TEXTE
131/2021

Möglichkeiten und Grenzen der Entsorgung carbonfaserverstärkter Kunststoffabfälle in thermischen Prozessen

Abschlussbericht

Für Mensch & Umwelt

Umwelt Bundesamt

TEXTE 131/2021

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3716 34 318 0

FB000393

Möglichkeiten und Grenzen der Entsorgung carbonfaserverstärkter Kunststoffabfälle in thermischen Prozessen

Abschlussbericht

von

Peter Quicker, Jan Stockschläder
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen

Unter Mitwirkung von

Dieter Stapf, Werner Baumann, Manuela Wexler
Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe

Michael Beckmann, Christopher Thiel
Technische Universität Dresden, Dresden

Ulrich Teipel, Elisa Seiler
Technische Hochschule Nürnberg, Nürnberg

Helmut Hoppe, Volker Hoenig
Verein Deutscher Zementwerke e.V., Düsseldorf

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber
Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

/umweltbundesamt.de
/umweltbundesamt

Durchführung der Studie:
RWTH Aachen Technologie der Energierohstoffe
Wüllnerstr. 2
52062 Aachen

Abschlussdatum:
April 2020

Redaktion:
Fachgebiet III 2.4 Abfalltechnik, Abfalltechniktransfer
Markus Gleis, Julia Vogel

Publikationen als pdf:
http://www.umweltbundesamt.de/publikationen

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Oktober 2021

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Danksagung

Wir bedanken uns bei allen Betreibern, Institutionen und vielen freundlichen Menschen, die zum Gelingen dieser Studie ihren Beitrag geleistet haben.

Unser Dank gilt insbesondere den Unternehmen

AlzChem Trostberg GmbH | CFK Valley Stade Recycling GmbH & Co. KG | HeidelbergCement AG | HIM GmbH | Indaver Deutschland GmbH | Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik | Zweckverband für Abfallwirtschaft Coburg

und unseren persönlichen Ansprechpartnern

Peter Baj | Marcus Blum | Jörn Kleinert | Ralf Koralewska | Peter Lukas | Andreas Müller | Josef Oberbauer | Susan Pasuki | Tim Rademacker| Bert Raeymaekers | Michael Schindhelm | Tobias Walter

Kurzbeschreibung:

Möglichkeiten und Grenzen
der Entsorgung carbonfaserverstärkter Kunststoffabfälle in thermischen Prozessen

Im Rahmen des UFOPLAN-Vorhabens „Möglichkeiten und Grenzen der Entsorgung carbonfaserverstärker Kunststoffabfälle in thermischen Prozessen“ wurden unterschiedliche thermische Prozesse im Hinblick auf ihre Eignung zur energetischen und rohstofflichen Verwertung verschiedener carbonfaserhaltiger Abfälle untersucht. Der Fokus der Messungen an den großtechnischen Anlagen lag auf der Ermittlung einer potenziellen Faserbelastung der prozessspezifischen Reststoffe bzw. Produkte.

Zusätzlich wurden Laboruntersuchungen zum thermischen Faserabbau, sowie zur mechanischen und chemischen Faserrückgewinnung durchgeführt.

Eine begleitend durchgeführte Recherche zum Stand des Wissens und der Technik zur Behandlung von carbonfaserhaltigen Abfällen zeigt, dass es Ansätze zum Recycling von Carbonfasern (CF) gibt. Auch für mit Kunststoff benetzte (CFK) Abfälle existiert mit der Pyrolyse ein Prozess zum werkstofflichen Recycling. Die dabei rezyklierten Carbonfasern (rCF) werden bereits in einzelnen Anwendungen eingesetzt. Eine breitere Marktakzeptanz fehlt derzeit noch.

Die Laboruntersuchungen zu Methoden der Faserrückgewinnung mittels mechanischer Prozesse zeigten, dass verschiedene Abfallarten unterschiedliches Zerkleinerungsverhalten aufweisen. Kurzfasern können in bestimmten Prozessen durch mechanisch aufbereitete rezyklierte Materialien ersetzt werden. Durch den Zerkleinerungsschritt kommt es jedoch zum Downcycling. Bei den Untersuchungen zur chemischen Faserrückgewinnung mittels Solvolyse konnte im Labormaßstab, insbesondere mit überkritischem Wasser sowie angesäuertem Polyethylenglycol, das grundsätzliche Potenzial nachgewiesen werden.

Im Fokus des Projekts standen die großtechnischen Untersuchungen zur energetischen Verwertung carbonfaserhaltiger Abfälle in einer Siedlungs- und einer Sonderabfallverbrennungsanlage sowie einer Zementofenanlage. Für eine rohstoffliche Verwertung als Kohlenstoffsubstitut wurden Untersuchungen in einem Elektroniederschachtofen der Calciumcarbidherstellung durchgeführt.

Die großtechnischen Untersuchungen zeigten, dass Siedlungs- und Sonderabfallverbrennungsanlagen für eine energetische Verwertung von Carbonfasern nicht geeignet sind, da ein Großteil der Carbonfasern unter den Prozessbedingungen nicht ausreichend umgesetzt und zu einem erheblichen Anteil mit der Rostasche bzw. Schlacke ausgetragen wurde. Weiterhin wurden insbesondere in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage, die mit einer Rostfeuerung ausgestattet ist, Carbonfasern mit dem Abgasstrom aus dem Feuerraum ausgetragen. Fasern wurden in der Kesselasche und den Rückständen der Abgasreinigung festgestellt. Auch in der Sonderabfallverbrennungsanlage wurden Carbonfasern in der Kesselasche gefunden, jedoch in geringerer Menge als bei den Messungen an der Rostfeuerung. Ein Austrag von Fasern über den Kamin erfolgte in keiner der Anlagen. Ein Teil der Fasern lag in Geometrien vor, die der WHO-Definition für lungengängige Fasern entsprechen (WHO-Fasern).

Die Untersuchungen in der Zementofenanlage erforderten zunächst orientierende Experimente zur Art der Aufgabe der carbonfaserhaltigen Stoffströme. Im Rahmen der Mitverbrennung wurde die aufbereitete CF-Fraktion mit dem Ersatzbrennstoff (Fluff) über den Ofenbrenner dosiert. Bei den Analysen der Produkte wurden im Klinker in einzelnen Proben Carbonfasern in moderater Anzahl nachgewiesen, deren Menge sich aber nicht signifikant von der Referenzmessung, (ohne CF-Mitverbrennung) unterschied. Da im Rahmen dieses Projekts die Zugabe der carbonfaserhaltigen Abfälle nur in einem sehr begrenzten Zeitintervall erfolgen konnte, lassen die vorliegenden Ergebnisse keine abschließende Bewertung des Verwertungsweges Zementofenanlage

zu. Zur Klärung sind Langzeitversuche unter CFK-Mitverbrennung (zumindest über mehrere Tage, besser Wochen) mit begleitendem Produkt-Monitoring erforderlich.

In einem Elektroniederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung wurden die großtechnischen Untersuchungen zur rohstofflichen Verwertung von carbonfaserhaltigen Abfällen durchgeführt. Für den Einsatz im Carbidofen war eine spezielle Vorbereitung der carbonfaserhaltigen Abfälle notwendig. Unter Zusatz von Altkunststoff wurden vorzerkleinerte CFK-Abfälle eigens für die Messkampagne pelletiert. Im Carbidofen wurde ein weitgehender Umsatz der carbonfaserhaltigen Einsatzstoffe erzielt. Um als Verwertungsoption in Frage zu kommen, müssten allerdings die vorgelagerten Verfahren zur Aufbereitung des carbonfaserhaltigen Aufgabeguts optimiert werden. Des Weiteren ist zu beachten, dass ein Teil der zugeführten Carbonfasern mit dem Ofengas ausgetragen wird und diese gemeinsam mit den Rohstoffstäuben abgeschieden, granuliert und extern verwertet werden. Der Carbonfasergehalt in dieser Fraktion lag bei den Messungen zwischen 0,2 und 0,6 Ma.-%. Auch in dieser Fraktion konnten in geringer Menge (< 0,2 ppm) Fasern mit WHO-Charakteristik nachgewiesen werden.

Aus den Ergebnissen des Projekts kann abgeleitet werden, dass sowohl die gezielte Entsorgung von Carbonfasern als auch deren Eintrag mit anderen Abfällen in Siedlungs- und Sonderabfallverbrennungsanlagen zu vermeiden ist. Auch die Entsorgung in Zementofenanlagen sollte zumindest solange unterbleiben, bis in Langzeitversuchen nachgewiesen wurde, dass ein relevanter Eintrag von Fasern in das Produkt Klinker ausgeschlossen werden kann. Die rohstoffliche Verwertung von carbonfaserhaltigen Materialien im Elektroniederschachtofen der Calciumcarbidherstellung ist prinzipiell möglich, erfordert allerdings eine aufwändige Aufbereitung der Einsatzmaterialen. Vorher sind zudem weitergehende Untersuchungen zur Optimierung der CFK-Zugabe in den Ofen durchzuführen, um den Faseraustrag mit dem Ofengas zu reduzieren.

Als unmittelbare Maßnahme sollten geeignete separate Erfassungswege und Sortier- bzw. Aufbereitungstechniken für carbonfaserhaltige Rest- und Abfallströme etabliert werden. Dies ist die Voraussetzung für eine gezielte Bewirtschaftung und in deren Folge eine umweltverträgliche Entsorgung von CFK. Darüber hinaus sind weitere Forschungsarbeiten zur Verwertung in bestehenden oder neu zu entwickelnden Hochtemperaturprozessen erforderlich.

Abstract:
Possibilities and limitations for the disposal of carbon fibre reinforced plastic waste in thermal processes

Within the scope of the UFOPLAN-project "Possibilities and limitations for the disposal of carbon fibre reinforced plastic waste in thermal processes", different thermal treatment processes were investigated with regard to their suitability for energetic recovery and feedstock recycling of different waste types containing carbon fibres (CF). The focus of the large-scale plant experiments was on the determination of a potential carbon fibre release into the process-specific residues or products.

In addition, laboratory investigations were carried out on thermal fibre oxidation and fibre recycling via mechanical and chemical processes.

Research on the state of the art of treatment of waste containing carbon fibres shows several existing approaches for the recycling of dry (i.e. not wetted with the resin of the matrix) carbon fibres. For recycling of wet carbon fibre waste (i.e. wetted with the resin of the matrix (CFRP)) there are pyrolysis plants in operation. The recycled carbon fibres (rCF) are already being used in individual applications, but a broader market acceptance is still missing at present.

Different approaches for fibre recycling were evaluated. The investigations of mechanical processes showed different types of waste leading to different comminution behaviour. In certain processes mechanically prepared materials can replace short fibres. However, the comminution step leads to downcycling. In the investigations on chemical fibre recycling (solvolysis), the basic potential was demonstrated on a laboratory scale, especially with supercritical water and acidified polyethylene glycol as solvents.

The focus of the project was on large-scale experiments regarding energy recovery of carbon fibre containing waste streams in a municipal and hazardous waste incineration plant as well as a cement kiln plant. Large-scale investigations on feedstock recycling were carried out in an electric arc furnace for calcium carbide production to examine substitution of coke.

The large-scale experiments showed that municipal and hazardous waste incineration plants do not prove suitable for energy recovery of carbon fibres. A significant part of the carbon fibres was not sufficiently oxidized under the given process conditions and was discharged to a considerable extent with the bottom ash. Furthermore, the respective flue gas from the furnace contained carbon fibres, especially in the municipal waste incineration plant, which is equipped with a grate firing system. Fibres were found in the boiler ash and the residues of the flue gas cleaning system. Carbon fibres were also found in the boiler ash in the hazardous waste incineration plant, but in smaller quantities than in the experiments at the grate firing system. No fibres were discharged via the chimney in any of the plants. A small amount of the detected fibres met the geometric criteria corresponding to the WHO definition of respirable fibres (WHO fibres).

The investigations in the cement kiln plant initially required orienting experiments on the feeding method of carbon fibre containing material flows. Within the scope of co-combustion, the processed CF fraction was added with the substitute fuel (fluff) via the furnace burner. In the analyses of the products, carbon fibres were detected in the clinker in a small number of samples, whereas their quantity did not differ significantly from the number of fibres determined in the reference experiment without CF co-combustion. Since the co-combustion of the carbon fiber-containing waste could only be carried out in a very limited time interval within the scope of this project, the available results do not allow a final evaluation of the energy recovery path of the cement kiln plant. For closer examination, longer tests of CF co-combustion, at least over several days, with accompanying product monitoring would be necessary.

The large-scale technical investigations into the feedstock recycling of CFRP were performed in an electric arc furnace for calcium carbide production. For the application in the carbide furnace a special preparation of the carbon fibre containing waste was necessary. With the addition of plastic waste, pre-crushed CFRP waste was briquetted especially for the campaign. The carbide furnace achieved a significant conversion of carbon fibre containing input materials. To be considered as a permanent recycling option however, the pre-processing of the briquettes needs to be optimized. Furthermore, a part of the carbon fibers is emitted via the furnace gas and separated among raw material dusts, granulated and recovered externally. The carbon fibre content is between 0.2 and 0.6 wt.-%. Fibres meeting WHO criteria were detected in small quantities (< 0.2 ppm).

The results of the project allow the conclusion that both the deliberate disposal of carbon fibres and their input with other waste in municipal and hazardous waste incineration plants should be avoided. Energetic recovery in cement kiln plants should also be avoided at least until long-term tests have shown that a relevant input of fibres into the clinker product can be excluded. In principle, the feedstock recycling of carbon fibre containing materials in the electric arc furnace for calcium carbide production is possible, but requires highly intensive preparation of input materials. Prior to establishing this route, further investigations have to be carried out to optimize the feeding of CFRP into the furnace in order to reduce the fiber emissions via the furnace gas.

As an immediate measure, suitable separate collection paths and sorting or preparation techniques for mixed waste and carbon fibre containing waste streams should be established. This is the primary requirement for environmentally friendly waste management of CFRP. In addition, further research on recovery in high-temperature processes is needed to establish suitable paths in production or mono-incineration plants.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis 12
Zusammenfassung 14
Summary 21
1 Projektziele und -aufgaben 1
2 Stand des Wissens 4
2.1 Carbonfaserverstärkte Kunststoffe 4
2.1.1 Carbonfasern 4
2.1.2 Matrix 9
2.1.3 Verwendung und industrielle Nutzung 10
2.2 Ansätze zur Verwertung carbonfaserhaltiger Abfälle 12
2.2.1 Abfallarten 12
2.2.2 Ansätze zur Verwertung 13
2.2.2.1 Faserrückgewinnung 13
2.2.2.2 Rohstoffliche Kohlenstoffverwertung 18
2.2.2.3 Energetische Verwertung 19
2.2.3 Zusammenfassung Verwertungsansätze 20
3 Experimentelle Untersuchungen 22
3.1 Faserrückgewinnung 22
3.1.1 Mechanische Aufbereitung 22
3.1.2 Chemische Aufbereitung 24
3.2 Verwertung in Hochtemperaturprozessen 25
3.2.1 Voruntersuchungen im Labormaßstab 26
3.2.2 Großtechnische Experimente 29
3.2.2.1 Mess- und Analysemethoden 29
3.2.2.2 Eingesetzte Carbonfaserabfälle 35
3.2.2.3 Siedlungsabfallverbrennungsanlage 36
3.2.2.4 Sonderabfallverbrennungsanlage 43
3.2.2.5 Zementofenanlage 49
3.2.2.6 Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid 56
4 Ergebnisse und Bewertung 63
4.1 Faserrückgewinnung 63
4.1.1 Mechanische Aufbereitung 63
4.1.2 Chemische Aufbereitung 71

4.2 Verwertung in Hochtemperaturprozessen 72
4.2.1 Grundlagenuntersuchungen im Labormaßstab 72
4.2.1.1 Temperatureinfluss bei der Verbrennung 72
4.2.1.2 Charakterisierung des Zersetzungsverhaltens 75
4.2.2 Großtechnische Experimente 79
4.2.2.1 Charakterisierung der carbonfaserhaltigen Abfälle 79
4.2.2.2 Siedlungsabfallverbrennungsanlage 80
4.2.2.3 Sonderabfallverbrennungsanlage 91
4.2.2.4 Zementofenanlage 100
4.2.2.5 Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid 112
5 Fazit und Handlungsempfehlung 124
5.1 Fazit 124
5.2 Handlungsempfehlung 126
6 Quellenverzeichnis 127
A Anhang 136
A.1 Ergebnisse Siedlungsabfallverbrennung Coburg 136
A.2 Ergebnisse Sonderabfallverbrennungsanlage Biebesheim 138
A.3 Ergebnisse Zementofenanlage Paderborn 140
A.4 Ergebnisse Calciumcarbidherstellung der AlzChem Trostberg GmbH 142
A.5 REM-Analyse von Schüttgut auf anorganische Fasern gemäß VDI 3866 Blatt 5:2017-06 Anhang B 144
Abbildungsverzeichnis 145
Tabellenverzeichnis 150

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMC	Bulk Molding Compound
CF	Carbonfasern
CFK	carbonfaserverstärkte Kunststoffe
CC e.V.	Carbon Composites e.V.
CF-Fluff	carbonfaserhaltiger Fluff
CFK-SM-KM	Verbund Carbonfaser in Epoxidharz mechanisch aufbereitet mit Schneidmühle und Kugelmühle
CF-MWP-SM	Carbonfaser aus der Mikrowellenpyrolyse aufbereitet mit der Schneidmühle
CF-PKM	Carbonfasern aufbereitet mit der Planetenkugelmühle
CF-Py	Carbonfaser aus der konventionellen Pyrolyse
CF-SuW-SM	Carbonfaser aus der Solvolyse mit unterkritischem Wasser aufbereitet mit der Schneidmühle
CNT	Carbon Nanotube (Kohlenstoffnanoröhren)
DaGaVo	Dampf-Gas-Vorwärmer
DLPI	Dekati® Low Pressure Impactor (Niederdruckkaskadenimpaktor)
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ELPI	Elektrischer Niederdruckimpaktor
E-Modul	Elastizitätsmodul
EPA	Environmental Protection Agency (US Umweltschutzbehörde)
EVT	Professur der Energieverfahrenstechnik der TU Dresden
FVK	faserverstärkte Kunststoffe
GFK	glasfaserverstärkte Kunststoffe
HM	High Modulus
HM	Hammermühlen
HT	High Tensile Strength
HTP	High Temperature and Pressure
iii	Institut für interdisziplinäre Innovationen
IM	Intermediate Modulus
ITAD	Interessenverband der Thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland e.V.
ITC	Institut für technische Chemie am Karlsruher Institut für Technologie

Abkürzung	Bedeutung
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KS	Kunststoff
LAGA	Bund-Länder Arbeitsgemeinschaft Abfall
LM	Low Modulus
LTP	Low Temperature and Pressure
MHKW	Müllheizkraftwerk
MIRS	Mittel-Infrarot-Spektroskopie
OEM	Original Equipment Manufacturer (Erstausrüster, hier Fahrzeughersteller)
PAN	Polyacrylnitril
PGNS	Partikelgitternetzsonde
PKM	Planetenkugelmühle
PLM	Polarisationsmikroskop
PLS	Prozessleitsystem
PPK	Papier, Pappe, Kartonagen
PSA	Persönliche Schutzausrüstung
rCF	rezyklierte Carbonfasern
REM	Rasterelektronenmikroskop
REM-EDX	REM mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie
SAV	Sonderabfallverbrennungsanlage
SM	Schneidmühle
SMC	Sheet-Molding-Compound
TEER	Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe an der RWTH Aachen
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
UBA	Umweltbundesamt
UHM	Ultra High Modulus
UVO-Staub	unverbrannter Ofenstaub
WHO	Weltgesundheitsorganisation
WT	Wärmetauscher
VLN	Very Low NO_x
ZAW	Zweckverband für Abfallwirtschaft Nordwest-Oberfranken
ZM	Zentrifugalmühle

Zusammenfassung

Der Leichtbau ist ein Wachstumsmarkt mit neuen Materialien und Materialverbunden. Carbonfaserverstärkte Kunststoffe (CFK) sind dabei aktuell noch eine Nischenanwendung, allerdings steigt die Nachfrage nach carbonfaserverstärkten Verbundwerkstoffen seit Jahren kontinuierlich. In der Folge kommt es zwangsläufig zu einem Anstieg der Mengen carbonfaserhaltiger Abfälle.

