

**Selektive Elektrodynamische
Fragmentierung -
Zerkleinerungsmechanismen und
Einsatzmöglichkeiten zur
Rückgewinnung von Wertstoffen**

Von der Fakultät für Energie-, Verfahrens- und
Biotechnik der Universität Stuttgart zur Erlangung
der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Samuel Fadri Pestalozzi

aus Zürich

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Hirth
Mitberichter 1: Prof. Dr.-Ing. Alexander Sauer
Mitberichter 2: Prof. Dr.-Ing. Jörg Woidasky

Tag der mündlichen Prüfung: 07.05.2020

Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und
Plasmatechnologie der Universität Stuttgart

2020

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Abkürzungsverzeichnis | vii |
| Kurzfassung | xv |
| Abstract | xx |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Stand des Wissens | 3 |
| 2.1 Zerkleinerungsverfahren | 3 |
| 2.1.1 Mechanische Zerkleinerung | 3 |
| 2.1.2 Elektropulsverfahren | 7 |
| 2.1.2.1 Modellparameter | 8 |
| 2.1.2.2 Bildgebung | 9 |
| 2.2 Anlagentechnik der Pulsverfahren | 10 |
| 2.3 Entwicklung von Elektropulsverfahren | 19 |
| 2.4 Anwendungsfelder von Elektropulsverfahren | 34 |
| 2.4.1 Aufbereitung primärer Rohstoffe | 34 |
| 2.4.2 Aufbereitung sekundärer Rohstoffe | 40 |
| 2.4.3 Forschungsbedarfe | 46 |
| 3 Methoden und Geräte | 48 |
| 3.1 SelFrag-Lab-Anlage | 48 |
| 3.1.1 Prozessparameter | 48 |
| 3.1.2 Prozessgefäß | 50 |
| 3.1.3 Positionierhilfe | 51 |
| 3.1.4 Räumliche Pulsstreuung | 53 |
| 3.1.5 Temperatur und Wärmeenergie | 54 |
| 3.2 Anlagenvergleich SelFrag-ImpulsTec | 56 |
| 3.3 Entwicklung von Kennwerten | 57 |
| 3.3.1 Anlagenspezifische Kennwerte | 57 |
| 3.3.2 Materialspezifische Kennwerte | 60 |
| 3.3.3 Parameterübersicht | 66 |
| 3.4 Probenmaterialien | 68 |
| 3.4.1 Modell-Probenkörper | 68 |
| 3.4.2 Schichtverbundwerkstoffe | 70 |

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.4.3 | Faserverbundwerkstoffe | 74 |
| 3.4.4 | Kupferkies | 77 |
| 3.5 | Analysenverfahren | 77 |
| 3.5.1 | Prozesswasseranalyse | 77 |
| 3.5.2 | Partikelgrößenanalyse | 78 |
| 3.5.3 | Nachweis von Metallen | 79 |
| 3.6 | Versuchsdurchführung | 81 |
| 3.7 | Weitere Methoden und Geräte | 84 |
| 4 | Modellversuche zu Zerkleinerungsmechanismen | 88 |
| 4.1 | Hypothese | 89 |
| 4.2 | Statistische Versuchsplanung | 90 |
| 4.3 | Konfiguration der Modellversuche | 93 |
| 4.4 | Störgrößen | 100 |
| 4.5 | Anteil der Feststoffdurchschläge | 101 |
| 4.6 | Vorversuche | 107 |
| 4.7 | Auswertung | 109 |
| 5 | Ergebnisse und Diskussion | 110 |
| 5.1 | Modellversuche zum Prozessverständnis | 111 |
| 5.1.1 | Funkenwirkungsgrad | 111 |
| 5.1.2 | Zerkleinerungsgrad | 118 |
| 5.1.3 | Bruchflächenwirkungsgrad | 121 |
| 5.1.4 | Kennwertübersicht Modellversuche | 124 |
| 5.1.5 | Quantifizierung einzelner Mechanismen | 127 |
| 5.1.6 | Pulsleistung | 135 |
| 5.1.7 | Effizienz | 136 |
| 5.2 | Untersuchung der Fragmentierung ausgewählter Materialien | 136 |
| 5.2.1 | Schichtverbundwerkstoffe | 137 |
| 5.2.1.1 | Steckergeometrien | 137 |
| 5.2.1.2 | Lautsprechermodule | 140 |
| 5.2.1.3 | Photovoltaikmodule vom Typ CdTe | 141 |
| 5.2.1.4 | Photovoltaikmodule vom Typ CIS | 143 |
| 5.2.1.4.1 | Ergebnisse | 143 |
| 5.2.1.4.2 | Diskussion | 147 |
| 5.2.2 | Faserverbundwerkstoffe | 150 |
| 5.2.2.1 | GFK | 150 |
| 5.2.2.1.1 | Ergebnisse | 150 |
| 5.2.2.1.2 | Diskussion | 152 |
| 5.2.2.2 | CFK | 154 |
| 5.2.2.3 | Lochbildung | 155 |

| | | |
|---|--|--------------------|
| 5.2.3 | Kupferkies | 157 |
| 5.2.3.1 | Ergebnisse | 157 |
| 5.2.3.2 | Diskussion | 158 |
| 5.2.4 | Kennwertübersicht | 160 |
| 5.3 | Modellbildung mittels Permittivität | 161 |
| 5.3.1 | Funkenwirkungsgrad und Zerkleinerungsenergie | 161 |
| 5.3.2 | Feldverzerrung | 162 |
| 5.3.3 | Grenzflächenpolarisation | 163 |
| 5.4 | Zerkleinerungsverlauf | 167 |
| 6 Zusammenfassung und Ausblick | | 173 |
| Danksagung | | 183 |
| Lebenslauf | | 184 |
| Literaturverzeichnis | | 185 |
| Anhang | | 218 |
| A Ergänzende Abbildungen | | 218 |
| B Ergänzende Tabellen | | 226 |
| C Temperatur und Wärmeenergie | | 235 |
| D Anlagenbetrieb | | 238 |
| E Sichtfenster | | 242 |
| E.1 | Methoden | 242 |
| E.2 | Ergebnisse | 244 |
| E.3 | Diskussion | 249 |
| F Auswertung der spektroskopischen Messungen | | 251 |
| G Hochdruck-Prozessgefäß | | 254 |
| G.1 | Prozessfenster für überkritisches Kohlenstoffdioxid | 256 |
| G.2 | Durchschlagsfestigkeit in überkritischem Kohlenstoffdioxid | 257 |
| G.3 | Erste Betriebserfahrungen | 258 |

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|--|------------|
| H Mikrogefäß | 261 |
| H.1 Versuchsbeschreibung | 261 |
| H.2 Neukonstruktion des Mikrogefäßes | 263 |
| I Publikationen | 266 |
| J Recherche | 270 |
| Abbildungsverzeichnis | 283 |
| Tabellenverzeichnis | 293 |

Abkürzungsverzeichnis

Symbole

Großbuchstaben

| | |
|---------------------|--|
| $A_{\text{met},f}$ | Aufkonzentrierungsfaktor eines Metalles in Korngrößenfraktion f |
| A_{Zyl} | Zylindrische Mantelfläche in mm^2 zur Quantifizierung des elektrohydraulischen Lochwachstums bei Pulsbehandlung von Faserverbundwerkstoffen |
| C | Kapazität eines Plattenkondensators in F |
| D | Durchmesser in mm |
| $D_{\text{äq}}$ | Äquivalentdurchmesser in mm |
| D_{Loch} | Lochdurchmesser in mm |
| D_{Mahl} | Durchmesser von Mahlkugeln in mm |
| D_{50} | Partikeldurchmesser in mm , bei dem 50% der Gesamtmasse aus kleineren Partikeln besteht |
| D_{80} | Partikeldurchmesser in mm , bei dem 80% der Gesamtmasse aus kleineren Partikeln besteht |
| \overline{D}_{50} | Arithmetischer Mittelwert zweier angrenzender D_{50} -Werte |
| E_A | Umsatz elektrischer Energie einer Anlage in J/Puls |
| $E_{A,\text{tot}}$ | Umsatz elektrischer Energie einer Anlage nach insgesamt P_{tot} Entladungen in J |
| $E_{B,m}$ | Massenspezifische Bruchenergie in J/g |
| $E_{B,\text{tot}}$ | Bruchflächenenergie in J . Energiemenge, welche nach insgesamt P_{tot} Entladungen zur Bildung von Bruchflächen umgesetzt wurde |

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|-------------------|---|
| E_F | Funkenenergie in J/Puls |
| $E_{F,tot}$ | Funkenenergie nach insgesamt P_{tot} Entladungen in J |
| E_P | Pulsenergie in J/Puls |
| $E_{P,tot}$ | Pulsenergie nach insgesamt P_{tot} Entladungen in J |
| $\dot{E}_{P,tot}$ | Pulsleistung in J/s. Produkt aus $E_{P,tot}$ und der verwendeten Pulsfrequenz f |
| E_Z | Zerkleinerungsenergie in J/g |
| E_d | Elektrische Durchschlagsfestigkeit in kV/mm |
| $G_{met,f}$ | Gehalt eines Metalles (met) in Korngrößenfraktion (f) im Vergleich zur gesamten Metallmasse, einheitenlos |
| H | Harzanteil von faserverstärkten Kunststoffen in Gew-% |
| H_0 | Harzanteil des Ausgangsmaterials in Gew-% |
| K | Eine von vier möglichen Konfigurationen für Modellversuche (K1-K4) |
| L | Liberationsgrad in Gew-% |
| N | Anzahl Partikel |
| N_K | Anzahl Kugeln |
| N_{BK} | Anzahl Bruchkugeln |
| N_{GK} | Anzahl Gummikugeln |
| P | Anzahl Pulse / Entladungen während der Fragmentierung |
| P_{EDE} | Wahrscheinlichkeit elektrodynamischer Durchschläge |
| P_{max} | Maximale Anzahl Pulse / Entladungen in Versuchsreihe |
| Q_{tot} | Wärmeenergie in J, während Fragmentierung freigesetzt |
| T_I | Temperatur der Prozessgefäß-Isolation in °C |
| T_M | Temperatur des Prozessgefäß-Mantels in °C |
| T_W | Temperatur des Prozesswassers in °C |

| | |
|------------------------------|---|
| T_{Wien} | Modellierte Plasmatemperatur nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz in K |
| T_{Planck} | Modellierte Plasmatemperatur nach dem Planckschen Strahlungsspektrum in K |
| U | Entladespannung in kV |
| \bar{U} | Durchschnittliche Entladespannung einer Pulsserie in kV |
| U_{min} | Minimale Entladespannung in kV |
| U_{max} | Maximale Entladespannung in kV |
| W | Wiederfindungsrate eines Metalls in Gew.-% |
| Z | Zerkleinerungsgrad, dimensionsloses Maß für die Abnahme von D_{50} während einer Zerkleinerung |
| $\Delta E_Z / \Delta D_{50}$ | Änderungsrate der Zerkleinerungsenergie ΔE_Z in J/g verglichen mit der medianen Korngröße ΔD_{50} in m. Maß für den Verlauf eines Zerkleinerungsprozesses |

Kleinbuchstaben

| | |
|----------------------|---|
| d | Elektrodenabstand zwischen Anode und Kathode in mm |
| d_w | Entladungsdistanz durch das Prozesswasser zwischen Anodenspitze und Feststoffprobe in mm |
| e | Stoßzahl (Engl. "coefficient of restitution") |
| e_v | Stoßverlustfaktor |
| f | Pulsfrequenz in Hz |
| m | Probenmasse in g |
| m_0 | Ausgangsmasse in g |
| \dot{m} | Durchsatz in g/s |
| t | Probendicke in mm |
| $t_{U_{\text{max}}}$ | Spannungsanstiegszeit in s. Dauer zwischen Pulsauslösung und Erreichen maximaler Spannung |

z Akustische Impedanz in $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. z ist ein Maß der Materialantwort auf Druckschwankungen

Griechische Buchstaben

γ Oberflächenenergie in J/m^2

$\Delta\epsilon$ Grenzflächenpolarisation nach Debye [1]. Dimensionsloses Maß für die interne Ladungsverschiebung innerhalb eines Werkstoffverbundes in einem elektrischen Feld

ΔT_I Temperaturdifferenz der Prozessgefäß-Isolation aufgrund Fragmentierung in K

ΔT_M Temperaturdifferenz des Prozessgefäß-Mantels aufgrund Fragmentierung in K

ΔT_W Temperaturdifferenz des Prozesswassers aufgrund Fragmentierung in K

ϵ_e Effektive Permittivität eines Werkstoffverbundes. Volumetrischer Mittelwert nach Maxwell-Garnett [2–4]

ϵ_r Relative Permittivität (=dielektrische Konstante), ein Maß für die Durchlässigkeit eines Materials für elektrische Felder relativ zum Vakuum [5]. Metalle mit $\epsilon_{r,\text{met}} = \infty$ bleiben im Inneren feldfrei [6].

$\dot{\epsilon}$ Dehnrate in s^{-1} nach [7]

η_B Bruchflächenwirkungsgrad, dimensionsloses Maß zur Umsetzung von Funkenenergie in neue Partikeloberflächen

η_{AP} Pulswirkungsgrad

η_{PF} Funkenwirkungsgrad

κ Elektrische Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$

ρ Dichte in g/cm^3

σ Standardabweichung

Ψ Sphärizität, dimensionsloses Maß für die Kugelähnlichkeit eines Partikels

Abkürzungen

| | |
|---------------|--|
| ABS | Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer |
| AME | Autogener Mahleffekt |
| BK | Bruchkugel, fragmentierfähiges Modellmaterial |
| CdTe | Cadmiumtellurid, Halbleitermaterial für DPV |
| CFK | Carbonfaserverstärkter Kunststoff |
| CIGS | Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid, Halbleitermaterial für DPV |
| CIS | Kupfer-Indium-Diselenid, Halbleitermaterial für DPV |
| DPV | Dünnschicht-Photovoltaik |
| EAG | Elektroaltgeräte |
| EDE | Elektrodynamischer Effekt |
| EDF | Elektrodynamische Fragmentierung |
| EHE | Elektrohydraulischer Effekt |
| EHF | Elektrohydraulische Fragmentierung |
| ETC | Elektro-thermisch-chemische-Geschütze. Experimentelle Waffentechnologie zur Projektilbeschleunigung mittels Plasmapatronen |
| EVA | Ethylenvinylacetat. Verwendung u.a. als Einschweißfolie bei Solarzellen |
| FRANKA | Fraktionieranlage Karlsruhe |
| GFK | Glasfaserverstärkter Kunststoff |
| HME | Heterogener Mahleffekt |
| HSE | Hochspannungsentladung |
| HPG | Hochdruck-Prozessgefäß |

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|------------------------|--|
| ICP-OES | Engl. “inductively coupled plasma optical emission spectrometry”. Verfahren zum quantitativen Nachweis chemischer Elemente |
| IT | ImpulsTec GmbH |
| KH | Kunststoffhülse |
| KIT | Karlsruher Institut für Technologie |
| KK | Kupferkies |
| KST | Kunststoff |
| LSM | Lautsprechermodul |
| MG | Mikrogefäß |
| MVA | Müllverbrennungs-Anlage |
| MZ | Mechanische Zerkleinerung |
| PE | Polyethylen |
| PEEK | Polyetheretherketon |
| PG | Prozessgefäß |
| PGM | Platingruppenmetalle |
| PH | Positionierhilfe |
| Pos | Radiale Position einer Bruchkugel |
| PV | Photovoltaik |
| sCO₂ | Überkritisches Kohlenstoffdioxid |
| SEM | Engl. “Scanning Electron Microscopy”. Bildgebendes Verfahren leitfähiger Oberflächen mit einer Auflösung von 5-15 nm [8] |
| SM | Schneidmühle |
| SNR | Engl. “Signal-to-Noise Ratio”. Signal-Rausch-Verhältnis zum Ausschluss verrauschter Messungen |
| SF | SelFrag AG |

| | |
|------------------|--|
| TRL | Engl. “Technology Readiness Level”. Technologie-Reifegrad nach [9] |
| TZN | Technologiezentrum Nord. Militärische Forschungseinrichtung der Rheinmetall AG |
| VE-Wasser | Vollentsalztes Wasser |
| XRF | Engl. “X-Ray Fluorescence”. Verfahren zum quantitativen Elementnachweis mittels Röntgenfluoreszenz |

Ländercodes

| | |
|--------------|--|
| AUS | Australien |
| AUT | Österreich |
| BEL | Belgien |
| CAN | Kanada |
| CHE | Schweiz (Confoederatio Helvetica) |
| CHN | China, Volksrepublik |
| DEU | Deutschland |
| ESP | Spanien |
| FRA | Frankreich |
| GBR | Vereinigtes Königreich Großbritannien und Nordirland |
| IRN | Iran, Islamische Republik |
| JPN | Japan |
| NOR | Norwegen |
| POL | Polen |
| RUS | Russische Föderation |
| UDSSR | Union der Sozialistischen Sowjetrepubliken |

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|------------|--------------------------------|
| USA | Vereinigte Staaten von Amerika |
| ZAF | Südafrika |

Kurzfassung

Aufschluss und Sortierung sind zentrale Schritte moderner Recyclingtechnologien. Eine treibende Kraft für die Suche nach neuen Aufbereitungsverfahren ist die Zusammensetzung moderner Produkte, welche eine zunehmende Stoffvielfalt aufweisen, was für herkömmliche Recyclingtechnologien eine erhebliche Schwierigkeit darstellt. Parallel dazu steigen auch die Anforderungen an Aufbereitungsverfahren durch steigende Verwertungsquoten. Bei der im Feststoff-Recycling bisher weit verbreiteten mechanischen Zerkleinerung wird zwar die Korngröße des Aufgabegutes verringert, die einzelnen Körner bestehen dann aber teilweise noch immer aus einem Konglomerat verschiedener Stoffe. Als alternatives Verfahren zu mechanischen Zerkleinerungstechnologien wird in dieser Arbeit die Fragmentierung mittels Hochspannungsentladungen (HSE) in Wasser untersucht. Bei der elektrodynamischen Fragmentierung (EDF, SelFrag Lab S2.1) werden mittels hoher Spannungen (90-200 kV) bei kurzer Pulsanstiegszeit (150-200 ns) Feststoffdurchschläge ermöglicht. Im Gegensatz dazu erreichen die Entladungen bei der elektrohydraulischen Fragmentierung (EHF, ImpulsTec EHF-100) geringere Spannungswerte (30-50 kV) bei längerer Pulsanstiegszeit (500-2 000 ns), was zu Durchschlägen im Arbeitsmedium führt. Die thermische Expansion im Entladungskanal (bis 10^4 K) führt in beiden Fällen zu Druckschwankungen (bis 10^{10} Pa), welche die erwünschte Fragmentierung verursachen. Bei Feststoffdurchschlägen werden die Druckschwankungen innerhalb des Materials ausgelöst (Zugkräfte). Bei Entladungen im Arbeitsmedium propagieren die Druckschwankungen durch das Medium und treffen von außen auf die Probenoberfläche (Druckkräf-

te). Elektropulsverfahren werden für die Auftrennung von Mineralien zwar seit Jahren eingesetzt, ihre Anwendung im Recyclingbereich ist jedoch bisher wenig wissenschaftlich untersucht worden. Ein wesentlicher Vorteil beim Einsatz von HSE gegenüber mechanischer Zerkleinerung ist die verbesserte Selektivität beim Feststoff-Aufschluss. Dies birgt somit das Potential, den nachgeschalteten Trennprozess effizienter zu gestalten. Ziel dieser Arbeit ist ein grundlegendes Prozessverständnis der Fragmentierung von Verbundmaterialien mittels HSE. Die Erforschung von Zerkleinerungsmechanismen bildet dabei den ersten Schritt in der Entwicklung eines Verfahrens zur Kreislauf-führung von Verbundmaterialien durch HSE. Als Forschungs- und Entwicklungslücke hinsichtlich ausgewählter sekundärer Stoffströme wurde die Anwendung zur Aufbereitung von Dünnschicht-Photovoltaik-Modulen identifiziert und durch die vorliegende Arbeit geschlossen. Die Beiträge zum theoretischen Prozessverständnis umfassten Grundlagenuntersuchungen zur Festlegung und Bestimmung von Kennwerten zum Aufbereitungserfolg, systematische Aufbereitungsuntersuchungen sowie Übertragbarkeitsuntersuchungen mit weiteren Werkstoffen. Dabei wurden drei Haupt-Kennwerte verwendet. Der Zerkleinerungsgrad (Z) beschreibt das Verhältnis der medianen Korngröße vor und nach einem Zerkleinerungsvorgang. Der Funkenwirkungsgrad (η_{PF}) beschreibt das Verhältnis von in der Anlage eingesetzter Pulsenergie zu im Prozessgefäß umgesetzter Funkenenergie. Der Liberationsgrad (L) quantifiziert den Aufbereitungserfolg durch einen Vergleich zwischen der Masse eines freigelegten Zielwerkstoffes und dessen gesamter Masse im Werkstoffverbund.

Das Prozessverständnis wurde durch Versuche mit kugelförmigen Modellprobenkörpern aus der Verfahrenstechnik (Bruchkugeln mit Durchmesser 16 mm) erweitert. Als Modellmaterialien wurden Kalk-Natron-Glas (Glas) und

Aluminiumoxid (Keramik) verwendet. Zur Quantifizierung einzelner Zerkleinerungsmechanismen wurden neben Bruchkugeln aus Glas oder Keramik auch bruchfeste Kugeln aus Naturkautschuk verwendet. Auf Basis dieser Versuche wurde die Zerkleinerungswirkung des elektrodynamischen Effektes quantitativ mit einer Überlagerung aus elektrohydraulischem Effekt und autogenem Mahleffekt verglichen. Als Modellparameter wurde hierzu der jeweils erreichte Zerkleinerungsgrad (Z) der massenspezifisch umgesetzten Zerkleinerungsenergie (E_Z) gegenübergestellt ($\Delta Z/\Delta E_Z$). Zur getrennten Betrachtung des elektrodynamischen Zerkleinerungsmechanismus einerseits und einer Überlagerung aus Elektrohydraulik und autogener Mahlung andererseits wurde eine Positionierhilfe aus ABS verwendet. Für Versuche mit Glaskugeln stieg der elektrodynamische Anteil am Zerkleinerungserfolg von 53 % mit Positionierhilfe auf 67 % ohne Positionierhilfe an. Bei der Fragmentierung von Keramikugeln wurde eine rein elektrodynamische Fragmentierung ohne messbaren Beitrag des elektrohydraulischen Effektes und des autogenen Mahleffektes nachgewiesen. Dieses Ergebnis wurde auch durch die Tatsache gestützt, dass nach Entnahme der Positionierhilfe der Wert für $\Delta Z/\Delta E_Z$ bei Glas um den Faktor 5,7 anstieg, wohingegen der Anstieg bei Keramik mit einem Faktor von 1,4 deutlich geringer ausfiel.

Im Gegensatz zu einer mechanischen Zerkleinerung mittels Prallmühlen wurden im Verlauf einer Fragmentierung mittels HSE zunächst sinkende Werte für $\Delta E_Z/\Delta D_{50}$ gemessen. Im weiteren Zerkleinerungsverlauf stiegen die $\Delta E_Z/\Delta D_{50}$ -Werte bei HSE dann ähnlich wie bei einer mechanischen Zerkleinerung fortlaufend an. Als mögliche Gründe für diesen atypischen Zerkleinerungsverlauf wurden neben der in der Literatur beschriebenen Vorschwächung aufgrund hoher induzierter Dehnraten [7] die bei der EDF wirkenden Zugkräfte [10] identifiziert. Ein Übergang von sinkenden zu steigenden

$\Delta E_Z/\Delta D_{50}$ -Werten könnte somit ein Hinweis auf eine vermehrte elektrohydraulische Fragmentierung sein, da diese wie bei mechanischer Aufbereitung auf Druckkräften beruht [10].

Eine Hypothese aus der Literatur [11,12] besagt, dass sich Werkstoffverbunde mit größerer interner Permittivitätsdifferenz mittels EDF besser auftrennen lassen als homogener aufgebaute Verbunde. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden Anwendungsversuche mit Photovoltaik-Modulen (Typ CdTe und CIS), Glasfaserverbundwerkstoffen sowie Proben aus dem Elektrogerätebereich (Steckerverbindungen und Lautsprechermodule) mit unterschiedlicher interner Permittivitätsdifferenz durchgeführt. Die interne Permittivitätsdifferenz wurde über die Grenzflächenpolarisation ($\Delta\epsilon$) nach Debye [1] definiert. Aus der EDF dieser Proben ergab sich für eine Grenzflächenpolarisation über $\Delta\epsilon \approx 100$ ein Prozessfenster, in welchem eine Liberation von $L > 80\%$ erreicht wurde. Dieses Modellvorgehen erlaubt somit die Einteilung noch unerforschter Werkstoffverbunde in zwei Gruppen zur Aufschlusszerkleinerung mittels entweder EDF oder EHF.

Bei der Fragmentierung von Dünnschicht-Photovoltaik-Modulen (DPV) vom Typ CIS konnte festgestellt werden, dass die Liberation der enthaltenen Halbleitermetalle nicht vom Spannungsniveau, sondern lediglich von der total umgesetzten Pulsenergie abhängig war. Bei demselben Energieumsatz von 121-125 J/g erreichten sowohl die EHF als auch die EDF vergleichbare Liberationswerte über 80 %. Bei CIS-DPV wurde somit trotz eines hohen Wertes von $\Delta\epsilon=2900$ entgegen der Hypothese aus der Literatur kein verbessertes Trennergebnis der EDF gegenüber der EHF beobachtet. Da für Pulse höherer Spannung ein anlagenspezifisch größerer Aufwand nötig ist [13], ist somit eine Fragmentierung von CIS-DPV bei tieferen Spannungen und somit die EHF der EDF vorzuziehen.

Im Ergebnis zeigte diese Arbeit, dass ein Einsatz von HSE zur erhöhten Selektivität beim Feststoff-Aufschluss unter Berücksichtigung des Entladungstypus (EDF oder EHF) erfolgen muss. Mit Hilfe von Modellsubstanzen konnte der elektrodynamische Anteil einer Zerkleinerung stoffspezifisch auf 100 % (Keramik) resp. 53 bis 67 % (Glas) quantifiziert werden. Dies schließt ungeeignete Werkstoffe ohne elektrohydraulische Zerkleinerungswirkung wie etwa Keramik von einer EHF aus.

Im Zusammenhang mit einer Fragmentierung durch HSE wurde in der Literatur neben der Permittivität auch die akustische Impedanz als wichtige Einflussgröße genannt, welche sich somit als weiterer Modellierungsansatz anbietet. Im Rahmen dieser Promotion wurden neben Grundlagen- und Anwendungsuntersuchungen zusätzlich noch Ansätze zur Erweiterung des Prozessfensters der Fragmentierung mittels HSE aufgezeigt. Zur Spektroskopie während der EDF wurde eine Prozessgefäßmodifikation mit Sichtfenster umgesetzt und die Plasmatemperatur aus den aufgenommenen Emissionsspektren mit 6 800-7 700 K bestimmt. Mittels Kalibration der Spektrogramme durch Fragmentierung bekannter Reinstoffe könnte diese Modifikation in einem möglichen Folgevorhaben zur Elementidentifikation eingesetzt werden. Zur Fragmentierung in alternativen Prozessmedien wurde des Weiteren ein Autoklav entwickelt und ein erster Prototyp gefertigt, dessen Konstruktion derzeit zur Sicherstellung eines erfolgreichen Entladungsverlaufes überarbeitet wird.

Abstract

Separation and sorting are central steps in modern recycling technologies. A driving force in the search for new processing methods is the composition of modern products, which have been steadily increasing in material variety, representing a considerable difficulty for conventional recycling technologies. At the same time, the required recovery rates are increasing as well. Although mechanical comminution, which is currently widespread for the recycling of solids, can reduce the grain size of feed material, individual grains partly still consist of a conglomerate of different substances. As an alternative method to mechanical comminution technologies, this work investigates the fragmentation of solid material samples by applying high-voltage discharges in water. For electrodynamic fragmentation (EDF, SelFrag Lab S2.1) high voltage levels (90-200 kV) are applied within a short pulse rise time (150-200 ns) to achieve an electrical breakdown passing through the solid sample material. In contrast, the electrohydraulic fragmentation process (EHF, ImpulsTec EHF-100) is characterized by lower voltage values (30-50 kV) and longer pulse rise times (500-2 000 ns), resulting in an electrical breakdown passing exclusively through the working fluid. In both cases, thermal expansion of the discharge channel (up to 10^4 K) leads to pressure waves of up to 10^{10} Pa, causing the desired fragmentation. In case of EDF, the pressure waves are triggered within the sample material, leading to comminution by tensile failure. During EHF, high-voltage discharges lead to pressure waves within the working fluid which impinge on the material surface, leading to comminution by compressive failure. Although electropulse processes have been used for

the separation of minerals for years, their potential use in the recycling sector has not yet been studied in a comprehensive manner. A major advantage of using high-voltage discharges compared to mechanical comminution is the improved selectivity with respect to individual components of a composite material. Hence, high-voltage pulse fragmentation could increase the efficiency of a subsequent separation process. The aim of this work is a fundamental understanding of the high-voltage fragmentation process of composite materials. Hereby, the study of comminution mechanisms constitutes a first step in the development of a process to recycle composite materials by high-voltage discharges. Regarding secondary material flows, a research gap in the application of high-voltage fragmentation to separate thin-film photovoltaic modules has been identified and closed by the present work. The contributions to the theoretical understanding of the process included basic investigations to determine separation success parameters, systematic processing studies as well as examining the transferability of results to other materials. Hereby, three main parameters were used. The degree of comminution (Z) describes the ratio of median grain sizes before and after a comminution process. The spark efficiency (η_{PF}) describes the ratio of pulse energy supplied by the generator and spark energy converted in the process vessel. The degree of liberation (L) quantifies the separation success by comparing the mass of liberated target material and its total mass in the material composite.

In order to investigate comminution mechanisms, experiments were carried out with spherical sample material of 16 mm diameter, which was derived from process engineering sources. As model materials soda-lime glass (glass) and aluminium oxide (ceramics) were used. To quantify individual comminution mechanisms, the model material made of glass or ceramics was examined together with unbreakable balls made of natural rubber. Based on these

ABSTRACT

experiments, the comminution by electrodynamic fragmentation was quantitatively compared with a superposition of electrohydraulic fragmentation and autogenous grinding. For this purpose, the degree of comminution (Z) was combined with the mass-specific comminution energy (E_Z) to yield the model parameter $\Delta Z/\Delta E_Z$. To investigate the electrodynamic fragmentation separately from electrohydraulic fragmentation and autogenous grinding, a positioning aid made of ABS was used. For experiments with glass spheres, the electrodynamic effect amounted to a share of the crushing success of 53 % with positioning aid, which increased to 67 % without positioning aid. The fragmentation of balls made of ceramics displayed a purely electrodynamic crushing behavior without measurable contributions by electrohydraulics and autogenous grinding. This result was further supported by the fact that after removing the positioning aid, the value for $\Delta Z/\Delta E_Z$ increased by a factor of 5.7 for glass, compared to only 1.4 for ceramics.

In contrast to a mechanical size reduction by means of impact mills, a size reduction by means of high-voltage discharges yielded initially decreasing $\Delta E_Z/\Delta D_{50}$ values. In the further course of comminution, the $\Delta E_Z/\Delta D_{50}$ values then continued to increase for high-voltage discharges in a similar way to mechanical comminution. As a possible reason for this atypical course of crushing, in addition to the pre-weakening described in the literature due to high induced strain rates [7], the tensile forces acting during EDF [10] were identified. A transition from decreasing to increasing values of $\Delta E_Z/\Delta D_{50}$ could therefore indicate a shift from electrodynamic towards electrohydraulic fragmentation, as the latter is based on compressive forces similar to mechanical processing [10].

A hypothesis from literature [11, 12] states that composite materials with a larger internal difference in permittivity can be better separated using EDF

than more homogeneous composites. To test this hypothesis, application trials were conducted with thin-film photovoltaic modules (types CdTe and CIS), glass fiber reinforced plastics, and electrical equipment (plug connectors and speaker modules) with distinct internal permittivity difference. The internal permittivity difference was defined by the interface polarization ($\Delta\epsilon$) after Debye [1]. For samples with an interface polarization of over $\Delta\epsilon \approx 100$, the EDF yielded a process window in which a liberation of $L > 80\%$ was achieved. This model approach thus allows the classification of unexplored material composites into two groups for a fragmentation either by EDF or EHF.

During the fragmentation of thin-film photovoltaic modules (DPV) of type CIS, the liberation of semiconductor metals was found to be independent of the applied voltage level and to rather depend on the total pulse energy used. While applying the same energy turnover of 121-125 J/g, both the EHF as well as the EDF achieved comparable liberation values of over 80%. In spite of the high value of $\Delta\epsilon=2900$, no improved separation result of the EDF compared to the EHF was observed for CIS-DPV, which stands contrary to the hypothesis from the literature. Since the generation of pulses of higher voltage is accompanied by higher plant-specific costs [13], a fragmentation of CIS-DPV modules at lower voltages and thus EHF is preferable to EDF.

In conclusion, this work showed that in order to employ high-voltage discharges to increase the selectivity of comminution, the discharge type (EDF or EHF) must be considered. With the help of model substances, the electrodynamic share of comminution could be determined with 100% (ceramics) and 53-67% (glass). Therefore, certain materials such as ceramics are not suitable for EHF.

ABSTRACT

In addition to the permittivity of a material conglomerate, the acoustic impedance was also mentioned in literature as an important factor determining the outcome of high-voltage pulse fragmentation. Hence, acoustic impedance offers itself as complementary modeling approach for further studies. Within the framework of this PhD thesis, additional approaches for the expansion of the process window for electropulse fragmentation were explored. To enable online spectroscopy measurements during EDF a process vessel modification with a viewing window was implemented. Based on recorded emission spectra, the plasma temperature during high-voltage pulse fragmentation was determined to be within 6 800-7 700 K. After calibrating emission spectra from the fragmentation of known pure substances, this modification could be used in a possible follow-up project for online element identification. To enable high-voltage pulse fragmentation in alternative process media, an autoclave was developed. After manufacturing a first prototype, the design is currently being revised to ensure a successful discharge process.

1 Einleitung

Aufschluss und Sortierung sind zentrale Schritte moderner Recyclingtechnologien. In den letzten Jahren hat ein zunehmendes Interesse an der Erforschung alternativer Techniken zu herkömmlichen Zerkleinerungsmethoden wie der Fragmentierung durch Hochspannungsentladungen stattgefunden [14,15]. Eine treibende Kraft für die Suche nach neuen Aufbereitungsverfahren ist die Zusammensetzung moderner Produkte, welche eine zunehmende Stoffvielfalt bei gleichzeitig sinkender Stückzahl aufweisen. Zum Beispiel ist die Anzahl chemischer Elemente, welche zur Energiegewinnung verwendet wird, im Zeitraum von 1900-2000 von 20 auf 52 angestiegen [16]. Die Zunahme der Werkstoffvielfalt stellt für Recyclingtechnologien eine erhebliche Schwierigkeit dar [17]. Parallel dazu steigen die Anforderungen durch Verwertungsquoten wie etwa aufgrund der EU-Abfallrahmenrichtlinie an [18]. Auch die Anforderungen an die Qualität der Sekundärrohstoffe werden verschärft. Beispielhaft seien hier die Miniaturisierung mit dem Bedarf an hochreinen Einsatzstoffen [17], die Schadstofffreiheit von Produkten [19], oder gesellschaftliche Nachhaltigkeitsanforderungen genannt [20].

Bei der im Feststoff-Recycling weit verbreiteten mechanischen Zerkleinerung (MZ) wird zwar die Korngröße des Aufgabegutes verringert, die einzelnen Körner bestehen dann aber teilweise noch immer aus einem Konglomerat verschiedener Materialien. Zur sortenreinen Trennung der einzelnen Werkstoffe ist nach einer MZ somit häufig der nachgeschaltete Einsatz aggressiver Chemikalien und/oder großer Hitze nötig [17]. Als Alternative zur MZ wird in dieser Arbeit die Aufschlusszerkleinerung mittels Hochspannungsentladun-

gen (HSE) untersucht. Abhängig von der Pulsanstiegszeit sowie der erreichten Entladespannung wird hierbei zwischen elektrodynamischer und elektrohydraulischer Fragmentierung unterschieden (Abs. 2.2). Ein wesentlicher Vorteil der elektrodynamischen Fragmentierung gegenüber der MZ ist die verbesserte Selektivität bei der Liberation werthaltiger Einschlüsse aus einem Matrixmaterial [13], beispielsweise zur Freilegung von Kupfer aus Chalkopyrit [21] oder Metallen aus MVA-Schlacke [22]. Im Vergleich mit einer MZ ermöglicht die elektrohydraulische Fragmentierung eine schonendere Oberflächenbehandlung beispielsweise zur Entschichtung galvanisch verchromter Bauteile sowie zur Entstückung von Leiterplatten [23]. Der Einsatz von HSE als Alternative zur MZ birgt somit das Potential, nachgeschaltete Trennprozesse effizienter zu gestalten. Auf Basis einer ausführliche Literaturrecherche zum Stand des Wissens der Fragmentierung mittels HSE (Abs. 2) werden mögliche Lücken in der Erforschung ausgewählter sekundärer Stoffströme identifiziert sowie die Auswertungssystematik vervollständigt (Abs. 2.4.3). Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung des grundlegenden Prozessverständnisses der Fragmentierung von Verbundmaterialien mittels HSE. Hierzu werden einerseits Grundlagenuntersuchungen zur Erforschung von Zerkleinerungsmechanismen (Abs. 5.1) und andererseits Anwendungsuntersuchungen zur Identifikation von Einsatzmöglichkeiten in der Recyclingtechnik durchgeführt (Abs. 5.2). Basierend auf diesen Grundlagen- und Anwendungsuntersuchungen wird der Aufbereitungserfolg modelliert (Abs. 5.3), um eine Vorhersage des Prozessverhaltens von Verbundmaterialien zu ermöglichen und dadurch die Entwicklung von Verfahren zur Kreislaufführung von Verbundmaterialien mittels HSE voranzutreiben.

2 Stand des Wissens

2.1 Zerkleinerungsverfahren

2.1.1 Mechanische Zerkleinerung

In der Bergbauindustrie werden Brech- und Mahlvorgänge verwendet, um mineralische Gesteinspartikel zu zerkleinern. Beispiele sind die Aufbereitung von Erzgestein zur Gewinnung enthaltener Metalle oder die Mahlung von Kalkgestein für die Zementherstellung [24]. Zerkleinerungsvorgänge verbrauchen erhebliche Mengen an Energie, wovon der größte Teil in Wärme umgesetzt wird [7, 25]. In Ländern mit aktiver Bergbauindustrie setzt diese einen beträchtlichen Anteil des nationalen Gesamtenergieverbrauches um. Für den Bergbauenergieverbrauch im Jahr 2001 wurden in [25] folgende Werte berechnet: USA ($1,343 * 10^{18} \text{J} = 0,39\%$), Kanada ($5,01 * 10^{17} \text{J} = 1,86\%$), Südafrika ($3,095 * 10^{17} \text{J} = 1,80\%$) und Australien ($2,609 * 10^{17} \text{J} = 1,48\%$). Neben ihrem hohen Energieverbrauch verursachen Aggregate zur mechanischen Zerkleinerung wie etwa Brecher, Rotorreißer und Rotorscheren im Vergleich zu den Investitionskosten i. d. R. auch überproportional hohe Wartungs- und Betriebskosten [26].

Energieeffizienz und Dehnrate

Als Ursache für den hohen Energieverbrauch bei der Zerkleinerung wurde in [24] die geringe Effizienz der verwendeten Verfahren genannt. Nach [24] werden bei der herkömmlichen, mechanischen Zerkleinerung lediglich $<1-2\%$ der eingebrachten Zerkleinerungsenergie zur Bildung neuer Bruchoberflächen

umgesetzt. Hierfür werden mittels Druckspannungen bereits vorhandene Risse und Fehlstellen im spröden Mahlgut erweitert. Ein Grund für die geringe Energieeffizienz herkömmlicher Brecher und Mühlen ist die geringe induzierte Dehnrates im Mahlgut von $\dot{\epsilon} = \{10^{-5} - 10^{-1}\} s^{-1}$ [7]. Im Gegensatz dazu werden mittels Sprengung deutlich höhere Dehnrates von $\dot{\epsilon} = \{10^2 - 10^4\} s^{-1}$ erreicht [7]. Höhere $\dot{\epsilon}$ -Werte ermöglichen eine Risserweiterung auch bei kleineren Fehlstellen. Bei einem Wachstum eines größeren Teils der anfänglichen Risspopulation kommt es außerdem zu einer erhöhten Verzweigung der Risse und somit einer feineren Fragmentierung [7]. Höhere Dehnrates durch impulsartige Belastungen, wie beispielsweise dem Einsatz von Hochspannungsentladungen (HSE), bergen somit die Möglichkeit, die Energieeffizienz bei der Zerkleinerung spröder Werkstoffe zu erhöhen. In [27] wurde bei der Aufbereitung von Kupfererz mittels HSE bei 4,8 kWh/t ein Energieeinsparpotential von bis zu 46 % gegenüber einer herkömmlichen Stabmühle ermittelt.

Abnahme von Fehlstellen aufgrund Zerkleinerung

Natürliche Mineralien enthalten Gitterfehler und planare Defekte, welche sich unter geeigneten Belastungsbedingungen zu Rissen erweitern und ausbreiten können [24]. Nach [24, 28] nimmt die Anzahl und Größe von Fehlstellen aufgrund von Zerkleinerungsvorgängen ab (Abb. 2.1). Ein weiterer Hinweis für eine zerkleinerungsinduzierte Abnahme der Anzahl und Größe von Fehlstellen ist die massenspezifische Bruchenergie $E_{B,m}$ in J/g als Funktion der Korngröße d_p in mm. In [29] wurden hierfür Werte am Beispiel des Eisenerzes Takonit vor und nach einem Mahlvorgang in einer Kugelmühle ermittelt (Tab. 2.1). Unbehandelte Partikel wiesen demnach eine geringere Bruchenergie auf als bereits gemahlene Erzpartikel gleicher Korngröße. Die Differenz der gemessenen Bruchenergie ($\Delta E_{B,m}$) stieg mit zunehmender Korngröße an

(Tab. 2.1). Eine mögliche Erklärung für eine zerkleinerungsinduzierte Abnahme der Anzahl und Größe von Fehlstellen ist deren Eingliederung in neu erzeugte Bruchflächen, wodurch die für einen Bruchvorgang benötigte Energiemenge verringert würde.

Tabelle 2.1: Korngröße und Bruchenergie von Takonit-Partikeln vor und nach Mahlung in Kugelmühle nach [29]

| Bezeichnung | Korngröße | Bruchenergie Aufgabegut | Bruchenergie nach Mahlung | Differenz |
|-------------|-----------|-------------------------|---------------------------|------------------|
| Variable | d_p | $E_{B,m0}$ | $E_{B,m1}$ | $\Delta E_{B,m}$ |
| Einheit | mm | J/kg | J/kg | % |
| Werte | 0,42 | 760 | 767 | +1 |
| | 1,3 | 248 | 318 | +28 |
| | 5,4 | 173 | 249 | +44 |

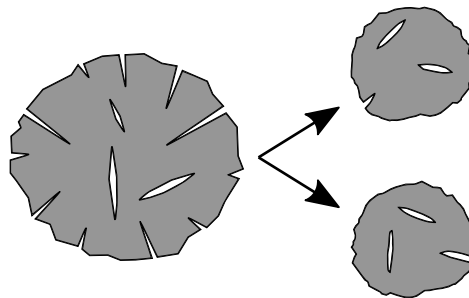


Abbildung 2.1: Abnehmende Anzahl und Größe von Fehlstellen aufgrund von Zerkleinerungsvorgängen nach [24, 28]

Aufprallzerkleinerung mittels Hammer

Als Vergleich zur schlagartigen Zerkleinerung mittels Hochspannungsentladungen kann die Aufprallzerkleinerung mittels Hammerschlägen genutzt werden. In [30] wurde die Aufprallzerkleinerung von Floatglas oder Glaskeramik mit einem Stahlhammer (HT 1.484) beschrieben. Der Hammer wurde dabei über ein Drehgelenk mit definierter Geschwindigkeit auf die Probenoberfläche geschlagen (Abb. 2.2).

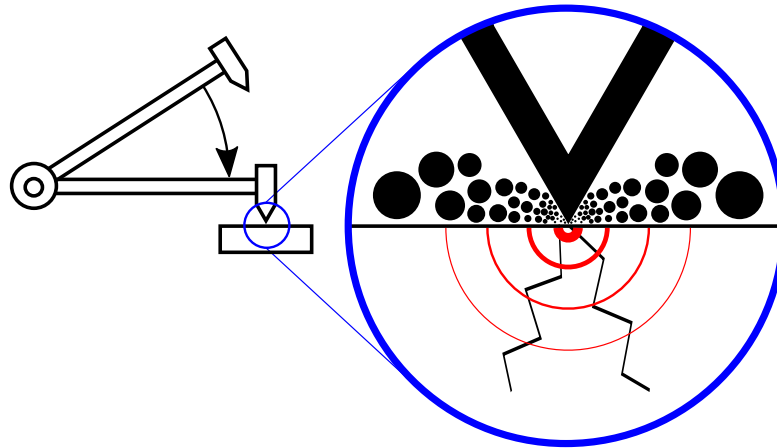


Abbildung 2.2: Aufprallzerkleinerung mittels Hammer. Eigene Darstellung nach [30]. Die Größe freigelegter Partikel war abhängig von der eingebrachten Energiedichte (rote Halbkreise)

Bei höherer Aufprallgeschwindigkeit und somit höherem Energieeintrag wurde im freigelegten Bruchmaterial ein höherer Feinanteil nachgewiesen [30]. Die Korngrößenverteilung wurde in [30] nicht ermittelt. Eine größere Nähe zur Einschlagkerbe führte ebenfalls zu einem höheren Feinanteil (Abb. 2.2). Die feinsten Partikel wurden dabei ausschließlich in Bereichen hoher Energiedichte in unmittelbarer Nähe zur Einschlagkerbe erzeugt, was ebenfalls auf eine positive Korrelation zwischen eingebrachter Energie und erreichtem Zerkleinerungsgrad hinweist [30]. Die in [30] verwendeten Probenmaterialien sind bzgl. ihres E-Moduls mit den in Abs. 5.1 dargestellten Modellversuchen vergleichbar (Tab. 2.2 und Tab. 3.5).

Tabelle 2.2: Ausgewählte Materialparameter zu MZ nach [30]

| Zerkleinerungsmechanismus | | MZ (Hammer) | |
|---------------------------|-----------------|-------------|-------------|
| Bezeichnung | Einheit | Floatglas | Glaskeramik |
| Dichte | g/cm^3 | 2,5 | 2,6 |
| E-Modul | N/mm^2 | 7,3E+4 | 9,3E+4 |

2.1.2 Elektropulsverfahren

Als Hauptursache der Fragmentierung von Festkörpern durch Hochspannungsentladungen werden die Ausbildung von Plasmakanälen sowie die daraus resultierenden Druckschwankungen genannt [13, 31–34].

Dielektrischer Durchschlag

Nach [11] gibt es zwei Mechanismen, welche zu einem dielektrischen Durchschlag führen können. Für einen thermisch-dielektrischen Durchschlag wird das Dielektrikum aufgrund induzierter Spannungen soweit erwärmt, bis dessen spezifischer Widerstand zur Leitfähigkeit hin verringert wird. Wie in [35] erwähnt, kann dies als eine Fortsetzung des elektrischen Leitungsprozesses angesehen werden. Im Bereich von HSE sind thermisch-dielektrische Durchschläge nur von begrenztem Interesse, da eine signifikante Erwärmung nur bei einer E-Feld-Einwirkungsdauer von über 1 s stattfindet, was im Gegensatz zur Größenordnung von HSE von 0,1 bis 1 μ s steht [11]. Für HSE wird somit der rein dielektrische Durchschlag als dominierender Durchschlagsmechanismus identifiziert, bei welchem der Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit vernachlässigbar ist [11]. Die hier untersuchte Erwärmung des Prozessmediums ist in Abs. 3.1.5 dargestellt.

Porosität

In [36] wurde eine Abhängigkeit zwischen der Durchschlagsfestigkeit E_d von Beton und darin vorhandenen Lufteinschlüssen nachgewiesen. Zur Entfernung der Lufteinschlüsse in Oberflächennähe wurden Betonproben während 24 h in Vakuum und anschließend 100 h in Wasser gelagert. Im Vergleich mit unbehandelten Proben sind für die gegebene Konfiguration ($d = 600$ mm, $P = 10$, $U = 400$ kV) ohne Lufteinschlüsse keine Durchschläge mehr

möglich. Für Pulse bei 108 kV wird in [36] eine Pulsanstiegszeit von $t_{U_{\max}} = 1 \mu\text{s}$ angegeben. Als Grund für den verringerten E_d -Wert nach Entfernung der Lufteinschlüsse wird die geringere elektrische Durchschlagsfestigkeit von Luft im Vergleich mit Wasser und Gestein genannt. Nach [37] weisen nasse Gesteine im Gegensatz zum trockenen Zustand ein komplexes und noch nicht vollständig beschriebenes, dielektrisches Verhalten auf.

Partikelform

Nach der Theorie des Elektromagnetismus erhöht sich die Intensität eines elektrischen Feldes an scharfen Kanten und spitzen Winkeln im Vergleich zu einer flachen Oberfläche [38]. Es wird somit erwartet, dass sich Partikel mit geringerer Sphärizität Ψ besser mittels HSE aus einem sie umgebenden Verbund freilegen lassen.

2.1.2.1 Modellparameter

In der Literatur wurde die relative Permittivität ϵ_r als zentraler Einflussfaktor auf den Zerkleinerungserfolg genannt [11, 13, 31, 33, 39–49], weshalb ϵ_r in Abs. 5.3 zur Modellierung des Zerkleinerungserfolges verwendet wurde. Im Vergleich zu VE-Wasser mit $\epsilon_r = 76,58$ [50] weist trockene Luft mit $\epsilon_r = 1,0005364$ [51] eine deutlich höhere Durchlässigkeit für elektrische Felder auf. In [11] werden für die dort untersuchten 20 Gesteinstypen durchschnittliche ϵ_r -Werte in einem Bereich von $\epsilon_r = 4,9$ (Sandstein) bis $\epsilon_r = 12,3$ (Steatit) angegeben. Mit Ausnahme einer Golderzprobe mit $\sigma = \pm 7,1$ werden dabei Standardabweichungen im Bereich $\sigma = \pm 0,1$ bis $\sigma = \pm 0,7$ angegeben [11]. Neben ϵ_r wurde im Zusammenhang mit einer Fragmentierung durch HSE auch die akustische Impedanz z als wichtiger Einflussfaktor genannt [11, 13,

40, 46, 48, 52], weshalb sich eine Untersuchung von z für ein mögliches Folgevorhaben anbietet. Die Akustische Impedanz z [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$] ist ein Maß der Materialantwort auf Druckschwankungen. Wenn eine Druckschwankung sich von einem Werkstoff (W_1) mit höherem z zu einem Werkstoff (W_2) mit geringerem z bewegt ($z_1 > z_2$), dann wird ein Teil der in der Druckschwankung enthaltenen, seismischen Energie als Druckwelle in W_2 übertragen und die restliche Energie an der Grenzfläche als Zugwelle in W_1 zurück reflektiert [53]. Im entgegengesetzten Fall ($z_1 < z_2$) wird an der Grenzfläche ein Teil der Energie reflektiert und die restliche Energie transmittiert, wobei jedoch beide Wellen das Material auf Druck belasten. Falls zwei angrenzende Werkstoffe denselben z -Wert aufweisen, so beeinflusst eine Grenzfläche den Übergang einer Druckwelle von W_1 nach W_2 nicht [53].

2.1.2.2 Bildgebung

Zur Bildgebung von Hochspannungsentladungen in Wasser wurde bereits die Schlierenfotografie eingesetzt [54, 55]. In Abb. 2.3a wurde mittels Schlierenfotografie der Entladungskanal (heller Bereich) sowie die dadurch ausgelöste Schockwelle (dunkler Randbereich) sichtbar gemacht, welche sich mit Schallgeschwindigkeit im Wasser ausdehnte [54]. Der bildgebende Aufbau sowie die verwendete Pulsspannung wurden nicht näher beschrieben. In [55] wurde das baumartige Wachstum von Protoentladungen (Abb. 2.3b), sog. Streamer, in Wasser bis hin zur Entladung untersucht. Dafür wurde eine Entladungszelle aus PMMA (Polymethylmethacrylat, Acrylglas) mit Dimensionen $100 \times 75 \times 75 \text{ mm}$ gefertigt, in welche eine Anode mit $D = 2 \text{ mm}$ und eine Kathode mit $D = 25 \text{ mm}$ eingeführt wurden. Zur Beobachtung von Entladungsvorgängen mittels Durchsicht wurden die Seitenflächen mit Quarzglas-Fenstern versehen, deren Dicke jedoch nicht dokumentiert wurde. In der Entladungs-

zelle wurden Pulse von $U = 18 \text{ kV}$ und $t_{U_{\max}} = 40 \text{ ns}$ ausgelöst. Unter Verwendung von Gl. 3.2 ergibt sich bei einer Kapazität von $2,7 \text{ nF}$ eine Pulsenergie von $E_P = 0,44 \text{ J/P}$. Diese liegt wesentlich tiefer als bei kommerziellen Fragmentieranlagen der Fa. SelFrag ($E_P = 152\text{-}750 \text{ J/P}$) und ImpulsTec ($E_P = 100\text{-}625 \text{ J/P}$). Diese Anlagen zur Fragmentierung mittels HSE verfügen derzeit noch über keine Möglichkeit der Online-Messung der Entladevorgänge. Zur Abschirmung der hohen EM-Belastung und zum Explosionsschutz werden Entladungen derzeit in geschlossenen Stahlgefäßen durchgeführt. Somit sind Messungen an Arbeitsmedium und Probenmaterial bisher nur vor und nach, aber nicht während einer Fragmentierung möglich. Die fehlende Zugänglichkeit des Prozessraumes für Online-Messungen während einer Fragmentierung stellt eine Entwicklungsmöglichkeit des Verfahrens dar.

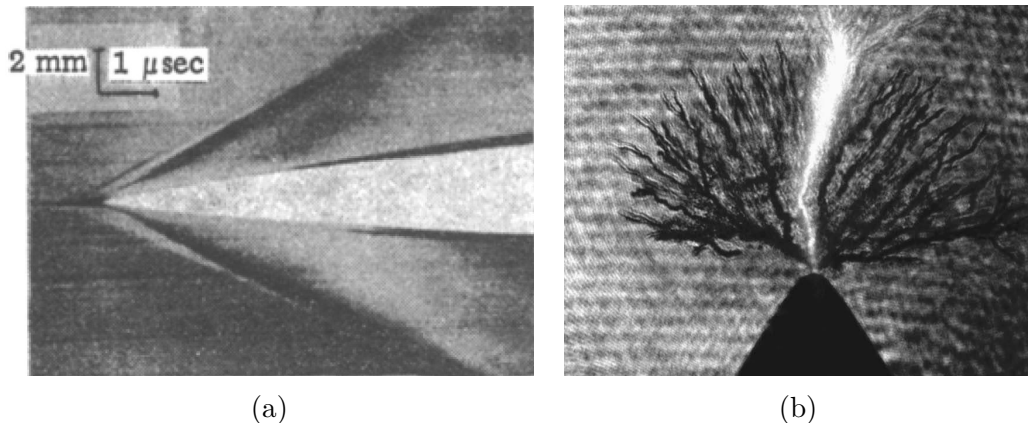


Abbildung 2.3: (a) Zeitliche Entwicklung einer Plasmaentladung in Wasser nach [54]; (b) Streamerwachstum inkl. Entladungsvorgang nach [55]

2.2 Anlagentechnik der Pulsverfahren

Marx-Generator

Zur kontrollierten Erzeugung von Hochspannungsentladungen (HSE) wird eine Kaskadenschaltung von Kondensatorplatten, ein sog. Marx-Generator verwendet (Abb. 2.4). Ein Marx-Generator besteht aus einer Reihe von Kon-

densatorstufen (C), welche durch Funkenstrecken (S) mit einer Druckatmosphäre aus N_2 elektrisch voneinander isoliert sind und mittels einer Gleichstromquelle (U_{DC}) parallel aufgeladen werden. Der Ladestrom (I) wird durch Ladewiderstände (R_c) begrenzt. Die Schlagweite einer Funkenstrecke ist so gewählt, dass die Strecke bei Erreichen der maximalen Ladespannung gerade noch nicht durchschlägt.

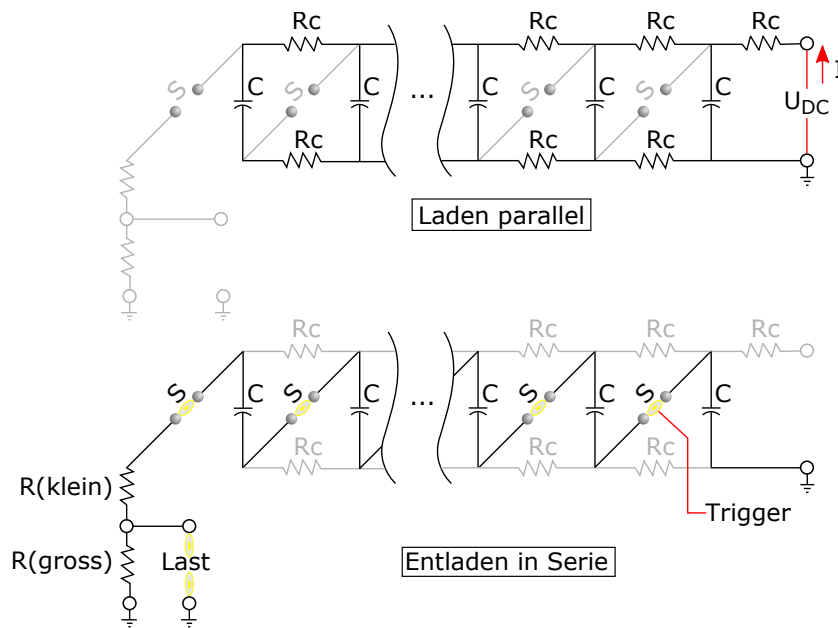


Abbildung 2.4: Funktionsweise eines Marx-Generators nach [5, 56]. Ladezustand (oben) und Entladungsverlauf (unten)

Sind alle Kondensatoren aufgeladen, kann die Entladungskaskade mit einem zeitlich frei wählbaren Spannungsimpuls (Trigger) ausgelöst werden [56, 57]. Der Triggerimpuls wird dabei zur Ladung auf dem ersten Kondensator addiert, was zur Ionisierung des Gases in der ersten Funkenstrecke führt [58]. Dadurch wird in der ersten Funkenstrecke ein elektrischer Durchschlag ausgelöst [59]. Die HSE propagiert durch sämtliche Funkenstrecken und entlädt sich schlussendlich über die angelegte Last. EDF-Anlagen werden i.d.R. mit einem Marx-Generator von 4-6 Stufen mit einer Kapazität von jeweils 50-150

nF betrieben, welche jeweils auf maximal etwa 50 kV geladen werden [60]. Dabei werden Spitzenströme von bis zu 15 kA erreicht [60]. Die Lebensdauer eines Kondensators wird mit über 10^8 Entladungen angegeben und gilt deshalb nicht als wirtschaftliche Limitation [13]. Aufgrund ungenügender Datenlage bei industriellen Arbeitsbedingungen kann für die Elektrodenisolation noch keine Lebensdauer abgeschätzt werden [13].

Elektrohydraulische Fragmentierung

Die elektrohydraulische Fragmentierung (EHF, Engl. “electrohydraulic crushing”) bezeichnet den Vorgang, bei dem HSE zwischen zwei Elektroden in einem flüssigen Arbeitsmedium (i.d.R. Wasser) ausgelöst werden, um eine Feststoffprobe mittels indirekter Unterwasser-Schockwellen zu zerkleinern [5]. Wird an die Elektroden eine genügend hohe elektrische Feldstärke angelegt ($E > 100$ kV/cm), bildet sich ein dünner, elektrisch leitfähiger Plasmakanal zwischen den Elektroden [61]. Während der Plasmakanalbildung werden extrem geringe Materialmengen verdampft, was zu einer schlagartigen, thermischen Expansion führt [62]. Die schlagartige Expansion des Plasmakanals mit Temperaturen über 10^4 K führt zu Druckschwankungen von $10^9 - 10^{10}$ Pa [40,61]. Die ausgelösten Überschall-Schockwellen treffen auf die Oberfläche einer Feststoffprobe, welche sich in unmittelbarer Nähe zum Entladekanal (einige cm Entfernung) ebenfalls im flüssigen Arbeitsmedium befindet. Dadurch wird die Oberfläche aufgebrochen und die Probe zerkleinert [61].

Elektrodynamische Fragmentierung

Die physikalische Grundlage der elektrodynamischen Fragmentierung (EDF) sind gepulste Hochspannungsentladungen (HSE) durch eine Feststoffprobe in einem flüssigen Arbeitsmedium (i.d.R. Wasser), welche zur Ausbreitung von Schockwellen innerhalb der Feststoffprobe führen [13]. Dabei beträgt

die Spannungsanstiegszeit $t_{U_{\max}} < 500$ ns [13]. Bei der SelFrag-Anlage an der Hochschule Pforzheim liegt $t_{U_{\max}}$ bei 150-200 ns [63]. Solch ultrakurze HSE verlaufen bevorzugt durch Feststoffe und nicht, wie intuitiv zu erwarten, durch das sie umgebende Wasser [13]. Dies basiert auf materialspezifisch unterschiedlichen Zusammenhängen zwischen $t_{U_{\max}}$ und elektrischer Durchschlagsfestigkeit (E_d). E_d beschreibt die Feldstärke, ab der es innerhalb eines Materials zu einem elektrischen Durchschlag kommt [5]. Der Durchschlag verläuft dann durch die Feststoffprobe, wenn die angelegte Feldstärke über dem Wert von E_d in der Probe liegt und kein anderer Weg mit geringerer E_d vorhanden ist. Hierfür muss die Feststoffprobe von einem Arbeitsmedium mit höherer E_d umgeben sein. Die Durchschlagsspannung E_d ist abhängig von der Spannungsanstiegszeit $t_{U_{\max}}$ einer Entladung. Dieses Verhältnis wird über die Stoßkennlinie beschrieben und ist materialspezifisch (Abb. 2.5). Innerhalb eines Feststoffes verlaufen elektrische Entladungen entlang von Korngrenzen, was zur erwünschten, selektiven Fragmentierung führt. Ausgewählte Werte für E_d sind in Tab. 2.3 aufgelistet.

Tabelle 2.3: Elektrische Durchschlagsfestigkeit E_d ausgewählter Stoffe für den EDF-Frequenzbereich mit $f = 1/t_{U_{\max}} = 2$ MHz

| Material | E_d [kV/mm] | | Quelle |
|------------|---------------|------|--------|
| | min | max | |
| Luft | 0,4 | 1,4 | [64] |
| VE-Wasser | 65 | 70 | [64] |
| Normalglas | 9,8 | 13,8 | [64] |
| Epoxidharz | 19,7 | | [64] |
| EVA | 40 | | [65] |

Liegt die $t_{U_{\max}}$ unter 500 ns, dann ist die E_d eines Feststoffes wie beispielsweise Glas geringer als der Wert für VE-Wasser (Tab. 2.3). Als Folge davon erfolgt ein elektrischer Durchschlag bevorzugt durch im Wasser liegende Festkörper und nicht ausschließlich durch das umgebende Wasser. Wird also eine

im Wasser liegende Feststoffprobe einer HSE mit $t_{U_{\max}} < 500$ ns und ausreichender Feldstärke ausgesetzt, dann verläuft der elektrische Durchschlag bevorzugt durch den Feststoff hindurch anstatt ausschließlich im umgebenden Wasser zu verlaufen. Die EDF lässt sich in folgende Schritte unterteilen, welche in Abb. 2.6 grafisch dargestellt sind:

- a) Ein elektrisches Feld (E-Feld) wird zwischen zwei Elektroden angelegt. Die Elektroden sind von Wasser umgeben.
- b) Eine Feststoffprobe befindet sich zwischen den Elektroden. In einem E-Feld orientieren sich Ladungsträger innerhalb eines Dielektrikums (=elektrisch nichtleitender Stoff [66]) entlang der Feldlinien und bilden dadurch ein Polarisationsfeld, das dem äußeren Feld entgegenwirkt [12]. Das E-Feld führt somit zu einer internen Ladungsverschiebung [48]. Die polarisierten Bereiche (grüne und rote Punkte) verzerren ihrerseits das angelegte E-Feld, was auf den Verlauf von Protoentladungen (sog. Streamer), anziehend wirkt [40, 48]. Die Polarisation ist dabei umso stärker, je größer die Differenz in relativer Permittivität ϵ_r angrenzender Probenbestandteile ist [12, 40]. Einschlüsse hoher ϵ_r wie etwa Metalle wirken somit anziehend auf den Entladungsverlauf [12, 40].
- c) Lokale Felderhöhungen führen zum Zusammenbruch intramolekularer Bindungen. Dies verursacht eine lokale Sublimation des Feststoffes und die Bildung dünner Streamer ($D=10-50 \mu m$ [40]). Die baumartige Struktur der Plasmastreamer wurde mittels Einbrand in der Kunststoffhülle eines fragmentierten Mobiltelefons sichtbar gemacht (Abb. 2.7).
- d) Streamer wachsen mit Überschallgeschwindigkeit (10^6 m/s) von der Anode (-) in Richtung Kathode (+) hin. Während dieser Ausbreitung

sind Verluste durch Wärmeleitung, akustische Wellen oder Feststoffbrüche vernachlässigbar. Es treten geringe Energieverluste aufgrund der Leuchtkraft auf [67]. Die Plasmastreamer verbinden sich letztlich zu einem Entladungskanal, welcher beide Elektroden elektrisch miteinander verbindet [48].

- e) Sobald ein elektrischer Kontakt zwischen den zwei Elektroden hergestellt wurde, erfolgt eine schlagartige Entladung von der Anode hin zur Kathode [48, 67]. Dabei expandiert der Entladekanal auf das 100-fache des ursprünglichen Radius [40] und erreicht eine Temperatur von 4.000-10.000 K [13, 68, 69]. Aufgrund der vorangehenden Polarisation (siehe Punkt b), verläuft der elektrische Durchschlag bevorzugt entlang von Phasengrenzen einzelner Kristallkörner oder homogener Werkstoffanteile (Abb. 2.6). Pro Entladung wird während 1-5 μs eine Energie von 10-300 J/cm in den Plasmakanal eingebracht [5, 40]. Die Wirkung der Entladung ist mit einer chemischen Explosion vergleichbar. Jedoch ist die Energiefreisetzung dosierbar und kann repetierend gestaltet werden [5]. Die schlagartige Erhitzung aufgrund Joulscher Wärme führt zu Schmelzeffekten entlang der Kanalwände des Durchschlags [13, 39]. Zur Untersuchung dabei ablaufender, chemischer Reaktionen werden spektroskopische Emissionsmessungen an einem modifizierten Prozessgefäß vorgeschlagen (Abs. E).
- f) Im Festkörper wird ein schmaler Kanal zu einem leitfähigen Plasma sublimiert. Der Plasmakanal (blau) expandiert aufgrund Ohm'scher Erwärmung bei hoher Stromdichte [39].
- g) Die sprungartige, thermische Expansion sowie der vakuuminduzierende Zusammenbruch des Plasmakanals nach einer HSE führen zu Druck-

schwankungen von 10^9 bis 10^{10} Pa (rot), welche an das umgebende Material abgegeben werden [13,48].

- h) Durch Druckwellen werden Verbunde an den Grenzflächen aufgetrennt oder Einschlüsse aus einer Matrix herausgelöst - die Feststoffprobe wird fragmentiert. Eine Reflexion der Druckwellen an der Gefässwand verstärkt die Freilegung der Komponenten noch zusätzlich [70].

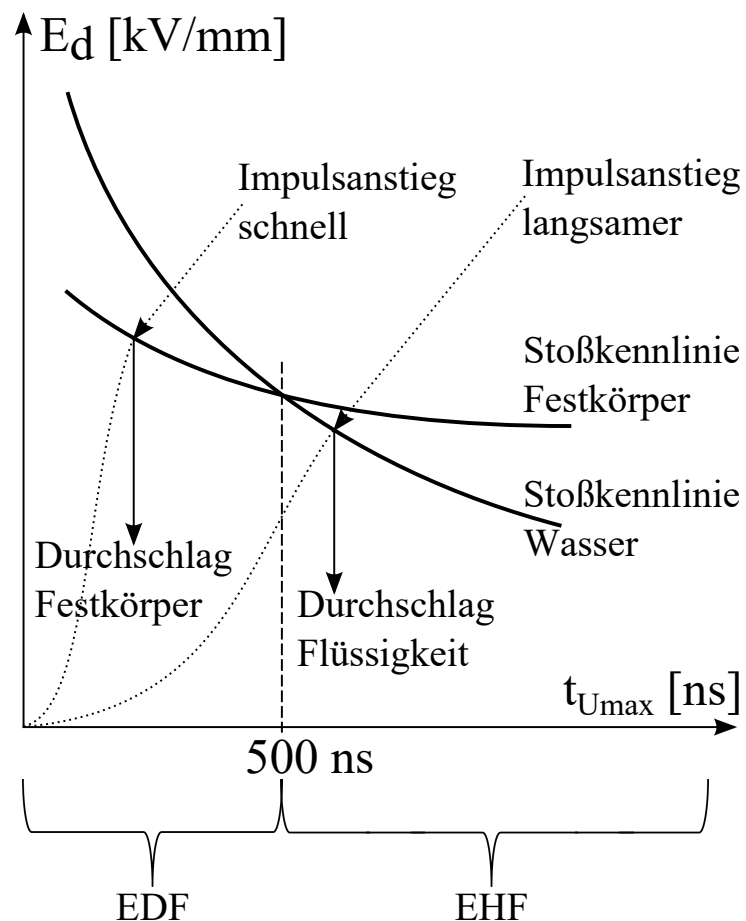


Abbildung 2.5: Stoßkennlinien für Wasser und Festkörper nach [5]. Unterteilung in EHF und EDF am Schnittpunkt

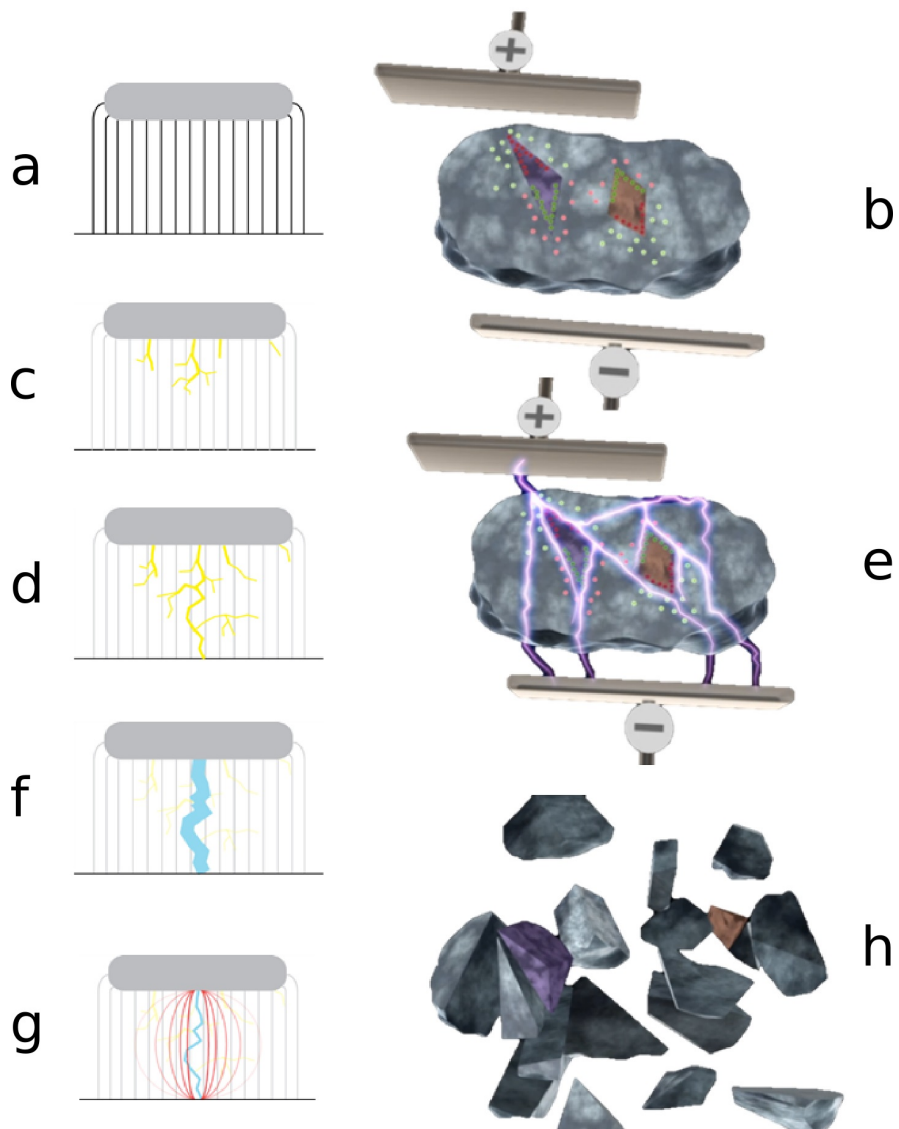


Abbildung 2.6: Ablauf der elektrodynamischen Fragmentierung nach [48]

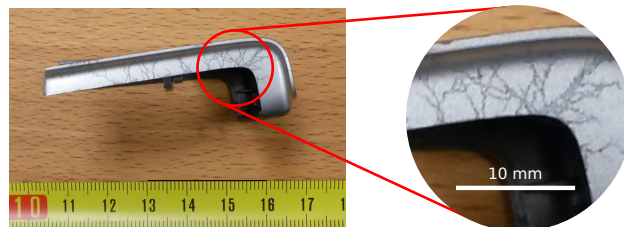


Abbildung 2.7: Plasmastreamer in Handyhülle eingepägt (Nokia 6210)

Verfahrensvergleich

Der Einsatz von HSE zur Auftrennung von Feststoffen lässt sich in zwei Entladungsbereiche unterteilen: Die elektrodynamische und die elektrohydraulische Fragmentierung (EDF und EHF). Die EDF erzielt Feststoffdurchschläge dank kürzerer Spannungsanstiegszeit ($t_{U_{\max}}$) und höherer Entladespannung (U). Im Vergleich dazu erzeugt die EHF mit längerer $t_{U_{\max}}$ und tieferer U Entladungen im Arbeitsmedium, deren Druckschwankungen eine indirekte Zerkleinerungswirkung der Feststoffprobe erzielen. Die Unterschiede zwischen EHF und EDF lassen sich mittels sog. Stoßkennlinien grafisch darstellen (Abb. 2.5). Eine Stoßkennlinie beschreibt nach [5] den stoffspezifischen Zusammenhang zwischen $t_{U_{\max}}$ und Durchschlagsfestigkeit (E_d). Der Entladungsverlauf durch ein Zweiphasengemisch aus einem Festkörper in Wasser lässt sich am Schnittpunkt der Stoßkennlinien in EHF und EDF unterteilen (Abb. 2.5). Bei einem schnellen Impulsanstieg von $t_{U_{\max}} < 500$ ns kommt es zu einem Feststoffdurchschlag und somit zu einer EDF der Probe. Steigt die Spannung langsamer an, erfolgt die Entladung außerhalb des Festkörpers, was zu einer indirekten Schockwellenzerkleinerung der Probe mittels EHF führt. In Abb. 2.8 werden die bei EDF und EHF auf eine Feststoffprobe einwirkenden Kräfte qualitativ dargestellt. Bei einem Entladungsverlauf innerhalb der Feststoffprobe (EDF) werden Druckschwankungen innerhalb der Probe erzeugt. Die induzierten Zugkräfte führen zur gewünschten Fragmentierung. Bei einem Entladungsverlauf außerhalb der Feststoffprobe (EHF) treffen Druckschwankungen von außerhalb auf die Probenoberfläche. Die Probe wird mittels Druckkräften fragmentiert.

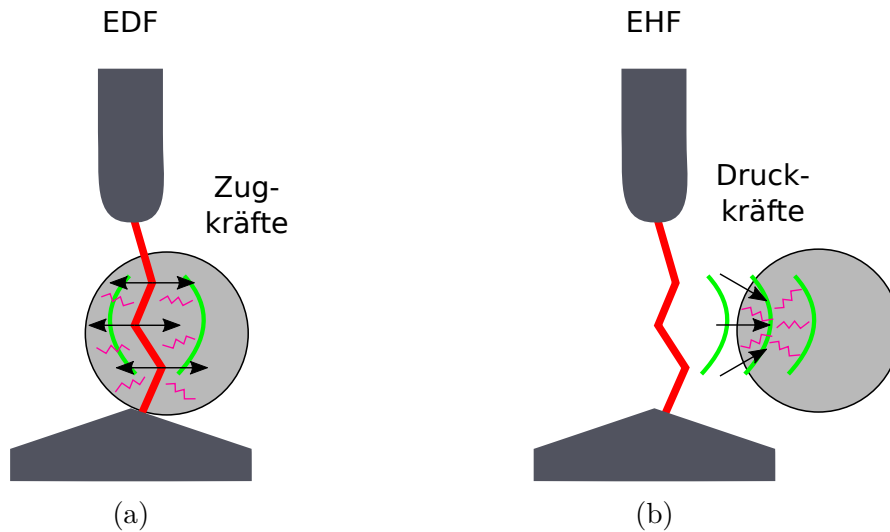


Abbildung 2.8: HSE (gezackte Linie) löst Druckschwankungen aus (Kreisbögen), welche Materialprobe (Kreis) fragmentieren. Krafteinwirkung (Pfeile) bei (a) EDF und (b) EHF nach [10]

2.3 Entwicklung von Elektropulsverfahren

Zur Materialprüfung und Entwicklung von Blitzschutzeinrichtungen erfand Erwin Otto Marx im Jahr 1924 die “Kaskadenschaltung zur Erzeugung hoher Stoßspannungen” [71]. Solche nach dem Erfinder benannten Marx-Generatoren werden noch heute zur kontrollierten Erzeugung von Hochspannungsentladungen verwendet (Abs. 2.2).

Das Einsatzpotential von Hochspannungsentladungen (HSE) zur Zerkleinerung von Gestein in Wasser wurde 1955 an der Universität Sankt Petersburg (damals Leningrad, RUS) durch Zufall entdeckt [72]. Eigentliches Ziel der Einleitung von HSE in Wasser war es, dieses in seine elementaren Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff aufzutrennen. Beim Einsatz von HSE in Wasser bemerkte man die Zerkleinerungswirkung der durch HSE ausgelösten Unterwasser-Schockwellen gegenüber Gesteinsoberflächen. Dieser Vorgang, bei welchem Druckspitzen von 10^9 - 10^{10} Pa auftreten, wird in [73] als

elektrohydraulische Fragmentierung bezeichnet und ist in Abs. 2.2 näher beschrieben.

In den 1960er Jahren wurde das EHF-Verfahren auf Basis dieser ersten Versuche an den Universitäten Tomsk und St. Petersburg (RUS) zur elektrodynamischen Fragmentierung (EDF) weiterentwickelt. Ziel war dabei eine Steigerung der Energieeffizienz bei der Zerkleinerung geologischer Proben mittels Hochspannungsentladungen [39]. Nach [39] und [74] wurden diese Grundlagenversuche zur EDF in zwei Artikeln in der russischen Zeitschrift “Obogashcheniye Rud” veröffentlicht [75, 76]. Im Gegensatz zur EHF werden bei der EDF kürzere Impulse mit einer höheren Spitzenspannung eingesetzt, um Entladungen durch Feststoffe hindurch zu ermöglichen. Das Funktionsprinzip der EDF ist in Abs. 2.2 näher beschrieben.

1968 wurde das theoretische Einsparpotential der EHF zur verschleißarmen Zerkleinerung von Gestein identifiziert [77]. Eine mechanische Zerkleinerung geologischer Proben erfordert schwere Metallkonstruktionen und harte Schlagbeläge, was mit hohen Investitions- und Betriebskosten verbunden ist [39].

1975 wurde an den “Sandia National Laboratories” (Albuquerque, USA) eine umfassende Untersuchung zum verschleißarmen Bohreinsatz der EHF (Engl. “spark drilling”) vorgelegt [78]. Aufgrund der begrenzten Elektroden-Lebensdauer sowie der geringen Übertragungseffizienz zugeführter, elektrischer Energie in Unterwasser-Schockwellen wurde diese Bohrforschung schließlich eingestellt [79]. Im Anschluss an die Forschung an den “Sandia National Laboratories” wurde das EHF-Bohrverfahren ab dem Jahr 1977 von der “Tetra Corporation” (Albuquerque, USA) weiterentwickelt [39, 80]. Der Forschungsschwerpunkt lag dabei auf einer besseren Kontrolle des Unterwasser-Plasmapkanals mittels Pulsformer [61, 79, 81]. Trotz Investitionen von ca. 10 Mio. USD [82] und der Einreichung von acht Patenten durch die “Tetra Corpo-

ration” [83], konnte das dort beschriebene EHF-Bohrverfahren bisher nicht vermarktet werden.

1985 wurde das EDF-Verfahren am Imperial College (London, GBR) in einem Patent als Engl. “electric pulse disintegration” beschrieben [84]. Als mögliche Ursache für die Selektivität der elektrodynamischen Fragmentierung wurden dabei unterschiedliche Permittivitätswerte einzelner Komponenten einer Feststoffprobe erwähnt. Als Anwendungsbeispiel der EDF wurde in [84] die Freilegung von Diamanten aus Kimberlit genannt. Im Anschluss an diese Patentanmeldung wurde die EDF am Imperial College von 1986-2010 zur Freilegung von Inklusionen aus mineralischen Rohstoffen eingehend untersucht [39, 41–43, 85–87]. Dabei wurde die Liberation verschiedener Erze aus den Bereichen Platingruppenmetalle (PGM), Gold, Kupfer und Silber aus Konzentrat erforscht. In [43] wurden die Ergebnisse dieser Forschungstätigkeiten am Imperial College zusammengefasst (Tab. 2.4). Hierbei wurde die Liberation verschiedener Erze nach Vorzerkleinerung auf <3 mm mittels entweder MZ oder EDF verglichen. Für beide Verfahren wurde das Probenmaterial im Anschluß an die Vorzerkleinerung in einer Kugelmühle auf $D_{80} < 74$ μm feingemahlen. Die Liberation wurde mittels mikroskopischer Analyse und Zählung monomineraler Partikel und Probenbestandteilen mit mehreren Mineralphasen bestimmt [43]. Zur Zerkleinerungsenergie der EDF wird in [43] für eine vergleichbare Zerkleinerungswirkung ein um 25-40 % höherer Wert als für MZ angegeben. Mit einem für MZ typischen Bereich von $E_{Z,MZ} = 10\text{-}35$ kWh/t ergibt sich somit für eine Vorzerkleinerung mittels EDF ein Wertebereich von $E_{Z,EDF} = 12,5\text{-}49$ kWh/t, was 45-176 J/g entspricht. Als Kernaussage der Versuche am Imperial College läßt sich somit festhalten, dass durch Vorzerkleinerung von Erzen mittels EDF höhere Liberationenwerte als bei reiner MZ erreicht werden (Tab. 2.4), dies jedoch mit einem um 25-40 % höheren

Energieumsatz einhergeht.

Tabelle 2.4: Liberation in [%] für Aufschluss unterschiedlicher Erztypen nach [43]. Vorzerkleinerung auf <3 mm mittels MZ und EDF mit anschließender Feinmahlung auf $D_{80} < 74 \mu\text{m}$.

| Vorzerkleinerung mittels | MZ | EDF |
|--------------------------|-----------|-------------|
| PGM | 59 | 72 |
| Gold | 27 - 35,1 | 48,6 - 59,3 |
| Kupfer | 40,2 | 48,5 |
| Silber aus Konzentrat | 70,5 | 82,8 |

1987 gründete die Rheinmetall AG das Technologiezentrum Nord (TZN, Unterlüß, DEU) für militärische Forschungszwecke [88]. Am TZN wurden HSE zum Einsatz in elektro-thermisch-chemischen-Geschützen (ETC) erforscht [89–92]. Bei einem ETC besteht die Munitionstreibladung aus einer Plasmapatrone. Dabei wird mittels elektrischer Impulse innerhalb einer chemischen Treibladung ein Plasma erzeugt, welches deren Verbrennung begünstigt und so zu erhöhten Mündungsenergien führt [90]. Ziel ist es dabei, durch kontrollierte Zündung der Plasmapatrone ein Projektil mit höherer Genauigkeit und Geschossenergie im Vergleich zu herkömmlichen Feuerwaffen zu beschleunigen [91, 92]. 1995 wurde am TZN außerdem das Einsatzpotential der EHF als Trenntechnik im Recyclingbereich identifiziert. Als Anwendungsbeispiele wurden die Metallfreilegung aus Verbundwerkstoffen wie beispielsweise Stahlbeton, Katalysatoren oder keramischen Hochspannungsisolatoren untersucht [93, 94].

FRANKA

Von 1998 bis 2010 wurde am Forschungszentrum Karlsruhe und später am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) das EDF-Verfahren mit verschiedenen Pilotanlagen zum Fragmentieren eines spröden, mineralischen Prozessgutes zur industriellen Reife weiterentwickelt [95–107]. Hierbei wurde das Po-

tenzial der elektrodynamischen Fragmentierung für das Recycling von Altbeton, die Metallabtrennung und Schwermetallimmobilisierung von MVA-Schlacken, der verbesserte Aufschluss von Mineralien, das kontaminationsarme Mahlen sowie das Bohren in Felsgestein untersucht (Programm UMWELT). Im Zuge dieser EDF-Weiterentwicklung am KIT wurde 2003 der Aufbau sowie Betrieb der “Fraktionieranlage Karlsruhe” (FRANKA) in zwei Patenten beschrieben [108, 109]. Die Spannungsanstiegszeit wird in [108] mit ca. 500 ns und die Elektrodendistanz in [109] mit 20-40 mm angegeben. Zu Kapazität C, Pulsspannung U und Pulsanzahl P werden in den Patenten [108, 109] keine Zahlenwerte genannt. Der schematische Aufbau einer FRANKA-Anlage nach [108] ist in Abb. 2.9 dargestellt. Das elektrische Ladegerät für den Energiespeicher ist darin nicht enthalten. Die in Abb. 2.9 mit Zahlen angedeuteten Hauptkomponenten sind nachfolgend aufgelistet:

1. Energiespeicher und Hochspannungs-Impulsgenerator
2. Ausgangsschalter/-funkenstrecke
3. Reaktionsgefäß
4. Stirn der Hochspannungselektrode mit einstellbarem Abstand zum Boden des Reaktionsgefäßes
5. Hochspannungselektrode, elektrisch isoliert
6. elektrisch leitende Wand, Kapselung
7. Verbindung Reaktionsgefäß - Kapselung
8. Verbindung Ladegerät - Kapselung
11. Trennwand im Bereich der Hochspannungselektrode, insbesondere zum Schutz vor Spritzflüssigkeit durch Entladungsvorgänge

Im Zuge der EDF-Forschung am KIT wurden fünf verschiedene FRANKA-Anlagen entwickelt [107]:

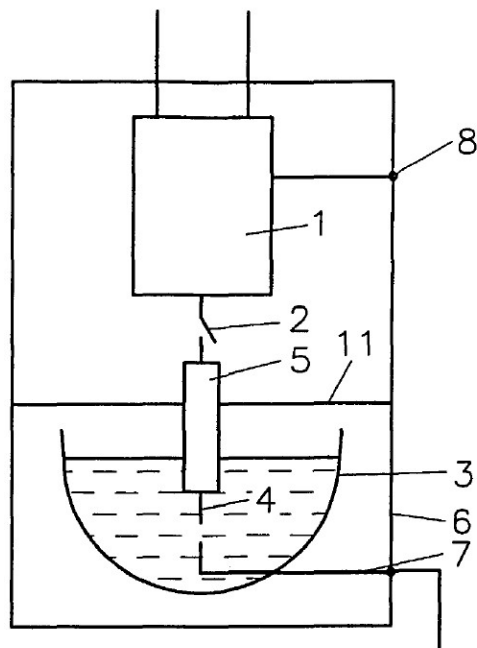


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau einer Anlage zur EDF nach [108]

1. FRANKA-0 (1998): Anlage für Machbarkeitsversuche sowie zur Bestimmung der grundlegenden Entladungs- und Prozessparameter zum Aufschluss unterschiedlichster Materialien: Gesteinsproben, Mineralien, Schlacken, Verbrennungsrückstände, Verbundwerkstoffe [100–102, 110].
2. FRANKA-Stein (1999): Auftrennung von Beton in die Ausgangsmaterialien Sand, Kies, Zementmehl und Stahlträger [110]. Eine Wasseraufbereitung zur Begrenzung der Leitfähigkeit des Arbeitsmediums erhöht den Energiebedarf um 30% (6 von insgesamt 20 kWh/t) [40].
3. FRANKA-Kryo (1999): Einsatz von HSE in flüssigem Stickstoff zur Zerkleinerung elastoplastischer Materialien wie etwa Gummi [40].
4. FRANKA-xyz (2002): In alle Raumrichtungen (xyz) beweglicher Hochspannungspulsgenerator zum Bohren großer Lochdurchmesser in hartes

Gestein sowie zum Abtrag von Oberflächen. Bohrungen in Felsgestein (Granit) mit großem Durchmesser sind vielerorts zum Gründen von Hochhäusern auf Betonpfählen erforderlich. Bisher für diesen Zweck eingesetzte Bohrwerkzeuge sind verschleißanfällig und teuer [110].

