



DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA PER L' AMBIENTE E IL TERRITORIO

TESI DI LAUREA

***Valutazione dell'energia spesa e delle emissioni prodotte
dai processi di riciclo dei materiali compositi in
aeronautica***



SII Deutschland
Engineering & IT

AIRBUS
GROUP



Relatore: Ch.mo Prof. Massimiliano Fabbricino
Correlatore: Dott. Ing. Tassilo Witte

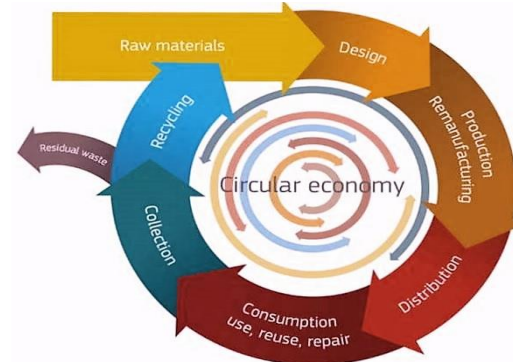
Candidato: Francesco Cianciulli
Matr.: M67/189

Definizione degli obiettivi

Fibre type	Manufacturing energy (kWh/kg)	Price (£/kg)
vCF	55 - 165	20 - 40
rCF	3 - 10	11 - 16

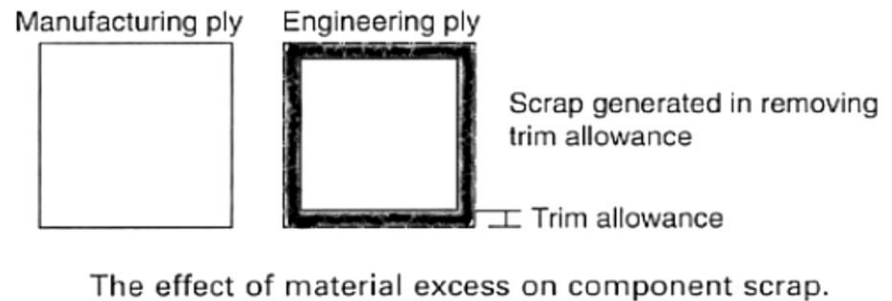
Vantaggi dei processi di riciclaggio rispetto alla fase di produzione

Creazione di un nuovo mercato di rCF



Aumentare la percentuale di riutilizzo delle fibre oltre il 10%

Riduzione degli scarti di produzione

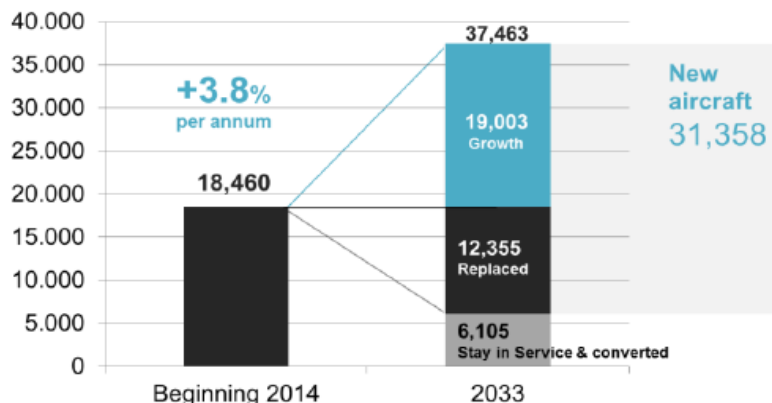


La legislazione europea sullo smaltimento dei materiali compositi

Nel 2033 12,350 aerei verranno dismessi

Più di 250,000 t di composito di fine vita

Passenger and freighter aircraft
(passenger aircraft ≥ 100 seats, freighter aircraft ≥ 10 tonnes)

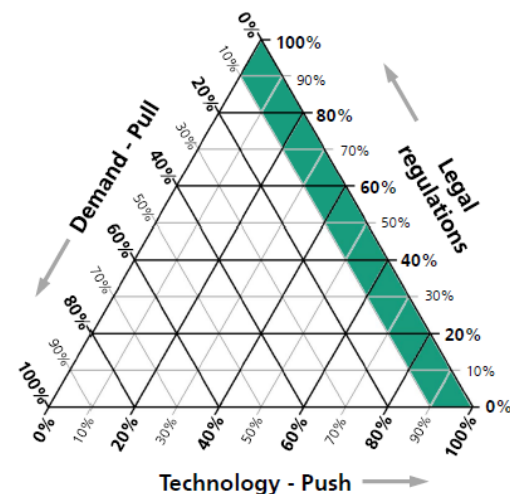


Il riuso ed il recupero delle FC dagli
scarti curati e di fine vita
dev'essere al minimo dell'85%
(progetto PAMELA)

Rifiuti

Pericoloso

- Sarti generati dalla produzione, manifattura e uso delle resine
- Frazione non curata proveniente dalla frazione leggera del taglio e dal dimensionamento delle componenti
- Liquidi ritardanti e vernici presenti negli scarti non curati e nelle componenti di fine vita rispettivamente