Der Begriff Carbonfasern (CF) bezeichnet Kohlenstofffasern mit einem Kohlenstoffgehalt ≥ 92 Ma.-%, meist mit einem polymeren Ausgangsmaterial (Präkursor). Im Rahmen des Projekts wurde die thermische Entsorgung von Abfällen untersucht, die bei der Herstellung und Verarbeitung, sowie nach dem Lebensende von carbonfaserverstärkten Kunststoffen anfallen. Eine Betrachtung anderer Matrixmaterialien, wie beispielsweise Kohlenstoff oder Keramik, fand nicht statt. Ebenfalls nicht Gegenstand des Projektes war die Untersuchung neuerer Fasertypen mit Kohlenstoffgehalten bis zu 100 Ma.-%, aus Kohlenstoff-Allotropen, wie z.B. Kohlenstoffnanoröhren (Carbon Nano Tubes CNT) oder Graphen.

Gegenstand des Forschungsprojektes waren großtechnische Untersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Entsorgung von carbonfaserhaltigen Abfällen in Hochtemperaturprozessen, mit Fokus auf Untersuchung der prozessspezifischen Rückstände hinsichtlich einer möglichen Faserbelastung. Neben den großtechnischen Untersuchungen wurden begleitende Labor- und Grundlagenuntersuchungen durchgeführt.

Das Projekt kann in vier wesentliche Teilbereiche untergliedert werden:

1. Bestandsaufnahme und Ermittlungen zum Stand des Wissens
2. Faserrückgewinnung im Labormaßstab mit den Arbeitsschwerpunkten:
   a. Mechanische Aufbereitung von CF und CFK
   b. Chemische Aufbereitung von CFK zur Gewinnung von rCF mittels Solvolyse
3. Verwertung in Hochtemperaturprozessen mit den Arbeitsschwerpunkten:
   a. Entwicklung von Methoden zur Probenaufbereitung und Fasercharakterisierung
   b. Grundlagenuntersuchungen zum thermischen Verhalten von CF mittels TGA
   c. Großtechnische Untersuchungen an unterschiedlichen Anlagen
      i) Siedlungsabfallverbrennungsanlage
      ii) Sonderabfallverbrennungsanlage
      iii) Zementofenanlage
      iv) Elektroniederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung
4. Handlungsempfehlungen für die Behandlung, Verwertung und Entsorgung von CFK-Abfällen

Bestandsaufnahme

Die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Recherchen ergaben einen steigenden Bedarf an CF bzw. CFK in unterschiedlichen Marktbereichen und Produktanwendungen, mit einer mittleren jährlichen Wachstumsrate von etwa 10 %. Folglich muss mit einem entsprechenden Anstieg an CF- bzw. CFK-Abfallströmen gerechnet werden. Die Gesamtmengen sind im Vergleich mit anderen Produktströmen bei einem weltweiten Bedarf an CFK von rund 150.000 Mg/a noch gering. Der europäische Bedarf an glasfaserverstärkten Kunststoffen (GFK) liegt beispielsweise bei 1,1 Mio. Mg/a und die in Deutschland anfallende Menge an Altkunststoffen bei etwa 6 Mio. Mg/a.

Der Einsatz von Carbonfasern hat sich bei speziellen, hochwertigen Produkten etabliert, für die bis zur Corona-Krise weiteres Wachstum prognostiziert wurde. Dies war insbesondere der Bereich der Luft- und Raumfahrt. In der zivilen Luftfahrt werden mit dem Airbus A350 und der Boeing 787 die Premiummodelle zu etwa 50 Ma.-% aus CFK hergestellt. Im Automobilbereich

wird wegen der hohen Stückzahlen künftig der höchste Bedarf an carbonfaserverstärkten Werkstoffen erwartet. Bei Rotorblättern für Windkraftanlagen werden zur Verstärkung des GFK auch CFK-Holme integriert. Ein weiterer wichtiger Markt ist der Sport- und Freizeitbereich, beispielsweise für Golf- und Tennisschläger, Ski und Snowboards, Zweiräder und vielfältige weitere Produkte.

Die Anwendungsbereiche können hinsichtlich der abfallwirtschaftlichen Charakteristika in zwei Kategorien unterteilt werden: In den Anwendungsgebieten Luft-, Raumfahrt und Windenergieanlagen fallen hohe Mengen an CFK, konzentriert in einem Produkt an. Bei Automobilen, Sportartikeln und im Bauwesen ist der CFK-Anteil deutlich geringer und in unterschiedlichen Produkten enthalten. Dies erfordert eine entsprechend spezifische Organisation von Sammlung, Sortierung und Aufbereitung der carbonfaserhaltigen Abfälle und ist entscheidend für die Möglichkeiten bei der Verwertung.

Für die Behandlung von Abfällen mit einem hohen Anteil an CF bzw. CFK existieren verschiedene Ansätze, die sich hinsichtlich des Behandlungsziels – Faserrückgewinnung, rohstoffliche oder energetische Verwertung – sowie in ihrer technischen Reife unterscheiden.

Für die Faserrückgewinnung eignen sich insbesondere separat erfasste trockene (CF) und nasse (CFK) Produktionsabfälle. Die dabei zurückgewonnenen rCF unterscheiden sich von Primärfasern vor allem durch die verkürzte Faserlänge.

Faserrückgewinnung mittels pyrolytischer Behandlung

Für die Behandlung von CFK existieren Pyrolyseanlagen im technischen Maßstab. Die erreichbaren Faserqualitäten können, je nach Prozessführung, nahe an denen von Primärfasern liegen. Durch eine nachfolgende textile Aufbereitung ist das Zurückführen dieser abfallstämmigen Carbonfasern in weniger anspruchsvolle Anwendungen, vor allem im Bereich der Faserfüllstoffe möglich. In verschiedenen Demonstrationsprojekten wurde zudem die Möglichkeit zur Weiterverarbeitung in höherwertigeren Applikationen, wie z.B. der Herstellung von Vliesen, Garnen bis hin zum Compound aufgezeigt. Derzeit bestehen jedoch noch Vorbehalte bei den Abnehmern hinsichtlich der Mengenverfügbarkeit und Qualität der rCF.

Faserrückgewinnung durch mechanische und chemische Aufbereitung

Im Rahmen des Projekts wurden Laboruntersuchungen zur mechanischen und chemischen Aufbereitung carbonfaserhaltiger Rückstande mittels Zerkleinerung und Solvolyse durchgeführt.

Die mechanischen Aufbereitungsverfahren umfassten Untersuchungen mit verschiedenen Beanspruchungsarten, wie Prall/Druck, Schlag oder Schneiden. Die Ergebnisse zeigten einen deutlichen Unterschied im Zerkleinerungsverhalten von CF bzw. CFK in Abhängigkeit von der Beanspruchung. Der Vergleich zwischen rCF aus der Pyrolyse bzw. Solvolyse zeigte, dass die Prozesse die Faserqualität unterschiedlich beeinflussten. Eine Rückführung als Kurzfaser (Einsatz als Faserfüllstoff) ist möglich. Durch den Zerkleinerungsschritt erfolgt jedoch ein Downcycling.

Bei den Untersuchungen zur chemischen Faserrückgewinnung konnte im Labormaßstab das grundsätzliche Potenzial der Solvolyse, insbesondere beim Einsatz von überkritischem Wasser und angesäuertem Polyethylenglycol, nachgewiesen werden.

Verwertung in Hochtemperaturprozessen

In der Literatur wird beschrieben, dass bei Anwesenheit von Sauerstoff eine Zersetzung von Carbonfasern ab Temperaturen von 600°C stattfindet. Dabei besteht das Potenzial für die Entstehung von Fasern mit WHO-Geometrie.

Zur näheren Charakterisierung des Verhaltens von Carbonfasern in thermischen Prozessen wurde zunächst im Labormaßstab untersucht, wie Fasertyp und Verbrennungstemperatur die

Oxidationsvorgänge bei einer thermischen Belastung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre beeinflussen. Die thermogravimetrischen Untersuchungen an drei Carbonfasertypen zeigten übereinstimmend und erwartungsgemäß, dass eine Erhöhung der Temperatur den oxidativen Prozess beschleunigt. Der thermische Abbau der Fasern wurde begleitend mittels REM-Mikroskopie charakterisiert. Dabei wurde offengelegt, dass die verschiedenen Fasertypen deutliche Unterschiede in der Zersetzungscharakteristik aufweisen, die sich durch die Faserherstellung und die dabei verwendeten Präkursoren erklären lassen.

Großtechnische Versuchskampagnen

Der Fokus des Projekts lag auf den großtechnischen Untersuchungen zur Verwertung carbonfaserhaltiger Abfälle. Hierzu wurden Versuchskampagnen in den folgenden Anlagentypen durchgeführt und intensiv messtechnisch begleitet:

- Siedlungsabfallverbrennungsanlage (MVA/MHKW Coburg)
- Sonderabfallverbrennungsanlage (SAV Biebesheim)
- Zementofenanlage (Paderborn)
- Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid

Im Vorfeld der Untersuchungen war es notwendig, geeignete Methoden für die Probennahme zu recherchieren und soweit erforderlich auf die konkrete Fragestellung anzupassen. Die Methodik zur Probenaufbereitung und nachfolgenden Fasercharakterisierung wurden adaptiert. Der Fokus lag auf dem Fasernachweis und der Bestimmung der Größenverteilung, insbesondere im Hinblick auf WHO-Fasern.

Die prozessspezifischen festen Rückstände wurden zunächst in Kornfraktionen klassiert. Die Bestimmung der Carbonfasergehalte in den aufbereiteten Proben erfolgte visuell und gravimetrisch. Für die Kornfraktionen < 1 mm erfolgte die Auswertung mittels Lichtmikroskopie.

An mehreren Stellen der großtechnischen Anlagen wurden Messungen im Abgasstrom durchgeführt. Eine qualitative Charakterisierung der Stäube und Aerosole im Hochtemperaturbereich des Kessels erfolgte mittels Partikelgitternetzsonde. Isokinetische Probenahmen zur gravimetrischen Bestimmung der Staubkonzentrationen wurden an unterschiedlichen Punkten im Abgaspfad und im Reingas vor Kamin durchgeführt.

Die großtechnischen Versuchskampagnen umfassten jeweils Messungen in mindestens drei Versuchszeiträumen: Referenz vor dem Versuch, Einsatz von carbonfaserhaltigen Abfällen und Kontrolle nach dem Versuch. Im Referenzzeitraum wurden der Status Quo der Anlagen dokumentiert und Anpassung der verschiedenen Messmethoden an die Versuchsanlage vorgenommen. Im eigentlichen Versuchszeitraum wurde ein zuvor charakterisierter Massenstrom an carbonfaserhaltigen Abfällen zugegeben. Zur Überprüfung von potenziell auftretenden Memoryeffekten wurden die Reststoffe in einer darauffolgenden Kontrollphase nochmals beprobt. Messungen im Abgaspfad erfolgten während der Kontrollphase nicht.

In den Versuchskampagnen sollten die folgenden Fragestellungen geklärt werden:

- Welche Aufbereitung des CF-haltigen Abfalls ist erforderlich?
- Kommt es zu Einschränkungen oder Störungen des Regelbetriebs?
- Sind die Prozessparameter ausreichend für einen vollständigen Umsatz der Carbonfasern?
- Erfolgt ein Austrag von Fasern über die festen Rückstände bzw. über die Produkte? Liegen darin Carbonfasern mit WHO-Geometrie vor?

- Erfolgt ein Faseraustrag über den Abgaspfad?
  Liegen diese mit WHO-Geometrie vor?
- Wird die Funktion der Anlagentechnik (z.B. elektrostatischer Abscheider) beeinträchtigt?
- Sind Maßnahmen zum Arbeitsschutz der Mitarbeiter zu treffen?

Siedlungsabfallverbrennungsanlage

Aufgrund von Praxiserfahrungen in mehreren Anlagen war bereits zu Projektbeginn bekannt, dass carbonfaserhaltige Abfallströme in Siedlungsabfallverbrennungsanlagen nicht vollständig umgesetzt werden. Deshalb lag der Fokus der Untersuchungen im MHKW auf dem Betriebsverhalten und der Beurteilung der prozessspezifischen Reststoffe, besonders der Rostasche. Die Zugabe der trockenen carbonfaserhaltigen Abfälle lag bei etwa 1 Ma.-% (70 kg CF/h) des Abfallinputs. Dies sollte ein Worst-Case-Szenario für den potenziellen unbeabsichtigten Fasereintrag mit dem Restmüll bzw. Industrieabfallfraktionen abbilden.

Während des Versuchszeitraums unter Zugabe des carbonfaserhaltigen Abfalls wurden keine Störungen oder Einschränkungen des Regelbetriebs beobachtet. Der Carbonfaserumsatz in der Feuerung war sehr niedrig. Die Bilanzierung der prozessspezifischen Reststoffe ergab eine Wiederfindungsrate von über 60 Ma.-% der aufgegebenen CF. Der Großteil wurde dabei über die Rostasche ausgetragen. Es kam auch zum Austrag von Fasern und sogar Faserbündeln mit dem Abgasstrom aus dem Feuerraum, die insbesondere in der Kesselasche aber auch im Gewebefilterstaub nachgewiesen wurden. Dort erfolgt eine vollständige Abscheidung, sodass es zu keiner Faserfreisetzung über den Kamin in die Umwelt kam.

Die im Gewebefilter abgeschiedenen Carbonfasern bestanden teilweise aus Fasern und Faseragglomeraten mit Dimensionen über 1 mm. In einem elektrischen Abscheider würde dies zu Problemen führen, wie in der Praxis bereits mehrfach beobachtet wurde.

Durch die unvollständige Zersetzung der carbonfaserhaltigen Abfälle in der Feuerung bilden sich Fasern mit WHO-Charakteristik, die auch in allen prozessspezifischen Reststoffen nachgewiesen wurden. Begleitende Arbeitsplatzmessungen zeigten, dass die aktuell empfohlenen Arbeitsplatzgrenzwerte nach TRGS 521 sicher eingehalten wurden.

Sonderabfallverbrennungsanlage

Im Rahmen der Versuche in der Sonderabfallverbrennungsanlage wurden die carbonfaserhaltigen Abfälle in einem Drehrohr behandelt, das bei höheren Temperaturen als die Rostfeuerung betrieben wird. Der Anteil des carbonfaserhaltigen Abfalls lag bei etwa 1,2 Ma.-% (95 kg CF/h) des Eduktmassenstroms. Der Betrieb der Anlage wurde durch den Einsatz der Carbonfasern nicht beeinträchtigt.

Es zeigte sich, dass auch dieser Prozess für die Behandlung carbonfaserhaltiger Abfallströme nicht geeignet ist. Die Wiederfindungsrate der eingesetzten Fasern lag bei 38,3 Ma.-%. Analog zur Rostverbrennung wurde der wesentliche Anteil mit der Schlacke ausgetragen. Ebenso wurden auch WHO-Fasern in allen prozessspezifischen Reststoffen nachgewiesen.

Der Betrieb des elektrostatischen Abscheiders wurde durch die eingetragenen Fasern nicht beeinträchtigt. Allerdings war der Faseraustrag über den Abgaspfad im Vergleich zur Rostverbrennung geringer. Die vorhandene Abgasreinigungsanlage hielt die Carbonfasern vollständig zurück. Nach Sprühtrockner, elektrostatischem Abscheider und Wäscher (und noch vor dem abschließenden Gewebefilter) konnten keine Carbonfasern mehr nachgewiesen werden.

Zementofenanlage

Bei den Untersuchungen an der Zementofenanlage erfolgten zunächst orientierende Experimente zur Art und Ort der CF-Aufgabe. Ein nicht vorzerkleinerter CFK-Probekörper (Rolle mit Prepreg-Material) der über den Ofeneinlauf zugeführt wurde, konnte nur teilweise umgesetzt werden. Die Aufgabe von mechanisch aufbereitetem carbonfaserhaltigem Abfall über den Ofeneinlauf erschien aufgrund von Risiken für die Elektronik in benachbarten Einrichtungen nicht sinnvoll. Aus diesem Grund erfolgte die Zugabe des CF-Materials im Rahmen der Hauptuntersuchung (etwa 100 kg CF/h, entspricht 1 Ma.-% des Brennstoffinputs) über die Dosierungseinrichtungen für den sogenannten Fluff (abfallstämmige Ersatzbrennstoffe).

Auch bei diesem Versuch kam es zu keiner Beeinträchtigung des Regelbetriebs der Anlage. Die Analysen der Feststoffproben zeigten nur vereinzelte Carbonfasern, die Menge unterschied sich aber nicht signifikant von der Referenzmessung ohne CF-Mitverbrennung.

Da die Carbonfasern im Rahmen der Versuchskampagne nur für 9,5 h und mit dem relativ geringen Massenanteil von lediglich 1 Ma.-% des Brennstoffinputs (etwa 0,1 Ma.-% des Rohstoffinputs) aufgegeben wurden, lassen die vorliegenden Ergebnisse keine abschließende Bewertung des Verwertungsweges Zementofenanlage zu. Zur abschließenden Klärung dieser Frage sind Langzeitversuche unter CFK-Mitverbrennung, zumindest über mehrere Tage – besser über einige Wochen – mit begleitendem Produkt-Monitoring erforderlich.

Calciumcarbid-Niederschachtofen

In Ergänzung zur energetischen Verwertung in MVA, SAV und Zementofenanlage, wurde auch die rohstoffliche Verwertung von carbonfaserhaltigen Abfällen anhand von mehrtägigen großtechnischen Untersuchungen in einem Elektroniederschachtofen für die Calciumcarbidherstellung untersucht. Die Zugabe der CFK-Abfälle erfolgte verfahrensbedingt in pelletierter Form über Becherwerke. Dies erforderte eine aufwändige Vorbehandlung der Einsatzstoffe. Es wurden Messungen mit zwei unterschiedlichen Massenkonzentrationen an Carbonfaserabfällen durchgeführt: Die Zugabe wurde von 1 Mg CF/d (entspricht etwa 5 Mg CFK-Pellets/d) auf 2,3 Mg CF/d erhöht.

