist und das Prozessziel erfüllen kann. Die bisherigen Ergebnisse geben allerdings keine Auskunft darüber, ob und inwieweit ein Aufschluss der C-Fasern und des Matrixwerkstoffes EP stattgefunden hat. Hierfür bedarf es einer leistungsfähigen Analytik, um Aussagen darüber zu treffen, unter welchen Randbedingungen (z.B. Partikelgröße) CF und EP frei aufgeschlossen vorliegen und mit welcher Qualität insbesondere die werthaltigen CF sauber abgetrennt werden können.

2.5. Dichtesortierung von Kohlenstofffasern

Von den getrockneten und klassierten Zerkleinerungsprodukten wurden repräsentative Proben aus jeder Partikelgrößenklasse mittels Schwimm-Sink-Analyse untersucht, mit dem Ziel, den Anteil freier Kohlenstofffasern zu ermitteln und abzutrennen. Um einen für den Zeitrahmen vertretbaren Analyseaufwand zu finden, wurden die Fraktionen des Zerkleinerungsprodukts bei je einer Schwerflüssigkeitsdichte untersucht. Für die Abtrennung möglichst reiner Kohlenstofffasern wurde eine Schwerflüssigkeitsdichte (SFI-Dichte) von $1,7 \text{ g/cm}^3$ gewählt. Bei dieser Trenndichte kann zunächst angenommen werden, dass im Sinkgut nahezu vollständig aufgeschlossene Kohlenstofffasern vorliegen und sich alle Epoxidharz- und Restverbundpartikel im Schwimmgut befinden. Die Qualitäten der abgetrennten Kohlenstofffasern sollten sich somit nicht signifikant unterscheiden.

Nach Abtrennung, Waschung, Trocknung und Wiegen konnten die gewonnenen Kohlenstofffasern thermogravimetrisch analysiert werden. Unabhängig von der Partikelgröße und den Parametern bei der Zerkleinerung konnte ein qualitativ hochwertiges Produkt mit $82 \pm 5 \%$ Kohlenstoffasergehalt hergestellt werden. Das Ergebnis beweist zum einen, dass es nach der mechanischen Beanspruchung zu einem Faseraufschluss gekommen ist. Zum anderen konnte nachgewiesen werden, dass es möglich ist, mit nass-mechanischen Prozessen die aufgeschlossenen Kohlenstofffasern abzutrennen. Die wissenschaftliche Dokumentation der Analysemethodik ist im Vergleich zur bestehenden Literatur ebenfalls neuartig. Neben der thermogravimetrischen Analyse kann die Qualität der Fasern zudem auch optisch bewertet werden. Abbildung 2.7

zeigt hierzu eine REM-Aufnahme der abgetrennten Kohlenstofffasern aus dem Sinkgut.

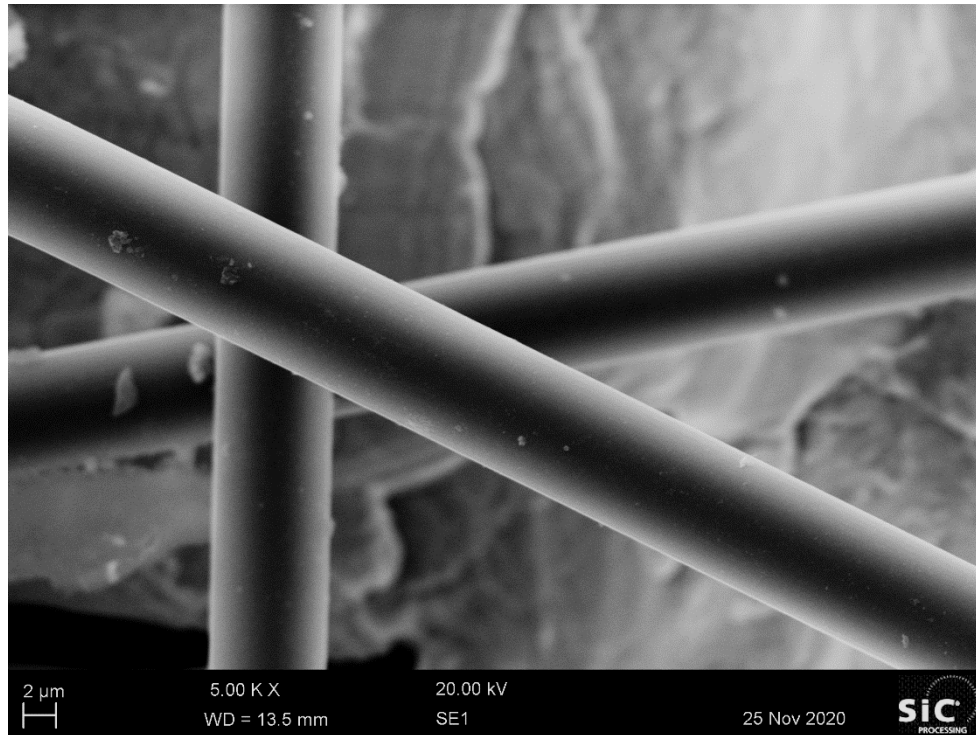


Abbildung 2.7: REM-Aufnahme der gewonnenen Kohlenstofffasern

Neben den erreichbaren Qualitäten (Kohlenstofffasergehalt) sind die erreichbaren Mengen (Masseausbringen) von Bedeutung, um eine Überführung in den großtechnischen Maßstab sinnvoll und wirtschaftlich realisieren zu können. Als verfahrenstechnische Kenngröße kann hier mit dem Masseausbringen R_m gearbeitet werden. Dieses beschreibt den Masseanteil in einem bestimmten Produkt, bezogen auf die Aufgabemasse. Der Masseanteil im Sinkgut stellt hier das betrachtete Produkt dar. Die Berechnung erfolgt nach:

$$R_{m, \text{Sinkgut}} = \frac{m_{\text{Aufgabe}}}{m_{\text{Sinkgut}}} \cdot 100\%$$

Folgende Partikelgrößenklassen der klassierten Zerkleinerungsprodukte wurden ebenfalls mittels Schwimm-Sink-Analyse untersucht: 0-32 µm; 32-50 µm, 50-100 µm, 100-200 µm, 200-355 µm, 355-500 µm, 500-1000 µm. Die Untersuchung der separaten Fraktionen erlaubt Rückschlüsse, ob sich Fasern in einer bestimmten Größenklasse vermehrt anreichern und ab welcher Partikelgröße es überhaupt zu einem Aufschluss kommt. In der Tabelle 2.5 ist die obere Partikelgröße, ab der ein Faseraufschluss nachgewiesen werden konnte, in Abhängigkeit der Verweilzeit und Aufgabepartikelgröße dargestellt.

Tabelle 2.5: Obere Partikelgröße mit nachweislichem Faseraufschluss

	Verweilzeit in der Schwingmühle in min				
	5	10	20	40	60
Aufgabepartikelgröße	Partikelgröße in μm , ab der der ein Faseraufschluss erfolgte				
A < 1 mm	< 200	< 200	< 355	< 355	< 355
A < 2 mm	< 100	< 200	< 200	< 355	< 355
A < 5 mm	-	< 200	< 200	< 355	< 355

Aus Tabelle 2.5 geht deutlich hervor, dass bei Verweilzeiten < 10 Minuten nur Partikel < 200 μm aufgeschlossen wurden. Bei längeren Verweilzeiten war die obere Partikelgröße größer. Selbst nach 60 Minuten Verweilzeit war die obere Partikelgröße nicht größer als 355 μm . Oberhalb dieser Abmessung reicherten sich keine Fasern mehr im Sinkgut an, da das gesamte Material im Schwimmgut ausgetragen wurde. Demnach muss das CFK auf mindestens < 355 μm zerkleinert werden, um überhaupt einen Faseraufschluss erzielen zu können.

Entgegen der Erwartung konnte nicht nachgewiesen werden, dass sich die Kohlenstofffasern in einer bestimmten Größenklasse anreichern. Der Masseanteil des Sinkgutes variierte innerhalb eines vertretbaren Bereichs und ließ keine Tendenzen erkennen. Prinzipiell kann allerdings davon ausgegangen werden, dass primär feine Partikel frei aufgeschlossen vorliegen. Der fehlende Nachweis liegt darin begründet, dass das Material klassiert wurde. Wie bereits beschrieben, haben Fasern zwei extrem unterschiedliche Abmessungen, sodass sowohl nach dem Durchmesser, als auch nach der Länge klassiert werden kann. Es kann somit zu sogenannten Fehlausträgen kommen. Lange Fasern können sich in niedrigen und kurze Fasern in größeren Siebklassen befinden. Anhand von mikroskopischen Aufnahmen des zerkleinerten Produktes konnte dieses Problem nachgewiesen werden. Die in Abbildung 3.10 in Kapitel 3.1 dargestellte Fraktion kann nach der Siebanalyse der Fraktion 0-32 μm zugeordnet werden. Die dargestellten Fasern haben dennoch größere Längenabmessungen. Die aufgeschlossenen Kohlenstofffasern sind somit in allen Partikelgrößenklassen vorhanden.

2.6. Wiederverwertung recycelter Kohlenstofffasern

Die Einarbeitung von Zusatzstoffen in Polymere hat sich als Methode bewährt, Kunststoffe zielgerichtet an spezielle Verarbeitungs-, Material- und Produkthanforderungen anzupassen. Während Lang- und Endlosfasern vorwiegend in textilen Prozessen verarbeitet werden, erfolgt die Einarbeitung von Kurzfasern in ein Polymer im Prozess der Compoundierung. Durch die Vielfalt von Zusatzstoffen, Additiven, Verstärkungsstoffen

oder Füllstoffen, die in Kunststoffe eingebracht werden können und sich in ihren stofflichen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden, haben sich spezifische Compoundierverfahren entwickelt. Aus diesem Portfolio gilt es, Verfahren auszuwählen, die für die Einarbeitung der Recycling-Kohlenstofffaser-Suspension in einen thermoplastischen Kunststoff geeignet sind.

Die Suspension besteht aus den Bestandteilen

- Kohlenstoffkurzfasern (Länge < 1 mm),
- Epoxidharzpartikeln, welche in der Hydrozyklonierung nicht abgetrennt werden konnten und
- Wasser als staubbindenden Medium.

Während der Compoundierung besteht die Aufgabe darin, die Kohlenstofffasern sowie die Epoxidharzpartikel aus der in Wasser gebundenen Phase in die Thermoplastschmelze einzubetten. Zeitgleich soll die Flüssigkeit in Form von Wasserdampf aus dem Prozess geschleust werden, ohne dass es zu einer Verwirbelung ungebundener Kohlenstofffasern kommt, die als Stäube austreten und Gefahren hervorrufen können. Entsprechend muss die Compoundierung als Heißprozess realisiert werden. Infrage kommende Verfahrensprinzipien beruhen auf

- a. dem Mischen der festen Zusatzstoffe in der Polymerschmelze oder
- b. der Anhaftung der festen Zusatzstoffe an die angeschmolzene Oberfläche eines festen Polymerpartikels, Bonding genannt. [KoBR19]

Für das Mischen in der Schmelze (Punkt a) haben sich die kontinuierlichen Extrusionsverfahren technologisch durchgesetzt. Der industrielle Einsatz von Extrudern zu verschiedenen Zwecken in der Kunststoffverarbeitung ist Stand der Technik. Daraus resultieren anwendungsspezifische Bauformen und -größen. Vorteile des Verfahrens lassen sich in der Skalierbarkeit sowie der daraus resultierenden Wirtschaftlichkeit finden. Als hohe technologische Schwierigkeit ist der hohe Feuchtigkeitsgehalt der Fasersuspension zu bewerten. Es ist nicht prognostizierbar, inwieweit die hohen Flüssigkeitsgehalte der Suspension von voraussichtlich 5 % bis zu 50 % durch die Entgasungsöffnungen des Extruders entweichen können. Beim Verbleib von Wasserdampf im Polymer ist eine hydrolytische Zersetzung der Molekülstrukturen möglich, was sich auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Zusätzlich können die hohen Schubspannungen, die beim dispersen Mischen in das Material eingebracht werden, zu einer Schädigung bzw. Einkürzung der scherempfindlichen Kohlenstofffasern führen, was sich wiederum negativ auf die Verstärkungseigenschaften auswirkt.

Zur Anhaftung von Zusatzstoffen an die schmelzeflüssige Phase von Polymeren (Punkt b) sind Mischverfahren verbreitet. Industrielle Mischer compoundieren diskontinuierlich (im Chargenbetrieb), indem ein rotierendes Mischwerkzeug Reibungs- und

Druckkräfte in das Mischgut einbringt, woraus eine Temperaturerhöhung an den Kontaktflächen der Mischgut-Partikel entsteht. Zur Anpassung an die Mischgutbeschaffenheit wurden Mischer unterschiedlicher Bauformen entwickelt, die sich beispielsweise durch die Lage der Werkzeugachse, die Mischvolumina oder die Möglichkeit zum Heizen bzw. Kühlen des Mischguts unterscheiden. Ein Upscaling der Prozesstechnik ist entsprechend gegeben.

Speziell für den Bondingprozess werden häufig Intensiv-Mischer genutzt, die über eine senkrechte Drehachse verfügen. Durch die Werkzeugrotation bildet sich in der Mischkammer eine Mischtrombe aus, wobei das Mischgut eine intensive Scherung und dementsprechend einen hohen Energieeintrag erfährt. Die entstehenden Temperaturen in Intensiv-Mischern ermöglichen ein Verdampfen flüssiger Bestandteile und somit die Trocknung des Mischguts, wie es bereits bei der Herstellung von Polyvinylchlorid oder von Wood-Plastic-Compounds Anwendung findet. Für die Wiederverwertung der Kohlenstofffasern aus der Suspension erscheint der Einsatz der Mischtechnologie als geeignet. Zusätzlich kann auf den Prozessschritt der Granulierung, der beim Extrusionsverfahren notwendig ist, verzichtet werden, da Dosierfähigkeit des Kunststoffgranulats mit anhaftenden CF beispielsweise für eine nachfolgende Verarbeitung in einem Spritzgussprozess erhalten bleibt. Verfahrensnachteile können unter anderem die Schädigung der Fasern durch Reibungskräfte oder eine unzureichende Trocknung, wobei nur bislang kaum auf Erfahrungen zur Compoundierung von Fasern in Intensiv-Mischern zurückgegriffen werden kann. [KoBR19]

Materialauswahl

Für die Durchführung der Compoundierversuche werden thermoplastische Kunststoffe benötigt. Als Material wurde einerseits Polypropylen (PP) als teilkristalliner, unpolarer Thermoplast ausgewählt. Der preiswerte Standardkunststoff hat gute Verarbeitungseigenschaften und eine niedrige Schmelztemperatur. Andererseits wurde das ebenfalls teilkristalline Polyamid 6.6 ausgewählt. Als typischer Vertreter technischer Kunststoffe wird es häufig in Anwendungen mit erhöhten Anforderungen an das mechanische Eigenschaftsprofil eingesetzt. Die Fasersuspensionen für die Misch- und Extrusionsversuche besitzen zur zielgerichteten Analyse der Einflussgrößen definierte Zusammensetzungen.

Tabelle 2.6: Bezeichnungen der Versuchs- und Referenzpolymere

	PP	PA6.6
unverstärkt	Moplen RP548T (Fa. Lyondell Basell)	Ultramid A3W (Fa. BASF)
Referenzpolymer	WIC PP 10 N (Fa. Albis Plastics) 10% CF-Verstärkung	Ultramid A3WC4 (Fa. BASF) 20% CF-Verstärkung

Durchführung und Auswertung der Mischversuche

Die Durchführung der Mischversuche fanden auf dem Labor-Containermischer LAB-CM&-12 SM/MB der Firma Mixaco Dr. Herfeld GmbH & Co. KG statt. Containermischer ermöglichen eine exakte Dosierung des Mischguts sowie eine einfache Reinigung der Mischkammer. Die typischen Baugruppen sind in Abb. 2.8 aufgeführt.

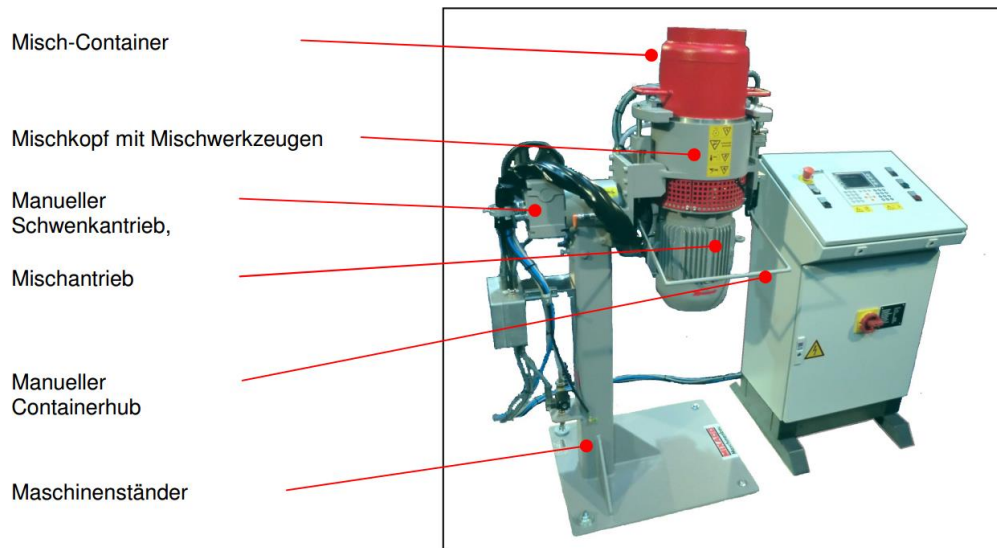


Abbildung 2.8: Aufbau eines bauähnlichen Labor-Containermischers [Mixa19]

Die qualitative Beurteilung eines Mischprozesses erfolgt durch die Aufzeichnung des Verlaufs von aussagekräftigen Prozesskenngrößen, wie Leistung, Drehmoment oder Temperatur sowie dem Vergleich dieser Verläufe mit vorangegangenen Mischzyklen. [Habe16] Bei den durchgeführten Mischversuchen erwies sich die Analyse der Temperatur, welche über einen in der Mischkammer befindlichen Sensor gemessen wird, als aussagekräftig. Dabei wurde innerhalb eines Mischzyklus einerseits die Temperaturentwicklung über die Zeit sowie andererseits die Temperaturzunahme pro Zeiteinheit ausgewertet. Ein wirtschaftlicher Mischprozess zeichnet sich durch eine starke Temperaturzunahme in einer möglichst kurzen Prozesszeit aus. Nach diesen Kriterien wurden Mischversuche mit variierenden Prozessstellgrößen durchgeführt, die Ergebnisse analysiert und miteinander verglichen, um eine qualitative Aussage über den Mischerfolg treffen zu können. Folgende Prozessstellgrößen bzw. Einflussparameter wurden untersucht:

- a. Werkzeug und Werkzeugkonfiguration
- b. Drehzahl
- c. Reproduzierbarkeit
- d. Menge des Mischguts
- e. Polymermaterial

- f. Zeitpunkt der Faserzugabe
- g. Abkühlstrategie
- h. Korngröße der Polymere

Beschreibungen und Ergebnisse zu den untersuchten Einflussgrößen sind dem Anhang 2 zu entnehmen.