Non pericoloso

- Plastica solida
- Contenuto di minerali presente nelle FV e nelle FC
- Inerti prodotti dalla fase di incenerimento del composito

Materiali compositi pre-impregnati

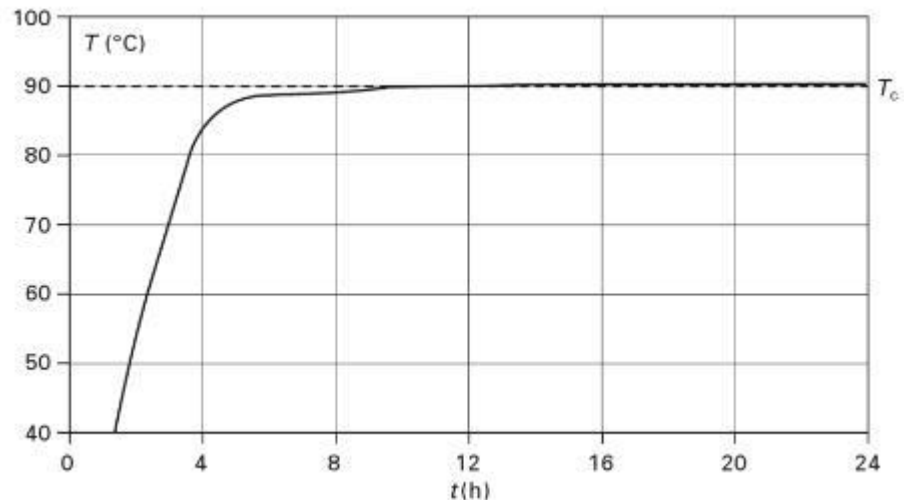
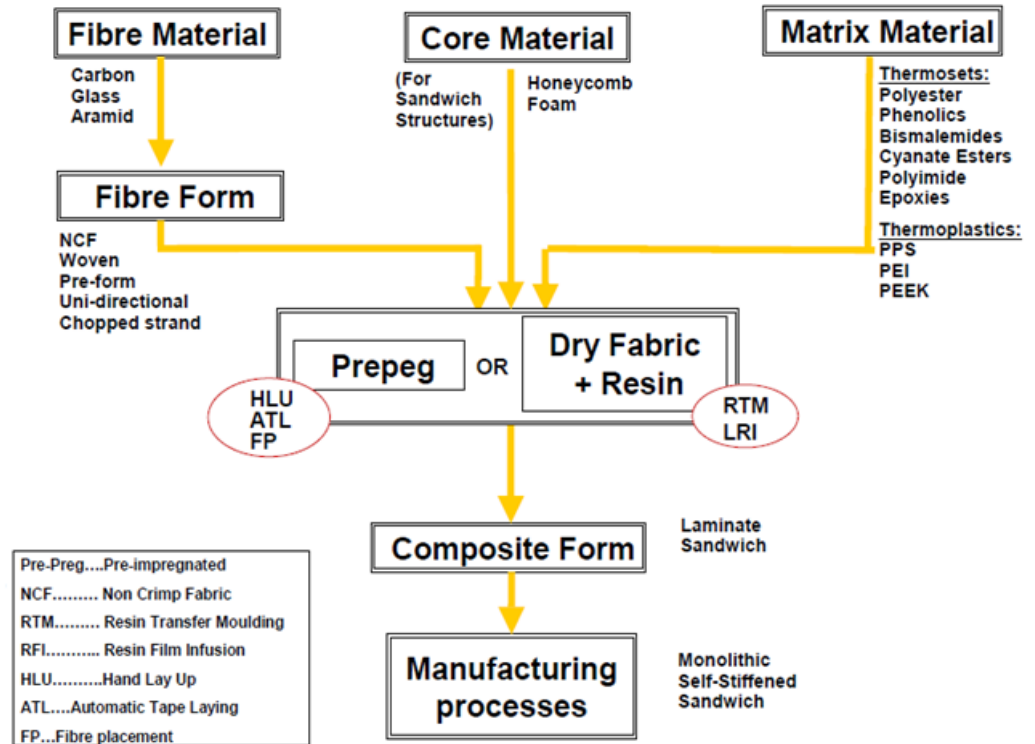
I laminati
di materiale composito
pre-impregnato
sono i più utilizzati
in Airbus (SMC e BMC)