Der Betrieb der Produktionsanlage wurde während der gesamten Versuchskampagne nicht beeinträchtigt. Lediglich 2-3 Ma.-% der aufgegebenen Carbonfasern wurden in den Reststoffen wiedergefunden. Dies lässt auf einen weitgehenden Umsatz der carbonfaserhaltigen Stoffe schließen. Die verbleibenden Fasern konzentrierten sich vorwiegend im unverbrannten Ofenstaub (UVO-Staub) des Heißgasfilters. Der UVO-Staub wird nach dem Austrag mit Wasser versetzt, granuliert und vermarktet. Die Massenkonzentration an Carbonfasern in diesem Granulat lag je nach Aufgabesituation bei 0,2 – 0,6 Ma.-%. Es ist zu klären, ob die Folgeprozesse dazu geeignet sind, Granulat mit solchen Carbonfaseranteilen weiterhin zu verwerten.

Die in den Rückständen, Produkten und dem Abgaspfad gefundenen und vermessenen Carbonfasern waren in der Regel nicht thermisch angegriffen. Es lagen nur wenige lungengängige Carbonfasern (11-24 ppm in der UVO-Staubfraktion < 0,1 mm) vor. Ein Austrag von Carbonfasern über die Schwadenabluft oder das Carbidgas fand nicht statt, da die vorhandenen Filteranlagen diese Gasströme effektiv reinigen.

Gesamtfazit

Im Rahmen des UFOPLAN-Vorhabens „Möglichkeiten und Grenzen der Entsorgung carbonfaserverstärkter Kunststoffabfälle in thermischen Prozessen“ wurden unterschiedliche Ansätze zur Verwertung von carbonfaserhaltigen Abfällen untersucht.

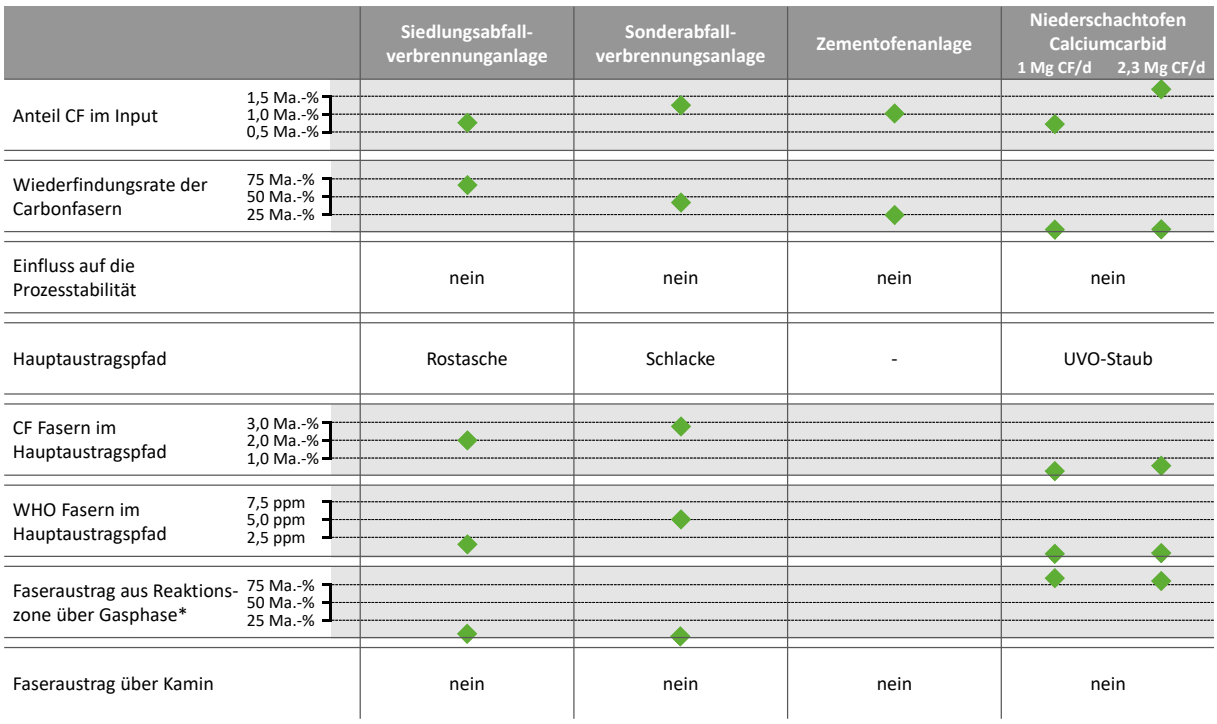
Die Recherche zum Stand der Technik ergab die zwingende Erfordernis geeignete Erfassungswege und Sortiertechniken für CF- bzw. CFK-haltige Rest- und Abfallströme zu etablieren.

Die Faserrückgewinnung mittels Pyrolyse führt grundsätzlich zu guten Faserqualitäten. Die hierbei erzeugten Faserprodukte sind jedoch noch nicht am Markt etabliert. Durch die Zerkleinerungsschritte findet außerdem ein Downcycling statt. Die erzeugten Produkte sind in der Regel nur für weniger hochwertige Anwendungsgebiete geeignet.

Die im Labormaßstab betrachteten Verfahren der mechanischen und chemischen Aufbereitung zeigen das grundsätzliche Potenzial zur Faserrückgewinnung, vor allem für Produktionsabfallströme, die in ihrer Zusammensetzung bekannt sind. Das Potenzial der Solvolyse mit überkritischem Wasser ist dabei hervorzuheben. Ob solche Verfahren mit vertretbarem Aufwand in den industriellen Maßstab überführt werden können, bleibt abzuwarten.

Die Ergebnisse der großtechnischen Versuchskampagnen zeigen, dass die beiden klassischen thermischen Abfallbehandlungskonzepte mit Rost- bzw. Drehrohrfeuerung aufgrund der unzureichenden Prozessbedingungen (Temperatur und Verweilzeit) für einen vollständigen Abbau von Carbonfasern nicht geeignet sind. Die Carbonfasern werden Großteils über die Rostasche bzw. Schlacke ausgetragen. Durch die teilweise Zersetzung im Rahmen der thermischen Behandlung entstehen Carbonfasern mit WHO-Geometrie in geringen Konzentrationen.

Abb. 1: Zusammenfassung der Ergebnisse der vier großtechnischen Versuchskampagnen



* bezogen auf die wiedergefundenen Fasern

Quelle: Eigene Darstellung.

Die Versuche in der Zementofenanlage haben die Notwendigkeit der Aufbereitung carbonfaserhaltiger Abfälle gezeigt. Vor dem Hintergrund der kurzen Versuchszeiten und moderaten Einsatzmengen an carbonfaserhaltigen Abfällen ist eine abschließende Bewertung zur Eignung dieses Entsorgungspfades nicht möglich.

Der Einsatz speziell aufbereiteter carbonfaserhaltiger Abfälle (CFK-Pellets) als Kohlenstoffsubstitut bei der Calciumcarbidherstellung führte zu hohen Umsatzraten des Kohlenstoffs. Im unverbrannten Ofenstaub, der als Nebenprodukt des Verfahrens vermarktet wird, konnten Carbonfasern in relevanter Menge nachgewiesen werden, die zu einer geringen Konzentration eine WHO-Geometrie aufwiesen.

Handlungsempfehlung

Die im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen zeigen eindeutig, dass die etablierten Wege der thermischen Abfallbehandlung für die Behandlung von Carbonfasern oder carbonfaserverstärkten Kunststoffen ungeeignet sind. Dies gilt in besonderem Maße für Siedlungsabfall- und Sonderabfallverbrennungsanlagen. Dort erfolgt nur ein Teilumsatz des Kohlenstoffgerüstes. In der Folge werden alle Produktströme (insbesondere die Rostasche/Schlacke, aber auch Filterstäube) mit Fasern kontaminiert, die zum Teil WHO-Charakteristik besitzen. Im Reingas beider Anlagen kommt es zu keinem Faseraustrag.

Auch die Verwertung im Zementofen kann nach aktuellem Stand des Wissens nicht empfohlen werden. Für eine abschließende Bewertung sind längerfristige Versuche unter Mitverbrennung von carbonfaserhaltigen Materialien und sorgfältigem Monitoring aller Produkt- und Reststoffströme notwendig. Nur wenn insbesondere eine Produktkontamination sicher ausgeschlossen werden kann, erscheint dieser Entsorgungsweg realistisch.

Ein interessanter Ansatz ist die CF-Verwertung im Elektroniederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung. Die Untersuchungen zeigten einen weitgehenden Umsatz der eingesetzten CF-/CFK-Materialien. Da Carbonfasern (in geringem Umfang auch solche mit WHO-Charakteristik) im unverbrannten Ofenstaub der Anlage nachgewiesen wurden, sind zunächst die Auswirkungen auf den Verwertungsweg dieses Nebenproduktes zu klären. Zudem sind die Abfallaufbereitung und -zugabe in den Ofen zu optimieren.

Als unmittelbare Maßnahme wird empfohlen, ein System zur separaten Erfassung von Carbonfasern und carbonfaserhaltigen Kunststoffen zu etablieren, um die Kontamination regulärer Abfallströme (Restabfall, Kunststoffabfälle) und damit den unkontrollierten Eintrag in die etablierten Abfallbehandlungsanlagen zu verhindern. Es bietet sich an, mit entsprechenden separaten Abfallschlüsselnummern zu arbeiten und öffentliche Erfassungssysteme aufzubauen. Der gezielte Eintrag von CF/CFK-Materialien in thermische Abfallbehandlungsanlagen ist grundsätzlich zu untersagen.

Parallel sind die Forschungsarbeiten zur thermischen Verwertung dieser hochstabilen Materialien weiter zu vertiefen, um das Potenzial von (z.B. pyrometallurgischen) Hochtemperaturprozessen auszuloten. Falls sich die technisch etablierten Verfahren für diesen Zweck als ungeeignet erweisen, ist letztlich ein eigener Hochtemperaturprozess für die schadlose Faserverwertung zu entwickeln. Des Weiteren sind Forschungsarbeiten zur Freisetzung und Wirkung von Carbonfasern mit WHO-Kriterium unter Einbindung der Stellen für Arbeitsschutz weiter zu verfolgen.

Summary

Lightweight construction is a growth market including new materials and composites. Carbon fibre reinforced plastics (CFRP) are still niche applications, but demand for carbon fibre reinforced composites has been rising continuously for years. As a result waste quantities containing carbon fibres will inevitably increase.

The term carbon fibres refers (CF) to fibres with a carbon content ≥ 92 wt.-%, usually with a polymeric precursor. The project investigated the thermal treatment of waste generated during production and processing of carbon fibre reinforced plastics as well as end of life. Other matrix materials, such as carbon or ceramics, were not considered. Neither did the project investigate newer fibre types with carbon contents of up to 100% by weight, made of carbon allotropes, such as carbon nanotubes or graphene.

Subject of the research project were large-scale investigations on treatment possibilities and limits of waste containing carbon fibres in high temperature processes, with focus on the investigation of process-specific residues with regard to possible fibre emission. In addition to large-scale technical campaigns, accompanying laboratory and basic research was carried out.

The project is divided into four sub-projects:

1. Survey and investigation of the state of knowledge

2. Fibre recycling on a laboratory scale with following key activities:

    a. Mechanical processing of CF and CFRP

    b. Chemical processing of CFRP to obtain rCF by solvolysis

3. Utilization in high temperature processes with following key activities:

    a. Development of methods for sample preparation and fibre characterisation

    b. Basic investigations into thermal behaviour of CF by means of TGA

    c. Large-scale technical investigations at different plants

        (i) mixed municipal waste incineration plant

        (ii) hazardous waste incineration plant

        (iii) cement kiln plant

        (iv) electric arc furnace for calcium carbide production

4. Recommendations for the management of CFRP waste

Survey

Research carried out within the framework of this project revealed an increasing demand for CF or CFRP in various market sectors and product applications, with an average annual growth rate of about 10 %. A consequent increase in CF and CFRP waste streams must be expected. Total quantities are still small in comparison with other product streams with a worldwide demand for CFRP of around 150,000 Mg/a. The European demand for glas fibre reinforced plastics (GFRP), for example, is 1.1 million Mg/a. Total quantity of plastics waste generated in Germany is around 6 million Mg/a.

The use of carbon fibres has been established for special, high-quality products for which further growth was forecasted until the corona crisis. This was particularly the case in the aviation and aerospace sector. In civil aviation, the Airbus A350 and Boeing 787 are premium models made of CFRP with an extent of over 50 % by weight. The highest demand for carbon fibre reinforced

materials is expected in the automotive sector due to large production and sales volumes. In rotor blades of wind turbines, CFRP spars are integrated to reinforce the GFRP. Another important market is the sports and leisure sector, where CFRPs are used in golf clubs and tennis rackets, skis and snowboards, bicycles and many other products.

The areas of application can be divided into two categories in terms of waste management characteristics: In aviation/aerospace and wind energy application areas, high quantities of CFRP are used, concentrated in one product. In the automotive, sport/leisure and construction industries, the CFRP content is generally significantly lower and distributed within different products. This requires a specific organisation of collection, sorting and processing of waste containing carbon fibres and is essential for respective possibilities in fibre recycling.

There are various approaches for the treatment of waste with a high CF or CFRP content, which differ in terms of their treatment objective – fibre recovery, feedstock recycling or energy recovery – and technical maturity.

Separately collected dry (CF) and wet (CFRP) production waste is particularly suitable for fibre recycling. The rCF recovered this way differs from primary fibres mainly in the shortened fibre length.

Fibre recycling by pyrolytic treatment

Pyrolysis plants for CFRP waste treatment exist on an industrial scale. The achievable fibre qualities can be close to those of primary fibres, depending on process control. Subsequent textile processing makes it possible to return these refuse-derived carbon fibres to less demanding applications, especially in the field of fibre fillers. Various demonstration projects have also shown the possibility of further processing in higher-value applications, such as production of nonwovens, yarns and even compounds. At present, however, there are still reservations on the part of customers with regard to the quantity availability and quality of rCF.

Fibre recycling by mechanical and chemical processing

Within the scope of the project, laboratory investigations on the mechanical and chemical treatment of carbon fibre containing residues were performed by comminution and solvolysis.

Mechanical processing included investigations with different types of stress, such as impact/pressure, hitting or cutting. The results showed a clear difference in comminution behaviour of CF and CFRP depending on the type of comminution. The comparison between rCF from pyrolysis and solvolysis showed that the comminution had different effects on fibre quality. A recycling as short fibre (use as fibrous filler) is possible. However, the comminution step results in downcycling.

In the investigations on chemical processing, the basic potential of solvolysis could be demonstrated on a laboratory scale, especially when using supercritical water and acidified polyethylene glycol.

Utilization in high temperature processes

Scientific literature describes decomposition of carbon fibres in the presence of oxygen, beginning from temperatures of 600°C with the potential of WHO fibre formation.

For a more detailed characterisation of the thermal behavior of carbon fibres, influence of fibre type and combustion temperature on the oxidation process was first investigated on a laboratory scale under thermal stress in an oxygen-containing atmosphere. Thermogravimetric investigations on three carbon fibre types showed unanimously and as expected that an increase in temperature accelerates the oxidative process. The thermal degradation of the fibres was characterized by SEM microscopy. It was revealed that different fibre types show significant differ-

ences in their decomposition characteristics, which can be explained by their respective production process and the precursors used.

Large-scale test campaigns

The focus of the project was large-scale investigation of the recycling of waste containing carbon fibres. For this purpose, test campaigns were carried out in the following plant types and intensively monitored by different measurements:

- municipal waste incineration plant
- hazardous waste incineration plant
- cement kiln plant
- electric arc furnace for the production of calcium carbide

At first it was necessary to determine suitable reference methods for sampling and, if necessary, adapting them to the specific situation. The methodology for sample preparation and subsequent fibre characterisation in particular was customised. The focus was on fibre detection and determination of their size distribution, especially with regard to WHO fibres.

Process-specific solid residues were first classified and sorted. The determination of carbon fibre content in the prepared samples was performed visually and gravimetrically. Fractions < 1 mm are evaluated using light microscopy.

Measurements in the exhaust gas flow were performed at several points in the industrial plants. A qualitative characterisation of the aerosols in the high temperature range of the boiler was done by the so-called Particle-Wire-Mesh method. Isokinetic sampling for gravimetric determination of dust concentrations was carried out at different points along the flue gas path and in the clean gas before the chimney.

Each campaign included measurements in at least three periods: reference before the test, use of waste containing carbon fibres and control after the test. During the reference period, the status quo of the plants was documented and the various measuring methods were adapted to the test plant. During the actual test period, a defined and previously characterized mass flow of carbon fibre-containing waste was added. In order to check potentially occurring memory effects, plant residues were sampled again in a subsequent control phase. Measurements in the flue gas path were not performed during the control period.

Objective of the campaigns were the following questions:

- What treatment of CF-containing waste is required?
- Will there be restrictions or disturbances of the regular operation?
- Are the process parameters sufficient for a complete conversion of carbon fibres?
- Will fibre emissions via the solid residues or via the products occur?
  Do they contain carbon fibres meeting WHO criteria?
- Will fibres be discharged via the exhaust gas path?
  Do they meet WHO criteria?
- Is the function of any plant components (e.g. electrostatic precipitator) impaired?
- Are measures necessary to protect health and safety of employees?

Municipal waste incineration plant

Based on practical experience in several plants, it was already known at the beginning of the project that carbon fibres are not fully converted in municipal waste incineration plants. For this reason, investigations in the waste incineration plant focused on operating behaviour and the assessment of process-specific residues, especially bottom ash. The addition of dry carbon fibre-containing waste was about 1 wt.-% of the waste input (70 kg CF/h). This was to represent a worst-case scenario for potential unintented fibre input within mixed municipal solid waste or industrial waste fractions.

During the testing period no disturbances or restrictions of the regular operation were observed with the addition of the carbon fibre containing waste. The carbon fibre conversion in the grate firing was very low. Mass balancing of process-specific residues resulted in a recovery rate of more than 60 wt.-% of added CF. The majority was discharged via bottom ash. Fibres and even fibre bundles were also discharged with the flue gas flow, as detected in the boiler ash and especially in the bag filter dust. The bag filter attains complete separation so that no fibres were released via the chimney into the environment.

The carbon fibres separated in the bag filter consisted partly of fibres and fibre agglomerates with dimensions of more than 1 mm. In an electrostatic precipitator, this would lead to problems, as has been observed in practice repeatedly.

Due to the incomplete decomposition of the carbon fibre containing waste in the grate firing, WHO fibres were detected in all process-specific residues. Accompanying workplace measurements showed that the currently recommended workplace limit values according to TRGS 521were safely observed.

Hazardous waste incineration plant

During the tests in the hazardous waste incineration plant, the carbon fibre containing waste was treated in a rotary kiln operated at higher temperatures than the grate firing. The proportion of the carbon fibre containing waste was about 1.2 wt.-% (95 kg CF/h) of the educt mass flow. The operation of the plant was not affected by the use of carbon fibres.

