

Forbehandling af hærdeplastbaserede kompositmaterialer til genanvendelse

Torben Knudsen, Jørn Bech og Kjeld Karbæk
Teknologisk Institut

Kristina Elvebakken
Plastindustrien i Danmark

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 INDLEDNING	14
2 BAGGRUND OG FORMÅL	15
2.1 BAGGRUND	15
2.2 FORMÅL	16
3 KOMPOSITMATERIALER	18
3.1 VEDHÆFTNING MELLEM PLAST OG GLASFIBER	18
3.2 FREMSTILLINGSPROCESSER	19
3.3 SANDWICHKONSTRUKTIONER	19
3.4 UDTJENTE PRODUKTER AF KOMPOSITMATERIALER	20
4 FORBEHANDLINGSMETODER	21
5 EKSISTERENDE VIDEN OG ERFARINGER	23
5.1 STATUS FRA LITTERATUREN VEDR. TERMISK FORBEHANDLING	23
5.2 STATUS FRA LITTERATUREN VEDR. MEKANISK FORBEHANDLING	24
6 TERMISK FORBEHANDLING	26
6.1 FØRSTE FORSØGSSERIE	27
6.1.1 Fremgangsmåde	27
6.1.2 Eksperimentelt	27
6.1.3 Diskussion	31
6.1.4 Konklusion	31
6.2 ANDEN FORSØGSSERIE	32
6.2.1 Fremgangsmåde	32
6.2.2 Eksperimentelt	32
6.2.3 Diskussion	38
6.2.4 Konklusion	39
6.3 TREDJE FORSØGSSERIE	39
6.3.1 Fremgangsmåde	39
6.3.2 Eksperimentelt	39
6.3.3 Diskussion	40
6.3.4 Konklusion	41
6.4 DEMONSTRATIONSEMNER	41
6.4.1 Fremstilling af demonstrationsemner	41
6.4.2 Konklusion	43
6.5 KONKLUSION AF FORSØG MED TERMISK FORBEHANDLING	44
7 MEKANISK FORBEHANDLING	45
7.1 EKSPERIMENTELT	45

7.1.1	<i>Mekanisk forbehandling</i>	45
7.1.2	<i>Genanvendelse af mekanisk forbehandlet kompositmateriale</i>	50
7.1.3	<i>Prøvning af prøveplader</i>	53
7.2	DISKUSSION	54
7.3	KONKLUSION AF FORSØG MED MEKANISK FORBEHANDLING	55
8	REFERENCER	57
8.1	REFERENCELISTE	57
8.2	ØVRIG LITTERATUR OM GENVINDING AF PLAST	57
8.3	ORDFORKLARING	58
	<i>Bindemiddel</i>	58
	<i>E-modul</i>	58
	<i>Gelcoat</i>	58
	<i>Laminat</i>	58
	<i>Matrix</i>	58
	<i>Måtte</i>	58
	<i>SMC</i>	58
	<i>Topcoat</i>	58

Forord

Dette projekt er støttet af Miljørådet for renere produkter under Miljøstyrelsen som en del af plastindustriens brancheprojekt samt af Sektionen for Kompositmaterialer under Plastindustrien i Danmark. Projektet er udført af en projektgruppe bestående af

Helle Rasmussen, LM Glasfiber A/S
Poul Hinrichsen, EM Fiberglas A/S
Anders Korsgård, Fiberline Composites A/S
Benedikte Jørgensen, Fiberline Composites A/S
Hans Chr. Gabelgaard, Jupiter Plast A/S
Per Hansen Filt, Vestas Wind Systems A/S
Torben Knudsen, Teknologisk Institut, Plastteknologi
Jørn Bech, Teknologisk Institut, Plastteknologi
Kristina Elvebakken, Plastindustrien i Danmark

Der er desuden nedsat en følgegruppe, som ud over de ovenfor nævnte projektgruppemedlemmer består af

Birgitte Kjær, Miljøstyrelsen
Thorvald Isager, H.J. Hansens Genvindingsindustri A/S
Erik Grove-Nielsen, ReFiber ApS
Ole Kristensen, Kommunekemi
Aage Lystrup, Forskningscenter Risø, Afdelingen for Materialeforskning

Følgende virksomheder har medvirket til den praktiske gennemførelse af projektet:

KMT - Nord
Kommunekemi a/s
ReFiber ApS
H.J. Hansen Genvindingsindustri A/S
EM Fiberglas A/S
Jupiter Plast A/S
Vestas Wind Systems A/S

Sammenfatning og konklusioner

I dette projekt er effektiviteten af forskellige metoder til at forbehandle affald af udtjente kompositmaterialer undersøgt. Forbehandlingen er nødvendig, hvis kompositaffaldet skal genanvendes. Mængden af kompositaffald forventes at stige betydeligt i fremtiden, og dette affald udgør et potentielt ressource for samfundet, som det - afhængig af en samlet vurdering af de miljømæssige, tekniske og samfundsmæssige forhold - kan være formålstjenligt at udnytte. Der er i projektet hovedsageligt fokuseret på de tekniske forhold vedr. forbehandling af kompositaffald, mens de økonomiske og miljømæssige forhold kun i begrænset omfang er vurderet.

Forbehandlingsmetoderne er undersøgt ud fra i hvor høj grad de værdifulde egenskaber i materialerne bibeholdes under forbehandlingen og frem til den endelige genanvendelse. Jo flere og bedre egenskaber det forbehandlede materiale bibeholder, jo højere værdi kan materialet bidrage med under den endelige genanvendelse. Overordnet set sigtes der mod, at det forbehandlede materiale kan bidrage med en høj værdi ved genanvendelse af materialet og ved fremstilling af nye produkter.

To overordnede metoder til forbehandling af kompositaffald i form af glasfiberarmeret plast er undersøgt:

- Termisk forbehandling, hvor plastmaterialet forbrændes under energigenvinding, og hvor egenskaberne af det tilbageværende uorganiske materiale, primært glasfibre, er undersøgt. Forbrændingen kan gennemføres vha. flere forskellige metoder, og i dette projekt har der hovedsageligt været fokuseret på en pyrolyselignende forbrænding, der foregår i to trin
- Mekanisk forbehandling, hvor kompositaffaldet neddeles, og hvor egenskaberne af det neddelte materiale er undersøgt

Der er desuden fremstillet prøveemner af det termisk forbehandlede materiale til bestemmelse af egenskaberne ved endelig genanvendelse af materialet. De praktiske forsøg er foretaget på kompositaffald fra vindmølleindustrien i form af udskæringer af kompositdele af to forskellige typer plastmateriale, polyester og epoxyplast.

På baggrund af undersøgelserne vedrørende den termisk forbehandling kan det konkluderes, at glasfibrebrudstyrke under den termiske forbehandling reduceres med mere end 50%. Disse reducerede egenskaber har dog vist sig tilstrækkelige til, at de forbehandlede glasfibre ved imprægnering med umættet polyester eller epoxyplast kan bruges til fremstilling af produkter, hvortil der stilles moderate krav til mekaniske egenskaber. Produkterne vil kunne fremstilles ved kendte produktionsmetoder som håndoplægning, vakuuminjektion og presning.

For at opnå lettere håndtering af de termisk forbehandlede glasfibre bør der udvikles bedre metoder til at binde glasfibrene, så de kan anvendes på tilsvarende måde, som det kendes for nye glasfibermåtter og rovingvæv. Endvidere vil det være hensigtsmæssigt både af miljømæssige (generende støv) og procesmæssige årsager at udvikle effektive metoder til at fjerne uorganiske par-

tikler og støv, i form af f.eks. farvepigmenter og brandhæmmende additiver, fra glasfibreens overflade.

Der har været gennemført forsøg med at påføre de forbehandlede glasfibre en size for at forbedre bøjestykken af de prøveplader, som er fremstillet af de forbehandlede glasfibre. Effekten var dog umiddelbart beskedent, idet det kun for en enkelt prøveplade af polyesterlaminat lykkedes at forbedre bøjestykken med 11%, mens bøjestykken for de øvrige 5 prøveplader forblev uændret. Derimod viste resultaterne en væsentligt mindre spredning på bøjestykken ved resizing i forhold til de ikke resizede prøveplader, dvs. at man ved at resize de forbehandlede glasfibre kan opnå en mere ensartet kvalitet af egenskaber.

Af de termisk forbehandlede glasfibre er der ved vakuum-injektionsmetoden blevet fremstillet tre forskellige typer demonstrationsemner. Emnerne er forskellige i udstrækning og højde, og de viser umiddelbart, at det er muligt at støbe enkle emner uden større problemer. Binding af de forbehandlede glasfibre med en slags lim vil gøre det lettere at drapere glasfibre i høje forme, og samtidig forhindre fiberbundterne i at glide fra hinanden.

På baggrund af undersøgelserne vedr. den mekaniske forbehandling er det påvist, at det er muligt at neddele kompositaffald i ensartede fraktioner ved at neddele og sigte materialet ad flere omgange. Af de neddelte kompositfibre, som består af en blanding af glas og plastmateriale, er fremstillet semifleksible "mætter", som er bundet sammen med opløsninger af PVA-lim henholdsvis epoxyplast. Disse mætter kan formes og delvist tilpasses et emne, ligesom det er tilfældet med nye glasfibernætter. Formgivningsmulighederne i forhold til nye glasmætter eller glasfibre efter termisk forbehandling er dog begrænsede, fordi det neddelte materiale i form af fibre og fiberbundter i "mætterne" er mere stift i det.

Der er fremstillet prøveplader af semifleksible "mætter", men de har vist sig at have lave mekaniske egenskaber. Årsagen hertil er, at der er for mange luftindslutninger og utilstrækkeligt samvirke mellem neddelt komposit plastmateriale. De semifleksible "mætter" vil, efter yderligere udvikling, kunne bruges til fremstilling af produkter, hvortil der stilles krav om moderate mekaniske styrkeegenskaber. De semifleksible "mætter" af neddelt kompositmateriale vil generelt kunne benyttes til støbning ved vakuuminjektion, håndoplægning og presning.

Det er ud fra de gennemførte metoder til forbehandling af kompositmaterialer ikke muligt at sige noget om, hvorvidt termisk forbehandling af kompositmaterialer er mere fordelagtig end mekanisk forbehandling eller omvendt. En sådan vurdering vil afhænge af flere forhold, bl.a. sammensætningen af det konkrete kompositaffald, anvendelsesmuligheder og markeder for det forbehandlede materiale, muligheder for indsamling og sortering af kompositaffaldet, samt hvor i verden kompositmaterialet befinder sig, når det skal bortskaffes.

Overordnet set har den termiske forbehandling de umiddelbare fordele, at de mange forskellige typer af kompositmaterialer baseret på forskellige plastmaterialer efter forbehandlingen vil bestå af en forholdsvis ensartet glasfraktion, som lettere kan samles i store mængder. Afhængig af størrelsen af den konkrete forbrændingsovn vil det ved den termiske forbehandling i mange tilfælde kun være nødvendigt med en begrænset neddeling af de større affaldsemner

inden forbehandling. Omvendt kræver den termiske forbehandling typisk store investeringer i form af dyre ovne eller lignende.

Den mekaniske forbehandling vil ikke nødvendigvis kræve så avanceret og investeringstungt neddelingsudstyr, men der kan være stor slitage på udstyret under neddelingen. Det resulterende neddelte kompositmateriale vil typisk bestå af en kompleks blanding af forskellige plastmaterialer, som det sandsynligvis kan være svært at fremstille i en ensartet kvalitet og finde genanvendelsesmuligheder for, med mindre der foretages en sortering. Omvendt, hvis der på et marked kan findes specifikke genanvendelsesmuligheder for det neddelte kompositmateriale, kan den mekaniske forbehandling have sine fordele.

Sammenfattende kan det konkluderes, at der formentlig på sigt vil være behov for anlæg til både termisk og mekanisk forbehandling, hvis en større mængde af forskellige typer udtjente kompositmaterialer skal kunne forbehandles og endeligt genanvendes i Danmark. Mulighederne for endelig anvendelse af de forbehandlede materialer skal ses i lyset af materialernes begrænsede styrkeegenskaber i kombination med prisen. I denne forbindelse bør det nævnes, at en af de væsentligste årsager til netop at vælge at fremstille produkter af glasfiberforstærket plast, bl.a. er de høje mekaniske styrkeegenskaber, som kompositprodukter kan udvise.

Hvis det genvundne materiale sammenlignes med virgine glasfibre og deres egenskaber og pris, synes det klart, at udfordringen i at udvikle økonomisk og miljømæssigt fordelagtige genanvendelsesløsninger for kompositaffald ligger i at opdrive anvendelsesmuligheder af høj værdi for det genvundne materiale.

Der er gode muligheder for at forbedre og optimere begge de undersøgte forbehandlingsmetoder og det heraf resulterende genvundne materiale, som bør tilpasses specielle anvendelser. Det er afgørende, at det genvundne materiale kan leveres med en ensartet standard og til konkurrencedygtige priser.

Der er i dette projekt lagt vægt på de tekniske forhold for de udvalgte forbehandlingsmetoder, men det udestår at tilpasse de foreliggende resultater til en konkret industriel produktion og undersøge økonomien herved. Endvidere bør der foretages en mere detaljeret miljø- og samfundsøkonomisk vurdering af de forskellige forbehandlings- og efterfølgende endelige genanvendelsesmetoder for kompositmaterialer.

Summary and conclusions

In this project the efficiency of various methods to pre-treat waste from worn out products made from composite materials has been investigated. The pre-treatment is necessary, if the composite waste is to be recycled. The amount of composite waste is expected to increase considerably in the future, and this waste constitutes a potential resource for the society, which it would be expedient to exploit - depending on an overall evaluation of the environmental, technical and social conditions. In the project the main focus has been on the technical conditions regarding pre-treatment of composite waste, while the economical and environmental conditions have only been evaluated to a limited extent.

The pre-treatment methods have been examined on the basis of the degree to which the valuable properties of the materials are maintained during the pre-treatment and until final recycling takes place. The greater the degree to which the material properties are maintained the greater the value of the material during the final recycling. It is the primary aim that the pre-treated material will contribute substantially when recycling the material and manufacturing new products.

Two key methods for pre-treatment of composite waste in the form of reinforced fibreglass have been investigated:

- Thermal pre-treatment, where combustion of the plastic material is combined with energy recovery, and where the properties of the remaining inorganic material, primarily glass fibres, have been examined. The combustion can be carried out by means of several methods, and in this project the main focus has been on a pyrolysis-like combustion which takes place in two steps
- Mechanical pre-treatment, where the composite waste is granulated, and where the properties of the granulated material has been examined

Furthermore, test specimens have been produced from the thermally pre-treated material for determination of the properties at final recycling of the material. The practical experiments have been carried out on waste from the windmill industry in the form of cut-outs of composite parts of two different types of plastic material, polyester and epoxy resin.

On the basis of the evaluations regarding the thermal pre-treatment it can be concluded that the tensile strength of the glass fibres during the thermal pre-treatment is reduced by more than 50%. However these reduced properties have shown to be sufficient so that the pre-treated glass fibres when being impregnated with unsaturated polyester or epoxy resin can be used for the manufacture of products, on which moderate demands to mechanical properties are made. Known production methods like hand lay-up, vacuum injection and compression moulding can be used when manufacturing the products.

In order to achieve an easier handling of the thermally pre-treated glass fibres better methods for binding the glass fibres should be developed, making it possible to use them in processes known for the new glass fibre mats and

roving fabric. Furthermore, for environmental (irritant dust particles) and process reasons, it will be advisable to develop efficient methods for the removal of inorganic particles and dust such as pigments and fire resisting additives, from the surface of the glass fibres.

Experiments have been carried out applying the pre-treated glass fibres with a size in order to improve the flexural strength of the test plates, which have been produced from the pre-treated glass fibres.

However, the effect was modest, as we only succeeded in improving the flexural strength by 11% for one test plate made of polyester laminate, while the flexural strength for the remaining 5 test plates remained unchanged. However, the results showed a considerably lower deviation of the flexural strength for the resized versus the non-resized test plates, i.e. resizing the pre-treated glass fibres makes it possible to achieve a more uniform quality of the composite materials.

From the thermally pre-treated glass fibres three different types of demonstration specimens have been manufactured by using the vacuum-injection method. The specimens differ in dimension and height, and they show that it is possible to mould simple specimens without major problems. Binding of the pre-treated glass fibres with some kind of glue will make it easier to drape the glass fibres in high moulds, and at the same time prevent the bundles of fibres from sliding away from each other.

Based on the examinations regarding the mechanical pre-treatment it has been demonstrated that it is possible to granulate composite waste into uniform fractions by repeated granulating and sieving the material. Semi-flexible "mats" have been manufactured from the granulated composite fibres, consisting of a mixture of glass and plastic material. These mats have been bound together with solvents of PVA-glue and epoxy resin respectively. These mats can be shaped and partly adjusted to a component, as is the case with new glass fibre mats. The possibilities of modelling the granulated composite materials compared to new glass mats or glass fibre after thermal pre-treatment are, however, limited, as these materials in the form of fibres and bundles of fibres in the "mats" are more stiff.

Test plates of semi-flexible "mats" have been manufactured, however they have low mechanical properties. The reasons for the reduction in mechanical properties are entrapped air and insufficient interaction between granulated composite material and the matrix material. After further development it should be possible to use the semi-flexible "mats" for manufacture of products where moderate demands are made regarding mechanical strength properties. In general, the semi-flexible "mats" of granulated composite material can be used for moulding by vacuum injection, hand lay-up and compression moulding.

Based on the evaluated methods for pre-treatment of composite materials it is not possible to conclude whether thermal pre-treatment of composite materials is more advantageous than mechanical pre-treatment or vice versa. Such an evaluation would be dependent on further criteria such as the composition of the actual composite waste, application possibilities and markets for the pre-treated material, possibilities of collecting and sorting the composite material, and where in the world the composite material is located at the time of removal.

The thermal pre-treatment has the key advantage that the many different types of composite materials based on different plastic materials after the pre-treatment will consist of a relatively uniform glass fraction, which will be easier to gather in sufficient quantities. At the thermal pre-treatment - dependent on the size of the specific waste incinerator - it will in many cases only be necessary with a limited size reduction of the bigger waste parts prior to pre-treatment. The thermal pre-treatment on the other hand requires major investments in the form of expensive ovens or the like.

Often, the mechanical pre-treatment will not necessarily require such advanced and heavy investments of downsizing equipment. However, a high degree of wear will occur on the equipment during the granulation. The resulting granulated composite material will typically consist of a complex mixture of different plastic materials, which will be difficult to produce in a uniform quality and find recycling possibilities, unless a pre-sorting is carried out. On the other hand, if there is a specific market demand for the granulated composite material, the mechanical pre-treatment may be advantageous.

In summary, it can be concluded that in the long term there will probably be a need for plants for both thermal and mechanical pre-treatment, where large amounts of different types of worn out composite material are to be pre-treated and finally recycled in Denmark. The possibilities of final recycling of the pre-treated materials must be seen in the light of the limited strength properties combined with the price. In this connection it should be mentioned that one of the principal reasons for choosing to manufacture products of glass fibre reinforced plastic is the high mechanical strength properties of composite products.

When comparing the recycled material with virgin glass fibres and the properties and price, it is obvious that the challenge in developing economically and environmentally advantageous recycling solutions for composite waste is to procure high value applications for the recycled material.

Good possibilities exist to improve and optimise both examined pre-treatment methods and the resulting recycled material, which should be adjusted to special applications. It is, of course, decisive that the recycled material can be produced to a uniform standard and at competitive prices.

In this project, the emphasis has been on to the technical conditions for the selected pre-treatment methods; however, the present results must be adapted to a specific industrial production, and the economic implications must be examined. Furthermore, a more detailed environmental- and socio-economic evaluation of the various pre-treatment- and subsequent final recycling methods for composite materials should be carried out.

1 Indledning

I dette projekt er der anvendt to forskellige metoder til forbehandling af kompositmaterialer. Den ene vedrører termisk forbehandling; her er formålet at fjerne alt tilstedeværende organiske stof og dermed efterlade de rene glasfibre og eventuelle andre uorganiske komponenter fx farvepigmenter og brandhæmmende additiver. Den anden vedrører mekanisk forbehandling; her er formålet at neddele kompositmaterialer til passende fraktioner. Ved begge metoder gælder det om at gøre det forbehandlede materiale egnet til genanvendelse og gerne i produkter, hvor der kan opnås høj værdi i modsætning til ved anvendelse som fyldstof.

Til gennemførelse af forsøg med metoderne til forbehandling anvendes udskæringer fra produkter, der fremstilles af danske virksomheder. Der er tale om produkter, der er fremstillet af glasfiberforstærket polyester og glasfiberforstærket epoxy.

Efter forbehandling og fremstilling af forskellige emner af regenerat er der foretaget bestemmelse af udvalgte materialeegenskaber ved prøvning på materialeprøver.

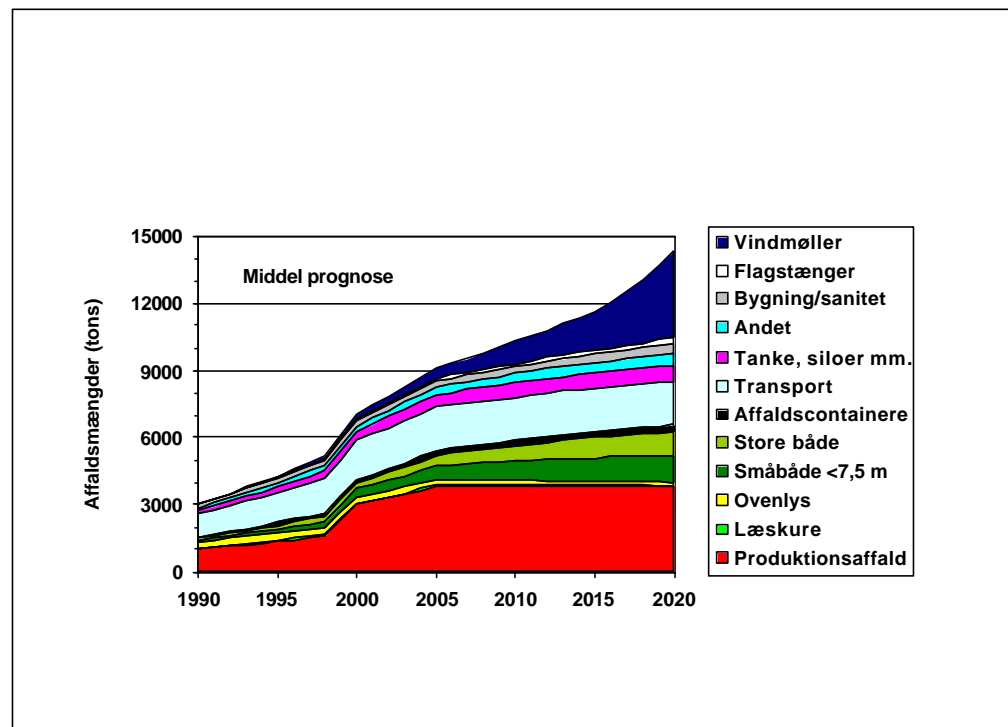
Der er udført en sammenskrivning af eksisterende viden om forskellige metoder til forbehandling af kompositmaterialer og genanvendelse af regenerat til fremstilling af nye produkter af både termoplast og hærdeplast.

Afslutningsvis er der i projektforsøget blevet fremstillet tre relativt enkle demonstrationsemner for at vise mulighederne for genanvendelse af termisk forbehandlede kompositmateriale.

2 Baggrund og formål

2.1 Baggrund

Dette projekt er en fortsættelse af et tidligere projekt med titlen "Armeret epoxy- og polyesterplast - forbrug og affaldsmængder" /1/, hvori de forventede mængder af kompositmaterialeaffald i Danmark i de kommende 20 år er blevet kortlagt. En affaldsprognoсе fra dette projekt er vist i figur 1.



Figur 1 Prognose for kompositaffald i Danmark i 2000 - 2020 (middelprognose). Affald af polyesterbeton og kunstmarmor er ikke medregnet

I dag er det imidlertid vurderingen hos de største fabrikker af vindmøllevinger, at der forventes en betydeligt hurtigere stigning i affaldsmængderne, end det fremgår af prognosen, fordi der af økonomiske årsager (større installeret effekt pr. areal) sker en udskiftning til større møller, før de teknisk set er udtjente. I 2003 forventes 340 tons kasserede og udtjente vinger med en stigning til 3900 tons i 2020.

På de ca. 5000 vindmøller der er installeret i Danmark, er der monteret vinger med en samlet vægt på ca. 45.000 tons. De forventes udskiftet i løbet af 15 - 20 år /1/.

En større udfordring, som kompositindustrien står over for i de kommende år, er således, hvordan man skal håndtere produktionsaffald og affald fra udtjente produkter af plastbaserede kompositmaterialer. Kompositaffald udgør en ressource, som det vil være formålstjenligt at søge udnyttet.

Nye europæiske affaldsdirektiver om deponering og om forbrænding vil medføre et voksende pres på de traditionelle bortskaffelsesmåder. Disse direktiver fortolkes i visse tilfælde forskelligt i de enkelte medlemslande, hvilket betyder, at det i nogle medlemslande vil blive helt forbudt at deponere kompositaffald. I Danmark derimod vil deponering af kompositaffald fortsat være muligt, men prisen forventes at stige væsentligt i fremtiden.

Oven i det ser vi lovgivning for specifikke affaldsstrømme så som *The End-of-Life Vehicle Directive* og *The Directive on Waste of Electric and Electronic Equipment*, hvormed begreberne producentansvarlighed og tilbagetagningsforpligtelse indføres, medens der samtidigt pålægges skrappe deponeringsbegrænsninger og begrænsninger i mulighederne for energigenvinding fra slutprodukter.

Det må forventes, at komponent- og produktleverandører, som ikke kan tilbyde et passende affaldshåndterings- og genanvendelseskoncept, kan risikere at miste deres marked. Fra kompositindustriens side søges der proaktivt efter metoder, der kan give svar på disse tiltag. Fordi produkter, der indeholder plastbaserede fiberkompositter, sælges over hele Europa, og europæisk lovgivning gælder i alle EU- og EFTA-lande, har kompositindustrien brug for en fælles-europæisk løsning for affald af udtjente kompositprodukter. *Green FRP Label*-ordningen er et væsentligt bidrag hertil. Green FRP Label er den europæiske brancheorganisation svar på denne udfordring.

2.2 Formål

Formålet med dette projekt, som er et forprojekt, er at undersøge egnetheden af udvalgte metoder til effektiv forbehandling af hærdeplastbaserede fiberkompositmaterialer, så genanvendelse bliver mulig. Et væsentligt kriterium for effektiv forbehandling er, at hovedparten af de værdifulde egenskaber i materialerne bibeholdes under forbehandling og frem til endelig genanvendelse. Der sigtes på områder for genanvendelse, hvor der opnås høj værdi i det nye produkt i modsætning til anvendelser som fyldstof.

Der søges efter forbehandlingsmetoder, som indebærer, at regeneratets egenskaber i størst muligt omfang bibeholdes, således at det anvendt som råvarer er bedst muligt egnet til den videre anvendelse.

De undersøgte forbehandlingsmetoder vil blive afprøvet i praksis på et antal udtjente materialeprøver, der anses for at være repræsentative for de komposit produktgrupper, som er kortlagt i det førnævnte tidligere projekt.