Durchführung der Extrusionsversuche

Aufgrund der beschriebenen Probleme der Mischversuche (vgl. Anh. 2) soll ergänzend geprüft werden, ob die Wiederverwertung der recycelten Kohlenstofffasern im Extrusionsverfahren die Prozessanforderungen erfüllen kann.

Das Extrusionsverfahren findet sowohl in der Kunststoffaufbereitung zur Erzeugung von Compounds, als auch in der Kunststoffverarbeitung zur Herstellung von Bauteilen, wie Halbzeugen oder Profilen Anwendung. Kernelemente eines Doppelschneckenextruders sind die beiden rotierenden Schnecken. Durch deren kontinuierliche Bewegung wird das zugeführte Material verdichtet, geschmolzen, homogeniert und durch eine Düse ausgeworfen. [GrLF18]

Für die durchgeführten Versuche wurde ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder (TSE) des Typs ZE 25x32D der Firma KraussMaffei Extrusion GmbH verwendet. Die Schwierigkeit der Extrusion bei der Wiederverwertung der Kohlenstofffaser suspension besteht in deren hohem Feuchtegehalt. Da eine hohe Feuchte den Kunststoff bei der Verarbeitung schädigt, ist es essentiell, die Feuchtigkeit aus dem Extruder zu leiten. Bei der Compoundierung anderer Zusatzstoffe erfolgt deren Zugabe 4-6 D hinter dem Einzug des bis dahin bereits plastifizierten Kunststoffs. Würde die Kohlenstofffaser suspension auf diese Weise zugeführt werden, käme es voraussichtlich zu einer schnellen Umwandlung der Feuchtigkeit in Wasserdampf, welcher gemeinsam mit den enthaltenen Kohlenstofffasern aus dem Füllstoffeinzug oder der Entgasungszone austreten würde. Um die Staubentwicklung zu vermeiden, wurde eine spezielle Schneckenkonfiguration entwickelt, welche eine schonende Erwärmung des Mischguts sowie einen langsamen Austritt der Feuchtigkeit aus dem Einzug gewährleistet (vgl. Abb. 2.9).

Für die Extrusionsversuche E7 bis E11 (Vgl. Tab. 2.8) fanden aus Kapazitätsgründen pyrolysierte Kohlenstofffasern der Fa. CarboNXT/Stade mit einer mittleren Faserlänge von 500 μm Anwendung. Die EP-Anteile wurden mittels einer Schlagstiftmühle zerkleinert und in die Fraktionen $x < 160 \mu\text{m}$ und $160 \mu\text{m} < x < 500 \mu\text{m}$ gesiebt. Für die Bereitstellung der Mischung wurden in einem ersten Schritt die definierten Mengen der Komponenten Kohlenstofffaser, Epoxidharz (je nach Versuchsplan) und Wasser zu einer Suspension vermischt, bevor diese im Anschluss mit dem Polymer möglichst homogen vorgemischt wurde.

Tabelle 2.8: Materialzusammensetzungen der Compounds E7-E11

Versuch	Masse Material PP	Fasersuspension			
		Anteil gesamt	Anteil Feuchte in Susp.	Anteil EP in Susp.	Anteil CF (theoret. berechnet)
E7	2400g	20% (600g)	5%	0%	19,2%
E8	2400g	20% (600g)	15%	0%	17,5%
E9	2400g	20% (600g)	5%	5% $x < 160 \mu\text{m}$	18,2%
E10	2400g	20% (600g)	15%	15% $x < 160 \mu\text{m}$	14,4%
E11	2400g	20% (600g)	15%	15% $160 \mu\text{m} < x < 500 \mu\text{m}$	14,4%

3. Analytik und Charakterisierung der Aufbereitungsprodukte

3.1. Partikelgrößenanalyse

Nach der Feinzerkleinerung der CFK-Anteile aus den vorbereitenden Prozessstufen liegt das Produkt als Gemisch vor, bestehend aus den frei aufgeschlossenen Komponenten (Kohlenstofffasern CF und Epoxidharz EP) und Restverbunden (CFK). Die Restverbunde können dabei unterschiedliche Anteile der Komponenten CF und EP beinhalten, was eine Charakterisierung erschwert. Ziel der Feinzerkleinerung ist, dass möglichst viele frei aufgeschlossene Kohlenstofffasern vorliegen. Um dies bewerten zu können, wird das Material zunächst klassiert. Die Einteilung in Partikelgrößenklassen ist eine klassische Methode in der mechanischen Verfahrenstechnik, um feststellen zu können, ab welcher Partikelgröße ein Aufschluss erfolgt ist. Die Charakterisierung von Faserprodukten mittels einer Prüfsiebung ist schwierig, da diese im Gegensatz zu mineralischen Rohstoffen durch zwei Hauptabmessungen (Faserlänge und -durchmesser) gekennzeichnet sind, die stark voneinander abweichen. Dies führt in der Regel dazu, dass die Fasern bei großen Siebampplituden „durchstecken“, d.h. vermehrt nach der Hauptabmessung Faserdurchmesser klassiert wird. Daraus resultieren Fehlausträge in den einzelnen Fraktionen. Die Prüfsiebung gilt aber als eine der einfachsten und schnellsten Methoden, um Aufbereitungsprodukte zu fraktionieren und wird daher in nahezu allen (CFK-)Forschungsprojekten eingesetzt.

Liegt das Zerkleinerungsprodukt nach der Siebung fraktioniert vor, muss der Anteil frei aufgeschlossener Kohlenstofffasern in den Fraktionen bestimmt werden. Die in der Literatur veröffentlichten Studien zur Feinzerkleinerung von CFK beschränken sich hierbei auf optische Methoden (statische oder dynamische Bildanalyse). Mit Hilfe von Lichtmikroskopen oder Rasterelektronenmikroskopen (REM) kann der Zerkleinerungserfolg visuell bewertet werden. Für eine repräsentative Aussage sind allerdings vergleichsweise viele Partikel zu charakterisieren, d.h. große Datenmengen erforderlich. Abbildung 3.10 zeigt exemplarisch eine Aufnahme des zerkleinerten CFK, bestehend aus Restverbunden, frei aufgeschlossenen Kohlenstofffasern und frei aufgeschlossenem Epoxidharz, mittels Lichtmikroskop. Das untersuchte Material spiegelt die Siebfraktion 0-32 µm wieder. Zur Bestimmung des Masseanteils an freien Fasern ist diese optische Methode allerdings nicht ausreichend. Hierfür müssen die frei aufgeschlossenen Kohlenstofffasern durch geeignete Prozesse abgetrennt werden. Aufgrund fehlender Literaturangaben insbesondere aus dem Bereich nass-mechanischer Prozesse mussten für die Lösung des Problems Grundlagenuntersuchungen durchgeführt werden. Hierbei war zunächst der Nachweis zu erbringen, dass die Komponenten CF und EP überhaupt voneinander trennbar sind. Die Analysen wurden mit Hilfe der sogenannten Schwimm-Sink-Analyse durchgeführt (siehe Kapitel 3.3).

Zur quantitativen Überprüfung der Trennung und als Qualitätskontrolle erfolgte eine thermogravimetrische Untersuchung der Fasern.

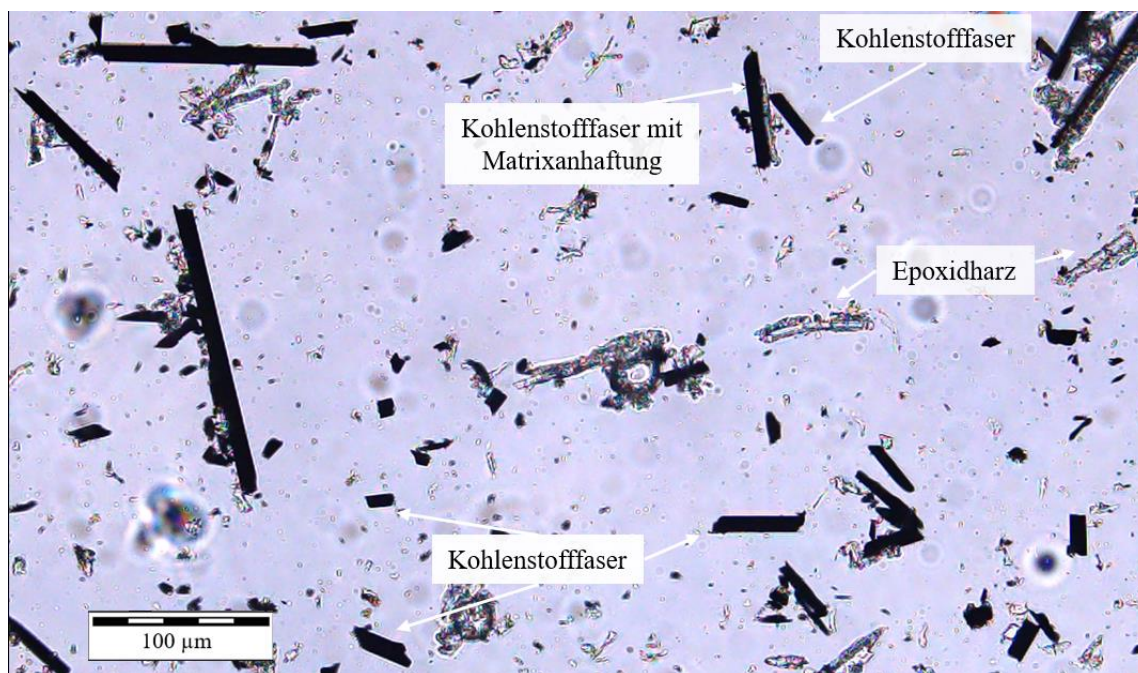


Abbildung 3.10: Lichtmikroskopische Aufnahme von zerkleinertem CFK

3.2. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Analysen geben Aufschluss über die thermische Stabilität von Substanzen und deren Zusammensetzung, indem die Masseänderung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit unter kontrollierten Bedingungen (Heizrate, Atmosphäre) gemessen wird. Die unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen der CFK-Komponenten (Epoxidharz 300-400 °C, Kohlenstofffaser > 650 °C) ermöglichen die Bestimmung des Kohlenstofffaseranteils. Verwendet wurde das Messgerät STA 449 F3 Jupiter der Firma Netzsch. Abbildung 3.11 zeigt am Beispiel der Komponenten aus denen ein CFK-Verbund hergestellt wird und einem CFK-Verbund an sich die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen. Für die Grundlagenuntersuchungen dienten Neuwaren von Kohlenstofffaser-Rovings unterschiedlicher Qualitäten und pyrolysierte Kurzfasern. Die CFK-Probe bestand aus einer gekauften CFK-Platte, die als Neuware eine quantifizierbare Zusammensetzung aufwies.

Aus der Abbildung sind die unterschiedlichen Zersetzungsabläufe (Atmosphäre: technische Luft, Heizrate: 20 K/min) der Verbundkomponenten im Vergleich zum CFK-Verbund deutlich zu erkennen. Die Unterschiede der CF-Rovings ergeben sich aus den unterschiedlichen Qualitäten. Je höher die angegebene Zugfestigkeit der Fasern ist, desto thermisch stabiler sind diese.

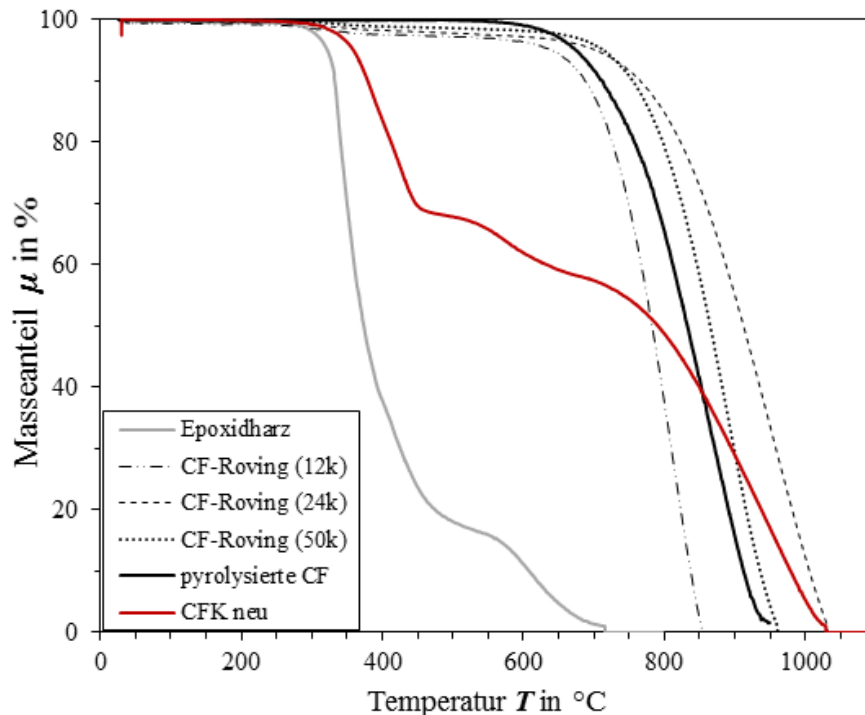


Abbildung 3.11: Ergebnisse der TGA der Verbundkomponenten und des CFK-Verbundes

Unabhängig von der Wahl der TGA-Atmosphäre ist aus der Literatur bekannt, dass bei einer Temperatur von 550 °C die Zersetzung des Epoxidharzes so gut wie beendet ist, die Zersetzung der Kohlenstofffaser aber noch nicht begonnen hat. Darauf aufbauend wurden gezielt Mischungen mit definierten Anteilen hergestellt, um zu überprüfen, wie exakt die Prüfmethode misst. Die Ergebnisse zeigten, dass der Anteil an Kohlenstofffasern in einem Kohlenstoff-Epoxidharz-Gemisch mit Genauigkeiten von $\pm 2,6$ % hinreichend gut bestimmbar ist. Somit können thermogravimetrische Analysen als Mittel zur Qualitätskontrolle dienen.

Soll ein technisches Zerkleinerungsprodukt analysiert werden, ergibt sich jedoch folgendes Problem: Die TGA unterscheidet nicht, ob das Epoxidharz einer Probe als freier Partikel vorliegt oder in Form eines Restverbundes an der Faser anhaftet. Aus diesem Grund ist zur Charakterisierung des Zerkleinerungserfolges (Aufschluss) eine Sortierung vorzusehen, bei der frei aufgeschlossene Kohlenstofffasern abgetrennt werden (vgl. Kap. 3.3).

Auch zur Verifizierung der Faseranteile in den CF-verstärkten Compounds mit thermoplastischer Matrix zeigte sich das Verfahren der Thermogravimetrischen Analyse als geeignet. Die Messungen wurden an dem Gerät TGA Q5000IR der Firma TA Instruments durchgeführt. Unter inerten Bedingungen (N_2 -Atmosphäre), die einen oxidativen Abbau der Kohlenstofffasern verhindern sollen, wurden die Proben auf 1000 °C bei einer Heizrate von 10 K/min erwärmt. Ähnlich den duroplastischen Polymeren wer-

den Thermoplaste bei Temperaturen bis maximal 600 °C zersetzt. Referenzmessungen der beiden Kunststoffe (PP, PA6.6), welche als Basispolymere bei den Compoundversuchen genutzt wurden, zeigen rückstandslose Zersetzungen im Temperaturbereich. Entsprechend sind bei den Untersuchungen der CF-Compounds die Anteile der stofflichen Rückstände, welche bis zum Ende des Temperaturbereichs keinem Zersetzungsvorgang unterlagen, von analytischem Interesse. Aufgrund der Referenzmessungen ist davon auszugehen, dass es sich bei den analysierten Restbeträgen ausschließlich um nicht zersetzte Kohlenstofffasern handelt, deren prozentuale Anteile in die Auswertung einfließen.

