

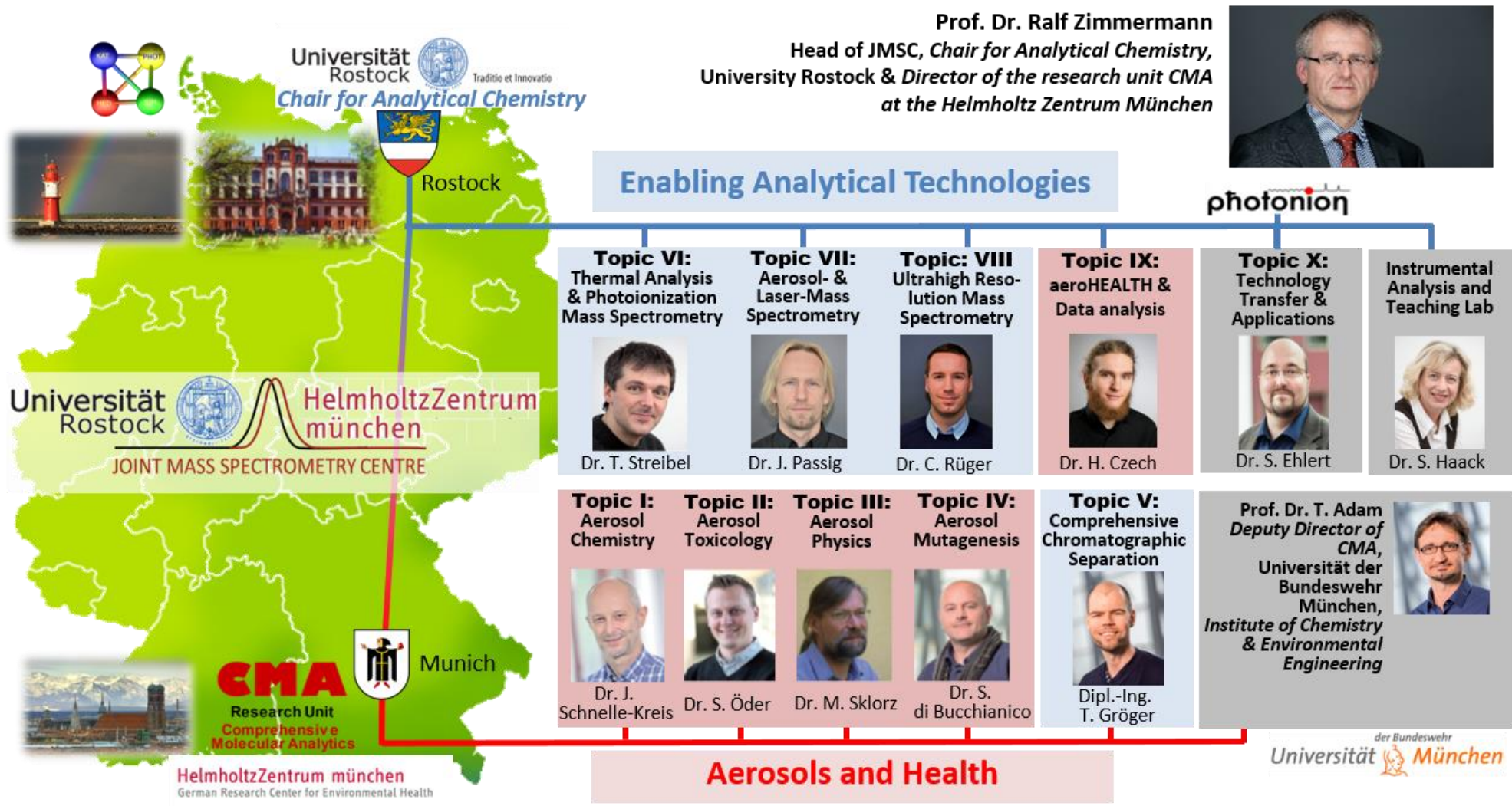
Chemische Charakterisierung von Verbundwerkstoffen und ihren Pyrolyse-Recyclingprodukten

Verwertung und Recycling von Rotorblättern in M-V
17.06.2021

Christopher Rüger, Lukas Friederici, Arne Koch, Patrick Martens, Thorsten Streibel, Ralf Zimmermann

Universität Rostock, Institut für Chemie, Abteilung Analytische und Technische Chemie

- **Einleitung und Motivation**
- **Instrumentierung – Thermische Analyse Massenspektrometrie**
- **Ergebnisse der Pyrolyse von Verbundwerkstoffen im Labormaßstab**
- **Zusammenfassung und Ausblick**









Prof. Dr. Ralf Zimmermann
 Head of JMSC, Chair for Analytical Chemistry,
 University Rostock & Director of the research unit CMA
 at the Helmholtz Zentrum München



Enabling Analytical Technologies



Topic VI: Thermal Analysis & Photoionization Mass Spectrometry  Dr. T. Streibel	Topic VII: Aerosol- & Laser-Mass Spectrometry  Dr. J. Passig	Topic VIII: Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry  Dr. C. Rürger	Topic IX: aeroHEALTH & Data analysis  Dr. H. Czech	Topic X: Technology Transfer & Applications  Dr. S. Ehlert	Instrumental Analysis and Teaching Lab  Dr. S. Haack
--	---	--	---	---	--

Topic I: Aerosol Chemistry  Dr. J. Schnelle-Kreis	Topic II: Aerosol Toxicology  Dr. S. Öder	Topic III: Aerosol Physics  Dr. M. Sklorz	Topic IV: Aerosol Mutagenesis  Dr. S. di Bucchianico	Topic V: Comprehensive Chromatographic Separation  Dipl.-Ing. T. Gröger	Prof. Dr. T. Adam Deputy Director of CMA, Universität der Bundeswehr München, Institute of Chemistry & Environmental Engineering 
---	---	---	--	---	--

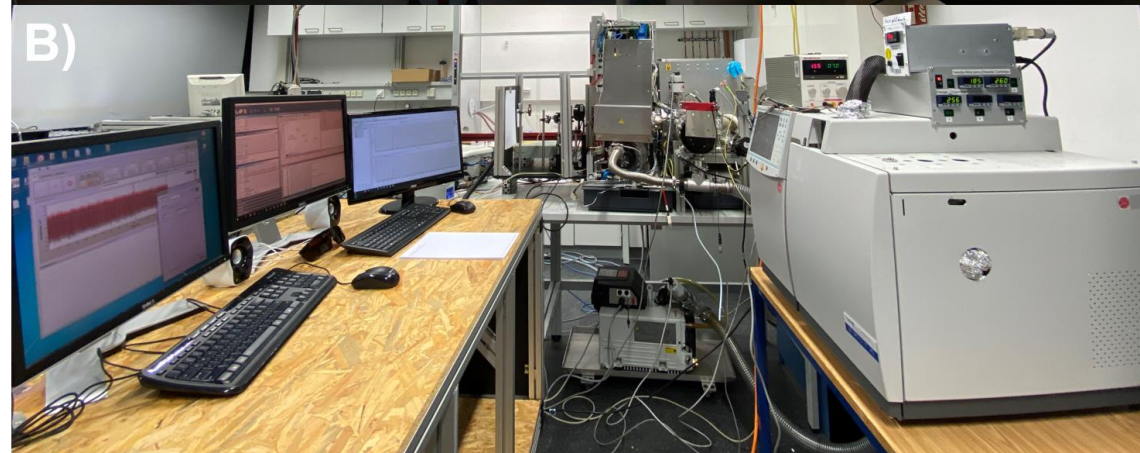
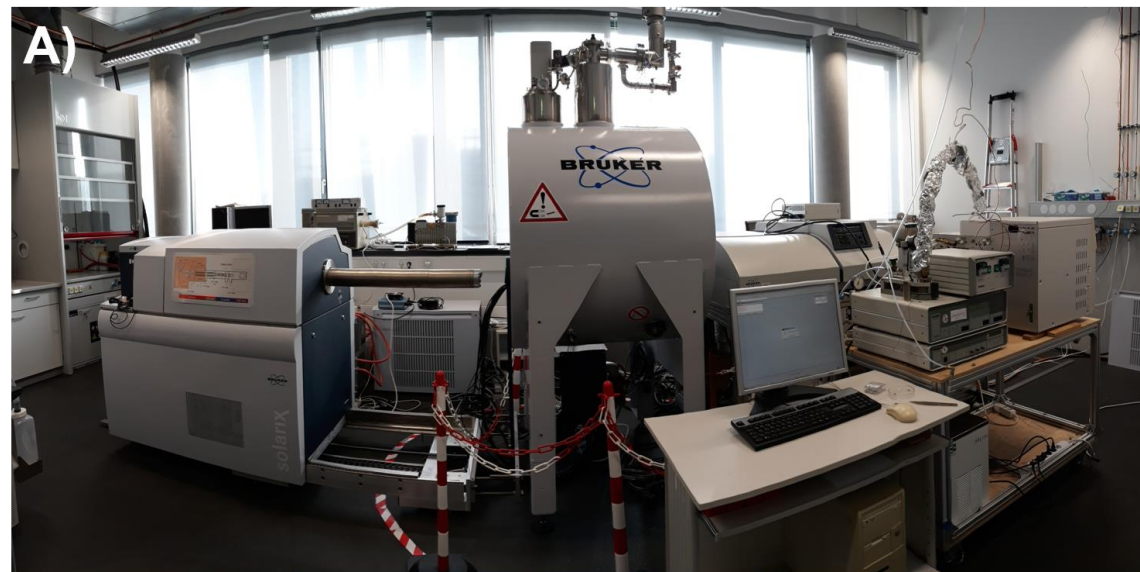
Aerosols and Health



Forschungsgebäude der Interdisziplinären Fakultät (eingeweiht 2015)



Erweiterungsbau des Institut für Chemie der Universität Rostock (Einweihung 2022)