It was found that this process is also not suitable for the treatment of waste streams containing carbon fibres. The recovery rate of the added fibres was 38.3 wt.-%. Analogous to grate firing, the major part was discharged with the bottom ash (slag). WHO fibres were detected in all process-specific residues.

The operation of the electrostatic precipitator was not affected by the introduced fibres. However, the fibre discharge via the flue gas path was lower compared to grate firing. The existing exhaust gas cleaning system completely retained the carbon fibres. After the gas cleaning chain consisting of spray dryer, electrostatic precipitator and scrubber (and before the final bag filter) no carbon fibres could be detected.

Cement kiln

During the investigations at the cement kiln plant, initial orienting experiments were carried out on the type and location of the addition of CF. A non-pre-crushed CFRP sample (roll with prepreg material), which was fed via the kiln inlet, was only partially converted. The feeding of mechanically processed waste containing carbon fibres via the kiln inlet did not seem to be reasonable due to risks for the electronics in neighbouring equipment. For this reason, the CF material used during the campaign (approx. 100 kg CF/h, corresponding to 1 wt.% of the fuel input or respectively about 0,1 wt-% of the raw material input) was added via the dosing unit for the so-called fluff (Refuse Derived Fuel).

This test also did not lead to any impairment of the regular operation of the plant. The analyses of the samples showed only few carbon fibres, but quantites did not differ significantly from the reference measurement without CF co-incineration.

As the carbon fibres were only fed for 9.5 h in the test campaign and with relatively low mass fraction of only 1 wt.-%, the results available do not allow a final evaluation of the cement kiln plant as an energy recovery route. To examine this question, long-term tests under CFRP co-combustion, at least over several days, better so over several weeks – with accompanying product monitoring are necessary.

Electric arc furnace for calcium carbide production

In addition to the treatment in a municipal and hazardous waste incineration plant and a cement kiln, the feedstock recycling of waste containing carbon fibres was also investigated on large-scale studies over several days in an electric arc furnace for calcium carbide production. Tailored to the process, the CFRP waste was added as briquette via bucket elevators. This required a complex pretreatment of the input materials. Measurements were carried out with two different mass concentrations of carbon fibre waste: The addition was increased from 1 Mg CF/d (corresponding to about 5 Mg CFRP briquettes/d) to 2.3 Mg CF/d.

The operation of the industrial plant was not affected during the entire testing campaign. Only 2-3 wt.% of the carbon fibres added were found in the residual materials. This indicates that the carbon fibre containing materials were largely converted. The remaining fibres were mainly accumulated in the unburnt furnace dust (UVO dust) of the hot gas filter. After discharge, the UVO-dust is mixed with water, granulated and marketed externally. The mass concentration of carbon fibres in the UVO dust was 0.2-0.6 wt.%, depending on the feed situation. It must be examined whether the subsequent processes are suitable for the continued use of granulate with such carbon fibre contents.

The carbon fibres found and measured in the residues, products and the exhaust gas path have generally not been thermally attacked. Only a few respirable carbon fibres were present (11-24 ppm in the UVO dust fraction < 0.1 mm). There was no discharge of carbon fibres detected via the exhaust or carbide gas, as the existing filter systems effectively cleaned these specific gas flows.

Overall conclusion

Within the UFOPLAN project "Possibilities and limitations for the disposal of carbon fibre reinforced plastic waste in thermal processes" different approaches to the treatment of waste containing carbon fibres were investigated.

Research on the state of the art resulted in the compelling requirement to establish suitable collection paths and sorting techniques for CF or CFRP containing residual and waste streams.

Fibre recycling by pyrolysis generally leads to good fibre qualities. However, the fibre products produced this way are not yet established on the market. The comminution steps also result in downcycling. Mainly, the products produced are only suitable for lower-quality applications.

The mechanical and chemical processing considered on a laboratory scale show the fundamental potential for fibre recycling, especially for production waste streams with known composition. The potential of solvolysis with supercritical water should be emphasized. It remains open whether such processes can be transferred to an industrial scale with reasonable effort.

The results of the large-scale test campaigns (overview in Fig. 1) show that the two classical thermal waste treatment concepts with grate or rotary kiln firing are not suitable for a complete oxidation of carbon fibres due to the insufficient process conditions (temperature and dwell

time). The carbon fibres are largely discharged via the bottom ash. Due to the partial decomposition during thermal treatment, WHO fibres occur in low concentrations.

The tests in the cement kiln plant have shown the necessity of comminution of waste containing carbon fibres. With respect to the short testing times and moderate quantities of waste containing carbon fibres, a final evaluation of the suitability of this energy recovery path is not possible.

The use of specially processed waste containing carbon fibres (CFRP-briquettes) as a carbon substitute in calcium carbide production led to high carbon conversion rates. In the unburned furnace dust, which is marketed as a by-product of the process, carbon fibres in relevant quantities could be detected which partially met WHO criteria.

Fig. 2: Summary of the results from the industrial trails.

		Municipal solid waste incineration plant	Hazardous waste incineration plant	Cement kiln	Electric arc furnace calciumcarbide 1 Mg CF/d	Electric arc furnace calciumcarbide 2,3 Mg CF/d
CF content in input	1,5 wt.-% 1,0 wt.-% 0,5 wt.-%	0,5 wt.-%	1,5 wt.-%	1,0 wt.-%	0,5 wt.-%	1,5 wt.-%
Recovery of carbon fibre	75 wt.-% 50 wt.-% 25 wt.-%	75 wt.-%	50 wt.-%	25 wt.-%	25 wt.-%	75 wt.-%
Impact on process stability		no	no	no	no	
Main discharge path		bottom ash	bottom ash	-	UVO-dust	
Carbon fibre in main discharge path	3,0 wt.-% 2,0 wt.-% 1,0 wt.-%	2,0 wt.-%	3,0 wt.-%		1,0 wt.-%	2,0 wt.-%
WHO fibre in main discharge path	7,5 ppm 5,0 ppm 2,5 ppm	5,0 ppm	5,0 ppm		2,5 ppm	5,0 ppm
Fibre discharge from reaction zone via gas phase*	75 wt.-% 50 wt.-% 25 wt.-%	25 wt.-%	25 wt.-%		75 wt.-%	50 wt.-%
Fibre discharge via chimney		no	no	no	no	

* related to the recovered fibres

Source: Own Graphik.

Recommendations

The investigations carried out within the project clearly show that the established methods of thermal waste treatment are unsuitable for the treatment of carbon fibres or carbon fibre reinforced plastics. This applies in particular to municipal waste and hazardous waste incineration plants where, only a partial conversion of the carbon skeleton occurs. As a result, all residues (especially bottom ash/slag, but also filter dusts) are contaminated with fibres, some of which meet WHO criteria. No fibres are discharged in the clean gas of both plants.

According to current knowledge, energy recovery in cement kilns cannot be recommended either. For a final evaluation, longer-term tests under co-combustion of carbon fibre containing materials and careful monitoring of all product and residue flows are necessary. This method of energy recovery appears to be realistic only if product contamination in particular can be ruled out safely.

An interesting approach is the CF utilization in electric arc furnaces for calcium carbide production. The investigations showed that the CF/CFRP materials used were largely converted. Since carbon fibres (and to a small extent also those with WHO characteristics) were detected in the

unburned furnace dust of the plant, it is necessary to clarify the effects on the route of this by-product first. In addition, waste processing and feeding to the furnace must be optimized.

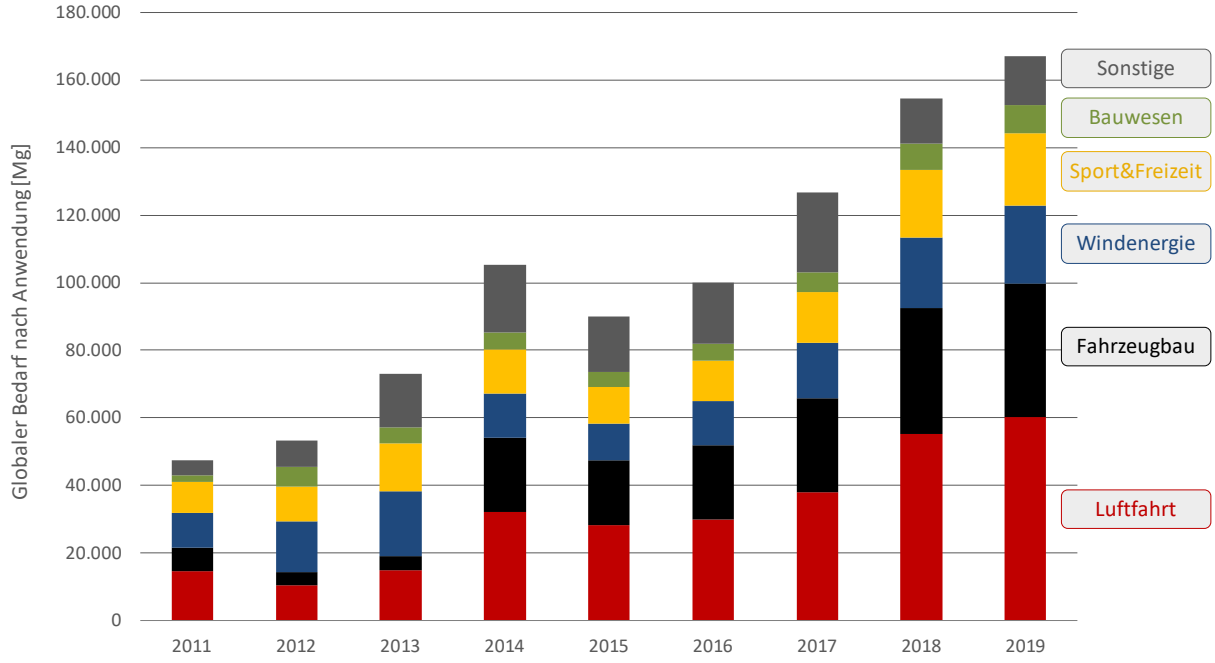
As an immediate measure, it is recommended to establish a system for separate collection of carbon fibres and plastics containing carbon fibres. This would prevent the contamination of regular waste streams (mixed municipal solid waste, plastic waste) and thus avoid uncontrolled input into the established waste treatment plants. It is advisable to work with corresponding separate waste code numbers and to establish public collection systems. The deliberate entry of CF/CFRP materials into thermal waste treatment plants should be prohibited as a matter of principle.

At the same time, research on the thermal utilization of these highly stable materials should be intensified in order to explore the potential of (e.g. pyrometallurgical) high-temperature processes. If the technically established processes prove to be unsuitable for this purpose, a dedicated high-temperature process for energy recovery needs to be developed. In addition, research on the release and effects of carbon fibres with WHO criteria must be pursued further with the involvement of occupational health and safety authorities.

1 Projektziele und -aufgaben

Carbonfasern (CF) werden meist in Form carbonfaserverstärkter Kunststoffe (CFK) in Produkten eingesetzt. Hierzu werden die Carbonfasern in eine Kunststoffmatrix eingebettet, um einen formstabilen Faserverbundstoff zu erhalten. Die Matrix dient zur Formgebung und die Carbonfasern sorgen für die mechanische Belastbarkeit des Materials. CFK etablierten sich zunächst vor allem in der Luft- und Raumfahrt als Metallersatz und erlangten auch im Hochleistungsmaschinenbau zunehmende Bedeutung. Technische Sektoren, wie Luft- und Raumfahrt oder Fahrzeugbau sind nach wie vor die größten Absatzmärkte für carbonfaserverstärkte Composites (vgl. Abbildung 1). Es ist klar ersichtlich, dass es sich bei carbonfaserverstärkten Composites um einen klaren Wachstumsmarkt mit jährlichen Zuwachsraten von durchschnittlich 10 % handelt.

Abbildung 1: Globaler Bedarf an carbonfaserverstärkten Composites nach Anwendung.



Quelle: Eigene Darstellung basierend auf den Daten von [1–8].

Seitens der Industrie führen die qualitativen Vorteile von CFK zur Erschließung stetig neuer Anwendungsbereiche. Dieser Trend wird durch die große Akzeptanz der Verbraucher unterstützt. Die Verwendung von CFK gilt als Qualitätsmaterial hochwertiger Produkte. Steigende Produktionsmengen sind die Folge. Marktprognosen gingen vor der Corona-Krise von einer weiteren globalen Steigerung der Nachfrage aus [8].

Der Anstieg der Produktion führt zwangsläufig zu einer Zunahme der carbonfaserhaltigen Abfallmengen. Aufgrund der aufwändigen und energieintensiven Carbonfaserherstellung, die mit hohen Kosten (Standardanwendung Ø 45 $/kg, hochpreisige Anwendung Luft- und Raumfahrt Ø 116 $/kg [9]) verbunden ist, wäre eine Wiederverwertung der Fasern wirtschaftlich interessant. Zurzeit bieten CFK Valley Stade Recycling GmbH und ELG Carbon Fibre Ltd. eine Faserrückgewinnung im industriellen Maßstab an. Die Produkte reichen von Stapelfasern, Faservliesen bis zu Compounds mit rezyklierten Carbonfasern (rCF, vgl. Abbildung 2). Die erreichten Produktqualitäten können dabei Primärfasern ersetzen. Aktuell ist die nötige Akzeptanz für rCF-Material jedoch noch nicht vorhanden, was eine Anwendung im Leichtbau behindert [10].

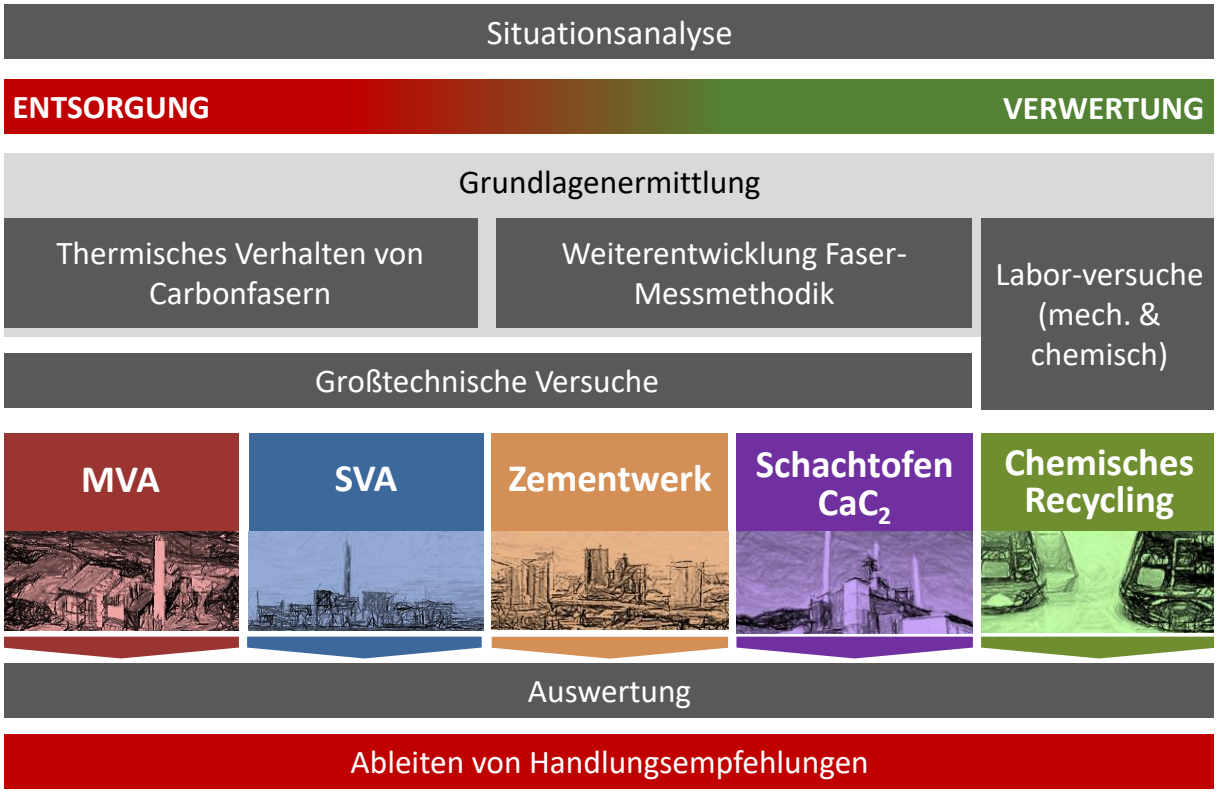
Abbildung 2: Beispiele für rCF-Anwendungen (links, mitte: Stapelfaser verschiedener Längen; rechts: Vlies und Compound).

Quelle: Eigene Darstellung nach [11–13].

Auf Grund der prozessimmanenten Faserverkürzung sind Verfahren notwendig, mit denen jene Faserbestandteile, die das Ende des Lebenszyklus erreicht haben, schadlos entsorgt werden können. Die rohstoffliche oder energetische Verwertung, sowie die thermische Beseitigung sind hierfür vor dem Hintergrund der deutschen Gesetzgebung Mittel der Wahl. Welche der verfügbaren Optionen zur Abfallbehandlung für dieses Material geeignet sind, gilt es zu ermitteln.

Vor diesem Hintergrund wurden im Forschungsprojekt „Möglichkeiten und Grenzen der Entsorgung carbonfaserverstärkter Kunststoffabfälle in thermischen Prozessen“ experimentelle Untersuchungen im großtechnischen Maßstab zu möglichen thermischen Verwertungswegen durchgeführt. Unterstützend erfolgten Grundlagenuntersuchungen zum Verhalten von CF und CFK, sowie die Entwicklung von Methoden zur Charakterisierung von Carbonfasern und zur Aufbereitung der Proben aus den großtechnischen Untersuchungen. Die Projektarchitektur des UFOPLAN-Vorhabens ist in Abbildung 3 dargestellt.

Abbildung 3: Projektarchitektur.



Quelle: Eigene Abbildung.

Im ersten Arbeitsteil erfolgte die Ermittlung von Grundlagendaten anhand einer Situationsanalyse und eine Beschreibung des aktuellen Wissensstandes zur Herstellung und Anwendung der Werkstoffklasse Carbonfasern bzw. carbonfaserverstärkte Kunststoffe sowie den Ansätzen zur Behandlung carbonfaserhaltiger Abfälle (siehe Kapitel 2). Im zweiten Arbeitsteil wurde die Faserrückgewinnung mittels mechanischer und chemischer Verfahren untersucht (Kapitel 3.1 und 4.1), der dritte Teil umfasste die vier großtechnische Versuchskampagnen (Kapitel 3.2 und 4.2). Basierend auf den erzielten Ergebnissen erfolgte eine Bewertung der Ist-Situation und die Ableitung von Empfehlungen für die Behandlung, Verwertung und Entsorgung von CFK-Abfällen.

2 Stand des Wissens

Dieses Kapitel enthält eine kurze Einführung zur Herstellung und den Eigenschaften von Carbonfasern, sowie den Anwendungsgebieten carbonfaserverstärkter Kunststoffe. Im Anschluss werden die verschiedenen Arten carbonfaserhaltiger Abfälle vorgestellt und der Stand des Wissens zur Behandlung solcher Abfälle beschrieben.