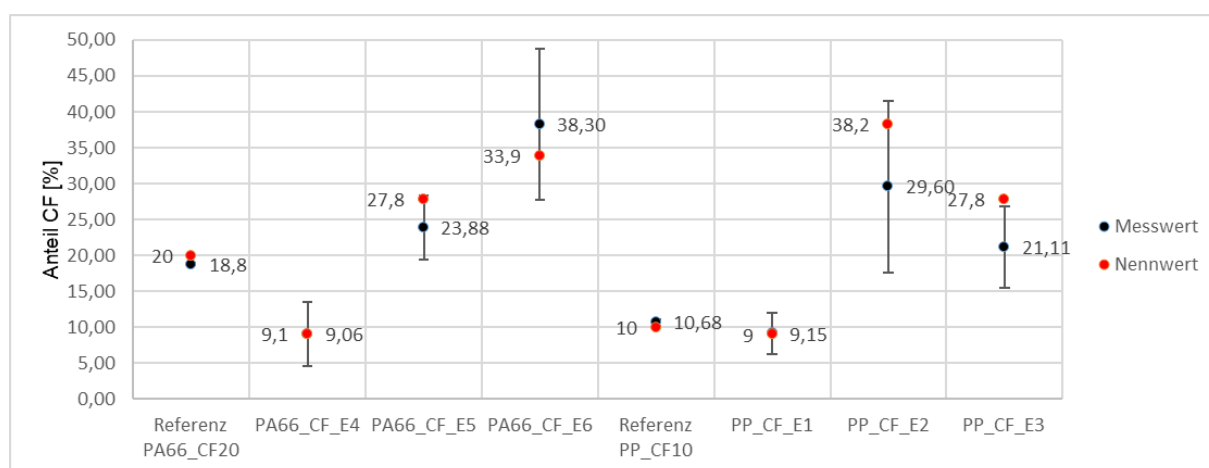


Abbildung 3.12: Ergebnisse der TGA zum CF-Anteil in den Compounds

Die Nennwerte entsprechen bei den Referenzmaterialien den herstellereitigen Angaben auf dem Materialdatenblatt. Bei den Compounds ist mit dem Nennwert der jeweils berechnete CF-Anteil gemeint, welcher sich aus der bekannten Mischungszusammensetzung von Kunststoff und in der Suspension gebundener CF-Menge ergibt. Die CF-Gehalte der Versuchs-Compounds PP_CF_E7 bis PP_CF_E11 wurden in identischer Art thermogravimetrisch analysiert. Die Auswertung ist in Anhang 3 dargestellt.

Die Gegenüberstellung der Nennwerte mit den aus mehreren TGA-Messungen gemittelten Restbeträgen zeigt, dass

- sowohl die Referenzmaterialien als auch die Compounds mit geringen Fasergehalten (E1, E4, E7 - E11) in ihren CF-Anteilen nur geringe Abweichungen von maximal 1,2 % zum jeweiligen Nennwert haben. Auch die Schwankungsbreiten sind zum Teil äußerst gering.
- die Schwankungsbreite der CF-Anteile einiger Versuchs-Compounds im Vergleich deutlich höher liegt, was unter anderem auf eine schlechtere Homogenität des Materials schließen lässt.

- insbesondere bei den Versuchs-Compounds mit höheren CF-Anteilen die Mittelwerte deutlich von den berechneten Nennwerten abweichen und teilweise außerhalb der Schwankungsbreiten liegen können.

Die Abweichungen von theoretisch berechneten zu tatsächlichen Fasergehalten der Versuche E2, E3 und E5 resultieren einerseits aus Problemen durch Restanhaftungen der Fasern im Mischcontainer bei der Herstellung der Vormischung. Andererseits können sich potentielle Ungenauigkeiten bei Feuchtebestimmung und Wägung negativ auf das Ergebnis auswirken. Der höhere tatsächliche CF-Gehalt bei E6 lässt eine Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Feuchtegehalts vermuten.

3.3. Schwimm-Sink-Analyse (SSA)

Die auf der Dichtesortierung beruhende Schwimm-Sink-Analyse ist eine der ältesten Aufbereitungsmethoden, die sich sowohl in der Primär-, als auch in der Sekundärrohstoffaufbereitung bewährt hat. Als Trennmedium dient eine Schwerflüssigkeit oder Schwertrübe, deren Dichte zwischen den Dichten, der zu trennenden festen Aufgabestoffe liegt. Partikel, die spezifisch schwerer sind als das Medium sinken ab (Sinkgut), Partikel die spezifisch leichter sind schwimmen hingegen auf (Schwimmgut). Zu geringe Dichteunterschiede und Partikelgrößen bewirken jedoch meist lange Sedimentationszeiten, die eine Analyse sehr zeitaufwändig machen. Großtechnisch wird daher meist auf Apparate zurückgegriffen, bei denen die Trennung nicht im Schwerkraftfeld, sondern im deutlich intensiveren Zentrifugalkraftfeld stattfindet (s. Hydrozyklon). Der allgemeine Ablauf einer SSA ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

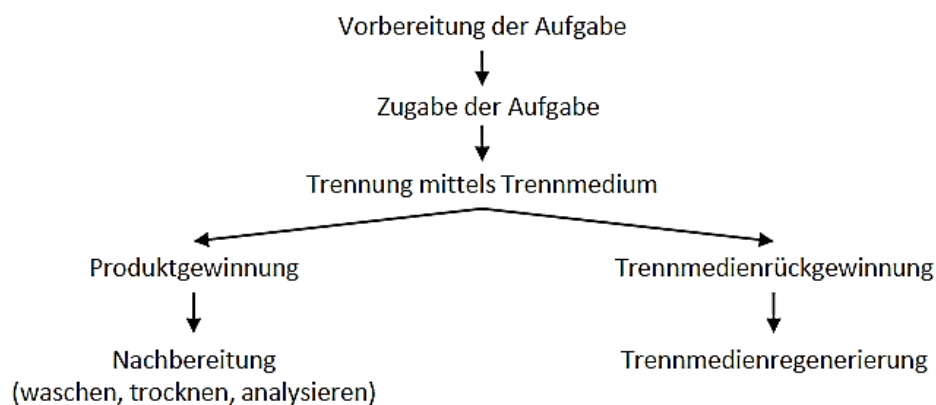


Abbildung 3.13: Ablauf einer Schwimm-Sink-Analyse [Schu86]

Für Laboranalysen hat sich zur Herstellung von Schwerflüssigkeiten das Salz Natriumpolywolframat bewährt. Im Gemisch mit Wasser können Trenndichten von bis zu $3,2 \text{ g/cm}^3$ hergestellt werden. Natriumpolywolframat ist nicht toxisch, nicht brennbar, geruchsneutral und besitzt als Lösung eine sehr geringe Viskosität. Nachteilig sind die vergleichsweise hohen Anschaffungskosten, die keine großtechnische Anwendung rechtfertigen.

Kohlenstofffasern besitzen eine Dichte von ca. $1,8 \text{ g/cm}^3$, Epoxidharz je nach Qualität hingegen eine Dichte von ca. $1,15 \text{ g/cm}^3$. Somit ist genügend große Unterschiede für eine Dichtentrennung vorhanden. Problematisch erscheint lediglich der ungeklärte Einfluss der unterschiedlichen Partikelform. Die in der Literatur oftmals beschriebene Hydrophobie der Kohlenstofffaser ist nur bei unbehandelten bzw. unbeschichteten Kohlenstofffasern vorzufinden. Beschichtet sind die Fasern weniger hydrophob und somit nach einigen Minuten Schütteln der Probe von Wasser benetzbar.

Für die Grundlagenuntersuchungen wurden zunächst Schwerflüssigkeiten unterschiedlicher Dichten hergestellt, um zu ermitteln, wie sich die Komponenten verhalten und ob eine Trennung mittels SSA überhaupt möglich ist. Nachdem das Versuchsgut in Suspension gebracht war, musste zur vollständigen Benetzung das Probengefäß mehrere Minuten geschüttelt werden. Die Auswertung sobald zwischen Schwimm- und Sinkgut eine Klarflüssigkeitszone zuerkennen war. Dies war in der Regel erfolgte nach einer Sedimentationsdauer von etwa 15 Stunden der Fall. Es zeigte sich, dass sich bei einer Schwerflüssigkeitsdichte (SFI-Dichte) ca. $\rho < 1,1 \text{ g/cm}^3$ nahezu das gesamte Material im Sinkgut befand.

Zwischen den SFI-Dichten $\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$ bis $1,7 \text{ g/cm}^3$ konnte, aufgrund der unterschiedlichen Farben eine deutliche Trennung der definiert gemischten, reinen CFK-Komponenten CF und EP beobachtet werden. Das helle Epoxidharz reicherte sich im Schwimmgut an, während die schwarzen Kohlenstofffasern im Sinkgut zu finden waren. Ab einer SFI-Dichten $\rho > 1,8 \text{ g/cm}^3$ war das gesamte Material im Schwimmgut zu finden. Abbildung 3.14 zeigt exemplarisch die Trennung des Materials an ausgewählten Proben.

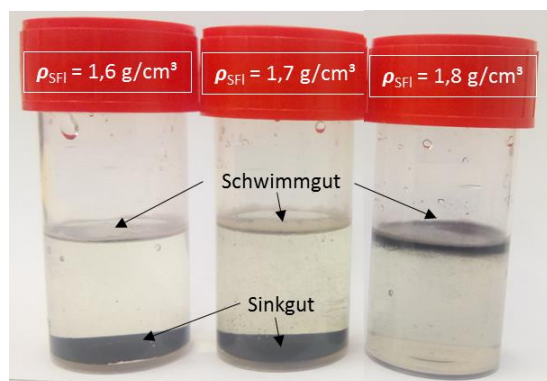


Abbildung 3.14: Trennbarkeit definierter Mischungen aus Epoxidharz und Kohlenstofffasern bei verschiedenen Schwerflüssigkeitsdichten

Das Material wurde händisch mit Hilfe einer Pipette abgetrennt, gewaschen, abfiltriert, getrocknet, gewogen und anschließend thermogravimetrisch hinsichtlich des Kohlenstoffanteils untersucht. Im Ergebnis ist feststellbar, dass das CF-Masseausbringen im Sinkgut, also der prozentuale Masseanteil R_{mCF} , bei niedrigen Dichten anfangs

abnimmt, dann nahezu konstant bleibt und sich ab einer SFI-Dichte $\rho > 1,7 \text{ g/cm}^3$ weiter verringert. Der Zusammenhang zwischen Masseausbringen und Kohlenstofffasergehalt im Sinkgut ist in Abbildung 3.15 graphisch dargestellt.

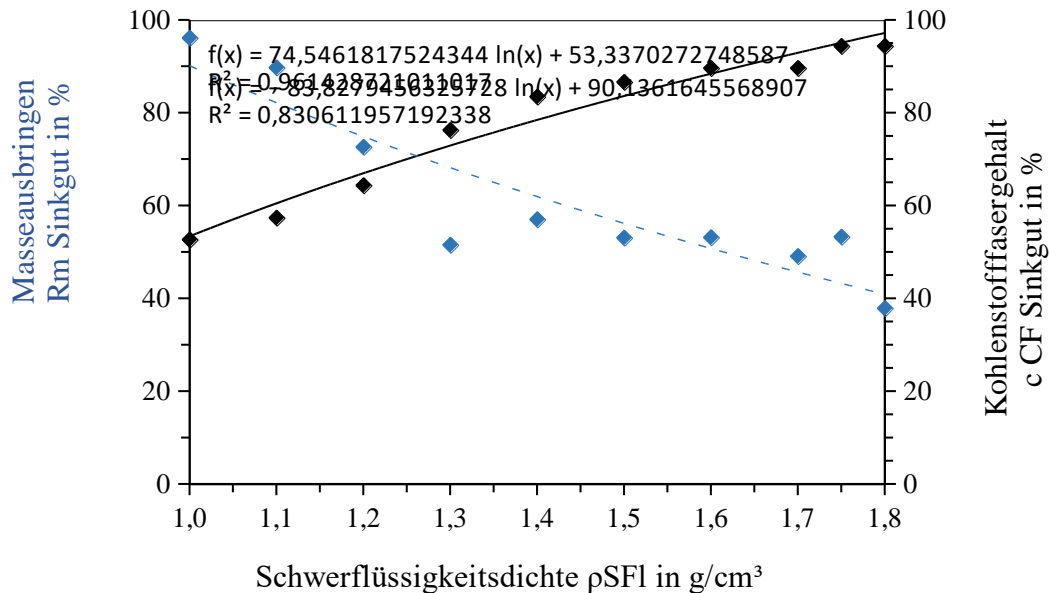


Abbildung 3.15: Masseausbringen R_m und Gehalt an Kohlenstofffasern c_{CF} im Sinkgut in Abhängigkeit von der Schwerflüssigkeitsdichte ρ_{SFI}

Unter Idealbedingungen konnte somit die Trennbarkeit von Epoxidharz und Kohlenstofffasern in einer Schwerflüssigkeit nachgewiesen werden. Eine Sortierung nach der Partikelgröße (I_{CF} , x_{EP}) ließ sich allerdings nicht nachweisen. Aufgrund des großen Zeitaufwandes und der Zielstellung, die Sedimentationszeit deutlich zu verkürzen, erfolgten Untersuchungen mittels einer Zentrifuge. Aufgrund der wirksam werdenden Zentrifugalkräfte und der Festigkeits- bzw. Steifigkeitseigenschaften der Kohlenstofffasern wurden die Glasbehältnisse der zur Verfügung stehenden Zentrifuge mehrfach zerstört. Trotz Einhaltung der für die Materialdichte empfohlenen Parameter (Zeit, Rotationsgeschwindigkeit) wurde diese Methode daher verworfen.

Unter realen Bedingungen (Zerkleinerungsprodukt) gestaltete sich die manuelle Abtrennung des Schwimmgutes als schwierig bis unmöglich. Partikel $< 100 \mu\text{m}$ konnten nicht mehr händisch abgetrennt werden, da kleinste Erschütterungen des Probehalters bereits zu einer erneuten Vermischung der beiden Trennprodukte führten. Hierzu wurde im Rahmen der Projektbearbeitung eine neuartige Lösung entwickelt, die darin bestand, die Proben und damit das Trennergebnis nach Beendigung des Sortiervorgangs einzufrieren. Die gefrorene Probe konnte dann als Eisblock aus dem Behälter entnommen und durchgeschnitten werden, sodass eine akkurate, separate Erfassung des Sinkgutes möglich war.

3.4. Mechanische Analytik der Compounds

Zu starke mechanische Kräfte, die in einem Belastungsfall auftreten, können zum Bauteilversagen führen. Um die Widerstandsfähigkeit gegen die auftretenden mechanischen Beanspruchungen zu erhöhen, sind Fasern ein in der Kunststofftechnik verbreiteter Zusatzstoff. Eine effektive mikromechanische Kraftübertragung zwischen Matrix und Faser ruft die makromechanische Verstärkungswirkung und wird von der Faser-Matrix-Kombination, dem Fasergehalt im Werkstoff sowie der Faserlänge beeinflusst. Darüber hinaus sind bei den zu untersuchenden CF-verstärkten Compounds Einflüsse durch die beigefügten EP-Partikel sowie durch potentielle hydrolytische Materialschädigungen zu ermitteln.

Aufgrund der genormten, häufig eingesetzten sowie schnellen Analytik wurden die mechanischen Aspekte Steifigkeit, (Zug-)Festigkeit und Schlagzähigkeit zur Werkstoffcharakterisierung herangezogen. Sie geben Auskunft über das Werkstoffverhalten in statischen bzw. stoßartigen Beanspruchungssituationen.

Die Versuchsdurchführung zur Ermittlung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens erfolgte mittels Universalprüfmaschine Zmart.Pro (Z1464) der Firma Zwick/Roell mit einem Kraftaufnehmer von 50 kN. Die Steifigkeit (E-Modul) wurde mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min und die Zugfestigkeit mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min bestimmt. Die Untersuchung Schlagzähigkeit erfolgte im Charpy-Kerbschlagbiegeversuch nach DIN EN ISO 179-2 auf dem Prüfgerät HIT25P der Firma Zwick/Roell mit einer Schlagenergie von 5 J. Die Prüfkörper wurden aus Campus-Zugstäben erzeugt.

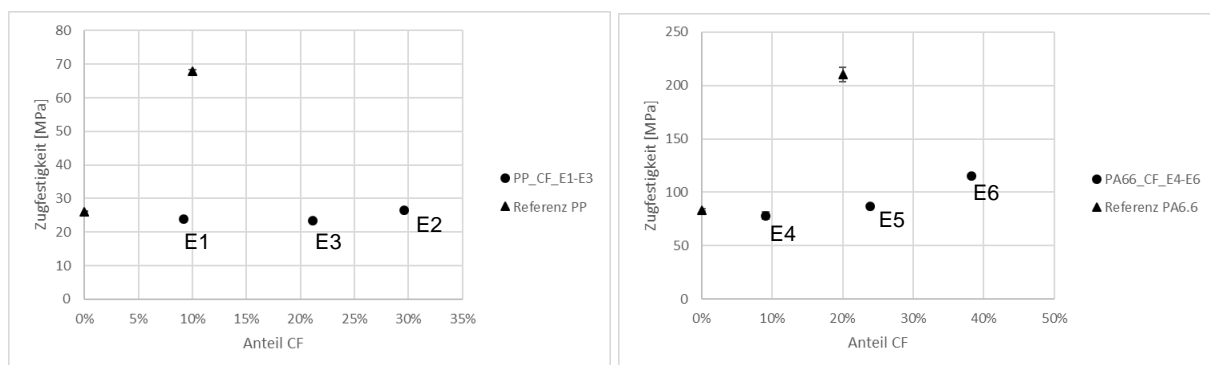


Abbildung 3.16: Auswertung der Zugfestigkeit; re: Material PP; li: Material PA6.6

Im Vergleich zur Auswertung der Zugfestigkeit der PP-Versuchs-Compounds (vgl. Abb. 3.16; Anh. 3), welche unabhängig vom Füllstoffgehalt das Festigkeitslevel des unverstärkten Basispolymers beibehielten, zeigte sich bei dem Compound PA66_CF_E6 mit einem CF-Anteil von 38% eine Steigerung der Zugfestigkeit. Im Vergleich zum faserverstärkten Referenzcompound mit einem geringeren Fasergehalt ist die erzielte Festigkeitssteigerung ungenügend.