De fysisk/kemiske egenskaber for genvundne glasfibre og neddelte kompositmaterialer bestemmes ved hjælp af forskellige prøvningsmetoder. Endvidere søges mulighederne for genanvendelse vist ved fremstilling af demonstrationsemner.

I figur 2 vises en generel oversigt over muligheder for genanvendelse af kompositmaterialer, omfattende input i form af kompositaffald af bl.a. udtjente produkter, forbehandlingsmetoder, genanvendelse af regenerat og eksempler på output-produkter. De område, hvor nærværende projekt har koncentreret indsatsen, er vist med kursiv skrift.

Genanvendelse af kompositmaterialer

INPUT

®

Udtjente produkter og produktionspild

Sammensætningen forudsættes kendt eller kan bestemmes

FORBEHANDLING

®

Termisk

- *pyrolyse*
- *forbrænding*
- *fluidised bed*

Mekanisk

- *nedknusning*
- *formaling*

GENANVENDELSE

®

Glasfraktion som

- *forstærkning*
- *funktionelt fyldstof*

Nedknust materiale som

- *råmateriale, direkte*
- *funktionelt fyldstof*

- direkte i cementfremstil-

OUTPUT

Produkter

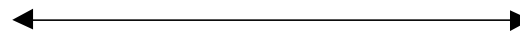
- *tilsætning til hærdeplast*
- *tilsætning til termoplast*
- *asfalt*

Produkter

- *semifleksible mætter, tilsætning til hærdeplast*
- *transportørslag*
- *jerbanesveller*
- *mursten*

Produkter

- *cement*



Materialetest

- *identifikation af input*
- *nedknust materiale*
- *glasfraktion*

Figur 2 Oversigt over muligheder for genanvendelse af kompositmaterialer. Dette projekt fokuserer på de områder, som er skrevet med kursiv

3 Kompositmaterialer

Kompositmaterialer er sammensatte materialer, der normalt består af flere synlige faser. To eller flere materialer kombineres så der dannes et brugbart, tredje materiale med nye egenskaber.

Mennesket har tidligt benyttet sig af sammensatte materialer. Et kendt eksempel er klinet ler, der består af halmstrå og ler. I moderne materialetterminologi kunne man kalde dette materiale for stråforstærket ler eller cellulosefiberforstærket ler. Beton bestående af cement, sand, grus og sten er et andet eksempel. I jernbeton indgår jernarmering som en yderligere fase. Træ er et naturligt forekommende kompositmateriale, som består af cellulosefibre, der er bundet sammen med limstoffet lignin.

Mange forskellige kompositmaterialer er baseret på plast som bindemiddel mellem fibre. Det bedst kendte plastbaserede kompositmateriale er glasfiberforstærket umættet polyester, som anvendes som konstruktionsmateriale til en lang række produkter inden for industri, byggeri, transport, energiproduktion og fritidsudstyr. Lystbåde, vindmøller, småfly og landbrugssiloer er nogle af de produkter af glasfiberforstærket polyester, der er mest synlige i vores omgivelser.

Umættet polyester hører til hærdeplastene. Hærdeplast er karakteristiske ved, at de ikke bliver bløde eller smelter ved opvarmning. Plastdelen i hvert eneste emne af hærdet hærdeplast består faktisk af et eneste kæmpestort molekyle. Andre almindeligt forekommende hærdeplast er epoxyplast, phenolplast, melaminplast og polyurethan.

I langt de fleste tilfælde er det glasfibre, der anvendes som forstærkningsmateriale i plastbaserede kompositter; men i en række avancerede produkter anvendes carbonfibre eller aramidfibre som forstærkning. Carbonfibre benævnes undertiden kulfibre eller grafitfibre. Aramid er nok bedre kendt under et af handelsnavnene, nemlig Kevlar®. Også fibre af andre materialer anvendes i særlige tilfælde.

3.1 Vedhæftning mellem plast og glasfiber

Glas er uorganiske materialer, mens plast er organiske materialer. God vedhæftning mellem plast og glasfiber er en forudsætning for, at kompositmaterialerne kan bruges i lastbærende konstruktioner, idet der skal kunne overføres kræfter mellem glasfibre og plast. For at forøge vedhæftningen bliver glasfibre, der skal bruges til forstærkning af plast, overfladebehandlet med forskellige stoffer, der sikrer god vedhæftning både til glasfibre og til plast.

Til forstærkning af umættet polyester og af epoxyplast består overfladebehandlingen typisk af forskellige silaner (siliciumholdige, organiske forbindelser). Foruden det vedhæftningsforbedrende stof indeholder overfladebehandlingen stoffer, som beskytter de enkelte fibre (monofilamenterne) mod mekanisk overlast under den videre forarbejdning samt stoffer, der binder de enkelte glasfibre sammen til større bundter. Diameteren af enkeltfibre er nemlig kun i størrelsesordenen 10 μm (= 0,01 mm). Den samlede "pakke" af disse hjælpestoffer i overfladebehandlingen betegnes i branchen med det engelske ord *sizing* eller *size*.

Under termisk forbehandling ved pyrolyse og ved forbrænding som i dette projekt vil hovedparten af hjælpestofferne blive nedbrudt og forsvinde ved fordampning, og man kan derfor ikke forvente at opnå samme gode vedhæftning med regenererede glasfibre som med nye fibre. Muligheden for at tilføre ny *size* til de regenererede fibre er til stede; der er dog tale om forholdsvis komplicerede og dyre processer.

3.2 Fremstillingsprocesser

Emner af hærdeplastbaserede fiberkompositter fremstilles ved en lang række forskellige processer og varianter heraf. Emnestørrelse, emnegeometri og stykantal er væsentlige faktorer for valg af fremstillingsproces. Store emner fremstilles traditionelt ud fra flydende plastharpiks ved håndoplægning, sprøjteoplægning og vikling; i de senere år har flere varianter af injektionsmetoder ofte i kombination med vakuum vundet stor udbredelse. Store emner fremstilles i vore dage også ud fra såkaldt prepregs, som er halvfabrikata, hvori forstærkningsfibre allerede er positioneret og imprægneret med plastharpiksen - sædvanligvis i relativt tynde og brede baner. Forsynet med en diffusionstæt plastfolie på begge sider er sådanne prepregs lette at opbevare på rulle eller i lag samt at håndtere under fremstilling og senere oplægning. Desuden sikrer plastfolien mod, at der ved fordampning mistes materiale, som ellers kan give anledning til arbejdsmiljøproblemer.

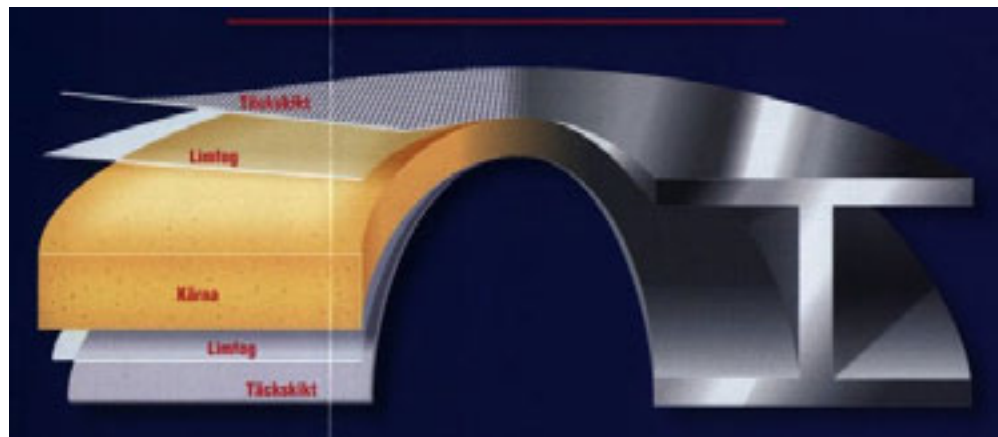
Store møllevinger fremstilles i dag både ved vakuumassisteret injektion og ved prepreg-metoden. Små og mindre emner i store seriestørrelser fremstilles traditionelt ved presning enten ud fra flydende plastharpiks eller ud fra et prepreg-produkt. Plane prepregprodukter baseret på glasfibre og umættet polyester benævnes ofte *sheet moulding compounds* med forkortelsen SMC. Dej-agtige, forimprægnerede produkter benævnes DMC (for *dough moulding compound*) eller BMC (for *bulk moulding compound*). Disse forkortelser er kendte i branchen. Med de nævnte metoder kan der kun fremstilles et enkelt emne ad gange, da de bygger på støbning i et formværktøj. Pultrudering, kontinuerlig laminering og kontinuerlig vikling er kontinuerlige metoder til fremstilling af rør, plader og profiler med ensartet tværsnit.

3.3 Sandwichkonstruktioner

Ofte anvendes hærdeplastbaserede fiberkompositter til yderskaller i sandwichkonstruktioner. Princippet i sandwichkonstruktioner er, at to forholdsvis tynde yderskaller af stærkt og stift materiale holdes sammen af en forholdsvis tyk, men let kerne med stor forskydningsstyrke. Under forudsætning af, at der er tilstrækkeligt god binding mellem skallerne og kernen, bliver forholdet mellem konstruktionens bøjestivhed og dens vægt meget stor, idet stivheden principielt stiger med tredje potens af tykkelsen. Man får således samme stive virkning, som kendes fra I-bjælker fx af stål. Sandwichprincippet er illustreret på figur 3.

Sandwichelementer indgår i mange af de almindeligt forekommende kompositprodukter. Det gælder fx i mange vindmøllevinger og i lystbåde.

I figur 3 er den typiske opbygning og virkemåde af et sandwichelement vist.



Figur 3 Sandwichprincippet (Efter DIAB)

3.4 Udtjente produkter af kompositmaterialer

Anvendelsen af plastbaserede fiberkompositter både med og uden sandwichelementer er i stærk stigning i disse år. Disse produkter vil efter endt levetid skulle bortskaffes og kan på sigt udgøre et affaldsproblem, hvis ikke der udvikles og sikres hensigtsmæssige bortskaffelses metoder. Når produkter af hærdeplast skal genanvendes, må man, i modsætning til termoplast som ganske enkelt kan smeltes, ty til andre principper i form af forbrænding eller mekanisk neddeling for at omdanne sådanne emner til fraktioner, der kan genanvendes.

4 Forbehandlingsmetoder

Dette projekt er gennemført for at skabe grundlag for tekniske løsninger til forbehandling af affald af fiberforstærketkompositmateriale, således at det fremkomne regenerat muliggør fremstilling af nye kvalitetsprodukter. Tabel 1 er en oversigt over de kendte metoder til at behandle eller anvende affald af plastbaserede fiberkompositter.

Forbrænding behandles i dette projekt under betegnelsen termisk forbehandling, idet organiske materiale herunder plastmaterialer ved forbrænding - som kemisk set er en oxidation - nedbrydes til luftformige (og sommetider også til flydende) stoffer, som i princippet kan opsamles og viderebehandles. Såfremt affaldet indeholder uorganisk materiale, vil dette efter forbrænding forekomme som en rest, som ligeledes kan behandles videre eller eventuelt anvendes direkte. Kemisk nedbrydning er også en mulighed, denne metode har bl.a. været anvendt til forbehandling af uhardt glasfiberforstærket phenolplast.

Overordnet set har den termiske forbehandling de umiddelbare fordele, at de mange forskellige typer af kompositmaterialer baseret på forskellige plastmaterialer efter forbehandling vil bestå af en forholdsvis ensartet glasfraktion, som lettere kan samles i store mængder. Afhængig af størrelsen af den konkrete forbrændingsovn vil det ved den termiske forbehandling i mange tilfælde kun være nødvendigt med en begrænset neddeling af de større affaldsemner inden forbehandling. Omvendt kræver den termiske forbehandling typisk store investeringer i form af dyre ovne eller lignende.

Den mekaniske forbehandling vil ikke nødvendigvis kræve så avanceret og investeringstung neddelingsudstyr, men der kan være stor slitage på udstyret under neddelingen. Det resulterende neddelte kompositmateriale vil typisk bestå af en kompleks blanding af forskellige plastmaterialer, som det sandsynligvis kan være svært at fremstille i en ensartet kvalitet og finde genanvendelsesmuligheder for, med mindre der foretages en sortering. Omvendt, hvis der på et marked kan findes specifikke genanvendelsesmuligheder for det neddelte kompositmateriale, kan den mekaniske forbehandling have sine fordele.

Tabel 1							
Metoder til bortskaffelse af kompositaffald							
Mekanisk genvinding behandles i dette projekt under betegnelsen mekanisk forbehandling. Der er ganske enkelt tale om - eventuelt gennem flere procestrin - at neddele de kasserede emner til mindre dele							
Metode	Kort beskrivelse	Fordele	Ulemper	Uafklarede forhold	Skønnede omkostninger	Lovgivningsforhold	Andet
Deponering	Indsamling og opbevaring af udtjente produkter og produktionsspild på kontrollerede pladser	Enkel bortskaffelse	Neddeling af store komponenter skønnes nødvendig, høje deponeringsafgifter	Konsekvenser af lossepladsdirektivet, forskellig gennemførelse i medlemslandene	800-1200 kr./ton incl. afgift, excl. transport	Begrænsning mod deponering af brændbart affald, kompositaffald skal nyttiggøres på markedsvilkår fremfor deponering	Foregår i dag i begrænset omfang
Forbrænding	Forbrænding af affaldet (termisk genvinding) i forbrændingsanlæg	Energigenvinding, materiale-genvinding er begrænset til anvendelse af en slagge	Glasfibre kan påvirke elektrostatiske luftfiltre	Afsætning af slagge evt. til cementfremstilling	600-800 kr./ton, excl. transport		Foregår i dag i begrænset omfang
Pyrolyse og lignende metoder	1) pyrolyse af plastharpiksen; herefter forbrænding af pyrolysegassen under energigenvinding. 2) kombineret pyrolyse, forbrænding og energigenvinding, tilsætning af atm. luft, når alt organisk materiale er forgasset, udføres af ReFiber ApS	Forudgående neddeling unødvendig. Separation i tre materialefraktioner: glasfibre uafhængig af forskellige plasttyper, stål og en restfraktion (fyldstof mv.)	Kræver store anlægsinvesteringer.	Afsætningsmuligheder for glasfasen er endnu uafklaret. Driftsøkonomi og behandlingspris mv. er uafklaret	500-800 kr. / ton excl. transport		Tidsperspektiv: Anlæg til egentlig pyrolyse vil næppe være realistisk i industriel skala. ReFiber metoden med 2-trins forgasning er taget i brug
Mekanisk genvinding	Mekanisk genvinding foregår typisk, ved at affaldet neddeles/knuses i tilstrækkeligt omfang, afhængigt af hvad det skal bruges til	Lokale/decentrale løsninger vil formentligt lettere kunne udvikles afhængigt af afsætningsmulighederne	Neddeling påkrævet, i visse tilfælde direkte "pulverisering". Formentligt forholdsvis dyrt	Manglende muligheder for afsætning af neddelte materiale. Utilstrækkelig viden om regenerations egenskaber	400-800 kr./ton excl. saks til neddeling og transport afhænger af afsætningsmulighederne og/eller priserne derpå	Lever op til lovkrav om materiale-genvinding; dog kan visse genanvendelsesmetoder blive betragtet som uønskede ("downcycling")	Tidsperspektiv: Metoderne til mekanisk genvinding findes og er taget i brug
Cementløsning	Forbrænding af kompositaffald i cementovne under energi- og materiale-genvinding (af glassdelen). Fx CEM-Miljø A/S	Mekanisk genvinding af glasset finder sted direkte ved forbrænding; særskilt proces unødvendig. Ingen restprodukter	Neddeling til blæsbare stykker (maks. 3 x 3 cm) påkrævet	Konsekvenser af kommunernes anvisningspligt	500 - 900 kr./ton incl. neddeling til blæsbare størrelse incl. afgift, ekskl. transport		Tidsperspektiv: Rent teknisk vil denne bortskaffelsesmetode kunne tages i brug inden for kort tid, kompositter konkurrerer med andre plast typer

5 Eksisterende viden og erfaringer

5.1 Status fra litteraturen vedr. termisk forbehandling

På grundlag af de anførte referencer /3/, /4/, /5/, /7/, /8/, /10/, /12/ kan der gives følgende koncentrerede sammenfatning af de umiddelbart foreliggende erfaringer med anvendelse af termisk forbehandlet regenerat.

- Ved forbrænding er det muligt at udnytte den energi, der frigøres, når organisk materiale forbrændes. Ved forbrænding af plast frigøres stort set samme mængde energi, som indeholdes i den mængde petrokemiske stoffer, som plasten er fremstillet af. Den nedre brændværdi af hærdet umættet polyester er 10 - 30 MJ/kg afhængigt af indholdet af uorganiske additiver /4/ og /9/. Genvundne fibre af uorganiske materialer fx glas kan genanvendes som fiberforstærkning i termoplast og i hærdeplast. Ved forbrænding kan der således både ske materialelevinding og energigenvinding
- Efter forbrænding af store komponenter af glasfiberforstærket umættet polyester og epoxyplast kan fiberprodukter i form af møtte, væv og roving separeres
- Pyrolyse af neddelte komponenter og produktionsaffald kan udføres i roterovne eller ved *fluidised bed*, hvor fibre efterfølgende kan separeres. Metoden kan også anvendes til sandwichkonstruktioner med kerne af celleplast, til malede komponenter mv.
- Separerede fibre kan via opslemning forarbejdes til filt
- Separerede fibre kan tilsættes til DMC, i sammenligning med et materiale med 18% glasfibre af 6 mm længde opnås,
 - ved substitution med 50% regenererede fibre opnås uændret træk- og bøjestykke
 - ved 100% substitution med regenererede fibre opnås uændret træk- og bøjemodul
 - ved 50% tilsætning af regenererede fibre reduceres slagsejheden med 25%
 - effekten af re-sizing er ringe
- Regenererede glasfibres egenskaber:
 - ved forbrænding ved 450°C reduceres trækstyrken til 50%; med stigende temperatur reduceres styrken yderligere - ved 650°C til 10%
 - E-modul er uforandret
 - renhed 80% (fremmede partikler) , i sammenligning med nye glasfibre
 - middellængde (vægtbaseret) af fibre: 3 - 5 mm
 - fibre krøller eller er dunet
- Genanvendelse af carbonfibre kan udføres på samme måde som glasfibre; trækstyrken reduceres dog ikke så meget - kun med 20% ved 450°C
- Eksempler på færdigprodukter af BMC/DMC med regenererede glasfibre er el-komponenter

I tabel 2 er vist eksempler på genanvendelse af regenererede glasfibre i forskellige produkter. Tilsætning af fibre giver en forstærkning af de resulterende materialeegenskaber. Der er også anført forslag til mulige anvendelser.

Tabel 2		
Eksempler på og forslag til genanvendelse af termisk forbehandlede hærdeplastbaserede fiberkompositter		
Anvendelseseksempler	Bemærkninger	Referencer
Tilsætning til cement-, brugsglas- og glasfiberfremstilling	Der har været kontakt til cementindustri og til glasfiberfremstillere, dog uden resultat	/3/
Tilsætning til termoplast ved kompondering eller tilsætning i proces	Anvendelsen er vist ved tilsætning til polypropylen (PP) efter forbehandling af fibre	/3/ og /4/
Tilsætning til hærdeplast fx til BMC/DMC	Anvendelsen er vist ved fremstilling af elkomponenter	/3/ og /4/
Tilsætning til fibercement	Forslag	Projektgruppen
Fremstilling af isoleringsbats	Forslag	Projektgruppen
Til forstærkning af tagpap	Forslag	Projektgruppen
Termisk isolering (som mineraluld)	Forslag	Projektgruppen

5.2 Status fra litteraturen vedr. mekanisk forbehandling

På grundlag af de anførte referencer /3/, /5/, /6/, /8/, /10/ kan der gives følgende koncentrerede sammenfatning af de umiddelbart foreliggende erfaringer med anvendelse af mekanisk forbehandlede regenerater,

- Nedknusning/formaling udføres inden for et bredt fraktionsområde fra store flager til pulver af polyester, epoxyplast og phenolplast forstærket med glasfiber eller carbonfiber
- Genanvendelse af regenerater i hærdeplast:
 - ved sprøjteoplægning; særligt udstyr er udviklet
 - mekanisk blandet i polyester ved håndoplægning
 - tør tilsætning ved centrifugalstøbning
 - ved vakuuminjektion som kernemateriale i sandwichkonstruktioner
 - som kernemateriale ved fremstilling af GUP-rør
- Undersøgelser af mekaniske egenskaber som bøjestykke, trækstyrke og E-modul foreligger i sammenligning med nye materials egenskaber, de viser, at der opnås bedre egenskaber end det uforstærkede plastmateriale, og der opnås ca. 80% af egenskaberne i forhold til tilsætning af nye fibre
- Eksempler på anvendelser: bådskrog, jernbanesveller, SMC- og BMC-produkter, tanke, rør
- Genanvendelse i termoplast behandlet med forskellige silaner:
 - som funktionelt fyldstof i polypropylen (PP)
 - forarbejdes ved sprøjtestøbning og ekstrudering
 - sammenlignende undersøgelser af bl.a. mekaniske egenskaber
 - kompondering i dobbeltsnekkeekstruder kan udføres med knust hærdeplast; der sker udtørring; tilsætning af hjælpestoffer til overfladebehandling; tilsætning af matrix-materialer enten hærdeplast, termoplast eller elastomerer; resultat i form af granulat, dej eller profiler
- Eksempler på anvendelser: sprøjtestøbte rammer af PP til montage af elkomponenter; pressede interiørdele af PP til biler

I tabel 3 er vist eksempler på tilsætning af neddelt/kværnet kompositmateriale til produkter, samt forslag til mulige anvendelser.

Tabel 3 Eksempler på og forslag til genanvendelse af mekanisk forbehandlede hærdeplastbaserede fiberkompositter		
Anvendelseseksempler	Bemærkninger	Referencer
Tilsætning til hærdeplast ved sprøjteoplægning	Fremstilling af både hos værftet Ryds i Sverige	Sicom/Ryds, Sverige /10/
Som kerne i sandwichkonstruktioner eller som tilsætningsmateriale	Fremstilling af homogene plader og sandwichplader bl.a. til lydæmpning	Sicomp, Sverige /10/
Jernbanesveller		TieTek, USA /10/
Tanke og rør til fx afløb		BiaMiljø AB, Sverige /10/
SMC/BMC	Forskellige artikler til el, afdækning mm.	Producenter i EU /5/
Tilsætning til pultruderede profiler		Projektgruppe
Som funktionelt fyld i teglsten	Orienterende forsøg er udført, se kap. 7	Teknologisk Institut
Tilsætning til vejbelægning	Forslag	Projektgruppe
Tilsætning til gulvebelægninger og til fugemasser	Forslag	Projektgruppe

6 Termisk forbehandling

Ved termisk forbehandling fortages enten opvarmning til flere hundrede grader i en inaktiv (dvs. oxygenfri) atmosfære med nitrogen (pyrolyse) eller forbrænding i en atmosfære med oxygen. Der er i dette projekt anvendt følgende tre metoder:

- Forbrænding i muffelovn ved trinvis opvarmning i atmosfærisk luft til mindst 450°C. Under opvarmningen sker der en termisk/oxidativ spaltning (nedbrydning) af plasten og af andre organiske forbindelser under udvikling af en række luftformige nedbrydningsprodukter (afgasning). Denne gasdannelse medfører, at den atmosfærisk luft i ovnkammeret efterhånden fortrænges, således at der i et vist tidsrum ikke længere er oxygen til stede. Når afgasningen er tilendebragt, åbnes for tilgang af atmosfærisk luft, og resterende organisk materiale brændes af ved reaktion med oxygen
- Ved pyrolyse foretages opvarmning til høj temperatur i inaktiv atmosfære. Efter endt pyrolyse ved mindst 400°C foreligger glasfibre og andet uorganisk materiale med en belægning af carbon
- Ved en 2-trins metode hvor pyrolyse og forbrænding kombineres med energigenvinding. I første trin sker der en afgasning af organiske forbindelser i inaktiv atmosfære af nitrogen for at undgå eksplosionsfare, efter afgasning tilføres atmosfærisk luft, og det resterende carbon brændes af. Anlægget hos ReFiber ApS kan afbrænde større mængder kompositmateriale som f.eks. møllevinger. Der henvises til bilag C, hvor de i projektet udførte afbrændinger er rapporteret

Der er blevet udført tre forsøgsserier med termisk forbehandling.

I første forsøgsserie blev der udført forsøg med termisk forbehandling af små prøveemner ved to forskellige temperaturer i muffelovn og ved pyrolyse ved flere temperaturer, for at få et første indtryk af, i hvilket omfang forbehandling påvirker glasfibres egenskaber, og om der kan opnås tilfredsstillende vedhæftning mellem termisk forbehandlede glasfibre og henholdsvis polyesterharpiks (UP) og epoxyplast (EP). Der blev fremstillet prøveplader, som der efterfølgende blev foretaget prøvning af.

I anden forsøgsserie blev der på grundlag af erfaringerne fra første serie udført forbehandling på noget større emner ved metoden der kombinerer pyrolyse og forbrænding. Der blev af de termisk forbehandlede glasfibre (regeneratet) fremstillet nye prøveplader, som der efterfølgende blev foretaget prøvning af.

I tredje forsøgsserie blev der på glasfibre, som var termisk forbehandlet ved metoden der kombinerer pyrolyse og forbrænding, udført forsøg med resizing med silan. Der blev med resizede fibre og ikke resizede fibre fremstillet prøveplader, som efterfølgende blev foretaget prøvning af.

Afslutningsvis blev der fremstillet tre forskellige demonstrationsemner, for at afprøve i praksis hvordan det er at arbejde med termisk forbehandlede glasfibre.

6.1 Første forsøgsserie

I første forsøgsserie blev der udført forsøg med pyrolyse udført hos Kommunekemi a/s og forsøg med forbrænding i muffelovn hos Teknologisk Institut. Forsøg med fremstilling af prøveplader med regenererede glasfibre og henholdsvis epoxyplast og polyester, blev udført hos bådværftet KMT - Nord. Der blev foretaget karakterisering af glasfibre og af prøveemner, som blev udsåret af de fremstillede prøveplader.

Prøveemnerne er udskæringer af glasfiberforstærket polyester og epoxyplast fra produktionen hos EM Fiberglas A/S, hos Jupiter Plast A/S og hos Vestas Wind Systems A/S.

