



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6799

**EMSIC**  
**Ein pfiffiges Verfahren zur**  
**Entölung von Metall- und**  
**Glas-Schleifschlämmen**

**J. Schön, K. Buchmüller, N. Dahmen,**  
**P. Griesheimer, P. Schwab, H. Wilde**  
Institut für Technische Chemie

Oktober 2003

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte  
FZKA 6799

EMSIC  
Ein pfiffiges Verfahren zur  
Entölung von Metall- und Glas-Schleifschlämmen

J. Schön, K. Buchmüller, N. Dahmen, P. Griesheimer,  
P. Schwab, H. Wilde

Institut für Technische Chemie

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2003

**Impressum der Print-Ausgabe:**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

## **Zusammenfassung**

Bei der spanabhebenden Bearbeitung von Metallen mit nicht wassermischbaren Kühlschmierstoffen fallen in Deutschland jährlich ca. 70.000 Tonnen Metallschleifschlämme an. Diese Materialien enthalten neben den Metallen noch größere Mengen an Bearbeitungsölen und werden deshalb nach dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz als "Abfälle zur Verwertung" eingestuft. Auf Grund des Ölgehalts ist eine direkte Verwertung der Schleifschlämme in metallurgischen Schmelzprozessen nicht möglich. Es muß eine Entölung vorgeschaltet werden. Im vorliegenden Bericht werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metallschleifschlämme diskutiert. Verschiedene Methoden zur Entölung auf der Basis von mechanischen und vakuumthermischen Verfahren, sowie Waschprozesse mit wässrigen und organischen Lösungen werden vorgestellt. Detailliert wird das im Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-CPV, entwickelte Verfahren der "trockenen Wäsche" mit überkritischem Kohlendioxid dargestellt, das eine Rückführung der Kühlschmierstoffe in den Bearbeitungsprozess und ein Recycling der Metallkomponente erlaubt. Die Grundlagen und die Entwicklung des Verfahrens werden anhand von Studien der wesentlichen Prozessparameter erläutert. Über Betriebserfahrungen, die bei der Behandlung der verschiedenen Schleifschlämme und Späne sowie verpressten Materialien gesammelt wurden, wird berichtet. Scale-Up-Studien vom Gramm-Maßstab im Labor bis zum technischen Maßstab in einer Pilotanlage mit mehreren hundert Kilogramm Material werden vorgestellt. Es werden die Kosten der "trockenen Wäsche" mit Kohlendioxid diskutiert und mögliche zukünftige Einsatzbereiche für das Verfahren aufgezeigt.

## **Summary**

### **EMSIC – a crafty process for the deoiling of metal cutting residues**

In Germany, about 70,000 tons of oil contaminated metal cutting residues are accumulated every year from different metal working processes. The chemical composition and the physical properties of these metal residues are described briefly. These materials are classified by the German law "Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz" as a waste for utilization. The best way of utilization is the recycling of the metal in the melting process and recycling of the recovered oil in the metal working process. Therefore, in the past several procedures for the deoiling of metal grinding and cutting residues have been developed and are presented here. Mechanical treatment, vacuum distillation or washing methods are used for the deoiling step. Some of these techniques are in technical and commercial application, others are in the R&D state up to pilot plant scale. A new deoiling process was developed in the Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-CPV, using supercritical carbon dioxide for the treatment of the oil contaminated residues. This process, entitled EMSIC, works like a dry washing process with total recycling of the carbon dioxide. The quality of the machining oil recovered from the residues permits the recycling of the oil in the metal working processes. The oil content of the treated metal residues is lower than 0.5 wt.% and allows the recycling of the metal in the melting process. The development of the EMSIC process and studies on the main process parameters are described in detail. Results of scale-up studies and the experience of the technical application are discussed, including the costs of this deoiling process.

## **INHALTSVERZEICHNIS**

Liste der Tabellen und Abbildungen	1
1. Einleitung	3
2. Metallschleifschlämme	5
2.1 Definition	5
2.2 Aufkommen	5
2.3 Einstufung nach KrW-AbfG und AVV	5
3. Bisherige Entölungsverfahren	7
4. EMSIC, das neue Entölungsverfahren mit Kohlendioxid	9
4.1 Grundlagen	9
4.1.1 Eigenschaften von überkritischem Kohlendioxid	9
4.1.2 Löslichkeit der Öle in CO <sub>2</sub>	12
4.2 Verfahrensschema	20
4.3 Ergebnisse aus Labor und Technikum	22
4.3.1 Betriebserfahrungen mit EMSIC	22
4.3.2 Extraktionsverhalten der Schleifschlämme	22
4.3.3 Extraktionsverhalten von Spänen	31
4.3.4 Extraktionsverhalten von Presslingen	32
4.3.5 Thermisches Verhalten der Schleifschlämme	38
4.3.6 Qualität der zurückgewonnenen Öle	42
4.4 Technische Umsetzung und Kosten	43
5. Literatur	48

## **TABELLENVERZEICHNIS**

Tab. 1: Entölungsverfahren	7
Tab. 2: Kritische Daten einiger Stoffe	10
Tab. 3: Vergleich einiger physikalischer Kenngrößen	11
Tab. 4: Späne-Entölung mit CO <sub>2</sub>	32
Tab. 5a: Analysen der Metall-Schleifschlämme	40
Tab. 5b: Kenndaten der Schleiföle	41
Tab. 6: Ölanalysen	42

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1: Schematisches Phasendiagramm von Kohlendioxid	10
Abb. 2: Druck-Dichte-Diagramm von Kohlendioxid	11
Abb. 3: Löslichkeit verschiedener Öle in CO <sub>2</sub> bei 50°C	13
Abb. 4: Logarithmische Darstellung der Öl-Löslichkeiten	14
Abb. 5: Vergleich der Löslichkeiten von Estern mit Mineralöl	14
Abb. 6: Löslichkeit verschiedener Carbonsäure-Ester	15
Abb. 7: Einfluss der Fließgeschwindigkeit	16
Abb. 8: Öl-Löslichkeit nach der dynamischen Methode	17
Abb. 9: Einfluss des Trägermaterials	18
Abb. 10: Löslichkeit eines Mineralöls in überkritischem und flüssigem CO <sub>2</sub>	19
Abb. 11: Vereinfachtes Fließschema der Bench-Scale-Extraktionsanlage	20
Abb. 12: Frontansicht der Anlage mit Steuerpult und stehendem Extraktor	21
Abb. 13: Blick auf den Rollautoklaven	21
Abb. 14: Dynamische Extraktion von zwei Metall-Schleifschlämmen	23
Abb. 15: Extraktion eines Glas-Schleifschlamms bei 150-300 bar	24
Abb. 16: Restölgehalt des Glas-Schleifschlamms für variable CO <sub>2</sub> -Durchsätze	25
Abb. 17: Entölung eines Metall-Schleifschlamms bei 150-300 bar	26
Abb. 18: Entölung von Metall-Schleifschlämmen	27
Abb. 19: Einfluß der CO <sub>2</sub> -Fließgeschwindigkeit auf die Entölung	28
Abb. 20: Einfluß der Temperatur auf die Entölung	29
Abb. 21: Druckverlauf beim Anfahren einer Extraktion	30
Abb. 22: Entölung eines Presslings aus Messing-Spänen	33
Abb. 23: Entölung von Späne-Presslingen	34
Abb. 24: Entölung von Späne-Presslingen	34
Abb. 25: Einfluss von Druck, Temperatur und Fahrweise auf die Entölung	35
Abb. 26: TOC-Verteilung in einem Pressling	36
Abb. 27: TOC-Tiefenprofil	37
Abb. 28: Entölung von Presslingen unterschiedlicher Form	38
Abb. 29: Thermogramm eines ölhaltigen Metall-Schleifschlamms	41
Abb. 30: Scale-Up vom Labor auf Bench-Scale-Maßstab	43
Abb. 31: TOC-Verteilung in einer Füllung des Bench-Scale-Extraktors	44
Abb. 32: Verlauf der Entölung im Bench-Scale-Maßstab	45
Abb. 33: Scale-Up für die Entölung eines Metall-Schleifschlamms	46

# 1. Einleitung

Das Institut für Technische Chemie, ITC-CPV, des Forschungszentrums Karlsruhe befasst sich im Rahmen seiner umwelttechnischen Aktivitäten unter anderem mit der Entwicklung von emissionsarmen Verfahren zur Entsorgung und Wiederverwertung von Produktionsabfällen. Dabei werden statt der herkömmlichen organischen, teils toxischen und brennbaren Lösungsmittel (z.B. Benzol, Toluol, u.a.m.) oder den nicht brennbaren aber umwelt-schädlichen Chlor- bzw. Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen (z.B. PER, TRI, Freone) Wasser und Kohlendioxid im überkritischen Zustand als umweltfreundliche, nicht toxische, nicht brennbare, leicht verfügbare und preisgünstige Lösungsmittel eingesetzt.

Der Schwerpunkt unserer Arbeitsgruppe liegt auf der Entwicklung von Verfahren und Methoden, bei denen überkritisches Kohlendioxid ( $\text{scCO}_2$ ) als Lösungsmittel eingesetzt wird. In diesem Zusammenhang entwickelte die Gruppe im Zeitraum von 1991 –1999 ein Verfahren zur Entölung von Glas- und Metallschleifschlämmen. Das Verfahren und die Versuchsergebnisse aus Labor und Technikum, sowie der technischen Umsetzung des Verfahrens werden im Folgenden näher beschrieben.

Die Arbeiten zu dieser „End-of-Pipe“-Technologie der Entölung von Produktionsabfällen begannen 1991 auf Grund einer konkreten Anfrage aus der Industrie, die über das Projekt PSA (Projekt für Schadstoff- und Abfallarme Verfahren) an das ITC-CPV geleitet wurde. Im Zeitraum 1991-1995 wurde das Entölungsverfahren mit komprimiertem  $\text{CO}_2$  im Labor und Technikum entwickelt. Ende 1995 erfolgte zum Abschluss dieser Entwicklungsphase eine Verfahrensdemonstration im technischen Maßstab mit 1,1 t realen Schleifschlämmen in der Hochdruck-Extraktionsanlage der Firma Messer-Griesheim, Krefeld, die zu diesem Zweck vom FZK für eine Woche angemietet worden war. Das Verfahren wurde 1996 mit dem ABAG-Umweltpreis ausgezeichnet. Zur technischen Umsetzung und Vermarktung nahm 1997 die Firma HIMTECH das Verfahren in Lizenz. Wir begleiteten die technische Umsetzung noch eine Zeit lang mit ergänzenden analytischen Arbeiten zur Kontrolle der Effektivität der über die HIMTECH laufenden Entölungskampagnen und zur Prüfung von Scale-Up-Effekten. In der Folge vertieften wir die Arbeiten zur Qualitätskontrolle der zurückgewonnenen Schleiföle. Ferner untersuchten wir unter sicherheitstechnischen Aspekten das Verhalten der Schleifschlämme bei thermischer Belastung.

Dieser Bericht fasst die Ergebnisse unserer Arbeiten, die im Zusammenhang mit der Entwicklung und technischen Erprobung des Verfahrens gewonnen wurden, zusammen. Auf Grund der fehlenden Resonanz aus der metallverarbeitenden Industrie wird das Verfahren derzeit nicht mehr kommerziell und im technischen Maßstab eingesetzt. Mit der großtechnischen Einführung der Leichtmetall-Legierungen im Automobilbau bzw. der Umstellung der Metallbearbeitung auf Multifunktionsöle könnte die Entölung der Bearbeitungsrückstände mittels  $\text{CO}_2$  in Zukunft wieder von kommerziellem Interesse sein.

Ab 1996 setzen wir komprimiertes  $\text{CO}_2$  in unserer Pilotanlage auch erfolgreich für die Teilereinigung als Alternative zur herkömmlichen produktionsintegrierten Reinigung mit leichten Kohlenwasserstoffen bzw. mit Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen ein [24,25].

Die jüngsten Aktivitäten unserer Gruppe im Programm „Nachhaltigkeit und Technik“ der HGF ( Helmholtz Gemeinschaft der Forschungszentren) lassen sich auch unter dem Begriff „Green Chemistry“ einordnen. Sie beinhalten den Bau und Betrieb des Teststands TESSA zur katalytischen Synthese unter Verwendung von CO<sub>2</sub> als alternativem Lösungsmittel und gleichzeitig auch als C-1-Baustein für chemische Synthesereaktionen [37,38].

## **2. Metallschleifschlämme**

### **2.1. Definition**

Als Metallschleifschlämme werden Produktionsabfälle bezeichnet, die bei der Be- und Verarbeitung von Metallen durch Schleifen, Honen, Läppen, Trovalieren und Erodieren anfallen. Ferner werden die Feinstanteile aus der spanenden Bearbeitung (Drehen, Fräsen, Bohren usw.) zu den Schleifschlämmen gerechnet. Die Konsistenz und Zusammensetzung der Schleifschlämme kann je nach bearbeitetem Metall, den Bearbeitungsprozessen und verwendeten Kühlschmierstoffen (KSS) große Schwankungen aufweisen. Neben kleinen und kleinsten Partikeln der bearbeiteten Metalle (10-80 Gew. %) und Schleifmittelabrieb (2-75 Gew. %) können die Schleifschlämme gegebenenfalls noch bis zu 50 Gew. % Filterhilfsmittel enthalten. Neben diesen Feststoffen werden für die Schleifschlämme als Inhaltsstoffe noch bis zu 60 Gew. % an KSS angegeben, die an den Oberflächen der Feststoffe anhaften [1,2,11,14, 35]. Bei nicht wassermischbaren KSS handelt es sich dabei um reine Öle, Ester usw., während der KSS-Anteil bei wassermischbaren KSS (Öl-Wasser-Emulsionen) neben dem Ölanteil der Emulsionen aus bis zu 75 Gew. % Wasser bestehen kann [35].

### **2.2. Schleifschlamm- Aufkommen**

Für Deutschland wird das Aufkommen an kühlenschmierstoffhaltigen Metallschleifschlämmen auf jährlich 180.000 - 200.000 t geschätzt. Von dieser Menge stammen zur Zeit ca. 70.000 t aus Bearbeitungsprozessen bei denen nicht wassermischbare Kühlschmierstoffe (Öle, Ester usw.) eingesetzt werden [1,2,11, 35, 36].

### **2.3. Einstufung nach dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz und der Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis**

Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-AbfG) trat im Oktober 1996 mit einer Übergangsfrist bis Dezember 1998 in Kraft und ergänzend dazu die Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis (AVV) am 1.1.2002. Das KrW-AbfG hat, gemäß § 1, das erklärte Ziel: „...die Förderung der Kreislaufwirtschaft zur Schonung der natürlichen Ressourcen und die Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen“. Zur Erreichung dieser Ziele ordnet das Gesetz in § 4 (1) und § 5 (2) die notwendigen Maßnahmen in eine Rangfolge: Abfall-Vermeidung und Verminderung haben Vorrang vor der Verwertung und diese steht vor der Abfall-Beseitigung. Die nicht vermeidbaren Abfälle unterteilt das KrW-AbfG in die zwei Kategorien: „Abfälle zur Verwertung“ und „Abfälle zur Beseitigung“ und regelt in § 40-48 und den entsprechenden Verordnungen deren Handhabung, Transport, Überwachung usw. Das Gesetz verpflichtet in § 5 (4) die Erzeuger bzw. Besitzer von Produktionsabfällen, die in den Abfällen enthaltenen Rohstoffe in den Produktionskreislauf zurückzuführen: „Die Pflicht zur Verwertung von Abfällen ist einzuhalten, soweit dies technisch möglich und wirtschaftlich zumutbar ist, insbesondere wenn für einen gewonnenen Stoff oder gewonnene Energie ein Markt vorhanden ist oder geschaffen werden kann. Die Verwertung von Abfällen ist auch dann technisch möglich, wenn hierzu eine Vorbehandlung erforderlich ist. Die wirtschaftliche Zumutbarkeit ist gegeben, wenn die mit der Verwertung

verbundenen Kosten nicht außer Verhältnis zu den Kosten stehen, die für eine Abfallbeseitigung zu tragen wären.“ Abfälle zur Verwertung können gemäß § 4 (1) und § 6 (1) einer stofflichen oder energetischen Verwertung zugeführt werden, wobei § 6 (1) festlegt: „...Vorrang hat die besser umwelt-verträglichere Verwertungsart“ und § 5 (2) bestimmt: „Eine der Art und Beschaffenheit des Abfalls entsprechende hochwertige Verwertung ist anzustreben.“ Als stoffliche Verwertung gilt nach KrW-AbfG § 4 (3): „Die stoffliche Verwertung beinhaltet die Substitution von Rohstoffen durch das Gewinnen von Stoffen aus Abfällen (sekundäre Rohstoffe) oder die Nutzung der stofflichen Eigenschaften der Abfälle für den ursprünglichen Zweck oder für andere Zwecke mit Ausnahme der unmittelbaren Energierückgewinnung....“

Die geforderte hochwertige stoffliche Verwertung kann bei den Metallschleifschlämmen durch die Rückführung der Metalle und Bearbeitungsöle in den Produktionskreislauf erreicht werden, vor allem wenn es sich bei den Metallen um Sonderwerkstoffe, Leichtmetall-Legierungen oder legierte Stähle mit einem hohen Anteil an Legierungselementen (Chrom, Nickel, Mangan, Molybdän u.a.) handelt und bei den Bearbeitungsölen um Öle der höheren Preiskategorie (z. B. native Öle und Ester, synthetische Poly- $\alpha$ -Olefine usw.)

Für die Produktionsabfälle „öhlhaltige Schleifschlämme“ hat sich im letzten Jahrzehnt dreimal die Einstufung und der Umfang der Überwachung geändert:

- Bis 1996 wurden die öhlhaltigen Schleifschlämme in der TA-Abfall der Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) als „besonders überwachungsbedürftig“ eingestuft und ihnen war der Abfallschlüssel 54710 zugeordnet [35].
- Mit dem Inkrafttreten des KrW-AbfG und des Europäischen Abfallkatalogs (EAK) im Dezember 1998 wurden die Schleif-, Hon- und Läppschlämme den „Abfällen aus der mechanischen Oberflächenbehandlung“ zugeordnet, mit dem EAK- Abfallschlüssel 120202 versehen und als „überwachungsbedürftig“ eingestuft [35].
- Ab dem 1.1.2002 erfolgt die Bezeichnung und Einstufung der Abfälle EG-einheitlich nach dem Europäischen Abfallverzeichnis (AVV). Danach werden die Abfälle nach ihrer Herkunft und ihren Inhaltsstoffen bestimmten Abfallschlüsseln zugeordnet [39]. Entsprechend ihrer Herkunft werden die öhlhaltigen Schleifschlämme den „Abfällen aus Prozessen der mechanischen Formgebung sowie der physikalischen und mechanischen Oberflächenbearbeitung von Metallen und Kunststoffen“ zugeordnet und als „öhlhaltige Metallschlämme (Schleif-, Hon- und Läppschlämme)“ mit dem Abfallschlüssel 120118\* versehen. Der Stern kennzeichnet die Schleifschlämme auf Grund des Gehalts und der Eigenschaften seiner Inhaltsstoffe als gefährlichen Abfall [39]. Damit sind die öhlhaltigen Metallschleifschlämme im Sinne des § 41 KrW-AbfG wieder als besonders überwachungsbedürftige Abfälle einzustufen.

### 3. Bisherige Entölungsverfahren

Gemäß KrW-AbfG sollte der stofflichen Verwertung der Metallschleifschlämme der Vorzug gegeben werden. Dabei sollten die Metalle, vor allem bei Schlämmen die hochlegierte Stähle, Sonderwerkstoffe oder Leichtmetalle enthalten, in den pyrometallurgischen Schmelzprozess zurückgeführt und die KSS bei Eignung in den Metall-Bearbeitungsprozess rezykliert werden. In den pyrometallurgischen Prozessen können die Metallfraktionen nur mit einem Restölgehalt eingeschmolzen werden, der unter 3 Gew. % liegt [1,2,6,11,19], teilweise werden auch nur 1 Gew. % genannt [16-18,40]. Diese Limitierung machte die Entwicklung spezieller Entölungsverfahren als Vorstufe zu metallurgischen Verwertungsverfahren notwendig. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Verfahren, die zur Entölung von Schleifschlämmen entwickelt und teilweise auch technisch eingesetzt wurden. Sie werden u.a. in [2,10,40,50] ausführlich erläutert.

Tabelle 1: Überblick über die bekannten Entölungsverfahren

Methoden und Verfahren	Literatur
<u>Vorbehandlung:</u>	[1-10]
Abtropfen	
Zentrifugieren	
Pressen	
<u>Entölungsverfahren:</u>	
Brikettierung	[1,2,5]
Sinterverfahren	[4-8]
Vakuumthermische Verfahren	
ALD = konduktive Heizung	[15]
OHL = Vakuumtrockner	[2,11]
Waschverfahren:	
Nasstechnische Entölung	[16-19]
Wäsche mit Lösungsmittel	[13,14]
„Trockene Wäsche“ mit EMSIC und	[20-25,44,49,50]
Entölung mit überkritischem CO <sub>2</sub>	[33,34,41-43,45,46]

Bereits Anfang der neunziger Jahre, also noch im Vorfeld des KrW-AbfG, wurden zur Entölung und anschließenden Verwertung der Metallschleifschlämme eine Reihe von Verfahren entwickelt bzw. bestehende Verfahren auf ihre Eignung untersucht [1-11] und teilweise auch einer ökologischen und ökonomischen Bewertung unterzogen [4,7,8]. Neuere Angaben zu den Kostenvorteilen für die vollständige bzw. auch nur teilweise Entölung und Kreislaufführung der Wertstoffe finden sich in [1,2,11-14,40].

Für die stoffliche Verwertung von stark ölhaltigen Metallschleifschlämmen mit Rückführung sowohl der Bearbeitungsöle wie des entölten Metallanteils haben sich die vakuum-thermi-

schen Verfahren [1,11,12], die Lösungsmittel-Extraktion [13,14] und das Verfahren zur Entölung von Metallschleifschlämmen mit überkritischem Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) als geeignet erwiesen [20-23,12]. Von diesen Verfahren wurden bisher die vakuumthermische Trocknung im Scheibenreaktor [2,11] und die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid [12,22,23,49, 50] in den technischen Maßstab umgesetzt. Die Entölung mittels Lösungsmittel wird im halbtechnischen Maßstab erprobt [14]. Beim vakuumthermischen Verfahren werden die nicht wassermischbaren KSS im Vakuum bei Temperaturen um 200°C aus den Schleifschlämmen abdestilliert, während beim CO<sub>2</sub>-Verfahren die Öle bei ca. 50°C mit überkritischem CO<sub>2</sub> als Lösungsmittel aus den Schlämmen extrahiert werden. Mit beiden Verfahren wurden bisher mehrere hundert Tonnen Schleifschlamm behandelt und die zurückgewonnenen Produkte gemäß KrW-AbfG der stofflichen Verwertung zugeführt [11,12,22,23,49,50].

Allgemein gilt sowohl für die Entölungsverfahren wie die anschließenden Verwertungsprozesse: Für die effektive Nutzung dieser Verfahren sind eine konsequente Trennung und Sortierung der Metallspäne und Metallschleifschlämme bereits am Entstehungsort eine wichtige Voraussetzung. Eine unkontrollierte Vermischung der Materialien (z.B. der verschiedenen Metalle bzw. Legierungen, der unterschiedlichen KSS oder der Schlämme mit und ohne Filterhilfsstoffe) erschwert oder verhindert die hochwertige Verwertung der Wertstoffe.