2.1 Carbonfaserverstärkte Kunststoffe

Zur Herstellung von CFK werden Carbonfasern in eine Kunststoffmatrix eingebettet. Die Kunststoffmatrix dient zur Formgebung, die Fasern für die mechanische Belastbarkeit des Verbundes. Zur Haftvermittlung zwischen Faser und Matrix wird bereits bei der Faserherstellung eine Zwischenschicht, die sogenannte Schlichte, auf die Fasern aufgebracht, deren chemische Zusammensetzung in der Regel der Matrix entspricht. Abhängig vom Fertigungsverfahren können bei der CFK-Herstellung Faseranteile zwischen 60 und 90 Ma.-% realisiert werden.

CFK werden die folgenden Eigenschaften zugeschrieben [14]:

- Geringe Dichte (40 % niedriger als Aluminium)
- Hohe Festigkeit (ähnlich hochfester Stähle)
- Hohe Steifigkeit (steifer als Titan bei deutlich geringer Dichte)
- Gutes Alterungsverhalten
- Gute Kriechfestigkeit
- Niedriger Reibungskoeffizient
- Hohe Zähfestigkeit
- Korrosionsbeständigkeit in Abhängigkeit der gewählten Matrix
- Formbeständigkeit
- Schwingungsdämpfung
- Niedriger spezifischer elektrischer Widerstand
- Hohe elektromagnetische Abschirmung
- Hohe Wärmeleitfähigkeit

Im Folgenden werden die CFK-Bestandteile Carbonfaser und Matrix sowie deren Herstellung und Verwendung beschrieben.

2.1.1 Carbonfasern

Als Carbonfasern werden Fasern (Filamente, Garne) bezeichnet, die einen Kohlenstoffgehalt von über 92 Ma.-% aufweisen und aus einem polymeren Präkursor hergestellt wurden [15]. Carbonfasern besitzen eine graphitartige Flächenstruktur, weisen im Gegensatz zu Graphit jedoch keine messbare Kristallstruktur in der dritten Dimension auf. Die Kohlenstoffatome sind in eine geordnete hexagonale Struktur eingebunden [15–19].

Als Präkursor wird allgemein ein organisches Vormaterial mit hohem Kohlenstoffgehalt und guter Spinnfähigkeit verwendet. Der meist verwendete Präkursor ist Polyacrylnitril (PAN). Weitere Präkursoren sind Pech (Pitch) oder Zellulose (Rayon). Unabhängig von der Art des Präkursors, sind zur Herstellung von Carbonfasern folgende Verfahrensschritte notwendig [18–20]:

- Spinnverfahren und Strecken
- Oxidative Stabilisierung
- Carbonisierung
- ggf. Graphitisierung (zur Erzielung bestimmter Fasereigenschaften)
- Oberflächenmodifizierung.

Im Folgenden wird lediglich die Herstellung von Carbonfasern aus Polyacrylnitril erläutert, da mehr als 90 Ma.-% der weltweiten CF-Produktion auf diesem Einsatzstoff basieren.

PAN wird seit Anfang der 1960er Jahre als Präkursor für CF genutzt. Die besondere Eignung ergibt sich aus einer guten Kombination von Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul und dem hohen Kohlenstoffgehalt.

Die Polymerisation von Acrylnitril findet unter Zugabe von Co-Monomeren, wie Methylacrylat, Methacrylsäuremethylester oder Itaconsäure statt. Dabei hat der Anteil der Co-Monomere erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der späteren Carbonfaser, ist aber chemisch auf maximal 5 Mol-% begenzt [14, 19, 20]. Als Initiatoren dienen üblicherweise Persulfatsalze, Natriummetabisulfit oder Eisen(III)-Salze. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die eingesetzten Co-Monomere, deren Anteil im Polymer und die dadurch erzielbaren Eigenschaften.

Tabelle 1: Co-Monomeren für die Herstellung von PAN-basierten Carbonfasern und erzielbare Polymer-Eigenschaften.

Co-Monomer	Gehalt	Erzielbare Eigenschaft
Allylsulfonate	0,1-2 %	Verbesserung Zugfestigkeit und Zugmodul
Bromethen	4 %	Verkürzung Stabilisierungszeit
Carboxygruppe, im Monomer enthalten	5 %	Verbesserung Zugfestigkeit und Haftung an Matrix
Acrylsäuremethylester	2 %	Herabsetzen Lösungsmittelviskosität
Methylenbutadiendicarbonsäure	3 %	Herabsetzen Lösungsmittelviskosität
Co-Monomere mit Isopropanol oder tert.-Butylestergruppen von polymerisierbaren ungesättigten Säuren	1,5 %	Verbesserung der mechanischen Eigenschaften

Quelle: Übersetzung nach [14].

Im nächsten Verarbeitungsschritt werden die Fasern aus der Polymerlösung gesponnen und verstreckt. Das Spinnen der PAN-Faser erfolgt durch die Extrusion der Polymerlösung über eine Spinndüse, dessen Lochdurchmesser etwa doppelt so groß ist, wie der Durchmesser der fertigen Carbonfaser.

Spinnverfahren für PAN-Fasern werden in Nass-, Trocken-Nass- und Luftspaltverfahren eingeteilt. Das Nassverfahren wird am häufigsten angewandt [14, 19–21]. Hierzu wird die Spinnlösung, deren Polymergehalt bis zu 25 Ma.-% beträgt, in ein Fällungsbad extrudiert [14], und dort das Lösungsmittel nahezu vollständig aus der entstehenden Faser ausgewaschen. Anschließend erfolgt eine Streckung der Fasern auf das 7 bis 33-fache der Ausgangslänge. Dies bewirkt eine möglichst parallele Ausrichtung der Polymere und hat positiven Einfluss auf die Eigenschaften der Carbonfaser [14, 18, 20, 22, 23].

Nach dem Auftragen einer Oberflächenbeschichtung (z.B. Siliconöle, Polyoxyethylen oder Derivate von Fettsäuren) auf die PAN-Faser folgt die thermische Behandlung. Zur Schonung der Faser wird dies in separaten Schritten durchgeführt: Oxidative Stabilisierung, Carbonisierung und

optional Graphitisierung. Im Folgenden werden diese drei Schritte kurz erläutert. Abbildung 4 zeigt die Herstellung von Carbonfasern aus Acrylnitil im Überblick [14, 23].

Während der oxidativen Stabilisierung bei Temperaturen zwischen 200 und 300°C erfolgt eine Dehydrierung und Zyklisierung des Polymers. Die Zyklisierung bewirkt die Ausbildung einer hexagonalen Struktur durch das Aufbrechen der Mehrfachbindung in der Nitrilgruppe. Gleichzeitig erfolgen durch die Dehydrierungs- und Oxidationsreaktionen die Abspaltung von Wasserstoffatomen und die Anlagerung von Sauerstoffatomen [14, 18, 19, 21, 24].

Der Schritt der oxidativen Stabilisierung mit spezifischen Aufheizraten, Verweilzeiten und Prozesstemperaturen beeinflusst die Qualität der späteren Carbonfaser maßgeblich und kann bis zu mehreren Stunden dauern [14, 18, 19, 21, 24].

Bei der nachfolgenden Carbonisierung durchläuft die Faser einen Pyrolyseprozess unter Schutzgasen, wie Stickstoff oder Argon, bei Temperaturen zwischen 200°C bis 1.600°C. Während der Carbonisierung kommt es zur weiteren Dehydrierung und Denitrogenierung. Zur Vermeidung von Defekten werden dabei niedrige Aufheizraten gewählt. Gasförmige Spaltprodukte sind beispielsweise Blausäure (HCN), Stickstoffdioxid (NO_2) oder Wasser (H_2O), wodurch die Fasermasse um die Hälfte abnimmt. Ergebnis der Carbonisierung ist eine graphitartige Flächenstruktur und die Erhöhung des Kohlenstoffgehalts auf über 90 Ma.-%. Allerdings liegt im Gegensatz zu Graphit, abgesehen von einer nahezu parallelen Stapelung der Schichten, keine Vernetzung in der dritten Dimension vor [14, 18, 20].

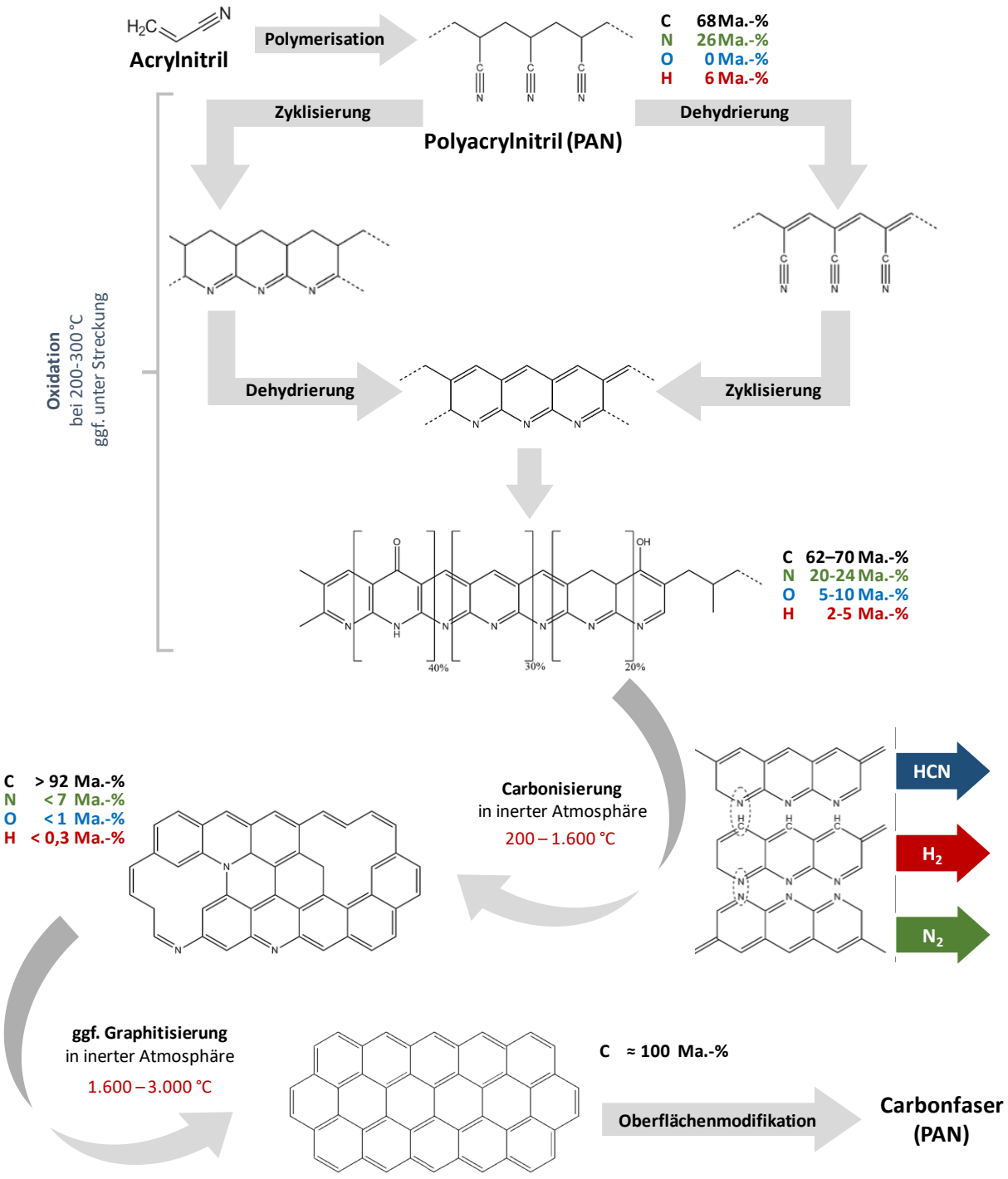
Je nach Anforderungen an die Faser kann sich eine Graphitisierung bei Temperaturen zwischen 1.600°C und 3.000°C anschließen. Diese erfolgt unter Argonatmosphäre, da Stickstoff ab Temperaturen von 2.000°C in die Kohlenstoff-Struktur eingebaut wird, was zum Ausbilden von Fehlstellen führen kann [20].

Durch die Graphitisierung erhöht sich der Kohlenstoffgehalt durch eine Denitrogenierung weiter. Abbildung 4 zeigt die wesentlichen Reaktionen und Produkte der Carbonfaserherstellung ausgehend von Acrylnitril. Die dargestellte, zweidimensionale Schichtstruktur der finalen Carbonfaser weist einen graphitartigen, hexagonalen Aufbau mit einem Kohlenstoffgehalt von 100 Ma.-% auf, was allerdings einer idealen Modellvorstellung entspricht, die durch den Einsatz von Co-Monomeren, sowie der Bildung von Fehlstellen während der thermischen Behandlung nicht erreicht werden kann [14, 18, 22].

Nach den thermischen Prozessschritten wird zur Verbesserung der Haftung zwischen Faser und Matrix eine Oberflächenmodifizierung durchgeführt. Dies ist notwendig, da die Oberflächenstruktur der Faser nach der thermischen Behandlung nahezu unpolar und damit inert ist. Die Modifizierung erfolgt in den meisten Fällen durch eine oxidative Behandlung, die nasschemisch mittels organischer Säuren, elektrochemisch, oder mittels Plasmabehandlung erfolgen kann. Ergebnis ist eine Oberfläche mit verschiedenen reaktiven Gruppen.

Nachfolgend können thermoplastische Harze, Duroplaste oder wasserbasierte Beschichtungen auf die Carbonfaser aufgetragen werden. Diese Schlichte, deren Anteil etwa 0,5 bis 5 Ma.-% des Fasergewichts beträgt, dient zur Verbesserung der weiteren Verarbeitbarkeit der Carbonfaser [19, 20, 25].

Abbildung 4: Herstellung von Carbonfasern aus Acrylnitril.



Quelle: Eigene Abbildung nach [20, 26].

In jüngster Vergangenheit wurden neue Fasertypen mit Kohlenstoffgehalten bis zu 100 Ma.-%, aus Kohlenstoff-Allotropen, wie Kohlenstoffnanoröhren (Carbon Nano Tubes CNT) oder Graphen, entwickelt [20]. Diese Fasern unterscheiden sich grundlegend von Carbonfasern, die aus polymeren Präkursoren hergestellt werden, und sind nicht Gegenstand dieses Berichtes.

Weiterführende Informationen zur Herstellung von CF und CFK finden sich beispielsweise in [9, 14, 18–20, 24, 26].

Abhängig von der Wahl des Präkursors und den Bedingungen der Faserherstellung kann eine Vielzahl von Fasern mit unterschiedlichen physikalischen und mechanischen Eigenschaften synthetisiert werden. Eine Einteilung der Fasern erfolgt dabei üblicherweise anhand von Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul (E-Modul). Erreichbare E-Module liegen etwa im Bereich von 200 bis 700 GPa, die Zugfestigkeit zwischen 1.850 MPa und 7.000 MPa.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht zu Fasertypen, sowie diesen Typen zugeordnete Bereiche für E-Modul, Zugfestigkeit, Dichte, Bruchdehnung und Durchmesser. Dabei unterscheidet sich die Einteilung der einzelnen Fasertypen in der Literatur und je nach Faserhersteller, weshalb eine definierte und allgemein gültige Klasseneinteilung nicht existiert.

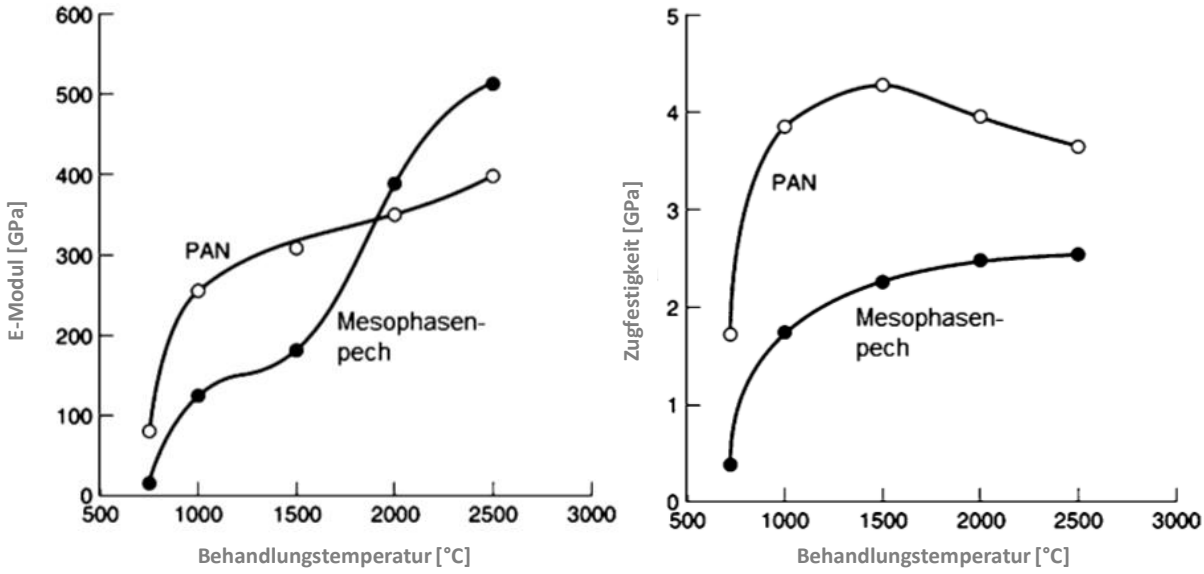
Tabelle 2: Einteilung von Carbonfasern nach Fasertypen und -eigenschaften.

Fasertyp	E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Dichte [g/cm³]	Bruchdehnung [%]	Durchmesser [µm]
LM [Low Modulus]	<200	1.000-2.400	1,5-2	0-2	10-13
HT [High Tensile Strength]	150-275	1.380-5.654	1,7-2,7	0-3	5-11
IM [Intermediate Modulus]	275-300	4.100-6.370	1,7-1,9	1-3	5-7
HM [High Modulus]	> 300	1.300-7.000	1,7-2,1	0-3	4-11
UHM [Ultra High Modulus]	>600	2.600-3.830	2,1-2,2	0-1	7-11

Quelle: Einteilung der Fasertypen nach [15], Datenerhebung aus [27].

Für graphitisierte Carbonfasern aus PAN nimmt der E-Modul abhängig von der Herstellungstemperatur ab 1.500°C zu und die Zugfestigkeit nimmt ab, siehe Abbildung 5. Pechbasierte Fasern zeigen strukturbedingt ein anderes Verhalten, wobei sowohl Zugfestigkeit, als auch E-Modul bei steigender Herstellungstemperatur zunehmen und der maximale E-Modul deutlich höher als bei PAN-basierten Carbonfasern ist, die Zugfestigkeit aber unterhalb der Werte PAN-basierter Fasern bleibt.