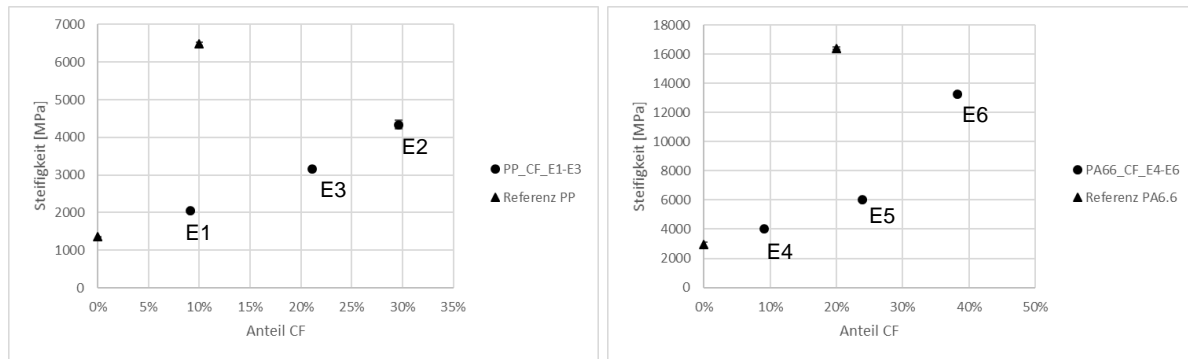


Abbildung 3.17: Auswertung der Steifigkeit; re: Material PP; li: Material PA6.6

Auch bei geringen Faserlängen lässt sich eine Steigerung der Steifigkeit erreichen. [Birr16] Dieses Verhalten kann auch bei den erzeugten Compounds beobachtet werden (vgl. Abb. 3.17). Bereits bei 10 % Faserfüllgrad liegt die Steifigkeit oberhalb des jeweiligen unverstärkten Basispolymers. Zusätzlich konnte der Trend steigender Steifigkeiten bei zunehmendem Fasergehalt abgebildet werden. Dennoch konnten keine Steifigkeiten erreicht werden, wie sie im CF-verstärkten Referenzcompound (vgl. Tab. 2.6) vorliegen.

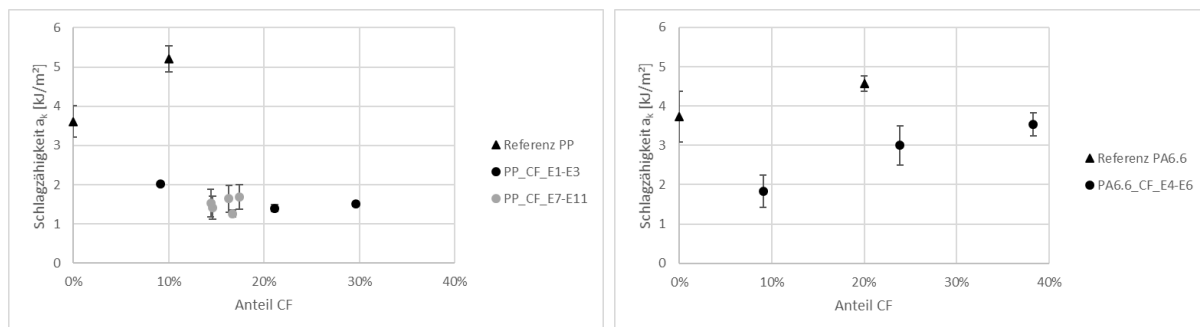


Abbildung 3.18: Auswertung der Schlagzähigkeit; re: Material PP; li: Material PA6.6

Bei der Analyse der Schlagzähigkeit (vgl. Abb. 3.18) zeigen die PP-Compounds – unabhängig vom Fasergehalt – gegenüber den Referenzmessungen deutlich niedrigere Kennwerte. Es konnte keine Verstärkungswirkung im Hinblick auf die Widerstandfähigkeit gegenüber stoßartigen Beanspruchungen erzielt werden. Auch die Ergebnisse der Versuchs-Compounds E7 bis E11, welche die Einflüsse von Feuchte- und EP-Gehalt sowie EP-Partikelgröße abbilden, liegen innerhalb der Schwankungsbreiten und zeigen somit keine interpretierbaren Trends auf. Hingegen lässt die Auswertung der PA6.6-Compounds einen Trend steigender Schlagzähigkeit mit zunehmendem CF-Anteil erkennen. Dennoch bleiben auch die Zähigkeitswerte hinter den Werten des Referenz-Compounds (vgl. Tab. 2.6) sowie des unverstärkten Basispolymers zurück. In den Compoundversuchen konnten hinsichtlich der mechanischen Verstärkungswirkung keine zufriedenstellenden Materialoptimierungen, wie sie bei der Verstärkung mit Kohlenstofffasern zu erwarten wären, erreicht werden. Die Vergleiche mit den mechanischen Kenngrößen der kommerziell erhältlichen Vergleichscompounds machen

dies deutlich. Die Ursachen für die unzureichenden mechanischen Eigenschaften können erfahrungsgemäß in einer mangelnden Faser-Matrix-Haftung oder in zu geringen Faserlängen gefunden werden, wofür weiterführende Versuche zur Untersuchung des Einflusses passender Haftvermittler sowie Analysen, beispielsweise zum Versagensmuster an den Bruchflächen, notwendig sind.

3.5. Analyse der Wärmeleitfähigkeit

Da in Versuchen zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit keine auswertbaren Ergebnisse erzielt werden konnten, wurden die Referenzmaterialien sowie die Versuchs-Compounds auf ihre Fähigkeit zur Leitung von Wärme untersucht. Kontrovers zu der häufig fokussierten Isolatoreigenschaft von Kunststoffen bietet die Elektronikbranche auch Anwendungsmöglichkeiten für wärmeleitende, jedoch elektrisch isolierende Materialien. Zur Messung wurden aus den CF-verstärkten Kunststoffen scheibenförmige Probekörper mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 4 mm erzeugt. Die Durchführung erfolgte mit dem Wärmeleitfähigkeitsmessgerät DTC300 (TA Instruments) bei Raumtemperatur. In der Auswertung werden die Ergebnisse mehrerer Messungen gemittelt.

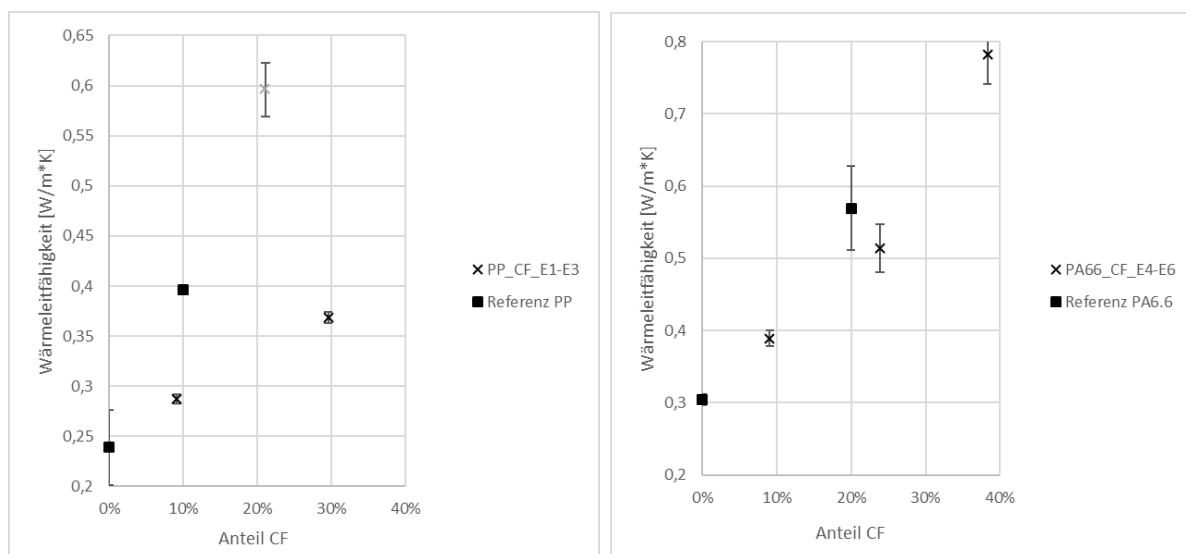


Abbildung 3.19: Auswertung der Wärmeleitfähigkeitsmessung re: Material PP; li: Material PA6.6

Sowohl auf Basis von PP als auch von PA6.6 zeigten die Messungen den Zusammenhang von steigender Wärmeleitfähigkeit bei steigendem CF-Anteil auf.

Die Messwerte der Referenzmaterialien konnten durch die Versuchs-Compounds bei gleichem Faserfüllgrad nicht erreicht werden. Dennoch ist insbesondere beim Material PA6.6 mit 38% Faserfüllgrad eine hohe Wärmeleitfähigkeit generiert worden, die deutlich über dem Wert des Referenzmaterials mit 20% Kohlenstofffaseranteil (vgl. Tab. 2.6) liegt und oberhalb von Werten liegt, die in der Literatur für endlosfaserverstärkte CFK (Messung senkrecht zum Faserverlauf) zu finden sind. [GrSA15]

Der Wert des Versuchs PP_CF_E3 (21 % CF-Anteil; in Abbildungen grau dargestellt) muss trotz Mittelwertbildung als Ausreißer hinterfragt werden. Aus Gründen der Materialverfügbarkeit war eine erneute Versuchsdurchführung nicht möglich. Hinsichtlich der Einflüsse durch den Feuchtegehalt bzw. den Epoxidharzanteil der Suspension sowie der Korngröße der Epoxidharzpartikel sind geringfügige Trends erkennbar, die für weiterführende Untersuchungen von Interesse sind (vgl. Anh. 3).

4. Untersuchungen im Pilotmaßstab

4.1. Versuchsmaterial und Versuchsplanung

Das für die Untersuchungen im Pilotmaßstab verwendete Material stammt, wie im Kapitel 2.1 beschrieben, aus Produktionsabfällen eines Automobilherstellers, im speziellen aus Karosserieteilen der Türen. Der Hersteller zerkleinerte das Material in einem Shredder, bevor es für die hier dargestellten Untersuchungen zur Verfügung gestellt wurde. Aufgrund der für eine sofortige Verarbeitung zu großen Stückgröße wurde das Material extern mittels Rotorschere weiter vorzerkleinert. Die Zusammensetzung des Abfallgutes besteht neben CFK als Hauptkomponente auch aus weiteren Werkstoffen wie Stahl, NE-Metallen, Kunststoffen und Folien. Zunächst muss daher ein reines CFK-Produkt durch Abtrennung der Störstoffe aus dem Aufgabegut erzeugt werden, aus dem die anderen Materialien abgetrennt werden. Danach folgt die Aufbereitung zur Herstellung eines Kohlenstofffaserproduktes. Der vereinfacht dargestellte Versuchsablauf ist als Übersicht in der Abbildung 4.20 zusammengefasst.



Abbildung 4.20: Vereinfachter Versuchsablauf der Untersuchungen im Pilotmaßstab

Die Ergebnisse der Zerkleinerung, die Abtrennung der sogenannten Störstoffe und die Herstellung des Kohlenstofffaserproduktes werden im Folgenden dargestellt und erläutert.

4.2. Zerkleinerung und Sortierung der Störstoffe

Die zwei Zerkleinerungsstufen (Z1 und Z2) erfolgten mittels Rotorscheren. Das nun zerkleinerte und aufgeschlossene Material, bestehend aus CFK, Metallen und anderen Werkstoffen (Schaum-, Kunststoffe, Folien) kann anschließend sortiert werden. Für die Sortierung der Komponenten werden, ausgehend von den spezifischen Werkstoffeigenschaften, verschiedene Trennmerkmale genutzt:

- Mittels Schwimm-Sink Sortierung in Wasser (Trenndichte $1,0 \text{ g/cm}^3$) können die Schaum- und Kunststoffe abgetrennt werden, deren Dichte $< 1,0 \text{ g/cm}^3$ beträgt. (Trennmerkmal: Dichteunterschiede der Materialien)
- Das entstehende Sinkgut setzt sich aus den spezifisch schwereren Komponenten zusammen (CFK und Metalle). Die Metallabtrennung wird in der Aufbereitung standardmäßig mittels Magnet- und Wirbelstromscheidung durchgeführt (Trennmerkmal: magnetische Suszeptibilität und elektrische Leitfähigkeit). Literatur zur Funktionsweise und Bauarten findet sich in [Schu86].
- Kunststoffe, deren Dichte $> 1,0 \text{ g/cm}^3$ beträgt, werden im Prozessschritt zur Sortierung der aufgeschlossenen Kohlenstofffasern mit dem Epoxidharz separiert

Die Untersuchungen sowohl im Labor- als auch im Pilotmaßstab zur Sortierung der automobilen CFK-Abfälle zeigten Sortiererfolge und ergaben folgende Ergebnisse:

Tabelle 4.9: Ergebnisse der Schwimm-Sink-Sortierung des untersuchten CFK-Abfalls

Werkstoff	Masseanteil μ in %	Produkt
Kunststoffe	22,5 ± 4,9	Schwimmgut
CFK	72,7 ± 3,8	Sinkgut
Eisenmetalle	2,0 ± 1,6	
NE-Metalle	2,5 ± 0,8	
Verluste	0,3	
Σ	100,0	

Die erzeugten Fraktionen spiegeln die Ergebnisse der Laboruntersuchungen wieder, die Schwimm-Sink-Sortierung kann mit Blick auf eine praktische Umsetzung als geeignet bewertet werden. Durch eine vergleichbare Separation mit einer Trenndichte von 1,0 g/cm³ ist der Einsatz von Natriumpolywolframat überfällig, was für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens als positiv zu sehen ist. In der Tabelle nicht separat aufgeschlüsselt sind die Anteile an CFK-haltigen Restverbunden. Diese sollten in aufbauenden Untersuchungen weiter analysiert werden, um mögliche negative Einflüsse in den abgetrennten Produkten (Kunststofffraktion, NE-Metallfraktion) festzustellen.

4.3. Dichtesortierung frei aufgeschlossener Kohlenstofffasern

Großtechnische Schwimm-Sink Prozesse werden in der Praxis sowohl in der Primär-, als auch in der Sekundäraufbereitung eingesetzt. Für das hier vorliegende zerkleinerte CFK ist der Zeitaufwand für eine Schwimm-Sink Trennung allerdings zu zeitintensiv, als das die Wirtschaftlichkeit gewährleistet wäre. Zur Beschleunigung des Trennvorganges können Hydrozyklone verwendet werden, die mit Hilfe der Zentrifugalkraft eine 100- bis 1000-fach schnellere (abhängig vom Eingangsdruck) Sortierung, Klassierung und/oder Anreicherung realisieren. Diese auch für großtechnische Anlagen geeigneten Apparate zeichnen sich durch ihre vielseitigen Einsatzbereiche und ihren konstruktiv einfachen Aufbau aus. Das Grundprinzip der Trennung mittels Hydrozyklone ist die Sedimentation im Zentrifugalkraftfeld. Das Trennmerkmal ist demnach die Sinkgeschwindigkeit der Partikel, sodass abhängig von der Zielstellung nach Partikeldichte, -form und/oder -größe getrennt werden kann.

Das Aufgabegut strömt unter Druck als Suspension tangential in den Hydrozyklon ein und wird aufgrund der zylindrischen Bauart zu einer äußeren, abwärts gerichteten Kreisbahn (Außenwirbel) gezwungen. Im unteren, konischen Teil verjüngt sich der

Querschnitt bis zur Unterlaufdüse, sodass nicht die gesamte Strömung durch den Unterlauf ausgetragen werden kann. Folglich entsteht ein innerer, aufwärts gerichteter Wirbel (Innenwirbel), der den Zyklon über die Oberlaufdüse verlässt. Die schematische Darstellung der Wirbel im Hydrozyklon sowie ein Zyklon, der bei den Versuchen zur Anwendung kam, ist in Abbildung 4.21 veranschaulicht.

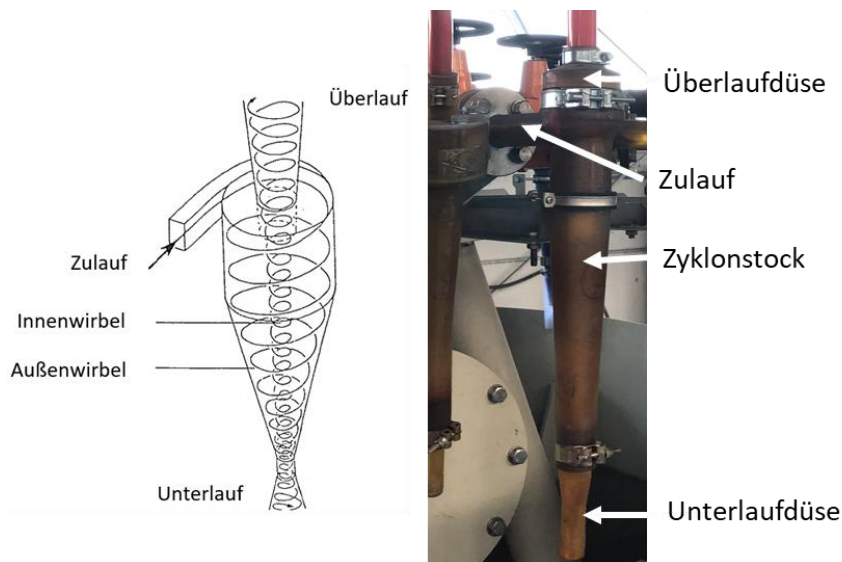


Abbildung 4.21: links: Strömungsverlauf in einem Hydrozyklon [Traw95] // rechts: Aufbau eines Hydrozyklons

Die aufgrund der komplexen Strömungsverhältnisse auf die Partikel wirksam werden den Kräfte bewirken, dass große, schwere Partikel im Unterlauf, kleine, leichte Partikel im Oberlauf angereichert werden. Der einfache Aufbau, sowie die oben zusammengefassten Wirbelströmungen täuschen jedoch über die äußerst komplexen Strömungsverhältnisse innerhalb eines Hydrozyklons. Trotz unzähliger Bemühungen, die Vorgänge zu modellieren gibt es bis heute kein allgemein anerkanntes Modell, welches alle Einflussparameter (geometrische, stoffliche und strömungsmechanische) berücksichtigt und die Vorgänge im Hydrozyklon simuliert und eine exakte Vorhersage zur Trennung zulässt. Die Auslegung von Anlagen mit Hydrozyklonen geschieht daher auf empirischen und erfahrungsbasierten Weg [Akwa00]. Für die Untersuchungen stand eine Anlage mit einer Kapazität von 1 m³/h zur Verfügung. Um die passenden Einstellungen (Düsendurchmesser im Oberlauf (OL), Unterlauf (UL) und Zulauf (ZL)) zu finden, bei der Epoxidharz und Restverbunde im Oberlauf und Kohlenstofffasern im Unterlauf ausgetragen werden, dienten anfangs die reinen Komponenten als Versuchsmaterial, um den Analyseaufwand bei einer zu trennenden Mischung zu minimieren. Die Düsen wurden dabei in unterschiedlichen Variationen kombiniert. Der Feststoffgehalt lag bei 20 g/l. Höhere Feststoffanteile wurden hinsichtlich der Gefahr von Verstopfungen an der Versuchsanlage nicht angewendet. Der Stand der Ergebnisse ist im Folgenden zusammengetragen:

- Epoxidharz (< 500 μm) (V1): Bei den gewählten Kombinationen wurde das Epoxidharz klassiert. Wie zu erwarten war, befanden sich im Oberlauf feinere Partikel und im Unterlauf größere. Abbildung 4.22 zeigt exemplarisch die Partikelgrößenverteilungen des Epoxidharzes in den beiden Produkten in Abhängigkeit des Zulaufdrucks. Die Partikelgrößenverteilung ist mittel Laserbeugung analysiert, der Zyklon verfügt über einen Durchmesser von 50mm, die Zulaufdüse misst einen Querschnitt von 18 x 9,8 mm, die Oberlaufdüse hat einen Durchmesser von 22mm, die Unterlaufdüse von 6mm.

