

# Komprimiertes Kohlendioxid – eine Alternative als Reinigungsmedium

N. Dahmen, ITC

## Problem industrielle Reinigung

Reinigen wird gemäß DIN 50902 definiert als Oberbegriff für das Entfernen von unerwünschten Stoffen von der Oberfläche. Die Teilereinigung ist ein Prozessschritt, bei dem metallische Kleinteile nach ihrer Fertigung und vor einer Weiterverarbeitung von anhaftenden Kühlschmierstoffen und Schmutzresten anderer Art befreit werden [1]. Entsprechend der Vielfalt verschiedener Bearbeitungsverfahren wie Drehen, Tiefziehen, Stanzen u.a.m. variiert auch Menge, Art und Zusammensetzung der Verunreinigungen. Dies können Reste von Kühlschmierstoffen (KSS), Späne, Pigmente, Korrosionsschutzmittel und anderes sein. Die nachfolgende Verwendung der Teile bestimmt die Reinheitsanforderung für die Teile bzw. den Reinigungsprozess. Stand der Technik sind derzeit im wesentlichen die Reinigung mit wässrigen Reinigungssystemen sowie mit chlorierten oder brennbaren Kohlenwasserstoffen. Die mit diesen Reinigern verbundenen Probleme leiten sich von deren Toxizität, Brennbarkeit bzw. chemischen Komplexität der waschaktiven und anderer Zusätze ab, weshalb diese Lösungsmittel in geschlossenen Kreisläufen gefahren werden müssen. In der Fertigungstechnik ist Reinigung fast ausnahmslos ein Produktionsschritt, der zwar die Qualität und Kosten eines Produktionsverfahrens beeinflusst, aber nicht im Sinne einer Wertschöpfung die Eigenschaften des Produktes bestimmt, wie dies in den vor- und nachgeschalteten Prozessschrit-

ten der Fall ist. In dieser Ambivalenz bewegt sich die stark problemorientierte Reinigungstechnik, die wesentlich von den Produkthanforderungen, aber auch durch Bestimmungen des Arbeits- und Umweltschutzes und andere Rahmenbedingungen beeinflusst wird.

## CO<sub>2</sub> als Lösungsmittel

Komprimiertes Kohlendioxid im flüssigen oder überkritischen Zustand weist unter Druck ein Lösevermögen für viele organische Stoffe auf. Diese Eigenschaft ermöglicht grundsätzlich die Eignung des Kohlendioxids als Lösungsmittel in der Reinigungstechnik, sowohl für die Textil- als auch die Teilereinigung. Die Extraktion mit Hilfe komprimierter Gase ist nicht prinzipiell neu. In der Lebensmittel- und Pharmaindustrie wird insbesondere Kohlendioxid bereits seit Jahren zur Extraktion von Naturprodukten eingesetzt. Die bekanntesten Beispiele sind die Entkoffeinierung von Kaffee und Tee, die Hopfenextraktion sowie die Gewinnung von Geschmacks- und Duftstoffen aus Kräutern und Gewürzen. Im ITC-CPV wurde diese Technik auf die Behandlung von Sonderabfällen aus der glas- und metallbearbeitenden Industrie übertragen [2]. Die Rückgewinnung von Bearbeitungsölen wurde erfolgreich demonstriert und als EMSIC-Verfahren in Lizenz an die HIMTech, Wiesbaden, vergeben. Bei der Evaluation weiterer Anwendungsgebiete wurde die Teilereinigung mit ihren speziellen Anforderungen aufgegriffen [3]. Über den einfachen Lösungsmittlersatz hinaus soll die CO<sub>2</sub>-Rei-