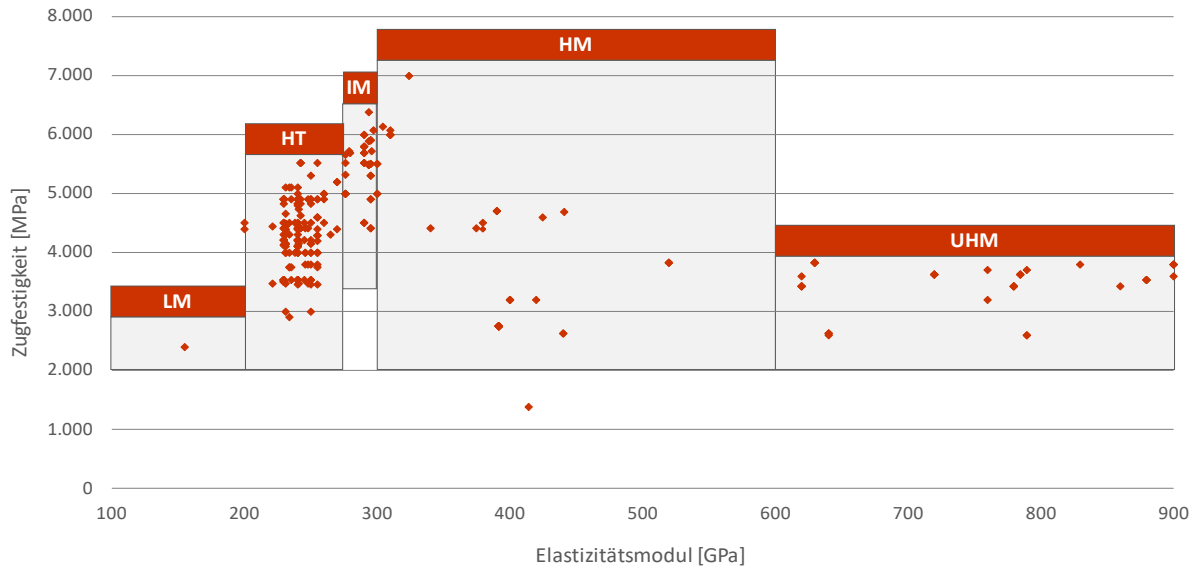
Abbildung 5: Abhängigkeit des E-Moduls und der Zugfestigkeit PAN- und pechbasierter Carbonfasern von der Behandlungstemperatur.



Quelle: [28] zitiert in [20].

Abbildung 6 zeigt eine Übersicht kommerziell erhältlicher Fasertypen.

Abbildung 6: Kommerziell verfügbare Carbonfasern nach deren Zugfestigkeit und E-Modul.



Quelle: Eigene Abbildung, Einteilung der Fasertypen nach [15], Datenerhebung aus [27].

2.1.2 Matrix

Die Matrix dient der Formgebung des Bauteils und dem Schutz der Carbonfaser. Neben Kunststoffen, die etwa 85 Ma.-% der Matrixmaterialien ausmachen, werden Kohlenstoff, Keramik, Metall oder hybride Materialen als Matrix verwendet [8]. Kunststoffe werden als Duroplaste (Duromere) und Thermoplaste (Plastomere) eingesetzt. CFK mit Duroplastmatrix hatten im Jahr 2018 einen Marktanteil von etwa 83 % [7].

Tabelle 3: Vor- und Nachteile von thermo- und duroplastischen Matrixsystemen.

	Vorteile	Nachteile
Thermoplast	+ Niedrigere Herstellungskosten + Keine Aushärtung + Lagerstabilität + Wiederverwendbarkeit/Recyclingfähigkeit + Niedriger Wassergehalt + Umform- und Schweißbarkeit + Hohe Schlagzähfestigkeit + Hohe Schadenstoleranz	- Beschränkungen in den Verarbeitungsmethoden - Hohe Verarbeitungstemperaturen (300-400°C) - Hohe Viskosität - Harte und trockene Prepregs (bei Verwendung ohne Lösungsmittel)
Duroplaste	+ Gute mechanische Eigenschaften + Temperaturbeständigkeit + Geringe Feuchteaufnahme + Günstige Materialkosten + Niedrige Verarbeitungstemperaturen (20-200°C) + Große Auswahl an Matrixsystemen, Materialherstellern und Herstellverfahren + Gute Fließfähigkeit (niedrige Viskosität)	- Geringere Lagerstabilität der unausgehärteten Prepregs - Keine Umformbarkeit

Quelle: Eigene Zusammenstellung nach [5, 14, 19].

Der Hauptunterschied zwischen Duroplasten und Thermoplasten besteht in der Anzahl der möglichen Bindungspartner: Thermoplaste sind langkettige Polymere, deren Monomere jeweils nur zwei Bindungspartner besitzen. Duroplaste bilden hingegen dreidimensionale Strukturen,

die bei nochmaliger Erhitzung nicht aufgebrochen werden. Die Vor- und Nachteile der beiden Kunststoffarten zeigt

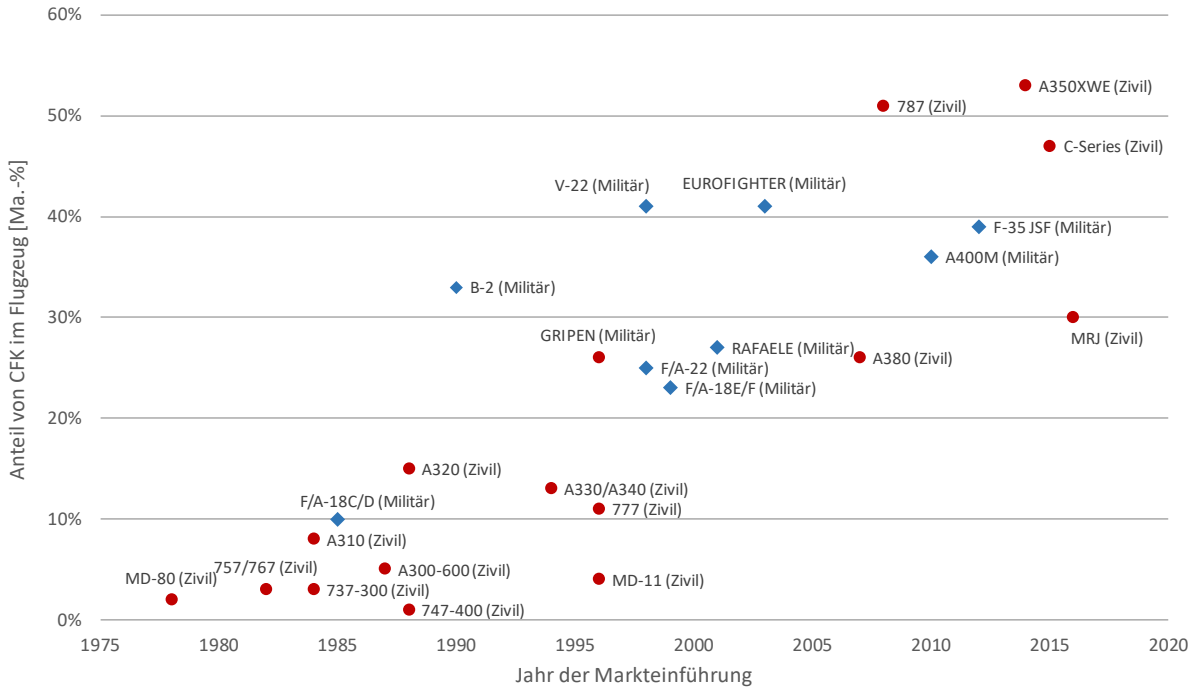
Tabelle 3.

2.1.3 Verwendung und industrielle Nutzung

Aktuell werden CFK vor allem in den Bereichen Luftfahrt, Fahrzeugbau, Sport & Freizeit, Windenergie und im Bauwesen eingesetzt (vgl. Abbildung 1). Für das Jahr 2019 wurde ein globaler Bedarf an Carbonfasern von etwa 84.500 Mg, an CFK von ca. 141.500 Mg und an carbonfaserverstärkten Composites von rund 167.100 Mg abgeschätzt [8]. Der Masseunterschied ist auf den Anteil der Matrix im Faserverbund zurückzuführen.

Der größte Absatzmarkt ist dabei die Luft- und Raumfahrt (inkl. Militär), in der CFK bereits seit den 1970er Jahren verwendet wird [19]. Dies war der erste Industriezweig, der CFK eingesetzt hat [29]. Zu Beginn erfolgte der Einsatz hauptsächlich in Sekundärstrukturen, also Bauteilen, deren Versagen im Flugbetrieb keinen schweren Einfluss auf die Sicherheit des Flugzeuges hat [19, 29]. Mit zunehmendem Verständnis des Materialverhaltens begann die Verwendung in der Primärstruktur mit dem Seitenruder des Airbus A310 in den 1980er Jahren. Der Anteil an CFK wird bis heute kontinuierlich erhöht [30, 31]. Aktuelle Langstreckenflugzeuge wie der Airbus A350 XWB oder die Boeing 787 weisen CFK-Anteile von über 50 Ma.-% auf. Dabei werden neben Seiten- und Höhenleitwerken u.a. Flügelschalen, Türen und ganze Rumpfteile aus CFK hergestellt [32]. Abbildung 7 zeigt die Entwicklung des CFK-Einsatzes in Flugzeugstrukturen seit dem ersten Einsatz in den 1970er Jahren bis heute.

Abbildung 7: Entwicklung des Einsatzes von CFK in Flugzeugstrukturen (Raute Militär, Kreis Zivil).



Quelle: Eigene Darstellung nach [33].

Das zweitgrößte Anwendungsgebiet ist der Bereich, Mobilität & Transport, der in den letzten Jahren steigende Einsatzmengen von carbonfaserverstärkten Composites, vor allem durch die Automobilbranche zu verzeichnen hatte. Der Einbau von CFK findet aktuell vor allem im Premium-Segment und im Motorsport statt [34]. Anders als in der Luftfahrt ist nicht die Gewichtser-

sparnis die Motivation, sondern verringerter Verschleiß. In der Vergangenheit sind viele verschiedene Kooperationen von Carbonfaser- und Fahrzeugherstellern (OEM) entstanden [8]. Die eingesetzte Menge CFK pro Fahrzeug ist dabei vergleichsweise gering (Tabelle 4). Der europäische Verband der Automobilhersteller ACEA schätzt die Menge für 2016 auf durchschnittlich 0,08 kg pro Fahrzeug [35].

Tabelle 4: Auswahl zum Einsatz von CFK in Automobilbranche

OEM	Modell	CFK-Bauteil Verwendung	Gewicht [kg]	Fahrzeug Leergewicht [kg]	Anteil CFK [Ma.-%]	Quelle
Audi	R8	Rückwand, Mitteltunnel & B-Säule	26	1.630	1,6%	[36]
	A8	Rückwand	2,6	1.750	0,2%	[37]
BMW	i3	Fahrgastzelle	68,5	1.195	5,7%	[38]
	i8	Fahrgastzelle	136	1.489	9,1%	[39]
	M3	Dach	4,5	1.655	0,3%	[40]
	7er	Fahrgastzelle	13	1.725	0,8%	[38]
Toyota	Prius PHV	Hecktürrahmen	4*	1.526	0,3%	[41, 42]

*eigene Schätzung

Quelle: Eigene Darstellung.

In Windkraftanlagen kommen carbonfaserverstärkte Kunststoffe vor allem in den Rotorblättern zum Einsatz. Der Einsatz glasfaserverstärkter Kunststoffe (GFK) ist dort bereits seit langem etabliert. Mit steigenden Anforderungen an die Materialfestigkeit wurden erste Rotorblätter unter zusätzlicher Verwendung von carbonfaserverstärkten Kunststoffen gefertigt. CFK werden im Bereich der Nabe und als Verstärkungsgurt in den Flügeln eingesetzt. Die verwendete CFK-Menge ist von Hersteller zu Hersteller unterschiedlich. CFK wird grundsätzlich in geringen Mengen und erst ab einer Rotorlänge von etwa 40 m eingesetzt. Rotorlängen bis 120 m sind auch in reiner GFK-Bauweise möglich [43]. Eine aktuelle Erhebung ergab, dass zwischen 2,3 und 5,1 Ma.-% der verbauten Faserverbundkunststoffe in Rotorblättern mit CFK verstärkt sind [44].

Die viertgrößte Anwendung für CFK ist der Sportbereich. Hier ist die Anzahl unterschiedlicher Produkte sehr groß, der CFK-Anteil dagegen gering. Im aktuellen Marktbericht des Branchenverbands Carbon Composites e.V. (CC e.V.) werden Golfschläger, Skier, Snowboards, Tennis- und Hockeyschläger genannt [8, 45]. Bei diesen Produkten stehen Hochwertigkeit, Gewichtsersparnis und Marketingvorteile im Vordergrund.

Im Bauwesen kann der Einsatz von Carbonfasern bzw. CFK in die Bereiche Sanierung und Neubau unterteilt werden. In Deutschland werden CFK bisher in sehr wenigen Bauvorhaben eingesetzt, die häufig Demonstrationscharakter haben.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass in allen Anwendungsgebieten Wachstumsraten für carbonfaserverstärkte Verbundwerkstoffe zu verzeichnen sind. Vergleicht man die einzelnen Anwendungen, so zeigen sich vor allem Unterschiede in den eingesetzten CFK-Mengen pro Produkteinheit. Luft- und Raumfahrt, sowie Rotorblätter in Windenergieanlagen benötigen große Mengen CFK, bei den Anwendungsgebieten Automobil, Sport und Bauwesen sind teilweise sehr geringe Mengen an CFK auf eine hohe Anzahl an Produkten verteilt.

Diese Unterschiede sind sowohl für die Erfassung und Logistik als auch für die Verwertung solcher Abfälle relevant.

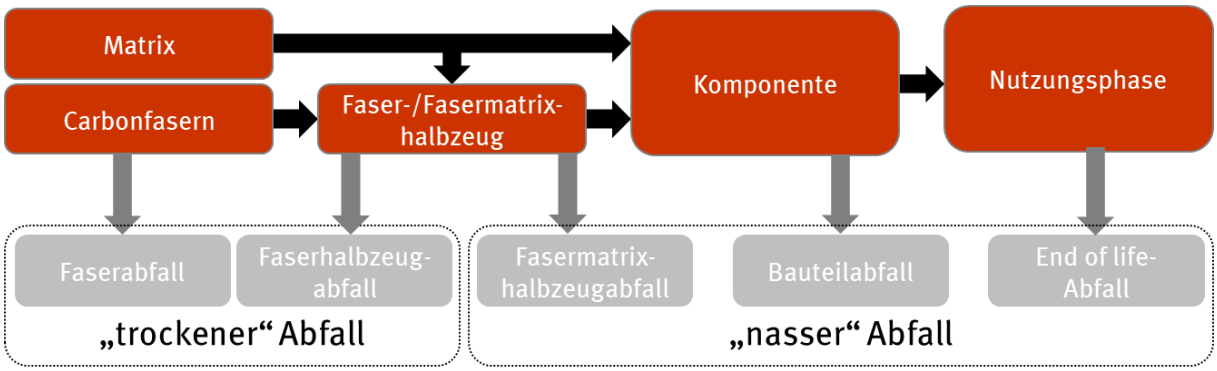
2.2 Ansätze zur Verwertung carbonfaserhaltiger Abfälle

Im folgenden Kapitel werden Ansätze zur Verwertung von carbonfaserhaltigen Reststoffen vorgestellt. Dazu werden zunächst die verschiedenen carbonfaserhaltigen Abfallarten kategorisiert, die über den Lebenszyklus der Carbonfaser entstehen können.

2.2.1 Abfallarten

Die bei der Herstellung, während der Nutzungsphase und der Verwertung anfallenden Abfälle werden in „trockene“ und „nasse“ Abfälle unterteilt [46]. Unterscheidungsmerkmal dabei ist, ob die Fasern bereits in Kontakt mit der Matrix gekommen sind (vgl. Abbildung 8).

Abbildung 8: Einteilung carbonfaserhaltiger Abfälle.



Quelle: Eigene Darstellung nach [21, 47].

Die Menge der über den Lebenszyklus anfallenden Abfallmengen ist abhängig von der Herstellungsroute und dem Produkt. Für faserverstärkte Kunststoffe und Faserhalbzeuge beträgt der im Rahmen der Produktion anfallende Abfallanteil bis zu 30 Ma.-%, für Fasermatrixhalbzeug bis zu 40 Ma.-% und Bauteile bis zu 10 Ma.-%. [21]. Durch Optimierung der Prozessführung können diese Schnittreste minimiert werden [48, 49].

Tabelle 5: Abfallschlüssel für carbonfaserhaltige Abfälle im Europäischen Abfallkatalog.

Abfallschlüssel	Bezeichnung
04 02 09	Abfälle aus Verbundmaterialien (imprägnierte Textilien, Elastomer, Plastomer)
04 02 21	Abfälle aus unbehandelten Textilfasern
04 02 22	Abfälle aus verarbeiteten Textilfasern
07 02 13	Kunststoffabfälle
08 04 10	Klebstoff- und Dichtmassenabfälle mit Ausnahme derjenigen die unter 08 04 09 fallen
12 01 05	Kunststoffspäne und -drehspäne
12 01 99	Abfälle a. n. g.
16 01 19	Kunststoffe
16 03 06	organische Abfälle mit Ausnahme derjenigen, die unter 16 03 05 fallen
17 02 03	Kunststoff
19 12 04	Kunststoff und Gummi
20 01 39	Kunststoffe

Quelle: Eigene Erhebung, Stand 06/2017.

Eine genaue Quantifizierung der anfallenden carbonfaserhaltigen Abfallströme ist nicht möglich, da für carbonfaserhaltige Abfälle kein explizierter Abfallschlüssel existiert. Tabelle 5 zeigt Abfallschlüsselnummern, unter denen carbonfaserhaltige Abfälle eingestuft werden können. In einem Bericht vom Herbst 2019 hat die Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) Vorschläge für separate Abfallschlüsselnummern herausgegeben und für den aktuellen Vollzug die Nutzung von wenig frequentierten Abfallschlüsseln mit dem Zusatz „enthält Carbonfasern“ empfohlen [50].

2.2.2 Ansätze zur Verwertung

Die verschiedenen Verwertungsansätze für carbonfaserhaltige Abfälle können hinsichtlich ihrer Zielsetzungen eingeteilt werden:

- Faserrückgewinnung
- Rohstoffliche Nutzung des Kohlenstoffgehalts
- Nutzung des Energiegehalts

2.2.2.1 Faserrückgewinnung

Fasern können aus trockenen Schnittresten oder aus der Kunststoffmatrix zurückgewonnen werden. Ansätze zur Faserrückgewinnung aus carbonfaserhaltigen Abfällen können in mechanische, chemische und thermische Ansätze und Kombination aus diesen unterteilt werden. Die Wahl der entsprechenden Verfahrenskette hängt sowohl von den Eigenschaften des Abfalls als auch von den Eigenschaften des gewünschten Endprodukts ab. Relevante Eigenschaften des Abfalls sind unter anderen:

- Art des Abfalls (nass/trocken)
- Matrixsystem (Thermoplast, Duroplast und deren weitere Unterteilung)
- Fasertyp

Wesentliche Kriterien für das Endprodukt sind z.B.:

- Herstellungsroute (Verfahren, Kunststoffkomponente)
- Erforderliche Faserlänge
- Orientierung der Faser in der Matrix
- Qualität (Flächengewicht, Breite)
- Konfektionierung (Rolle, Stapel, Inline)
- Mischung mit anderen Fasern

Für eine gleichbleibende Produktqualität von rCF ist eine Vorbehandlung der Abfälle notwendig. Nachfolgend werden potenzielle Verfahrensrouten vorgestellt.