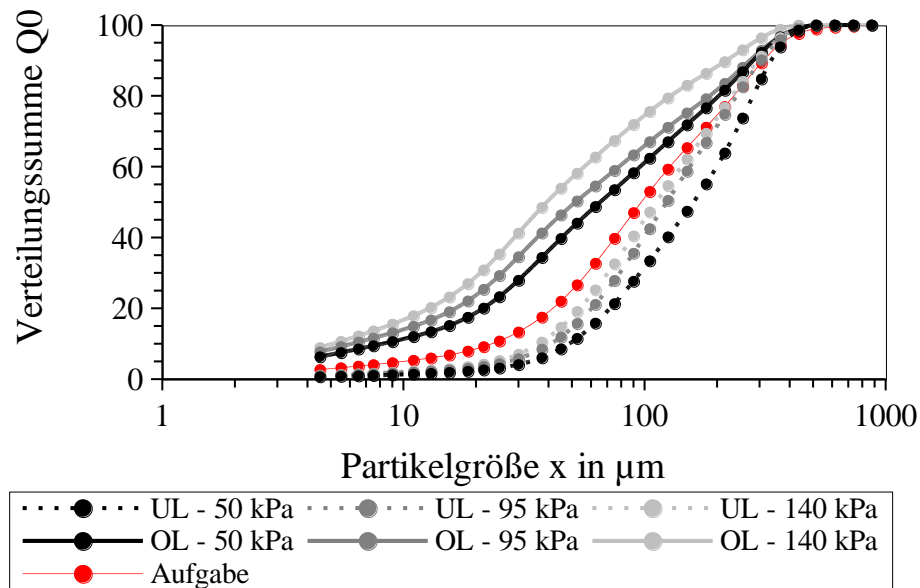


Abbildung 4.22: Partikelgrößenverteilung des Epoxidharzes aus dem Ober- und Unterlauf

- Kohlenstofffasern (V2): Als Aufgabe dienten Fasern unterschiedlicher Länge. Fasern < 500 μm führten zu einer Anlagenverstopfung, sodass nur Längen < 100 μm verwendet wurden. Eine Sortierung nach der Faserlänge konnte nicht festgestellt werden, es wurde lediglich der Volumenstrom geteilt.

Tabelle 4.10 stellt die für die Einzelkomponenten gefundenen Vorzugskombinationen zusammen.

Tabelle 4.10: Vorzugsvariante der Düsen am Hydrozyklonversuchsstandes der jeweiligen CFK-Komponente

Zulaufdruck p_{ZL} = konst. = 140 kPa				
Hyklondurchmesser D_i = konst. = 50 mm				
Düsendurchmesser D in mm			V1: nur EP	V2: nur CF
UL	OL	ZL	$R_{m, OL}$ in %	$R_{m, UL}$ in %
8	22	18x12	81	50
14	10	18x9,8	1	90

Die Kombination der Düsen, die zur Anreicherung von 81 % des Epoxidharzes im OL führt, teilt bei der Untersuchung der reinen Kohlenstofffasern lediglich den Volumenstrom. Die Kombination, bei der 90 % der Kohlenstofffasern im UL sind, ist auch die Variante, bei der das gesamte Epoxidharz im gleichen Produkt ausgetragen wurde und ist somit ebenfalls nicht geeignet. Geringere Drücke (45 kPa, 95 kPa) führten zu schlechteren Ergebnissen, daher wurden die folgenden Versuche bei 140 kPa gefahren. Nach den Versuchen mit Einzelkomponenten erfolgten Untersuchungen mit Mischungen bekannter Zusammensetzung (50 Ma.% CF – 50 Ma.% EP) mit den gleichen Düsenkombinationen. Es wurden Proben am OL und UL genommen und für eine TGA vorbereitet. Die Ergebnisse der Analyse zum Kohlenstoffasergehalt im jeweiligen Produkt bei der jeweiligen Düsenkombination sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst:

Tabelle 4.11: Kohlenstoffasergehalt der Hydrozyklonprodukte in Abhängigkeit verschiedener Düsendurchmesser

Zulaufdruck p_{ZL} = konst. = 140 kPa					
Hyklondurchmesser D_i = konst. = 50 mm					
Düsendurchmesser D in mm			CF-Gehalt im OL $c_{CF, UL}$ in %	CF-Gehalt im UL $c_{CF, OL}$ in %	Anreicherung an Kohlenstofffasern im Unter- lauf i_{CF} in -
UL	OL	ZL			
8	22	18 x 12	49,2	43,0	0,86
14	22	18 x 12	51,7	32,5	0,65
14	22	18 x 9,8	52,4	41,8	0,84
8	22	18 x 9,8	45,6	34,7	0,69
8	10	18 x 9,8	37,2	53,0	1,06
14	10	18 x 9,8	30,9	43,1	0,86

Es zeigt sich, dass es unter den gewählten Einstellungen, in keinem Produkt zu einer Anreicherung an Kohlenstofffasern gekommen ist, sondern, dass der aus beiden CFK-Komponenten bestehende Volumenstrom lediglich geteilt wurde. Einzig bei einer Einstellung zeigte sich eine minimale Anreicherung von 1,06. Das Ergebnis kann zunächst folgendermaßen begründet werden:

- Die vorgenommenen geometrischen Einstellungen sind für das vorliegende Problem nicht geeignet
- Trotz der vorliegenden Dichteunterschiede sind die Unterschiede in den Abmessungen zu gering (Nach [Wang02] gilt, dass die Trennung weniger empfindlich gegenüber der Faserlänge ist, als gegenüber des Partikeldurchmessers und dessen Dichte). Demnach wäre eine Trennung mittels Hydrozyklon nur sehr schwer realisierbar
- Eine Sortierung und Anreicherung kann verbessert werden, wenn nicht nur ein Hydrozyklon genutzt wird, sondern mehrere verschaltet werden.

Ein erster Ansatz zur Optimierung der erzielten Ergebnisse ist die Verschaltung mehrerer Zykclone. Die nachfolgende Abbildung 4.23 zeigt die Verschaltung von 4 Zykclonen für die Separation der Kohlenstofffasern. Der Betriebsdruck an allen Zykclonen wurde während der Untersuchungen auf 100 kPa festgelegt. Eine weitere Erhöhung des Druckes war auf Grund der Pumpenkapazität nicht möglich. Alle Zykclone haben bei den

Untersuchungen die gleichen Zulauf-, Unter- und Oberlaufdüsen besaßen. Diese Konfiguration liegt den Ergebnissen der Voruntersuchungen zu Grunde.

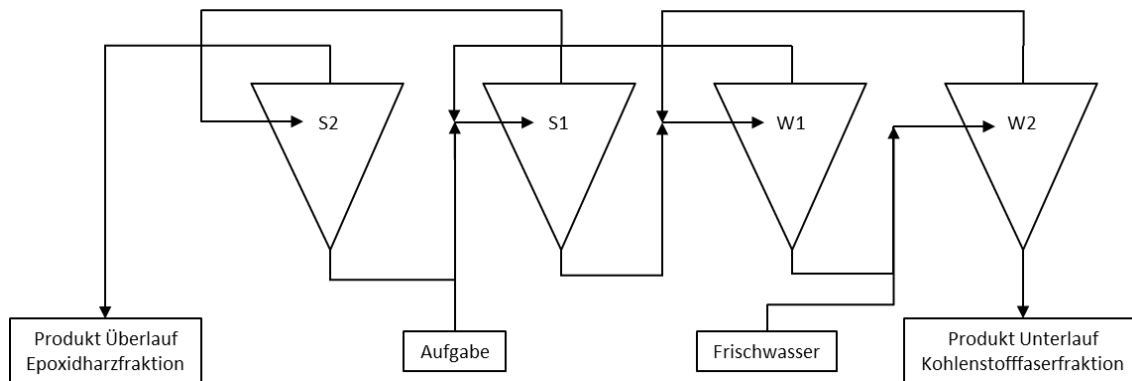


Abbildung 4.23: Schematische Darstellung der Zyklonverschaltung

Die hergestellte Suspension aus vermahlenem CFK und Wasser wird bei dieser Verschaltung, die beim Bewilligungsempfänger so analog im Aufbereitungsprozess betrieben wird, dem ersten Separationszyklon S1 zugeführt. In Folge dieser ersten Separation wird das am Unterlauf ausgebrachte Material dem Zulauf des ersten Waschzyklon W1 zugeführt. In diesem Zyklon wird das Material nochmals nachgereingt, was zur Folge hat, dass feine Restverbunde, Störstoffe oder Epoxidharz- oder Kohlenstofffaserpartikel über den Oberlauf dem Separationszyklon S1 rückgeführt werden. Der Unterlauf des W1 wird in Verbindung mit Frischwasser dem Waschzyklon W2 zugeführt. Das Frischwasser dient zum einen der Aufrechterhaltung des notwendigen Füllstandes an der Zyklonpumpe und zum anderen einer Verdünnung der Suspension wodurch ein zusätzlicher Reinigungseffekt zur Aufkonzentrierung der Kohlenstofffaserfraktion erzeugt wird. Während der Unterlauf des W2 als Wertfraktion für die weitere Aufwertung verwendet werden kann, wird der Oberlauf des W2 in den Zulauf des W1 gegeben und erfährt einer erneuten Nachreinigung. Der am Separationszyklon S1 entstandene Oberlauf wird dem zweiten Separationszyklon zugeführt und eine erneute Separation, analog des S1, durchgeführt. Dadurch wird gewährleistet, dass Kohlenstofffaserpartikel, die über den Unterlauf S1 eigentlich den Waschsritten hätten zugeführt werden sollen, nochmals separiert werden. Partikel die am S2 in den Oberlauf gelangen werden nach zweifacher Separation aus dem System entfernt und der Epoxidharzfraktion zugeordnet. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Tabelle 4.12 zusammengetragen.

Tabelle 4.12: Ergebnisse der Zyklonverschaltung

	Einstufig (Zyklon S1)		Vierstufig (Abbildung 4.23)	
	UL (S1)	OL (S1)	UL (W2)	OL (W2)
Feststoffkonzentration in g/l	57,16	17,86	43	12
CF- Gehalt in %	20,45	11,93	14,2	10,8
CF- Konzentration in g _{CF} /l	53,40	14,31	6,1	1,3
Verhältnis der OL/UL-Konzentration	3,3		4,7	

Wird nur ein Hydrozyklon genutzt ist das Verhältnis zwischen den absoluten Werten der CF-Konzentration (aus OL und UL), bezogen auf 1 l Wasser 3,3. Bei der Verschaltung von vier Hydrozyklonen beträgt das Verhältnis 4,7. Somit ist das Ergebnis der Verschaltung insgesamt besser zu bewerten und zeigt erfolgsversprechende Resultate, die die Laboruntersuchungen bestätigen. Dennoch sollten zukünftige Untersuchungen auch die Volumenströme berücksichtigen, um eine Gesamtbilanz mit absoluten Zahlen durchführen zu können. Auch weiterführende Untersuchungen sind essentiell, um eine abschließende Bewertung durchführen zu können. Aufgrund der Vielzahl der Parameter (konstruktive und verfahrenstechnische) gibt es zahlreiche nicht berücksichtigte Einstellungen, die aufgrund der begrenzt zur Verfügung stehenden Zeit nicht untersucht werden konnten. Somit bestehen ggf. noch Optimierungsmöglichkeiten. Da die durchgeführten Experimente zum Teil voneinander abhängig und daher nacheinander erfolgen mussten und der Zeitaufwand zur Entwicklung der Analytik größer als geplant war, wäre mehr Zeit für die Findung bestmöglicher Einstellungen notwendig gewesen. Die Maßnahmen aufgrund des Covid-19-Virus erschwerten den Zugang und die Nutzung von Technika und Laboren und verursachten damit einen reduzierten Umfang der praktischen Untersuchungen

4.4. Aufbereitung des Prozesswassers

Für das nass-mechanische Verfahren stellt Wasser das Prozessmedium dar, in dem feinste Kohlenstofffasern und Epoxidharz in Suspension vorliegen. Für ein nachhaltiges und umweltschonendes nassarbeitendes Aufbereitungsverfahren ist der für die Aufbereitung des Prozesswassers erforderliche Aufwand von entscheidendem Interesse. Ziel ist es, dass Wasser im Kreislauf zu führen, so dass Frischwasser weitestgehend eingespart werden kann. Die Reinigung des Wassers von den festen Partikeln erfolgt in einer Filterkammerpresse. Ein Foto der verwendeten Presse findet sich im Anhang 1. Die Bestimmung der Wasserqualität erfolgte mit der Bestimmung des CSB-

Wertes (chemischer Sauerstoffbedarf). Dieser ist ein Maß für die Summe aller organischen Verbindungen im Wasser. Nach Abwasserverordnung Anhang 22 für die chemische Industrie dürfen Abwässer bis zu einem CSB- Wert von 2.500 mg/l in das öffentliche Abwassersystem eingeleitet werden. Ein weiterer Kennwert, der eine Bewertung des Wassers ermöglicht, ist der Nephelometrische Trübungswert (NTU). Bei der Analysemessung wird das Streulicht im 90 Grad Winkel gemessen, bis zu einer Trübung von 5 NTU ist das Wasser als klar anzusehen, bei einer Trübe von 5 bis 30 NTU weist das Wasser eine leichte Trübung auf. Wasser mit einer Trübe >50 NTU wird als trübes Wasser bezeichnet. In Tabelle 4.13 sind die beiden Kennwerte (CSB und NTU) des untersuchten Abwassers im Vergleich zu Leitungswasser aufgeführt.

Tabelle 4.13: Vergleich von Leitungswasser und Prozesswasser aus dem Aufbereitungsprozess

	CSB in mg/l	NTU
Grenzwert [Trüb00, Vero04]	200	>5
Leitungswasser	13,4	0,16
Filtrat UL	120	3,26
Filtrat OL	44	0,78

Es zeigt sich, dass durch die Filterkammerpresse ein Filtrat erzeugt, was den Anforderungen seitens CSB- Wert als Industrieabwässern entspricht, mit Blick auf die Trübe ist das Filtrat sogar als klares Wasser anzusehen. Unter dieser Voraussetzung kann das Prozesswasser, was für die nass- mechanische Aufbereitung benötigt wird bedenkenlos dem Prozess dauerhaft zugeführt werden. Der Filterkuchen, der an der Filterkammerpresse entsteht kann dem eigentlichen Aufbereitungsprozess wieder zugeführt werden. Somit entstehen keine Abwässer oder ähnliches, die entsorgt werden müssen. Somit bestätigt das entwickelte Verfahren den Anspruch, dass neben der vollständigen Verwertung der CFK- Abfälle keine weiteren Abfallströme anfallen und damit umweltfreundlicher und ressourcenschonender als bisherige Verfahren zum Recycling von CFK- Abfällen ist.

4.5. Verfahrensfließbild und Bilanzierung

Der Pilotversuch erfolgte batchweise mit 130 kg CFK-Produktionsabfall, in denen neben CFK mit 59,5 % Kohlenstofffaseranteil, auch 27 % Störstoffe enthalten waren. Aufgrund der unzureichenden Ergebnisse der Sortierung im Hydrozyklon (siehe Kapitel 4.3) erfolgt die Bilanzierung zur Gewinnung aufgeschlossener Kohlenstofffasern über den Idealfall mittels Schwimm-Sink Analyse. Das im „Carbon Revive“ Projekt entwickelte nass-mechanische Verfahrensfließbild ist mit der zugehörigen Massebilanz in

Abbildung 4.24 dargestellt. Die zugehörige Wertstoffbilanz ist separat tabellarisch erfasst. Die verwendeten Maschinen sind mit Fotos und den zugehörigen technischen Daten im Anhang 1 aufgeführt.