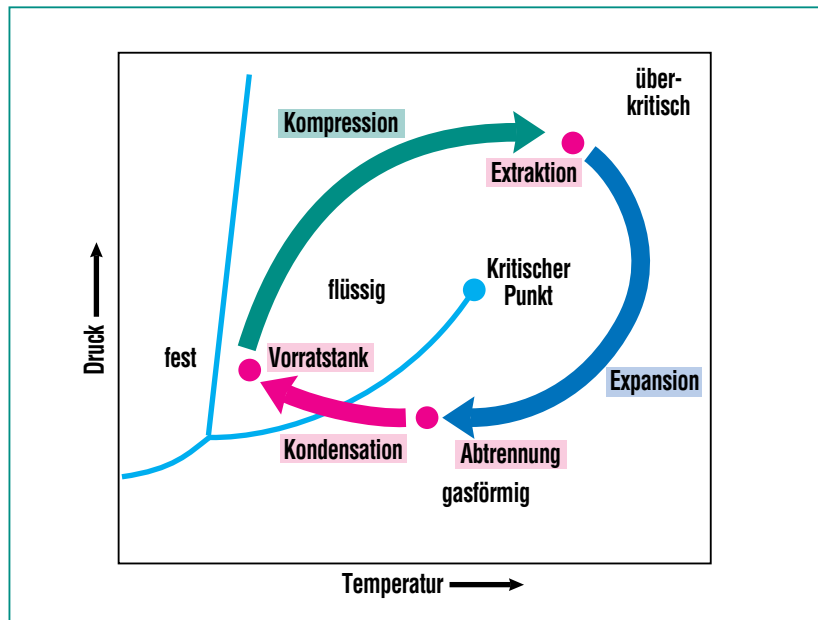
nigungstechnik neue Anwendungen erschließen bzw. eine Alternative im Hinblick auf wachsenden Anforderungen an die moderne Reinigung insbesondere auf dem Gebiet der Feinreinigung bieten. In den F+E-Arbeiten sollte die Eignung des Verfahrens aufgrund von Labor- und Technikumsversuchen für unterschiedliche Proben aus der industriellen Fertigung erprobt, für ausgewählte Beispiele optimale Verfahrensbedingungen hinsichtlich Druck, Temperatur, und CO<sub>2</sub>-Durchsatz ermittelt, die technische Machbarkeit durch ein Verfahrens- und Anlagenkonzept verifiziert und eine ökonomische und ökologische Bewertung des Verfahrens vorgenommen werden.

## Das Verfahren

Abb. 1 zeigt den Ablauf des Verfahrens in einem Druck-Temperatur-Schema. Mit eingezeichnet ist die Dampfdruckkurve des Kohlendioxids und sein kritischer Punkt. Ausgehend vom Vorrattank wird das flüssige CO<sub>2</sub> über eine Pumpe und einen Wärmetauscher auf die gewünschten Betriebsparameter von maximal 100°C Temperatur und 300 bar Druck gebracht. In dem Reinigungsbehälter, der kontinuierlich durchströmt wird, nimmt das CO<sub>2</sub> Fette und Öle auf. Damit beladen erreicht es über ein Druckminderventil einen Abscheidebehälter, in dem das Medium durch die Druckabsenkung in zwei Zustände zerfällt. Zum einen wird eine gasförmige CO<sub>2</sub>-Phase gebildet, zum anderen eine flüssige Phase, in der die zuvor gelösten Stoffe zurückbleiben. Das Gas, das kein Lösevermögen für die Fette und

Öle aufweist, wird über einen Kühler in den Tank zurückgeführt, wodurch sich der Kreislauf schließt. Dadurch wird dem Reinigungsgut ständig frisches Kohlendioxid zugeführt. Eine Anreicherung der abzureinigenden Stoffe im Reinigungsmedium findet deshalb nicht statt. Nach Beendigung der Reinigung wird das Waschgut aus der Reinkammer entnommen. In Zusammenarbeit mit dem IFIA wurde eine infrarot-spektroskopische Methode zur Messung des Restölgehalts im gasförmigen CO<sub>2</sub> hinter dem Reinigungsbehälter entwickelt, die zuverlässige Aussagen über den Fortgang des Reinigungsprozesses erlaubt und die Ansteuerung definierter Reinheitsgrade im Waschgut ermöglicht. Vorteile der Reinigung mit komprimiertem CO<sub>2</sub> gegenüber den konventionellen Verfahren sind:

- unproblematisches Lösungsmittel, nicht brennbar, nicht toxisch, leicht verfügbar,
  - daher kein Ex-Schutz, keine Vakuum-Technologie und keine Emissionsschutz-Vorkehrungen notwendig.
- es fällt kein zusätzlicher Sekundärabfall an.
- vollständige Abtrennung des CO<sub>2</sub> als Gas nach der Reinigung bei Druckentlastung,
  - daher kein Aufwand zur Trocknung der Teile.
- Abtrennung der abgereinigten Stoffe im Abscheider durch Druckreduzierung,