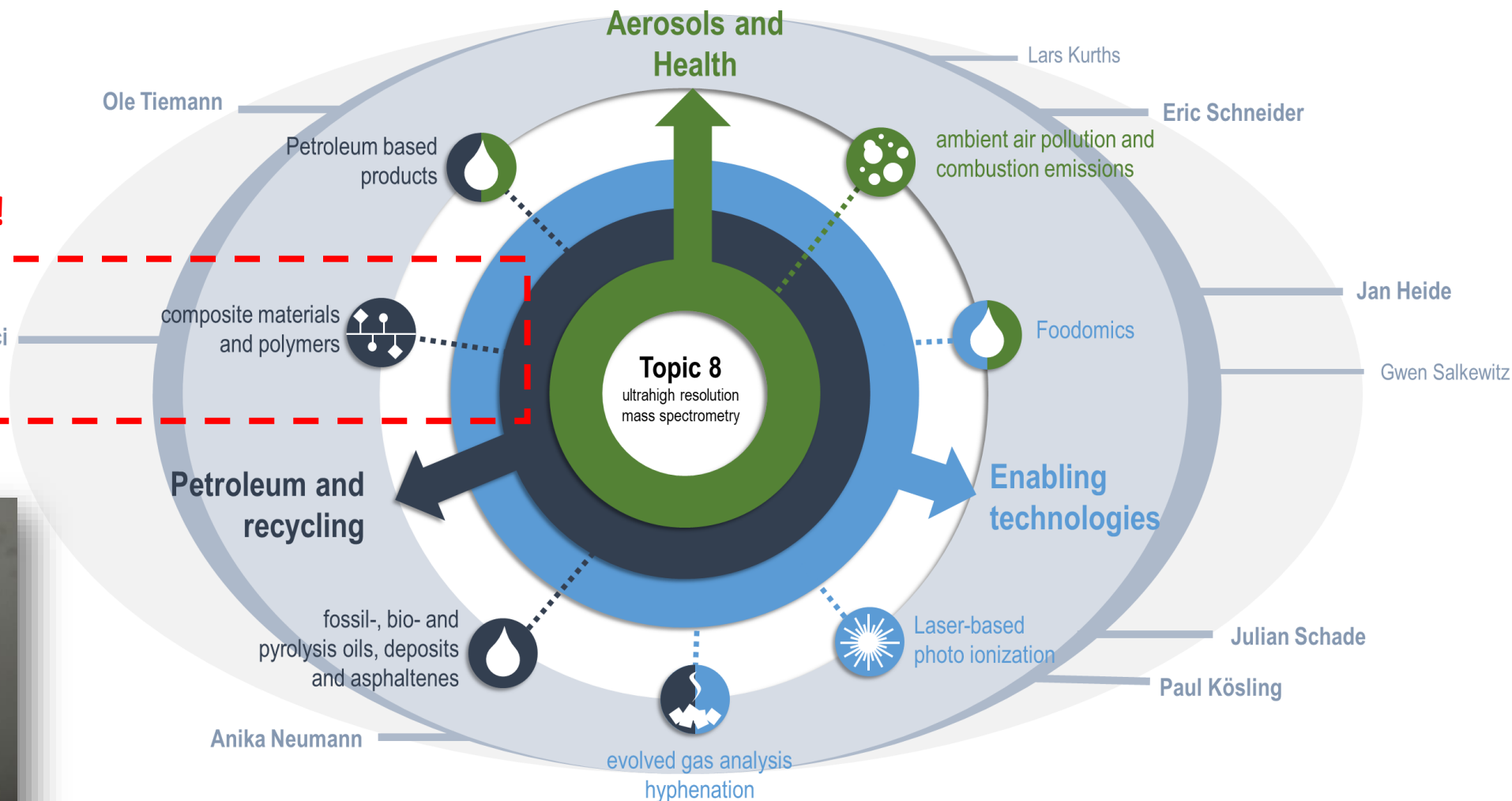
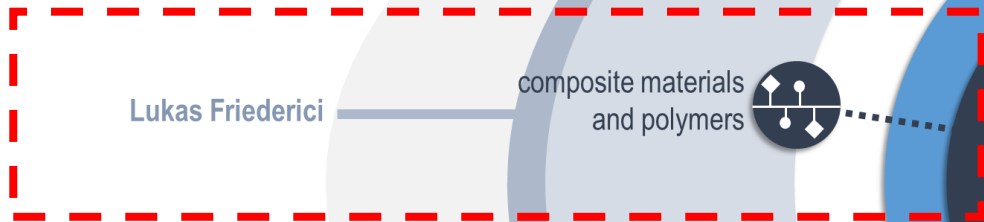


Einblicke in die Massenspektrometrie-Labore

Junior Group High-resolution mass spectrometry: Christopher P. Rüger

Outline
Introduction

Fokus heute!



Der Lebenszyklus von Windenergieanlagen

- hohe Installierte Leistung an WEA in Europa und Deutschland (Europa stetig steigend!)
- limitierte Lebens/Nutzungszeit (~20 Jahre)

→ hoher Bedarf an Verwertungsstrategien für die eingesetzten Materialien (Verkauf ins Ausland bzw. Deponie ist keine bevorzugte Lösung!):

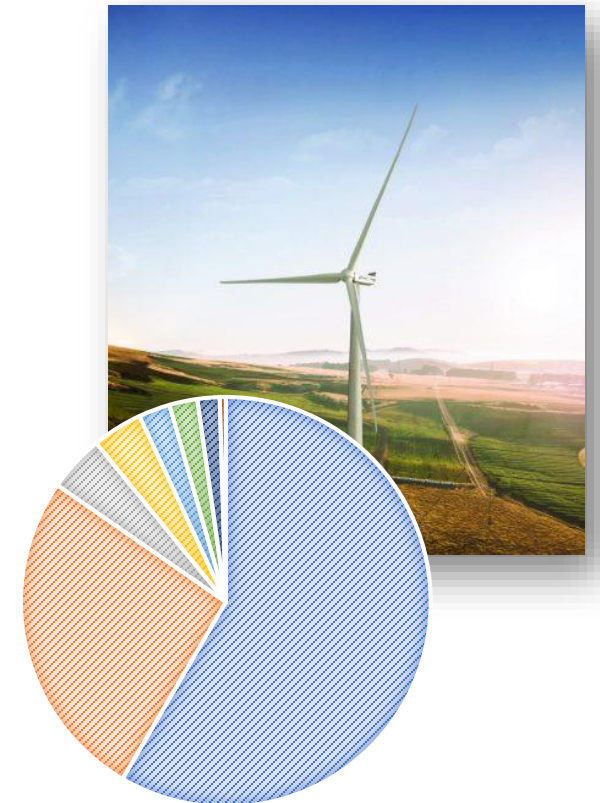
60-65% Beton, 30-35% Stahl, **2-4% Verbundwerkstoffe**, ...

Ziel: Stoffliche Recyclingstrategien für den Stoffkreislauf der Verbundwerkstoffe

aber:

- niedrige Preise von Glasfasern (ökonomische Lösungen?)
- effiziente Konzepte für die Demontage, Aufbereitung und Zerkleinerung
- stark heterogene Materialien mit oftmals unbekannter Zusammensetzung
- Umwelteinflüsse und Arbeitsschutz der einzelnen Schritte abwägen

- fibreglas
- epoxy-resin
- PVC-foam
- metal
- resin
- coating
- resin
- Copper



Exemplarische Zusammensetzung des Rotorblattes einer WEA (Nordex, N90/2500)

Verwertung von Teilen aus dem Rückbau von Windenergieanlagen

~~Energetische Verwertung~~

Stoffliche Verwertung (chemisches Recycling)

Pyrolyse

- Erhitzung unter Sauerstoff/Oxidationsmittelausschluss
- hohe Temperaturen (>400 °C), moderate Drücke

Solvolyse

- Behandlung mit überkritischer Flüssigkeit (Lösungsfähigkeit für Matrix)
- schonende Behandlung der Fasern
- vielversprechendes Konzept
- hier nicht diskutiert

Produkte für die stoffliche Wertschöpfungskette:

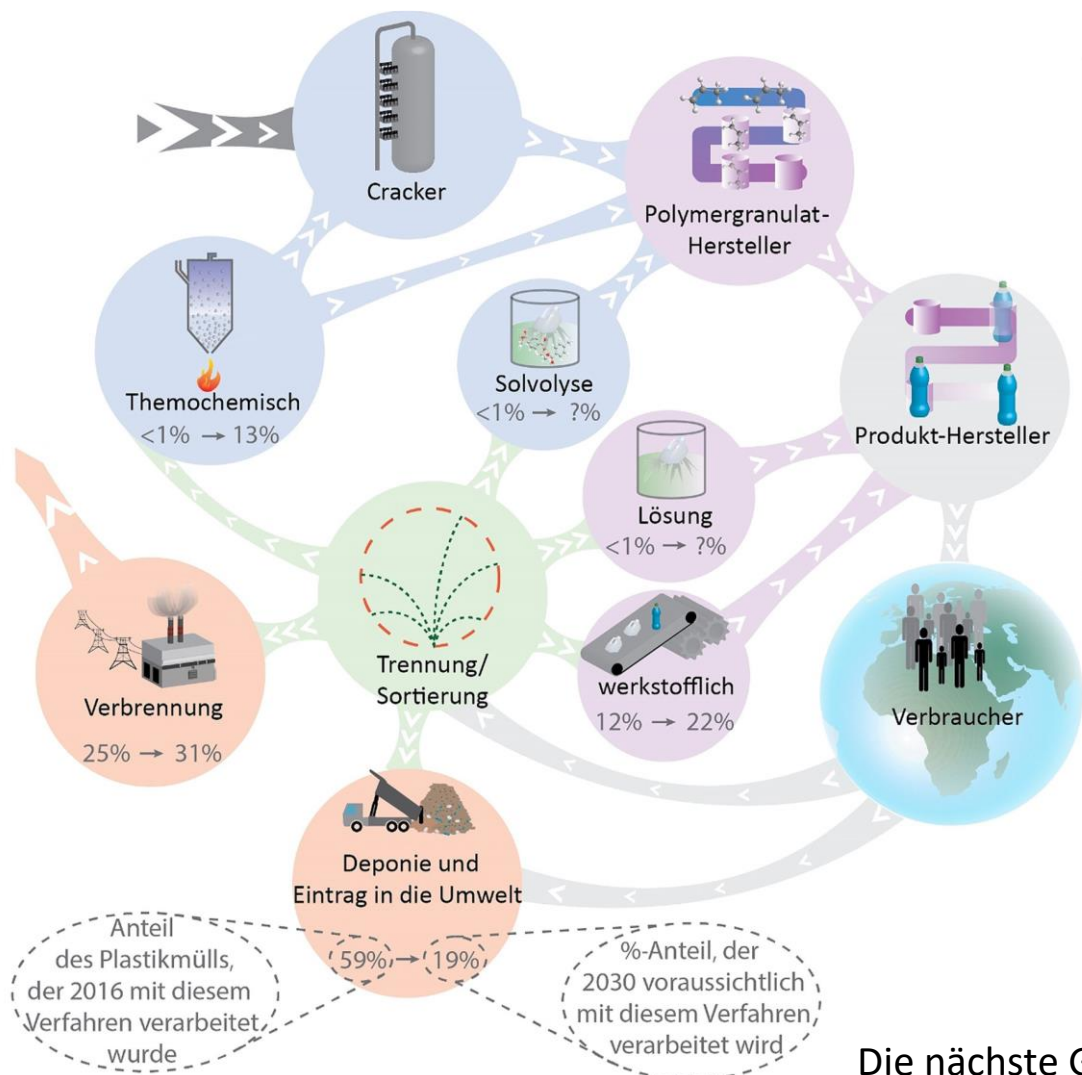
- Fasern (Kohlenstoff/Glasfasern)
- Kunststoffharze (Epoxid/Polyesterharze, etc.) bzw. deren Zersetzungsprodukte (Bausteine für die chemische Industrie)
- Füllstoffe