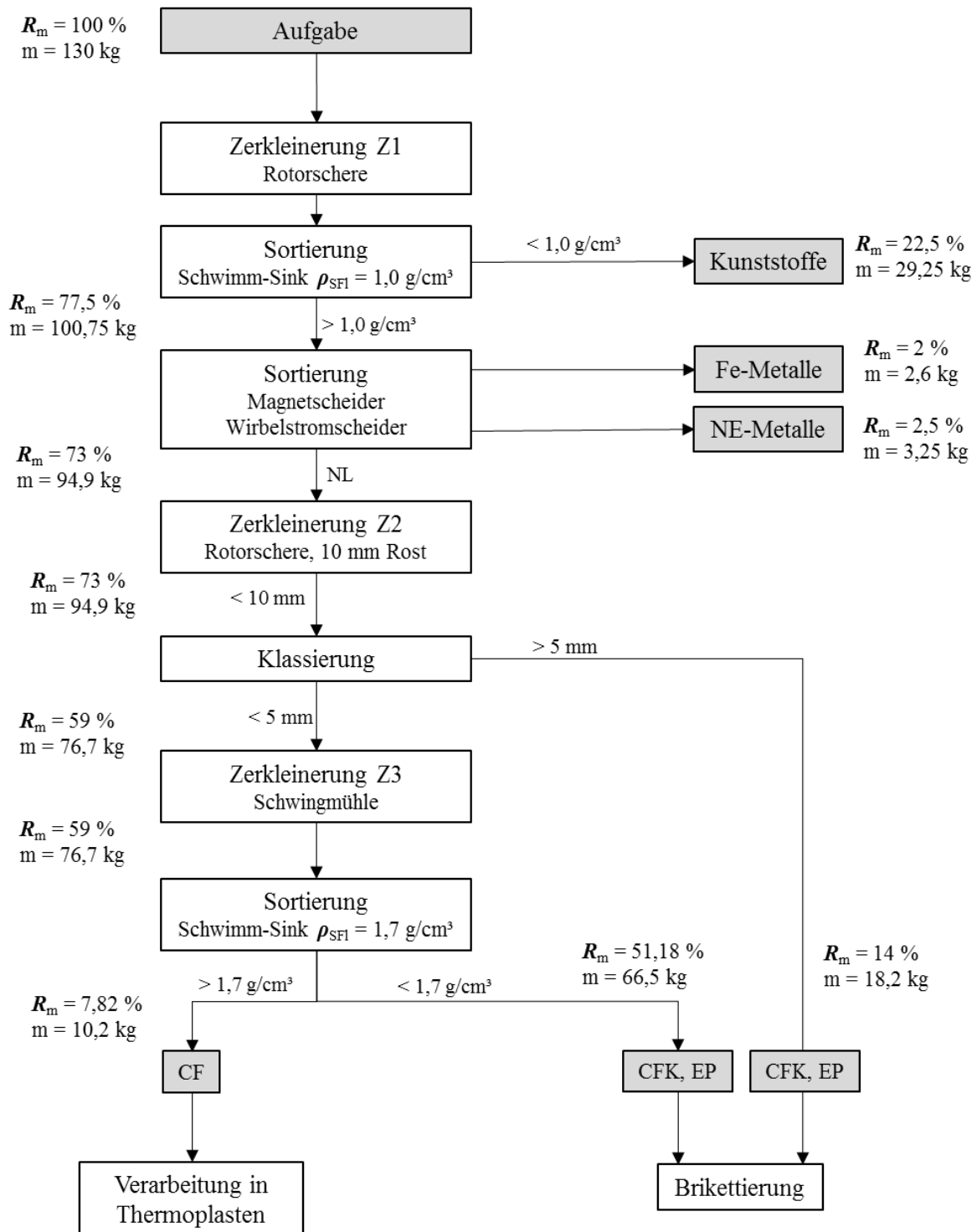


Abbildung 4.24: Verfahrensfließbild und Massebilanz des entwickelten nass-mechanischen Verfahrens

Die zugehörigen verfahrenstechnischen Kennzahlen sind in der nachfolgenden Tabelle 4.14 für ein kontinuierlich laufendes Verfahren zusammengefasst. Da sich die

Werte nur ändern, wenn der Massenstrom geändert wird (z.B. nach jedem Sortierprozess), sind der Übersichtshalbe auch nur diese angegeben. Die Berechnungen erfordern folgende Annahmen als Randbedingungen:

- Die vollständig abgetrennten Störstoffe (Kunststoffe, Metalle) enthalten kein CFK
- Beide Produkte aus der Klassierung (bei 5 mm) weisen einen Kohlenstofffasergehalt von 59,5 % auf

Tabelle 4.14: Verfahrenstechnische Kennzahlen zur Wertstoffbilanz

Prozessschritt	Masseausbringen R_m in %	Gehalt c_{CF} in %	Wertstoffinhalt WI in kg/10 t	Wertstoffausbringen $R_{C\ CF}$ in %
Aufgabe	100,0	43,4	4340,0	100,0
Zerkleinerung Z2	73,0	59,5	4343,0	100,0
Klassierung > 5mm	14,0	59,5	833,0	19,2
SSS < 1,7 g/cm ³	51,2	56,5	2865,7	66,0
SSS > 1,7 g/cm ³	7,8	82,0	641,3	14,8
Σ	-	-	4340,0	100,0

Mit dem entwickelten Verfahren zur Aufbereitung von CFK-Abfall ist es unter den genannten Bedingungen möglich, Kohlenstofffaserprodukte mit einem Gehalt von 82 % zu gewinnen. Vom enthaltenden Wertstoff konnten so etwa 15 % abgetrennt werden. Bei 130 kg Aufgabematerial entspricht dies einer Menge von etwa 10 kg. Im Schwimmgut sind noch etwa 66 % der Kohlenstofffasern enthalten (im Verbund gebunden bzw. als Fehlausträge). Die hohe Reinheit des Kohlenstofffaserproduktes zeigt aber, dass der Sortierprozess als solches gut funktioniert. Folglich kann für die Aufschlusszerkleinerung ein Verbesserungspotential ausgewiesen werden, was zukünftig weiter untersucht werden sollte.

5. Fazit

Im Rahmen des „CarbonRevive“ Projektes wurden Grundlagenuntersuchungen zum Zerkleinern von CFK und Sortieren aufgeschlossener Kohlenstofffasern durchgeführt. Zur Bewertung der Zerkleinerungsuntersuchungen wurde ferner ein Analyseverfahren entwickelt. Weiterhin gab es Untersuchungen zur Verstärkung von Thermoplasten mit Kohlenstofffaser aus einer stark feuchten Suspension. Ausgehend von den Grundlagenuntersuchungen konnte ein nass-mechanisches Verfahrensbild zur Aufbereitung von CFK-haltigen Abfällen entwickelt werden. Die wesentlichen Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst:

- ✓ Die Maschinenauswahl erfolgte auf Basis von diversen Grundlagenuntersuchungen, Variantenvergleichen und Maschinenverfügbarkeiten.
- ✓ Es wurde ein Analyseverfahren entwickelt und optimiert, mit dem der Zerkleinerungserfolg erstmals quantifizierbar wird.
- ✓ Es konnte ein nass-mechanisches Verfahren zur Aufbereitung von CFK-Abfällen entwickelt werden.
- ✓ Aufgrund der verwendeten nass-mechanischen Prozesse entstehen keine umweltbelastenden Schadstoffe oder Rückstände (Kohlenstofffaserstaub, Chemikalien, Abgase).
- ✓ Es konnte ein Kohlenstofffaserprodukt mit hoher Reinheit (82 % Kohlenstofffasergehalt) hergestellt werden.
- ✓ Es konnten von insgesamt 43,4 % enthaltenen Kohlenstofffasern circa 8 % für eine erneute stoffliche Verwertung zurückgewonnen werden (aus 130 kg CFK-haltigem Abfall entspricht das 10,2 kg Kohlenstofffasern).
- ✓ Die weiteren entstandenen Produkte minderer Qualität werden einer stofflichen und energetischen Verwertung zugeführt (Brikettierung gemeinsam mit metallhaltigen Stäuben). Die gezielte Entsorgung hat zudem den Vorteil, dass die Kohlenstofffasern als Substitut für beispielsweise Koks dienen. Somit besitzen die Produkte geringerer Qualität ebenfalls einen Zweck und helfen Primärressourcen einzusparen. Zudem werden die Kohlenstofffasern gezielt dem Kreislauf zur Entsorgung entnommen. Eine Anreicherung in anderen Aufbereitungsprodukten wird verhindert.
- ✓ Durch einen Pilotversuch mit 130 kg Aufgabemasse konnte nachgewiesen werden, dass das Verfahren auch für größere Materialmengen funktioniert.
- ✓ Das verwendete Prozesswasser kann im Kreislauf geführt und mittels Filterkammerpresse vollständig von Feststoffen gereinigt werden.

- ✓ Mit Hilfe von vergleichsweise einfacher, kostengünstiger, robuster und bereits vorhandener Maschinenteknik konnte gezeigt werden, dass ein CFK-Hochleistungsverbundwerkstoff stofflich recycelt werden kann. Somit ist das entwickelte Aufbereitungsverfahren in zweierlei Hinsicht nachhaltig und ressourcenschonend:
 - es wird auf komplizierte, wartungs- und kostenintensive Technik verzichtet
 - das angereicherte Kohlenstofffaserprodukt stellt einen hochwertigen Rohstoff dar, welcher durch Abnehmer stofflich verwertet werden kann, um qualitätsärmere Produkte gezielt aufzuwerten.

Zukünftige Untersuchungen sollten folgende Probleme/ Fragestellungen weiterverfolgen:

- Einfluss von CFK-haltigen Restverbunden und Fehlasträgen in der NE-Metallfraktion bzw. Kunststofffraktion für den jeweiligen nachfolgenden Verwertungsweg
- Abtrennung und Sortierung der frei aufgeschlossenen Kohlenstofffasern aus dem Zerkleinerungsgemisch mittels Hydrozyklon
- Qualitative und quantitative Untersuchungen der mittels Hydrozyklon abgetrennten Kohlenstofffasern
- Optimierung der Aufschlusszerkleinerung für ein größeres Wertstoffausbringen
- Optimierung der Compound-Eigenschaften im Extrusionsverfahren, insbesondere von PA6.6-CF-Verbunden, unter anderem durch die gezielte Anwendung passender Haftvermittler
- Ermittlung der Einflussgrößen durch Schneckenkonfiguration und Prozessgrößen auf das Compound-Ergebnis

6. Literaturverzeichnis

- [Akwa00] AKW APPARATE & VERFAHREN GMBH U. CO. KG: *Betriebsanleitung für Hydrozyklone und Ringverteiler*. Amberg
- [Birr16] BIRR, THOMAS: *Verarbeitung von langglasfaserverstärkten Thermoplasten für Spritzgussanwendungen auf dem Planetwalzenextruder*. Berlin, Technische Universität Berlin, 2016
- [Davi85] DAVIDS, ANDREAS: *Beitrag zur Nassmahlung in Rohrschwingmühlen*. Freiberg : TU Bergakademie Freiberg, 1985
- [EbKL15] EBERT, RICO ; KRAMPITZ, THOMAS ; LIEBERWIRTH, HOLGER: Recycling von Carbonfasern. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K. ; GOLDMANN, D. (Hrsg.): *Recycling und Rohstoffe. Band 8*. Neuruppin : TK Verlag, 2015 — ISBN 978-3-944310-20-6, S. 563–575
- [GrLF18] GREIF, HELMUT ; LIMPER, ANDREAS ; FATTMANN, GORDON: *Technologie der Extrusion: Lern- und Arbeitsbuch für die Aus- und Weiterbildung. 2.*, aktualisierte und neu bearbeitete Auflage. München : Hanser, 2018 — ISBN 978-3-446-43693-0
- [GrSA15] GRELLMANN, W. ; SEIDLER, S. ; ALTSTÄDT, V. (Hrsg.): *Kunststoffprüfung. 3. Auflage*. München : Hanser, 2015 — ISBN 978-3-446-44350-1
- [Habe16] HABERSTROH, E.: *Neuartige Methode zur Optimierung des Mischprozesses im Kautschuk-Innenmischer (IGF-AiF-Schlussbericht)*. Hannover, 2016
- [Herd14] HERDEGEN, NIKOLAUS: *Wenn Carbon auf Elektronik trifft*. URL https://www.hofer-vliesstofftage.de/vortraege/2014/2014_1.pdf. — Hofer Vliesstofftage 2014
- [Höff85] HÖFFL, KARL: *Zerkleinerungs- und Klassiermaschinen*. Leipzig : Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1985
- [HoMM14] HOWARTH, JACK ; MAREDDY, SADA S. R. ; MATIVENGA, PAUL T.: Energy intensity and environmental analysis of mechanical recycling of carbon fibre composite. In: *Journal of Cleaner Production* Bd. 81 (2014), S. 46–50
- [JVRW18] JEPSEN, DIRK ; VOLZ, SUSANNE ; REIHLEN, ANTONIA ; WIRTH, OLAF ; VOLLMER, ANNETTE ; SPENGLER, LAURA: *Themenbereich B: Exemplarische und übertragbare Beispiele - Themenblock 1: Grundlagen Materialwissen*. URL <https://docplayer.org/76047722-Themenbereich-b-exemplarische-und-uebertragbare-beispiele-themenblock-1-grundlagen-materialwissen.html>. - abgerufen am 2020-11-12
- [Khdh00] KHD HUMBOLDT WEDAG AG: *Betriebsanleitung zur Unwucht-Schwingmühle Palla-VMS*. Köln

- [KHGB15] KREIBE, SIEGFRIED ; HARTLEITNER, BERNHARD ; GOTTLIEB, ANITA ; BERKMÜLLER, RUTH ; FÖRSTER, ANDREAS ; TRONECKER, DIETER ; REINELT, BIRGIT ; WAMBACH, KARSTEN ; U. A.: *MAI Recycling – Entwicklung ressourceneffizienter CFK-Recyclingverfahren und Prozessketten für die künftige Bereitstellung qualitativ hochwertiger rC-Halbzeuge* (Schlussbericht). Augsburg, 2015
- [KoBR19] KOHLGRÜBER, KLEMENS ; BIERDEL, MICHAEL ; RUST, HARALD: *Polymer-Aufbereitung und Kunststoff-Compoundierung: Grundlagen, Apparate, Maschinen, Anwendungstechnik*, 2019 — ISBN 978-3-446-46079-9
- [KrTL17] KRAMPITZ, THOMAS ; THÜM, SOPHIA ; LIEBERWIRTH, HOLGER: Charakterisierung von Stäuben, die bei der mechanischen Zerkleinerung von CFK entstehen. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K. J. ; THIEL, S. ; THOMÉ-KOZMIENSKY, E. ; GOLDMANN, D. (Hrsg.): *Recycling und Rohstoffe. Band 10*. Neuruppin : TK-Verlag, 2017 — ISBN 978-3-944310-34-3, S. 235–246
- [Laga19] LAGA, BUND/LÄNDER-ARBEITSGEMEINSCHAFT ABFALL: *Entsorgung faserhaltiger Abfälle* (Abschlussbericht), 2019
- [LieB14] LIEBERWIRTH, HOLGER: *Vorlesung Sortiermaschinen*. Freiberg : TU Bergakademie Freiberg, 2014
- [Mixa19] MIXACO MASCHINENBAU, DR. HERFELD GMBH & CO. KG: *Technisches Datenblatt LAB CM SM/MB*. Neuenrade, 2019
- [MMTP16] MELENDI-ESPINA, SONIA ; MORRIS, CHRIS ; TURNER, THOMAS ; PICKERING, STEPHEN: *Recycling of carbon fibre composites, Konferenz Carbon 2016*. Penn State University, State College, US : Konferenz Carbon 2016, 2016
- [Nick96] NICKEL, W. (Hrsg.): *Recycling-Handbuch: Strategien - Technologien - Produkte*. Düsseldorf : VDI-Verl, 1996 — ISBN 978-3-18-401386-8
- [Schu86] SCHUBERT, HEINRICH: *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe*. Bd. 2. 3., durchges. Aufl. Leipzig : Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1986
- [SeTe19] SEILER, ELISA ; TEIPEL, ULRICH: *Mechanische und Chemische Aufbereitung von CFK-haltigen Reststoffen*. Berlin, 2019
- [SQTB18] STOCKSCHLÄDER, JAN ; QUICKER, PETER ; THIEL, CHRISTOPHER ; BECKMANN, MICHAEL ; BAUMANN, WERNER ; WEXLER, MANUELA ; STAPF, DIETER ; KORALEWSKA, RALF ; U. A.: Behandlung von Carbonfaserhaltigen Abfällen in Hausmüllverbrennungsanlagen - Zwischenergebnisse eines UFOPLAN Vorhabens. In: *Müll und Abfall* (2018), Nr. 5, S. 220–227
- [Stat16] STATISTIKA RESERCH DEPARTMENT: *Verarbeitete Menge Carbonfaserverstärkter Kunststoffe für den Automobilbau in Europa in den Jahren 2014 bis 2020*. URL <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/660175/umfrage/menge-der-carbonverstaerkter-kunststoffe-fuer-den-automobilbau-in-europa/>

- [Traw95] TRAWINSKI, H.: *Der Trennvorgang im Hydrozyklon* : Aufbereitungstechnik AT Mineralprocessing, 1995
- [Trüb00] *Trübung*. URL <https://www.chemie.de/lexikon/Tr%C3%BCbung.htm>. - abgerufen am 2020-11-30
- [Vero04] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer - Anhang 27 Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren (CP-Anlagen) sowie Altölaufarbeitung, 2004
- [Walt17] WALTZ, HANNELORE: *Trennverfahren für Feststoff/Flüssigkeits-Gemische*. URL <https://docplayer.org/61522117-Trennverfahren-fuer-feststoff-fluessigkeits-gemische.html>. - abgerufen am 2020-11-12
- [Wang02] WANG, ZHEQIONG: *Numerical simulation of fiber separation in hydrocyclones*. Vancouver, University of British Columbia, 2002
- [WMSK18] WITTEN, ELMAR ; MATHES, VOLKER ; SAUER, MICHAEL ; KÜHNEL, MICHAEL: *Composites-Marktbericht 2018* : Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe, Carbon Composites e.V., 2018

Anhang 1

Liste der im Pilotversuch verwendeten Maschinen mit den zugehörigen technischen Daten und Bildern zur Veranschaulichung.