## 4. EMSIC, das neue Entölungsverfahren mit CO<sub>2</sub>

Das Verfahren zur Entölung von **Metall-Schleifschlämmen** mit CO<sub>2</sub>, auch EMSIC genannt, wurde im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelt [20-23,44]. Die erfolgreiche technische Demonstration des Verfahrens erfolgte Ende 1995 mit 1,1 t Metall-Schleifschlamm in der Hochdruck-Extraktionsanlage der Firma Messer-Griesheim in Krefeld [22,23]. Das Verfahren wurde von der Abfallberatungsagentur Baden Württemberg (ABAG, jetzt ABAG-itm) 1996 mit einem Umweltpreis ausgezeichnet. Zur technischen Umsetzung und kommerziellen Nutzung wurde das Verfahren 1997 in Lizenz an die HIMTECH, Wiesbaden, einer Tochterfirma der Hessischen Industriemüll GmbH (HIM), vergeben [12,22,49]. Darüber hinaus setzen wir das Entölungsverfahren seit 1996 auch erfolgreich zur Reinigung von Metall- und Elektronikteilen [24,25] und zur Entölung von Sinterwerkstoffen ein [25]. Auch andere Firmen bemühten sich um die Kommerzialisierung des CO<sub>2</sub>-Verfahrens bzw. entwickelten analoge Entölungsverfahren mit CO<sub>2</sub> [1,12,33,34,41-43,45,46].

### 4.1. Grundlagen

Das EMSIC-Verfahren nutzt das Löse- und Extraktionsvermögen von überkritischem CO<sub>2</sub> für Öle, Fette und andere unpolare bis wenig polare Stoffe aus [26-29] und kann dadurch, analog der Wäsche mit organischen Lösungsmitteln, die Öle aus den Metallschleifschlämmen herauslösen. Das Verfahren wurde von uns speziell für die Abtrennung von nicht wassermischbaren KSS entwickelt.

Die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid ist eine in der Lebensmittel- und Naturstoff-Industrie bereits seit über 20 Jahren erfolgreich eingesetzte Technik zur Gewinnung von Natur- und Wertstoffen. Als Beispiele seien hier nur die Entkoffeinierung von Kaffee bzw. Tee, die Extraktion von Hopfen oder die Gewinnung von Ölen aus Saatgut genannt [26-28]. Die Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> ist in diesen Industriezweigen bereits Stand der Technik. Das hat dazu geführt, dass alle notwendigen Apparate, Aggregate, MSR-Technik usw. kommerziell auf dem deutschen und internationalen Markt erhältlich sind.

Die Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> zeichnet sich gegenüber der Extraktion mit konventionellen organischen Lösungsmitteln vor allem dadurch aus, dass die Produkte bzw. Wertstoffe nach der Extraktion direkt in lösungsmittelfreier Form erhalten werden und keine zusätzlichen Verfahrensschritte zur Abtrennung des Extraktionsmittels notwendig sind, wie Destillation, Trocknung usw. Ferner ist CO<sub>2</sub> nicht brennbar und ungiftig. CO<sub>2</sub> steht preisgünstig in großen Mengen zur Verfügung und geht bereits bei moderaten Bedingungen (31,2 °C und 73,8 bar) in den überkritischen Zustand über, wodurch die technische Handhabung erheblich erleichtert wird.

#### 4.1.1 Eigenschaften von überkritischem Kohlendioxid

Der Begriff „überkritisches CO<sub>2</sub>“ soll in Abb. 1 schematisch anhand des Druck- Temperatur-Diagramms erläutert werden. Am Tripelpunkt liegt CO<sub>2</sub> gleichzeitig in den drei Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig vor. Entlang der Dampfdruck-Kurve, die vom Tripel-

punkt bis zum kritischen Punkt reicht, stehen die flüssige und gasförmige Phase miteinander im Gleichgewicht. Oberhalb des kritischen Punkts liegt  $\text{CO}_2$  nur noch einphasig im überkritischen Zustand vor.  $\text{CO}_2$  ist dann weder flüssig noch gasförmig sondern vereint die Eigenschaften beider Phasenzustände. Der kritische Punkt ist durch die kritische Temperatur  $T_c$  und den kritischen Druck  $p_c$  definiert. Diese kritischen Daten sind, ähnlich dem Siede- oder Schmelzpunkt, stoffspezifisch und können in einem weiten Bereich variieren. Beispielhaft sind in Tabelle 2 dazu einige Stoffe aufgeführt.

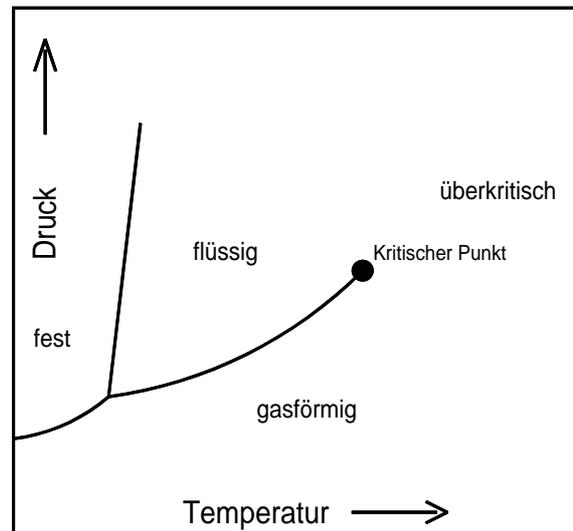


Abb. 1: Schematisches Phasendiagramm von Kohlendioxid

Tabelle 2: Kritische Temperatur und kritischer Druck ausgewählter Stoffe

Substanz	Formel	$T_c / ^\circ\text{C}$	$p_c / \text{bar}$
Kohlendioxid	$\text{CO}_2$	31,1	73,8
Ethan	$\text{C}_2\text{H}_6$	32,4	48,8
Propan	$\text{C}_3\text{H}_8$	96,7	42,4
Butan	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	152,0	37,5
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	239,4	79,9
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	243,2	61,4
Wasser	$\text{H}_2\text{O}$	374,2	221,5
Benzol	$\text{C}_6\text{H}_6$	562,2	48,9
Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	318,6	41,1
Frigen R- 11	$\text{CFCl}_3$	198,1	44,1
Frigen R-13	$\text{CClF}_3$	28,9	39,2

Im überkritischen Zustand zeichnen sich die Stoffe durch physikalische Eigenschaften aus, die stark von denen ihres gasförmigen bzw. flüssigen Zustands abweichen. Anhand der physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Viskosität und Diffusionskoeffizienten, die in Tabelle 3 aufgelistet sind, lässt sich der überkritische Zustand zwischen dem gasförmigen und flüssigen Phasenzustand einordnen.

Tabelle 3: Größenordnung einiger physikalischen Kenngrößen

Phasenzustand		gasförmig	überkritisch	flüssig
Dichte	g/m <sup>3</sup>	10 <sup>-3</sup>	0,2- 0,9	1
Dynamische Viskosität	mPas	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>
Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-9</sup>

Eine Besonderheit des überkritischen Zustands ist, dass diese physikalischen Eigenschaften eine ausgeprägte Abhängigkeit von Druck und Temperatur zeigen [26-31]. Für die Dichte des CO<sub>2</sub> ist diese Abhängigkeit in Abb. 2 beispielhaft für Drücke bis 500 bar und Temperaturen von 280 K bis 720 K (7°C - 447°C) dargestellt. Zusätzlich ist in der Abbildung das Zweiphasengebiet flüssig-gasförmig eingezeichnet.

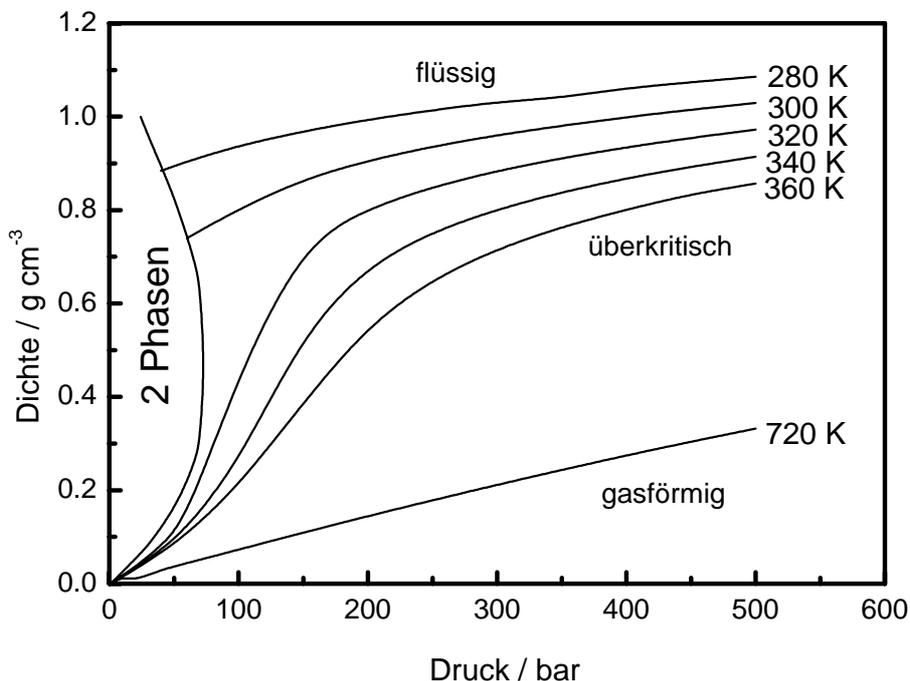


Abb. 2: Druck- Dichte- Diagramm von Kohlendioxid

Für gasförmiges CO<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen (Kurve für 720 K) steigt die Dichte annähernd linear mit dem Druck an und erreicht bei 500 bar Werte von 300 kg/m<sup>3</sup>. Die Dichte-Druck-Kurven für flüssiges CO<sub>2</sub> beginnen an der Dampfdruckkurve (Kurven für 280 K und 300 K). Durch die geringere Kompressibilität des flüssigen CO<sub>2</sub> steigt dessen Dichte mit dem Druck nur leicht an und kann Werte von über 1000 kg/m<sup>3</sup> annehmen. Viel ausgeprägter ist die

Dichte-Druck-Abhängigkeit beim überkritischen CO<sub>2</sub>. In der Nähe des kritischen Punkts (304 K, 73,8 bar) tritt bereits bei einem geringen Anstieg des Drucks eine deutliche Erhöhung der Dichte ein (Kurve für 320 K). Mit steigender Temperatur flacht dieser Anstieg der Dichte etwas ab (Kurven für 340 K und 360 K). Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, lässt sich somit die Dichte von überkritischem CO<sub>2</sub> durch Wahl von Druck und Temperatur in einem weiten Bereich variieren. Für andere überkritische Fluide gilt dies in analoger Weise. Dabei werden für CO<sub>2</sub> Dichten von 600-900 kg/m<sup>3</sup> erzielt, die mit denen der konventionellen organischen Lösungsmittel vergleichbar sind. Analog des Dichteverhaltens können auch andere physikalisch-chemische Eigenschaften des CO<sub>2</sub> verändert werden, wie die Viskosität oder die Lösekraft.

Eng verknüpft mit der Dichte des überkritischen CO<sub>2</sub> ist dessen Extraktions- und Lösekraft für unpolare und schwach polare Stoffe. Mit steigender Dichte nimmt die Lösekraft des überkritischen CO<sub>2</sub> für diese Stoffklassen zu. Bei einer Dichte von 600 kg/m<sup>3</sup> ist die Extraktions- und Lösekraft des überkritischen CO<sub>2</sub> mit der von Hexan vergleichbar. Die CO<sub>2</sub>-Dichte von 900 kg/m<sup>3</sup> entspricht der Lösekraft von Toluol und Benzol. Auf den physikalisch-chemischen Zusammenhang zwischen Dichte und Lösekraft soll hier nicht näher eingegangen werden, Angaben dazu finden sich u.a. in [29-31].

Für das Verständnis des EMSIC- Verfahrens bleibt festzuhalten:

- Die Lösekraft des überkritischen CO<sub>2</sub> ist vergleichbar mit der konventioneller organischer Lösungsmittel und die Lösekraft lässt sich durch die Wahl von Druck und Temperatur selektiv einstellen und damit steuern. Diesen Effekt nutzt das EMSIC-Verfahren zur schonenden Extraktion und Rückgewinnung der Bearbeitungsöle aus den Metallschleifschlämmen.

#### 4.1.2 Löslichkeit der Öle in CO<sub>2</sub>

Ein wichtiger Verfahrensparameter ist die Löslichkeit der nicht wassermischbaren KSS in CO<sub>2</sub>. Für verschiedene Metall-Bearbeitungsöle wurde deshalb deren Löslichkeit in überkritischem CO<sub>2</sub> für den Druckbereich von 100-400 bar und Temperaturen von 40-80°C in einer statischen Phasengleichgewichtsapparatur bzw. in dynamischen Extraktionsexperimenten vermessen [47]. Es wurden sowohl Öle im Originalzustand wie auch gebrauchte Öle, die bereits den Bearbeitungsprozess durchlaufen hatten, untersucht. Bei konstanter Temperatur steigen die Löslichkeiten der Öle mit dem Druck des CO<sub>2</sub> an. Dieses Verhalten spiegelt die mit dem Druck ansteigende Dichte und das damit verknüpfte Lösevermögen des überkritischen CO<sub>2</sub> wider. Es wurden mineralische, synthetische und native Öle untersucht, die sich in ihren Löslichkeiten deutlich voneinander unterscheiden (Abb. 3). Die Löslichkeit der Öle nimmt mit steigendem Druck zu, wobei die Absolutwerte in einem größeren Bereich variieren können. Diese Bandbreite der Löslichkeiten wird vom Grundtyp des Öls bestimmt. Das untersuchte native Öl weist eine geringere Löslichkeit als die mineralischen Öle auf. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Dichte des CO<sub>2</sub> lässt sich noch deutlicher durch eine halblogarithmische oder logarithmische Darstellung der Löslichkeiten über der Dichte darstellen [27,52-56,60]. Durch diese Art der Auftragung werden die Messwerte als geradlinige Isothermen dargestellt. Dies erlaubt eine einfache Überprüfung der Konsistenz und Interpolation der gemessenen Daten.

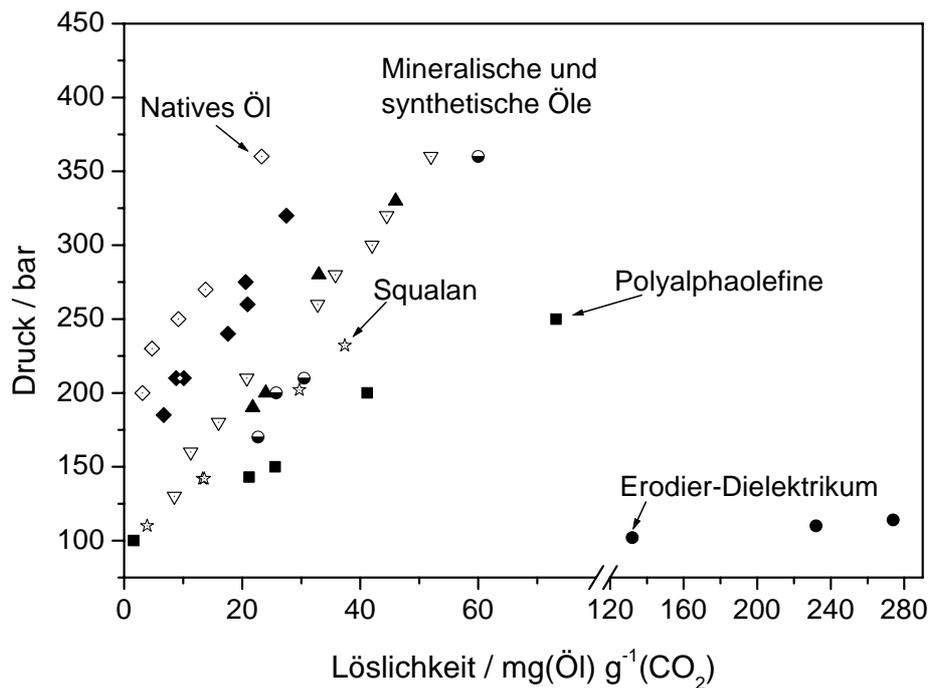


Abb. 3: Löslichkeiten verschiedener Öle in CO<sub>2</sub> bei 50°C

In Abb. 4 zeigen die mineralischen Öle in logarithmischer Darstellung eine Steigung, die deutlich von der des nativen Öls abweicht. Der Verlauf der Löslichkeiten der mineralischen Öle ist dabei sehr ähnlich dem Löseverhalten der langkettigen Alkane in überkritischem CO<sub>2</sub> [56,61], wie bereits in einer vergleichenden Darstellung für Squalan (C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>) und Eicosan (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>) und mineralische Bearbeitungsöle gezeigt wurde [44, 47,51]. Bei dem nativen Bearbeitungsöl handelt es sich laut Datenblatt ohne nähere Angaben um Carbonsäurenester. Um den Unterschied im Löseverhalten der mineralischen Öle und der Ester zu verdeutlichen, sind in Abb. 5 die Löslichkeiten eines mineralischen Öls bei 50°C und des nativen Öls sowie Literaturwerte für Glycerin-Trilaurinester [57] dargestellt. Ferner zeigt die Abbildung für jede Substanz den linearen Fit für die entsprechenden Messwerte, der nochmals die starke Abhängigkeit der Löslichkeit der Ester von der Dichte bzw. dem Druck veranschaulicht. Die ausgeprägte Abhängigkeit der Löslichkeit der Ester von der CO<sub>2</sub>-Dichte scheint nur für Ester der gesättigten Carbonsäuren charakteristisch zu sein. Die Ester der ungesättigten Carbonsäuren zeigen einen anderen Verlauf, wie die Zusammenstellung verschiedener Literaturwerte in Abb. 6 zeigt. In dieser Abbildung sind zusammen mit dem nativen Öl die Löslichkeiten folgender Verbindungen aufgetragen:

Glycerin-Trilaurinesters	[57, Molgewicht = 638,	C <sub>39</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub> ],
Glycerin-Trimyristinesters	[58,59, Molgewicht = 723,	C <sub>45</sub> H <sub>58</sub> O <sub>6</sub> ],
Glycerin-Tripalmitinesters	[58,59, Molgewicht = 807,	C <sub>51</sub> H <sub>68</sub> O <sub>6</sub> ],
Glycerin-Trioleinesters	[54, Molgewicht = 885,	C <sub>57</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub> ]
und Ölsäure-Methylester	[62, Molgewicht = 296,	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> ]

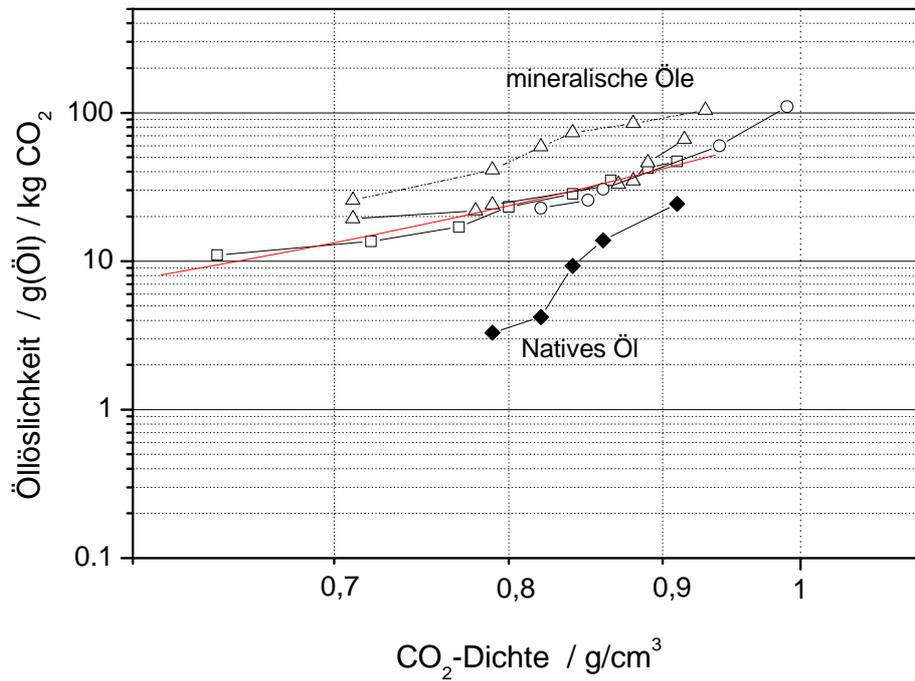


Abb. 4: Logarithmische Darstellung der Öl-Löslichkeiten

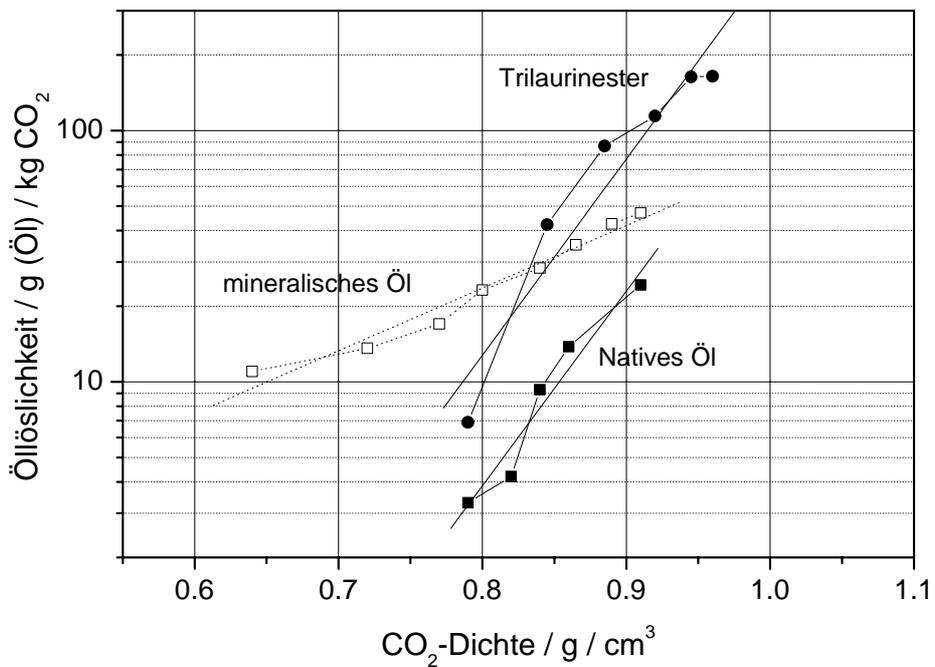


Abb. 5: Vergleich der Löslichkeiten von Estern mit Mineralöl

Die Löslichkeiten der Ester der gesättigten Carbonsäuren und das native Öl zeigen einen analogen Verlauf. Dagegen sind die Methyl- bzw. Glycerinester der Ölsäure (ungesättigte C-18-Carbonsäure), deutlich besser in CO<sub>2</sub> löslich und zeigen eine geringere Abhängigkeit der Löslichkeit von der Dichte, aber insgesamt eine höhere absolute Löslichkeit.