6.1.1 Fremgangsmåde

- Pyrolyse af materialeprøver ved 400 - 600°C med intervaller på 50°C og forbrænding af materialeprøver ved 450°C og ved 550°C
- Karakterisering af glasfibre overflade ved skanningelektronmikroskopi (SEM)
- Grundstofanalyse af glasfibre ved energidispersiv røntgen-analyse (EDX)
- Bestemmelse af glasfibres brudstyrke
- Fremstilling af prøveplader ved håndoplægning med regenereret fibre og henholdsvis polyester og epoxyplast
- Bestemmelse af styrkeegenskaber og glasindhold på disse prøveplader
- Karakterisering af regeneratpladernes tværsnit ved penetreringsvæske og skanningelektronmikroskopi (SEM)

6.1.2 Eksperimentelt

6.1.2.1 Pyrolyse

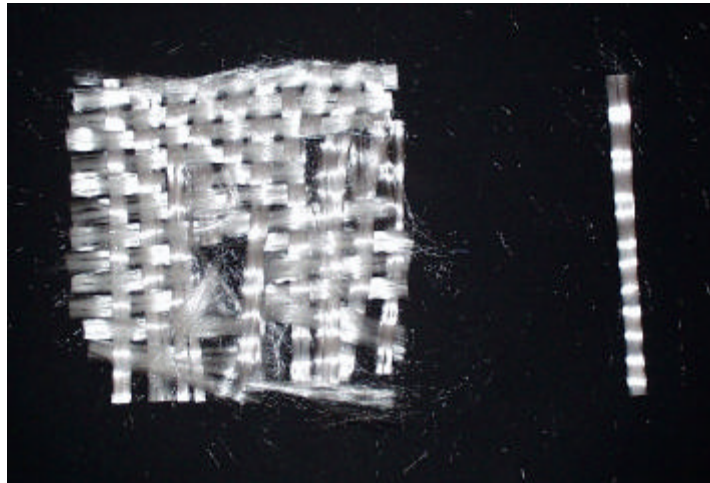
På Kommunekemi blev der gennemført forsøg i laboratorieskala med pyrolyse af prøveplader af polyester ved temperatur fra 400°C til 600°C med intervaller på 50°C. Forsøgsrapporten fra Kommunekemi er vedlagt som bilag A.

6.1.2.2 Forbrænding

Hos Teknologisk Institut blev prøveplader polyester og epoxyharpix med dimensionerne ca. 100 × 100 × 5 mm forasket i en ovn med oxygen til stede. Fra en temperatur på ca. 20°C blev pladerne i løbet af 6 timer opvarmet trinvis til henholdsvis 450°C og 550°C, hvorefter opvarmningen blev afbrudt med efterfølgende naturlig afkøling.

De forbrændte prøveplader består af glasfibermatte, dvs. fiberbundter med en længde på ca. 50 mm jævnt fordelt i planet, rovingvæv, dvs. lange fiberbundter vævet i to på hinanden vinkelrette retninger, og uorganiske tilsætningsstoffer i form af brandhæmmere (aluminiumtrihydrat) og farvepigmenter (titanoxid) mv. De forbrændte plader fremstår med en del partikler og støv.

6.1.2.3 Prøvning af glasfibre



Figur 4 Rovingvæv efter forbrænding i muffelov, til højre ses fiberbundet til trækprøvning

6.1.2.3.1 Overfladekarakterisering af glasfibre ved SEM

SEM-optagelserne blev udført på nye glasfibre (reference), og på glasfibre, der er blevet forbehandlet i muffelov ved 450°C og ved 550°C, se figur 1, 2 og 3 i bilag B. Der ses urenheder på fibrenes overflader; men det kan ikke ud fra disse billeder afgøres, om glasfibrene er blevet beskadiget ved den termiske forbehandling.

6.1.2.3.2 Grundstofanalyse af glasfibre

Grundstofanalysen blev udført for at konstatere eventuelle ændringer af glasfibreneres kemiske sammensætning efter termisk forbehandling i muffelov i oxygenholdig atmosfære ved 450°C og ved 550°C. Som det fremgår af billederne i figur 7 og 8 i bilag B, kan der efter forbehandling ved 550°C kun konstateres en øget mængde oxygen og carbon på fibrene.

Figur 9 i bilag B viser analysen af glasfibre efter pyrolyse ved 450°C. Der kan ikke konstateres nogen væsentlig ændring. Tilstedeværelsen af en øget mængde carbon, der ses som et sort lag på fibrene, fremgår tydeligt af analysespektret (top C).

6.1.2.3.3 Styrkebestemmelse på glasfibre

Påvirkningen af fibrenes styrkeegenskaber efter termiske forbehandling i muffelov blev undersøgt ved trækprøvning af plane fiberbundter, som er taget fra rovingvævet. Det er antaget, at der er det samme antal filamenter i hvert fiberbundet fiberbundets bredde er 8 mm, træk hastighed 10 mm/min.

Tabel 4 Brudstyrke bestemt ved trækprøvning af nye og regenererede fiber efter termisk forbehandling i muffelovn og ved pyrolyse (I parentes er anført den statistiske standardafvigelse på middelværdierne)		
Glasfibre	Brudstyrke [N]	% af referencens værdi
Nye fibre fra EM Fiberglas (reference)	429 (109) ¹⁾	-
Efter forbrænding ved 450°C (UP-emne fra EM Fiberglas)	127 (14) ¹⁾	30
Efter forbrænding ved 550°C (UP-emne fra EM Fiberglas)	94 (16) ¹⁾	22
Efter pyrolyse ved 450°C (UP-emne fra EM Fiberglas)	302 (147) ²⁾	70
Efter pyrolyse ved 600°C (UP-emne fra EM Fiberglas)	216 (54) ³⁾	50

¹⁾ Middelværdi af 5 enkel tmålinger. ²⁾ Middelværdi af 3 enkel tmålinger. ³⁾ Middelværdi af 6 enkel tmålinger.

Tabel 5 indeholder supplerende målinger af glasfibres brudstyrke efter termisk behandling ved kombineret pyrolyse og afbrænding udført hos ReFiber ApS.

Tabel 5 Brudstyrke bestemt ved trækprøvning af nye og regenererede fiber efter forbrænding hos ReFiber (I parentes er anført den statistiske standardafvigelse på middelværdierne)			
Glasfibre	Brudstyrke [N]	% af referencens værdi	
Nye fibre fra EM Fiberglas (reference)	502 (51) ¹⁾	-	
Nye fibre fra Vestas (reference)	372 (26) ¹⁾	-	
Efter ReFibermetoden 450°C	forsøg nr. 2.1 (UP-emne fra EM Fiberglas)	190 (30) ²⁾	38
	forsøg nr. 2.2 (UP-emne fra EM Fiberglas)	196 (29) ²⁾	39
	forsøg nr. 2.3 (UP-emne fra EM Fiberglas)	154 (11) ¹⁾	31
	Vestas-vinge (EP-emne)	152 (29) ¹⁾	41

¹⁾ Middelværdi af 5 enkel tmålinger. ²⁾ Middelværdi af 6 enkel tmålinger.

Antallet af enkeltmålinger varierer, fordi nogle resultater er kasseret pga. brud ved eller glidning i indspændingen.

Det kan ikke med disse resultater afgøres om, der væsentligt forskel i påvirkningen af glasfibre mellem de tre metoder til termisk forbehandling. Fibrene der indgår i de leverede emner er således forskellige. Reduktionen i glasfibres brudstyrke efter forbrænding er noget større end rapporteret i reference /4/. I den er der anført en reduktion på 50% efter behandling ved 450°C. I samme reference anføres også, at fibrenes styrke udtrykt ved Weibull-modulet reduceres til 45% ved 450°C og til 18% ved 550°C. (Weibull-modulet er en statistisk størrelse, som udtrykker spredningen på styrkemålinger: jo højere Weibullmodul - jo mindre spredning).

Ved håndtering af det termisk forbehandlede regenerat under prøvningen blev der observeret en tydelig forøgelse af sprødheden i forhold til nye fibre, idet de forbehandlede fibre skulle håndteres med forsigtighed, for at de ikke skulle knække.

6.1.2.4 Fremstilling af prøveplader af regenerat

Af regenerat, der er termisk forbehandlet i muffelovn ved 450°C og ved 550°C, blev der hos KMT - Nord ved håndoplægning fremstillet fire prøveplader ved imprægnering med henholdsvis polyester og epoxyplast, uden at regeneratet forud var blevet rensat for andet uorganisk materiale. Der lå såle-

des et tyndt lag af uforbrændt materiale af pigment mv. oven på fibrene og noget mellem fibrene.

Regeneratet blev anbragt på en plastfolie, og der blev tilført polyester henholdsvis epoxyplast. Med en almindelig lamineringsrulle (en aluminiumsrulle med langsgående riller) blev regeneratet imprægneret. Det var nødvendigt at tilsætte relativt meget polyester/epoxyplast for at opnå befugtning, foruden at der skulle rulles intensivt. Det medførte, at den lagvise opbygning af glasfibernatte og rovingvæv delvist blev nedbrudt. Ud fra en visuelt bedømmelse blev der opnået en forholdsvis god befugtning af glasfibre og pigmenter.

6.1.2.5 Prøvning af prøveplader af regenerat

6.1.2.5.1 Styrkeegenskaber og glasindhold

Bøjebrudstyrke, elasticitetsmodul ved bøjning (E-modul) og glasindhold blev bestemt ved standardiseret prøvning på prøveemner udskåret prøveplader jf. 6.1.2.4.

Metode: ISO 178.

Deformationshastighed: 6 mm/min ved brudstyrkebestemmelse og 2 mm/min ved E-modul-bestemmelse.

Understøtningsafstand: 16 gange godstykkelsen, dvs. varierende afhængigt af godstykkelsen.

Glasindholdet blev bestemt som glødetab (glasfibre og andre uorganiske stoffer) i henhold til ISO 1172 og er angivet i vægt-%.

Prøveplader	Bøjestykke [MPa]	% af referencens værdi ⁵⁾	E-modul [MPa]	% af referencens værdi ⁵⁾	vægt-% glasfibre
Materialoprøve (reference) ^{1) 2)}	249 (14)	-	13571 (690)	-	34
Regenerat 450°C, UP ³⁾	161 (20)	65/43	12314 (1786)	91/61	47
Regenerat 450°C, EP ⁴⁾	146 (19)	59/47	11727 (337)	86/69	42

¹⁾ Referenceprøven er et GUP-emne fra EM Fiberglas. ²⁾ 6 emner; understøtningsafstand 78 mm. ³⁾ 4 emner; understøtningsafstand 84 mm og 106 mm. ⁴⁾ 3 emner; understøtningsafstand 84 mm og 106 mm. ⁵⁾ Første tal angiver egenskabsværdien i forhold til referencen, andet tal er korrigeret for volumenandelen af glasfibre, idet 34 vægt-% \approx 20 volumen-%, 42 vægt-% \approx 25 volumen-% og 47 vægt-% \approx 30 volumen-%.

De første resultater viser, at bøjestykken reduceres til 60-65% og E-modulet til 85-90% af referenceprøvens værdier.

6.1.2.5.2 Poresøgning ved hjælp af penetreringsvæske

Prøveemnernes tværsnit blev undersøgt ved hjælp af penetreringsvæske. Der blev observeret mindre porøsiteter mest udtalt på pladerne med polyester. Prøvepladerne jf. 6.1.2.4 varierede en del i godstykkelse. Inden for et område på ca. 80 × 80 mm var godstykkelsen dog nogenlunde ensartet ca. 5 mm, prøveemnerne er udskåret inden for dette område.

6.1.2.5.3 SEM-karakterisering

For at undersøge strukturen i prøvepladerne jf. 6.1.2.4 blev pladerne savet igennem og udvalgte tværsnit blev undersøgt ved hjælp af SEM. Optagelserne viser, at der er opnået en vis homogenitet, men også at der er områder, hvor fibre ikke er blevet befugtet, samt at der er en del partikler (farvepigment) til stede.

SEM-optagelserne er vist i figur 4 og 5 i bilag B.

6.1.3 Diskussion

Bestemmelsen af glasfibrenes brudstyrke efter termisk behandling skal betragtes som orienterende, idet det er ganske vanskeligt at håndtere fibre, uden at der opstår mikroskader i overfladen. Det skyldes, at sizingen og andre stoffer ikke længere er til stede. Fibrene er således meget sprøde og er ikke sammenhængende i bundter i modsætning til nye rovingvæv.

Det er vist, at der på enkel vis ved bearbejdning med rulle opnås befugtning af fibre. Det forstyrres dog en del af, at det er vanskeligt at befugte farvepigmenterne, som både ligger som et lag på fibre og mellem de enkelte fiberbundter og mellem fiberlagene (matte og rovingvæv).

Reduktion af bøjestykken er ikke særligt dramatisk, når man tager den meget enkle fremstillingsmetoden i betragtning. Reduktion af E-modulerne er beskednen, når der sammenlignes med referenceværdien uden omregning af volumenandele glasfibre. Andre undersøgelser har da også vist, at glasfibres E-modul ikke ændres på grund af termisk forbehandling /4/.

SEM-optagelserne af fibre ved dels forbehandling i muffelovn ved 450°C og ved 550°C og dels ved pyrolyse viser ingen forskelle ved sammenligning med nye fibre. Ved grundstofanalyse af de samme fibre kunne der ikke konstateres forskelle ud over tilstedeværelsen af carbon på de fibre, der er forbehandlet ved pyrolyse.

SEM-optagelserne af håndoplagte plader viser, at der er beskednen vedhæftning både mellem polyester og glasfibre og mellem epoxyplast og glasfibre. Desuden er det tydeligt, at der er mange partikler af forskellige størrelser, som ikke er befugtet, samt at der er en del knækkede glasfibre.

6.1.4 Konklusion

Den umiddelbare vurdering efter første forsøgsseries resultater er, at der dels kan opnås befugtning af og vedhæftning til regenererede glasfibre med både polyester og epoxyplast, dels at der kan opnås mekaniske egenskaber på et noget reduceret niveau. Glasfibrenes brudstyrke reduceres væsentligt ved termisk forbehandling. Denne reduktion vurderes at skyldes temperaturen under forbehandling snarere end hvilken forbehandlingsmetode, der har været benyttet.

Ud fra en visuel vurdering er det konstateret, at der både med polyester og med epoxyplast kan opnås vedhæftning til glasfibre, som er behandlet ved pyrolyse. Da der kun kan foretages ren pyrolyse af forholdsvis små prøveemner jf. bilag A, anvendes denne metode ikke i det videre projektforsøg.

6.2 Anden forsøgsserie

Anden forsøgsserie blev udført på to skiveformede udskæringer af glasfiberforstærket polyester med en diameter på ca. 400 mm fra vindmøllehuse, der er fremstillet hos EM Fiberglas A/S. Forsøg med fremstilling af nye prøveplader med regenererede glasfibre blev udført hos bådværftet KMT - Nord.

Materialeprøverne blev termisk forbehandlet hos ReFiber ApS.

6.2.1 Fremgangsmåde

- Forbehandling ved kombineret pyrolyse og forbrænding
- Fremstilling af nye prøveplader af regenererede glasfibre
- Prøvning af prøveplader af regenerat

6.2.2 Eksperimentelt

6.2.2.1 Forbehandling

I anden forsøgsserie blev forbehandlingen af to runde udskæringer fra EM Fiberglas A/S udført hos ReFiber ApS efter følgende proces:

- Kombineret pyrolyse ved opvarmning til 450°C eller 490°C og forbrænding af carbon i atmosfærisk luft ved 450°C.

Forsøgsrapport fra ReFiber ApS indgår som bilag C.

6.2.2.2 Fremstilling af prøveplader af regenerat

Efter forbehandlingen blev der af de tilbageværende glasfibre, regeneratet, fremstillet nye kompositemner ved vakuum-injektion med henholdsvis polyester og epoxyplast, efter at den ene halvdel af hver af skiverne var blevet forsøgt rensset for støv ved støvsugning gennem et net for at holde fibrene tilbage. Injektionen blev udført hos bådværftet KMT - Nord, og egenskaberne af disse nye laminaer blev bestemt ved prøvning på Teknologisk Institut.

6.2.2.3 Prøvning af prøveplader af regenerat

6.2.2.3.1 Styrkeegenskaber og glasindhold

Bøjebrudstyrke, elasticitetsmodul ved bøjning (E-modul) og glasindhold blev bestemt ved standardiseret prøvning.

Bøjebrudstyrke og E-modul:

Metode: ISO 178.

Antal emner: 6.

Deformationshastighed: 1-2 mm/min både ved bestemmelse af brudstyrke og E-modul.

Understøtningsafstand: 16 gange godstykkelsen, dvs. varierende afhængigt af godstykkelsen.

Glasindholdet blev bestemt som glødetabet (summen af indholdet af glasfibre og af andre uorganiske stoffer) efter ISO 1172 og er angivet i vægt-%.

Prøveplader	Bøjestykke [MPa]	% af referencens værdi ²⁾	E-modul [MPa]	% af referencens værdi ²⁾	Glasindhold [vægt-%]
Materialoprøve (reference) ¹⁾	249 (14)	-	13571 (690)	-	34
Polyesterlaminat med regenererede glasfibre 450°C	192 (26)	77/38	11805 (1135)	87/42	59
Epoxyaminat med regenererede glasfibre 450°C	156 (17)	63/34	10463 (917)	77/42	56

1) Referenceprøven er et GUP-emne fra EM Fiberglas. ²⁾Første tal angiver egenskabsværdien i forhold til referencens; andet tal er korrigeret i forhold til volumenandelen af glasfibre, idet 34 vægt-% ≈ 20 volumen-%, 56 vægt-% ≈ 37 volumen-%, og 59 vægt-% ≈ 41 volumen-%.

Prøveplader	Bøjestykke [MPa]	% af referencens værdi ²⁾	E-modul [MPa]	% af referencens værdi ²⁾	Glasindhold [vægt-%]
Materialoprøve (reference) ¹⁾	249 (14)	-	13571 (690)	-	34
Polyesterlaminat med regenererede glasfibre 450°C	150 (19)	60/29	11137 (1158)	82/40	59
Epoxyaminat med regenererede glasfibre 450°C	188 (25)	75/41	10704 (1631)	79/43	56

¹⁾ Referenceprøven er et GUP-emne fra EM Fiberglas. ²⁾Første tal angiver egenskabsværdien i forhold til referencens; andet tal er korrigeret i forhold til volumenandelen af glasfibre, idet 34 vægt-% ≈ 20 volumen-%, 56 vægt-% ≈ 37 volumen-%, og 59 vægt-% ≈ 41 volumen-%.

Der kan ikke konstateres nogen entydig effekt af, at glasfibrene er blevet rensat ved støvsugning. Tværtimod er der en modsat rettet tendens for prøver af polyester og epoxyplast mht. bøjestykke, E-modulernes variation ligger inden for spredningen.

6.2.2.3.2 Interlaminar forskydningsstyrke

Med udgangspunkt i prøvningsstandarden DS/EN 2377 blev den tilsyneladende, interlaminare forskydningsstyrke bestemt ved prøvning. Prøvelegemernes dimensioner afviger imidlertid noget fra dem, som er specificeret i standarden, hvorfor de registrerede værdier kun må betragtes som vejledende.

De anførte middelværdier er baseret på 5 eller 6 enkeltværdier.

Prøveplader	Interlaminar forskydningsstyrke [MPa]	% af referencens værdi	Brudtype
Materialoprøve (reference) ¹⁾	32,7 (9,9)	-	Trækbrud samtidigt med forskydningsbrud
Polyesterlaminat med regenererede glasfibre 450°C	13,9 (2,1)	42	Både flerlagsforskydningsbrud og trækbrud samtidigt med forskydningsbrud forekommer
Epoxyaminat med regenererede glasfibre 450°C	26,9 (2,0)	82	Trækbrud samtidigt med forskydningsbrud

¹⁾ GUP-emne fra EM Glasfiber.

Prøveplader	Interlaminar forskydningsstyrke [MPa]	% af referencens værdi	Brudtype
Materialoprøve (reference) ¹⁾	32,7 (9,9)	-	Trækbrud samtidigt med forskydningsbrud
Polyesterlaminat med regenererede glasfibre 450°C	13,0 (2,5)	40	Trækbrud samtidigt med forskydningsbrud
Epoxyaminat med regenererede glasfibre 450°C	19,5 (2,7)	60	Både flerlagsforskydningsbrud og trækbrud samtidigt med forskydningsbrud forekommer

¹⁾ GUP-emne fra EM Glasfiber.

Resultaterne af disse målinger viser, at der ikke er nogen effekt af rensning ved støvsugning af prøveemner af polyester, derimod er der en tendens til en noget lavere værdi for rensede prøveemner af epoxyplast.

6.2.2.3.3 Vandoptagelse

Med udgangspunkt i prøvningsstandard ISO 62 blev vandoptagelsen bestemt eksperimentelt på ikke rensede prøver. Prøvelegemernes dimensioner afviger imidlertid fra dem, som er specificeret i standarden. Derfor må de registrerede mængder optaget vand kun betragtes som vejledende. Eksponeeringen blev fortsat ud over det ene døgn, som er specificeret i standarden.

Vandoptagelsesdataene ved eksponering op til 28 døgn er vist på figurerne 5 - 7. For at gøre vandoptagelsesdataene sammenlignelige, er dataene for hvert enkelt prøvelegeme relateret til prøvelegemets overfladeareal. Prøveemnerne er lige brede og har næsten samme godstykkelser. Bemærk, at enhederne på ordinataksen er forskellige for polyester- og epoxyaminaterne. Først ved mætning giver det mening at se på den procentvise optagelse. Efter endt eksponering blev prøverne afkølet til 23°C i vand, inden mekanisk prøvning blev foretaget.

Resultaterne kan således give en første indikation om, at de regenererede glasfibre vil kunne bruges i produkter, der kommer i kontakt med vand.

6.2.2.3.4 Styrkeegenskaber

Bøjebrudstyrke, elasticitetsmodul ved bøjning (E-modul) blev bestemt ved standardiseret prøvning.

Bøjebrudstyrke og E-modul:

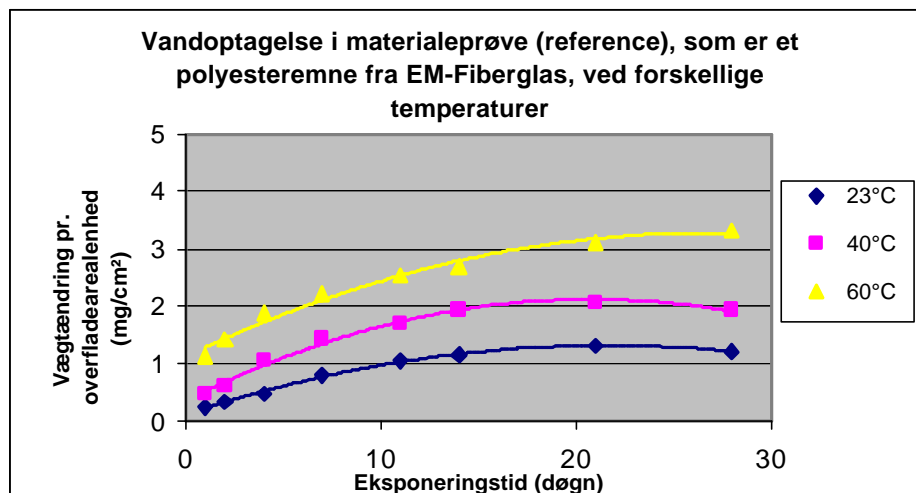
Metode: ISO 178.

Antal emner: 5.

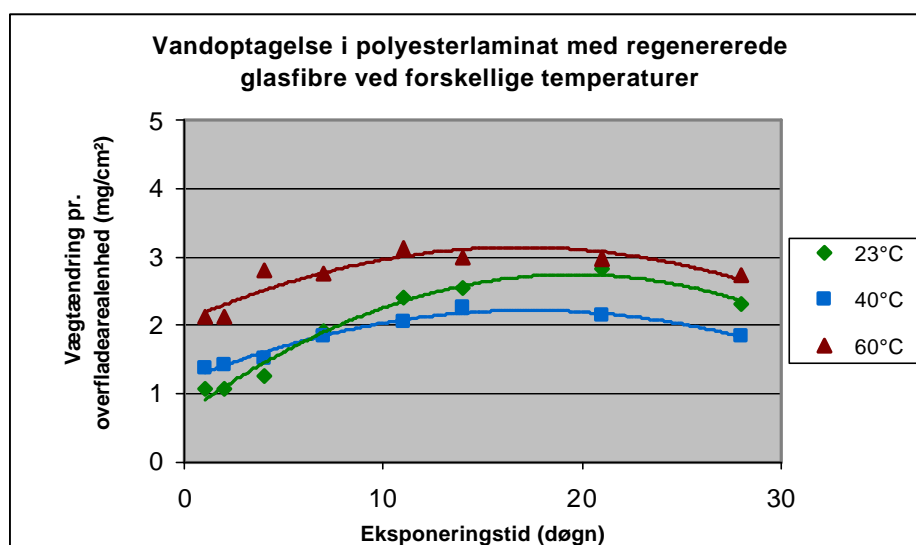
Deformationshastighed: 2 mm/min både ved brudstyrkebestemmelse og ved E-modulbestemmelse.

Understøtningsafstand: 16 gange godstykkelsen, dvs. varierende afhængigt af godstykkelsen.

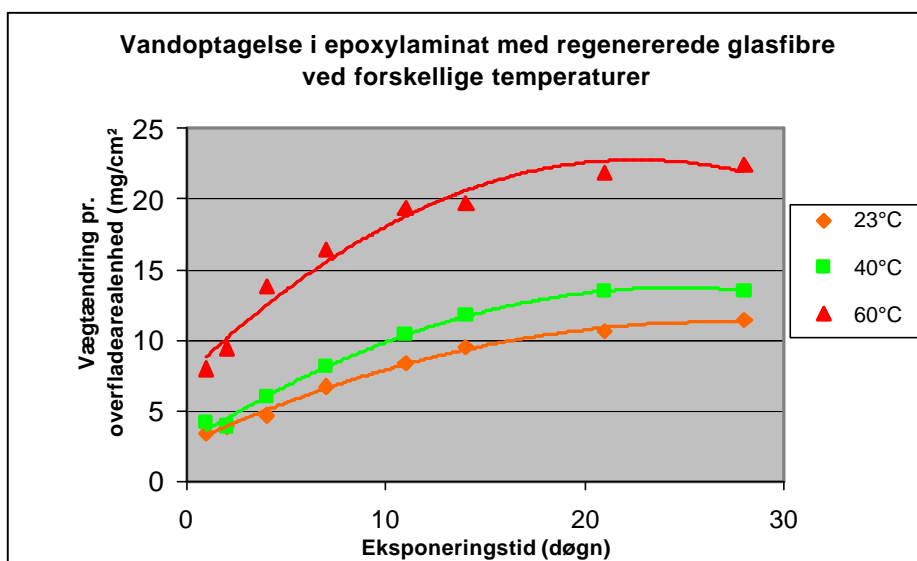
Glasindholdet antages at være af samme størrelsesorden, som bestemt under punkt 6.2.2.3.1.



Figur 5 Vandoptagelse i materialeprøve (reference) ved 23°C, 40°C og 60°C



Figur 6 Vandoptagelse i polyesterlaminat med regenererede glasfibre ved 23°C, 40°C og 60°C



Figur 7 Vandoptagelse i epoxyaminat med regenererede glasfibre ved 23°C, 40°C og 60°C

Tabel 11 Mekaniske egenskaber af kompositmaterialer ved 23°C efter eksponering i vand ved 23°C i 28 døgn (I parentes er anført den statistiske standardafvigelse på middelværdierne)					
Prøveplader	Bøjestykke [MPa]	% af referencens værdi ²⁾	E-modul [MPa]	% af referencens værdi ²⁾	Glasindhold [vægt-%]
Materialoprøve (reference) ¹⁾ ikke eksponeret	152 (26)	-	6654 (545)	-	~34
Materialoprøve (reference) ¹⁾ eksponeret	147 (11)	97/-	5744 (807)	86/-	~34
Polyesterlaminat med regenererede glasfibre	43 (5)	28/29/14	3875 (697)	58/67/39	~59
Epoxylaminat med re- genererede glasfibre	102 (8)	67/69/37	8289 (1333)	125/144/78	~56

¹⁾ Referenceprøven er et GUP-emne fra EM Fiberglas. ²⁾ Første tal angiver egenskabsværdien i forhold til referencens; andet tal angiver egenskabsværdien i forhold til den eksponerede referencens; tredje tal er korrigeret i mht. volumenandelen af glasfibre i forhold til den eksponerede referencens værdi, idet 34 vægt-% ≈ 20 volumen-%, 56 vægt-% ≈ 37 volumen-%, og 59 vægt-% ≈ 41 volumen-%.