Zerkleinerung 1: Vierwellen-Rotorschere, Fa. Untha

Baugruppe	Parameter	Wert	Einheit
Antrieb	Installierte Antriebsleistung	4x44	kW
	Drehzahl Hauptwellen	21-29	U/min
	Drehzahl Nebenwellen	32-43	U/min
Geometrie	Scheibendurchmesser	134,95	mm
	Schneidwerksbreite	700	mm
	Schneidwerkslänge	750	mm
	Lochsieb	15-40	mm

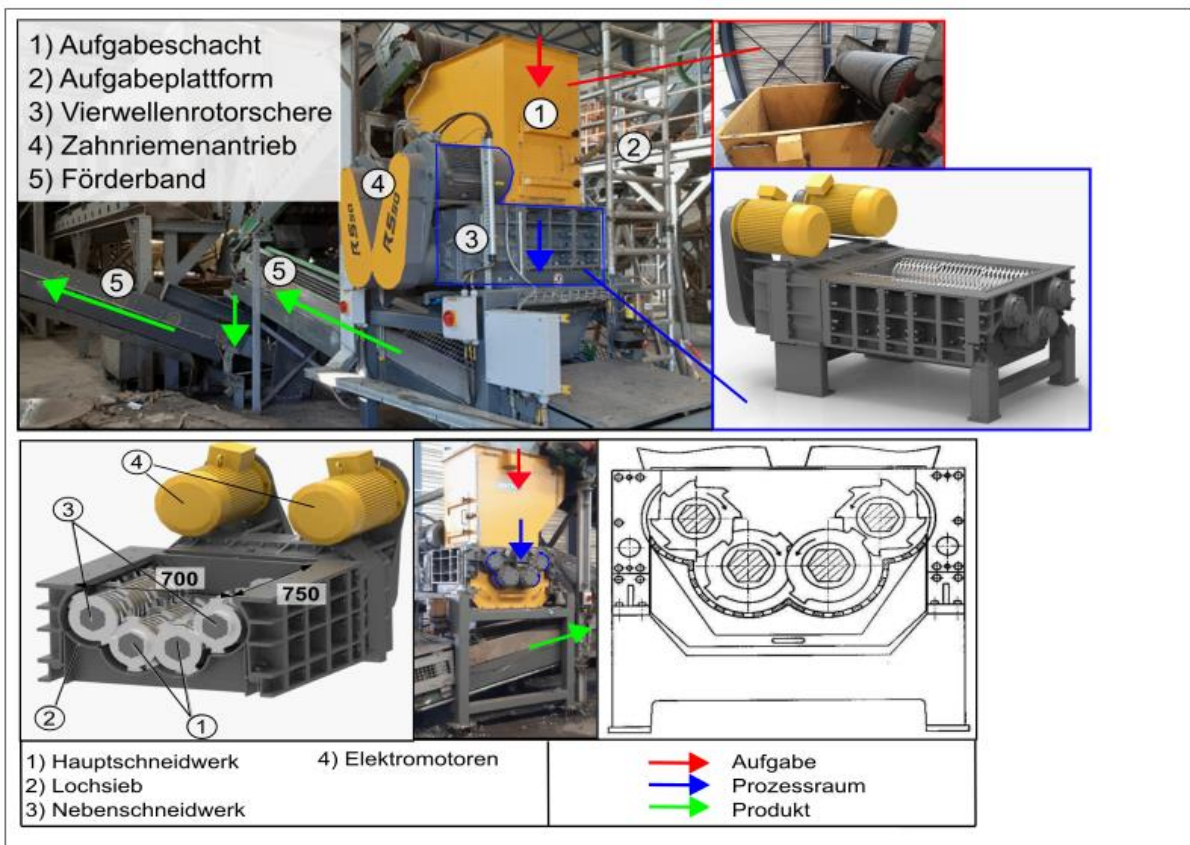


Abbildung: Aufbau Rotorschere Fa. Untha

Sortierung zur Abtrennung der Störstoffe

Sortierung Kunststoffe - Schwimm-Sink Scheider, B u. B Anlagenbau

Baugruppe	Größe	Einheit
Volumen	75	l
Trennfläche	200 x 700	mm
Anzahl der Trennwalzen	7	-
Austragsschnecke Schwimmgut	100 x 500	mm
Austragsschnecke Sinkgut	100 x 2000	mm



Abbildung: links: schematischen Aufbau [JVRW18] // mitte: Draufsicht des Schwimm-Sink Scheiders // rechts: Austragsschnecke für das Schwimmgut (Kunststoff)

Sortierung Fe- Metalle - Magnetscheider, Fa. Steiner

Baugruppe	Parameter	Wert	Einheit
Antrieb	Installierte Antriebsleistung	1,5	kW
	Bandgeschwindigkeit	0,5 – 3	m/s
Magnetfeld	Elektromagnet	500 - 2000	Gauss

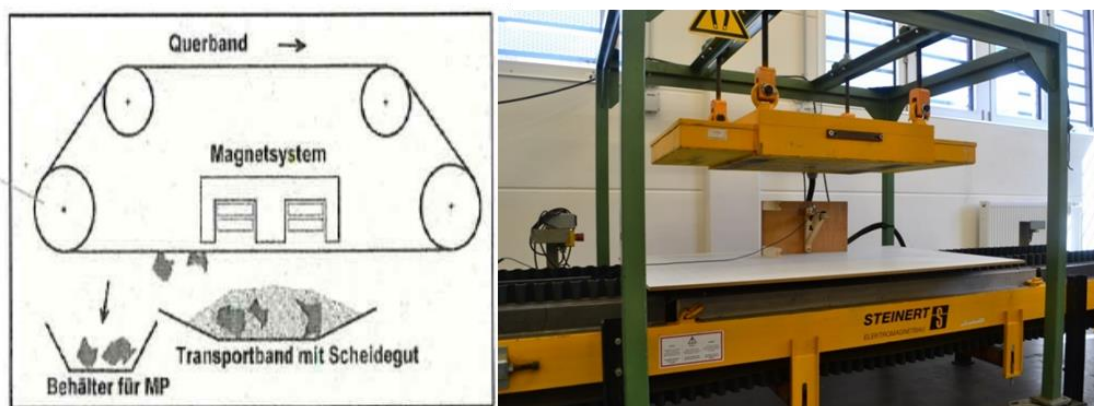


Abbildung: link: schematischer Aufbau des Magnetscheiders mit Querband für den kontinuierlichen Betrieb [Lieb14] // rechts: Versuchsanlage Magnetscheidung (diskontinuierlich)

Sortierung NE-Metalle - Wirbelstromscheider, Fa. Steiner

Baugruppe	Parameter	Wert	Einheit
Antrieb	Installierte Antriebsleistung	1,5	kW
	Bandgeschwindigkeit	0,5 – 2,5	m/s
Polrad	Zentrisches Polrad	6	Stk.

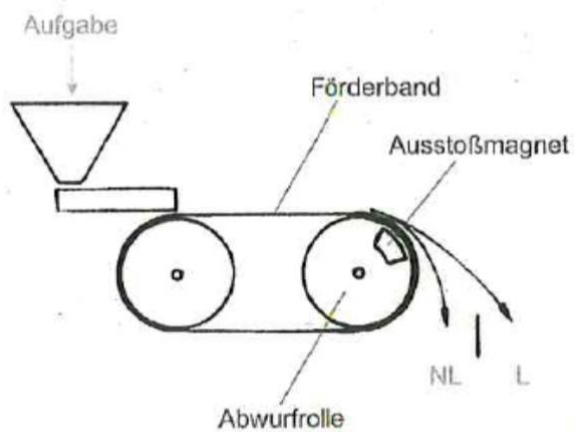


Abbildung: links: schematischer Aufbau eines Wirbelstromscheider (L= NE- Metalle) [Lieb14] // rechts: Versuchsanlage Wirbelstromscheider

Zerkleinerung 2: Zweiwellen-Rotorschere, Fa. Ermafa

Baugruppe	Parameter	Wert	Einheit
Antrieb	Installierte Antriebsleistung	2x1,5	kW
	Rotorumfangsgeschwindigkeit	0,073	m/s
Geometrie	Anzahl Werkzeuge	2x16	-
	Scheibendurchmesser	134,95	mm
	Scheibenbreite	9,5	mm
	Scheibenabstand	0,2	mm



Links: Seitenansicht der Rotorschere, Fa. Ermafa // rechts: Draufsicht in Zerkleinerungsraum

Zerkleinerung Z3 – Schwingmühle RSM-250-2v

Baugruppe	Parameter	Wert	Einheit
Antrieb	Unwuchtantrieb		-
	Antriebsleistung	30	kW
	Frequenz	20-50	s ⁻¹
Mahlrohr	Durchmesser	250	mm
	Länge	2000	mm
	Anzahl	4 bzw. 2x2	-
Mahlkörper	Anzahl	20 / Rohr	-
	Stäbe	30 x 1900	mm
	Mahlkörperfüllungsgrad	60	%

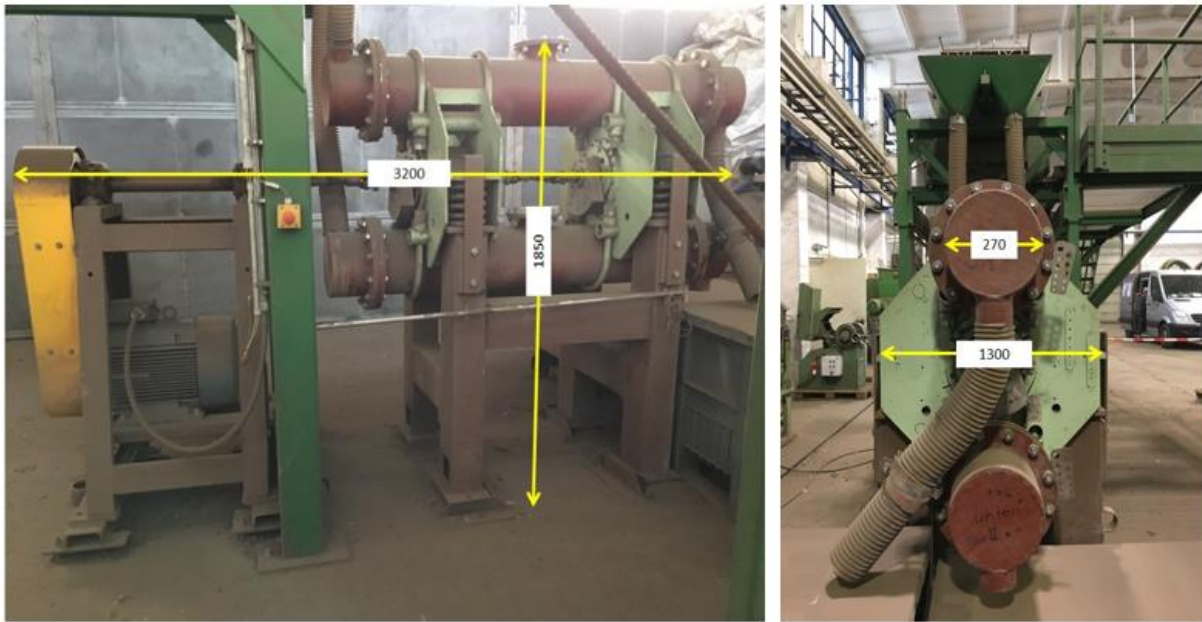


Abbildung: Vorder- und Seitenansicht der Schwingmühle RSM-250-2v

Sortierung Kohlenstofffaser – Hydrozyklonanlage, Eigenbau SiC Processing

Baugruppe	Parameter	Wert	Einheit
Hydrozyklon	AKW RWS 105		
	Innendurchmesser	50	mm
	Durchmesser OL-Düse	10	mm
	Durchmesser UL-Düse	8	mm
	Querschnitt ZL-Düse	18 x 9,8	mm



Abbildung: Versuchsanlage zur mehrstufigen Zyklonierung nach Abbildung 4.23

Aufbereitung des Prozesswassers – Filterkammerpresse, Fa. Netzsch

Baugruppe	Parameter	Wert	Einheit
Pressplatten	Anzahl	11	-
	Abmessung	250 x 250	mm
	Kapazität (abh. von Feststoffdichte)	5-10	kg

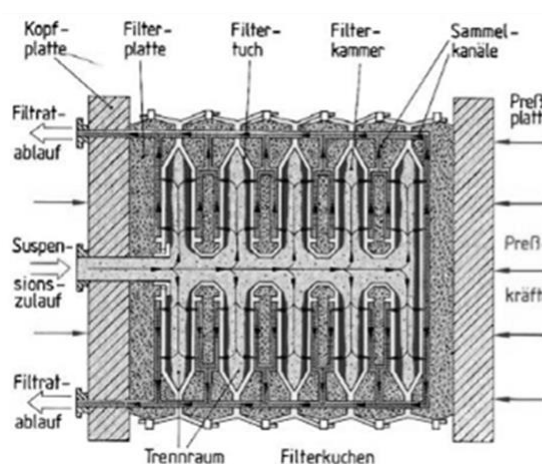


Abbildung: links: schematischer Aufbau der Filterkammerpresse [Walt17] // rechts: Versuchsanlage Filterkammerpresse mit zentralem Suspensionszulauf und offenen Filtratauslauf

Anhang 2

Ergebnisse untersuchter Prozessstellgrößen bzw. Einflussparameter der Mischversuche:

a. Werkzeug und Werkzeugkonfiguration

Es wurden Versuche mit einem Schnellmisch-Werkzeug sowie einem Intensiv-Werkzeug durchgeführt. Sie unterscheiden sich durch die Form ihrer Werkzeugelemente (vgl. Abb. A.1). Darüber hinaus können beide Werkzeuge in ihrer Konfiguration variiert werden, indem die Höhen der einzelnen Werkzeugelemente durch das Einsetzen von Distanzscheiben verändert werden. Zusätzlich kann die Richtung der gekrümmten Werkzeugelemente des Intensiv-Werkzeugs gewechselt werden. Die Werkzeugkonfigurationen wirken entscheidend auf den Energieeintrag in das Mischgut aus. Entsprechend zeigte eine Werkzeugkonfiguration des Schnellmisch-Werkzeuges, bei der je 2 Distanzscheiben zwischen den Werkzeugelementen eingebaut waren, den besten Wärmeeintrag in eine Materialmenge von 1,5 kg PP.



Abbildung A.1: Schnellmisch-Werkzeug, Seitenansicht (re) und Intensiv-Werkzeug, Draufsicht (li)

b. Drehzahl

Der Antriebsmotor mit einer Leistung von 5,5 kW ermöglicht Werkzeugdrehzahlen von maximal 3200 U/min. Bei den durchgeführten Versuchen wurden Drehzahlen von 2000 U/min, 2500 U/min und 3000 U/min bei konstanter Werkzeugkonfiguration und Materialmenge miteinander verglichen. Den erfolgreichsten Wärmeeintrag in das Material konnte bei dem Versuch mit 300 U/min verzeichnet werden.

c. Reproduzierbarkeit

Mittels der Wiederholung ausgewählter Versuchsdurchführungen wurden die in einem ersten Versuch aufgezeichneten Temperaturverläufe bestätigt, weshalb von äußerst

geringen und entsprechend vernachlässigbaren Einflüssen durch vorherrschende systematische Fehlerquellen, beispielsweise durch Messtoleranzen, Raumtemperatur oder Luftfeuchtigkeit, ausgegangen werden kann.

d. Menge des Mischguts

Die Menge des Mischguts in einem Mischcontainer sowie das Volumen des Mischcontainers wirkt sich auf die Ausbildung der Mischtrombe und folglich auf den Energieeintrag in das Material aus. Bei dem Vergleich der Temperaturverläufe eines Versuchs mit 1,5 kg PP-Granulat im 6-Liter-Mischcontainer und einem Versuch mit 3 kg PP-Granulat im 12-Liter-Mischcontainer zeigten sich ein deutlich effizienterer Prozess bei Letztgenanntem (vgl. Abb. A.2).

e. Polymermaterial

Die aufzuwertenden, unverstärkten Polymermaterialien PP und PA6.6 sind in ihrem mikrostrukturellen Aufbau verschieden, was sich im Vergleich werkstoffspezifischer Kenngrößen zeigt. Bei den vergleichenden Mischversuchen zeigte sich, dass das PP-Material unter günstigsten Prozessbedingungen in unter 20 Minuten die notwendige Wärmeaufnahme zum Anschmelzen der Randschicht erreicht. Das PA6.6 benötigte hingegen bei einer Menge von 3 kg Material bereits 70 Minuten zum Erreichen einer Mischkammertemperatur von 130 °C. Die Versuchsdurchführung mit einer Menge von 1,5kg PA6.6 wurde nach 80 Minuten abgebrochen, da kein weiterer Energieeintrag in Form einer Temperaturerhöhung erkennbar war (vgl. Abb. A.2). Die eingebrachten Temperaturen erzielten keine Aufschmelzung der Granulatoberflächen, wie es für den Bondingprozess der Kohlenstofffasern notwendig wäre. Folglich besteht keine Aussicht auf eine erfolgreiche Anhaftung von Kohlenstofffasern bei dem Kunststoff PA6.6. Von weiteren Versuchen mit dem Material wurde aus Zeitgründen abgesehen.