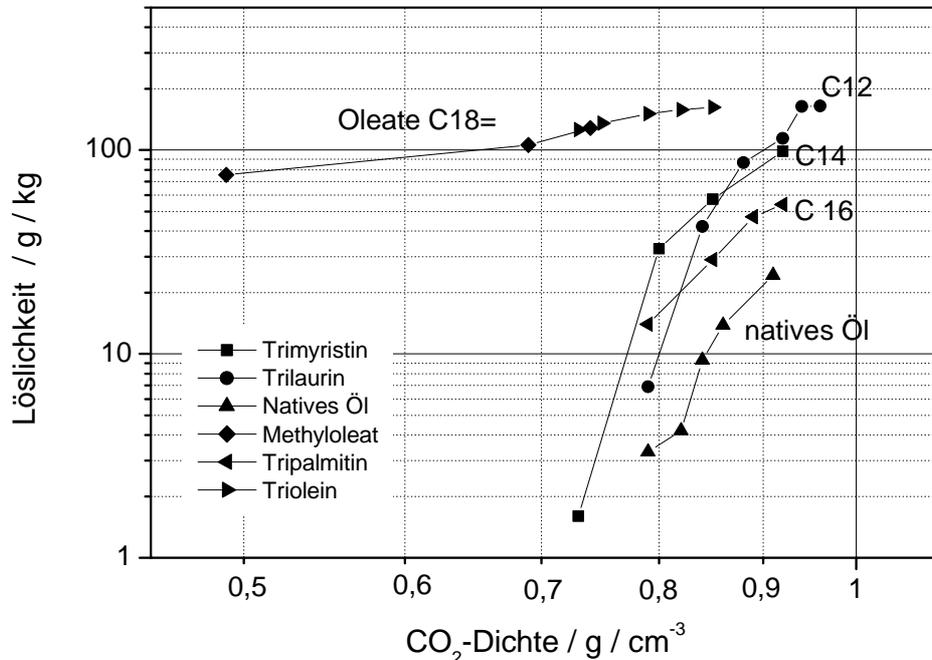


Abb. 6: Löslichkeit verschiedener Carbonsäure-Ester bei 50°C

Die obige Darstellungsart erlaubt ferner eine relativ einfache Korrelation der Löslichkeit mit der Dichte des CO<sub>2</sub>. Folgt man dem von Chrastil [52] formuliertem Gedanken, wonach bei der Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> der gelöste Stoff mit den CO<sub>2</sub> Molekülen in der überkritischen Phase einen „Solvatkomplex“ bildet, so lässt sich aus der Steigung der geradlinigen Isothermen eine sogenannte Assoziations-Nummer bestimmen. Diese gibt die mittlere Anzahl an CO<sub>2</sub>-Molekülen im gelösten Solvatkomplex an [52-56,60,62,64]. Die Isothermen zeigen in der log-log Darstellung solange einen geradlinigen Verlauf, wie sich ihr Aggregatzustand nicht ändert. Ein Wechsel des Aggregatzustands (z.B. Schmelzen) führt zu einem veränderten Löseverhalten der Substanz in überkritischem CO<sub>2</sub> [60,63] und dies verursacht einen Knickpunkt im Verlauf der Isotherme [60]. Die Analyse der Löslichkeitsdaten mit Blick auf die Assoziations-Nummer erscheint nur bei Reinsubstanzen sinnvoll, da bereits geringe Mengen an Verunreinigungen in den Substanzen die Löslichkeitsdaten stark beeinflussen können. Verunreinigungen der Analysesubstanz können je nach ihrem Extraktionsverhalten zu hohe oder zu geringe Löslichkeiten vortäuschen. Dies wird z.B. für die Ester in [52,54-59,63] ausführlich diskutiert. Für die Bearbeitungsöle, die als technische Produkte stets aus einem Gemisch von mehreren chemischen Verbindungen bestehen, haben wir auf eine entsprechende Korrelationsrechnung verzichtet. Unter praktischen Gesichtspunkten bevorzugten wir für die Prozessentwicklung die nicht logarithmische Darstellung der Löslichkeiten über dem Druck bzw. der Dichte.

Die Messung der bisher diskutierten Öl-Löslichkeiten erfolgte in einer statischen Phasengleichgewichtsapparatur [47]. Daneben wurden auch einige Messwerte mit der dynamischen Extraktionsmethode bestimmt, die auch als „Continuous Flow“-Methode bezeichnet wird [65]. In Abb. 7 ist ein solcher dynamischer Extraktionsverlauf für ein mineralisches Öl in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit des CO<sub>2</sub> dargestellt.

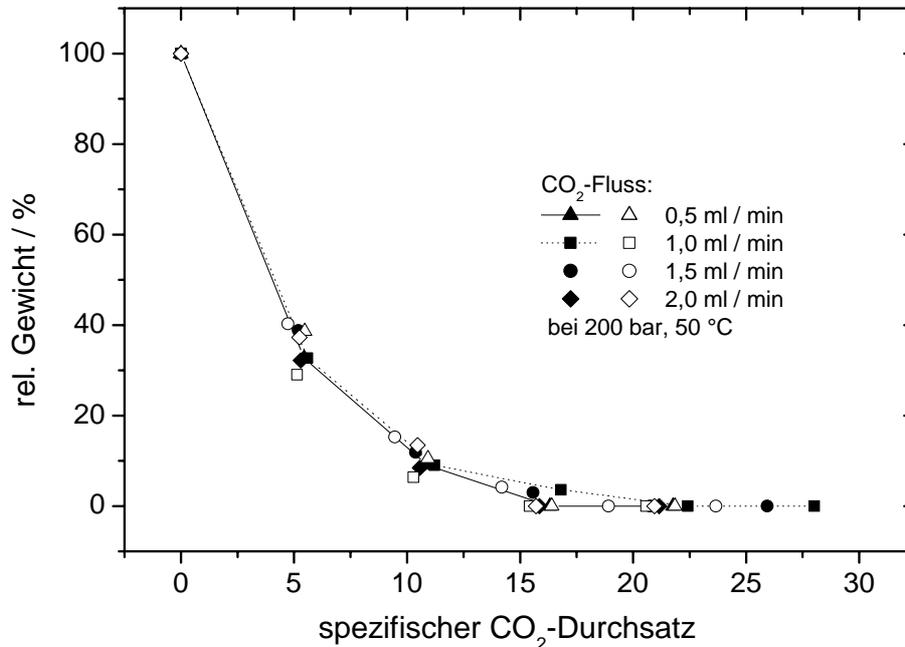


Abb. 7: Einfluss der Fließgeschwindigkeit

Die dynamische Methode hat den Vorteil, dass sie nicht so zeitaufwendig ist wie die Messungen mit der statischen Phasengleichgewichtsapparatur. Neben der Reinheit der Substanz ist bei der dynamischen Extraktion die richtige Wahl des CO<sub>2</sub>-Flusses von entscheidender Bedeutung für das Messergebnis. Bei einem zu hohen Fluss können kinetische Effekte dazu führen, dass das CO<sub>2</sub> nicht seine maximal mögliche Beladung erreicht und damit würde das Ergebnis zu niederen Werten hin verfälscht werden.

Für die Extraktion der Bearbeitungsöle von Trägermaterialien und für die Entölung von realen Schleifschlämmen wurde deshalb für einige Probenmaterialien immer wieder die Abhängigkeit der Extraktion von der Fließgeschwindigkeit des CO<sub>2</sub> untersucht. Aufgetragen wurden in Abb. 7 das relative Gewicht der Probe über dem spezifischen CO<sub>2</sub>-Durchsatz. Dabei entspricht das relative Gewicht dem Quotienten aus der Gewichtsabnahme jedes Extraktionsschritts dividiert durch die maximal erreichbare Gewichtsabnahme bei vollständiger Extraktion der Probe. Der spezifische CO<sub>2</sub>-Durchsatz wurde definiert als Verhältnis von durchgesetzter CO<sub>2</sub> Menge zu eingesetzter Probenmenge. Wie die Abbildung zeigt, hat die Fließgeschwindigkeit des CO<sub>2</sub> im Bereich von 0,5-2 ml CO<sub>2</sub> / min keinen Einfluss auf den Verlauf der Extraktion dieses Mineralöls. Dabei gibt hier die Fließgeschwindigkeit das von der Dosierpumpe geförderte Volumen an flüssigem CO<sub>2</sub> an. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden die Öl-Löslichkeiten nach der dynamischen Methode meist bei CO<sub>2</sub>-Flüssen von 1 ml / min gemessen.

Der Verlauf einer dynamischen Extraktion für ein Mineralöl bei 300 bar, 50°C und einem CO<sub>2</sub>-Fluss von 1 ml/min ist in Abb. 8 dargestellt. Dazu wurde die extrahierte Ölmenge über der durchgesetzten CO<sub>2</sub>-Menge aufgetragen, wobei die Mengen jeweils in Gramm angegeben sind. Bei dieser Arbeitstechnik wurde das zu untersuchende Öl in der Extraktionszelle vorgelegt und mit dem CO<sub>2</sub> in Kontakt gebracht. Zur Bestimmung der Löslichkeit wird der lineare Anstieg der Kurve am Anfang der Extraktion herangezogen. In diesem Zeitraum liegt genügend freies Öl vor und das CO<sub>2</sub> erreicht seine maximale Beladung. Mit fortschreitender Extraktion nimmt die freie Ölmenge ab. Damit wird die maximale CO<sub>2</sub>-Beladung nicht mehr erreicht und der lineare Verlauf der Extraktionskurve flacht bei erschöpfter Extraktion ab.

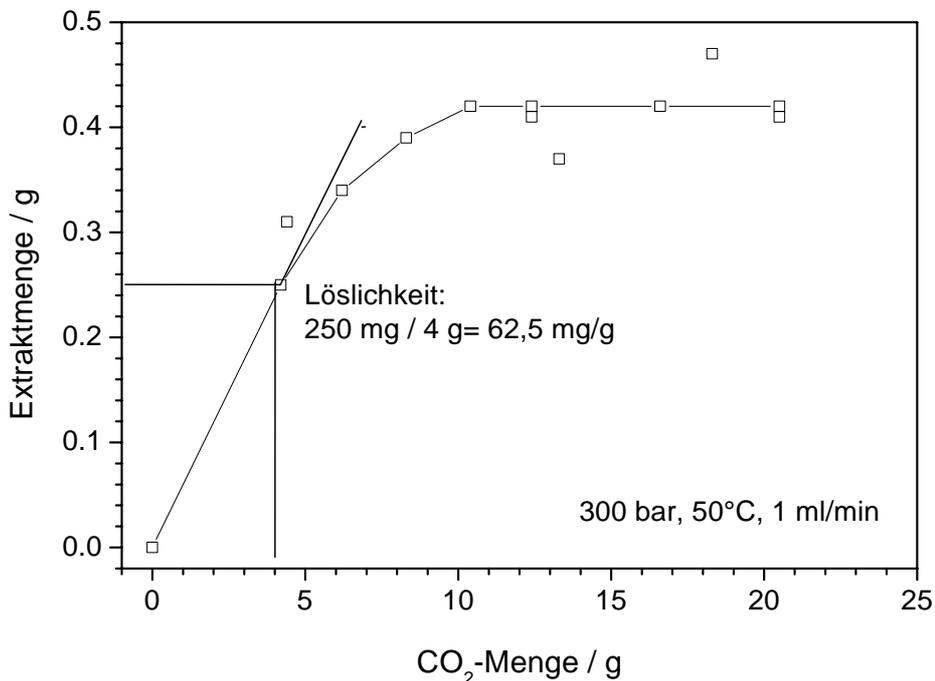


Abb. 8: Öl-Löslichkeit nach der dynamische Methode

Wird das zu untersuchende Öl auf einem Träger vorgelegt, so kann dieser die Extraktion des Öls zusätzlich beeinflussen. Bei der Beladung des Trägers mit Öl kann dieses, je nach der Beschaffenheit der Oberfläche des Trägers (Benetzung, Polarität, Porosität, Porengröße usw.), teilweise in das Trägermaterial eindringen und sich damit von der Oberfläche entfernen. Zu Beginn der Extraktion, wenn auf der Oberfläche des Trägers genügend freies Öl vorhanden ist, verläuft die Extraktionskurve linear. Mit fortschreitender Extraktion nimmt die freie Ölmenge auf der Oberfläche ab. Das CO<sub>2</sub> diffundiert in die Poren, löst dort die Ölbestandteile und das CO<sub>2</sub>-Ölgemisch muss jetzt erst aus den Poren des Trägermaterials an dessen Oberfläche diffundieren um sich dann in weiterem CO<sub>2</sub> zu lösen bzw. von diesem aus dem Extraktor gespült zu werden. Dieser Vorgang überlagert den eigentlichen Lösevorgang und kann letztendlich sogar geschwindigkeitsbestimmend sein.

Am Beispiel der Trägermaterialien Kieselgur, Glaswolle und Filterpapier wird in Abb. 9 der Verlauf der Extraktionskurve für ein Mineralöl gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Kurven wurden nicht, wie in der vorhergehenden Abbildung, die absoluten Öl - bzw. CO<sub>2</sub>-Mengen aufgetragen, sondern Relativwerte wie in Abb. 7. Die extrahierte Ölmenge und die durchgesetzte CO<sub>2</sub> Menge wurden jeweils auf die gesamten eingesetzten Ölmenge bezogen.

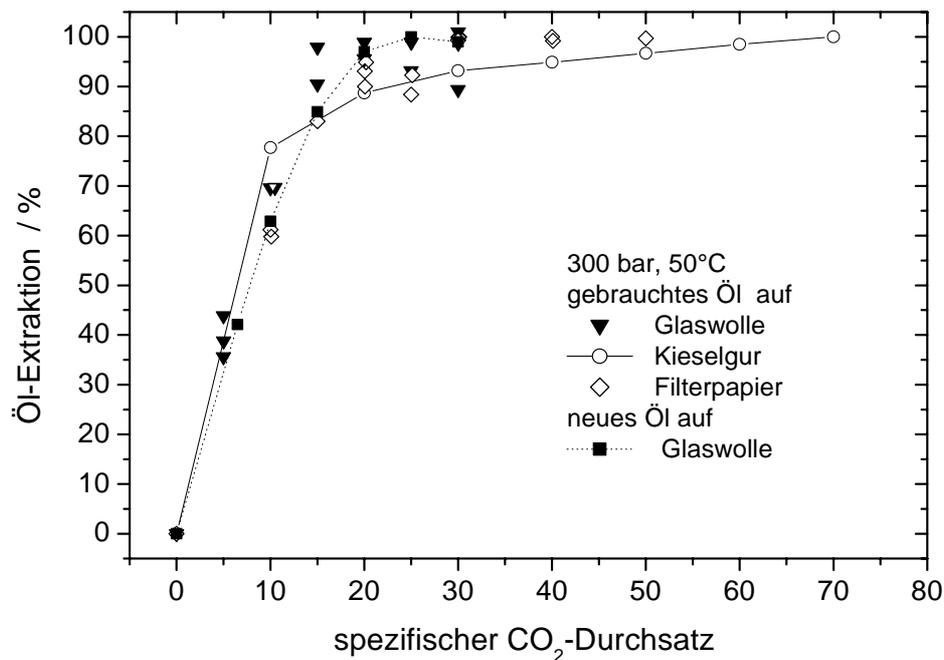


Abb. 9: Einfluss des Trägermaterials

Der Vergleich der Trägersubstanzen zeigt, dass Glaswolle mit seiner porenfreien Oberfläche die Extraktion weniger beeinträchtigt als Kieselgur und Filterpapier. Bei Glaswolle werden über 90 % des eingesetzten Öls innerhalb des linearen Bereichs extrahiert, während beim Kieselgur nach der Extraktion von ca. 75 % des Öls bereits ein Abflachen der Kurve zu beobachten ist. Der Einfluss des verwendeten Filterpapiers auf die Extraktion ist geringer als die des Kieselgurs. Einige Schleifschlämme enthalten prozessbedingt Filterhilfsmittel wie Kieselgur oder auch Papierfilter. Der oben für das reine Öl beobachtete Einfluss der Trägermaterialien auf den Verlauf der Extraktion machte sich auch bei der Entölung von Schleifschlämmen bemerkbar. In Abb. 9 ist außer dem Einfluss der Trägermaterialien auch das Extraktionsverhalten von einem frischen und dem entsprechenden gebrauchtem Öl miteinander verglichen. Es zeigt sich und dies hat sich auch später immer wieder bestätigt, dass sich das Extraktionsverhalten von frischem und gebrauchtem Bearbeitungsöl des gleichen Typs in den meisten Fällen nicht oder nur geringfügig unterscheidet.

Neben überkritischem CO<sub>2</sub> wurde auch flüssiges CO<sub>2</sub> als Lösemittel für verschiedene Öle untersucht, wobei im überkritischen CO<sub>2</sub> deutlich höhere Löslichkeiten gemessen wurden. In Abb. 10 sind die Löslichkeiten eines mineralischen Schleiföls in flüssigem und überkritischem CO<sub>2</sub> dargestellt. Die Löslichkeiten sind wieder über der Dichte des CO<sub>2</sub> aufgetragen und zusätzlich sind für das überkritische CO<sub>2</sub> noch die entsprechenden Drücke bei 50°C mit

angegeben. Die Löslichkeit steigt mit der Dichte leicht an. Bei gleicher Dichte liegen die Werte im überkritischen CO<sub>2</sub> um den Faktor 2-3 über denen des flüssigen CO<sub>2</sub>. Ab Dichten von 880 kg/m<sup>3</sup> steigt die Löslichkeit des Öls im überkritischen CO<sub>2</sub> sprunghaft an, was nochmals die mit steigender Dichte zunehmende Lösekraft dieses Lösemittels verdeutlicht.

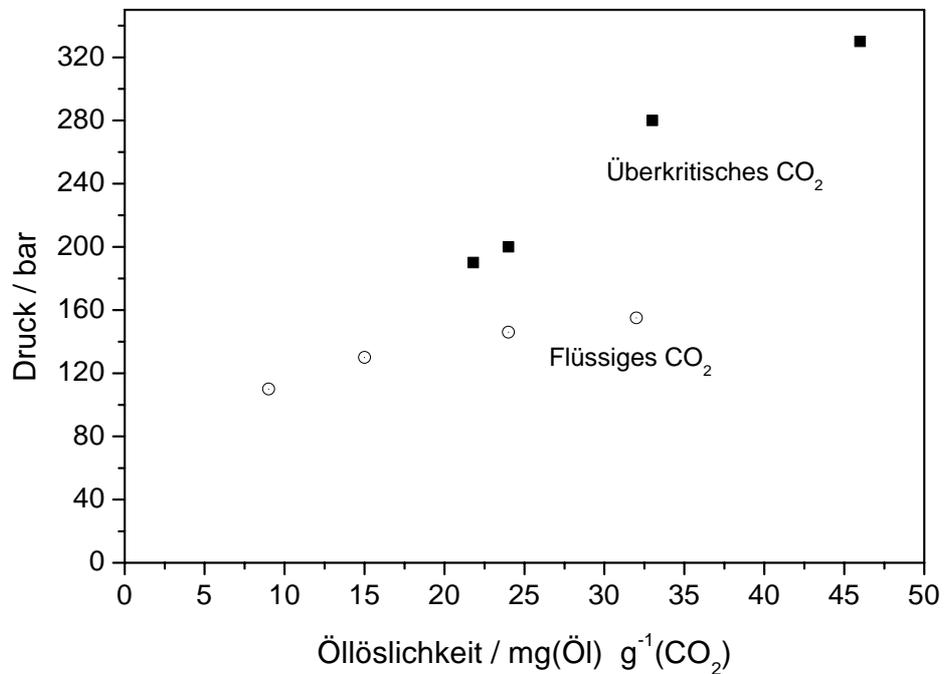


Abb. 10: Löslichkeit eines Mineralöls in überkritischem und flüssigem CO<sub>2</sub>

## 4.2. Verfahrensschema

Das Verfahren arbeitet mit einem geschlossenen CO<sub>2</sub>-Kreislauf. Ein vereinfachtes Fließbild des Verfahrens ist in Abb. 11 dargestellt. Das in einem Tank (1 in Abb. 11) flüssig vorliegende CO<sub>2</sub> wird durch eine Hochdruck-Membranpumpe (2) komprimiert, über einen Wärmetauscher (3) temperiert und im überkritischen Zustand in den mit dem Einsatzgut gefüllten Extraktionsbehälter (4) geführt. Durch Extraktion der Bearbeitungsöle aus den Schlämmen belädt sich der CO<sub>2</sub>-Strom mit diesen und transportiert sie aus dem Extraktionsbehälter. Anschließend wird das ölbeladene CO<sub>2</sub> über ein Drosselventil (5) unter Druckreduzierung in den Separator (6) geleitet, wobei das Öl als CO<sub>2</sub>-freies Produkt erhalten wird, während das CO<sub>2</sub> als Gas abgezogen und nach Verflüssigung (7) wieder der Pumpe zugeführt wird.

Das hier vorgestellte Fließschema entspricht auch dem CO<sub>2</sub>-Kreislauf der kommerziellen technischen Hochdruck-Extraktionsanlagen und der institutseigenen Bench-Scale-Anlage, die der Entwicklung des EMSIC-Verfahrens diente. Die Bench-Scale-Anlage, die von der Firma SITEC errichtet wurde, arbeitet mit einem CO<sub>2</sub>-Fluss von bis zu 30 kg/h bei maximal 500 bar und 100°C. Das Nutzvolumen des stehenden Extraktors beträgt 2,5 Liter. Ein in der Abbildung nicht eingezeichneter Rollautoklav hat ein Nutzvolumen von 12 Liter. Er wird bevorzugt zur Teilereinigung eingesetzt [25]. Die Abbildungen 12 und 13 zeigen zwei Ansichten der institutseigenen Bench-Scale-Anlage.