Tabel 12 Mekaniske egenskaber af kompositmaterialer ved 23°C efter eksponering i vand ved 40°C i 28 døgn (I parentes er anført den statistiske standardafvigelse på middelværdierne)					
Prøveplader	Bøjestykke [MPa]	% af referencens værdi ²⁾	E-modul [MPa]	% af referencens værdi ²⁾	Glasindhold [vægt-%]
Materialoprøve (reference) ¹⁾ ikke eksponeret	152 (26)	-	6654 (545)	-	~34
Materialoprøve (reference) ¹⁾ eksponeret	126 (17)	83/-	5975 (612)	90/-	~34
Polyesterlaminat med regenererede glasfibre	34 (8)	22/27/13	2675 (780)	40/45/22	~59
Epoxylaminat med re- genererede glasfibre	64 (13)	42/51/28	5732 (1826)	86/96/52	~56

¹⁾ Referenceprøven er et GUP-emne fra EM Fiberglas. ²⁾ Første tal angiver egenskabsværdien i forhold til referencens; andet tal angiver egenskabsværdien i forhold til den eksponerede referencens; tredje tal er korrigeret i mht. volumenandelen af glasfibre i forhold til den eksponerede referencens værdi, idet 34 vægt-% ≈ 20 volumen-%, 56 vægt-% ≈ 37 volumen-%, og 59 vægt-% ≈ 41 volumen-%.

Tabel 13 Mekaniske egenskaber af kompositmaterialer ved 23°C efter eksponering i vand ved 60°C i 28 døgn (I parentes er anført den statistiske standardafvigelse på middelværdierne)					
Prøveplader	Bøjestykke [MPa]	% af referencens værdi ²⁾	E-modul [MPa]	% af referencens værdi ²⁾	Glasindhold [vægt-%]
Materialoprøve (reference) ¹⁾ ikke eksponeret	152 (26)	-	6654 (545)	-	~34
Materialoprøve (reference) ¹⁾ eksponeret	125 (11)	82/-	5409 (695)	81/-	~34
Polyesterlaminat med regenererede glasfibre	44 (9)	29/35/17	3787 (1220)	57/70/34	~59
Epoxyaminat med re- genererede glasfibre	78 (13)	51/62/34	7988 (1962)	120/148/80	~56

¹⁾ Referenceprøven er et GUP-emne fra EM Fiberglas. ²⁾ Første tal angiver egenskabsværdien i forhold til referencens; andet tal angiver egenskabsværdien i forhold til den eksponerede referencens; tredje tal er korrigeret i mht. volumenandelen af glasfibre i forhold til den eksponerede referencens værdi, idet 34 vægt-% ≈ 20 volumen-%, 56 vægt-% ≈ 37 volumen-%, og 59 vægt-% ≈ 41 volumen-%.

6.2.3 Diskussion

I anden forsøgsserie blev der udført støbning af prøveplader ved brug af vakuum-injektion, efter at det halve areal af hver prøve af de termisk forbehandlede glasfibre var blevet rensed for partikler ved støvsugning. Da der kun blev udført forbehandling af to plader, har det ikke været muligt at optimere selve støbeprocessen.

De mekaniske målinger viser varierende resultater, men ikke væsentlige forskelle på, om emnerne er rensed eller ikke rensed. De målte bøjestykker er noget højere end i første forsøgsserie, og E-modulerne er lidt lavere jf. tabel 9. For begge egenskaber gælder, at der til trods for et forholdsvis højt glasindhold ikke opnås tilsvarende stigning i egenskaber, som generelt er gældende for fiberforstærkede kompositmaterialer. Bestemmelse af glasindhold i referenceprøven inkluderer gelcoatlaget, hvilket betyder, at det reelle glasindhold er 3-5% højere.

Der blev udført orienterende bestemmelser af interlaminar forskydningsstyrke. Der kan konstateres en vis forskel på de emner, der er støbt med polyester, og dem med epoxyplast, idet der opnås en noget højere værdi med epoxyplast. Denne forskel kan ikke umiddelbart forklares.

Der blev foretaget en sammenlignende undersøgelse af vandoptagelse ved tre temperaturer. Resultaterne viser en væsentlig forskel mellem epoxyaminat og polyesterlaminat, idet vandoptagelsen for epoxyaminat er 5-7 gange så stor. Det skyldes formentlig, at epoxyaminatet er mindre homogent og indeholder lunger. Vandoptagelsen sker hurtigere og er større ved højere temperatur. På figur 6 ses imidlertid, at vandoptagelsen er større ved 23°C end ved 40°C. Det antages at skyldes forskelle i emnernes kvalitet og den omstændighed, at glasfibrene ligger tæt ved eller lige i overfladen. Industrielt fremstillede produkter vil almindeligvis være udført med beskyttende gelcoat og topcoat eller egentligt spærrelag som beskyttelse mod ydre påvirkninger. Det bemærkes, at referenceprøverne har gelcoat på den ene side og et tyndt lag ren polyester på den anden side.

De mekaniske egenskaber efter eksponering i vand viser ikke entydige sammenhænge mellem eksponeringstemperatur og egenskaber. Der kan dog ses en vis tendens, nemlig at egenskaberne reduceres ved højere eksponeringstemperatur, selv om laminaterne med regenererede glasfibre pga. forskellig kvalitet ikke helt følger den tendens, som lidt tydeligere ses for de eksponerede referenceprøver.

6.2.4 Konklusion

Anden forsøgsserie udbygger resultaterne fra første forsøgsserie med yderligere bestemmelse af mekaniske egenskaber og undersøgelse af vandoptagelse ved forskellige temperaturer. Der er grundlag for at kunne fremstille produkter med egenskaber, der er reduceret i forhold til brug af nye glasfibre, men dog tilstrækkelige til visse anvendelser. Resultaterne af vandoptagelse indikerer, at termisk forbehandlede fibre vil kunne anvendes i produkter, der påvirkes af vand. Fremstillingsprocessen er ikke forsøgt optimeret, hvilket sikkert vil kunne give forbedrede egenskaberne.

6.3 Tredje forsøgsserie

I tredje forsøgsserie blev effekten af resizing med silan af termisk forbehandlede glasfibre undersøgt. Tre firkantede udskæringer af glasfiberforstærket polyester fra EM Fiberglas A/S blev termisk forbehandlet hos ReFiber ApS. Påføring af silan og fremstilling af prøveplader med regenererede glasfibre blev udført hos KMT - Nord.

6.3.1 Fremgangsmåde

- Forbehandling ved kombineret pyrolyse og forbrænding
- Fremstilling af prøveplader af regenererede glasfibre med og uden resizing
- Prøvning af prøveplader af regenerat med og uden resizing

6.3.2 Eksperimentelt

6.3.2.1 Forbehandling

I tredje forsøgsserie blev forbehandlingen af tre plader på ca. 80×80 cm fra EM Glasfiber A/S udført hos ReFiber ApS efter følgende proces:

- Kombineret pyrolyse ved opvarmning til 450°C eller 490°C og forbrænding af carbon i atmosfærisk luft ved 450°C.

Forsøgsrapport fra ReFiber ApS er indgår som bilag C.

6.3.2.2 Resizing og fremstilling af prøveplader af regenerat

Resizing blev udført i en 2% vandig opløsning af γ -aminopropyltriethoxysilan med handelsbetegnelsen A1100®. Opløsningen blev justeret med eddikesyre til pH ca. 4,6. Efter at glasfibrene - fastholdt mellem to fintmaskede net for at holde fibrene tilbage - var blevet rensede ved støvsugning, blev de i femten minutter holdt neddyppet i et kar med opløsningen, mens glasfibrene blev påvirket med en metalrulle for at sikre befugtning af alle fibre. Derefter blev de lagt til tørring ved 105°C i 4 timer.

Ved vakuuminjektion blev der støbt fire prøveplader med henholdsvis polyester og epoxyplast og glasfibre med og uden resizing. Resizing og injektion blev udført hos bådværftet KMT - Nord. Analyse af glasfibre overflade og mekaniske egenskaber af laminaer blev bestemt ved prøvning på Teknologisk Institut.

6.3.2.3 Prøvning af prøveplader med og uden resizing

6.3.2.3.1 Styrkeegenskaber og glasindhold

Bøjebrudstyrke, elasticitetsmodul ved bøjning (E-modul) og glasindhold blev bestemt ved standardiseret prøvning.

Bøjebrudstyrke og E-modul:

Metode: ISO 178.

Antal emner: 6.

Deformationshastighed: 1,5 mm/min både ved brudstyrkebestemmelse og ved E-modulbestemmelse.

Understøtningsafstand: 16 gange godstykkelsen, dvs. varierende afhængigt af godstykkelsen.

Glasindholdet blev bestemt som glødetabet (summen af indholdet af glasfibre og af andre uorganiske stoffer) efter ISO 1172 og er angivet i vægt-%.

Prøveplader	Bøjestykke [MPa]	med/uden resizing ¹⁾	E-modul [MPa]	med/uden resizing ¹⁾	Glasindhold [vægt-%]
Polyesterlaminat med regenererede glasfibre uden resizing	195 (46)	-	13717 (1298)	-	57
Polyesterlaminat med regenererede glasfibre med resizing	216 (14)	1,11	13031 (781)	0,95	55
Epoxyaminat med regenererede glasfibre uden resizing	271 (64)	-	15084 (2321)	-	56
Epoxyaminat med regenererede glasfibre med resizing	263 (19)	0,97	14439 (863)	0,96	58

¹⁾ Angiver forholdet mellem egenskabsværdierne med og uden resizing.

6.3.2.3.2 Overfladeanalyse af glasfibre

For at konstatere om processen med resizing har medført, at der er afsat et lag af silan på de termisk forbehandlede fibre, er der ved brug af analysemetoden TOF-SIMS (*time-of-flight secondary ion mass spectrometry*) udført en analyse af fibre der er blevet termisk forbehandlet i muffelovn ved 450°C, fibre der er blevet behandlet med silan og af nye fibre. Analysen indikerer, at der inden for analyseområdet er opnået en forholdsvis jævn belægning af silan.

6.3.3 Diskussion

I tredje forsøgsserie blev det på to prøveplader undersøgt, om resizing med silan af regenererede glasfibre giver bedre mekaniske egenskaber end regenererede glasfibre uden resizing. De foreliggende resultater viser, at kun i et enkelt tilfælde med polyesterlaminat blev bøjestykken forbedret med 11%. I de øvrige resultater kan der ikke konstateres nogen forbedring. Mest markant er

det, at spredningen er væsentligt mindre for alle resultater med resizede glasfibre.

6.3.4 Konklusion

Tredje forsøgsserie underbygger de tidligere resultater mht. hvilke mekaniske egenskaber der kan opnås og viser, at der alt andet lige kan opnås mere ensartede egenskaber, hvis regenererede glasfibre behandles med silan. Det er konstateret, at behandlingen med silan har påført fibrene en ny size. Der er brug for, at metoder til resizing udvikles og optimeres. Dette kan være af betydning for såvel anvendelses- som afsætningsmulighederne af regenererede glasfibre, idet en bedre kvalitet vil fremme en industriel produktion

6.4 Demonstrationsemner

6.4.1 Fremstilling af demonstrationsemner

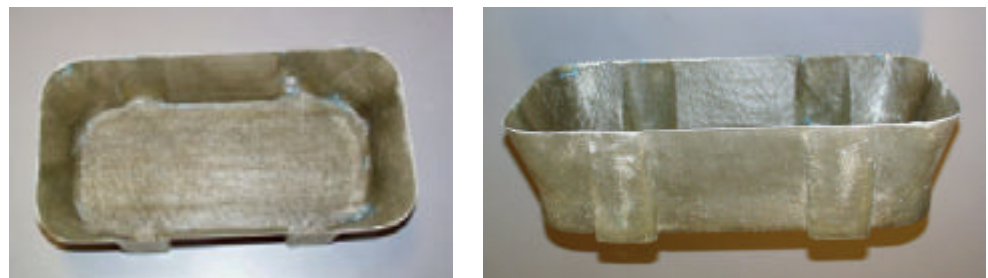
Af regenerat, der er blevet termisk forbehandlet hos ReFiber ApS, blev der hos bådværftet KMT - Nord fremstillet tre demonstrationsemner. Det første er den del af en motorcykelskærm, der kunne afformes af en gammel polyesterform; det andet er en rorplader til en jolle, og det sidste er en lugeindfatning.

Regeneratet til de to første emner stammer fra emner, der blev termisk forbehandlet ved 490°C, regeneratet til det sidste emne blev fremstillet ved samme proces, men ved en temperatur på 525°C, som beskrevet i bilag C.

Motorcykelskærmen blev støbt med glasfibre, der ikke var blevet rensset for partikler. Lugeindfatningen blev fremstillet i to versioner, én hvor glasfibrene blev rensset ved støvsugning, og én hvor glasfibrene blev resizet med silan. Den ene rorplade blev støbt med rensede og den anden med glasfibre, der ikke var blevet rensset. Alle emner blev støbt med epoxyplast. Emnerne er vist i figur 8, 9 og 10.



Figur 8 Motorcykelskærm af ikke rensset regenerat. Dimensioner: Længde 38 cm, bredde 11 cm, højde 9 cm, godstykkelse 4 mm



Figur 9 Lugeindfatning af rensset regenerat. Dimensioner: Længde 38 cm, bredde 19 cm, højde 10 cm, godstykkelse 2 mm



Figur 10 Rorplader til jolle; til venstre rorplade af ikke rensset regenerat, til højre rorplade af rensset regenerat. Dimensioner: Højde 108 cm, største bredde 26 cm, godstykkelse 5 mm

6.4.2 Konklusion

De fremstillede emner er forskellige i udstrækning og i højde. Det viser umiddelbart, at det er muligt at støbe enkle emner relativt uproblematisk. Det vil dog lette arbejdet med regenererede glasfibre, hvis de blev bundet med en slags lim, så det blev nemmere at drapere og håndtere dem og undgå, at fiberbunderne glider fra hinanden; det gælder specielt, hvis formene er høje.

6.5 Konklusion af forsøg med termisk forbehandling

Sammenfattende kan det konkluderes, at der ved anvendelse af termisk forbehandlede glasfibre imprægneret med umættet polyester eller med epoxyplast kan opnås egenskaber, som vil være tilstrækkelige til produkter, til hvilke der stilles moderate krav til mekaniske egenskaber selv om deres brudstyrke bliver reduceret med mere end 50%. Endvidere indikerer resultaterne af vandoptagelse, at termisk forbehandlede fibre vil kunne anvendes i produkter, der påvirkes af vand.

Fremstillingsprocessen er ikke forsøgt optimeret, hvilket sikkert vil kunne give forbedrede egenskaberne. Produkterne vil kunne fremstilles ved kendte produktionsmetoder som håndoplægning, vakuuminjektion og presning.

For at opnå lettere håndtering af de termisk forbehandlede glasfibre vil det være en væsentlig forbedring at finde en enkel metode til at binde glasfibrene, så de kan anvendes på tilsvarende måde, som kendes for nye glasfibermåtter og rovingvæv. Endvidere vil det være hensigtsmæssigt både af miljømæssige (generende støv) og af procesmæssige årsager at finde en effektiv måde at fjerne uorganiske partikler og støv på. Termisk forbehandlede fibre kan påføres en size, som efter udvikling af mere rationelle metoder til påføring vil kunne føre til både mere ensartede og højere egenskabsværdier.

På baggrund af de opnåede resultater og erfaringer udestår der en del arbejde med at forbedre række delprocesser, der er knyttet glasfibrene. Det drejer sig blandt andet om at optimere rensning af glasfibre, at påføre ny size på en effektiv måde, at påføre et bindemiddel så glasfibrene er sammenhængende i bundter og som måtte eller væv, således at de kan håndteres under sædvanlige produktionsforhold.

7 Mekanisk forbehandling

Den mekaniske forbehandling omhandler en neddelingsproces i flere trin, hvorved det oprindelige emne neddeles til mindre dele og/eller knuses til mindre partikler.

Med en møllevinge som eksempel vil en typisk neddelingsproces omhandle:

- Opskæring af emne (fx bortskæring af vingerod)
- Første neddeling i "cutter/shredder"
 - Resultatet bliver typisk stykker på 5 - 20 cm samt enkelte fiberdele dækket af plastmateriale, støv og diverse smuld
- Første adskillelse
 - Fibre opsamles til genanvendelse. Eventuelt neddeles de til en mere ensartet størrelse
- Store stykker kan føres tilbage til foregående proces
 - Støv opsamles og genanvendes som funktionelt fyldstof og/eller bortskaffes
- Anden neddeling i slagmølle/hammermølle/kværn (gentages efter behov)
 - Resultatet er typisk en blanding af korte fibre delvist dækket af plastmateriale samt små stykker og støv
- Adskillelse af komponenter (fibre, emnestykker, støv mv.)
 - Fibre opsamles til genanvendelse. Eventuelt neddeles de til en mere ensartet størrelse
 - Større stykker føres tilbage til foregående proces
 - Støv opsamles og genanvendes som funktionelt fyldstof og/eller bortskaffes
- Evt. yderligere neddeling i kværn/mølle
- Evt. formaling til finkornet fyldstof

Den mekanisk neddelingsproces vil ifølge litteraturen typisk resultere i en opdeling i to genanvendelige fraktioner bestående af:

- Forstærkningsmaterialer (hovedsageligt meget korte stykker af fibre og fiberbundter, der er helt eller delvist dækket af plastmateriale)
- Fyldstoffer, der ved genanvendelse ikke umiddelbart bidrager med nogen forstærkende effekt

7.1 Eksperimentelt

7.1.1 Mekanisk forbehandling

7.1.1.1 Mekanisk forbehandling af polyesterbaseret kompositmateriale

Der er blevet udført et forsøg med neddeling af to udskæringer af glasfiberforstærket umættet polyester (GUP) fra vindmøllehuse, som er fremstillet hos EM Fiberglas A/S. Prøverne havde en diameter på ca. 400 mm.

Neddelingen blev udført i en cutter/shredder hos H.J. Hansen Genvindingsindustri i Odense.

Det mekanisk neddelte materiale fremstod som en blanding af løse fiberbundter, der er mere eller mindre dækket af plastharpiks, stykker i varierende størrelser (1 - 25 cm) og diverse smuld og støv. Se figur 11 - 13.



Figur 11 Foto af håndsorterede dele af neddelte materiale fra H.J. Hansen Genvindingsindustri: Fortrinsvis fiberdele, der er mere eller mindre dækket af plastmateriale



Figur 12 Foto af neddelte materiale fra H.J. Hansen Genvindingsindustri: Stykker på 5 - 20 cm, enkelte fiberdele, støv og diverse smuld



Figur 13 Foto af neddel t materiale fra H.J. Hansen Genvindingsindustri: Smuld og støv

Efterfølgende blev materialet yderligere neddel t i en knivmølle (RAPID K20) monteret med hhv. ø6 mm sold og 10 mm firkantet sold.

Der blev lavet forsøg både med en gang og to gange igennem knivmøllen. Det neddelte materiale blev derpå sorteret i fire fraktioner efter størrelse i en mekanisk sigte med maskestørrelser 1,0 mm, 2,0 mm og 2,5 mm.

I tabel 15 beskrives fordelingen i vægt-% af de fire fraktioner.

Størrelsesfraktioner [mm]	Kværnet en gang med 10 x 10 mm sold	Kværnet to gange med 10 x 10 mm sold	Kværnet to gange: En gang med 10 x 10 mm sold og en gang med ø6 mm sold
> 2,5	76,23	62,51	33,18
< 2,5 og > 2,0	3,02	6,80	9,06
< 2,0 og > 1,0	5,21	4,27	16,64
Rest (1,0 >)	15,49	26,42	41,12

7.1.1.2 Mekanisk forbehandling af epoxybaseret kompositmateriale

Der er hos H.J. Hansen Genvindingsindustri i Hadsund blevet udført neddeling og fraktionering i fuld skala af store emner af glasfiberforstærket epoxyplast. Emnerne var møllevinger fra Vestas skåret i stykker af ca. 4 meters

længde (se figur 14), og neddelingen blev udført i virksomhedens shredder, der har en kapacitet på ca. 50 tons materiale i timen.



Figur 14 Foto af møllevinger klippet i stykker af ca. 4 meters længde før neddeling

Det neddelte materiale havde en umiddelbart overraskende ensartet sammensætning, hvilket sandsynligvis skyldes, at materialeprøven også var ret ensartet (se figur 15).



Figur 15 Foto af neddel t epoxybaseret materiale fra forsøg hos H. J. Hansen Genvindingsindustri i Hadsund

Efterfølgende blev materialet yderligere neddel t ved hjælp af en knivmølle (RAPID K20) monteret med hhv. $\varnothing 6$ mm sold og 10 mm firkantet sold.

Der blev lavet forsøg både med en gang og to gange igennem kværnen. Det neddelte materiale blev efterfølgende sorteret i fire fraktioner i en mekanisk sigte med maskestørrelse 1,0 mm, 2,0 mm og 2,5 mm.

I tabel 16 beskrives fordelingen i vægt-% af de fire fraktioner.

Tabel 16				
Fordelingen i vægt-% i fire størrelsesfraktioner efter mekanisk forbehandling af vinge af epoxyplast fra Vestas				
Størrelsesfraktioner [mm]	Ubehandlet materiale	Kværnet en gang med 10 x 10 mm sold	Kværnet to gange med 10 x 10 mm sold	Kværnet en gang med $\varnothing 6$ mm sold
> 2,5	52,53	49,17	34,59	24,75
< 2,5 og > 2,0	12,58	15,11	13,87	18,85
< 2,0 og > 1,0	13,21	11,84	21,23	22,95
Rest (< 1,0)	21,67	23,88	30,31	33,45

Det neddelte materiale fra en vinge har meget forskellig karakter, i figur 16 vises det materiale som stammer fra vingeroden til sammenligning med figur 15.



Figur 16 Foto af den nederste del af vingeroden, som var vanskelig at neddele pga. den kompakte karakter dvs. meget høje glasindhold

7.1.1.3 Glasindhold i sorteringsfraktioner

Glasindholdet i de neddelte sorteringsfraktioner fremgår af tabel 19. Det skal bemærkes, at to fraktioner er slået sammen, således at fragmenter med størrelse i intervallet 1,0 mm til 2,5 mm er blevet behandlet under et.

Tabel 19 Glasindholdet (bestemt ved forbrænding ved 625°C) i det neddelte materiale fra møllevinge fra Vestas af epoxyplast. Neddelling er udført hos H.J. Hansen Genvindingsindustri i Hadsund før og yderligere mekanisk neddeling i RAPID-knivkværn er udført hos Teknologisk Institut.				
	Ubehandlet materiale	1 x knivkværn 2,5 mm sigte	1 x knivkværn 1,0 mm sigte	1 x knivkværn restfraktion (< 1,0 mm)
Glasindhold (vægt-%)	61,0	62,6	64,5	71,1

7.1.2 Genanvendelse af mekanisk forbehandlet kompositmateriale

7.1.2.1 Som funktionelt fyld i teglstensler

Mekanisk forbehandling resulterer, som tidligere beskrevet, i flere fraktioner af korte fibre (typisk fiberbundter) delvist dækket af plastharpiks, små stykker og en restfraktion med meget støv. De løse fibre og fiberbundter kan umiddelbart anvendes som forstærkningsmateriale i den form, de er i. Håndtering og udlægning vanskeliggøres dog af, at fibre og fiberbundter er delvist dækket af plastharpiks og derfor er ret stive.

Et forsøg med at tilsætte mekanisk forbehandlet kompositaffald til teglstensler er blevet udført. Det neddelte materiale fra H.J. Hansen Genvindingsindustri i Hadsund er uden yderligere forbehandling blevet ført til teglstensler i varierende andele op til 20 volumen-%. Lerblandingen blev efterfølgende æltet og formet til kasseformede prøveemner. Disse emner kan udtørres, uden at de revner, og de kan tåle efterfølgende at blive brændt i ovn ved 625°C, hvorved alt organisk materiale forbrændes.



Figur 17 Foto af prøveemner: Minimursten med mekanisk forbehandlet kompositaffald af epoxyplast før anden brænding

Prøveemnerne brændes endeligt i elektrisk ovn ved ca. 1000°C



Figur 18 Foto af prøveemner: Minimursten efter sidste brænding ved 1000°C

7.1.2.2 Binding af regenererede fibre og fiberbundter til semifleksible "mætter"

For at gøre fibre og fiberbundter mere brugbare blev der udført bindingsforsøg med det neddelte materiale fra møllevingen og en klæber på basis af polyvinylalkohol (PVA), hvorved fibre og fiberbundter bindes som i en traditionel glasfibermatte. Til forsøget blev der anvendt en standard-snedkerlim til udenørs brug med højt indhold af PVA.

For at undersøge bindingsevnen blev der udført forsøg med forskellige blandingsforhold mellem PVA og vand. Forsøgene blev udført med et PVA/vandforhold på op til 1:10; men umiddelbart så det ud til, at indholdet af PVA kan reduceres yderligere. Vandindholdet i PVA-limen blev eksperimentelt bestemt til 45,5 vægt-%. Det blev antaget, at det resulterende indhold af PVA, dvs. eksklusiv vand, emulgatorer og andre hjælpestoffer, udgjorde ca. 50%. I de udførte bindingsforsøg blev der tilført 30 g fortyndet PVA-lim pr. 100 g fibre/fiberbundter. Det resulterende indhold af PVA efter udtørring var mindst ca. 3%.

De løse fibre og fiberbundter blev placeret i en spand, og fortyndet lim påsprøjtes under omrøring, så den fordeles godt. De våde fibre/fiberbundter blev udlagt på to måder:

- Våde fibre/fiberbundter fordeles på et opvarmet stålplan i en hydraulisk presse og udsættes for varme og tryk i ca. 5 minutter, hvorved limen hærdes, og det tiloversblevne vand mere eller mindre fordamper
- Våde fibre/fiberbundter fordeles på en stålplade med en tværriflet nylonrulle. Pladen placeres i varmeskab for at forcere udtørringen

Umiddelbart blev resultatet med de to metoder meget ensartet, og da udlægning med nylonrulle er langt den letteste at udføre, blev den fremgangsmåde brugt efterfølgende.



Figur 19 Foto af semifleksibel "mätte" bundet af løse fibre/fiberbundter fra møllevin-ge og fortyndet PVA-lim

Slutproduktet er en semifleksibel "mätte", der kan formes i bløde kurver. Sådanne "mætter" kan eventuelt anvendes på tilsvarende måde som glasfiber-mætter, de er dog ikke nær så fleksible.

Prøvning af kompositemner indeholdende disse semifleksible "mætter" viste efterfølgende lave værdier af styrke og stivhed, hvilket indikerer, at der sandsynligvis ikke kunne opnås tilstrækkeligt god vedhæftning mellem PVA-lim og injektionsharpiks. For at imødegå dette blev der i stedet for PVA-lim anvendt en binder bestående af injektionsepoxy fortyndet med ethanol. Injektionsepoxyen er af samme type som den, der anvendes til fremstilling af prøveplader hos bådværftet KMT - Nord.