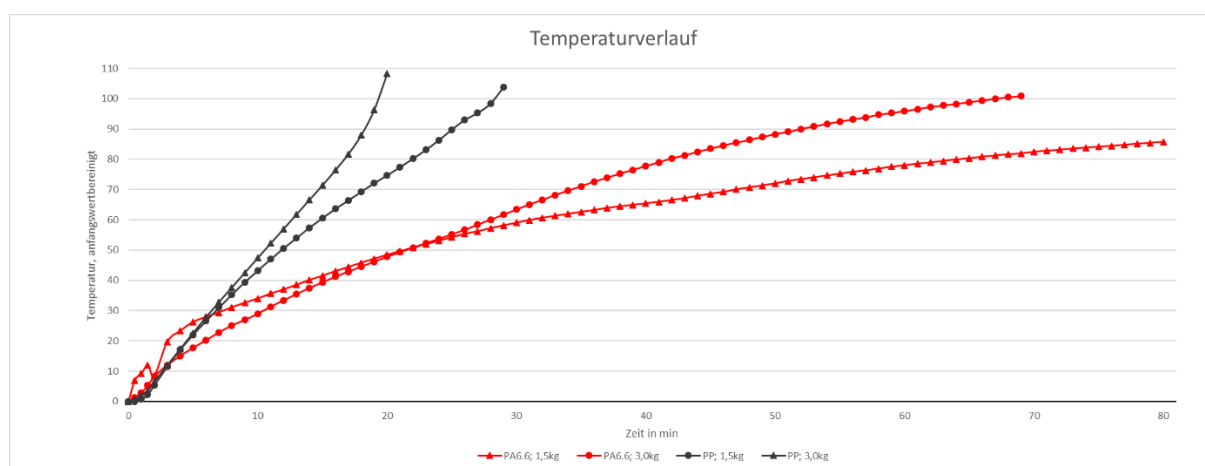


Abbildung A.2: Auswertung der Versuche zum Einfluss der Mischgutmenge und des Polymers

f. Zeitpunkt der Faserzugabe

Um eine qualitative Aussage über den Einfluss Zeitpunkts der Faserzugabe zu geben, wurden zwei Strategien miteinander verglichen. Bei Versuch *A* wurde eine definierte Menge Kohlenstofffasern bei Prozessstart zugegeben. Bei Versuch *B* erfolgte die Faserzugabe nach der Erwärmung des PP-Materials im Mischprozess auf 130 °C Mischkammertemperatur mit anschließender Haltedauer von 10 min, um eine Erwärmung tieferer Randbereiche der Granulatpartikel zu gewährleisten. Die Auswertung erfolgte mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen der Granulatoberflächen (vgl. Abb. A.3). Bereits rein qualitativ sind in der Aufnahme der Versuchsbedingungen *A* eingekürzte Kohlenstofffasern erkennbar, die auf eine starke Beanspruchung hinweisen. Unter Bedingung *B* zeigen sich die Fasern größerer Länge zum Teil von der Polymerschmelze der Randschicht umschlossen, infolge dieser Beobachtung Versuchsbedingung *B* in den nachfolgenden Versuchen favorisiert angewendet wird.

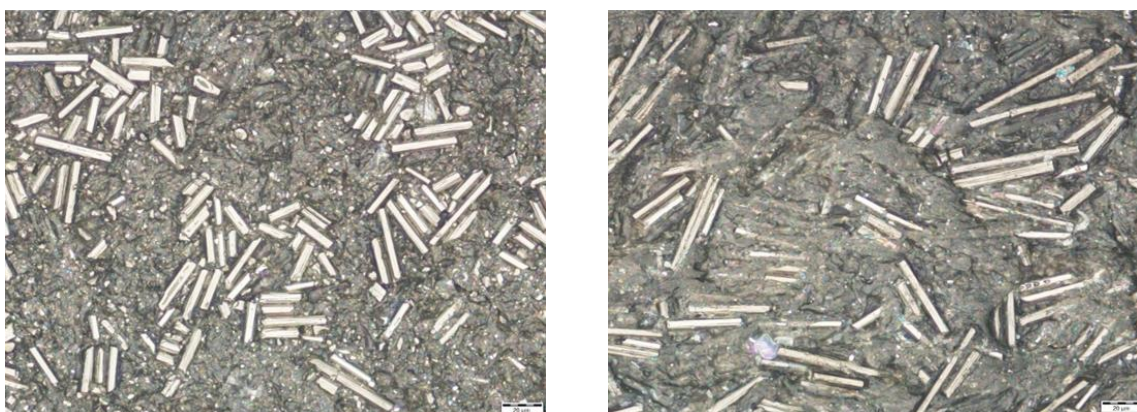


Abbildung A.3: Lichtmikroskopische Analyse des Zeitpunktes der Faserzugabe; li: Versuch A; re: Versuch B

g. Abkühlstrategie

Um eine schonende und effektive Abkühlung des Mischguts mit Kohlenstofffaseranhaftung zu gewährleisten, möglichst ohne dass es zu einer Ablösung nur schwach anhaftender Fasern kommt, wurden die Strategien

- einer pulsierenden Abkühlung mit einem Wechsel von 30 sek Mischen mit anschließenden 2 min passiver Abkühlung,
- einer Abkühlung unter geringer Drehzahl sowie
- einer Abkühlung ohne Mischen.

Unter anderem aufgrund der mit Fasern übersättigten Mischungen (ungenauere Dosierung der Fasermengen) konnten keine markanten qualitativen Unterschiede zwischen den getrachteten Proben ermittelt werden.

h. Korngröße der Polymere

Für das Ziel einer möglichst hohen Verstärkungswirkung ist ein hoher Faseranteil notwendig. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Polymerpartikel zeigten eine hohe Belegungsdichte der Granulatoberflächen mit anhaftenden Fasern. Um den Faseranteil im Mischgut weiter zu steigern, besteht die Möglichkeit der Vergrößerung der Partikeloberfläche infolge kleinerer Kunststoffpartikel in höherer Anzahl.

Erste Versuche mit einem PP-Pulver scheiterten aufgrund des schwierigen Erwärmungsverhaltens im Containermischer. Aufgrund der geringen Partikelgrößen agglomerierte das gesamte Mischgut, sobald die Randschichten der Partikel plastifizierten. Eine Weiterverarbeitung war ausgeschlossen. Weitere Versuche erfolgten mit PP-Granulat, welche in einer Schneidmühle (SM2000, Fa. Retsch, Sieb: 3mm) zerkleinert wurden. Nach der Zerkleinerung lagen die Partikel in einer breiten Größenverteilung und mit unförmigen Geometrien vor, weshalb für die Auswertung des Anteils fest anhaftender Fasern nach der Partikelmasse erfolgte. Bei der leichtesten Partikelfraktion mit Massen von bis zu 0,99 mg zeigen die thermogravimetrischen Auswertungen (vgl. Kap. 3.2) einen erzielten Füllstoffgehalt von 3,4% Kohlenstofffasern im Compound. Mit steigender Partikelmasse sinkt erwartungsgemäß der Füllstoffgehalt. (vgl. Abb. A.4)

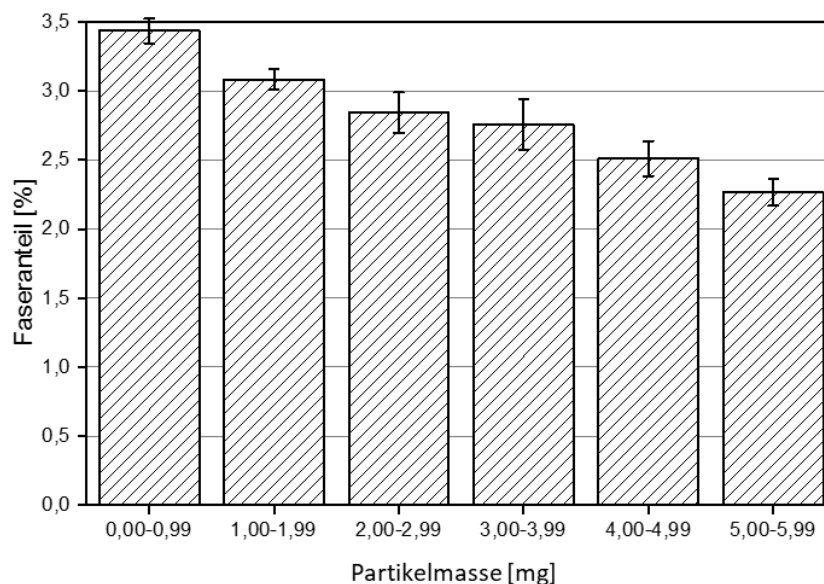


Abbildung A.4: Auswertung des Zusammenhangs zwischen Partikelmasse und Faseranteil

Fazit

Als Probleme der Mischversuche stellte sich einerseits der geringe Kohlenstofffaseranteil im Compound heraus. Auch bei dem höchsten erzielten Wert von 3,4 % CF-Anteil lassen sich keine verstärkenden Eigenschaftsveränderungen beobachten. Für praktische industrielle Anwendungen wird ein Faseranteil von mindestens 10 % benötigt. Andererseits konnte es in den durchgeführten Versuchen nicht vermieden werden,

dass ein Teil ungebundener Fasern in den Mischungen vorlag. Qualitative und quantitative Analysen zur Feststellung des Punkts, an dem die Fasersättigung in der Mischung erreicht ist, konnten keine repräsentablen Ergebnisse erzeugen. Bei der Weiterverarbeitung des Materials birgt der freie Faseranteil die Gefahr der Entstehung von Kohlenstofffaserstäuben. Dementsprechend ist die Anforderung eines staubfreien Aufbereitungsprozesses nicht erfüllt.

Anhang 3

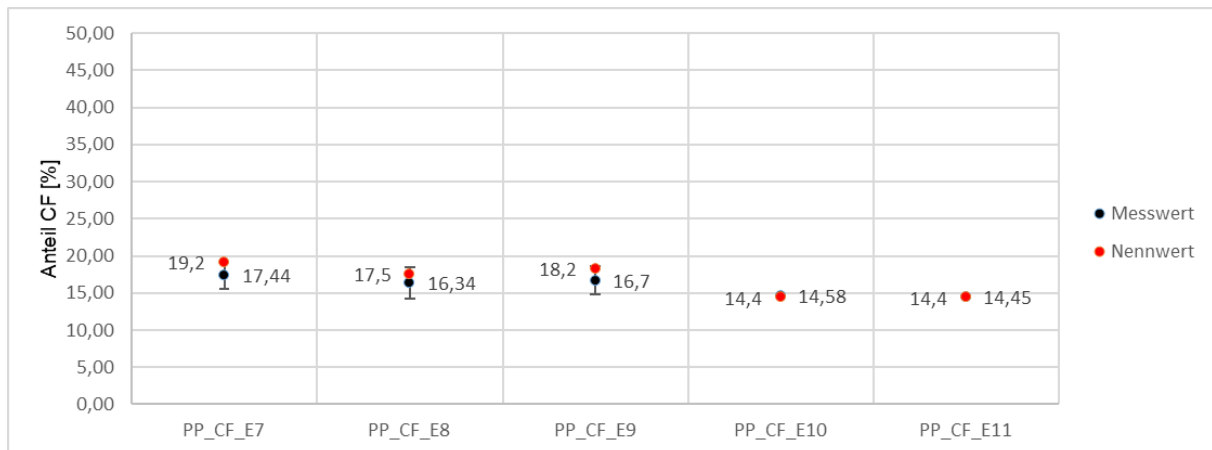


Abbildung: Auswertung der TGA-Messungen zur Bestimmung des tatsächlichen Kohlenstofffaseranteils in den Versuchs-Compounds PP_CF_E7 bis PP_CF_E11

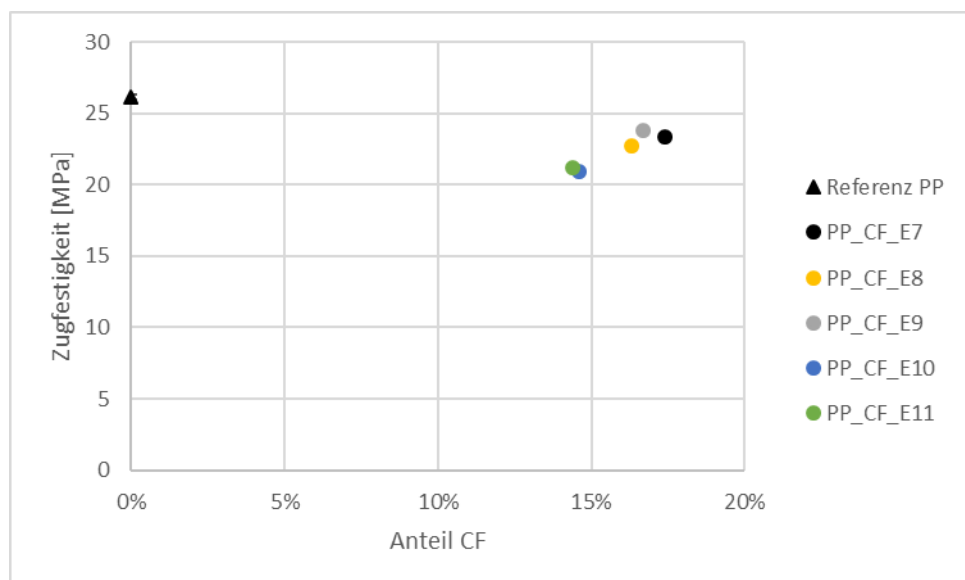


Abbildung: Auswertung der Zugfestigkeit der Versuchs-Compounds PP_CF_E7 bis PP_CF_E11

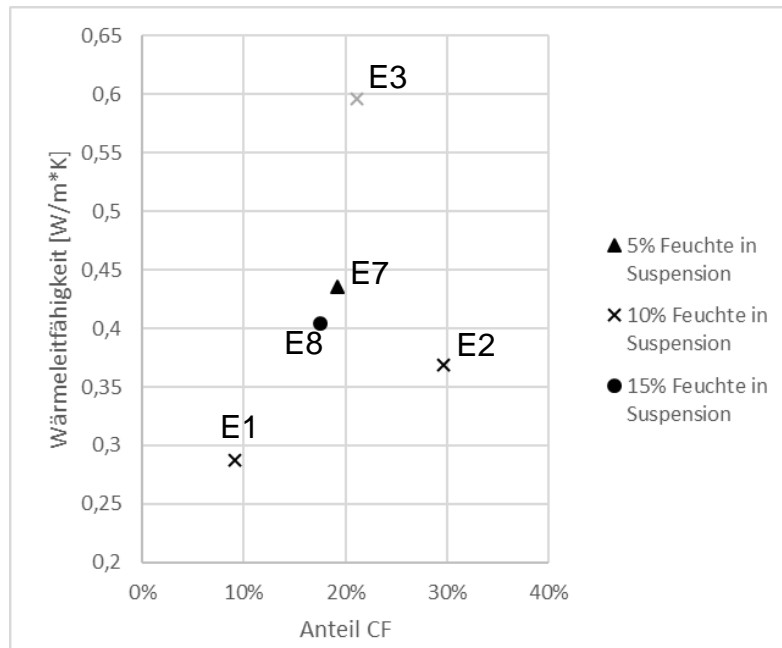


Abbildung: Auswertung der Wärmeleitfähigkeit [W/m*K] unter dem Aspekt des Feuchtegehalts in der Fasersuspension

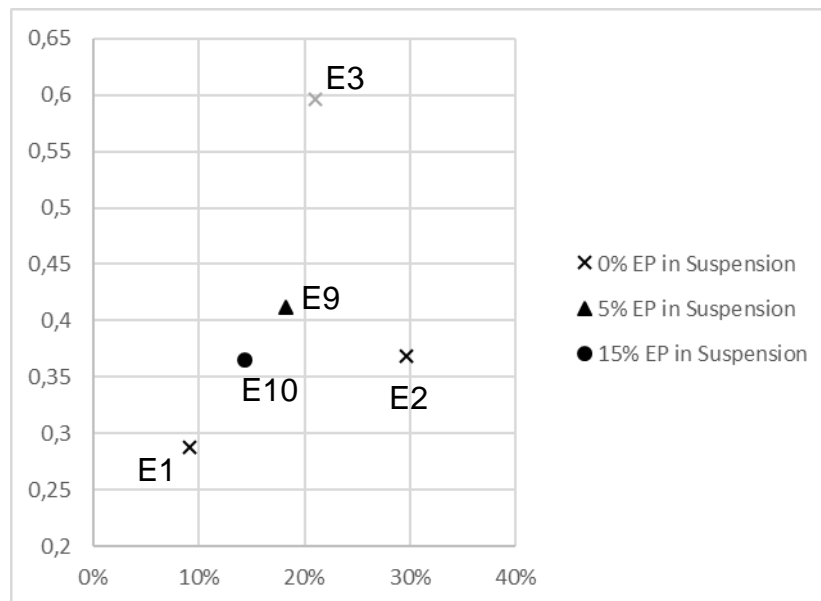


Abbildung: Auswertung der Wärmeleitfähigkeit [W/m*K] unter dem Aspekt des Epoxidharzgehalts in der Fasersuspension

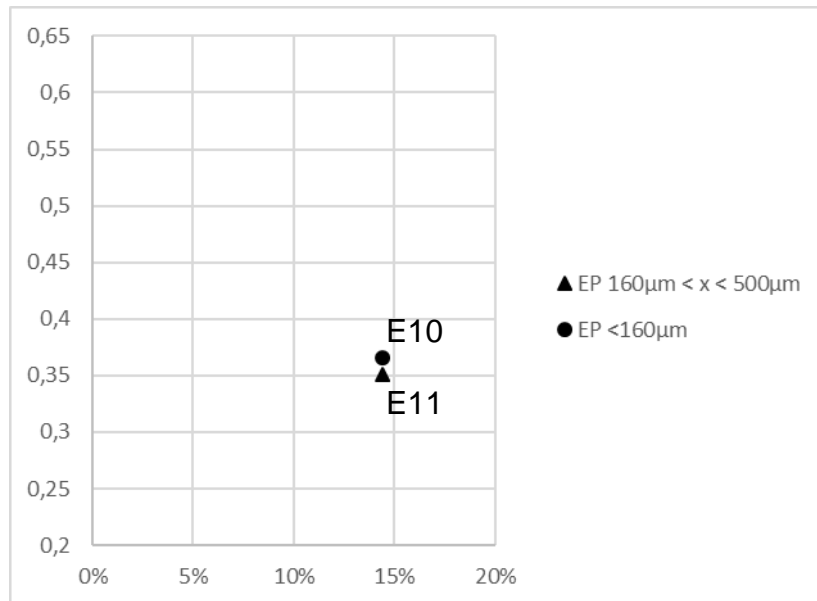


Abbildung: Auswertung der Wärmeleitfähigkeit [W/m*K] unter dem Aspekt der beige-mischten EP-Partikelgröße in der Fasersuspension