Technische Umsetzung erprobt, aber starke thermische Belastung der Materialien

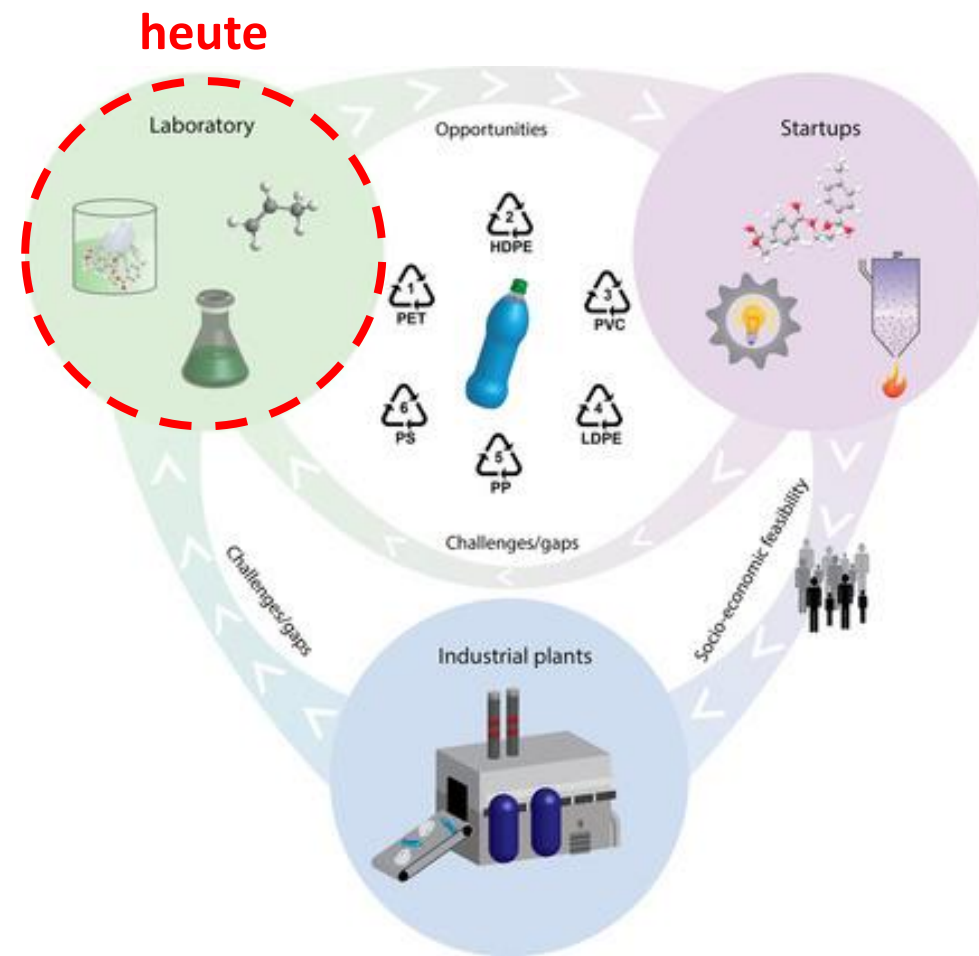
Fragestellung: Welche Temperatur dürfen die Fasern erfahren um die physikalischen Eigenschaften möglichst zu behalten und welche verwertbaren Produkte entstehen dabei in welchem Umfang?

Kreislaufwirtschaft – Beispiel Polymere

Introduction Outline

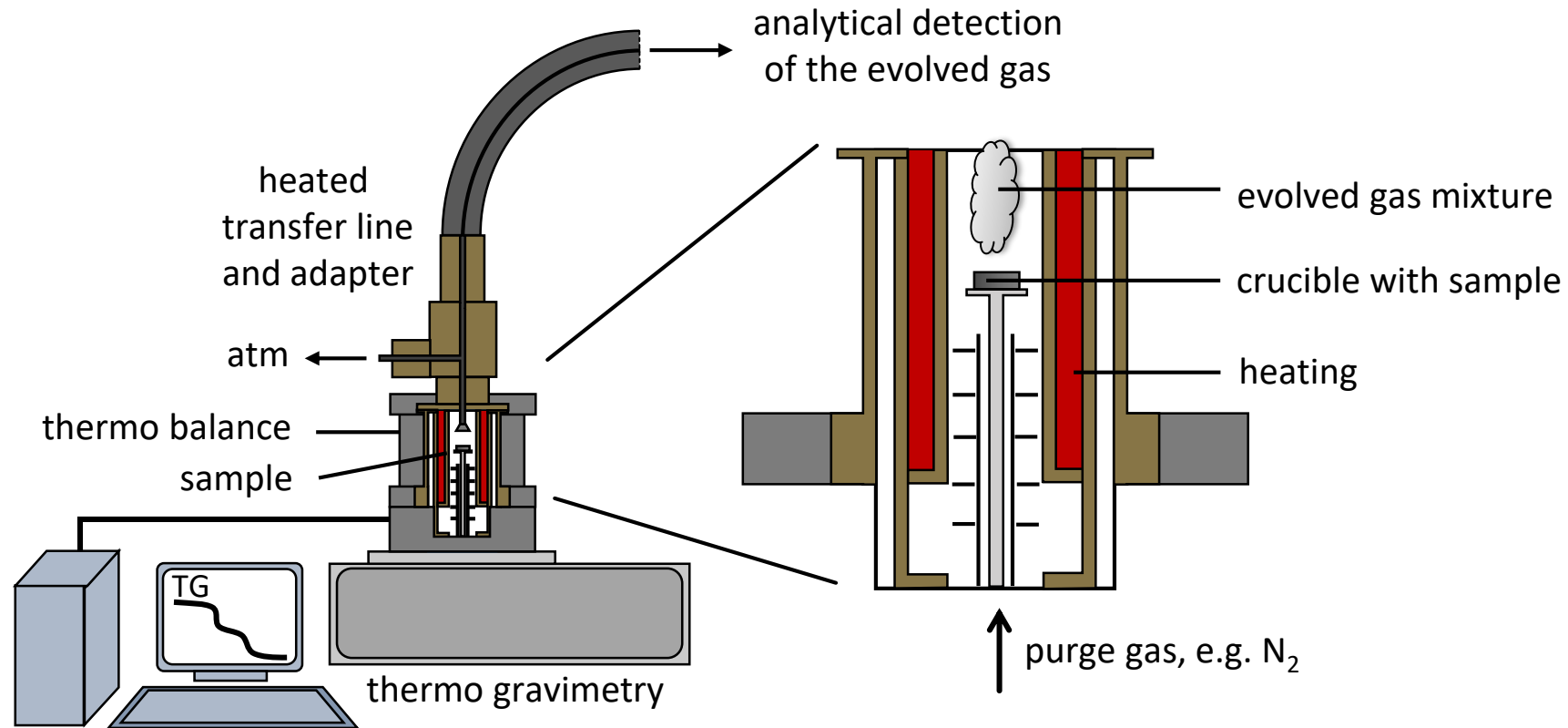


Legende
Monomer-Herstellung
Polymer-Herstellung
Produkt-Herstellung
Müll-Sortierung
End-of-Life-Verfahren



Die nächste Generation des Recyclings – neues Leben für Kunststoffmüll, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 15402–15423

Nachahmung der Pyrolyse im Miniaturmaßstab



- Material wird in einen Tiegel (bis 600 °C Aluminium, > 600 °C Aluminiumoxid) eingewogen und einem kontrolliertem Temperaturprogram ausgesetzt → verdampfende Substanzen werden zu einem chemischen Detektor überführt
- feste und hoch-viskose Substanzen können direkt vermessen werden im mg-Maßstab
- Massenverlust und die Wärmetönung können erfasst werden

Nachahmung des Pyrolyse im Miniaturmaßstab

Vorteile:

- direkte Vermessung der Materialien im Labormaßstab
- geringer Material- und Energieeinsatz → viele Replikate und Versuche an unterschiedlichen Materialien in relativ kurzer Zeit durchführbar
- Wärmetönung des Prozesses kann sehr genau bestimmt werden (DSC – Differential Scanning Calorimetry)
- Zusammensetzung der evaporierten Verbindungen kann direkt bestimmt werden
- Bestimmung von Umsatz und Effizienz (Masse des Rückstandes → Fasern + Koks)

Nachteile:

- Skalierung der Ergebnisse
 - Wie sieht die Wärmetönung (Energiebedarf) in einem realen Reaktor aus?
 - Verändert sich das chemische Profile bzw. die physikalischen Eigenschaften der recycelten Fasern?

→ finale Entwicklung an realen Reaktorprototypen (siehe Ausblick)

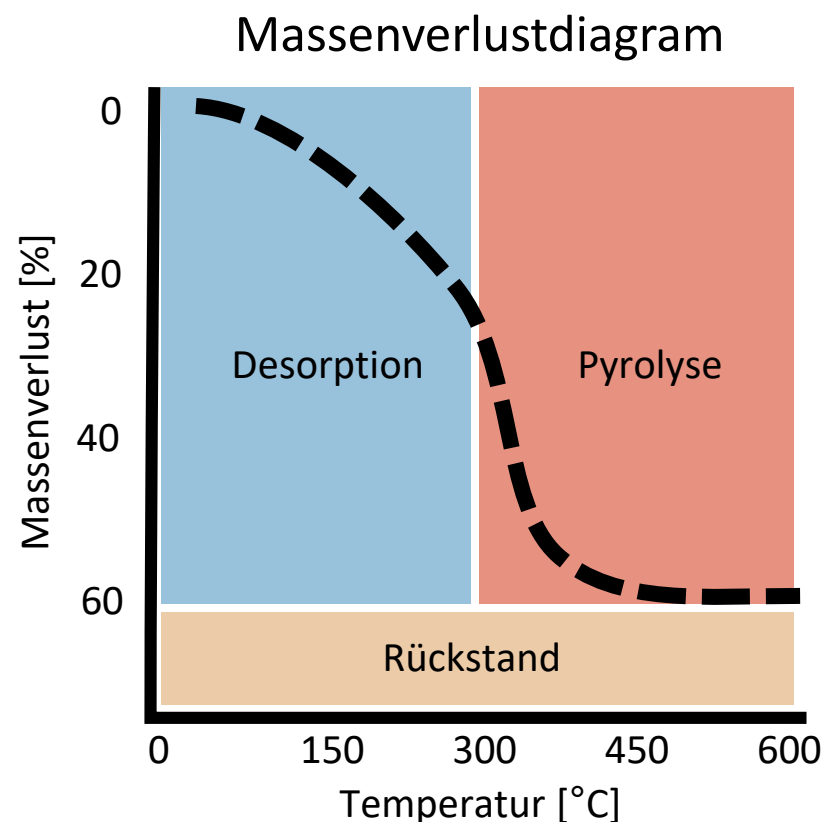


Anschluss zur Detektion der freigesetzten Verbindungen (Massenspektrometrie)

Probenträger mit 1-50 mg Material

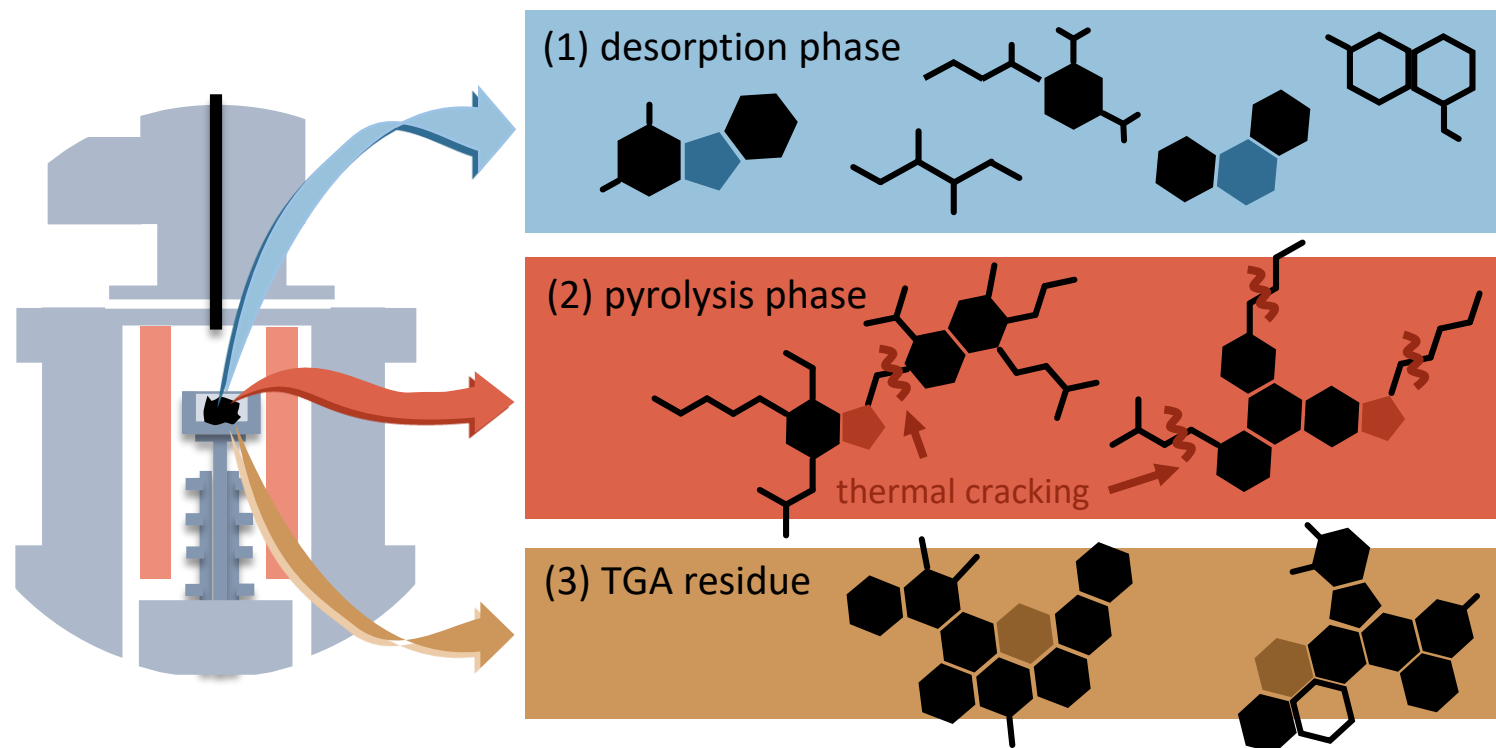
Thermowaage für kontrolliertes Temperaturprogramm und Messung des Massenverlustes