Mechanische Verfahren

Mechanische Verfahren werden zur Aufbereitung des Materials bzw. Werkstoffs verwendet, ohne dessen (makro-)molekulare Struktur zu verändern. Das Material wird auf eine definierte Größe zerkleinert und anschließend klassiert. Für eine Zerkleinerung stehen folgende Beanspruchungsarten zur Verfügung:

- Druck

- Prall und Schlag
- Schub und Scherung
- Schneiden

Wesentliches Kriterium für die Wahl des Verfahrens, bzw. der Beanspruchungsart ist die Abfallart. Bei trockenen Faserabfällen ist ein mechanisches Recycling mittels schneidender Beanspruchung als Vorbereitung der textilen Weiterverarbeitung Stand der Technik. Die so aufbereiteten Fasern können je nach Länge und Orientierung zu Garnen, Trocken- oder Nassvliesen weiterverarbeitet werden.

Tabelle 6: Erforderliche Faserlängen und notwendige Vereinzelung der Fasern für die textile Weiterverarbeitung von mechanisch recycelten, trockenen Carbonfasern.

Textile Weiterverarbeitung		Faserlänge	Erforderliche Faserorientierung	Erforderliche Faservereinzelung
Vliesbildeverfahren	Flockenbeschickung	80 mm	Gering	Gering
	Airlay	120 mm	Mittel	Mittel
	Krempel	140 mm	Hoch	Hoch
	Nassvliesanlage	40 mm	Mittel	Hoch
Garn (Vorgehen wie bei Krempel)		140 mm	Hoch	Hoch

Quelle: Eigene Darstellung nach [51, 52].

Für das mechanische Recycling von nassen Abfällen ist ein sortenreiner Input wichtig, da eine Vermischung von Abfällen zu einer Qualitätsminderung führen kann. Eine Trennung nach Duro- und Thermoplasten reicht nicht aus, es sind auch die Kunststoffsorten des Matrixmaterials zu unterscheiden. Bei gemeinsamer Erfassung ist eine zusätzliche Sortierung notwendig.

CFK mit thermoplastischer Matrix können auf Grund ihres Aufbaus zerkleinert und umgeschmolzen direkt wieder als Granulat für die Bauteilherstellung eingesetzt werden. Bei einer duroplastischen Matrix erweist sich das Recycling aufgrund der dreidimensional vernetzten Makromolekülstruktur als weitaus schwieriger. Der Wiedereinsatz anfallender Abfälle mit duroplastischer Matrix wird dennoch in verschiedenen Betrieben praktiziert, wobei maximal 20 Ma.-% aufbereitetes Material in neuen Produkten eingesetzt werden kann. Diese Mengen werden in der Regel aus den Produktionsabfällen im Betrieb gedeckt. Bis 2004 wurde von der Fa. ERCOM in Rastatt eine Anlage zur Produktion von Sheet-Molding-Compound-Halbzeugen[1] unter Zugabe von bis zu 30 Ma.-% GFK-Rezyklat betrieben, deren Betrieb aus wirtschaftlichen Gründen eingestellt wurde. [53, 54]

Grundsätzlich können duroplastische Faserverbundkunststoffe als Füll- und Verstärkungsmaterial bei der Herstellung faserverstärkter Thermoplaste eingesetzt werden. Die dafür erforderlichen Korngrößen richten sich nach den Anforderungen der Verarbeitungsstufen. Unzureichend zerkleinerte Fasern können im Spritzgußverfahren zu Verstopfungen führen. Gröbere Körnungen können auch bei der Asphaltherstellung eingesetzt werden [55–57].

Eine mögliche Verfahrensroute zur Zerkleinerung von faserverstärkten Kunststoffen (FVK) ist das Brechen in handhabbare Stücke durch langsam laufende Brecher, mit Nachzerkleinerung auf Stückigkeiten von 50-100 mm und anschließender Feinzerkleinerung auf Korngrößen von 50 µm bis 10 mm, z.B. durch eine Prallbeanspruchung. Die Klassierung in Grob- und Feinfraktion erfolgt durch Sichtung oder Siebung. Dabei verbleiben harzbehaftete Fasern und zum Teil un-

[1] Sheet Molding Compounds (SMC) sind plattenförmige, teigartige Pressmassen aus duroplastischen Reaktionsharzen und Glasfasern zur Herstellung von Faser-Kunststoff-Verbunden.

aufgeschlossene Verbundstücke in der Grobfraktion, die Feinfraktion besteht aus Füllstoffen, kurzen vereinzelten und harzbehafteten Fasern sowie Harzpulver [55, 58].

Ein Nachteil der Beanspruchung von FVK in Schneidmühlen ist der Verschleiß der Schneidwerkzeuge [59]. Aus diesem Grund werden bei der Zerkleinerung von (glasfaserverstärkten) Duroplasten oft Hammermühlen oder Strahlmühlen eingesetzt.

Da das mechanische Recycling von FVK gegenüber thermischen und chemischen Prozessen vergleichsweise kostengünstig ist, wird es zum Recycling von Glasfasern bevorzugt eingesetzt, da diese einen vergleichsweise geringen Materialwert besitzen [58].

Für das Recycling von CFK gibt es aktuell keine alleinstehenden mechanischen Aufbereitungsverfahren für End-of-life Abfälle [46], diese werden vielmehr in Kombination mit anderen Behandlungsmethoden, wie z.B. der Pyrolyse, als Vor- und Nachbehandlungsschritte eingesetzt.

Ein Problem bei der mechanischen Zerkleinerung von CFK-Bauteilen stellen die dabei entstehenden elektrisch leitfähigen Carbonfasern dar. Diese können die Funktion elektrischer Anlagen beeinträchtigen. Dem kann mit geeignete Maßnahmen zur Erfassung der Fasern (Absaugung, Bindung mit Wasser) entgegengewirkt werden [60]. Weiterhin gibt es erste Hinweise auf die Bildung von lungengängigen Faserbruchstücken bei der mechanischen Beanspruchung [61]. Die Entstehung und das Gefährdungspotenzial solcher lungengängiger Faserbruchstücke unter thermischer, bzw. mechanischer Beanspruchung wird aktuell in den beiden vom BMBF geförderten Forschungsprojekten „CFC-CarbonFirbreCycle“ [62] und „CarboBreak“ [63] untersucht.

Neben klassischen mechanischen Recyclingmethoden kommen die elektrohydraulische und elektrodynamische Fragmentierung zur CFK-Aufbereitung in Betracht. Dabei werden gepulste elektrische Entladungen genutzt, um Verbundmaterialen gezielt an den Materialgrenzflächen zu trennen. Das zu behandelnde Material befindet sich dabei in einem Reaktor mit Flüssigkeit (z.B. Wasser), in dem Hochspannungsentladungen erzeugt werden. Der Unterschied zwischen elektrohydraulisch und -dynamisch besteht im Entladungspfad. Bei der elektrohydraulischen Fragmentierung erfolgt die Übertragung der erzeugten Schockwellen über die Flüssigkeit, während bei der elektrodynamischen Zerkleinerung die Übertragung zum Teil durch das zu zerkleinernde Material selbst erfolgt. Die Technologie wurde bereits Ende der 1940er Jahre in Russland entwickelt und zurzeit an verschiedenen Forschungseinrichtungen weiter verfolgt [64]. Das Verfahren scheint prinzipiell für ein Recycling von FVK geeignet. Die bisherigen Untersuchungen waren jedoch auf den Labormaßstab beschränkt [65–69]. Berichtet wird, dass mit steigender Anzahl von Impulsen die Fasern stark verkürzt werden [68]. Ziel ist daher die Optimierung der Prozessparameter zur Erzeugung möglichst langer Fasern, sowie die Weiterentwicklung vom Batchbetrieb zu einem kontinuierlichen Prozess.

Chemische Verfahren

Als chemische Verfahren zum CFK-Recycling werden solvolytische Ansätze verfolgt. Mittels Solvolyse wird die polymere Kunststoffmatrix durch ein reaktives Lösungsmittel in kurzkettige Bruchstücke zersetzt, welche im Lösemittel verbleiben. Die Carbonfasern sind hingegen unlöslich und können als Feststoff abgetrennt, gereinigt und wiederverwendet werden. Zur Beschleunigung der Matrixzersetzung wird der Einsatz von Katalysatoren untersucht. Bei diesem Ansatz besteht auch die grundsätzliche Möglichkeit, die Zersetzungsprodukte der Matrix durch Aufbereitung des Lösungsmittels zurückzugewinnen. Dies ist jedoch eine technische Herausforderung [46, 70, 71].

Aufgrund der verschiedenen Lösungsmittel, Temperaturen, Drücke und Katalysatoren existiert eine breite Vielfalt solvolytischer Verfahrensansätze. Generell kann zwischen LTP-Solvolyse (Low Temperature and Pressure) und der HTP-Solvolyse (High Temperature and Pressure) unterschieden werden [46].

Die LTP-Solvolyse wird bei Temperaturen unter 200°C und atmosphärischem Druck durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen hauptsächlich Säuren zur Anwendung [72]. Aufgrund der geringen Prozesstemperatur kann die Reaktion gut gesteuert werden, allerdings ist der Einsatz von Katalysatoren notwendig und die Handhabung sowie die Entsorgung der Säuren problematisch [46]. Im Vergleich zur HTP-Solvolyse ist die Reaktionsrate bei der LTP-Solvolyse geringer [73].

Die Prozessführung bei Temperaturen über 200°C und erhöhten Drücken wird als HTP-Solvolyse bezeichnet. Diese kann im unter- oder im überkritischen Bereich durchgeführt werden. Insbesondere überkritische Fluide gelten beim Recycling von CFK als vielversprechend, da diese eine niedrige Viskosität, ein hohes Massentransportverhalten, sowie einen hohen Diffusionskoeffizienten und somit ein großes Lösungsvermögen aufweisen. Dabei werden als Lösungsmittel überwiegend Wasser (Hydrolyse) und Alkohole (Alkoholyse) eingesetzt [71, 74]. Der Vorteil von Alkoholen ist, dass die kritischen Werte der Zustandsgrößen niedriger liegen als jene von Wasser. Ein überkritischer Alkoholyse-Prozess benötigt daher weniger Energieeinsatz als die überkritische Hydrolyse [75]. Beide Lösungsmittel sind im Vergleich zu Säuren vergleichsweise umweltfreundlich und können zurückgewonnen werden. Zur Erhöhung des Lösegrads und zur Senkung der Prozesstemperatur werden alkalische Katalysatoren wie NaOH und KOH eingesetzt, die jedoch eine Faserschädigung begünstigen [46, 71].

Untersuchungen zum CFK-Recycling mittels Solvolyse werden schon seit Langem durchgeführt, befinden sich aber immer noch im Labormaßstab. Der Fokus liegt aktuell insbesondere auf den überkritischen Prozessbedingungen.

Bereits in den 1980er Jahren erfolgten Versuche zum chemischen Recycling bei der Fa. MBB, bei denen Carbonfasern aus Prepreg-Abfällen zurückgewonnen und zu Kurzfasern aufbereitet wurden. Der Kunststoff wurde mit organischen Lösungsmitteln (z.B. Aceton) entfernt, ohne die Faserqualität zu beeinträchtigen und die zurückgewonnenen Fasern wurden zur Herstellung von unidirektionalen Kurzfasergelegen verwendet [76].

Bei Versuchen in überkritischem Wasser (T=400°C, p=270 bar) konnte nach einer Behandlungsdauer von 30 min eine Epoxidharzmatrix ohne Katalysatoreinsatz zu 79,3 % und mit Katalysatoreinsatz bis zu 95,4 Ma.-% zersetzt werden [77]. Die Eignung von überkritischem Ethanol, 1-Propanol, Methanol bzw. Aceton wurde bei 450°C (sowie 80,7 bar im Fall von Ethanol, 146,6 bar für 1-Propanol, 106,2 bar für Methanol und 152,8 bar für Aceton) und einer Verweilzeit von 15 Minuten durch einen Matrixabbau von 60,2 bis 78,7 Ma.-% gezeigt. Die Unterschiede zwischen den eingesetzten Lösungsmitteln wurden durch unterschiedliche Polaritäten und Löslichkeitsparameter erklärt. Als Zersetzungsmechanismen wurden Umesterung und Umetherung postuliert. Weiterhin wurde gezeigt, dass ein alkalischer Katalysator positiven Einfluss auf die Reaktion hat [77]. Die Eignung von überkritischem n-Propanol als Lösungsmittel für CFK wurde in einer Studie als möglich aufgezeigt [78].

Die Fa. Siemens AG entwickelte im Rahmen des Forschungsclusters MAI-Carbon die hydrothermale Solvolyse, bei der die Kunststoffmatrix zwischen 180 und 230°C, bei Drücken von 10 bis 25 bar, mit Hilfe von Wasser in niedermolekulare Alkohole überführt wird. Hierbei bleibt das Gewebe, laut Verfahrensgeber, durch eine spezielle Reaktorbauweise in seiner ursprünglichen Form erhalten. Auch die Beschlichtung der Fasern soll erhalten bleiben, da die Zersetzungsprodukte der Matrix an der durch die Hydrolyse aktivierten Faseroberfläche eine neue Beschlichtung aufbauen [79].

Thermische Verfahren

Bei den thermischen Verfahren zur Faserrückgewinnung wird die Kunststoffmatrix durch einen thermochemischen Prozess zersetzt. Dieser läuft unter reiner Wärmezufuhr (Pyrolyse) oder mit

den Reaktionspartnern Sauerstoff (autotherme Vergasung) bzw. Wasser (allotherme Wasserdampf-Vergasung) ab. Eine vollständige Oxidation der Matrix in Luftatmosphäre ist grundsätzlich möglich, allerdings werden hierdurch potenziell auch die Fasern angegriffen.

Die Pyrolyse kann nach Art des Wärmeeintrags, des verwendeten Ofens und den Druckverhältnissen unterschieden werden. Bei der Pyrolyse werden CFK-Bauteile in einer inerten Atmosphäre erhitzt. Durch den Temperatureinfluss erfolgen Bindungsbrüche in der Matrix und die gasförmigen Zersetzungsprodukte verflüchtigen sich. Die Carbonfaser verhält sich gegenüber den Bedingungen der Pyrolyse inert und wird nicht angegriffen. Neben der Kunststoffmatrix wird auch die Schlichte, die oft aus dem gleichen Material wie die Kunststoffmatrix besteht, zersetzt.

Umfangreiche Untersuchungen zur CFK-Pyrolyse an der TUHH Hamburg zeigen, dass eine zweistufig geführte Pyrolyse Vorteile besitzt. In der ersten Stufe soll die Zersetzung der Matrix in einer inerten Atmosphäre bei 600°C innerhalb weniger Minuten erfolgen, wobei die Verweilzeit in diesem Schritt eine untergeordnete Rolle spielt. Im zweiten Schritt werden die bei der Matrixzersetzung erstandenen und an der Faseroberfläche anhaftenden Koksreste oxidativ entfernt. Bei dieser Nachbehandlung müssen Temperatur und Verweilzeit genau aufeinander abgestimmt sein, da bei einer zu langen Verweilzeit eine Faserschädigung stattfindet [80, 81].

Die Nachbehandlung der pyrolysierten Fasern kann beispielsweise in Luft bei 450°C, über 2 h erfolgen, wobei neben dem Koksabbau die Faseroberfläche für die weitere Verwendung positiv modifiziert werden kann [82]. Ein anderer Ansatz ist die Nachbehandlung in einer Kohlenstoffdioxidatmosphäre [83, 84].

Industrielle Pyrolyseanlagen zum CFK-Recycling sind (Stand Mai 2020) weltweit nur an zwei Standorten bekannt. In beiden Anlagen wird ein von außen beheizter Durchlaufofen verwendet. Abhängig vom Input beträgt die Verweilzeit des Materials im Ofen zwischen 5 und 15 min, bei Prozesstemperaturen zwischen 500 und 700°C. In beiden Anlagen erfolgt eine Nachbehandlung und Konfektionierung der pyrolysierten Carbonfasern zu verschiedenen rCF-Produkten (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Industrielle Anlagen zur Faserrückgewinnung mittels CFK-Pyrolyse.

	CFK Valley Stade Recycling GmbH	ELG Carbon Fibre Ltd
Prozess	Pyrolyse	Pyrolyse
Standort	Stade, D	Coseley, GB
Energierückgewinnung	indirekt	k.A.
Temperaturen	500-600°C	400-600°C
Produktionskapazität	1.000 Mg/a	2.000 Mg/a
Produkte	Kurzfaser (Ø 120 µm) Stapelfaser (3-100 mm) Fiberball Fiberpellets rCF Compound Vlies CF-Papier rCF SMC/rCF BMC	Kurzfaser (Ø 90 µm) Stapelfaser 6-12 mm Hybridvlies Vlies

Quelle: eigene Zusammenstellung; http://www.elgcf.com/home; https://www.carbonxt.de/de/.

In Japan wurde von Carbonfaserherstellern eine Recyclinganlage mit einer Kapazität von 700 Mg/a aufgebaut. Die Matrix wird in diesem Prozess bei Temperaturen von 500 bis 700°C in einer inerten Stickstoff-Atmosphäre und einer Verweilzeit von einer Stunde vermutlich in einem Batchreaktor entfernt [85].

Als weiterer Ansatz wurde die Pyrolyse in einem Zinnbad untersucht (500°C und Verweilzeit von min. 1 min). Dabei konnte eine Senkung der Festigkeit der rCF von etwa 10-20 % gegenüber Neufasern ermittelt werden. Dieses Ergebnis war unabhängig davon, ob Faserbündel oder einzelne Filamente untersucht wurden. Allerdings erhöhte sich die Festigkeit des Bauteils um etwa 10-20 % gegenüber einem Bauteil mit Neufasern [86].

An der Universität Nottingham wurden verschiedene Untersuchungen zum Recycling von FVK durchgeführt und in einer Machbarkeitsstudie zur Pyrolyse wurde der Wärmeeintrag mittels Mikrowellen untersucht, wobei die zurückgewonnenen Fasern relativ sauber waren, allerdings zum Teil Veränderungen in den Oberflächeneigenschaften aufweisen [87].

Untersuchungen an der Universität Augsburg zeigten gute Ergebnisse mit induktivem Wärmeeintrag, da die leitfähigen Carbonfasern durch elektrische Wirbelströme selektiv erwärmt werden können. Dabei wurden Einflüsse durch die Temperatur und den Koppelabstand zwischen Spule und CFK untersucht. Die zurückgewonnenen Fasern zeigen eine gute Eignung zur Wiedereinbringung in einen neuen Verbund [88].

Neben der pyrolytischen Zersetzung kann die Matrix auch durch sauerstoffhaltige Reaktionspartner wie Luft oder Wasserdampf zersetzt werden. Ein solches Verfahren ist das Wirbelschichtverfahren der Universität Nottingham, das ursprünglich für glasfaserverstärkte Kunststoffe entwickelt wurde. Der auf eine Körnung von 6-10 mm aufbereitete CFK wird bei 550°C in den Ofen eingebracht. Dort wird die Matrix vergast, sodass die Fasern bis auf einige Oberflächenkontaminationen frei liegen. Untersuchungen im Labormaßstab zeigten, dass die mechanischen Kennwerte im Vergleich zu Neufasern um 20 % schlechter sind [55, 89]. Im Jahr 2016 wurde eine Wirbelschichtanlage im Technikumsmaßstab gemeinsam mit Boeing umgesetzt und nach einem Versuch mit 3.175 kg CFK-Abfällen wurden die freigelegten Fasern anschließend in einem neu entwickelten Trommelmischer ausgerichtet [90, 91].