5. FRANKA-5 (2004): Betonbruch wird mittels einer Vibrosiebrinne unter Wasser durch insgesamt fünf Funkenstrecken bei vergleichsweise geringer Pulsspannung behandelt. Versuche mit jeweils 40 kg Betonbruch [101]. Gemeinsame Entwicklung mit Industriepartner Ammann AG (Langenthal, CHE) [100].

2006 wurden erste Dauertests zur Untersuchung der Lebensdauer an der Anlage "FRANKA-0" durchgeführt. Hierbei wurde der Abbrand der Schaltelektroden des Marx-Generators sowie der Arbeitselektroden im Prozessraum untersucht. Der Nachweis des Abbrandverhaltens ist für die Wirtschaftlichkeit solcher Anlagen entscheidend [102]. Hierzu wurden Lastintegrale von ca. 1000 A^2s eingesetzt [103]. In der Leistungselektronik wird das Grenzlastintegral $\int i^2 dt$ im Bereich der Schmelzsicherungen als Maß für die Energie verwendet, welche als Verlustwärme gespeichert werden kann, ohne die Ventileigenschaften zu beeinträchtigen [111]. Im Zuge von Langzeitversuchen ($> 10^7$ Entladungen) wurden sowohl die Topologie der Elektroden als auch die elektrischen Entladungparameter variiert und der jeweilige Einfluss auf den Abbrand quantifiziert [103]. Aufgrund von Leckschäden am Energiespeicher-Kondensator wurde ein Temperaturprofil von dessen Oberfläche erstellt. Dabei konnten lokale Hotspots identifiziert und mittels einer verbesserten Bauform eliminiert werden [103].

Vermarktung

1983 wurde die medizinische Steinzertrümmerung (Lithotripsie) mittels EHF von der Fa. Dornier (Weßling, DEU) erfolgreich vermarktet [112]. Zur akustischen Koppelung befindet sich der Patient dabei in demselben Wasserbad wie die Pulsquelle. Die elektrohydraulisch erzeugten Schockwellen werden mittels eines halb-ellipsenförmigen Reflektors auf einen Harnstein im Körper des Patienten fokussiert, welcher sich im zweiten Brennpunkt der Ellipse befindet [112]. Im zweiten Brennpunkt wurden in Wasser maximale Amplituden von 40 MPa für Druckkräfte und 10 MPa für Zugkräfte gemessen [112]. Zur Lithotripsie werden in [113] Betriebsparameter und Kennwerte aufgeführt (Tab. 2.5). Die Kapazität der Spannungsquelle wird darin nicht angegeben.

Tabelle 2.5: Betriebsparameter und Kennwerte zur Lithotripsie nach [113].

| Parameter | Wert | Einheit |
|-------------------------------|-----------|--------------------|
| Temperatur VE-Wasser | 34 | °C |
| Elektrodenabstand | 1,3 - 2,4 | mm |
| Distanz zwischen Brennpunkten | 250 | mm |
| Spannungsanstiegszeit | 30 | ns |
| Entladespannung | 20 | kV |
| Pulsfrequenz | 1,2 | HZ |
| Intensität im zweiten Fokus | 80 | mW/cm ² |

Die Fa. Dornier verkauft noch heute Lithotripter zur Zertrümmerung von Harnsteinen [114]. Die Lithotripsie stellt den ersten minimalinvasiven Eingriff in der Chirurgie dar [115].

In den 1990er und 2000er Jahren haben verschiedene Forschungseinrichtungen die EDF auf potentielle Anwendungen und deren Kommerzialisierung hin untersucht. Dazu zählen das Imperial College (London, GBR, [39, 41–43, 87, 116]), die kanadische Behörde “CANMET-MMSL, Mining and Mineral Sciences Laboratories” (Ottawa, CAN, [117–119]) sowie das Karlsruher Institut für Technologie (KIT, DEU, [95–109]). Die EDF-Forschung am Im-

perial College diene in erster Linie dazu, die technische Machbarkeit einer selektiven Zerkleinerung mittels EDF aufzuzeigen und einer weiterführenden Vermarktung Vorschub zu leisten. 2005 gründeten zwei Autoren der EDF-Forschungsarbeit am “CANMET-MMSL” die Firma “CNT Mineral Consulting Inc.” (Ottawa, CAN), welche u.a. die EDF als Dienstleistung für die Bergbauforschung anbot. Die “CNT Mineral Consulting Inc.” wurde 2014 aufgelöst [120].

FRANKA-SelFrag

Nach der Patentierung unter dem Namen FRANKA im Jahr 2003 [108, 109], wurde das FRANKA-Verfahren im selben Jahr mit dem Ziel der industriellen Anwendung exklusiv an die Fa. Ammann AG (Langenthal, CHE) lizenziert [102, 105]. 2005 wurden mittels Versuchen an der Anlage “FRANKA-0” am KIT die wesentlichen elektrischen Parameter sowie die Geometrie des Reaktionsraumes optimiert. Basierend hierauf wurde von der Ammann AG die industrielle Laboranlage “LAURA” entwickelt [121] und erfolgreich in Betrieb genommen (Abb. 2.10a). Ende 2006 wurde eine erste Anlage vom Typ “LAURA” an einen Kunden ausgeliefert [102]. 2007 wurde die FRANKA-Lizenz an die neu gegründete SelFrag AG (Kerzers, CHE) als Spinoff der Ammann AG übertragen [104, 122]. SelFrag löste daraufhin das Mutterunternehmen Ammann als Industriepartner des KIT ab [104]. Die EDF-Laboranlage “LAURA” wird seither als “SelFrag-Lab Laboratory Fragmentator” bezeichnet [123]. Die Kooperation des KIT zur Entwicklung elektrodynamischer Fragmentieranlagen mit dem Schweizer Industriepartner SelFrag AG (bis 2007 Ammann AG) wurde im Dezember 2009 planmäßig und erfolgreich abgeschlossen [105]. SelFrag vertreibt inzwischen weltweit Laboranlagen der zweiten Generation [124] (Abb. 2.10b). Bis zum Jahr 2020 wur-

den weltweit über 30 Lab-Systeme installiert [125], welche zu Forschungszwecken in der Geowissenschaft, im Recycling und in der Bergbauforschung eingesetzt werden. Neben den Lab-Systemen vertreibt die SelFrag AG auch Anlagen zur hochreinen Batch-Zerkleinerung von Silizium (Typ “Rod Crusher” [126, 127]) sowie der kontinuierlichen Aufbereitung von MVA-Schlacke (Typ “Scoria” [14, 22, 128], siehe nächster Absatz). Bis Mitte 2015 wurden zwei Anlagen vom Typ “Rod Crusher” mit einem Jahresdurchsatz von 5.000 t/a (Südkorea) resp. 15.000 t/a (China) vertrieben [129].

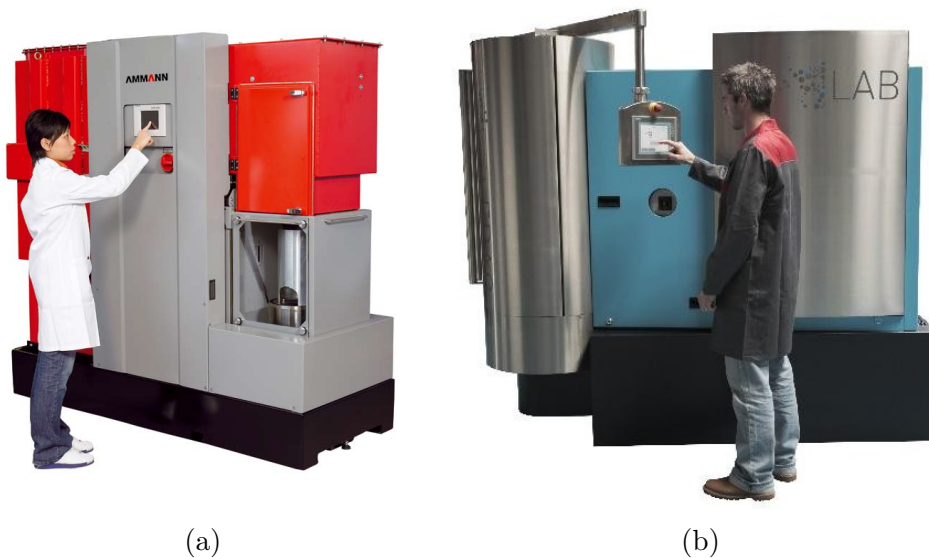


Abbildung 2.10: EDF-Laboranlagen. (a) Erste Generation “LAURA” (2006, Ammann AG [101]). (b) Zweite Generation “Lab S2.1” (2009, SelFrag AG [105])

Erste EDF-Industrieanlage

Eine erste Industrieanlage zur kontinuierlichen Aufbereitung von MVA-Schlacke mittels EDF wurde 2017 an der KVA Fribourg in der Schweiz in Betrieb genommen [14, 22, 130]. Bei der Aufbereitung von MVA-Schlacke mittels EDF kann die Metallausbeute im Gegensatz zu trockenmechanischer Aufbereitung

von 60 % auf 96 % gesteigert werden [22]. Mit einem Durchsatz von 3 t/h und einer erwarteten Verfügbarkeit von 85 % weist die in [22] beschriebene Industrieanlage einen Jahresdurchsatz von über 20.000 t auf. Im schweizerischen Markt ist dieses Verfahren ab 10.000 t/a wirtschaftlich [22]. Derzeit wird jede Prozesszone mit 1,5-2 m³/h Frischwasser gespült (Leitfähigkeit 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$) Dadurch wird die Leitfähigkeit auf unter 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ begrenzt, was einen stabilen Prozess mit einer Durchschlagswahrscheinlichkeit von 90-100 % ermöglicht [22]. Die räumliche Ausdehnung der Prozesszone wird in [22] nicht definiert. Im Zuge der Hochskalierung der EDF zur Aufbereitung von MVA-Schlacke sollen die Marx-Generatoren weiterentwickelt, geeignete Parameterbereiche für einen kontinuierlichen Materialfluss definiert und das Prozesswasser zur Kreislaufführung aufbereitet werden [14]. Des Weiteren soll das Elektrodendesign bzgl. Energieabgabe im industriellen Maßstab optimiert werden [14]. Zur erfolgreichen Vermarktung des EDF-Verfahrens (FRANKA und SelFrag) mussten zwei Hauptprobleme gelöst werden: der Elektrodenabbrand und die Reduktion parasitischer Wärmeproduktion [60].

Elektrodenabbrand

Mit Lastintegralen von bis zu 2000 A²/s sind die Schaltelektroden einer EDF-Anlage beträchtlichem Abbrand ausgesetzt [60]. Dieser Abbrand führt zu einer fortschreitenden Aufweitung der Funkenstrecke zwischen angrenzenden Kondensatorplatten [60]. Um die Entladespannung konstant zu halten, muss demnach der N₂-Druck sukzessive verringert werden ([60] und Abs. 2.2). Der Massenverlust der Arbeitselektroden ist deutlich höher als bei den Schaltelektroden, da diese nicht nur der elektrischen Last, sondern auch der Abrasion bewegter Probenfragmente ausgesetzt sind [60]. Mit 20-50 $\mu\text{g}/\text{Puls}$ liegt der Elektrodenverschleiß infolge Abrasion durch fragmentierte Mate-

rialproben bis zu Faktor 3 über dem rein elektrischen Abbrand [103]. Bei Vorversuchen an der SelFrag-Anlage der Hochschule Pforzheim wurde für die Arbeitselektroden (Anode und Kathode) ein vergleichbarer Massenverlust von 35 und 16 $\mu\text{g}/\text{Puls}$ ermittelt. Dabei wurden Entladungen bei 120 kV bis 170 kV durchgeführt. Die Arbeitselektroden bestehen aus Stahl (1.4301 X5CrNi18-10) [131]. In [60] wurde der abrasive Massenverlust der Elektroden einer rein elektrischen Last gegenübergestellt. Neben der Abrasion durch Probenfragmente hat demnach auch das gewählte Elektrodenmaterial einen großen Einfluss auf dessen Massenverlust. Dabei erreichte ein geschmiedeter C-Stahl im Gegensatz zu rostfreiem Edelstahl einen um den Faktor 3 geringeren Massenverlust [60]. Ein möglicher Grund hierfür sind lokale thermische Spannungen. Besonders bei grobkörnigen, austenitischen Stählen könnten solche Spannungen zu einem erheblichen Kornverlust und somit einem erhöhtem Verschleiß der Elektroden führen [104]. In [104] wird als weiterer Faktor für erhöhten Verschleiß ein verengter Reaktionsraum erwähnt. Dass der erhöhte Verschleiß in engeren Reaktionsräumen auch ohne Materialbeladung auftritt [104], könnte auf an der Reaktorinnenwand reflektierte Schockwellen zurückgeführt werden. Da die Arbeitselektroden sich einfach austauschen lassen, wird deren Verschleiß als wirtschaftlich irrelevant angesehen [13]. Die Abnutzung der Schaltelektroden ist trotz des geringeren Abbrandes kostenintensiver, da dies eine Anpassung der Funkenstrecke im Dauerbetriebs-Intervall einiger Wochen nach sich ziehen würde [13].

ImpulsTec

2014 wurde mit der ImpulsTec GmbH (Dresden, DEU) ein Hersteller von Anlagen zur EHF gegründet [132]. ImpulsTec stellt Anlagen zur Schockwellenzerkleinerung von Materialproben aus den Bereichen Photovoltaik, Leiterplatten und Bergbau sowie für die Materialforschung her [132]. Die in dieser

Arbeit verwendete Anlage der ImpulsTec GmbH wird in Abs. 3.2 vorgestellt.

Chronologische Übersicht

Die chronologische Entwicklung von Elektropulsverfahren ist in Tab. 2.7 aufgelistet. Die Verwendung des Technologie-Reifegrades (engl. “Technology Readiness Level”, TRL) auch für Technologien außerhalb der Raumfahrt wurde im Abschlussbericht der ersten hochrangigen Expertengruppe für Schlüsseltechnologien vorgeschlagen [133]. Die einzelnen Stufen der TRL-Skala sind in Tab. 2.6 erläutert.

Tabelle 2.6: Skala zum Technologie-Reifegrad (TRL) nach [133]

| TRL | Beschreibung | Säulen |
|-----|---------------------------------------|----------------------------------|
| 1 | Grundprinzipien beobachtet | Technologische Forschung |
| 2 | Technologiekonzept formuliert | |
| 3 | Experimenteller Machbarkeitsnachweis | |
| 4 | Technologievalidierung im Labor | |
| 5 | Versuchsaufbau in relevanter Umgebung | Pilotlinie und Demonstratoren |
| 6 | Prototyp in Einsatzumgebung | |
| 7 | Prototyp im Einsatz | |
| 8 | System abgeschlossen und qualifiziert | |
| 9 | Erfolgreicher Regelbetrieb | Produktion und Einsatz |

Tabelle 2.7: Chronologische Entwicklung von Elektropulsverfahren

| Jahr, Quellen | Typ | Land | Organisation | Entwicklung | Anwendung, Probenmaterial | TRL |
|---------------|-----|-------------|-----------------|----------------------------|------------------------------|-----|
| 1924 [71] | HSE | DEU | TH Braunschweig | HSE mittels Marx-Generator | Materialprüfung, Blitzschutz | 9 |
| 1955 [73] | EHF | UDSSR (RUS) | Univ. Leningrad | Beschreibung der EHF | - | 1 |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 2.7 – Fortsetzung

| Jahr, Quellen | Typ | Land | Organisation | Entwicklung | Anwendung, Probenmaterial | TRL |
|-------------------------------|-----|-------------|------------------------------|--|---|-----|
| 1960er [39, 74–76] | EDF | UDSSR (RUS) | Univ. Tomsk + St. Petersburg | Weiterentwicklung EHF zu EDF | - | 1 |
| 1968, [77] | EHF | GBR | AERE Harwell | Potenzial verschleißarmer Zerkleinerung | Gestein | 2 |
| 1975 [61, 78] | EHF | USA | Sandia National Laboratories | EHF zur verschleißarmen Bohrung | Kalkstein und Sandstein | 3 |
| 1977-2002, [61, 79–83] | EHF | USA | Tetra Corporation | Weiterentwicklung EHF-Bohrer | - | 4 |
| 1985 [84] | EDF | GBR | Imperial College London | EDF-Patent, Selektivität aufgrund $\Delta\epsilon$ | Freilegung von Diamanten aus Kimberlit | 3 |
| 1986-2010, [39, 41–43, 85–87] | EDF | GBR | Imperial College London | Erforschung der EDF zur Freilegung von Inklusionen | Diamanten, Erze (PGM, Au, Ag, Cu), Schmelzofenschlacken | 4 |
| 1995 [93, 94] | EHF | DEU | TZN | Einsatzpotential EHF im Recyclingbereich | Metalle aus: Stahlbeton und Katalysatoren | 4 |
| 1998-2001 [87] | EDF | GBR | Imperial College London | Projekt “Electrical disintegration of rock” | EC-ID: BRPR980629 Ziel: Erzaufbereitung | 7 |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 2.7 – Fortsetzung

| Jahr, Quellen | Typ | Land | Organisation | Entwicklung | Anwendung, Probenmaterial | TRL |
|-------------------------|--------------|-----------|----------------------------|---|---|-----|
| 2005-2014 [120] | EDF | CAN | CNT Mineral Consulting Inc | Betrieb der "CNT Mineral Consulting Inc." | EDF als Dienstleistung für die Bergbauforschung | 7 |
| 1998-2010 [95–106] | EDF | DEU | KIT | Weiterentwicklung EDF zur industriellen Reife | Altbeton, MVA-Schlacke, Fels-Bohrer, kontaminationsarmes Mahlen | 3-7 |
| 2003 [108, 109] | EDF | DEU | KIT | FRANKA-Verfahren | Patentierung | 4 |
| 2003 [102, 105] | EDF | DEU + CHE | KIT + Ammann AG | Lizenzierung FRANKA an Ammann AG | Ziel: industrielle EDF-Anwendung | 7 |
| 2006 [102, 121] | EDF | CHE | Ammann AG | EDF-Laboranlagen | Beginn des Vertriebs | 9 |
| 2007 [104, 122] | EDF | CHE | SelFrag AG | Gründung SelFrag AG, FRANKA-Lizenz | Primär- / und Sekundärrohstoffe | 9 |
| 2014 [132] | EHF | DEU | ImpulsTec GmbH | Gründung ImpulsTec GmbH | Primär- / und Sekundärrohstoffe | 9 |
| 1983 [112, 113, 134] | Lithotripsie | DEU | Dornier | Erster kommerzieller EHF-Einsatz | Fragmentierung von Harnsteinen | 9 |
| 1987 [88–92] | ETC | DEU | TZN | Gründung TZN, HSE als Teil von ETC | Plasmapatronen | 3 |

Nach verschiedenen erfolglosen Versuchen wie der Tetra Corporation 1977-2002 oder am Imperial College London 1986-2010 wird die Vermarktung von Elektropulsverfahren in der Verfahrenstechnik derzeit von den Firmen SelFrag (EDF, Gründung 2007) und ImpulsTec (EHF, Gründung 2014) vorangetrieben (Tab. 2.7). Sollte sich die erste Anlage zur kontinuierlichen Fragmentierung von MVA-Schlacke (SelFrag AG, Inbetriebnahme 2017 [22, 130]) als langfristig wirtschaftlich erweisen, wäre dies der erfolgreiche Abschluss der Weiterentwicklung dieser Technologie am KIT von 1998 bis 2010.

2.4 Anwendungsfelder von Elektropulsverfahren

2.4.1 Aufbereitung primärer Rohstoffe

Forschungsschwerpunkte

Im Primärsektor umfasst die Anwendung von HSE neben Grundlagenforschung [34, 46, 135–140] die Beschreibung [10, 141, 142] und Anwendung von EDF zur geochronologischen Datierung [10, 143–208], die Aufbereitung von hochreinem Quarz [209, 210] sowie diverse Gebiete der Bergbauforschung zur Gewinnung von Eisen [31, 42], Kupfer [21, 44, 49, 211, 212], Platingruppenmetallen [27, 41–43, 45, 117, 118], Lithium [213] sowie Flözgas aus Kohle [214–216]. Die entsprechenden Artikel sind, mit Ausnahme des Einsatzes zur geochronologischen Datierung, im Anhang in Tab. J.2 einzeln aufgelistet.

Forschungsstandorte

Zur Visualisierung der globalen Verteilung der Arbeitsgruppen, welche im Primärsektor zu Elektropulsverfahren forschen, werden die entsprechenden

Veröffentlichungen auf einer Weltkarte dargestellt (Abb. 2.11). Die Kreisflächen sind proportional zur Anzahl Publikationen im entsprechenden Land.

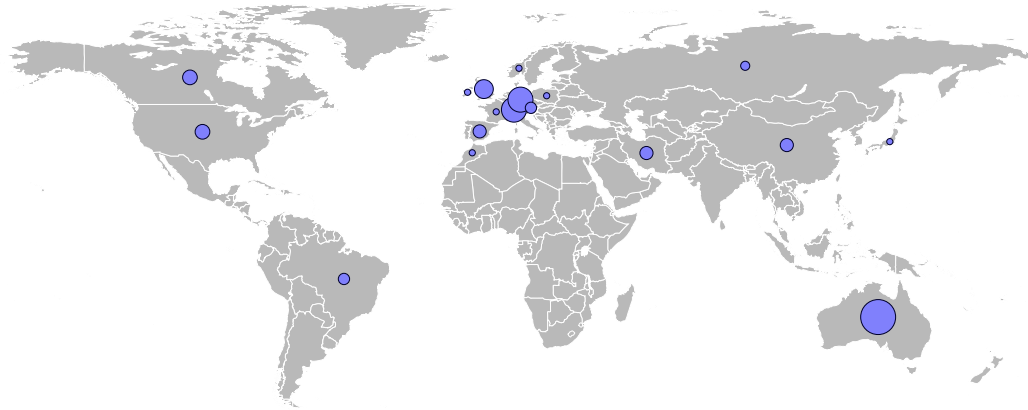


Abbildung 2.11: Publikationen zu Anwendungen von Elektropulsverfahren im Primärsektor. Kreisfläche proportional zur Anzahl Publikationen.

Liberation von Mineralien

Die Liberation von Mineralien mittels HSE wurde bereits verschiedentlich beschrieben [31, 43, 44, 117, 217, 218]. In [117] wurde die Liberation qualitativ über die Morphologie abgetrennter Einschlüsse definiert. Die Liberation galt dabei als vollständig, wenn die ursprüngliche Oberflächenstruktur und Korngröße der werthaltigen Einschlüsse nach einer Zerkleinerung mittels HSE erhalten blieb. In [31] wurde die Liberation qualitativ über das im Produkt-Feinkorn unter 0,5 mm verbliebene Taubgestein beschrieben. Je weniger Taubgestein nach einer Fragmentierung im Produkt-Feinkorn vorlag, desto höher war die Liberation. In [21, 44, 217, 218] wurde die Liberation fragmentierter Partikel auf Basis von Schlißbildern berechnet. Die verwendeten Auswertprogramme waren KS400 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, DEU), ImageJ (Open Source) und MLA (Mintek, Randburg, ZAF). Bei MLA wurden Phasengrenzen aus SEM-Bildern zur Elementidentifikation mittels EDX (Engl. “Energy-dispersive X-ray spectroscopy”) kombiniert [21]. Für eine Li-

beration mittels HSE sind nach [44] folgende Umstände vorteilhaft:

- Eckige Partikelform
- Grobkörnige Partikel mit großen Einschlüssen
- Möglichst große Unterschiede in Permittivität zwischen werthaltigen Einschlüssen und tauber Phase

Am Beispiel eines Kupfererzes wurde in [21] die Liberation von Chalkopyrit nach einer Zerkleinerung mittels Backenbrecher oder EDF verglichen. Dabei wurde die Zerkleinerungsenergie der zwei Verfahren zur Erreichung einer möglichst deckungsgleichen Korngrößenverteilung angepasst [21]. Bei der EDF wurde hierfür eine um den Faktor 14,5 höhere Zerkleinerungsenergie benötigt (78,5 anstatt 5,4 J/g). Wie in Tab. 2.8 ersichtlich, erzielte die elektrodynamische Fragmentierung ab einer Korngröße von 106 μm im Vergleich zur mechanischen Zerkleinerung höhere Liberationenwerte für Chalkopyrit. Die L-Werte in Tab. 2.8 wurden mit einer Bildverarbeitungssoftware (GetData Graph Digitizer v2.26, [219]) aus einer Abbildung in [21] extrahiert.

Tabelle 2.8: Kennwerte zur Freilegung von Chalkopyrit aus Kupfererz mittels EDF und MZ (Backenbrecher) nach [21]

| | EDF | MZ |
|---------------------|-------|-------|
| E_z [J/g] | 78,5 | 5,4 |
| D [μm] | L [-] | L [-] |
| -53 | 86,7 | 90,3 |
| 53-106 | 76,4 | 74,8 |
| 106-212 | 68,6 | 51,4 |
| 212-300 | 60,5 | 42,4 |
| 300-425 | 56,6 | 30,4 |
| 425+ | 39,2 | 30,2 |

Korngröße

Beim Aufschluss von eisen- und kupferhaltigen Erzen wurde für die EDF im Vergleich mit mechanischer Zerkleinerung (MZ, Kugelmühle) bei gleicher E_Z höhere D_{80} -Werte und somit eine gröbere Körnung beschrieben. In [31] wurden bei der Zerkleinerung von Magnetit und Hämatit mittels EDF D_{80} -Werte von 0,76-0,83 mm und mittels MZ 0,29-0,61 mm erreicht. In [27] wurden bei der Zerkleinerung von Chalkopyrit mittels EDF D_{80} -Werte von 2,3-11,36 mm und mittels MZ 0,32-1,86 mm erreicht. Der somit geringere Staubanteil der EDF gegenüber einer MZ mit gleichem spezifischen Energieeintrag ist für die weitere Verarbeitung von Vorteil.

Energie

Wird die für eine weitere, mechanische Zerkleinerung benötigte Bruchenergie durch vorangehende Pulsbehandlung verringert, so spricht man von einer Vorschwächungswirkung. Bei der Vorschwächung von Erzen aus Kupfer-, Gold- und Blei/Zink-Minen konnte mittels EDF im Vergleich zu einer herkömmlichen Zerkleinerung mittels Backenbrecher der Energieaufwand für den Gesamtprozess um bis zu 24% gesenkt werden [211]. In [49] wurde die Pulsenergie über die Kapazität und die Pulsspannung definiert. Diese Definition wurde für die vorliegende Arbeit übernommen (Gl. 3.2 auf S. 57). Der Quotient aus Funkenenergie E_F und Pulsenergie E_P wurde in [49] als Energieübertragungseffizienz C_{ET} definiert. In der vorliegenden Arbeit wird dieses Verhältnis als Kennwert übernommen und als Funkenwirkungsgrad η_{PF} bezeichnet (Gl. 3.6).

Bruchmechanismen

Bei der Zerkleinerung von Quarzmineralien führte die EDF zu tiefen Sprüngen im Probenmaterial, welche in Richtung eingeschlossener Verunreinigungen

gen verliefen und somit diese Einschlüsse bevorzugt freilegten [209]. Verglichen damit führte eine rein mechanische Zerkleinerung von Quarzmineralien zu Rissen, welche vorwiegend parallel zu den Bruchflächen verliefen und demnach nicht so tief in die Probe eindringen [209].

In [49] wurde eine Aufkonzentrierung von Kupfererzen mittels EDF beschrieben. Hierbei wurden Einzelpartikel mit Einzelpulsen behandelt und das Bruchverhalten untersucht. Die Ausgangsgröße der untersuchten Erzpartikel lag im Bereich von 26.5 bis 31.5 μm . Nach der Pulsbehandlung wurden die Partikel je nach Massenverlust in zwei Kategorien eingeteilt. Einzelpartikel mit einem Massenverlust von über 10% galten als Körperbruch. Die restlichen Versuche wurden als Oberflächenbruch charakterisiert. Mittels EDF ließ sich der Kupfergehalt von anfänglich 0,188 Gew.-% im Ausgangsmaterial auf 0,245 Gew.-% in Körperbruchpartikeln steigern. Der Massenanteil der Körperbruchpartikel lag bei 56 Gew.-% der Ausgangsmasse. Die Aufkonzentrierung von Kupfer in Körperbruchpartikeln war in den untersuchten Kupfererz-Einzelkörnern linear vom Funkenwirkungsgrad η_{PF} abhängig. Nach Abb. 7 in [49] (reproduziert in Abb. 2.12) umfasste der erste lineare Bereich für Oberflächenbrüche Cu-Konzentrationen von 0,04 bis 0,19 Gew.-%, wobei η_{PF} von 47 auf 64 % anstieg. Der zweite lineare Bereich für Körperbruchpartikel umfasste Cu-Konzentrationen von 0,19 bis 0,39 Gew.-%, wobei η_{PF} von 64 auf 88 % anstieg. Eine höhere Energieübertragung ins Probenmaterial führte im Fall von Kupfererz somit zu einem verbesserten Trennergebnis.

In [34] wurde der Einfluss der räumlichen Position eines elektrischen Durchschlags auf das Bruchverhalten von Beton und Pyrit untersucht (Einzelpartikel, Einzelimpuls). Das Bruchverhalten wurde maßgeblich durch die Durchschlagsposition sowie die relative Position von Körnern hoher Leitfähigkeit / Permittivität bestimmt. Ein axial zum Partikel verlaufender Durchschlagska-

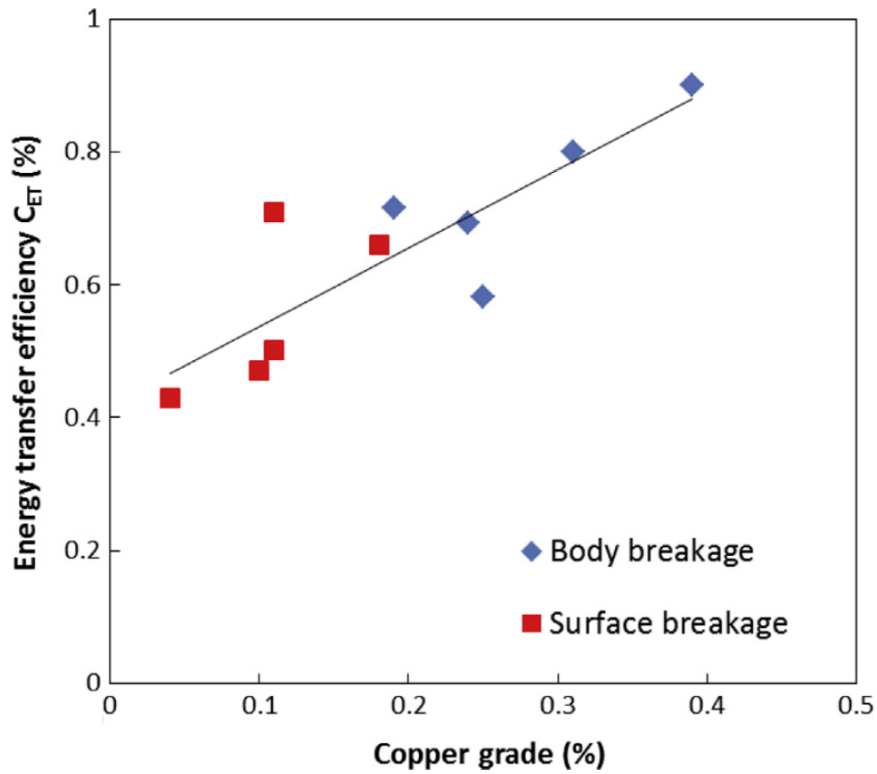


Abbildung 2.12: Pulswirkungsgrad η_{PF} (hier als C_{ET} bezeichnet) in Abhängigkeit des Kupfergehaltes nach [49].

nal führte zu einem feinkörnigeren Produkt und mehr Materialrissen (stärkere Vorschwächung). Der Verlauf des elektrischen Durchschlags wurde durch Körner hoher Leitfähigkeit / Permittivität beeinflusst. Die Position solcher Körner innerhalb der Probe beeinflusste den Pulsverlauf stärker als deren Gewichtsanteil. Bei metallischen Körnern im Zentrum einer Probe oder nahe an der Kathode (Gegenelektrode auf der stromabführenden Seite) führte ein Durchschlag mit größerer Wahrscheinlichkeit zu einem tief eindringenden Körperbruch. Im Gegensatz dazu kam es bei Proben mit metallischen Körnern nahe an der Anode bevorzugt zu Oberflächenbrüchen mit geringerer Vorschwächungsleistung [34].

2.4.2 Aufbereitung sekundärer Rohstoffe

Forschungsschwerpunkte

Im Sekundärsektor umfasst die Anwendung von HSE neben der Aufbereitung von Beton [13, 36, 40, 220–230] den Aufschluss von MVA-Schlacke [14, 22, 40, 227, 231, 232], die Aufbereitung von Elektroaltgeräten [23, 40, 224, 233–240] sowie die Verbundtrennung von GFK [241] und CFK [47, 227, 242–246]. Die entsprechenden Artikel sind im Anhang in Tab. J.3 einzeln aufgelistet.

Forschungsstandorte

Zur Visualisierung der globalen Verteilung der Arbeitsgruppen, welche im Sekundärsektor zu Elektropulsverfahren forschen, werden die entsprechenden Veröffentlichungen auf einer Weltkarte dargestellt (Abb. 2.13). Die Kreisflächen sind proportional zur Anzahl Publikationen im entsprechenden Land.



Abbildung 2.13: Publikationen zu Anwendungen von Elektropulsverfahren im Sekundärsektor. Kreisfläche proportional zur Anzahl Publikationen.

Beton

Ein Großteil der bisherigen Untersuchungen von HSE im Sekundärsektor konzentrierte sich auf das Recycling von Beton [13, 36, 40, 222, 225–230]. In [226, 230] wurde der Aufschluss von Beton mit dem Liberationsgrad L

beschrieben. Hierfür wird die grobkörnige Fraktion mit Partikelgrößen von 2 bis 20 mm von Hand in zwei Teil-Fractionen sortiert. Der Liberationsgrad ergab sich dabei aus dem Verhältnis zwischen dem sortenreinen Anteil ohne Anhaftung von Zweitstoffen und der Gesamtmasse (Gl. 2.1). Nach einer Vorschwächung einer Betonprobe von 450 g durch 15 Pulse bei 125 kV konnte die Liberation bei nachgeschalteter Prallbehandlung (7 m/s) im Vergleich zu nicht-vorgeschwächtem Beton von $L=18$ auf 28 % erhöht werden [226].

$$L_{\text{Beton}} = \frac{m_{\text{sortenrein}}}{m_{\text{total}}} \quad (2.1)$$

Beton bietet sich nach [40] aus verschiedenen Gründen zum Aufschluss mittels EDF an. Zum einen handelt es sich bei Beton um einen heterogenen Materialverbund, dessen Bestandteile große Unterschiede in ihren elektrischen und akustischen Eigenschaften aufweisen [40]. Zum anderen führen Druckschwankungen ausgehend vom Entladungskanal zu Zug- und Scherkräften, bei denen Beton nur eine geringe Festigkeit aufweist. Somit werden Risse den Beton vom Entladungskanal aus in radialer Richtung durchziehen und auftrennen [40]. Wie in [227] gezeigt, ließ sich Altbeton mittels EDF sortenrein in seine Bestandteile Kies (> 2 mm), Sand (0,5-2 mm) und Zementmehl ($< 0,5$ mm) auftrennen. Auch Stahlarmierungen ließen sich mittels EDF sauber aus Altbeton heraustrennen [40, 110]. In [227] wurde des Weiteren als Vergleich zwischen EDF und MZ die erhöhte Sauberkeit der Bruchflächen nach EDF mittels SEM dargestellt. Die mechanische Bruchmethode wurde dabei nicht näher beschrieben. Nach [229] wies Recyclingbeton aus EDF mit Ausgangsbeton vergleichbare mechanische Eigenschaften auf. Mittels EDF ist somit ein vollständiges Recycling von Altbeton denkbar, wodurch sowohl Primärmaterial als auch Deponievolumen eingespart werden könnten.

Elektroaltgeräte

Der Wertgehalt von Elektroaltgeräten (EAG) konzentriert sich meist auf die Leiterplatten, welche mit einer Vielzahl unterschiedlicher Bauteile bestückt sind [247]. Neben dem Hauptbestandteil Kupfer weisen die Bestückungen viele Edel- und Platingruppenmetalle wie Gold, Silber und Palladium sowie Technologiemetalle wie Gallium oder Tantal auf [247]. Zur Vermeidung von Verlusten in den Schlacken und Abgasen müssen die entsprechenden Bestückungen von den Leiterplatten abgetrennt werden, bevor diese in einer Kupferhütte aufgeschmolzen werden [248]. In [23] wurde die elektrohydraulische Fragmentierung (EHF) zur Entstückung von Leiterplatten verwendet. Bereits nach 8 Impulsen bei $U=30$ kV und $f=1$ Hz wurden die Leiterplatten nahezu vollständig entstückt [23]. Die verwendete Probenmasse und der Energieumsatz wurden nicht dokumentiert. In [237] wurde die Entstückung von jeweils 12 Leiterplattensegmenten von je 4×4 cm bei einer Gesamtmasse von jeweils 170-200 g mittels elektrodynamischer Fragmentierung (EDF) dargestellt. Die Entstückung wurde bei $U=150$ kV, $f=5$ Hz und $d=40$ mm mit $E_Z=245$ J/g durchgeführt. Der Trennerfolg wurde nicht quantifiziert. In [234, 249] wurde eine vollständige Fragmentierung von Leiterplatten zur Freilegung des enthaltenen Kupfers beschrieben. Die Leiterplatten wurden dabei für das Prozessgefäß einer SelFrag-Anlage auf 80×40 mm zugeschnitten. Wie in Tab. 2.9 zusammengefasst, ließen sich nach 400 Entladungen bei 190 kV 97,9 % des Kupfers unter 2 mm aufkonzentrieren. Der Massenanteil dieser Korngrößenfraktion betrug dabei 39,7 %. Bei einer Probenmasse von 34 g und $E_P=680$ J/P betrug die Zerkleinerungsenergie $E_Z=8$ kJ/g.

Zur Aufschlusszerkleinerung ganzer Geräte mittels EDF wurden bisher nur qualitative Beispiele veröffentlicht (Machbarkeitsnachweise anhand von Fotos). In [225] wurde die EDF einiger Mobiltelefone in ihre metallischen und

Tabelle 2.9: Freilegung von Kupfer aus Leiterplatten mittels EDF nach [234].
 $U=190$ kV, $d=30$ mm, $f=5$ Hz, $P=400$

| Fraktion | Masse | Cu-Masse | Anteil | Cu-Anteil |
|-------------|-------|----------|--------|-----------|
| mm | g | g | Gew.-% | Gew.-% |
| >2 | 20,5 | 0,1 | 60,3 | 2,1 |
| 1,5 - 2 | 6,0 | 2,4 | 17,6 | 42,3 |
| 1 - 1,5 | 5,0 | 2,0 | 14,6 | 35,3 |
| 0 - 1 | 2,5 | 1,1 | 7,5 | 20,4 |
| Summe total | 34,0 | 5,6 | 100 | 100 |
| Summe 0-2 | 13,5 | 5,5 | 39,7 | 97,9 |

nicht-metallischen Komponenten bildlich dargestellt, jedoch ohne Angaben zur eingesetzten Spannung und Pulsanzahl. In [23] wurde der Einsatz der EHF zum Entschichten von Zierleisten aus galvanisch verchromtem ABS-PC beschrieben. Dabei wurden 1 kg Zierleisten mit 600 Impulsen bei $U=40$ kV und $f=2$ Hz behandelt. Die Restmetallgehalte nach der Entschichtung lagen unter 1 %. Damit eignet sich das entschlachtete ABS-PC zur direkten Wiederverwendung im Spritzguss- und Galvanikprozess [23].

Carbonfaserverstärkter Kunststoff

In [47] wurde ein iterativer Fragmentierungsprozess zur Aufschlusszerkleinerung von CFK mittels EDF beschrieben. Ein Probenstück von 22 g wurde dabei mit insgesamt 600 Pulsen bei $U=180$ kV und $f=5$ Hz fragmentiert. Nach eigener Berechnung ergaben sich Werte von $E_P=608$ J/P und $E_Z=17$ kJ/g. Nach jeweils 100 Pulsen wurde das Prozesswasser gefiltert und die Behandlung anschließend fortgesetzt. Neben der Entnahme bereits herausgelöster C-Fasern verhinderte dieses iterative Vorgehen die Bildung von Kurzschlüssen aufgrund von Carbonpartikeln im Prozesswasser. Bei Kurzschlüssen aufgrund zu hoher Leitfähigkeit des Arbeitsmediums würde die Entladung nur im Wasser und nicht wie angestrebt durch das Probenmaterial hindurch ver-

laufen [242]. Abhängig vom Aufgabebudget liegt die maximale Leitfähigkeit des Prozeßwassers für erfolgreiche Durchschläge in der SelFrag-Anlage nach [250] bei 800 bis 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ für wenig bis stark leitfähiges Probenmaterial. Ein weiterer Grund für einen iterativen Prozess ist die Schädigung bereits freigelegter Fasern durch Druckschwankungen im Prozesswasser [244]. Bei Entladungen von 30-45 kV in einem Wasserbad mit reinen C-Fasern verringerte sich deren mittlere Länge nach 20 Entladungen von 20,34 mm auf 7,22 mm [244]. Die mittlere Faserlänge ist ein Indikator für die Qualität und somit den wirtschaftlichen Wert zurückgewonnener C-Fasern. Je länger die Fasern, desto höher ihre potentielle Verstärkungswirkung in einem neuen Verbundmaterial. Neben einer verringerten Faserlänge können auch Restanhaftungen der Epoxidharzmatrix für einen erneuten Einsatz als Verstärkungsfasern störend sein, weshalb Fasern möglichst sauber aus dem Harzverbund gelöst werden sollten. Je geringer der Harzanteil, desto besser die Rezyklatqualität. Zur Freilegung von 94,3 Gew.-% der C-Fasern aus 15 g CFK waren 500 Entladungen von je 600 J nötig [244], womit sich ein Wert von $E_Z=20 \text{ kJ/g}$ ergab.

Erste Skalierungsversuche zur EDF von CFK aus dem Luftfahrtbereich wurden im Rahmen des Clean Sky Projektes JTI-CS-2012-1-ECO-01-053 "Disintegration of fiber-reinforced composites by electrodynamic fragmentation technique" durchgeführt [243]. Hierbei wurden Faserverbunde sowohl mit Duroplasten (Epoxidharz RTM6) als auch Thermoplasten (PEEK) fragmentiert. Eine Fragmentierung von duroplastischen CFKs führte zu einer Klumpenbildung der C-Fasern, vergleichbar mit Resultaten aus der Pyrolyse [243]. Eine EDF von thermoplastischen CFK-Probenstücken erzielte ein Durchsatz-Optimum von $\dot{m}=1,57 \text{ g/s}$ bei $E_Z=4,32 \text{ kJ/g}$ [243]. Dabei wurden Proben einer Kantenlänge $< 60 \text{ mm}$ mit Pulsen bei $U=190 \text{ kV}$, $f=5 \text{ Hz}$ und $d=40$

mm aufbereitet. In [243] wird aus der Entfernung von Harzhaftungen und Verlusten eine Recycling-Quote von 60 % ermittelt, was der hier verwendeten Liberation entspricht (Gl. 3.8). Die in [243] postulierte Kreislaufschließung für CFK-Bauteile in der Luftfahrtindustrie ist aufgrund fehlender Angaben zur Qualität der zurückgewonnenen C-Fasern, beispielsweise mittels erreichter Faserlängenverteilung nicht nachvollziehbar.

In [47, 242] wurde am Beispiel eines CFK-Scharniers dessen Recyclingfähigkeit mittels EDF untersucht. Formgleiche Scharniere wurden einerseits mittels Formpressen aus CFK-Zuschnitt (20 mm * 5 mm) resp. aus Fragmentierungsprodukten (Längenfraktion 0,5-4 mm) hergestellt. Im Vergleich zu Bauteilen aus Neufasern wiesen die Scharniere mit fragmentierten C-Fasern eine um 20 % verringerte Bruchfestigkeit auf [242]. In [245] wurden zusätzlich formgleiche CFK-Scharniere aus Schredder-Granulat untersucht. Bezüglich Bruchlast reihten sich Scharniere aus fragmentiertem CFK mit 3,5 kN zwischen Schredder-Granulat mit 2,9 kN und mechanischen Zuschnitten mit 4,1 kN ein. Aus der in [245] angegebenen Probengeometrie und der Dichte von CFK nach [65] wurde das Probengewicht zu 30 g berechnet. Hieraus ergab sich mit 6*100 Pulsen bei 180 kV ein Wert von $E_Z=12$ kJ/g.

In Tab. 2.10 werden Literaturangaben zur Aufbereitung von CFK mittels HSE bezüglich Energieumsatz und erreichter Liberation verglichen. In [246] wurde ein Vergleich zwischen der EHF und MZ für CFK-Proben durchgeführt. Dieser Vergleich kam zum Schluss, dass die derzeitigen EHF-Batch-Anlagen beim Recycling duktiler Materialien nicht mit herkömmlicher MZ konkurrieren können.

Tabelle 2.10: Literaturangaben zur Aufbereitung von CFK mittels HSE. Keine Angaben bei ””.

| Quelle | E_Z | L | Beschreibung |
|--------|-------|------|--|
| | kJ/g | % | |
| [47] | 17 | - | CFK-Scharniere aus Hubschrauber |
| [245] | 12 | - | CFK-Scharniere aus Hubschrauber |
| [244] | 20 | 94,3 | Freilegung von C-Fasern aus CFK mittels EHF |
| [243] | 4,32 | 60 | EDF-Skalierungsversuche in Clean Sky Projekt |

2.4.3 Forschungsbedarfe

Ursprünglich für die Aufbereitung geologischer Proben entwickelt (Abs. 2.3), wurden bereits verschiedene Anwendungsmöglichkeiten der EDF im Sekundärsektor identifiziert (Abs. 2.4.2). In Tab. 2.11 wurde der Entwicklungsstand bei der Anwendung der EDF für wichtige Material- bzw. Abfallströme in der Recyclingtechnik dargestellt. Aus Tab. 2.11 ergibt sich eine Forschungslücke in der Erforschung von EDF zur Aufbereitung von Photovoltaik-Modulen (PV, grau hinterlegt), welche im Rahmen dieser Arbeit geschlossen wurde (Abs. 5.2.1.3 und 5.2.1.4). Bei der Aufbereitung von PV wird der Metallrahmen jeweils vor der Behandlung entfernt [251,252]. Zur Abschätzung des Einsatzpotentials der EDF im Sekundärsektor war die Erhebung von Kennwerten zur Beschreibung der erreichten Liberation erforderlich. Bisher wurde die Liberation im Sekundärsektor nur bei der EDF von Beton (Abs. 2.4.2) und der EHF galvanisierter Kunststoffe [246] definiert. Auf dieser Basis wurde in Abs. 3.3.2 die Liberation zusätzlich für die Aufbereitung von Elektroaltgeräten, faserverstärkten Kunststoffen und PV-Modulen eingeführt.

Mit Ausnahme einer Veröffentlichung zur EDF von GFK [241] wurden bisher noch keine E_Z -Vergleiche zwischen mechanischer und elektrodynamischer Zerkleinerung im Sekundärsektor durchgeführt. Eine weitere Forschungslücke besteht im direkten Verfahrensvergleich zwischen EDF und EHF. Die dieser

Aussage zugrunde liegende Recherche zu möglichen Vergleichsstudien zwischen EDF und EHF wurde in Tab. J.1 zusammengefasst. Die Unterschiede zwischen EDF und EHF wurden in Tab. 3.4 und Abb. 2.5 dargestellt.

Tabelle 2.11: Übersicht zum Entwicklungsstand der Recyclingtechnik ausgewählter Zielwerkstoffe

| Verfahren → | | | | |
|--------------|--|---------------------------------------|---|--|
| Material ↓ | Mechanisch | Thermisch | Chemisch | EDF |
| Beton | Bruchstücke für erneuten Einsatz [253] | Abreinigung für Zement [254] | Abreinigung für Zement, Forschungslücke | Bruchstücke für erneuten Einsatz [230] |
| CFK | Füllstoff, Verstärkung [255, 256] | Fasern [255, 256] | Fasern, Matrix [255, 256] | Faserfragmente Luftfahrtbereich [245] |
| GFK | Füllstoff, Verstärkung [255, 256] | Fasern [255, 256] | Fasern, Matrix [255, 256] | Faserfragmente [241] |
| EAG | Fe- und NE-Metalle, Kunststoffe [257, 258] | Fe- und NE-Metalle [257, 259] | Fe- und NE-Metalle [257, 260] | Leiterplatten entstückten, Kupfer [234] |
| PV | Glas, Halbleiter, Kunststoffe, [251, 252] | Glas, Halbleiter, Si-Wafer [251, 252] | Glas, Halbleiter, Si-Wafer [251, 252] | Forschungslücke: Glas, Halbleiter |

3 Methoden und Geräte

3.1 SelFrag-Lab-Anlage

3.1.1 Prozessparameter

Die SelFrag-Anlage an der Hochschule Pforzheim (Abb. 3.1) nutzt einen Marx-Generator (Abs. 2.2) zur Erzeugung von Hochspannungsentladungen (HSE). Die Anlage (Lab S2.1, SelFrag AG, Kerzers CH) wird über eine Starkstromversorgung (400 V CEE) mit einem Maximalverbrauch von 16 A und 6 kW betrieben. Sie benötigt eine Gasversorgung von 6-10 bar Stickstoff (N_2), mit einer Qualität von 4.5 oder höher (Reinheit $> 99.995\%$). Mit einer Reihenschaltung aus 4 Stufen zu je $C_{\text{Stufe}} = 150 \text{ nF}$ [261] ergibt sich für die Gesamtkapazität der Anlage ein Wert von $C_{\text{tot}} = 37,5 \text{ nF}$. Die Gesamtkapazität einer Reihenschaltung wird nach [66] berechnet (Gl. 3.1).

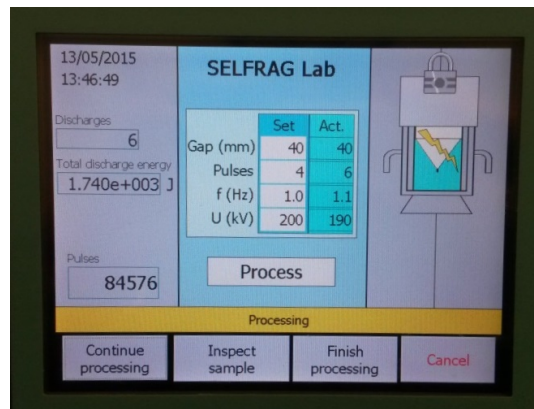
$$\frac{1}{C_{\text{Reihe}}} = \sum \frac{1}{C_i} \quad (3.1)$$

Die Anlage wird bei Normalbedingungen ($T=20 \text{ °C}$ und $p=1 \text{ bar}$) betrieben [131]. Über Ethernet (LAN RJ45) besteht die Möglichkeit einer Fernwartung. Die Grundlast der SelFrag-Anlage wurde während knapp drei Tagen (67,908 h) mit einem Stromzähler (Abs. 3.7) gemessen. Die dabei umgesetzte Energiemenge betrug 7,8 kWh. Mit einer Zählergenauigkeit von $\pm 1\%$ ergibt sich die Grundlast der SelFrag-Anlage zu $115 \pm 1 \text{ W}$. Die Fragmentierung wird über vier Prozessparameter gesteuert (Tab. 3.1). Der Elektrodenabstand d

ist die Distanz zwischen Anode (oben, mit Anlage verschraubt) und Kathode (unten, Teil des Prozessgefäßes). P entspricht der Anzahl Pulse/Hochspannungsentladungen (HSE), welche mit der Frequenz f ausgelöst (getriggert) werden. Die Anzahl Trigger kann dabei größer oder gleich der Anzahl HSE sein. Falls nicht alle Trigger zu HSE führen, sollte d verringert oder U erhöht werden. Eine HSE der SelFrag-Anlage erreicht ihre Maximalspannung (U_{\max}) nach einer Spannungsanstiegszeit von $t_{U_{\max}} = 150\text{-}200\text{ ns}$ [63, 262]. $t_{U_{\max}}$ ist ein vom Hersteller vorgegebener Parameter und kann vom Benutzer weder gemessen noch beeinflusst werden. Laut Hersteller können kurzzeitige Spitzenwerte von 220 kV und 55 kA erreicht werden [263].



(a)



(b)

Abbildung 3.1: (a) SelFrag-Anlage mit Prozessgefäß im Behandlungsraum; (b) Bedienoberfläche

Tabelle 3.1: Eingabeparameter der SelFrag-Lab-Anlage nach [262]

| Parameter | Beschreibung | Wertebereich |
|-----------|----------------------|--------------|
| d | Elektrodendistanz | 10-40 mm |
| f | Pulsfrequenz | 1-5 Hz |
| P | Pulsanzahl pro Serie | 1-1000 |
| U | Entladespannung | 90-200 kV |

Elektrodenabstand und Probenraum

Die SelFrag AG empfiehlt bei Proben mit hohem Metallanteil und somit guter Leitfähigkeit einen Sicherheitsabstand von 5 mm zwischen Anode und Probenoberfläche, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Bei einer maximalen Elektrodendistanz von 40 mm beträgt die empfohlene Probenhöhe in diesem Fall somit 35 mm. Mit einer Prozessgefäß-Grundfläche von $D = 84$ mm und $d = 35$ mm ergibt sich ein Probenraum von ca. 200 ml. Bei elektrisch nichtleitenden Proben sind auch Experimente mit größerer Probenhöhe möglich. Bei einer Probenhöhe über 40 mm kommt es bei der Hubtischfahrt zu einer Kollision zwischen Feststoffprobe und Anode. Bei einer leichten Kollision wird die Probe von der Anode innerhalb des Prozessgefäßes zur Seite geschoben. Kann die gewünschte Elektrodendistanz nicht erreicht werden, wird eine Vor-Entladung abgegeben und eine erneute Hubtischfahrt eingeleitet. Dieses Vorgehen nennt sich "crushing mode" und ist erfahrungsgemäß nur bis zu einer Elektrodendistanz von ca. 60 mm möglich [63]. Bei Vorversuchen mit geologischem Probenmaterial konnten Entladungen bis zu einer Distanz von 54 mm erzeugt werden ($U = 150$ kV, $f = 1$ Hz).

3.1.2 Prozessgefäß

Die SelFrag-Anlage wird mit einem Prozessgefäß (PG) betrieben. Das PG besteht aus einem Stahlmantel mit einem weißen Einsatzbehälter aus PE-UHMW. Die Kathodenspitze ist mit dem Stahlmantel im Gefäßboden verschraubt (Abb. 3.2a). Sowohl der Stahlmantel als auch die Elektroden bestehen aus Arbeitsstahl (1.4301 X5CrNi18-10) [131]. Die Anodenspitze ist Teil der Anlage (in Abb. 3.2b ohne Zuführung gezeigt). Für einen Versuch wird das PG mit 2,6 L VE-Wasser befüllt.

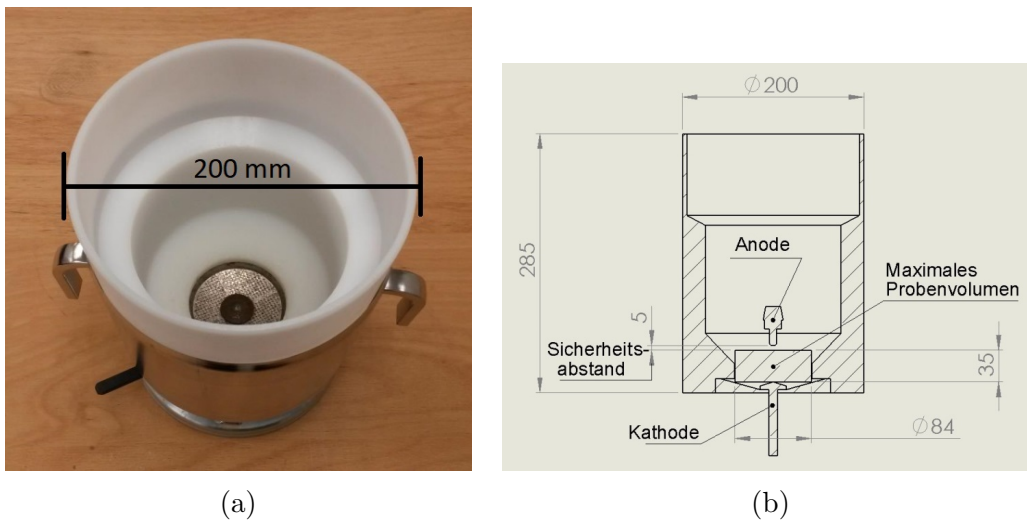


Abbildung 3.2: Selfrac Prozessgefäß. (a) Foto; (b) Schnittansicht durch Einsatzbehälter ohne Stahlmantel, Anode ist Teil der Anlage

3.1.3 Positionierhilfe

Für Modellversuche zur Erforschung von Zerkleinerungsmechanismen wurde eine trichterförmige Positionierhilfe aus ABS (PH, Abb. 3.4) verwendet. Als Ausgangsmaterial wurde ein ABS-Rundstab mit Durchmesser=100 mm und Länge=1000 mm [264] verwendet. Zur Herstellung mehrerer Positionierhilfen wurde dieser Rundstab an der Hochschule Pforzheim auf $D=84$ mm abgedreht und auf Elemente mit einer Höhe von 35 mm zugesägt. Einzelne Elemente wurden dann anhand der Fertigungszeichnung (Abb. 3.3) zu Positionierhilfen PH weiterverarbeitet.

Der Einsatz einer PH sorgte dafür, dass jeweils nur eine Probenkugel die Kathodenspitze berührte und sich auch nach wiederholter Entladung auf der Kathodenspitze befand. Die PH ermöglichte somit eine elektrodynamische Fragmentierung der dadurch positionierten Kugel. Zur Fixierung im Prozessgefäß wurde die PH mit Klebeband umwickelt (5 Windungen, HM-Müllner,

Universalklebeband IB5) und mit einem Gummihammer ins Prozessgefäß hineingepresst (Abb. 3.4a und A.5). Der Neigungswinkel von 10° auf der oberen Stirnfläche der PH stellte ein Optimum zwischen Beständigkeit und Funktionalität der PH dar (Abb. 3.3). Einerseits sank mit erhöhtem Neigungswinkel die Bruchfestigkeit der PH. Andererseits sorgte ein ausreichender Neigungswinkel dafür, dass weitere Kugeln auf der Stirnfläche neben der Kathodenspitze zu liegen kamen, wodurch deren elektrohydraulische Fragmentierung (EHF) untersucht werden konnte. Ein Neigungswinkel unter 10° ließ die Kugeln auf der Stirnseite zwischen einzelnen Entladungen nur ungenügend in den zentralen Entladungsbereich nachrollen, wodurch die EHF abnahm.

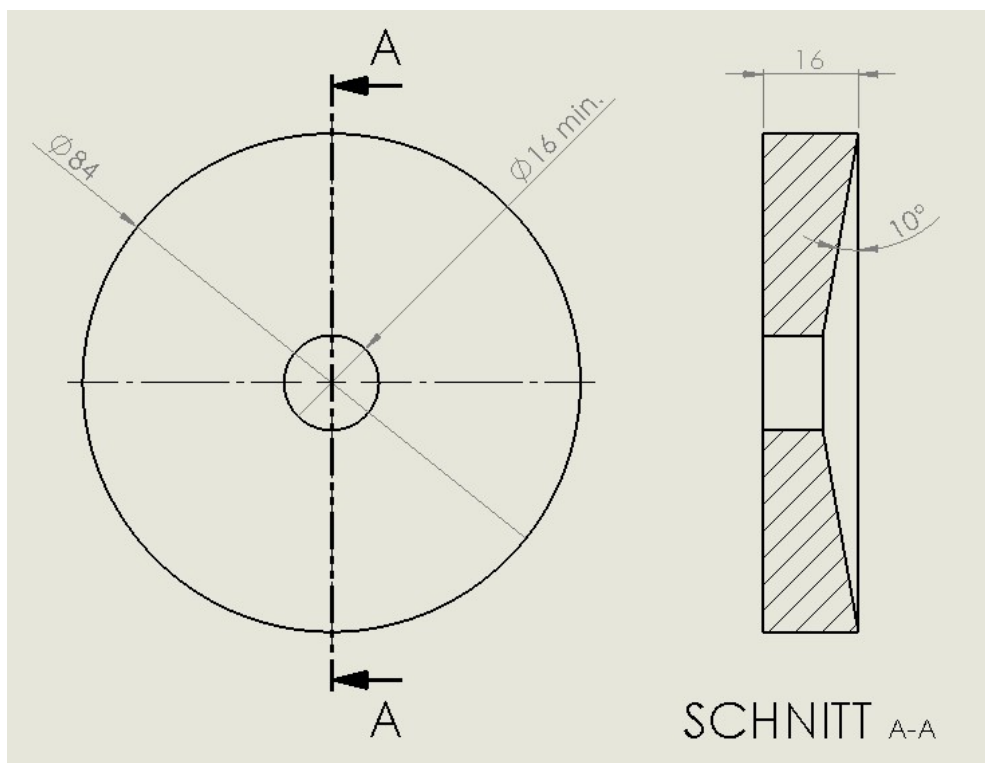


Abbildung 3.3: Technische Zeichnung der Positionierhilfe (PH)

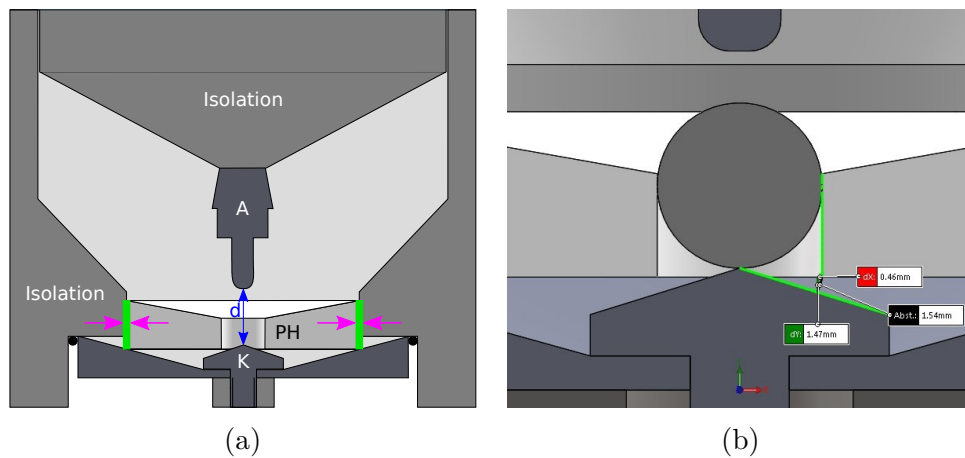


Abbildung 3.4: PH (a) Einbau im PG zwischen Anode (A) und Kathode (K), Elektrodenabstand d (blau). Presssitz (lila) mittels Klebeband (grün); (b) Spalt zwischen PH und Kathode

3.1.4 Räumliche Pulsstreuung

Zur Abschätzung der räumlichen Verteilung einzelner Entladungen bei Versuchen ohne Positionierhilfe (PH) wurde die räumliche Pulsstreuung mittels Zählung von Einbrandspuren bestimmt. Mittels Vorversuchen wurden hierzu die ersten Einbrandspuren in einem zuvor noch unbenutzten Prozessgefäß im Bodenbereich um die Kathodenspitze herum gezählt (lila Färbung in Abb. 3.5a). Nach insgesamt 1339 Entladungen wurden im Bodenbereich um die Kathodenspitze 122 Einbrandspuren gezählt. Die Entladungen verliefen somit zu 91 % über die Kathodenspitze (rote Färbung in Abb. 3.5a).

Zur Abschätzung des Pulsverlaufes bei Versuchen mit PH wurden analog zum Vorgehen ohne PH die Einbrandspuren auf einer noch unbehandelten PH gezählt. Bei Versuchen mit einer Kugel aus Naturkautschuk in der PH-Bohrung waren nach 80 Entladungen 7 Einbrandspuren auf der PH-Oberfläche sichtbar, welche sich alle innerhalb eines Kreises mit $D=52$ mm befanden. Trotz der geringeren Durchschlagsspannung von ABS im Vergleich zu VE-Wasser

und Naturkautschuk (Tab. 3.5), betrug die Wahrscheinlichkeit einer Entladung zwischen den Elektroden ohne Umweg über die PH somit ebenfalls 91 % (roter Bereich in Abb. 3.5b). Für die Konfiguration mit einer Bruchkugel auf der Kathodenspitze wurde aufgrund der geringeren Durchschlagsfestigkeit von Glas/Keramik im Vergleich zu ABS (Tab. 3.5) ebenfalls eine hohe Wahrscheinlichkeit für Entladungen über die Kathodenspitze von ≥ 91 % erwartet.

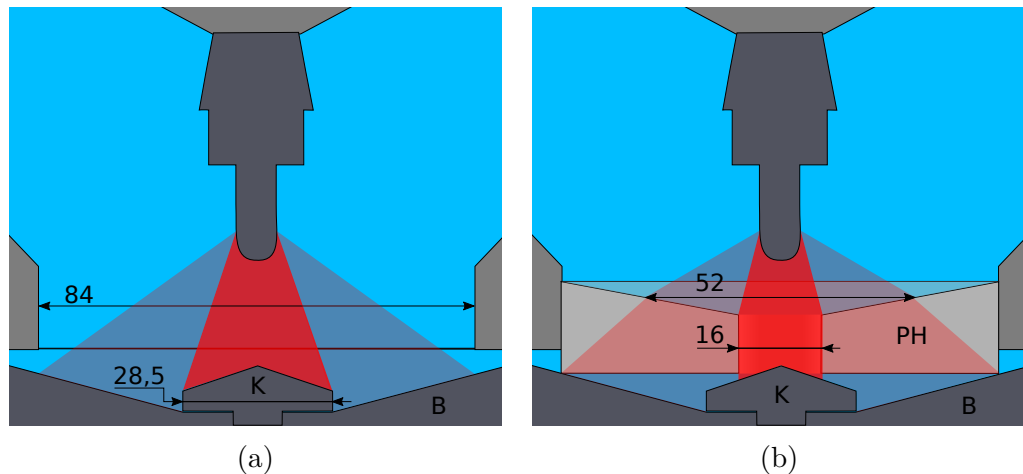


Abbildung 3.5: Pulsstreuung ohne (a) und mit PH (b). Die Entladungen verlaufen in beiden Fällen v.a. über Kathodenspitze (K, rot). Wenige Entladungen über Bodenbereich B resp. Positionierhilfe PH.

3.1.5 Temperatur und Wärmeenergie

Die durch die HSE umgesetzte Wärmeenergie ließ sich mittels Messung der Temperaturdifferenzen im Prozessgefäß (PG) in Vorversuchen berechnen (Abs. C). Die Temperatur des PG wurde mittels IR-Thermometer bestimmt (Fluke Corporation, Everett, Washington, USA. 62 Max+, Messbereich: $\{-30, 650\}$ °C). Zur Messung der Temperatur des Arbeitsmediums VE-Wasser wurde eine Leitfähigkeitsmesssonde verwendet (GHM Messtechnik GmbH, Regenstauf, DEU. GLF 100, Messbereich: $\{-5, 100\}$ °C). Zur Messung der

Temperaturdifferenzen im PG wurden die drei Komponenten Prozesswasser, Isolation und Stahlmantel getrennt voneinander betrachtet (Tab. 3.2). Darin wurden arithmetische Mittelwerte und deren Standardabweichung (σ) aus fünf Einzelversuchen mit 500 Pulsen bei $U = 130$ kV, $f = 1$ Hz und $d = 10$ mm in reinem VE-Wasser ohne Probenmaterial dargestellt. Die im Prozessgefäß freigesetzte Wärmemenge Q_{tot} war mit der anlagenintern gemessenen Funkenenergie $E_{\text{F,tot}}$ vergleichbar (Tab. 3.3). Sowohl die Differenz zwischen diesen zwei Werten, als auch der Wärmeverlust über den Stahlmantel lagen innerhalb σ und konnten somit vernachlässigt werden. $E_{\text{F,tot}}$ entspricht somit der durch HSE in Wärme umgewandelten Energiemenge.

Tabelle 3.2: Wärmeeintrag ins PG

| Bezeichnung | Variable | Einheit | Wasser | Isolation | Stahlmantel |
|-------------------------|--------------------|---------|--------|-----------|-------------|
| Wärmekapazität | c_P | J/(g*K) | 4,18 | 1,90 | 0,45 |
| Masse | m | g | 2,6E+3 | 3,0E+3 | 2,9E+3 |
| Temperatur- änderung | ΔT | K | 4,88 | 1,57 | 0,78 |
| | $\sigma(\Delta T)$ | K | 0,32 | 0,20 | 0,26 |
| Wärme- eintrag | Q | J | 5,3E+4 | 8,9E+3 | 1,0E+3 |
| | $\sigma(Q)$ | J | 3,5E+3 | 1,1E+3 | 3,3E+2 |

Tabelle 3.3: Vergleich zwischen Wärmeeintrag und anlageninterner Funkenenergie. Mittelwerte und σ von 5 Einzelversuchen mit jeweils 500 Pulsen bei 130 kV

| Bezeichnung | Variable | Einheit | Wert | σ |
|---------------|-------------------------------------|---------|--------|----------|
| Wärmeeintrag | Q_{tot} | J | 6,3E+4 | 3,7E+3 |
| Funkenenergie | $E_{\text{F,tot}}$ | J | 6,2E+4 | 2,3E+3 |
| Differenz | $Q_{\text{tot}} - E_{\text{F,tot}}$ | J | 8,3E+2 | 4,3E+3 |
| Wärmeverlust | Q_V | J | 1,1E+3 | 1,8E+2 |

3.2 Anlagenvergleich SelFrag-ImpulsTec

Neben Versuchen zur EDF an der Hochschule Pforzheim konnten im Zuge einer Forschungs Kooperation mit der Fa. ImpulsTec GmbH (Dresden, DE) am Standort Dresden Vergleichsversuche zur EHF von Solarmodulen vom Typ CIS durchgeführt werden (Abs. 5.2.1.4). Die Spezifikationen beider verwendeten Anlagen sind in Tab. 3.4 aufgeführt. Bei den verwendeten Anlagen wurde U entweder über die Länge der Funkenstrecke (ImpulsTec EHF) oder den Stickstoff-Partialdruck eingestellt (SelFrag EDF). Zur Spannungserhöhung wurde die Länge der Funkenstrecke erhöht resp. der Stickstoff-Partialdruck erhöht [58] (6-10 bar für 90-200 kV [262]). Mit einem höheren Pulsspannungsbereich von 90-200 kV sowie kürzeren Spannungsanstiegszeiten von 0,15-0,2 μ s ermöglicht die SelFrag-Anlage elektrodynamische Durchschläge durch Feststoffproben (Abb. 2.5 auf S. 16). Bei geringerer Pulsspannung und längerer Spannungsanstiegszeit ermöglicht die ImpulsTec-Anlage lediglich elektrohydraulische Durchschläge. Beide Anlagen erreichen mit 152-750 J/P (SelFrag) resp. 56-625 J/P (ImpulsTec) vergleichbare Pulsenergien.

Tabelle 3.4: Vergleich der verwendeten Impulsgeneratoren

| Verfahren | Anlage | C [nF] | U [kV] | E_P [J/P] | $t_{U_{max}}$ [μ s] | V [L] |
|-----------|----------------------|------------------|---------------|-----------------|--------------------------|-------|
| EDF | Selfrag Lab S2.1 | 37,5 | 90- 200 | 152-750 | 0,15- 0,2 | 2,6 |
| EHF | Impulstec EHF-100 | 125/750 & 500 | 30-40 & 50 | 56-600 & 625 | 0,5-2 | 0,9 |

3.3 Entwicklung von Kennwerten

Zur Vergleichbarkeit von Versuchen mit unterschiedlichen Parametern und Probenmaterialien sowie zur Quantifizierung des Trennerfolges wurden Kennwerte eingeführt und in diesem Abschnitt thematisch angeordnet.

3.3.1 Anlagenspezifische Kennwerte

Anlagenenergie

Die Anlagenenergie E_A beschreibt den Energieumsatz einer Anlage in J/Puls. Nach P Pulsen ergibt sich eine totale Anlagenenergie von $E_{A,tot} = E_A * P$. $E_{A,tot}$ dient als Berechnungsgrundlage für den Pulswirkungsgrad η_{AP} . Zur Messung von $E_{A,tot}$ wird ein Stromzähler eingesetzt (Abs. 3.7), wobei der Standby-Verbrauch der Anlage vom Verbrauchswert während der Erzeugung von Hochspannungsentladungen abgezogen wird.

Pulsenergie

Die Pulsenergie E_P in J/Puls beschreibt die Energiemenge, welche im Augenblick einer Entladung im Marx-Generator einer Hochspannungs-Impulsanlage gespeichert ist. Das Funktionsprinzip eines Marx-Generators ist in Abs. 2.2 erläutert. Die in einem Plattenkondensator mit Kapazität C bei Spannung U gespeicherte Pulsenergie E_P lässt sich nach [49, 66] wie folgt berechnen:

$$E_P = \frac{1}{2} * C * U^2 \quad (3.2)$$

Bei einer Serie aus mehreren Entladungen wird zur Berechnung von E_P die durchschnittliche Entladespannung \bar{U} verwendet. Nach P Entladungen ergibt sich eine totale Pulsenergie von $E_{P,tot} = E_P * P$. Der Zwischenwert $E_{P,tot}$ dient als Berechnungsgrundlage sowohl für den Pulswirkungsgrad η_{AP} , als auch

für den Funkenwirkungsgrad η_{PF} . Zum Vergleich von Versuchen bei unterschiedlicher Kapazität und Spannung wird $E_{P,tot}$ jeweils konstant gehalten. Hierfür muss die eingesetzte Anzahl Entladungen P_x unterschiedlichen Werten für Kapazität C_x und Spannung U_x angepasst werden. Nach Gleichsetzen der Pulsenergie $EP_{tot,1} = EP_{tot,2}$ ergibt sich folgender Ausdruck zur Bestimmung der passenden Pulsanzahl:

$$P_2 = P_1 * \left(\frac{C_1}{C_2}\right) * \left(\frac{U_1}{U_2}\right)^2 \quad (3.3)$$

Funkenenergie

Die Funkenenergie E_F in J/Puls beschreibt die Energiemenge, welche während einer Entladung im Prozessgefäß umgesetzt wird und zur Zerkleinerung maximal zur Verfügung steht. E_F ist ein SelFrag-interner Messwert auf Basis des Grenzlastintegrals $\int i^2 dt$, dessen Berechnung aus Geheimhaltungsgründen von SelFrag nicht weiter erläutert wurde [265]. E_F wird lediglich in der SelFrag-Anlage gemessen. In der ImpulsTec-Anlage ist dies derzeit nicht möglich. Nach P Entladungen ergibt sich eine totale Funkenenergie von $E_{F,tot} = E_F * P$, welche als Berechnungsgrundlage für η_{PF} dient.

Zerkleinerungsenergie

Der Kennwert E_Z beschreibt die spezifische Zerkleinerungsenergie in J/g, welche zur Auftrennung der Probenmasse m_0 umgesetzt wurde.

$$E_Z = \frac{E_{P,tot}}{m_0} \quad (3.4)$$

Da bei der ImpulsTec-Anlage E_F nicht erfasst wird, wurde E_Z zum Vergleich mit der SelFrag-Anlage relativ zu $E_{P,tot}$ definiert. E_Z erlaubt den Vergleich unterschiedlicher Zerkleinerungsverfahren wie beispielsweise den Einsatz von

Hochspannungsentladungen mit herkömmlich mechanischer Zerkleinerung. Ein solcher Vergleich ermöglicht die Identifikation von Materialverbunden, welche sich für einen Aufschluss mittels HSE anbieten, also bereits bei geringem spezifischem Energieeintrag eine hohe Liberation erreichen.

Pulswirkungsgrad

Der Pulswirkungsgrad η_{AP} beschreibt den Anteil der Anlagenenergie $E_{A,tot}$, welcher in Pulsenergie $E_{P,tot}$ umgewandelt wurde (Gl. 3.5). Das theoretische Effizienz-Maximum bei reiner Aufladung eines Marx-Generators beträgt nach [266] $\eta_{AP,max} = 50\%$.

$$\eta_{AP} = \frac{E_{P,tot}}{E_{A,tot}} \quad (3.5)$$

Funkenwirkungsgrad

Der Funkenwirkungsgrad η_{PF} beschreibt den Anteil der Pulsenergie, welcher in Funkenenergie umgewandelt wurde.

$$\eta_{PF} = \frac{E_{F,tot}}{E_{P,tot}} \quad (3.6)$$

Höhere Werte von η_{PF} weisen auf einen vermehrten Pulsverlauf innerhalb der Feststoffprobe hin. Im Gegensatz dazu stehen tiefere Werte von η_{PF} für mehr Oberflächen-Entladungen [49]. In [49] werden η_{PF} -Wertebereiche für Oberflächen-Entladungen (0,4-0,7) und Körper-Entladungen (0,7-0,9) dargestellt.

Nach [46] hängt der Unterschied zwischen Generatorladung und tatsächlich umgesetzter Funkenenergie neben dem Probenmaterial und den Versuchsparametern auch von der Leitfähigkeit des Arbeitsmediums κ ab. Eine höheres κ führt vermehrt zu Fehlpulsen (kein Durchschlag trotz Trigger).

3.3.2 Materialspezifische Kennwerte

Liberationsgrad

Der Aufbereitungserfolg eines Werkstoffverbundes wird über den Liberationsgrad L quantifiziert. L wird in Anlehnung an das Trennergebnis von Beton in [226, 230] definiert. Bei Produktionsausschuss aus dem Elektronikbereich wird die Liberation über die Menge an freigelegten Metalleinschlüssen bestimmt. Das Akronym EAG steht dabei für Elektroaltgeräte, welche in dieser Arbeit mit Steckergeometrien und Lautsprechermodulen vertreten sind. Die in einer EAG-Probe enthaltene Metallmasse $m_{met\ total}$ wird in Vorversuchen mittels manueller Demontage und Einwaage nach vollständiger Freilegung der Metallanteile ($L=1$) ermittelt.

$$L_{EAG} = 1 - \frac{m_{met\ in\ Restverbund}}{m_{met\ total}} \quad (3.7)$$

Der Liberationsgrad von faserverstärkten Kunststoffen (CFK und GFK) wird über den Harzanteil H in Gew-% definiert. Der Harzanteil von CFK und GFK wird nach deren Auftrennung mittels Veraschung bestimmt. H_0 steht für den Harzanteil des Ausgangsmaterials.

$$L_{FK} = 1 - \frac{H}{H_0} \quad (3.8)$$

Beim Aufschluss von Modulstücken aus der Dünnschicht-Photovoltaik (DPV) wird der Liberationsgrad L anhand der Restanhaftung von Trägerglas auf der Einschweiss-Folie aus Ethylenvinylacetat (EVA) definiert:

$$L_{DPV} = 1 - \frac{m_{Glas-Restanhaftung\ an\ EVA}}{m_{Glas\ total}} \quad (3.9)$$

Mediandurchmesser

D_{50} beschreibt den Mediandurchmesser in mm, bei dem 50% der Gesamtmasse aus kleineren Partikeln besteht. Zur Berechnung von D_{50} (S. 84) wird eine Korngrößenanalyse mittels Siebung durchgeführt (Abs. 3.5.2).

Zerkleinerungsgrad

Der Zerkleinerungsgrad Z wird in Anlehnung an [267] und [268] definiert. Z beschreibt den Quotienten aus dem medianen Partikeldurchmesser des Aufgabegutes ($D_{50,0}$) und der zerkleinerten Probe ($D_{50,1}$).

$$Z = \frac{D_{50,0}}{D_{50,1}} \quad (3.10)$$

Sphärizität

Nach [269] wird die Sphärizität Ψ eines Partikels als Verhältnis der Oberfläche einer Kugel gleichen Volumens zur eigentlichen Oberfläche des Partikels definiert und ist somit ein Maß für dessen Kugelähnlichkeit. Zur Berechnung der hierfür benötigten Kugeloberfläche A_K wird das Volumen eines Partikels V_P sowie dessen Oberfläche A_P verwendet. Der Maximalwert $\Psi = 1$ entspricht einer idealen Kugel.

$$\Psi = \frac{A_K}{A_P} = \frac{\pi^{\frac{1}{3}}(6V_P)^{\frac{2}{3}}}{A_P} \quad (3.11)$$

Bruchflächenwirkungsgrad

Bei einer Zerkleinerung werden neue Oberflächen erzeugt. Zur Berechnung dieser neu erzeugten Zerkleinerungs-Oberflächen werden nach [270] zwei Annahmen getroffen: 1. Die durchschnittliche Partikelgröße innerhalb einer Größenfraktion, etwa zwischen 2,5 und 4 mm Siebmaschenweite, entspricht dem geometrischen Mittelwert (hier demnach $\overline{D_{2,5-4}} = \sqrt{2,5 * 4} = 3,16$ mm). 2.

Die Partikelform ist statistisch unabhängig von der Partikelgröße. Wie in Abs. 5.1.2 gezeigt, liegt der aus dieser zweiten Annahme entstehende Fehler bei $\Delta\Psi \pm 1\%$. Die Oberfläche A einer Kugel wird nach [66] aus dem Kugeldurchmesser D berechnet:

$$A_{Kugel} = \pi * D^2 \quad (3.12)$$

Die Gesamtoberfläche von N_{BK} Bruchkugeln mit Ausgangsdurchmesser D_0 beträgt somit:

$$A_{tot,0} = \pi * D_0^2 * N_{BK} \quad (3.13)$$

Zur Berechnung der Gesamtoberfläche der Bruchkugeln nach einer Fragmentierung $A_{tot,1}$ sind einige Zwischenschritte erforderlich (Gl. 3.14 bis 3.19). Mit dem jeweils durchschnittlichen Durchmesser der vorhandenen Korngrößenfraktionen \overline{D}_f wird das Durchschnittsvolumen von Einzelpartikeln je Fraktion $V_{e,f}$ nach [66] berechnet.

$$V_{e,f} = \frac{\pi * D_f^3}{6} \quad (3.14)$$

Mit der Materialdichte ρ lässt sich damit die Einzelmasse der Partikel je Fraktion berechnen.

$$m_{e,f} = V_{e,f} * \rho \quad (3.15)$$

Die Anzahl Partikel je Fraktion N_f ergibt sich aus der berechneten Einzelmasse $m_{e,f}$ und der gewogenen Masse der jeweiligen Größenfraktion m_f .

$$N_f = \frac{m_f}{m_{e,f}} \quad (3.16)$$

Die Oberfläche $A_{e,f}$ eines einzelnen, kugelförmigen Partikels in Fraktion f wird nach [66] über den Durchmesser D_f berechnet.

$$A_{e,f} = \pi * \overline{D_f}^2 \quad (3.17)$$

Die gesamte Oberfläche innerhalb einer Fraktion ergibt sich mittels Multiplikation mit der jeweiligen Anzahl Partikel.

$$A_f = A_{e,f} * N_f \quad (3.18)$$

Zur Berechnung der Gesamtoberfläche einer fragmentierten Probe werden die Oberflächen der einzelnen Fraktionen aufsummiert und die Sphärizität Ψ (S. 84) der Bruchstücke berücksichtigt.

$$A_{tot,1} = \sum A_f * \Psi_f^{-1} \quad (3.19)$$

Die bei einer Zerkleinerung erzeugte Oberfläche beträgt somit:

$$\Delta A_{tot} = A_{tot,1} - A_{tot,0} \quad (3.20)$$

Die Energie zur Bildung neuer Oberflächen wird in der Literatur als Oberflächenenergie γ in J/m^2 bezeichnet [28, 270–272]. Die zur Erzeugung neuer Partikeloberflächen benötigte Bruchflächenenergie $E_{B,tot}$ in J berechnet sich aus γ und der bei einer Zerkleinerung erzeugten Oberfläche ΔA_{tot} in m^2 .

$$E_{B,tot} = \gamma * \Delta A_{tot} \quad (3.21)$$

Der Bruchflächenwirkungsgrad η_B beschreibt den Anteil eingebrachter Funkenenergie $E_{F,tot}$, welcher in neuen Partikeloberflächen umgesetzt wurde.

$$\eta_B = \frac{E_{B,tot}}{E_{F,tot}} \quad (3.22)$$

Metallgehalt

Die Messverfahren zum Nachweis von Metallen sind in Abs. 3.5.3 beschrieben. Der Kennwert $G_{met,f}$ beschreibt den Gehalt eines Metalls in einer vorgegebenen Korngrößenfraktion f im Vergleich zur Gesamtprobe (Gl. 3.23). $G_{met,f}$ berechnet sich als Quotient aus der Metallmasse in einer Fraktion ($m_{met,f}$) und der Metallmasse in der Gesamtprobe $m_{met,tot}$. Zum Beispiel steht $G_{Cu,1}$ für den Gehalt von Kupfer innerhalb der Korngrößenfraktion 0-1 mm im Vergleich zur Gesamtprobe.

$$G_{met,f} = \frac{m_{met,f}}{m_{met,tot}} \quad (3.23)$$

Aufkonzentrierung

Der Kennwert $A_{met,f}$ beschreibt die Aufkonzentrierung eines Metalls innerhalb einer Korngrößenfraktion f im Vergleich zur Durchschnittskonzentration des untersuchten Probenmaterials (Gl. 3.24). $A_{met,f}$ berechnet sich als Quotient aus der Konzentration in einer Fraktion ($c_{met,f}$) und der Durchschnittskonzentration in der Gesamtprobe $c_{met,avg}$. Zum Beispiel steht $A_{Cu,1}$ für die Aufkonzentrierung von Kupfer innerhalb der Korngrößenfraktion 0-1 mm im Vergleich zur Gesamtprobe.

$$A_{met,f} = \frac{c_{met,f}}{c_{met,avg}} \quad (3.24)$$

Wiederfindungsrate

Der Kennwert W_{met} beschreibt die Wiederfindungsrate eines Metalls, basierend auf der Masse (m_f) und Metallkonzentration ($c_{met,f}$) aller Fraktio-

nen. Die dadurch nachgewiesene Metallmasse $m_{\text{met}} = \sum(m_f * c_{\text{met},f})$ wird mit der zu erwartenden Masse $\overline{m}_{\text{met}} = m_{\text{tot}} * \overline{c}_{\text{met}}$ verglichen. Zur Bestimmung der Durchschnittskonzentration $\overline{c}_{\text{met}}$ wird eine Referenzprobe mittels Ultra-Zentrifugalmühle auf $< 250 \mu\text{m}$ gemahlen und nach nasschemischem Aufschluss mittels ICP-OES analysiert (Abs. 3.5.3).

$$W_{\text{met}} = \frac{m_{\text{met}}}{\overline{m}_{\text{met}}} \quad (3.25)$$

Effektive Permittivität

Für Werkstoffverbunde wird die effektive Permittivität ϵ_e nach Maxwell-Garnett definiert [2–4]. Hierfür werden die relative Permittivität der Matrix ϵ_m und der Inklusion ϵ_i mit dem volumetrischen Anteil der Inklusion V_i verrechnet (Gl 3.26). Nach [3] wird Gl. 3.26 bei mehreren Inklusionen wiederholt angewandt, wobei jeweils Inklusionen mit ansteigendem V_i mit der Matrix zu einem neuen, effektiven Matrixwert verrechnet werden. Die mit diesem Modell berechneten Werte für ϵ_e weisen nach [3] eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten unterschiedlicher Mischungsverhältnisse zwischen Erdboden, Wasser und Lufteinschlüssen auf. Zu den untersuchten, technischen Verbindungsstoffen konnte kein Modell zur Berechnung der effektiven Permittivität gefunden werden, weshalb als erste Näherung die Modellierung aus [3] verwendet wird.

$$\epsilon_e = \epsilon_m * \frac{2\epsilon_m(1 - V_i) + \epsilon_i(1 + 2 * V_i)}{\epsilon_m(2 + V_i) + \epsilon_i(1 - V_i)} \quad (3.26)$$

Grenzflächenpolarisation

Aufgrund lokaler Unterschiede in Leitfähigkeit und Permittivität kommt es beim Anlegen eines elektrischen Feldes an der Grenzfläche zwischen zwei Werkstoffen zu einer Ladungsverschiebung, einer sog. Polarisation [1]. Zur

Quantifizierung dieses Effektes wird die dielektrische Stärke der Grenzflächenpolarisation $\Delta\epsilon$ nach Debye [1] definiert (Gl. 3.27).

$$\Delta\epsilon = \frac{V_i\epsilon_i\epsilon_e}{(1 + V_i)\epsilon_m} \quad (3.27)$$

Zur Berechnung von $\Delta\epsilon$ für Werkstoffverbunde mit mehr als zwei Komponenten wird Gl. 3.27 mit Gl. 3.26 verknüpft. Die Komponente mit der höchsten relativen Permittivität wird hierbei als Inklusion im restlichen Verbund betrachtet. Zur Berechnung von ϵ_m als Eingabe für Gl. 3.27 werden die restlichen Komponenten, ohne die Inklusion, mittels Gl. 3.26 ausgewertet. Zur Berechnung von ϵ_e als Eingabe für Gl. 3.27 wird Gl. 3.26 mit den zwei Eingaben “Mischung aus dem Restverbund” und “Inklusion” ausgewertet.

3.3.3 Parameterübersicht

Die zentralen Parameter dieser Arbeit sind in Abb. 3.6 zusammengefasst. Abhängig von deren Verwendung im Versuchsablauf wird darin die Einteilung der Parameter in vier Gruppen dargestellt. Neben fest vorgegebenen Parametern der Fragmentieranlage und des Prozessmediums wurden vor einem Versuch verschiedene Einstellparameter wie beispielsweise die Probenzusammensetzung oder die Zerkleinerungsenergie definiert. Daraus ergab sich die dritte Gruppe der abhängigen Parameter wie etwa die gemessene Funkenenergie oder die erreichte mediane Korngröße. Die abhängigen Parameter bildeten wiederum die Berechnungsgrundlage für die Zielparameter wie beispielsweise die Liberation oder den Funkenwirkungsgrad. Eine Übersichtstabelle der verwendeten Kennwerte befindet sich im Anhang (Tab. B.1).