**Abb 1: Prinzipschema des Verfahrens zur Reinigung mit komprimiertem Kohlendioxid CO<sub>2</sub> wird als Flüssiggas durch Kompression und Wärmeübertragung auf überkritische Betriebsbedingungen gebracht. Es durchströmt das Reinigungsgut, löst Bearbeitungsöle und -fette und trägt Partikelschmutz ab. Diese werden durch Druckabsenkung vom nunmehr gasförmigen CO<sub>2</sub> abgetrennt, das wieder in den Kreislauf zurückgefahren werden kann.**

- daher einfache Regeneration und Kreislaufführung des Kohlendioxids, Rückgewinnung der Bearbeitungsmittel möglich.

- Hochdrucktechnik ist bereits in anderen Branchen etabliert,
  - kein Risiko durch Einsatz neuer Technologie.

Die Versuchsanlage des Instituts für Technische Chemie ist mit einem stehenden 4-L-Behälter und einem drehbaren 12-L-Autoklaven ausgestattet. Die gesamte Anlage kann bis zu Drücken von 500 bar und Temperaturen bis zu 100°C betrieben werden. Bei den Reinigungsversuchen wurde jedoch bei deutlich niedrigeren

Werten gearbeitet. Ein vereinfachtes Fließschema und ein Bild der Anlage zeigt Abb 2.

### Bisherige Ergebnisse

In Labor- und Demonstrationsversuchen kamen bisher ca. 80 verschiedene Produkte oder Halbzeuge vor allem aus industriellen Zerspanungs-, Zerteilungs- und Umformprozessen zum Einsatz. Die Proben kamen direkt aus der Fertigung der beteiligten Unternehmen (Abb. 3). Verwendete Materialien und deren Verunreinigungen sind in Tab. 1 zusammengefasst [4].

Die Geometrien der untersuchten Teile waren vielfältig. Sie wiesen Bohrungen, Innengewinde, Sack-

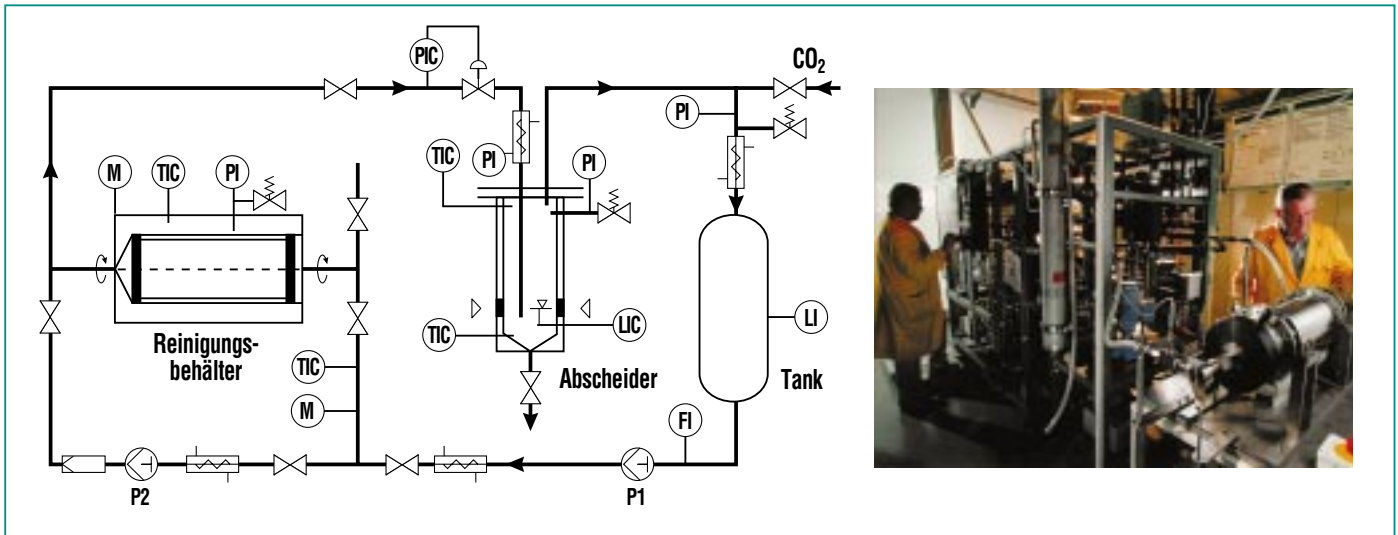


Abb. 2.: Vereinfachtes Fließschema der Versuchsanlage.