Resina
parzialmente curata
(B – stage) + FC o FV

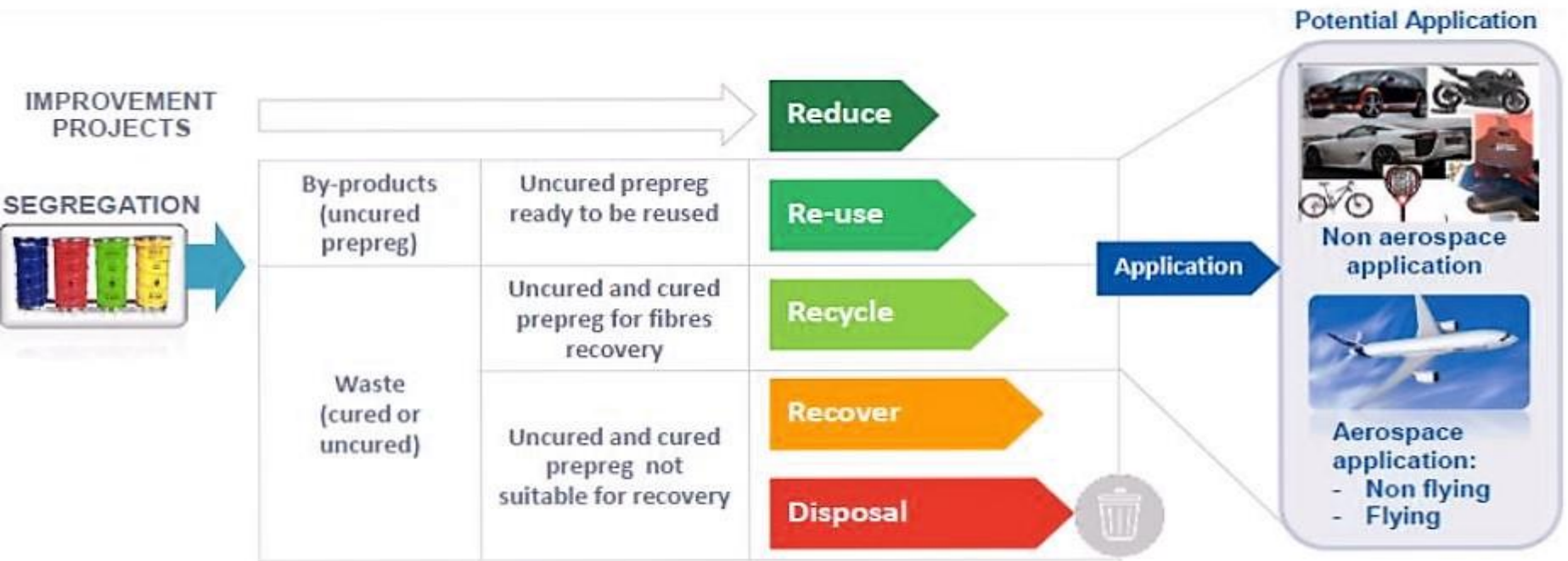


Processo di cura finale
in autoclave a
 $T_g = 90-150^{\circ}\text{C}$
per la resina epossidica



Riciclaggio, Riuso, Recupero, Riduzione, Smaltimento dei materiali epossidici termoindurenti in fibra di carbonio

- **Reduction**: ridurre gli scarti di produzione
- **Reuse**: riutilizzare le fibre (SMC, BMC)
- **Recycling**: riciclare fibre di carbonio
- **Recovery**: recuperare energia con la combustione
- **Disposal**: discarica controllata o incenerimento



Ridurre gli scarti di produzione

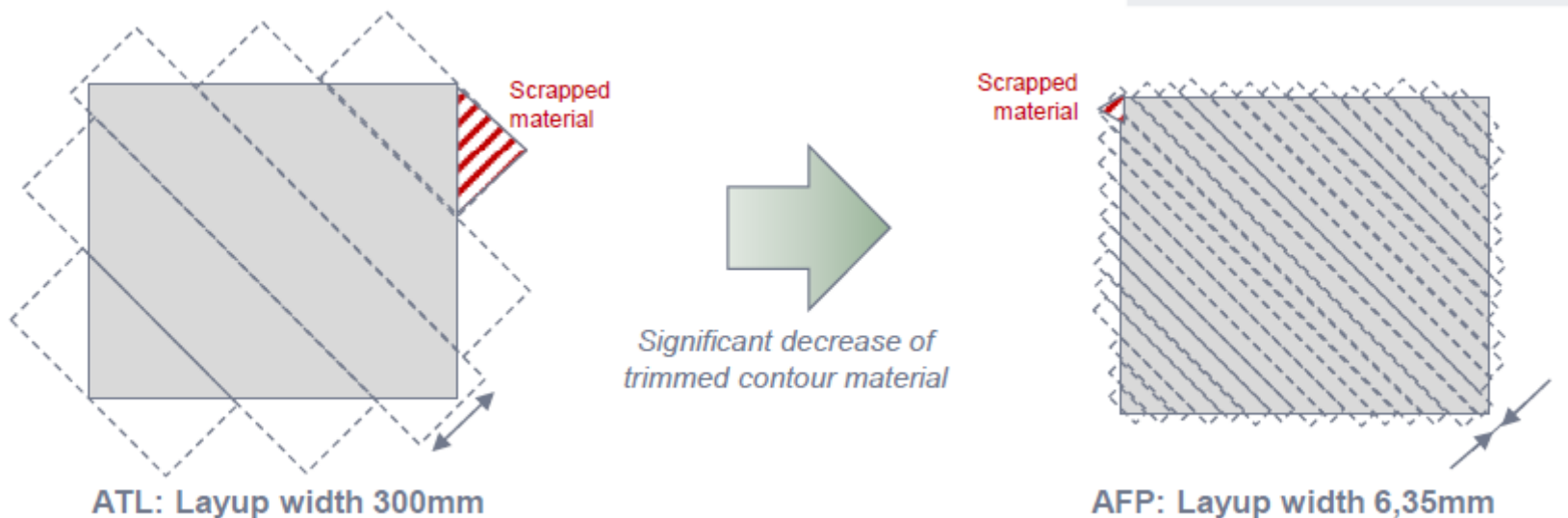
- Incrementare l'efficienza di utilizzo del materiale di produzione aiuta il risparmio economico ed energetico:

Buy-to-fly (efficienza del materiale dalla fase di acquisto alla fase di volo):

$$\text{buy-to-fly ratio} = \frac{\text{materiale acquistato}}{\text{materiale utilizzato in fase di produzione}} = \frac{1,4\text{kg}}{1\text{kg}} = 1,4$$

- Per diminuire il rapporto:

1. Sostituire la fase di posa automatica del nastro (ATL = Automatic Tape Laying) con la fase di posa automatica delle fibre (AFP = Automatic Fibre Placement);
2. Incrementare le tecnologie di nettizzazione del profilo;
3. Migliorare gli algoritmi di nettizzazione del taglio dei layer.



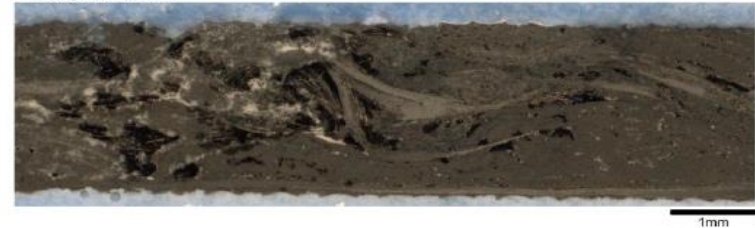
Processo di riciclaggio dei pre-impregnati non curati

- Riutilizzo diretto
- Riduzione in parti più piccole
- Frantumazione criogenica
- Estrusione

BMC press 50 bar: qualitatively best consolidation of material
Porosity level $\leq 2.5\%$



BMC press 50 bar: qualitatively least consolidation of material
Porosity level $\gg 10\%$



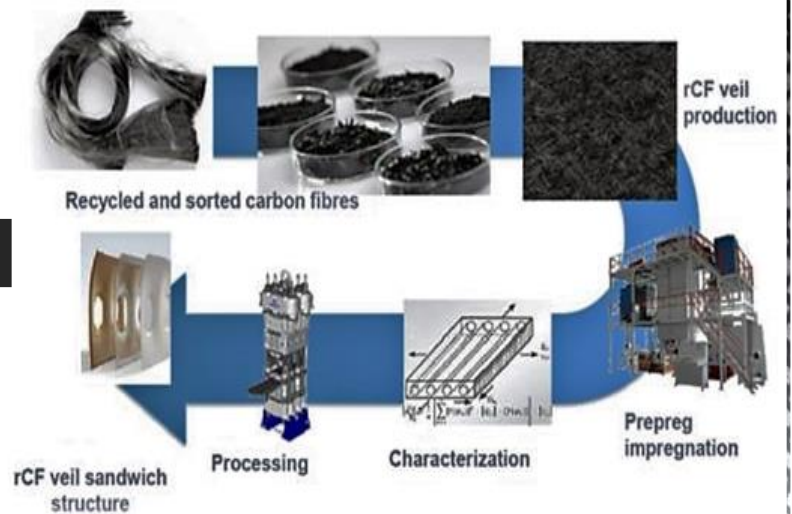
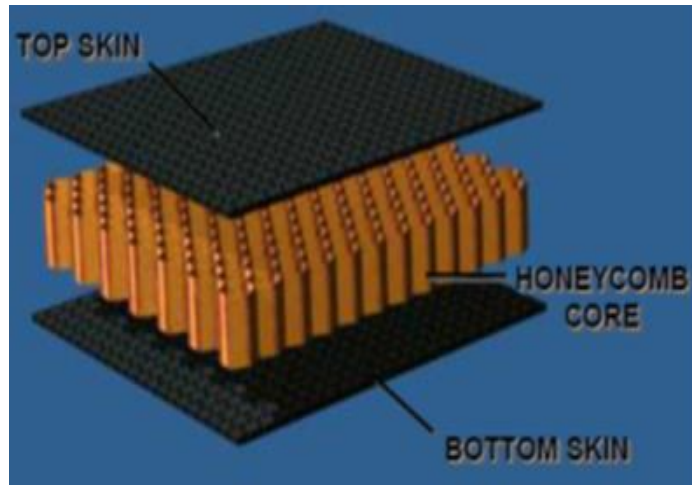
Processi di riciclaggio: Compositi di fine vita + Scarti curati

Processi meccanici

Pirolisi

Processi chimici

Letto fluido



Intensità energetica e consumi dei processi di riciclaggio

Intensità energetica ed emissioni
del processo RTM
(Resin Transfer Moulding)
e della produzione del prepreg
per la manifattura di 1 kg di CFRP



	Energy intensity (MJ/kg)	Weight (kg)	Energy intensity (MJ/kg-CFRP)	kg CO ₂ eq/kg product
CF	286	0,692	198	15,5
EP	76	0,308	23	2,5
RTM	13	1	13	1
CFRP (RTM)	234	1	234	18
CFRP (Prepreg production)	40	1	261	20,4