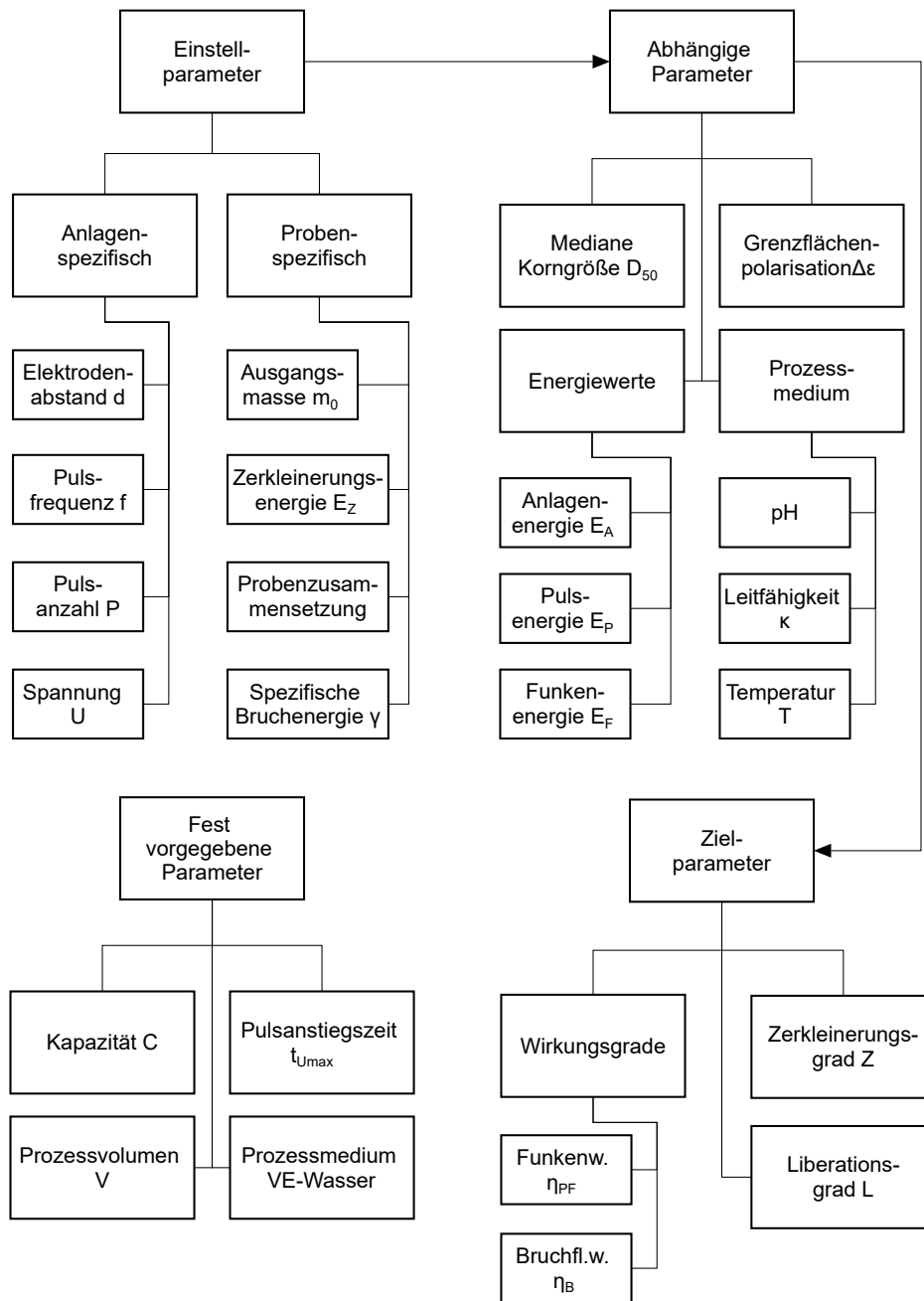


Abbildung 3.6: Parameterübersicht mit zentralen Kennwerten dieser Arbeit

3.4 Probenmaterialien

Zur Fragmentierung der nachfolgend vorgestellten Probenmaterialien wurde in der SelFrag-Anlage vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) verwendet. Zur Entsalzung wurde eine Mischbettharz-Regenerierpatrone (14 L) der Fa. Gross Wassertechnik GmbH verwendet [273]. Die Leitfähigkeit des Pforzheimer Leitungswassers wurde damit von ca. 470 auf 1-2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gesenkt. Zum Zuschnitt plattenförmiger Probenmaterialien (Schicht-/ und Faserverbundwerkstoffe) wurde ein Fliesenschneider (Eberth, TC3-EL900) mit einer Diamanttrennschneide verwendet (Durchmesser 230 mm, Dicke 2,4 mm). Bei einer Drehgeschwindigkeit von 2950 rpm betrug dessen Leistungsaufnahme 800 W.

3.4.1 Modell-Probenkörper

Bei den Modellversuchen zu Zerkleinerungsmechanismen wurden Modell-Probenkörper aus Kalk-Natron-Glas (Glas), Aluminiumoxid (Keramik) und Naturkautschuk (Gummi) mit einem Durchmesser von jeweils 16 mm verwendet. Ausgewählte Eigenschaften der verwendeten Materialien sowie des Prozesswassers sind in Tab. 3.5 zusammengefasst.

Tabelle 3.5: Ausgewählte Materialeigenschaften der Modell-Probenkörper. Keine Werte bei “-”.

| Material-eigenschaft | Vari- able, Einheit | Kalk- Natron- Glas | Alumi- nium- oxid | Natur- kau- tschuk | ABS | VE- Wasser |
|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------|----------------|
| Dichte | ρ , g/cm^3 | 2,5 [274] | 3,6 [275] | 1,19 [276] | 1,05 [65] | 0,997 [277] |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | | | |

Tabelle 3.5 – Fortsetzung

| Material- eigenschaft | Vari- able, Einheit | Kalk- Natron- Glas | Alumi- nium- oxid | Natur- kau- tschuk | ABS | VE- Wasser |
|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------|--|--|
| Steifigkeit | E- Modul, N/mm ² | 7,0E+4 [278] | 8,0E+4 [275] | 3-8E- 1 [279] | 2,6E+3 [65] | - |
| Druck- festigkeit | σ_D , N/mm ² | 900 [278] | 2250 - 3790 [275, 280] | - | - | - |
| Zug- festigkeit | σ_Z , N/mm ² | 50- 80 [278] | 310 [280] | 27-28,5 [281] | 39 [282] | - |
| Durch- schlags- festigkeit | E_d , kV/mm | 11,8 [64] | 13,4 [64] | 157,5 [64] | 35 [65] | 67,5 [64] |
| Dielek- trische Konstante | ϵ_r , - | 7,5 [283] | 8,5 [283] | 2,5 [284] | 2,95 [65] | 76,58 [50] |
| Bruchflä- chenenergie | γ , J/m ² | 3,87 [272] | 1,13 [271] | - | - | - |
| Hersteller- angaben | - | Schreiber- Glas [285] | Ceram- Tec [286] | Sattler GmbH [287] | Rosin- sky Kunst- stof- fe [264] | Gross Wasser- technik GmbH [273] |

3.4.2 Schichtverbundwerkstoffe

Steckergeometrien

Aus dem Elektroaltgeräte-Bereich (EAG) wurden von einem Unternehmen im Rahmen einer Forschungskoooperation Steckergeometrien zur Verfügung gestellt. Die verwendeten Steckergeometrien bestanden aus einer Kunststoffmatrix aus PBT GF30 [288] mit integrierten Metalleinschlüssen. Aus den 19 vorhandenen Probengeometrien wurden für Fragmentierungsversuche zwei ausgewählt (G1 und G2). Dabei stellten G1 und G2 Extremwerte bezüglich des Gewichtsanteils der verbauten Metallanteile dar (Tab. 3.6). Bei G1 bestand ein großflächiger Zusammenhang der enthaltenen Metallanteile. In G2 lagen die Metalleinschlüsse in kurzer, voneinander abgegrenzter Form vor. Die Masse von Einzelproben aus G1 und G2 betrug jeweils 30,0 g und 17,4 g. In Abb. 3.7 ist der Aufbau der verwendeten Steckergeometrien schematisch dargestellt.

Tabelle 3.6: Quantifizierung der Metallanteile im Verhältnis zur Gesamtgeometrie eines Bauteils der Steckergeometrien G1 und G2

| Metallanteile | G1 | G2 |
|---------------|------|------|
| Länge | 47% | 22% |
| Breite | 46% | 24% |
| Schnittfläche | 22% | 5% |
| Masse | 11% | 6,0% |
| Volumen | 2,1% | 1,1% |

Lautsprechermodule

Als weiteres Beispiel aus dem Elektronik-Bereich wurden Lautsprechermodule für mobile Elektronikgeräte fragmentiert. Ein Lautsprechermodul (LSM)

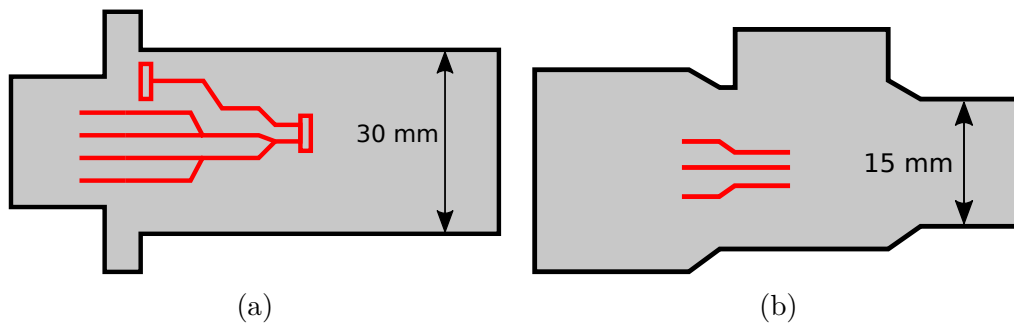


Abbildung 3.7: Schemazeichnungen der Steckergeometrien G1 (a) und G2 (b). Metalleinschlüsse (rot) in Matrix aus PBT GF30 (grau)

bestand im Wesentlichen aus einem Permanentmagneten, der an eine Membran gekoppelt und von einer Spule umgeben war. Das Ganze war umgeben von einer Verkapselung aus Aluminium und PBT GF30. Die Masse eines Moduls betrug 3,3 g und der Metallanteil lag bei ca. 80 Gew.-%.

Photovoltaik

Aus dem Bereich Dünnschicht-Photovoltaik wurden Module mit Halbleitern aus CdTe und CIS fragmentiert. Der Zuschnitt von PV-Modulen erfolgte mit einem handelsüblichen Fliesenschneider (Diamanttrennscheibe). Der Verteilerkasten sowie Rahmen aus Aluminium wurden dabei entfernt.

Typ CdTe

Die CdTe-Proben wurden von Jens Forberger vom Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT) in Pfinztal zur Verfügung gestellt. Es handelte sich dabei um einen Restbestand aus einem vorangegangenen Projekt. Leider waren hierfür keine Spezifikationen erhältlich. Abb. 3.8 zeigt den Schichtaufbau eines CdTe-Moduls (ohne Rahmen und Verteilerkasten). Darin ist die EVA-Folie zwischen zwei Glasplatten sowie die dunkle Halbleiterschicht zwischen Folie und oberer Platte sichtbar. Die Gesamtdicke der CdTe-Proben betrug 8,45 mm, die Folie aus EVA (Ethylen-Vinylacetat) war 0,7 mm dick

METHODEN UND GERÄTE

und die CdTe-Halbleiterschicht wurde mittels SEM auf eine durchschnittliche Höhe von $4,4 \mu\text{m}$ gemessen (Abb. 3.9). Zur optimalen Ausfüllung des Behandlungsraumes im SelFrag-Prozessgefäß wurden die Proben auf eine quadratische Fläche von $59 \times 59 \text{ mm}^2$ zugeschnitten. Die Masse einer Einzelprobe betrug 62 g.

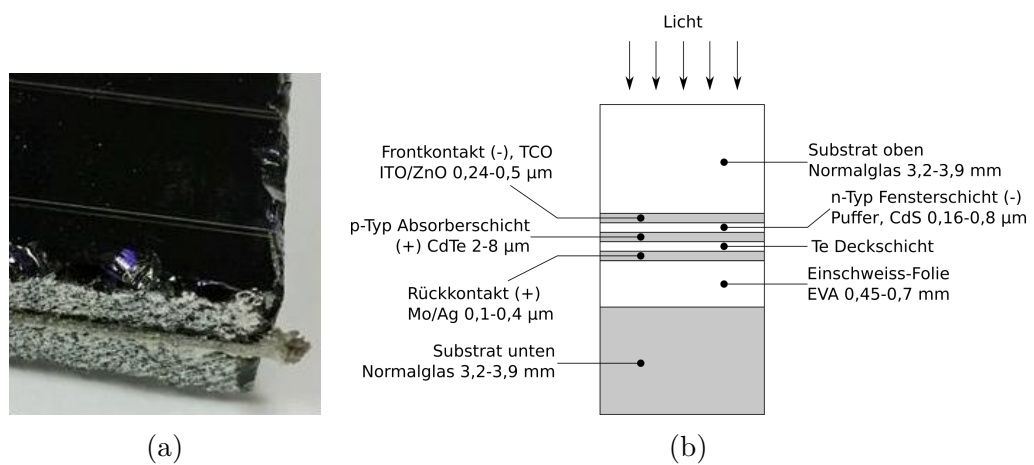


Abbildung 3.8: DPV-Probenmaterial vom Typ CdTe. (a) Foto; (b) Maßstabsähnlicher Schichtaufbau nach [251, 289–296]

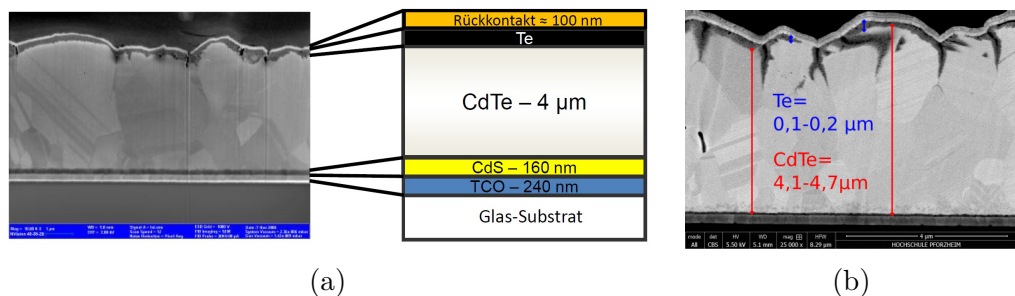


Abbildung 3.9: (a) SEM-Aufnahme inkl. Schichtaufbau von CdTe-DPV nach [292] als Referenz für (b) Schichtdickenmessung [297]

Typ CIS

Die verwendeten CIS-Module (Würth Solar, WS11007-75) wurden vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg zur Verfügung gestellt. Bei CIS besteht der Halbleiter aus einem polykristallinen Verbund aus Kupfer, Indium und Selen mit der Summenformel CuInSe_2 . Abb. 3.11 zeigt den Schichtaufbau eines CIS-Moduls (ohne Rahmen und Verteilerkasten). Im Foto ist die EVA-Folie zwischen zwei Glasplatten sowie die dunkle Halbleiterschicht zwischen Folie und oberer Platte sichtbar. Die CIS-Halbleiterschicht lag zwischen EVA und dem Glasträger auf der Lichtseite. Die Gesamtdicke ohne Rahmen aus Aluminium betrug 6,4 mm, die Einschweißfolie aus EVA war 0,7 mm dick und die CIS-Halbleiterschicht wurde mittels SEM auf eine durchschnittliche Höhe von $2 \mu\text{m}$ gemessen (Abb. 3.10). Einzelproben wurden auf eine Grundfläche von $22 \times 22 \text{ mm}^2$ zugeschnitten.

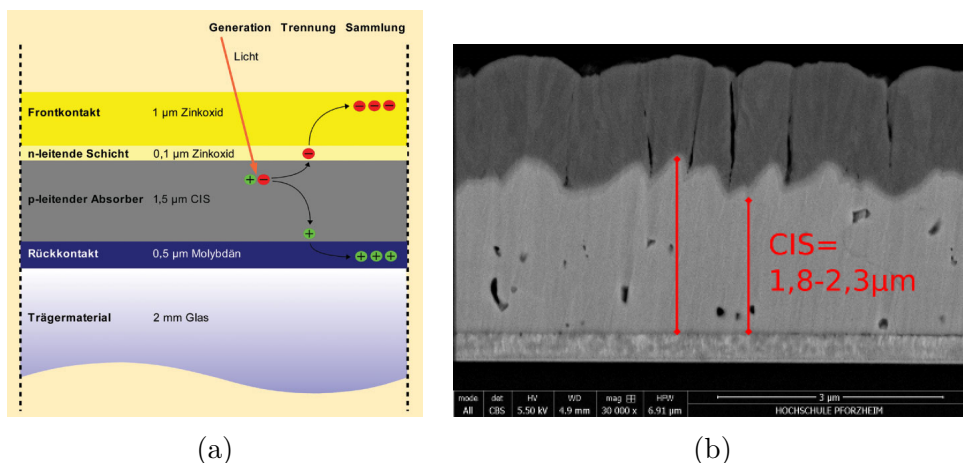


Abbildung 3.10: (a) Schichtaufbau von CIS-DPV nach [298] als Referenz für (b) Schichtdickenmessung [297]

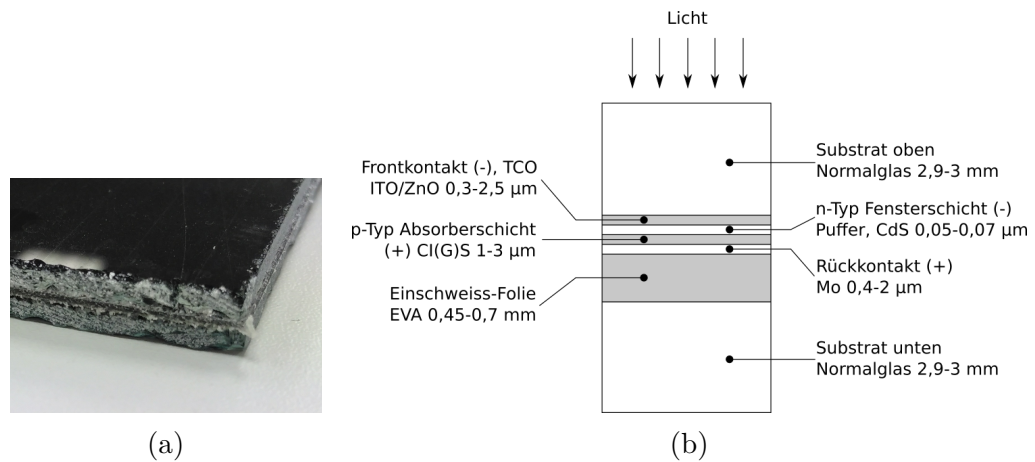


Abbildung 3.11: DPV-Probenmaterial vom Typ CIS/CIGS. (a) Foto; (b) Maßstabsähnlicher Schichtaufbau nach [289, 293, 295, 298-301]

3.4.3 Faserverbundwerkstoffe

Carbonfaserverstärkter Kunststoff

Das CFK-Probenmaterial mit einer Dicke von 2,3 mm wurde von einem deutschen Unternehmen zur Verfügung gestellt. Hierbei handelte es sich um ein bidirektionales Carbongelege ($-45^\circ/45^\circ$) aus 4-600 g/m² Gewebelagen, mit einem Faservolumengehalt von 53 %. Es wurden Proben auf 59*59 mm² und 22*22 mm² zugeschnitten (externes Wasserstrahlschneiden und Fliesenschneider).

Glasfaserverstärkter Kunststoff

Über einen Forschungskontakt zu Herrn Christian Geiß (IAB GmbH, Otto-brunn, DEU) wurde der Hochschule Pforzheim ein Rotorblattsegment (m=18 kg, Abmasse={84*54*14} cm) aus einer Windkraftanlage für Fragmentier-versuche zur Verfügung gestellt. Dieses Rotorblattsegment bestand im Wesentlichen aus: Glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK, bidirektional), Polyurethanschaum (PU-Schaum) und Balsaholz. Die stoffliche Zusammensetzung war dabei abhängig von der radialen Position innerhalb des Profils. Der

GFK-Anteil in einem Rotorblatt ist in Bereichen größerer Lastaufnahme, und damit in Nabenrichtung, höher (Abb. 3.12). Das mittels einer handelsüblichen Bandsäge auf 59*59 mm² zugeschnittene Probenmaterial wurde in drei Kategorien unterteilt (Abb. 3.13). Für Fragmentierversuche wurde Material der Kategorie a verwendet, da diese mit 70 % den größten Massenanteil der Zuschnitte ausmachte. Bei einer Dicke von 12 mm wiesen Einzelproben eine Masse von jeweils 35 g auf. Die Zusammensetzung der Rotorblattzuschnitte wurde mittels fotografischer Schichtdickenmessung bestimmt (Tab. 3.7).

Im Zuge einer Forschungskoooperation mit der Universität Manchester wurden zusätzliche Proben aus GFK-Vollmaterial der Fa. "Production Glassfibre" (Chorley, GBR) fragmentiert [241]. Dabei handelte es sich um ein bidirektionales GFK-Gelege mit einem Faser-Epoxidharz-Volumenverhältnis von 30:70. Proben aus GFK-Vollmaterial wurden mittels Bandsäge auf eine Grundfläche von 30*30 mm² zugeschnitten. Bei einer Dicke von 9 mm betrug die Masse einer Einzelprobe 20,8 g.

Tabelle 3.7: Zusammensetzung von GFK-haltigen Verbundproben aus dem Windkraftbereich

| Material | Dicke | Volumen | Dichte | m | w | Quelle |
|---------------|-------|-----------------|-------------------|----|--------|---------|
| | mm | cm ³ | g/cm ³ | g | Gew.-% | |
| Gesamtverbund | 12 | 41,8 | 0,84 | 35 | 100 | Messung |
| Balsaholz | 5,8 | 20,0 | 0,16 | 3 | 9 | [302] |
| GFK | 3,6 | 12,6 | 1,97 | 25 | 71 | [65] |
| PU-Schaum | 2,6 | 9,1 | 0,75 | 7 | 20 | [65] |

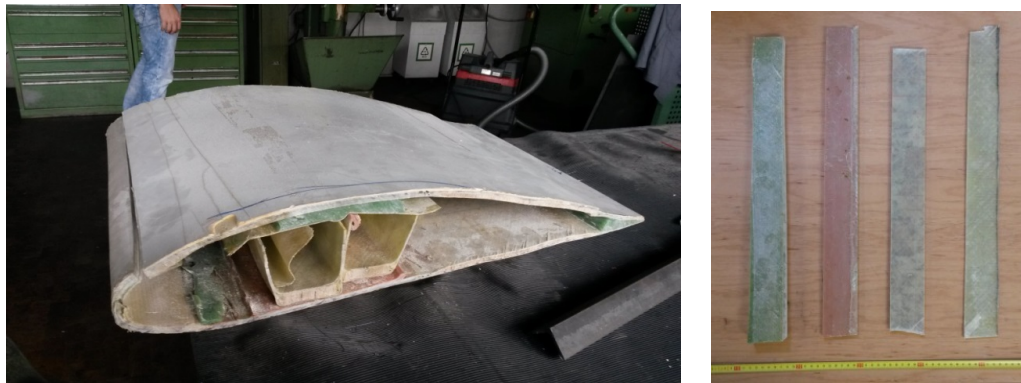


Abbildung 3.12: Zuschnitt eines GFK-Rotorblattsegments einer Windkraftanlage (links) in einzelne Streifen (rechts). Schnitte senkrecht zur Wölbung

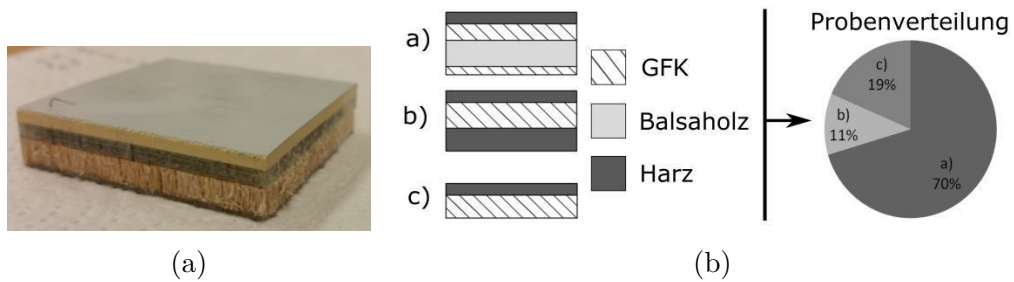


Abbildung 3.13: GFK-haltige Proben aus Rotorblattsegment. (a) Probenstück der Kategorie a; (b) Massenverteilung der Kategorien a,b,c nach [303]

Quantifizierung der Lochbildung

Zur Auswertung der in Abs. 5.2.2 gezeigten Lochbildung bei einer Pulsbehandlung von bidirektionalen Faserverbundwerkstoffen GFK und CFK maximaler Grundfläche ($59 \times 59 \text{ mm}^2$) wurde der Lochdurchmesser D_{Loch} mit einem Bildverarbeitungsprogramm (Inkscape 0.92.3) mittels manueller Anpassung eines Messkreises an den Lochrand vermessen (Abb. 3.14). Mit D_{Loch} und der Schichtdicke t ergibt sich die zylindrische Fläche $A_{\text{Zyl}} = \pi \cdot D_{\text{Loch}} \cdot t$. In Tab. 3.8 werden Druckfestigkeitswerte für bidirektionale GFK und CFK aufgelistet.

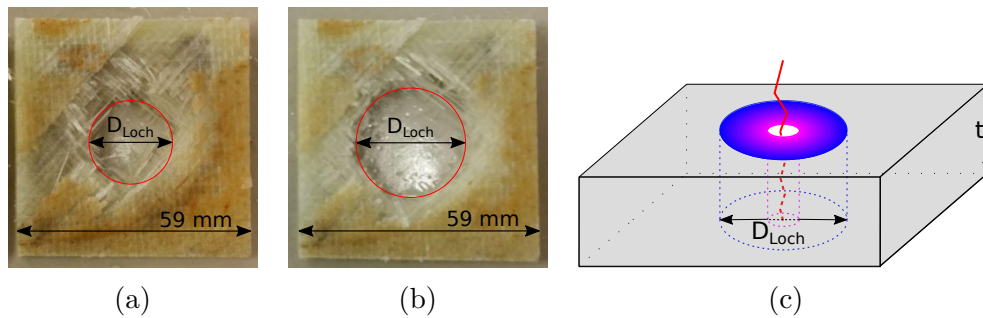


Abbildung 3.14: D_{Loch} bei EHF von GFK maximaler Grundfläche nach (a) $P=128$ und (b) $P=512$ bei $U=130$ kV. (c) Schema mit Schichtdicke t

Tabelle 3.8: Druckfestigkeit von bidirektionalem GFK und CFK nach [304]

| Eigenschaft | Faseranteil | Druckfestigkeit | Druckfestigkeit, Mittelw. |
|-------------|-------------|------------------------|---------------------------|
| Einheit | Vol.-% | N/mm^2 | N/mm^2 |
| GFK | 43 | 310 - 440 | 375 |
| CFK | 50 | 450 - 520 | 485 |

3.4.4 Kupferkies

Eine Probe Kupferkies (KK, porphyry copper ores, Prof. Bart Follink, Monash University, Clayton Campus, Victoria 3800, Australia) wurde von Prof. Christian Oehr (Fraunhofer IGB, Stuttgart) zur Verfügung gestellt. Die Gesamtmasse betrug 1422 g.

3.5 Analysenverfahren

3.5.1 Prozesswasseranalyse

Wasserproben (50 ml) wurden vor und nach einer Fragmentierung aus dem PG entnommen. Die elektrische Leitfähigkeit κ des Prozesswassers wurde mit einer Tauchsonde gemessen (GHM Messtechnik GmbH, Regenstauf, DEU).

GLF 100, Messbereich 0-2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Genauigkeit $\pm 0,5 \%$). Der pH-Wert des Prozesswassers wurde mit einem pH-Messgerät ermittelt (PCE Deutschland GmbH, Meschede, DEU. PCE-228). Der Messbereich betrug pH 0-14 und die Genauigkeit $\pm 0,02$ pH. Zur Filtration von Schwebstoffen unterhalb minimaler Siebmaschenweite von 125 μm wurde ein Aufbau aus Rundfilter (IDL GmbH & Co KG, Nidderau, DEU. D=240 mm, Aschegehalt: 0,007 Gew.-%), Büchner-Trichter (chemoLine GmbH, Hennef, DEU. D=240 mm), Saugflasche (chemoLine GmbH, Hennef, DEU. V=5 L) und Vakuumpumpe (KNF Neuberger GmbH, Freiburg, DEU. N 816.1.2 KT.18, Endvakuum 160 mbar abs.) eingesetzt. Es wurden Filter vom Typ Blau-/ und Schwarzband mit einer Porengröße von 2-3 μm und 20-25 μm eingesetzt.

3.5.2 Partikelgrößenanalyse

Mit einer Vibrationssiebmaschine (Retsch GmbH, Haan, DEU. AS 200 digit) wurden Materialproben in einzelne Korngrößenfraktionen aufgetrennt. Die verwendeten Maschenweiten in mm waren: 20 / 16 / 12,5 / 10 / 6,3 / 4 / 2,5 / 1,6 / 1 / 0,71 / 0,5 / 0,355 / 0,25 / 0,18 / 0,125. Vor einer Siebung wurde die Schwingungsamplitude in % und die Siebdauer in min bestimmt. Die tatsächlich erreichte Schwingungshöhe hängt von der Amplitude sowie der Schwingungsmasse ab. Die Schwingungsmasse ist die Summe aus Prüfsiebsatzmasse und untersuchter Probenmasse. Bei unterschiedlicher Schwingungsmasse führt dieselbe Amplitude zu unterschiedlichen Schwingungshöhen [305]. Die tatsächlich erreichte Schwingungshöhe wurde über einen optischen Effekt abgelesen (siehe Abb. A.1b). Der während einer Vibration auf der Anzeige sichtbare Schnittpunkt gibt die Schwingungshöhe zwischen 0 und 3 mm an [306]. Nach [305] liegt die optimale Schwingungshöhe im Bereich von 1 bis 1,3 mm. Für eine erfolgreiche Siebung müssen Partikel einerseits genug hoch über die

Sieboberfläche geworfen werden, um eine Neuorientierung und damit deren Durchgang zu ermöglichen. Eine zu große Schwingungshöhe führt bei kleinen Siebdurchmessern zur Bildung eines Partikelnebels, was ebenfalls den Durchgang durch die Sieboberfläche verhindert [305]. Nach [307] ist die benötigte Siebdauer für die meisten abriebfesten Stoffe dann erreicht, wenn die während einer Minute zusätzlich gesiebte Masse weniger als 0,1 % der Gesamtmasse beträgt. Ist der Siebdurchgang größer, sollte die Siebzeit verlängert werden. Für die Untersuchung freigelegter Glasfasern war eine Faserlängenanalyse erforderlich. Hierzu wurde die Software GSA Image Analyser (GSA GmbH, Rostock, DEU) verwendet (Abb. A.2a und A.2b). Diese Software konnte nur überkreuzungsfrei liegende Fasern vermessen. Die zu untersuchenden Fasern wurden deshalb vor einer Aufnahme auf der Kalibrieroberfläche mit einer Pinzette von Hand auf der Fotofläche ausgebreitet. Nach der Kalibrierung wurden die Fasern mittels Kontrastunterschieden erfasst. Die Faserlängenanalyse bestand aus einer Umrechnung gemessener Pixellänge anhand eines mitfotografierten Massbandes (Abb. A.2).

3.5.3 Nachweis von Metallen

Die Konzentration von Halbleitermetallen aus DPV-Proben und Kupfer aus KK wurde mittels nasschemischer und spektroskopischer Verfahren ermittelt. Das DPV-Prozesswasser wurde an der TU Darmstadt durch ICP-OES an Probenmengen von ca. 300 mg analysiert [308]. Der Kupfergehalt bei der Fragmentierung von KK wurde am Fraunhofer IGB mittels ICP-OES gemessen. Hierfür wurden pro Fraktion jeweils 3 g Probenmaterial in 12 ml HNO₃ gelaugt und gleichzeitig in einer Mikrowelle während 30 min auf 200 °C erhitzt. Die größte Fraktion (16-20 mm) konnte nicht vermessen werden, da die enthaltenen Körner zu groß waren. Daneben wurde für Feststoffproben

der Gehalt der Elemente Tellur und Indium mittels XRF an der Hochschule Pforzheim bestimmt. Das XRF-Messprogramm wurde dafür an der TU Darmstadt im Vorfeld mit einer 3-Punkte-Kalibration mittels nasschemischer Analyse auf die nachzuweisenden Elemente kalibriert.

ICP-OES

ICP-OES (“Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”) ist ein Verfahren zum quantitativen Nachweis metallischer Elemente. Hierbei wird eine Materialprobe soweit erhitzt, dass die Elemente ionisiert und in einen angeregten Zustand angehoben werden. Bei der Rückkehr auf einen tieferen Energiezustand wird Licht mit elementspezifischen Spektren emittiert. Die Intensität und Wellenlänge des emittierten Lichts kann nun zur Bestimmung von Elementen sowie deren Konzentration verwendet werden [309].

XRF

XRF (“X-Ray Fluorescence”) nutzt einen Röntgenstrahl einer Intensität von 12-80 keV, der auf eine Materialprobe gerichtet wird, welche dadurch angeregt wird und ihrerseits Röntgenwellen ausstrahlt. Diese von der Probe emittierten Röntgenwellen weisen ein elementspezifisches Spektrum auf, wodurch die elementare Zusammensetzung der Materialprobe ermittelt werden kann [8]. Mittels XRF können Elemente ab einer molaren Masse von Magnesium nachgewiesen werden. Bei leichteren Elementen ist die Intensität der Fluoreszenz zu schwach [310]. Das XRF-Handgerät an der Hochschule Pforzheim kann sowohl zur mobilen Elementbestimmung, als auch zum erhöhten Strahlenschutz in einem stationären Containment betrieben werden (Analyticon Instruments GmbH, Rosbach v.d. Höhe, DEU. RF-Spektrumanalysator, Modell Niton XL2air).

3.6 Versuchsdurchführung

Vor Durchführung eines Pulsversuches wurde das Probenmaterial gegebenenfalls zugeschnitten (22x22 oder 59x59 mm²) und anschließend gewogen (Abs. 3.7). Des Weiteren wurde das Prozessmedium bereitgestellt (Leitungswasser oder VE-Wasser) und dessen Temperatur, Leitfähigkeit und pH gemessen.

Standby-Verbrauch

Der Energieumsatz einer Fragmentieranlage ist höher als die Energiemenge, welche letztlich in HSE umgewandelt wird. Gründe für diesen Verlust sind einerseits Sicherheitsvorrichtungen bei einer Laboranlage sowie die Tatsache, dass Laboranlagen auf Benutzerfreundlichkeit und minimalen Probenverlust anstatt auf Prozesseffizienz optimiert werden [46]. Der Standby-Verbrauch wurde jeweils bei laufender Anlage über Nacht gemessen und vom Gesamtverbrauch während einer Pulsbehandlung abgezogen.

Spannungsbereich

Zur Bestimmung der minimalen Arbeitsspannung U_{\min} bei gegebenem f , d und Probenmaterial wurden beginnend ab dem Anlagenminimum von 90 kV jeweils 10 Pulstrigger auf eine noch unbehandelte Materialprobe abgegeben. Wenn es hierbei zu Fehlpulsen kam (=nur Trigger ohne Durchschlag), wurde die Spannung um 10 kV erhöht und der Vorgang wiederholt. Bei Fehlpulsen war nur der Puls-Trigger hörbar, nicht aber ein darauf folgender Durchschlag. Des Weiteren war die auf dem Display angezeigte Funkenergie bei Fehlpulsen mit lediglich $E_F=0-5$ J/Puls um zwei Größenordnungen kleiner als bei erfolgreichen Durchschlägen mit Werten von $E_F=80-240$ J/Puls. Die iterative Steigerung der Entladespannung wurde nach Erreichen von 10/10 erfolgreichen Entladungen bei der hiermit bestimmten U_{\min} beendet. Zur Bestimmung der

maximalen Arbeitsspannung U_{\max} wurden jeweils 50 Pulse beginnend beim Anlagenmaximum von $U=200$ kV aufgezeichnet. Falls die durchschnittlich erreichte Entladespannung außerhalb einer Toleranz von 10% der Zielspannung lag, wurde die Zielvorgabe um -10 kV gesenkt und der Vorgang wiederholt. U_{\max} war erreicht, sobald der erreichte Mittelwert um weniger als 10% von der Zielspannung abwich.

Probensicherung

Zur Probensicherung wurde der Inhalt des Prozessgefäßes (Prozesswasser und Feststoffpartikel) über ein Analysesieb mit Maschenweite 1 mm abgessogen. Dabei konnte das Prozesswasser entweder in einem Fass aufgefangen (Abb. D.6) oder über einen Partikelfilter (Maschenweite $20 \mu\text{m}$) umweltschonend in den Abfluss geleitet werden (Abs. 3.5.1). Nach dem Abgießen wurde das Sieb mit der fragmentierten Probe während 10 min in schiefer Lage abgetropft (Abb. D.6). Zur weiteren Trocknung wurde das Probenmaterial auf mehrlagigen Zellstofftüchern ausgelegt (Abb. D.5). Zur beschleunigten Trocknung von Proben geringer Korngröße (< 1 mm) wurde ein Vakuumtrockenschrank verwendet (Abb. D.5). Bei Anhaftung von Grenzkorn am Siebboden kam Druckluft zum Einsatz (Abb. D.7). In dieser Abbildung ist auch eine Übersicht des Aufbaus zur Probenentnahme dargestellt.

Rückführung bei Kupferkies

Zur erneuten Verwendung des Arbeitsmediums wurde das Prozessgefäß bei Versuchen mit Kupferkies zwischen einzelnen Entladungsserien über ein Sieb mit Maschenweite 1 mm in ein Fass entleert. Mit diesem Vorgehen wurden die Bedingungen einer kontinuierlichen Behandlung angenähert. Nach jeweils 10 Entladungen bei $U=200$ kV, $f=1$ Hz, $d=40$ mm wurde der Feststoffanteil > 1 mm nach der Entleerung getrocknet, gesiebt, gewogen und mit weiteren

10 Pulsen behandelt. Durch den Einsatz von saugfähigem Zellstoffpapier zur schnellen Trocknung zwecks Massenbestimmung zwischen einzelnen Pulsereihen waren Verluste unumgänglich. Nach 7 Serien betrugen die Handlingverluste total 21 g oder 1,5 % der Ausgangsmasse. Die Versuchsreihe wurde abgebrochen, sobald der Größtkorndurchmesser unter 20 mm fiel, was nach insgesamt 70 Entladungen der Fall war. Zum Schluss wurde das Prozesswasser mit einem Filter von 20 μm Porenweite gefiltert und der getrocknete Filterkuchen gewogen. Zur Schließung der Massenbilanz wurde die Filterfraktion zur Sieb-Feinstfraktion (0-1 mm) addiert.

Datenerfassung

Aufgrund der verwendeten Steuerung ist die SelFrag-Lab-Anlage nicht für eine automatische Datenausgabe ausgelegt [63]. Das Display zeigte jeweils lediglich die Daten der zuletzt durchgeführten Entladung an. Zur Aufzeichnung sämtlicher Werte für Spannung, Frequenz und Funkenenergie im Verlauf eines Pulsversuches wurde das Display deshalb mit einer handelsüblichen Kompaktkamera auf einem Stativ gefilmt. Die Daten wurden im Anschluss aus den Displayfilmen von Hand digitalisiert.

Korngrößenanalyse

Zur Korngrößenanalyse wurde die fragmentierte Partikelprobe durch einen Siebturm gesiebt (Abs. 3.5.2). Das Ergebnis einer Siebanalyse sind Massenwerte, welche von den eingesetzten Siebmaschenweiten zurückgehalten wurden. Die Siebmaschenweite entspricht dabei dem minimalen Partikeldurchmesser der Teilprobe, welche nach einer Siebung noch auf dem entsprechenden Sieb aufliegt. Der maximale Durchmesser einer Teilprobe wird durch das vorangehende, weitmaschigere Sieb bestimmt. Durch schrittweise Addition der Masse kann jene Teilprobe ermittelt werden, durch welche erstmals mehr

als 50% der Gesamtmasse (m_{50}) zurückgehalten wurde. Diese Teilprobe besteht aus Partikeln mit Durchmesser D_1 bis D_2 wodurch die kumulierte Masse von m_1 ($< m_{50}$) bis m_2 ($> m_{50}$) ansteigt. Der Mediandurchmesser D_{50} liegt somit zwischen D_1 und D_2 . Unter Annahme eines linear ansteigenden Durchmessers innerhalb einer Teilprobe wurde D_{50} mittels Interpolation zwischen den Messwertpaaren $[m_1, D_1]$ und $[m_2, D_2]$ berechnet (Gl. 3.28). Die Masse der Feinstfraktion wurde mittels Filtration (Abs. 3.5.1) und Veraschung (Abs. 3.7) bestimmt. Zur Verwendung von Gl. 3.28 bei einer Faserlängenanalyse steht m für die Anzahl Fasern mit Faserlänge D . D_{50} entspricht dann der Medianlänge.

$$\begin{aligned} \frac{D_2 - D_{50}}{D_2 - D_1} &= \frac{m_2 - m_{50}}{m_2 - m_1} \\ D_2 - D_{50} &= (D_2 - D_1) * \frac{m_2 - m_{50}}{m_2 - m_1} \\ D_{50} &= D_2 - (D_2 - D_1) * \frac{m_2 - m_{50}}{m_2 - m_1} \end{aligned} \quad (3.28)$$

Sphärizität

Die Sphärizität von Partikeln wurde mittels QICPIC bestimmt. Die Spezifikationen der verwendeten QICPIC-Anlage waren: Hersteller Sympatec GmbH, Standort Fraunhofer ICT, Messbereich 0,02-6,82 mm, Bildrate 290 Hz, Dispergierer GRADIS, Förderrate 10% mittels VIBRI.

3.7 Weitere Methoden und Geräte

Schneidmühle

Als Vergleich zur Zerkleinerungswirkung von HSE mit mechanischer Zerkleinerung wurde an der Hochschule Pforzheim eine Schneidmühle betrieben (Retsch GmbH, SM 200, 400 V CEE, 2,2 kW). Für diese Schneidmühle (SM) standen verschiedene Siebeinsätze zur Verfügung. Die Kantenlängen der qua-

dratischen Sieböffnungen betragen 1/4/10/20 mm.

Stromzähler

Zur Messung des Stromverbrauches von Starkstromanlagen wurde ein Stromzähler (PCE Deutschland GmbH, Meschede, DEU. Easycount-3-32-A, 400 V CEE) zwischen Stromanschluss und Netzteil der jeweiligen Anlage geschaltet. Der Stromzähler verfügte über eine Messauflösung von 0,1 kWh und eine Genauigkeit von ± 1 % (relativer Fehler zwischen zwei Messwerten).

Waagen

Zur Bestimmung der Probenmasse waren drei Waagen mit unterschiedlichem Messbereich zugänglich. Die zugehörigen Spezifikationen sind in Tabelle 3.9 dargestellt. Der Konvention des Herstellers folgend werden in dieser Tabelle Variablen für Ablesbarkeit (d) und Eichwert (e) verwendet. Alle drei Waagen stammten von demselben Hersteller (KERN & SOHN GmbH, Balingen-Frommern, DEU).

Tabelle 3.9: Waagen der Fa. Kern & Sohn GmbH

| Bezeichnung | Typ | Messbereich | d | e |
|-------------|-------------|--------------|--------|------|
| Fein | ABT 220-5DM | 1 mg – 220 g | 0,1 mg | 1 mg |
| Mittel | 573-46NM | 5 g – 6500 g | 0,1 g | 1 g |
| Grob | DS 60K0.2 | - 60100 g | 0,2 g | - |

Kohlenstoffmonoxid-Sensor

Auf Anraten von Dr. Alexander Weh (Technikumsleiter der Selfrac AG) bzgl. Fragmentierungsversuchen organischer Komponenten wurde in unmittelbarer Nähe zur Selfrac-Anlage ein Sensor für Kohlenstoffmonoxid angebracht (Elektrotechnik Schabus GmbH, Stephanskirchen, DEU. CO Function Gas Alarm

GX-C2, Alarmschwelle 200 ppm CO).

Vakuumentrockenschrank

Zur Probentrocknung bei 105 °C während 15 min kam ein Vakuumentrockenschrank zum Einsatz (Thermo Electron LED GmbH, Langenselbold, DEU. Vacutherm VT 6025, Maximaltemperatur 200 °C). Zur schnelleren Probentrocknung wurde dieser mit der vorhandenen Vakuumpumpe bei einem Absolutdruck von 0,4 bar betrieben (Abs. 3.5.1).

Veraschung

Veraschungsversuche wurden in einem Ausbrennofen an der Hochschule Pforzheim durchgeführt (Carbolite Gero GmbH & Co. KG, Neuhausen, DEU. Ashing Furnace AAS 11/7, Dauerbetrieb bis 1000 °C). Zur Bestimmung des Harzanteils H wurde eine Probe von jeweils 5 g in einem Keramiktiegel während 30 min bei 600 °C verascht.

Ultra-Zentrifugalmühle

Zur Feinzerkleinerung wurde eine Ultra-Zentrifugalmühle eingesetzt (Retsch GmbH, Haan, DEU. ZM200, Siebeinsatz 250 μm , Drehzahlbereich 6-18 kU/min). Das Aufgabegut eines Mahlvorganges war dabei vom Hersteller auf ein Volumen von 300 ml und eine Einzelkorngroße von 10 mm begrenzt. Zur Versprödung wurden DPV-Proben vor einer Mahlung in flüssigem Stickstoff gekühlt.

Fehlerrechnung

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Wiederholungsmessungen entspricht die Länge der Fehlerbalken der doppelten Standardabweichung (σ). Bei der Umrechnung von Messwerten hin zu Kennwerten mussten die enthaltenen

Fehler berücksichtigt werden. Ausgehend von beispielhaften Messwerten a und b und dem Resultat Q wurden die entsprechenden Fehlerwerte δa und δb nach [311] zum neuen Fehler δQ umgerechnet (siehe Gl. 3.29 und 3.30).

$$\begin{aligned}
 Q = a + b \quad \text{ODER} \quad Q = a - b \\
 \delta Q = \sqrt{(\delta a)^2 + (\delta b)^2}
 \end{aligned}
 \tag{3.29}$$

$$\begin{aligned}
 Q = a * b \quad \text{ODER} \quad Q = a/b \\
 \delta Q = |Q| * \sqrt{\left(\frac{\delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\delta b}{b}\right)^2}
 \end{aligned}
 \tag{3.30}$$

SNR

Im Zuge der Auswertung von Emissionsspektren aus HSE wurde das Signal-Rausch-Verhältnis (Engl. signal-to-noise ratio, SNR) verwendet. Es wurden nur Messungen ab $SNR \geq 10$ ausgewertet.

$$SNR = \frac{\text{Amplitude Signal}}{\text{Amplitude Rauschen}} \geq 10
 \tag{3.31}$$

4 Modellversuche zu Zerkleinerungsmechanismen

Zur Aufklärung der Zerkleinerungsmechanismen bei der Fragmentierung mittels HSE wurden Versuche mit Modellkörpern aus Kalk-Natron-Glas und Aluminiumoxid durchgeführt (Abs. 5.1) und mittels Kennwertbildung quantifiziert (Abs. 3.3). Kalk-Natron-Glas ist der Hauptbestandteil von Dünnschicht-Solarmodulen, wodurch eine Verknüpfung mit Anwendungsversuchen aus dem Sekundärsektor erreicht wurde (Abs. 5.2.1.3 und 5.2.1.4). Die zusätzlichen Versuche mit Aluminiumoxid dienen der Identifikation möglicher Unterschiede im Zerkleinerungsverhalten eines anderen, ebenfalls industriell breit eingesetzten Materials. Bei beiden Probenmaterialien wurden kugelförmige Füllkörper aus der Verfahrenstechnik mit einem Durchmesser von 16 mm verwendet [274, 275]. Zur Unterscheidung einzelner Zerkleinerungsmechanismen wurden zusätzlich bruchfeste Kugeln aus Naturkautschuk (Gummi) mit einem Durchmesser von ebenfalls 16 mm eingesetzt [312]. Nach [13] wird Gummi bei Normalbedingungen durch Einwirkung von HSE nicht fragmentiert, was mittels Vorversuchen bestätigt wurde (S. 98). Des Weiteren wurde eine Positionierhilfe aus ABS konstruiert und gefertigt (Abb. 3.3), mit welcher unterschiedliche Konfigurationen des Probenmaterials im Behandlungsraum ermöglicht wurden und somit einzelne Zerkleinerungsmechanismen voneinander isoliert untersucht werden konnten. Ziel dieser Modellversuche war der quantitative Nachweis möglicher Unterschiede der beteiligten Zerkleinerungsmechanismen (Abs. 4.1).

4.1 Hypothese

Bei der Fragmentierung von Feststoff-Proben in einem Wasserbad mittels HSE wurde, basierend auf dem bisherigen Prozessverständnis (Abs. 2.1.2), eine Überlagerung folgender Zerkleinerungsmechanismen angenommen:

1. Elektrodynamischer Effekt (EDE): Die Entladung erfolgt durch den Feststoff hindurch, womit Druckwellen innerhalb des Probenmaterials ausgelöst werden und zu dessen Zerkleinerung führen [11, 13].
2. Elektrohydraulischer Effekt (EHE): Die Entladung erfolgt durch das umgebende Wasser und löst Druckwellen aus, welche auf die Probenoberfläche treffen und so zu einer indirekten Zerkleinerung führen [10, 313].
3. Autogener Mahleffekt (AME): Das Probenmaterial wird durch Druckwellen angrenzender Entladungen im Prozesswasser bewegt. Aufgrund des Aufpralls einzelner Probenstücke untereinander kommt es zu deren Zerkleinerung [314, 315].
4. Heterogener Mahleffekt (HME): Das Probenmaterial wird durch Druckwellen angrenzender Entladungen im Prozesswasser bewegt. Aufgrund von Stoßvorgängen einzelner Probenstücke mit bruchfestem Füllmaterial (Gummikugeln) sowie mit der Gefäßinnenwand kommt es zur Probenzerkleinerung [316, 317].

Mit einem Entladungsverlauf innerhalb der aufzutrennenden Feststoffprobe wurde für den EDE der größte Anteil am Zerkleinerungserfolg erwartet. Aufgrund einer vorangehenden Impulsübertragung durch EDE oder EHE sowie Stoßverlusten und Reibungseffekten im Arbeitsmedium wurde für den AME

der geringste Anteil an der Zerkleinerungswirkung erwartet. Da das Prozessgefäß mit HDPE ausgekleidet ist und der Flächenanteil der Elektroden aus Arbeitsstahl (1.4301) im Vergleich zur Gefäßinnenwand bis zur Höhe der Anodenspitze mit 2,8 % sehr gering ist, wurde der HME als vernachlässigbar angenommen.

4.2 Statistische Versuchsplanung

Nach [318] wurden die Einflussgrößen einer Versuchsreihe als Parameter bezeichnet. Aus der Gesamtheit der Parameter wurde für den Versuchsplan eine Teilmenge aus sogenannten Faktoren ausgewählt. Im Gegensatz zu den restlichen Parametern, welche während der gesamten Versuchsreihe konstant blieben (Tab. 4.1), wurden für Faktoren unterschiedliche Werte (=Stufen) untersucht. Dabei sollen nach [318,319] die Faktoren mit dem voraussichtlich größten Einfluss auf die Versuchsergebnisse ausgewählt und im Zweifelsfall eine höhere Anzahl an Faktoren getestet werden. Um Kompatibilitätsprobleme zu umgehen, bietet sich nach [318] in der Praxis oft eine Gruppierung in mehrere voneinander unabhängige Versuchspläne an. Zur Untersuchung von Zerkleinerungsmechanismen beim Einsatz von HSE wurden in dieser Arbeit vier Versuchspläne umgesetzt (Tab. 4.2). Die SelFrag-Anlage wurde über die vier Eingabeparameter Pulsanzahl (P), Entladespannung (U), Elektrodenabstand (d) und Pulsfrequenz (f) angesteuert (Wertebereiche in Tab. 3.1). Je größer der Wert für d, desto höher wird auch die für einen erfolgreichen Durchschlag benötigte U [320]. Zur Ermöglichung eines möglichst großen Prozessfensters für U und somit die Identifikation eines möglichen Einflusses der Spannung auf die Zerkleinerungswirkung wurde d konstant und unter Berücksichtigung des Mindestabstandes von 5mm minimal gehalten [63]. Mit einem Kugeldurchmesser von 16 mm ergab sich für d ein Wert von 21

mm. Von den vier Eingabeparametern der SelFrag-Anlage wurden somit P, U und f als variable Faktoren für Modellversuche ausgewählt. Als vierter Faktor wurde die Konfiguration (K) des Probenmaterials im Prozessgefäß einerseits mit PH über die Position einer Bruchkugel und andererseits ohne PH über die Anzahl Bruchkugeln variiert (Abs. 4.3). Die Zerkleinerungswirkung von HSE wurde demnach mittels vier variablen Faktoren (P, U, f und K) untersucht. Zur Verringerung des Versuchsaufwandes bei gleichzeitig minimalem Informationsverlust wurde eine statistische Versuchsplanung nach dem Yates-Standard durchgeführt [318]. Der resultierende, teilfaktoriel- le Versuchsplan umfasste bei vier Faktoren (P, U, f und K) und zwei Stufen (+/-) insgesamt acht Einzelversuche (Tab. 4.2). Zzgl. fünf Wiederholungsmessungen zur Bestimmung der Streuung ergaben sich 13 Einzelversuche pro Versuchsplan. Der Yates-Versuchsplan in Tab. 4.2 entspricht einem Gleichungssystem mit acht Gleichungen und 16 Unbekannten (zwei Unbekannte pro Gleichung). Hierbei liegen die vier Haupteffekte (P, U, f und K) mit den Dreifachwechselwirkungen wie PUK vermischt vor. Da die Wechselwirkungsterme höherer Ordnung nach [318, 319] in guter Näherung zu Null gesetzt werden können, lassen sich die Haupteffekte wie auch die Gesamtmittelwerte sicher bestimmen. Die paarweise vermischten Zweifachwechselwirkungen wie PU mit fK lassen sich nicht eindeutig zuordnen, was den Preis für die gesteigerte Effizienz darstellt [318]. Um einzelne Zerkleinerungsmechanismen voneinander getrennt zu untersuchen, wurden die Versuche in Versuchspläne mit und ohne Positionierhilfe (PH) gruppiert. Dadurch ergaben sich jeweils zwei Versuchspläne mit unterschiedlicher Konfigurationspaarung (K1/2 und K3/4, siehe Abs. 4.3). Für Glaskugeln umfassten diese zwei Versuchspläne die Versuchs-ID 1-13 und 14-26 (Tab. 4.3). Für Keramikkugeln umfassten diese zwei Versuchspläne die Versuchs-ID 27-39 und 40-52 (Tab. 4.4). Aus

MODELLVERSUCHE ZU ZERKLEINERUNGSMECHANISMEN

den jeweils zwei Konfigurationen mit und ohne PH (Abs. 4.3) sowie den zwei unterschiedlichen Materialtypen Glas und Keramik (Abs. 3.4.1) ergaben sich letztlich vier Versuchspläne (Tab. 4.2). Für jeden Versuchsplan wurden die vier Faktoren (P, U, f und K) auf jeweils 2 Stufen (+/-) variiert. Zur Bestimmung der Wertebereiche für P und U wurden Vorversuche durchgeführt (Abs. 4.6). Während dieser Vorversuche wurde zunächst der Spannungsbereich durch Ermittlung von Minimal- und Maximalspannung eingegrenzt. Im Anschluss wurde bei Minimalspannung die maximale Pulsanzahl ermittelt, welche eine Zerkleinerung von $> 80\%$ der Probenmasse auf $< 10\%$ der Ausgangsgröße ermöglicht. Die minimale Pulsanzahl entspricht der Hälfte der maximalen Pulsanzahl. Für den Faktor f wurden die zwei Stufen mit dem Wertebereich der Anlage auf 1 und 5 Hz festgelegt. Die einzelnen Stufen des Faktors K werden in Abs. 4.3 erläutert. Zur Ermittlung der Streubreite (σ) wurden pro Versuchsreihe jeweils 5 Wiederholungsversuche durchgeführt (Tab. 4.3 und 4.4). Auf Basis von Vorversuchen wurden hierfür die Faktorstufen ausgewählt, welche eine maximale Streubreite der ermittelten Kennwerte ergaben.

Tabelle 4.1: Konstante Parameter während der Modellversuche mit Kugeln aus Glas und Keramik. Äquivalenter Durchmesser ($D_{\text{äq}}$) für Keramikproben nach Gl. 4.1 auf S. 99.

| Parameter | Variable | Einheit | Werte |
|-----------------------------|-----------------|-------------------------|-------|
| Kapazität der Anlage | C | nF | 37,5 |
| Elektrodenabstand | d | mm | 21 |
| Kugeldurchmesser Glas | D_0 | mm | 16,08 |
| Kugeldurchmesser Keramik | $D_{\text{äq}}$ | mm | 17,71 |
| Prozesswasser Leitfähigkeit | $\gamma_{W,0}$ | $\mu\text{S}/\text{cm}$ | 1 |
| Prozesswasser Temperatur | $T_{W,0}$ | $^{\circ}\text{C}$ | 25 |
| Prozesswasser Volumen | V | L | 2,6 |

Tabelle 4.2: Ein teilfaktorieller Versuchsplan mit vier Faktoren (P, U, f und K) und zwei Stufen (-/+) nach Yates [318] umfasst acht Einzelversuche. IDs für die hier umgesetzten Versuchspläne (V1-V4)

| P | U | PU | f | Pf | Uf | K | ID | | | |
|-----|-----|----|-----|----|----|-----|----|----|----|----|
| UfK | PfK | fK | PUK | UK | PK | PUf | V1 | V2 | V3 | V4 |
| - | - | + | - | + | + | - | 1 | 14 | 27 | 40 |
| + | - | - | - | - | + | + | 2 | 15 | 28 | 41 |
| - | + | - | - | + | - | + | 3 | 16 | 29 | 42 |
| + | + | + | - | - | - | - | 4 | 17 | 30 | 43 |
| - | - | + | + | - | - | + | 5 | 18 | 31 | 44 |
| + | - | - | + | + | - | - | 6 | 19 | 32 | 45 |
| - | + | - | + | - | + | - | 7 | 20 | 33 | 46 |
| + | + | + | + | + | + | + | 8 | 21 | 34 | 47 |

4.3 Konfiguration der Modellversuche

Zur Trennung und Quantifizierung einzelner Zerkleinerungsmechanismen wurde das Modellmaterial aus Kalk-Natron-Glas (Glas) resp. Aluminiumoxid (Keramik) zusammen mit bruchfesten Kugeln aus Naturkautschuk (Gummi) mit vier verschiedenen Kugel-Konfigurationen untersucht (K1-K4, Abb. 4.1, 4.2, 4.3 und 4.4). Die verwendeten Versuchsparameter sind in Tab. 4.3 und 4.4 aufgelistet. Die Summe aus der Anzahl Bruchkugeln N_{BK} und Gummikugeln N_{GK} wurde dabei mit N_K bezeichnet. Bei den Versuchen ID 1-13 und 27-39 wurde jeweils eine Bruchkugel (weiss) aus Glas und Keramik zusammen mit 15 Gummikugeln (schwarz) auf einer Positionierhilfe (PH) aus ABS (hellgrau) platziert (Übersicht in Abb. 4.1, Detailansicht in Abb. 4.2). Die Fragmentierung fand mittels HSE (rote, gezackte Linie) in VE-Wasser (blau) statt. In der Detailansicht wurden Druckschwankungen (Bogenlinien) und dadurch ausgelöste Stoßvorgänge (Pfeile) sowie Zerkleinerungsvorgänge

(kleine Zackenlinien) skizziert. Die Bruchkugel befand sich entweder auf der Kathodenspitze (K1, Abb. 4.1a und A.7a) oder auf der Stirnfläche der PH (K2, Abb. 4.1b und A.7b).

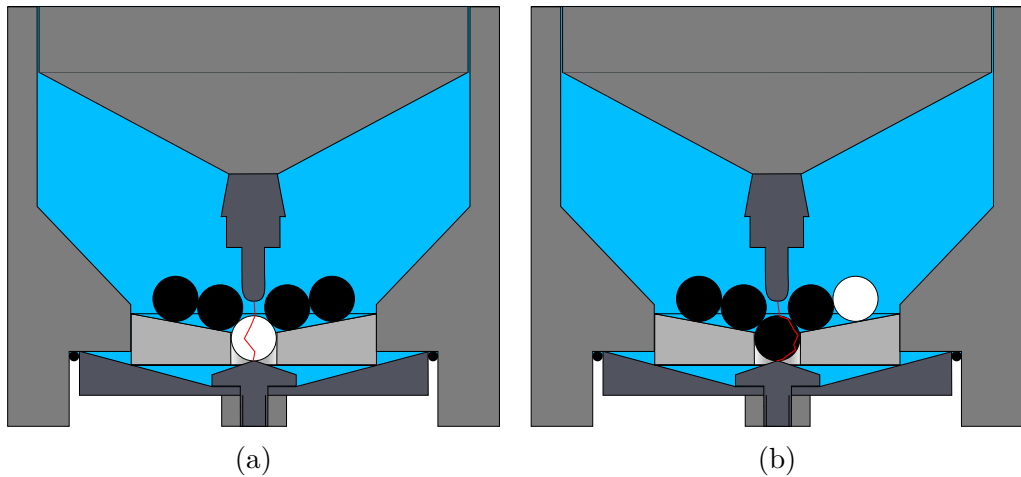


Abbildung 4.1: Konfigurationen zur Maximierung des EDE (a, K1) und EHE (b, K2) mit PH

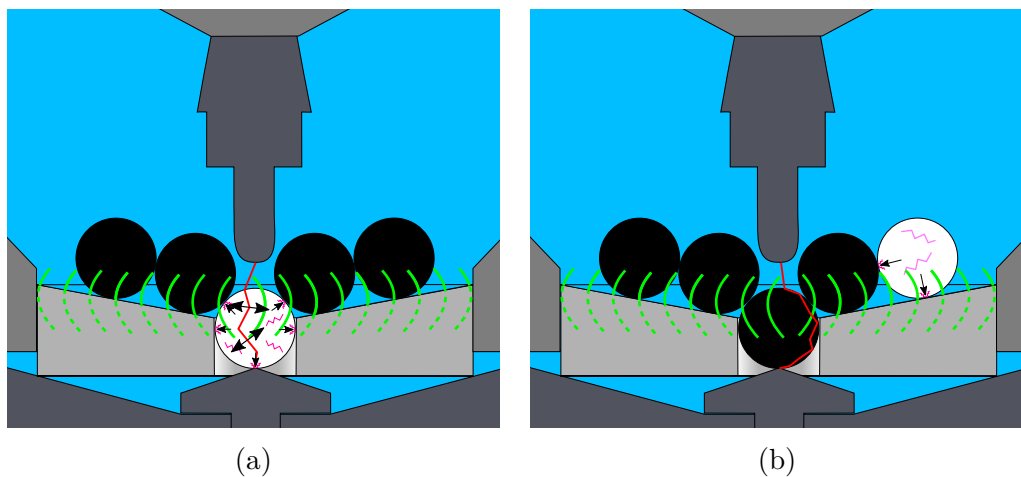


Abbildung 4.2: Detailansichten der Konfigurationen zur Maximierung des EDE (a, K1) und EHE (b, K2) mit PH

Zur Stufenbezeichnung in der statistischen Versuchsplanung wurde die unterschiedliche, radiale Position einer Bruchkugel mit Pos- (Mitte, in der Bohrung) und Pos+ (Rand, auf der Stirnfläche) bezeichnet. Der AME wurde

aufgrund minimaler Probenmenge von lediglich einer Bruchkugel bei Versuchen mit PH minimiert. Durch Positionierung einer einzigen Bruchkugel auf der Kathodenspitze (K1) und anschliessender Befüllung des Prozessgefäßes mit Gummikugeln wurde ein Entladungsverlauf durch die Bruchkugel hindurch begünstigt. In dem Gemisch aus Bruchmaterial, Gummi und Wasser wies der Bruchanteil (Glas oder Keramik) zudem die niedrigste Durchschlagsfestigkeit auf (Tab. 3.5), was ebenfalls einen Entladungsverlauf durch die Bruchkugel begünstigte. Aus diesen Gründen wurde bei K1 der EDE als Haupt-Zerkleinerungsmechanismus angenommen. Für K2 wurden zuerst die Gummikugeln eingefüllt und die einzelne Bruchkugel erst zuletzt am Rand der PH-Stirnfläche platziert. Aufgrund der Gummikugeln im Entladungsbereich wirkte in diesem Fall kein EDE auf die Bruchkugel. In K2 wurde somit der EHE als Haupt-Zerkleinerungsmechanismus angenommen.

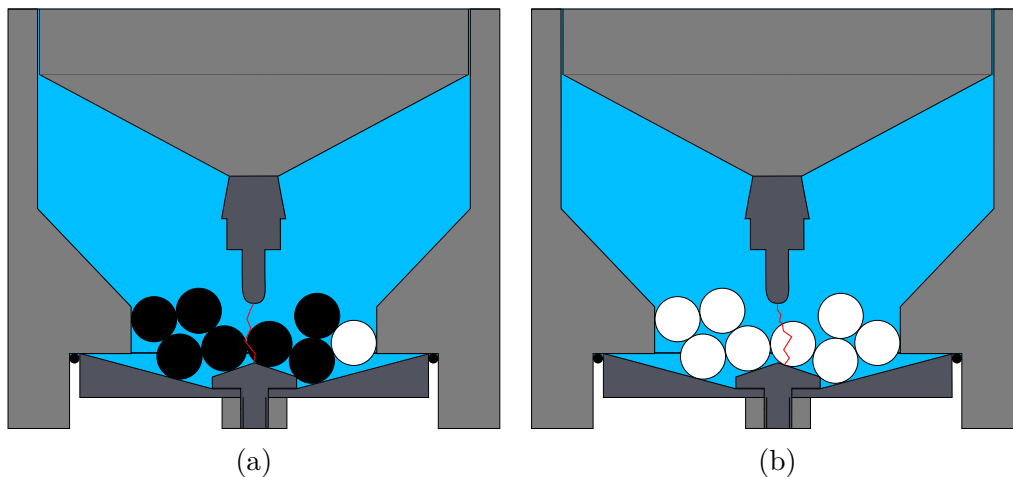


Abbildung 4.3: Konfigurationen zur Maximierung des EHE (a, K3) sowie zur Effektüberlagerung (b, K4) ohne PH

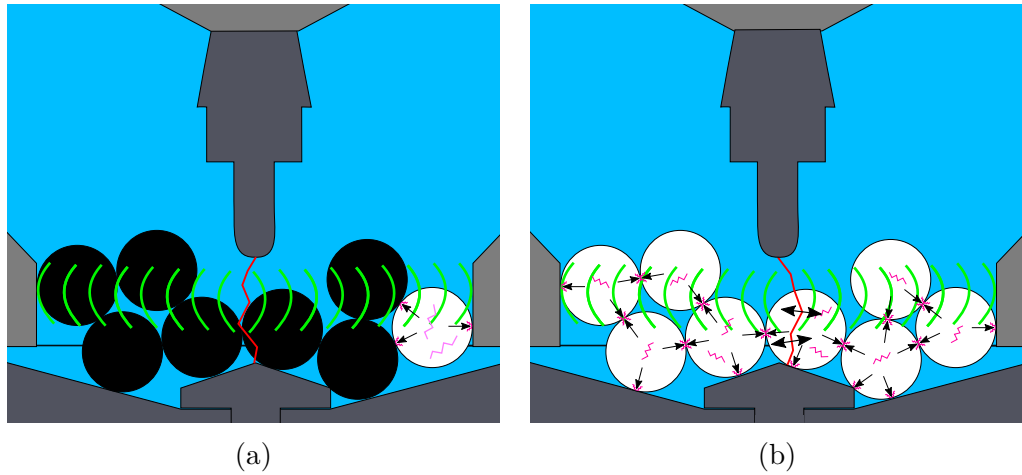


Abbildung 4.4: Detailansichten der Konfigurationen zur Maximierung des EHE (a, K3) sowie zur Effektüberlagerung (b, K4) ohne PH

Tabelle 4.3: Versuchsparameter zur Fragmentierung von Glaskugeln bei einer Konfiguration mit und ohne PH

| ID | P | U | f | K | N _K | N _{BK} | Pos | PH |
|-------|----|-----|----|----|----------------|-----------------|------|------|
| # | # | kV | Hz | - | # | # | mm | - |
| 1 | 20 | 130 | 1 | K2 | 16 | 1 | 8-42 | mit |
| 2 | 40 | 130 | 1 | K1 | 16 | 1 | 0 | mit |
| 3 | 20 | 160 | 1 | K1 | 16 | 1 | 0 | mit |
| 4 | 40 | 160 | 1 | K2 | 16 | 1 | 8-42 | mit |
| 5 | 20 | 130 | 5 | K1 | 16 | 1 | 0 | mit |
| 6 | 40 | 130 | 5 | K2 | 16 | 1 | 8-42 | mit |
| 7 | 20 | 160 | 5 | K2 | 16 | 1 | 8-42 | mit |
| 8 | 40 | 160 | 5 | K1 | 16 | 1 | 0 | mit |
| 9-13 | 20 | 130 | 5 | K2 | 16 | 1 | 8-42 | mit |
| 14 | 40 | 130 | 1 | K3 | 24 | 1 | 0-42 | ohne |
| 15 | 80 | 130 | 1 | K4 | 24 | 24 | 0-42 | ohne |
| 16 | 40 | 160 | 1 | K4 | 24 | 24 | 0-42 | ohne |
| 17 | 80 | 160 | 1 | K3 | 24 | 1 | 0-42 | ohne |
| 18 | 40 | 130 | 5 | K4 | 24 | 24 | 0-42 | ohne |
| 19 | 80 | 130 | 5 | K3 | 24 | 1 | 0-42 | ohne |
| 20 | 40 | 160 | 5 | K3 | 24 | 1 | 0-42 | ohne |
| 21 | 80 | 160 | 5 | K4 | 24 | 24 | 0-42 | ohne |
| 22-26 | 40 | 130 | 5 | K4 | 24 | 24 | 0-42 | ohne |

Tabelle 4.4: Versuchsparameter zur Fragmentierung von Keramikugeln bei einer Konfiguration mit und ohne PH

| ID | P | U | f | K | N _K | N _{BK} | Pos | PH |
|-------|-----|-----|----|----|----------------|-----------------|------|------|
| # | # | kV | Hz | - | # | # | mm | - |
| 27 | 20 | 150 | 1 | K1 | 16 | 1 | 0 | mit |
| 28 | 40 | 150 | 1 | K2 | 16 | 1 | 8-42 | mit |
| 29 | 20 | 170 | 1 | K2 | 16 | 1 | 8-42 | mit |
| 30 | 40 | 170 | 1 | K1 | 16 | 1 | 0 | mit |
| 31 | 20 | 150 | 5 | K2 | 16 | 1 | 8-42 | mit |
| 32 | 40 | 150 | 5 | K1 | 16 | 1 | 0 | mit |
| 33 | 20 | 170 | 5 | K1 | 16 | 1 | 0 | mit |
| 34 | 40 | 170 | 5 | K2 | 16 | 1 | 8-42 | mit |
| 35-39 | 20 | 170 | 5 | K1 | 16 | 1 | 0 | mit |
| 40 | 320 | 150 | 1 | K3 | 12 | 1 | 0-42 | ohne |
| 41 | 640 | 150 | 1 | K4 | 12 | 12 | 0-42 | ohne |
| 42 | 320 | 170 | 1 | K4 | 12 | 12 | 0-42 | ohne |
| 43 | 640 | 170 | 1 | K3 | 12 | 1 | 0-42 | ohne |
| 44 | 320 | 150 | 5 | K4 | 12 | 12 | 0-42 | ohne |
| 45 | 640 | 150 | 5 | K3 | 12 | 1 | 0-42 | ohne |
| 46 | 320 | 170 | 5 | K3 | 12 | 1 | 0-42 | ohne |
| 47 | 640 | 170 | 5 | K4 | 12 | 12 | 0-42 | ohne |
| 48-52 | 320 | 170 | 5 | K4 | 12 | 12 | 0-42 | ohne |

Bei den Versuchen ID 14-26 resp. 40-52 wurde das Modellmaterial aus Glas und Keramik ohne PH behandelt (Übersicht in Abb. 4.3 und Detailansicht in Abb. 4.4). Bei K3 wurde eine Bruchkugel mit Gummikugeln vermischt (Abb. 4.3a und A.8a). Bei K4 wurden nur Bruchkugeln (entweder Glas oder Keramik) ohne Gummikugeln fragmentiert (Abb. 4.3b und A.8b). Zur Stufenbezeichnung in der statistischen Versuchsplanung wurde die unterschiedliche Anzahl an Bruchkugeln mit BK- (eine Bruchkugel mit Gummikugeln) und BK+ (nur Bruchkugeln) bezeichnet. Ähnlich wie bei K2 lagen auch bei K3 aufgrund des geringen Volumenanteils an Bruchmaterial von 4,4 und 12,3 Vol.-% für Glas und Keramik hauptsächlich Gummikugeln im Entladungsbereich, wodurch sowohl der EDE, als auch der AME minimiert wurden. Als

Haupt-Zerkleinerungsmechanismus wurde für K3 somit der EHE angenommen. Bei K4 wurde eine Überlagerung der drei Zerkleinerungsmechanismen EDE, EHE und AME angenommen. Bei gleichem Energieeintrag wurde für K4 im Vergleich zu K3 somit ein höherer Zerkleinerungsgrad erwartet.

Gummikugeln

Nach [13] wird Gummi unter Einwirkung von HSE praktisch nicht zerkleinert. Die Fragmentierbeständigkeit von Gummikugeln wurde mittels Vorversuchen bestätigt. Dabei wurde jeweils eine noch unbehandelte Gummikugel mittels PH auf der Kathodenspitze positioniert und mit einer exponentiell ansteigenden Pulsanzahl bis $P=512$ behandelt. Wie in Abb. A.6a gezeigt, führte eine Behandlung mit 512 HSE im Vergleich zu 128 Pulsen lediglich zum oberflächlichen Einbrand einer größeren Anzahl an Streamern. Diese Abbrandspuren gingen mit einem leichten Masseverlust der Gummikugeln von 0,2 Gew.-% / 100 Pulse einher (Abb. A.4). Die Lebensdauer einer PH wurde auf den Bereich zwischen 384 und 512 Pulse festgelegt (Abb. A.6b, 2 Wdh.).

Probenmasse und Anzahl Bruchkugeln

Beim Probenmaterial Glas ließ sich der Behandlungsraum für BK+ mit 24 Bruchkugeln bei einer Gesamtmasse von 131 g befüllen. Zur Erreichung derselben Gesamtmasse im Fall von Keramikugeln ergaben sich insgesamt 12 Bruchkugeln. Neben einer deutlich höheren Dichte waren die Keramik-Mahlkugeln trotz Herstellerangabe von $D=16$ mm mit einem Äquivalentdurchmesser von $D_{\text{äq}}=17,71$ mm (Gl. 4.1) etwas größer als die Vergleichskugeln aus Glas. Hierbei wiesen Keramikugeln einen zylindrischen Mittelbereich mit $D=16$ mm auf, welcher pillenförmig von zwei Halbkugeln abgeschlossen wurde. Der Äquivalentdurchmesser $D_{\text{äq}}$ wurde mit der Kugelmasse m und Dichte ρ über das Kugelvolumen V wie folgt berechnet.

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{\pi * (D_{\ddot{a}q})^3}{6} \quad (4.1)$$

$$D_{\ddot{a}q} = \left(\frac{6 * \frac{m}{\rho}}{\pi} \right)^{1/3}$$

Prozessfenster

Bei Vorversuchen mit Keramikugeln waren bei der Bestimmung der Minimalspannung (U_{\min}) bei 130 kV im Gegensatz zu Glaskugeln weniger als 10/10 erfolgreiche Durchschläge möglich. Ein möglicher Grund hierfür ist der bereits zuvor identifizierte Spannungsabfall der Anlage, vermutlich aufgrund einer Akkumulation von Abbrandpartikeln innerhalb der Funkenstrecke. Trotz eines Austausches der Filter-/ und Lüftereinheit der SelFrag-Anlage konnte dieses Problem im Verlauf dieser Arbeit nicht behoben werden. Die von SelFrag empfohlene Wartung inkl. eines Ausbaus der Funkenstrecke wurde nach Rücksprache mit Prof. Jörg Woidasky bis zum Abschluss der hier beschriebenen Arbeiten ausgesetzt, da Versuche vor und nach einer solch tiefgreifenden Wartung nicht vergleichbar gewesen wären. Zur Erreichung eines möglichst großen Spannungsfensters zur Effektuntersuchung bei der Zerkleinerung von Keramikugeln wurde für dieses zweite Modellmaterial der Elektrodenabstand von 21 auf 18 mm leicht verringert und das Spannungs-Zielfenster von 130-160 auf 150-170 kV verschoben. Durch diese Parameteranpassung konnten die Vorgaben für 10 von 10 erfolgreichen Durchschlägen bei U_{\min} sowie einer Spannungsschwankung innerhalb einer Toleranz von 10% bei U_{\max} eingehalten werden. Dieses Vorgehen ermöglichte trotz des limitierten Anlagen-Prozessfensters eine Identifikation möglicher Effekte der Entladespannung auf das Trennergebnis von Keramikugeln vor einer tiefgreifenden Wartung der Funkenstrecke.

4.4 Störgrößen

Zur Versuchsplanung wurden zusätzlich noch Stoßeﬀekte als Störgrößen berücksichtigt. Durch die elasto-plastische Verformung des Probenmaterials wurde ein Teil der zugeführten Funkenenergie direkt in Wärme umgesetzt und stand somit nicht für Zerkleinerungseﬀekte zur Verfügung. Nach [321] können Stoßvorgänge unter Annahme einer sehr kurzen Stoßdauer und der Vernachlässigung einer Lageänderung während des Stoßes über die Stoßzahl modelliert werden. Die Stoßzahl e , auch Restitutionskoeffizient genannt (Engl. “coefficient of restitution”), beschreibt einen Stoß zwischen zwei Massen. Für einen realen Stoß liegt nach [321] der Wert von e zwischen dem rein plastischen ($e=0$) und dem ideal elastischen Fall ($e=1$). Tab. 4.5 listet Stoßzahlen für Materialpaarungen der fragmentierten Feststoffproben auf. Wie in Abs. 4.1 erläutert, wurde die Heterogen-Mahlung vernachlässigt. Für die Materialpaarung “Keramik-Gummi” konnte kein Literaturwert zur Stoßzahl gefunden werden, weshalb dieser aus den vorhandenen vier Werten mittels linearer Interpolation abgeschätzt wurde. Ein Stoßvorgang wird zeitlich in eine Kompressionsphase und eine Restitutionsphase eingeteilt. Die Stoßzahl e (Gl. 4.2) beschreibt dabei den Zusammenhang zwischen den Kraftstößen während der Kompressionsphase (I_K) und der Restitutionsphase (I_R). Dabei beschreibt ein Kraftstoß I_x eine Krafteinwirkung während einer bestimmten Zeit (Gl. 4.3). Der Energieverlust ΔE_S während eines Stoßvorganges zweier Partikel (1,2) kann nach [321] mit deren Masse m und Geschwindigkeit v berechnet werden (Gl. 4.4). Da hier weder die Massen m , noch die Geschwindigkeiten v einzelner Stoßpartikel bekannt sind, ließ sich lediglich der relative Einﬂuss der Stoßzahl e auf den Energieverlust, hier auch als Stoßverlustfaktor e_v bezeichnet, berechnen (Gl. 4.5ref).

$$e = \frac{I_R}{I_K} \quad (4.2)$$

$$I_x = \int_{t_0}^{t_1} F(t) dt \quad (4.3)$$

$$\Delta E_S = \frac{1}{2}(1 - e^2) \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (v_1 - v_2)^2 \quad (4.4)$$

$$\Delta E_S \propto 1 - e^2 = e_V \quad (4.5)$$

Tabelle 4.5: Stoßzahl (e) sowie Stoßverlustfaktor (e_V) bei Materialpaarungen der Feststoffproben Glas, Keramik und Gummi

| Materialpaarung | e | e_V | Quelle |
|-----------------|------|-------|---------------|
| Glas-Glas | 0,94 | 0,12 | [321] |
| Keramik-Keramik | 0,82 | 0,33 | [322] |
| Gummi-Gummi | 0,75 | 0,44 | [321] |
| Glas-Gummi | 0,50 | 0,75 | [323] |
| Keramik-Gummi | 0,66 | 0,57 | Interpolation |

4.5 Anteil der Feststoffdurchschläge

Auf Basis folgender Materialeigenschaften (Werte aus Tab. 3.5) wurde angenommen, dass es zu einem Feststoffdurchschlag und somit zur elektrodynamischen Fragmentierung kommt, falls ein Entladungsverlauf den Querschnitt einer Bruchkugel schneidet.

- Die Durchschlagsfestigkeit der verwendeten Bruchmaterialien Glas und Keramik liegt deutlich unterhalb derjenigen von Wasser (Faktor 6 und 5) sowie von Gummi (Faktor 13 und 12).

- Die Hochspannungsentladungen verlaufen aufgrund der geringeren Permittivität ϵ_r der Bruchmaterialien im Vergleich zum Prozesswasser (Faktor 10 und 9) bevorzugt durch Glas und Keramik.

Aufgrund der minimalen Entladungsdistanz zwischen den Elektroden sowie der geringeren Durchschlagsfestigkeit der Bruchmaterialien Glas und Keramik im Vergleich zu ABS wurde bei Versuchen mit PH und einer Bruchkugel auf der Kathodenspitze (K1, Abb. 4.1a) für die Wahrscheinlichkeit elektrodynamischer Effekte ein Wert von $P_{EDE}=1$ angenommen. Lag die Bruchkugel dagegen am Rand der PH (K2, Abb. 4.1b), so wurde P_{EDE} analog zu K3 über einen Flächenvergleich zwischen Durchgangsbohrung und bepulster Querschnittsfläche der PH berechnet (s.u.). Bei Versuchen ohne PH und maximaler Anzahl Bruchkugeln (K4, Abb. 4.3b) wurden D_{50} -Durchschnittswerte im Bereich $\{0,49-0,65\}$ mm für Glas und $\{1,12-1,27\}$ mm für Keramik erreicht. Somit befand sich stets etwas Bruchmaterial im Entladungsbereich zwischen den zwei Elektroden, womit ein Wert von $P_{EDE}=1$ angenommen wurde. Zur Abschätzung von P_{EDE} bei Versuchen ohne PH mit jeweils einer Bruchkugel in einem Bett aus Gummikugeln (K3, Abb. 4.3a) wurde die Position einer Entladung mit der Position der Bruchkugel verglichen (Abb. 4.5). Hierbei wurde P_{EDE} für die Kathodenspitze (P_K) und den übrigen Bodenbereich (P_B) separat berechnet und zum Schluss addiert. Das Ergebnis der nachfolgenden Berechnung zu K3 wurde mit P_{EDE} -Werten für die übrigen Konfigurationen in Tab. 4.7 aufgeführt. Für die zwei Bereiche Kathodenspitze (K) und Bodenbereich (B) berechnete sich die EDE-Wahrscheinlichkeit einer Bruchkugel ($P_{K/B}$) als Produkt folgender Wahrscheinlichkeiten:

- Entladungsverlauf über diese Fläche: $P_{K/B,Puls}$
- Wahrscheinlichkeit des Aufenthaltes der BK auf dieser Fläche: $P_{K/B,BK}$

- Wahrscheinlichkeit, dass die Entladung durch den Querschnitt der BK verläuft: $P_{K/B, Puls \subset BK}$

$$P_{K/B} = P_{K/B, Puls} * P_{K/B, BK} * P_{K/B, Puls \subset BK} \quad (4.6)$$

Unter der Annahme derselben Pulsstreuung wie bei den Vorversuchen in Abs. 3.1.4 ergaben sich die Werte $P_{K, Puls} = 91 \%$ und $P_{B, Puls} = 9 \%$. Unter der Annahme zufälliger Durchmischung des Probenmaterials aufgrund induzierter Druckschwankungen ließ sich die Wahrscheinlichkeit des Aufenthaltes einer BK auf einer Teilfläche K oder B ($P_{K/B, BK}$) mit dem Flächenanteil der jeweiligen Teilfläche im Vergleich zum gesamten Behandlungsquerschnitt gleichsetzen (Gl. 4.7). Unter Berücksichtigung der Höhe und Neigung der PH lag eine Kugel in direktem Kontakt mit der Zentralkugel auf einer radialen Koordinate von 4-20 mm, weshalb $P_{K, BK}$ für K2 entsprechend angepasst werden musste. Mittels Gl. 4.7 und den Durchmesserwerten für Kathodenspitze und Bodenbereich (Tab. 4.6) wurde der Querschnittsflächenanteil der Kathodenspitze $P_{K, BK}$ zu 11,5 % der gesamten Querschnittsfläche berechnet (Gl. 4.8). Der übrige Bodenbereich umfasste somit $P_{B, BK} = 88,5 \%$ der Querschnittsfläche. Unter der Annahme zufälliger Pulsstreuung [13] innerhalb eines Bereiches (K oder B), konnte die Wahrscheinlichkeit für einen Entladungsverlauf durch den Querschnitt der BK analog zu Gl. 4.7 mit dem Flächenanteil der Bruchkugel im Verhältnis zur entsprechenden Teilfläche gleichgesetzt werden (Gl. 4.8). Die für $P_{K/B, Puls \subset BK}$ berechneten Werte sind in Tab. 4.7 aufgelistet.

$$P_{K/B, BK} = \frac{A_{K/B}}{A_K + A_B} \quad (4.7)$$

$$P_{K/B, Puls \subset BK} = \frac{A_{BK}}{A_{K/B}} \quad (4.8)$$

Die bis hierhin berechneten Werte für P_{EDE} gelten nur für die jeweils erste Entladung einer Pulsserie. Bei fortschreitender Zerkleinerung erhöht sich aufgrund zunehmender Partikelanzahl N die Querschnittsfläche des Bruchmaterials A_{BK} , was die Wahrscheinlichkeit einer elektrodynamischen Fragmentierung erhöht. Gleichzeitig sinkt jedoch die mittlere Probenhöhe, welche bei einem erfolgreichen Feststoffdurchschlag fragmentiert wird, was den elektrodynamischen Effekt verringert. Da der elektrodynamische Effekt auf Druckschwankungen um einen Plasmakanal herum beruht, wird angenommen, dass der dadurch ausgelöste Zerkleinerungseffekt näherungsweise proportional zur durchdrungenen Probenhöhe h ist. Zur Herleitung eines mathematischen Zusammenhangs zwischen dem Zerkleinerungsgrad und der damit erreichten, abnehmenden Probenhöhe resp. Querschnittsflächenvergrößerung wird eine Kugel mit Ausgangsdurchmesser D_0 betrachtet. Wird eine Kugel mit Ausgangsdurchmesser D_0 in N kleinere Kugeln mit Durchmesser D_1 zerkleinert, so bleibt die Masse und somit das Gesamtvolumen V_{tot} erhalten. Unter Anwendung der Proportionalität zwischen Kugelvolumen resp. Kreisquerschnitt mit einem gegebenen Durchmesser, lässt sich die Vergrößerung der Querschnittsfläche A_{tot} aufgrund einer Aufteilung in N kleinere Kugeln mittels Gl. 4.12 beschreiben.

$$V_{tot} = 1 * V_0 = N * V_1 \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} V &\propto D^3 \\ 1 * (D_0)^3 &= N * (D_1)^3 \\ D_1 &= D_0 * N^{-1/3} \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned}
 A_{tot,0} &= 1 * A_0 = \pi/4 * (D_0)^2 \\
 A_{tot,1} &= N * A_1 \\
 A_1 &= \pi/4 * (D_1)^2 \\
 A_1 &= \underbrace{\pi/4 * (D_0)^2}_{=A_{tot,0}} * N^{-2/3} \\
 A_{tot,1} &= N * A_{tot,0} * N^{-2/3}
 \end{aligned}
 \tag{4.11}$$

$$\frac{A_{tot,1}}{A_{tot,0}} = N^{1/3}
 \tag{4.12}$$

Unter der Annahme gleichmäßiger Fragmentierung und Verteilung der Partikel im Behandlungsraum lässt sich aus Gl. 4.10 ein Ausdruck für die Abnahme der Probenhöhe h mit zunehmender Zerkleinerung ableiten (Gl. 4.13). Der Grenzfall vollständiger Bedeckung (h_{lim} in Gl. 4.14) des Bodenbereiches (A_B) mit einer einzigen Schicht gleich großer Kugeln wurde selbst im Idealfall maximaler Packungsdichte von PD=74 Vol.-% [324] nicht erreicht, da dies für Glas und Keramik eine Zerkleinerung auf $D_{50}=0,29\text{mm}$ und $0,39\text{mm}$ vorausgesetzt hätte. Die erreichten D_{50} -Durchschnittswerte lagen für Modellversuche mit Glas im Bereich $\{0,49-0,65\}$ mm und mit Keramik bei $\{1,12-1,27\}$ mm. Die Abnahme der Probenhöhe h mit zunehmender Zerkleinerung konnte somit durchgehend mit Gl. 4.13 beschrieben werden. Nach Gegenüberstellung der Gleichungen 4.12 und 4.13 wurde ersichtlich, dass die zwei Effekte “Querschnittzunahme” und “Höhenabnahme” sich gegenseitig aufheben. P_{EDE} wurde somit je Konfiguration auf einen konstanten Wert geschätzt (Tab. 4.7).

$$\frac{h_1}{h_0} = \frac{D_1}{D_0} = N^{-1/3}
 \tag{4.13}$$

$$\begin{aligned}
 V_{tot} &= \pi/6 * (D_0)^3 \\
 A_B &= \pi/4 * (84mm)^2 \\
 h_{lim} &= \frac{V_{tot} * PD}{A_B}
 \end{aligned}
 \tag{4.14}$$

Tabelle 4.6: Durchmesserwerte zur Berechnung von P_{EDE}

| Durchmesser | mm |
|---------------------------------|-------|
| Bodenbereich (B) | 84,0 |
| Kathodenspitze (K) | 28,5 |
| Durchgangsbohrung PH | 16,2 |
| BK, Glas (D) | 16,08 |
| BK, Keramik ($D_{\ddot{a}q}$) | 17,71 |

Tabelle 4.7: Berechnung von P_{EDE} in % für K2 und K3

| K | 2 | | 3 | |
|-------------------------|------|---------|------|---------|
| | Glas | Keramik | Glas | Keramik |
| $P_{K,Puls}$ | 91 | | 91 | |
| $P_{B,Puls}$ | 9 | | 9 | |
| $P_{K,BK}$ | 2,7 | | 11,5 | |
| $P_{B,BK}$ | 97,3 | | 88,5 | |
| $P_{K,Puls \subset BK}$ | 100 | 100 | 31,8 | 38,6 |
| $P_{B,Puls \subset BK}$ | 3,8 | 4,6 | 4,1 | 5,0 |
| $P_{EDE,K}$ | 2,5 | 2,5 | 3,3 | 4,0 |
| $P_{EDE,B}$ | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,4 |
| P_{EDE} | 2,8 | 2,9 | 3,7 | 4,4 |

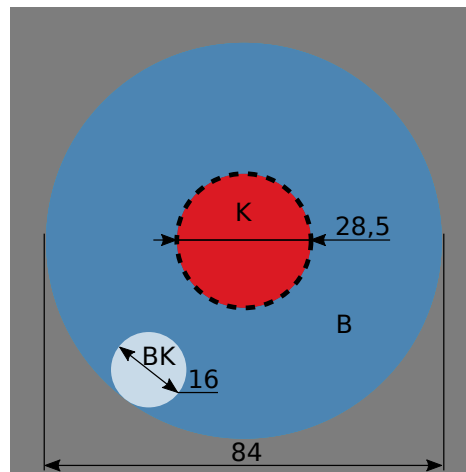


Abbildung 4.5: Aufsicht mit Kathodenspitze (K, rot) und Bodenbereich (B, blau) und beispielhafter Position einer Bruchkugel (BK, weiß) zum Vergleich der Querschnittsflächen

4.6 Vorversuche

Spannung und Pulsanzahl

Mittels Vorversuchen wurden die Stufenwerte für die Spannung (U_{\min} - U_{\max}) sowie die einzusetzende Pulsanzahl ($0,5 \cdot P_{\max}$ - $1 \cdot P_{\max}$) zur Fragmentierung bestimmt. Ausgehend vom Anlagenminimum (90 kV) wurde die Spannung in Schritten von +10 kV soweit erhöht, bis 10/10 Pulstrigger zu erfolgreichen Durchschlägen führten, womit U_{\min} erreicht war. Ausgehend vom Anlagenmaximum (200 kV) wurde die Spannung in Schritten von -10 kV soweit verringert, bis die durchschnittlich erreichte Spannung einer Serie aus 50 Durchschlägen nicht mehr als 10% unter der angestrebten Spannung lag, womit U_{\max} erreicht war. Für jeden Versuchsplan wurde die Anzahl Pulse (P) bei U_{\min} ausgehend von $P=10$ jeweils durch Verdoppelung soweit erhöht, bis $> 80\%$ der dadurch zerkleinerten Bruchstücke ein Analysesieb mit Maschenweite 1,6 mm (=10 % der Ausgangsgröße) passierten, womit die ma-

ximale Pulsanzahl P_{\max} erreicht war. Mit 1,54 mm war der Spalt zwischen Positionierhilfe und Kathodenspitze eng genug, sodass die entsprechenden Bruchstücke bis zu einer Korngröße von unter 1,6 mm im Entladungsbereich zurückgehalten und somit weiter behandelt werden konnten (Abb. 3.4b).