Abb. 3: Auswahl an Teilen zur Reinigung mit Kohlendioxid.

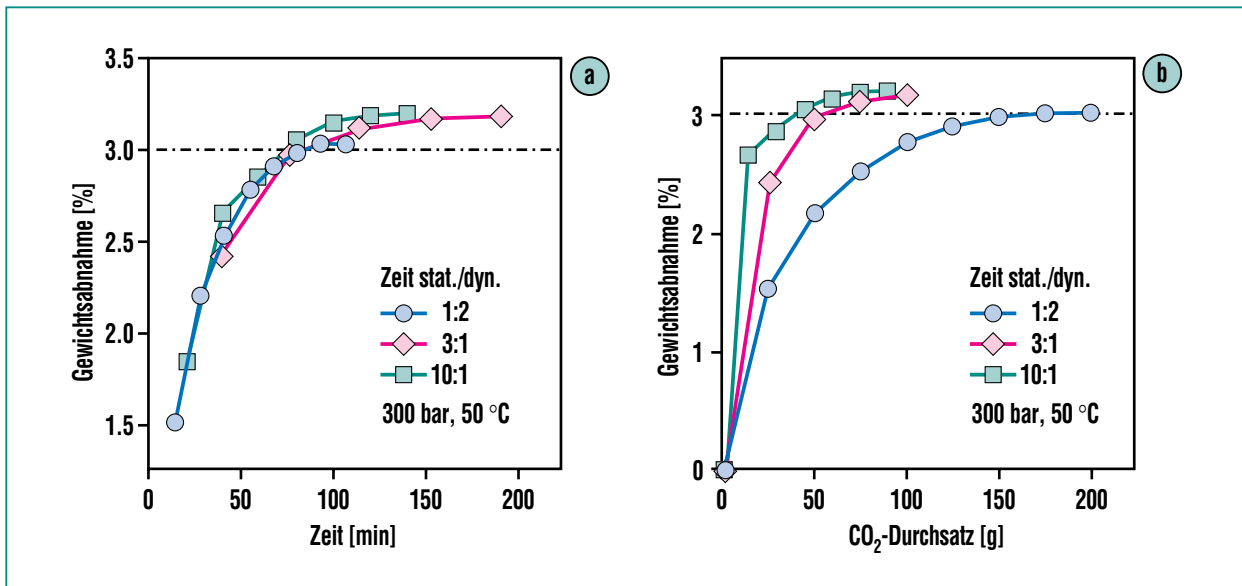
löcher und Hinterschneidungen auf. Es handelte sich um Flachteile, Hohlkörper und auch Rohre. Die Größe der verwendeten Teile war durch das Volumen des verwendeten Reinigungsbehälters von 12 Litern begrenzt.

Die Qualität der Reinigung wurde in den meisten Fällen von den Lieferanten der Teile selbst überprüft, da je nach Reinheitsanforderung unterschiedliche Kriterien und Methoden für die Prüfung vorlagen.

Aus der Vielzahl der Versuche ließ sich feststellen, dass Metallteile aus der zerspanenden bzw. schneidenden Bearbeitung, die mit in CO<sub>2</sub> gut löslichen, reinen Kühlschmierstoffen verunreinigt sind, besonders effektiv gereinigt werden konnten. Vor allem für Teile mit kleinen Abmessungen und komplexer Geometrie erwies sich CO<sub>2</sub> wegen der vergleichsweise niedrigen Grenzflächenspannung und Viskosität als ein vorteilhaftes Reinigungsmedium. Auch die Entölung von Sintermetallteilen, bei denen zunächst Bearbei-

Materialien	Verunreinigungen
FE-Metalle, Stähle	Bearbeitungsöle und -fette
NE-Metalle, Messing, Aluminium, Kupfer	Schleif-, Hon- und Läpppasten
Sinterstahl	Emulsionen
Sinterkeramik	sonstige Verunreinigungen, Partikel, Pigmente, Späne u.a.
Kunststoffe	Trennöle
Si-Wafer	Abdecklack

Tab. 1.