Intensità energetica
dei processi di riciclaggio
delle FC da 1kg di CFRP



		Energy intensity (MJ/kg)	kg CO ₂ eq/kg product
	Landfill	0,11	0,02
	Chemical process	63 - 91	10
	Mechanical process	0,14 - 0,31	0,07
Thermal recycling processes	Fluidized bed process	30	3,2
	Incineration	32	3,4
	Pyrolysis	3 - 30	0,3 - 3,2

RECUPERO ENERGETICO

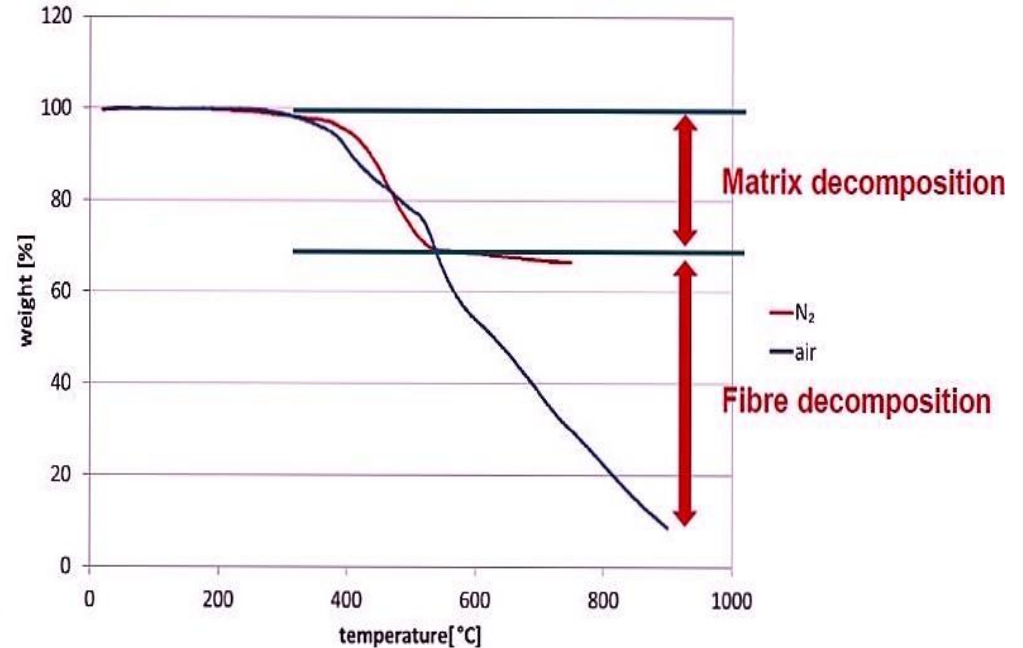
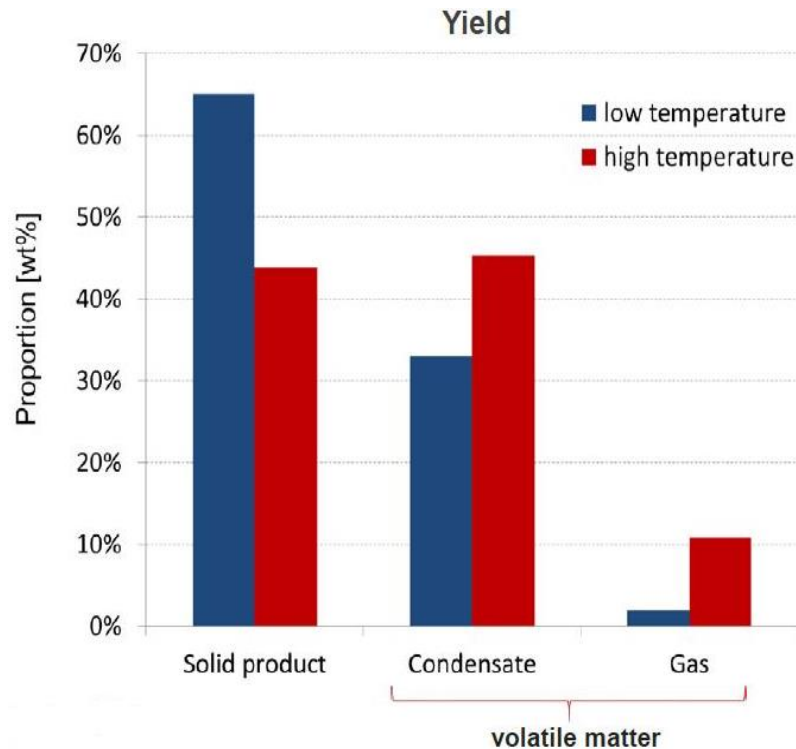
- Incenerimento: 10.5 MJ/kg
- Pirolisi: 19 MJ/kg