Spannung und Frequenz

Mit höherer Pulsfrequenz stieg sowohl die Differenz zwischen Ziel-Spannung und erreichter Durchschnitts-Spannung, als auch die gemessene Spannung-Streubreite an (Abb. 4.6). Die erreichten Durchschnittswerte lagen innerhalb der vom Hersteller angegebenen Toleranz von $\pm 10\%$ [325]. Falls eine Pulserie bei möglichst konstanter Spannung durchgeführt werden soll, dann bietet sich somit eine Behandlung bei einem geringen Spannungswert und einer tieferen Frequenz an. Eine Erhöhung von Spannung und Frequenz ermöglicht zwar einerseits einen höheren Leistungseintrag, geht andererseits jedoch mit größeren Spannungsschankungen einher. Je nach Anforderung besteht somit ein Optimierungspotential zwischen Prozessstabilität und Durchsatz.

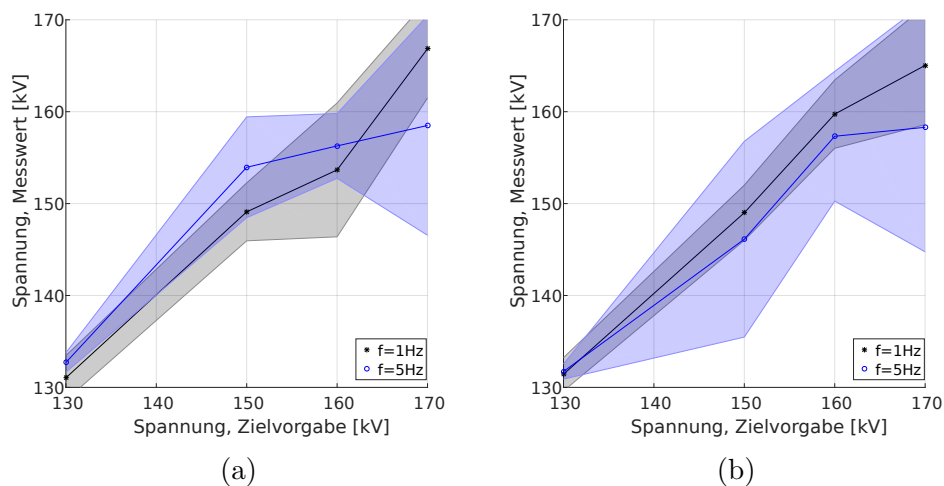


Abbildung 4.6: Ziel-/ und Durchschnitts-Spannung bei $f = 1$ Hz (grau) und $f = 5$ Hz (blau). Streubreiten mittels schraffierter Bereiche dargestellt. Versuche mit PH (a) und ohne PH (b)

4.7 Auswertung

In der Auswertung soll ermittelt werden, inwiefern der Mittelwert eines Kennwertes von verschiedenen Faktoren abhängt [319]. Hierzu werden die ermittelten Kennwerte einer Versuchsreihe (η_B , η_{PF} , Z , Tab. 4.2) jeweils zu einzelnen Faktorstufen-Mittelwerten kombiniert. Die Differenz der Mittelwerte bei unterschiedlichen Faktorstufen (-/+) wird mittels Effektdiagrammen grafisch dargestellt. In Abb. A.9 wird dieses Vorgehen am Beispiel der Faktorstufe f+ für den Kennwert η_{PF} beispielhaft dargestellt.

5 Ergebnisse und Diskussion

In Abs. 5.1 werden die Ergebnisse der Modellversuche zum Prozessverständnis der Fragmentierung mittels Hochspannungsentladungen dargestellt. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tab. B.5 und B.6 zusammengefasst. Die in Abs. 5.2 dargestellten Versuche mit Probenmaterialien aus dem Primär- und Sekundärsektor dienen der Vorhersage des Prozessverhaltens im realen Anwendungsfall. Diese Anwendungsversuche lassen sich in drei Zielkategorien mit jeweils zwei unterschiedlichen Probenmaterialien einteilen:

1. Freilegung von Metalleinschlüssen aus Steckergeometrien (Abs. 5.2.1.1) und Lautsprechermodulen (Abs. 5.2.1.2).
2. Aufkonzentration des Metallgehaltes bei Proben aus Kupferkies (Abs. 5.2.3) und Dünnschicht-Photovoltaik (Abs. 5.2.1.3 und 5.2.1.4).
3. Freilegung von Verstärkungsfasern bei Proben aus glasfaserverstärktem Kunststoff (Abs. 5.2.2.1) und carbonfaserverstärktem Kunststoff (Abs. 5.2.2.2)

Zur zweiten und dritten Kategorie wurden weiterführende Versuchsreihen durchgeführt (5.2.1.4 und Abs. 5.2.2.1.1), deren Ergebnisse in Fachzeitschriften veröffentlicht wurden [240,241]. Die in den Anwendungsversuchen ermittelten Kennwerte sind in Abs. 5.2.4 zusammengefasst.

5.1 Modellversuche zum Prozessverständnis

Als Ergebnis einer statistischen Versuchsplanung (Abs. 4.2) wird der Einfluss einzelner Faktorstufen (Tab. 4.2) auf die Kennwerte η_{PF} (Abs. 5.1.1), Z (Abs. 5.1.2) und η_B (Abs. 5.1.3) mittels Effektdiagrammen (Abb. A.9) bildlich dargestellt und diskutiert. Die ermittelten Zahlenwerte der jeweiligen Einzelversuche sind in Tab. B.5 (Glas) und Tab. B.6 (Keramik) zusammengefasst.

5.1.1 Funkenwirkungsgrad

Ergebnisse

Der Funkenwirkungsgrad η_{PF} beschreibt das Verhältnis von eingesetzter Pulsenergie zu der im Prozessgefäß umgesetzten Funkenenergie. Bei Vorversuchen von jeweils 50 Pulsen in VE-Wasser ohne Probenmaterial wurde eine Abhängigkeit zwischen η_{PF} und dem Elektrodenabstand d identifiziert (Abb. 5.1). Mit einer Schrittweite von jeweils +10 kV wurden Spannungswerte von 140 kV bis 180 kV untersucht. Von $\eta_{PF}=9,8$ % bei $d=10$ mm sinkt der durchschnittliche Funkenwirkungsgrad auf $\eta_{PF}=6,9$ % bei $d=25$ mm. Eine größere Entladungsdistanz führt demnach zu geringeren Werten für η_{PF} . In Abb. 5.2 und 5.3 werden Effektdiagramme für η_{PF} bei Versuchen mit und ohne PH dargestellt. P und U hatten demnach keinen nachweisbaren Effekt auf η_{PF} (Werte innerhalb σ). Bei Erhöhung von f wurden deutlich höhere Werte für η_{PF} erreicht (Anstieg um 38-55 %, Abb. 5.2 und 5.3). Bei Versuchen mit PH wurde bei einer Fragmentierung an der Randposition (Pos+) im Vergleich zur Mitte (Pos-) ein positiver Effekt auf η_{PF} gemessen (Abb. 5.2). Bei Versuchen ohne PH führte eine Erhöhung der Anzahl Bruchkugeln (von BK- auf BK+) bei Glas/Keramik zu einer η_{PF} -Differenz von -13/+14 % (Abb. 5.3).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

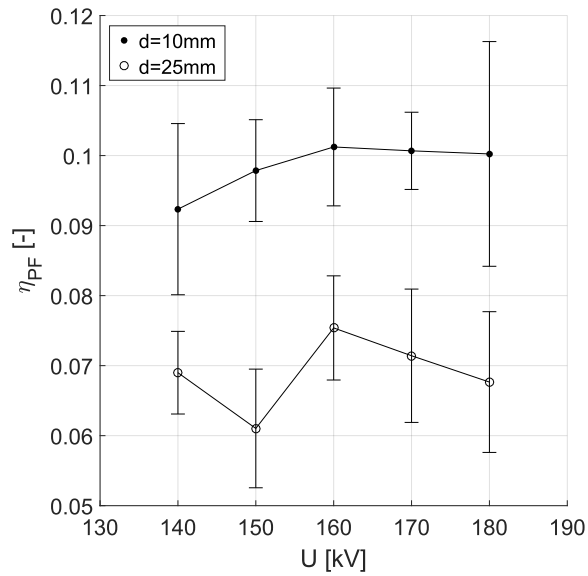


Abbildung 5.1: η_{PF} als Funktion von U . Zwei Vorversuchsreihen in VE-Wasser mit Elektrodenabstand $d=\{10, 25\}$ mm

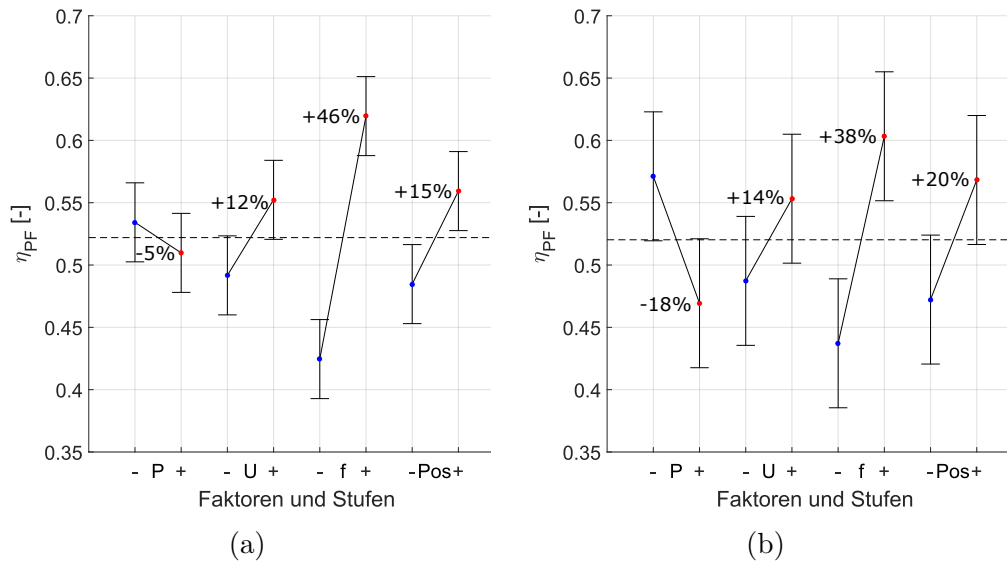


Abbildung 5.2: Effektdiagramme des Kennwertes η_{PF} mit PH bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik. Zahlenwerte in Tab. B.5 (Glas) und Tab. B.6 (Keramik).

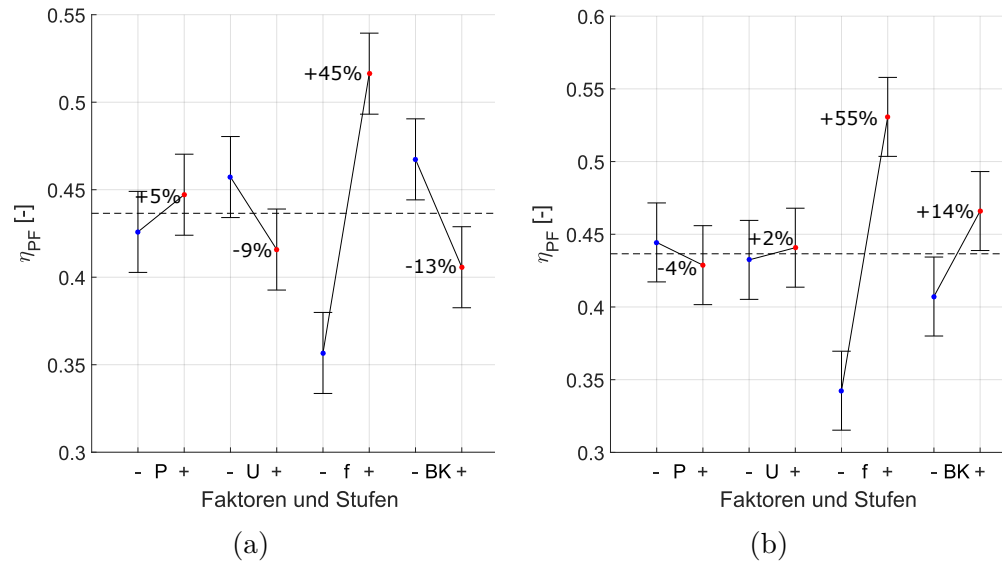


Abbildung 5.3: Effektendiagramme des Kennwertes η_{PF} ohne PH mit BK bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik. Zahlenwerte in Tab. B.5 (Glas) und Tab. B.6 (Keramik).

Diskussion

Bei Versuchen mit PH lag der bei Glas und Keramik durchschnittlich erreichte Funkenwirkungsgrad η_{PF} mit 0,52 und 0,52 klar über dem Mittelwert bei Versuchen ohne PH mit 0,44 und 0,44. Die PH führte somit zu einem höheren Umsatz an Funkenenergie. Eine mögliche Ursache hierfür liegt in der im Vergleich zu VE-Wasser geringeren, relativen Permittivität von ABS von 2,5 [283] verglichen mit 76,58 [50] für VE-Wasser. Der feldschwächende Effekt von ABS ist somit geringer als derjenige von VE-Wasser, weshalb ein höherer Umsatz an Funkenenergie zu erwarten ist. Da kein signifikanter Effekt von P oder U auf η_{PF} nachgewiesen wurde, kann das Zerkleinerungsverfahren als energetisch skalierbar beschrieben werden. Nach Gl. 3.2 entspricht eine Erhöhung von P oder U einer Erhöhung der eingebrachten Pulsenergie. Bei einer Stufenerhöhung der Pulsfrequenz von f- auf f+ wurde für Glas und Ke-

ramik sowohl mit als auch ohne PH eine deutliche η_{PF} -Erhöhung von +38% bis +55% ermittelt. Unter Berücksichtigung von Gl. 3.6 erhöhte sich bei f+ somit das Verhältnis zwischen der vom Marx-Generator aufgebrauchten Pulsenergie und der im Prozessgefäß umgesetzten Funkenenergie. Als mögliche Ursache werden hier im Verlauf einer Pulsserie unterschiedliche Konzentrationen geladener Teilchen im Entladungsbereich vorgeschlagen.

Konzentration geladener Teilchen

Die Konzentration ionisierter Teilchen im Entladungsbereich wird einerseits von deren durchschnittlicher Lebensdauer und andererseits von deren Diffusionsrate im umgebenden Prozessmedium bestimmt. Als Beispiel für die Lebensdauer von Monomer-Ionen wird in [326] für Protonierte Wassercluster ($H_+(H_2O)_n$) eine Rekombinationsdauer von 3 ms angegeben. Da diese Rekombinationsdauer um 2-3 Größenordnungen (Faktor 67 bis 333) unterhalb der Dauer zwischen hier verwendeten Pulsen liegt (Frequenz von 1 bis 5 Hz), wird die durchschnittliche Lebensdauer ionisierter Teilchen als möglicher Einflussfaktor auf Versuche bei unterschiedlicher Pulsfrequenz ausgeschlossen.

In Vorversuchen wurde für die Anodenspitze ein Massenverlust von 35 $\mu\text{g}/\text{Puls}$ und für die Kathodenspitze 16 $\mu\text{g}/\text{Puls}$ ermittelt (siehe S. 29). Zur Quantifizierung einer möglichen Diffusionslimitation wird der größere Massenverlust und somit die Anodenspitze weiter untersucht. Die Elektroden der SelFrag-Anlage bestehen aus Arbeitsstahl (1.4301 X5CrNi18-10, [131]). Die in 1.4301 enthaltenen Elemente mit einem Anteil von >1 Gew.-% sowie deren durchschnittliche Massenanteile sind in Tab. 5.1 aufgelistet. In Tab. 5.2 werden die Diffusionskonstanten für entsprechende, hydratisierte Ionen dargestellt. Auf Basis von Tab. 5.1 und Tab. 5.2 ergibt sich für die Diffusionskonstante von

Abbrandpartikeln aus 1.4301 ein massengewichteter Mittelwert von $D_{1.4301} = 7,62E-10 \text{ m}^2/\text{s}$. Hierfür werden für Eisen gleiche Anteile an Fe^{3+} und Fe^{4+} angenommen. Der Diffusionsmassenstrom J [g/s] ist nach dem Fickschen Gesetz (Gl. 5.1 nach [327]) abhängig von der Diffusionskonstante D [m^2/s], der durchströmten Querschnittfläche A [m^2] und dem Konzentrationsgradienten ∇c [g/m^3].

$$\dot{m}_{Diff} = D * A * \nabla c \quad (5.1)$$

Zum Nachweis einer möglichen Diffusionslimitation des Massenstromes von Abbrandpartikeln werden für die Konzentration von Ionen Extremalwerte benötigt. Im Arbeitsmedium VE-Wasser liegt die Ausgangskonzentration definitionsgemäß bei $0 \text{ g}/\text{m}^3$. Im Abbrandbereich wird als theoretisch maximale Konzentration die Dichte von Stahl mit $7,9E+6 \text{ g}/\text{m}^3$ verwendet [328]. Unter Annahme einer im Vergleich zum Elektrodendurchmesser kleinen Diffusionsdistanz ausgehend vom Abbrandbereich auf der Elektrodenoberfläche erfolgt die Diffusion durch die Oberfläche A einer Halbkugel HK mit Radius R ($A_{HK} = 2 * \pi * R_{HK}^2$). Die Konzentration geladener Teilchen nimmt in radialer Richtung ab ($\nabla c = dc/dR$). Wenn der Abbrand-Massenstrom \dot{m}_{Abbr} größer als der theoretisch maximale Diffusions-Massenstrom $\dot{m}_{Diff,max}$ ist, dann ist die Bewegung geladener Teilchen diffusionslimitiert. Dies ist unterhalb einer Diffusionsdistanz von R_{krit} der Fall. Zur Berechnung der kritischen Diffusionsdistanz R_{krit} wird Gl. 5.1 nach R aufgelöst und \dot{m}_{Diff} mit \dot{m}_{Abbr} ersetzt (Gl. 5.2).

$$R_{krit} = D * A * c_{max} / \dot{m}_{Abbr} \quad (5.2)$$

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für einen Pulsfrequenz-Bereich von 5 Hz bis 1 Hz ergeben sich für R_{krit} Werte von $2,25\text{E-}6$ m bis $6,57\text{E-}6$ m. Dieser Wertebereich liegt innerhalb der Breite des Plasmakanals mit $1\text{E-}5$ m bis $5\text{E-}5$ m [40], was für eine mögliche Diffusionslimitation des Elektrodenabbrandes spricht.

Tabelle 5.1: Elemente und durchschnittliche Massenanteile ab >1 Gew.-% in Arbeitsstahl (1.4301, X5CrNi18-10) nach [329].

| Element | [Gew.-%] |
|---------|----------|
| Fe | 70,25 |
| Cr | 18,5 |
| Ni | 9,25 |
| Mn | 2 |

Tabelle 5.2: Diffusionskonstanten für ausgewählte hydratisierte Ionen bei Normalbedingungen und unendlicher Verdünnung nach [330].

| Ionen | Diffusionskonstante in $[\text{m}^2/\text{s}]$ |
|------------------|--|
| Fe^{3+} | $8,96\text{E-}10$ |
| Fe^{4+} | $7,35\text{E-}10$ |
| Cr^{3+} | $5,95\text{E-}10$ |
| Ni^{2+} | $7,05\text{E-}10$ |
| Mn^{2+} | $7,12\text{E-}10$ |

Für Versuche bei 5 Hz (f+) wäre demnach im Augenblick einer Pulsauslösung von vorangehenden Entladungen noch eine größere Konzentration an Abbrandpartikeln im Entladungsbereich vorhanden gewesen, welche möglicherweise stärker mit nachfolgenden Entladungen interagiert und somit zu einem höheren Energieumsatz geführt haben könnte (Abb. A.12). Die längere Wartezeit zwischen Entladungen bei f- könnte zu einer erhöhten Diffusion von

Abbrandpartikeln im Prozesswasser geführt haben, welche somit eine nachfolgende Entladung nur geringfügig begünstigt hätten (Abb. A.13). Für diese Hypothese spricht auch die zunehmende Differenz zwischen Ziel- und erreichter Durchschnitts-Spannung welche bei einer Frequenz von $f_+=5$ Hz verglichen mit $f_-=1$ Hz gemessen wurde (Abb. 4.6b).

Durchschlagsspannung

Die leichte Erhöhung von η_{PF} bei Versuchen an der Randposition (Pos+) im Vergleich zur Positionierung in der Mitte der PH (Pos-) könnte auf unterschiedliche Werte der Durchschlagsspannung E_d zurückgeführt werden. Bei Pos- befand sich eine Bruchkugel aus Glas/Keramik mit vergleichsweise geringem E_d von 11,8/13,4 kV/mm im Pulsbereich. Im Vergleich dazu befand sich bei Pos+ eine Gummikugel mit $E_d=157,5$ kV/mm im Pulsbereich (Abb. 4.1 und Tab. 3.5). Bei höherer E_d wird die Wahrscheinlichkeit vorzeitiger Entladungen mit geringeren Spannungsmaxima verringert, wodurch im Durchschnitt eine größere Menge an Funkenenergie im Prozessgefäß umgesetzt werden sollte. Eine weitere mögliche Ursache für die geringeren η_{PF} -Werte bei Pos- könnte eine im Verlauf der Fragmentierung ansteigende Entladungsdistanz durch das Prozesswasser gewesen sein (d_W , Abb. 5.4), welches im Vergleich mit dem Bruchmaterial ebenfalls eine höhere Durchschlagsspannung von 67,5 kV/mm aufwies (Tab. 3.5). Im Gegensatz dazu blieb d_W bei Pos+ aufgrund der Fragmentierbeständigkeit von Gummikugeln (Abs. 4.3) konstant. Wie in Abb. 5.1 dargestellt, wurde bei Vorversuchen in reinem VE-Wasser ohne Probenmaterial eine größere Elektrodendistanz und damit ein längerer Entladungsweg durch das Prozesswasser d_W mit geringeren Werten für η_{PF} in Verbindung gebracht. Bei einer Erhöhung der Elektrodendistanz von $d=10$ mm auf $d=25$ mm sank der Durchschnittswert für η_{PF} von 9,8 % auf

6,9 %. Eine mögliche Ursache für die Verringerung von η_{PF} bei Erhöhung von d_W stellt der in [55] erwähnte Spannungsabfall entlang von Plasmastreamern dar. Dieser Spannungsabfall ΔU wurde in [55] nicht quantifiziert, weshalb hier ein qualitativer Einfluss betrachtet wurde. Je größer d_W und somit ΔU , desto geringer wird unter Berücksichtigung von Gl. 3.2 die in der Entladung umgesetzte Funkenenergie E_F (Gl. 5.3). Bei konstanter Aufladung des Kondensators, und somit konstanter Pulsenergie E_P ergibt sich mit Gl. 3.6 eine negative Korrelation zwischen d_W und η_{PF} (Gl. 5.3). Der materialspezifische Effekt einer erhöhten Anzahl Bruchkugeln (BK+) auf η_{PF} könnte auf eine unterschiedliche Überlagerung verschiedener Zerkleinerungsmechanismen bei der Fragmentierung von Glas oder Keramik hinweisen. Die Erhöhung von η_{PF} bei der Fragmentierung einer größeren Anzahl an Keramikugeln spricht für einen erhöhten EDE-Anteil, da bei einem Entladungsverlauf durch das Bruchmaterial hindurch eine größere Energieübertragung an das Probenmaterial zu erwarten ist als bei einer Entladung im Prozesswasser. Die Hypothese eines größeren elektrodynamischen Anteils bei der Fragmentierung von Keramik-/ verglichen mit Glaskugeln wird mit der Auswertung in Abs. 5.1.5 bestätigt.

$$d_W \uparrow \equiv \Delta U \uparrow \equiv E_F \downarrow \equiv \eta_{PF} \downarrow \quad (5.3)$$

5.1.2 Zerkleinerungsgrad

Ergebnisse

Z beschreibt das Verhältnis der medianen Korngröße vor und nach einem Zerkleinerungsvorgang. In Abb. 5.5 und 5.6 werden Effektdiagramme für Z bei Versuchen mit und ohne PH dargestellt. Bei Erhöhung von P wie auch

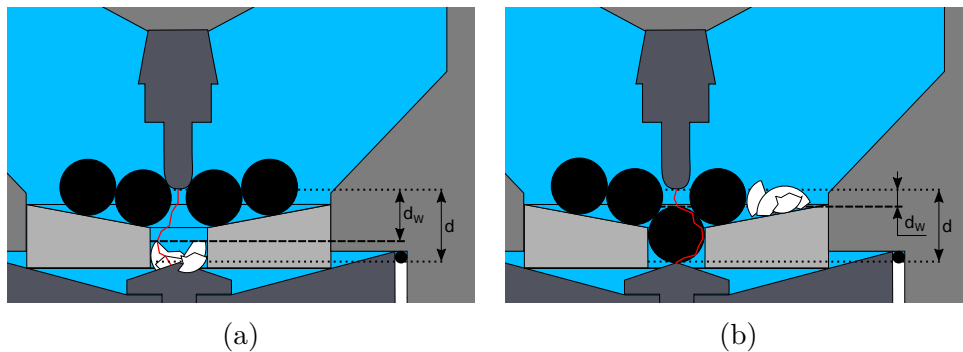


Abbildung 5.4: Elektrodenabstand d und Entladungsdistanz im Wasser d_w bei Versuchen mit PH. (a) d_w bei Pos- erhöht; (b) d_w bei Pos+ unverändert

von U wurde ein höheres Z erreicht. Im Gegensatz zu Versuchen ohne PH war dieser Trend mit PH nicht signifikant. Eine Erhöhung von $f=1$ auf 5 Hz hatte für Versuche mit und ohne PH einen gegenteiligen Effekt auf Z . Mit PH führte ein höheres f zu einem verringerten Z . Ohne PH führte eine Erhöhung von f bei Keramik zu einem erhöhten Z . Bei Glas lagen die zwei Werte innerhalb des Messfehlers. Kugeln aus Keramik blieben an der Rand-Position der PH (Pos+) unversehrt, was durch $Z=1$ dargestellt wurde (Abb. 5.5b). Im Gegensatz dazu konnten Kugeln aus Glas an beiden Positionen der PH nahezu unverändert zerkleinert werden, wobei Z für Pos-/+ Werte von 36/32 erreichte. Bei Erhöhung von BK ohne PH wurde Z für Glas um -21 % verringert, wogegen sich der Wert für Keramik um +203 % erhöhte. Trotz deutlicher Unterschiede im Zerkleinerungsgrad Z konnte mit Ausnahme des Falles unversehrter Keramikugeln kein Effekt auf die Sphärizität Ψ nachgewiesen werden (Abb. A.10 und A.11). Die Partikelform der untersuchten Bruchmaterialien Glas und Keramik blieb im betrachteten Zerkleinerungsfenster nahezu konstant und mit Sphärizitätswerten von $\Psi=\{0,86 - 0,87\}$ kugelhähnlich. Die in [270] getroffene Annahme einer von der Partikelgröße statistisch unabhängigen Partikelform konnte somit bestätigt werden.

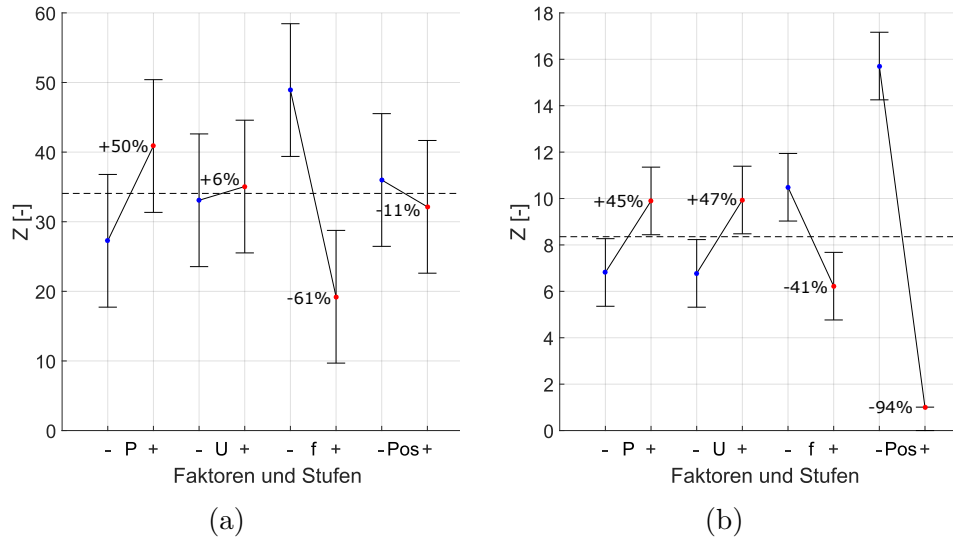


Abbildung 5.5: Effektdiagramme des Kennwertes Z mit PH bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik. Zahlenwerte in Tab. B.5 (Glas) und Tab. B.6 (Keramik).

Diskussion

Eine positive Korrelation zwischen P und Z sowie zwischen U und Z war zu erwarten, da bei einer Erhöhung von P oder U auch die umgesetzte Pulsenergie erhöht wurde (Abs. 3.3.1). Diese Hypothese deckt sich mit Literaturangaben zur Aufprallzerkleinerung mittels Hammerschlägen, bei welchen für einen gesteigerten Energieeintrag ebenfalls eine Erhöhung des Feinanteils und somit ein erhöhter Wert für Z beschrieben wurde (Abs. 2.1.1). Als mögliche Ursache für den gegenteiligen Effekt von f auf Z bei Versuchen mit und ohne PH wird eine Dämpfungswirkung der PH angenommen und in Abs. 5.1.6 näher erläutert. Keramikugeln wurden nach einer Behandlung an der Randposition der PH (Pos+) unversehrt aus dem Prozessgefäß entnommen, was einem Zerkleinerungsgrad von $Z=1$ entspricht. Bei Versuchen mit PH lag die Amplitude der Druckschwankungen am Rand des Behandlungsraumes somit unterhalb der Druckfestigkeit von Keramik (3790 N/mm^2 [280]) aber über

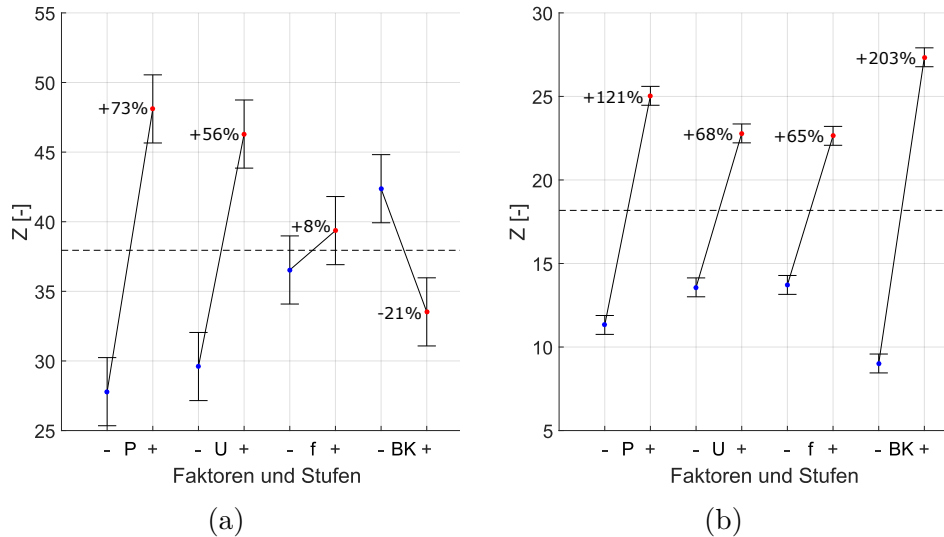


Abbildung 5.6: Effekt diagramme des Kennwertes Z ohne PH bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik. Zahlenwerte in Tab. B.5 (Glas) und Tab. B.6 (Keramik).

derjenigen von Glas (900 N/mm^2 [278]). Über eine Abschätzung der räumlichen Pulsstreuung (Abb. 3.5b) wurde dieser Randbereich ohne EDE auf eine radiale Position von $\text{Pos}=26\text{-}42 \text{ mm}$ eingegrenzt. Bei Erhöhung von BK wurde Z für Glas verringert, wogegen sich der Wert für Keramik erhöhte (Abb. 5.6). Damit beschrieb Z dieselbe Tendenz wie η_{PF} (Abb. 5.3). Als Ursache für dieses materialspezifische Verhalten wird eine unterschiedliche Überlagerung verschiedener Zerkleinerungsmechanismen bei der Fragmentierung von Glas oder Keramik vermutet und im Zuge der nachfolgenden Modellbildung in Abs. 5.1.5 weiter diskutiert.

5.1.3 Bruchflächenwirkungsgrad

Ergebnisse

Der Bruchflächenwirkungsgrad η_B beschreibt den Anteil an eingebrachter Funkenenergie, welcher zur Erzeugung neuer Partikeloberflächen umgewan-

delt wurde. In Abb. 5.7 und 5.8 werden Effektdiagramme für η_B bei Versuchen mit und ohne PH dargestellt. Bei Versuchen mit PH wurden für alle vier Faktoren P/U/f/Pos nach einer Stufenerhöhung geringere Werte für η_B ermittelt. Für Glas betrug die Differenz -35/-36/-57/-31 %. Für Keramik betrug die Differenz -47/-37/-36/-100 %. Bei Versuchen ohne PH wirkte sich eine Stufenerhöhung von P mit einer Differenz von -42 und -28 % für Glas und Keramik ebenfalls negativ auf η_B aus. Mit Ausnahme von BK bei Keramik (+73 %, Abb. 5.8b) konnten für die übrigen Faktoren bei Versuchen ohne PH keine Effekte auf η_B nachgewiesen werden.

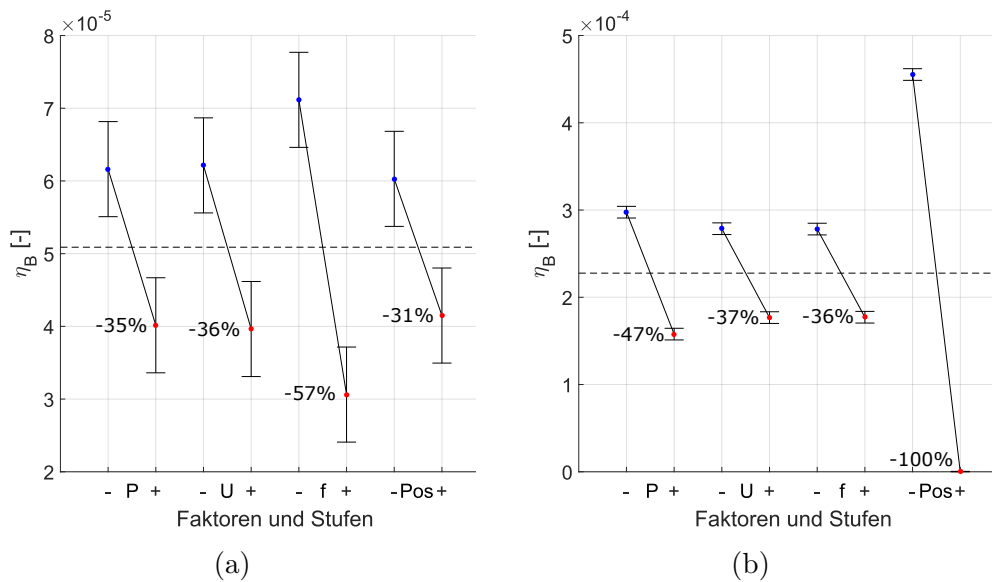


Abbildung 5.7: Effektdiagramme des Kennwertes η_B mit PH bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik. Zahlenwerte in Tab. B.5 (Glas) und Tab. B.6 (Keramik).

Diskussion

Wie in Abs. 3.3.1 erläutert, führte eine Erhöhung von P oder U zu einer Zunahme von $E_{F,tot}$. Eine Abnahme von η_B bei gleichzeitiger Zunahme von $E_{F,tot}$ bedeutet somit, dass die zusätzlich eingeführte Funkenenergie zu einer

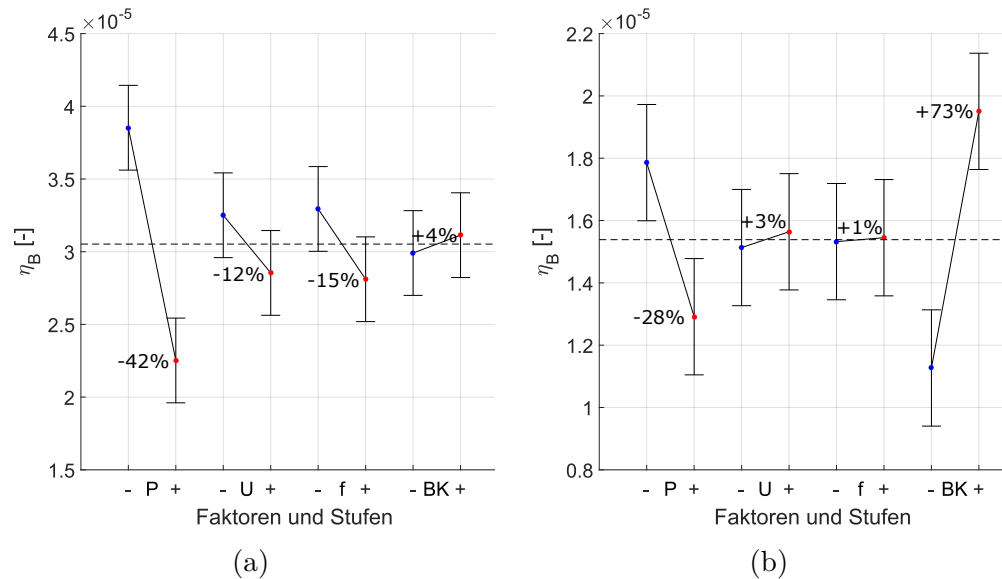


Abbildung 5.8: Effektdiagramme des Kennwertes η_B ohne PH bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik. Zahlenwerte in Tab. B.5 (Glas) und Tab. B.6 (Keramik).

vergleichsweise geringeren Bildung neuer Bruchflächen geführt hat. Die bei Versuchen mit PH gemessene Abnahme von η_B bei gesteigertem P oder U könnte somit durch eine abnehmende Anzahl und Größe der im Zerkleinerungsgut vorhandenen Fehlstellen erklärt werden, welche ihrerseits hemmend auf die Bildung neuer Bruchflächen wirken würde. Eine abnehmende Anzahl und Größe von Fehlstellen aufgrund fortschreitender Zerkleinerungsvorgänge wurde in der Literatur bereits mehrfach erwähnt [24, 28, 29] (Abs. 2.1.1). Wie bei Z wird als Ursache des negativen Effektes von f auf η_B bei Versuchen mit PH eine Dämpfungswirkung der PH angenommen und in Abs. 5.1.6 diskutiert. Als Hauptursache für die geringeren Werte von η_B bei einer Fragmentierung einer Bruchkugel am Rand (Pos+) im Vergleich zur Mitte (Pos-) des Behandlungsraumes wird ein grundsätzlicher Unterschied der einwirkenden Zerkleinerungsmechanismen vorgeschlagen. Bei einer Bruchkugel an Pos- erfolgten die Entladungen bevorzugt durch das Probenmaterial

hindurch (EDE), wodurch Druckschwankungen maximaler Amplitude innerhalb der Bruchkugel ausgelöst wurden. Im Gegensatz dazu wirkten bei Pos+ lediglich indirekt auftreffende Druckwellen (EHE) sowie dadurch ausgelöste Mahlvorgänge auf das Probenmaterial ein. Des Weiteren nahm die Amplitude der ausgelösten Druckschwankungen mit zunehmender radialer Distanz zum Entladungskanal ab. Eine Erhöhung der Anzahl an Keramikkugeln führte mit +73 % zu einem deutlichen Anstieg von η_B (Abb. 5.8b). Die pro beteiligter Keramikkugel freigelegte Bruchfläche nahm demnach mit steigender Kugelanzahl zu, was auf einen höheren EDE-Anteil hinweist (Abs. 5.1.5).

5.1.4 Kennwertübersicht Modellversuche

In diesem Abschnitt werden zentrale Ergebnisse aus den Modellversuchen zusammengefasst (Tab. 5.3) und segmentweise erläutert.

Segment I: Sowohl mit als auch ohne PH nehmen die resultierenden Werte für η_{PF} bei Faktorstufenanstieg der Frequenz f (von 1 Hz auf 5 Hz) zu. Sowohl Versuche mit Glas- als auch mit Keramikkugeln spannen ähnliche Wertebereiche von +45 bis +46 % resp. +38 bis +55 % auf (Tab. 5.3). Als mögliche Ursache für den höheren Energieumsatz bei kürzerer Intervalldauer zwischen einzelnen Pulsen werden Diffusionsvorgänge von Abbrandpartikeln in der Entladungszone vorgeschlagen (S. 114). Je kürzer die Diffusionsdauer, desto höher ist die Konzentration geladener Teilchen in der Entladungszone und desto größer wird deren zu erwartender Einfluss auf nachfolgende Entladungen.

Segment II: Beim Faktorstufenanstieg BK wird die Anzahl Bruchkugeln von einer Kugel auf insgesamt 131 g Kugeln erhöht, was 24 Glas- resp. 12

Keramikkugeln entspricht (S. 98). Der Faktorstufenanstieg BK führt bei Glas zu einer Abnahme von η_{PF} (-13%) und bei Keramik zu einer Zunahme von η_{PF} (+14%). Für den Kennwert Z wird ein materialspezifisch ähnliches Verhalten mit -21% bei Glas und +203% bei Keramik beobachtet (Tab. 5.3).

Die bei einer geänderten Anzahl Bruchkugeln gemessenen Effekte auf die Kennwerte η_{PF} und Z sprechen für eine materialspezifisch unterschiedliche Überlagerung verschiedener Zerkleinerungsmechanismen. Wird statt einer Einzelkugel die Maximalmenge von 131 g Bruchkugeln fragmentiert, so steigt die Wahrscheinlichkeit elektrodynamischer Durchschläge von 3,7 % (Glas) resp. 4,4 % (Keramik) auf 100 % an (Abs. 4.5, Tab. 4.7). Kombiniert mit dem materialspezifischen Verhalten der Kennwerte η_{PF} und Z ist dies ein Hinweis auf eine hauptsächlich elektrohydraulische Fragmentierung bei Glas und vor allem elektrodynamische Fragmentierung bei Keramik.

Segment III: Bei Erhöhung der Pulsfrequenz f nimmt der Zerkleinerungsgrad Z für Versuche mit Positionierhilfe (PH) um -61% bis -41% ab (Tab. 5.3). Dies spricht für eine frequenzabhängige, tiefpassartige Dämpfungswirkung der PH. Bei Erhöhung von f=1 Hz auf 5 Hz nimmt die Dissipation von Druckschwankungen nach [331] zu und somit ist dabei eine stärkere Dämpfungswirkung der PH zu erwarten, was dem beobachteten Verhalten entspricht.

Bei der Fragmentierung von Keramikkugeln ohne PH nimmt Z bei Erhöhung von f um +65% zu (kein signifikantes Ergebnis für Glas). Als mögliche Ursache wird der bei f+ erhöhte Leistungsumsatz und eine dadurch erhöhte induzierte Dehnrates des Bruchmaterials angenommen (Literaturhinweise in Abs. 2.1.1).

Segment VI: Wird eine Keramikkugel am Rand der PH den Druckschwankungen von HSE ausgesetzt, so bleibt diese unversehrt ($Z=1$ bei Pos+). Mit PH lag die Amplitude der Druckschwankungen am Rand somit unterhalb der Druckfestigkeit von Keramik (3790 N/mm^2 [280]) jedoch über derjenigen von Glas (900 N/mm^2 [278]).

Bei Versuchen mit 12 Keramikkugeln steigt η_B um $+73\%$ gegenüber Versuchen mit einer einzelnen Keramikkugel an. Da bei Versuchen mit maximaler Anzahl Keramikkugeln die Wahrscheinlichkeit elektrodynamischer Durchschläge von $4,4 \%$ auf 100% erhöht wird (Abs. 4.5, Tab. 4.7), ist ein gesteigerter Wert für η_B ein Hinweis auf einen höheren elektrodynamischen Anteil bei der Fragmentierung von Keramik. Für Glaskugeln wurde kein signifikanter Zusammenhang zwischen Anzahl BK und η_B gemessen.

Tabelle 5.3: Übersichtstabelle mit zentralen Ergebnissen bei Faktorstufenanstieg der Modellversuche zum Prozessverständnis. Nicht signifikante Ergebnisse sind mit "n. sig." gekennzeichnet.

| KW | PH | Faktor | Glas | Keramik | Segment |
|-------------|------|--------|---------|---------|---------|
| η_{PF} | mit | f | +46% | +38% | I |
| | ohne | f | +45% | +55% | I |
| | | BK | -13% | +14% | II |
| Z | mit | f | -61% | -41% | III |
| | | Pos | n. sig. | -94% | IV |
| | ohne | f | n. sig. | +65% | III |
| | | BK | -21% | +203% | II |
| η_B | ohne | BK | n. sig. | +73% | IV |

5.1.5 Quantifizierung einzelner Mechanismen

Als Ausgangspunkt der Quantifizierung einzelner Mechanismenanteile wird die Wahrscheinlichkeit elektrodynamischer Durchschläge (P_{EDE}) bei den Konfigurationen K2 und K3 verwendet (Tab. 5.4).

Tabelle 5.4: Wahrscheinlichkeit elektrodynamischer Durchschläge P_{EDE} in % für K2 und K3. Resultate der Berechnung in Tab. 4.7 auf Seite 106.

| K | 2 | | 3 | |
|------------------|------|---------|------|---------|
| BK | Glas | Keramik | Glas | Keramik |
| P_{EDE} | 2,8 | 2,9 | 3,7 | 4,4 |

Bei K1 wurde eine Bruchkugel gezielt dem elektrodynamischen Effekt (EDE) ausgesetzt, weshalb der relative Einfluss der übrigen Effekte in diesem Fall als vernachlässigbar angenommen wurde ($P_{\text{EDE},K1}=100\%$ in Tab. 5.6). Bei der Behandlung einer Keramikugel in K2 wurde diese jeweils unversehrt an der Randposition der Positionierhilfe aufgefunden ($\Delta Z=0$). Als mögliche Ursache dafür wurde das Fehlen eines elektrodynamischen Effektes angenommen. Demnach verblieb eine Bruchkugel bei K2 während des gesamten Versuches außerhalb des bepulsten Bereiches auf der Stirnfläche der Positionierhilfe (PH) und somit in der Nähe ihrer Ausgangsposition, umgeben von bruchfesten Gummikugeln (Abb. 4.2b auf S. 94).

Entgegen der berechneten Wahrscheinlichkeiten elektrodynamischer Durchschläge (Tab. 5.4) müssen die Werte für $P_{\text{EDE},K2}$ somit auf 0 % korrigiert werden. In Tab. 5.6 werden Korrekturen mit Pfeilen dargestellt (Glas 2,8 \rightarrow 0 und Keramik 2,9 \rightarrow 0). Aus der fehlenden Zerkleinerung von Keramik bei K2 kann zudem geschlossen werden, dass der elektrohydraulische Effekt (EHE) bei K2 keinen Einfluss auf eine Keramikugel hat. Ein autogener Mahleffekt (AME) ist bei einer einzelnen, unversehrten Bruchkugel ausgeschlossen.

Auf Basis des Wirkprinzips einer sich radial ausbreitenden Schockwelle wurde der Einfluss des EHE und AME auf das Zerkleinerungsergebnis proportional zur beanspruchten Wirkfläche angenommen. Die Wirkfläche entsprach dabei der vertikalen Querschnittsfläche des zerkleinerten Bruchmaterials. Mit Gl. 5.4 ergab sich über den Korndurchmesser D ein Zusammenhang zwischen Wirkfläche A und Probenmasse m , welcher den noch unbekanntem Anteil an EHE und AME bei K3 für Glas und Keramik auf 12 und 19 % des Wertes bei K4 skalierte (Tab. 5.6).

$$A \propto D^2 \ \& \ m \propto D^3 \ \rightarrow \ A \propto m^{2/3} \quad (5.4)$$

Zur Quantifizierung des Anteils einzelner Mechanismen am Zerkleinerungserfolg wurde das Kennwert-Verhältnis $\Delta Z/\Delta E_Z$ als Modellparameter definiert. $\Delta Z/\Delta E_Z$ stellt die relative Zunahme des Zerkleinerungsgrades der dabei umgesetzten Zerkleinerungsenergie gegenüber. Für die untersuchten Modellkörper (Abs. 5.1) entspricht ΔZ der Differenz zwischen intakten Modellkörpern ($Z_0 = 1$) und dem erreichten Zerkleinerungsgrad Z . Ausgehend von noch unbehandelten Modellkörpern ($E_{Z0} = 0 \text{ J/g}$) entspricht ΔE_Z bei diesen Modellversuchen der eingebrachten Zerkleinerungsenergie E_Z . Auf Basis einer statistischen Versuchsplanung (Tab. 4.2) ließ sich bei vorgegebenem E_Z der Einfluss unterschiedlicher Konfigurationen (K#) auf den erreichten Zerkleinerungsgrad Z quantifizieren. Beispielhafte Zahlenwerte zur Berechnung von $\Delta Z/\Delta E_Z$ bei der Fragmentierung von Glaskugeln in Konfiguration K1 sind in Tab. 5.5 aufgelistet.

Tabelle 5.5: Zahlenwerte zur beispielhaften Berechnung von $\Delta Z/\Delta E_Z$ für Glaskugeln bei K1. Arithmetische Mittelwerte für E_Z und Z aus je vier Einzelversuchen. Analoges Vorgehen für K2 bis K4 sowie für Keramikugeln.

| Variable | Einzelversuche Glas K1 | | | | Mittelw. | Quelle |
|-------------|------------------------|--------|--------|--------|--------------------------|----------|
| VersuchsID | 1 | 4 | 6 | 7 | $\bar{1}, 4, 6, \bar{7}$ | Tab. 4.2 |
| E_Z [J/g] | 1,2E+3 | 3,2E+3 | 2,4E+3 | 1,7E+3 | 2,1E+3 | Tab. B.5 |
| Z [-] | 38,9 | 67,6 | 27,7 | 9,8 | 36,0 | Tab. B.5 |

Mit den entsprechenden Zahlenwerten ergeben sich für K1 die Mittelwerte $\Delta E_Z = 2,1E+3$ J/g und $\Delta Z = 36,0$ (Tab. 5.5). Für K1 mit Glaskugeln resultiert somit ein Wert von $\Delta Z/\Delta E_Z = 1,6E-2$ 1/(J/g). Unter Anwendung der entsprechenden Versuchs-IDs (Tab. 4.2) wurden die übrigen Werte für Glas (K2-4) und Keramik berechnet (für Keramik Tab. B.6 anstatt B.5). Die resultierenden Werte für $\Delta Z/\Delta E_Z$ sind zusammen mit den Wahrscheinlichkeiten elektrodynamischer Effekte sowie der Überlagerung elektrohydraulischer Effekte und autogener Mahleffekte in Tab. 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Modellparameter zur Quantifizierung von Effekt-Anteilen für Versuche bei der Konfiguration K1-4

| Material | PH | | mit | | ohne | |
|----------|-----------------------|---------|--------|---------------------|-----------------------|--------|
| | K | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Glas | $\Delta Z/\Delta E_Z$ | 1/(J/g) | 1,6E-2 | 1,5E-2 | 9,5E-3 | 1,8E-1 |
| | EDE | % | 100 | 2,8 \rightarrow 0 | 3,7 \rightarrow 2,0 | 100 |
| | EHE+AME | % | 0 | 100 | 12 | 100 |
| Keramik | $\Delta Z/\Delta E_Z$ | 1/(J/g) | 1,1E-2 | 0 | 4,0E-4 | 1,6E-2 |
| | EDE | % | 100 | 2,9 \rightarrow 0 | 4,4 \rightarrow 2,5 | 100 |
| | EHE+AME | % | 0 | 100 | 19 | 100 |

Zur Gegenüberstellung des Anteils an EDE mit einer Überlagerung aus EHE und AME wurden anhand von Tab. 5.6 vier Gleichungssysteme aufgestellt. Dies entsprach einer Kombination aus Versuchen mit PH und ohne PH bei einem der zwei Materialien Glas oder Keramik. Die Eingangsdaten dieser vier Gleichungssysteme sind in Tab. 5.6 mittels unterschiedlicher Grautöne visualisiert. In Gl. 5.5 ist beispielhaft das Gleichungssystem für Versuche mit Keramikugeln ohne PH dargestellt. Die Unbekannten x und y entsprechen dabei den relativen Ziel-Anteilen des EDE und einer Überlagerung aus EHE und AME am Zerkleinerungserfolg.

$$\begin{aligned} 4,4 * x + 19 * y &= 4,0E-4 \\ 100 * x + 100 * y &= 1,6E-2 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Die vier Gleichungssysteme aus Tab. 5.6 wurden mittels Matrix-Division in Matlab (R2018b) gelöst. Hierzu wurde jeweils eine Koeffizientenmatrix (A) mit einem Vektor (b) aus entsprechenden Werten für $\Delta Z/\Delta E_Z$ zur Berechnung eines Vektors mit unbekanntem Wert ($u=[x;y]$) verwendet. Die Variablen x und y standen dabei für den relativen Anteil von EDE und EHE+AME an der Zerkleinerung. Das Gleichungssystem $A*u=b$ wurde in Matlab über den Befehl $u=A\b$ gelöst. Für den Anteil an EHE+AME bei Keramik ohne PH (Gl. 5.5) ergab sich nach dieser Berechnung ein negativer Wert, was physikalisch keinen Sinn ergibt. Der Beitrag von EHE und AME führt gewiss nicht zu einem abnehmenden Zerkleinerungsgrad. Die restlichen drei Gleichungssysteme ergeben positive Resultate.

Zur Sicherstellung durchgehend positiver Effektbeiträge muss der $P_{EDE,K3}$ -Wert bei Keramik unter dem bisher ermittelten Wert liegen. Als mögliche Ursache für ein zu hoch eingeschätztes $P_{EDE,K3}$ wird der eingrenzende Einfluss

von Gummikugeln auf den Entladungsverlauf angenommen. Die Abschätzung der Pulsstreuung war über die Zählung von Einbrandspuren in Vorversuchen ohne Gummikugeln durchgeführt worden (Abs. 3.1.4 auf S. 53), was vermutlich zu einer größeren räumlichen Streuung der Entladungen im Bodenbereich des Prozessgefäßes geführt hatte. Eine eindeutige Zuordnung von Einbrandspuren ist jeweils nur ausgehend von einem noch unbehandelten Prozessgefäß möglich. Aufgrund des vernachlässigbaren Einflusses von EHE und AME bei Keramik mit PH wurde der relative Anteil an EDE bei K3 gegenüber K4 um einen möglichst geringen Korrekturfaktor von 1,8 verringert ($4,4/1,8 = 2,5$ in Tab. 5.6), womit der resultierende Anteil aus dem modifizierten Gleichungssystem (Gl. 5.5) an EHE und AME bei Keramik ohne PH ebenfalls einen nicht-negativen Wert von 0 annahm (Tab. 5.7). Der $P_{\text{EDE},K3}$ -Wert für Glas wurde entsprechend um denselben Korrekturfaktor angepasst ($3,7 \rightarrow 2,0$ in Tab. 5.6).

Tabelle 5.7: Relative Effekt-Anteile für Modellversuche mit Glas und Keramik, ausgedrückt durch das Kennwert-Verhältnis $\Delta Z/\Delta E_Z$ in $1/(J/g)$

| Material | PH | | mit | ohne |
|------------------------|---------|-----------|--------|--------|
| | K | | 1-2 | 3-4 |
| Glas | EDE | $1/(J/g)$ | 1,6E-2 | 1,2E-1 |
| | | Anteil % | 53 | 67 |
| | EHE+AME | $1/(J/g)$ | 1,5E-2 | 5,9E-2 |
| | | Anteil % | 47 | 33 |
| | Summe | $1/(J/g)$ | 3,1E-2 | 1,8E-1 |
| mit \rightarrow ohne | - | 1 | 5,7 | |
| Keramik | EDE | $1/(J/g)$ | 1,1E-2 | 1,6E-2 |
| | | Anteil % | 100 | 100 |
| | EHE+AME | $1/(J/g)$ | 0 | 0 |
| | | Anteil % | 0 | 0 |
| | Summe | $1/(J/g)$ | 1,1E-2 | 1,6E-2 |
| mit \rightarrow ohne | - | 1 | 1,4 | |

Im Ergebnis zeigte sich für die Fragmentierung der Modellmaterialien Glas und Keramik ein deutlicher Unterschied der Effekt-Anteile von EDE einerseits und einer Überlagerung aus EHE und AME andererseits (Tab. 5.7). Lag bei Glas der Beitrag von EHE+AME noch bei 47 % und 33 % (mit und ohne PH), so konnte bei Keramik kein messbarer Beitrag von EHE+AME im Vergleich zum EDE festgestellt werden.

Bei Versuchen ohne PH wurden deutlich höhere $\Delta Z/\Delta E_Z$ -Werte erreicht (Tab. 5.7). Ein möglicher Grund für den positiven Zerkleinerungseffekt einer fehlenden PH liegt in der erhöhten Mobilität und somit besseren Durchmischung der Probenpartikel, wodurch grobkörnige Bestandteile mit höherer Wahrscheinlichkeit in Entladungsnähe gelangen und dadurch vermehrt fragmentiert werden. Aufgrund der rein elektrodynamischen Fragmentierung im Fall von Keramik fällt dieser positive Durchmischungseffekt mit einem Faktor von 1,4 deutlich geringer aus als bei Glas mit einem Faktor von 5,7. Ursache für diesen Unterschied sind die bei Glas im Gegensatz zu Keramik zusätzlich auftretenden Zerkleinerungseffekte EHE und AME (Tab. 5.7).

Bei Versuchen mit Glaskugeln ergibt sich durch Entnahme der PH eine Steigerung der durch EDE erreichten Zerkleinerung um einen Faktor von $67\% / 53\% = 1,3$ (Tab. 5.7). Die Steigerung des EDE bei Glas ist somit vergleichbar mit dem Wert für Keramik von 1,4. Wird der $\Delta Z/\Delta E_Z$ -Gesamtanstieg bei Glas durch den zusätzlichen Beitrag des EDE an einer Fragmentierung ohne PH geteilt ($5,7/1,3=4,5$), so ergibt sich damit eine Schätzung des durch EHE+AME gesteigerten Zerkleinerungserfolges bei erhöhter Glas-Partikelmobilität (Faktor 4,5). Lässt sich ein Material wie beispielsweise Glas durch EHE und AME fragmentieren, so könnte zur optimalen Verwertung dieses positiven Effektes von EHE und AME auf den Zerkleinerungserfolg der Abstand zwischen einzelnen Elektroden erhöht werden.

Materialspezifische Effektanteile

Für eine materialspezifisch unterschiedliche Überlagerung verschiedener Zerklammerungsmechanismen bei der Fragmentierung von Glas oder Keramik spricht neben der Auswertung von $\Delta Z/\Delta E_Z$ auch die Beobachtung, dass eine Erhöhung der Anzahl Bruchkugeln (BK+) sowohl auf η_{PF} , als auch auf Z einen materialspezifisch gegenteiligen Effekt hervorgerufen hat (Abb. 5.6). Wie η_{PF} nahm auch Z bei BK+ für Glas ab und für Keramik zu. Es ist anzunehmen, dass ein höherer η_{PF} -Wert und somit ein höherer Energieumsatz im Prozessgefäß mit einem höheren Z einhergeht. Die Hypothese einer positiven Korrelation zwischen η_{PF} und Z wurde durch einen direkten Vergleich dieser Kennwerte gestützt (Abb. 5.9).

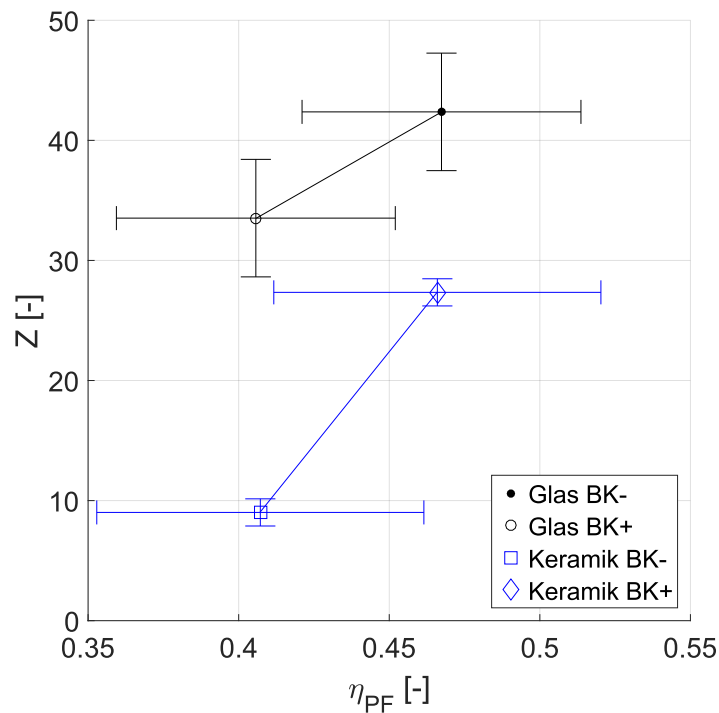


Abbildung 5.9: Z in Abhängigkeit von η_{PF} bei Versuchen ohne PH mit unterschiedlicher Anzahl Bruchkugeln BK

Der EDE wirkt definitiosgemäß in einem dünnen Bereich zwischen zwei Elektroden (Abb. 2.8a). Im Gegensatz dazu umfasst der EHE einen größeren Wirkungsbereich im Umkreis einer Entladung (Abb. 2.8b). Spielt bei einem bestimmten Material der EHE im Vergleich zum EDE nur eine untergeordnete Rolle, so ist zu erwarten, dass eine größere Menge an Bruchmaterial (BK+) und somit eine erhöhte Wahrscheinlichkeit elektrodynamischer Durchschläge zu höheren Werten für Z und η_{PF} führt. Eine positive Korrelation zwischen BK (1 → 12) und Z (9,0 → 27,3) sowie zwischen BK (1 → 12) und η_{PF} (0,41 → 0,47) bei Keramik wurde deshalb als Hinweis auf einen hohen EDE-Anteil gedeutet. Im Umkehrschluss spricht eine negative Korrelation zwischen BK (1 → 24) und Z (42,4 → 33,5) sowie BK (1 → 24) und η_{PF} (0,47 → 0,41) bei Glas für einen geringeren EDE-Anteil am Zerkleinerungserfolg. Für diese Hypothese sprechen neben den Modellergebnissen im vorangehenden Abschnitt auch die höheren Werte für die Steifigkeit und Druckfestigkeit von Keramik im Vergleich zu Glas (Tab. 3.5), aufgrund derer Keramik eine höhere Zerkleinerungsbeständigkeit gegenüber dem EHE und AME aufweisen sollte.

Stoßverluste

Wie in Tab. 4.5 aufgeführt, wird abhängig von der Materialpaarung ein unterschiedlicher Anteil des Impulses zweier Stoßpartikel durch plastische Deformation in Form von Wärme dissipiert und steht somit nicht zur Bildung neuer Bruchflächen zur Verfügung. Mit einem Wert von 0,33 liegt der Stoßverlustfaktor bei der Materialpaarung Keramik-Keramik deutlich höher als bei der Paarung Glas-Glas mit 0,12 (Multiplikationsfaktor 2,75). Bei Versuchen mit Keramikugeln wurde somit im Vergleich zu Glaskugeln ein deutlich größerer Anteil der durch Druckschwankungen einwirkenden Kraftstöße als plastische Deformation umgesetzt. Im Vergleich zu Glas ist bei der Fragmentierung

von Keramik somit ein geringerer AME zu erwarten. Die Modellergebnisse in Tab. 5.7 stützen diese Hypothese.

5.1.6 Pulsleistung

Bei einem Stufenanstieg von f^- auf f^+ wurde dieselbe Pulsenergie in einer kürzeren Zeit umgesetzt, was einer gesteigerten Pulsleistung $\dot{E}_{P,tot}$ entsprach. Als mögliche Ursache für die positive Korrelation zwischen f und η_{PF} (Abb. 5.2 und 5.3) werden Diffusionsvorgänge ionisierter Teilchen vorgeschlagen, deren lokale Akkumulation und somit E-Felderhöhung nachfolgende Entladungen begünstigen könnte (Abs. 2.2). Für diese Hypothese spricht die zunehmende Differenz zwischen Ziel- und Messspannung bei Entladungen mit $f=5$ Hz im Vergleich zu 1 Hz (Abb. 4.6b), was bei $f=5$ Hz auf einen größeren Spannungsabfall im Streamerkanal hindeutet [55]. Bei Versuchen mit PH wurden die Druckschwankungen teilweise auf Höhe der Durchgangsbohrung innerhalb der PH ausgelöst. Bis zu deren Aufprall auf das Probenmaterial wurden die Druckschwankungen aufgrund ihrer Durchdringung der PH gedämpft (Abb. 4.2), wodurch eine geringere Zerkleinerungswirkung auf das Probenmaterial zu erwarten war. Die bei Versuchen mit PH gemessene Abnahme von Z und η_B bei gesteigertem f (Abb. 5.5 und 5.7) könnte somit ein Hinweis auf eine frequenzabhängige Dämpfungswirkung der PH sein. Die PH würde in diesem Fall auf die induzierten Druckschwankungen wie ein Tiefpassfilter wirken. Nach [331] nimmt die Dissipation im hier vorliegenden Bereich kleiner Frequenzen mit steigender Frequenz zu. Bei Erhöhung von $f=1$ Hz auf 5 Hz wäre somit eine stärkere Dämpfungswirkung der PH auf die Druckschwankungen zu erwarten, was dem beobachteten Verhalten entspricht.

5.1.7 Effizienz

Höhere Werte für η_{PF} entsprechen einer effizienteren Umwandlung von Pulsenergie in Funkenenergie, welche dann für verstärkte Zerkleinerungsvorgänge zur Verfügung steht. Somit wurde eine positive Korrelation zwischen η_{PF} und Z erwartet (Gl. 5.6). Diese Hypothese konnte für beide Modell-Materialien bestätigt werden (Abb. 5.9). Zwischen η_{PF} und der Entladungsdistanz im Prozesswasser d_{W} wurde in Gl. 5.3 eine negative Korrelation hergeleitet. Um η_{PF} zu erhöhen und somit einen effizienteren Zerkleinerungsprozess zu ermöglichen, könnte somit die von Entladungen zu überbrückende Entladungsdistanz im Prozesswasser d_{W} mittels Nachführen der Anode minimiert werden. Eine Kombination aus Gl. 5.6 und Gl. 5.3 ergab als allgemeinen Zusammenhang eine negative Korrelation zwischen d_{W} und Z (Gl. 5.7). Für das Ziel einer maximalen Zerkleinerungswirkung des EDE sollte die überbrückte Entladungsdistanz durch das Prozesswasser somit minimiert werden.

$$\eta_{\text{PF}} \uparrow \equiv Z \uparrow \quad (5.6)$$

$$d_{\text{W}} \downarrow \equiv Z \uparrow \quad (5.7)$$

5.2 Untersuchung der Fragmentierung ausgewählter Materialien

Zum vertieften Prozessverständnis der Fragmentierung mittels HSE werden neben Grundlagenversuchen (Abs. 5.1) auch Anwendungsuntersuchungen durchgeführt. Als Synthese wird in Abs. 5.3 das Zerkleinerungsverhalten von Werkstoffverbunden auf Basis der Kennwerte Funkenwirkungsgrad η_{PF} und Grenzflächenpolarisation $\Delta\epsilon$ modelliert.

5.2.1 Schichtverbundwerkstoffe

In Abs. 5.2.1.1 und 5.2.1.2 wird die Fragmentierung von Probenmaterial aus dem Elektroaltgeräte-Bereich dargestellt (Steckergeometrien und Lautsprechermodule). Abs. 5.2.1.3 und 5.2.1.4 stellen Ergebnisse aus der Fragmentierung von Proben aus Solarmodulen vom Typ CdTe und CIS dar.

5.2.1.1 Steckergeometrien

Ergebnisse

Zur Fragmentierung von Steckergeometrien (G1 und G2, Abs. 3.4.2) wurden HSE bei $U=200$ kV, $d=30$ mm und $f=1$ Hz eingesetzt. Neben Einzelproben bei $P=30$ Pulsen wurden für G2 noch Skalierungsversuche mit je 10 Proben und $P=120$ durchgeführt. Für die drei Konfigurationen (1xG1, 1xG2, 10xG2) wurden jeweils vier Einzelversuche durchgeführt. Bei Proben vom Typ G1 war keine vollständige Separation zwischen Metalleinschlüssen und Kunststoff-Matrix möglich. Der freigelegte Metallanteil erreichte eine Liberation von $L=12$ %. Im Gegensatz dazu wurde bei G2 mit $L=100$ % eine vollständige Liberation erreicht. Zur Untersuchung möglicher Skalierungseffekte wurde der Probenraum des Prozessgefäßes mit jeweils 10 G2-Proben befüllt. Eine Fragmentierung mit $P=120$ erreichte dabei $L=93$ %.

Anhand G1 und G2 wurde das Zerkleinerungsverhalten der HSE mit der mechanischen Zerkleinerung (MZ) mittels Schneidmühle (Abs. 3.7) verglichen. Für eine vollständige Liberation mittels MZ wurde ein Siebeinsatz mit 4 mm Loch-Kantenlänge eingesetzt. Bei der nächstgrößeren Sieböffnung (10 mm) blieben Matrix-Restanhaltungen an der Metallfraktion hängen. Zum Vergleich von HSE und MZ wurde eine Korngrößenanalyse durchgeführt (Abb. 5.10). Eine MZ führte zu einer deutlich feinkörnigeren Zerkleinerung.

Dies wiederum führte zu starker elektrostatischer Aufladung der Kunststoff-Fraktion und damit zu einem erhöhten Handlingaufwand. Die Zerkleinerungsenergie (E_Z) der Schneidmühle wurde über die hörbare Mahlzeit und die vom Hersteller angegebene Leistungsaufnahme bestimmt. Bei einer Mahlzeit von 3 s und 2 s für G1 und G2 und einer Leistung von 2,2 kW ergab sich für den Energieverbrauch der Schneidmühle ein Wert von 220 J/g und 250 J/g. Die Kennwerte sind in Tab. 5.11 auf S. 160 zusammengefasst.

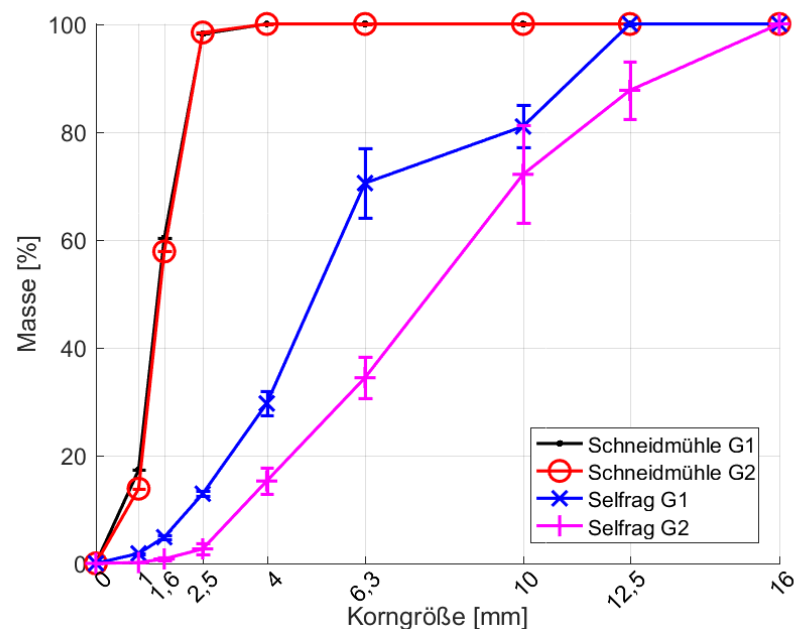


Abbildung 5.10: Steckergeometrien G1 und G2, Korngrößenverteilung nach Zerkleinerung mittels Schneidmühle und SelFrag

Diskussion

Das Trennergebnis von Steckergeometrien mittels EDF war stark abhängig von der Geometrie der Metalleinschlüsse innerhalb der Kunststoff-Matrix. Einzelproben der Geometrie G1, bei welchen die Metallanteile eine Schnittfläche von 22 % der gesamten Bauteilgeometrie aufspannten (Tab. 3.6), konnten mittels EDF nur ungenügend von der umgebenden Kunststoffmatrix abge-

trennt werden. Eine Aufkonzentrierung des Metallgehaltes gegenüber dem Ausgangsmaterial war dennoch möglich. Im Falle von Bauteilen der Probengeometrie G2 war eine vollständige Liberation möglich. Die Metallanteile spannten bei G2 eine Schnittfläche von 5 % der gesamten Bauteilgeometrie auf (Tab. 3.6). Die mittels EDF zerkleinerten Proben der Geometrien G1 und G2 spannten ein breites Liberationsspektrum von 12-100 % auf (Tab. 5.11). Zum erfolgreichen Trenneinsatz von EDF, also dem Erreichen hoher Liberationswerte, wäre für Steckergeometrien somit eine vorangehende Sortierung von Hand nötig. Mit einer medianen Korngröße von über 5 mm war die Korngrößenverteilung nach einer EDF wesentlich grobkörniger als nach mechanischer Zerkleinerung (Tab. 5.11). Ein Vorteil einer gröberen Körnung ist ein vereinfachtes Handling und geringere Verluste aufgrund von Staubeentwicklung und Elektrostatik. In der Literatur wurde ebenfalls ein grobkörnigeres Zerkleinerungsergebnis der EDF im Vergleich zu MZ beschrieben. Bei der Aufschlusszerkleinerung von Kupfererz wurden in [27] bei $E_Z=32,0$ J/g für EDF und MZ (Kugelmühle) D_{80} -Werte von 2,21 mm und 0,32 mm erreicht. Für den Sekundärsektor wurden in der Literaturrecherche (Abs. 2.4.2) keine Vergleichsmessungen zwischen EDF und MZ bzgl. erreichter Korngrößenverteilung gefunden. Im Vergleich zur vorhandenen Schneidmühle benötigte die SelFrag-Anlage eine um den Faktor 3-5 höhere Zerkleinerungsenergie zur Aufbereitung von Steckerproben (Tab. 5.11). Die Skalierung von 1 auf 10 Proben vom Typ G2 führte zu einer Verringerung der benötigten Zerkleinerungsenergie von $E_Z = 1,2$ kJ/g auf 0,45 kJ/g (Faktor 2,7). Gleichzeitig ging die erreichte Liberation von 100 auf 93 % leicht zurück. Die EDF kann somit von Skalierungseffekten profitieren. Durch die Skalierung der Versuche wurde auch der Funkenwirkungsgrad von $\eta_{PF}=0,26$ auf 0,35 gesteigert (Tab. 5.11). Ein möglicher Grund hierfür könnte die mit zunehmender Probenmen-

ge ebenfalls erhöhte Metallmasse im Prozessraum darstellen. Hierfür spricht der hohe Wert bei Versuchen mit G1 von $\eta_{PF}=0,38$. Der Metallanteil von G1 und G2 betrug 11 und 6 Gew.-%.

5.2.1.2 Lautsprechermodule

Ergebnisse

Die Fragmentierung von Lautsprechermodulen (LSM) hatte zum Ziel, die enthaltenen Magnete von der Matrix aus Kunststoff sowie einem Rahmen aus Aluminium abzutrennen. Hierzu wurden drei Versuchsreihen mit jeweils vier Einzelversuchen bei $d = 20$ mm und $f = 1$ Hz durchgeführt. Pro Einzelversuch wurden jeweils 15 LSM mit einer Gesamtmasse von 50 g behandelt. Die umgesetzte Pulsenergie betrug bei allen Versuchen $E_{P,tot} = 11$ kJ, womit sich eine Zerkleinerungsenergie von $E_Z = 220$ J/g ergab. Die ersten zwei Versuchsreihen spannten einen Spannungsbereich von $U = 120$ bis 180 kV auf ($P = 40$ und 18). Bei der dritten Versuchsreihe wurde das Probenmaterial bei $U = 120$ kV nach 20 Pulsen entnommen und anschließend mit demselben Prozessmedium mit 20 weiteren Pulsen fragmentiert. Der Trennerfolg wurde über die Anzahl abgetrennter Magnete quantifiziert. Für eine Liberation von $L = 100$ % konnten aus 15 Modulen pro Versuch maximal 15 Magnete abgetrennt werden. Die ersten zwei Versuchsreihen erreichten beide einen Wert von $L = 80$ %. Demgegenüber wurde bei einer Aufteilung in zwei Pulsserien ein Wert von $L = 93$ % erreicht. Die Kennwerte aus Anwendungsuntersuchungen sind in Tab. 5.11 auf S. 160 zusammengefasst.

Diskussion

Eine Fragmentierung von Lautsprechermodulen führte bei Entnahme der Feststoffanteile zwischen einzelnen Pulsserien zu einem besseren Zerkleiner-

rungsergebnis als bei durchgehender Pulsbehandlung mit gleichem Energieumsatz (Tab. 5.11). Der Grund hierfür liegt vermutlich in der manuellen Neuordnung des Probenmaterials bei erneuter Zugabe ins Prozessgefäß. Es ist anzunehmen, dass durch die verbesserte Durchmischung der Probe noch unbehandelte Materialbereiche in die Entladungszone zwischen den Elektroden in der Gefäßmitte gelangt sind. Eine Durchmischung des Probenmaterials und die dadurch erreichte, gleichmäßigere Einbringung von Funkenenergie könnten somit zu einer effizienteren Aufbereitung geführt haben. Neben Skalierungseffekten (Abs. 5.2.1.1) ist ein gleichmäßigerer Energieeintrag aufgrund von Durchmischung ein weiterer Grund, die Technologie vom derzeitigen Batch-Verfahren hin zu einem kontinuierlich durchströmten Prozess weiterzuentwickeln.

5.2.1.3 Photovoltaikmodule vom Typ CdTe

Ergebnisse

Zur Fragmentierung von Dünnschicht-Photovoltaik (DPV) mit einem Halbleiter aus CdTe wurden zwei Versuchsreihen bei 120 und 200 kV mit jeweils 5 Einzelversuchen durchgeführt. Ziel dieser Versuche war eine Liberation von $> 95 \%$. Nach 70 Pulsen bei $U=120$ kV wird eine vollständige Liberation erreicht. Zur Sicherstellung einer konstanten Zerkleinerungsenergie von $E_Z=300$ J/g wurde die Pulsanzahl bei $U=200$ kV auf $P=25$ festgelegt (Gl. 3.3). Beide Versuchsreihen erreichten nahezu deckungsgleiche Korngrößenverteilungen (Abb. 5.11a) und $L=1$. Auch für den Pulswirkungsgrad wurde derselbe Wert von $\eta_{PF}=0,32$ erreicht. Nach einer Fragmentierung befanden sich $> 90 \%$ des Tellurs in der Korngrößenfraktion < 1 mm (Abb. 5.11b). Die Fraktion von 0-1 mm machte dabei 50 % der Gesamtmasse aus (Abb. 5.11a). Bei 120 kV und 200 kV betrug die Aufkonzentrierung $A_{Te,1mm}$ 1,79 und 1,82.

Das Aufschlussverhalten von CdTe-PV war somit bei konstantem Energieumsatz nicht von der angelegten Pulsspannung abhängig. Die Kennwerte aus Anwendungsuntersuchungen sind in Tab. 5.11 auf S. 160 zusammengefasst.

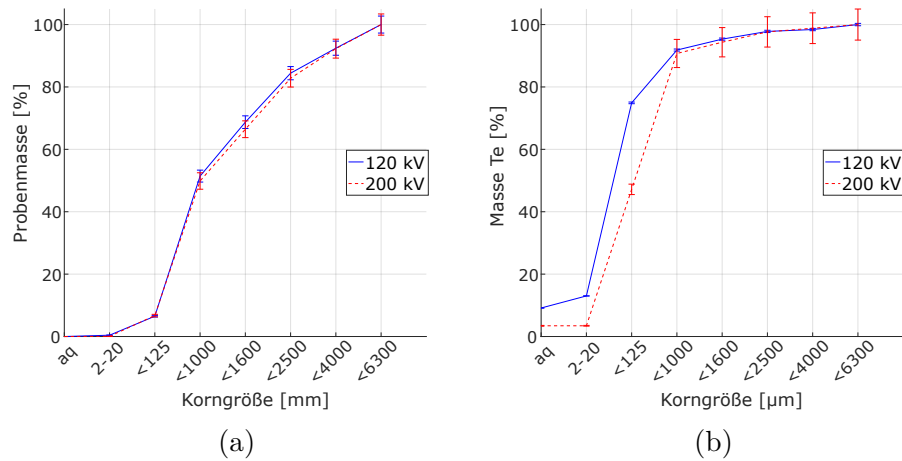


Abbildung 5.11: Korngrößenverteilung aus Filtration und Siebanalyse von (a) Glasbruchmasse; (b) Tellurmasse nach Fragmentierung bei 120 und 200 kV

Diskussion

Bei einer EDF von PV-Modulen vom Typ CdTe wurde eine vollständige Verbundauftrennung in die drei Hauptkomponenten Glasbruch, EVA-Folie und Halbleiter erreicht. Bei gleicher Zerkleinerungsenergie ergab eine Fragmentierung bei unterschiedlicher Pulsspannung (120 resp. 200 kV) eine nahezu deckungsgleiche Korngrößenverteilung sowie eine vollständige Liberation. Zur Minimierung des anlagentechnischen Aufwandes bietet sich somit ein Betrieb bei möglichst geringer Entladespannung an. Der vielversprechende Verbundaufschluss von CdTe-Modulen mittels EDF diente als Motivation für weitere Fragmentierversuche mit PV-Modulen vom Typ CIS.

5.2.1.4 Photovoltaikmodule vom Typ CIS

5.2.1.4.1 Ergebnisse

DPV-Proben vom Typ CIS wurden sowohl mit der SelFrag-Anlage (SF) an der Hochschule Pforzheim, als auch mit einer Anlage der Firma ImpulsTec GmbH (IT) aufbereitet. Zum Nachweis eines möglichen Einflusses der Spannung auf den Aufbereitungserfolg von CIS-DPV wurden Versuchsreihen bei $U = 30, 40, \text{ und } 50 \text{ kV}$ (IT) sowie bei $U = 140 \text{ und } 200 \text{ kV}$ (SF) durchgeführt. Bei 40 kV wurde zusätzlich noch eine weitere Versuchsreihe mit einem Kondensator geringerer Kapazität durchgeführt, wodurch die Energie einzelner Entladungen von $600 \text{ auf } 100 \text{ J}$ gesenkt wurde. Jede Versuchsreihe bestand aus fünf Einzelversuchen. Zur Bestimmung der einzubringenden Pulsenergie $E_{P,\text{tot}}$ wurde die Pulsanzahl bei 30 kV soweit erhöht, bis eine Liberation der EVA-Folie von $L > 80 \%$ erreicht wurde. Mit einer Probenmasse von jeweils $m_0 \leq 100 \text{ g}$ ergab sich eine Zerkleinerungsenergie von $E_Z = 121\text{-}125 \text{ J/g}$. Die Pulsanzahl wurde an die durchschnittlich erreichte Spannung angepasst, um E_Z möglichst konstant zu halten. Bei der Fragmentierung von CIS-DPV stieg die Leitfähigkeit des Arbeitsmediums (VE-Wasser) bei IT von $\kappa=16$ auf $45 \mu\text{S/cm}$ ($V_{IT}=0,9 \text{ L}$) und bei SF von $\kappa=1$ auf $12 \mu\text{S/cm}$ ($V_{SF}=2,6 \text{ L}$). Die ermittelten Kennwerte zur Fragmentierung von CIS-DPV sind in Tab. 5.11 zusammengefasst. Für Versuche mit der ImpulsTec-Anlage konnte kein Funkenwirkungsgrad η_{PF} ermittelt werden, da die Funkenenergie ein interner Messwert der SelFrag-Anlage war. Die Kennwerte aus Anwendungsuntersuchungen sind in Tab. 5.11 auf S. 160 zusammengefasst.

Siebanalyse und Indium-Konzentration

Die in Abb. 5.12b nach Fraktionen aufsummierte Indium-Masse entspricht dem Produkt aus der Masse (Abb. 5.12a) und Konzentration (Abb. 5.13) ein-

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

zelter Korngrößenfraktionen. Aufgrund deutlicher Konzentrationsunterschiede zwischen Filtration und Siebanalyse wurde Abb. 5.13 in zwei Abschnitte mit unterschiedlicher Skalierung der y-Achse unterteilt, wodurch sich die relative y-Position der globalen Durchschnittskonzentration aus mechanischer Zerkleinerung (gestrichelte Linie), entsprechend verschob. 76-85 % des Indiums lagen nach einer Fragmentierung in der Feinstfraktion $< 125 \mu\text{m}$ vor, welche 4-9 % der Gesamtmasse ausmachte. Wie in Abb. 5.13 gezeigt, sank die In-Konzentration ausgehend von den grobkörnigsten IT-Versuchen (blau) über die Versuche mit SF (schwarz) bis hin zu Versuchen bei IT-40-E_{lo} (rot), welche gleichzeitig auch den geringsten D₅₀-Wert erreichten (Tab. 5.11). Bei der gesamten Verteilung der Indiumgehalte auf die vier Fraktionen Prozesswasser (aq.), Filterinhalt, Feststoff aus der Siebanalyse und EVA-Restanhftung ergab sich ein ähnliches Bild (Abb. 5.14). Der im Prozesswasser gelöste Anteil ist dabei aufgrund der geringen Werte von 0,1-0,2 % nicht sichtbar und mit einem Pfeil angedeutet. Bei Versuchsreihen mit geringeren D₅₀-Werten wurde ein größerer Anteil des ursprünglich an der EVA-Folie anhaftenden Indiums in der Filterfraktion nachgewiesen. Der Gehalt und die Aufkonzentrierung von Indium sind in Tab. 5.8 und Abb. A.14 ersichtlich. Je höher der in der Feinfraktion $< 1 \text{ mm}$ gemessene In-Gehalt, desto geringer war die darin erreichte Aufkonzentrierung. Die In-Ausgangskonzentration aus Feinmahlung von PV-Modulproben beträgt 360 mg/kg.