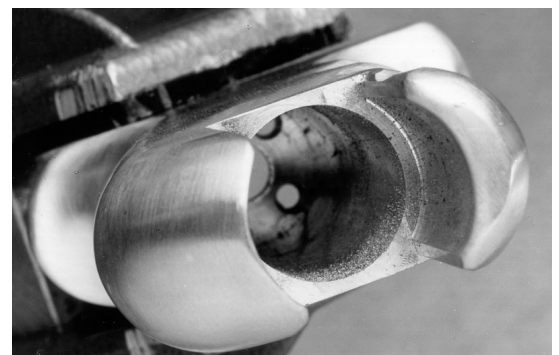
**Abb. 4: Optimierung der Entölung von Sintermetallteilen: Durch Variation von statischen und dynamischen Extraktionsschritten wird die für die Entölung benötigte CO<sub>2</sub>-Menge verkleinert.**

tungsöle aus dem Sinterwerkstoff entfernt werden müssen, bevor sie z.B. mit einem Lageröl imprägniert werden können, sind diese Eigenschaften von Vorteil. Da in diesem Fall der Transport von Öl aus dem Inneren des Materials, und nicht allein die Löslichkeit des Öls im überkritischen CO<sub>2</sub> geschwindigkeitsbestimmend ist, ist ein Wechsel zwischen dynamischer Fahrweise, bei der kontinuierlich CO<sub>2</sub> durch das Reinigungsgut strömt, und statischer Fahrweise sinnvoll, bei der sich das Öl für eine definierte Zeit im CO<sub>2</sub> anreichern kann. Um den dafür notwendigen CO<sub>2</sub>-Verbrauch möglichst klein zu halten, ist eine Optimierung der beiden Fahrweisen notwendig. Bei gleicher Dauer eines Reinigungszyklus für eine vorgegebene Gewichtsabnahme von 3% in den untersuchten Sinterlagern (Abb. 4a) wurde bei einem zeitlichen Verhältnis von statischer zu dynamischer Fahrweise von 10:1 (Abb. 4b) nur ein Drittel

der CO<sub>2</sub>-Menge benötigt wie für die Reinigung bei einem Verhältnis von 1:2.

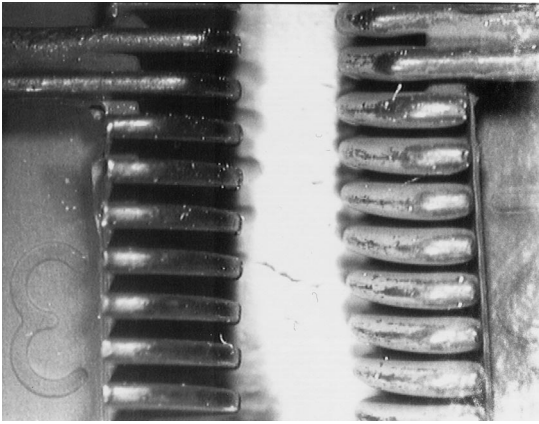
Bei Teilen aus Umformprozessen waren die Ergebnisse unterschiedlich, abhängig von der Art des Prozesses und der verwendeten Bearbeitungsmittel. Bei stark feststoffhaltigen Bearbeitungsmitteln blieben häufig auch bei der Reinigung im Drehautoklav Feststoffpartikel auf den Oberflächen zurück (Abb. 5). Dies gilt insbesondere für Pasten, etwa zum Läppen oder Polieren, vor allem nach Aushärten der Pasten durch längere Lagerzeiten. Auch Rückstände des Gleitschleifens sind wegen des hohen Anteils an Partikelschmutz problematisch. Dies galt auch für Teile mit anderen, fest anhaftenden Verunreinigungen wie z.B. Mikrospänen. Hier wirkt sich die niedrige Viskosität des CO<sub>2</sub> wegen der Ausbildung nur geringer Scherkräfte nachteilig aus.