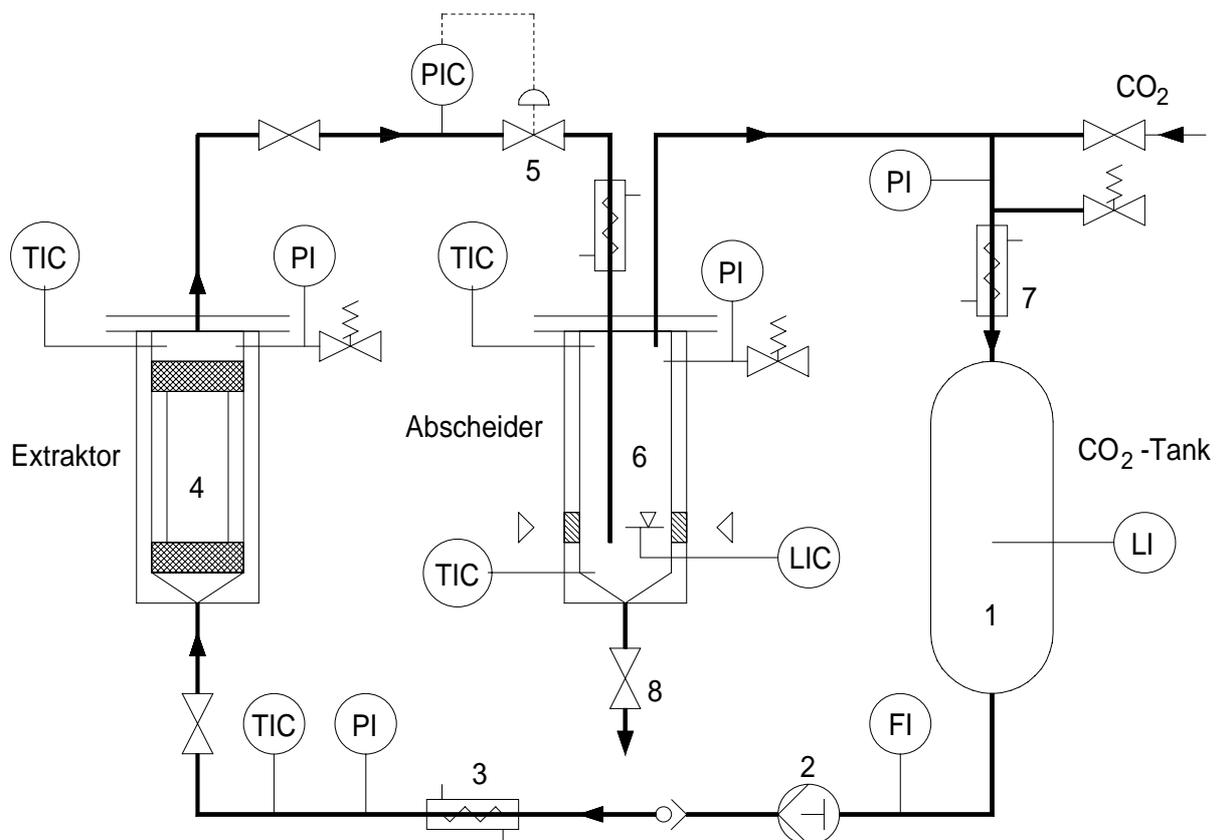


Abb.11: Vereinfachtes Fließschema der Bench-Scale-Extraktionsanlage



Abb. 12: Frontansicht der Bench-Scale-Anlage mit Steuerpult und stehenden Extraktor

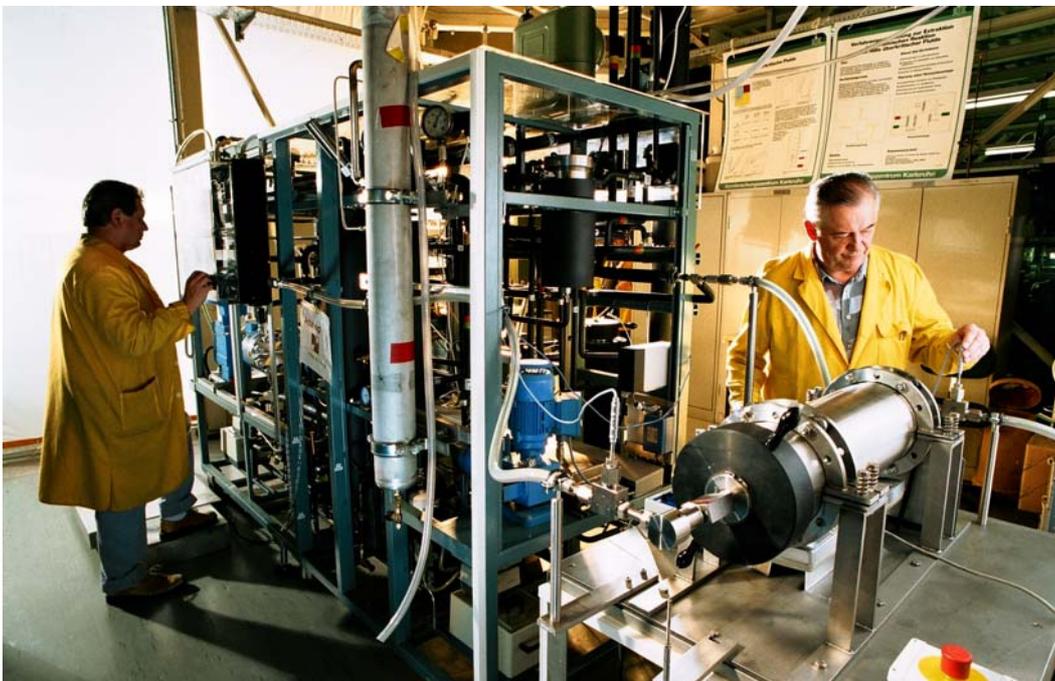


Abb. 13: Blick auf den Rollautoklaven

## 4.3. Ergebnisse aus Labor und Technikum

### 4.3.1 Betriebserfahrungen

Aus den Arbeiten zur Prozessentwicklung im Labor und mit der Bench-Scale-Anlage sowie der analytischen Begleitung der ersten technischen Entölungskampagnen liegen Erfahrungen aus der Entölung von über 80 Material-Proben vor. Diese umfassen neben Schleifschlämmen auch Proben von Metallspänen, Metallbriketts und Sinterwerkstoffen.

Die Schlämme enthielten die wichtigsten technisch eingesetzten Öle auf mineralischer, synthetischer und nativer Basis mit unterschiedlicher Additivierung. Ein Teil der Schlämme enthielt organische oder anorganische Filterhilfsmittel. Der Metallanteil der Schleifschlämme bestand aus legierten und unlegierten Stählen, Grauguss, Kupfer, Aluminium, Magnesium bzw. Leichtmetall-Legierungen. Die Schlämme stammten aus Bearbeitungsprozessen wie Drehen, Schleifen, Honen und Erodieren sowie dem Schleifen und Polieren von Bleigläsern.

Die besonderen physikalischen Eigenschaften (Viskosität usw.) des überkritischen CO<sub>2</sub> erlauben außerdem den Einsatz des Verfahrens zur Nachentölung von Metallbriketts und von anderen kompaktierten öligen Materialien, wie Sinterwerkstoffen [25]. Bei den von uns untersuchten Metallbriketts handelte es sich um verpresste Stahl- und Messing-Späne und Schlämme sowie um Magnesium-Aluminium-Legierungen und Stahlspäne-Schleifschlamm-Mischbriketts.

Die Betriebsparameter des EMSIC- Verfahrens werden außer von der Löslichkeit der Öle (siehe Kapitel 4.1.2) auch vom Extraktionsverhalten der Schleifschlämme bestimmt. Dieses wird durch die Konsistenz der Schlämme und deren Gehalt an Öl und Filterhilfsmitteln sowie deren chemisch- physikalischen Eigenschaften beeinflusst. Deshalb soll das Extraktionsverhalten der Schleifschlämme, der Späne und der verpressten Materialien im den folgenden Abschnitten 4.3.2 - 4.3.4 näher erläutert werden.

Das EMSIC-Verfahren wird üblicherweise im Batchbetrieb bei Drücken von 200 bis 400 bar, Temperaturen von 50°-80°C und spezifischen CO<sub>2</sub>-Durchsätzen von 5-25 kg CO<sub>2</sub>/ kg Material betrieben. Der Druck und die Temperatur wird dabei hauptsächlich von der Löslichkeit der Öle in CO<sub>2</sub> vorbestimmt. Der Restölgehalt im behandelten Material liegt typischerweise unter 0,5 Gew. % und kann durch den spezifischen CO<sub>2</sub>-Durchsatz und die Temperatur gesteuert werden.

Bei einer Vor-Ort-Anlage bedarf das Einsatzmaterial keiner zusätzlichen Vorbehandlung wie Zentrifugieren oder Pressen, sondern der Schleifschlamm kann direkt von der Metall-Bearbeitungsmaschine zur Entölung übergeben werden. Bei zentralen EMSIC- Anlagen ist, allein schon aus Transportgründen, eine Vorentölung sinnvoll.

### 4.3.2 Extraktionsverhalten der Schleifschlämme

Bei der Extraktion von Umweltproben [27,29] oder der Extraktion von Naturstoffen [28] lassen sich aus dem Verlauf der Extraktionskurven, die sich durch Auftragung der Extraktmenge über der Zeit oder der CO<sub>2</sub>-Menge ergeben (für konstante Parameter Druck bzw.

Temperatur oder CO<sub>2</sub>-Fließgeschwindigkeit), Rückschlüsse auf die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte des Stofftransportes ziehen.

Die entsprechende Auswertung der Extraktionsverläufe für Glas-Schleifschlämme im Druckbereich von 100-300 bar [21, 51] und für Metall-Schleifschlämme [22,23,49,50] zeigt, daß bei diesem Entölungsverfahren die Lösegeschwindigkeit des Schleiföls im CO<sub>2</sub> und das Austragen des ölbeladenen CO<sub>2</sub> aus dem Extraktor die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind. Für zwei unterschiedliche Schleifschlämme ergibt die Auftragung der extrahierten Ölmenge über der zur Extraktion eingesetzten CO<sub>2</sub>-Menge die in Abb. 14 dargestellten Kurven

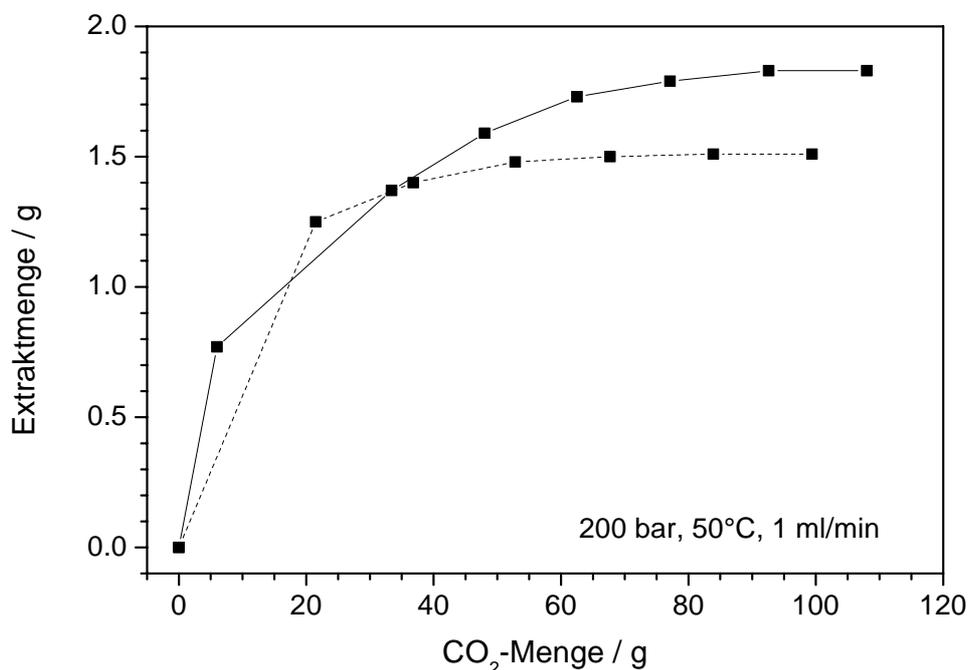


Abb. 14: Dynamische Extraktion von zwei Metall-Schleifschlämmen

Bei dieser Auftragungsart erhält man für jedes Experiment eine Extraktionskurve. Diese können sich auch bei identischen Extraktionsbedingungen von einander unterscheiden, wenn z.B. die zur Extraktion eingesetzten Probenmengen variieren oder/und wenn der Gehalt an extrahierbaren Substanzen in beiden Proben nicht gleich groß ist. In der obigen Art der Auftragung sind damit die einzelnen experimentellen Ergebnisse nur schwer miteinander zu vergleichen.

Um die Ergebnisse schnell und einfach vergleichbar zu machen, wählten wir für die Prozess-Entwicklung die folgende Darstellung: Die Extraktmenge wird nicht direkt in Gramm aufgetragen, sondern die Extraktmenge jedes Extraktionsschrittes wird ins Verhältnis zur gesamten extrahierten Ölmenge gesetzt. Dieser Wert wird in allen folgenden Darstellungen als „Extraktion / % „ bezeichnet. Die bei der Extraktion eingesetzte CO<sub>2</sub>-Menge wird ins Verhältnis zur eingesetzten Menge an Extraktionsgut gesetzt und als „spezifischer CO<sub>2</sub>-Durchsatz“ in g CO<sub>2</sub> pro g Material auf der x-Achse aufgetragen. Dieser Auftragungsmodus

hat sich bei der Prozessentwicklung sehr bewährt. Bei sonst konstanten Randbedingungen wie Druck, Fließgeschwindigkeit, Temperatur, konnte der zur Erreichung eines vorgegebenen Entölungsgrads notwendige spezifische CO<sub>2</sub>-Durchsatz direkt vom Labor auf den technischen Maßstab übertragen werden.

In Abb. 15 ist in diesem Auftragsmodus der Extraktionsverlauf für einen Glas-Schleifschlamm dargestellt, der bei 50°C und einem Fluss von 1 ml CO<sub>2</sub> /min bei Drücken von jeweils 100, 150, 200 und 300 bar entölt wurde. Dieser Schlamm war frei von Filterhilfsmitteln. Die Abbildung veranschaulicht, wie bereits im Abschnitt 4.1.2 diskutiert, dass mit steigendem Druck die Löslichkeit des Öls in CO<sub>2</sub> ansteigt und damit eine höhere Öl-Beladung des CO<sub>2</sub> erreicht wird. Dadurch ist bei einem höheren Druck eine geringere CO<sub>2</sub>-Menge zur Erreichung des gleichen Entölungsgrads notwendig. Während sich ein geringerer Druck mit niedriger CO<sub>2</sub>-Beladung in einem langsameren Verlauf der Extraktion und damit flacheren linearen Verlauf der Extraktionskurve niederschlägt.

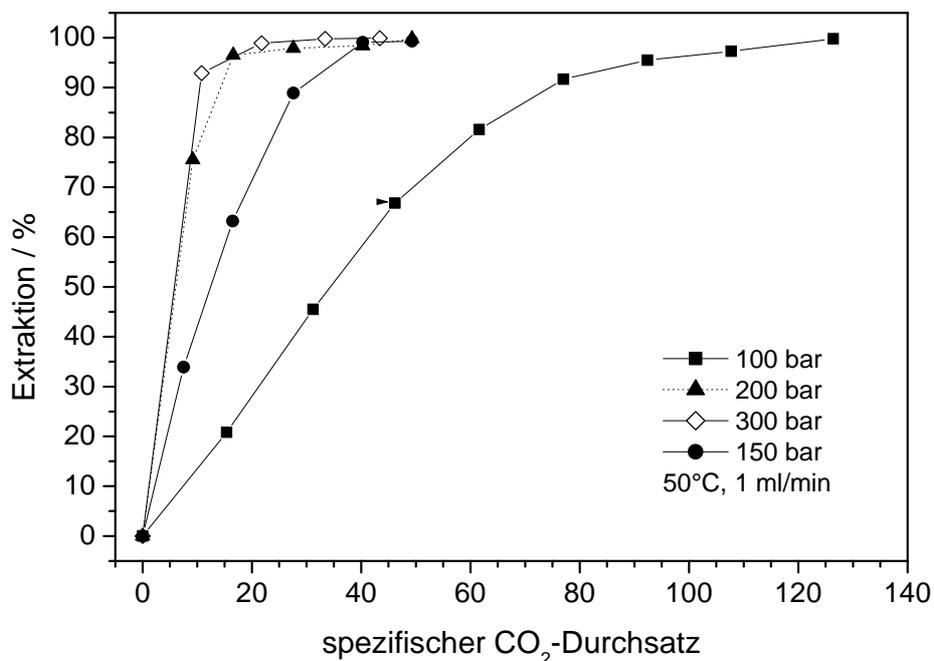


Abb. 15: Extraktion eines Glas-Schleifschlammes bei 150–300 bar

Wenn bereits 90 % und mehr des zu extrahierenden Stoffes aus dem Ausgangsmaterial abgetrennt worden sind, liefert die obige Darstellung nur noch wenige Informationen über den Verlauf der Extraktion. Informativer ist in diesem Fall die Auftragung der noch im Extraktionsgut verbliebenen, d.h. noch nicht extrahierten Stoffmenge. Für die Extraktion des Glas-Schleifschlammes sind aus den Messwerten der Abb. 15 die Ölmengen errechnet worden, die nach jedem Extraktionsschritt noch nicht extrahiert worden sind. Dieser Restölgehalt, bezogen auf den gesamten Ölgehalt des Schleifschlammes, ist in Abb. 16 über dem spezifischen CO<sub>2</sub>-Durchsatz aufgetragen.

Diese Art der Darstellung sollte bei optimalem Verlauf der Extraktion eine Kurve liefern, die anfangs linear abfällt, um dann bei nur noch geringem Gehalt an Öl abzuflachen. Die Kurven zeigen aber einen vom Idealfall stark abweichenden Verlauf. Auch bei anderen pastösen Schleifschlämmen konnte ein derartiges Verhalten beobachtet werden. Als Ursache für die Knickpunkte im Kurvenverlauf vermuten wir Änderungen bei der Durchströmung des Extraktionsgutes z.B. dass ein bestehender Strömungskanal zusammengebrochen ist. Dies könnte durch die mechanische Bewegung der Extraktionszelle beim Ausbau, der Wägung und dem anschließenden Einbau für den nächsten Extraktionsschritt erfolgt sein. Dagegen könnte der fast waagerechte Teil der 150 bar Kurve durch einen über längere Zeit stabilen Strömungskanal verursacht worden sein.

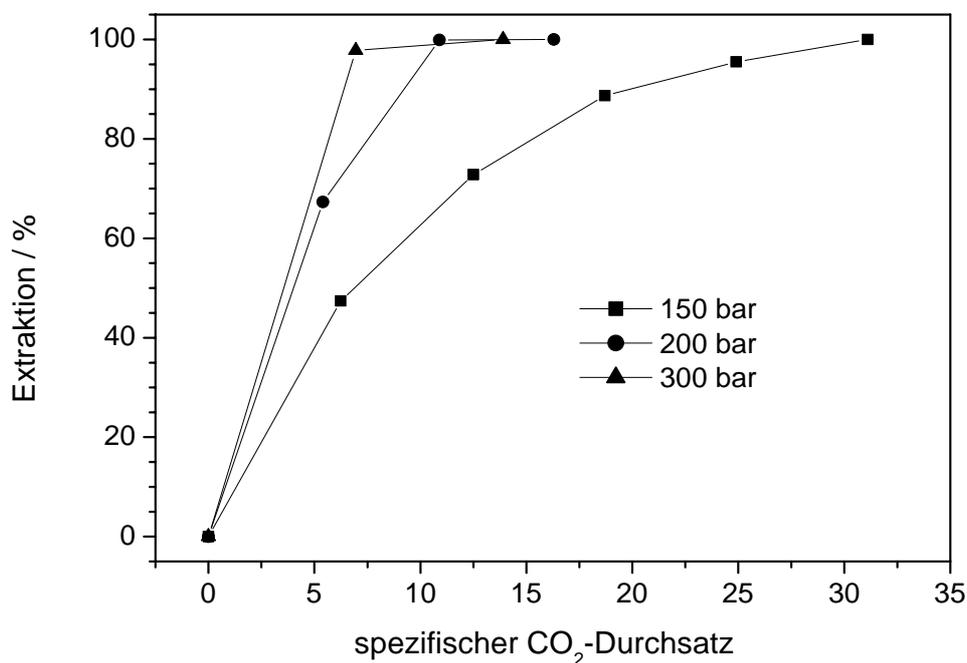


Abb. 16: Restölgehalt des Glas-Schleifschlammes für variable CO<sub>2</sub>-Durchsätze

Wie stark sich eine gute Durchströmung des Extraktionsgutes auf die Effektivität der Extraktion auswirken kann, zeigen die beiden Kurven für 300 bar. Bei gleichem spezifischem Durchsatz variieren die Restölgehalte um nahezu eine Größenordnung.

Bei der Extraktion der Metall-Schleifschlämme hat außer der Löslichkeit des Öls auch die Zusammensetzung des Schleifschlammes, vor allem sein Gehalt an Filterhilfsmittel, einen Einfluss auf den Extraktionsverlauf. Der Gehalt der Schlämme an Filterhilfsmittel kann den Verlauf der Extraktionskurven mehr oder weniger stark zu einem flacheren Verlauf hin verschieben. In Abb. 17 ist beispielhaft der Einfluss des CO<sub>2</sub>-Drucks auf die Extraktion eines Metall-Schleifschlammes mit einem geringen Gehalt an dem Filterhilfsmittel Kieselgur dargestellt.

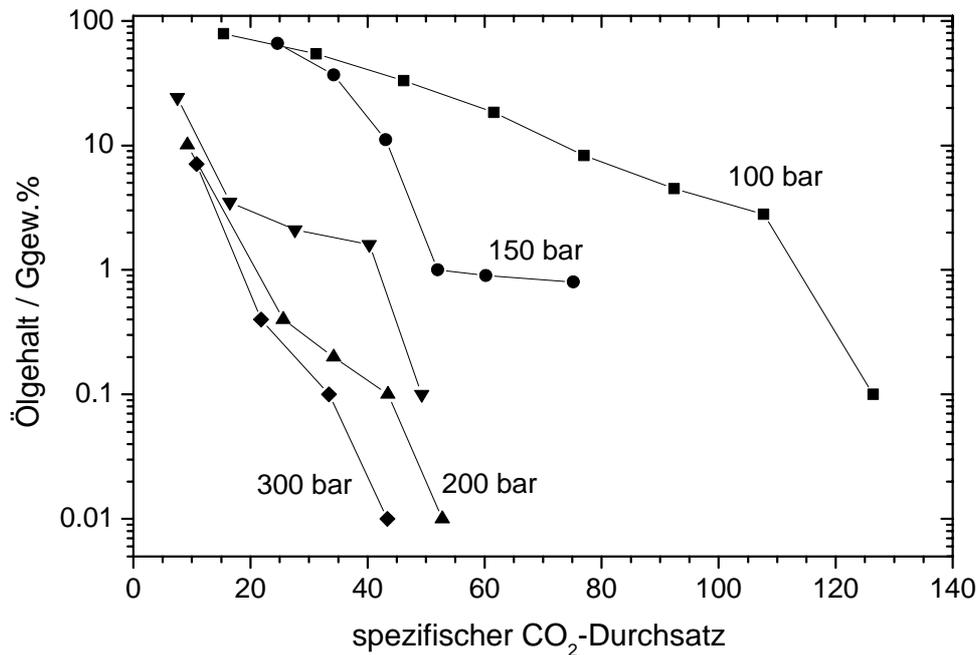


Abb. 17: Entölung eines Metall-Schleifschlammes bei 150–300 bar

Noch deutlicher können die Einflüsse der Löslichkeit und der Filterhilfsmittel in Abb. 18 für einen HSS-Schleifschlamm gezeigt werden. Dieser Stahl wurde bei einem Metallverarbeiter auf verschiedenen Bearbeitungsmaschinen eingesetzt, wodurch HSS- Schleifschlämme mit vier unterschiedlichen Zusammensetzungen anfiel. In Abb. 18 ist der Verlauf der Entölung der vier HSS-Schleifschlämme dargestellt, deren Extraktionsbedingungen jeweils konstant gehalten worden waren. Die Schlämme Nr. 1 und 4 sind reine HSS-Schleifschlämme ohne Filterhilfsmittel, die sich aber im Typ des Schleiföls unterscheiden. Das Öl aus dem Schlamm Nr. 1 ist unter den gewählten Extraktionsbedingungen besser in CO<sub>2</sub> löslich als das Öl des Schlammes Nr. 4. Die geringere Löslichkeit dieses Öls führt zu einer geringeren Öl- Konzentration im CO<sub>2</sub>. Daher ist zur Abtrennung der gleichen Ölmenge ein höherer spezifischer CO<sub>2</sub>- Durchsatz notwendig. Schlamm Nr. 1 und 2 enthalten das gleiche leicht lösliche Öl, aber im Schlamm Nr. 2 ist zusätzlich ein anorganisches Filterhilfsmittel enthalten. In den Schlämmen Nr. 3 und 4 liegt das weniger gut lösliche Schleiföl vor und in Nr. 3 zusätzlich noch ein organisches Filterhilfsmittel. Durch die Filterhilfsmittel, die meist eine große Porosität aufweisen, wird der Entölungsprozess zusätzlich noch von der langsamer verlaufenden Diffusion der Öle-CO<sub>2</sub>-Mischungen aus den Poren der Filterhilfsmittel in die CO<sub>2</sub> Phase beeinflusst. Am Anfang einer Entölung wird deren Verlauf durch die Löslichkeit der Öle im CO<sub>2</sub> bestimmt und gegen Ende des Entölungsprozesses wird der Einfluss der Diffusion zunehmen, was sich in einer flacher verlaufenden Extraktionskurve widerspiegelt. Zur Erreichung eines vorgegebenen Entölungsgrades sind deshalb bei Schleifschlämmen mit Filterhilfsmitteln deutlich höhere spezifische CO<sub>2</sub>-Durchsätze notwendig.