Der blev udført forsøg af bindingsevnen med to forskellige blandingsforhold af epoxyplast og ethanol (1:5 og 1:10 epoxyplast/ethanol efter vægt). I de udførte bindingsforsøg blev der tilført 30 g fortyndet epoxyplast pr. 100 g fibre/fiber-bundter. Det resulterede i et indhold af epoxyplast efter udtørring på ca. 3%.

De løse fibre og fiberbundter blev placeret i en spand, og fortyndet epoxyplast blev påsprøjtet under omrøring for at opnå god fordeling af bindemidlet. De våde fibre/fiberbundter blev udlagt på en stålplade med en tværriflet plastrulle. Stålpladen blev herefter placeret i et varmeskab for at forcere udtørringen.

Slutproduktet blev en noget mindre fleksibel "mätte", med dog stadig med mulighed for at forme den i bløde kurver.

7.1.2.3 Fremstilling af prøveplader med semifleksible "mætter"

Af de ovenfor fremstillede "mætter" blev der fremstillet nye kompositemner ved injektion med henholdsvis polyester og epoxyplast. Injektionen blev udført hos bådværftet KMT - Nord, og egenskaberne af disse kompositmaterialer blev bestemt ved prøvning på Teknologisk Institut.

Der blev også fremstillet en prøveplade direkte med løse fibre og fiberbundter, uden at disse forinden var samlet i en semifleksibel "mätte". Støbning af denne prøveplade lykkedes ikke og derfor egnet til prøvning. Den prøveplade, der blev fremstillet med epoxyplast og en semifleksibel "mätte" af 2,5 - 6 mm-fraktionen, var ligeledes ufuldstændigt støbt og ikke egnet til prøvning. Årsagen til ufuldstændig støbning var, at vakuumfolien var blevet gennemhullet af de skarpe og stive fiberbundter.

Følgende prøveplader var gode nok til at blive prøvet:

- 1 plade af epoxyplast og en semifleksibel "mätte" af 1,0 - 2,5 mm-fraktionen
- 1 plade af polyester og en semifleksibel "mätte" af 2,5 - 6,0 mm-fraktionen

Efterfølgende blev der fremstillet yderligere prøveplader baseret på "mætter" med epoxybinder - 3% epoxyplast opløst i ethanol - og epoxyplast. Injektionen blev udført hos bådværftet KMT - Nord, og egenskaberne af disse kompositmaterialer blev bestemt ved prøvning på Teknologisk Institut.

I forbindelse med fremstillingen af de seneste prøveplader blev der anvendt to lag vakuumfolie for at undgå, at folien blev gennemhullet.

Samtidigt blev der af Teknologisk Institut fremstillet en prøveplade baseret på epoxysmuld (0 - 1,0 mm-fraktionen); den blev vædet med samme injektionsepoxy, som blev anvendt af KMT-Nord. Det "våde" epoxysmuld blev efterfølgende udrullet til en plade med en plastrulle og efterhærdet. Materialeegenskaber blev bestemt ved prøvning på Teknologisk Institut. Heraf var følgende prøveplader gode nok til at blive prøvet:

- 1 plade af epoxyplast og en "mätte" af 1,0 - 2,5 mm-fraktionen
- 1 plade af epoxyplast og løs epoxysmuld af 0 - 1,0 mm-fraktionen

7.1.3 Prøvning af prøveplader

7.1.3.1 Styrke og glasindhold

Glasindhold, bøjebudstyrke og elasticitetsmodul ved bøjning (E-modul) blev bestemt ved standardiseret prøvning.

Bøjebudstyrke og E-modul:

Metode: ISO 178.

Antal emner: 7

Deformationshastighed: 1,5 mm/min både ved budstyrkebestemmelse og ved bestemmelse af E-modul.

Understøtningsafstand: 16 gange godstykkelsen, dvs. varierende afhængigt af godstykkelsen.

Glasindholdet blev bestemt på sorteringsfraktioner og på de to prøveplader som glødetab (glasfibre og uorganiske stoffer) i henhold til ISO 1172 og er angivet i vægt-%.

I tabel 17 vises de mekaniske egenskaber af og glasindholdet i de to første prøveplader.

Tabel 17			
Mekaniske egenskaber af prøveplader fremstillet ved injektion af polyester henholdsvis epoxyplast i PVA bundne "mætter" af mekanisk forbehandlet kompositmateriale (I parentes er anført den statistiske standardafvigelse på middelværdierne)			
Prøveplader	Bøjestykke [MPa]	E-modul [MPa]	Glasindhold [vægt-%]
Injiceret polyesterplade ¹⁾	30 (10,6)	2672 (444)	24,9
Injiceret epoxyplade ²⁾	72 (19,3)	3295 (734)	25,5

¹⁾ "Mätte" med 2,5 - 6 mm store fragmenter injiceret med polyester og efterhærdet i 6 timer ved 60°C.

²⁾ "Mätte" med 1,0 - 2,5 mm store fragmenter injiceret med epoxyplast og efterhærdet i 6 timer ved 60°C.

I tabel 18 vises de mekaniske egenskaber af og glasindholdet i de to sidste prøveplader.

Tabel 18			
Mekaniske egenskaber af prøveplade fremstillet ved injektion af epoxyplast i epoxy-bundne "mätte" af regenereret mekanisk forbehandlet kompositmateriale samt prøveplade fremstillet ved håndoplægning af vædet epoxysmuld (I parentes er anført den statistiske standardafvigelse på middelværdierne)			
Prøveplader	Bøjestykke [MPa]	E-modul [MPa]	Glasindhold [vægt-%]
Injiceret epoxyplade ¹⁾	79 (9,2)	3623 (188)	25,9
Injiceret epoxyplade ²⁾	97 (14,6)	4298 (633)	25,8

¹⁾ "Mätte" med 1,0 - 2,5 mm store fragmenter injiceret med epoxy og efterhærdet i 6 timer ved 60°C.

²⁾ Epoxysmuld med 0 - 1,0 mm store fragmenter vædet epoxy og efterhærdet i 6 timer ved 60°C.

7.2 Diskussion

Det har vist sig muligt af foretage en yderligere neddeling og sortering i fraktioner af det materiale fra møllevingen, som ikke stammer fra vingeroden jf. figur 15. Derimod har det vist sig særdeles vanskeligt at neddele det materiale, der stammer fra vingeroden og fra udskæringer til bolthuller jf. figur 16. Til den form for kompositaffald kræves en anden slags kværn. Den grovere neddeling udført hos H.J. Hansen Genvindingsindustri er forløbet uproblematisk.

At glasindholdet, som vist i tabel 15, i det neddelte materiale er højere end i det ikke sigtede materiale, skyldes, at der under neddelingen dannes en del støv, som hovedsageligt består af hærdeplast, og som ikke opsamles. Desuden forblev der en del tilsvarende støv tilbage i den sæk, hvori fraktionerne opsamledes efter behandling.

Det neddelte materiale fra H.J. Hansen Genvindingsindustri i Hadsund er uden yderligere forbehandling blevet blandet i ler til tegl i varierende mængder op til 20 volumen-%. Tanken var, at kompositmaterialet skulle bidrage til murstenenes styrke. Prøveemner baseret på dette materiale kan udtørres, uden at de revner, og de kan tåle efterfølgende at blive brændt i ovn ved 625°C og herefter ved samme temperaturstigningshastighed, som anvendes i teglværksindustrien op til ca. 1000°C, hvorved alt organisk materiale forbrændes.

Prøvning af kompositemner indeholdende semifleksible "mætter" med en binder af PVA-lim viste sig at have lave værdier af styrke og stivhed jf. tabel 17, hvilket indikerer, at der sandsynligvis ikke kan opnås tilstrækkeligt god vedhæftning mellem PVA-lim og injektionspolymer. For at imødegå dette blev der i stedet for PVA-lim anvendt en binder bestående af injektionsepoxy fortyndet med sprit (ethanol).

Ved brug af injektionsepoxy som binder fås en noget stivere "mätte", der dog stadigt lader sig bøje i bløde kurver.

Forsøg med direkte vædning af epoxymuld (0 - 1,0 mm-fraktionen) gav et pænt resultat. Blandingen havde umiddelbart et meget "tørt" udseende; men efter bearbejdning med plastrulle ændrede konsistensen sig til en dejagtig substans, som kan udlægges og formes med simple værktøjer.

Prøvning af prøveplader indeholdende semifleksible "mætter" med en epoxy-binder viste sig at ligge på niveau med de prøver der er bundet med PVA. Prøvning af kompositemne baseret på epoxymuld viste sig til gengæld at have lidt bedre værdier både mht. bøjestykke og E-modul jf. tabel 18. De opnåede værdier er dog kun noget bedre, end de værdier der kan opnås med udhærdet polyester eller epoxyplast uden forstærkning. Der udestår således et yderligere udviklingsarbejde, for at reducere mængden af luftindeslutninger og opnå en bedre fordeling af fibre og fiberbundter mht. fraktioner og øge deres andel samt at forbedre forstærkningsmaterialernes samvirke med polyester og epoxyplast.

7.3 Konklusion af forsøg med mekanisk forbehandling

Fraktionering af løse fibre eller fiberbundter kan umiddelbart foretages på et tidligt tidspunkt i neddelingsforløbet. Fibre og fiberbundter med en vis længde kan ved simple metoder bindes sammen til nye, semifleksible "mætter", der kan anvendes i kendte fremstillingsprocesser som vakuuminjektion, presning og håndoplægning.

Mekanisk forbehandlet kompositmateriale kan anvendes i fremstillingen af produkter af tegl. Det er dog ikke undersøgt, om neddelt komposit har en positiv virkning på teglstens styrke. Dette ville være relevant at undersøge, hvis denne anvendelse skal komme på tale.

Den fineste fraktion af neddelt materiale kan ved simpel vædning med injektionsepoxy ligeledes anvendes i kendte fremstillingsprocesser som presning (BMC) og håndoplægning.

Sammenfattende kan det konkluderes, at der ved anvendelse af mekanisk forbehandlede glasfibre og glasfiberbundter - imprægneret med epoxyplast - vil kunne opnås egenskaber, som vil være tilstrækkelige til produkter, hvortil der stilles moderate krav til mekaniske egenskaber. Det kræver dog forbedring af den semifleksible "mattes" egenskaber. Prøvning af disse "mætter" har vist, at der opnås forholdsvis lave mekaniske egenskaber. Årsagen hertil er, at der er for mange luftindeslutninger og utilstrækkeligt samvirke mellem det neddelte kompositmateriale og såvel polyester som epoxyplast. Sådanne "mætter" vil kunne benyttes til støbning ved vakuuminjektion, håndoplægning og presning.

8 Referencer

8.1 Referenceliste

- 1 Armeret epoxy- og polyesterplast - forbrug og affaldsmængder, Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr. 656, 2002
- 2 2-Trins forbrænding af udtjente vindmøllervinger, Erik Grove Nielsen, Nordisk AeroForm ApS, november 2001
- 3 The Application of Thermoset Recyclate as Functional Filler for Polymers, Peter Hornsby, Brunel University (Project LINK - Structural Composites)
- 4 Recycling of Fibres from Thermoset Composites, Steve Pickering, University of Nottingham
- 5 The ecological answer of Lonza Compounds, BMC 900 RZG
- 6 Riktlinjer för återvinning av fiberkompositter, Försöksrapporter inom området materialåtervinning, www.mtov.lth.se/vamp18, omfatter 28 rapporter
- 7 www.seghersgroup.com henvisning til fluidised bed-behandling af affald
- 8 Ole Thomas McClimans, Bruk av resirkulert GRP, Miniseminar i Sandefjord 22.01.2001
- 9 Plast og Brand Nr. 5 Bygningskomponenter, Plast-Sammenslutningen, Dansk Brandforsikrings Forening og Bygningsbrandforsikrings-Foreningen 1978
- 10 Paal Fischenich, Resirkulering av kompositter - Metoder, kapaciteter, egenskaper, anvendelser, Sundvollen 11. juni 2003
- 11 GPRMC JEC 2003 Press Release 2003-2
- 12 Use of glass-fibre reinforced phenolic prepreg waste as filler material in thermoplastics, Mikael Gröning, Minna Hakkarainen, Dept. of Fibre- and polymer Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm Sweden
- 13 Organofunctional Silanes as Surface Treatments for Particulate Minerals, A. C. Vecere, E. J. Sadler, A. Guillet and T. S. Wu, GE Silicones
- 14 Renere Teknologi i Tegl- og Mørtelbranchen, Katalog: Kriterier for anvendelse af alternative materialer i tegl- og mørtelprodukter. Teknologisk Institut, januar 1999

8.2 Øvrig litteratur om genvinding af plast

- 15 R.J.Ehrig (ed.), *Plastics Recycling - Products and Processes*, SPE, Hanser Publishers 1992
- 16 G.D. Andrews and P.M. Subramanian (ed.), *Emerging Technologies in Plastics Recycling*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC 1992
- 17 G. Menges, W. Michaeli og M. Bittner, *Recycling von Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag 1992
- 18 M. Neitzel, J.C. Lambert, G. Menges and A. Kelly, *ECCM Recycling Concepts and Procedures*, September 22-23, 1993, European Association for Composite Materials, Bordeaux, Frankrig og Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, England

8.3 Ordforklaring

Bindemiddel

Materiale påført glasfibre for at fastholde dem i et givet arrangement

BMC og DMC

Bulk Moulding Compound og *Dough Moulding Compound*, betegner dejagtige forimprægnerede produkter hvor korte fibre, fyldstoffer og et hærdbart plastmateriale er blandet, materialet formes ved f.eks. presning og hærder ved opvarmning

E-modul

Elasticitetsmodul er en materialekonstant som angiver forholdet mellem en spænding og den tilsvarende elastiske forlængelse i et materiale

Gelcoat

Lag af uforstærket polyester eller epoxyplast, påført en formoverflade og hærdet forud for videre opbygning af et laminat

GUP

Forkortelse for *Glasfiberforstærket Umættet Polyester*

Laminat

Et lagvis opbygget produkt, her af glasfibre og enten polyester eller epoxyplast

Matrix

Plastmateriale der binder kompositmaterialet sammen f.eks. polyester eller epoxyplast

Måtte

Et plant glasfiberprodukt bestående af tilfældigt orienterede fibre, der holdes sammen af et bindemiddel

SMC

Sheet Moulding Compounds, forimprægneret plant produkt med korte/lange fibre, fyldstoffer og et hærdbart plastmateriale, som formes ved presning og hærder ved opvarmning

Topcoat

Lag af uforstærket polyester eller epoxyplast påført det færdige laminats overflade

Bilag A Rapport over pyrolyse

Pyrolyse af kompositmateriale af glasfiberforstærket polyester

1 Sammenfatning

Der er blevet gennemført seks forsøg med pyrolyse af prøver af kompositmateriale i laboratorieskala. Prøverne, der var blevet afleveret af Teknologisk Institut, blev pyrolyseret ved følgende temperaturer:

Forsøg nr.	Temperatur
1	500°C
2	450°C
3	500°C
4	400°C
5	550°C
6	600°C

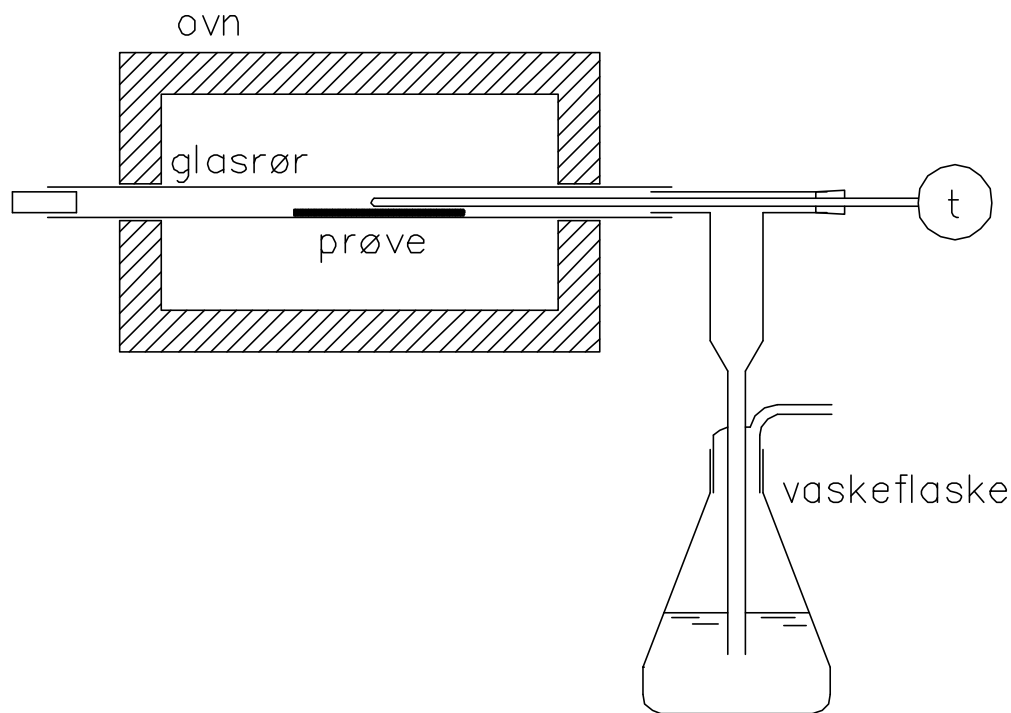
Der ses bort fra forsøg 1, idet temperaturmålingen blev foretaget uden for det glasrør, hvori pyrolysen fandt sted, og det viste sig ikke at være pålideligt nok.

Forsøgene blev udført, ved at en prøve blev lagt ind i et glasrør, der blev placeret i en kold ovn. Glasrøret blev proppet til i den ene ende, og i den anden ende var der gasudtag via en vandfyldt vaskeflaske. Temperaturen blev målt med en termoføler, der var ført ind i glasrøret gennem en gummiprop. Ovnene blev varmet op til den ønskede temperatur, hvorefter denne temperatur blev holdt konstant, indtil der ikke blev observeret mere gasudvikling i røret.



Opstilling inden opvarmning

Temperaturmålingerne blev registreret i en datalog. Disse ses som trendkurver i efterfølgende logbog.



Det så ikke ud til, at variationen af temperaturen havde den store indflydelse på, hvordan pyrolyseprocessen forløb. Det var stort set de samme observationer, der blev gjort ved de enkelte forsøg.

- Ved ca. 350°C så man en ravgul væske i bunden af glasrøret, og ganske hurtigt var der så megen væske, at det løb ned i vaskeflasken. Samtidigt var der en kraftig udvikling af hvidgul damp/røg, der kondenserede på væggene af glasrør og bøjninger. Der var en kraftig gasudvikling svarende til 4 - 5 bobler pr. sekund i vaskeflasken.
- Få minutter senere var der ikke mere røgudvikling. Gasdannelsen svarede til ca. 1 boble pr. sekund.
- Herefter var gasdannelsen jævnt aftagende over de næste 1 - 2 timer, og ovnen blev slukket, når der ikke var observeret bobler i ca. 5 min.
- Pyrolyseresten var sort med temmeligt mange koksskaller og støv.

Forsøg nr.	Temperatur °C	Pyrolysetid min.	Vægt før g	Vægt efter g	Vægttab %
2	450	72	15,15	6,53	56,9
3	500	130	24,35	10,08	58,6
4	400	80	17,05	8,83	48,2
5	550	107	16,91	6,78	59,9
6	600	73	15,62	6,47	58,6

Registreringer ved pyrolyseforsøgene

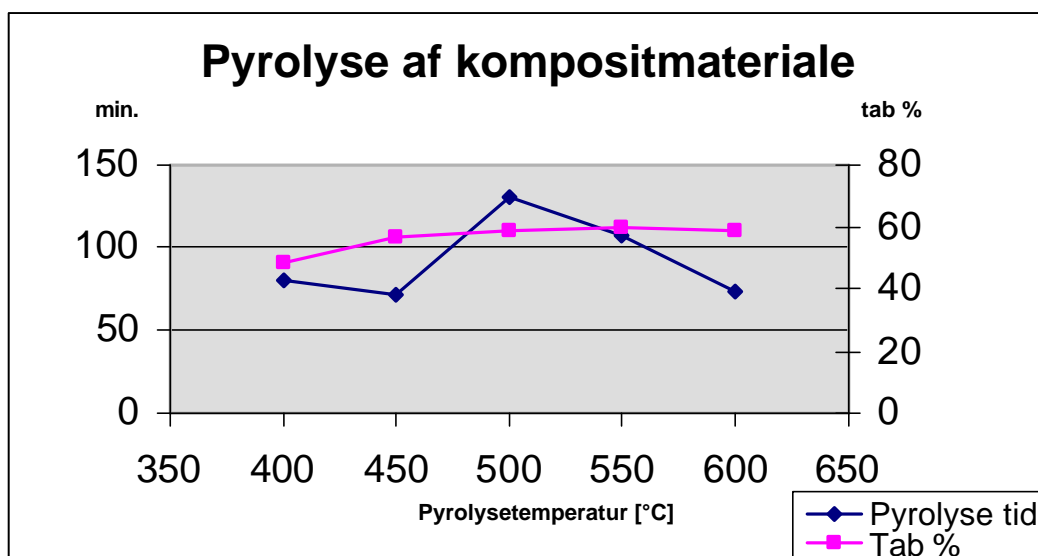


Diagram over pyrolysetid og vægttab

Det ses, at vægttabet af prøverne ligger meget konstant ved alle temperaturer bortset fra i forsøg 4 (400°C), hvor prøven har ligget for tæt på ovnlågen, hvorfor den yderste ende ikke er blevet færdig-pyrolyseret. Om forsøg 2, 3, 5 og 6 må man konkludere, at pyrolysen er fuldstændig.

Ved pyrolysetiden forstås den tid, der er gået, fra den ønskede temperatur blev opnået, indtil der ikke blev observeret gasbobler i vaskeflasken i ca. 5 min.

Mht. pyrolysetiden er det svært at drage nogle konklusioner. At tiden ikke er så lang ved de 600°C, kan skyldes, at opvarmingsperioden har været længere end ved de lavere temperaturer, og/eller at reaktionen er hurtigere ved den høje temperatur.

Der er ikke lavet analyser af pyrolyseprodukterne.

2. Logbog

20-05-2003

Kontaktperson: Torben Knudsen, Teknologisk Institut, tlf. 72 20 31 19.

Der skal laves fem forsøg med de tilsendte prøver. Prøverne skal varmes op fra kold ovn til hhv. 400, 450, 500, 550 og 600°C.

Prøverne vejes før og efter pyrolysen.

De pyrolyserede prøver skal sendes til Teknologisk Institut.

Lavet registreringsprogram 'molle.ltc'. Data gemmes i loggen molleMMDDseq.prn

Lavet opstilling i stinkskaab.

21-05-2003

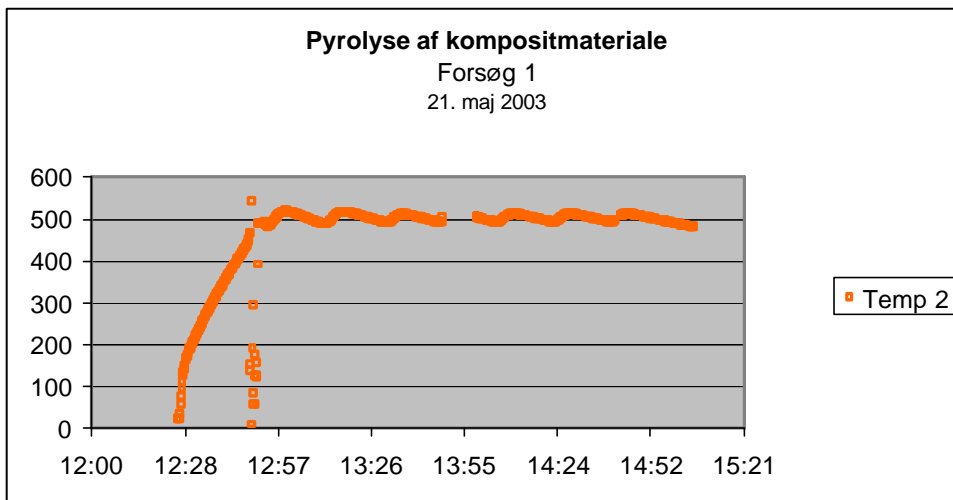
Prøver at finde den rigtige indstilling på ovnen.

Forsøg 1

Har kørt første forsøg. Temperaturen har ligget på ca. 500 °C. I starten løb der en væske ned i vaskeflasken, da den smeltede. Røret blev vipet, så det hælder modsat vaskeflasken.

Der måles med to termofølere på begge sider af røret. Der var stor temperaturforskelle (200°C). Næste forsøg vil jeg prøve at måle temperaturen inde i røret i stedet for. Efter 2 timer og 10 min kommer der stadig enkelte gasbobler ud gennem vaskeflasken (ca. 1 hver 1½ min.)

Slukket kl. 14.42, og ladet udstyr blive i ovnen.

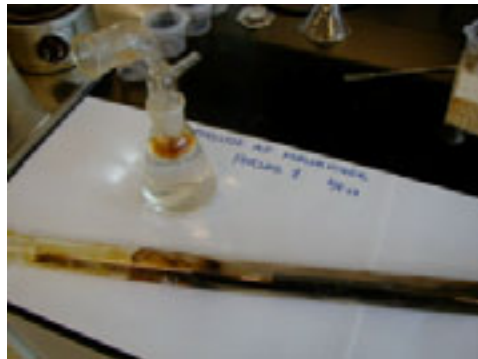




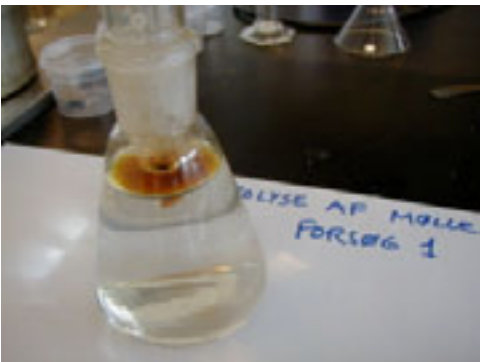
Opstilling inden opvarmning



Prøven efter pyrolysen



Prøven efter pyrolysen



Vaskeflaske efter pyrolyse



Opstilling under pyrolyseprocessen

22-05-2003

Har skilt opstillingen fra forsøg 1 ad. Pyrolyseresten vejer 12,03 g. Røret er meget sodet til, og der ligger kondens i rørenden væk fra lågen.

Forsøg nr. 2. 450°C.

Prøven vejer 15,15 g.

Startindstilling på ovnen 3,0. Slutindstilling 3,3.