Bei der Reinigung von Kunststoffteilen kann es durch das Eindiffundieren von CO<sub>2</sub> unter Druck nach Druckentlastung zu einer Blähung des Kunststoffs unter Schwellung oder Blasenbildung kommen. Dies führt zum Verlust der Maßhaltigkeit der Teile wie z.B. bei Schreibgerät-Teilen aus ABS (Abb. 5). Andererseits konnten mikrostrukturierte Teile aus Polycarbonat (vom IMT zur Verfü-



**Abb. 5: Medizinisches Instrument mit Resten einer Polierpaste nach unvollständiger Reinigung mit flüssigem CO<sub>2</sub>; in der Vertiefung sind noch Partikel erkennbar.**





**Abb. 6: Die Schwellung von Kunststoffteilen vor (links) und nach einer CO<sub>2</sub>-Behandlung (rechts) können zum Verlust der Maßhaltigkeit und damit der Produktqualität führen.**

gung gestellt) ohne derartige Formveränderung gereinigt werden (Abb. 6).

### Ausblick

Die oben diskutierten Beispiele zeigen, dass komprimiertes Kohlendioxid wie jedes andere Reinigungsmedium auch, Grenzen findet. Zur Verbesserung der Reinigung können hier konventionelle mechanische und chemische

Hilfsmittel eingesetzt werden, wie sie auch in der konventionellen Reinigungstechnik Verwendung finden. Hierzu werden im laufenden F+E-Vorhaben Arbeiten auf dem Gebiet einer neu zu schaffenden CO<sub>2</sub>-Tensidchemie, des Einsatzes von Ultraschall in verdichteten Gasen und von abrasiven Partikeln in flüssigem CO<sub>2</sub> durchgeführt.

Für die Entfettung ist CO<sub>2</sub> bereits jetzt ein geeignetes Lösungsmittel. Allerdings sind gerade diese Reinigungsaufgaben mit den derzeit eingesetzten Verfahren problemlos zu lösen. Abschätzungen zeigen, dass die Betriebskosten einer CO<sub>2</sub>-Anlage mit denen der anderen Verfahren zwar vergleichbar sind. Bedingt durch die Hochdrucktechnik sind allerdings höhere Investitionskosten zu erwarten. Dies wurde in Zusammenarbeit mit einem Anlagenbauer der Hochdrucktechnik und einem Hersteller von Reinigungsanlagen bei der Ausarbeitung eines Verfahrens- und Anlagenkonzeptes festgestellt. Eine Marktstudie bescheinigt zwar ein

großes Potential im Reinigungsmarkt, eine Substitution etablierter Lösungsmittel durch CO<sub>2</sub> durch einen Verdrängungswettbewerb erscheint hier aber nicht sinnvoll. Die Chancen des Reinigens mit komprimiertem CO<sub>2</sub> bestehen in der Integration des Verfahrens in neue Entwicklungen auf dem Gebiet hochwertiger Produkte und neuer Materialien. Die besonderen Eigenschaften des überkritischen Kohlendioxids wie etwa die niedrige Viskosität oder Grenzflächenspannung könnten insbesondere im Bereich der Mikro- und Nanotechnologie vorteilhaft genutzt werden. Insbesondere sind hierbei integrierte Prozesse interessant, bei denen Kohlendioxid gleichzeitig als Lösungsmittel in anderen Prozessschritten eingesetzt werden kann, wie z.B. für Beschichtungen oder Imprägnierungen.

### Literatur

- [1] T.W. Jellinek, *Reinigen und Entfetten in der Metallindustrie*, Leuze Verlag, Saulgau, 1999
- [2] J. Schön, N. Dahmen, E. Dinjus, *Tribologie + Schmierstofftechnik* 48, 32-39, 2001
- [3] J. Mc Hardy, S.P. Sawan, (Hrsg.), *Supercritical Fluid Cleaning*, Noyes Publications, Westwood, 1998
- [4] N. Dahmen, J. Schön, E. Dinjus, *Proceedings of the 5th Int. Symp. on Supercritical Fluids ISSF 2000*, 8.-10. April 2000, Atlanta, U.S.A.