Riduzione delle emissioni
di CO₂ del 50%

Differenza di consumi tra fase di produzione e fase di riciclaggio

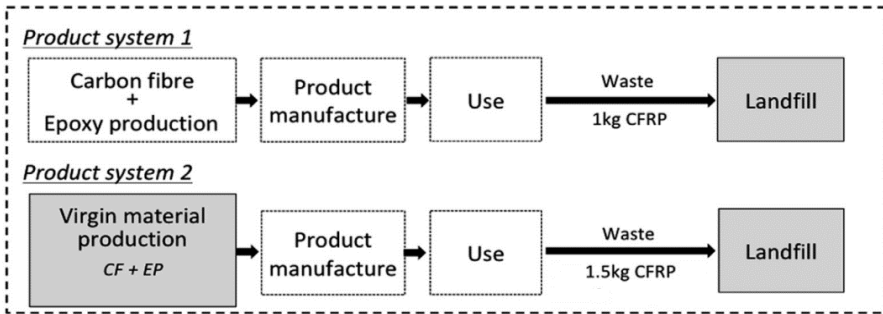
- In N₂ la perdita in peso in % è del 30% fino ai 550°C
- In aria si avrà anche la decomposizione delle FC fino ad una T dagli 800 ai 950°C



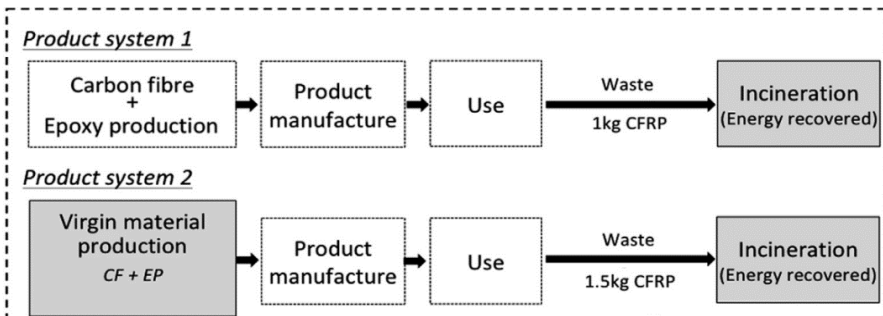
- Le sostanze solide combustibili prodotte dalla pirolisi a basse temperature sono in percentuale maggiore
- Le fibre non subiscono ossidazione

Emissioni prodotte dai processi maggiormente in uso

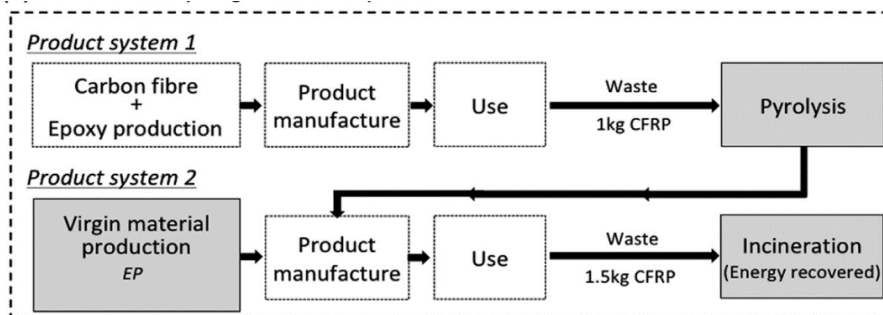
Disposizione in discarica



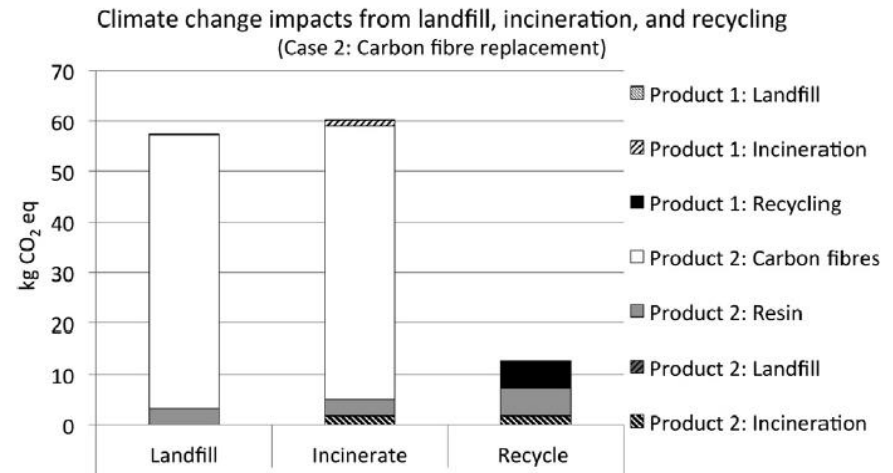
Incenerimento con recupero energetico



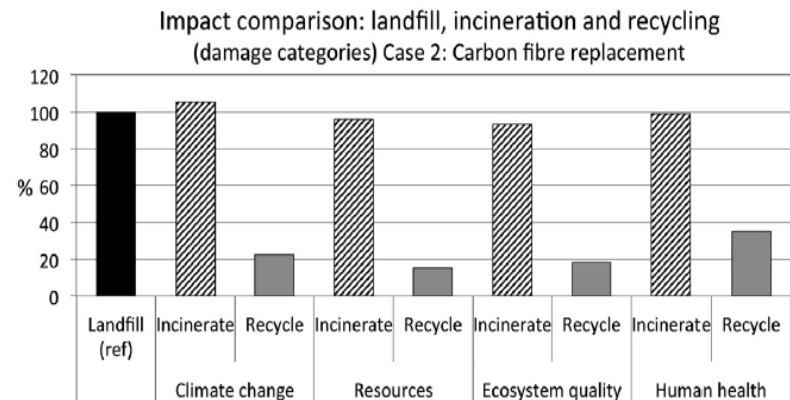
Pirolisi (44,5 kgCO₂ eq. meno rispetto alla discarica)