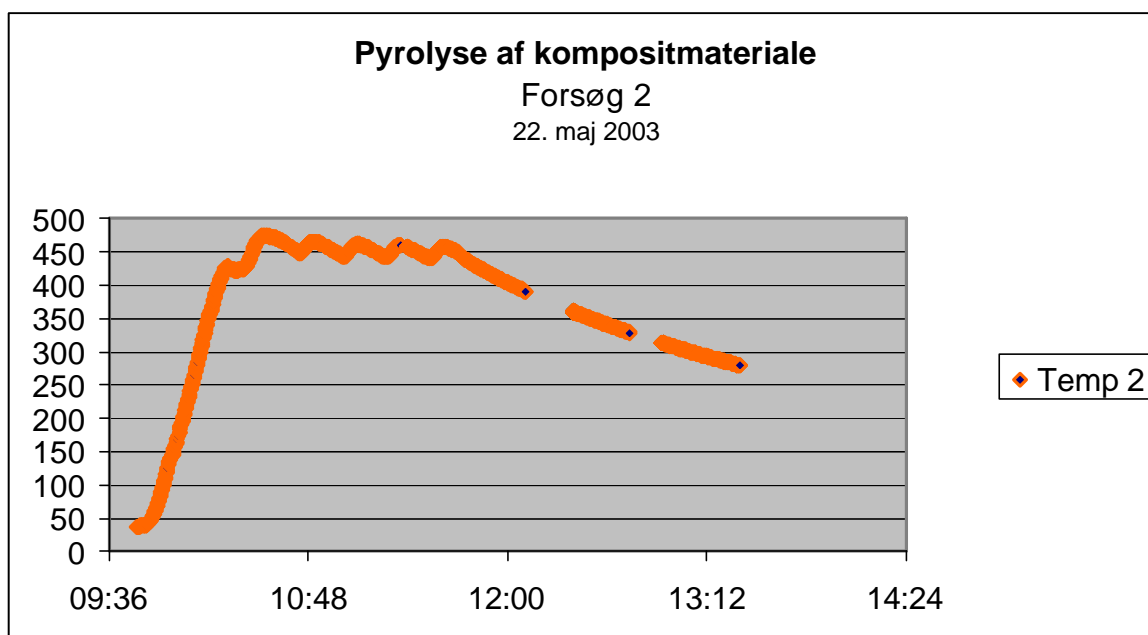
I modsætning til ved forsøg 1 måles der her temperatur inde i røret. Det tilstræbes at ramme 450°C i røret.

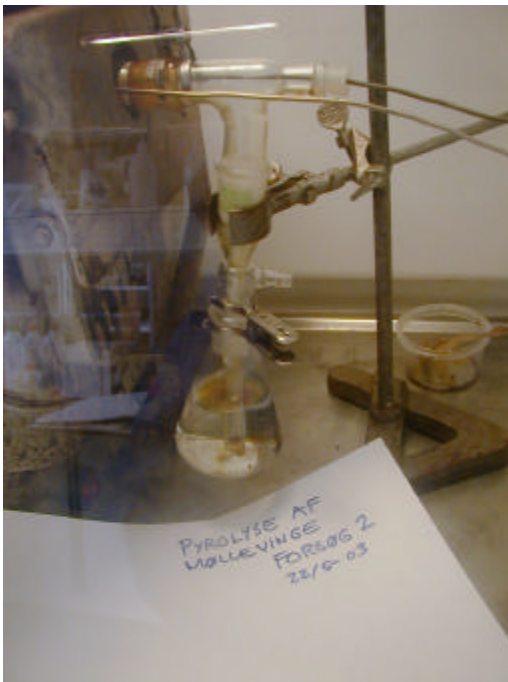
Ved 400°C begynder der at løbe en brunlig væske ned i vaskeflasken. Der er en smule hvidlig røg. Der er ca. 1 boble pr. sekund. Da det stadig er i opvarmningsfasen, kan det både være pyrolysegas og et udslag af varmeudvidelse af gassen.

Temperaturen i røret ligger ca. 50°C under den, der er målt i ovnen uden for røret. Dvs. at temperaturen i røret ved forsøg 1 ikke kendes nøjagtig. Det vælges derfor at se bort fra forsøg 1.

Der slukkes for varmen kl. 11.40, da der ikke observeres mere gasproduktion.

Pyrolysetiden ved ca. 450°C var fra kl. 10:28 til kl. 11:40 = 1 time 12 min. Vægt efter pyrolyse: 6,53g.





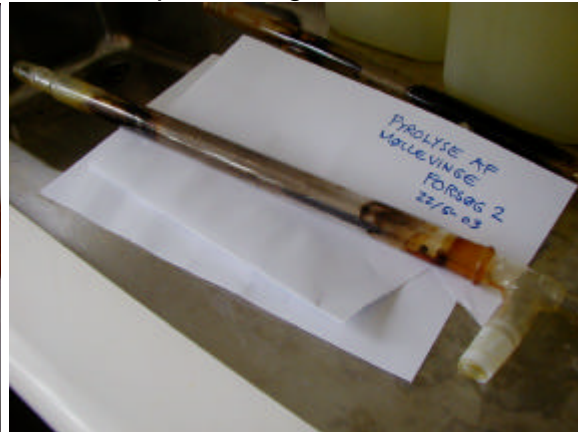
Opstilling under pyrolyseprocessen



Prøven før opvarmning



Prøven efter opvarmning



Prøven efter opvarmning



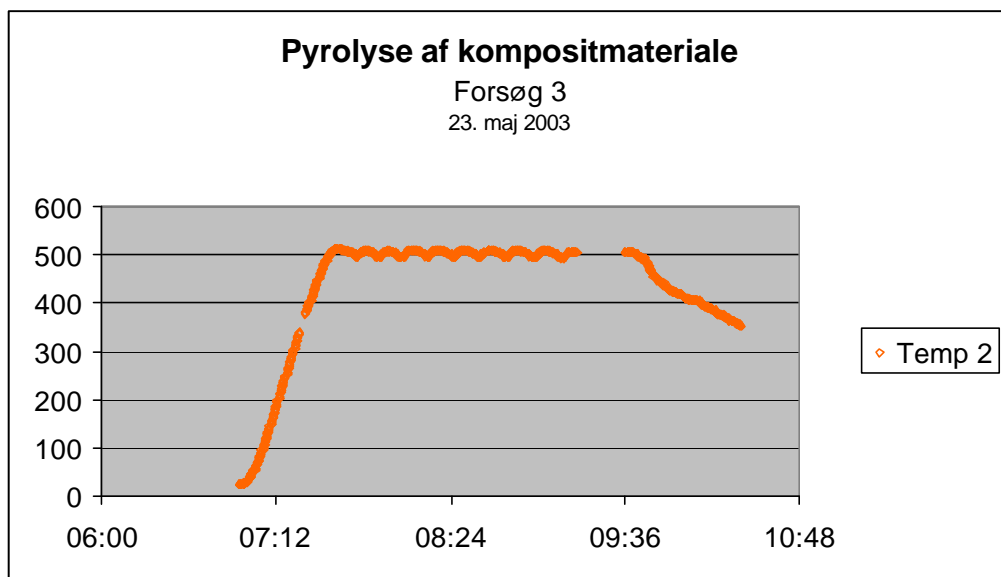
Prøven efter opvarmning, forsøg 2

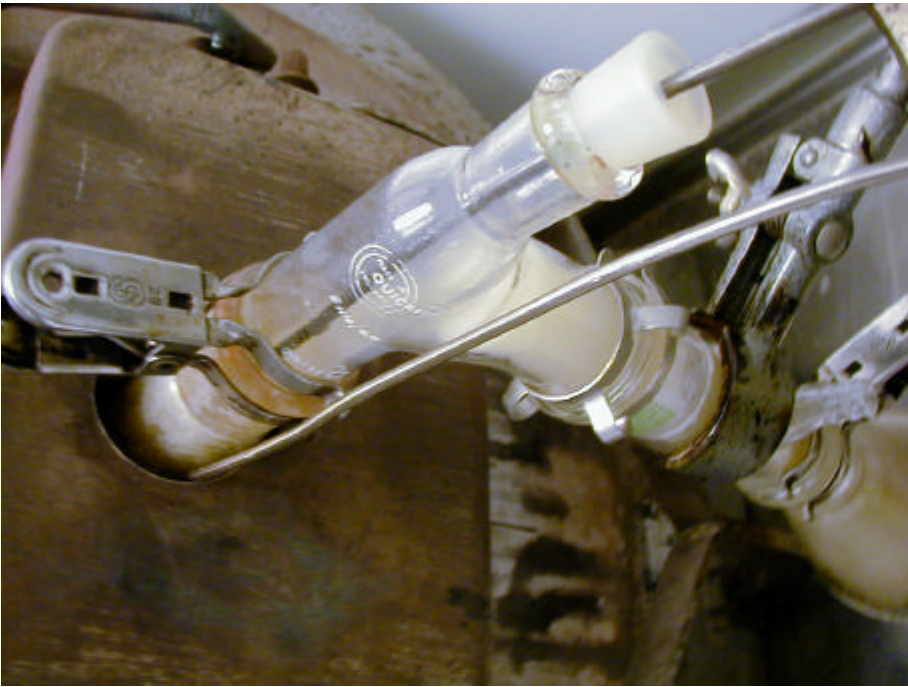
23-05-2003
Forsøg 3. 500°C.

Prøven vejer 24,35 g før pyrolysen. Ovnindstilling 3,7.
Samme opstilling som ved forsøg 2.
Vaskeflasken er ikke renset, men nyt vand er påfyldt.

6.55 Opstart
7.15 244°C. Der er ikke observeret væske endnu
7.22 Begyndende væskedannelse
7.23 Loggen blev afbrudt – startet den op igen.
7.24 376°C. Gylden væske løber ned i vaskeflasken. Hvidlig damp/røg i reaktorrørret. Kraftig gasudvikling (4 - 5 bobler pr. sekund)
7.30 Gullig røg/damp fylder det bøjede rør (464°C)
7.35 500°C er nået. Ikke så megen røg mere. Færre bobler (1 - 2 pr. sekund). Den væske der kommer ud, er mørkebrun.
7.55 Ca. 1 boble pr. sekund
8.03 503°C. 1 boble pr. 4 s
8.40 1 boble pr. 8 - 9 s.
8.55 1 boble pr. 30 – 60 s.
9.25 Mellem 18 s og 1 min 44 s
9.30 Koks i datalogen; temperaturen er 505°C. Det ses af nedenstående diagram
9.45 Slukket for ovnen, da der var over 4 min mellem boblerne

Skilt opstillingen ad den 25/5-03. Vægt af pyrolyseresten: 10,08 g





Røgdudvikling under forsøg 3



Røgdudvikling og kondensering under forsøg 3

26-05-2003

Gjort klar til forsøg 4.

Samme opstilling som ved forsøg 3.

Alle dele er blevet rengjort.

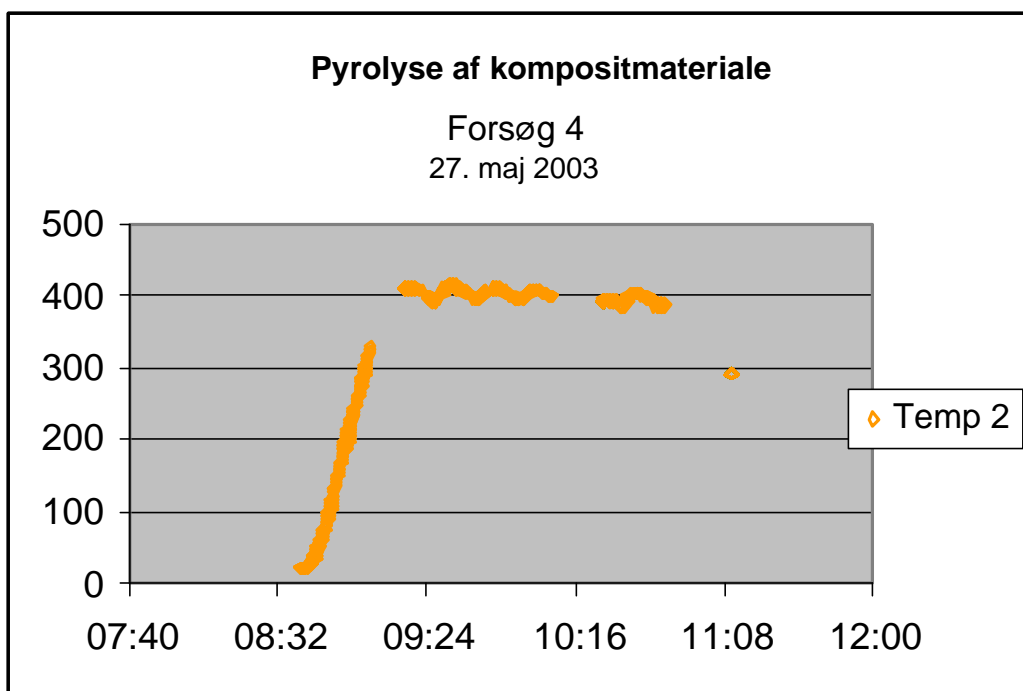
27-05-2003. Forsøg 4. 400°C.

Prøven vejer 17,05 g før pyrolysen.

Ovnindstilling 3,0.

8:40	Opstart
9:00	286°C. Ingen reaktioner observeret
9:07	348°C. Gullig væske i bunden af røret
9:09	360°C. Svag, hvidlig røg/damp.
9:12	390°C. Mørkbrun væske, der løber ned i vaskeflasken. 1 - 2 bobler pr. sekund
9:30	Ca. 400°C. 1 boble pr. s
9:50	Ca. 1 boble pr. 10 s
10:10	Ca. 1 boble pr. 20 s
10:50	Stoppet, da der ikke er observeret bobler i over 5 minutter.

Pyrolysetid : 1 time 20 min



Der har været problemer med dataloggen. Som det ses, er der 'huller', hvor der ikke er blevet registreret noget. Det første hul er dog pga., at termoføleren blev koblet af.
Vægt af pyrolyseresten: 8,83 g.

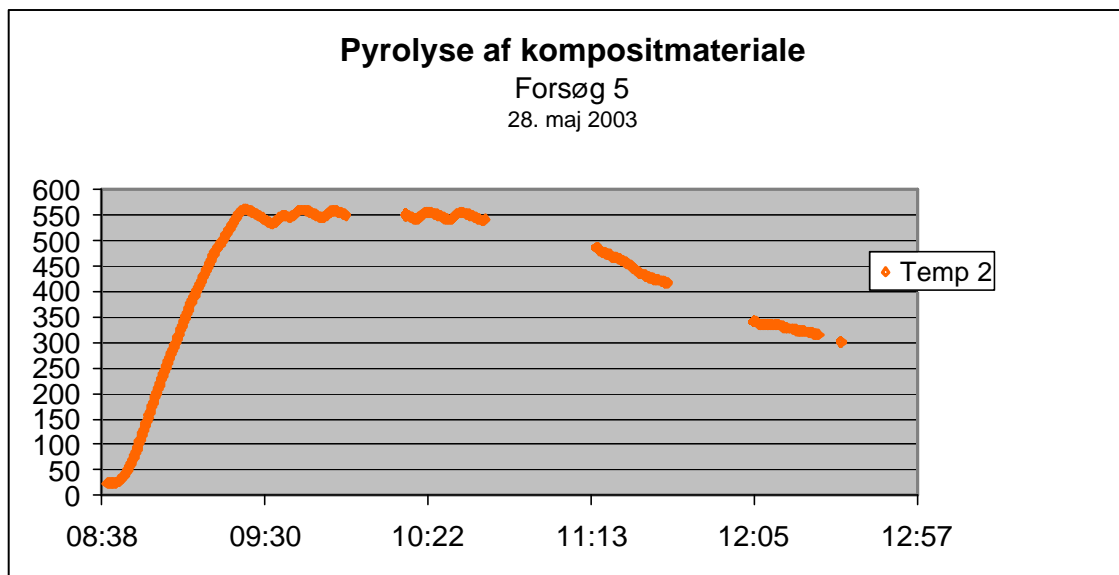
Den ene ende af staven var ikke pyrolyseret; den må have ligget for langt henne mod åbningen. Røret var meget rent i det område, hvor det har været varmt. I bøjningen efter røret sidder der krystaller på væggene.

28-05-2003. Forsøg 5. 550°C.

Prøven vejer 16,91 g før pyrolysen.
Rent rør. Øvrige dele som ved forsøg 4.
Ovnindstilling 4,0.

8:40 Opstart
9:07 384°C. Gul væske i bunden af rør. Hvid damp/røg
9:09 3 - 4 bobler pr. s
9:12 466°C. Meget hvidgul damp/røg og meget udkondensering
9:16 501°C. En smule hvid røg/damp
9:22 Nået 550°C. 1 boble pr. s
9:33 1 boble pr. 4 - 6 s
9:50 1 boble pr. 5 s
10:10 1 boble pr. 10 - 15 s
10:23 1 boble pr. 40 s
10:40 1 boble pr. 40 s
11:09 Stoppet, da ingen gasudvikling i minimum 5 minutter

Prøven vejer 6,78 g efter pyrolysen.
Pyrolysetid ved 550°C: 1 time 47 min.



02-06-2003. Forsøg 6. 600°C.

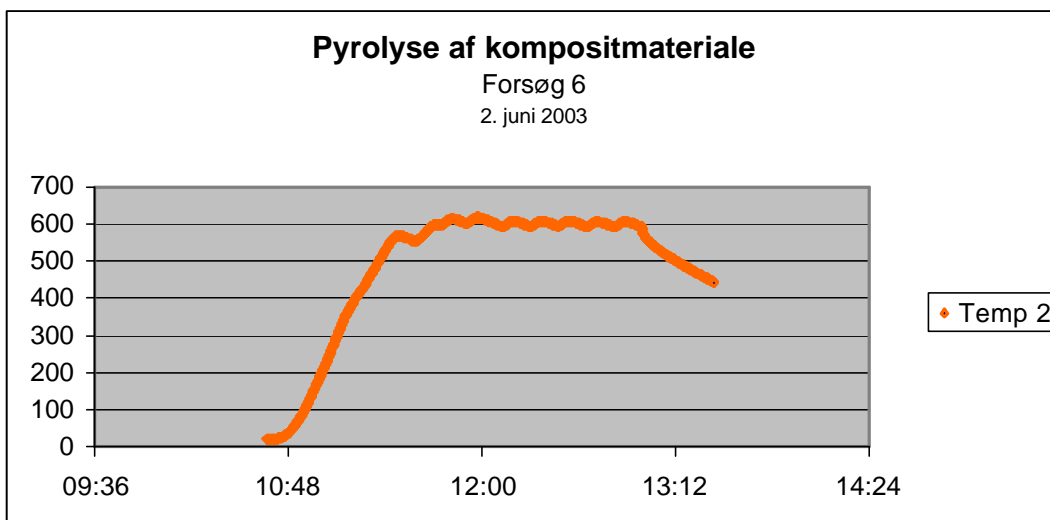
Prøven vejer 15,62 g før pyrolysen.

Rent udstyr.

Ovnindstilling 5,0.

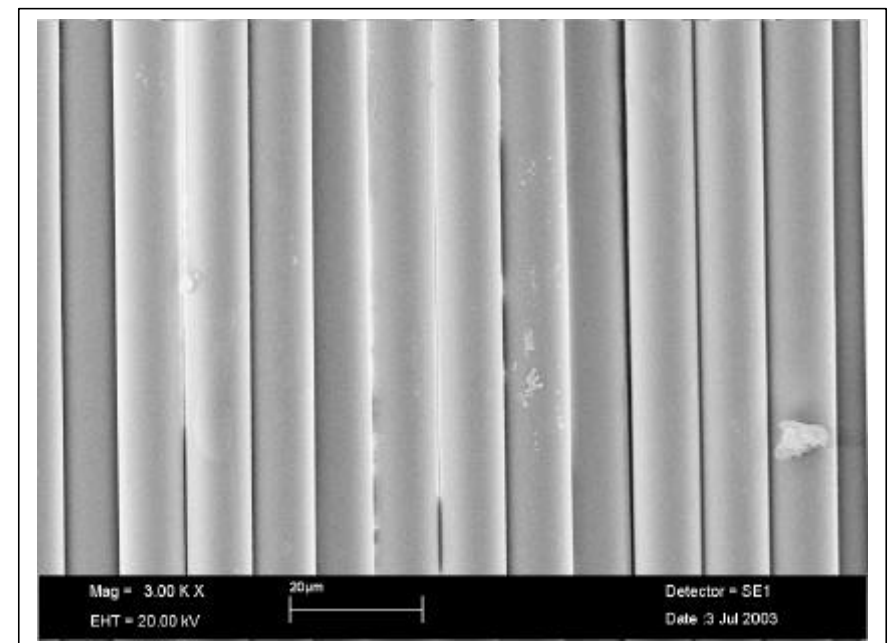
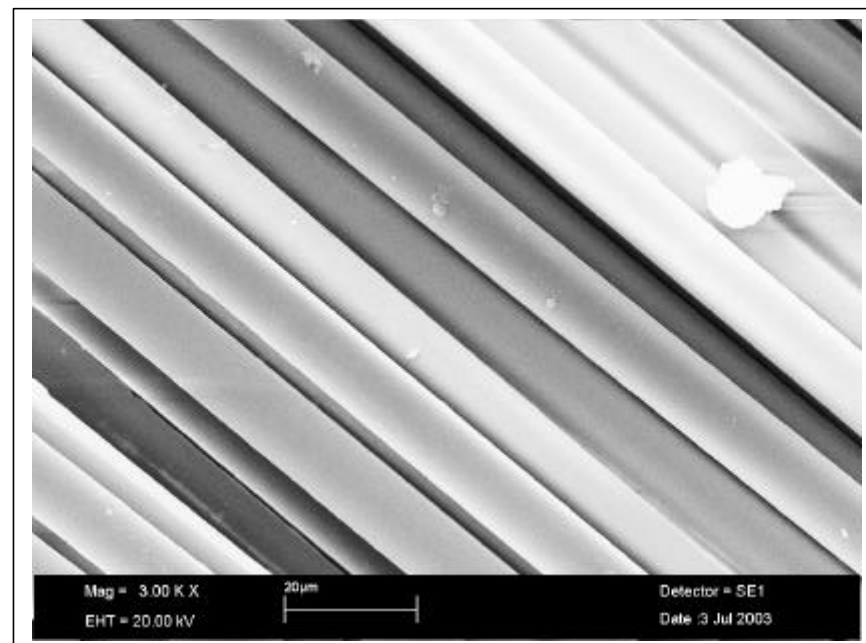
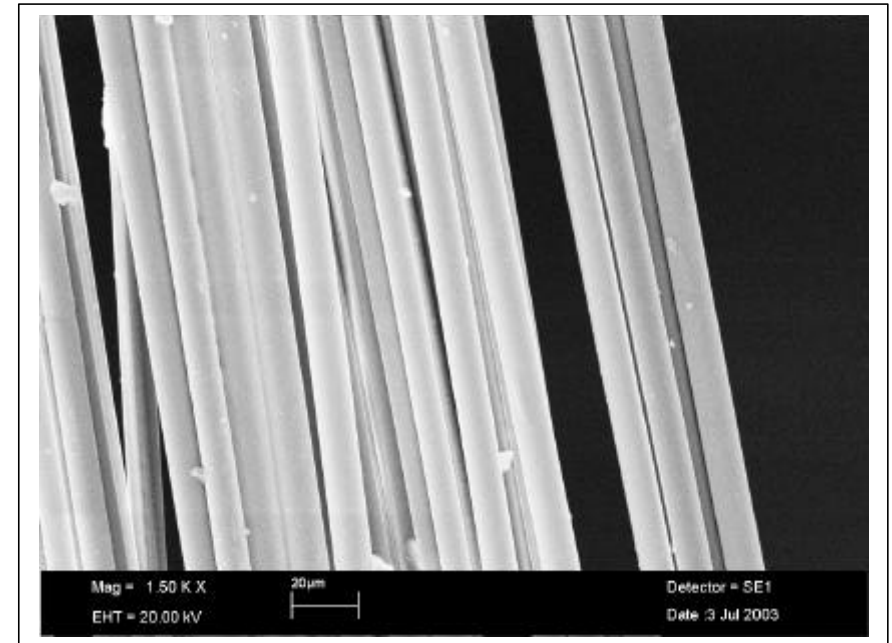
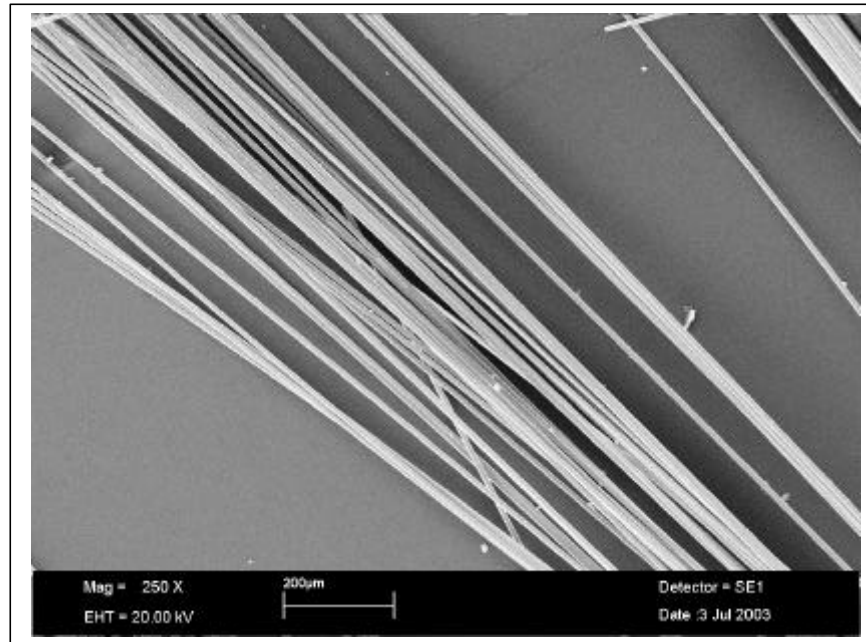
10:42 Opstart
11:07 Begyndende væskedannelse og kondensering. 333°C
11:09 Mørk, brunlig væske. En enkelt gul skal i vaskevandet. Hvidgul røg
11:11 Væsken løber ned i vaskeflasken sammen med meget kondensat, der dannes på glasvæggen
11:15 Kun svag røg
11:18 1 boble pr. s
11:33 1 boble pr. 4 s
11:43 Nået 600°C
12:06 1 boble pr. 16 - 18 s
12:35 Der er fra 16 s til 5 min mellem boblerne
12:56 Stoppet forsøget, da der ikke er kommet bobler i over 5 minutter

Pyrolyse tid: 1 time 13 min.