Der Einfluss der CO<sub>2</sub>-Fließgeschwindigkeit auf den Verlauf der Entölung war bei den Metall-Schleifschlämmen im Rahmen der Experimente nicht sehr ausgeprägt. In Abb. 19 ist

beispielhaft die Entölung eines Metall-Schleifschlammes dargestellt, der zusätzlich noch ein organisches Filterhilfsmittel enthielt. Es wurde der Restölgehalt der Probe nach den einzelnen Extraktionsschritten über dem spezifischen Durchsatz für CO<sub>2</sub>-Flüsse von 0,5-4 ml/min aufgetragen. Für dieses Material weisen die Messungen den Fluss-Bereich von 1-2 ml/min als besonders günstig für die Extraktion aus. Mit dem kleineren Fluss von 0,5 ml/min wird vermutlich das ölbeladene CO<sub>2</sub> nicht schnell genug aus dem Extraktor ausgespült, wodurch ein höherer Anteil des Öls in der Probe verbleibt. Bei einem Fluss von 4 ml/min ist ebenfalls ein höherer Anteil des Öls noch nicht extrahiert worden, was durch das organische Filterhilfsmittel bedingt sein dürfte.

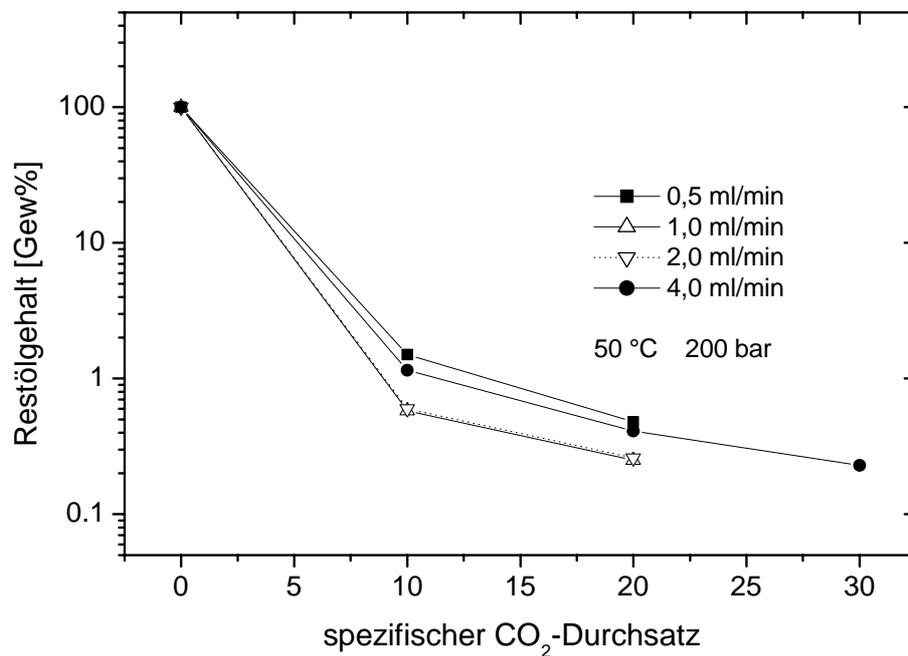


Abb. 18: Entölung von Metall-Schleifschlämmen

Bei einigen Schleifschlämmen konnten für die Entölung sogar noch Fließgeschwindigkeiten bis zu 8 ml/min angewandt werden, ohne dass die Effektivität der Extraktion stark (Faktor kleiner zwei) beeinträchtigt wurde. Somit können für die Entölung der Schleifschlämme auch die aus der Naturstoffextraktion bekannten linearen Fließgeschwindigkeiten angewandt werden [28].

Zusätzlich zur Fließgeschwindigkeit wurde bei einigen Schleifschlämmen auch der Einfluss der Fließrichtung auf die Extraktion untersucht. Dabei konnte in den Laborexperimenten kein merklicher Einfluss der Fließrichtung auf den Verlauf der Extraktion festgestellt werden. Beim überwiegenden Teil der Experimente im Labor und an der Bench-Scale-Anlage wurde aus apparativen Gründen der CO<sub>2</sub>-Strom von oben nach unten durch die Extraktoren geführt.

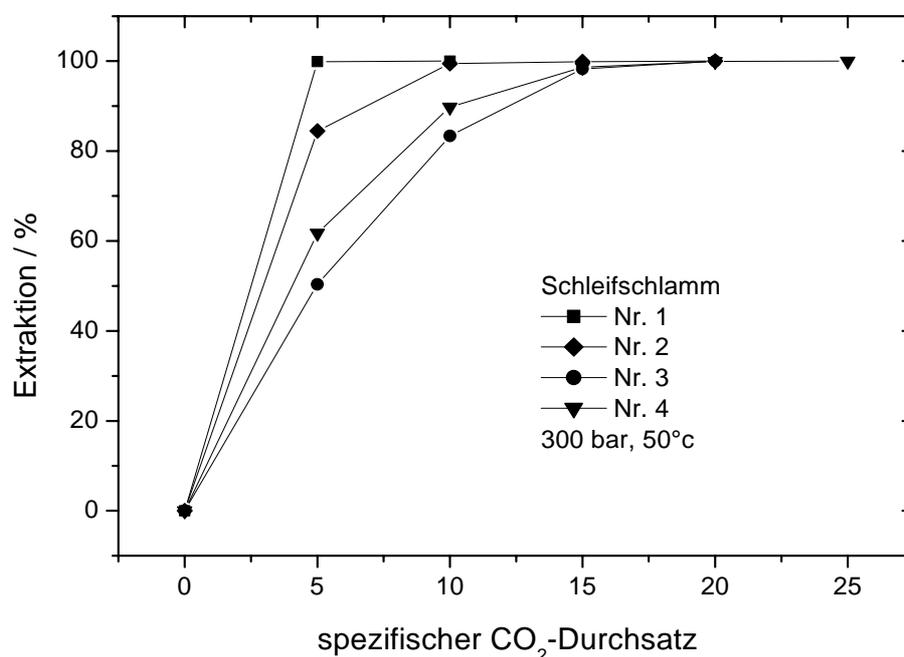


Abb. 19: Einfluss der CO<sub>2</sub>-Fließgeschwindigkeit auf die Entölung

Als weiterer Parameter für die Entölung der Schleifschlämme wurden neben dem Druck und der Fließgeschwindigkeit auch die Extraktionstemperatur untersucht. Aus Abschnitt 4.1.2 ist bereits bekannt, dass bei konstantem Druck die Dichte und damit die Lösekraft des CO<sub>2</sub> für die Bearbeitungsöle mit steigender Temperatur abnimmt. Andererseits nehmen die Viskosität und die Diffusionsgeschwindigkeit der Öle mit steigender Temperatur zu. Wie sich diese gegenläufigen Effekte auf die Entölung der Metall- Schleifschlämme auswirken, wurde stichprobenartig für einige Schlämme geprüft. Abb. 20 zeigt die Extraktionskurven für einen Schleifschlamm der bei 200 bar bei 50°C und 80°C bei jeweils konstantem CO<sub>2</sub>-Fluss von 1 ml/min entölt wurde. Die Temperatur-Erhöhung wirkt sich negativ auf den Verlauf der Extraktion aus. Mit der Temperatur wird die Diffusion zwar schneller, aber gleichzeitig wird die Dichte erniedrigt (200 bar 50°C = 0,785 g/cm<sup>3</sup> und 80°C = 0,595 g/cm<sup>3</sup>). Zur Erreichung des gleichen Extraktionsgrads sind deshalb bei 80°C ein um 30-50 % höherer spezifischer CO<sub>2</sub>-Durchsatz notwendig als bei 50°C.

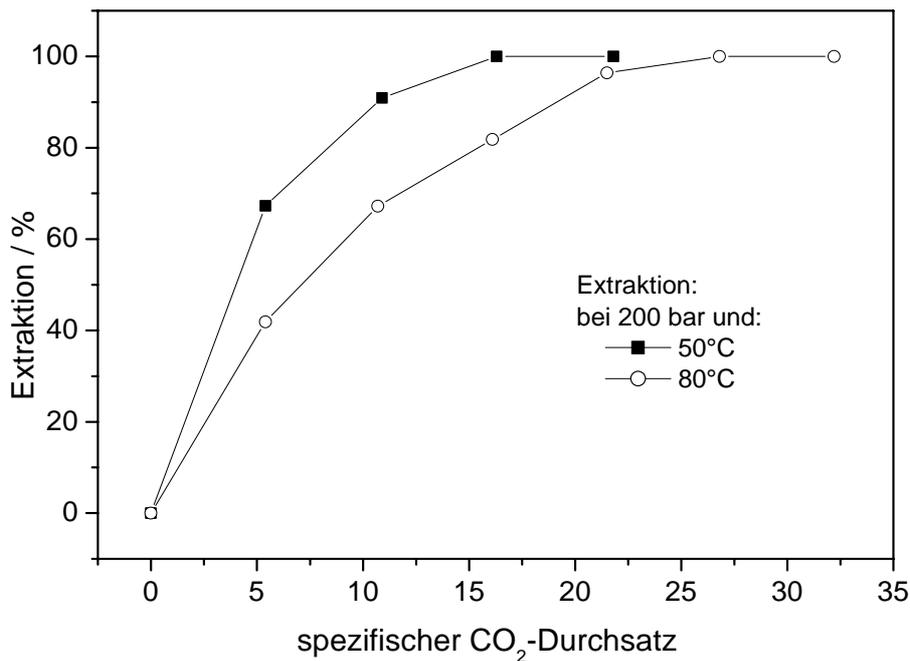


Abb. 20: Einfluss der Temperatur auf die Entölung von Metall-Schleifschlamm

Pastöse und stark ölhaltige Schleifschlamm wie z.B. der Glas-Schleifschlamm, Erodier-schlamm oder Guss-Schleifschlamm neigten im Labor zum „Verpressen“ der Extraktorfüllung. Dieser Effekt trat vor allem während des Druckaufbaus bei Beginn der Extraktion auf. In Abb. 21 sind für einige Experimente mit einem 3 ml Labor-Extraktor die Druckverläufe über der eingespeisten CO<sub>2</sub>-Menge aufgetragen. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, bauen sich die Drücke in den einzelnen Runs etwas unterschiedlich auf, obwohl bei gleichen Extraktionsbedingungen gearbeitet und gleich große Mengen Schleifschlamm, jeweils 2,8 g, für jedes Experiment eingewogen worden waren. In den Versuchen c) und d) liegt der Druck während der Einspeisung der ersten 1-1,5 g CO<sub>2</sub> deutlich unter den Werten der Versuche a) und b). Im weiteren Verlauf der Extraktion gleichen sich die Drücke aneinander an. Während der Einspeisung von 1,5-3,5 g CO<sub>2</sub> verweilen die Drücke relativ konstant bei 70-80 bar, um dann langsam auf den gewünschten Extraktionsdruck von 300 bar anzusteigen. Der relativ konstante Druckbereich bei 70-80 bar resultiert aus der starken Kompressibilität des CO<sub>2</sub> beim Übergang vom gasförmigen bzw. flüssigen Zustand in den überkritischen Bereich, siehe auch Abb. 2.

Für den unterschiedlichen Druckanstieg bei Beginn der CO<sub>2</sub>-Einspeisung bietet sich folgende Erklärung an: Am Anfang der Extraktion wenn der Extraktor noch nicht unter Druck steht, kann das einströmende überkritische CO<sub>2</sub> durch Entspannen in gasförmiges CO<sub>2</sub> übergehen, das sich zu einem Teil im anhaftenden Öl löst. Es steht damit zum weiteren Druckaufbau nicht zur Verfügung. Die weitere CO<sub>2</sub>-Zugabe führt zu einem mehr oder weniger schnellen Druckaufbau. Dieser wirkt auf das pastöse stark ölhaltige Füllgut im Extraktor wie ein Druckstempel und verpresst das Material. Das im Schleifschlamm zwischen den Feinstspänen und Partikeln enthaltene Öl wird dabei teilweise ausgepresst. Bei unseren Versuchen lief unter diesen Bedingungen stets ein schwarzes, trübes Öl aus dem Extraktor

ab, das auch durch eine Filtration mit den im Labor üblichen Blau- oder Weißband-Papierfilter nicht zu klären und aufzuhellen war.

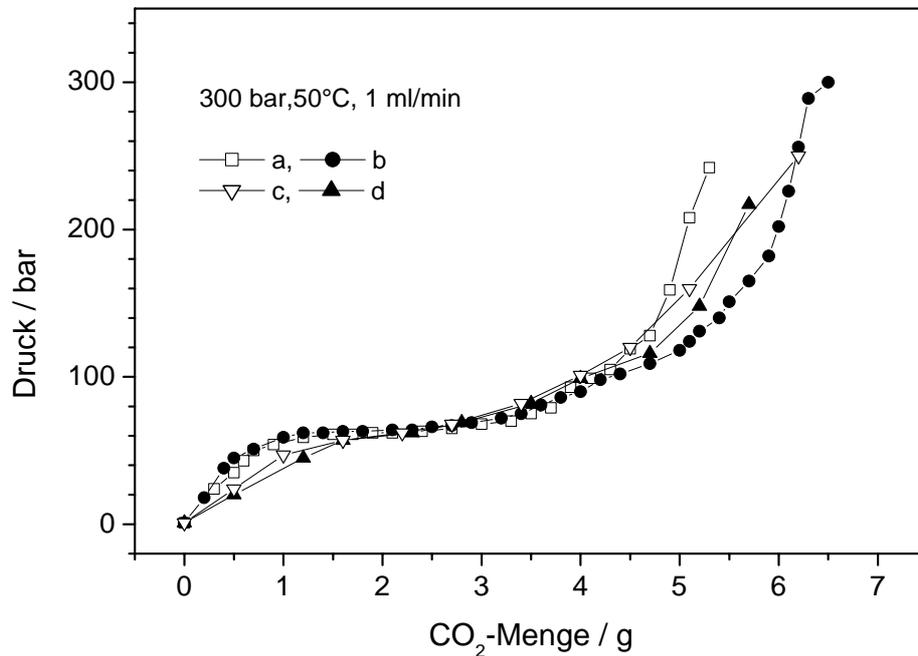


Abb. 21: Druckverlauf beim Anfahren einer Extraktion

Die Anteile an CO<sub>2</sub>-Gas, die sich beim Anfahren im Extraktor bilden, lassen sich durch die Dosiergeschwindigkeit des CO<sub>2</sub> mit beeinflussen. Um ein klares und hochwertiges Öl aus den Schleifschlämmen abzutrennen, wurde unser Verfahren deshalb so gestaltet [66], dass wir beim Anfahren das CO<sub>2</sub> langsam als Gas im Extraktor vorlegten und dann von der Gasphase aus in den überkritischen Zustand überführten und nicht von der flüssigen Phase aus. Der Start der Extraktion von der Gasphase aus hat den Vorteil, dass sich CO<sub>2</sub>-Gas im Öl löst und dadurch dessen Viskosität um ein bis zwei Größenordnungen absenkt. Dieser Effekt vermindert zusätzlich die Gefahr des oben skizzierten „Verpressen“.

Die Firma Messer- Griesheim, die ebenfalls die Entölung von Metallschleifschlämmen mittels CO<sub>2</sub> untersucht hat [33,34], nutzt das „Verpressen“ zur Vorentölung des Schleifschlammes aus. Damit wird gezielt bereits vor der eigentlichen Extraktion ein Teil des Öls aus den Schleifschlämmen abgetrennt und die Gesamtzeit für den Prozess verkürzt [34,46]. Die Qualität des so abgetrennten Öls wird allerdings nicht weiter beschrieben.

#### 4.3.3 Extraktionsverhalten von ölhaltigen Spänen

An den Spänen haftet aufgrund der kleineren spezifischen Oberfläche weniger Öl als an den Schleifschlämmen. Eine „Wäsche der Späne“ bereits mit einer kleinen Menge an flüssigem CO<sub>2</sub> könnte für eine technische Anwendung von Interesse sein, wenn nach einer effektiven Entfernung des Öls von den Spänen, diese einer direkten metallurgischen Rezyklierung zugeführt werden könnten.

Wir haben deshalb einige Versuche zur Entölung der Späne mit flüssigem CO<sub>2</sub> in der Bench-Scale-Anlage des Institutes durchgeführt. Auf Grund ihrer Form und Größe bildeten die Späne eine mehr oder weniger lose Schüttung im Extraktor. Dieses große freie Volumen zwischen den Spänen muss für eine effektive Entölung intensiv mit CO<sub>2</sub> durchströmt werden. Die Versuche zeigten, dass sich dadurch für die Späne spezifische CO<sub>2</sub>-Durchsätze ergaben, die mit denen der Schleifschlämme vergleichbar waren. In Tabelle 4 sind einige Ergebnisse der „Waschversuche mit flüssigem CO<sub>2</sub>“ zusammengestellt.

Der Gehalt an anhaftendem Öl schwankte bei den Spänen vor der Entölung in einem weiten Bereich, je nachdem ob die Späne für die TOC-Analyse oben oder unten im Transportbehälter entnommen worden sind. Diese Schwankungsbreite im Ölgehalt des Ausgangsmaterials spiegelt sich auch in der Gewichtsänderung wider, die für die einzelnen Chargen bei der Entölung gemessen wurden.

Für die Entölung der Späne aus Grauguss bzw. Automatenstahl waren keine Angaben zum gewünschten Gehalt an Restöl vorgegeben. Die Wäsche mit flüssigem CO<sub>2</sub> und die Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> lieferten vergleichbare Gehalte an Restöl. Bei der Wäsche scheint ein geringerer CO<sub>2</sub>-Fluss für eine effektivere Entölung von Vorteil zu sein, siehe Zeile 1 und 2 sowie 4 und 7. Ferner scheint bei einem größeren Ölgehalt der Späne und wegen der niedrigeren Löslichkeit der Öle im flüssigen CO<sub>2</sub> auch ein höherer spezifischer CO<sub>2</sub>-Durchsatz notwendig zu sein, wie aus den TOC-Analysen der Versuche in Zeile 4 bis 7 gefolgert werden kann.

Die Magnesium bzw. Magnesium-Aluminium-Legierungen sollten vollständig entölt werden. An diesen Spänen haftete deutlich mehr Öl, als an den obigen Eisenlegierungen. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen verzichteten wir deshalb auf eine Wäsche mit flüssigem CO<sub>2</sub> und extrahierten die Späne mit überkritischem CO<sub>2</sub>. Dabei zeigten die Experimente dass zur vollständigen Entölung dieser Späne ein spezifischer CO<sub>2</sub>-Durchsatz von 5 kg/kg noch nicht ausreicht, Zeile 9 und 10 bzw. 11 und 12.

Im Vergleich zu der Fülle an Veröffentlichungen zum überkritischen CO<sub>2</sub> finden sich in der Literatur einige ältere Publikationen zum Einsatz von flüssigem CO<sub>2</sub>. Als Extraktionsmittel dient flüssiges CO<sub>2</sub> in der Nahrungsmittel-Industrie zur Abtrennung von Estern [68] und in der petrochemischen Industrie zur Aromaten-Trennung [69,70]. Das Löslichkeitsverhalten von Schmierstoffen in flüssigem CO<sub>2</sub> wird im Zusammenhang mit der Entwicklung von Kompressoren untersucht [71]. Eine umfassende Untersuchung zur Löslichkeit der verschiedenen chemischen Stoffklassen in flüssigem CO<sub>2</sub> erarbeitete Francis [72,73]. In der neueren Literatur wird aus Frankreich über Anwendung von flüssigem CO<sub>2</sub> zur Entölung von Erodierschlamm [45] und zur Teilereinigung [67] berichtet.

Tabelle 4 : Späne-Entölung mit CO<sub>2</sub>

Späne-material	Nr.	Druck [bar]	Temp. [°C]	Durchsatz [kg/kg]	Fluss [kg/h]	Gewichts-differenz [%]	TC Anfang [%]	TC oben [%]	TC unten [%]
Grauguss	1	100	< 20	10	20	4,1	6,4	2,6-3,1 <sup>a</sup>	3,0-3,1
	2	100	< 20	10	10	4,0	6,4	2,9-3,4 <sup>b</sup>	2,9-3,0
	3	300	50	5	12	4,1	6,4	-	3,0
Automaten-stahl	4	100	< 20	10	10	5,0	8,3	0,4-0,5	0,2-0,3
	5	100	< 20	10	10	6,1	8,3	0,3-0,5	0,3-0,6
	6	100	< 20	10	12	3,9	8,3	-	0,2-0,3
	7	100	< 20	10	25	7,7	8,3	0,5-0,6	0,3-0,6
	8	300	50	10	12	3,9	8,3	-	0,2-0,3
Mg-Legierung	9	200	50	5	12	19,4	31-34	1,0	0,2
	10	200	50	10	12	23,4	31-34	< 0,05	< 0,05
Mg-Al-Legierung	11	300	50	5	12	-	15-44	-	0,12
	12	300	50	10	12	36,4	15-44	-	0,05

Die TC-Analysen wurden von der Extraktorfüllung oben und unten durchgeführt, wobei das CO<sub>2</sub> die Schüttungen von oben nach unten durchströmte.

a,b Der Grauguss enthält als chemischen Bestandteil bereits Kohlenstoff, der folglich den TC-Gehalt erhöht. Der Hersteller der Späne analysierte das behandelte Material nach DIN auf dessen Gehalt an Restöl. Danach enthält Material a) 0,9 % und Material b) 0,1 % Öl.