Aufbau des Pyrolyseexperiment im Labormaßstab



Hauptprozesse bei der thermischen Analyse von Kohlenwasserstoffen:

- (1) Desorptionsphase: Evaporation von kleineren niedrig-siedenden Verbindungen als intakte Moleküle
- (2) Pyrolysephase: Thermische Zersetzung (Pyrolyse) der größeren Verbindungen, typischerweise ab 300-350 °C
- (3) Fasern und Koksrückstand: hocharomatische Graphit-ähnlicher Feststoff zusammen mit den Fasern verbleibt



Hauptprozesse bei der thermischen Analyse von Kohlenwasserstoffen:

- (1) Desorptionsphase: Evaporation von kleineren niedrig-siedenden Verbindungen als intakte Moleküle
- (2) Pyrolysephase: Thermische Zersetzung (Pyrolyse) der größeren Verbindungen, typischerweise ab 300-350 °C
- (3) Fasern und Koksrückstand: hocharomatische Graphit-ähnlicher Feststoff zusammen mit den Fasern verbleibt

Thermische Analyse von komplexen Stoffgemischen

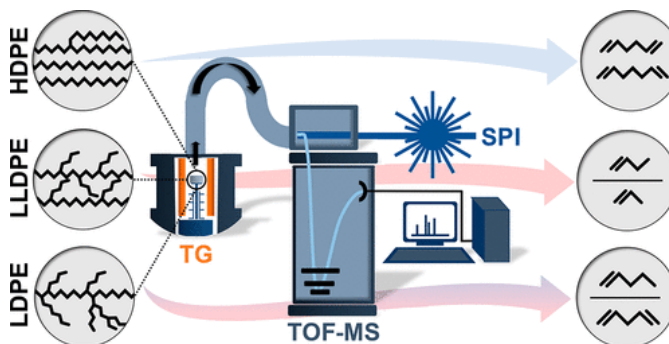
Expertise der Forschungsgruppe – Was haben wir bisher untersucht (ein kurzer Ausflug in Petrochemie)...

Steam-Cracker Ablagerungen



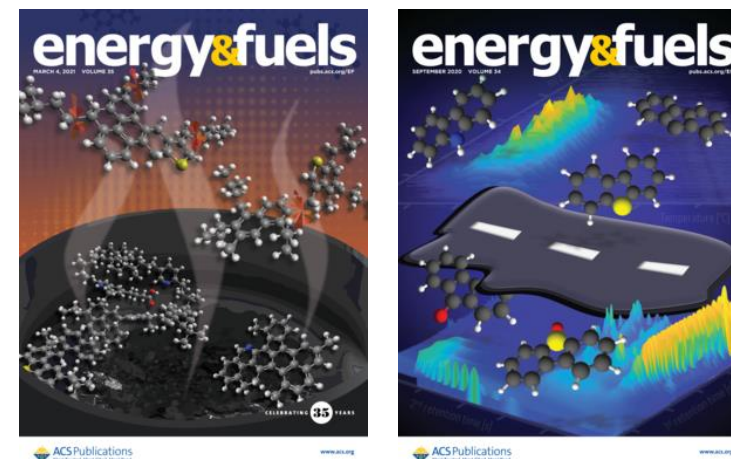
Grimmer et al. **2019**, *Energy and Fuels*

Charakterisierung von Polymeren



Grimmer et al. **2020**, *JASMS*

Bitumen und Asphaltene



Neumann et al. **2020**, *Energy and Fuels*
 Neumann et al. **2021**, *Energy and Fuels*

Herausforderung: Neue Matrix (Verbundwerkstoff) und Verwertung der wissenschaftlichen chemischen Laborergebnisse für die Konstruktion eines Pyrolysereaktors!



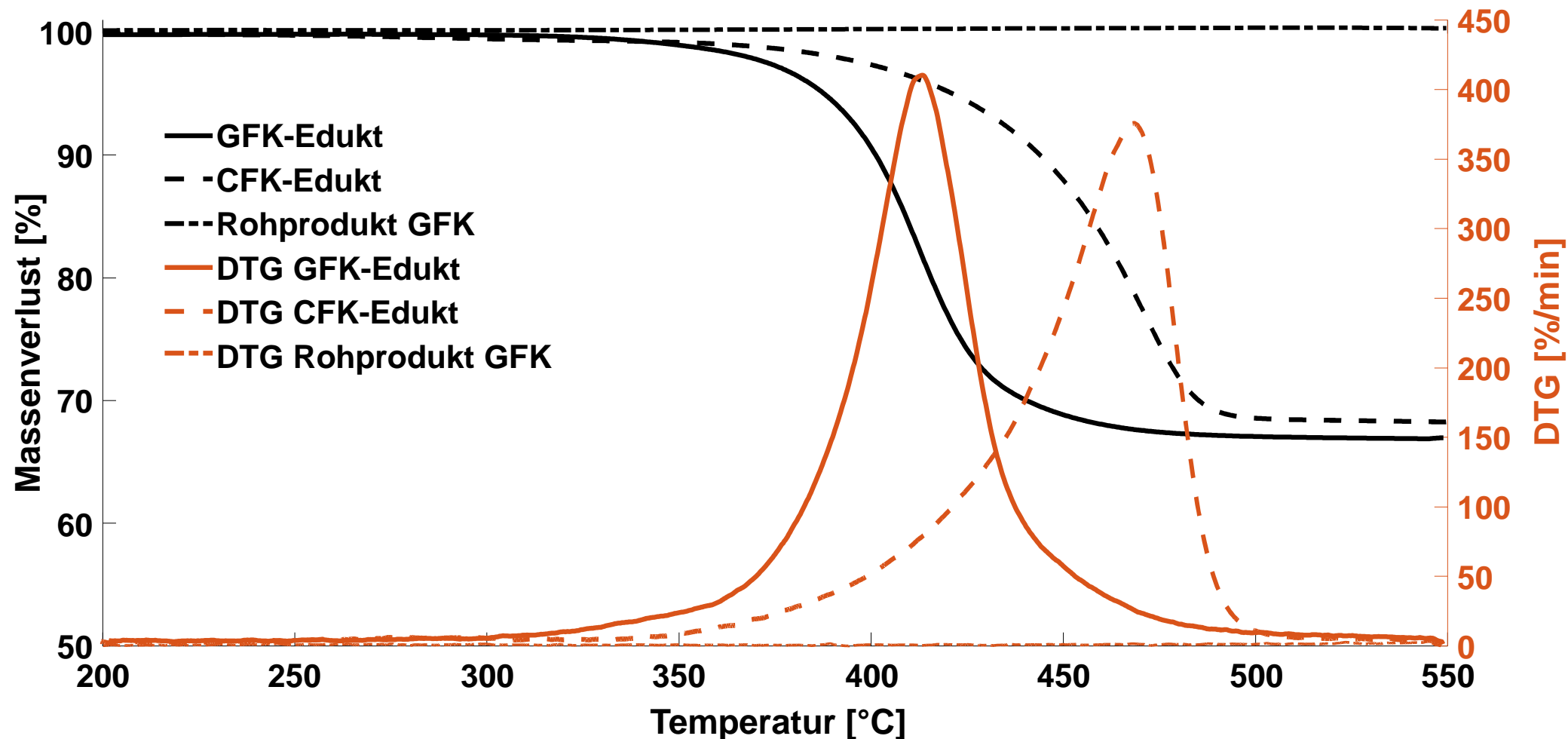
Probenmaterialien:

Datensatz I

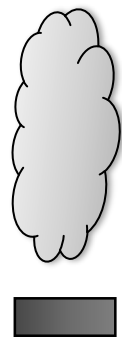
Glasfaserrotorschrot (GFK-Edukt)

Carbonfaserverbundwerkstoff (CFP-Edukt)

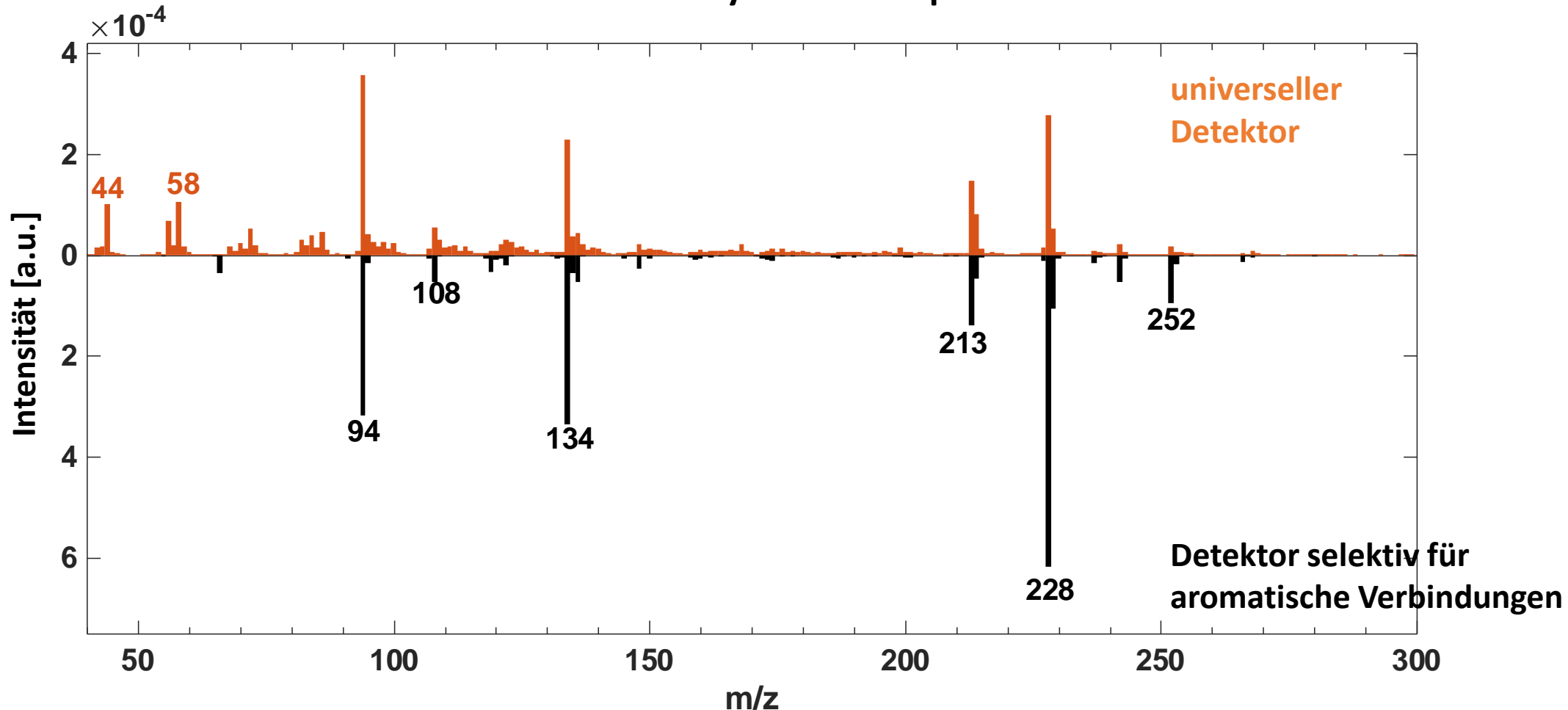
Rohprodukt aus experimentellem Pyrolysereaktor (Rohprodukt)