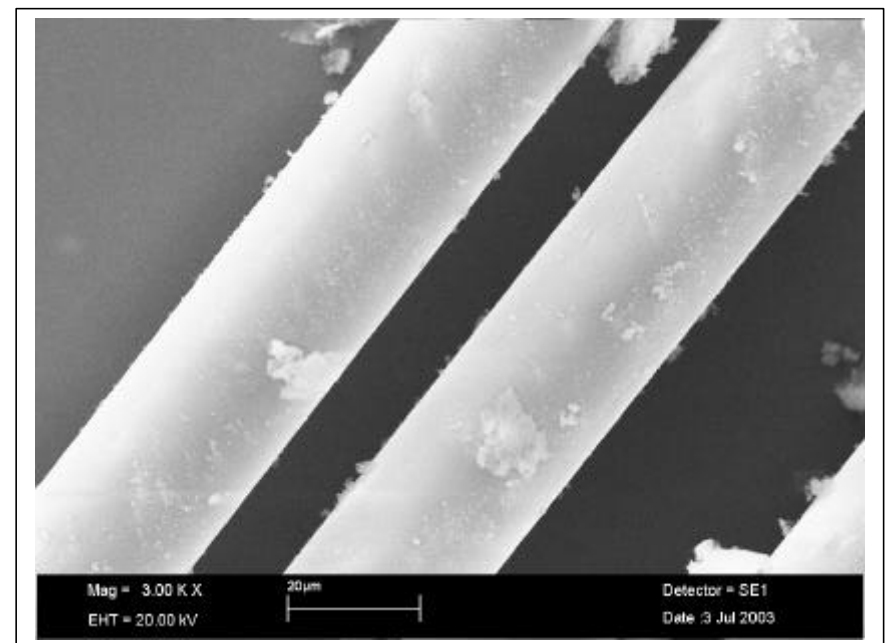
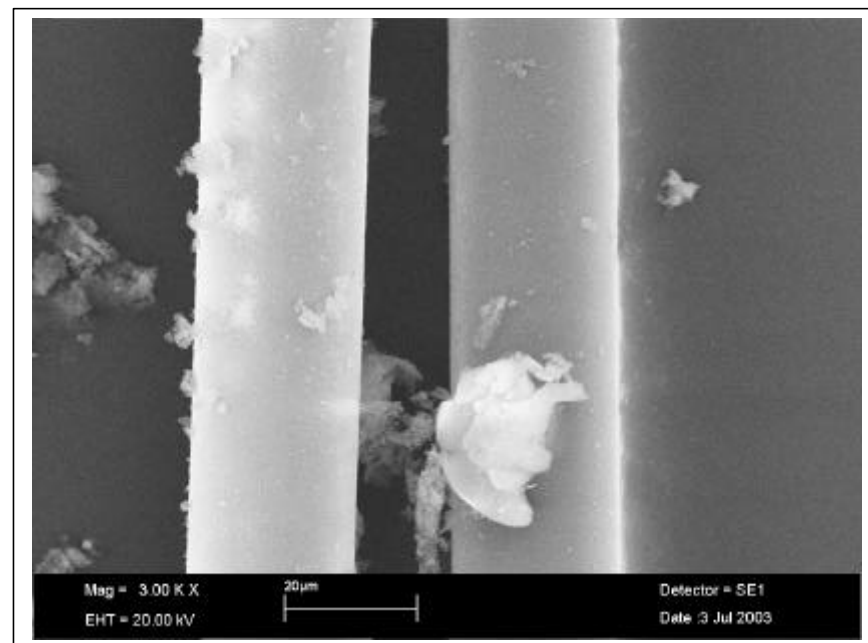
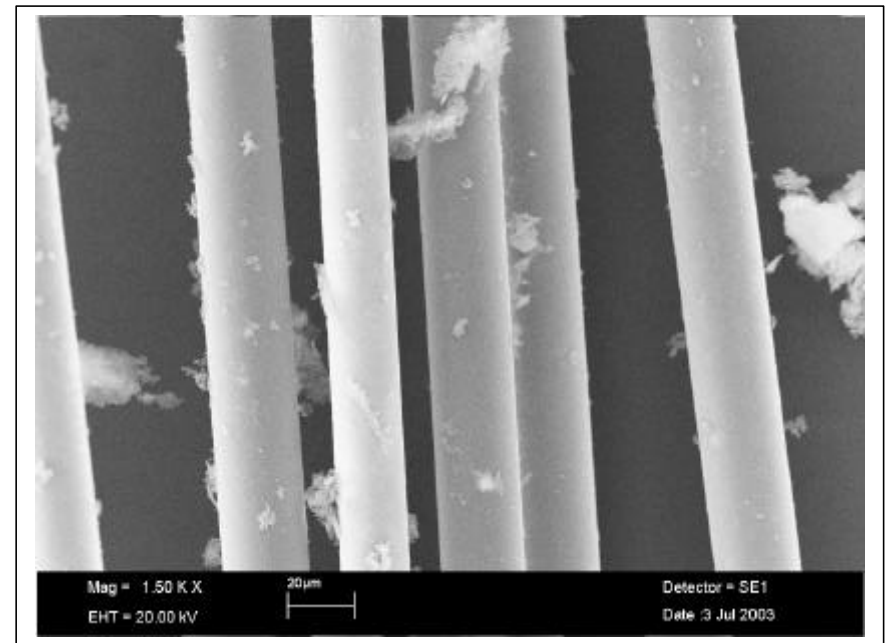
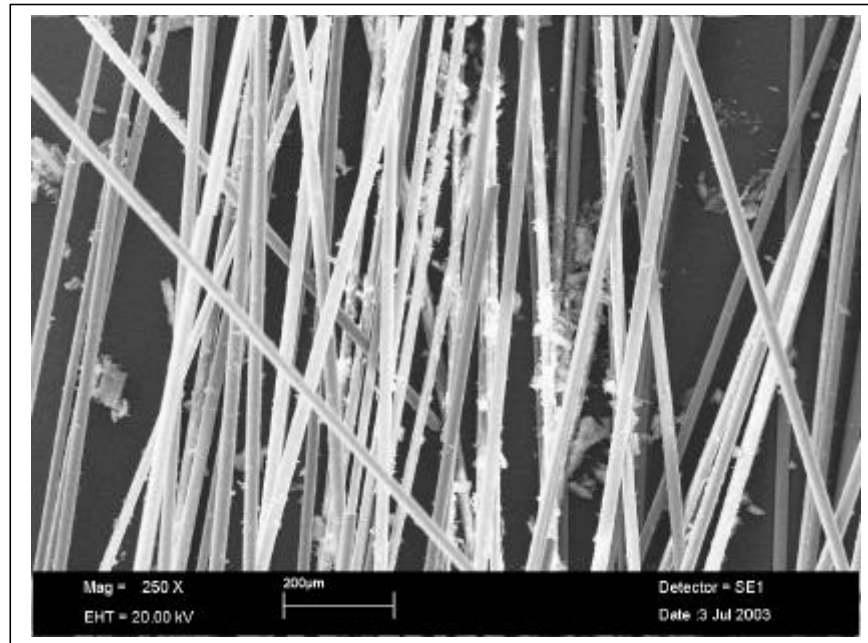


Bilag B Fotos fra første forsøgsserie, termisk forbehandling

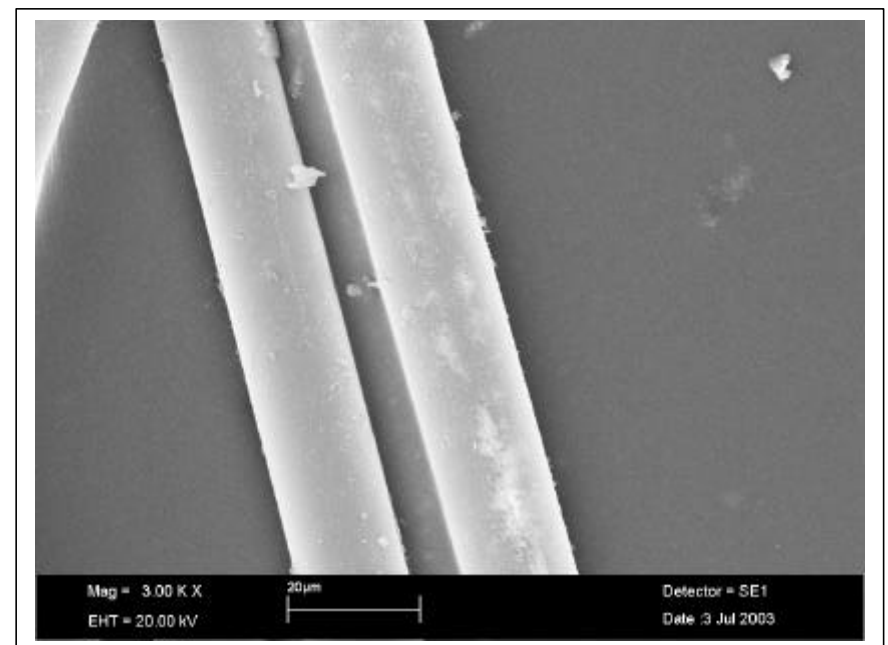
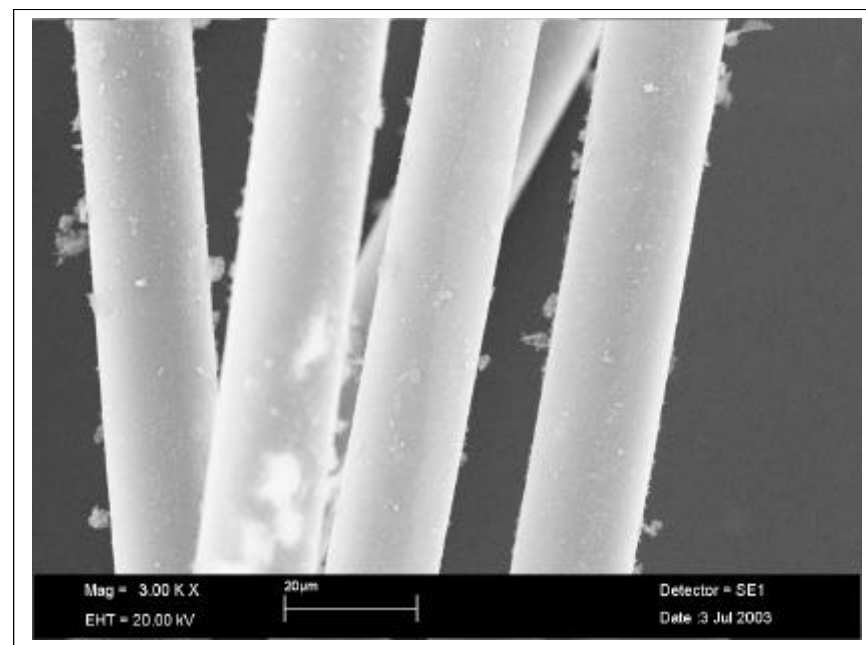
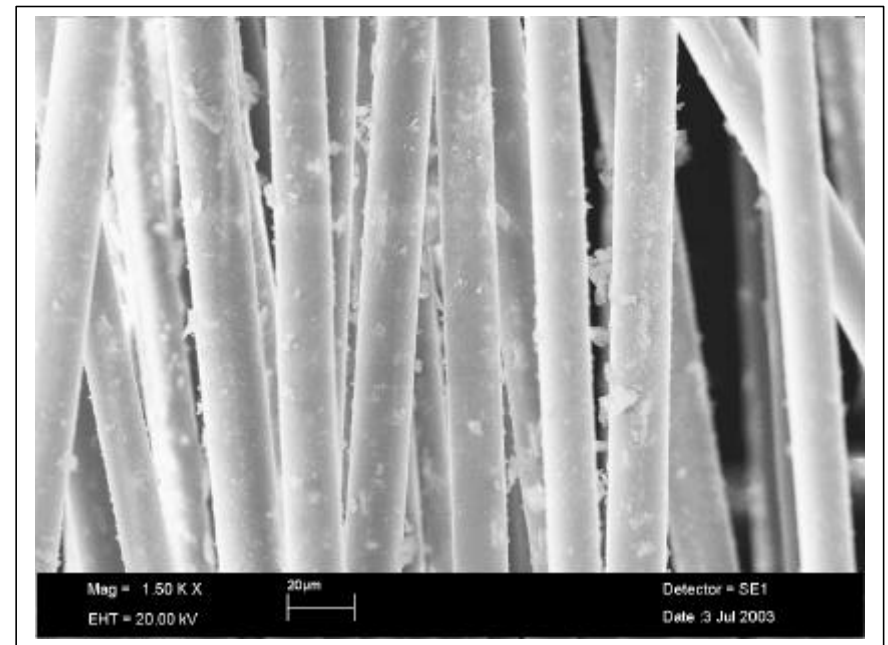
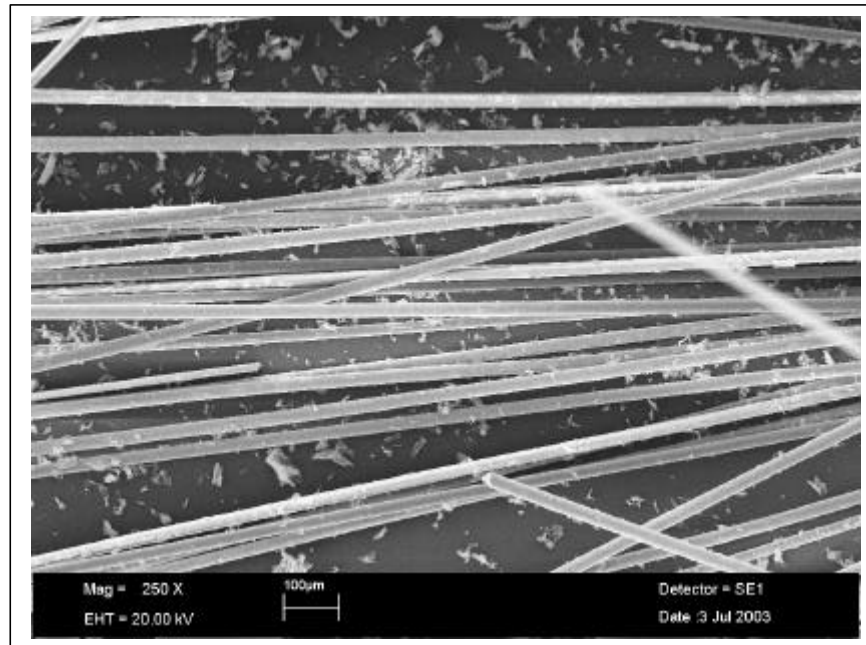
Bilag B. Figur 1 Nye glasfibre (reference)

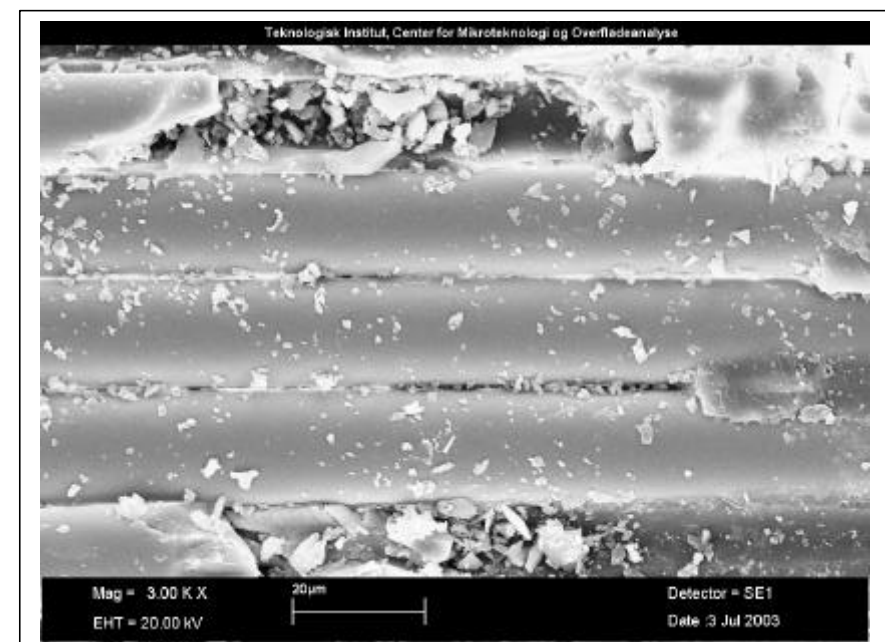
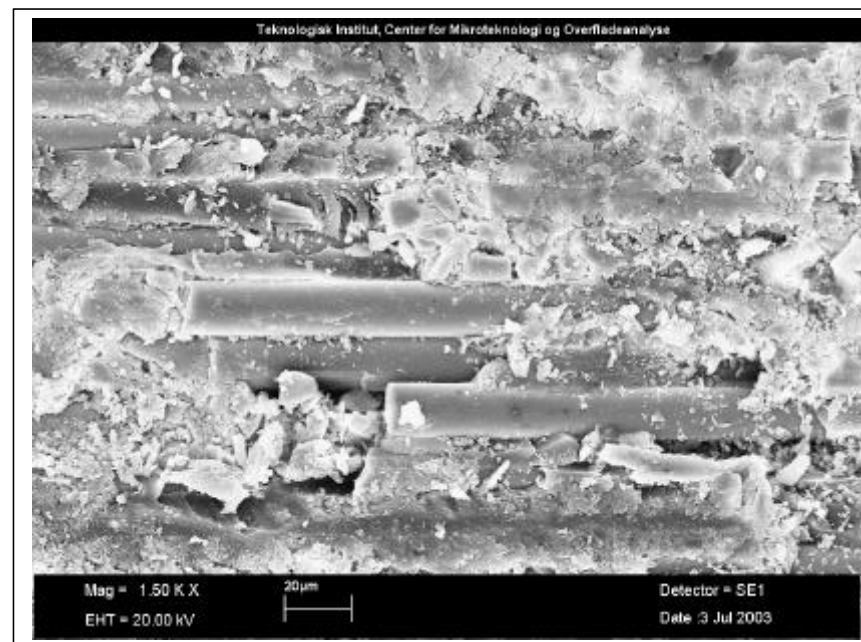
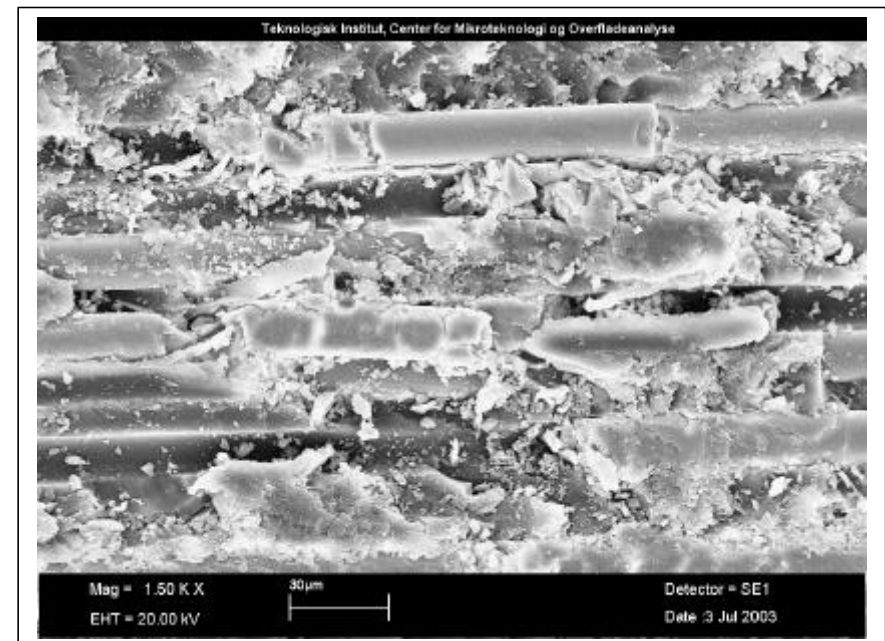
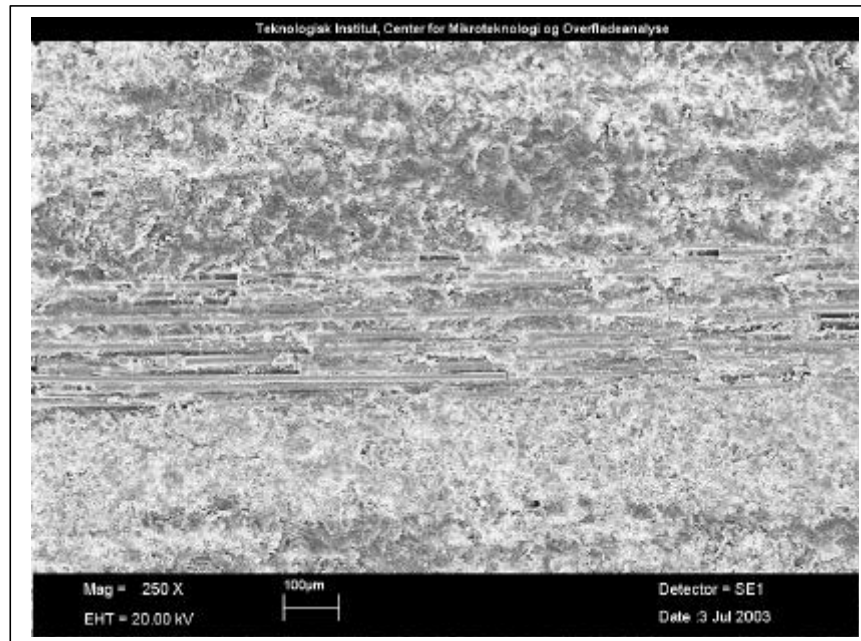


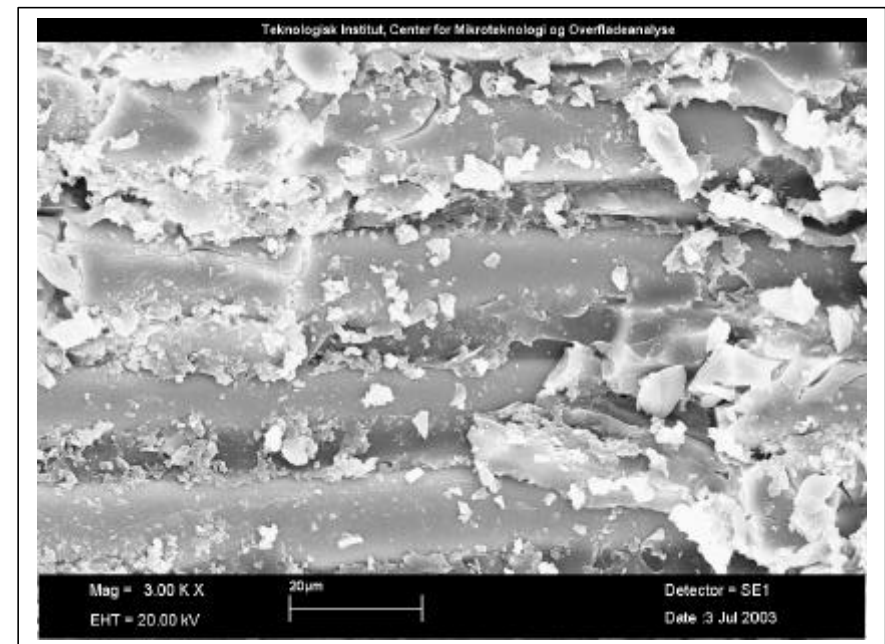
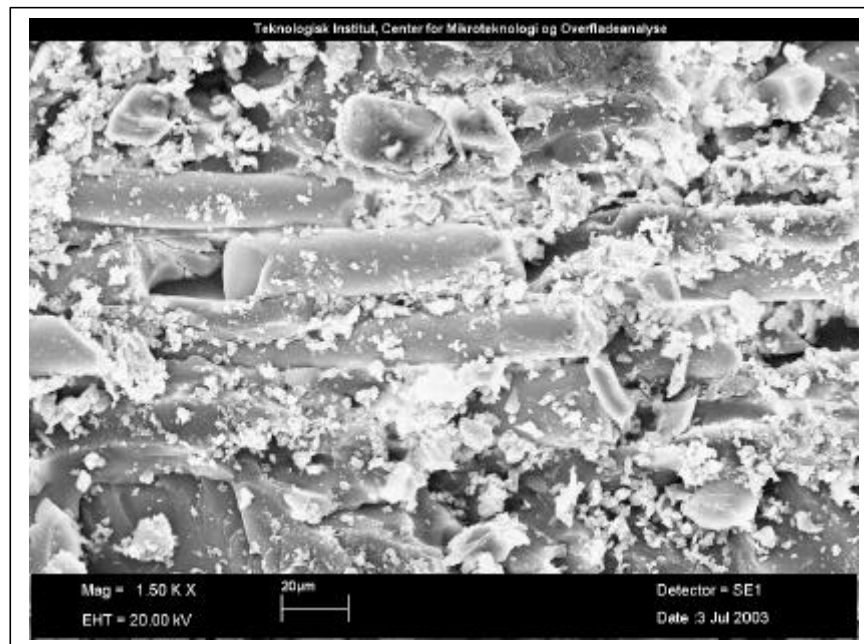
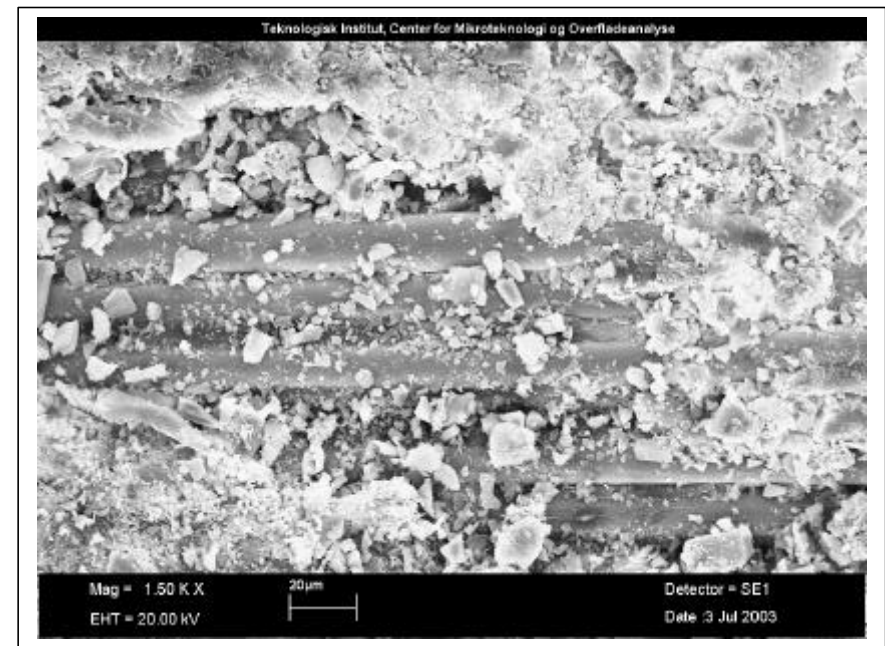
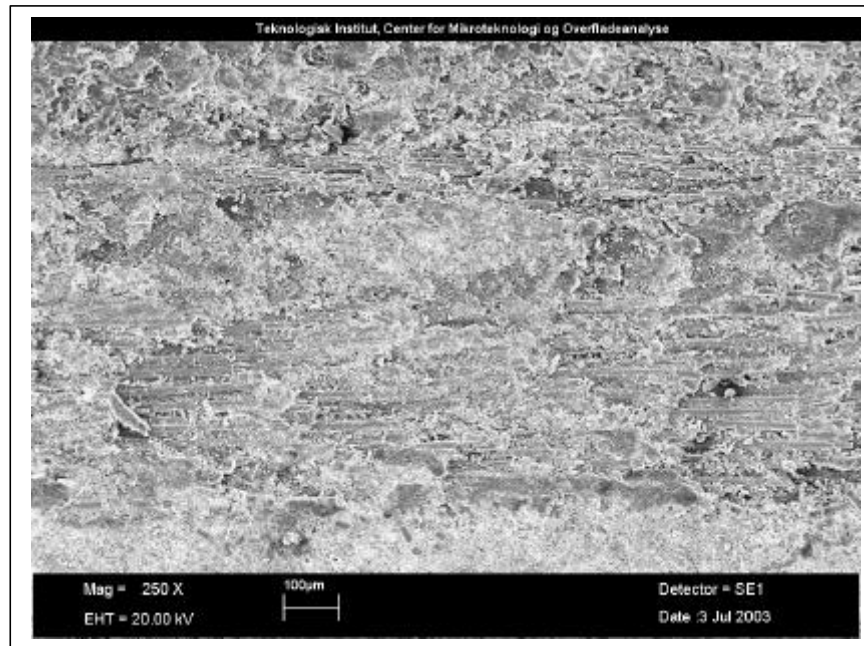
Bilag B. Figur 2 Glasfibre efter afbrænding ved 450°C