#### 4.3.4 Extraktionsverhalten von Presslingen

Im Laufe der Verfahrensentwicklung konnte gezeigt werden, dass die Schleifschlämme und Späne mit einem kontinuierlichen CO<sub>2</sub>-Strom bei vorgegebenem spezifischen CO<sub>2</sub>-Durchsatz problemlos bis auf den gewünschten Restgehalt entölt werden können. Bei den verpressten Späne- Briketts bzw. den Späne- Schleifschlamm-Mischpresslingen ist eine Entölung mittels konventionellen organischen Lösungsmitteln, vor allem der tieferen Schichten der Presslinge, nicht mehr möglich. Mit fluidem CO<sub>2</sub> ist dagegen eine Entölung der Briketts möglich. Hier nutzt man die gas- ähnlichen Eigenschaften des überkritischen CO<sub>2</sub> aus (geringe Viskosität, hoher Diffusionskoeffizient). Sie erlauben ein gutes Eindringen des Fluids in die

verpresste Struktur des Briketts. Je nach dem Verdichtungsgrad des Materials benötigt das überkritische CO<sub>2</sub> eine bestimmte Zeit um in die Struktur des Presslings einzudringen, das Öl zu lösen und wieder an die Oberfläche zu diffundieren. Für die Entölung der Presslinge wird deshalb eine diskontinuierliche, statisch- dynamische Fahrweise bevorzugt angewandt.

In Abb. 22 ist für einen Pressling aus Messing- Spänen der Verlauf der Entölung dargestellt, wobei die Gewichtsabnahme über der durchgesetzten CO<sub>2</sub>-Menge aufgetragen wurde. Im Experiment wurde der Pressling mit CO<sub>2</sub> bei Extraktionsdruck 15 min lang in Kontakt gebracht (statischer Teil der Extraktion) und anschließend wurde der Extraktor mit 10 kg CO<sub>2</sub> gespült (dynamischer Teil der Extraktion), entspannt und die Gewichtsabnahme durch Wägung des Presslings bestimmt.

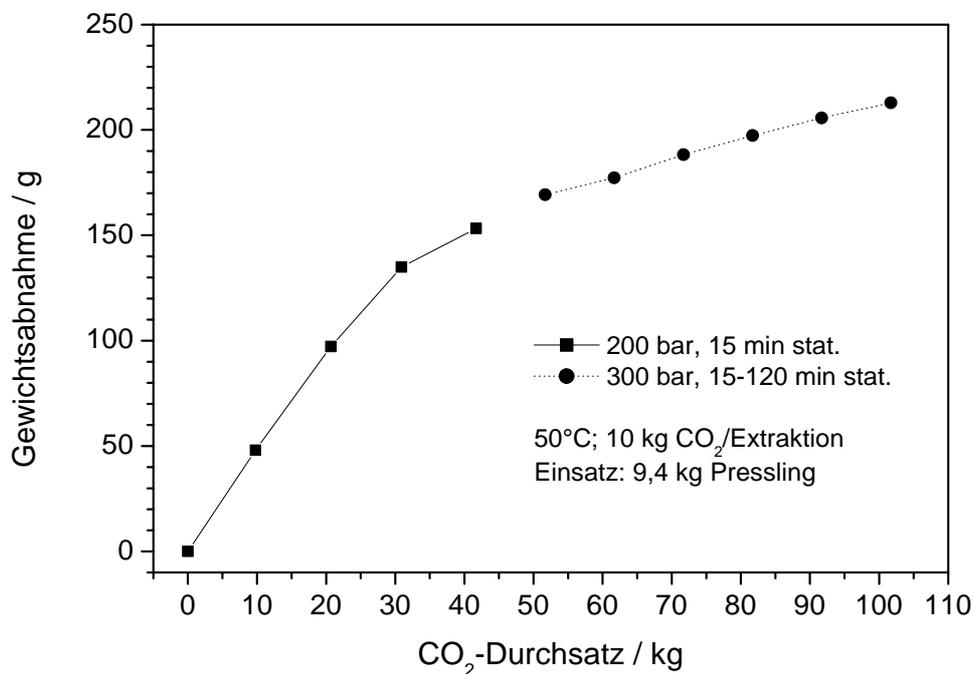


Abb. 22: Entölung eines Presslings aus Messing-Spänen

Die Gewichtsabnahme bei der Entölung verläuft anfangs, wenn das anhaftende Öl von der Oberfläche und dem oberflächennahen Bereich abgelöst wird, fast linear. Die gemessene Gewichtsänderung betrug 4-5 g/kg CO<sub>2</sub>. Mit fortschreitender Entölung muss das CO<sub>2</sub> das Öl aus immer tieferen Schichten des Presslings herauslösen. Die Entölung verläuft jetzt langsamer und konnte auch durch eine Erhöhung des Drucks auf 300 bar und längere statische Phasen nicht merklich gesteigert werden. Die Gewichtsabnahme beträgt in dieser Phase der Entölung nur noch ca. 1 g/kg CO<sub>2</sub>.

Wie bei den Spänen und Schleifschlämmen wird auch bei den Presslingen der Verlauf der Entölung, vor allem am Anfang, durch die Löslichkeit des Öls in CO<sub>2</sub> bestimmt. Der weitere Verlauf wird aber, wie Abb. 22 verdeutlicht, überwiegend durch die Diffusion bestimmt, die stark von den Betriebsparametern Druck und Temperatur beeinflusst wird. Dass der Diffusi-

onsvorgang auch von den Eigenschaften der Presslinge wie dessen Geometrie, Benetzbarkeit, Vernetzung der Hohlräume, dem Verdichtungsgrad usw. mitbestimmt wird, zeigen Abbildungen 23 bzw. 24.

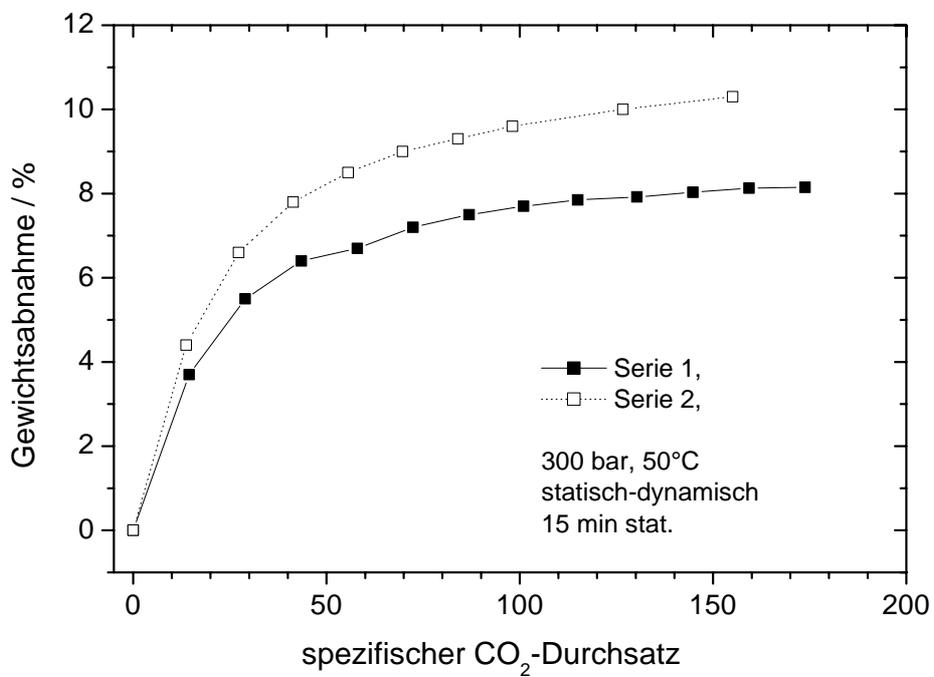
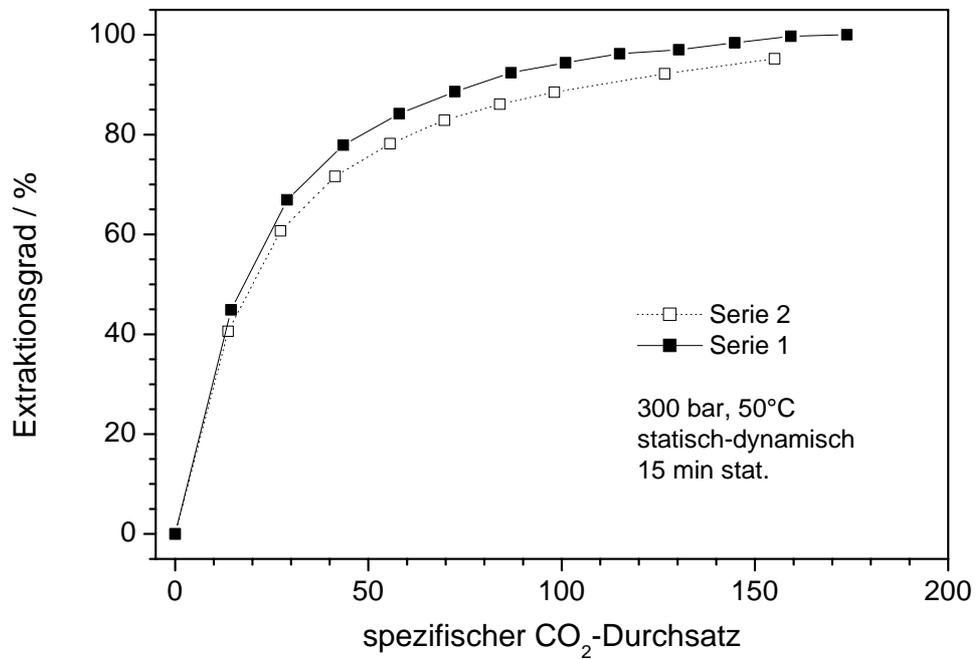


Abb. 23 und 24 : Entölung von Späne-Presslingen

In den Abbildungen wurden für zwei Späne-Presslinge, die mit unterschiedlichem Druck verpresst wurden, der Verlauf der Entölung über dem spezifischen CO<sub>2</sub>-Durchsatz dargestellt. Der Pressdruck der Serie 1 lag um 50 % höher als der Druck bei der Herstellung der Serie 2. Dabei sind in Abb. 24 die Gewichtsabnahme der Presslinge [% , bezogen auf das Ausgangsgewicht] und in Abb. 23 die Extraktion [% extrahierte Ölmenge zu gesamter Ölmenge] über dem spezifischen Durchsatz aufgetragen.

Beide Presslinge zeigen einen analogen Verlauf für die Entölung. Abb. 24 zeigt, dass die Gewichtsabnahme der stärker verdichteten Presslinge der Serie 1 erwartungsgemäß etwas geringer ist als die der Serie 2. Die Presslinge der Serie 1 sind durch den höheren Pressdruck etwas stärker vorentölt worden. Aus Abb. 23 wird ferner ersichtlich, dass bei gleichem spezifischen Durchsatz, durch die stärkere Verdichtung und der damit einher gehende geringere Restölgehalt, die Extraktion der Serie 1 geringfügig schneller verläuft (ca. 5%) als bei den weniger stark verpressten öltreichen Presslingen der Serie 2.

Die Diffusionsvorgänge können im Allgemeinen durch eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt werden. Um die Dichte bzw. die Lösekraft des CO<sub>2</sub> beizubehalten, muss mit der Temperatur auch der Druck erhöht werden. Die Viskosität des CO<sub>2</sub> ändert sich, analog der Dichte, mit dieser Änderung der Betriebsparameter nicht bzw. nicht merklich [ 74].

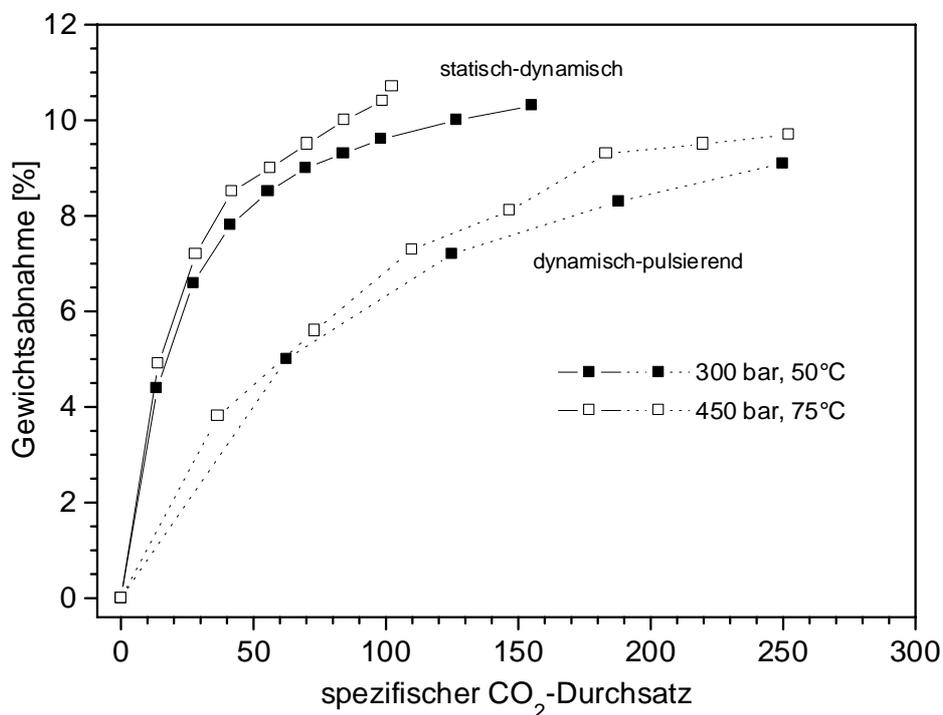


Abb. 25: Einfluss von Druck, Temperatur und Fahrweise auf die Entölung von Presslingen

Den Einfluss von Druck und Temperatur auf die Entölung von Späne-Presslingen, die mit dem gleichen Pressdruck gefertigt wurden, zeigt Abb. 25. In der Abbildung ist für die statisch-dynamische Fahrweise, jeweils 15 min. statisch, der Verlauf der Entölung für Späne-Presslinge bei 300 bar, 50°C und 450 bar, 75°C d.h. bei einer konstanten Dichte von

0,88 g/cm<sup>3</sup> dargestellt. Der Vergleich der beiden Extraktionskurven zeigt eine leichte, aber signifikante Erhöhung der Extraktion bei höherer Temperatur, was auf die beschleunigte Diffusion zurückzuführen sein dürfte.

Neben der statisch-dynamischen Fahrweise wurde zur Entölung der Presslinge auch eine dynamisch-pulsierende Variante geprüft. Dabei wurde, bei kontinuierlicher Durchströmung des Extraktors mit CO<sub>2</sub>, der Extraktionsdruck stufenweise von 200 bar auf 300 bar bzw. 450 bar angehoben und anschließend wieder auf 200 bar abgesenkt. Mit dieser Betriebsweise erhofften wir ein schnelles Ausspülen des gelösten Öls aus den Presslingen und dem Extraktor zu erreichen. Die Extraktionskurven in Abb. 25 belegen, dass diese Betriebsweise der statisch-dynamischen Variante unterlegen ist.

Die Entölung der Späne-Presslinge wurde bisher über die Gewichtsabnahme bzw. die Wägung der extrahierten Ölmenge verfolgt. In einer weiteren Serie von Experimenten wurde der Verlauf der Entölung über den TOC-Gehalt im behandelten Pressling verfolgt. Dazu wurden die Presslinge nach der Extraktion angebohrt und in unterschiedlichen Tiefen im Inneren des Presslings der TOC-Gehalt bestimmt. In Abb. 26 sind die TOC-Werte für einen Pressling dargestellt, der bei 300 bar und 50°C entölt wurde. Von diesem Pressling wurde für die TOC-Verteilung im Materialkörper ein Tiefenprofil erstellt. Die Tiefe 0 cm entspricht dem TOC-Gehalt an der Oberfläche des Körpers und die Tiefe 3 cm gibt den TOC-Gehalt in der Mitte des Presslings wieder.

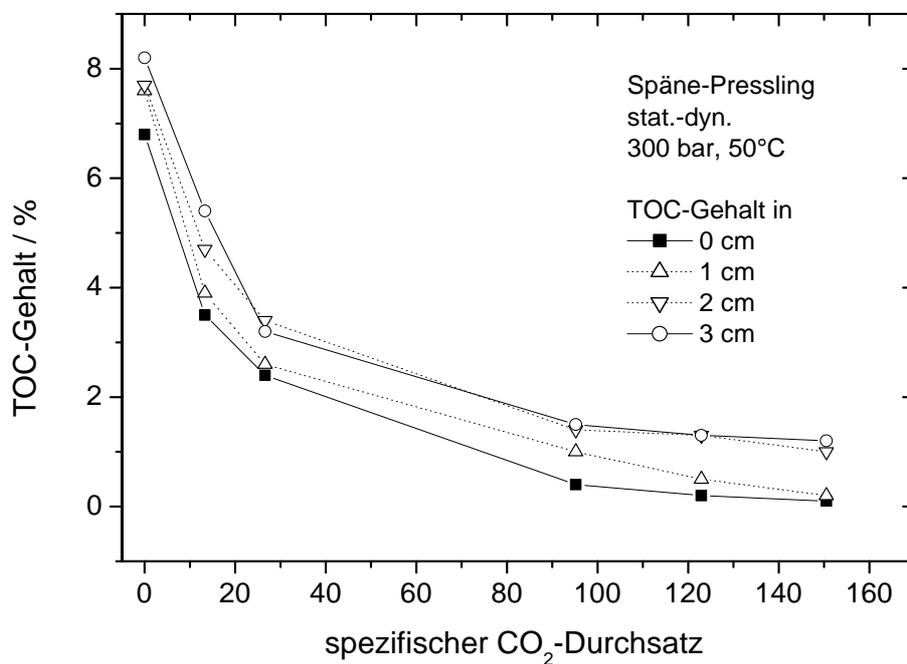


Abb. 26: TOC-Tiefenprofil in einem Pressling während der Extraktion

Die TOC-Bestimmung erfasst den gesamten organischen Kohlenstoffgehalt der Probe. Eine Unterscheidung zwischen dem Kohlenstoffanteil aus anhaftendem Schleiföl und dem

Kohlenstoffgehalt des Metalls war mit dem benutzten Gerät der Firma Ströhlein, Typ EMAT 550, nicht möglich. Bei der Methode wurde eine eingewogene Probenmenge im Sauerstoffstrom bei ca. 900°C verbrannt und der Kohlenstoffanteil der Probe quantitativ zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Der Gehalt an CO<sub>2</sub> im entstehenden Verbrennungsgas wurde mittels eines IR-Detektors quantitativ bestimmt. Aus der Einwaage und dem integralen IR-Signal errechnete sich der organische Kohlenstoffgehalt der Probe in Gew. % = TOC.

Die Abb. 26 zeigt, analog zu den Gewichtsänderungen in Abb. 25 einen anfangs schnell abnehmenden TOC-Gehalt im Pressling. Dieser Phase folgt dann eine durch die Diffusion bestimmte langsamere Abnahme der TOC-Konzentration. Überraschend sind die unterschiedlichen TOC-Werte, die am Ende des Experiments noch zwischen der Oberfläche bzw. der 1 cm tiefen Schicht und dem Inneren des Körpers gemessen wurden. Auch nach sehr hohen spezifischen CO<sub>2</sub>-Durchsätzen verblieb im Innenbereich des Presslings noch ein Restölgehalt, der etwa 1 % TOC entsprach. Diese unvollständige Entölung im Inneren der Presslinge konnte auch für eine CO<sub>2</sub>-Behandlung bei 450 bar und 75°C beobachtet werden. In Abb. 27 sind die Tiefenprofile für 300 bar und 450 bar einander gegenüber gestellt. Die Entölung der Oberfläche verbessert sich durch die geänderten Betriebsparameter deutlich, während im Inneren nur eine geringfügig bessere Entölung erzielt werden konnte.

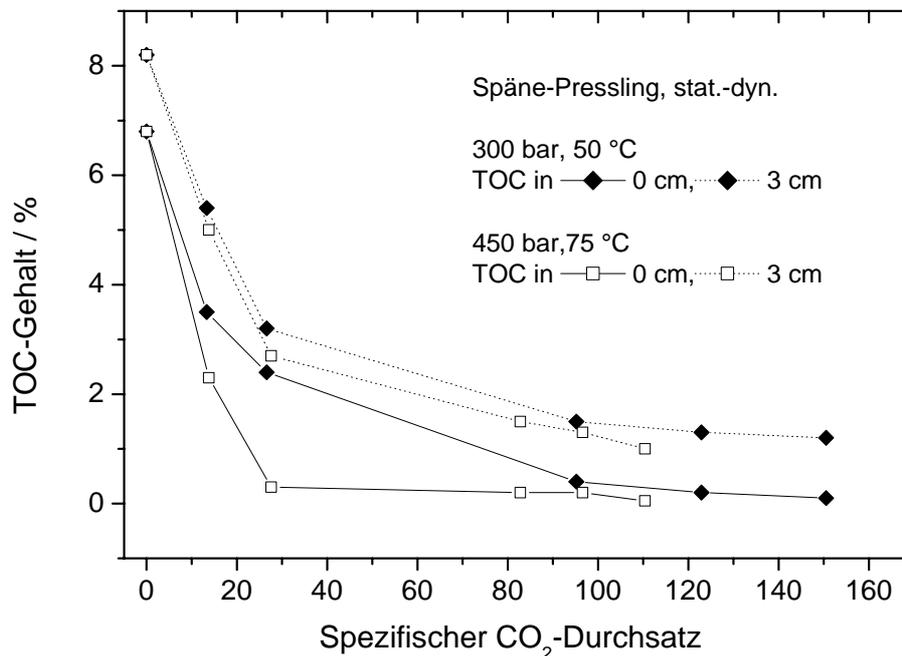


Abb. 27: TOC-Tiefenprofile

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse bei der Entölung der Presslinge wurde für eine weitere Versuchsreihe die Geometrie der Presslinge dahin gehend verändert, dass die Materialstärke der gepressten Körper nur noch 3 cm betrug. Diese neuen scheibenförmigen Presslinge wurden einer statisch-dynamischen Extraktion bei 300 bar und 50°C unterzogen. Die Ergebnisse sind in Abb. 28 zusammengestellt. Die Darstellung der Extraktion über dem spezifischen Durchsatz zeigt eine merkliche Verbesserung der Entölung für diese

Formkörper. Der spezifische Durchsatz konnte bei gleichem Entölungsgrad um ca. 50 % reduziert werden.

Bei der statisch-dynamischen Fahrweise wurde meistens mit einem statischen Schritt von 15 min gearbeitet. Eine längere statische Phase beschleunigte den Extraktionsverlauf nur geringfügig, verlängerte aber den Zeitaufwand für einen Entölungszyklus erheblich. Der Zeitaufwand für die statisch-dynamische Extraktion, mit 15 min statischer Phase, für zylinderförmige Presslinge mit ca. 6 cm Durchmesser und einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von etwa Eins betrug für 300 bar und 50°C ca. 16 Stunden und für 450 bar und 75°C immer noch 12 Stunden. In beiden Fällen wurde der innere Bereich der Presslinge noch nicht vollständig entölt.