- keine volatilen Verbindungen (< 300 °C evaporierend)
- hier ähnlicher Massenverlust (Koks + Fasern) zwischen CFK/GFK-Edukt
- keine verdampfbaren Rückstände auf der Pyrolysetestprobe (Robprodukt)

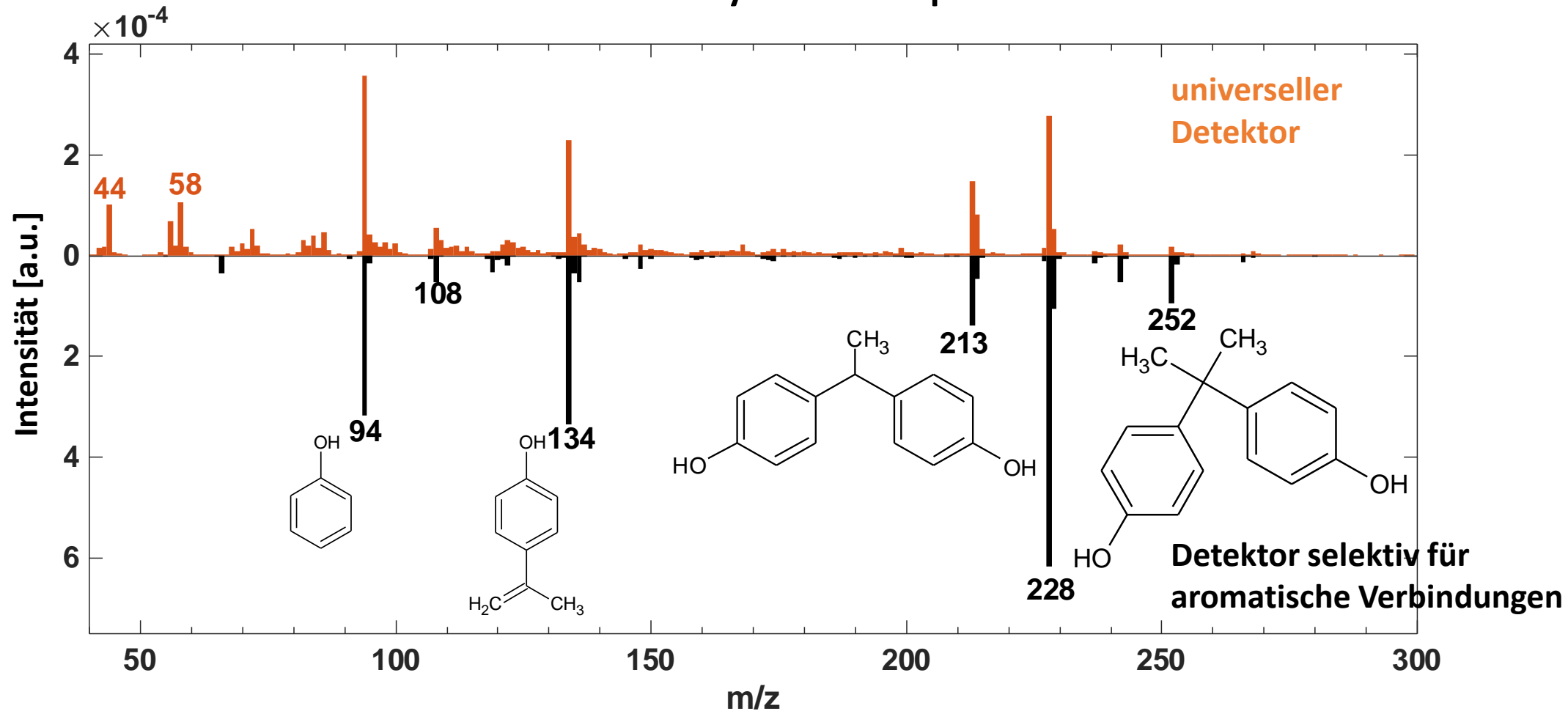


GFK-Edukt – thermische Analyse Massenspektrometrie



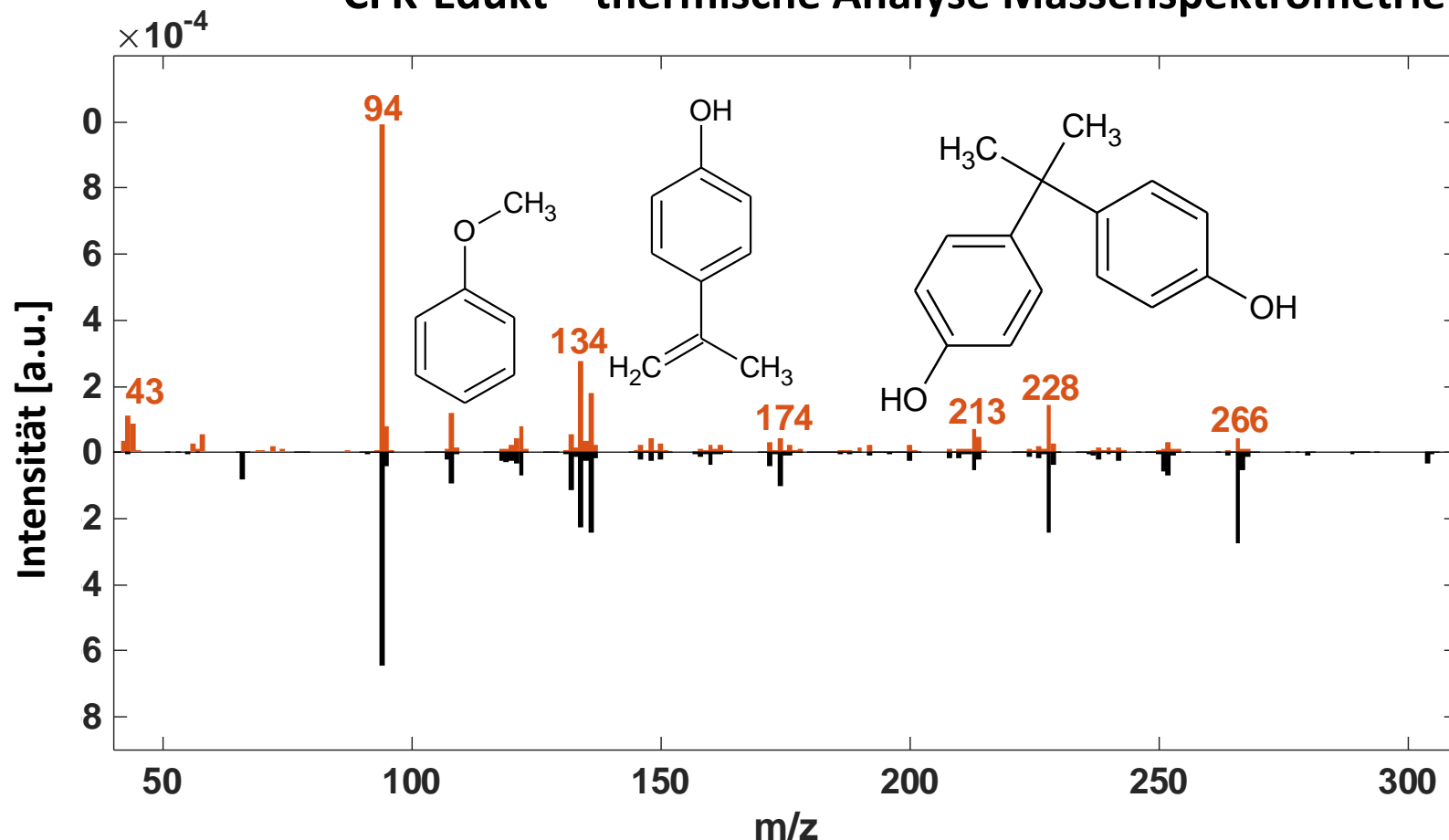
Detektor misst die chemischen Spezies als Ionen
→ Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) versus Intensität (\sim Konzentration)

GFK-Edukt – thermische Analyse Massenspektrometrie



Hauptsignale durch Bisphenol-A-diglycidylether Derivate und Zersetzungsprodukte

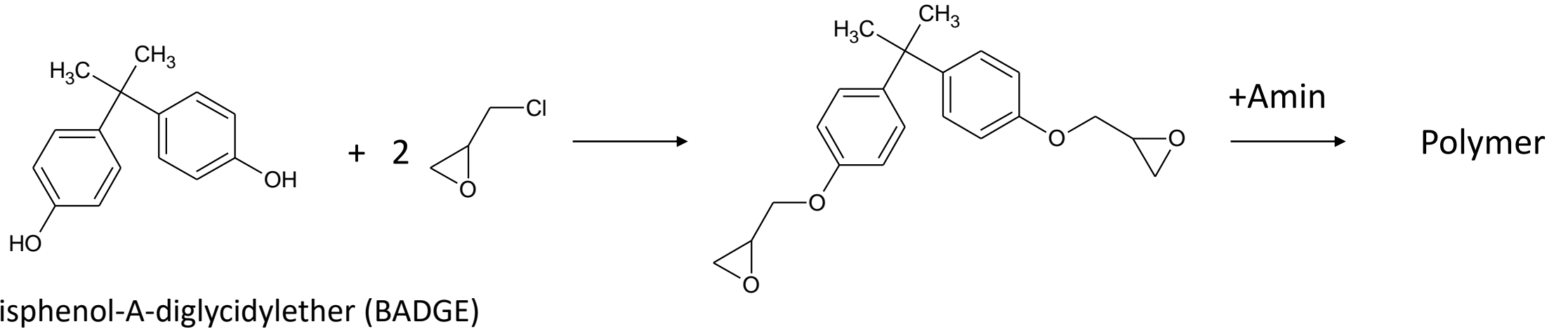
CFK-Edukt – thermische Analyse Massenspektrometrie



universeller Detektor

Detektor selektiv für aromatische Verbindungen

Andere Sorte von Epoxidharz im Vergleich zum GFK → Harzmaterialien können anhand der chemischen Signatur unterschieden werden und klassische phenolische und aromatische Methoxy-Verbindungen



Fragestellung:

- Welche Polymere sind im praktischen Einsatz und welche Produkte geben diese?
- Welchen Einfluss haben die Polymere auf den Pyrolyseprozess
- Sind die recycelten Fasern sauber und sicher?
- Wie kann das Kondensat eingesetzt werden?