Tabelle 5.8: Gehalt und Aufkonzentrierung von Indium im Feinkorn $< 1 \text{ mm}$ nach Fragmentierung von CIS-DPV

| Spannung | kV | 30 | 40 E _{hi} | 40 E _{lo} | 50 | 140 | 200 |
|--------------------------|----|------|--------------------|--------------------|------|------|------|
| Metallgehalt | - | 0,73 | 0,80 | 0,88 | 0,75 | 0,91 | 0,83 |
| Aufkonzentrierungsfaktor | - | 2,25 | 2,01 | 1,34 | 2,36 | 1,85 | 1,67 |

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

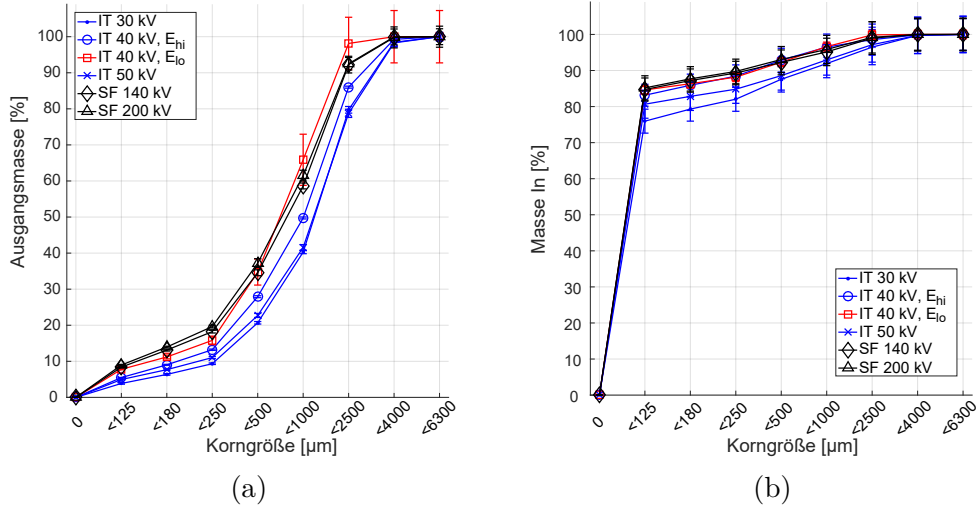


Abbildung 5.12: Korngrößenverteilung aus Filtration und Siebanalyse von (a) Glasbruchmasse; (b) Indiummasse

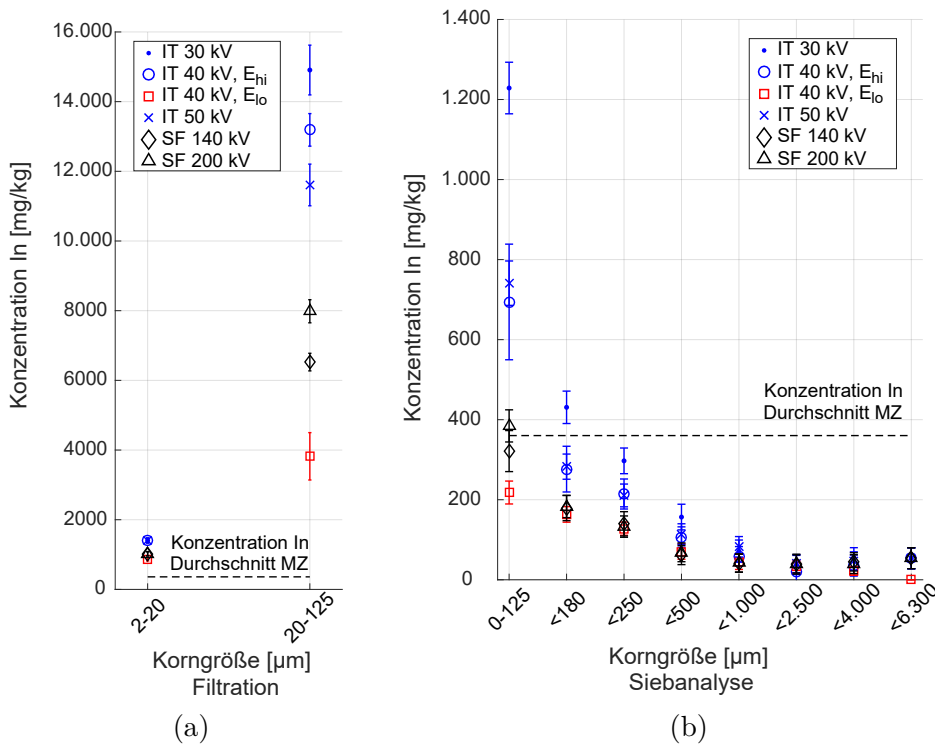


Abbildung 5.13: In-Konzentration aus Filtration (a) und Siebanalyse (b) mit Durchschnitt aus MZ (Strichlinie)

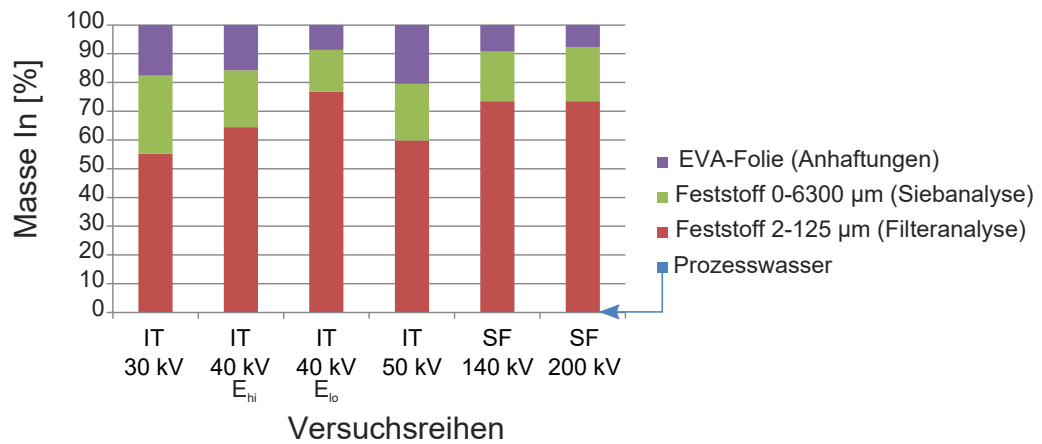


Abbildung 5.14: Verteilung der Indiummasse bei einzelnen Versuchsreihen

Liberation

Die an EVA-Folienstücken anhaftende In-Restmasse nahm mit zunehmendem L ab (Abb. 5.15a). Im untersuchten Bereich stellte L somit eine gute Näherung für die abgetrennte Halbleiterschicht dar. Da zur Bestimmung von L lediglich m_0 sowie die Masse der EVA-Folienstücke benötigt wird, kann der Trennerfolg dadurch im Vergleich zum analytischen Nachweis von Halbleitermetallen wesentlich schneller bestimmt werden. Wie in Abb. 5.15b gezeigt, nahm die mediane Korngröße D_{50} mit steigendem L ab, was bei fortschreitendem Zerkleinerungserfolg zu erwarten war.

Wiederfindung und Wirkungsgrad

Die Wiederfindungsrate W_{In} nach einer Fragmentierung von CIS-DPV ist in Abb. 5.16a dargestellt. Versuchsreihen bei 30 und 140 kV erreichten mit 81 resp. 83 % ein geringeres W_{In} als die restlichen Versuchsreihen mit 88 bis 93 % (Abb. 5.16a). Dies könnte auf anfänglich höhere Handlingverluste insbesondere bei der In-reichen Feinstfraktion hindeuten. Die Versuche bei 30 und 140 kV waren jeweils die ersten Versuchsreihen mit den verwendete-

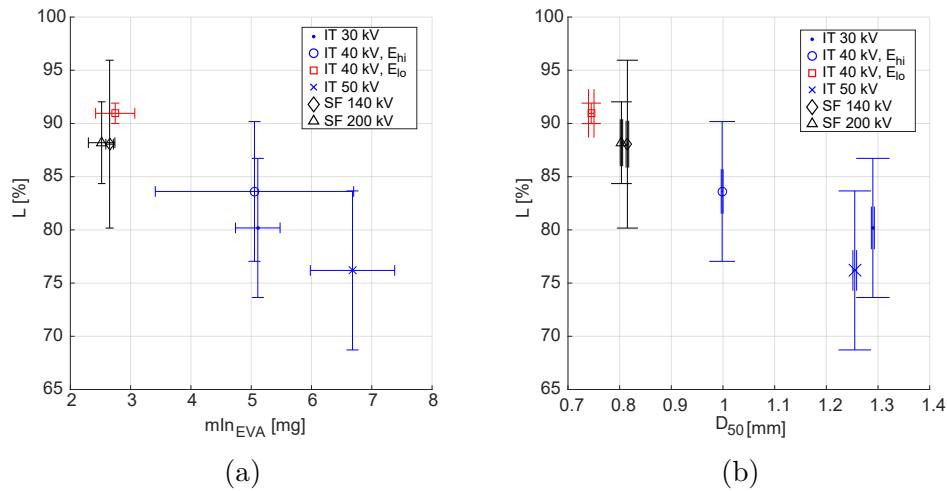


Abbildung 5.15: L abhängig von (a) In-Restanzhaftung an EVA und (b) D_{50}

ten Pulsanlagen IT und SF. Der erreichte Pulswirkungsgrad η_{AP} ist in Abb. 5.16b dargestellt. Die IT-Anlage erreichte bei 30 und 40 kV mit $\eta_{AP} = 37$ bis 48 % einen ähnlichen Bereich wie die SF-Anlage mit $\eta_{AP} = 40$ bis 44 % (Abb. 5.16b). Diese Messwerte liegen in der Nähe des theoretischen Effizienzmaximums eines Marx-Generators von 50 % [266]. Der Ausreißer bei 50 kV mit 87 % ist auf einen anderen Lademechanismus der IT-Anlage für höhere Spannungswerte zurückzuführen [266].

5.2.1.4.2 Diskussion

Analog zur Fragmentierung von CdTe-DPV konnte das in CIS-DPV enthaltene Halbleitermetall Indium mittels HSE im Feinkorn <1 mm aufkonzentriert und das Grobkorn entsprechend abgereinigt werden. Als Optimierungsansatz wurde bei der Fragmentierung von CIS-Modulen im Gegensatz zu Versuchen mit CdTe eine Liberation von $L \geq 80$ % anstatt 95 % angestrebt. Dieser Optimierungsansatz zwischen Energieumsatz und Ertrag wurde auf Basis von [266] gewählt. Neben einer Erhöhung der Probenmasse um 60 % erlaubte dieses Vorgehen die Senkung der benötigten Zerkleinerungsenergie

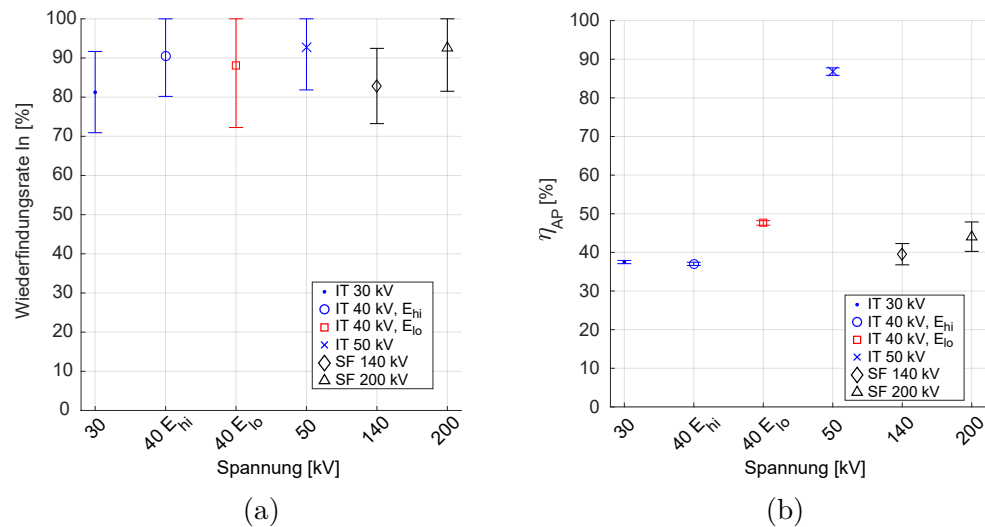


Abbildung 5.16: (a) Indium Wiederfindungsrate und (b) Pulswirkungsgrad η_{AP} bei Fragmentierung von CIS-DPV

für Versuche mit CIS im Vergleich zu Versuchen mit CdTe um einen Faktor von 2,5. Bei der Fragmentierung von CIS-DPV mittels EHF bei 30-50 kV resp. EDF bei 140-200 kV wurden bei gleichem Energieumsatz vergleichbare Größenverteilungen und Liberationswerte erreicht. Es konnte darnach kein Einfluss der gewählten Spannung auf das Zerkleinerungsergebnis festgestellt werden. Sowohl EHF als auch EDF ließen sich für die effiziente Auftrennung eines Verbundes aus DPV einsetzen. Ist wie in diesem Fall das Trennergebnis nicht vom Spannungsniveau, sondern lediglich vom Energieumsatz abhängig, ist eine Zerkleinerung bei tieferen Spannungen, also die EHF der EDF bei höheren Spannungen vorzuziehen, da zur Erzeugung von Pulsen höherer Spannung ein anlagenspezifisch höherer Aufwand nötig ist [13]. Je höher die einzusetzende Pulsspannung, desto größer und somit auch teurer wird die dafür benötigte Isolation [13]. Eine Zerkleinerung bei geringerer Spannung benötigt zwar eine höhere Pulsanzahl, dies fällt jedoch aufgrund der äußerst beständigen Kondensatoren mit einer garantierten Standzeit von über 10^8

Entladungen im Vergleich zu den Isolationskosten nicht ins Gewicht [13]. Die Spannungsamplitude darf jedoch nicht zu tief gewählt werden, da sie über die Durchschlagsspannung in kV/mm die maximal mögliche Länge des Entladungskanals und somit das zugängliche Probenvolumen vorgibt [13]. Bei der Freilegung von Halbleitermetallen im Feinkorn < 1 mm muss ein Kompromiss zwischen der freigelegten Halbleitermasse und der erreichten Konzentration gefunden werden. Je höher die Massenausbringung in der Korngrößenfraktion < 1 mm, desto geringer war der darin erreichte Aufkonzentrierungsfaktor (Tab. 5.8 und Abb. A.14). Ursache für diesen Zusammenhang ist vermutlich das vermehrte Feinmahlen von Glaspartikeln, welche sich zusehends mit den bereits sehr feinen Halbleiterpartikeln im Feinkorn vermischen. Je nach Zielanwendung muss somit zwischen der absoluten Halbleitermasse (höhere Menge) und der erreichten Aufkonzentrierung (vereinfachte Rückgewinnung) abgewogen werden. Aufgrund der mit der Zerkleinerung einhergehenden Aufkonzentrierung könnte mittels einfacher Siebung die Effizienz nachgeschalteter Löseprozesse wie beispielsweise Säurelaugung in der Hydrometallurgie signifikant erhöht werden. Die Fragmentierung von DPV birgt somit ein hohes technisches und wirtschaftliches Potential für die Anwendung von HSE als Recyclingverfahren. Für einen technischen Einsatz bieten sich weitere Entwicklungsschritte zur Hochskalierung sowie zur Kreislaufführung des Arbeitsmediums an.

5.2.2 Faserverbundwerkstoffe

5.2.2.1 GFK

5.2.2.1.1 Ergebnisse

Rotorblattsegment

Wie in Abb. 5.17 gezeigt, führte die Fragmentierung von Zuschnitten eines Rotorblattsegmentes (Verbunddicke 12 mm) einerseits zur Abtrennung des GFK-Anteils vom Restverbund und andererseits zu einer radial anwachsenden Lochbildung im GFK-Anteil. Trotz gleicher Grundfläche und einer geringeren Verbunddicke von 8,5 mm wurde dieses Verhalten bei den zeitlich vorgegangenen Versuchen mit PV-Modulen vom Typ CdTe nicht beobachtet (siehe Abs. 5.2.1.3). Die Fragmentierung der GFK-Einzelproben maximaler Grundfläche wurde abgebrochen, sobald alle Bruchstücke eine Kantenlänge von 10 mm unterschritten hatten. In Abb. 5.17 sind Probenstücke nach einer Behandlung mit 256, 512 und 1024 Pulsen bei $U=150$ kV dargestellt. Bei $E_Z=11$ kJ/g wurde eine mediane Faserlänge von $D_{50}=1,46$ mm erreicht. Aufgrund des ungleichmäßigen Eintrages der Pulsenergie in das Probenmaterial (Lochbildung) waren zur Bestimmung der Liberation bei GFK-haltigem Probenmaterial weitere Versuche mit kleineren Probenzuschnitten erforderlich. Tab. 5.11 fasst die Kennwerte der Versuche zur Fragmentierung von GFK-Proben aus dem Rotorblattsegment zusammen (5 Einzelversuche).

Vollmaterial

Aufgrund der Lochbildung bei der Fragmentierung von Proben maximaler Grundfläche ($59*59$ mm², Abb. 5.17) wurden für weitere Versuche mit GFK-haltigem Material deutlich kleinere Einzelproben mit einer Grundfläche von $30*30$ mm² zugeschnitten. Hiermit kam es zu keiner Lochbildung. Durch Ver-

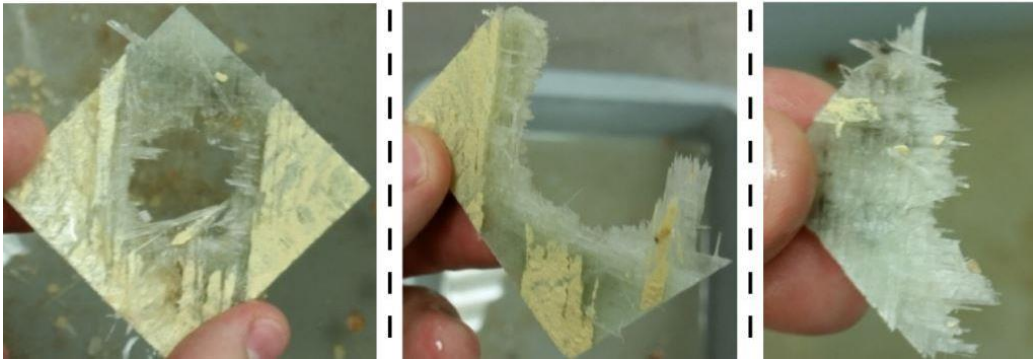


Abbildung 5.17: Fragmentierung einer Probe der Kategorie a bei 150 kV nach [303] mit v.l.n.r. ansteigender Pulsanzahl. $P = 256, 512$ und 1024

vierfachung der Anzahl Pulse von 500 auf 2.000 bei $U=160$ kV (E_Z von 12 auf 48 kJ/g) wurde die erreichte Liberation von $L=0,48$ auf 0,55 lediglich um 13 % erhöht (Tab. 5.11), was mit einer Verkürzung von $D_{50}=3,53$ auf 2,30 mm einherging. Der Funkenwirkungsgrad lag konstant bei $\eta_{PF}=0,30$. Neben einer Fragmentierung mittels HSE wurde ein Teil der Proben mit einer Schneidmühle zerkleinert (Wittmann MAS1 granulator, Siebmaschenweite 6 mm). Zum Vergleich der zwei Verfahren wurden das Trennergebnis mittels Faserlänge und Harzanteil, der Energieverbrauch sowie die Rezyktoberfläche mittels SEM analysiert. Der Harzanteil (Abb. 5.18) wurde mittels Glühverlustmessung bestimmt (Abs. 3.7). Die dadurch ermittelten Unterschiede der Harz-Restanhaftungen sind auch auf SEM-Aufnahmen (Abb. 5.19) ersichtlich. Der Durchsatz der Schneidmühle war mit $\dot{m}=0,33$ g/s deutlich höher als bei der SelFrag-Anlage, welche bei $P=500$ und 2000 Werte von $\dot{m}=0,042$ und 0,011 g/s erreichte. Zur weiteren Auswertung wurde D_{50} aus der Faserlängenverteilung und L aus dem Harzanteil berechnet. Die Kennwerte aus Anwendungsuntersuchungen sind in Tab. 5.11 auf S. 160 zusammengefasst.

Im Vergleich zur mechanischen Zerkleinerung (MZ) mittels Schneidmühle wurde durch den Einsatz von HSE eine vollständigere Faser-Matrix-Trennung

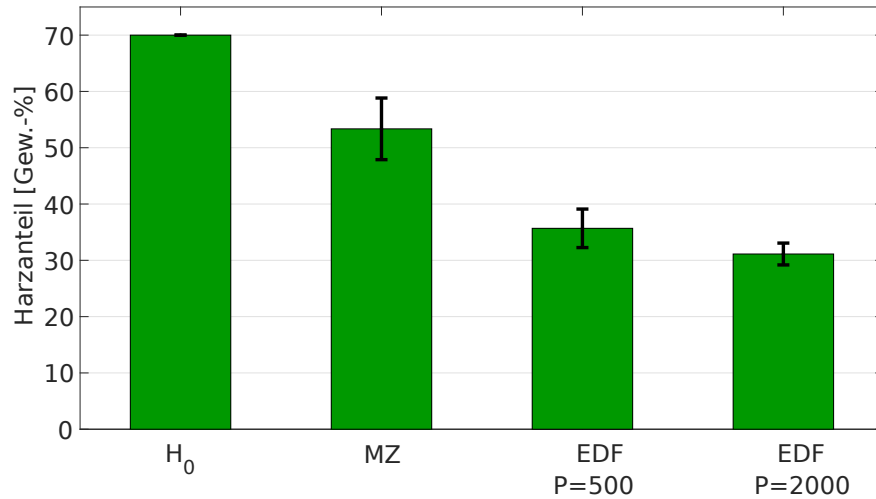


Abbildung 5.18: Harzanteil nach EDF und MZ von GFK nach [241]

von GFK-Vollmaterial erzielt. Dies ließ sich sowohl anhand von SEM-Aufnahmen, als auch über den verbleibenden Harzanteil nachweisen (Abb. 5.18). Gegenüber einer Liberation von $L=0,24$ bei MZ erreichte der Einsatz von SelFrag Werte von $L=0,48$ bis $0,55$ (Tab. 5.11).

5.2.2.1.2 Diskussion

Rotorblattsegment

Anders als bei PV-Modulen kam es bei der Fragmentierung von GFK kaum zu einer Verbundauftrennung senkrecht zur Elektrodenachse (Abb. 5.17). Schichtverbundwerkstoffe werden bei horizontaler Probenlage im Prozessgefäß fragmentiert. Somit ist die geringste Probenausdehnung (Probendicke) in vertikaler Richtung (parallel zur Elektrodenachse) ausgerichtet. Die mangelnde Verbundauftrennung bei GFK spricht dafür, dass der Entladungsverlauf weder von Verstärkungsfasern noch von der Kunststoffmatrix signifikant beeinflusst wird. Wie in Abb. 5.17 ersichtlich, führte der Einsatz von HSE bei

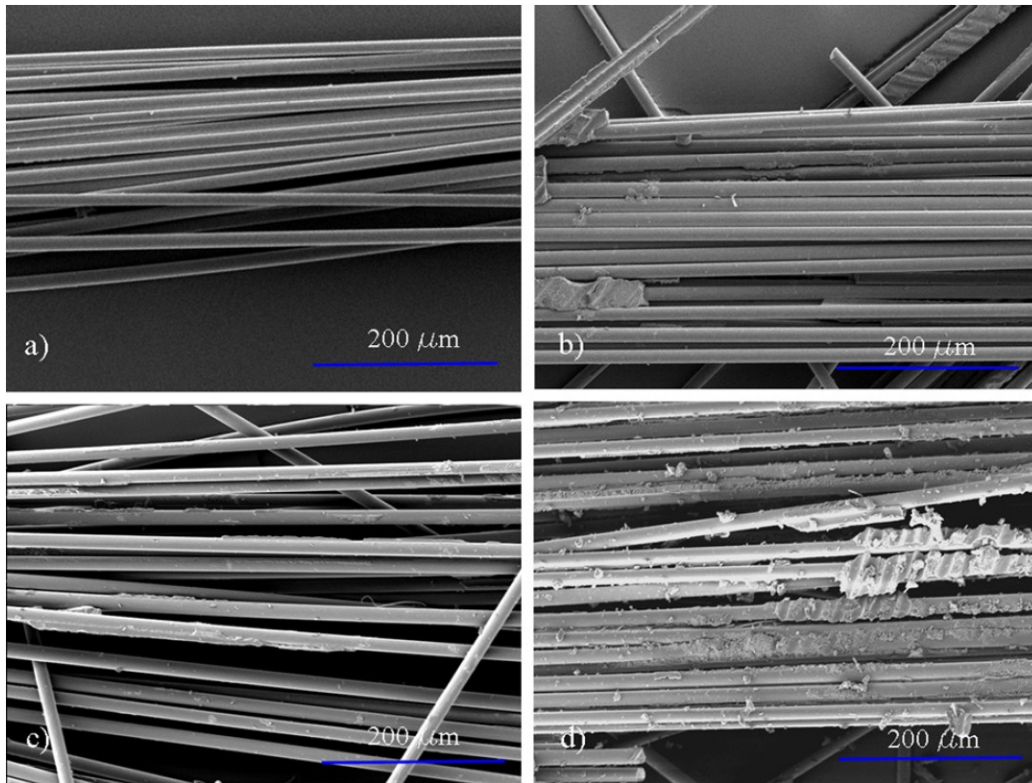


Abbildung 5.19: SEM Aufnahmen von Glasfasern nach [241]. (a) Unverarbeitete Fasern, (b) nach 500 und (c) 2000 Pulsen bei 160 kV, (d) nach MZ

Faserverbundwerkstoffen maximaler Grundfläche zu einer radial anwachsenden Lochbildung, welche in Abs. 5.2.2.3 ausgewertet wird.

Vollmaterial

Durch einen kleinteiligeren Probenzuschnitt auf ca. 50 % der maximal verfügbaren Kantenlänge (30×30 anstatt $59 \times 59 \text{ mm}^2$) konnte bei der Fragmentierung von GFK eine Lochbildung vermieden werden. Trotz Batchprozess ermöglichte dabei eine durch Druckschwankungen ausgelöste Relativbewegung zwischen dem ortsfesten Entladungsbereich in Gefäßmitte und der Probenoberfläche somit eine gleichmäßigere Zerkleinerungswirkung von HSE. Eine solche Aufbereitung von GFK mittels HSE geht mit einem hohen Energieauf-

wand von 11-48 kJ/g einher. Dadurch erreichen die freigelegten Fasern eine mediane Länge von $D_{50}=2,21-3,53$ mm. Bei deutlich geringerem Energieaufwand von 6,7 kJ/g erreichte eine herkömmliche Schneidmühle eine Zerkleinerung auf $D_{50}=1,59$ mm. Ein Vorteil einer Zerkleinerung von GFK mittels HSE liegt im verwendeten Arbeitsmedium (Wasser), wodurch die Faserfreisetzung deutlich verringert wird, was den Arbeitsschutz erleichtert. Zwar wurde nach einer Behandlung mit HSE mit $L=0,48-0,55$ eine bessere Liberation im Vergleich zu MZ mit $L=0,24$ erreicht, die freigelegten Bruchstücke bestanden jedoch neben Glasfasern noch zu ca. 50 Gew.-% aus anhaftenden Harzstücken, weshalb ein erneuter Einsatz als Verstärkungsfasern nicht realistisch erscheint. Als Optimierungsansatz wäre bei der Fragmentierung faserverstärkter Kunststoffe ein kontinuierlicher Austrag der freigelegten Faserbruchstücke denkbar [313]. Aufgrund der deutlich höheren Kosten von Carbonfasern (37 USD/kg [332]) im Vergleich zu Glasfasern (1,5 USD/kg [333]) erscheint die Erforschung der Trennwirkung von HSE auf CFK dennoch sinnvoll (siehe Abs. 2.4.2). Zur abschließenden Beurteilung des Einsatzpotentials der HSE zum Aufschluss von CFK müsste der höhere Aufwand der HSE im Bezug auf Energie und Anlagentechnik dem höheren Verschleiss der MZ quantitativ gegenübergestellt werden. Der in [246] durchgeführte Vergleich zwischen der EHF und MZ für CFK-Proben kommt ebenfalls zum Schluss, dass die derzeitigen EHF-Batch-Anlagen beim Recycling duktiler Materialien nicht mit der herkömmlichen mechanischen Zerkleinerung konkurrieren können.

5.2.2.2 CFK

Analog zu GFK-Proben aus dem Windkraftbereich kam es auch bei CFK Proben maximaler Grundfläche mit steigender Pulsanzahl zu einer Lochbildung (Abb. 5.21). Im Vergleich zu losen Glasfasern ließen sich Carbonfasern

aufgrund von Knäuelbildung mit einer Pinzette nicht manipulationsfrei entwirren (Abb. 5.20), so dass zur Faserlängenbestimmung die verwendete Bildverarbeitungs-Software (Abs. A.2) nicht sinnvoll eingesetzt werden konnte.



Abbildung 5.20: Glasfasern (links) und Carbonfasern (rechts) nach einer EDF von GFK und CFK



Abbildung 5.21: CFK Probenstück mit einer Grundfläche von $59 \times 59 \text{ mm}^2$. EDF mit 128 (links) und 512 Pulsen (rechts) bei $U=130 \text{ kV}$

5.2.2.3 Lochbildung

Ergebnisse

Bei einer Pulsbehandlung von GFK und CFK maximaler Grundfläche nahm die flächenspezifisch umgesetzte Pulsenenergie $E_{P,tot}/A_{Zyl}$ mit steigendem Lochdurchmesser zu (Abb. 5.22). Mittelwerte aus jeweils zwei Wiederholungsversuchen zum Lochwachstum bei einer Pulsbehandlung von Faserverbundwerkstoffen maximaler Grundfläche bei $d=12 \text{ mm}$, $f=1 \text{ Hz}$ und $U=130 \text{ kV}$ sind in Tab. 5.9 zusammengefasst.

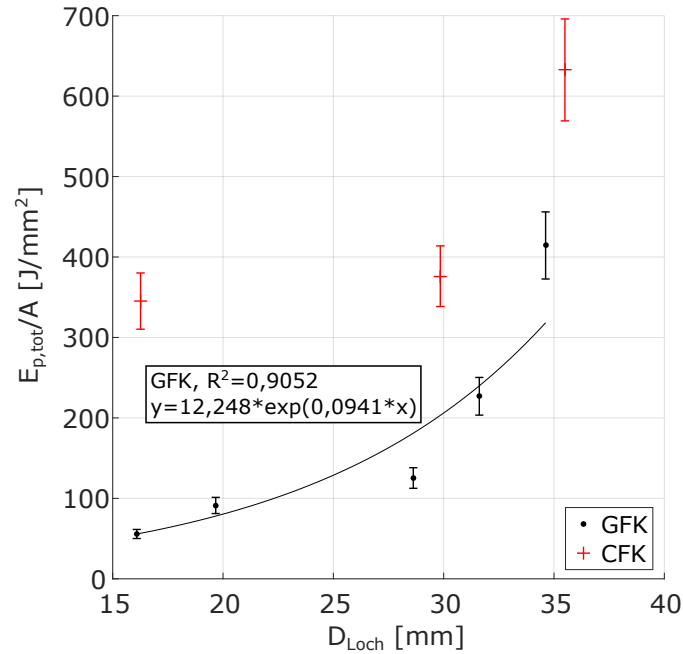


Abbildung 5.22: Bei der Fragmentierung von GFK und CFK maximaler Grundfläche nimmt $E_{P,tot}/A_{Zyl}$ mit steigendem Lochdurchmesser zu.

Tabelle 5.9: Elektrohydraulisches Wachstum von D_{Loch} bei der Pulsbehandlung von GFK- und CFK-Proben maximaler Grundfläche

| Material | P | $E_{F,tot}$ | D_{Loch} | A_{Zyl} | $E_{F,tot}/A_{Zyl}$ |
|----------|-----|-------------|------------|-----------------|---------------------|
| | - | J | mm | mm ² | J/mm ² |
| GFK | 32 | 4,1E+3 | 16,1 | 1,8E+2 | 2,2E+1 |
| | 64 | 8,1E+3 | 19,7 | 2,2E+2 | 3,7E+1 |
| | 128 | 1,4E+4 | 28,6 | 3,2E+2 | 4,2E+1 |
| | 256 | 2,3E+4 | 31,6 | 3,6E+2 | 6,5E+1 |
| | 512 | 4,1E+4 | 34,6 | 3,9E+2 | 1,1E+2 |
| CFK | 128 | 1,4E+4 | 16,3 | 1,2E+2 | 1,2E+2 |
| | 256 | 2,6E+4 | 29,8 | 2,2E+2 | 1,2E+2 |
| | 512 | 4,7E+4 | 35,5 | 2,6E+2 | 1,8E+2 |

Diskussion

Für ein elektrohydraulisches Lochwachstum war in CFK verglichen mit GFK ein deutlich höherer Energieumsatz nötig (Faktor 2-3). Die höhere Beständig-

keit von CFK hing vermutlich mit dessen im Vergleich zu GFK um durchschnittlich 30% höheren Druckfestigkeit zusammen (Tab. 3.8). Wie an der Datenreihe GFK in Abb. 5.22 ersichtlich, nahm der elektrohydraulische Effekt (EHE) in radialer Richtung in näherungsweise exponentieller Weise ab.

5.2.3 Kupferkies

5.2.3.1 Ergebnisse

Eine Kupferkiesprobe (Abs. 3.4.4) wurde mit sieben Serien zu je $P=10$ Pulsen bei $U=200$ kV, $f=1$ Hz und $d=40$ mm behandelt. Abb. 5.23 zeigt den Siebdurchgang des Ausgangsmaterials sowie nach jeweils 10 zusätzlichen Pulsen (Vorgehen in Abs. 3.6). Die schrittweise Entwicklung der ermittelten Kennwerte ist in Tab. 5.10 aufgeführt. Wie zu erwarten, nahm D_{50} mit steigender Zerkleinerungsenergie E_Z ab. Der Funkenwirkungsgrad lag stets im Wertebereich zwischen 0,53 und 0,57. Die pro Entladung im Prozessgefäß umgesetzte Funkenenergie blieb somit nahezu konstant bei $E_F=400$ bis 420 J/P. Trotz konstantem Energieeintrag nahm der erreichte Wert für ΔD_{50} , der Differenz angrenzender D_{50} -Werte, zunächst zu und dann wieder ab (Tab. 5.10). In Abb. 5.24 ist die nach 70 Pulsen erreichte Cu-Masse je Fraktion dargestellt. Der Filterkuchen enthielt 63 Gew.-% der Cu-Masse, was einer Aufkonzentrierung von $A_{Cu}=10,7$ entsprach (Abb. 3.3.2). Nach 70 Entladungen sank der pH des Arbeitsmediums (Leitungswasser) von 7,78 auf 7,67. Gleichzeitig stieg die elektrische Leitfähigkeit des Mediums von 460 auf $603 \mu\text{S}/\text{cm}$. Kennwerte aus Anwendungsuntersuchungen werden in Tab. 5.11 zusammengefasst.

Tabelle 5.10: Kennwerte schrittweiser Fragmentierung von Kupferkies

| P | E_Z | D_{50} | ΔD_{50} | η_{PF} |
|----|-------|----------|-----------------|-------------|
| - | J/g | mm | mm/P | - |
| 0 | 0 | 17,3 | - | - |
| 10 | 5,3 | 16,7 | 0,06 | 0,57 |
| 20 | 10,5 | 16,1 | 0,06 | 0,53 |
| 30 | 15,8 | 12,4 | 0,37 | 0,53 |
| 40 | 21,1 | 10,1 | 0,23 | 0,55 |
| 50 | 26,4 | 6,0 | 0,41 | 0,55 |
| 60 | 31,6 | 4,1 | 0,19 | 0,57 |
| 70 | 36,9 | 3,0 | 0,11 | 0,57 |

5.2.3.2 Diskussion

Der hohe Wert für η_{PF} bei der Fragmentierung von Kupferkies bestätigt den allgemeinen Trend der Anwendungsversuche bzgl. der behandelten Probenmasse (Abb. 5.25). Das nichtlineare Verhalten von ΔD_{50} bei gleichmäßig ansteigendem Energieeintrag wird in Abs. 5.4 zusammen mit weiteren Ergebnissen sowie Literaturwerten diskutiert. Die nach einer Fragmentierung mittels SelFrag gemessene Aufkonzentrierung des Cu-Gehalts im Feinkorn (63 Gew.-% des Kupfers < 1 mm nach $E_Z=37$ J/g) bestätigt bereits veröffentlichte Daten zur Trennwirkung des SelFrag-Verfahrens auf Kupferkies [21,44,49,211,212]. In [27] wurde für die Fraktion < 0,106 mm nach einer Fragmentierung bei $E_Z=32$ J/g ein Gehalt des Cu-haltigen Minerals Chalkopyrit von 65 Gew.-% angegeben. Mit der Summenformel für Chalkopyrit ($CuFeS_2$) und der Atommasse einzelner Elemente nach [334] ergab sich für Chalkopyrit ein Cu-Massenanteil von 35 Gew.-%. Die Daten aus [27] ergaben somit für die Fraktion < 0,106 mm einen Cu-Gehalt von 22 Gew.-%. Die leichte Verringerung des pH-Wertes von 7,78 auf 7,67 sowie die gesteigerte Leitfähigkeit von $\kappa=460$ auf $603 \mu S/cm$ weisen auf Lösevorgänge während der Fragmentierung hin. Zur weiteren Erforschung sowie dem gezielten Ein-

satz solcher Lösevorgänge erscheint neben Wasser die Arbeit in alternativen Arbeitsmedien vielversprechend (Abs. G).

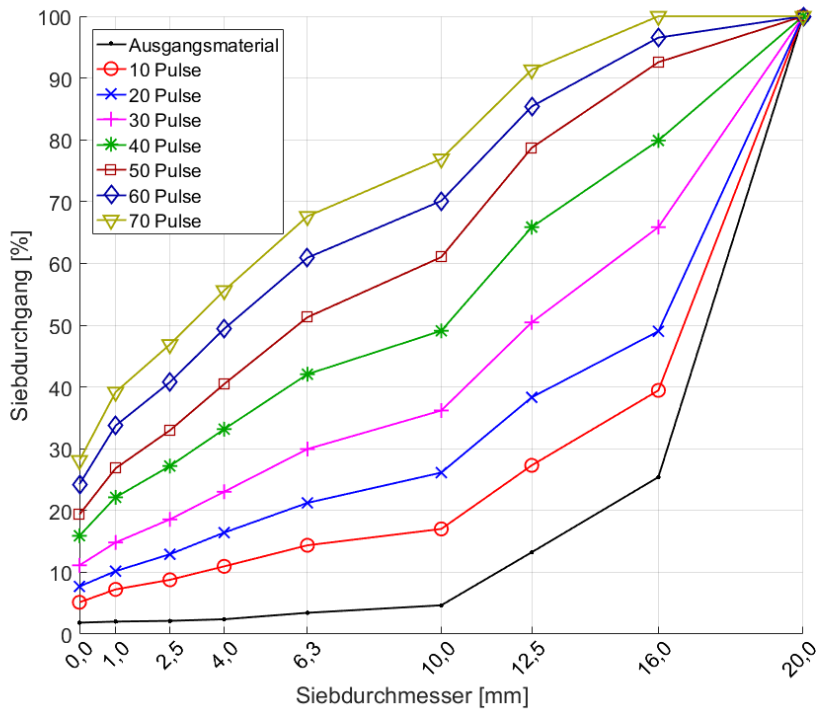


Abbildung 5.23: Siebdurchgang von Kupferkies nach P=0 bis 70

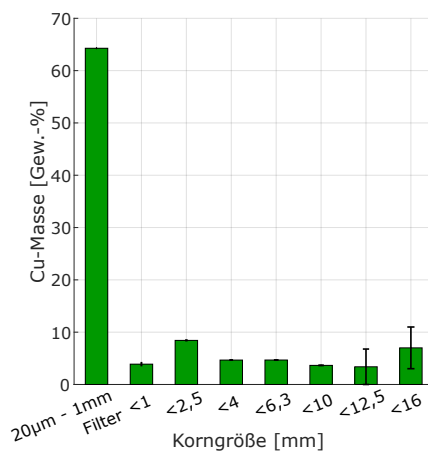


Abbildung 5.24: Verteilung der Cu-Masse nach Fragmentierung von Kupferkiesprobe mittels 70 Pulsen bei U=200 kV

5.2.4 Kennwertübersicht

In Tab. 5.11 werden die Kennwerte aus den Anwendungsuntersuchungen zusammengeführt. Verglichen werden Werte aus mechanischer Zerkleinerung mittels Schneidmühle (SM) mit der Fragmentierung mittels Anlagen der Firmen SelFrag (SF) und ImpulsTec (IT). Neben der vorangehenden Diskussion einzelner Materialtypen bilden diese Kennwerte die Grundlage für den nachfolgenden Abschnitt zur Modellbildung mittels Permittivität (Abs. 5.3).

Tabelle 5.11: Kennwertübersicht zur Fragmentierung ausgewählter Materialien

| Parameter | | Eingabeparameter | | | | | | Zielparameter | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|------------------|----|------|-----|------|--------|---------------|----------|------|
| Variable | | d | f | P | U | m | E_Z | η_{PF} | D_{50} | L |
| Einheit | | mm | Hz | - | kV | g | J/g | - | mm | - |
| EAG Stecker- geometrien | SF U ₂₀₀ 1xG1 | 30 | 1 | 30 | 200 | 30 | 750 | 0,38 | 5,15 | 0,12 |
| | SF U ₂₀₀ 1xG2 | 30 | 1 | 30 | 200 | 17 | 1295 | 0,26 | 7,83 | 1 |
| | SF U ₂₀₀ 10xG2 | 40 | 1 | 120 | 200 | 174 | 518 | 0,35 | 8,51 | 0,93 |
| | MZ G2 | - | - | - | - | 17 | 253 | - | 1,26 | 1 |
| EAG Lautspre- chermodule | SF U ₁₂₀ | 20 | 1 | 40 | 120 | 50 | 216 | 0,51 | - | 0,80 |
| | SF U ₁₈₀ | 20 | 1 | 18 | 180 | 50 | 219 | 0,47 | - | 0,80 |
| | SF U _{120,iter} | 20 | 1 | 40 | 120 | 51 | 213 | 0,49 | - | 0,93 |
| DPV CdTe | SF U ₁₂₀ | 14 | 1 | 70 | 120 | 62 | 305 | 0,32 | 0,97 | 1 |
| | SF U ₂₀₀ | 14 | 1 | 25 | 200 | 62 | 302 | 0,32 | 1,01 | 1 |
| DPV CIS | IT U ₃₀ | 30 | 1 | 36 | 30 | 99 | 123 | - | 1,29 | 0,80 |
| | IT U ₄₀ E _{lo} | 30 | 1 | 120 | 40 | 99 | 121 | - | 0,74 | 0,91 |
| | IT U ₄₀ E _{hi} | 30 | 1 | 20 | 40 | 99 | 122 | - | 1,00 | 0,84 |
| | IT U ₅₀ | 30 | 1 | 19 | 50 | 98 | 121 | - | 1,25 | 0,76 |
| | SF U ₁₄₀ | 30 | 1 | 47 | 140 | 96 | 125 | 0,53 | 0,81 | 0,88 |
| | SF U ₂₀₀ | 30 | 1 | 36 | 200 | 98 | 124 | 0,52 | 0,80 | 0,88 |
| GFK Rotorblatt | SF U ₂₀₀ | 17 | 1 | 576 | 200 | 35 | 1,2E+4 | 0,30 | 1,46 | - |
| GFK Voll- material | SF U ₁₆₀ P _{lo} | 10 | 1 | 500 | 160 | 20 | 1,2E+4 | 0,30 | 3,53 | 0,48 |
| | SF U ₁₆₀ P _{hi} | 10 | 1 | 2000 | 160 | 20 | 4,8E+4 | 0,30 | 2,30 | 0,55 |
| | MZ | - | - | - | - | 20 | 6,7E+3 | - | 1,59 | 0,24 |
| KK | SF U ₂₀₀ | 40 | 1 | 70 | 200 | 1422 | 37 | 0,57 | 3,04 | - |

5.3 Modellbildung mittels Permittivität

5.3.1 Funkenwirkungsgrad und Zerkleinerungsenergie

Der Funkenwirkungsgrad η_{PF} beschreibt den Anteil der Pulsenergie, welcher während einer Fragmentierung im Behandlungsraum in Funkenenergie umgewandelt und nicht über die Kathode in den Stromkreis zurückgeführt wird. Je höher η_{PF} , desto höher der Energieanteil, welcher im Gemisch aus Probenmaterial und Arbeitsmedium umgesetzt wird und dabei potentiell zur Zerkleinerung beiträgt. Bei einem Vergleich von η_{PF} mit der behandelten Probenmasse m (Abb. 5.25) fällt auf, dass η_{PF} bei einer Fragmentierung von EAG und DPV mit der Probenmasse angestiegen ist. Für Proben aus dem Bereich GFK bestand kein solcher Zusammenhang. Eine mögliche Erklärung für eine Abhängigkeit zwischen m und η_{PF} liegt in einer verstärkten Interaktion zwischen dem Probenmaterial und den darin ausgelösten Entladungen bei Feststoffdurchschlägen (EDE). Je höher die Probenmasse eines gegebenen Materials, desto größer wird auch die mittlere Weglänge, auf welcher eine Entladung mit der Feststoffprobe interagieren kann. Fehlte wie bei GFK ein solcher Zusammenhang zwischen m und η_{PF} wurden mehrheitlich Entladungen im Prozessmedium (EHE) angenommen, da bei diesem Prozess die Entladungen unabhängig von der Beschaffenheit des zu fragmentierenden Probenmaterials verlaufen. Besteht bei einem Werkstoffverbund keine Abhängigkeit zwischen Probenmasse und Funkenwirkungsgrad η_{PF} (Bsp. GFK), so basiert der Zerkleinerungserfolg einer Fragmentierung mittels Hochspannungsentladungen auf elektrohydraulischen Durchschlägen, was eine EDF aufgrund des höheren anlagentechnischen Aufwandes [13] bei diesem Werkstoffverbund ausschließt.

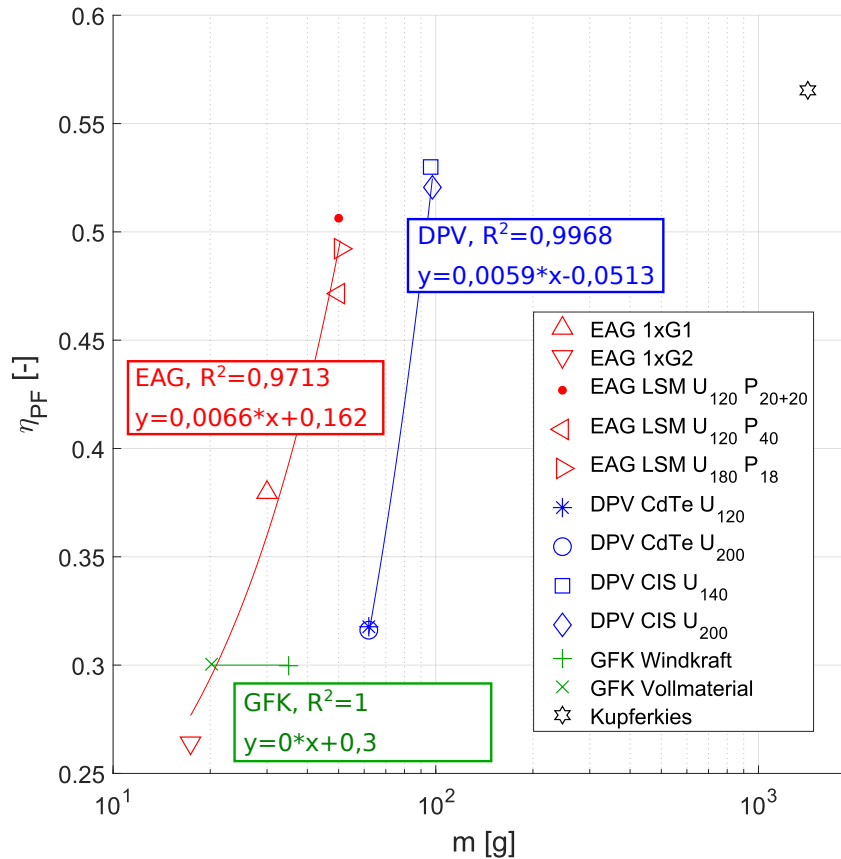


Abbildung 5.25: Funkenwirkungsgrad η_{PF} als Funktion der Probenmasse m bei EDF unterschiedlicher Probenmaterialien

5.3.2 Feldverzerrung

Im Vorfeld einer Hochspannungsentladung wird zwischen zwei Elektroden-
spitzen ein elektrisches Feld (E-Feld) erzeugt. Dieses E-Feld führt innerhalb
einer Feststoffprobe, welche im Prozesswasser zwischen den Elektroden liegt,
zu internen Ladungsverschiebungen, sog. Polarisations-effekten (+/- in Abb.
5.26a). Die Polarisation an internen Grenzflächen ist dabei stärker, je grö-
ßer die Unterschiede der relativen Permittivität angrenzender Komponenten
sind [12, 40]. Die relative Permittivität ϵ_r , auch bekannt als dielektrische

Konstante, ist ein Mass für die Durchlässigkeit eines Materials für elektrische Felder [335]. Die polarisierten Bereiche führen zu einer Verzerrung des angelegten E-Feldes. Je stärker die Polarisation, desto anziehender wirkt eine Grenzfläche auf eine Entladung [40] (Abb. 5.26b).

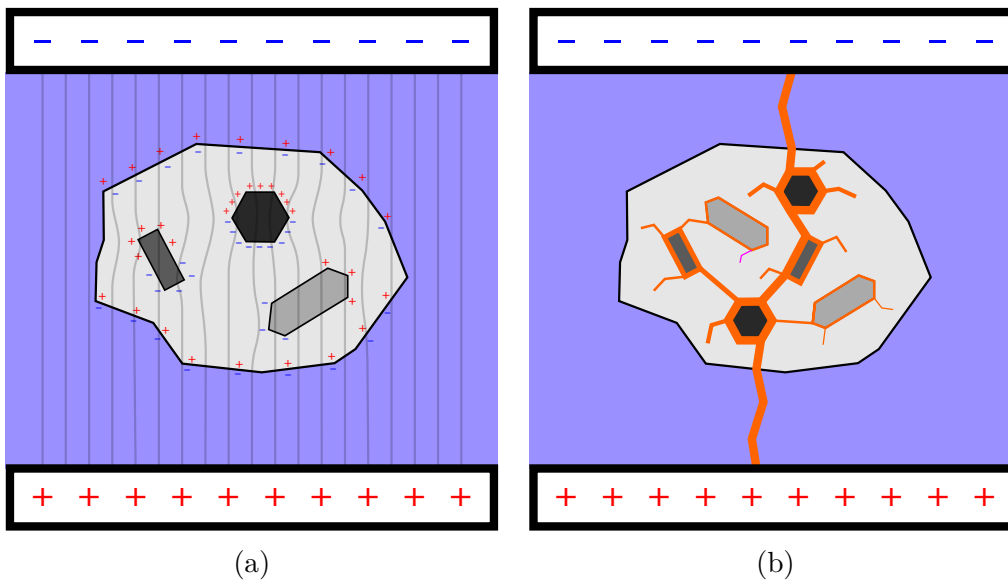


Abbildung 5.26: EDF einer Probe aus Komponenten unterschiedlicher relativer Permittivität (ϵ_r - je dunkler, desto höher). Qualitativer Verlauf der E-Feldlinien (a) und der Entladung (b). Eigene Abbildung nach [12]

5.3.3 Grenzflächenpolarisation

Zur Quantifizierung unterschiedlich starker Ladungsverschiebungen wurde die Grenzflächenpolarisation $\Delta\epsilon$ nach Debye [1] definiert (Gl. 3.27). Zur Berechnung von $\Delta\epsilon$ für Werkstoffverbunde mit mehr als zwei Komponenten wurde die Komponente mit dem höchsten ϵ_r -Wert als Inklusion in einer Restmatrix mit effektiver Permittivität ϵ_e betrachtet. Hierfür wurde ϵ_e nach Maxwell-Garnett [2–4] berechnet (Gl. 3.26). Metallen wird aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit und abschirmenden Wirkung auf E-Felder eine unendlich hohe Permittivität zugeschrieben [6]. Zur Modellierung metallischer Kompo-

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

nenten wurde $\epsilon_{\text{met}} = \infty$ mit $\epsilon_{\text{met}} \approx 10^9$ angenähert (Tab. 5.12).

Tabelle 5.12: Dichte ρ und relative Permittivität ϵ_r von Komponenten aus dem Sekundärsektor. ϵ_{met} wird mit 10^9 angenähert

| Werkstoff | ρ [g/cm ³] | ϵ_r [-] |
|------------|-----------------------------|---------------------|
| Glas | 2,6 [276] | 7,5 [283] |
| Cu | 8,96 [277] | 10 ⁹ [6] |
| CdTe | 5,85 [336] | |
| CIS | 5,7 [289] | |
| EVA | 0,9325 [65] | 356,8 [337] |
| PBT GF 30 | 1,53 [65] | 3,8 [288] |
| Epoxidharz | 1,229 [65] | 3,5 [283] |
| Balsaholz | 0,1699 [302] | 2,8 [338] |
| PU-Schaum | 0,5 [65] | 1,4 [65] |

Tabelle 5.13: Volumenanteile und $\Delta\epsilon$ der Proben aus dem Sekundärsektor. “-” steht für nicht vorhandene Werkstoffe.

| Bereich Werkstoff | EAG | | | GFK | | DPV | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | G1 | G2 | LSM | VV | RV | CdTe | CIS |
| Glas | - | - | - | 9,3E-2 | 3,0E-1 | 9,1E-1 | 8,7E-1 |
| Metalle | 2,1E-2 | 1,0E-2 | 2,8E-1 | - | - | 6,3E-6 | 2,9E-6 |
| EVA | - | - | - | - | - | 8,9E-2 | 1,3E-1 |
| PBT GF 30 | 9,8E-1 | 9,9E-1 | 7,2E-1 | - | - | - | - |
| Epoxid- harz | - | - | - | 2,2E-1 | 7,0E-1 | - | - |
| Balsaholz | - | - | - | 3,9E-1 | - | - | - |
| PU- Schaum | - | - | - | 2,9E-1 | - | - | - |
| $\Delta\epsilon$ | 2,2E+7 | 1,0E+7 | 4,9E+8 | 7,2E-1 | 2,2E+0 | 6,3E+3 | 2,9E+3 |

Zur Berechnung von $\Delta\epsilon$ wurden ϵ_r -Werte sowie Volumenanteile der hier ausgewerteten Probenmaterialien zusammengestellt (Tab. 5.13). Die Volumenanteile einzelner Komponenten V_K ergaben sich aus eigenen Messungen der Massenanteile (Abs. 3.7) und Literaturwerten der jeweiligen Dichte. Die Werte zur Dichte ρ und relativen Permittivität ϵ_r einzelner Komponenten sind in

Tab. 5.12 zusammengestellt. Die ϵ_r -Werte in Tab. 5.12 wurden für den Frequenzbereich der SelFrag-Anlage von 10^5 bis 10^6 Hz [48] recherchiert. Werte zu Volumenanteilen einzelner Komponenten V_K und $\Delta\epsilon$ sind in Tab. 5.13 zusammengestellt. Wie bereits in [48] erwähnt, hängt die geringe Selektivität bei der Auftrennung von Faserverbundwerkstoffen (Abs. 5.2.2.1.2) möglicherweise mit geringen $\Delta\epsilon$ -Werten zusammen. Innerhalb von GFK-Proben trat zwischen Glas und Epoxidharz ein $\Delta\epsilon$ von 0,72 bis 2,2 auf (Tab. 5.13). Im Gegensatz dazu wiesen Proben aus DPV an den Grenzflächen zwischen EVA und Glas, sowie der metallischen Halbleiterschicht bereits ein deutlich höheres $\Delta\epsilon$ von $2,9E+3$ bis $6,3E+3$ auf. Das Probenmaterial aus dem EAG-Bereich verfügte aufgrund makroskopischer Metalleinschlüsse über ein $\Delta\epsilon$ von $1,0E+7$ bis $4,9E+8$. In Abb. 5.27 wurden die hier berechneten $\Delta\epsilon$ -Werte mit der jeweils erreichten Liberation L verglichen. Dabei wurde deutlich, dass die erfolgreich fragmentierten Werkstoffverbunde mit $L \geq 0,8$ aus den Bereichen DPV und EAG im Vergleich zu GFK-Proben deutlich höhere $\Delta\epsilon$ Werte aufwiesen. Zwischen den hier ermittelten Werten für $\Delta\epsilon$ befindet sich ein noch unbekannter Übergangswert, ab welchem für einen entsprechender Werkstoffverbund ein selektiver Aufschluss mittels EDF ermöglicht wird. Als erste Näherung für diesen Übergangswert ließ sich aus Abb. 5.27 ein Übergangswert von $\Delta\epsilon \approx 100$ ablesen. Eine Ausnahme bilden Proben vom Typ EAG G1 mit $L=0,12$, deren Metallanteile mit 22 % im Vergleich zu G2-Proben mit 5 % eine deutlich größere Schnittfläche einnahmen (Tab. 3.6). Des Weiteren waren die Metallanteile im Typ G1 stofflich miteinander verbunden, wohingegen bei G2-Proben drei voneinander getrennte Metallpins vorlagen (Abb. 3.7). Eine Freilegung von Metalleinschlüssen aus einer Kunststoffmatrix ist mittels EDF somit nur dann sinnvoll, wenn die Einschlüsse nicht großräumig miteinander verbunden sind. Als Grund für die ungenügende Liberation sol-

cher Proben wird die hohe elektrische Leitfähigkeit der zusammenhängenden Metallanteile angenommen (“Blitzableitereffekt” in Abb. 5.27). Wie in Abs. 5.3.1 erläutert, wird eine stärkere Interaktion von HSE mit der fragmentierten Probenmasse als Hinweis auf einen stärkeren EDE gedeutet, was eine höhere Selektivität der Entladungen impliziert (Abb. 5.26). Im Vergleich dazu ist das Fehlen eines Zusammenhangs zwischen η_{PF} und E_Z , etwa bei der Behandlung von GFK, ein Indiz für einen größeren Anteil des EHE. Diese Hypothese wird gestützt durch die Beobachtung, dass es einerseits bei der Fragmentierung von GFK-Proben maximaler Grundfläche ($59 \times 59 \text{ mm}^2$) zu einer Lochbildung kam (Abb. 5.17), eine Fragmentierung von CdTe-DPV gleicher Grundfläche jedoch ohne Lochbildung möglich war. Bei einer ausgeprägten Grenzflächenpolarisation $\Delta\epsilon$ des Probenmaterials durch das im Vorfeld einer Entladung angelegte E-Feld wird keine Lochbildung, sondern eine fortschreitende Fragmentierung der Probe erwartet. Die Hypothese eines stärkeren EDE bei der Fragmentierung von Werkstoffverbunden mit ausgeprägter Grenzflächenpolarisation wurde durch die hohen Liberationswerte für Probenmaterialien mit hohem $\Delta\epsilon$ untermauert (Abb. 5.27). Auf Basis der stofflichen Zusammensetzung einer Materialprobe sowie den ϵ_r -Werten der enthaltenen Komponenten lässt sich somit eine auf Sachkenntnis gestützte Vermutung bzgl. des zu erwartenden Fragmentiererfolges aufstellen. Demnach wird beim Einsatz der EDF bei geringen $\Delta\epsilon$ -Werten von unter 10 nur eine geringe Selektivität erwartet. In diesem Fall bietet sich der Einsatz der EHF (niedrigere Spannung und längere Pulsanstiegszeit) an, welche mit einem geringeren anlagentechnischen Aufwand verbunden ist [13]. Dieses Modellvorgehen erlaubt somit die Einteilung noch unerforschter Werkstoffverbunde in zwei Gruppen zur Aufschlusszerkleinerung mittels entweder EDF oder EHF. Dadurch lassen sich unnötige Redundanzen im Forschungsbetrieb vermeiden und die industrielle

Anwendung von HSE als kontaminationsarme und verschleissarme Alternative zur herkömmlichen, mechanischen Zerkleinerung vorantreiben.

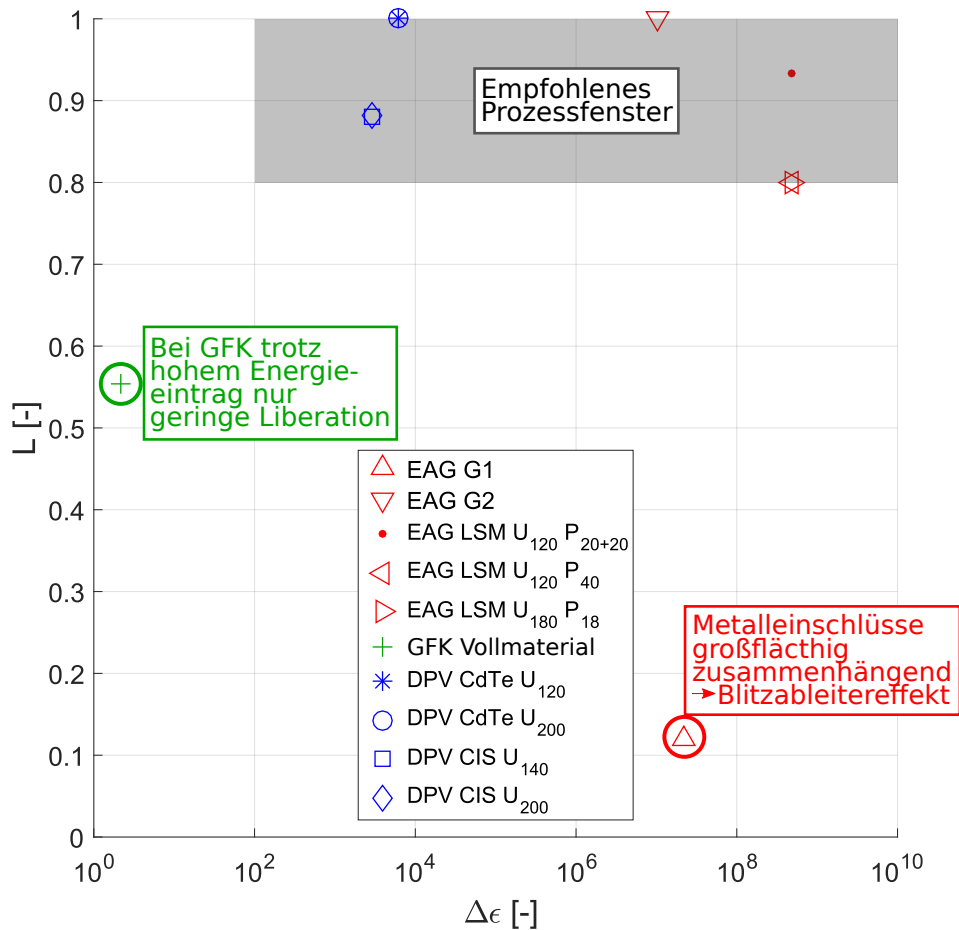


Abbildung 5.27: Erreichte Liberation als Funktion der Grenzflächenpolarisation unterschiedlicher Probenmaterialien

5.4 Zerkleinerungsverlauf

Als Maß für den Verlauf eines Zerkleinerungsprozesses wurde das Kennwert-Verhältnis $\Delta E_Z / \Delta D_{50}$ in $J / (g \cdot m)$ eingeführt. $\Delta E_Z / \Delta D_{50}$ beschreibt den Ein-

fluss einer erhöhten Zerkleinerungsenergie ΔE_Z in J/g auf die damit erreichte Verringerung der medianen Korngröße ΔD_{50} in m bei einem mittleren Wert von \overline{D}_{50} . Für jeden Punkt in Abb. 5.28 wurden jeweils zwei Messwertpaare (1,2) wie folgt verrechnet:

$$\begin{aligned}\Delta E_Z &= |E_{Z,1} - E_{Z,2}| \\ \Delta D_{50} &= |D_{50,1} - D_{50,2}| \\ \overline{D}_{50} &= \frac{D_{50,1} + D_{50,2}}{2}\end{aligned}\tag{5.8}$$

In Abb. 5.28 wurden in dieser Arbeit mittels SelFrag-Lab ermittelte Messwerte mit Literaturangaben aus einer SelFrag-Konti-Anlage [22] sowie aus mechanischer Zerkleinerung mittels Kugel-, Stab- und Rührmühlen nach [339–342] verglichen. Abhängig von der Zielkorngröße wurden bei den mechanischen Zerkleinerungsverfahren Mahlkörper mit unterschiedlichem Durchmesser verwendet (D_{Mahl} in mm). Die Werte nach [340–342] wurden mit einer Bildverarbeitungssoftware (GetData Graph Digitizer v2.26, [219]) aus den entsprechenden Abbildungen extrahiert. Eine Tabelle mit Rohdaten inkl. Zuordnung zu einzelnen Quellen ist im Anhang ersichtlich (Tab. B.7). Wie in Abb. 5.28 ersichtlich, steigt der für eine Verringerung von D_{50} benötigte Eintrag an Zerkleinerungsenergie E_Z mit sinkendem \overline{D}_{50} in der Regel an. Die Energieeffizienz einer Aufbereitung spröder Materialien nimmt demnach mit fortschreitender Zerkleinerung ab. Neben zunehmenden Reibungsverlusten ist eine weitere mögliche Ursache hierfür die in [24, 28] beschriebene, zerkleinerungsinduzierte Abnahme der Anzahl und Größe von Fehlstellen, welche als Ausgangspunkt für neue Bruchflächen dienen können. Entgegen diesem allgemeinen Trend sank $\Delta E_Z/\Delta D_{50}$ bei der Zerkleinerung mittels HSE sowohl für die hier eingesetzte SelFrag-Laboranlage (Kupferkies), als auch bei

Versuchen zur kontinuierlichen Fragmentierung von MVA-Schlacke in einer SelFrag-Pilotanlage [22] zunächst ab. Nach Erreichen eines E_Z -Optimums folgte dann auch die Fragmentierung mittels HSE dem allgemeinen Trend steigender $\Delta E_Z/\Delta D_{50}$ -Werte bei abnehmendem \overline{D}_{50} (Abb. 5.28).

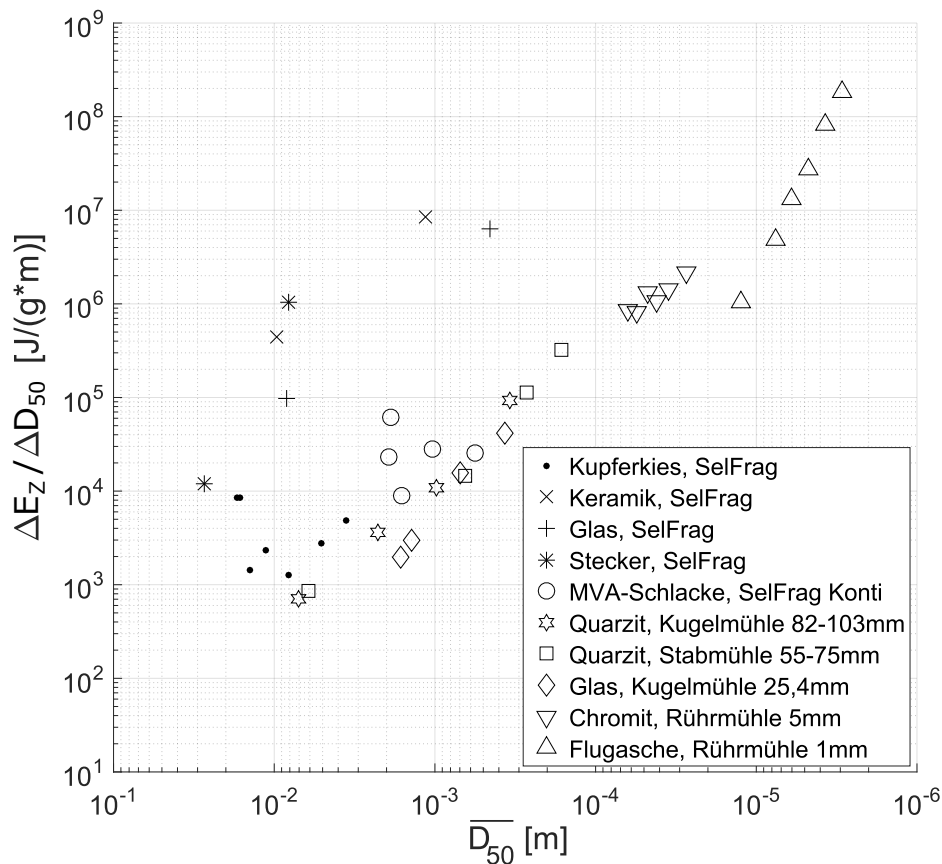


Abbildung 5.28: Zerkleinerungsverlauf des SelFrag-Verfahrens im Vergleich mit herkömmlichen Mahlverfahren bei unterschiedlichem D_{Mahl} nach [339–342]

Eine mögliche Ursache für dieses im Gegensatz zu herkömmlicher MZ außergewöhnliche Zerkleinerungsverhalten beim Einsatz von HSE ist die dabei induzierte, deutlich höhere Dehnrates (Abs. 2.1.1), aufgrund welcher eine Risserweiterung auch bei kleineren Fehlstellen ermöglicht wird [7]. Eine

Fragmentierung mittels HSE könnte demnach zum Wachstum eines größeren Anteils der anfänglichen Risspopulation sowie einer erhöhten Verzweigung der Risse führen. Die eingebrachte Energie würde somit bis zur Sättigung dieses Effektes zu einem größeren Anteil in Bruchflächen umgesetzt, was einer anfänglich gesteigerten Effizienz entsprechen würde (=Abnahme von $\Delta E_Z/\Delta D_{50}$). Diese Hypothese könnte außerdem die in der Literatur [211] beschriebene Vorschwächungswirkung des EDE begründen, wodurch der Energieaufwand einer der Fragmentierung nachgeschalteten Feinmahlung verringert werden kann. In [211] wurde für die mechanische Zerkleinerung von Kupferkies nach elektrodynamischer Vorschwächung eine Energieersparnis von bis zu 24 % ermittelt. Eine weitere mögliche Ursache für die Unterteilung des Zerkleinerungsverlaufes von HSE in zwei durch ein Optimum voneinander getrennte Bereiche könnte ein Effektübergang zwischen dem EDE und dem EHE sein. Wie in Modellversuchen (Abs. 5.1.5) gezeigt, wies der EDE im Vergleich zum EHE eine größere Zerkleinerungswirkung auf. Eine höhere Energieeffizienz könnte deshalb mit einem höheren EDE-Anteil begründet werden. Bei abnehmender Korngröße würde somit der relative Anteil des EDE verglichen mit dem EHE an der erreichten Zerkleinerungswirkung abnehmen. Diese Hypothese ist in Abb. 5.29 schematisch dargestellt. Für einen solchen Effektübergang spricht auch die Tatsache, dass der EDE zu einer Fragmentierung mittels Zugkräften und der EHE zu Druckkräften im Probenmaterial führt. Für Gesteine wie beispielsweise Kupferkies liegt die Zugfestigkeit immer deutlich unterhalb der Druckfestigkeit [343], weshalb der EDE im Vergleich zum EHE bei gleichem Energieeintrag eine größere Zerkleinerungswirkung aufweisen sollte. Sowohl bei der Fragmentierung von Kupferkies wie auch von Rostschlacke mittels SelFrag-Anlagen wird jeweils im feinkörnigen Bereich ein ähnliches Zerkleinerungsverhalten wie bei her-

kömmlicher MZ beobachtet (Abb. 5.28, Punkte nahezu kollinear). Dies könnte ein Hinweis auf einen ähnlichen Zerkleinerungsmechanismus auf Basis von Druckkräften sein, welche einerseits über Mahlwerkzeuge oder andererseits über indirekte Schockwellen (EHE) auf das Probenmaterial einwirken können. Auf Basis der hier zusammengetragenen Indizien wurde in Abb. 5.30 für eine Zerkleinerung mittels HSE ein hypothetischer Verlauf dargestellt und in folgende vier Bereiche unterteilt:

1. Zu Beginn wird ein Teil der eingebrachten Zerkleinerungsenergie (E_Z) zur Bildung und Erweiterung von Mikrorissen umgewandelt, wodurch weniger Energie für die vollständige Kornabtrennung vorhanden ist.
2. Mit zunehmender E_Z führt eine stetige Bildung und Erweiterung von Rissen vermehrt zu vollständigen Trenneffekten, wodurch der spezifische Energieaufwand für ΔD_{50} sinkt.
3. Mit sinkendem \overline{D}_{50} verschiebt sich das Effekt-Verhältnis von einem zunächst höheren Anteil an EDE hin zu vermehrter Fragmentierung durch den EHE (Abb. 5.29), wodurch die Zerkleinerungswirkung der eingeführten Pulsenergie sowie die Rissbildung abnimmt.
4. Der EDE spielt unterhalb eines bestimmten Wertes für \overline{D}_{50} nur noch eine untergeordnete Rolle. Die Zerkleinerung erfolgt dann hauptsächlich aufgrund des EHE, welcher analog zu herkömmlicher MZ auf Druckkräften beruht. Analog zur MZ kommt es zu einer kontinuierlichen Abnahme der Anzahl und Größe von Fehlstellen sowie einer abnehmenden Energieeffizienz.

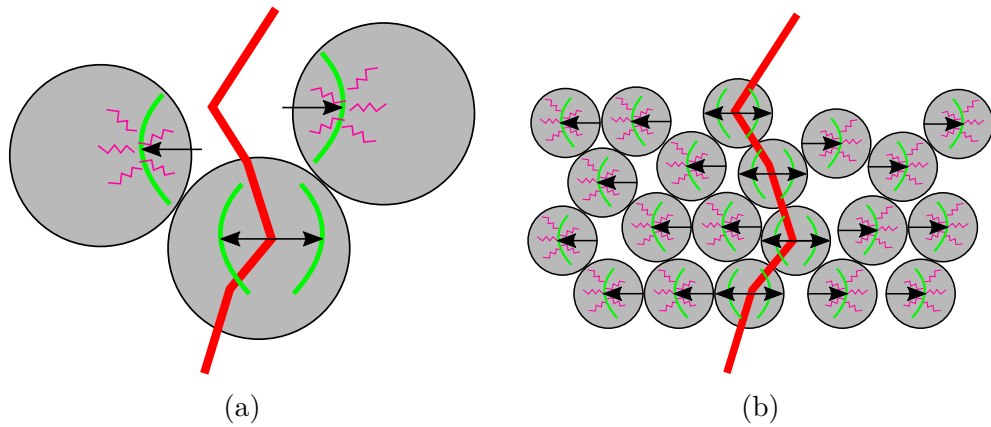


Abbildung 5.29: Zerkleinerung mittels HSE. Hypothese zur Aufteilung in EDE und EHE: Höherer Anteil an EDE bei hohem \overline{D}_{50} (a) im Vergleich zu geringerem \overline{D}_{50} (b).

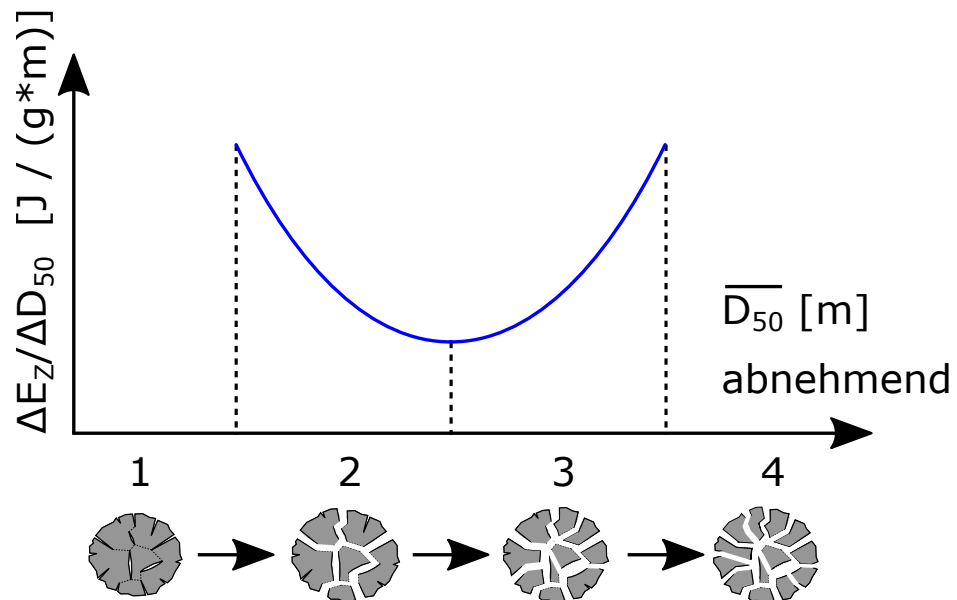


Abbildung 5.30: Qualitative Zerkleinerungswirkung pro umgesetzter Zerkleinerungsenergie beim Einsatz von HSE. Eigene Darstellung

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz von Hochspannungsentladungen (HSE) bietet sich zur erhöhten Selektivität beim Feststoff-Aufschluss als Alternative zur herkömmlichen Prallzerkleinerung an. Die Selektivität eines Zerkleinerungsverfahrens wird über die Liberation eines Zielwerkstoffes aus einem Werkstoffverbund quantifiziert. Beim Feststoff-Aufschluss zielt die Liberation werthaltiger Bestandteile darauf ab, nachgeschaltete Trennprozesse effizienter zu gestalten.

Als erster Schritt in der Entwicklung eines Verfahrens zur Kreislaufführung von Verbundmaterialien mittels HSE wurden grundlegende Zerkleinerungsmechanismen erforscht. Des Weiteren wurde die Aufbereitungswirkung von Entladungen höherer Spannung und kürzerer Pulsanstiegszeit (elektrodynamisch, Entladungsverlauf durch Probenmaterial) mit derjenigen bei tieferer Spannung und längerer Pulsanstiegszeit (elektrohydraulisch, Entladungsverlauf neben Feststoffproben im Prozesswasser) verglichen. Die Identifikation möglicher Limitationen dieser zwei Entladungstypen ist im Hinblick auf einen industriellen Einsatz von HSE entscheidend, da die Erzeugung höherer Spannungswerte mit einem gesteigerten anlagentechnischen Aufwand einhergeht. Bei vergleichbarem Aufbereitungserfolg sind Entladungen geringerer Spannung und somit die elektrohydraulische der elektrodynamischen Fragmentierung vorzuziehen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die elektrodynamischen und elektrohydraulischen Anteile am Zerkleinerungserfolg erstmals mit Hilfe der Modellsubstanzen Kalk-Natron-Glas (Glas) und Aluminiumoxid (Keramik) stoffspezifisch quantifiziert. Hierzu wurde eine statistische Versuchsplanung nach

dem Yates-Standard durchgeführt [318]. Während dieser Modellversuche wurden kugelförmige Proben aus entweder Glas oder Keramik zusammen mit bruchfesten Kugeln aus Naturkautschuk durch HSE fragmentiert. Eine Positionierhilfe (PH, Abs. 3.1.3) ermöglichte dabei die getrennte Untersuchung des elektrodynamischen Effektes (EDE) einerseits und einer Überlagerung aus elektrohydraulischem Effekt (EHE) und autogenem Mahleffekt (AME) andererseits.

Zur Quantifizierung des Zerkleinerungserfolges wurde das Kennwertverhältnis $\Delta Z/\Delta E_Z$ verwendet. Dabei steht Z für den dimensionslosen Zerkleinerungsgrad und E_Z für die umgesetzte Zerkleinerungsenergie in J/g. Bei Pulsversuchen ohne PH wurden höhere Werte für $\Delta Z/\Delta E_Z$ erreicht als mit PH (Tab. 5.7). Dabei war der Anstieg für Versuche mit Glaskugeln mit einem Faktor von 5,7 (von $3,1E-2$ auf $1,8E-1$ $(J/g)^{-1}$) deutlich höher als bei Keramikugeln mit einem Faktor von 1,4 (von $1,1E-2$ auf $1,6E-2$ $(J/g)^{-1}$). Bei Modellversuchen mit Glaskugeln wurde für den elektrodynamischen Effekt ein Wertebereich von $\Delta Z/\Delta E_Z = 1,6E-2$ bis $1,2E-1$ $(J/g)^{-1}$ ermittelt. Bei Gesamtwerten von $3,1E-2$ bis $1,8E-1$ $(J/g)^{-1}$ ergab sich somit ein elektrodynamischer Anteil an der Zerkleinerung von 53 % ohne PH und 67 % mit PH. Im Gegensatz dazu wurde bei der Fragmentierung von Keramikugeln mit einem Wertebereich von $\Delta Z/\Delta E_Z = 1,1E-2$ bis $1,6E-2$ $(J/g)^{-1}$ ein elektrodynamischer Anteil von 100 % ermittelt. Wie erwartet erzielte somit die elektrodynamische im Vergleich zur elektrohydraulischen Fragmentierung eine größere Zerkleinerungswirkung (Tab. 5.7).

Neben $\Delta Z/\Delta E_Z$ ergab auch die Erhebung des Funkenwirkungsgrades ein materialspezifisches Zerkleinerungsverhalten. Der Funkenwirkungsgrad (η_{PF}) beschreibt den Anteil der Pulsenergie, welcher während einer Fragmentierung in Funkenenergie umgewandelt wird und dabei potentiell zur Zerkleinerung

beiträgt. Höhere Werte für η_{PF} entsprechen einem anteilmässig höheren Energieumsatz innerhalb des Prozessgefäßes und somit einer stärkeren Interaktion zwischen Entladung und Feststoffprobe. Werden bei gesteigerter Probenmasse höhere Werte für η_{PF} ermittelt, kann somit qualitativ auf einen höheren Anteil des EDE geschlossen werden. Eine Erhöhung der Anzahl Glaskugeln von 1 auf 24 mit einer Gesamtmasse von 131 g (Abs. 4.3) bewirkte für η_{PF} eine Abnahme von 0,47 auf 0,41. Dagegen nahm bei Erhöhung der Anzahl Keramikkugeln von 1 auf 12 mit einer Gesamtmasse von ebenfalls 131 g der Wert für η_{PF} von 0,41 auf 0,47 zu. Dieses materialspezifische Verhalten ist neben der Auswertung von $\Delta Z/\Delta E_Z$ ein weiterer Hinweis auf einen höheren elektrodynamischen Anteil bei der Fragmentierung von Keramik im Vergleich zu Glas.

Zur Berechnung des zusätzlichen Zerkleinerungsbeitrages aus EHE und AME beim Übergang von Versuchen mit PH auf solche ohne PH wird der gemessene Gesamtwert für $\Delta Z/\Delta E_Z$ durch den ermittelten Anteil der EDE geteilt. Bei Glas ergibt sich aus dem Gesamtanstiegsfaktor von 5,7 und dem Anstieg des EDE-Anteils von $67/53=1,3$ ein durch EHE und AME erreichter Anstieg am Zerkleinerungserfolg von $5,7/1,3=4,5$. Trotz der im Vergleich zum EDE geringeren Zerkleinerungswirkung von EHE und AME lässt sich der Zerkleinerungserfolg durch Entnahme der PH bei Glas somit erheblich steigern. Als Grund dafür wird eine erhöhte Partikelmobilität und dadurch verbesserte Durchmischung der Probenpartikel angenommen, wodurch grobkörnige Bestandteile mit höherer Wahrscheinlichkeit in Entladungsnähe gelangen und dadurch vermehrt fragmentiert werden. Eine Limitation des derzeitigen Batch-Verfahrens ist eine ungleichmäßige Zerkleinerungswirkung der Entladungen aufgrund ungenügender Relativbewegung zwischen dem Probenmaterial und der Entladungszone. Diese örtlich begrenzte Entladungszone wur-

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

de bei Versuchen mit GFK- und CFK-Proben maximaler Grundfläche durch eine Lochbildung verdeutlicht.

Bei der Pulsbehandlung einer einzelnen Keramikkugel am Rand der PH (radiale Position 8-42mm) wurde diese jeweils unversehrt aus dem Prozessgefäß geborgen. Im Gegensatz dazu lässt sich eine Glaskugel am Rand durch HSE zerkleinern. Die am Rand auftretenden Maximaldrücke konnten somit zwischen der Druckfestigkeit für Glas und Keramik von 900 N/mm^2 bis 3790 N/mm^2 eingegrenzt werden.

Bei Versuchen mit Modellkörpern aus Glas und Keramik ging eine Erhöhung der Pulsfrequenz von 1 Hz auf 5 Hz mit einem um 38 % bis 55 % erhöhten Funkenwirkungsgrad η_{PF} einher. Neben noch unbekanntem anlagentechnischen Gründen werden hier als weitere mögliche Ursache Diffusionsvorgänge von Abbrandpartikeln im Verlauf einer Pulsserie vorgeschlagen. Für diese Hypothese spricht die zunehmende Differenz zwischen Ziel- und erreichter Messspannung bei einer Frequenz von 5 Hz verglichen mit 1 Hz. Weitere Hinweise auf einen möglichen Einfluss vorangegangener Entladungen lieferten Versuche mit einem um ein Sichtfenster modifizierten Prozessgefäß. Die in VE-Wasser auf 6800 K bis 7700 K modellierte Plasmatemperatur nahm mit steigender Pulsanzahl tendenziell ab (Abs. 5.1.5). Neben noch unbekanntem Absorptions- und Emissionseffekten könnte dies auf eine Begünstigung vorzeitiger Durchschläge bei geringerer Spannung und damit verminderter Plasmatemperatur durch vorangehende Entladungen hinweisen.

Für den Bruchflächenwirkungsgrad η_B wurden bei Versuchen mit PH bei zunehmendem Energieeintrag abnehmende Werte gemessen. Als mögliche Ursache hierfür wird die in der Literatur beschriebene Abnahme der Anzahl und Größe von im Zerkleinerungsgut vorhandenen Fehlstellen vorgeschlagen, welche sich bei fortschreitendem Zerkleinerungsverlauf hemmend auf die Bil-

dung neuer Bruchflächen auswirken sollte [24, 28, 29].

Zum Vergleich des Verlaufes einer Zerkleinerung mittels entweder MZ oder HSE wurde das Kennwertverhältnis zwischen umgesetzter Energie und dadurch erreichter Abnahme des medianen Partikeldurchmessers $\Delta E_Z/\Delta D_{50}$ verwendet. Aus Literaturwerten wurden für eine Zerkleinerung von Quarzit, Glas, Chromit und Flugasche mittels Prallmühlen bei fortschreitender Zerkleinerung stetig zunehmende $\Delta E_Z/\Delta D_{50}$ -Werte ermittelt. Im Gegensatz dazu wurden bei einer Fragmentierung von Kupferkies und MVA-Schlacke mittels HSE im Verlauf einer Zerkleinerung zunächst abnehmende und bei fortgeschrittener Zerkleinerung wieder zunehmende $\Delta E_Z/\Delta D_{50}$ -Werte gemessen (Abb. 5.28). Eine Fragmentierung mittels HSE weist somit ein Energieoptimum auf. Als mögliche Ursachen für diesen atypischen Zerkleinerungsverlauf werden hier einerseits die Vorschwächung aufgrund hoher induzierter Dehnraten und andererseits die bei einer elektrodynamischen Fragmentierung wirkenden Zugkräfte im Gegensatz zu den bei elektrohydraulischer und mechanischer Aufbereitung vorherrschenden Druckkräften genannt.

Neben Grundlagenuntersuchungen zu Zerkleinerungsmechanismen wurde der Aufbereitungserfolg einer Fragmentierung mittels HSE in systematischen Anwendungsuntersuchungen ermittelt. Zur Überprüfung der Hypothese, dass sich Werkstoffverbunde mit größerer interner Permittivitätsdifferenz mittels EDF besser auftrennen lassen als homogener aufgebaute Verbunde [11, 12], wurden Anwendungsversuche mit Photovoltaik-Modulen (Typ CdTe und CIS), Glasfaserverbundwerkstoffen sowie Proben aus dem Elektrogerätebereich (Steckerverbindungen und Lautsprechermodule) mit unterschiedlicher interner Permittivitätsdifferenz durchgeführt.

Für Probenmaterialien aus den Bereichen Elektroaltgeräte (EAG) und Dünnschicht-Photovoltaik (DPV) wurde eine positive lineare Korrelation zwischen

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

der Probenmasse und dem Funkenwirkungsgrad η_{PF} nachgewiesen. Dies wurde mit einer verstärkten Interaktion zwischen Entladungen und polarisierten Probenbestandteilen und somit als Hinweis auf elektrodynamische Durchschläge gedeutet. Für GFK-Proben wurde kein solcher Zusammenhang gemessen, was als Hinweis für vermehrt elektrohydraulische Durchschläge interpretiert wird.

Der Aufbereitungserfolg wurde mit der Liberation L quantifiziert. Die Pulsbehandlung von Probenmaterial aus den Bereichen EAG und DPV erreichte hohe Liberationswerte von $L \geq 0,8$. Dies wurde mit einer selektiven Verbundauftrennung mittels elektrodynamischer Fragmentierung interpretiert. Proben aus den Bereichen EAG und DPV bieten sich somit für eine elektrodynamische Fragmentierung an. Demgegenüber erreichte eine Pulsbehandlung von GFK-Proben lediglich $L = 0,55$. Neben einer ungenügenden Separation zwischen Fasern und Harzmatrix spricht auch die geringe Länge der freigelegten Fasern ($D_{50} = 2,30$ mm) sowie der hohe Energieumsatz von $E_Z = 48$ kJ/g gegen eine Fragmentierung von GFK mittels HSE.