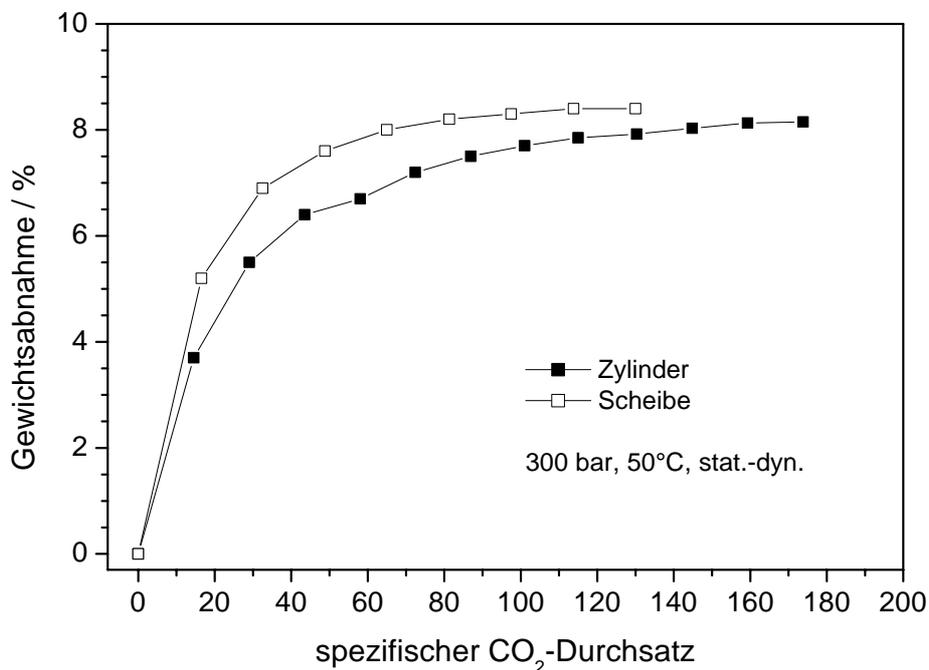


Abb. 28: Entölung von Presslingen unterschiedlicher Form

Wie in Abb. 28 gezeigt, könnte durch eine Veränderung der Form der Presslinge der Zeitbedarf für die Entölung um ca. 50 % reduziert werden. Er liegt dann aber immer noch um den Faktor zehn über der Zeit die zur Entölung von unverpressten Spänen benötigt wurde. Damit erscheint es ökonomisch und technisch überlegenswert die Späne erst zu entölen und sie dann, falls nötig, zu verpressen.

#### 4.3.5 Thermisches Verhalten der Schleifschlämme

Im Zusammenhang mit der Entwicklung des Verfahrens wurden die unterschiedlichsten Schleifschlämme untersucht, die sich erheblich in ihrer physikalischen Beschaffenheit unterscheiden. Je nach Metall bzw. Legierung und Bearbeitungsprozess konnten die Proben sehr

fein- bis grobkörnig, watteartig oder feinspanig sein. Teilweise enthielten die Schleifschlämme noch organische oder anorganische Filterhilfsmittel. Die anhaftenden Schleiföle waren auf der Basis von mineralischen, nativen bzw. synthetischen Grundölen formuliert.

Da die überwiegende Zahl der Proben aus sehr feinkörnigem Material bestand, wurden aus sicherheitstechnischen Überlegungen parallel zu den Entölungsversuchen auch das thermische Verhalten der Originalschlämme und der entölte Materialien untersucht. Mit diesen thermoanalytischen Messungen an den mit CO<sub>2</sub> entölte Schleifschlämme konnte sichergestellt werden, dass die Materialien durch die Abtrennung des anhaftenden Schleiföls keine pyrophoren bzw. thermisch instabilen Eigenschaften annehmen.

Zur Untersuchung der Proben diente ein Simultan-Thermo-Analysengerät Typ STA 409 C der Firma Netzsch, Selb. Das Gerät erlaubte als TG-DTA-System die gleichzeitige Messung der Gewichtsänderung (TG = Thermogravimetrie) und der Wärmetönung (DTA = Differenzthermoanalyse) der Probe für ein vorgegebenes Temperatur-Zeit-Programm. Die DTA misst dabei die Temperaturdifferenz zwischen der Analysen- und einer Vergleichsprobe. Durch eine Reaktion bzw. Umwandlung der Analysenprobe wird Wärme erzeugt bzw. verbraucht und die Temperatur der Analysenprobe und der Vergleichsprobe weichen von einander ab. Die gemessene Temperaturdifferenz kann zur qualitativen bzw. halb-quantitativen Beurteilung der Wärmetönung herangezogen werden. Die benutzte Apparatur gestattet die Durchführung der TG-DTA-Messungen in einer bestimmten Gasatmosphäre bzw. im Vakuum.

Für die Untersuchungen der Metallschleifschlämme wurde das Messgerät mit dynamischer Luftatmosphäre bei Aufheizraten von 1 K/min bis zur maximalen Temperatur von 1200°C betrieben. Bei allen untersuchten Materialien konnte keine Neigung zur Selbstentzündung festgestellt werden [32].

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit den Originalproben und den entölte Metallschleifschlämme durchgeführt. In Tabelle 5a sind die Analysendaten der entölte Probematerialien und die Ölgehalte der Originalproben zusammengestellt. Der Ölgehalt der Originalprobe wurde durch TOC-Messung bestimmt. In den entölte Proben wurde der Restkohlenstoffgehalt durch TC-Analyse bestimmt und mittels Röntgen-Fluoreszenzanalyse die Konzentrationen der Legierungsbestandteile ermittelt.

Die untersuchten Metallschleifschlämme enthielten Schleiföle, die auf mineralischen Grundölen basierten. Die Kenndaten der Schleiföle sind in Tabelle 5b zusammengestellt, sie wurden den Sicherheitsdatenblättern der Schleiföle entnommen.

Beispielhaft für das thermische Verhalten der Metall-Schleifschlämme ist in Abb. 29 das Thermogramm für den ölhaltigen Schleifschlamm Me-3 dargestellt, das beim Aufheizen der Probe in Luft gemessen wurde. Wie die TG-Kurve ausweist, erleidet die Probe im Temperaturbereich bis 400°C durch drei exotherme Reaktionen eine Gewichtsabnahme von insgesamt 30 %. Diese Gewichtsänderung erfolgt in zwei Schritten, wobei die größere Gewichtsabnahme von ca. 20% im Temperaturbereich bis 250°C gemessen wurde. Erst bei höheren Temperaturen nimmt das Gewicht der Probe wieder zu, um insgesamt 30% bezogen auf das Ausgangsgewicht. Diese Gewichtszunahme erklärt sich durch die Oxidation

des Metalls. Der Verlauf der DTA-Kurve für die Originalprobe zeigt die drei exothermen Reaktionen auf, deren Maxima bei 179°C, 243°C und 342°C gemessen wurden. Auch die anderen Schleifschlämme zeigten bei der thermogravimetrischen Untersuchung einen analogen Verlauf der TG- bzw. DTA- Kurven, wobei je nach Öltyp und Metall die Lage der Temperaturmaxima und die Gewichtsänderungen etwas variierten, siehe Tabelle 5b.

Tabelle 5a : Analysen der Metallschleifschlämme

Interne Nr.		Me-1	Me-2	Me-3	Me-4
TC-Original / %		42	12	49	21
TC-entölt / %		1,0	1,4	1,3	2,5
Gew.% (entöltes Material)	S	0,16	n. a.	0,06	0,42
	P	0,15	0,01	0,03	0,08
	Si	0,15	0,12	0,09	11,1*
	Fe	96,8	96,7	97,8	64,2
	Cr	1,29	0,99	0,23	4,34
	Mn	1,18	0,41	0,69	0,25
	V	-	0,11	-	1,19
	Mo	-	-	-	5,49
	Wo	-	-	-	5,36
	Co	-	-	-	1,01

\* Bei Me-4 handelt es sich eine Probe aus der HSS-Bearbeitung. Laut Stahlschlüssel [75] liegt der Si-Gehalt bei HSS-Werkstoffen üblicherweise unter 0,45%. Der mittels RFA gemessene hohe Si-Gehalt der Probe kommt dadurch zustande, dass Me-4 neben dem HSS-Metallanteil noch ein anorganisches Filterhilfsmittels (Kieselgur) enthält.

n. a. = nicht analysiert

Tabelle 5b : Kenndaten der Schleiföle

Interne Nr. Mineralöl		Öl-1	Öl-2	Öl-3	Öl-4
Kohlenwasserstoffgehalt Gew. %	C <sub>aromatisch</sub>	8,5	5,4	5	6,5
	C <sub>paraffinisch</sub>	68	52,2	69	65,2
	C <sub>naphthenisch</sub>	23,5	36,4	26	28,3
Fp / °C		160	168	228	202
Additive		Fettöl P-EP*	Synth. Ester P-Ester	Fette Fettester	P-EP* S-Träger
Exotherme Reaktionen bei Aufheizung in Luft / °C	I	169	150	179	169
	II	280	257	243	274
	III	355	325	342	338

EP\* = Extrem Pressure-Zusätze (P-haltig und frei von Schwermetallen)

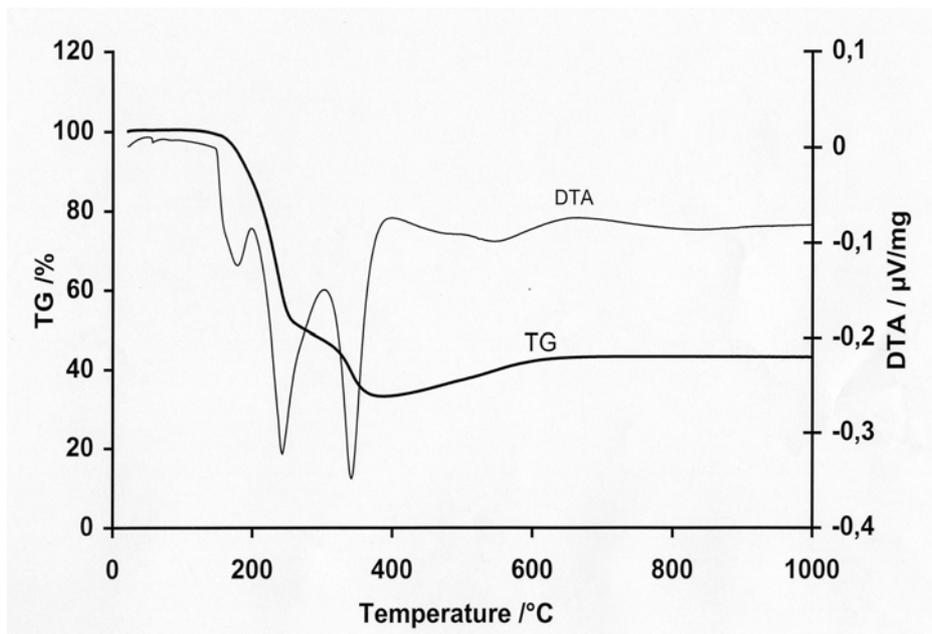


Abb. 29: Thermogramm eines ölhaltigen Metall-Schleifschlammes

Die Untersuchungen zum thermischen Verhalten der ölhaltigen Schleifschlämme zeigten ferner, dass das Temperaturmaxima für die erste exotherme Reaktion (Oxidation einer Komponente des Schleiföls) in der Nähe und teilweise sogar unterhalb des Flammpunkts lag, der in den Sicherheitsdatenblätter für die Schleiföle angegeben wurde, siehe Tabelle.5b.

Interessant könnte dieses thermische Verhalten der Schleifschlämme für deren Lagerung, Handhabung und Aufarbeitung von industriellen Schleifschlamm sein, vor allem wenn die Materialien dabei einer thermischen Belastung oder einer längeren Lagerzeit ausgesetzt werden (vereinzelt wurde über Schwelbrände in Schleifschlamm-Containern berichtet).

#### 4.3.6 Qualität der zurückgewonnenen Öle

Die zurückgewonnenen Schleiföle wurden von den Ölherstellern oder von zertifizierten Öllabors einer Qualitätsanalyse unterzogen. In Tabelle 6 sind einige dieser Ölanalysen zusammengestellt, wobei der Schwerpunkt der Analytik auf den Additivgehalt der Öle gelegt wurde.

Tabelle 6 : Ölanalysen

Grundöl und Herkunft*		Dichte 15 °C g/cm <sup>3</sup>	Viskosität 40 °C mm <sup>2</sup> /s	Neutralisationszahl mg KOH/g	Esterzahl	P <sub>gesamt</sub> %	S <sub>gesamt</sub> %
Synthetische aliphatische Kohlenwasserstoffe							
1	N	0,817	6,5	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
	E	0,817	6,3	2,49	n. a.	n. a.	n. a.
„Das Öl ist durchaus wieder zu verwenden.“							
Hydrocrack-Syntheseöl							
2	U	n. a.	n. a.	8,7	7,7	0,13	0,30
	E	n. a.	n. a.	6,0	7,7	0,10	0,32
Hochraffiniertes Mineralöl							
3	U	0,844	5,33	3,36	n. a.	0,15	n. a.
	E	0,843	5,16	3,33	n. a.	0,15	n. a.
Hochraffiniertes Mineralöl							
4	N	0,859	16,5	0,3	29,0	n. a.	n. a.
	U	0,862	20,8	0,2	29,4	n. a.	n. a.
	E	0,861	20,9	0,4	30,8	n. a.	n. a.
„Die ermittelten Daten stimmen sehr gut mit denen des Originals überein.“ (Leichter Anstieg der Viskosität evtl. durch Eindringen von Hydrauliköl aus der Bearbeitungsmaschine)							
Hochraffiniertes Mineralöl							
5	N	0,876	57,0	n. a.	n. a.	0,05	0,75
	U	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	0,01	0,60
	E	0,862	45,6	n. a.	n. a.	0,01	0,55
Biologisch gut abbaubare Esterkomponenten							
6	N	0,908	7,5	2,2	260	n. a.	n. a.
	E	„Zurückgewonnenes Öl kann direkt wieder eingesetzt werden.“					

\*Herkunft der Ölprobe:

N = Originalöl,

U = Öl aus dem Umlauf der Bearbeitungsmaschine

E = mit EMSIC zurückgewonnenes Öl

n.a.= nicht analysiert

Zur Beurteilung der Qualität der mit EMSIC zurückgewonnenen Öle wurden diese anfangs mit dem Originalöl und später nur noch mit dem Öl verglichen, das zum Zeitpunkt der Entnahme des Schleifschlammes im Ölkreislauf der Bearbeitungsmaschine umlief, da nur hier ein Vergleich sinnvoll ist.

Die Analysen belegen, dass die Qualität der zurückgewonnenen Öle und ihr Additivgehalt dem des umlaufenden Öls entspricht. Damit können die mit EMSIC zurückgewonnenen Öle direkt wieder dem Bearbeitungsprozess zugeführt werden, was von einigen Öl-Herstellern auch bescheinigt wurde.

#### 4.4 Technische Umsetzung und Kosten

Zur Maßstabsvergrößerung des Verfahrens wurden die im Labor für ein bestimmtes Material erarbeiteten Entölungsparameter wie Druck, Temperatur und spezifischer CO<sub>2</sub>-Durchsatz in der Bench-Scale-Anlage im Kilogramm-Maßstab überprüft. Mit diesem Übergang vom Labor zur Bench-Scale-Anlage konnte ein Scale-Up-Faktor von rund 1000 demonstriert werden. In Abb. 30 sind für ein Material die Extraktionskurven für beide Maßstäbe miteinander verglichen.

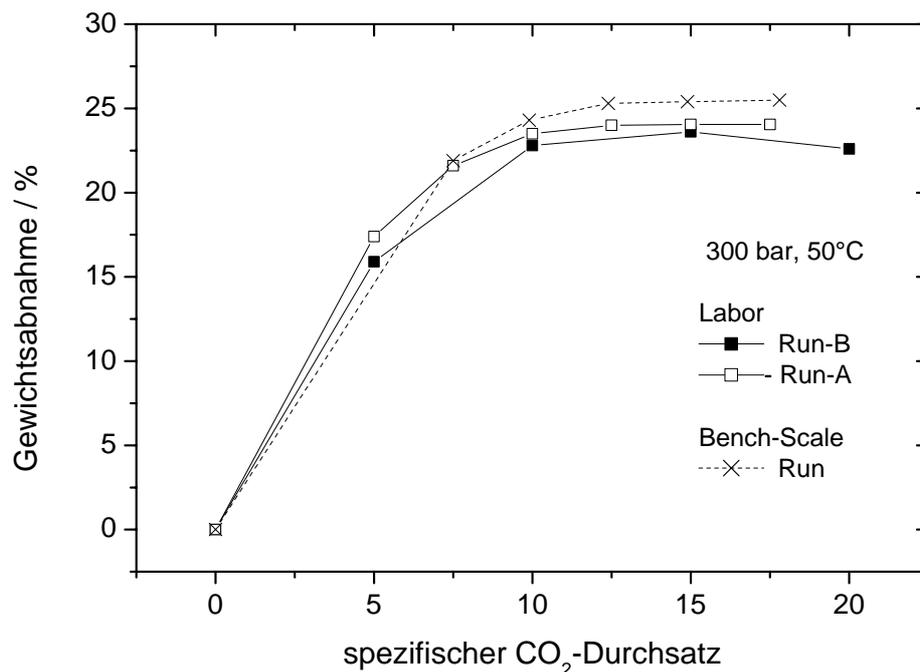


Abb. 30: Scale-Up vom Labor auf den Bench-Scale-Maßstab

Außer der Verifizierung der Betriebsparameter dienen die Bench-Scale-Versuche auch der Demonstration der kontinuierlichen Abtrennung des Öls und der Kreisführung des CO<sub>2</sub>. Bei den Bench-Scale-Experimenten wurden 2-5 kg Material eingesetzt und das zurück-gewonnene Öl diente den Erzeugern der Schleifschlämme zu ersten Ölanalysen.

In einigen Experimenten wurde zur Überprüfung der Durchströmung der Extraktorfüllung das Verteilungsprofil des Restöls (als TOC analysiert) in der Schüttung gemessen. In Abb. 31 sind für einen Schleifschlamm die gemessenen Profile für einen spezifischen  $\text{CO}_2$ -Durchsatz von 3 und 5  $\text{kg CO}_2/\text{kg}$  Material dargestellt. Die Profile zeigen deutlich den Verlauf der Entölung vom  $\text{CO}_2$ -Eintritt bis zum Austritt aus der Extraktorfüllung an. Mit steigendem spezifischen Durchsatz nimmt der bereits entölte Anteil im Extraktor zu.

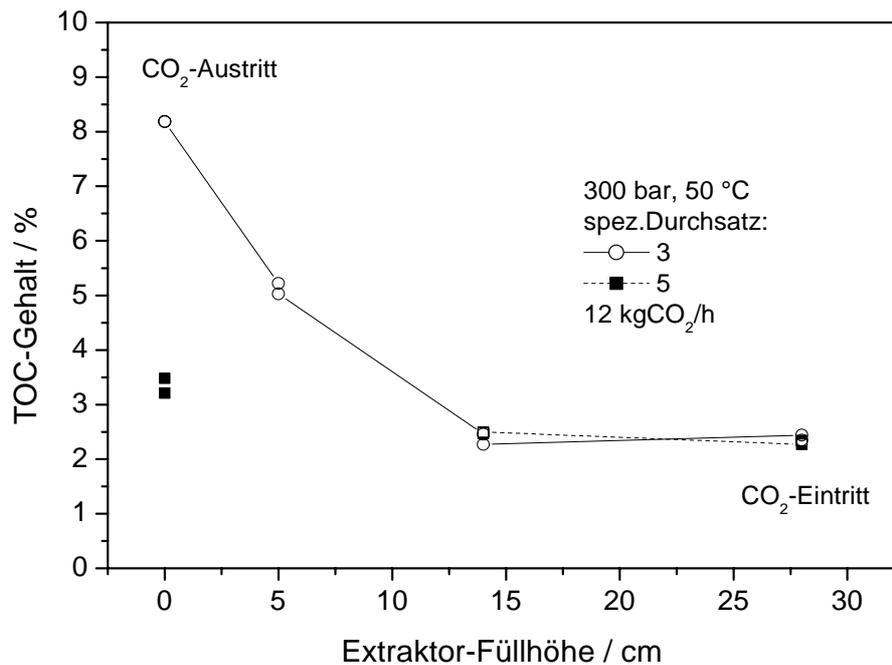


Abb. 31: TOC-Verteilung in einer Bench-Scale-Extraktor-Füllung

Um den Durchsatz einer Extraktionsanlage zu erhöhen oder eine quasi-kontinuierliche Fahrweise zu erlauben, könnten zwei oder mehrere Extraktoren in Reihe geschaltet werden. Für diese Fahrweise wurde im Bench-Scale-Maßstab aus dem Verlauf der Extraktion der Zeitpunkt zum Zuschalten des nächsten Extraktors ermittelt. In Abb. 32 ist für ein solches Experiment der Verlauf der Extraktion aufgetragen, wobei sowohl die extrahierte Ölmenge pro Extraktionsschritt wie auch die Summenkurve eingezeichnet wurden. Die Ölmenge pro Extraktion nimmt nach Durchsatz von 10  $\text{kg CO}_2/\text{kg}$  Material deutlich ab, d.h. das  $\text{CO}_2$  erreicht nicht mehr seine volle Beladung. Die Summenkurve belegt, dass die Füllung des ersten Extraktors zu über 80 % entölt ist. Sie wird durch weiteres frisches  $\text{CO}_2$  vollständig entölt. Ab diesem Zeitpunkt könnte der nächste Extraktor zugeschaltet werden. Das jetzt nur noch wenig beladenen  $\text{CO}_2$  des ersten Extraktors durchströmt dann zusätzlich den Zweiten, sättigt sich dort bis zur maximalen Beladung und beginnt mit der Entölung der Füllung des zweiten Extraktors. Nach Abschluss der Entölung von Extraktor 1 wird das frische  $\text{CO}_2$  direkt in Extraktor 2 eingespeist. Gegebenenfalls kann dann auch schon ein weiterer Extraktor mit einer neuen Füllung Schleifschlamm nachgeschaltet werden.

Mit dieser Fahrweise wird der pro Extraktor notwendige spezifische Durchsatz eingehalten, durch die Reihenschaltung reduziert sich aber die dafür notwendige Zeit, da zwei oder mehr Extraktoren gleichzeitig vom CO<sub>2</sub> durchströmt werden.

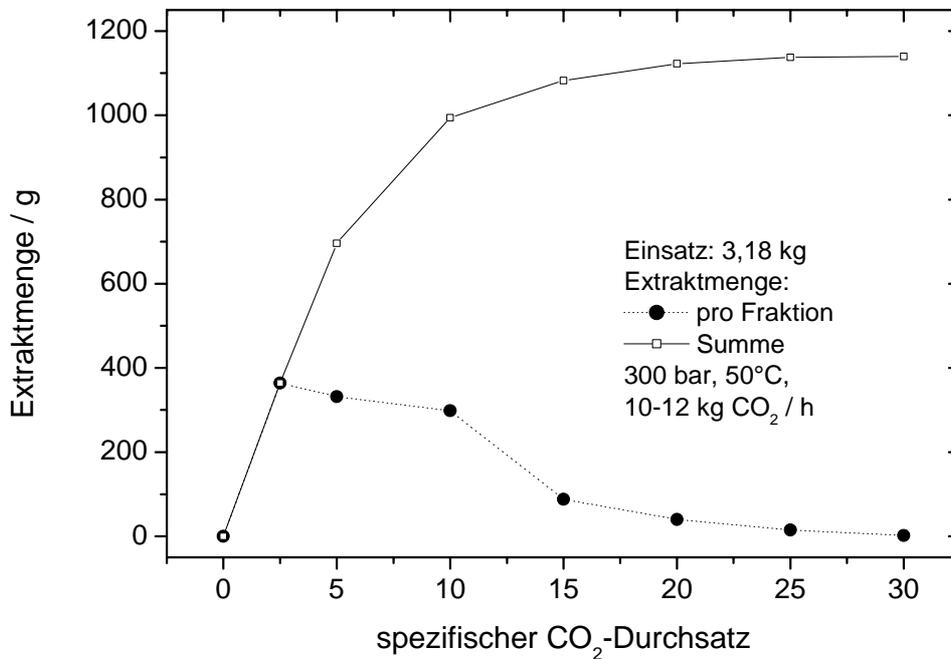


Abb. 32: Verlauf der Entölung im Bench-Scale-Maßstab

Aufbauend auf den Bench-Scale-Ergebnissen konnte 1995 zum Abschluss der Prozess-Entwicklung die Entölung im technischen Maßstab demonstriert werden. Dazu wurden drei verschiedene Typen von Schleifschlämmen mit 1,1 Tonnen Gesamtgewicht in sieben Batch-Extraktionen entölt [22]. Das Volumen des benutzten technischen Extraktors betrug 200 Liter und pro Batch konnten, je nach Typ und Zusammensetzung der Schleifschlämme, 100 - 240 kg eingesetzt werden. Die Entölungszeiten pro Charge lagen bei 1-3 Stunden und wurden außer von der Einsatzmenge auch von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, dem Öltyp, dem Anfangsölgehalt und dem Gehalt an Filterhilfsmitteln beeinflusst.