Kg CO₂ equivalenti in due casi (con e senza produzione di CF)



Impatto ambientale dell'incenerimento e della pirolisi rispetto alla disposizione in discarica.



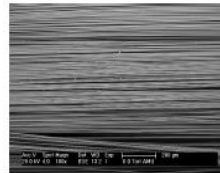
Vantaggi e svantaggi dei processi di smaltimento e riciclaggio

PROCESS	ADVANTAGES	DRAWBACK	AMOUNT (last updated 2012)
MECHANICAL	• Recovery of both fibers and resin • No use or production of hazardous materials	• Decrease of mechanical properties • Inhomogeneous fiber architecture • Limited possibilities for re-manufacturing	10t/year; laboratory facility
PYROLYSIS	• High retention of mechanical properties • No use of chemical solvents • Potential to recover chemical feedstock from the resin	• Process-related fiber properties • Charred surface • Hazardous off-gases	3 commercial-scale plant (500-2000 t/year) 4 pilot-scale plant
FLUIDISED BED	• High tolerance to contamination • No presence of residual char on the fiber surface • Well established process	• Strength degradation (25-50%) • Fiber length degradation • “fluffy” fibers • Material-recovery from resin impossible	Pilot-scale plant (under continuous development)
CHEMICAL/ SOLVOLYTIC	• Very high retention of mechanical properties and fiber lengths	• Reduced adhesion to polymer matrix • Low contamination tolerance • Reduced scalability of most methods • Environmental harmful additives	Pilot-scale plant (1000t/year)

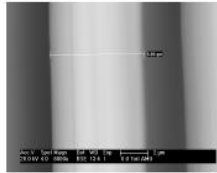
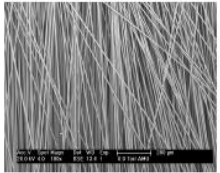
Proprietà meccaniche e chimiche delle fibre di carbonio riciclate con il processo di pirolisi – Variante 1

Materiali
da pirolisi
(scarti curati)

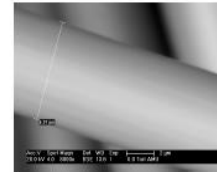
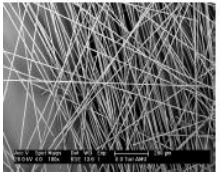
VARIANTE 1 - M21E/34%/UD268/IMA-12K (MD)							
	ID	Thickness (mm)	Width (mm)	Length (mm)	F max (kN)	σ_r (MPa)	E (GPa)
	1520-46	1,87	15,04		2,13	75,66	22,02
	1520-47	1,76	15,03		2,18	82,54	25,02
	1520-48	1,92	15,05		2,53	84,46	19,64
	1520-49	1,87	15,04		2,34	82,94	20,87
	1520-50	1,80	15,06		2,00	73,79	35,75
	1520-51	1,94	15,03		2,67	91,32	29,24
Average of results for test specimen					2,31	81,785	25,42
Theoretical value of results by finite element analysis		1,86	15,04	180	2,31	76,18	25,42
Deviation by percent						6,85%	
	Fibre volume (%)				Resin volume (%)		
Content in weight (%)	59,2				34		