Als Maß für die interne Ladungsverschiebung bei Anlegen eines elektrischen Feldes wurde die Grenzflächenpolarisation $\Delta\epsilon$ nach Debye verwendet. Die Grenzflächenpolarisation von GFK liegt mit $\Delta\epsilon = 0,72$ bis $2,2$ deutlich unterhalb der Werte für DPV ($\Delta\epsilon = 2,9E+3$ bis $6,3E+3$) und EAG ($\Delta\epsilon = 1,0E+7$ bis $4,9E+8$). Daraus wurde für eine erfolgreiche elektrodynamische Fragmentierung mit $L \geq 0,8$ ein Wert oberhalb von $\Delta\epsilon \approx 100$ identifiziert. Die für den elektrodynamischen Aufbereitungserfolg zunächst vorteilhafte Anziehungswirkung von Metalleinschlüssen wirkt sich bei großräumig miteinander verbundenen Metallanteilen negativ auf L aus (Blitzableitereffekt). Aufgrund ihres geringeren anlagentechnischen Aufwandes bietet sich bei $\Delta\epsilon$ -Werten von unter 10 und einer entsprechend geringen Selektivität des Entladungsverlau-

fes eine elektrohydraulische Fragmentierung an. Eine Modellierung auf Basis von $\Delta\epsilon$ erlaubt somit eine auf Sachkenntnis gestützte Prognose bzgl. des zu erwartenden Fragmentiererfolges. Die Einteilung noch unerforschter Werkstoffverbunde in zwei Gruppen zur Aufschlusszerkleinerung durch entweder elektrodynamische oder elektrohydraulische Fragmentierung erlaubt es, unnötige Redundanzen im Forschungsbetrieb zu vermeiden. Damit soll die industrielle Anwendung von HSE als kontaminationsarme und verschleissarme Alternative zur herkömmlichen, mechanischen Zerkleinerung vorangetrieben werden.

Mittels Fragmentierung von Dünnschicht-Photovoltaik-Modulen (DPV, Typ CdTe und CIS) konnte eine Verbundauftrennung in die drei Hauptkomponenten Glasbruch, EVA-Folie und Halbleitermetalle erreicht werden. Die Freilegung einer möglichst großen Menge an Halbleitermetallen im Feinkorn < 1 mm geht dabei mit einer geringeren Konzentration und somit einem höheren Aufwand bei der Rückgewinnung einher. Bei der Fragmentierung von DPV-Modulen besteht somit ein Optimierungspotential zwischen Gehalt und Anreicherung der freizulegenden Halbleitermetalle, wobei die mit steigender Ziel-Liberation zunehmende Zerkleinerungsenergie mit berücksichtigt werden muss. Bei der Fragmentierung von DPV-Modulen konnte bei gleichem Energieumsatz kein Einfluss der gewählten Spannung auf das Zerkleinerungsergebnis festgestellt werden. DPV-Module können sowohl mittels elektrodynamischer Fragmentierung (EDF), als auch mittels elektrohydraulischer Fragmentierung (EHF) aufbereitet werden. Für $E_z=121$ bis 125 J/g werden Liberationswerte im Bereich $L= 0,76$ bis $0,91$ erreicht (Tab. 5.11). Der Spannungsbereich der verwendeten Anlage zur EHF liegt mit $30-50$ kV deutlich unterhalb des Bereiches der EDF-Anlage mit $90-200$ kV. Trotz des in Grundlagenversuchen mit Glaskugeln bestimmten, höheren elektrodynamischen An-

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

teils an der Zerkleinerungswirkung bietet sich bei der Aufbereitung von DPV-Modulen zur Rückgewinnung der enthaltenen Halbleitermetalle aufgrund des anlagentechnisch geringeren Aufwandes somit die elektrohydraulische Fragmentierung an.

Verglichen mit einer mechanischen Zerkleinerung (MZ) mittels Schneidmühle benötigte die im Batchverfahren durchgeführte EDF für ein vergleichbares Trennergebnis einen deutlich höheren Umsatz an Zerkleinerungsenergie (E_Z). Für eine Zerkleinerung von GFK-Proben wurden E_Z -Werte von 6,7 kJ/g (MZ, $D_{50}=1,59$ mm) und 48 kJ/g (EDF, $D_{50}=2,21$ mm) ermittelt (Faktor 7,2). Selbst bei ausgewählten Steckergeometrien, welche sich besonders gut für eine Aufschlusszerkleinerung mittels EDF eignen, sowie einer vollständigen Befüllung des Probenraumes (positiver Skalierungseffekt) lag die Zerkleinerungsenergie bei EDF mit $E_Z = 520$ J/g noch immer um einen Faktor von 2,2 höher als bei MZ mit $E_Z = 240$ J/g. Die in dieser Arbeit ermittelte, höhere Zerkleinerungsenergie von EDF im Vergleich zu MZ deckt sich mit Angaben aus der Literatur. In [21] wurden bei der Zerkleinerung von Kupfererz Werte von $E_Z = 5,4$ J/g (MZ) und $E_Z = 78,5$ J/g (EDF) angegeben (Faktor 14,5). Bei der hier durchgeführten Literaturrecherche wurden für Materialien aus dem Sekundärsektor keine E_Z -Vergleichswerte zwischen EDF und MZ gefunden. Eine mögliche Ursache für den höheren Energieaufwand einer EDF gegenüber herkömmlicher MZ ist der geringe Durchsatz des derzeitigen EDF-Batch-Verfahrens. Bei der Zerkleinerung von GFK lag der Durchsatz der verwendeten Schneidmühle mit 0,33 g/s um einen Faktor von 8-30 höher als bei der EDF.

Zur Senkung von E_Z bei der EDF bieten sich Skalierungseffekte an. Für Proben aus dem Elektronikbereich konnte nach Erhöhung der Probenmasse von 17 auf 174 g (Faktor 10) konnte die E_Z von 1295 auf 518 J/g (Faktor 2,5)

gesenkt werden. Zur effizienteren Behandlung einer größeren Probenmasse ist ein erhöhter Elektrodenabstand und somit ein längerer Entladungsweg denkbar. Dadurch würde jedoch auch die für erfolgreiche Durchschläge minimale Arbeitsspannung erhöht werden, woraus sich ein probenspezifisches Optimierungspotential zwischen Probenmasse und Pulsspannung ergibt. Bei Vorversuchen in reinem VE-Wasser führte eine Erhöhung der Entladungsdistanz von 10 mm auf 25 mm zu einer Abnahme des Funkenwirkungsgrades η_{PF} von 9,8 % auf 6,9 %. Zwischen dem zugänglichen Probenvolumen und dem dabei erreichten η_{PF} besteht somit eine weitere Optimierungsmöglichkeit. Im Vergleich zu einer durchgehenden Pulsbehandlung mit $E_Z=216$ J/g konnte bei der Fragmentierung von Lautsprechermodulen in zwei Teilserien zu je $E_Z/2=108$ J/g die Liberation von 0,8 auf 0,93 gesteigert werden. Eine Neupositionierung des Probenmaterials zwischen einzelnen Pulsserien führte somit bei gleichem spezifischen Gesamtenergieumsatz zu einer effizienteren Trennwirkung. Neben einer Hochskalierung bietet sich demnach auch eine bessere Durchmischung des Probenmaterials zur Prozessoptimierung an. Diese vorteilhaften Fragmentierbedingungen lassen sich durch Weiterentwicklung der Technologie vom derzeitigen Batch-Verfahren hin zu einem kontinuierlich durchströmten Prozess erreichen. Seit 2017 wird in der Schweiz an der KVA Fribourg eine Pilotanlage zur kontinuierlichen Fragmentierung von MVA-Schlacke betrieben [14, 22].

Zur Ermöglichung von Online-Messungen während einer Fragmentierung wurde in dieser Arbeit eine Prozessgefäßmodifikation mit Sichtfenster für spektroskopische Messungen umgesetzt. Diese Modifikation könnte in einem Folgevorhaben mittels Kalibration der Spektrogramme durch Fragmentierung bekannter Reinstoffe zur Elementidentifikation während einer Fragmentierung eingesetzt werden.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Zur weiteren Erforschung der Hochspannungs-Impulszerkleinerung sowie dem gezielten Einsatz von Lösevorgängen erscheint neben Wasser die Arbeit in alternativen Arbeitsmedien vielversprechend. Für eine solche Erweiterung des Prozessfensters wurde in dieser Arbeit ein Autoklav zur Fragmentierung in alternativen Prozessmedien entwickelt und ein erster Prototyp gefertigt, dessen Konstruktion zur Sicherstellung eines erfolgreichen Entladungsverlaufes überarbeitet werden muss.

Wie in [11] erläutert, hängt der Separationserfolg neben der Permittivität auch von der akustischen Impedanz einzelner Komponenten in einem Verbundmaterial ab. Zur weiteren Erforschung der Trennwirkung von Hochspannungsentladungen bietet sich somit eine entsprechende Modellierung analog zum hier vorgestellten Vorgehen mit der Grenzflächenpolarisation $\Delta\epsilon$ an.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen Menschen danken, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben. Zunächst danke ich meinem Betreuer Prof. Dr.-Ing. Jörg Woidasky für seine hilfreichen Ratschläge und kritischen Anmerkungen, welche einen maßgebenden Beitrag zur Qualität der vorliegenden Arbeit geleistet haben. Ebenfalls danken möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. Thomas Hirth für seine umsichtige und zielgerichtete Betreuung. Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt und meinem dortigen Betreuer Dr. Hans-Christian Schaefer danke ich für die finanzielle und ideelle Förderung meiner Promotion. Meinem Kollegen Christian Klinko danke ich für seine tatkräftige Unterstützung und Zusammenarbeit im Laborbereich. Danke auch an Alexander Becker, Ingo Lochmahr, Eloy Melian, Marlene Preiß und Nadine Rötzer für ihre Hilfe beim Einsatz und Transport von Laboranlagen sowie an alle Mitarbeiter des Instituts für Industrial Ecology für die nette und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre. Hubertus Malthaner danke ich für seinen kompetenten Einsatz bei der Fertigung ergänzender Laborausstattung. Des Weiteren danke ich den zahlreichen Projektpartnern für die gute Zusammenarbeit, insbesondere Stefan Eisert, Paul Mativenga, Norshah Shuaib, Jack Howarth, Jan Hinnerk Henze, Jakob Barz, Michael Haupt, Holger Lieberwirth, Simon Kött, Johanna Frost und Alexander Weh. Zum Schluss danke ich meiner Familie und meiner Ehefrau Johanny Arilexis Pestalozzi für Ihre Geduld und Unterstützung in dieser arbeitsintensiven Zeit. Ich bin glücklich, dich an meiner Seite zu haben.

Lebenslauf

Samuel Fadri Pestalozzi hat seinen Bachelor in Maschineningenieurwissenschaften im Zeitraum vom 17.09.2007 bis 08.02.2011 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich am Departement Maschinenbau und Verfahrenstechnik absolviert. Im Anschluss folgte im Zeitraum vom 21.02.2011 bis 05.04.2013 unter dem Tutorat von Prof. Dr. Aldo Steinfeld [344] ein Masterstudium mit der Vertiefungsrichtung “Renewable Energy Technologies”, ebenfalls am Departement Maschinenbau und Verfahrenstechnik der ETH Zürich. Aufgrund ihrer sehr guten Benotung von 5,75/6 wurde die dabei erstellte Masterarbeit von der ETH-Bibliothek veröffentlicht [345]. Während seines Studiums an der ETH Zürich wurde Herr Pestalozzi von der Schweizerischen Studienstiftung [346] gefördert.

Nach einem Industriepraktikum bei einem Startup in Chicago (AllCell Technologies [347]) bewarb sich Herr Pestalozzi erfolgreich für eine Stelle als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Hochschule Pforzeim, welche ihm unter der Betreuung von Prof. Dr.-Ing. Jörg Woidasky [348] Zugang zu einer Laboranlage zur experimentellen Erforschung der elektrodynamischen Fragmentierung verschaffte. Die hier vorliegende, parallel zur Hochschultätigkeit erstellte Promotion an der Universität Stuttgart wurde durch ein Stipendium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt [349] gefördert. Der Doktorvater von Herrn Pestalozzi ist Prof. Dr. rer. nat. Thomas Hirth, Vizepräsident für Innovation und Internationales am Karlsruher Institut für Technologie [350].

Literaturverzeichnis

- [1] E. Tuncer, Y. V. Serdyuk, S. M. Gubanski. Dielectric mixtures - electrical properties and modeling. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 9(5):809–828, oct 2002. doi:10.1109/tdei.2002.1038664.
- [2] S. Kasap, P. Capper. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer, 2006.
- [3] P. Cosenza, A. Ghorbani, C. Camerlynck, F. Rejiba, R. Guérin, A. Tabbagh. Effective medium theories for modelling the relationships between electromagnetic properties and hydrological variables in geomaterials: a review. *Near Surface Geophysics*, 7(1303), oct 2009. doi:10.3997/1873-0604.2009009.
- [4] R. Bikky, N. Badi, and A. Bensaoula. Effective Medium Theory of Nanodielectrics for Embedded Energy Storage Capacitors. In *COMSOL Conference 2010 Boston*, 2010.
- [5] A. Küchler. *Hochspannungstechnik. Grundlagen - Technologie - Anwendungen*. Springer-Verlag, 3 edition, 2009. doi:10.1007/978-3-540-78413-5.
- [6] W. Schaefer, M. Wegener. *Semiconductor Optics and Transport Phenomena*. Springer-Verlag, 2002.
- [7] S. Sadrai, J. A. Meech, D. Tromans, F. Sassani. Energy efficient comminution under high velocity impact fragmentation. *Minerals Engineering*, 24(10):1053–1061, 2011. doi:10.1016/j.mineng.2011.05.006.
- [8] H. P. R. Frederikse. „Techniques for Materials Characterization“ in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press LLC, 2005.
- [9] European Space Agency. Technology Readiness Levels Handbook for Space Applications, issue 1 revision 6 - March 2009 [online]. URL: https://artes.esa.int/sites/default/files/TRL_Handbook.pdf [aufgerufen am 20181022].
- [10] B. Sperner, R. Jonckheere, J. A. Pfaender. Testing the influence of high-voltage mineral liberation on grain size, shape and yield, and on fission track and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. *Chemical Geology*, 371(0):83 – 95, 2014. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.02.003.
- [11] K. P. van der Wielen. Application of High Voltage Breakage to a Range of Rock Types of Varying Physical Properties. PhD Thesis, University of Exeter., 2013.
- [12] A. Weh. Gepulste HV-Fragmentierungstechnologie als alternative Aufbereitungsmethode für die Glasindustrie. In *Glasforum der DGG*. Glasforum der DGG, Wertheim-Bronnbach, 20130926.

LITERATURVERZEICHNIS

- [13] H. Bluhm. *Pulsed Power Systems, Principles and Applications*. Springer, 1 edition, 2006. doi:10.1007/3-540-34662-7.
- [14] A. Weh, J. Käppeler. Industrieller Einsatz des Hochspannungsimpuls-Verfahren zur Aufbereitung von Verbrennungsrückständen. In *13. Recy & DepoTech-Konferenz*, pages 135–140, 20161111.
- [15] H. Lieberwirth. Forschungsprojekt ELIZE, Elektroimpulszerkleinerung in großtechnischen Zerkleinerungsmaschinen zur Aufbereitung komplexer Erze, BMBF FKZ: 033R161 [online]. 2016. URL: <http://tu-freiberg.de/elize> [aufgerufen am 20171127].
- [16] V. Zepf, B. Achzet, A. Reller. Strategic Resources for Emerging Technologies. *Competition and Conflicts on Resource Use. Natural Resource Management and Policy. Springer, Cham*, 46:259–272, 2014. doi:10.1007/978-3-319-10954-1_18.
- [17] H. Martens, D. Goldmann. *Recyclingtechnik. Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. Auflage*. Springer Vieweg, 2016. doi:10.1007/978-3-658-02786-5.
- [18] EU. Richtlinie 2008/98/EG des europäischen Parlaments und des Rates über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien. Bekannt unter dem Namen Abfallrahmenrichtlinie., 2008. URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:32008L0098>.
- [19] H. Schug, H. Eickenbusch, F. Marscheider-Weidemann, A. Zweck. Zukunftsmarkt Technologien zur Stofferkennung und -trennung. Fallstudie im Auftrag des Umweltbundesamtes. Technical report, UBA-Fkz. 206 14 132/05, 2007.
- [20] European Environment and Sustainable Development Advisory Councils (EEAC). EEAC Network Annual Plan 2016 [online]. URL: <http://eeac.eu/wp-content/uploads/2016/04/EEAC-Annual-Plan-2016.pdf> [aufgerufen am 20161117].
- [21] Tamsyn Parker and Fengnian Shi and Cathy Evans and Malcolm Powell. The effects of electrical comminution on the mineral liberation and surface chemistry of a porphyry copper ore. *Minerals Engineering*, .(0):1–6, 2015. doi:10.1016/j.mineng.2015.03.019.
- [22] A. Weh. *Effiziente Metallrückgewinnung aus Kehrichtverbrennungsgasche mittels Hochspannungsimpulsverfahren*, volume 2, pages 167–191. TK Verlag Karl Thome-Kozmiensky, 1 edition, 2015.
- [23] K. Bokelmann, T. Hartfeil, K. Kunkel, M. Binnewies, C. Gellermann, R. Stauber. *Neue Methoden zur Wertstoffgewinnung aus primären und sekundären Rohstoffquellen*, volume 1, pages 427–437. TK Verlag Karl Thome-Kozmiensky, 10 edition, 2017.
- [24] D. Tromans. Crack propagation in brittle materials: Relevance to mineral comminution. *International Journal of Recent Research and Applied Studies*, 13:406–427, 2012.

-
- [25] D. Tromans. Mineral comminution: Energy efficiency considerations. *Minerals Engineering*, 21(8):613–620, 2008. doi:10.1016/j.mineng.2007.12.003.
- [26] D. Bösch, H. G. Kornmeier. „Zerkleinerung als Kostenfaktor von Recyclinganlagen“ in *Recycling und Rohstoffe, Band 7*. TK Verlag Karl Thome-Kozmiensky, 2014.
- [27] E. Wang, F. Shi, E. Manlapig. Mineral liberation by high voltage pulses and conventional comminution with same specific energy levels. *Minerals Engineering*, 27-28:9, 2012. doi:10.1016/j.mineng.2011.12.005.
- [28] D. Tromans, J. A. Meech. Fracture toughness and surface energies of covalent minerals: theoretical estimates. *Minerals Engineering*, 17(1):1–15, 2004. doi:10.1016/j.mineng.2003.09.006.
- [29] L. M. Tavares, R. P. King. Single-particle fracture under impact loading. *International Journal of Mineral Processing*, 54(1):1–28, 1998. doi:10.1016/S0301-7516(98)00005-2.
- [30] T. Dürig. *Fracture Dynamics in Silicate Glasses*. PhD thesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2011. URL: <https://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/frontdoor/index/index/docId/6234>.
- [31] U. Andres, J. Jirestig, I. Timoshkin. Liberation of minerals by high-voltage electrical pulses. *Powder Technology*, 104(1):37–49, 1999. doi:10.1016/S0032-5910(99)00024-8.
- [32] S. H. Cho, B. Mohanty, M. Ito, Y. Nakamija, S. Owada, S. Kubota, Y. Ogata, A. Tsubayama, M. Yokota, K. Kaneko. Dynamic fragmentation of rock by high-voltage pulses. In *Golden Rocks, The 41st U. S. Symposium on Rock Mechanics (USRMS)*, 2006.
- [33] V. Burkin, N. Kuznetsova, V. Lopatin. Wave dynamics of electric explosion in solids. *Technical Physics*, 54:644–650, 2009. doi:10.1134/S1063784209050065.
- [34] W. Zuo, F. Shi, E. Manlapig. Electrical breakdown channel locality in high voltage pulse breakage. *Minerals Engineering*, 69(0):196 – 204, 2014. doi:10.1016/j.mineng.2014.08.006.
- [35] F. Cardarelli. *Materials Handbook*. Springer, 2008. doi:10.1007/978-1-84628-669-8.
- [36] H. Akiyama, S. Sakai, T. Sakugawa, T. Namihira. Environmental Applications of Repetitive Pulsed Power. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 14:825–833, 2007. doi:10.1109/TDEI.2007.4286513.
- [37] T. L. Chelidze, Y. Gueguen. Electrical spectroscopy of porous rocks: a review - I. Theoretical models. *Geophysical Journal International*, 137(1):1–15, apr 1999. doi:10.1046/j.1365-246x.1999.00799.x.

LITERATURVERZEICHNIS

- [38] H. S. Fricker. Why does charge concentrate on points? *Physics Education*, 24(3):157–161, 1989. doi:10.1088/0031-9120/24/3/309.
- [39] U. Andres. Electrical Disintegration of Rock. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 14:87–110, 1995. doi:10.1080/08827509508914118.
- [40] H. Bluhm, W. Frey, H. Giese, P. Hoppe, C. Schultheiß, R. Sträßner. Application of Pulsed HV Discharges to Material Fragmentation and Recycling. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 7:625–636, 2000. doi:10.1109/94.879358.
- [41] U. Andres, I. Timoshkin, M. Soloviev. Energy consumption and liberation of minerals in explosive electrical breakdown of ores. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy: Transactions of the Institution of Mining & Metallurgy, Section C*, 110(3):149–157, 2001. doi:10.1179/mpm.2001.110.3.149.
- [42] U. Andres, I. Timoshkin, J. Jirestig, H. Stallknecht. Liberation of valuable inclusions in ores and slags by electrical pulses. *Powder Technology*, 114(1–3):40 – 50, 2001. doi:10.1016/S0032-5910(00)00260-6.
- [43] U. Andres. Development and prospects of mineral liberation by electrical pulses. *International Journal of Mineral Processing*, 97(1–4):31 – 38, 2010. doi:10.1016/j.minpro.2010.07.004.
- [44] E. Wang, F. Shi, E. Manlapig. Factors affecting electrical comminution performance. *Minerals Engineering*, 34(0):48–54, 2012. doi:10.1016/j.mineng.2012.04.011.
- [45] Eric Wang and Fengnian Shi and Emmy Manlapig. Experimental and numerical studies of selective fragmentation of mineral ores in electrical comminution. *International Journal of Mineral Processing*, 112-113:30 – 36, 2012. doi:10.1016/j.minpro.2012.07.005.
- [46] K. P. van der Wielen, R. Pascoe, A. Weh, F. Wall, G. Rollinson. The influence of equipment settings and rock properties on high voltage breakage. *Minerals Engineering*, 46-47:100–111, 2013. doi:10.1016/j.mineng.2013.02.008.
- [47] M. Roux, C. Dransfeld, N. Eguemann, L. Giger. Processing and Recycling of a Thermoplastic Composite Fibre - PEEK Aerospace part. ECCM, 2014.
- [48] A. Weh. Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der SelFrag-Technologie. In *Anwenderworkshop zum SelFrag-Verfahren*, 04.12.2014.
- [49] W. Zuo, F. Shi, E. Manlapig. Pre-concentration of copper ores by high voltage pulses. Part 1: Principle and major findings. *Minerals Engineering*, .:1–9, 2015. doi:10.1016/j.mineng.2015.03.022.
- [50] U. Kaatze. The dielectric spectrum of water in the microwave and near-millimetre wavelength region. *Chemical Physics Letters*, 132(3):291 – 293, 1986. doi:10.1016/0009-2614(86)80126-9.

-
- [51] A. A. Maryott, B. A. Younglove, G. Birnbaum, et al. *Permittivity, Dielectric Constant of Gases*. CRC Press LLC, Internet Version edition, 2005.
- [52] A. Jüngert, C. U. Grosse, M. Krüger, MPA Universität Stuttgart. Inspektion der Rotorblätter von Windenergieanlagen mit akustischen Verfahren. In *Mi.1.B.3. DACH-Jahrestagung St.Gallen*, 2008.
- [53] S. Bhandari. *Engineering Rock Blasting Operations*. Balkema, Rotterdam, 1997.
- [54] Kupershtokh, A. L. Interpretation of optical measurements in channel and shock-wave expansion speeds for a high-voltage discharge in a liquid. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 21(6):790–794, Nov 1980. doi:10.1007/BF00912139.
- [55] W. An, K. Baumung, H. Bluhm. Underwater streamer propagation analyzed from detailed measurements of pressure release. *Journal of Applied Physics*, 101:053302, 2007. doi:10.1063/1.2437675.
- [56] E. Kuffel, W.S. Zaengl, J. Kuffel. *High Voltage Engineering Fundamentals*. Butterworth-Heinemann, 2000.
- [57] Y. Choyal et.al. Development of a 300-kV Marx generator and its application to drive a relativistic electron beam. *Sadhana*, 30:757–764, 2005.
- [58] Rensselaer Polytechnic Institute (RPI). Marx Generator, Dielectric Gas [online]. 2014. URL: <http://hibp.ecse.rpi.edu/~leij/febetron/nitrogen.html> [aufgerufen am 12.02.2014].
- [59] M. Sack, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH. Trigger arrangement for a Marx generator , M. Sack, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 02.11.2005. URL: <http://patents.justia.com/patent/7170198>.
- [60] G. Mueller, W. An, Th. Berghöfer et al. Progress in High Power-particle Beams and Pulsed Power Applications at Karlsruhe Institute of Technology. *Journal of the Korean Physical Society*, 59:3588–3593, 2011.
- [61] K. J. Touryan, W. M. Moeny, C. T. Aimone, J. W. Benze. Electrohydraulic rock fracturing by pulsed power generated focused shocks. In *7th Pulsed Power Conference*, pages 69–72. IEEE, 1989. doi:10.1109/PPC.1989.767426.
- [62] V. V. Burkin, N. S. Kuznetsova, V. V. Lopatin. Formation of a spall cavity in a dielectric during electrical explosion. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 51(1):137–144, jan 2010. doi:10.1007/s10808-010-0021-2.
- [63] A. Weh. Telefonische Auskunft des Technikumsleiters der Selfrag AG vom 09.01.2015., .
- [64] L. I. Berger. *Dielectric Strength of Insulating Materials*. CRC Press LLC, Internet Version edition, 2005.

LITERATURVERZEICHNIS

- [65] H. Domininghaus. *Kunststoffe, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. doi:10.1007/978-3-642-16173-5.
- [66] P. A. Tipler, G. Mosca. *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*. J. Wagner, 7 edition, 2015.
- [67] P. P. Budenstein. On the Mechanism of Dielectric Breakdown of Solids. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, EI-15(3):225–240, June 1980. doi:10.1109/TEI.1980.298315.
- [68] Y. Yang, Y. I. Cho, A. A. Fridman. *Plasma discharge in liquid: Water treatment and applications*. CRC Press, 2012.
- [69] A. M. Anpilov et al. Electric discharge in water as a source of UV radiation, ozone and hydrogen peroxide. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(6):993, 2001. URL: <http://stacks.iop.org/0022-3727/34/i=6/a=322>.
- [70] S. Seifert. Elektrodynamische Fragmentierung von Abfallstoffen am Beispiel von Altbeton und Müllverbrennungsschlacken. Tagung URBANTEC in Köln, Technologielösungen für die Stadt der Zukunft. Fraunhofer IBP, 2012.
- [71] K. Jäger. „Marx, Erwin Otto (1893-1980)“ in *Lexikon der Elektrotechniker*. K. Jäger (Hrsg.), VDE Verlag, Berlin, 1996.
- [72] L. A. Yutkin. The Electrohydraulic Effect. *Maschgiz, Staatliches Fachmagazin für Maschinenkonstruktion, Moskau, RUS. Text auf Russisch.*, 1955.
- [73] L. A. Yutkin. The Electrohydraulic Effect, Übersetzungsnummer AD 267-722. Technical report, Air Force Systems Command Wright-Patterson AFB OH Foreign Technology Division, 1961. URL: <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf&AD=AD0267722>.
- [74] T. Fujita, A. Shibayama. Liberation for the pre-treatment of recycle by means of electrical disintegration and disintegration by underwater explosion. *Resources Processing*, 49(4):187–196, 2002. doi:10.4144/rpsj1986.49.187.
- [75] I.I. Kalackii, V.I. Kuretz, G.A. Finkelstein, U.A. Zukerman. Foundation of electroimpulse disintegration and its commercial prospects. *Obogashcheniye Rud*, 2, 1980.
- [76] B. V. Semkin, V.I. Kuretz, G.A. Finkelstein. Energy aspects of electroimpulse disintegration of solids. *Obogashcheniye Rud*, 2, 1980.
- [77] K. W. Curley-Macaulay. Electrohydraulic crushing. *Chemical and Process Engineering Incorporating Atomic World*, 49:87–91, 1968.
- [78] Sandia Laboratories. Drilling Research on Electrical Detonation and Subsequent Cavitation in a Liquid Technique (Spark Drilling), Status Report, Sand 76-0086. Technical report, Sandia Laboratories, Albuquerque, New Mexico, USA, 1975. URL: <http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/1976/760086.pdf>.

- [79] W. M. Moeny, N. K. Winsor. Electrohydraulic pressure wave projectors, W. M. Moeny, N. K. Winsor, April 2001. URL: <http://www.freepatentsonline.com/6215734.html>.
- [80] W. Moeny. LinkedIn-Profil von William Moeny, President at Tetra Corporation, Albuquerque USA [online]. URL: <https://www.linkedin.com/in/william-moeny-8b81187/> [aufgerufen am 20181030].
- [81] K.J. Touryan, L.A. Touryan, J.W. Benze. An Innovative Use Of Pulsed Power Technology For Separation Of Minerals From Ores. In *Eighth IEEE International Conference on Pulsed Power*. IEEE, 1991. doi:10.1109/ppc.1991.733241.
- [82] Tetra Corporation, President W. Moeny. Tetra Corporation's Electrohydraulic (EH) Technology [online]. URL: <http://tetra-corporation.com/ehtech.htm> [aufgerufen am 20181029].
- [83] Tetra Corporation, President W. Moeny. Tetra's EH Drilling Experience and Patents [online]. URL: <http://www.tetra-corporation.com/ehdrill.htm> [aufgerufen am 20181029].
- [84] U. Andres. Method and apparatus for crushing materials such as minerals. Date of Patent: Sep 10, 1985, U. Andres. URL: <http://patents.com/us-4540127.html>.
- [85] U. Andres, R. Bialecki. Liberation of mineral constituents by high-voltage pulses. *Powder Technology*, 48(3):269–277, 1986. doi:10.1016/0032-5910(86)80052-3.
- [86] U. Andres. Parameters of disintegration of rock by electrical pulses. *Powder Technology*, 58(4):265–269, 1989. doi:10.1016/0032-5910(89)80053-1.
- [87] Imperial College London, Royal School of Mines (GBR); FFE Minerals Denmark A/S (DNK); Physique et Industrie SARL (FRA). Electrical disintegration of rock, 1998-2001. URL: http://cordis.europa.eu/project/rcn/44463_en.html [aufgerufen am 20181030].
- [88] ethecon Stiftung. Internationaler ethecon Black Planet Award 2017 [online]. URL: <https://www.ethecon.org/download/Hintergrund%20RHEINMETALL.pdf> [aufgerufen am 20181030].
- [89] K. Kappen, U.H. Bauder. Calculation of plasma radiation transport for description of propellant ignition and simulation of interior ballistics in ETC guns. *IEEE Transactions on Magnetics*, 37(1):169–172, 2001. doi:10.1109/20.911814.
- [90] T. H. G. G. Weisse, J. Kruse, P. Schaffers, H. K. Haak. Status and results of the German R & D program on ETC technologies. *IEEE Transactions on Magnetics*, 37(1):46–51, Jan 2001. doi:10.1109/20.911788.
- [91] H. G. Wisken, F. Podyyn, T. H. G. G. Weise, J. Dorn, D. Westerholt. Light activated semiconductors for ETC pulsed power applications. *IEEE Transactions on Magnetics*, 37(1):403–405, Jan 2001. doi:10.1109/20.911864.

LITERATURVERZEICHNIS

- [92] H. G. Wisken, F. Podeyn, H. G. G. Weise. High energy density capacitors for ETC gun applications. *IEEE Transactions on Magnetics*, 37(1):332–335, Jan 2001. doi:10.1109/20.911849.
- [93] T. H. G. G. Weise, J. Hofmann, M. J. Loffler. Fragmentation of composite materials by electrothermally generated pressure pulses. In *Digest of Technical Papers. Tenth IEEE International Pulsed Power Conference*, volume 2, pages 1194–1199 vol.2, July 1995. doi:10.1109/PPC.1995.599776.
- [94] J. Woidasky. *Untersuchungen zur Kreislaufführung von kohlenwasserstoffverunreinigtem Polyethylen. Dissertation. Pfinztal/Stuttgart. Schriftenreihe des Fraunhofer ICT, Nr. 42.* PhD thesis, 2006.
- [95] M. Thumm (Hrsg.). *Jahresbericht.* Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM), 1999. URL: https://www.ihm.kit.edu/downloads/Jahresbericht_1999.pdf.
- [96] M. Thumm (Hrsg.). *Jahresbericht.* Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM), 2000. URL: https://www.ihm.kit.edu/downloads/Jahresbericht_2000.pdf.
- [97] M. Thumm (Hrsg.). *Jahresbericht.* Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM), 2001. URL: https://www.ihm.kit.edu/downloads/Jahresbericht_2001.pdf.
- [98] M. Thumm (Hrsg.). *Jahresbericht.* Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM), 2002.
- [99] M. Thumm (Hrsg.). *Jahresbericht.* Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM), 2003. URL: https://www.ihm.kit.edu/downloads/Jahresbericht_2003.pdf.
- [100] M. Thumm (Hrsg.). *Jahresbericht.* Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM), 2004. URL: https://www.ihm.kit.edu/downloads/Jahresbericht_2004.pdf.
- [101] M. Thumm (Hrsg.). *Jahresbericht.* Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM), 2005. URL: https://www.ihm.kit.edu/downloads/Jahresbericht_2005.pdf.
- [102] M. Thumm (Hrsg.). *Jahresbericht.* Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM), 2006. URL: https://www.ihm.kit.edu/downloads/Jahresbericht_2006.pdf.
- [103] M. Thumm (Hrsg.). *Jahresbericht.* Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM), 2007. URL: https://www.ihm.kit.edu/downloads/Jahresbericht_2007.pdf.

-
- [104] M. Thumm (Hrsg.). *Jahresbericht*. Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM), 2008. URL: https://www.ihm.kit.edu/downloads/Jahresbericht_2008.pdf.
- [105] M. Thumm (Hrsg.). *Jahresbericht*. Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM), 2009. URL: https://www.ihm.kit.edu/downloads/Jahresbericht_2009.pdf.
- [106] M. Thumm (Hrsg.). *Jahresbericht*. Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM), 2010. URL: https://www.ihm.kit.edu/downloads/IHM_Jahresbericht_2010_neu.pdf.
- [107] G. Müller. Status and recent progress in pulsed power applications at Karlsruhe Institute of Technology (KIT). In *2011 IEEE Pulsed Power Conference*, pages 46–102, June 2011. doi:10.1109/PPC.2011.6191691.
- [108] P. Hoppe, H. Giese. Assembly of an Electrodynamical Fractionating Unit - Aufbau einer elektrodynamischen Fraktionieranlage. Anmelde datum 04.10.2003. Internationales Veröffentlichungsdatum 14.04.2005, P. Hoppe, H. Giese. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=WO&NR=2005032722A1&KC=A1&FT=D&ND=4&date=20050414&DB=&locale=en_EP#.
- [109] P. Hoppe, J. Singer, H. Giese, P. Stemmermann, U. Schweike, W. Edinger. Process Reactor and Operational Method for Electrodynamical Fragmentation - Prozessreaktor und Betriebsverfahren für die Elektrodynamische Fragmentierung. Anmelde datum 08.10.2003. Internationales Veröffentlichungsdatum 19.05.2005, P. Hoppe, J. Singer, H. Giese, P. Stemmermann, U. Schweike, W. Edinger. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?FT=D&date=20050519&DB=&locale=en_EP&CC=WO&NR=2005044457A1&KC=A1&ND=4#.
- [110] Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik. Fragmentierung und Auftrennung von Verbundwerkstoffen und Mineralien mittels gepulster elektrischer Entladungen [online]. URL: <http://www.ihm.kit.edu/141.php> [aufgerufen am 20181030].
- [111] R. Jäger, E. Stein. *Leistungselektronik : Grundlagen und Anwendungen*. VDE-Verl. Berlin, Offenbach, 2011.
- [112] A. J. Coleman, J. E. Saunders, E. Palfrey. The Destruction of Renal Calculi by External Shock-Waves. Practical Operation and Initial Results with the Dornier Lithotripter. *Journal of Medical Engineering & Technology*, 11:4–10, 1987. doi:10.3109/03091908709030132.
- [113] A. J. Coleman, J. E. Saunders, R. C. Preston, D. R. Bacon. Pressure waveforms generated by a dornier extra-corporeal shock-wave lithotripter. *Ultrasound in Medicine & Biology*, 13(10):651–657, oct 1987. doi:10.1016/0301-5629(87)90063-9.

LITERATURVERZEICHNIS

- [114] . Dornier MedTech, Produkte [online]. URL: <https://www.dornier.com/de/produkte/> [aufgerufen am 20181030].
- [115] H. W. Herr. Crushing the stone. A brief history of lithotripsy, the first minimally invasive surgery. *BJU International*, 102:432–435, 2008. doi:10.1111/j.1464-410X.2008.07639.x.
- [116] Imperial College London, Kensington, GBR. Royal School of Mines, Department of Earth Science and Engineering [online]. URL: <http://www.imperial.ac.uk/earth-science/about/contact-us/> [aufgerufen am 20181030].
- [117] N. S. Rudashevsky, B. E. Burakov, S. D. Lupal, O. Thalhammer. Liberation of accessory minerals from various rock types by electric-pulse disintegration method and application. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, 104:Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 1995.
- [118] R. Lastra, L. Cabri, P. Weiblen. Comparative liberation study by image analysis of Merensky reef samples comminuted by electric-pulse disaggregation and by conventional crusher. In *Proceedings of the XXII International Mineral Processing Congress*, volume 1, pages 251–260, 2003.
- [119] Government of Canada. CANMET-MMSL Mining and Mineral Sciences Laboratories, Ottawa, CAN [online]. URL: <https://www.nrcan.gc.ca/mining-materials/certified-reference-materials/8157> [aufgerufen am 20181030].
- [120] V. N. Rudashevsky, L. J. Cabri. CNT Mineral Consulting Inc. [online]. URL: <https://www.can1business.com/company/Dissolved/Cnt-Mineral-Consulting-Inc> [aufgerufen am 20181030].
- [121] Ammann. Ammann Group [online]. 2016. URL: <https://www.ammann-group.com/en/> [aufgerufen am 20171129].
- [122] Swiss equity magazine. Bei Selfrag bleibt kein Stein auf dem anderen. [online]. 2011. URL: http://www.aasa.com/files/7713/8332/6958/SELFRAG_24_May_2011.pdf [aufgerufen am 20171129].
- [123] Ammann Group. selFrag-Lab Laboratory Fragmentator, Selective Fragmentation of Materials by Means of Electric Pulsed Power [online]. 2006. URL: http://www.sediment.uni-goettingen.de/seminar/selfrag/selFrag-Lab%20Brochure_E.pdf [aufgerufen am 20161213].
- [124] Selfrag AG. Selfrag High Voltage Pulse Power Fragmentation [online]. URL: <http://www.selfrag.com/> [aufgerufen am 20181031].
- [125] SelFrag AG. Products / Lab System [online]. URL: <http://www.selfrag.com/products/selfrag-lab/> [aufgerufen am 20200511].
- [126] SelFrag AG. Products / Rod Crusher [online]. URL: <http://www.selfrag.com/products/rod-crusher/> [aufgerufen am 20181105].

- [127] J. Kaeppler, M. Morach. High purity silicon sizing by high voltage pulse power technology. In *Silicon for the Chemical and Solar Industry XIII*, 13.-16.06.2016, pages 23–32. URL: <https://www.ntnu.no/trykk/publikasjoner/Silicon%20for%20the%20chemical%20and%20solar%20industry%20XIII/HTML/files/assets/common/downloads/publication.pdf>.
- [128] SelFrag AG. Products / Scoria [online]. URL: <http://www.selfrag.com/products/scoria/> [aufgerufen am 20181105].
- [129] A. Weh. Telefongespräch vom 09.07.2015 mit A. Weh, Technikumsleiter der SelFrag AG.
- [130] A. Weh. E-Mail: Stand Inbetriebnahme Selfrag Aufbereitung in der KVA Fribourg, 20170113.
- [131] Selfrag AG, Biberenzegli 18, CH-3210 Kerzers, Switzerland. *SELFrag Lab S2.1, Laboratory Fragmentation Equipment, Operating Manual (Part No. 205676 B)*, 2014.
- [132] ImpulsTec GmbH. ImpulsTec, Industrietaugliche Schockwellenzerkleinerung [online]. URL: <https://impulstec.com/de/unternehmen-kontakt/unternehmen> [aufgerufen am 20181031].
- [133] European Commission. High-Level Expert Group on Key Enabling Technologies, Final Report June 2011 [online]. URL: <http://ec.europa.eu/DocsRoom/documents/11283/attachments/1/translations/en/renditions/native> [aufgerufen am 20181022].
- [134] A. J. Coleman, J. E. Saunders. A survey of the acoustic output of commercial extracorporeal shock wave lithotripters. *Ultrasound in Medicine & Biology*, 15(3):213 – 227, 1989. doi:10.1016/0301-5629(89)90066-5.
- [135] B. Saini-Eidukat, P.W. Weiblen. Liberation of Fossils Using High Voltage Electric Pulses. *Curator*, 39:139–144, 1996.
- [136] E. Gnos, D. Kurz, I. Leya, U. Eggenberger. Electrodynamic disaggregation of geologic material. IN Goldschmidt Conference Abstracts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71:A331, 2007. doi:10.1016/j.gca.2007.06.016.
- [137] Fengnian Shi and Weiran Zuo and Emmy Manlapig. Characterisation of pre-weakening effect on ores by high voltage electrical pulses based on single-particle tests. *Minerals Engineering*, 50-51(0):69 – 76, 2013. doi:10.1016/j.mineng.2013.06.017.
- [138] S. M. Razavian, B. Rezai, M. Irannajad. Investigation on pre-weakening and crushing of phosphate ore using high voltage electric pulses. *Advanced Powder Technology*, 25(6):1672 – 1678, 2014. doi:10.1016/j.apt.2014.06.010.

LITERATURVERZEICHNIS

- [139] J. T. Weidinger, O. Korup, H. Munack, U. Altenberger, S. A. Dunning, G. Tippelt, W. Lottermoser. Giant rockslides from the inside. *Earth and Planetary Science Letters*, 389(0):62 – 73, 2014. doi:10.1016/j.epsl.2013.12.017.
- [140] J. Tschugg, W. Öfner, H. Flachberger. Comparative Laboratory Studies of Conventional and Electrodynamic Fragmentation of an Industrial Mineral. *BHM, Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 162(8):319–325, 2017. doi:10.1007/s00501-017-0638-z.
- [141] J. Giese, D. Seward, E. Gnos, D. Kurz. Comparative apatite fission track study of conventionally versus SelFrag Lab fragmented samples. IN Goldschmidt Conference Abstracts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71:A322, 2007. doi:10.1016/j.gca.2007.06.016.
- [142] J. Giese, D. Seward, F.M. Stuart, et al. Electrodynamic Disaggregation: Does it Affect Apatite Fission-Track and (U-Th)/He Analyses? *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34(1):39–48, 2009. doi:10.1111/j.1751-908x.2009.00013.x.
- [143] H. R. Marschall, C. J. Hawkesworth, C. D. Storey, B. Dhuime, P. T. Leat, H. P. Meyer, S. Tamm-Buckle. The Annandagstoppane Granite, East Antarctica: Evidence for Archaean Intracrustal Recycling in the Kaapvaal-Grüneghona Craton from Zircon O and Hf Isotopes. *Journal of Petrology*, 51:2277–2301, 2010. doi:10.1093/petrology/egq057.
- [144] A. Schmidt, K. Mezger, P. J. O’Brien. The time of eclogite formation in the ultrahigh pressure rocks of the Sulu terrane: Constraints from Lu-Hf garnet geochronology. *Lithos*, 125(1–2):743 – 756, 2011. doi:10.1016/j.lithos.2011.04.004.
- [145] V. C. Smith, D. F. Mark, R. A. Staff, S. P. E. Blockley, C. B. Ramsey, C. L. Bryant, T. Nakagawa, K. K. Han, A. Weh, K. Takemura, T. Danhara. Toward establishing precise $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ chronologies for Late Pleistocene palaeoclimate archives: an example from the Lake Suigetsu (Japan) sedimentary record. *Quaternary Science Reviews*, 30:2845 – 2850, 2011. doi:10.1016/j.quascirev.2011.06.020.
- [146] P. Manzotti, D. Rubatto, J. Darling, M. Zucali, B. Cenko-Tok, M. Engi. From Permo-Triassic lithospheric thinning to Jurassic rifting at the Adriatic margin: Petrological and geochronological record in Valtournenche (Western Italian Alps). *Lithos*, 146 - 147:276 – 292, 2012. doi:10.1016/j.lithos.2012.05.007.
- [147] H. Pomella, M. Stipp, B. Fugenschuh. Thermochronological record of thrusting and strike-slip faulting along the Giudicarie fault system (Alps, Northern Italy). *Tectonophysics*, 579:118 – 130, 2012. doi:10.1016/j.tecto.2012.04.015.
- [148] H. Tang, N. Dauphas. Abundance, distribution, and origin of ^{60}Fe in the solar protoplanetary disk. *Earth and Planetary Science Letters*, 359 - 360(0):248 – 263, 2012. doi:10.1016/j.epsl.2012.10.011.

- [149] J. A. Halpin, N. R. Daczko, G. L. Clarke, K. R. Murray. Basin analysis in poly-metamorphic terranes: An example from east Antarctica. *Precambrian Research*, 231(0):78 – 97, 2013. doi:10.1016/j.precamres.2013.03.015.
- [150] S. Lehmann, J. Barcikowski, A. von Quadt, D. Gallhofer, I. Peytcheva, C.A. Heinrich, T. Serafimovski. Geochronology, geochemistry and isotope tracing of the Oligocene magmatism of the Buchim-Damjan-Borov Dol ore district: Implications for timing, duration and source of the magmatism. *Lithos*, 180-181:216 – 233, 2013. doi:10.1016/j.lithos.2013.09.002.
- [151] K. Lisowiec, B. Budzyn, Ewa Slaby, A. D. Renno, J. Goetze. Fluid-induced magmatic and post-magmatic zircon and monazite patterns in granitoid pluton and related rhyolitic bodies. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 73(2):163 – 179, 2013. doi:10.1016/j.chemer.2012.07.005.
- [152] T. Luchs, G.P. Brey, A. Gerdes, H.E. Hofer. The lithospheric mantle underneath the Gibeon Kimberlite field (Namibia): A mix of old and young components. Evidence from Lu-Hf and Sm-Nd isotope systematics. *Precambrian Research*, 231(0):263 – 276, 2013. doi:10.1016/j.precamres.2013.03.006.
- [153] Bruand, E. and Storey, C. and Fowler, M. Accessory Mineral Chemistry of High Ba-Sr Granites from Northern Scotland: Constraints on Petrogenesis and Records of Whole-rock Signature. *Journal of Petrology*, 55:1619–1651, 2014. doi:10.1093/petrology/egu037.
- [154] R. L. Gardner, N. R. Daczko, J. A. Halpin, J. M. Whittaker. Discovery of a micro-continent (Gulden Draak Knoll) offshore Western Australia: Implications for East Gondwana reconstructions. *Gondwana Research*, 1(0):1–13, 2014. doi:10.1016/j.gr.2014.08.013.
- [155] M. Gatzoubaros, A. von Quadt, D. Gallhofer, R. Rey. Magmatic evolution of pre-ore volcanics and porphyry intrusives associated with the Altar Cu-porphyry prospect, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, 55(0):58 – 82, 2014. doi:10.1016/j.jsames.2014.06.005.
- [156] Emilie Janots and Daniela Rubatto. U-Th-Pb dating of collision in the external Alpine domains (Urseren zone, Switzerland) using low temperature allanite and monazite. *Lithos*, 184-187(0):155 – 166, 2014. doi:10.1016/j.lithos.2013.10.036.
- [157] D. Kornfeld, S. Eckert, E. Appel et.al. Cenozoic clockwise rotation of the Tengchong block, southeastern Tibetan Plateau: A paleomagnetic and geochronologic study. *Tectonophysics*, 628(0):105 – 122, 2014. doi:10.1016/j.tecto.2014.04.032.
- [158] S. Aulbach, T. Luchs, G.P. Brey. Distribution and behaviour during metasomatism of PGE-Re and Os isotopes in off-craton mantle xenoliths from Namibia. *Lithos*, 184-187(0):478 – 490, 2014. doi:10.1016/j.lithos.2013.09.003.

LITERATURVERZEICHNIS

- [159] C. de Meyer, L. P. Baumgartner, B. L. Beard, C. M. Johnson. Rb-Sr ages from phengite inclusions in garnets from high pressure rocks of the Swiss Western Alps. *Earth and Planetary Science Letters*, 395(0):205 – 216, 2014. doi:10.1016/j.epsl.2014.03.050.
- [160] A. von Quadt, D. Gallhofer, M. Guillong, I. Peytcheva, M. Waelle, S. Sakata. U-Pb dating of CA/non-CA treated zircons obtained by LA-ICP-MS and CA-TIMS techniques: impact for their geological interpretation. *J. Anal. At. Spectrom.*, 29:1618–1629, 2014. doi:10.1039/C4JA00102H.
- [161] D. Regis, D. Rubatto, J. Darling, B. Cenko-Tok, M. Zucali, M. Engi. Multiple Metamorphic Stages within an Eclogite-facies Terrane (Sesia Zone, Western Alps) Revealed by Th-U-Pb Petrochronology. *Journal of Petrology*, 55:1429–1456, 2014. doi:10.1093/petrology/egu029.
- [162] D. S. Sergeev, A. H. Dijkstra, T. Meisel, G. Bruegmann, S. A. Sergeev. Traces of ancient mafic layers in the Tethys oceanic mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 389(0):155 – 166, 2014. doi:10.1016/j.epsl.2013.10.039.
- [163] S.R. Beyer, E.E. Hiatt, K. Kyser, G.L. Drever, J. Marlatt. Stratigraphy, diagenesis and geological evolution of the Paleoproterozoic Roraima Basin, Guyana: Links to tectonic events on the Amazon Craton and assessment for uranium mineralization potential. *Precambrian Research*, 267:227–249, 2015. doi:10.1016/j.precamres.2015.06.017.
- [164] P. A. Brandl, F. S. Genske, C. Beier, K. M. Haase, P. Sprung, S. H. Krumm. Magmatic Evidence for Carbonate Metasomatism in the Lithospheric Mantle underneath the Ohře (Eger) Rift. *Journal of Petrology*, 56(9):1743–1774, 2015. doi:10.1093/petrology/egv052.
- [165] E. S. Falk, P. B. Kelemen. Geochemistry and petrology of listvenite in the Samail ophiolite, Sultanate of Oman: Complete carbonation of peridotite during ophiolite emplacement. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 160(0):70 – 90, 2015. doi:10.1016/j.gca.2015.03.014.
- [166] D. Howell, W.L. Griffin, J. Yang, et al. Diamonds in ophiolites: Contamination or a new diamond growth environment? *Earth and Planetary Science Letters*, 430:284–295, 2015. doi:10.1016/j.epsl.2015.08.023.
- [167] Brahim Karaoui and Christoph Breitzkreuz and Abdelkader Mahmoudi and Nasreddine Youbi and Mandy Hofmann and Andreas Gärtner and Ulf Linnemann. U-Pb zircon ages from volcanic and sedimentary rocks of the Ediacaran Bas Drad inlier (Anti-Atlas Morocco): Chronostratigraphic and provenance implications. *Precambrian Research*, 263(0):43 – 58, 2015. doi:10.1016/j.precamres.2015.03.003.
- [168] S. Koch, W. Winkler, A. v. Quadt, P. Ulmer. Paleocene and Early Eocene volcanic ash layers in the Schlieren Flysch, Switzerland: U-Pb dating and Hf-isotopes of

- zircon, pumice geochemistry and origin. *Lithos*, 236-237:324–337, 2015. doi:10.1016/j.lithos.2015.07.008.
- [169] Y. A. Kostitsyn, E. A. Belousova, S. A. Silantev, N. S. Bortnikov, M. O. Anosova. Modern problems of geochemical and U-Pb geochronological studies of zircon in oceanic rocks. *Geochemistry International*, 53(9):759–785, 2015. doi:10.1134/S0016702915090025.
- [170] D. Tanner, R. W. Henley, J. A. Mavrogenes, P. Holden, T. P. Mernagh. Silica hydrate preserved with delta-18 O-rich quartz in high-temperature hydrothermal quartz in the high sulfidation copper-gold deposit at El Indio, Chile. *Chemical Geology*, 391(0):90 – 99, 2015. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.11.005.
- [171] R. Delunel, P.H. Blard, L.C.P. Martin, et al. Long term low latitude and high elevation cosmogenic ^3He production rate inferred from a 107 ka-old lava flow in northern Chile; 22 degree S-3400 m a.s.l. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 184:71–87, jul 2016. doi:10.1016/j.gca.2016.04.023.
- [172] L. A. Fischer, M. Wang, B. Charlier, et al. Immiscible iron- and silica-rich liquids in the Upper Zone of the Bushveld Complex. *Earth and Planetary Science Letters*, 443:108–117, 2016. doi:10.1016/j.epsl.2016.03.016.
- [173] M. Akbulut, J. M. González-Jiménez, W. L. Griffin, et al. Tracing ancient events in the lithospheric mantle: A case study from ophiolitic chromitites of SW Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, 119:1–19, 2016. doi:10.1016/j.jseaes.2016.01.008.
- [174] W. L. Griffin, J. C. Afonso, E. A. Belousova, et al. Mantle Recycling: Transition Zone Metamorphism of Tibetan Ophiolitic Peridotites and its Tectonic Implications. *Journal of Petrology*, 57(4):655–684, 2016. doi:10.1093/petrology/egw011.
- [175] J.X. Huang, Y.X. Xiang, Y. An, et al. Magnesium and oxygen isotopes in Roberts Victor eclogites. *Chemical Geology*, 438:73–83, nov 2016. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.05.030.
- [176] N. Kueter, J. Soesilo, Y. Fedortchouk, et al. Tracing the depositional history of Kalimantan diamonds by zircon provenance and diamond morphology studies. *Lithos*, 265:159–176, nov 2016. doi:10.1016/j.lithos.2016.05.003.
- [177] G. de Almeida Lages, E. L. Dantas. Floresta and Bodocó Mafic–Ultramafic Complexes, western Borborema Province, Brazil: Geochemical and isotope constraints for evolution of a Neoproterozoic arc environment and retro-eclogitic hosted Ti-mineralization. *Precambrian Research*, 280:95–119, jul 2016. doi:10.1016/j.precamres.2016.04.017.
- [178] M. Locmelis, M. L. Fiorentini, T. Rushmer, et al. Sulfur and metal fertilization of the lower continental crust. *Lithos*, 244:74–93, 2016. doi:10.1016/j.lithos.2015.11.028.

LITERATURVERZEICHNIS

- [179] I. M. C. de Sousa, M. E. Schutesky Della Giustina, C. G. de Oliveira. Crustal evolution of the northern Brasília Belt basement, central Brazil: A Rhyacian orogeny coeval with a pre-Rodinia supercontinent assembly. *Precambrian Research*, 273:129–150, 2016. doi:10.1016/j.precamres.2015.12.007.
- [180] T.S. Paulsen, C. Deering, J. Sliwinski, et al. Detrital zircon ages from the Ross Supergroup, north Victoria Land, Antarctica: Implications for the tectonostratigraphic evolution of the Pacific-Gondwana margin. *Gondwana Research*, 35:79–96, jul 2016. doi:10.1016/j.gr.2016.04.001.
- [181] C. A. Peters, S. Piazzolo, G. E. Webb, et al. In search of early life: Carbonate veins in Archean metamorphic rocks as potential hosts of biomarkers. *Earth and Planetary Science Letters*, 453:44–55, nov 2016. doi:10.1016/j.epsl.2016.08.003.
- [182] S. M. Reddy, A. v. Riessen, D. W. Saxey, et al. Mechanisms of deformation-induced trace element migration in zircon resolved by atom probe and correlative microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 195:158–170, dec 2016. doi:10.1016/j.gca.2016.09.019.
- [183] J. Taylor, A. Zeh, A. Gerdes. U–Pb–Hf isotope systematics of detrital zircons in high-grade paragneisses of the Ancient Gneiss Complex, Swaziland: Evidence for two periods of juvenile crust formation, Paleo- and Mesoarchean sediment deposition, and 3.23Ga terrane accretion. *Precambrian Research*, 280:205–220, jul 2016. doi:10.1016/j.precamres.2016.05.012.
- [184] R. Wood, M. Duval, N. T. M. Huong, et al. The effect of grain size on carbonate contaminant removal from tooth enamel: Towards an improved pretreatment for radiocarbon dating. *Quaternary Geochronology*, 36:174–187, sep 2016. doi:10.1016/j.quageo.2016.08.010.
- [185] A. Berger, P. Wehrens, P. Lanari, et al. Microstructures, mineral chemistry and geochronology of white micas along a retrograde evolution: An example from the Aar massif (Central Alps, Switzerland). *Tectonophysics*, 721:179–195, nov 2017. doi:10.1016/j.tecto.2017.09.019.
- [186] P.A. Brandl, M. Hamada, R.J. Arculus, et al. The arc arises: The links between volcanic output, arc evolution and melt composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 461:73–84, mar 2017. doi:10.1016/j.epsl.2016.12.027.
- [187] C.J. Gardner, I.T. Graham, E. Belousova, et al. Evidence for Ordovician subduction-related magmatism in the Truong Son terrane, SE Laos: Implications for Gondwana evolution and porphyry Cu exploration potential in SE Asia. *Gondwana Research*, 44:139–156, apr 2017. doi:10.1016/j.gr.2016.11.003.
- [188] J.M. González-Jiménez, C. Marchesi, W.L. Griffin, et al. Zircon recycling and crystallization during formation of chromite- and Ni-arsenide ores in the subcon-

- tinental lithospheric mantle (Serranía de Ronda, Spain). *Ore Geology Reviews*, 90:193–209, nov 2017. doi:10.1016/j.oregeorev.2017.02.012.
- [189] R. Romero, J.M. González-Jiménez, F. Barra. Timing the tectonic mingling of ultramafic rocks and metasediments in the southern section of the coastal accretionary complex of central Chile. *International Geology Review*, 60(16):2031–2045, nov 2017. doi:10.1080/00206814.2017.1402377.
- [190] C.L. Kirkland, J. Hollis, M. Danišák, et al. Apatite and titanite from the Karrat Group, Greenland; implications for charting the thermal evolution of crust from the U-Pb geochronology of common Pb bearing phases. *Precambrian Research*, 300:107–120, oct 2017. doi:10.1016/j.precamres.2017.07.033.
- [191] T. Nishizawa, H. Nakamura, T. Churikova, et al. Genesis of ultra-high-Ni olivine in high-Mg andesite lava triggered by seamount subduction. *Scientific Reports*, 7(1), sep 2017. doi:10.1038/s41598-017-10276-3.
- [192] I. L. Oliveira, J. A. Brod, P.F.O. Cordeiro, et al. Insights into the late-stage differentiation processes of the Catalão I carbonatite complex in Brazil: New Sr–Nd and C–O isotopic data in minerals from niobium ores. *Lithos*, 274-275:214–224, mar 2017. doi:10.1016/j.lithos.2016.12.034.
- [193] K.F. Oostingh, F. Jourdan, M. Danišák, N.J. Evans. Advancements in cosmogenic ³⁸Ar exposure dating of terrestrial rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 217:193–218, nov 2017. doi:10.1016/j.gca.2017.07.043.
- [194] E.L. Pierce, T.v.d. Fliedert, T. Williams, et al. Evidence for a dynamic East Antarctic ice sheet during the mid-Miocene climate transition. *Earth and Planetary Science Letters*, 478:1–13, nov 2017. doi:10.1016/j.epsl.2017.08.011.
- [195] A.K. Schmitt, K. Konrad, G.D.M. Andrews, et al. ⁴⁰Ar/³⁹Ar ages and zircon petrochronology for the rear arc of the Izu-Bonin-Marianas intra-oceanic subduction zone. *International Geology Review*, 60(8):956–976, sep 2017. doi:10.1080/00206814.2017.1363675.
- [196] Y. A. El-Rahman, T. Seifert, J. Gutzmer, et al. The South Um Mongul Cu-Mo-Au prospect in the Eastern Desert of Egypt: From a mid-Cryogenian continental arc to Ediacaran post-collisional appinite-high Ba-Sr monzogranite. *Ore Geology Reviews*, 80:250–266, jan 2017. doi:10.1016/j.oregeorev.2016.06.004.
- [197] S.G. Tessalina, E. Belousova. Highly Siderophile Elements distribution, Os-S isotope systematics and U-Pb dating of mafic-ultramafic-hosted massive sulphide deposits (Southern Urals) – Implications on the sources of metals. *Ore Geology Reviews*, 86:734–754, jun 2017. doi:10.1016/j.oregeorev.2017.03.026.
- [198] R. Tilhac, M. Gregoire, S.Y. O'Reilly, et al. Sources and timing of pyroxenite formation in the sub-arc mantle: Case study of the Cabo Ortegal Complex,

LITERATURVERZEICHNIS

- Spain. *Earth and Planetary Science Letters*, 474:490–502, sep 2017. doi:10.1016/j.epsl.2017.07.017.
- [199] N.M. Tucker, J.L. Payne, C. Clark, et al. Proterozoic reworking of Archean (Yilgarn) basement in the Bungar Hills, East Antarctica. *Precambrian Research*, 298:16–38, sep 2017. doi:10.1016/j.precamres.2017.05.013.
- [200] A. Agangi, A. Hofmann, M.A. Elburg. A review of Palaeoarchean felsic volcanism in the eastern Kaapvaal craton: Linking plutonic and volcanic records. *Geoscience Frontiers*, 9(3):667–688, may 2018. doi:10.1016/j.gsf.2017.08.003.
- [201] S.R. Beyer, K. Kyser, P.A. Polito, G.L. Fraser. Mesoproterozoic rift sedimentation, fluid events and uranium prospectivity in the Cariewerloo Basin, Gawler Craton, South Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, 65(3):409–426, mar 2018. doi:10.1080/08120099.2018.1439098.
- [202] F. R. George; F. Gaidies; B. Boucher. Population-wide garnet growth zoning revealed by LA-ICP-MS mapping: implications for trace element equilibration and syn-kinematic deformation during crystallisation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173(9), aug 2018. doi:10.1007/s00410-018-1503-0.
- [203] J.A. Proenza, J.M. González-Jiménez, A. Garcia-Casco, et al. Cold plumes trigger contamination of oceanic mantle wedges with continental crust-derived sediments: Evidence from chromitite zircon grains of eastern Cuban ophiolites. *Geoscience Frontiers*, 9(6):1921–1936, nov 2018. doi:10.1016/j.gsf.2017.12.005.
- [204] B.E. Kunz, D. Regis, M. Engi. Zircon ages in granulite facies rocks: decoupling from geochemistry above 850C? *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173(3), mar 2018. doi:10.1007/s00410-018-1454-5.
- [205] J. Troch, B.S. Ellis, A.K. Schmitt, et al. The dark side of zircon: textural, age, oxygen isotopic and trace element evidence of fluid saturation in the subvolcanic reservoir of the Island Park-Mount Jackson Rhyolite, Yellowstone (USA). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173(7), jun 2018. doi:10.1007/s00410-018-1481-2.
- [206] U. Shaanan, G. Rosenbaum, D. Hoy, N. Mortimer. Late Paleozoic geology of the Queensland Plateau (offshore northeastern Australia). *Australian Journal of Earth Sciences*, 65(3):357–366, feb 2018. doi:10.1080/08120099.2018.1426041.
- [207] S. Siegesmund, S. Oriolo, T. Heinrichs, M. A. S. Basei, et al. Provenance of Austroalpine basement metasediments: tightening up Early Palaeozoic connections between peri-Gondwanan domains of central Europe and Northern Africa. *International Journal of Earth Sciences*, 107(6):2293–2315, mar 2018. doi:10.1007/s00531-018-1599-5.
- [208] N. Stamm, M.W. Schmidt, D. Szymanowski, et al. Primary petrology, mineralogy and age of the Letšeng-la-Terae kimberlite (Lesotho, Southern Africa) and parental

- magmas of Group-I kimberlites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173(9), aug 2018. doi:10.1007/s00410-018-1502-1.
- [209] E. Dal Martello, S. Bernardis, R.B. Larsen, G. Tranell, M. Di Sabatino, L. Arnberg. Electrical fragmentation as a novel route for the refinement of quartz raw materials for trace mineral impurities. *Powder Technology*, 224(0):209 – 216, 2012. doi:10.1016/j.powtec.2012.02.055.
- [210] Arribas, I., Bonilla, A.,Rodriguez-Avello, A., Maortua, B. Characterization of a high quality quartz sample processed applying high voltage (HV) fragmentation. *E.T.S. Ingenieros de Minas Madrid, Cuarzos Industriales SA*, 2013.
- [211] E. Wang, F. Shi, E. Manlapig. Pre-weakening of mineral ores by high voltage pulses. *Minerals Engineering*, 24(5):455 – 462, 2011. doi:10.1016/j.mineng.2010.12.011.
- [212] F. Shi, T. Kojovic, M. Brennan. Modelling of vertical spindle mills. Part 1: Sub-models for comminution and classification. *Fuel*, 143(0):595 – 601, 2015. doi:10.1016/j.fuel.2014.10.085.
- [213] F. Brandt, R. Haus. New concepts for lithium minerals processing. *Minerals Engineering*, 23(8):659 – 661, 2010. doi:10.1016/j.mineng.2010.03.021.
- [214] F. Yan, B. Lin, C. Zhu, C. Guo, Y. Zhou, Q. Zou, T. Liu. Using high-voltage electrical pulses to crush coal in an air environment: An experimental study. *Powder Technology*, 298:50–56, 2016. doi:10.1016/j.powtec.2016.05.023.
- [215] F. Yan, B. Lin, C. Zhu, Y. Zhou, X. Liu, C. Guo, Q. Zou. Experimental investigation on anthracite coal fragmentation by high-voltage electrical pulses in the air condition: Effect of breakdown voltage. *Fuel*, 183:583–592, nov 2016. doi:10.1016/j.fuel.2016.06.124.
- [216] C. Zhu, X. Lu, B. Lin, F. Yan, C. Guo, Y. Hong, X. Zhang. Experimental study on the microscopic characteristics affecting methane adsorption on anthracite coal treated with high-voltage electrical pulses. *Adsorption Science & Technology*, 36(1-2):170–181, jan 2017. doi:10.1177/0263617416686977.
- [217] R. Lastra, L. J. Cabri, P. Weiblen. Comparative liberation study by image analysis of Merensky reef samples comminuted by electric-pulse disaggregation and by conventional crusher. In *Proceedings of the XXII International Mineral Processing Congress*, pages 251–260, 2003.
- [218] L. J. Cabri, N. S. Rudashevsky, V. N. Rudashevsky, V. Ya. Gorkovetz. Study of native gold from the Luopensulo deposit using a combination of electric pulse disaggregation and hydroseparation. *Minerals Engineering*, 21:463 – 470, 2008. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.02.006.
- [219] Grafik-Digitalisierungsprogramm. GetData Graph Digitizer v2.26 [online]. 2013. URL: <http://www.getdata-graph-digitizer.com/> [aufgerufen am 20180114].

LITERATURVERZEICHNIS

- [220] C. Nebelung, H. Nitsche, G. Bernhard. A fast method for low-level actinide measurement in concrete. *Journal of Alloys and Compounds*, 271-273:42 – 44, 1998. doi:10.1016/S0925-8388(98)00020-6.
- [221] T. Fujita, Y. Yoshimi, Y. Tanaka, B. Jyayadewan, T. Miyazaki. Research of Liberation by Using High Voltage Discharge Impulse and Electromagnetic Waves. *Shigen-to-Sozai*, 115(10):749–754, 1999. doi:10.2473/shigentosoelai.115.749.
- [222] C. Schultheiss, R. Straessner, H. Bluhm, P. Stemmennann. *Concrete recycling and scraping by electrodynamic fragmentation*, page 218. Karlsruhe Institute of Technology, 1999.
- [223] T. Fujita, I. Yoshimi, A. Shibayama, T. Miyazaki, K. Abe, M. Sato, W.T. Yen, J. Svoboda. Crushing and liberation of materials by electrical disintegration. *The European J. of Mineral Processing and Environ. Protection*, 1(2):113–122, 2001.
- [224] I. Yoshimi, A. Shibayama, T. Fujita, K. Abe, T. Miyazaki, S. Sato, W.T. Yen. Liberation of Materials by Electrical Disintegration for Recycling. *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*, 10(1):66–70, 2002. doi:10.5188/ijmsmer.10.66.
- [225] A. Weh, F. Monti di Sopra. *Zerkleinerung und Aufschluss von Abfallströmen mittels gepulster Hochspannungstechnologie*, volume 1, pages 371–378. TK Verlag Karl Thome-Kozmiensky, 4 edition, 2011.
- [226] Y. Menard, K. Bru, S. Touze, A. Lemoign, J. E. Poirier, G. Ruffie, F. Bonnaudin, F. Von Der Weid. Innovative process routes for a high-quality concrete recycling. *Waste Management*, 33:1561 – 1565, 2013. doi:10.1016/j.wasman.2013.02.006.
- [227] S. Seifert, V. Thome, C. Karlstetter. *Elektrodynamische Fragmentierung. Eine Technologie zur effektiven Aufbereitung von Abfallströmen*, volume 1, pages 431–438. TK Verlag Karl Thome-Kozmiensky, 7 edition, 2014.
- [228] F. Gehring, S. Albrecht, S. Homolka, P. Leistner, V. Thome, S. Seifert. Aus Altbeton wird Beton: ein innovativer Recyclingansatz. *Bauphysik*, 37(5):296–300, 2015. doi:10.1002/bapi.201510032.
- [229] T. Keller, M. Streicher-Porte, H. Schuler. Elektrodynamische Fragmentierung von Betonabbruch. In *13. Recy & DepoTech-Konferenz*, pages 141–146, 20161111.
- [230] S. Touze, K. Bru, Y. Menard, A. Weh, F. Von der Weid. Electrical fragmentation applied to the recycling of concrete waste - Effect on aggregate liberation. *International Journal of Mineral Processing*, 158:68 – 75, 2017. doi:10.1016/j.minpro.2016.11.009.
- [231] S. Dittrich, V. Thome, S. Seifert, M. Maier. Effektive Aufbereitung von Müllverbrennungsschlacken mittels Hochspannungsimpulsen. *Chemie Ingenieur Technik*, 88(4):461–468, jul 2015. doi:10.1002/cite.201500044.

- [232] P.R. Kowalski, M. Kasina, M. Michalik. Metallic Elements Occurrences in The Municipal Waste Incineration Bottom Ash. *Energy Procedia*, 125:56–62, sep 2017. doi:10.1016/j.egypro.2017.08.060.
- [233] A. Shibayama, Y. Yamamoto, K. Abe, T. Miyazaki, T. Fujita. Liberation of the Liquid Crystal Display-Panel by the Electrical Disintegration and Recovery of each Component. *Shigen-to-Sozai*, 118(7):490–496, 2002. doi:10.2473/shigentosoelai.118.490.
- [234] C. L. Duan, Z.J. Diao, Y.M. Zhao, W. Huang. Liberation of valuable materials in waste printed circuit boards by high-voltage electrical pulses. *Minerals Engineering*, 70:170 – 177, 2015. doi:10.1016/j.mineng.2014.09.018.
- [235] C. Iseli, M. Streicher-Porte, R. Martino, S. Gaydardzhiev, A. Weh. Elektrodynamische Fragmentierung von Elektroschrott. In *13. Recy & DepoTech-Konferenz*, 20161111.
- [236] A. Bittner, P. Löbmann, M. Kilo, S. Senger, A. Reller, S. Eisert, T. Müller. Method for recycling composite materials, and recycled composite materials - Verfahren zum Recycling von Kompositwerkstoffen sowie Recycelte Kompositwerkstoffe, A. Bittner, P. Löbmann, M. Kilo, S. Senger, A. Reller, S. Eisert, T. Müller.
- [237] R. Martino, C. Iseli, S. Gaydardzhiev, M. Streicher-Porte, A. Weh. Characteristics of End-of-Life Printed Wiring Boards Processed by Electrodynamic Fragmentation. *Chemie Ingenieur Technik*, 89:152–160, 2017. doi:10.1002/cite.201600091.
- [238] R. Martino, C. Iseli, S. Gaydardzhiev, et al. Electro dynamic fragmentation of printed wiring boards as a preparation tool for their recycling. *Minerals Engineering*, 107:20–26, jun 2017. doi:10.1016/j.mineng.2017.01.009.
- [239] S. Owada, R. Suzuki, Y. Kamata, T. Nakamura. Novel Pretreatment Process of Critical Metals Bearing E-Scrap By Using Electric Pulse Disintegration. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 4(2):157–162, mar 2018. doi:10.1007/s40831-018-0170-8.
- [240] F. Pestalozzi, S. Eisert, J. Woidasky. Benchmark Comparison of High Voltage Discharge Separation of Photovoltaic Modules by Electrohydraulic and Electrodynamic Fragmentation. *Recycling*, 3(2):13–0, 2018. URL: <http://www.mdpi.com/2313-4321/3/2/13>, doi:10.3390/recycling3020013.
- [241] P. T. Mativenga, N. A. Shuaib, J. Howarth, F. Pestalozzi, J. Woidasky. High voltage fragmentation and mechanical recycling of glass fibre thermoset composite. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 65:45–48, 2016. doi:10.1016/j.cirp.2016.04.107.
- [242] M. Roux, N. Eguemann, L. Giger, C. Dransfeld. High performance thermoplastic composite processing and recycling: from cradle to cradle. Curran Associates, Inc., 2013.

LITERATURVERZEICHNIS

- [243] A. Weh. High Voltage Pulse Fragmentation Technology to recycle fibre-reinforced composites, SELFRAG CFRP Report Summary, Project ID: 323454 [online]. 2015. URL: http://cordis.europa.eu/result/rcn/163622_en.html [aufgerufen am 20171129].
- [244] C. Orzol, H. Jäckel. *Kohlenstofffaserrecycling, Voruntersuchungen zum elektrohydraulischen Aufschluss von kohlenstofffaserverstärktem Duroplast*, volume 1, pages 229–233. TK Verlag Karl Thome-Kozmiensky, 10 edition, 2017.
- [245] M. Roux, N. Eguemann, C. Dransfeld, F. Thiebaud, D. Perreux. Thermoplastic carbon fibre-reinforced polymer recycling with electrodynamical fragmentation. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 30:381–403, 2017. doi:10.1177/0892705715599431.
- [246] T. Leißner and D. Hamann and L. Wuschke and H.-G. Jäckel and U.A. Peuker. High voltage fragmentation of composites from secondary raw materials - Potential and limitations. *Waste Management*, 74:123–134, 2018. doi:10.1016/j.wasman.2017.12.031.
- [247] M. Reuter, A. van Schaik. Opportunities and limits of WEEE Recycling - Recommendations to product design from a recyclers perspective. In *Electronics Goes Green 2012+*, pages 1–8, Sept 2012.
- [248] M. Buchert, A. Manhart, D. Bleher, D. Pingel. Recycling kritischer Rohstoffe aus Elektronikaltgeräten, LANUV-Fachbericht 38, 2012. URL: https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx_commercedownloads/30038.pdf.
- [249] Z. Zhao, B. Zhang, C. Duan, X. Chen, S. Sun. Material port fractal of fragmentation of waste printed circuit boards (WPCBs) by high-voltage pulse. *Powder Technology*, 269:219 – 226, 2015. doi:10.1016/j.powtec.2014.09.006.
- [250] A. Weh. E-Mail: Maximale Leitfähigkeit für erfolgreiche Durchschläge, 20160323.
- [251] J. Tao, S. Yu. Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 141:108 – 124, 2015. doi:10.1016/j.solmat.2015.05.005.
- [252] M. Marwede, W. Berger, M. Schlummer, A. Mäurer, A. Reller. Recycling paths for thin-film chalcogenide photovoltaic waste. Current feasible processes. *Renewable Energy*, 55:220–229, 2013.
- [253] X. Li. Recycling and reuse of waste concrete in China: Part I. Material behaviour of recycled aggregate concrete. *Resources, Conservation and Recycling*, 53(1):36 – 44, 2008. doi:<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.09.006>.
- [254] A. Akbarnezhad, K.C.G. Ong, M.H. Zhang, C.T. Tam, T.W.J. Foo. Microwave-assisted beneficiation of recycled concrete aggregates. *Construction and Building Materials*, 25(8):3469 – 3479, 2011. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.03.038>.

-
- [255] G. Oliveux, L. O. Dandy, G. A. Leeke. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. *Progress in Materials Science*, 72(0):61 – 99, 2015. doi:[10.1016/j.pmatsci.2015.01.004](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.004).
- [256] Y. Yang, R. Boom, B. Irion, D. Heerden, P. Kuiper, H. Wit. Recycling of composite materials. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 51:53 – 68, 2012. Delft Skyline Debate. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.09.007>.
- [257] L. Zhang, Z. Xu. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *Journal of Cleaner Production*, 127:19 – 36, 2016. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.004>.
- [258] J. Cui, E. Forsberg. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 99(3):243 – 263, 2003. doi:[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00061-X).
- [259] X. Yang, L. Sun, J. Xiang, S. Hu, S. Su. Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. *Waste Management*, 33(2):462 – 473, 2013. doi:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.07.025>.
- [260] J. Cui, L. Zhang. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2):228 – 256, 2008. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>.
- [261] A. Weh. Elektronische Auskunft zur Kapazität der Kondensatoren in Selfrac Lab S2.1, 2016.
- [262] Selfrac AG. Selfrac Lab - Machine Specs [online]. 2013. URL: <http://www.selfrac.com/products/selfrac-lab/> [aufgerufen am 07.10.2018].
- [263] J. Kalke. Telefongespräch zu Extremwerten von Spannung und Strom vom 08.04.2014., .
- [264] Rosinsky Kunststoffe. ABS-Rundstab mit Durchmesser 100 mm und Länge 1000 mm [online]. URL: https://www.rosinsky-kunststoffe.de/pdf/Lieferprogramm_Halbzeuge.pdf [aufgerufen am 20200530].
- [265] D. Müller. Erläuterungen zur anlageninternen Messung der Funkenenergie, Betriebsgeheimnis der Selfrac AG, 20170628.
- [266] S. Eisert. Telefonische Auskunft zu Anlagenparametern eines Marx-Generators vom 03.12.2017.
- [267] M. Stieß. *Mechanische Verfahrenstechnik, Zerkleinern*, pages 225–342. Springer, Berlin/Heidelberg, Deutschland, Berlin, Heidelberg, 1997. doi:[10.1007/978-3-662-08599-8_4](https://doi.org/10.1007/978-3-662-08599-8_4).
- [268] R. Rychel. Modellierung des Betriebsverhaltens von Rotorschleuderbrechern, 2001.

LITERATURVERZEICHNIS

- [269] H. Wadell. Volume, Shape, and Roundness of Quartz Particles. *The Journal of Geology*, 43(3):250–280, apr 1935. doi:10.1086/624298.
- [270] A. Valero. Exergy of comminution and the Thanatia Earth’s model. *Energy*, 44(1):1085–1093, 2012. doi:10.1016/j.energy.2012.04.021.
- [271] S. Jiao, M. L. Jenkins, R. W. Davidge. Interfacial fracture energy-mechanical behaviour relationship in Al₂O₃/SiC and Al₂O₃/TiN nanocomposites. *Acta Materialia*, 45(1):149–156, 1997. doi:10.1016/S1359-6454(96)00168-1.
- [272] S. M. Wiederhorn. Fracture Surface Energy of Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(2):99–105, 1969. doi:10.1111/j.1151-2916.1969.tb13350.x.
- [273] Gross Wassertechnik GmbH. Anlagen mit Mischbettfiltern für den Werkzeugbau, 14L Mischbettharz, Id-Nr.: 10174/12/01 [online]. URL: <https://www.gross-wassertechnik.de/aufbereitungsanlagen/wasseraufbereitung-fur-werkzeugbau-drahterosion/> [aufgerufen am 20200530].
- [274] Glas-per-Klick.de. Reinglaskugeln, Herstellerangaben zu Kalk-Natron-Glas [online]. 2018. URL: <http://www.glas-per-klick.de/glaskugeln-spezial/reinglaskugeln/index.html> [aufgerufen am 20180525].
- [275] AAM Mahltechnik GmbH. Aluminiumoxid Al₂O₃, Herstellerangaben zu Keramik-kugeln [online]. 2010. URL: <http://aam-mahltechnik.de/download/alumina.pdf> [aufgerufen am 20180525].
- [276] W. E. Forsythe, G. W. C. Kaye, J. Brandrup, J. *Density of Various Solids*. CRC Press LLC, Internet Version edition, 2005.
- [277] C. R. Hammond. *Physical Constants of Inorganic Compounds*. CRC Press LLC, Internet Version edition, 2005.
- [278] J. L. Moro, M. Rottner, B. Alihodzic, M. Weißbach . *Baukonstruktion - vom Prinzip zum Detail: Band 1 Grundlagen (German Edition)*. Springer, 2009.
- [279] Paul Dobrinski and Gunter Krakau and Anselm Vogel. *Physik für Ingenieure*. Vieweg + Teubner, 12 edition, 2010. doi:10.1007/978-3-8348-9374-1.
- [280] S. Bottiglieri. *The effect of microstructure in aluminum oxide ceramics on acoustic loss mechanisms*. PhD thesis, The State University of New Jersey, 2012. doi:10.7282/t3xg9q5n.
- [281] T. Higuchi, H. M. Leeper, D. S. Davis. Determination of Tensile Strength of Natural Rubber and GR-S. *Analytical Chemistry*, 20(11):1029–1033, nov 1948. doi:10.1021/ac60023a009.
- [282] HUG Technik und Sicherheit GmbH. Industrietechnik, Kunststoffe, Eigenschaften und technische Werte [online]. URL: <https://www.hug-technik.com/inhalt/ta/kunststoff.html> [aufgerufen am 20181016].

- [283] NPL National Physical Laboratory. *Dielectric properties of materials*, volume 16. Kaye & Laby, 2004. URL: http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_6/2_6_5.html.
- [284] D. E. Grey, H. L. Anderson, J. Brandrup. *Dielectric Constant of Selected Polymers*. CRC Press LLC, Internet Version edition, 2005.
- [285] Schreiber-Glas. Glaskugeln REINGLAS 16mm - lebensmittelecht, Art.Nr. PD-05023 [online]. URL: <http://www.glas-per-klick.de/glaskugeln-spezial/reinglaskugeln/glaskugeln-reinglas-16mm.html> [aufgerufen am 20200530].
- [286] AAM Mahltechnik GmbH. Mahlkörper aus Aluminiumoxid mit D=16 mm [online]. URL: http://www.aam-mahltechnik.de/mahlmedien.html?gclid=CjwKCAjwwbHWBRBWEiwAMIV7E21cCTmv6nP01-INRCzz0kAgRVtpqwlbgYTvDKpKdNDdXrHzWYXzgRoCE1UQAvD_BwE [aufgerufen am 20200530].
- [287] Sattler GmbH, Elastomer und Polymer Technologie. NBR Gummikugeln mit Durchmesser 16,0 mm [online]. URL: <https://www.sattler-scm.de/produkt/gummikugeln/> [aufgerufen am 20200530].
- [288] Kern GmbH. Werkstoffdatenblatt, Polybutylenterephthalat mit 30 % Glasfaser (PBT GF30) [online]. 2018. URL: https://www.kern.de/de/technisches-datenblatt/polybutylenterephthalat-pbt-gf30?n=1323_1 [aufgerufen am 20181002].
- [289] A. M. K. Gustafsson. *Recycling of CIGS solar cell waste materials*. PhD thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2014.
- [290] P. Sinha. Life cycle materials and water management for CdTe photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119:271 – 275, 2013. Thin-film Photovoltaic Solar Cells. doi:10.1016/j.solmat.2013.08.022.
- [291] F.-G. Simon, O. Holm, W. Berger. Resource recovery from urban stock, the example of cadmium and tellurium from thin film module recycling. *Waste Management*, 33(4):942 – 947, 2013. doi:10.1016/j.wasman.2012.12.025.
- [292] J. Schaffner. Herstellung von CdTe-Dünnschichtsolarzellen bei reduzierten Abscheidetemperaturen, Dissertation, 2012.
- [293] NREL National Renewable Energy Laboratory, Photovoltaics Research. Polycrystalline Thin-Film Materials and Devices R&D [online]. URL: <http://www.nrel.gov/pv/thinfilm.html> [aufgerufen am 20151102].
- [294] D. G. Diso. Research and development of CdTe based thin film PV solar cells, 2011.
- [295] W. Berger, F.-G. Simon, K. Weimann, E. A. Alsema. A novel approach for the recycling of thin film photovoltaic modules. *Resources, Conservation and Recycling*, 54:711–718, 2010. doi:10.1016/j.resconrec.2009.12.001.

LITERATURVERZEICHNIS

- [296] M. Ryder. Thin-Film Solar Technology. An Inside Look [online]. URL: <http://www.solarfeeds.com/thin-film-solar-technology-an-inside-look/> [aufgerufen am 20151008].
- [297] J. Frost. REM-Bilder des Schichtaufbaus von Solarmodulen am Schmucktechnologischen Institut STI der Hochschule Pforzheim.
- [298] N. Meyer. Photovoltaik auf Glas: CIS-Dünnschicht-Solarzellen. *Physik in unserer Zeit*, 35:82–85, 2004. doi:10.1002/piuz.200401034.
- [299] Konagai. *Development of Cu(InGa)Se₂ Thin-Film Solar Cells. Chapter 11 in Thin-Film Solar Cells*. Springer, 2004.
- [300] A. Goetzberger, C. Hebling, H.-W. Schock. Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 40(1):1–46, 2003. doi:10.1016/S0927-796X(02)00092-X.
- [301] Drinkard et.al. Recycling of CIS photovoltaic waste, Drinkard et.al., 1998.
- [302] The World Agroforestry Centre (ICRAF). Ochroma pyramidale (Cav. ex Lam.) Urb. - Statistic Summary of Wood Density [online]. URL: <http://www.worldagroforestry.org/output/tree-functional-and-ecological-databases> [aufgerufen am 20180119].
- [303] D. Cipa, Bachelorarbeit an der Hochschule Pforzheim. Analyse des Separationspotentials von Verbundwerkstoffen und PV-Elementen über die Prozesse der elektrodynamischen Fragmentierung und der Funkenerosion, 2016.
- [304] R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH. Faserverbundwerkstoffe Handbuch Edition 06/2009 [online]. URL: https://www.r-g.de/wiki/Datei:R&G_Handbuch.pdf [aufgerufen am 20181124].
- [305] M. Batzke. Telefonische Auskunft zu Auswahlkriterien der Eingabeparameter einer Siebanalyse vom 06.03.2015., .
- [306] Retsch GmbH Haan. *Bedienungsanleitung Siebmaschine AS 200 basic-digit*, 2012.
- [307] DIN. DIN 66165 Siebanalyse Teil 1, Grundlagen, 1987.
- [308] Dr. C. Brockmann, TU Darmstadt. Email zu minimaler Probenmenge für nasschemische Analytik, 20160603.
- [309] M. A. Farrukh. *Atomic Absorption Spectroscopy*. InTech Open Access Publisher, 2011.
- [310] T. Walter. XRF Anwenderschulung. In *HS Pforzheim*. Analyticon Instruments GmbH, 20161010.
- [311] Harvard University, Department of Physics. A Summary of Error Propagation [online]. 2013. URL: http://ipl.physics.harvard.edu/wp-uploads/2013/03/PS3_Error_Propagation_sp13.pdf [aufgerufen am 20161217].

-
- [312] Arubis. Naturkautschuk, Herstellerangaben zu Gummikugeln [online]. 2015. URL: http://www.arubis.be/wp-content/themes/arubis/catalogs/Arubis_catalogue2015_ENG.pdf [aufgerufen am 20180525].
- [313] C. Orzol, H. M. Carsten, M. Ohlmeyer, T. Krampitz, H.-G. Jäckel, M. Zöllner, H. Lieberwirth. Voruntersuchungen zur elektrohydraulischen Zerkleinerung von CFRP für das Carbonfaser-Recycling. *Chemie Ingenieur Technik*, 89(12):1773–1781, 2017. doi:10.1002/cite.201700024.
- [314] K. H. Kim, H. C. Cho, J. W. Ahn. Breakage of waste concrete for liberation using autogenous mill. *Minerals Engineering*, 35:43–45, aug 2012. doi:10.1016/j.mineng.2012.05.011.
- [315] S. K. Sriramoju, K. Rashmi, A. Suresh, P. S. Dash. Generation of low ash fine clean coal powder by autogenous grinding process powder technology. *Powder Technology*, 342:67–72, jan 2019. doi:10.1016/j.powtec.2018.09.079.
- [316] S. K. Kawatra. *Advances in Comminution*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006.
- [317] V. Singh, P. Dixit, R. Venugopal, K. B. Venkatesh. Ore Pretreatment Methods for Grinding: Journey and Prospects. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 40(1):1–15, jun 2019. doi:10.1080/08827508.2018.1479697.
- [318] K. Siebertz, D. Bebbler, T. Hochkirchen. *Statistische Versuchsplanung*. Springer, 2010. doi:10.1007/978-3-642-05493-8.
- [319] W. Kleppmann. *Versuchsplanung, Produkte und Prozesse optimieren*. Carl Hanser Verlag, sep 2013. doi:10.3139/9783446437913.
- [320] A. Küchler. *Hochspannungstechnik*. Springer, 2017. doi:10.1007/978-3-662-54700-7.
- [321] P. Wriggers, U. Nackenhorst, S. Beuermann, H. Spiess, S. Löhnert. *Technische Mechanik kompakt. Starrkörperstatik, Elektrostatik, Kinetik*. Vieweg + Teubner Verlag, 1 edition, 2006. doi:10.1007/978-3-8351-9066-5.
- [322] P. Müller, S. Antonyuk, J. Tomas, S. Heinrich. Ermittlung der normalen und tangentialen Stoßzahl von Granulaten. *Chemie Ingenieur Technik*, 83(5):638–642, dec 2010. doi:10.1002/cite.201000131.
- [323] M. Sommerfeld, J. Kussin, G. Kohnen. Transporteffekte in partikelbeladenen Kanalströmungen. Zwischenbericht zum Forschungsvorhaben SO 204/12-1. Technical report, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, Deutschland, 1999.
- [324] T. C. Hales. An overview of the Kepler conjecture. *Cornell University Library*, 1998. URL: <https://arxiv.org/abs/math/9811071v2>.