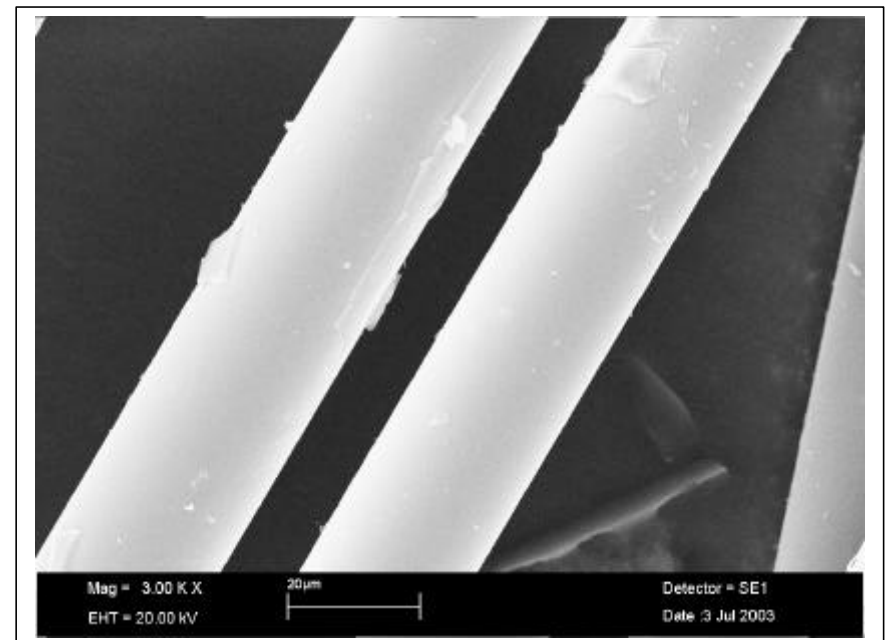
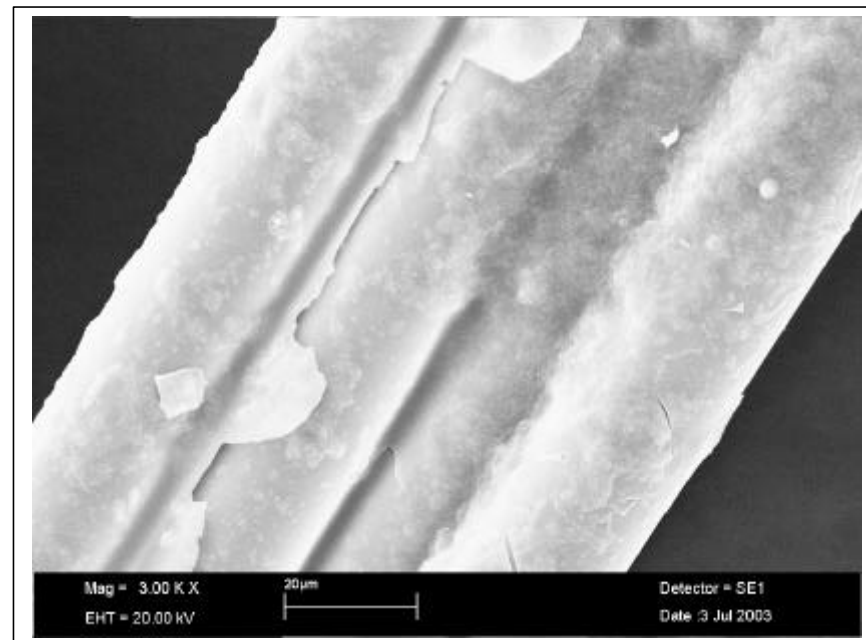
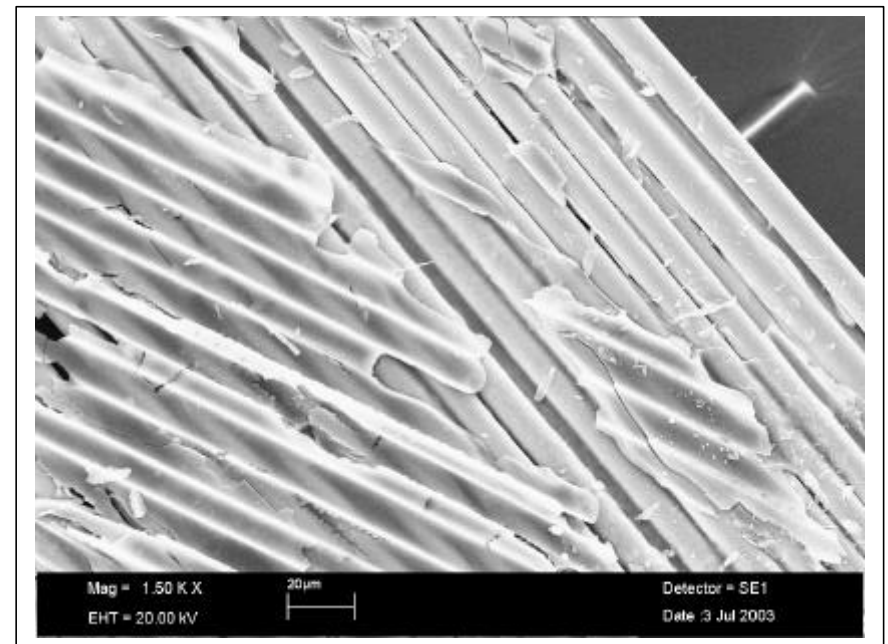
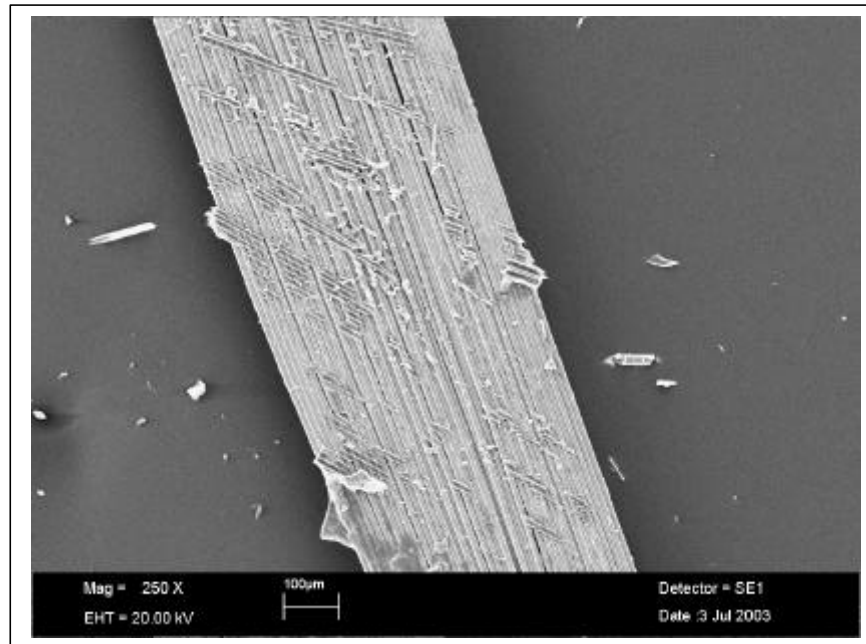
Bilag B. Figur 3 Glasfibre efter afbrænding ved 550°C

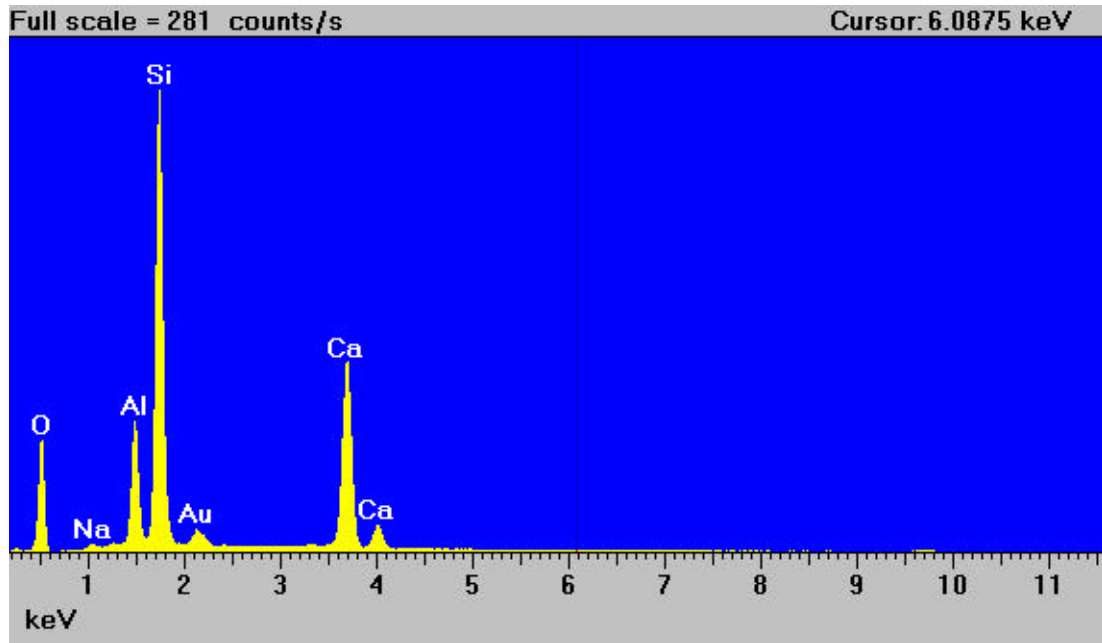


Bilag B. Figur 4 Tværsnit af polyesterlaminat med regenererede glasfibre, afbrændt ved 550°C

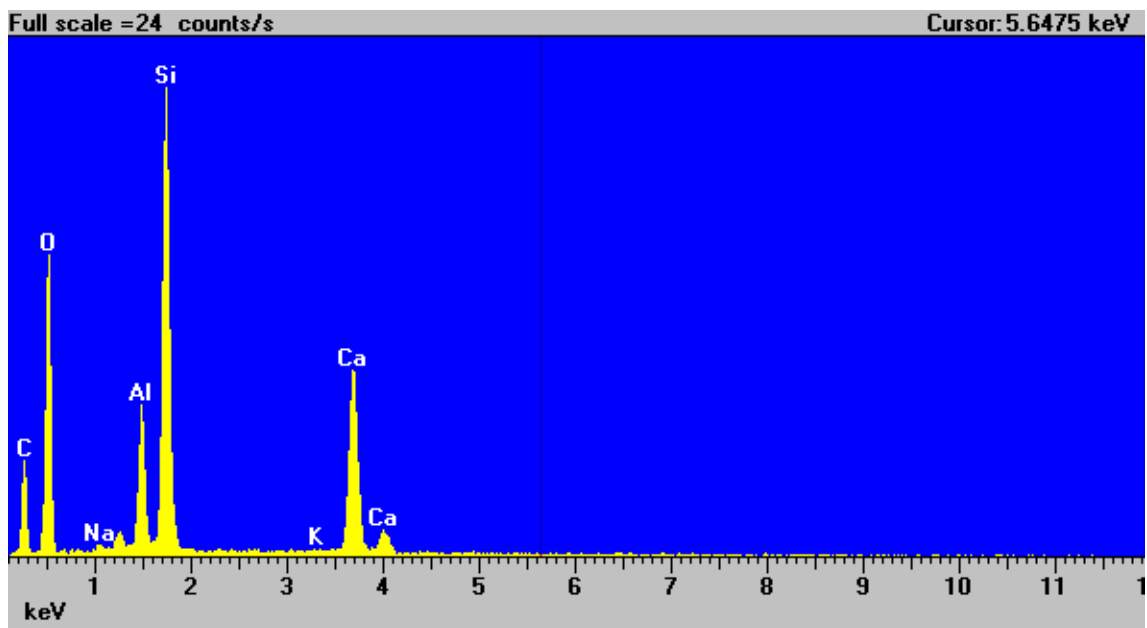
Bilag B. Figur 5 Tværsnit af epoxylaminat med regenererede glasfibre, afbrændt ved 550°C

Bilag B. Figur 6 Forsøg 5, glasfibre efter pyrolyse ved 550°C

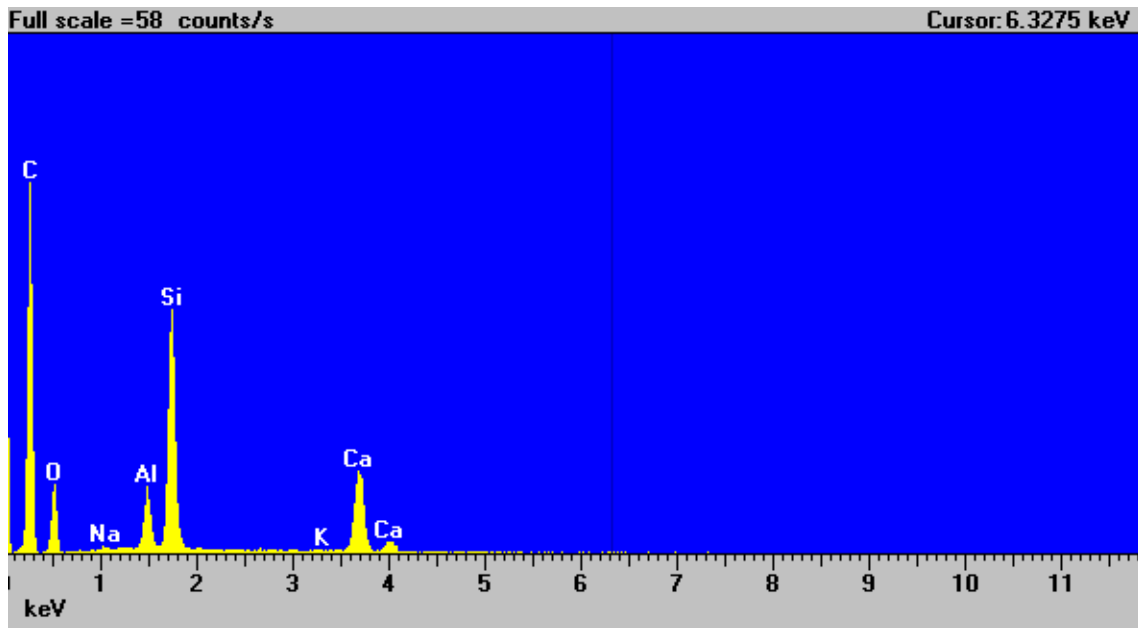




Figur 7 Grundstofanalyse af nye glasfibre



Figur 8 Grundstofanalyse af glasfibre afbrændt ved 550°C



Figur 9 Grundstofanalyse af glasfibre efter pyrolyse ved 550°C

Bilag C Rapport over forbrænding af glasfiberplader

Forgasning af glasfiberplader hos ReFiber ApS

I projektet "Forbehandling af kompositmaterialer til genanvendelse" har ReFiber ApS udført følgende:

Serie 1: I juni 2003 modtog vi tre laminaer fra EM Fiberglas med diameter 400 mm.
To af pladerne blev forgasset i afsnit 1 af ReFibers pyrolyseovn (1.5 m x Ø 0.9 m)

Prøve	Vægt	Tykkelse	Iltforhold	Temperatur	Opholdstid v. 450°C
I	1067 g	4 – 9 mm	N ₂ atmosfære	450°C	ca. 3 timer
II	926 g	4 – 7 mm	Luftadgang	450°C	ca. 2 timer

Den lange opholdstid ved høj temperatur reducerer glasfibreens trækstyrke betydeligt. I en kommercielt drevet ovn (roterovn i ReFibers tilfælde) vil opholdstiden være under 20 minutter, og tabet i styrkeegenskaber må derfor forventes væsentligt mindre.

Prøver i ovn før og efter forgasning:



EM prøve I før forgasning



EM prøve I efter forgasning



EM prøve II før forgasning



EM prøve II efter forgasning

Serie 2: 19. september 2003 modtog vi:
 Tre laminater fra EM Fiberglas med dimension 750 mm × 750 mm
 Et laminat fra Vestas Windsystems med dimension 250 mm × 500 mm

Pladerne blev forgasset i afsnit 1 af ReFibers pyrolyseovn (1.5 m × Ø 0.9 m)
 Pladerne blev anbragt – og transporteret på – et finmasket væv af rustfrit stål

Prøve	Vægt	Tykkelse	Iltforhold	Temperatur	Opholdtid v. 450°C
"Vestas"	0.8 kg	3.5 –5.5 mm	Luftadgang	max 450°C	ca. 2 timer
EM 2.1	4.8 kg	ca. 5.5 mm	N ₂ atmosfære	max 450°C	ca. 2 timer
EM 2.2	5.5 kg	ca. 5.5 mm	N ₂ atmosfære	max 490°C	ca. 2 timer
EM 2.3	4.7 kg	ca. 5.5 mm	-	-	-

Prøverne EM 2.2 og EM 2.3 er forgasset sammen. Se temperaturforhold på grafer herunder.

Den lange opholdstid ved høj temperatur reducerer glasfibreens trækstyrke betydeligt. I en kommerciel drevet ovn (roterovn i ReFibers tilfælde) vil opholdstiden være under 20 minutter, og tabet i styrkeegenskaber må derfor forventes væsentligt mindre.

Prøver før og efter forgasning:



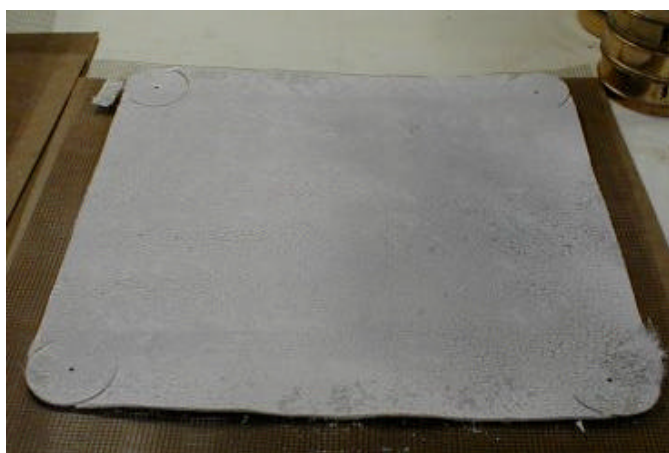
Vestas laminat før forgasning



Vestas laminat efter forgasning

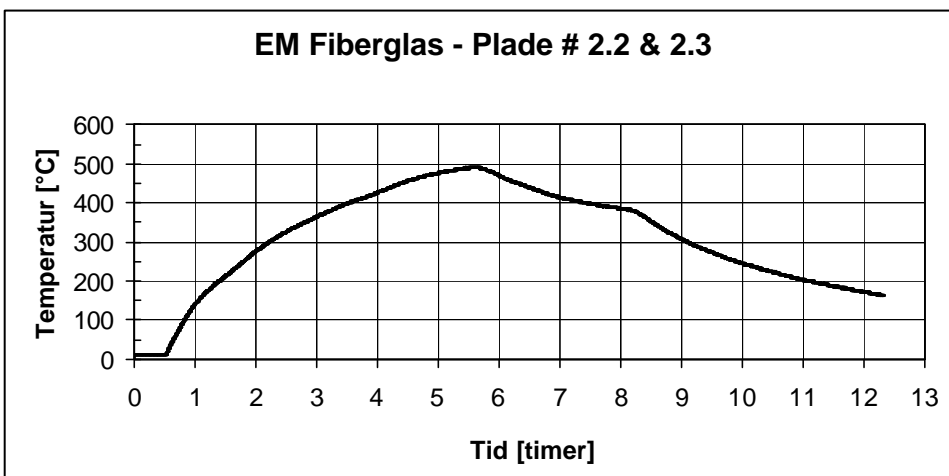
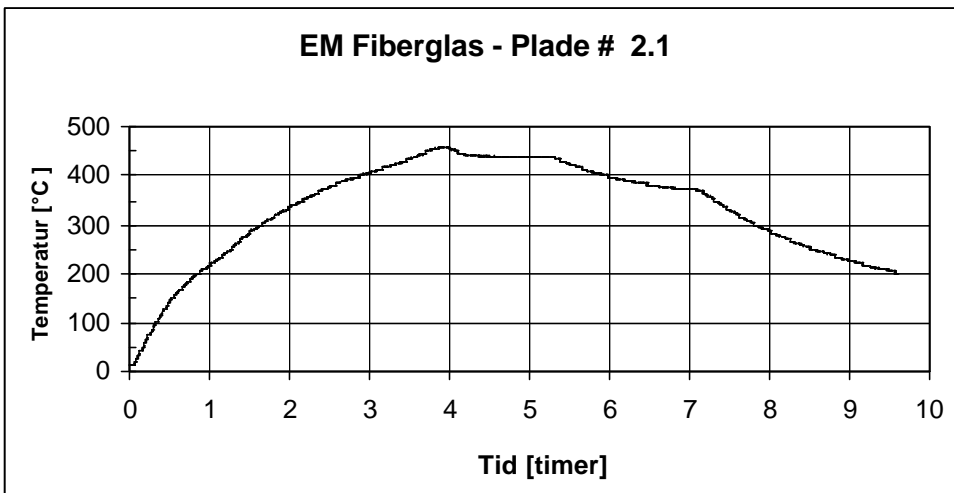
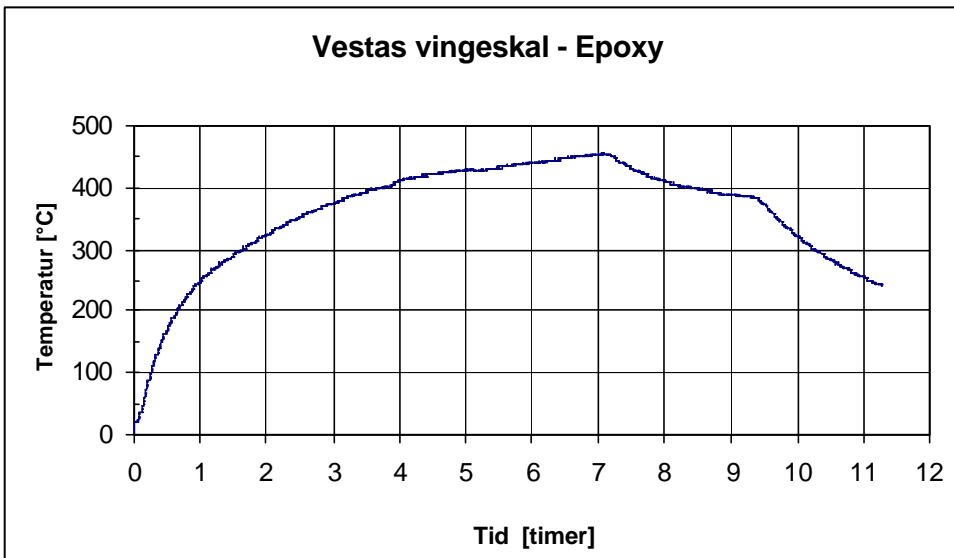


EM prøve 2.2 og bagest 2.3 før forgasning



EM prøve 2.2 efter forgasning

Temperatur målt på prøvens overflade under forgasningen i serie 2:



Serie 3: 17. december 2003 modtog vi:

Tre laminater fra EM Fiberglas med dimension 370 mm × 1500 mm
Pladernes længde blev reduceret med 200 mm før placering i ovnen.

Pladerne blev forgasset samtidigt i afsnit 1 af ReFibers pyrolyseovn (1.5 m × Ø 0.9 m)
Pladerne blev anbragt – og transporteret på – et finmasket væv af rustfrit stål.

Prøve	Vægt	Tykkelse	Iltforhold	Temperatur	Opholdtid v. 500°C
EM 3.1	4.2 kg	ca. 5.7 mm	N ₂ atmosfære	max 516°C	ca. 1.5 timer
EM 3.2	4.2 kg	ca. 5.7 mm	-	-	-
EM 3.3	4.2 kg	ca. 5.7 mm	-	-	-

Prøverne EM 3.1, EM 3.2 og EM 3.3 er forgasset sammen. Se temperaturforhold på graf herunder.

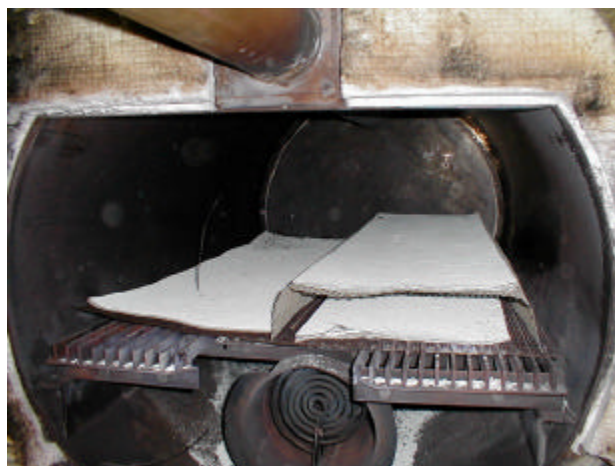
Temperaturen i serie 3 var ca. 50 °C højere end temperaturen i serie 1 og 2, hvorfor glasfibrenes styrke må forventes at blive en del lavere i materialet fra serie 3.

Den lange opholdtid ved høj temperatur reducerer glasfibrenes trækstyrke betydeligt. I en kommercielt drevet ovn (roterovn i ReFibers tilfælde) vil opholdstiden være under 20 minutter, og tabet i styrkeegenskaber må derfor forventes væsentligt mindre.

Prøver før og efter forgasning:

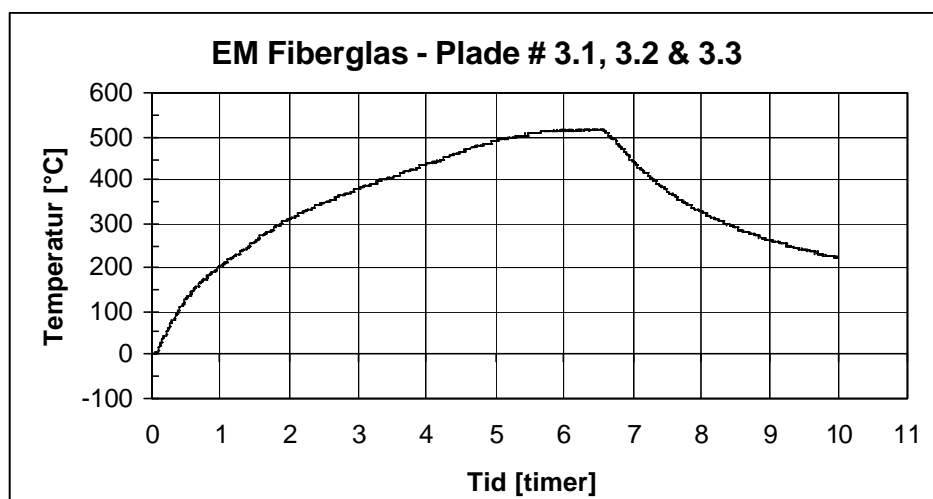


EM 3.1, 3.2 og 3.3 laminat før forgasning



EM 3.1, 3.2 og 3.3 laminat efter forgasning

Temperatur målt på prøvernes overflade under forgasningen i serie 3:



ReFiber den 19. Februar 2004 Erik Grove-Nielsen