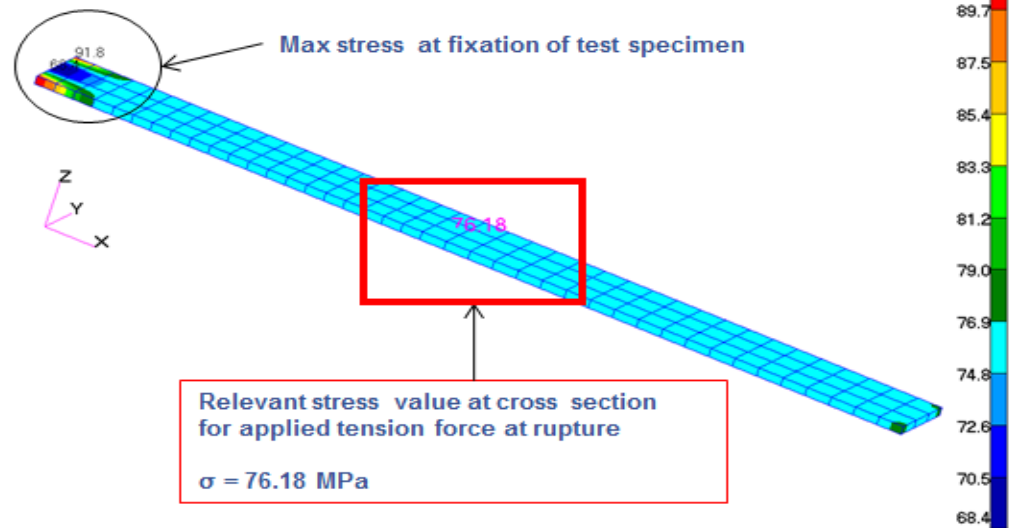
30 Minuten bei 400 ° C



30 Minuten bei 500 ° C



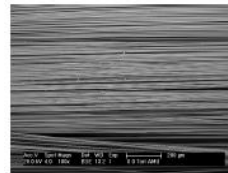
30 Minuten bei 600 ° C



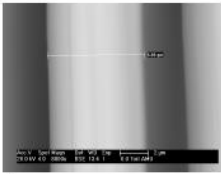
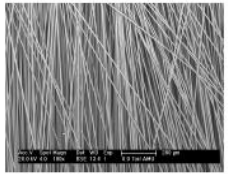
Proprietà meccaniche e chimiche delle fibre di carbonio riciclate con il processo di pirolisi – Variante 2

Materiali
da pirolisi
(scarti curati)

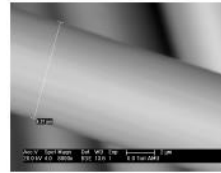
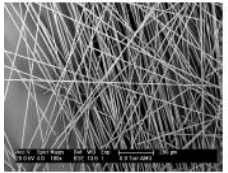
VARIANTE 2 - HEXPLY 8552/AS4 RC4 AW194 (UD)							
	ID	Thickness (mm)	Width (mm)	Length (mm)	F max (kN)	σ_r (MPa)	E (GPa)
	1520-139	1.996	45,05		2,21	73,42	23,29
	1520-140	2.007	15,07		2,29	75,55	23,45
	1520-141	2.006	15,02		2,23	73,93	32,36
	1520-142	2.018	15,04		1,7	56,07	61,37
	1520-143	2.006	15,04		-	-	-
	1520-144	2.027	15,02		2,66	87,23	55,62
Average of results for test specimen						73,24	
Theoretical value of results by finite element analysis		2,01	20,04	180	2,22	55,35	39,22
Deviation by percent						24%	
	Fibre volume (%)				Resin volume (%)		
Content in weight (%)	57,42				37		



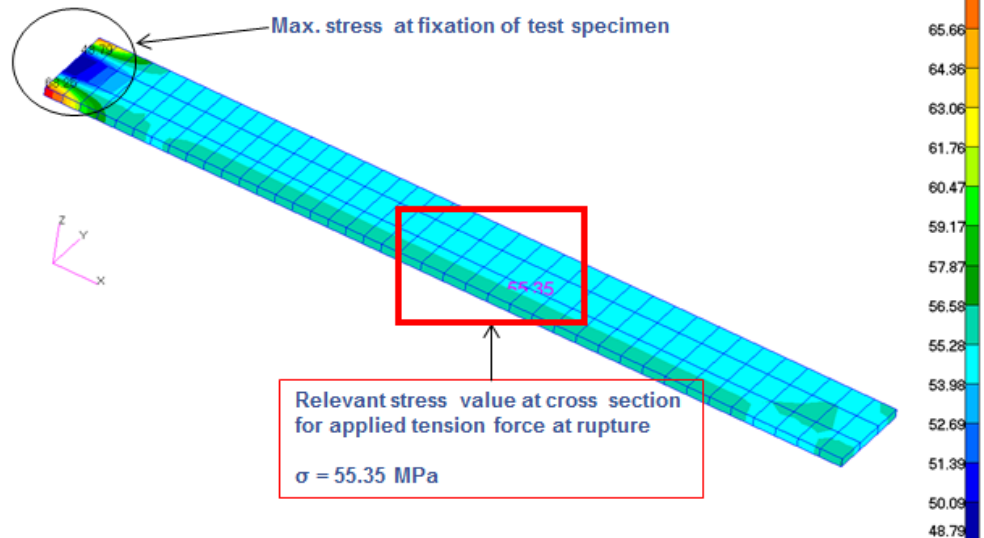
30 Minuten bei 400 ° C



30 Minuten bei 500 ° C



30 Minuten bei 600 ° C



Conclusioni

- **La pirolisi risulta definitivamente il miglior processo di riciclaggio delle fibre di carbonio;**
- **I costi, il dispendio energetico, la qualità del prodotto riciclato e le emissioni di CO₂ dei processi di riciclaggio risultano essere nettamente convenienti nel processo di pirolisi e in quello chimico;**
- **Le FC riciclate possono essere riutilizzate in SMC e BMC attraverso il processo di injection moulding. Un caso specifico possono essere le protesi mediche;**
- **I campioni formati dalle fibre di carbonio riciclate dalla fase di pirolisi devono essere perfezionati in particolare nella lunghezza delle fibre, nelle ossidazioni localizzate delle fibre durante il processo termico e trovare il giusto rapporto fibre resina;**
- **Fornire un mercato alle fibre riciclate avendo comunque analizzato le buone proprietà meccaniche e chimiche delle FC riciclate.**

Grazie per l'attenzione