LITERATURVERZEICHNIS

- [325] A. Weh. Telefonische Auskunft des Technikumsleiters der Selfrag AG vom 29.11.2015., .
- [326] A. Heptner, P. Cochems, J. Langejuergen, F. Gunzer, S. Zimmermann. Investigation of ion-ion-recombination at atmospheric pressure with a pulsed electron gun. *The Analyst*, 137(21):5105, 2012. doi:10.1039/c2an35849b.
- [327] E. L. Cussler. *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Pr., 2009. URL: https://www.ebook.de/de/product/7515072/e_1_cussler_diffusion.html.
- [328] W. D. Callister, D. G. Rethwisch. *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. Wiley, 2011.
- [329] DIN EN 10088-3. Nichtrostende Stähle - Teil 3Teil: Technische Lieferbedingungen für Halbzeug, Stäbe, Walzdraht, gezogenen Draht, Profile und Blankstahlerzeugnisse aus korrosionsbeständigen Stählen für allgemeine Verwendung, 2005.
- [330] J. Buffle, Z. Zhang, K. Startchev. Metal Flux and Dynamic Speciation at (Bio)interfaces. Part I: Critical Evaluation and Compilation of Physicochemical Parameters for Complexes with Simple Ligands and Fulvic/Humic Substances. *Environmental Science & Technology*, 41(22):7609–7620, nov 2007. doi:10.1021/es070702p.
- [331] V. L. Popov. *Kontaktmechanik und Reibung*. Springer, 2015. doi:10.1007/978-3-662-45975-1.
- [332] T. Kraus, M. Kuehnel, E. Witten. Composites-Marktbericht [online]. 2016. URL: https://www.carbon-composites.eu/media/2448/marktbericht_2016_ccev-avk.pdf [aufgerufen am 20180102].
- [333] Performance Composites Inc. Fiberglass and Composite Material Design Guide [online]. URL: <http://www.performancecomposites.com/about-composites-technical-info/122-designing-with-fiberglass.html> [aufgerufen am 20180102].
- [334] J. Meija et.al. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 88:265–291, 2013. URL: <http://www.ciaaw.org/atomic-weights.htm> [aufgerufen am 20160613].
- [335] K. E. Küpfmüller, W. Mathis, A. Reibiger. *Theoretische Elektrotechnik*. Springer, 2008. doi:10.1007/978-3-540-78590-3.
- [336] P. Capper. Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds. *Crystal Research and Technology*, 30(3):344–344, 1995. doi:10.1002/crat.2170300311.
- [337] F. Shokr, S. Gahtany. Dielectric properties of conductive polypyrrole/ethylene vinyl acetate copolymer blends. *Journal of Elastomers & Plastics*, 46:470–480, 2014. doi:10.1177/0095244312469960.

- [338] A. C. Metaxas, R. J. Meredith. *Industrial Microwave Heating (Iee Power Engineering)*. The Institution of Engineering and Technology, 1988.
- [339] Y. Zeng, E. Forssberg. Effects of mill feed size on product fineness and energy consumption in coarse grinding. *Minerals Engineering*, 4(5-6):599–609, jan 1991. doi:10.1016/0892-6875(91)90006-h.
- [340] D.W Fuerstenau, A.-Z.M Abouzeid. The energy efficiency of ball milling in comminution. *International Journal of Mineral Processing*, 67(1-4):161–185, nov 2002. doi:10.1016/s0301-7516(02)00039-x.
- [341] M.A. Tuezuen, B.K. Loveday, A.L. Hinde. Effect of pin tip velocity, ball density and ball size on grinding kinetics in a stirred ball mill. *International Journal of Mineral Processing*, 43(3-4):179–191, jun 1995. doi:10.1016/0301-7516(95)00009-3.
- [342] J. Lee, et al. Scale-up of stirred media mills for fly ash grinding. *Geosystem Engineering*, 20(5):271–275, apr 2017. doi:10.1080/12269328.2017.1313710.
- [343] G. Kunze, G. Helmut, K. Jacob. *Baumaschinen*. Vieweg+Teubner Verlag, 2011. URL: https://www.ebook.de/de/product/16400509/guenter_kunze_helmut_goehring_klaus_jacob_baumaschinen.html.
- [344] Prof. Dr. Aldo Steinfeld. Profil an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich [online]. URL: <https://www.mavt.ethz.ch/the-department/people/person-detail.html?persid=91941> [aufgerufen am 20181010].
- [345] F. Pestalozzi. Experimental Investigation of Mn-Based Redox Reaction Kinetics for Thermochemical Energy Storage. *ETH Zurich Research Collection*, 2013. URL: <https://www.research-collection.ethz.ch/handle/20.500.11850/66298>, doi:10.3929/ethz-a-009785408.
- [346] Schweizerische Studienstiftung. Webseite [online]. URL: <https://www.studienstiftung.ch/> [aufgerufen am 20181010].
- [347] AllCell Technologies LLC. Webseite [online]. URL: <https://www.allcelltech.com/> [aufgerufen am 20181010].
- [348] Prof. Dr.-Ing. Jörg Woidasky. Profil an der Hochschule Pforzheim [online]. URL: <https://www.hs-pforzheim.de/profile/joergwoidasky/> [aufgerufen am 20181010].
- [349] Deutsche Bundesstiftung Umwelt. Webseite [online]. URL: <https://www.dbu.de/> [aufgerufen am 20181010].
- [350] Prof. Dr. rer. nat. Thomas Hirth. Profil am Karlsruher Institut für Technologie [online]. URL: <https://www.kit.edu/ps/vp-innovation.php> [aufgerufen am 20181010].

LITERATURVERZEICHNIS

- [351] M. Stieß. *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. Springer, 3 edition, 2009. doi:10.1007/978/3-540-32552-9.
- [352] T. Wegner. *Prallzerkleinerung grober Einzelpartikel als Auslegungsgrundlage für Rotorprallbrecher*. PhD thesis, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, 2009. URL: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:swb:105-0741345>.
- [353] S. Kanapathy, N. Mohamed. Recovery of copper using an electro MP-Cell operated in an electrogenerative mode. *Separation and Purification Technology*, 118:279 – 284, 2013. doi:10.1016/j.seppur.2013.07.008.
- [354] R. L. Powell, C. Y. Ho. *Thermal Conductivity of Alloys as a Function of Temperature*. CRC Press LLC, Internet Version edition, 1972.
- [355] P.v. Böckh, T. Wetzel. *Wärmeübertragung*. Springer, 2011. doi:10.1007/978-3-642-15959-6.
- [356] M. Frigo, S. G. Johnson. The Design and Implementation of FFTW3. *Proceedings of the IEEE*, 93(2):216–231, 2005. Special issue on “Program Generation, Optimization, and Platform Adaptation”.
- [357] G. Kaupp. Reactions in Supercritical Carbon Dioxide. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33:1452–1455, 1994.
- [358] W. Leitner. *Reactions in Supercritical Carbon Dioxide (scCO₂)*. IN *Modern Solvents in Organic Synthesis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [359] S. L. Wells, J. M. DeSimone. Die CO₂-Technologie: ein wichtiges Instrument für die Lösung von Umweltproblemen. *Angew. Chem.*, 113:534–544, 2001.
- [360] G. M. Schneider. Physikalisch-chemische Grundlagen der Extraktion mit ueberkritischen Gasen. *Angew. Chem.*, 90:762–774, 2006.
- [361] K. Zosel. Praktische Anwendungen der Stofftrennung mit ueberkritischen Gasen. *Angew. Chem.*, 90:748–755, 2006.
- [362] L. Brandt. Einsatz ueberkritischer Fluide für die Trenntechnik, 2011.
- [363] T. Kiyon, M. Sasaki, T. Ihara, T. Namihira, M. Hara, M. Goto, H. Akiyama. Pulsed Breakdown and Plasma-Aided Phenol Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide and Sub-Critical Water. *Plasma Processes and Polymers*, 6:778–785, 2009.
- [364] P. Nowak, T. Tielkes, R. Kleinraum, W. Wagner. „*Fluid Properties, Critical Constants*“ in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press LLC, 2005.
- [365] B. T. Berger. Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium für die Dispersionspolymerisation, 2000.
- [366] STN. Internationale Meta-Datenbank, Zugang über das Fraunhofer Institut für Chemische Technologie [online]. 2014. URL: http://www.stn-international.de/stn_glance.html [aufgerufen am 20140317].

- [367] Hochschulbibliothek Pforzheim. Suchportal [online]. 2014. URL: <http://www.hs-pforzheim.de/De-de/Hochschule/Einrichtungen/Bibliothek/Seiten/Inhaltseite.aspx> [aufgerufen am 20140903].
- [368] Karlsruher Institut für Technologie. Suchportal KIT-Katalog Plus [online]. URL: http://primo.bibliothek.kit.edu/primo_library/libweb/action/search.do?mode=Basic&vid=KIT&tab=kit_pc& [aufgerufen am 20180115].
- [369] Universitätsbibliothek Stuttgart. Suchportal [online]. URL: <https://www.ub.uni-stuttgart.de/> [aufgerufen am 20180115].
- [370] C. Zhang, H. Lai, Y. Xu. Characteristics of Direct Current Discharge in Supercritical Carbon Dioxide. *High Voltage Engineering*, 35:1059–1063, 2009.
- [371] E. H. Lock, A. V. Saveliev, L. A. Kennedy. Influence of Electrode Characteristics on DC Point-to-Plane Breakdown in High-Pressure Gaseous and Supercritical Carbon Dioxide. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 37:1078–1083, 2009.
- [372] F. Pestalozzi. Selfrag, Vorversuche zur Durchschlagsfestigkeit von Leitungswasser. Technical report, HS Pforzheim, 2015.
- [373] J. Kalke. E-Mail: Empfohlene Parameter für MG-Experimente, 20160201.
- [374] M. Özkurt, Bachelorarbeit an der Hochschule Pforzheim. Entwicklung und Erprobung eines Mikrogefäßes für ein selektives Fragmentierungssystem, 2016.
- [375] DIN 8062. Rohre aus weichmacherfreiem Polyvinylchlorid (PVC-U) - Maße, 2009.
- [376] Springer International Publishing AG. Springer Link [online]. URL: <https://link.springer.com/> [aufgerufen am 20180115].
- [377] John Wiley and Sons. Wiley Online Library [online]. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/> [aufgerufen am 20180115].
- [378] Elsevier. Sciencedirect [online]. URL: <http://www.sciencedirect.com/> [aufgerufen am 20180115].
- [379] S. Töpfl. Erhöhung des letalen Effekts gepulster elektrischer Felder bei der Inaktivierung ausgewählter Mikroorganismen durch Variation der Impulscharakteristik, 2002.

Anhang

A Ergänzende Abbildungen

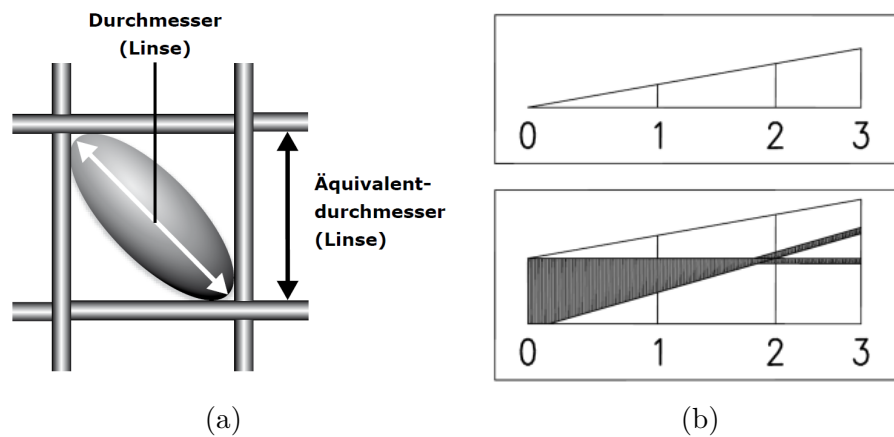


Abbildung A.1: (a) Äquivalentdurchmesser und (b) Anzeige zur Schwingungshöhenmessung in Ruhe (oben) und im Betrieb (unten) optischer Effekt nach [306]

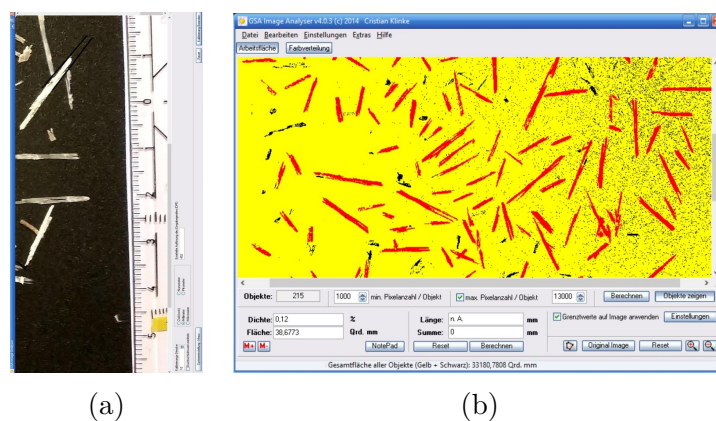


Abbildung A.2: Faserlängenanalyse mittels Software GSA Image Analyser (GSA GmbH, Rostock, DEU). Bild-Kalibrierung (a); Objekterkennung mittels Kontrastunterschieden (b)

ERGÄNZENDE ABBILDUNGEN

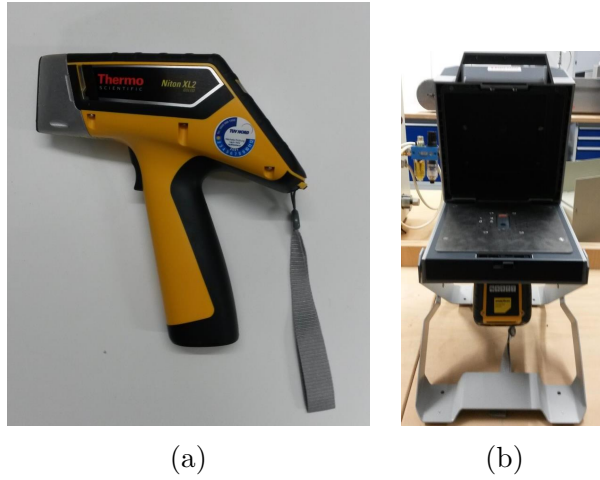


Abbildung A.3: XRF-Gerät der Hochschule Pforzheim. (a) Handgerät; (b) Nach Einklinken im Containment

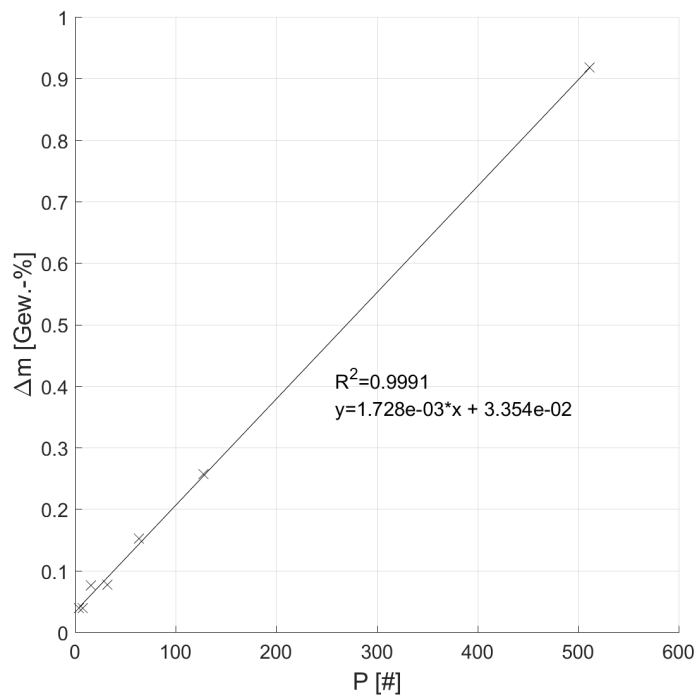


Abbildung A.4: Relative Gewichtsabnahme von Gummikugeln bis P=512 bei U=130 kV

ERGÄNZENDE ABBILDUNGEN

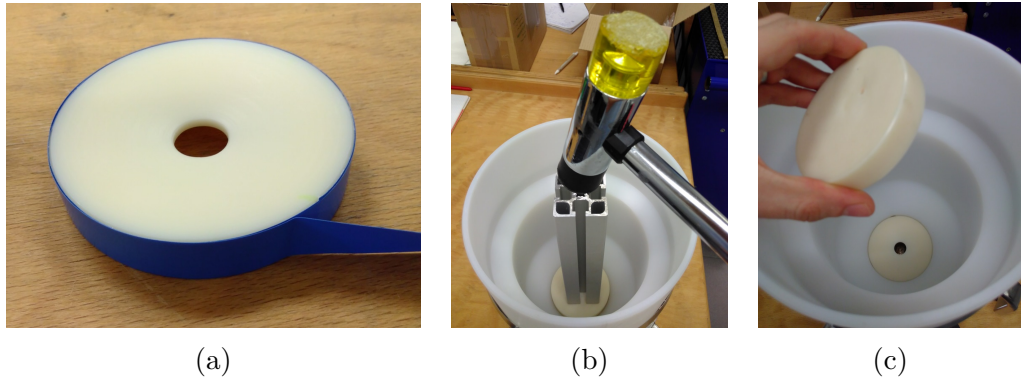


Abbildung A.5: Fixierung der PH im PG. (a) Klebeband für Presssitz; (b) Mit Gummihammer ins PG pressen. Aluprofil und ABS-Zylinder zur Impulsübertragung; (c) PH in PG fixiert

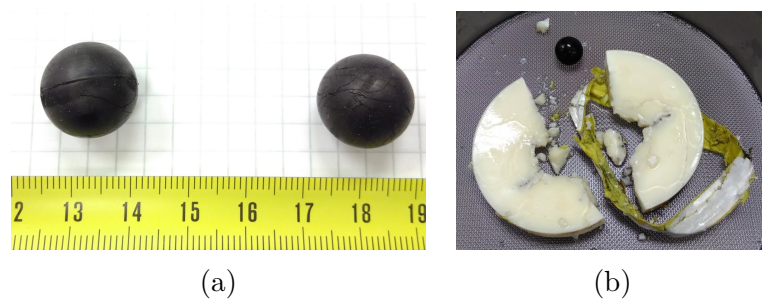


Abbildung A.6: (a) Fragmentierbeständigkeit von Gummikugeln nach P=128 (links) und P=512 (rechts) bei U=130 kV; (b) Bruch der PH zwischen P=384 und P=512

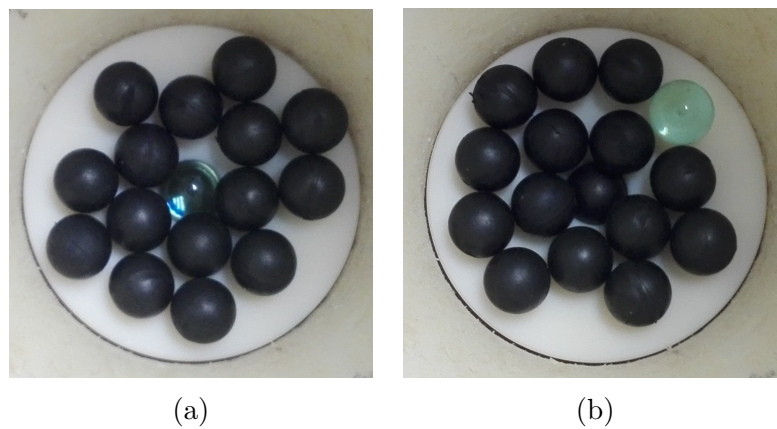


Abbildung A.7: Glaskugel mit Gummikugeln auf PH bei K1 (a) und K2 (b)

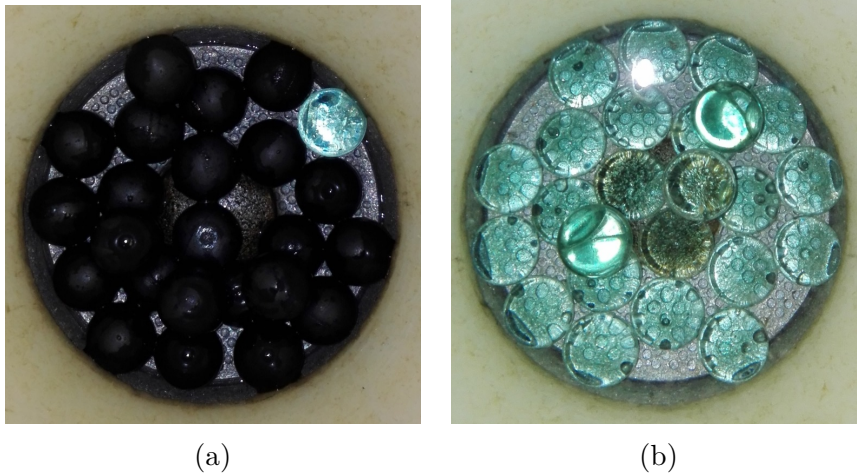


Abbildung A.8: Glas-/ und Gummikugeln ohne PH bei K3 (a) und K4 (b)

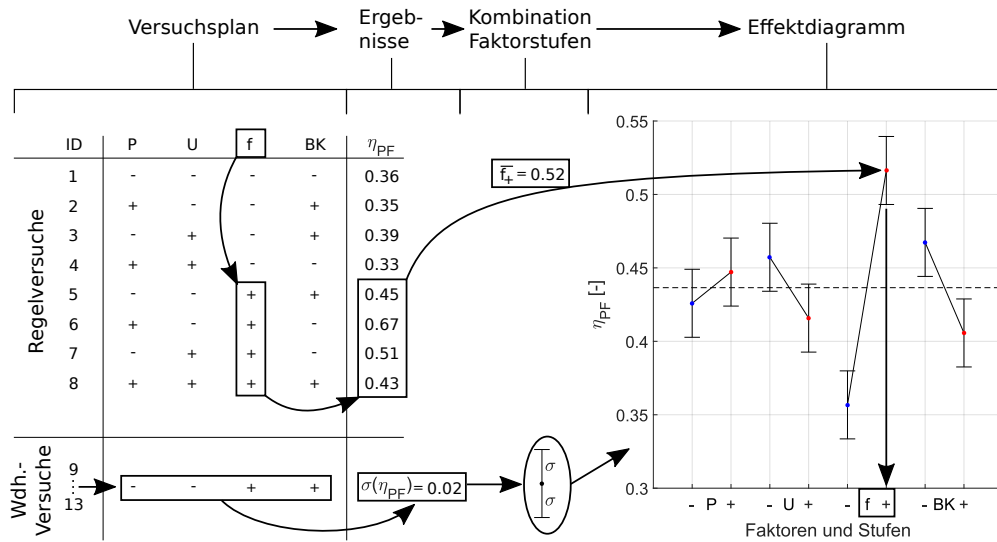


Abbildung A.9: Vorgehen zur Erstellung eines Effektdiagramms aus einem Yates-Versuchsplan. Faktorstufe f+ des Kennwertes η_{PF} . Werte für Glaskugeln ohne PH

ERGÄNZENDE ABBILDUNGEN

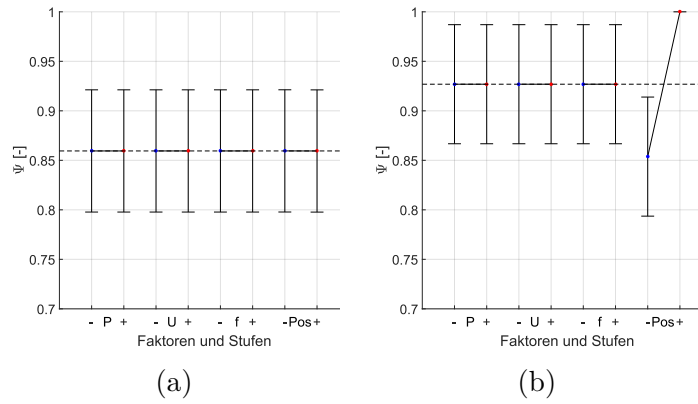


Abbildung A.10: Effektprogramme des Kennwertes Ψ mit PH bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik

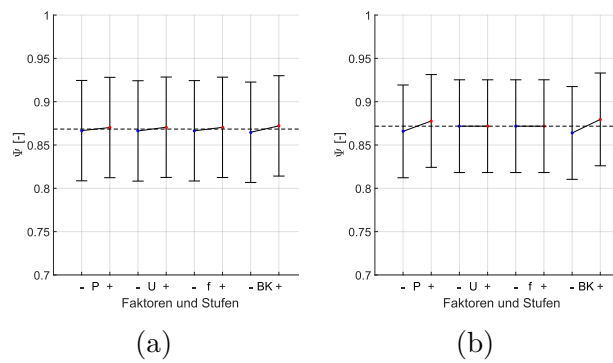


Abbildung A.11: Effektprogramme des Kennwertes Ψ ohne PH bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik

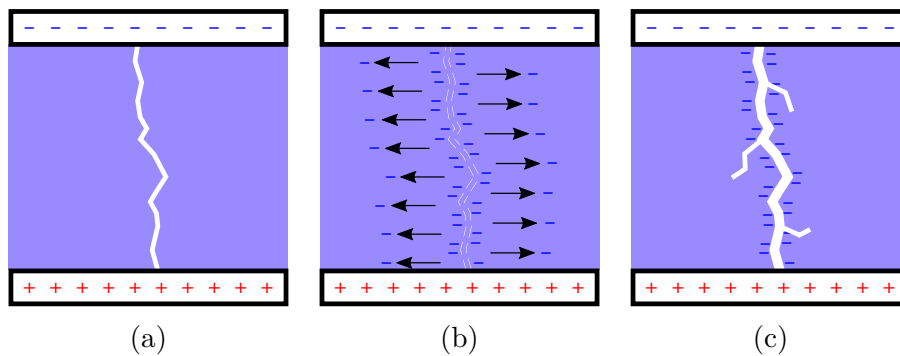


Abbildung A.12: f+: nach Durchschlag (a) kürzere Diffusion von Ionen (b), begünstigt nachfolgende Entladung stärker (c)

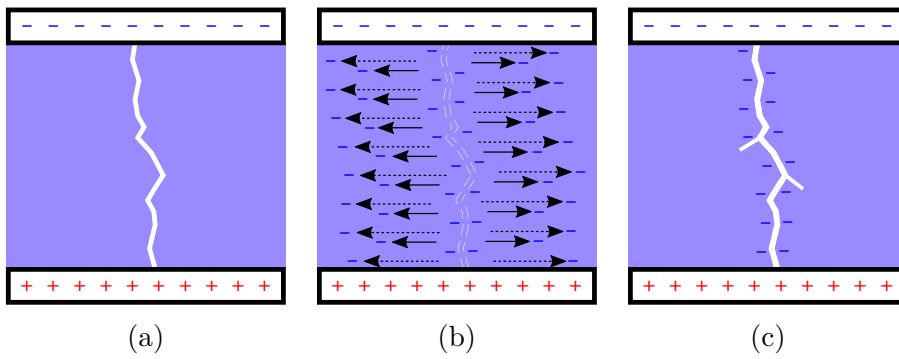


Abbildung A.13: f-: nach Durchschlag (a) längere Diffusion von Ionen (b), begünstigt nachfolgende Entladung nur geringfügig (c)

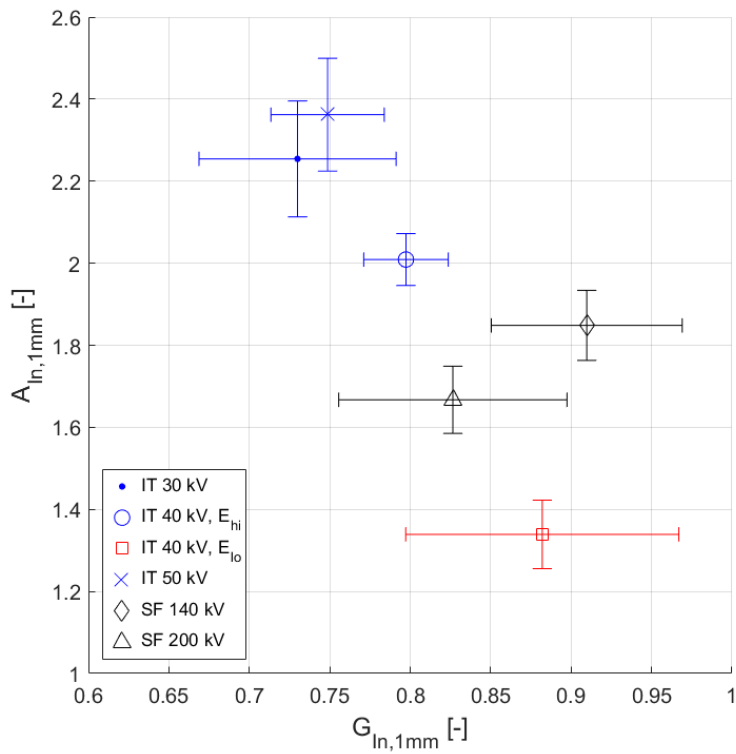
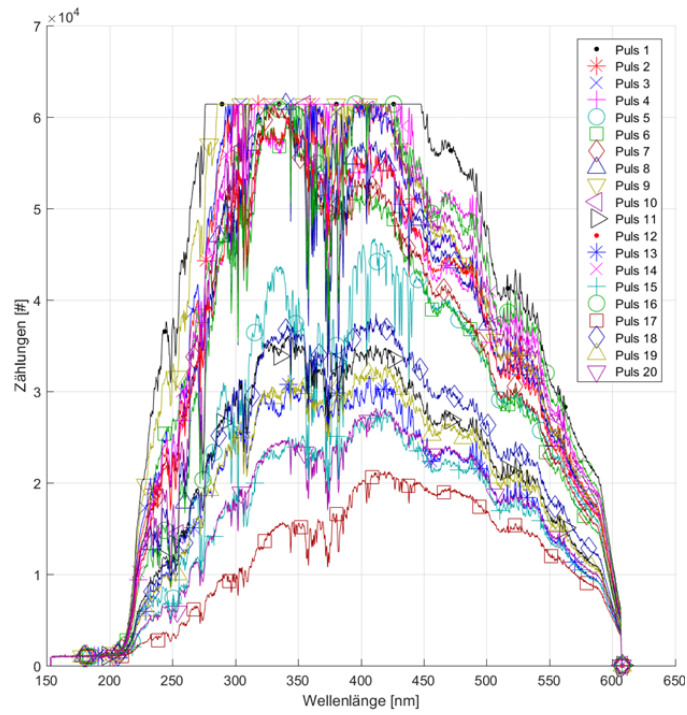
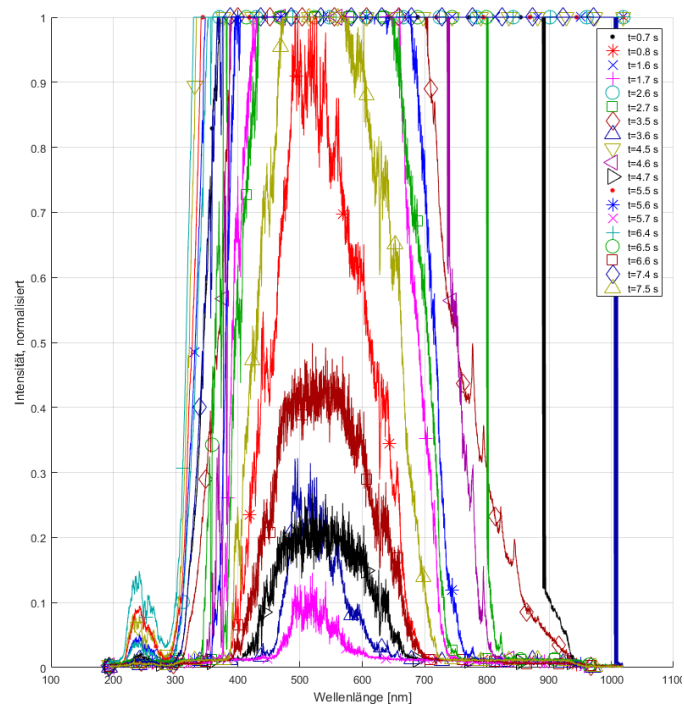


Abbildung A.14: Verhältnis von Indium-Aufkonzentrierung ($A_{In,1mm}$) und +/- Gehalt ($G_{In,1mm}$) im Feinkorn unter 1 mm bei CIS-DPV

ERGÄNZENDE ABBILDUNGEN



(a)



(b)

Abbildung A.15: Emissionsspektren von jeweils 20 HSE in VE-Wasser mit Spektrometern vom Typ Maya 2000 Pro (a) und Thorlabs CCS 200 (b)

ERGÄNZENDE ABBILDUNGEN

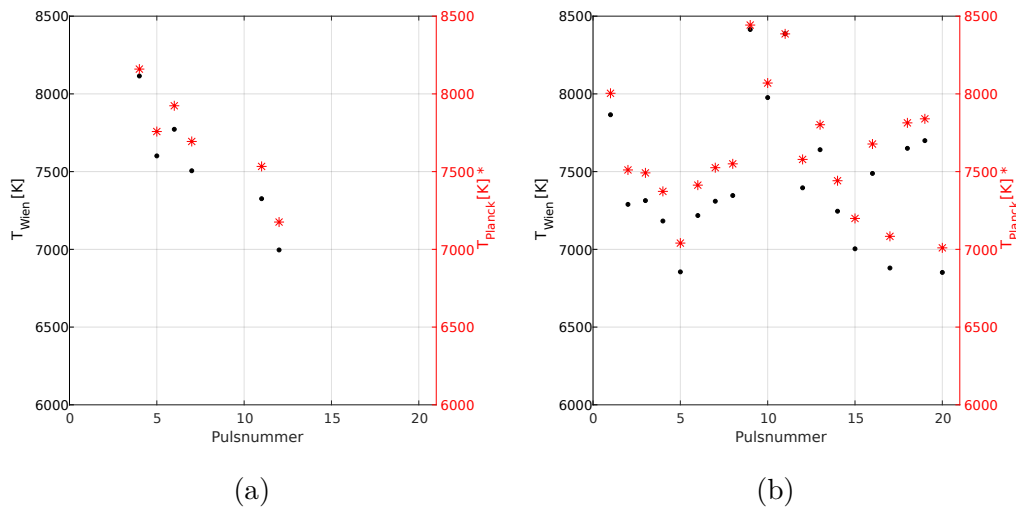


Abbildung A.16: Plasmatemperatur nach Wien (links) und Planck (rechts *). Pulse in reinem VE-Wasser bei (a) $U=150 \text{ kV}$ und (b) $U=180 \text{ kV}$

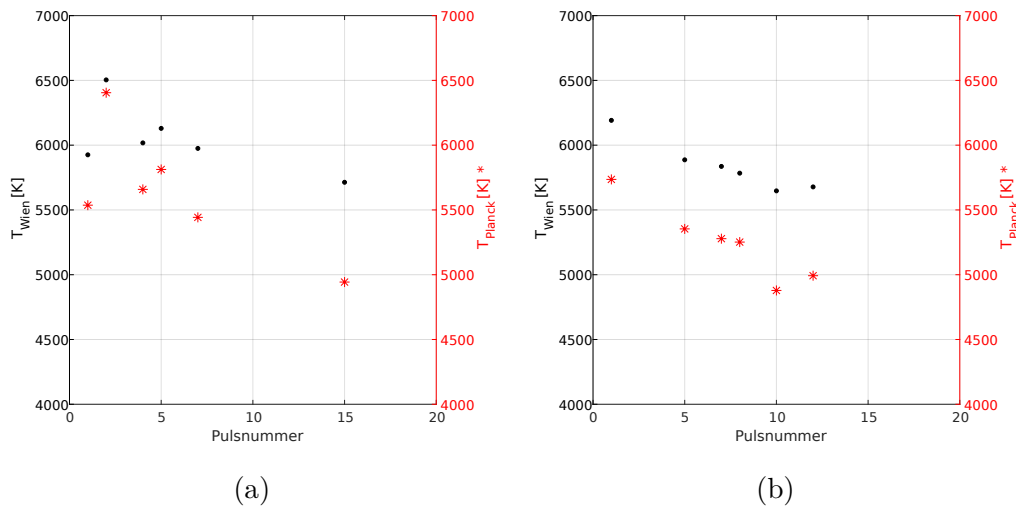


Abbildung A.17: Plasmatemperatur nach Wien (links) und Planck (rechts *) bei $U=150 \text{ kV}$. Fragmentierung von Kupferkies (a) und CFK (b)

B Ergänzende Tabellen

Tabelle B.1: Kennwertübersicht mit Erläuterung, Quantifizierung und Begründung

| Symbol | Bezeichnung | Berechnung / Erläuterung | Begründung |
|--------------------|--|---|--|
| $A_{\text{met},f}$ | Aufkonzentrierung | Gl. 3.24, Faktor zwischen Konzentration in Korngrößenfraktion und Durchschnittskonzentration | Quantifizierung des Trennerfolges beim Aufkonzentrieren von Metallen |
| D_{50} | Mediandurchmesser in mm nach [351] | Gl. 3.28, Äquivalenter Partikeldurchmesser bei 50 % der Gesamtmasse | Quantitativer Vergleich unterschiedlicher Korngrößenverteilungen |
| $\Delta\epsilon$ | Grenzflächenpolarisation nach Debye [1] | Gl. 3.27, Maß für Polarisierung zwischen zwei Werkstoffen in elektrischem Feld | Quantitativer Vergleich verschiedener Werkstoffverbunde |
| ϵ_e | Effektive Permittivität nach Maxwell-Garnett [2–4] | Gl. 3.26, Volumetrisch gewichteter Mittelwert einzelner Verbundkomponenten | Quantitativer Vergleich verschiedener Werkstoffverbunde |
| E_A | Anlagenenergie in J/Puls nach [241] | Stromzähler (Abs. 3.7), Von der Anlage umgesetzte Energiemenge pro Entladung, abzüglich Standby-Verbrauch | Berechnungsgrundlage für den Pulswirkungsgrad η_{AP} |
| E_F | Funkenenergie in J/Puls nach [49] | SelFrag-interne Messung (Abs. 3.3.1) im PG umgesetzter Energiemenge | Berechnungsgrundlage für den Funkenwirkungsgrad η_{PF} |

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle B.1 – Fortsetzung

| Symbol | Bezeichnung | Berechnung / Erläuterung | Begründung |
|-------------|--|---|--|
| E_P | Pulsenergie in J/Puls nach [49] | Gl. 3.2, vor Entladung im Marx-Generator gespeicherte Energiemenge | Vergleich unterschiedlich starker Entladungen bzgl. ihrer Trennwirkung |
| E_Z | Zerkleinerungsenergie in J/g nach [241] | Gl. 3.4, Spezifischer Energieeintrag eines Zerkleinerungsverfahrens | Vergleich unterschiedlicher Aufbereitungsverfahren |
| η_{AP} | Pulswirkungsgrad nach [49, 241] | Gl. 3.5, Umwandlung von Anlagenspeisung in Generatorladung | Vergleich verschiedener Spannungen und Anlagentypen |
| η_B | Bruchflächenwirkungswirkungsgrad auf Basis von [352] | Gl. 3.22, Umwandlung von Funkenenergie in neue Partikeloberfläche | Vergleich unterschiedlicher Versuchsparameter und Probenmaterialien |
| η_{PF} | Funkenwirkungswirkungsgrad nach [49] | Gl. 3.6, Umwandlung von Generatorladung zu Energieeintrag in die Probe | Effizienzvergleich zwischen unterschiedlichen Materialien und Probenmassen |
| $G_{met,f}$ | Metallgehalt | Gl. 3.23, Gehalt einer Korngrößenfraktion gegenüber der Gesamtprobe | Quantifizierung des Trennerfolges beim Freilegen von Metallen |
| L | Liberationsgrad auf Basis von [226] | Gl. 3.7, 3.8 und 3.9. Vergleich freigelegter Zielwerkstoffe mit Ausgangsverbund | Materialspezifische Quantifizierung des Trennerfolges |
| Ψ | Sphärizität nach [269] | Gl. 3.11, Maß für Kugelähnlichkeit eines Partikels | Berechnungsgrundlage für den Bruchflächenwirkungswirkungsgrad |

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle B.1 – Fortsetzung

| Symbol | Bezeichnung | Berechnung / Erläuterung | Begründung |
|------------------|------------------------------------|--|--|
| W_{met} | Wiederfindungsrate nach [353] | Gl. 3.25, Vergleich Metallmasse nach Aufbereitung mit erwarteter Masse | Quantifizierung des Trennerfolges |
| Z | Zerkleinerungsgrad nach [267, 268] | Gl. 3.10, Quotient aus D_{50} des Aufgabegutes und der zerkleinerten Probe | Quantitativer Vergleich einzelner Versuche |

Tabelle B.2: Variablen zur Untersuchung des Zerkleinerungsverhaltens. Die Indizes I, M und W stehen für Isolation und Mantel des PG sowie Prozesswasser

| Bereich | Typ | Bezeichnung | Variable | Einheit |
|--------------------------|------------|--|--------------------|-----------|
| Elektrische Energie | Faktor | Pulsanzahl | P | # |
| | Faktor | Spannung | U | kV |
| | Rechenwert | Spannung Mittelwert | \bar{U} | kV |
| | Rechenwert | Pulsenergie | E_P | J/Puls |
| | Rechenwert | Pulsenergie total | $E_{P,\text{tot}}$ | J |
| | Messwert | Funkenenergie total | $E_{F,\text{tot}}$ | J |
| | Kennwert | Funkenwirkungsgrad | η_{PF} | - |
| Thermische Energie | Messwert | Masse | $m_{I,M,W}$ | g |
| | Messwert | Temperatur | $T_{I,M,W}$ | °C |
| | Rechenwert | Temperaturanstieg | $T_{I,M,W}$ | K |
| | Rechenwert | Wärmeeintrag | Q_{tot} | J |
| Partikelgrößenverteilung | Messwert | Masse einzelner Partikelfraktionen | m_f | g/(mm-mm) |
| | Rechenwert | Medianer Durchmesser | D_{50} | mm |
| | Kennwert | Zerkleinerungsgrad | Z | - |
| | Rechenwert | Durchschnittliche Korngröße pro Fraktion | \bar{D}_f | mm |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle B.2 – Fortsetzung

| Bereich | Typ | Bezeichnung | Variable | Einheit |
|--------------|---------------|------------------------------|-------------|---------|
| Oberfläche | Rechenwert | Volumen Einzelpartikel | $V_{f,e}$ | m^3 |
| | Rechenwert | Masse Partikel | $m_{f,e}$ | g |
| | Rechenwert | Anzahl Partikel pro Fraktion | N_f | # |
| | Rechenwert | Oberfläche Einzelpartikel | $A_{f,e}$ | m^2 |
| | Rechenwert | Oberfläche einer Fraktion | A_f | m^2 |
| | Rechenwert | Oberfläche aller Fraktionen | $A_{tot,1}$ | m^2 |
| Oberfläche | Rechenwert | Oberfläche Ausgangsmaterial | $A_{tot,0}$ | m^2 |
| Bruchenergie | Literaturwert | Spezifische Bruchenergie | γ | J/m^2 |
| | Rechenwert | Bruchenergie total | $E_{B,tot}$ | J |
| | Kennwert | Bruchwirkungsgrad | η_B | - |

Tabelle B.3: Korrekturtabelle Temperaturmessung im Wasser (T_W), PG-Isolation (T_I) und /-Mantel (T_M) verglichen mit Trockenschrank (T_S)

| x = Isothermen-Nr. | T_W | T_S | $T_I=T_M$ |
|--------------------|-------|-------|-----------|
| 1 | 25,4 | 27,0 | 27,1 |
| 2 | 26,6 | 28,5 | 28,6 |
| 3 | 28,0 | 30,0 | 30,2 |

ERGÄNZENDE TABELLEN

Tabelle B.4: Linearer Fit zu Tab. B.3. Temperaturmessungen von Wasser (T_W), Trockenschrank (T_S) und Isolation (T_I). T_W -Zielwert bei $x_{Ziel}=2,2565$

| $T = a * x + b$ | T_W | T_S | $T_I=T_M$ |
|-----------------|---------|-------|-----------|
| a | 1,30 | 1,5 | 1,55 |
| b | 24,0666 | 25,5 | 25,5334 |
| R^2 | 0,9980 | 1 | 0,9997 |
| Zielwert | 27,0 | 28,9 | 29,0 |

Tabelle B.5: Übersichtstabelle der Kennwerte aus Modellversuchen mit Glas-
kugeln. Umrechnung zu Effektwerten nach Tab. 4.2.

| Glas mit PH | | | | | Glas ohne PH | | | | |
|-------------|--------|-------------|------|----------|--------------|--------|-------------|------|----------|
| ID | E_Z | η_{PF} | Z | η_B | ID | E_Z | η_{PF} | Z | η_B |
| # | J/g | - | - | - | # | J/g | - | - | - |
| 1 | 1,2E+3 | 0,34 | 38,9 | 1,2E-4 | 14 | 2,4E+3 | 0,36 | 20,2 | 4,7E-5 |
| 2 | 2,3E+3 | 0,51 | 47,3 | 4,0E-5 | 15 | 2,0E+2 | 0,35 | 28,1 | 2,6E-5 |
| 3 | 1,6E+3 | 0,46 | 41,9 | 6,2E-5 | 16 | 1,5E+2 | 0,39 | 28,0 | 3,5E-5 |
| 4 | 3,2E+3 | 0,40 | 67,6 | 6,2E-5 | 17 | 6,9E+3 | 0,33 | 69,9 | 2,4E-5 |
| 5 | 1,2E+3 | 0,63 | 18,5 | 4,7E-5 | 18 | 1,0E+2 | 0,45 | 26,9 | 4,0E-5 |
| 6 | 2,4E+3 | 0,49 | 27,7 | 4,2E-5 | 19 | 4,8E+3 | 0,67 | 43,3 | 1,7E-5 |
| 7 | 1,7E+3 | 0,71 | 9,8 | 1,7E-5 | 20 | 3,4E+3 | 0,51 | 36,1 | 3,2E-5 |
| 8 | 3,3E+3 | 0,64 | 20,9 | 1,7E-5 | 21 | 2,9E+2 | 0,43 | 51,2 | 2,3E-5 |
| 9-13 | 1,2E+3 | 0,67 | 36,1 | 6,0E-5 | 22-26 | 9,9E+1 | 0,46 | 23,7 | 3,5E-5 |
| σ | 0,0E+0 | 0,03 | 8,3 | 5,7E-6 | σ | 0,0E+0 | 0,02 | 1,9 | 2,3E-6 |
| P- | 1,4E+3 | 0,53 | 27,3 | 6,2E-5 | P- | 1,5E+3 | 0,43 | 27,8 | 3,9E-5 |
| P+ | 2,8E+3 | 0,51 | 40,9 | 4,0E-5 | P+ | 3,0E+3 | 0,45 | 48,1 | 2,3E-5 |
| U- | 1,8E+3 | 0,49 | 33,1 | 6,2E-5 | U- | 1,9E+3 | 0,46 | 29,6 | 3,3E-5 |
| U+ | 2,5E+3 | 0,55 | 35,1 | 4,0E-5 | U+ | 2,7E+3 | 0,42 | 46,3 | 2,9E-5 |
| f- | 2,1E+3 | 0,42 | 48,9 | 7,1E-5 | f- | 2,4E+3 | 0,36 | 36,5 | 3,3E-5 |
| f+ | 2,2E+3 | 0,62 | 19,2 | 3,1E-5 | f+ | 2,1E+3 | 0,52 | 39,4 | 2,8E-5 |
| K- | 2,1E+3 | 0,48 | 36,0 | 6,0E-5 | K- | 4,4E+3 | 0,47 | 42,4 | 3,0E-5 |
| K+ | 2,1E+3 | 0,56 | 32,1 | 4,1E-5 | K+ | 1,8E+2 | 0,41 | 33,5 | 3,1E-5 |

ERGÄNZENDE TABELLEN

Tabelle B.6: Übersichtstabelle der Kennwerte aus Modellversuchen mit Keramikugeln. Umrechnung zu Effektwerten nach Tab. 4.2.

| Keramik mit PH | | | | | Keramik ohne PH | | | | |
|----------------|--------|-------------|------|----------|-----------------|--------|-------------|------|----------|
| ID | E_Z | η_{PF} | Z | η_B | ID | E_Z | η_{PF} | Z | η_B |
| # | J/g | - | - | - | # | J/g | - | - | - |
| 27 | 7,4E+2 | 0,38 | 13,7 | 8,0E-4 | 40 | 1,2E+4 | 0,30 | 1,1 | 1,5E-5 |
| 28 | 1,6E+3 | 0,44 | 1 | 0 | 41 | 2,0E+3 | 0,40 | 22,7 | 1,5E-5 |
| 29 | 9,4E+2 | 0,53 | 1 | 0 | 42 | 1,2E+3 | 0,40 | 18,9 | 2,5E-5 |
| 30 | 1,9E+3 | 0,40 | 26,2 | 3,1E-4 | 43 | 3,0E+4 | 0,27 | 12,2 | 5,7E-6 |
| 31 | 8,0E+2 | 0,70 | 1 | 0 | 44 | 9,6E+2 | 0,52 | 16,5 | 1,8E-5 |
| 32 | 1,6E+3 | 0,43 | 11,4 | 3,2E-4 | 45 | 2,4E+4 | 0,50 | 14,0 | 1,2E-5 |
| 33 | 8,6E+2 | 0,68 | 11,5 | 3,9E-4 | 46 | 1,4E+4 | 0,55 | 8,8 | 1,3E-5 |
| 34 | 1,7E+3 | 0,61 | 1 | 0 | 47 | 2,2E+3 | 0,54 | 51,2 | 1,9E-5 |
| 35-39 | 8,9E+2 | 0,66 | 6,0 | 2,3E-4 | 48-52 | 1,2E+3 | 0,46 | 19,3 | 2,5E-5 |
| σ | 0,0E+0 | 0,07 | 1,0 | 4,7E-6 | σ | 0,0E+0 | 0,02 | 0,5 | 1,7E-6 |
| P- | 8,3E+2 | 0,57 | 6,8 | 3,0E-4 | P- | 7,1E+3 | 0,44 | 11,3 | 1,8E-5 |
| P+ | 1,7E+3 | 0,47 | 9,9 | 1,6E-4 | P+ | 1,4E+4 | 0,43 | 25,0 | 1,3E-5 |
| U- | 1,2E+3 | 0,49 | 6,8 | 2,8E-4 | U- | 9,7E+3 | 0,43 | 13,6 | 1,5E-5 |
| U+ | 1,4E+3 | 0,55 | 9,9 | 1,8E-4 | U+ | 1,2E+4 | 0,44 | 22,8 | 1,6E-5 |
| f- | 1,3E+3 | 0,44 | 10,5 | 2,8E-4 | f- | 1,1E+4 | 0,34 | 13,7 | 1,5E-5 |
| f+ | 1,3E+3 | 0,60 | 6,2 | 1,8E-4 | f+ | 1,0E+4 | 0,53 | 22,6 | 1,5E-5 |
| K- | 1,3E+3 | 0,47 | 15,7 | 4,6E-4 | K- | 2,0E+4 | 0,41 | 9,0 | 1,1E-5 |
| K+ | 1,3E+3 | 0,57 | 1 | 0 | K+ | 1,6E+3 | 0,47 | 27,3 | 2,0E-5 |

Tabelle B.7: Messwertpaare zu D_{50} und E_Z sowie Umrechnung zu \overline{D}_{50} und $\Delta E_Z / \Delta D_{50}$

| Anlage, D_{Mahl} [mm] | Material, Quelle | $D_{50,1}$ [m] | $D_{50,2}$ [m] | $E_{Z,1}$ [J/g] | $E_{Z,2}$ [J/g] | \overline{D}_{50} [m] | $\Delta E_Z / \Delta D_{50}$ [J/(g*m)] |
|--------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|---|
| | | 1,7E-2 | 1,7E-2 | 0,0E+0 | 5,3E+0 | 1,7E-2 | 8,5E+3 |
| | | 1,7E-2 | 1,6E-2 | 5,3E+0 | 1,1E+1 | 1,6E-2 | 8,5E+3 |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | | | | |

SelFrag Kupferkies

Tabelle B.7 – Fortsetzung

| Anlage, D_{Mahl} [mm] | Material, Quelle | $D_{50,1}$ [m] | $D_{50,2}$ [m] | $E_{Z,1}$ [J/g] | $E_{Z,2}$ [J/g] | \overline{D}_{50} [m] | $\Delta E_Z / \Delta D_{50}$ [J/(g*m)] |
|-----------------------------------|----------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|---|
| | | 1,6E-2 | 1,2E-2 | 1,1E+1 | 1,6E+1 | 1,4E-2 | 1,4E+3 |
| | | 1,2E-2 | 1,0E-2 | 1,6E+1 | 2,1E+1 | 1,1E-2 | 2,3E+3 |
| | | 1,0E-2 | 6,0E-3 | 2,1E+1 | 2,6E+1 | 8,1E-3 | 1,3E+3 |
| | | 6,0E-3 | 4,1E-3 | 2,6E+1 | 3,2E+1 | 5,1E-3 | 2,8E+3 |
| | | 4,1E-3 | 3,0E-3 | 3,2E+1 | 3,7E+1 | 3,6E-3 | 4,9E+3 |
| SelFrag | Keramik | 1,8E-2 | 1,6E-3 | 0,0E+0 | 7,1E+3 | 9,6E-3 | 4,4E+5 |
| | | 1,6E-3 | 7,1E-4 | 7,1E+3 | 1,4E+4 | 1,1E-3 | 8,5E+6 |
| SelFrag | Glas | 1,6E-2 | 5,8E-4 | 0,0E+0 | 1,5E+3 | 8,3E-3 | 9,6E+4 |
| | | 5,8E-4 | 3,3E-4 | 1,5E+3 | 3,0E+3 | 4,6E-4 | 6,3E+6 |
| SelFrag | Stecker G2 | 4,6E-2 | 8,5E-3 | 0,0E+0 | 4,5E+2 | 2,7E-2 | 1,2E+4 |
| | | 8,5E-3 | 7,8E-3 | 4,5E+2 | 1,2E+3 | 8,2E-3 | 1,0E+6 |
| SelFrag, Konti | Rost- schlacke, [22] | 2,0E-3 | 1,8E-3 | 1,6E+1 | 2,0E+1 | 1,9E-3 | 2,3E+4 |
| | | 1,8E-3 | 1,9E-3 | 2,0E+1 | 2,4E+1 | 1,9E-3 | 6,2E+4 |
| | | 1,9E-3 | 1,3E-3 | 2,4E+1 | 2,9E+1 | 1,6E-3 | 8,9E+3 |
| | | 1,3E-3 | 7,3E-4 | 2,9E+1 | 4,6E+1 | 1,0E-3 | 2,8E+4 |
| | | 7,3E-4 | 4,0E-4 | 4,6E+1 | 5,4E+1 | 5,6E-4 | 2,6E+4 |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | | | | |

ERGÄNZENDE TABELLEN

Tabelle B.7 – Fortsetzung

| Anlage, D_{Mahl} [mm] | Material, Quelle | $D_{50,1}$ [m] | $D_{50,2}$ [m] | $E_{Z,1}$ [J/g] | $E_{Z,2}$ [J/g] | \overline{D}_{50} [m] | $\Delta E_Z / \Delta D_{50}$ [J/(g*m)] |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|---|
| Kugel- mühle, 82-103 | Quarzit, [339] | 1,1E-2 | 3,1E-3 | 0,0E+0 | 5,6E+0 | 7,1E-3 | 7,0E+2 |
| | | 3,1E-3 | 1,5E-3 | 5,6E+0 | 1,1E+1 | 2,3E-3 | 3,7E+3 |
| | | 1,5E-3 | 4,6E-4 | 1,1E+1 | 2,3E+1 | 9,8E-4 | 1,1E+4 |
| | | 4,6E-4 | 2,2E-4 | 2,3E+1 | 4,5E+1 | 3,4E-4 | 9,2E+4 |
| Stabmühle, 55-75 | Quarzit, [339] | 1,1E-2 | 9,5E-4 | 0,0E+0 | 8,9E+0 | 6,2E-3 | 8,5E+2 |
| | | 9,5E-4 | 3,5E-4 | 8,9E+0 | 1,8E+1 | 6,5E-4 | 1,5E+4 |
| | | 3,5E-4 | 1,9E-4 | 1,8E+1 | 3,6E+1 | 2,7E-4 | 1,1E+5 |
| | | 1,9E-4 | 1,3E-4 | 3,6E+1 | 5,3E+1 | 1,6E-4 | 3,2E+5 |
| Kugel- mühle, 25,4 | Glas, [340] | 2,4E-3 | 9,0E-4 | 0,0E+0 | 2,9E+0 | 1,6E-3 | 1,9E+3 |
| | | 1,9E-3 | 9,0E-4 | 2,9E+0 | 5,8E+0 | 1,4E-3 | 3,0E+3 |
| | | 9,0E-4 | 5,0E-4 | 5,8E+0 | 1,2E+1 | 7,0E-4 | 1,6E+4 |
| | | 5,0E-4 | 2,4E-4 | 1,2E+1 | 2,3E+1 | 3,7E-4 | 4,2E+4 |
| Rühr- mühle, 5 | Chromit, [341] | 6,6E-5 | 6,0E-5 | 0,0E+0 | 5,2E+0 | 6,3E-5 | 8,6E+5 |
| | | 6,0E-5 | 5,0E-5 | 5,2E+0 | 1,3E+1 | 5,5E-5 | 8,2E+5 |
| | | 5,0E-5 | 4,4E-5 | 1,3E+1 | 2,1E+1 | 4,7E-5 | 1,3E+6 |
| | | 4,4E-5 | 4,0E-5 | 2,1E+1 | 2,6E+1 | 4,2E-5 | 1,1E+6 |
| | | 4,0E-5 | 3,0E-5 | 2,6E+1 | 3,9E+1 | 3,5E-5 | 1,4E+6 |
| | | 3,0E-5 | 2,4E-5 | 3,9E+1 | 5,2E+1 | 2,7E-5 | 2,2E+6 |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | | | | |

Tabelle B.7 – Fortsetzung

| Anlage, D_{Mahl} [mm] | Material, Quelle | $D_{50,1}$ [m] | $D_{50,2}$ [m] | $E_{Z,1}$ [J/g] | $E_{Z,2}$ [J/g] | \overline{D}_{50} [m] | $\Delta E_Z / \Delta D_{50}$ [J/(g*m)] |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|---|
| Rühr- mühle, 1 | Flug- asche, [342] | 1,7E-5 | 8,4E-6 | 0,0E+0 | 8,5E+0 | 1,3E-5 | 1,0E+6 |
| | | 8,4E-6 | 6,7E-6 | 8,5E+0 | 1,7E+1 | 7,6E-6 | 4,8E+6 |
| | | 6,7E-6 | 5,4E-6 | 1,7E+1 | 3,4E+1 | 6,0E-6 | 1,3E+7 |
| | | 5,4E-6 | 4,1E-6 | 3,4E+1 | 6,8E+1 | 4,8E-6 | 2,7E+7 |
| | | 4,1E-6 | 3,3E-6 | 6,8E+1 | 1,4E+2 | 3,7E-6 | 8,2E+7 |
| | | 3,3E-6 | 2,5E-6 | 1,4E+2 | 2,8E+2 | 2,9E-6 | 1,8E+8 |

C Temperatur und Wärmeenergie

Da es an der SelFrag-Anlage keine Möglichkeit der anlagenseitigen Bestimmung von $E_{F,tot}$ gibt und diese auch trotz Nachfrage nicht vom Hersteller geschaffen wird [265], wird zur Nachvollziehung von $E_{F,tot}$ die durch Entladungen ins Prozessgefäß (PG) eingebrachte Wärmeenergie Q_{tot} mittels Temperaturmessungen bestimmt. Hierzu wird die Temperatur des Prozesswassers (T_W), sowie des PG (Isolation T_I und Mantel T_M) jeweils vor und nach einer Pulsbehandlung gemessen. Die jeweils drei Messpositionen für T_I und T_M sind in Abb. C.1 dargestellt. Zur Berechnung des Wärmeeintrags Q_{tot} während eines Pulsversuches werden die jeweilige Masse m_i und Wärmekapazität $c_{P,i}$ der beteiligten Komponenten mit dem entsprechenden Temperaturanstieg T_i verrechnet (Gl. C.1). Hierzu werden 5 Versuche mit jeweils 500 Pulsen bei $U=130$ kV, $f=5$ Hz und $d=20$ mm in reinem VE-Wasser durchgeführt. T_W wird mit einer Leitfähigkeitsmesssonde (GHM Messtechnik GmbH, Regenstauf, DEU. GLF 100, Messbereich: $\{-5, 100\}$ °C) bestimmt. T_I und T_M werden mit einem IR-Thermometer gemessen (Fluke Corporation, Everett, Washington, USA. 62 Max+, Messbereich: $\{-30, 650\}$ °C). Zur Messung der Raumtemperatur wird ein Luft-Thermometer verwendet (Mebus YD8220B, Weinberger GmbH, Haan, DEU). Da die Raumtemperatur von 20 bis 25 °C schwankt, wird das PG und das einzufüllende VE-Wasser auf 27 °C erwärmt, um eine konstante Ausgangstemperatur zu gewährleisten. Hierzu wird das PG und das VE-Wasser jeweils während mindestens 60 Minuten vor einem Versuch in einem Trockenschrank temperiert (Memmert GmbH + Co. KG, Schwabach, DEU. Universalschrank UF160, Heizbereich bis 300 °C). Zur Er-

TEMPERATUR UND WÄRMEENERGIE

reichung des Zielwertes von $T_W=27\text{ °C}$ wird eine Korrekturtabelle erstellt. Hierzu wird ein PE-Fass (Otto Graf GmbH, Teningen, DEU. 825002, 15 L) mit VE-Wasser befüllt und zusammen mit dem leeren PG im Trockenschrank jeweils über Nacht auf eine Ziel-Schranktemperatur (T_S) eingestellt, um einen isothermen Zustand zu erreichen. Anschließend wird die Temperatur des darin erhitzten VE-Wassers T_W und der PG-Isolation T_I gemessen (Tab. B.3). Der Ziel-Eingabewert von T_S ergibt sich aus einem linearen Fit der T_W -Messwerte (Tab. B.4).

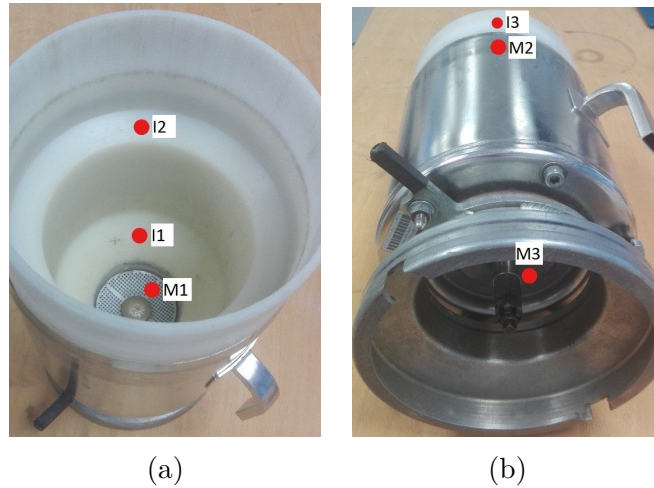


Abbildung C.1: Temperatur-Messpositionen am PG (a) innen und (b) aussen. Jeweils drei Positionen für Metallteile (M) und Isolation (I)

$$Q_{tot} = \sum_i Q_i = \sum_{i=\{I,M,W\}} \Delta T_i * m_i * c_{P,i} \quad (C.1)$$

Die Temperaturdifferenzen am PG (ΔT_M und ΔT_I) sowie im Prozesswasser (ΔT_W) werden jeweils innerhalb einer Versuchsdauer von $t_V=180\text{ s}$ gemessen. Für T_W wird aufgrund der im Wasser ausgelösten Entladungen eine vollständige Durchmischung angenommen, weshalb hierfür ein zentraler Messpunkt ausreicht. Zur Berechnung von ΔT_I und ΔT_M werden Mittelwerte der jeweils

drei Messpositionen für T_I und T_M , vor und nach einer Pulsserie, verwendet (Abb. C.1). Steigt die Temperatur im PG aufgrund von Entladungen an, wird es zu Wärmeverlusten Q_V vom PG zur Pulsanlage kommen. Aufgrund der deutlich höheren Wärmeleitfähigkeit von Stahl ($\lambda_M=14 \text{ W}/(\text{m}^*\text{K})$ [354]) im Vergleich zu PE-UHMW ($\lambda_I=0,42 \text{ W}/(\text{m}^*\text{K})$ [65]), wird zur Abschätzung dieser Wärmeverluste allein der Stahlmantel berücksichtigt (Gl. C.2). Die Verlustdistanz d_V zwischen der Kathodenspitze und der Kontaktfläche zwischen PG und Hubtisch der SelFrag-Anlage beträgt 90 mm.

$$Q_V = \lambda_M * t_V * d_V * \Delta T_M \quad (\text{C.2})$$

D Anlagenbetrieb

Kalibrierung

Nach Hochfahren der SelFrag-Anlage muss der Elektrodenabstand zwischen Anodenspitze (Teil der Anlage) und Kathodenspitze (im Prozessgefäß) kalibriert werden. Grund dafür ist der Abbrand der Elektroden aufgrund von Entladungen. Nach Positionierung eines Kalibriernormals (Abb. D.1) wird die Kalibrierung über die Bedienungsfläche gestartet (Abb. D.2).

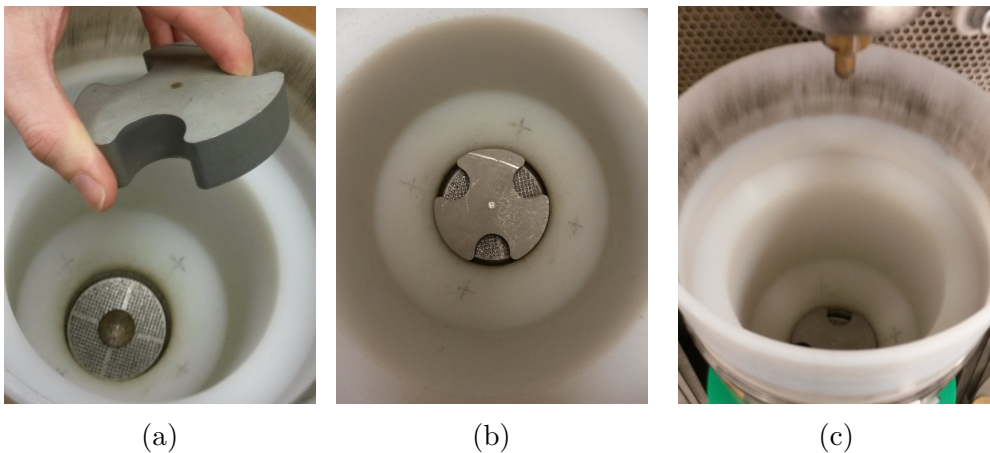


Abbildung D.1: Kalibrierung des PG. Kalibriernormal (a, $t=20$ mm) wird auf Kathodenspitze gelegt (b) und PG in SelFrag-Anlage positioniert (c)

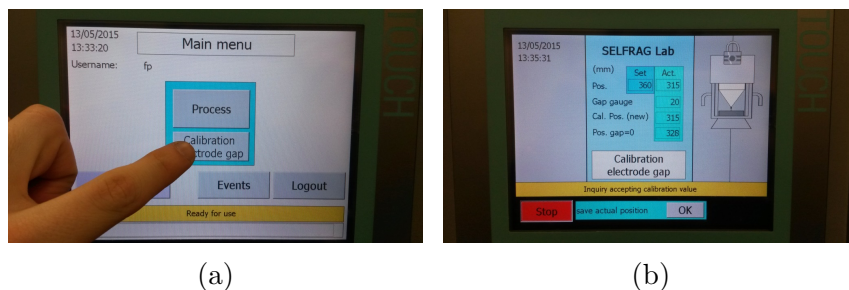


Abbildung D.2: Menü (a) und Bedienungsfläche (b) zur Kalibrierung

Pulsbehandlung

Nach erfolgter Kalibrierung wird das Kalibriernormal aus dem PG entfernt und dieses mit Wasser und Probenmaterial befüllt (Abb. D.3). Das so befüllte PG wird anschließend auf den Hubtisch innerhalb des Behandlungsraumes der SelFrag-Anlage gestellt (Abb. D.3). Nach Eingabe der Prozessparameter (Tab. 3.1) sowie Messungen am Arbeitsmedium (Temperatur, Leitfähigkeit, pH) kann die Fragmentierung gestartet werden. Nach dem Schließen der Stahltüren wird das Feld "Start processing" auf dem Display berührt, wonach der Hubtisch mit dem PG auf die gewünschte Elektrodendistanz d gefahren wird. Hierbei wird die Erdung vom Rand des PG mechanisch entkoppelt und ein Schleifkontakt zwischen Anlage und PG hergestellt (Abb. D.3). Somit kann über die Funkenstrecke im Behandlungsraum der Stromkreis geschlossen werden. Entladungen werden über eine elektrisch isolierte Zuführung in den Behandlungsraum geleitet. Über die Anodenspitze kommt es im PG zu Entladungen durch das Gemisch aus Prozesswasser und Probenmaterial. Der Stromkreis wird über die Kathode und die Gefäßausenwand via Schleifkontakt zwischen PG und Anlage geschlossen. Nach Erreichen der vorgegebenen Pulszahl P fährt der Hubtisch automatisch in die Parkposition zurück. Ein akustisches Signal gibt die Stahltüren zur Öffnung frei, wonach die Probe begutachtet und ggf. weiter fragmentiert wird (Abb. D.4).



Abbildung D.3: PG wird mit Probenmaterial und Wasser befüllt und in SelFrag-Anlage positioniert

ANLAGENBETRIEB

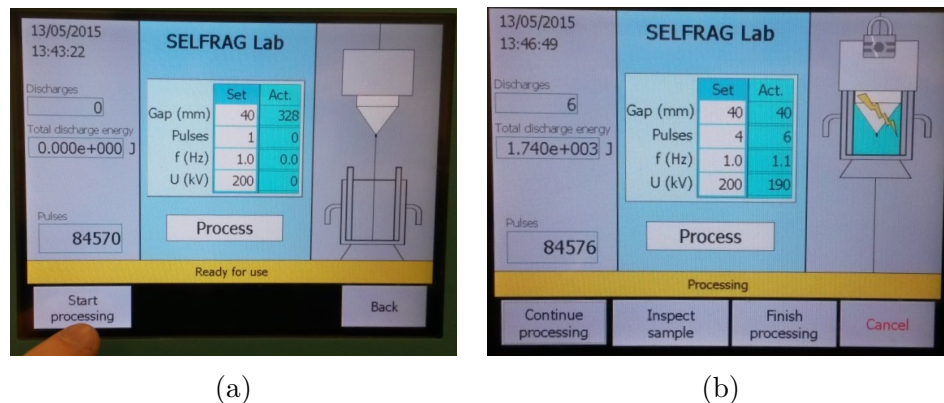


Abbildung D.4: Versuchsstart über Bedienoberfläche nach Türschließung (a). Anzeige der erreichten Pulsparameter auf Display (b)

Elektrodenwechsel

Die Anodenspitze der SelFrag-Anlage sollte laut Hersteller nach einer Verkürzung von 6 mm ausgewechselt werden [131]. Dabei bietet sich ein gleichzeitiger Wechsel der Kathodenspitze an. Nach insgesamt 83.680 Entladungen wurde an der Anodenspitze eine Verkürzung von 6,8 mm gemessen.

Abbildungen zur Probensicherung



Abbildung D.5: Trocknung von Proben am Beispiel Kupferkies. Jeweils 3 Lagen Zellstofftücher (a) und 10 min bei 105 °C (b)

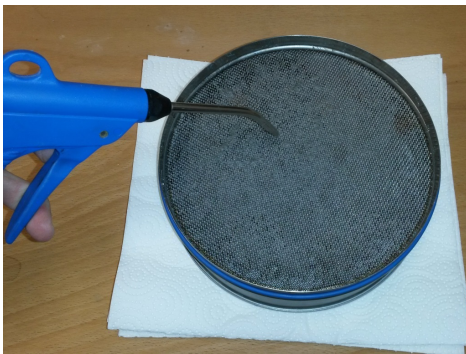


(a)



(b)

Abbildung D.6: Probenentnahme am Beispiel Kupferkies. Absiebung über Fass (a) und Abtropfung während 5 min (b)



(a)



(b)

Abbildung D.7: (a) Probenentnahme von Grenzkorn mit Druckluft; (b) Rückführung des Prozesswassers über KST-Fass

E Sichtfenster

E.1 Methoden

In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IGB in Stuttgart wurde ein SelFrag-Prozessgefäß um ein Sichtfenster für optische Online-Messungen erweitert. Das während einer Entladung emittierte Licht wurde dabei aus dem Behandlungsraum über eine Bohrung im Prozessgefäß durch ein druckfestes Saphirfenster (Korth Kristalle GmbH, Dicke 2 mm) und einen Lichtleiter (Ocean Optics Shanghai PRC, QP400-2-SR-BX) aus der Anlage geführt (Abb. E.1 und E.2). Ziel dieser Modifikation war es, ein vertieftes Prozessverständnis auf Basis der damit ermöglichten Online-Messungen zu erlangen. Bisher wurde die Summenemission des Lichtbogens mit einem Spektrometer vom Typ Maya 2000 Pro im Wellenlängenbereich von $\lambda = 152,8 - 608,1$ nm erfasst (Abb. A.15a). Nach einer ersten Datenanalyse wurde ersichtlich, dass die emittierten Spektren Signalanteile oberhalb der damit maximal messbaren Wellenlänge aufwiesen. Ein neu angeschafftes Spektrometer vom Typ Thorlabs CCS 200 erweiterte den messbaren Wellenlängenbereich auf $\lambda = 193,5 - 1019,6$ nm, wodurch die Summenemission von HSE vollständig erfasst werden konnte (Abb. A.15b).

Aus Vorversuchen konnte festgestellt werden, dass die gemessenen Emissionsspektren vom Temperatursignal dominiert wurden, wodurch eine Modellierung der Temperatur des Lichtbogens ermöglicht wurde. Das Plancksche Strahlungsgesetz beschreibt die spektralspezifische Intensität der Strahlung eines Schwarzkörpers $i_{\lambda,S}$ (Gl. E.1). Wird Gl. E.1 nach der Wellenlänge λ abgeleitet und gleich null gesetzt, ergibt sich das Wiensche Verschiebungs-

gesetz. Das Wiensche Verschiebungsgesetz (Gl. E.2) beschreibt die Lage der Intensitätsmaxima, welche sich mit steigender Temperatur zu immer kleineren Wellenlängen hin verschieben.

$$i_{\lambda,S} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)} - 1} \quad (\text{E.1})$$

$$\lambda_{i=\max} = 2898 \mu\text{m} * K/T \quad (\text{E.2})$$

Neben reinem VE-Wasser wurden auch Versuche mit Materialproben aus 200 g Kupferkies (Abs. 3.4.4) und 100 g CFK (Abs. 3.4.3) durchgeführt. Der vom Probenmaterial eingenommene Probenraum überdeckte dabei den Sichtkanal (Abb. E.2). Ein Einzelversuch bestand aus drei Serien mit jeweils 20 Pulsen.

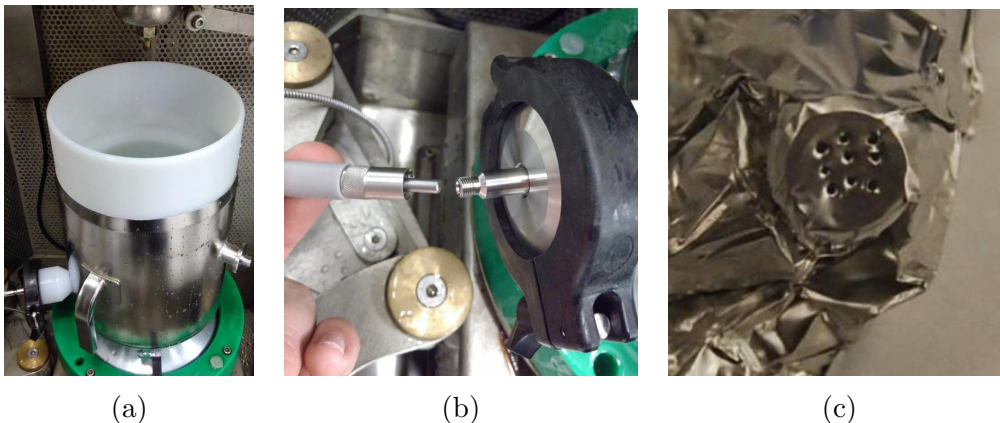


Abbildung E.1: Prozessgefäß mit Modifikation für spektroskopische Messungen. (a) Übersicht; (b) Anschluss Lichtleiter; (c) Blende aus Aluminium-Folie

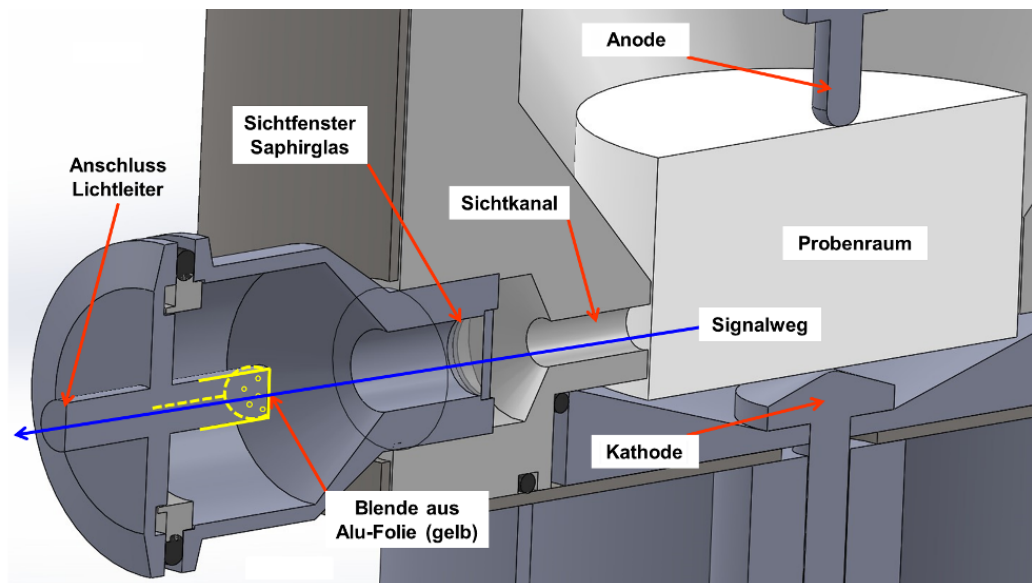


Abbildung E.2: Schnittansicht Prozessgefäß-Modifikation zur Spektroskopie

E.2 Ergebnisse

Mithilfe eines modifizierten Prozessgefäßes (Abs. E) konnten Emissionsspektren von HSE aufgenommen werden. In Abb. A.15 sind die Emissionsspektren von jeweils 20 Entladungen in VE-Wasser dargestellt, welche mit zwei unterschiedlichen Spektrometern (Abs. E) aufgezeichnet wurden. Trotz konstanter Entladespannung traten bei den erfassten Spektren große Intensitätsunterschiede auf. Grund hierfür ist vermutlich eine örtliche Streuung der Entladungsverläufe relativ zu den Blendenöffnungen (Abb. E.3). Die aufgezeichneten Spektrogramme wurden vom Temperatursignal dominiert. Aus der Lage des Intensitätsmaximums sowie der wellenlängenspezifischen Intensitätsverteilung ließ sich die Plasmatemperatur mit dem Wienschen Verschiebungsgesetz sowie dem Planckschen Strahlungsgesetz nach [355] modellieren.

Zur Modellierung der Plasmatemperatur wurde einerseits die Wellenlänge

maximaler Intensität im Wienschen Verschiebungsgesetz verwendet. Andererseits ließ sich die Plasmatemperatur über eine iterative Auswertung des Planckschen Strahlungsgesetzes herleiten. Mit der Kurvenform als Modellparameter ermöglichte dieses Vorgehen die Berücksichtigung noch unbekannter Absorptions- und Emissionseffekte. Die schrittweise Auswertung von Emissionsspektren ist im Anhang erläutert (Abs. F). Mit zunehmender Pulsnummer verschob sich das Maximum der Emissionsspektren tendenziell in Richtung höherer Wellenlänge (Abb. E.4), was einer abnehmenden Plasmatemperatur entspricht. In Abb. E.5 ist die Plasmatemperatur für Entladungen in VE-Wasser bei einer Spannung von 110 kV im Verlauf einer Serie aus 20 Pulsen dargestellt. Weitere Abbildungen zeigen die Plasmatemperatur bei $U=150$ kV (Abb. A.16a) und $U=180$ kV (Abb. A.16b) in reinem VE-Wasser, sowie während der Fragmentierung von Kupferkies (Abb. A.17a) und CFK-Proben bei $U=150$ kV (Abb. A.17b). In Abb. E.6a werden die Mittelwerte und σ der modellierten Plasmatemperatur von Entladungen in VE-Wasser bei $U=110$, 150 und 180 kV dargestellt. Für HSE in VE-Wasser wurde eine Plasmatemperatur im Bereich von $T_{\text{Wien}}=6.900-7.500$ K resp. $T_{\text{Planck}}=6.800-7.700$ K modelliert (Tab. E.1). Diese lag im Bereich der Literaturangaben von 4.000 K bis 10.000 K [13, 68, 69]. Abb. E.6b stellt die Modellwerte für reines VE-Wasser einer Fragmentierung von Kupferkies (KK) und CFK bei $U=150$ kV gegenüber. Für die Fragmentierung von Probenmaterial lag die Modelltemperatur unterhalb der Werte von Entladungen in reinem VE-Wasser. Für KK betrug die Differenz von $T_{\text{Wien}}/T_{\text{Planck}}$ 1.800/2.700 K und für CFK 1.600/2.100 K.

SICHTFENSTER

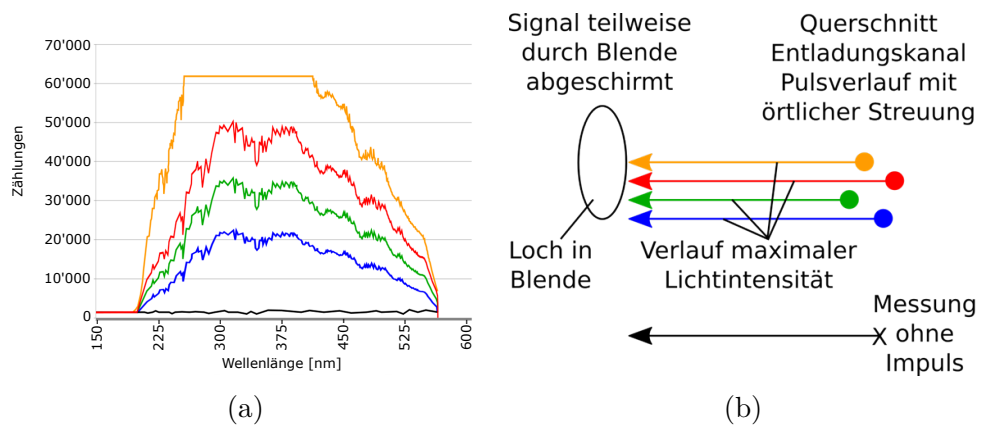


Abbildung E.3: (a) Gemessene Emissionsspektren; (b) Verschiebung des Intensitätsmaximums relativ zur Blendenöffnung farblich dargestellt

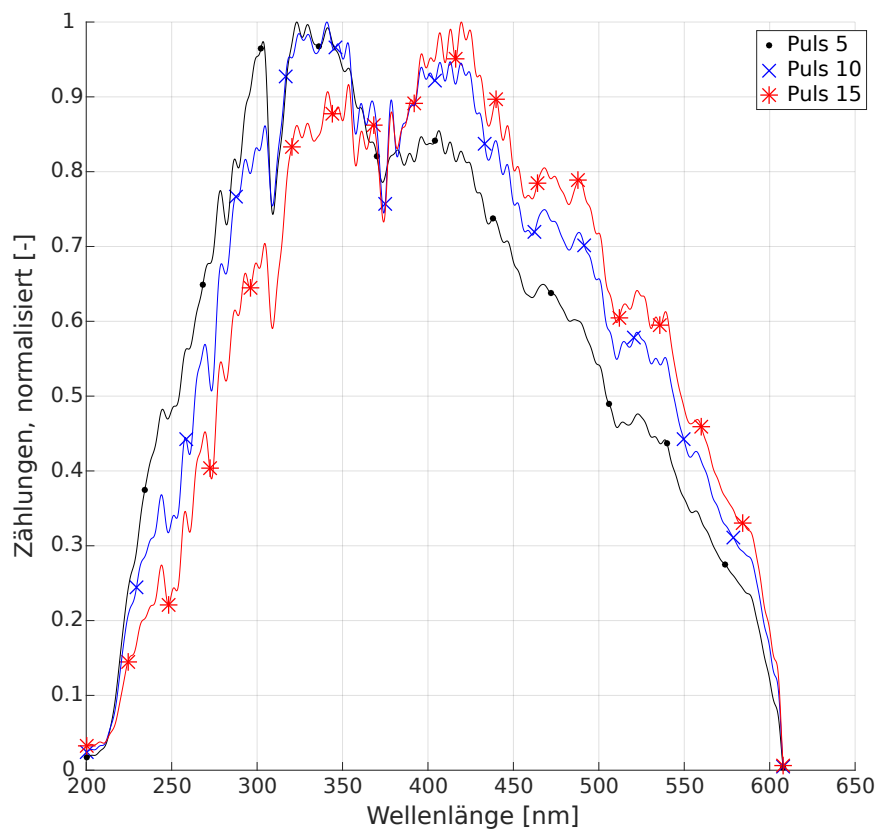


Abbildung E.4: Normalisierte Emissionsspektren nach 5, 10 und 15 Pulsen bei $U=110$ kV in reinem VE-Wasser. $d=10$ mm, $f=1$ Hz

Tabelle E.1: Mittelwerte der modellierten Plasmatemperatur von HSE in reinem VE-Wasser und bei Fragmentierung von Kupferkies (KK) und CFK

| Material | Spannung | T_{Planck} | T_{Wien} |
|-----------|----------|---------------------|-------------------|
| | kV | K | K |
| VE-Wasser | 110 | 6,8E+3 | 6,9E+3 |
| VE-Wasser | 150 | 7,7E+3 | 7,6E+3 |
| VE-Wasser | 180 | 7,6E+3 | 7,5E+3 |
| KK | 150 | 5,0E+3 | 5,8E+3 |
| CFK | 150 | 5,6E+3 | 6,0E+3 |

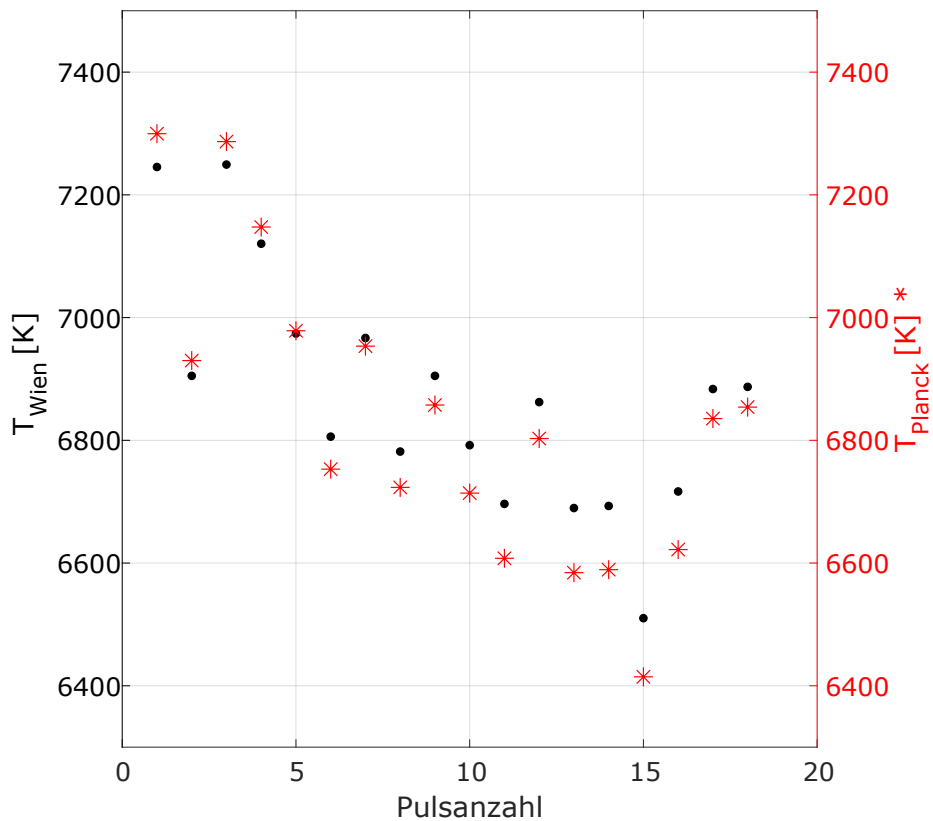
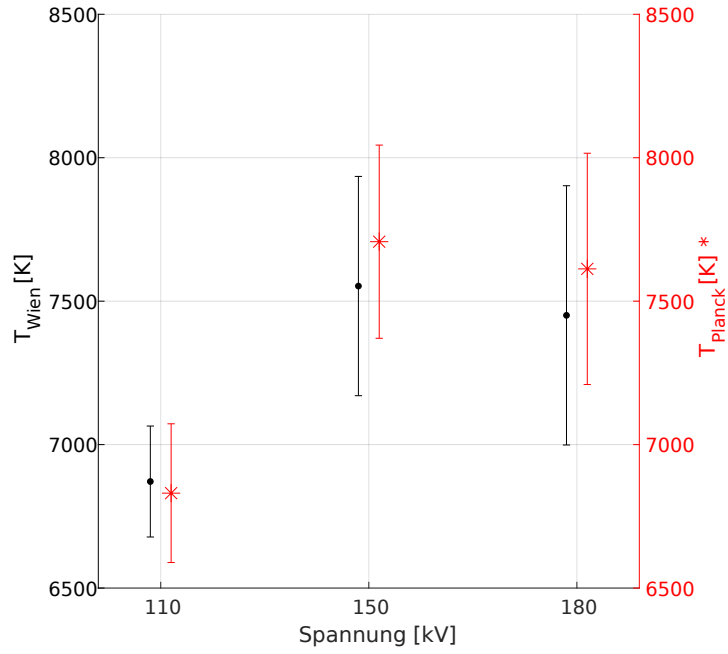
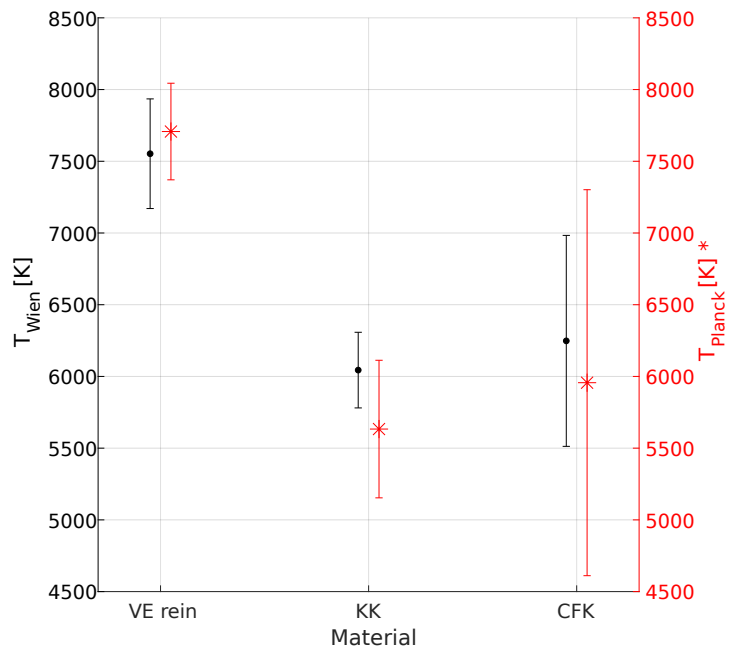


Abbildung E.5: Modellierte Plasmatemperatur für HSE in reinem VE-Wasser bei 110 kV nach Wien (links) und Planck (rechts *)



(a)



(b)

Abbildung E.6: Modelltemperatur, Mittelwerte und σ . (a) VE-Wasser bei $U=110 / 150 / 180$ kV. (b) VE-Wasser, KK und CFK bei $U=150$ kV

E.3 Diskussion

Bei einer Erhöhung der Pulsspannung von $U=110$ auf 150 kV stieg die Modelltemperatur von durchschnittlich $T_{\text{Planck}}/T_{\text{Wien}} = \{6.800, 6.900\}$ K auf $\{7.700, 7.600\}$ K an (Tab. E.1). Zwischen Entladungen mit einer Zielspannung von 150 und 180 kV bestand kein signifikanter Unterschied der Modelltemperatur (Abb. E.6a). Es wird vermutet, dass bei einer Zielvorgabe von 180 kV der tatsächlich erreichte Spannungswert nur geringfügig von Versuchen bei 150 kV abwich, da diese Versuche im selben Zeitraum wie die Modellversuche zu Zerkleinerungsmechanismen durchgeführt wurden, bei welchen ein solches Verhalten aufgezeichnet worden ist (Abb. 4.6). Die modellierte Plasmatemperatur nahm mit steigender Pulsanzahl tendenziell ab. Dieser Trend wurde sowohl in reinem VE-Wasser, als auch bei der Fragmentierung von Probenmaterial beobachtet. Eine mögliche Ursache hierfür ist eine Verschiebung der Spektrogramme hin zu höheren Wellenlängen aufgrund noch unbekannter Absorptions- und Emissionseffekte. Eine weitere mögliche Ursache ist die Begünstigung von Durchschlägen durch vorangehende Entladungen. Frühzündungen sind bei geringerer E-Feldstärke und somit geringerer Plasmatemperatur denkbar.