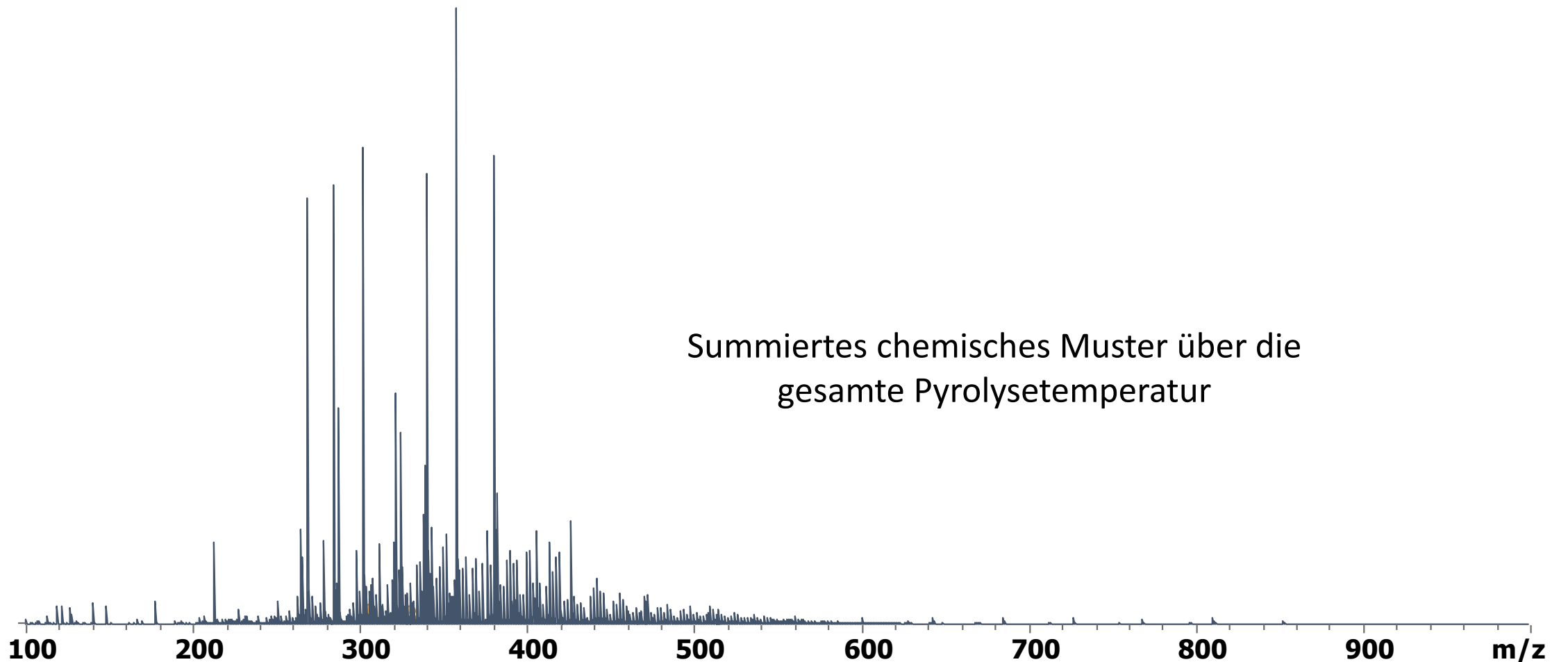


Probenmaterialien:

Datensatz II

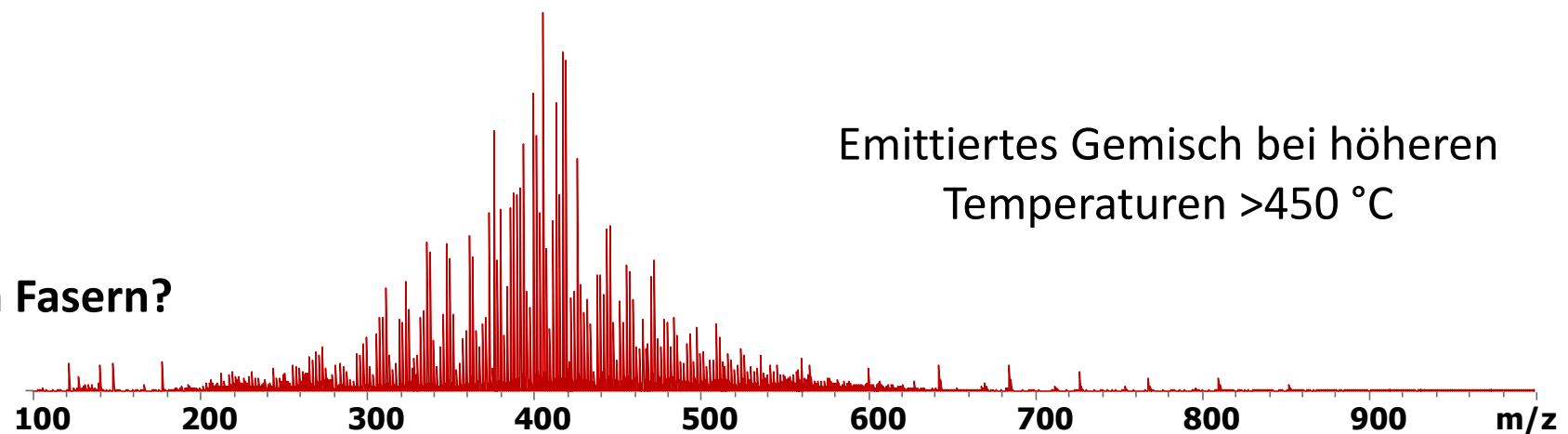
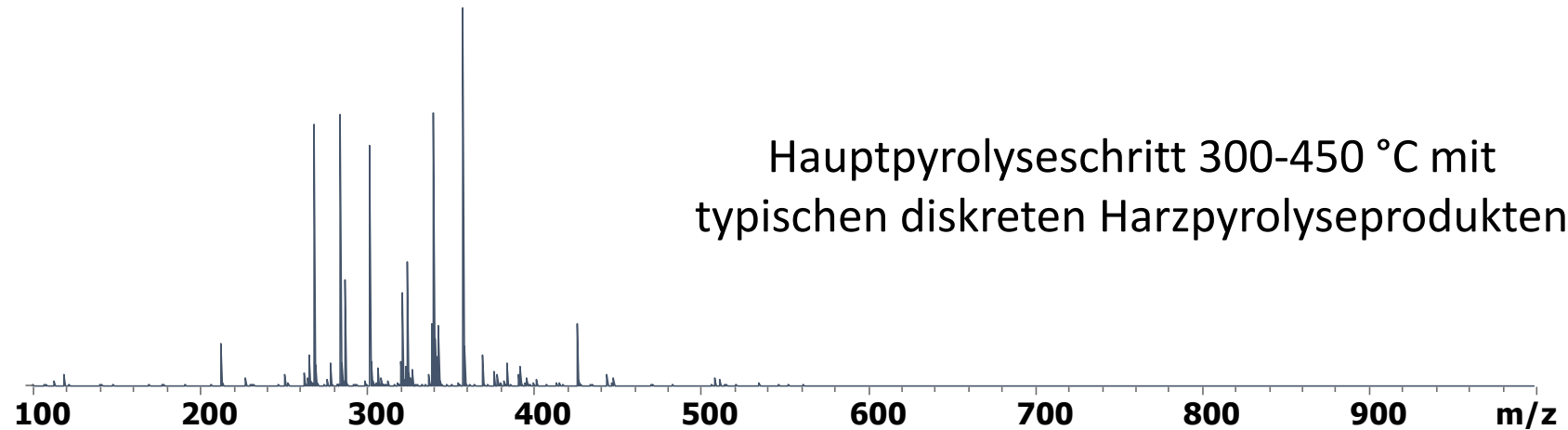
GFK-Ausgangsmaterial und verschiedene Testprodukte aus dem experimentellen Pyrolysereaktor → hier jetzt im Fokus

Gibt es Matrizes, die komplexere Muster für die stoffliche Nutzung erzeugen?



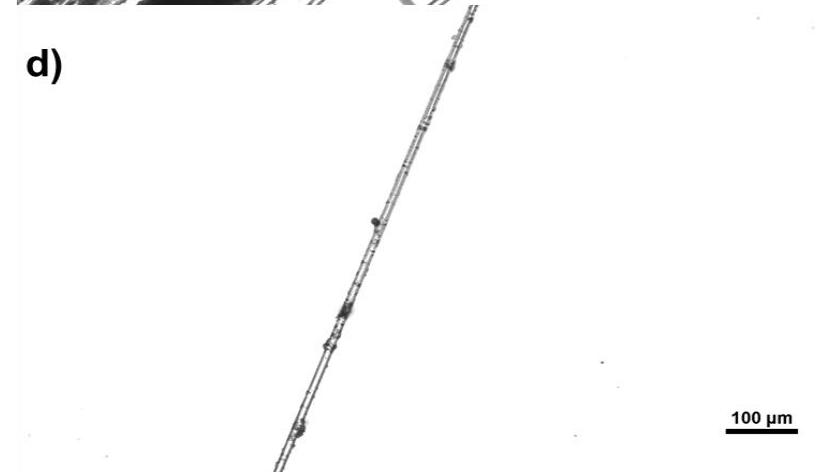
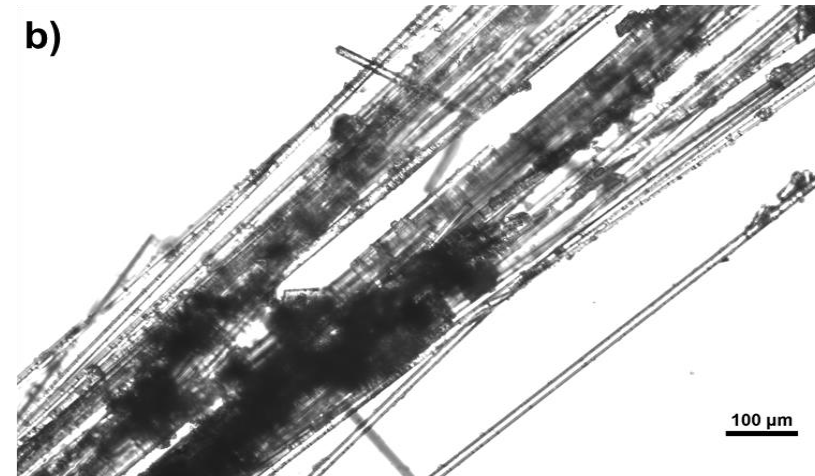
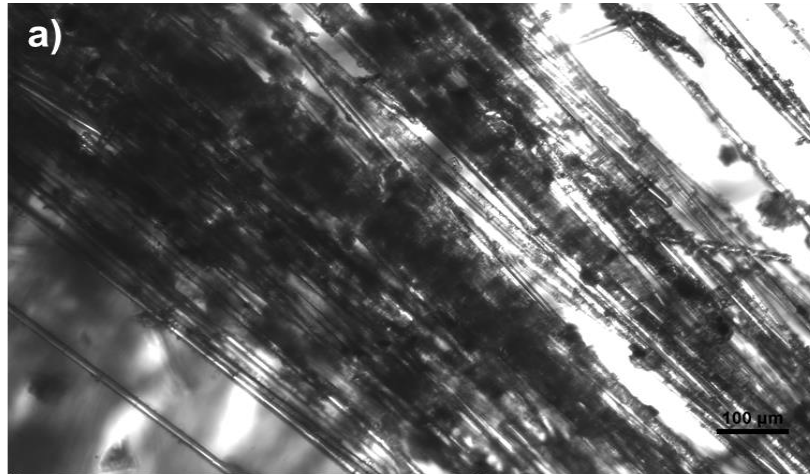
Gibt es Matrizes, die komplexere Muster für die stoffliche Nutzung erzeugen?