In Abb. 33 sind für einen Schleifschlamm die Verläufe für die Labor- und Bench-Scale-Extraktion sowie für die Entölung im 200 Liter-Maßstab nebeneinander dargestellt. Die Extraktionen zeigen in ihren Verläufen eine gute Übereinstimmung und belegen damit, dass sich die Labordaten ohne Scale-Up-Effekte auf den 200 Liter-Maßstab übertragen lassen. Dies entspricht einem Scale-Up-Faktor von 100 für die Bench-Scale-Ergebnisse und von größer als 10.000 für die Laborergebnisse.

Für einen potentiellen Anwender und Kunden des EMSIC-Verfahrens ergeben sich aus diesem Scale-Up-Verhalten folgende Vorteile:

- Das Entölungsverhalten eines Materials kann relativ schnell und preisgünstig im Labor geprüft werden.
- Die Entölung im industriellen Maßstab kann mit den im Labor bestimmten Parametern erfolgreich durchgeführt werden.
- Anhand dieser Labordaten kann bereits eine belastbare Abschätzung der Kosten der Entölung durchgeführt werden, mit der der potentielle Kunde eine firmenspezifische Kosten-Nutzen-Analyse durchführen kann.
- Dem potentiellen Kunden bzw. Anwender stehen aus dem Bench-Scale-Experiment bereits sehr frühzeitig größere Mengen an zurückgewonnenem Öl für ausführliche analytische Qualitätskontrollen zur Verfügung.

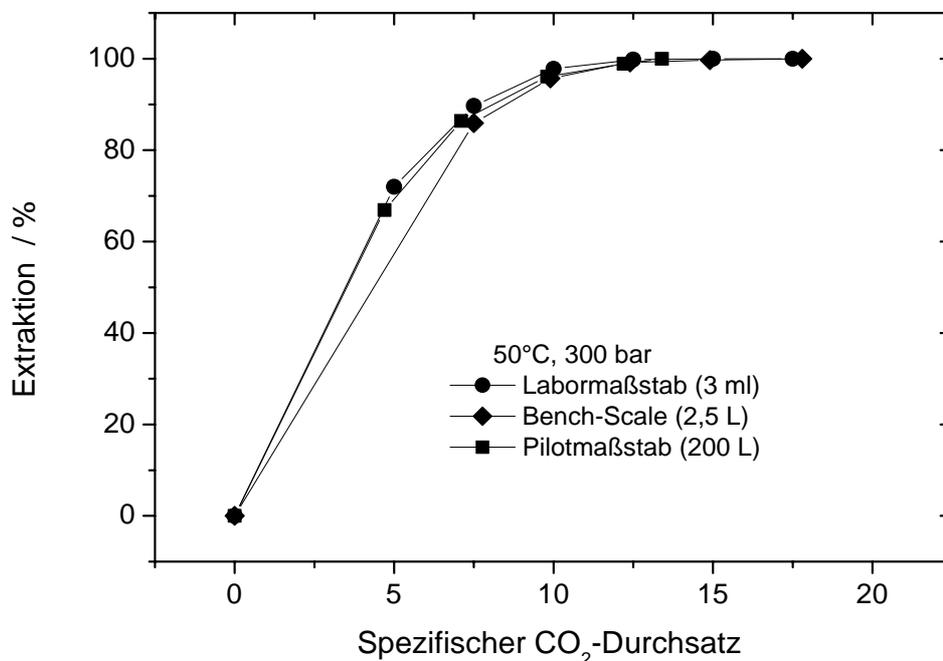


Abb. 33: Scale-Up für die Entölung eines Metall-Schleifschlammes

Ein sehr wichtiger Punkt bei der Verfahrensentwicklung war neben der Frage nach der Qualität der zurückgewonnenen Öle auch die Frage nach den Kosten des Verfahrens. Bei der im Jahr 1995 durchgeführten ersten technischen Schleifschlamm-Entölung wurden deshalb auch die Energie und der CO<sub>2</sub>-Verbrauch für die Entölung gemessen, wobei der gesamte

Energieverbrauch von ca. 0,8 kWh / kg Schleifschlamm jeweils auch nach Heiz- und Kühlenergie gesondert erfasst wurde [22].

Diese Daten wurden den potentiellen Kunden bzw. Anwendern zur Verfügung gestellt, um ihnen die Errechnung der Kosten für die Entölung nach dem EMSIC-Verfahren mit firmenspezifischen Kostensätzen zu ermöglichen.

In einer ersten Abschätzung der Verarbeitungskosten auf Basis der obigen Daten und der Annahme einer Jahreskapazität der Anlage von ca. 1100 t/a errechneten wir einen Wert von ca. 900 DM/t Schleifschlamm. Dieser Betrag setzte sich zu 28 % aus dem Kapitaldienst, zu 35 % aus Personalkosten und 37 % aus den Kosten für Betrieb und Instandhaltung zusammen. Mit diesen Verarbeitungskosten verrechnet werden können die eingesparten Entsorgungskosten, ein Erlös für den Metallanteil der entölten Materialien und die Gutschrift für das rezyklierte Öl, da dafür ja kein Neumaterial gekauft werden muss.

Kommerziell haben bisher die Firmen HIM bzw. deren Tochter die HIMTECH und RES die Entölung mittels überkritischem CO<sub>2</sub> zu Preisen ab 700 DM/t Schleifschlamm angeboten [12]. Leider war die Resonanz der metallverarbeitenden Industrie sehr reserviert, so dass beide Firmen die zur Verfügung stehenden freien Extraktionskapazitäten der Hopfenindustrie für dieses Entölungsverfahren nicht wirtschaftlich nutzen konnten und diese Dienstleistung derzeit nicht mehr kommerziell anbieten.

Rückblickend dürfte die Vielzahl der Anfallstellen, mit meist relativ kleinen Mengen an sortenreinen Metall-Schleifschlämmen, eine der Ursachen für die schlechte Auslastung der angemieteten Extraktoren gewesen sein. Nur durch einen erhöhten Logistikaufwand scheint eine sortenreine Behandlung bei gleichzeitig besserer Nutzung der Extraktionskapazitäten sinnvoll möglich zu sein.

Bisher war das Verfahren vor allem für die Entölung von Metallschleifschlämmen und Spänen aus der Be- und Verarbeitung von hochlegierten Stählen angeboten worden. Mit dem zunehmenden Einsatz von Leichtmetall-Legierungen z.B. im Automobilbau ergibt sich u.U. ein neuer Bedarf für die Entölung mittels komprimiertem CO<sub>2</sub>. Vor allem wenn bei der Be- und Verarbeitung ein höheres Aufkommen an Leichtmetall- Spänen und Schlämmen zu erwarten ist und an deren direkte metallurgische Rezyklierung gedacht wird. Ferner könnte die Einführung der Multifunktionsöle in die Metall-Bearbeitung zu einem erhöhten Anfall von Spänen und Schleifschlämmen führen, die alle mit dem gleichen Öl behaftet sind. Eine Entölung mittels CO<sub>2</sub> mit integrierter Rückgewinnung des Multifunktionsöls könnte in dem Fall wirtschaftlich interessant werden.

Im Rahmen der Entwicklung und Demonstration des EMSIC-Verfahrens konnte im ITC-CPV mit verschiedenen Aluminium- und Magnesium-Schleifschlämmen und Spänen gezeigt werden, dass dieses Entölungsverfahren auch zur Entölung von bereits gepressten bzw. brikettierten Leichtmetall-Spänen und Schleifschlämmen geeignet ist. Begleitende thermogravimetrische Untersuchungen zeigten ferner für die unverpressten entölten Späne der Leichtmetall-Legierungen kein erhöhtes Brandrisiko an.

## 5. Literatur

- [1 ] Tagungsband: ABAG-Seminar am 30.11.1999 in Stuttgart-Weilimdorf  
Metallbe- und -verarbeitung; Abfall- und Kosteneinsparung - kein Widerspruch
- [2 ] Tagungsband: ABAG-Seminar am 23.6. 1998 in Rastatt: „Schleifschlamm“
- [3 ] Tagungsband: Seminar der Fraunhofer Gesellschaft am 17.4.1997 in Stuttgart:  
„Industrieschlämme - Vermeidungswege, Verwertungsstrategien und Beseitigung“
- [4 ] Tagungsband: 2.Bremer Kühlschmierstoff-Workshop am 11.-12.9.1996 in  
Bremen
- [5 ] Forum des Landesverbands BW Industrie und ABAG, am 19.6.1995 in Stuttgart  
„Verwertung von ölhaltigen Schleifrückständen-Schwerpunkt Brikettierung“
- [6 ] Fachsymposium der ABAG und Landesverband BW Industrie, 14.3.1995 in  
Stuttgart: „Schleifrückstände - Vom Sonderabfall zur Verwertung“
- [7 ] Tagungsband Praxis-Forum Umwelt am 20.-21.1.1994 in Frankfurt: „ Brennpunkt  
Galvanik- und Schleifschlämme“ Technik und Kommunikation Verlags GmbH,  
Berlin
- [8 ] Tagungsband: Workshop des Instituts für Umwelttechnologie und  
Umweltanalytik, JUTA, am 16.-17.6.1994 in Duisburg: „Verwertung und Aufbe-  
reitung von öl- und emulsionsbehafteten Spänen und Schleifschlämmen der  
metallverarbeitenden Industrie“
- [9 ] ABAG und Informationszentrum für betrieblichen Umweltschutz (IBU) Tagungs-  
band der Fachtagung am 8.6.1994 in Karlsruhe: „Abfallarme Konzepte für die  
Metallbe- und -verarbeitung“
- [10 ] Abschlussbericht des Arbeitskreises 14 der Kommission der Niedersächsischen  
Landesregierung, Dez. 1994: „Ölbehaftete Späne und Metallschlämme“
- [11 ] ABAG-itm-Projektbericht, März 1999 „Auftrennen von ölhaltigen Schleif-  
Schlämmen durch Vakuumtrocknung“
- [12 ] D. Fröhlich; Durch CO<sub>2</sub>-Extraktion wird Schlamm zur Goldgrube  
Industrieanzeiger 121 (1999) Nr.16, 42-43
- [13 ] R. Bock, H.-W. Hoffmeister; Umweltverträgliche Schleifbearbeitung durch Einsatz  
nativbasierter KSS Schriftenreihe des Praxis-Forum Band 10 „Schmierstoff-  
Forum“ (1997) 290-305

- [14] H.W. Hoffmann, R. Bock, M. Bahadir, S. Liedtke; Umweltverträglichere Produktion durch betriebsinterne Rückführung von KSS; Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben Az 06163, Bundesstiftung Umwelt (1999)
- [15] F. Hugo, A. Melber, E. Wanetzky, J. Maurer; Recycling von ölhaltigen Schleifschlämmen; MO 49 (1995) 428-431
- [16] V. Spanken, M. Graller; Reinigungsverfahren für ölverunreinigte Metall- Bearbeitungsrückstände; Metall 44 (1990) 1200-1203
- [17] H. Schulz; Verfahren zur nasstechnischen Entölung von Metallspänen und Kleinteilen; Metall 49 (1995) 202-205
- [18] G. Ortlieb; Metallspäne hochrein aus der Waschanlage; VDI-Nachrichten Nr.36 vom 9.9.1994
- [19] K. D. Steiner; Verwertbarer Schleimschlamm; MAV (1996) 82-83
- [20] J. Schön, N. Dahmen, H. Schmieder; „Abfallbehandlung mit Kohlendioxid; Chemie-Anlagen und Verfahren, Heft Dezember (1994) 10-11
- [21] N. Dahmen, J. Schön, P. Schwab, H. Wilde, H. Schmieder; Extraktive Abtrennung von Ölen aus Schleif- und Metall-Bearbeitungsrückständen mit überkritischem Kohlendioxid; KfK-Nachrichten 26 (1994) 128-132
- [22] J. Schön, N. Dahmen, E. Dinjus, H. Schmieder; Verfahren zur Entölung von Metallschleifschlämmen; 2. Intern. Symp. der Fraunhofer Gesellschaft „Produzieren in der Kreislaufwirtschaft“ am 1.-2.10.1997 in Düsseldorf, Tagungsband Seite 26.1-26.13
- [23] J. Schön, N. Dahmen, H. Schmieder, E. Dinjus; EMSIC - Ein Verfahren zur Rückgewinnung von Kühlschmierstoffen; Tribologie-Fachtagung 1999 am 27.-28.9.1999 in Göttingen, Bd II, 57/1-57/13
- [24] J. Schön, N. Dahmen; Möglichkeiten der Teilereinigung mit überkritischem Kohlendioxid; Schriftenreihe des Praxis-Forum, Band 11 „Oberflächentechnik“ (1996) 31-42
- [25] N. Dahmen, J. Schön, H. Schmieder; Teilereinigung mit komprimiertem Kohlendioxid; Galvanotechnik 90 (1999) 1993-1996
- [26] E. Stahl, K. W. Quirin, D. Gerard; Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination; Springer Verlag, Berlin, (1987)
- [27] M.A. McHugh, V.J. Krukonis; „Supercritical Extraction - Principles and Practice“ Butterworth Publisher, Stoneham, MA, USA (1986)

- [28] J.W. King, G.R. List (Hrsg); „Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry“; AOCS Press, Champaign, IL, USA (1996)
- [29] M.D. Luque de Castro, M. Valcarcel, M.T. Tena; „Analytical Supercritical Fluid Extraction“; Springer-Verlag, Berlin (1994)
- [30] S.R. Allada; Solubility Parameters of Supercritical Fluids; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 23 (1984) 344-348
- [31] J.C. Gidding et.al.; High Pressure Gas Chromatography of Nonvolatile Species; Science 162 (1968) 67-73
- [32] R. Stahl, J. Schön; Thermal Behaviour of Oil Contaminated Residues from Metal Cutting; Thermochemica Acta 354 (2000) 15-19
- [33] Th. Berger, F. Ihlenburg; Entölen von Metallschlämmen; WLB Wasser, Luft, Boden Heft 11-12 (1998) 57-58
- [34] Messer-Griesheim, Krefeld; Kritischer Kreislauf; Process Heft 4 (2000) 154-157
- [35] BIVA, Beratung und Information zur Vermeidung und Verwertung abgabepflichtiger Sonderabfälle, Wiesbaden, Info-Blatt: „Ölhaltige Schleifschlämme“ (1997)
- [36] UBA, Berlin und Lahmeyer ERM International/ABAG-itm; „Aufkommen und Entsorgung produktionsspezifischer Abfälle“; Rahmenbericht zum Forschungsvorhaben 297 35 503 (März 1999) 77-83
- [37] J. Schön, N. Dahmen, S. Pitter, E. Dinjus; TESSA –Teststand zur katalytischen Synthese in komprimiertem CO<sub>2</sub>; GVC- Fachausschuss Hochdrucktechnik, 7.-8.3.2002, Bochum
- [38] K. Buchmüller, N. Dahmen, E. Dinjus, D. Neumann, B. Powietzka, S. Pitter, J. Schön, Control of homogeneously catalysed reactions by phase equilibria; Green Chemistry 5 (2003) 218-223
- [39] Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis-AVV; Bundesgesetzblatt 1 (2001) 3380-3406; oder über BMU in [www.bmu.de/download/b\\_abfallw\\_abfallverzeichnis.php](http://www.bmu.de/download/b_abfallw_abfallverzeichnis.php)
- [40] J. Eckebrecht; „Konzepte für die Aufbereitung von Schleifschlämmen“; VSI-Tagung „Kühlschmierstoffe für die Metallbearbeitung“ 20.-21.3.2001, Frankfurt
- [41] H. Nömayr; „Entölung von Schleifschlämmen und Wiederverwendung gewonnenen Öles“ VSI-Tagung „Kühlschmierstoffe für die Metallbearbeitung“ 20.-21.3.2002, Frankfurt

- [42] S. Mozer; „Wertstoffrückgewinnung aus Metallschleifschlämmen“; Info des Fraunhofer-Instituts für Verfahrenstechnik und Verpackung, Freising (1999) ([www.ivv.fhg.de](http://www.ivv.fhg.de))
- [43] K. Lamprecht, persönliche Mitteilung; Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes; Montanuniversität Leoben, Österreich (1999)
- [44] N. Dahmen, J. Schön, H. Schmieder; Extraktive Abtrennung von Ölen aus Glas- und Metall- Bearbeitungsrückständen mit überkritischem Kohlendioxid; Chemie-Ingenieur-Technik 67 (1995) 1501-1504
- [45] W. Majewski, M. Perrut; Treatment and Recycling of the Wastes from Metallurgical Processes; Proceedings of the 7. Meeting on Supercritical Fluids, Vol.2 (2000) S. 723-730
- [46] F. Gockel, T. Berger; „Degreasing and Sludge Separation with Supercritical CO<sub>2</sub>“; Chemical Engineering Transactions Vol. 2 (2002) S. 879-884
- [47] N. Dahmen et. al.; Solubility of Technical Oils in Supercritical CO<sub>2</sub>; in “High Pressure Chemical Engineering”; Ph.R. von Rohr, Ch. Trepp (Hrsg.), Elsevier Science B.V., (1996) 515-518
- [49] J. Schön et. al.: Verfahren zur Entölung von Metallschleifschlämmen; Werkstoffwoche`98, Band VI (1999), 719-724
- [50] J. Schön, N. Dahmen, E. Dinjus; Entölung von Metallschleifschlämmen; Tribologie + Schmierungstechnik 48 (2001) Heft 6, 32-39
- [51] J. Schön, N. Dahmen, H. Schmieder, K. Ebert; Separation of Oil- Contaminated Glass Grinds by Supercritical Fluid Extraction; Separation Science and Technology 32, 1-4 (1997) 883-897
- [52] J. Chrastil; Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases; J. Phys. Chem. 86 (1982) 3016-3021
- [53] J. M. del Valle, J. M. Aguilera; An Improved Equation for Predicting the Solubility of Vegetable Oils in CO<sub>2</sub>; Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 1551-1553
- [54] M.A. Ribeiro, M.G. Bernardo-Gil; Solubilities of Triolein in Supercritical CO<sub>2</sub>; J. Chem. Eng. Data 40 (1995) 1188-1192
- [55] H. Sovova, M. Zarevucka, M. Vacek, K. Stransky; Solubility of two Vegetable oils in Supercritical CO<sub>2</sub>; J. Supercritical Fluids 20 (2001) 15-28
- [56] E.Reverchon, P.Russo, A.Stassi; Solubilities of solid Octacosane C<sub>28</sub> and Triacontane C<sub>30</sub> in Supercritical CO<sub>2</sub>; J.Chem. Eng. Data 38 (1993) 458-460

- [57] I. Ashour, H. Hammam; Equilibrium Solubility of Pure Mono-, Di-, and Trilaurin in Supercritical CO<sub>2</sub>; J. Supercritical Fluids 6 (1993) 3-8
- [58] D.L. Pearce , P.J. Jordan; Solubility of Triglycerides in Carbon Dioxide; Proceedings on the 2. International Symposium on Supercritical Fluids Boston, (1991) 478-481
- [59] Th. Bamberger, et. al.; Measurement and Model Prediction of Solubilities of Pure Fatty Acids, Pure Triglycerides and Mixtures of Triglycerides in Supercritical Carbon Dioxide; J. Chem. Eng. Data 33 (1988) 327-333
- [60] K.D. Wagner; „Löslichkeitsverhalten reaktiver Systeme in überkritischem Kohlendioxid“; FZKA-Bericht 6416 (2000)
- [61] W.J. Schmitt, R.C. Reid; „The Solubility of Paraffinic Hydrocarbons and their Derivatives in Supercritical Carbon Dioxide; Chem. Eng. Comm. 64 (1988) 155-176
- [62] M. Zou, Z.R. Yu, P. Kashulines, S.S.H. Rizvi, J.A. Zollweg; Fluid-Liquid Phase Equilibria of Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Carbon Dioxide; Journal of Supercritical Fluids 3 (1990) 23-28
- [63] H. Hammam; Solubilities of Pure Lipids in Supercritical Carbon Dioxide; Journal of Supercritical Fluids 5 (1992) 101-106
- [64] A. Jouyban, H.K. Chan, N.R. Forster; Mathematical Representation of Solute Solubility in Supercritical Carbon Dioxide using Empirical Expressions; Journal of Supercritical Fluids 24 (2002) 19-35
- [65] R.E. Fornari, P. Alessi, I. Kikic; Review: „High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated 1978-1987; Fluid Phase Equilibria 57 (1990) 1-13
- [66] J. Schön, N. Dahmen; „Verfahren zur Extraktion von Verunreinigungen aus Schüttungen mittels überkritischer Fluide“; DE-OS-19 858 507 (8.7.1999)
- [67] M. Perrut, V. Perrut ; Equipment for Liquid CO<sub>2</sub> Cleaning; Proceedings of the 5. Meeting on Supercritical Fluids, Vol. 2 (1998) 171-174
- [68] W.G. Schultz, J.M. Randall; Liquid Carbon Dioxide for Selective Aroma Extraction; Food Technology 24 (1970) 94-97
- [69] T.H. Grouw; Solubility of C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> Aromatic Hydrocarbons in Liquid CO<sub>2</sub>; Journal of Chemical and Engineering Data 14 (1969) 473-475
- [70] T.H. Grouw; „Solubility of C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> Aromatic Hydrocarbons in Liquid CO<sub>2</sub>; Journal of Chemical and Engineering Data 15 (1970) 317-320

- [71] E.L. Quinn; Solubility of Lubricating Oil in Liquid Carbon Dioxide; Ind. Eng. Chem. 20 (1928) 735-737
- [72] A.W. Francis; Ternary Systems of Liquid Carbon Dioxide; J. Phys. Chem. 58 (1954) 1099-1114
- [73] A.W. Francis; Solvent Extraction with Liquid Carbon Dioxide; Ind. Eng. Chem. 47 (1955) 230-233
- [74] H.H. Lauer et al.; Mobile Phase Transport Properties of Liquefied Gases in Near-critical and Supercritical Fluid Chromatography; Anal. Chem. 55 (1983) 1370-1375
- [75] Stahlschlüssel; 16. erweiterte Auflage (1992); Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, Marbach