Bei guter Übereinstimmung der beiden Werte T_{Wien} und T_{Planck} liegt die Wellenlänge maximaler Intensität nahe am Wert idealer Schwarzkörperstrahlung, womit das Temperatursignal als dominant und weitere Absorptions- und Emissionseffekte als vernachlässigbar betrachtet werden können. Je mehr die gemessene Kurvenform vom Planckschen Strahlungsgesetz abweicht, desto größer ist der Einfluss noch unberücksichtigter Absorptions- und Emissionseffekte. Für Versuche in VE-Wasser lag die Differenz der berechneten Werte für T_{Wien} und T_{Planck} innerhalb von 2% , weshalb von einem domi-

nanten Temperatursignal ausgegangen wird. Die bei einer Fragmentierung von CFK und KK ermittelten Werte von T_{Wien} lagen jeweils um 7 und 14 % über T_{Planck} , was auf materialspezifische Absorptionseffekte hinweist. Bei der Fragmentierung von Probenmaterial wurde der Signalweg vom Plasmakanal in Richtung Spektrometer teilweise von Feststoffproben unterbrochen. Dies wird als Hauptursache für die verglichen mit Pulsen in reinem VE-Wasser geringere Modelltemperatur angenommen. Eine teilweise Streuung der emittierten Strahlung ist neben der größeren Differenz zwischen T_{Wien} und T_{Planck} ein weiterer Hinweis für zusätzliche Absorptions- und Emissionseffekte bei der Fragmentierung von Probenmaterial.

Neben der Berechnung der Plasmatemperatur könnte die Online-Analytik mittels Spektroskopie auch eine Substanz-Identifikation und evtl. Quantifikation während einer Fragmentierung ermöglichen. Bisher wurde die Identifikation von Kohlenstoffverbindungen oder Metallen durch die Überlagerung vieler verschiedener Peaks sowie des dominanten Temperatursignals verunmöglicht. Als möglicher Lösungsansatz bietet sich eine Kalibration des Spektrometers mittels Reinstoffen mit charakteristischen Emissionslinien an. Dadurch könnte eine Unterscheidung des reinen Temperatursignals von elementspezifischen, spektroskopischen Signalen ermöglicht werden.

F Auswertung der spektroskopischen Messungen

Spektrogramme, bei welchen der maximale Messwert des verwendeten Spektrometers erreicht wurde, werden von der Datenanalyse ausgeschlossen. Zur Verringerung des Intensitätsmaximums und somit einer Sättigung des Spektrometers wird ein Spalt von 5 cm zwischen Lichtleiter und Spektrometer eingebracht. Dies geht jedoch mit einer Erhöhung des Hintergrundrauschens einher. Zur Reduktion des Messrauschens werden Spektrogramme mittels einer schnellen Fourier-Transformation (FFT) und Unterdrückung von N_f Oberfrequenzen geglättet (Gl. F.1). N_f wird über einen optischen Kompromiss zwischen Glattheit und Informationsgehalt auf $N_f=950$ festgelegt (Abb. F.1). Die in Matlab (R2018b) implementierte FFT basiert auf [356].

$$\begin{aligned} f &= \text{fft}(y); \quad L = \text{length}(y); \\ f(1 + L/2 - N_f : L/2 + N_f) &= \text{zeros}(2 * N_f, 1); \\ ySmooth &= \text{real}(\text{ifft}(f)); \end{aligned} \tag{F.1}$$

Nach der Glättung wird der durchschnittliche Offset (Mittelwert einer Nullmessung) vom geglätteten Signal abgezogen (Abb. F.2). Des Weiteren werden Messungen mit $\text{SNR} \geq 10$ von der weiteren Auswertung ausgeschlossen. Zur Vergleichbarkeit einzelner Messungen werden diese normalisiert (Abb. E.4). Zur Modellierung der Plasmatemperatur wird einerseits das Plancksche Strahlungsspektrum über die Matlab-Funktion `fminsearch` mit der Variable

AUSWERTUNG DER SPEKTROSKOPISCHEN MESSUNGEN

T_{Planck} an ein gemessenes Emissionsspektrum gefittet (R2018b, Abb. F.3a). Hierzu wird die Residuenquadratsumme (sum of squared residuals, SSR) durch iterative Anpassung von T_{Planck} minimiert. Als zweiter Modellierungsansatz wird die Plasmatemperatur über das Wiensche Verschiebungsgesetz aus der Wellenlänge des Intensitätsmaximum ($\lambda_{i=\text{max}}$) abgeleitet. Zur Bestimmung von $\lambda_{i=\text{max}}$ wird ein Polynom mit Grad 4 durch Minimierung der SSR an eine Messung gefittet (Abb. F.3b).

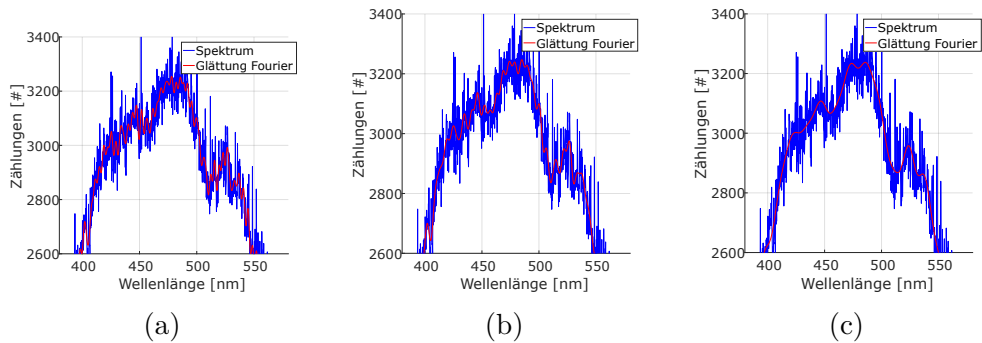


Abbildung F.1: HSE bei 150 kV in Kupferkies. Glättung mittels v.l.n.r. $N_f = \{900, 950, 1000\}$

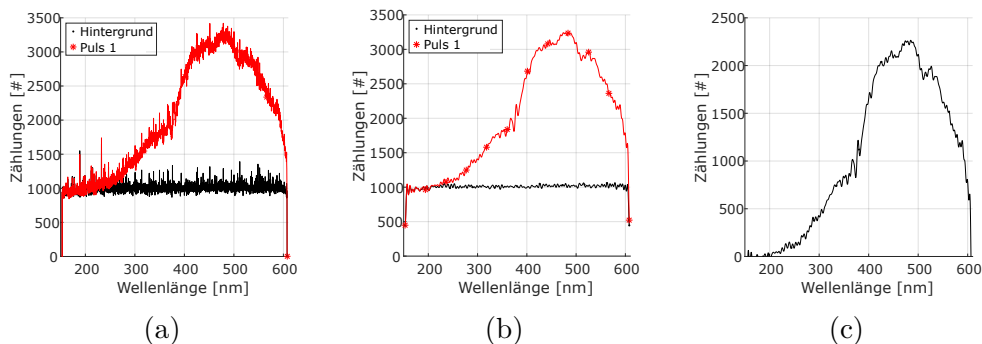


Abbildung F.2: HSE bei 150 kV in Kupferkies (a) nach Glättung (b) und Abzug des Nullwertes (c)

AUSWERTUNG DER SPEKTROSKOPISCHEN MESSUNGEN

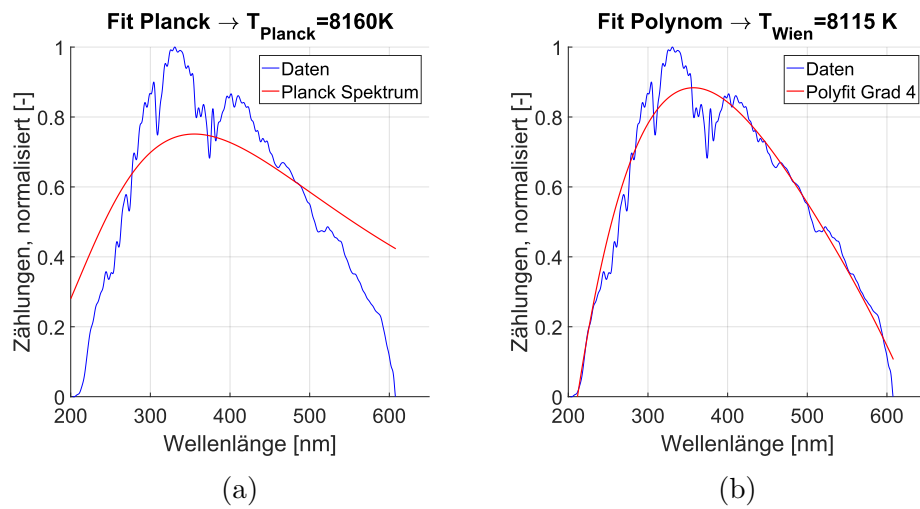


Abbildung F.3: Modellierung der Plasmatemperatur bei HSE in VE-Wasser und 150 kV. (a) $T_{\text{Planck}}=8160$ K und (b) $T_{\text{Wien}}=8115$ K

G Hochdruck-Prozessgefäß

Zur Erforschung von HSE unter erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen zum Einsatz alternativer Arbeitsmedien wird ein Hochdruck-Prozessgefäß (HPG) benötigt. In diesem Abschnitt wird das Vorgehen zur entsprechenden Prozessmodifikation erläutert. Die elektrodynamische Fragmentierung (EDF) im Standard-Prozessgefäß ist bisher nur im Arbeitsmedium Wasser und bei Normalbedingungen möglich. Zwar erlaubt das Mikrogefäß Sondierungsversuche mit alternativen Arbeitsmedien, dies ist jedoch mit einer sehr geringen Probenmenge und ebenfalls nur bei Normalbedingungen möglich (Abs. H). Dasselbe gilt für das modifizierte Mikrogefäß (Abs. H.2). Zur Weiterentwicklung des SelFrag-Verfahrens wird die Kombination mit einem neuen Arbeitsmedium vorgeschlagen. Beweggrund für eine solche Prozessmodifikation ist die Integration von Trenn- und Lösevorgängen in demselben Arbeitsschritt. Eine solche Kombination würde der EDF-Technologie zusätzliche Recyclinganwendungen erschließen. Als alternatives Arbeitsmedium zu VE-Wasser wird der Einsatz von überkritischem Kohlenstoffdioxid ($s\text{CO}_2$) vorgeschlagen. In der Literatur werden für die Durchschlagsspannung von HSE in $s\text{CO}_2$ Werte mit einer Größenordnung oberhalb derjenigen von SelFrag in Wasser angegeben (Tab. G.2). Dies spricht für eine erfolgreiche Erzeugung von HSE in $s\text{CO}_2$. Zur technischen Umsetzung dieser Prozessmodifikation muss ein Druckkörper für $s\text{CO}_2$ mit einer Stromdurchführung für HSE aus der SelFrag-Anlage kombiniert werden. Zur Gesamtlösung "s CO_2 in SelFrag" wurde ein Hochdruck-Prozessgefäß (HPG) mit zwei Industriepartnern entwickelt, wobei die Hochspannungseite von der SelFrag AG (Kerzers, CHE)

und die Hochdruckseite von der SITEC-Sieber Engineering AG (Maur, CHE) abdeckt wurde. Das HPG besteht aus einem massiven Druckkörper, welcher für maximal 50 °C und 350 bar ausgelegt ist (Abb. G.5). Das befüllbare Volumen beträgt 500 ml und weist zwei Öffnungen auf. Die zentrale Bohrung ist mit einem Gewinde versehen und dient der Einschraubung einer isolierten Anode. Die seitliche Bohrung dient dem Aufpressen des Autoklaven mit sCO₂. Das HPG besteht aus vier Komponenten (Abb. G.1): Druckkörper, Einschraubring, Feldformer und isolierte Anode. Zur Montage wird zuerst das Prozessgefäß mit Wasser und Probenmaterial befüllt. Als nächstes wird der Einschraubring auf die isolierte Anode gesteckt und das Ganze mit dem Prozessgefäß verschraubt (Einschraubhilfe in Abb. G.3). Zuletzt wird der Feldformer auf das Anodengewinde aufgeschraubt. Im Betrieb werden HSE von der SelFrag-Anlage über einen Stumpfstoss an den Feldformer und dann weiter an die Anode im Gefäßinneren geleitet. Nach erfolgreicher Entladung innerhalb des HPG wird der Stromkreislauf über die Kathode im Gefäßboden zur SelFrag-Anlage hin geschlossen. Der bisherige Prototyp ist leider nicht in der Lage, die HSE der SelFrag-Anlage ins Innere des HPG zu leiten. Stattdessen verlaufen die Entladungen entlang der Gefäßwand und beschädigen dabei die Isolation der Anode (Abs. G.3).



Abbildung G.1: Hochdruck-Prozessgefäß Komponenten (links) und Zusammenbau (rechts)

G.1 Prozessfenster für überkritisches Kohlendioxid

Die EDF beruht auf einem höheren E_d für das Arbeitsmedium unterhalb von $t_{U_{\max}}=500$ ns gegenüber einer zu fragmentierenden Feststoffprobe (Abb. G.2a). Eine neues Medium muss diesen Zusammenhang somit ebenfalls erfüllen. $s\text{CO}_2$ bietet sich aus verschiedenen Gründen als alternatives EDF-Arbeitsmedium an: Es ist nicht toxisch, nicht brennbar und über druckgesteuerte Phasenübergänge zwischen über- und unterkritischem Zustand leicht von darin gelösten Probenbestandteilen abtrennbar [357–362]. Auch die tiefe kritische Temperatur von CO_2 spricht für dessen Einsatz als alternatives Arbeitsmedium [363]. Der kritische Punkt von CO_2 liegt nach [364] bei $T = 304.13$ K (=30.98 °C) und $p = 7.375$ MPa (=73.75 bar). Das erwartete Prozessfenster (Abb. G.2b) beruht darauf, dass bei überkritischen Fluiden die thermodynamischen Eigenschaften, wie etwa die Dichte, zwischen denen eines Gases und einer Flüssigkeit kontinuierlich variiert werden können [365].

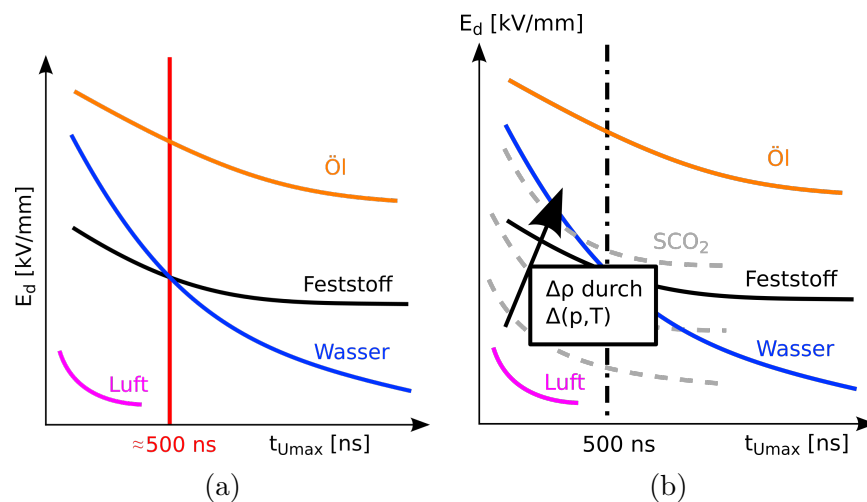


Abbildung G.2: (a) Stoßkennlinien für Luft, Wasser, Feststoffe und Transformatoröl nach [13]. (b) Erwartetes Prozessfenster für $s\text{CO}_2$

G.2 Durchschlagsfestigkeit in überkritischem Kohlenstoffdioxid

Wie in diesem Abschnitt dargestellt, ist die derzeitige Datenlage zur E_d in sCO_2 sehr bescheiden. Zur vorgeschlagenen Konfiguration der SelfFrag-Technologie mit einem Elektrodenabstand im Millimeterbereich konnte keine Quelle gefunden werden. In Tab. G.1 sind die benutzten Rechercheportale aufgelistet. Die dort eingegebenen Suchbegriffe bestehen aus einer Kombination aus Punkt 1 und 2 (Englisch oder Deutsch):

1. “supercritical carbon dioxide / überkritisches Kohlenstoffdioxid” ODER “supercritical CO_2 / überkritisches CO_2 ”
2. “electric breakdown / elektrischer Durchschlag” ODER “breakdown voltage / Durchschlagsspannung” ODER “breakdown fieldstrength / Durchschlagsfestigkeit”

Die Recherche über das Portal STN (Datenbank CAplus) wurde über einen Zugang des Fraunhofer ICT am 17.03.2014 durchgeführt. Gewisse Rechercheergebnisse enthalten keine Daten zum überkritischen Bereich sondern lediglich Angaben bis an den kritischen Punkt heran. Diese Artikel sind hier somit nicht relevant.

Tabelle G.1: Recherche zu E_d in sCO_2 im März 2014. Relevanter Treffer am KIT überschneidet sich mit STN

| Quelle | Treffer | Relevant |
|--|---------|----------|
| STN International [366] | 5 | 3 |
| Hochschulbibliothek Pforzheim [367] | 0 | 0 |
| KIT-Bibliothek Karlsruhe [368] | 4 | 1 |
| Universitätsbibliothek Stuttgart [369] | 0 | 0 |

Die drei gefundenen Artikel zu E_d in sCO_2 [363, 370, 371] beschreiben nicht den von SelFrag vorgegebenen Bereich von $t_{U_{max}}$ und d (Abs. 3.1.1), schließen aber den vorgeschlagenen Einsatz von HSE der SelFrag-Anlage in sCO_2 nicht aus (Tab. G.2). Über den Zusammenhang $E_d = U/d$ können die Literaturwerte für sCO_2 mit dem SelFrag-Verfahren in Wasser verglichen werden. Die gemessene Durchschlagsspannung von sCO_2 liegt eine Größenordnung über dem Wert der SelFrag-Anlage, weshalb dessen Einsatz in sCO_2 möglich sein sollte.

Tabelle G.2: Experimentelle Parameter für HSE in sCO_2 mit Elektrodenkonfiguration EK und Elektrodenradius R. Vergleich mit SelFrag in Wasser

| Medium | $t_{U_{max}}$ | U | d | $E_d = U/d$ | EK, R, Quelle |
|---------|---------------|------|------|-------------|--------------------------------------|
| Einheit | ns | kV | mm | kV/mm | - |
| sCO_2 | 320 | 66 | 0,2 | 330 | Kugel-Kugel, 10 mm, [363] |
| sCO_2 | 350.000 | 35 | 0,2 | 175 | Nadel-Platte, 35 μm , [370] |
| sCO_2 | - | 5-14 | 0,02 | 250-700 | Nadel-Platte, 0,5-10 μm , [371] |
| Wasser | 150 -200 | 130 | 10 | 13 | Kugel-Platte, 4 mm, [372] |

G.3 Erste Betriebserfahrungen

Die Funktionstüchtigkeit des Hochdruck-Prozessgefäßes (HPG) wurde mittels Entladungen in VE-Wasser überprüft. Hierzu wurde das HPG mit einer Leiterplatte und VE-Wasser für einen ersten Versuch befüllt (Abb. G.3). Im Betrieb sollen HSE über das zentrale Kupfergewinde der Anode ins Gefäß eingeführt werden. Zur Isolation der Anode vom Einschraubring ist diese von einem Stopfen aus PEEK umgeben (Polyetheretherketon, schwarz). Nach 120 HSE ist das VE-Wasser getrübt und mit schwarzen Isolationspartikeln

versetzt. Nach Ausbau der Anode wird die Probe unversehrt im Gefäßinneren aufgefunden. Sowohl der Isolationsstopfen, als auch der Einschraubring weisen Abbrandspuren von Entladungen auf (Abb. G.4). Die HSE verlaufen somit nicht wie geplant durch das Arbeitsmedium im Gefäßinneren (Abb. G.5a), sondern durch die Isolation über den Einschraubring in den Gefäßmantel (Abb. G.5b). Die Zerstörungswirkung (blau) findet nicht im Gefäßinneren, sondern auf den Oberflächen der Isolation und des Einschraubringes statt.

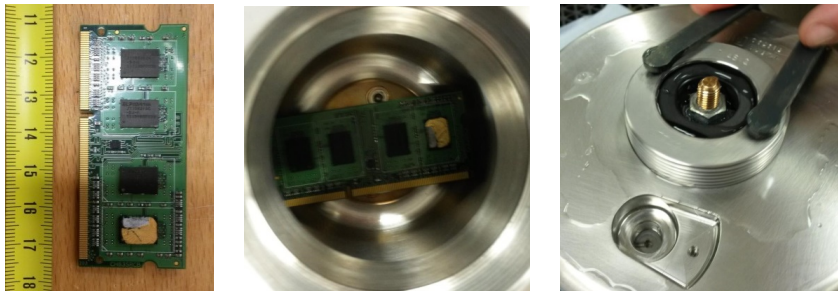


Abbildung G.3: HPG mit Leiterplatte (links) und VE-Wasser (Mitte) befüllt und Einschraubring mittels Einschraubhilfe montiert (rechts)

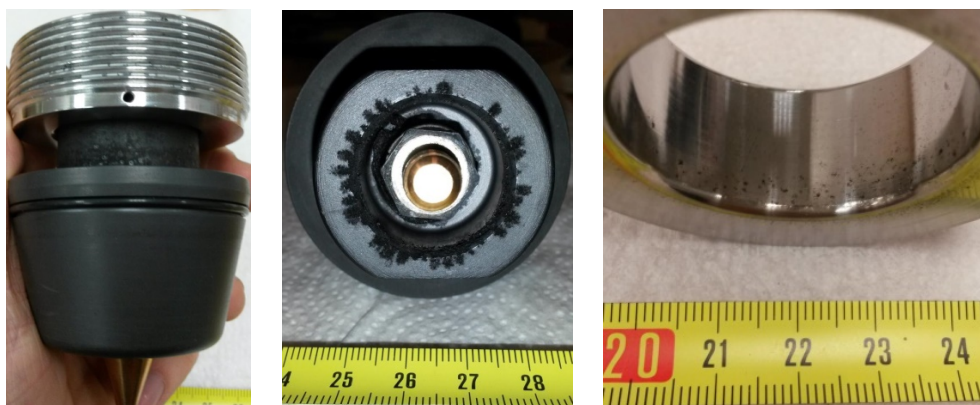


Abbildung G.4: Anodenspitze in Isolationsstopfen mit Einschraubring (links). Abbrandspuren auf Isolationsstopfen (Mitte) und Einschraubring (rechts)

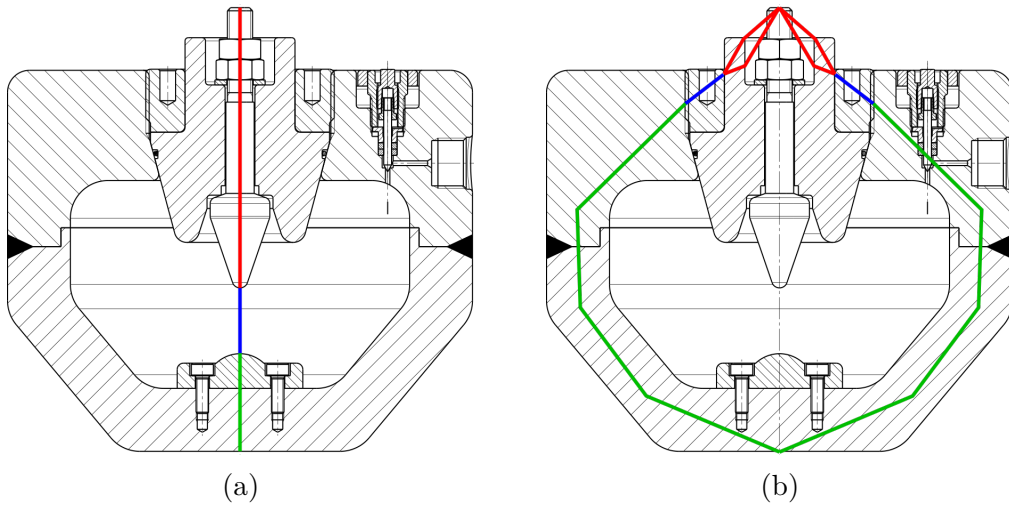


Abbildung G.5: Entladungsverlauf im HPG. (a) Zielverlauf durch Anode (rot), Arbeitsmedium (blau), Kathode (grün); (b) Bisheriger Verlauf durch Isolation (rot), Einschraubring (blau), Gefäßwand (grün)

H Mikrogefäß

Zum verbesserten Prozessverständnis und zur Durchführung von Machbarkeitsversuchen sollte die EDF neben Wasser auch in alternativen Arbeitsmedien erforscht werden. Dies ist im SelFrag-Prozessgefäß nicht vorgesehen. Das Mikrogefäß (MG) bietet sich aus folgenden Gründen für Experimente mit alternativen Medien an:

- Das Volumen des MG ist mit 5,3 ml ca. 500x kleiner als die 2600 ml Wasser im umgebenden PG. Bei möglicher Rissbildung der Kunststoffhülle wird das austretende Arbeitsmedium in einen unbedenklichen Bereich verdünnt.
- Der Stahlmantel des PG bietet neben den Stahltüren des Reaktionsraumes eine zusätzliche Schutzhülle bei unvorhergesehenen Reaktionen im MG.
- Da das MG nach der Befüllung luftdicht verschraubt wird, treten im Gegensatz zum PG keine Spritzverluste auf. Des Weiteren wird eine mögliche Gasentwicklung durch Deformation der Kunststoffhülle sichtbar und bis zu einem gewissen Grad aufgefangen.

H.1 Versuchsbeschreibung

Funktionsweise

Wie in Abb. H.1 ersichtlich, besteht das SelFrag Mikrogefäß (MG) aus einer Anode (oben) und Kathode (unten), welche über zwei Klemmringe an eine zentrale Hülse aus Polyethylen (PE) fixiert werden. Diese Kunststoffhülle (KH) dient der elektrischen Isolation zwischen Anode und Kathode.

MIKROGEFÄß

Es ergibt sich somit ein abgeschlossener Behandlungsraum, welcher während der Montage mit der Feststoffprobe und dem Arbeitsmedium Wasser befüllt wird. Das MG hat ein Fassungsvermögen von $V=5,3$ ml. Zur Einführung von HSE wird das MG innerhalb des PG betrieben (siehe Abb. H.2). Die Kathode des MG liegt dabei auf der Kathode des PG. Innerhalb des MG beträgt der Elektrodenabstand 6,5 mm.

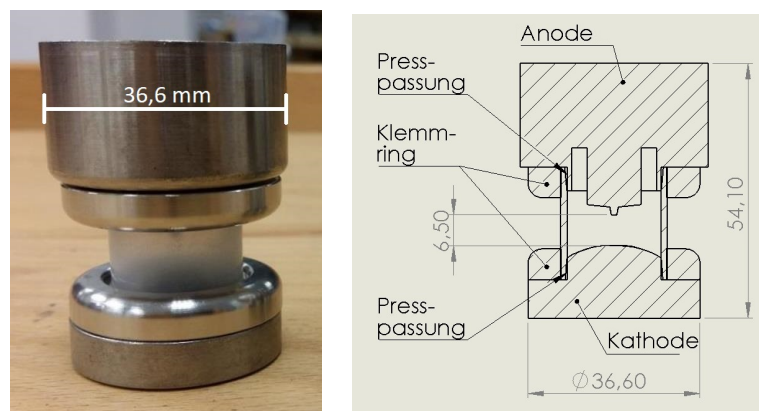


Abbildung H.1: Selbstföhriges Mikrogefäß: Foto (links) und Schnittansicht (rechts)



Abbildung H.2: Das Mikrogefäß wird innerhalb des Prozessgefäßes betrieben

Betrieb

Zur Einbringung von HSE in das Gefäßinnere werden die Anoden von MG und Selbstföhrig-Anlage auf Kontakt gefahren (Abb. H.4). Die KH wird somit

bei jeder Zustellbewegung des Hubsystems stark beansprucht und in Achsenmitte gestaucht. SelFrag empfiehlt daher, für jeden Versuch eine neue KH zu verwenden. Um Risse in der KH zu vermeiden, wird außerdem eine Pulsspannung von maximal 120 kV und eine Impulsanzahl pro KH von maximal 20 empfohlen [373]. In Abb. H.4 wird der Stromkreis (gelbe Pfeile) nach erfolgter Kontaktfahrt des Hubtisches (roter Pfeil) dargestellt. Es erfolgen drei Stumpfstoß-Kontakte zwischen: Anlagen-Anode und MG (grüne Gerade); Kathoden von MG und PG (grüner Winkel); PG-Außenmantel und Schleifkontaktring in der Anlage (blaue Geraden). Nach der Kontaktierung erfolgt die Entladung innerhalb des MG (roter Strich). Zur Kalibrierung der Elektrodendistanz für das MG wird ein Kalibrierklotz mit den Außenmassen des MG verwendet. Der Vorgang ist analog zum Standard Prozessgefäß. Analog zu Pulsversuchen im PG wird auch das MG mit Wasser und Probenmaterial befüllt. Zur Verwendung in der SelFrag-Anlage wird das MG innerhalb des PG betrieben, welches zur Isolation ebenfalls mit Wasser befüllt wird. Der weitere Vorgang ist analog zum Betrieb des reinen PG. Nachdem der Hubtisch die Anoden der Anlage und des MG auf Kontakt gefahren hat, werden HSE auf die Mischung aus Probenmaterial und Arbeitsmedium abgegeben.

H.2 Neukonstruktion des Mikrogefäßes

Versuche mit dem Mikrogefäß (MG) ermöglichen die sichere Erforschung von HSE in alternativen Prozessmedien wie etwa einer Mikroemulsion bei Normalbedingungen. MG-Versuche sind jedoch durch die Kunststoff-Hülse (KH) limitiert. Die KH kann schon nach wenigen Entladungen reißen, was zu einer

Vermischung der Inhalte von MG und PG und somit zum Versuchsabbruch führt. Ein Grund für die strukturelle Schwäche der KH könnte die unausgeglichene Wanddicke sein. Nach Vermessen von 10 Neuhülsen wurden Wanddicken von $1,4\pm 0,3$ mm gemessen. Mit einem Außendurchmesser von $22,7\pm 0,1$ mm kann die KH leider nicht durch ein genormtes, möglicherweise beständigeres Rohrhalbzeug ersetzt werden. Des Weiteren sprechen auch wirtschaftliche Gründe gegen die Verwendung der derzeitigen Konstruktion. Aufgrund mechanischer Belastung aufgrund von HSE und der Hubtisch-Kontaktfahrt, muss für jeden Versuch eine neue KH verwendet werden. Nach Abbrand der Anodenspitze muss außerdem das MG ersetzt werden. Dies ist nach ca. 300 Entladungen der Fall [374]. Als Folge der genannten Nachteile wird das MG im Rahmen einer Bachelorarbeit neu konstruiert und gefertigt [374]. Dieses neue, modulare Mikrogefäß weist gegenüber seinem Vorgänger folgende Vorteile auf:

- Die Wandstärke wurde erhöht und der Toleranzbereich leicht gesenkt, von ursprünglich $1,4\pm 0,3$ mm auf $2,3\pm 0,25$ mm [375].
- Die neue KH-Geometrie erlaubt Serien von 160 Entladungen in VE-Wasser bei 90 kV ohne sichtbare Deformation.
- Durch eine leichte Erweiterung des Hülsen-Außendurchmessers auf 25 mm kann zur Hülsenfertigung genormtes Rohrhalbzeug verwendet werden. Die KH kann nun nicht nur aus PE, sondern auch aus folgenden Kunststoffen gefertigt werden: PVC, PVC-U, HDPE, PP, POM. Kosteneinsparung beim Einsatz von PVC im Vergleich zur KH von Selfrag: 86 %.
- Verschleißbehaftete Zonen wurden als ersetzbare Einschraubteile konstruiert (Abb. H.3). Nach Abbrand der Spitze kann ein Ersatz in der hauseigenen Werkstatt gefertigt werden. Kosteneinsparung: 95 %.

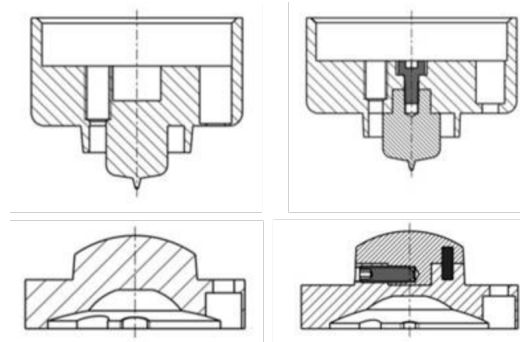


Abbildung H.3: MG bisher (links) und Neukonstruktion (rechts) nach [374].
Anode (oben) und Kathode (unten). KH dazwischen nicht abgebildet

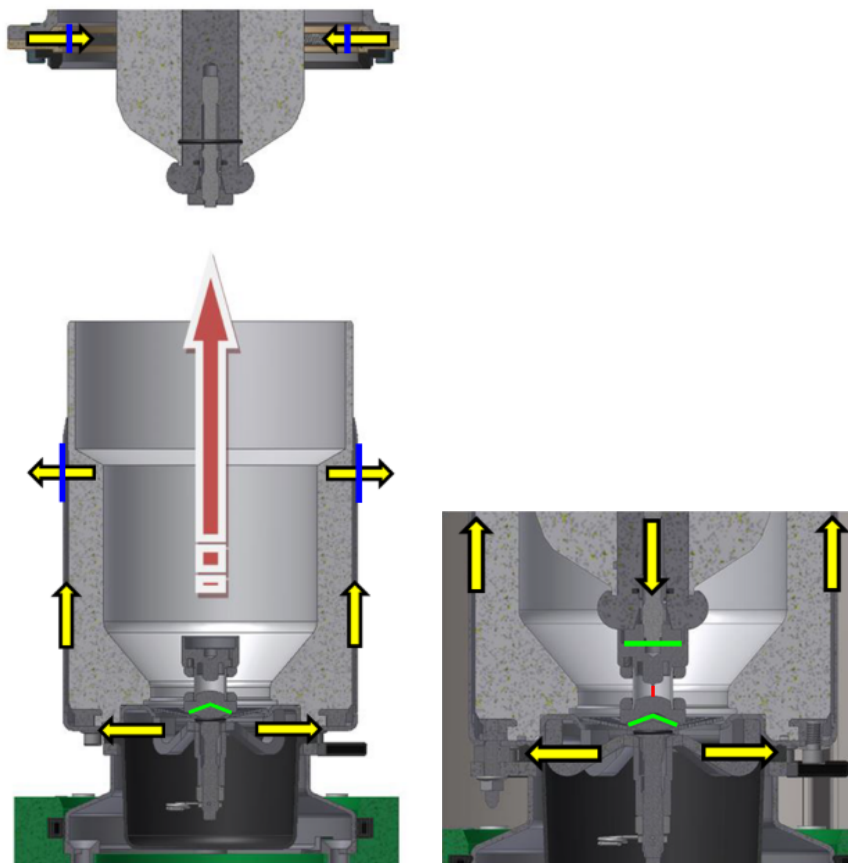


Abbildung H.4: MG im PG. Kontaktfahrt Hubtisch (roter Pfeil links) und
Arbeitsposition (rechts)

I Publikationen

In Tab. I.1 sind die Veröffentlichungen aufgelistet, welche bisher mittels Versuchen an der SelFrag-Anlage der Hochschule Pforzheim erstellt wurden.

Tabelle I.1: Publikationsliste zur SelFrag-Anlage an der HS Pforzheim.

| Datum | Autor | Typ | Ort | Titel |
|--------------------------------|--|-----------------------------------|---|--|
| 10.04. 2018 | F. Pestalozzi, S. Eisert, J. Woidasky | Journal- Beitrag (reviewed) | Recycling; Jour- nal des “Mul- tidisciplinary Digital Publishing Institute“ (MDPI) | Benchmark Com- parison of HV Discharge Separ- ation of CIS-PV by Electrohydraulic and Electrodynamic Fragmentation |
| 06.03. 2018 | F. Pestalozzi, J. H. Henze, J. P. Barz, M. Haupt, T. Hirth, J. Wo- idasky | Poster- präsentation | Jahrestreffen der ProcessNet- Fachgruppen HTT & AuW in Bremen | Spektroskopische Untersuchungen von Hochspan- nungsentladungen in Wasser |
| 27.02. 2018 | F. Pestalozzi, J. H. Henze, J. P. Barz, M. Haupt, T. Hirth, J. Wo- idasky | Poster- präsentation | “24 Stunden für Ressourcen- effizienz” Der dritte Ressourcen- effizienz-Kongress für Nachwuchs- forscherinnen und Nachwuchsfor- scher | Spektroskopische Untersuchungen von Hochspan- nungsentladungen in Wasser |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | |

Tabelle I.1 – Fortsetzung

| Datum | Autor | Typ | Ort | Titel |
|--------------------------------|--|--|--|--|
| 10.04. 2017 | K. Ostertag, J. Woidasky, P. Warnke, F. Pestalozzi, S. Hilgen- dorf, A. Bleicher | Beitrag in einer TV- Hochschul- Veröffent- lichung | Hochschule Pforz- heim Magazin (Baden TV), Hochschule Pforz- heim, Deutsch- land | Interviewbeiträ- ge im Rahmen des zweiten Ressourcen- effizienz- Kongresses für Nachwuchsfor- scherinnen und Nachwuchsforscher |
| 23.03. 2017 | F. Pestalozzi, J. Woidasky, T. Hirth | Wissen- schaftlicher Fachvortrag (Abstract reviewed) | DECHEMA Pro- cessNet, Jahres- treffen Frankfurt II | Einsatz der elek- trodynamischen Fragmentierung zum Recycling von Werkstoffverbun- den |
| 14.02. 2017 | F. Pestalozzi | Poster- präsentation | “24 Stunden für Ressourcen- effizienz” Der zweite Ressourcen- effizienz-Kongress für Nachwuchs- forscherinnen und Nachwuchsfor- scher | Einsatz der Elek- trodynamischen Fragmentierung zum Recycling von Werkstoffver- bunden, Hoch- schule Pforzheim, Deutschland |
| 10.11. 2016 | F. Pestalozzi, J. Woidasky, T. Hirth | Wissen- schaftlicher Fachvor- trag und Tagungs- bandbeitrag (reviewed) | Recy & Depo- Tech, Montanuni- versität Leoben, Österreich | Einsatz der elek- trodynamischen Fragmentierung zum Recycling von Werkstoffverbun- den |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | |

Tabelle I.1 – Fortsetzung

| Datum | Autor | Typ | Ort | Titel |
|--------------------------------|---|---|--|--|
| 04.05. 2016 | P. Mativenga, N. Shuaib, J. Howarth, F. Pestalozzi, J. Woidasky | Journal- Beitrag (reviewed) | CIRP Annals - Manufacturing Technology, Paris, Frankreich | High voltage frag- mentation and mechanical re- cycling of glass fibre thermoset composite |
| 02.03. 2016 | F. Pestalozzi | Wissen- schaftlicher Fachvortrag | “24 Stunden für Ressourcen- effizienz” Der erste Ressourcen- effizienz-Kongress für Nachwuchs- forscherinnen und Nachwuchsfor- scher | Selektive Elek- trodynamische Fragmentierung zur Trennung von Werkstoffver- bunden, Hoch- schule Pforzheim, Deutschland |
| 01.02. 2016 | J. Woidasky | Beitrag in einer BMBF- Veröffent- lichung | BMBF-Broschüre “Forschung an Fachhochschulen” Bestell-Nr.: 31132 | Auf Schatzsuche im Elektroschrott - Zuarbeit und Bereitstellung von Bildmaterial |
| 08.10. 2015 | F. Pestalozzi, J. Woidasky | Wissen- schaftlicher Fachvortrag | Ressourcen- effizienz- und Kreislaufwirt- schaftskon- gress Baden- Württemberg, Liederhalle Stutt- gart, Deutschland | Selektive Elek- trodynamische Fragmentierung von Elektroaltgerä- ten |
| 22.01. 2015 | J. Woidasky | Beitrag in ei- ner Wochen- zeitschrift | DIE ZEIT For- schungswelten - Spezial des Zeitverlages | Fachhochschulen auf dem Vormarsch - Zuarbeit und Bereitstellung von Bildmaterial |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | |

Tabelle I.1 – Fortsetzung

| Datum | Autor | Typ | Ort | Titel |
|----------------|--|--|---|---|
| 04.12. 2014 | F. Pestalozzi, J. Woidasky, T. Hirth | Wissen- schaftlicher Fachvortrag | Selbfrag Anwender- workshop, Hoch- schule Pforzheim, Deutschland | Selektive Elektro- dynamische Frag- mentierung zur Rückgewinnung von Wertstoffen. Anwendungsbei- spiel Elektronik |
| 27.05. 2014 | J. Woidasky, F. Pestalozzi | Beitrag in einer TV- Hochschul- Veröffent- lichung | Hochschule Pforz- heim Magazin (Baden TV), Hochschule Pforz- heim, Deutsch- land | Interviews zu Molecular Sor- ting und Elek- trodynamischer Fragmentierung |

J Recherche

Tabelle J.1: Recherche zu Vergleichsstudien zwischen EDF und EHF im Januar 2018

| Rechercheportale | Suchbegriffe DE | Suchbegriffe EN |
|--|---|--------------------------------------|
| Universitätsbibliothek Stuttgart [369] | Fragmentierung ODER Zerkleinerung | fragmentation ODER comminution |
| KIT-Katalog Plus [368] | SelFrag ODER elektro- dynamisch | Selfrag ODER electro- dynamic |
| Springer Link [376] | ImpulsTec ODER elek- trohydraulisch | Impulstec ODER elec- trohydraulic |
| Wiley [377] | Vergleich ODER Benchmark | comparison ODER benchmark |
| Elsevier [378] | | |

Literatur Primärsektor

In Tab. J.2 werden die im Rahmen dieser Arbeit recherchierten Veröffentlichungen zur Fragmentierung mittels Elektropulsverfahren im Primärsektor, mit Ausnahme des Einsatzes zur geochronologischen Datierung, aufgelistet. Stichtag der letzten Aktualisierung dieser Literaturrecherche ist der 02.11.2018.

Tabelle J.2: Veröffentlichungen zum Einsatz von HSE im Primärsektor. Arbeitsgruppenamen entspricht häufigstem Erstautor, Alt-Neu bei Wechsel.

| Jahr, Quelle, Typ | Land | Institution | Autor, Gruppe | Material, Ergebnisse |
|--------------------------------|-------------|--------------------------------|----------------------|---|
| 1995 [117] EDF | CAN | CANMET-MMSL | Ruda-shevsky | Liberation von Diamanten und PGM |
| 1996 [135] EDF | USA | North Dakota State University | Saini | Liberation von Fossilien, schonend und vollständig |
| 1999 [31] EDF | GBR | Imperial College London | Andres | Kontaminationsarme Zerkleinerung von Eisenerzen (Magnetit, Hämatit) |
| 2001 [42] EDF | GBR | Imperial College London | Andres | Hämatit, PGM-/ und Sulfiderze, EDF erreicht im Vergleich mit MZ höhere Liberation und geringeren Feinanteil |
| 2001 [41] EDF | GBR | Imperial College London | Andres | PGM-Erz, EDF-Energieverbrauch von Elektrodenkonfiguration und Impuls-Wellenform abhängig |
| 2003 [118] EDF | CAN | CANMET-MMSL | Ruda-shevsky | Freisetzung von PGM |
| 2007 [141] EDF | CHE | Universität Bern | Giese | Geochronologische Datierung, Grundlagen. |
| 2007 [136] EDF | CHE | Geneva, Natural History Museum | Giese | Vorteile der EDF zur Liberation von Mineralen im Vergleich zur MZ: Schonend, kontaminationsarm, staubfrei, geringer Feinanteil. |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | |

Tabelle J.2 – Fortsetzung

| Jahr, Quelle, Typ | Land | Institution | Autor, Gruppe | Material, Ergebnisse |
|-------------------|------|---------------------------------|---------------|---|
| 2009 [142] EDF | CHE | Universität Bern | Giese | Geochronologische Datierung, Grundlagen. |
| 2010 [43] EDF | GBR | Imperial College London | Andres | Liberation von Gold- und Silbererzen |
| 2010 [213] EDF | DEU | Dorfner Analysen- zentrum | Brandt | Erzaufbereitung, Aufkonzentrierung des Lithiumgehalts |
| 2011 [211] EDF | AUS | University of Queensland | Wang - Zuo | Erze, Vorschwächung mittels EDF ermöglicht ggb. reiner MZ bis 24% Energieeinsparung in nachfolgendem Mahlprozess |
| 2012 [209] EDF | NOR | NTNU | Martello | Aufbereitung von Quarz zur Minimierung von Verunreinigungen |
| 2012 [27] EDF | AUS | University of Queensland | Wang - Zuo | Erze (Cu, Au, PGM) / Ggb. MZ erreicht EDF grobkörnigeren Aufschluss und höhere Liberation |
| 2012 [45] EDF | AUS | University of Queensland | Wang - Zuo | Sulfid-/ und Platin-Erze / Höhere Aufkonzentrierung in Feinkorn <0,3mm mittels EDF ggb. MZ. Numerische Simulation stützt Hypothese erhöhter Selektivität aufgrund höherer E-Feld Intensität um Mineraleinschlüsse hoher Permittivität. |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle J.2 – Fortsetzung

| Jahr, Quelle, Typ | Land | Institution | Autor, Gruppe | Material, Ergebnisse |
|--------------------------------|------|--|---------------|---|
| 2013 [210] EDF | ESP | Ingenieros de Minas Madrid | Arribas | Aufbereitung von Quarz-Erz zur Entfernung von Verunreinigungen |
| 2013 [137] EDF | AUS | University of Queensland | Wang - Zuo | Mathematische Beschreibung der Vorschwächung von Erzen mittels EDF |
| 2013 [46] EDF | GBR | University of Exeter | Wielen | Einfluss der Parameterwahl, Eduktgröße und Gesteinseigenschaften auf die EDF |
| 2014 [138] EDF | IRN | Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran | Razavi-an | Vorschwächung von Phosphaterz zur Energieeinsparung nachfolgender MZ |
| 2014 [10] EDF | DEU | TU Bergakademie Freiberg | Sperner | Geochronologische Datierung, Grundlagen |
| 2014 [34] EDF | AUS | University of Queensland | Wang - Zuo | Vorschwächungswirkung von Durchschlagsverlauf und Position metallischer Bestandteile abhängig |
| 2014 [139] EDF | AUT | Universität Salzburg | Weidinger | Bergsturzmaterial, schonende Aufbereitung zur Grundlagenforschung |
| 2015 [44] EDF | AUS | Univ. of Queensland | Wang - Zuo | Kupfererz |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | |

Tabelle J.2 – Fortsetzung

| Jahr, Quelle, Typ | Land | Institution | Autor, Gruppe | Material, Ergebnisse |
|--------------------------------|------|---|---------------|---|
| 2015 [21] EDF | AUS | University of Queensland | Wang - Zuo | Chalcopyrit / Ggb. MZ führt EDF zu erhöhter Oberflächenveränderung. Bzgl. nachfolgender Cu-Gewinnung überwiegt der Vorteil verbesserter Cu-Liberation mittels EDF |
| 2015 [212] EDF | AUS | University of Queensland | Wang - Zuo | Kupfererz / EDF zur kombinierten Vorschwächung und Aufkonzentrierung des Cu-Gehalts vor MZ. Herausforderungen: Erz-Variationen und Hochskalierung |
| 2015 [49] EDF | AUS | University of Queensland | Wang - Zuo | Kupfererz / Aufkonzentrierung des Cu-Gehalts mittels EDF, Liberation steigt mit η_{PF} an |
| 2016 [215] EDF | CHN | China University of Mining and Technology | Yan | Anthrazitkohle / Mit steigender Spannung nehmen Zerkleinerungsgrad und Porosität zu. Kumulatives Porenvolumen nimmt mit stetig steigender Spannung zunächst zu und dann wieder ab |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | |

Tabelle J.2 – Fortsetzung

| Jahr, Quelle, Typ | Land | Institution | Autor, Gruppe | Material, Ergebnisse |
|-------------------|------|---|---------------|--|
| 2016 [214] EDF | CHN | China University of Mining and Technology | Yan | Anthrazitkohle / Entladungen durch Proben in Luft erhöhen Porosität. EDF ermöglicht optimierte Gewinnung von Flözgas aus Kohle |
| 2017 [140] EDF | AUT | Montan-univ. Leoben | Tschugg | Industriemineral, Energieeinsparungspotential durch elektrodynamische Vorschwächung aufgezeigt |
| 2017 [216] EDF | CHN | China University of Mining and Technology | Yan | Methan aus Kohleschichten, Pulsbehandlung erhöht Porenvolumen und verbessert den Gasfluss |

Literatur Sekundärsektor

In Tab. J.3 werden die im Rahmen dieser Arbeit recherchierten Veröffentlichungen zur Fragmentierung mittels Elektropulsverfahren im Sekundärsektor aufgelistet. Stichtag der letzten Aktualisierung dieser Literaturrecherche ist der 02.11.2018.

RECHERCHE

Tabelle J.3: Veröffentlichungen zum Einsatz von HSE im Sekundärsektor. Arbeitsgruppenamen entspricht häufigstem Erstautor, Alt-Neu bei Wechsel

| Jahr, Quelle, Typ | Land | Institution | Autor, Gruppe | Material, Ergebnisse |
|--------------------------------|-------------|--|----------------------|---|
| 1998 [220] EDF | DEU | Forschungszentrum Rossendorf e. V. | Nebe- lung | Beton, Abtrag Reaktorverkleidung zur Dekontamination |
| 1999 [222] EDF | DEU | Forschungszentrum Karlsruhe | Bluhm | Beton, Abtrag Reaktorverkleidung zur Dekontamination |
| 1999 [221] EDF | JPN | Akita University | Fujita | Beton, Freilegung von Einschlüssen: Glaskugeln, Eisenstangen |
| 2000 [40] EDF | DEU | Forschungszentrum Karlsruhe | Bluhm | Beton, Verbundauftrennung. MVA-Schlacke, Reduktion Eluatwerte. EAG, Abtrennung metallische Komponenten. |
| 2001 [223] EDF | JPN | Akita University | Fujita | Beton, Mörtel und Granit in Wasser oder Öl. Energieaufwand zur Verbundauftrennung mittels EDF geringer als bei MZ |
| 2002 [224] EDF | JPN | Akita University | Fujita | Beton, Silizium mit Kieselsäure, Nägel in Holz, LCD-Bildschirme / Verbundauftrennung entlang Materialgrenzen möglich |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | |

Tabelle J.3 – Fortsetzung

| Jahr, Quelle, Typ | Land | Institution | Autor, Gruppe | Material, Ergebnisse |
|--------------------------------|------|---|---------------|---|
| 2002 [233] EDF | JPN | Akita University | Fujita | LCD-Bildschirme, Rückgewinnung der Flüssigkristalle und Filme von Glasplatten mittels Destillation |
| 2002 [379] EDF | DEU | Technische Universität Berlin | Töpfl | Mikroorganismen, Pasteurisation von Fruchtsäften |
| 2006 [13] EDF | DEU | Forschungszentrum Karlsruhe | Bluhm | Beton, Verbundauftrennung und mögliche Skalierung |
| 2007 [36] EDF | JPN | Kumamoto University | Akiyama | Beton, Verbundauftrennung und Einfluss von Lufteinschlüssen. Algen-Abtrag durch elektr. erzeugte Radikale und Kollaps intrazellulärer Gasvesikel. |
| 2011 [225] EDF | CHE | Selfrag AG | Weh | Beton, Verbundauftrennung qualitativ |
| 2013 [226] EDF | FRA | Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) | Menard | Beton, Vorschwächung im Vergleich zu reiner MZ |
| 2013 [242] EDF | CHE | Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) | Roux | CFK, Aufschluss und erneuter Einsatz von thermoplastischem CFK am Beispiel Türscharnier Helikopter |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | |

Tabelle J.3 – Fortsetzung

| Jahr, Quelle, Typ | Land | Institution | Autor, Gruppe | Material, Ergebnisse |
|--------------------------------|------|---|---------------|---|
| 2014 [47] EDF | CHE | Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) | Roux | CFK, Erweiterung von [242] mit Schädigungsmechanismus |
| 2014 [227] EDF | DEU | Fraunhofer IBP | Seifert | Beton, Liberation und Vergleich EDF-MZ. CFK, SEM Bilder zur Faser-Freilegung. MVA-Schlacke, Auftrennung in 5 Stoffgruppen. |
| 2015 [231] EDF | DEU | Fraunhofer IBP | Seifert | MVA-Schlacke / Schwermetalle im Feinanteil angereichert, Chloride und Sulfate mit Prozesswasser ausgewaschen, zu deponierendes Schlackevolumen halbiert |
| 2015 [234] EDF | CHN | China University of Mining & Technology, Xuzhou | Duan | EAG, Kupfer aus Leiterplatten |
| 2015 [228] EDF | DEU | Fraunhofer IBP | Seifert | Beton, ökobilanz Vergleich Primärgewinnung und Aufbereitung mittels EDF |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | |

Tabelle J.3 – Fortsetzung

| Jahr, Quelle, Typ | Land | Institution | Autor, Gruppe | Material, Ergebnisse |
|-------------------|------|---------------------------------------|---------------|--|
| 2015 [22] EDF | CHE | Selfrac AG | Weh | MVA-Schlacke, Erste Industrieanlage mit 3 t/h Durchsatz erhöht Metallausbeute von 60 auf 96 % |
| 2015 [243] EDF | CHE | Selfrac AG | Weh | CFK, Skalierungsversuche mittels Pilotanlage |
| 2016 [229] EDF | CHE | Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) | Keller | Beton, Vergleich mechanischer Eigenschaften von Recycling-Beton nach EDF und MZ |
| 2016 [235] EDF | BEL | University of Liege | Martino | Leiterplatten. Bei kontinuierlich steigendem Energieeintrag: Aufgebrachte Komponenten abgetrennt, Cu-Bahnen freigelegt, Leiterplatte zerkleinert |
| 2016 [241] EDF | GBR | University of Manchester | Mativenga | GFK / Verbundauftrennung mittels EDF im Vergleich zu MZ sauberer und mit größerer Faserlänge, jedoch unter höherem Energieaufwand |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle J.3 – Fortsetzung

| Jahr, Quelle, Typ | Land | Institution | Autor, Gruppe | Material, Ergebnisse |
|--------------------------------|------|--|---------------|--|
| 2016 [14] EDF | CHE | Selfrag AG | Weh | MVA-Schlacke, Optimierung industriellen Einsatzes der EDF durch Weiterentwicklung von HV-Generatoren, Prozesszone und Elektrodendesign sowie Aufbereitung des Prozesswassers |
| 2017 [236] EHF | DEU | Fraunhofer Gesellschaft + ImpulsTec GmbH | Bittner | Patent zum Recycling v. Kompositwerkstoffen insb. Solarmodulen mittels EHF / Hochwertiges, eisenarmes Frontglas wird von Rückseitenglas isoliert, Verbundtrennung Glas-Halbleiter-Polymerfolie |
| 2017 [23] EHF | DEU | ImpulsTec GmbH | Bokelmann | Entschichtung galvanisch verchromter Zierleisten. Entstückung von Leiterplatten aus EAG |
| 2017 [232] EDF | POL | Jagiellonian University | Kowalski | MVA-Schlacke / EDF als Trennverfahren zur verbesserten Separation vorgeschlagen |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | |

Tabelle J.3 – Fortsetzung

| Jahr, Quelle, Typ | Land | Institution | Autor, Gruppe | Material, Ergebnisse |
|--------------------------------|------|---|---------------|---|
| 2017 [237] EDF | BEL | University of Liege | Martino | EAG / Entstückung von Leiterplattensegmenten ermöglicht Aufkonzentrierung werthaltiger Komponenten, Entstückung abhängig von Energieeintrag |
| 2017 [238] EDF | BEL | University of Liege | Martino | EAG / Entstückung von Leiterplattensegmenten, EDF erzeugt ggb. MZ einen geringeren Feinanteil, Optimierung des Energieaufwandes durch Kombination aus EDF zur Entstückung mit anschließender MZ |
| 2017 [230] EDF | FRA | Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) | Menard | Beton, Laborproben und Ausschuss aus Bauwirtschaft, Vergleich der Liberation |
| 2017 [244] EHF | DEU | ImpulsTec GmbH | Orzol | CFK-Produktionsabfälle (Audi AG) / Freigelegte C-Fasern werden durch Druckwellen stark verkürzt (Qualitätsverlust), weshalb C-Fasern so schnell wie möglich nach deren Freilegung aus der Reaktionszone entfernt werden müssen. |
| Fortsetzung auf nächster Seite | | | | |

Tabelle J.3 – Fortsetzung

| Jahr, Quelle, Typ | Land | Institution | Autor, Gruppe | Material, Ergebnisse |
|-----------------------|------|---|---------------|---|
| 2017 [245] EDF | CHE | Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) | Roux | CFK-Türangel eines Helikopters / Vorteil: Geringerer Verschleiß bei Recycling mittels EDF ggb. MZ. Nachteil: Lokaler Polymerverlust durch thermische Pyrolyse reduziert Matrix-Adhäsion von Recyclingfasern. Bruchlast von Recycling-Bauteil nach EDF um 17% geringer als Neuteil. |
| 2018 [239] EDF | JPN | Waseda University | Owada | EAG / EDF-1: 100% Ta-Kondensatoren zerstörungsfrei von Leiterplatte abgelöst. EDF-2: 95% Liberation der KST-Gehäuse ggb. 46% mittels MZ. Max. Leifähigkeit des Arbeitsmediums für EDF = 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ |
| 2018 [240] EDF+EHF | DEU | Hochschule Pforzheim | Pestalozzi | PV (Typ CIS) / Verbundtrennung sowohl mit EHF, als auch EDF möglich. Liberation nicht von Spannung, sondern nur von umgesetzter Energie abhängig. In diesem Fall ist EHF als anlagentechnisch günstigerer Pulsbereich der EDF vorzuziehen |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle J.3 – Fortsetzung

| Jahr, Quelle, Typ | Land | Institution | Autor, Gruppe | Material, Ergebnisse |
|-------------------|------|-----------------------------|---------------|---|
| 2018 [246] EHF | DEU | TU Bergakademie Freiberg | Leißner | <p>Duktile Verbundwerkstoffe: Verzinkte KST, CFK, Elektrodenfolien aus Li-Ionen-Batterien / Liberation komplexer Strukturen mit herkömmlicher Shredder-Technologie vergleichbar. Bruch-Wirkungsgrad der EHF duktiler Verbundwerkstoffe zu 12–35% bestimmt. Derzeit sind EHF-Anlagen (Labor-Batch) ggb. MZ zum Recycling duktiler Materialien nicht konkurrenzfähig.</p> |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Abnehmende Anzahl und Größe von Fehlstellen aufgrund von Zerkleinerungsvorgängen nach [24, 28] | 5 |
| 2.2 | Aufprallzerkleinerung mittels Hammer. Eigene Darstellung nach [30]. Die Größe freigelegter Partikel war abhängig von der eingebrachten Energiedichte (rote Halbkreise) | 6 |
| 2.3 | (a) Zeitliche Entwicklung einer Plasmaentladung in Wasser nach [54]; (b) Streamerwachstum inkl. Entladungsvorgang nach [55] | 10 |
| 2.4 | Funktionsweise eines Marx-Generators nach [5, 56]. Ladezustand (oben) und Entladungsverlauf (unten) | 11 |
| 2.5 | Stoßkennlinien für Wasser und Festkörper nach [5]. Unterteilung in EHF und EDF am Schnittpunkt | 16 |
| 2.6 | Ablauf der elektrodynamischen Fragmentierung nach [48] | 17 |
| 2.7 | Plasmastreamer in Handyhülle eingepreßt (Nokia 6210) | 17 |
| 2.8 | HSE (gezackte Linie) löst Druckschwankungen aus (Kreisbögen), welche Materialprobe (Kreis) fragmentieren. Kraftwirkung (Pfeile) bei (a) EDF und (b) EHF nach [10] | 19 |
| 2.9 | Schematischer Aufbau einer Anlage zur EDF nach [108] | 24 |
| 2.10 | EDF-Laboranlagen. (a) Erste Generation “LAURA” (2006, Ammann AG [101]). (b) Zweite Generation “Lab S2.1” (2009, SelFrag AG [105]) | 28 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.11 | Publikationen zu Anwendungen von Elektropulsverfahren im Primärsektor. Kreisfläche proportional zur Anzahl Publikationen. | 35 |
| 2.12 | Pulswirkungsgrad η_{PF} (hier als C_{ET} bezeichnet) in Abhängigkeit des Kupfergehaltes nach [49]. | 39 |
| 2.13 | Publikationen zu Anwendungen von Elektropulsverfahren im Sekundärsektor. Kreisfläche proportional zur Anzahl Publikationen. | 40 |
| 3.1 | (a) SelFrag-Anlage mit Prozessgefäß im Behandlungsraum; (b) Bedienoberfläche | 49 |
| 3.2 | SelFrag Prozessgefäß. (a) Foto; (b) Schnittansicht durch Einsatzbehälter ohne Stahlmantel, Anode ist Teil der Anlage . . . | 51 |
| 3.3 | Technische Zeichnung der Positionierhilfe (PH) | 52 |
| 3.4 | PH (a) Einbau im PG zwischen Anode (A) und Kathode (K), Elektrodenabstand d (blau). Presssitz (lila) mittels Klebeband (grün); (b) Spalt zwischen PH und Kathode | 53 |
| 3.5 | Pulsstreuung ohne (a) und mit PH (b). Die Entladungen verlaufen in beiden Fällen v.a. über Kathodenspitze (K, rot). Wenige Entladungen über Bodenbereich B resp. Positionierhilfe PH. | 54 |
| 3.6 | Parameterübersicht mit zentralen Kennwerten dieser Arbeit . . | 67 |
| 3.7 | Schemazeichnungen der Steckergeometrien G1 (a) und G2 (b). Metalleinschlüsse (rot) in Matrix aus PBT GF30 (grau) | 71 |
| 3.8 | DPV-Probenmaterial vom Typ CdTe. (a) Foto; (b) Maßstabsähnlicher Schichtaufbau nach [251, 289–296] | 72 |
| 3.9 | (a) SEM-Aufnahme inkl. Schichtaufbau von CdTe-DPV nach [292] als Referenz für (b) Schichtdickenmessung [297] | 72 |

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| | |
|---|-----|
| 3.10 (a) Schichtaufbau von CIS-DPV nach [298] als Referenz für (b) Schichtdickenmessung [297] | 73 |
| 3.11 DPV-Probenmaterial vom Typ CIS/CIGS. (a) Foto; (b) Maßstabs- ähnlicher Schichtaufbau nach [289, 293, 295, 298–301] | 74 |
| 3.12 Zuschnitt eines GFK-Rotorblattsegments einer Windkraftan- lage (links) in einzelne Streifen (rechts). Schnitte senkrecht zur Wölbung | 76 |
| 3.13 GFK-haltige Proben aus Rotorblattsegment. (a) Probenstück der Kategorie a; (b) Massenverteilung der Kategorien a,b,c nach [303] | 76 |
| 3.14 D_{Loch} bei EHF von GFK maximaler Grundfläche nach (a) P=128 und (b) P=512 bei U=130 kV. (c) Schema mit Schicht- dicke t | 77 |
| 4.1 Konfigurationen zur Maximierung des EDE (a, K1) und EHE (b, K2) mit PH | 94 |
| 4.2 Detailansichten der Konfigurationen zur Maximierung des EDE (a, K1) und EHE (b, K2) mit PH | 94 |
| 4.3 Konfigurationen zur Maximierung des EHE (a, K3) sowie zur Effektüberlagerung (b, K4) ohne PH | 95 |
| 4.4 Detailansichten der Konfigurationen zur Maximierung des EHE (a, K3) sowie zur Effektüberlagerung (b, K4) ohne PH | 96 |
| 4.5 Aufsicht mit Kathodenspitze (K, rot) und Bodenbereich (B, blau) und beispielhafter Position einer Bruchkugel (BK, weiß) zum Vergleich der Querschnittsflächen | 107 |
| 4.6 Ziel-/ und Durchschnitts-Spannung bei $f = 1$ Hz (grau) und $f = 5$ Hz (blau). Streubreiten mittels schraffierter Bereiche dargestellt. Versuche mit PH (a) und ohne PH (b) | 108 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.1 | η_{PF} als Funktion von U. Zwei Vorversuchsreihen in VE-Wasser mit Elektrodenabstand $d=\{10, 25\}$ mm | 112 |
| 5.2 | Effektdiagramme des Kennwertes η_{PF} mit PH bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik. Zahlenwerte in Tab. B.5 (Glas) und Tab. B.6 (Keramik). | 112 |
| 5.3 | Effektdiagramme des Kennwertes η_{PF} ohne PH mit BK bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik. Zahlenwerte in Tab. B.5 (Glas) und Tab. B.6 (Keramik). | 113 |
| 5.4 | Elektrodenabstand d und Entladungsdistanz im Wasser d_W bei Versuchen mit PH. (a) d_W bei Pos- erhöht; (b) d_W bei Pos+ unverändert | 119 |
| 5.5 | Effektdiagramme des Kennwertes Z mit PH bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik. Zahlenwerte in Tab. B.5 (Glas) und Tab. B.6 (Keramik). | 120 |
| 5.6 | Effektdiagramme des Kennwertes Z ohne PH bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik. Zahlenwerte in Tab. B.5 (Glas) und Tab. B.6 (Keramik). | 121 |
| 5.7 | Effektdiagramme des Kennwertes η_B mit PH bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik. Zahlenwerte in Tab. B.5 (Glas) und Tab. B.6 (Keramik). | 122 |
| 5.8 | Effektdiagramme des Kennwertes η_B ohne PH bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik. Zahlenwerte in Tab. B.5 (Glas) und Tab. B.6 (Keramik). | 123 |
| 5.9 | Z in Abhängigkeit von η_{PF} bei Versuchen ohne PH mit unterschiedlicher Anzahl Bruchkugeln BK | 133 |
| 5.10 | Steckergeometrien G1 und G2, Korngrößenverteilung nach Zerkleinerung mittels Schneidmühle und SelFrag | 138 |

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| | | |
|------|--|-----|
| 5.11 | Korngrößenverteilung aus Filtration und Siebanalyse von (a) Glasbruchmasse; (b) Tellurmasse nach Fragmentierung bei 120 und 200 kV | 142 |
| 5.12 | Korngrößenverteilung aus Filtration und Siebanalyse von (a) Glasbruchmasse; (b) Indiummasse | 145 |
| 5.13 | In-Konzentration aus Filtration (a) und Siebanalyse (b) mit Durchschnitt aus MZ (Strichlinie) | 145 |
| 5.14 | Verteilung der Indiummasse bei einzelnen Versuchsreihen . . . | 146 |
| 5.15 | L abhängig von (a) In-Restanhaftung an EVA und (b) D_{50} . . | 147 |
| 5.16 | (a) Indium Wiederfindungsrate und (b) Pulswirkungsgrad η_{AP} bei Fragmentierung von CIS-DPV | 148 |
| 5.17 | Fragmentierung einer Probe der Kategorie a bei 150 kV nach [303] mit v.l.n.r. ansteigender Pulsanzahl. $P = 256, 512$ und 1024 | 151 |
| 5.18 | Harzanteil nach EDF und MZ von GFK nach [241] | 152 |
| 5.19 | SEM Aufnahmen von Glasfasern nach [241]. (a) Unverarbeitete Fasern, (b) nach 500 und (c) 2000 Pulsen bei 160 kV, (d) nach MZ | 153 |
| 5.20 | Glasfasern (links) und Carbonfasern (rechts) nach einer EDF von GFK und CFK | 155 |
| 5.21 | CFK Probenstück mit einer Grundfläche von $59 \times 59 \text{ mm}^2$. EDF mit 128 (links) und 512 Pulsen (rechts) bei $U=130 \text{ kV}$. | 155 |
| 5.22 | Bei der Fragmentierung von GFK und CFK maximaler Grundfläche nimmt $E_{P,tot}/A_{Zyl}$ mit steigendem Lochdurchmesser zu. | 156 |
| 5.23 | Siebdurchgang von Kupferkies nach $P=0$ bis 70 | 159 |
| 5.24 | Verteilung der Cu-Masse nach Fragmentierung von Kupferkiesprobe mittels 70 Pulsen bei $U=200 \text{ kV}$ | 159 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.25 | Funkenwirkungsgrad η_{PF} als Funktion der Probenmasse m bei EDF unterschiedlicher Probenmaterialien | 162 |
| 5.26 | EDF einer Probe aus Komponenten unterschiedlicher relativer Permittivität (ϵ_r - je dunkler, desto höher). Qualitativer Verlauf der E-Feldlinien (a) und der Entladung (b). Eigene Abbildung nach [12] | 163 |
| 5.27 | Erreichte Liberation als Funktion der Grenzflächenpolarisation unterschiedlicher Probenmaterialien | 167 |
| 5.28 | Zerkleinerungsverlauf des SelFrag-Verfahrens im Vergleich mit herkömmlichen Mahlverfahren bei unterschiedlichem D_{Mahl} nach [339–342] | 169 |
| 5.29 | Zerkleinerung mittels HSE. Hypothese zur Aufteilung in EDE und EHE: Höherer Anteil an EDE bei hohem \overline{D}_{50} (a) im Vergleich zu geringerem \overline{D}_{50} (b). | 172 |
| 5.30 | Qualitative Zerkleinerungswirkung pro umgesetzter Zerkleinerungsenergie beim Einsatz von HSE. Eigene Darstellung . . . | 172 |
| A.1 | Äquivalentdurchmesser und Schwingungshöhenmessung | 218 |
| A.2 | Faserlängenanalyse mittels Software GSA Image Analyser (GSA GmbH, Rostock, DEU). Bild-Kalibrierung (a); Objekterkennung mittels Kontrastunterschieden (b) | 218 |
| A.3 | XRF-Gerät der Hochschule Pforzheim. (a) Handgerät; (b) Nach Einklinken im Containment | 219 |
| A.4 | Relative Gewichtsabnahme von Gummikugeln bis $P=512$ bei $U=130$ kV | 219 |
| A.5 | Fixierung der PH im PG. (a) Klebeband für Presssitz; (b) Mit Gummihammer ins PG pressen. Aluprofil und ABS-Zylinder zur Impulsübertragung; (c) PH in PG fixiert | 220 |

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| | | |
|------|--|-----|
| A.6 | (a) Fragmentierbeständigkeit von Gummikugeln nach P=128 (links) und P=512 (rechts) bei U=130 kV; (b) Bruch der PH zwischen P=384 und P=512 | 220 |
| A.7 | Glaskugel mit Gummikugeln auf PH bei K1 (a) und K2 (b) | 220 |
| A.8 | Glas-/ und Gummikugeln ohne PH bei K3 (a) und K4 (b) | 221 |
| A.9 | Vorgehen zur Erstellung eines Effektdiagramms aus einem Yates-Versuchsplan. Faktorstufe f+ des Kennwertes η_{PF} . Werte für Glaskugeln ohne PH | 221 |
| A.10 | Effektdiagramme des Kennwertes Ψ mit PH bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik | 222 |
| A.11 | Effektdiagramme des Kennwertes Ψ ohne PH bei Proben aus (a) Glas und (b) Keramik | 222 |
| A.12 | f+: nach Durchschlag (a) kürzere Diffusion von Ionen (b), begünstigt nachfolgende Entladung stärker (c) | 222 |
| A.13 | f-: nach Durchschlag (a) längere Diffusion von Ionen (b), begünstigt nachfolgende Entladung nur geringfügig (c) | 223 |
| A.14 | Verhältnis von Indium-Aufkonzentrierung ($A_{In,1mm}$) und /-Gehalt ($G_{In,1mm}$) im Feinkorn unter 1 mm bei CIS-DPV | 223 |
| A.15 | Emissionsspektren von jeweils 20 HSE in VE-Wasser mit Spektrometern vom Typ Maya 2000 Pro (a) und Thorlabs CCS 200 (b) | 224 |
| A.16 | Plasmatemperatur nach Wien (links) und Planck (rechts *). Pulse in reinem VE-Wasser bei (a) U=150 kV und (b) U=180 kV | 225 |
| A.17 | Plasmatemperatur nach Wien (links) und Planck (rechts *) bei U=150 kV. Fragmentierung von Kupferkies (a) und CFK (b) | 225 |

| | | |
|-----|--|-----|
| C.1 | Temperatur-Messpositionen am PG (a) innen und (b) aussen. Jeweils drei Positionen für Metallteile (M) und Isolation (I) . . . | 236 |
| D.1 | Kalibrierung des PG. Kalibriernormal (a, t=20 mm) wird auf Kathodenspitze gelegt (b) und PG in Selfrac-Anlage positio- niert (c) | 238 |
| D.2 | Menü (a) und Bedienungsoberfläche (b) zur Kalibrierung . . . | 238 |
| D.3 | PG wird mit Probenmaterial und Wasser befüllt und in Selfrac- Anlage positioniert | 239 |
| D.4 | Versuchsstart über Bedienoberfläche nach Türschließung (a). Anzeige der erreichten Pulsparameter auf Display (b) | 240 |
| D.5 | Trocknung von Proben am Beispiel Kupferkies. Jeweils 3 La- gen Zellstofftücher (a) und 10 min bei 105 °C (b) | 240 |
| D.6 | Probenentnahme am Beispiel Kupferkies. Absiebung über Fass (a) und Abtropfung während 5 min (b) | 241 |
| D.7 | (a) Probenentnahme von Grenzkorn mit Druckluft; (b) Rück- führung des Prozesswassers über KST-Fass | 241 |
| E.1 | Prozessgefäß mit Modifikation für spektroskopische Messun- gen. (a) Übersicht; (b) Anschluss Lichtleiter; (c) Blende aus Aluminium-Folie | 243 |
| E.2 | Schnittansicht Prozessgefäß-Modifikation zur Spektroskopie . . | 244 |
| E.3 | (a) Gemessene Emissionsspektren; (b) Verschiebung des In- tensitätsmaximums relativ zur Blendenöffnung farblich dar- gestellt | 246 |
| E.4 | Normalisierte Emissionsspektren nach 5, 10 und 15 Pulsen bei U=110 kV in reinem VE-Wasser. d=10 mm, f=1 Hz | 246 |

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| | | |
|-----|--|-----|
| E.5 | Modellierte Plasmatemperatur für HSE in reinem VE-Wasser bei 110 kV nach Wien (links) und Planck (rechts *) | 247 |
| E.6 | Modelltemperatur, Mittelwerte und σ . (a) VE-Wasser bei U=110 / 150 / 180 kV. (b) VE-Wasser, KK und CFK bei U=150 kV . | 248 |
| F.1 | HSE bei 150 kV in Kupferkies. Glättung mittels v.l.n.r. $N_f=\{900, 950, 1000\}$ | 252 |
| F.2 | HSE bei 150 kV in Kupferkies (a) nach Glättung (b) und Abzug des Nullwertes (c) | 252 |
| F.3 | Modellierung der Plasmatemperatur bei HSE in VE-Wasser und 150 kV. (a) $T_{\text{Planck}}=8160$ K und (b) $T_{\text{Wien}}=8115$ K | 253 |
| G.1 | Hochdruck-Prozessgefäß Komponenten (links) und Zusammenbau (rechts) | 255 |
| G.2 | (a) Stoßkennlinien für Luft, Wasser, Feststoffe und Transformatoröl nach [13]. (b) Erwartetes Prozessfenster für $s\text{CO}_2$. | 256 |
| G.3 | HPG mit Leiterplatte (links) und VE-Wasser (Mitte) befüllt und Einschraubring mittels Einschraubhilfe montiert (rechts) . | 259 |
| G.4 | Anodenspitze in Isolationsstopfen mit Einschraubring (links). Abbrandspuren auf Isolationsstopfen (Mitte) und Einschraubring (rechts) | 259 |
| G.5 | Entladungsverlauf im HPG. (a) Zielverlauf durch Anode (rot), Arbeitsmedium (blau), Kathode (grün); (b) Bisheriger Verlauf durch Isolation (rot), Einschraubring (blau), Gefäßwand (grün) | 260 |
| H.1 | Selfrag Mikrogefäß: Foto (links) und Schnittansicht (rechts) . | 262 |
| H.2 | Das Mikrogefäß wird innerhalb des Prozessgefäßes betrieben . | 262 |

H.3 MG bisher (links) und Neukonstruktion (rechts) nach [374].
Anode (oben) und Kathode (unten). KH dazwischen nicht ab-
gebildet 265

H.4 MG im PG. Kontaktfahrt Hubtisch (roter Pfeil links) und
Arbeitsposition (rechts) 265

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Korngröße und Bruchenergie von Takonit-Partikeln vor und nach Mahlung in Kugelmühle nach [29] | 5 |
| 2.2 | Ausgewählte Materialparameter zu MZ nach [30] | 6 |
| 2.3 | Elektrische Durchschlagsfestigkeit E_d ausgewählter Stoffe für den EDF-Frequenzbereich mit $f = 1/t_{U_{\max}} = 2$ MHz | 13 |
| 2.4 | Liberation in [%] für Aufschluss unterschiedlicher Erztypen nach [43]. Vorzerkleinerung auf <3 mm mittels MZ und EDF mit anschließender Feinmahlung auf $D_{80} < 74 \mu\text{m}$ | 22 |
| 2.5 | Betriebsparameter und Kennwerte zur Lithotripsie nach [113]. | 26 |
| 2.6 | Skala zum Technologie-Reifegrad (TRL) nach [133] | 31 |
| 2.7 | Entwicklung von Elektropulsverfahren | 31 |
| 2.8 | Kennwerte zur Freilegung von Chalkopyrit aus Kupfererz mittels EDF und MZ (Backenbrecher) nach [21] | 36 |
| 2.9 | Freilegung von Kupfer aus Leiterplatten mittels EDF nach [234]. $U=190$ kV, $d=30$ mm, $f=5$ Hz, $P=400$ | 43 |
| 2.10 | Literaturangaben zur Aufbereitung von CFK mittels HSE. Keine Angaben bei ””. | 46 |
| 2.11 | Übersicht zum Entwicklungsstand der Recyclingtechnik ausgewählter Zielwerkstoffe | 47 |
| 3.1 | Eingabeparameter der SelFrag-Lab-Anlage nach [262] | 49 |
| 3.2 | Wärmeeintrag ins PG | 55 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 3.3 | Vergleich zwischen Wärmeeintrag und anlageninterner Funkenenergie. Mittelwerte und σ von 5 Einzelversuchen mit jeweils 500 Pulsen bei 130 kV | 55 |
| 3.4 | Vergleich der verwendeten Impulsgeneratoren | 56 |
| 3.5 | Ausgewählte Materialeigenschaften der Modell-Probenkörper. Keine Werte bei “-”. | 68 |
| 3.6 | Quantifizierung der Metallanteile im Verhältnis zur Gesamtgeometrie eines Bauteils der Steckergeometrien G1 und G2 . . | 70 |
| 3.7 | Zusammensetzung von GFK-haltigen Verbundproben aus dem Windkraftbereich | 75 |
| 3.8 | Druckfestigkeit von bidirektionalem GFK und CFK nach [304] | 77 |
| 3.9 | Waagen der Fa. Kern & Sohn GmbH | 85 |
| 4.1 | Konstante Parameter während der Modellversuche mit Kugeln aus Glas und Keramik. Äquivalenter Durchmesser ($D_{\text{äq}}$) für Keramikproben nach Gl. 4.1 auf S. 99. | 92 |
| 4.2 | Ein teilfaktorieller Versuchsplan mit vier Faktoren (P, U, f und K) und zwei Stufen (-/+) nach Yates [318] umfasst acht Einzelversuche. IDs für die hier umgesetzten Versuchspläne (V1-V4) | 93 |
| 4.3 | Versuchsparameter zur Fragmentierung von Glaskugeln bei einer Konfiguration mit und ohne PH | 96 |
| 4.4 | Versuchsparameter zur Fragmentierung von Keramikkkugeln bei einer Konfiguration mit und ohne PH | 97 |
| 4.5 | Stoßzahl (e) sowie Stoßverlustfaktor (e_V) bei Materialpaarungen der Feststoffproben Glas, Keramik und Gummi | 101 |
| 4.6 | Durchmesserwerte zur Berechnung von P_{EDE} | 106 |
| 4.7 | Berechnung von P_{EDE} in % für K2 und K3 | 106 |

TABELLENVERZEICHNIS

| | | |
|------|--|-----|
| 5.1 | Elemente und durchschnittliche Massenanteile ab >1 Gew.-% in Arbeitsstahl (1.4301, X5CrNi18-10) nach [329]. | 116 |
| 5.2 | Diffusionskonstanten für ausgewählte hydratisierte Ionen bei Normalbedingungen und unendlicher Verdünnung nach [330]. . | 116 |
| 5.3 | Übersichtstabelle mit zentralen Ergebnissen bei Faktorstufen- anstieg der Modellversuche zum Prozessverständnis. Nicht si- gnifikante Ergebnisse sind mit “n. sig.” gekennzeichnet. | 126 |
| 5.4 | Wahrscheinlichkeit elektrodynamischer Durchschläge P_{EDE} in % für K2 und K3. Resultate der Berechnung in Tab. 4.7 auf Seite 106. | 127 |
| 5.5 | Zahlenwerte zur beispielhaften Berechnung von $\Delta Z/\Delta E_Z$ für Glaskugeln bei K1. Arithmetische Mittelwerte für E_Z und Z aus je vier Einzelversuchen. Analoges Vorgehen für K2 bis K4 sowie für Keramikugeln. | 129 |
| 5.6 | Modellparameter zur Quantifizierung von Effekt-Anteilen für Versuche bei der Konfiguration K1-4 | 129 |
| 5.7 | Relative Effekt-Anteile für Modellversuche mit Glas und Ke- ramik, ausgedrückt durch das Kennwert-Verhältnis $\Delta Z/\Delta E_Z$ in $1/(J/g)$ | 131 |
| 5.8 | Gehalt und Aufkonzentrierung von Indium im Feinkorn < 1 mm nach Fragmentierung von CIS-DPV | 144 |
| 5.9 | Elektrohydraulisches Wachstum von D_{Loch} bei der Pulsbe- handlung von GFK- und CFK-Proben maximaler Grundfläche | 156 |
| 5.10 | Kennwerte schrittweiser Fragmentierung von Kupferkies . . . | 158 |
| 5.11 | Kennwertübersicht zur Fragmentierung ausgewählter Mate- rialien | 160 |

| | |
|--|-----|
| 5.12 Dichte ρ und relative Permittivität ϵ_r von Komponenten aus dem Sekundärsektor. ϵ_{met} wird mit 10^9 angenähert | 164 |
| 5.13 Volumenanteile und $\Delta\epsilon$ der Proben aus dem Sekundärsektor. “-” steht für nicht vorhandene Werkstoffe. | 164 |
| B.1 Kennwertübersicht mit Erläuterung, Quantifizierung und Begründung | 226 |
| B.2 Variablen zur Untersuchung des Zerkleinerungsverhaltens. | 228 |
| B.3 Korrekturtabelle Temperaturmessung im Wasser (T_W), PG-Isolation (T_I) und /-Mantel (T_M) verglichen mit Trockenschrank (T_S) | 229 |
| B.4 Linearer Fit zu Tab. B.3. Temperaturmessungen von Wasser (T_W), Trockenschrank (T_S) und Isolation (T_I). T_W -Zielwert bei $x_{\text{Ziel}}=2,2565$ | 230 |
| B.5 Übersichtstabelle der Kennwerte aus Modellversuchen mit Glas- kugeln. Umrechnung zu Effektwerten nach Tab. 4.2. | 230 |
| B.6 Übersichtstabelle der Kennwerte aus Modellversuchen mit Ke- ramikkugeln. Umrechnung zu Effektwerten nach Tab. 4.2. | 231 |
| B.7 Messwertpaare zu D_{50} und E_Z sowie Umrechnung zu \overline{D}_{50} und $\Delta E_Z/\Delta D_{50}$ | 231 |
| E.1 Mittelwerte der modellierten Plasmatemperatur von HSE in reinem VE-Wasser und bei Fragmentierung von Kupferkies (KK) und CFK | 247 |
| G.1 Recherche zu E_d in $s\text{CO}_2$ im März 2014. Relevanter Treffer am KIT überschneidet sich mit STN | 257 |

TABELLENVERZEICHNIS

| | | |
|-----|---|-----|
| G.2 | Experimentelle Parameter für HSE in sCO ₂ mit Elektrodenkonfiguration EK und Elektrodenradius R. Vergleich mit SelFrag in Wasser | 258 |
| I.1 | Publikationsliste zur SelFrag-Anlage an der HS Pforzheim. . . | 266 |
| J.1 | Recherche zu Vergleichsstudien zwischen EDF und EHF im Januar 2018 | 270 |
| J.2 | Veröffentlichungen zum Einsatz von HSE im Primärsektor . . | 271 |
| J.3 | Veröffentlichungen zum Einsatz von HSE im Sekundärsektor . | 276 |