→ ja, aber durch die Heterogenität der im Einsatz befindlichen Materialien schwer vorherzusagen

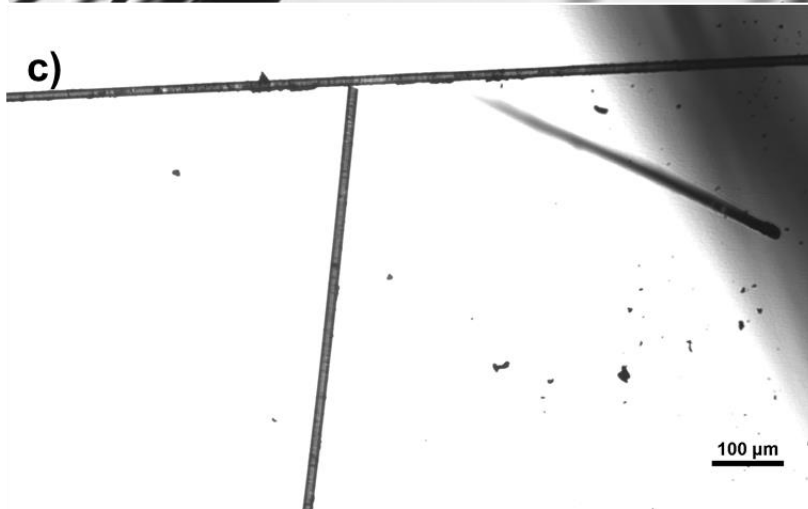
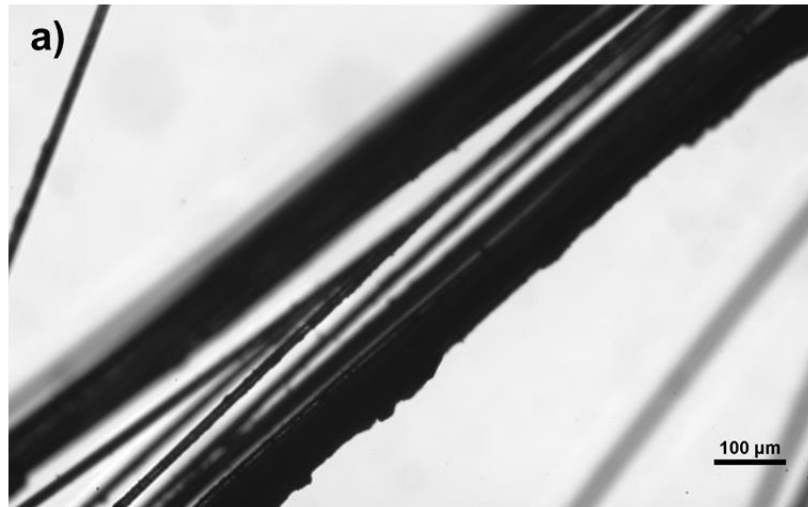


Was ist mit den Fasern?

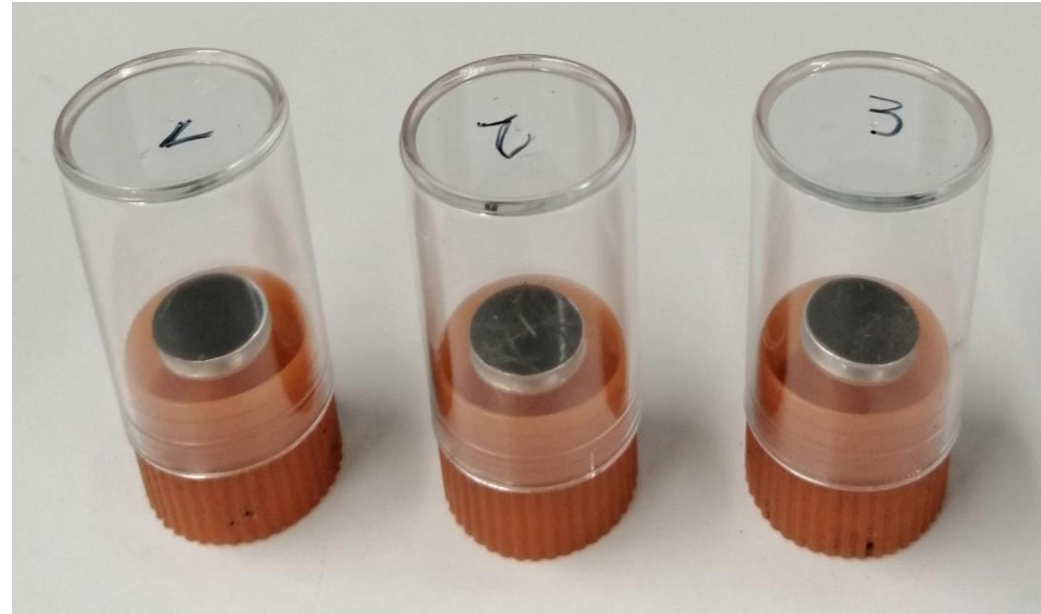
Durchlichtmikroskopie des Eduktes



Durchlichtmikroskopie der Produkte

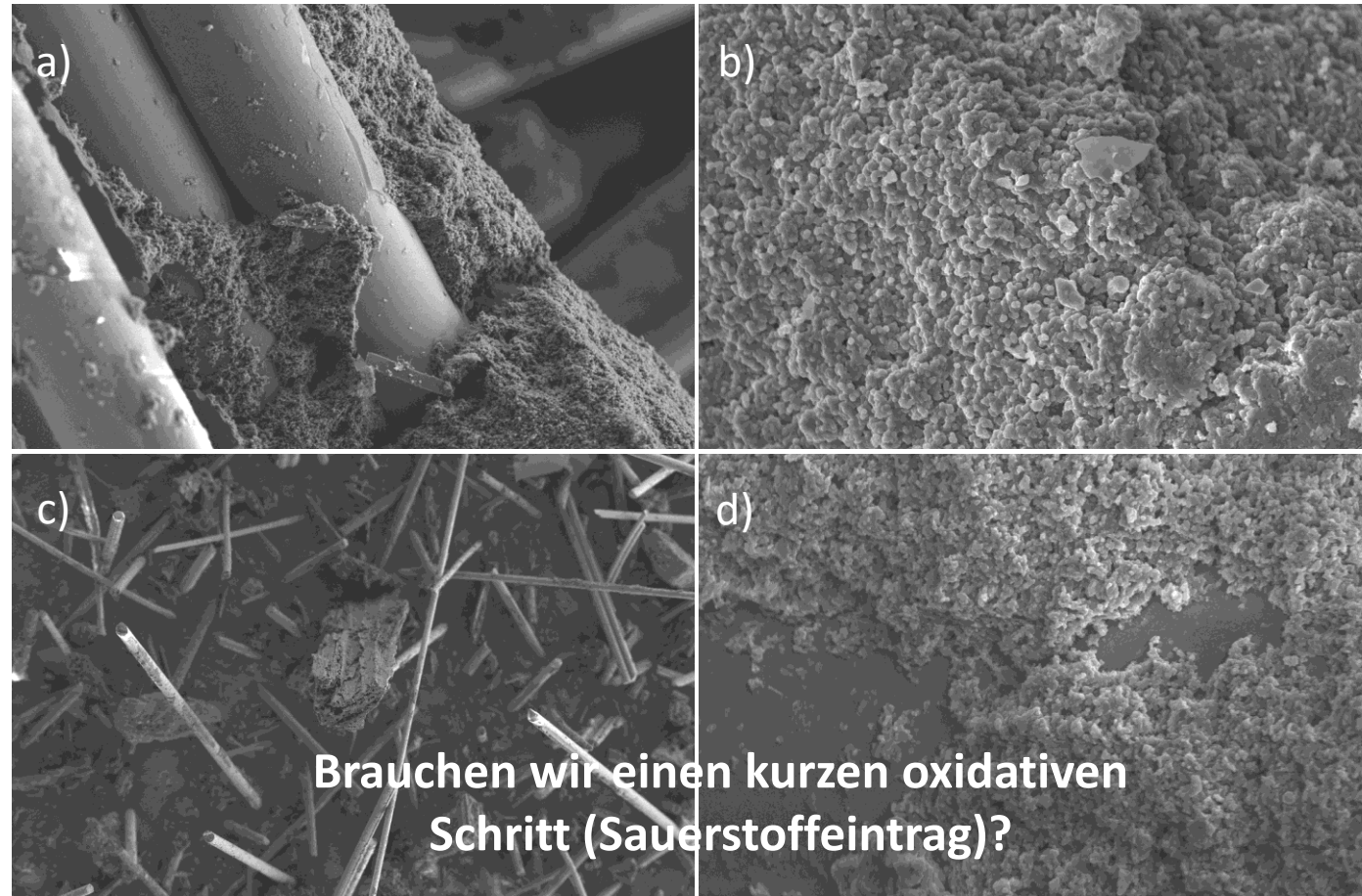


Rasterelektronenmikroskopie (REM)



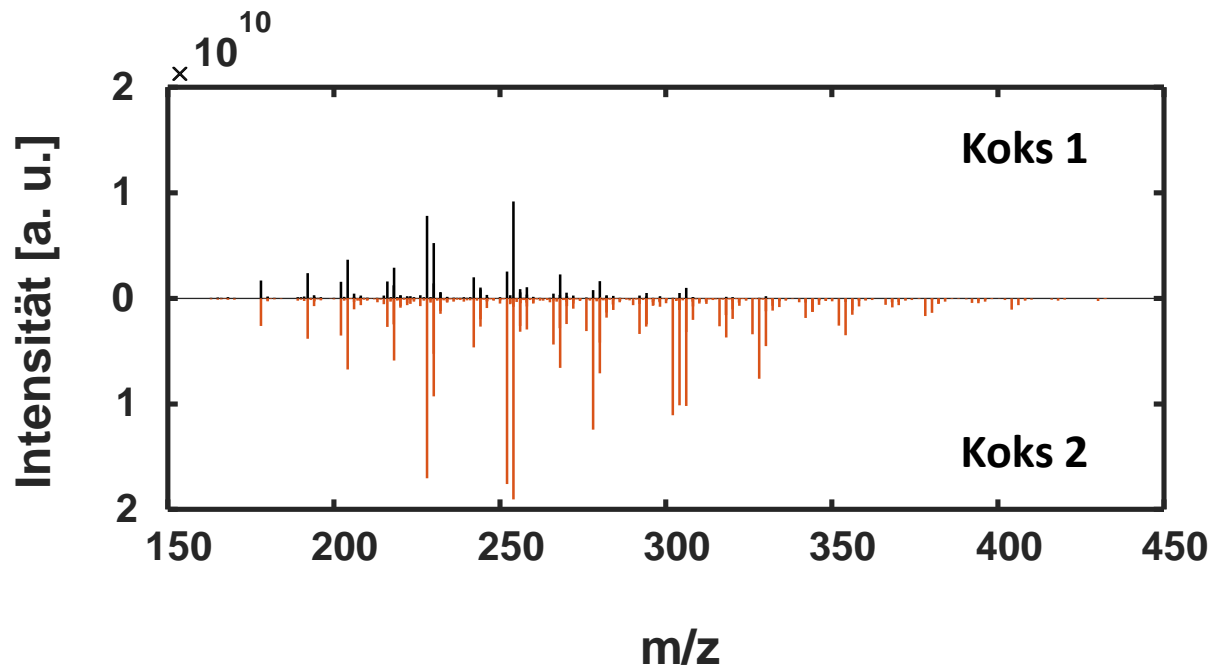
REM Proben­träger mit Fasern und Koks einer im experimentellen Reaktor pyrolysierten Probe

Rasterelektronenmikroskopie (REM)



REM-Aufnahme von den erzeugten Fasern E.1 mit a) 1000-facher Vergrößerung und b) 10.000-facher Vergrößerung. REM-Aufnahmen von den Koksmaterial von E.1 mit c) 300-facher Vergrößerung und d) 10.000-facher Vergrößerung.

Kann das Koksmaterial aus dem Pyrolyseprozess noch genutzt werden?

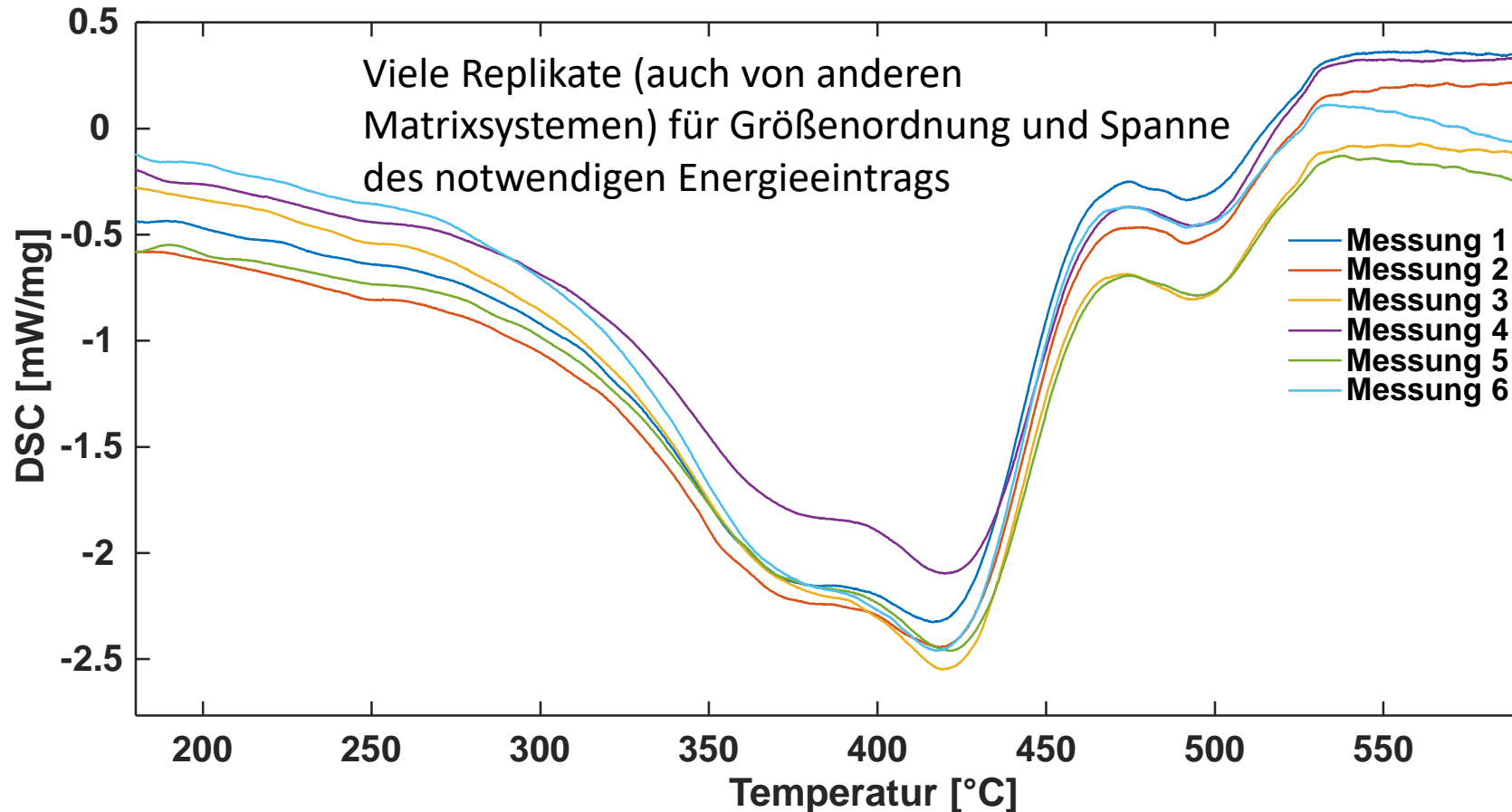


Zweiter Desorptions/Pyrolyseschritt des Koks im Labor um auf „verwertbares“ chemisches Muster zu prüfen (adsorbiertes Material an der „Aktivkohle“) → ~ 3 w-%

In Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur im Reaktor (möglichst niedrig um die Fasern nicht thermisch zu sehr zu belasten) verbleibt ein komplexes Gemisch aus aromatischen Kohlenwasserstoffen

→ zweite thermische Behandlung möglich um diese zu entfernen (Aufreinigung des Koks bzw. Erzeugung eines Aromatengemisch für stoffliche Nutzung?)

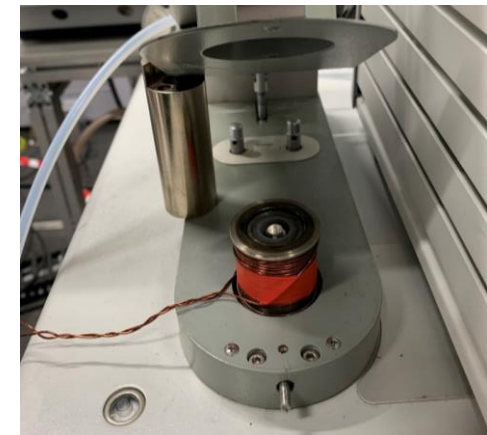
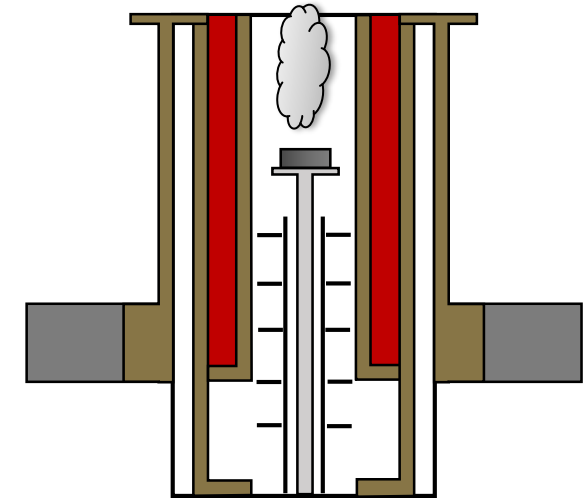
Lohnt sich das alles? Wärmetönung des Prozesses



Laufende Arbeiten zur Messung der Wärmetönung/Enthalpie zur Auslegung des Reaktorprototypen
→ aktueller Stand der Arbeiten...

Emissionsgasanalyse als Werkzeug für das Design von pyrolytischen Recyclingprozessen

- thermische Analyse mit massenspektrometrischer Detektion als Werkzeug um das pyrolytische Verhalten im Labormaßstab zu erfassen
- Zusammensetzung der emittierten Komponenten – Harzmatrix kann beschrieben werden → Depolymerisationsprodukte für die stoffliche Verwertung (Phenole und aromatische Methoxy-Verbindungen)
- Mikroskopie zeigt Koksrückstände an den Fasern – Empfindliches Gleichgewicht zwischen zu hoher Pyrolysetemperatur (negativer Einfluss auf physikalische Eigenschaften der Fasern) und zu niedriger Pyrolysetemperatur (Rückstände der Matrix auf den Fasern)
- Wärmetönung als Hilfsmittel für die energetische Auslegung von Pyrolysereaktoren
- Erfassung ob Prozesse wirtschaftlich/energetisch Sinn ergeben gekoppelt mit chemischer Beschreibung



Realer Pyrolysereaktor und Optimierung der Nachstellung im Labormaßstab

Optimierung des Labormaßstab

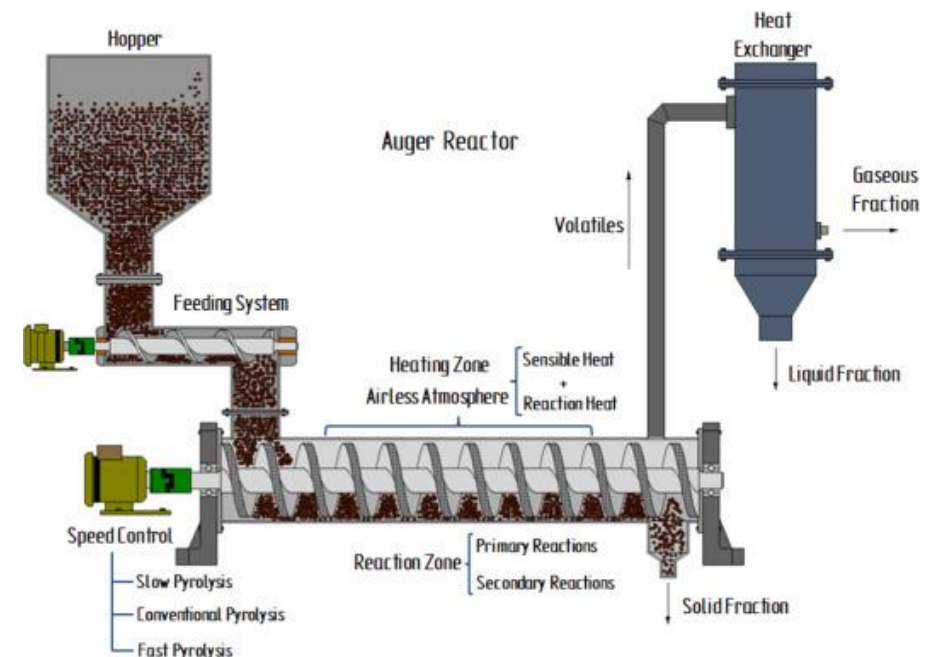
- reale Proben sehr heterogen → Vermessung weiterer Matrizes (Harzsysteme und Faser/Matrix-Verhältnisse)
→ insbesondere für das emittierte Kohlenwasserstoffgemisch und den notwendigen Energieeintrag entscheidend

Skalierung des Prozesses

- Aufbau einer Prototypenanlage zum pyrolytischen Recycling der Verbundwerkstoffe
- mit Industriepartner aus dem Bereich Maschinen/Metallbau
- Grundlegendes Design: modifizierter *Auger*-Reaktor

Aufgabe für die chemische Analytik nicht abgeschlossen...

- online Analyse der Reaktionsprodukte (spezialisierte Technik für das Prozessmonitoring in der Arbeitsgruppe etabliert) und Vergleich mit dem Labormaßstab
- Beprobung und offline Analyse der verschiedenen Produkte (Fasern, gasförmige/flüssige/feste Produkte)



Danksagung

Lukas Friederici
Thorsten Streibel, Ralf Zimmermann
Alle Kollegen in Rostock und München

...

Kontakt: christopher.rueger@uni-rostock.de