Eine weitere Behandlungsmöglichkeit ist die thermische Zersetzung der Matrix in Wasserdampfatmosphäre, mit dem Vorteil eines hohen Wärmeübertragungskoeffizienten und des niedrigen Sauerstoffpartialdruckes. Untersucht wurden die Einflüsse von Behandlungstemperatur, Verweilzeit und Dampfflussrate auf den Matrixabbau und die Eigenschaften der rCF. Es konnte gezeigt werden, dass bei optimierten Parametern Fasern gewonnen werden, deren mechanische Kennwerte sich denen von Neufasern annähern [83, 92].

2.2.2.2 Rohstoffliche Kohlenstoffverwertung

Bei der rohstofflichen Nutzung von CFK wird nicht die Faser zurückgewonnen, sondern der in Carbonfaser und Matrix gebundene Kohlenstoff als Substitut für andere Kohlenstoffträger verwendet.

Das BMBF-Vorhaben „Graphit 2.0“ untersuchte die Herstellung von Sekundärgraphit für Energiespeichermedien aus CFK. Dabei wurden CFK-Abfälle durch mechanisch Zerkleinerung und Mikrowellenpyrolyse behandelt. Die so gewonnenen Carbonfasern wurden als Graphit-Ersatz in Bipolarplatten für Brennstoffzellen oder als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien getestet [93].

Im Rahmen des IGF-Vorhabens „CF Pyro“ wird die stofflich-energetische Nutzung von carbonfaserhaltigen Abfällen in der Pyrometallurgie untersucht. Dabei sollen carbonfaserhaltige Abfälle als Reduktionsmittel dienen und Primärkohle substituieren. Im kleintechnischen Maßstab wurden erste Tastversuche für den Einsatz im Elektrostahlverfahren durchgeführt [94]. Ab Mai 2020 werden über eine Projektlaufzeit von 30 Monaten systematisch die verschiedenen Möglichkeiten eines Einsatzes von CFK in der Pyrometallurgie untersucht.

Ein weiterer Ansatz ist die Substituierung von Kohlenstoffträgern in der Herstellung von Calciumcarbid. Vorversuche an einem Technikumsofen zeigten sehr gute Umsetzungsraten [95]. Im Rahmen dieses Projekts wurde eine großtechnische Versuchskampagne begleitet (siehe Kapitel 3.2.2.6 und 4.2.2.5).

2.2.2.3 Energetische Verwertung

Aktuell gibt es noch kaum Literatur zur energetischen Verwertung von CF und CFK in thermischen Prozessen. In der Literatur beschrieben werden hauptsächlich Untersuchungen zum thermischen Verhalten von CFK bei Bränden von CFK-Bauteilen, insbesondere in der Luftfahrt und Verteidigung. Bei diesen Untersuchungen liegt der Fokus zum einen auf der Zersetzung von Carbonfasern und CFK, zum anderen auf dem Austrag von Fasern während des Verbrennungsprozesses, da diese eine mögliche Gefährdung darstellen.

Charakteristisch für Carbonfasern bei thermischer Belastung unter Sauerstoffatmosphäre ist eine Abnahme des Faserdurchmessers [96–98]. Die Zersetzung ist dabei von verschiedenen Parametern, wie Faserart, -zusammensetzung, Sauerstoffgehalt der Atmosphäre, Temperatur und Verweilzeit abhängig.

Untersuchungen zum Einfluss der Zusammensetzung auf die thermisch-oxidative Stabilität zeigen, dass die Graphitstruktur nicht mit der Faserstabilität korrelierte, der Natriumgehalt jedoch entscheidend ist. Carbonfasern mit höherem Natriumgehalt zersetzen sich deutlich schneller [99].

Fehler in Faseroberfläche und -volumen begünstigen eine Zersetzung in kleine Bestandteile (Zersplitterung). Es wurde nachgewiesen, dass diese Effekte vor allem in Bereichen mit einer geringen Kristallisationsdichte auftreten [98].

Neben der Faserzersetzung wurde auch ein potenzieller Austrag von Fasern während der Verbrennung von CFK untersucht, um den Anteil, sowie die Größenverteilung der ausgetragenen Fasern zu ermitteln. Von der U.S. Environmental Protection Agency (EPA) wurden unterschiedliche Gefährdungspotenziale für Fasern ermittelt, die bei der Verbrennung von CFK austreten und diese in Kategorien eingeteilt:

- Fasern mit einer Länge größer 1 mm
- Fasern mit einer Länge kleiner 50 µm bis 1 mm
- Fasern mit einer Länge kleiner 50 µm und reduziertem Durchmesser unter 4 µm

Die Untersuchungen der EPA zeigten, dass Fasern mit einer Länge größer 1 mm zu Defekten an elektrischen und elektronischen Bauteilen führen. Besonderes Gefährdungspotenzial für den Menschen besitzen hingegen Fasern mit einer Länge kleiner 50 µm und einem Faserdurchmesser unter 4 µm, da diese alveolengängig sind. Diese Einteilung weicht von der heutigen Definition von WHO Fasern ab, nach der lungengängige Fasern eine Länge L > 5 µm, einen Durchmesser D < 3 µm, sowie ein L:D Verhältnis > 3:1 aufweisen [100]. Die Toxizität von solchen lungengängigen Carbonfasern wird im laufenden, vom BMBF geförderten Projekt „CFC-CarbonFibreCycle“ untersucht [62]. Die Unfallversicherungsträger führen zurzeit erste Messungen zur Exposition solcher Fasern während Übungen zur Rettung von Fahrzeugen durch [101]. Aktuell werden für diese Art von Situationen Empfehlungen zum Tragen von persönlicher Schutzausrüstung (PSA) gegeben [102]. Für das Training von ersteintreffenden Kräften wurde im April 2019 durch die Bundeswehr die Großübung „Fiese Faser“ durchgeführt [103].

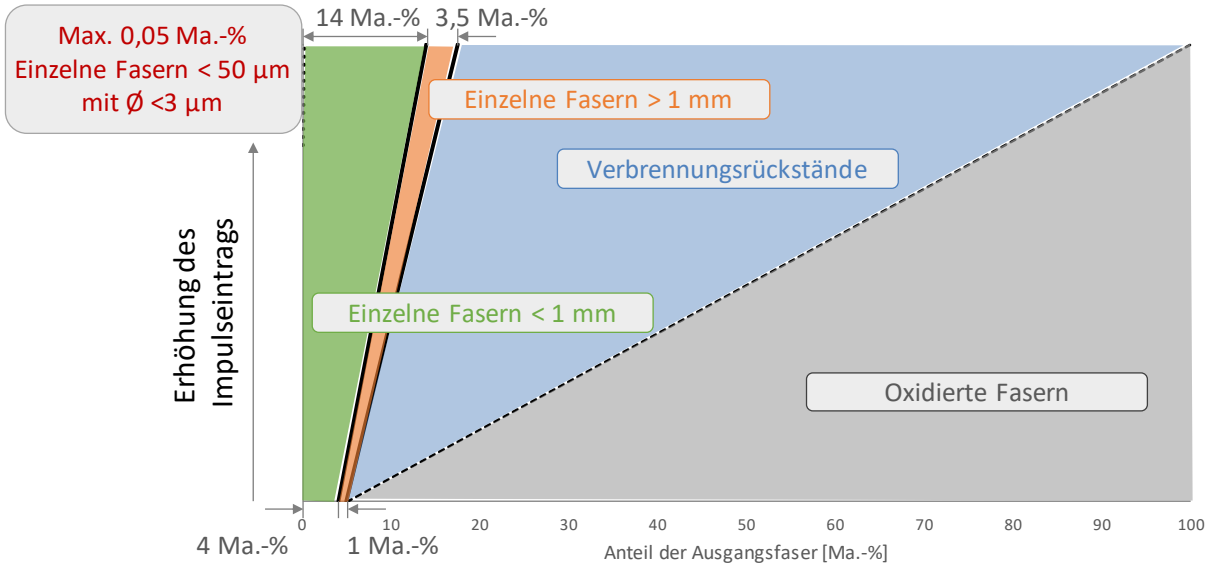
Im Rahmen von Grundlagenversuchen wurden die Auswirkungen verschiedener Parameter auf den Faseraustrag untersucht. Hierzu wurden CFK-Platten in einem Ofen eingespannt und diese mit einem Brenner thermisch beansprucht. Das Abgas wurde mit einer „Faserfalle“ auf freige-

setzte Carbonfasern untersucht, wobei unterschiedliche Brennstoffverhältnisse von Benzin/Kerosin/Luft keinen Einfluss auf den Austrag der Fasern bei der Verbrennung hatten. Nachgewiesen wurde, dass der Anteil an oxidierten Fasern mit höherer Verbrennungstemperatur zunimmt. Des Weiteren wurde der Einfluss von „Explosionen" (im Versuch Druckstöße von Argon oder Druckluft) auf den Austrag von Fasern vermessen. Bei den Experimenten wurde zudem der Einfluss unterschiedlicher äußerer Krafteinwirkungen, wie die Erhöhung des Luftdurchsatzes oder von Impulsen durch mechanische Krafteinwirkung, untersucht [100, 104, 105].

Die Ergebnisse dieser Messungen wurden von anderen Autoren für die Abschätzung des Verhaltens der Fasern in Siedlungsabfallverbrennungsanlagen herangezogen (Abbildung 9) [100]. In der Darstellung ist der Faseraustrag jeweils auf die Masse der Ausgangsfasern bezogen. Bei der Verbrennung von CFK bei geringem Impulseintrag (hier Argon-, Druckluftstöße bzw. Erhöhung des Luftdurchsatzes) wurden etwa 4 Ma.-% einzelner Fasern mit einer Länge < 1 mm und 1 Ma.-% Einzelfasern mit der Länge > 1 mm bestimmt, der Rest der Fasern wurde oxidiert. Die Fasern der Länge > 1 mm hatten eine mittlere Länge von 1,8 mm, die Fasern der Länge < 1 mm besaßen eine mittlere Faserlänge von 0,25 mm. In beiden Faserklassen wurde bei rund 80 % der Fasern eine Abnahme des Durchmessers von 8 µm auf etwa 4 µm beobachtet.

Durch die Erhöhung des Impulseintrags wurde der Faseraustrag erwartungsgemäß erhöht. Der Austrag von Fasern der Länge < 1 mm nahm von 4 auf 14 Ma.-% zu, der von Fasern der Länge > 1 mm von 1 auf 3,5 Ma.-%. Der Austrag von Fasern mit einer Länge < 50 µm und einem Durchmesser < 3 µm wurde mit maximal 0,05 Ma.-% angegeben und von den Autoren als sehr hoch bezeichnet [100, 105]. Als Verbrennungsrückstand in der Grafik ist der Rückstand in der Verbrennungskammer definiert.

Abbildung 9: Massenbilanz von freigesetzten und oxidierten Carbonfasern bei der Verbrennung von CFK in Abhängigkeit des Impulseintrags (Bezug auf Ausgangsmasse).



Quelle: Eigene Abbildung nach [100, 105].

Großtechnische Versuche zum Abbrand von z.T. ganzen Flugzeugkomponenten sind in [106], [107], [105] und [108] beschrieben.

2.2.3 Zusammenfassung Verwertungsansätze

Für die Verwertung von CFK existieren unterschiedliche Ansätze. Bei der Verfahrensauswahl ist vor allem die Art des Abfalls zu berücksichtigen. Für eine Faserrückgewinnung ist eine hohe

Reinheit des Abfalls zwingend notwendig. Für ein hochwertiges Recycling ist zudem die Differenzierung nach trockenen und nassen Abfällen und die Trennung thermoplastischer und duroplastischer Matrixwerkstoffe essentiell. Dies wird aktuell nur bei separater Erfassung von Produktionsabfällen erreicht. Eine gezielte Sortierung von CFK aus Mischfraktionen wird nicht durchgeführt. Erste Sortierversuche zeigen das Potenzial für die MIRS-Technik, die aktuell bereits in der Nachsortierung von Kunststoffkonzentraten eingesetzt wird [109]. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Sortierung ist die Verwendung von Tracermaterialien bei der Produktion [110].

Aktuell können trockene Faserabfälle nach einer Zerkleinerung als rCF in Vliesanwendungen eingebracht werden. Thermoplastische CFK werden durch Erhitzen umgeformt oder nach einer Zerkleinerung als Füllstoff verwendet. Duroplastische CFK können industriell mittels Pyrolyse und mechanischer Aufbereitung zu Kurzfasern, Stapelfasern oder Vliesstoffen verarbeitet werden.

Für die Etablierung des Einsatzes von rCF fehlt es in vielen Anwendungssegmenten noch an Akzeptanz. Neben Vorbehalten bzgl. der Verfügbarkeit und der Qualität werden geeignete Verfahren für die textile Weiterverarbeitung der rezyklierten Fasern entwickelt. Vorhandene textile Verarbeitungstechnologien, mit dem Ziel einer hohen Faserorientierung, wie Krempel oder Garn, werden angesichts der mechanisch empfindlichen und elektrisch leitfähigen Carbonfasern angepasst und wurden in einzelnen Projekten bereits nachgewiesen. Zu beachten ist bei solchen Prozessen auch das Bruchverhalten der Carbonfasern, das zu einer Freisetzung von Faserfragmenten führen kann.

3 Experimentelle Untersuchungen

Zur Abschätzung der Möglichkeiten und Grenzen der Entsorgung von carbonfaserhaltigen Abfällen wurden neben dem Schwerpunkt der Faserverwertung in Hochtemperaturprozessen auch stoffliche Faserrückgewinnungsmethoden mittels mechanischer Aufbereitung und Solvolyse betrachtet. Im Folgenden sind die Ergebnisse dieser Laboruntersuchungen sowie der Labor- und großtechnischen Versuche zur thermischen Behandlung zusammengestellt.

3.1 Faserrückgewinnung

Die Untersuchungen zu den mechanischen und chemischen Behandlungsmethoden wurden durch den Projektpartner Institut für interdisziplinäre Innovationen (iii) an der Technischen Hochschule Nürnberg durchgeführt. Zentraler Punkt dieser Untersuchungen war es, den Einfluss des Inputmaterials auf die mechanische Aufbereitung zu bestimmen. Die eingesetzten Materialen umfassten verschiedene Arten trockener und nasser Abfälle (vgl. Tabelle 8).

Tabelle 8: Übersicht der untersuchten Abfallarten und deren Vorbehandlung.

Abfallart (Kurzbezeichnung)	Nasse Abfälle	Trockene Abfälle	Vorbehandlung
unidirektionales Fasergewebe		X	
Carbonfasern aus Produktionsabfall		X	
Carbonfaser aus der konventionellen Pyrolyse (CF-Py)		X	Pyrolyse
Carbonfaser aus der Mikrowellenpyrolyse (CF-MWP)		X	Mikrowellen-pyrolyse
Carbonfaser aus der Solvolyse (CF-SuW)		X	Solvolyse
Verbund Carbonfaser in Epoxidharz mechanisch (CFK–SM-KM)	X		Zerkleinerung in Schneidmühle

Quelle: Eigene Darstellung.

3.1.1 Mechanische Aufbereitung

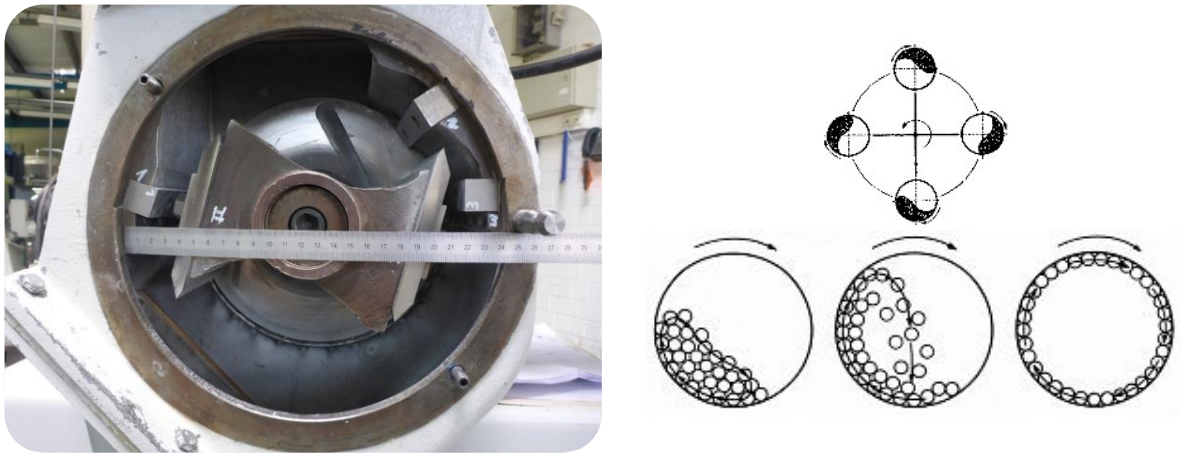
Ziel der Untersuchungen zur mechanischen Aufbereitung war zum einen das Verhalten der Materialien bei verschiedenen Beanspruchungsarten und zum anderen die Prüfung möglicher Verwertungswege als Füllstoff in einer Bulk Molding Compound[2] (BMC)-Anwendung.

Vor der eigentlichen Zerkleinerung muss bei größeren Bauteilen, wie z.B. Flügeln von Windkraftanlagen oder Karosserien aus dem Automobilbereich, eine Vorzerkleinerung, beispielsweise durch energetische Demontage (Trennung auf Basis spezieller Sprengtechnik), Wasserstrahlschneiden, spezielle Sägetechniken oder über Brechanlagen erfolgen. Anschließend können die CFK-Abfälle mit weiteren Zerkleinerungsaggregaten, unter definierter spezifischer Beanspruchung weiterbehandelt werden. Im Rahmen der Untersuchungen wurden folgende Zerkleinerungsaggregate eingesetzt (siehe auch Abbildung 10):

- Schneidmühlen (SM)
- Zentrifugalmühlen (ZM)
- Planetenkugelmühlen (PKM)

[2] Faser-Matrix-Halbzeug aus Kurzfasern, dass mittels Heißpresstechnik oder Spritzguss verarbeitet wird.

Abbildung 10: Darstellung der verwendeten Zerkleinerungsaggregate, links Schneidmühle, rechts Schema einer Planetenkugelmühle.



Quelle: Eigene Aufnahmen des Instituts für interdisziplinäre Innovationen an der Technischen Hochschule Nürnberg.

In der Planetenkugelmühle erfolgt die Beanspruchung des Materials zwischen den Mahlkörpern oder den Mahlkörpern und der Wand. Bei der Hammermühle liegt eine reine Prallbeanspruchung vor. Die Schneidmühle besitzt ein feststehendes und ein rotierendes Messer, durch die der Schnitt des Materials erfolgt. Die Zentrifugalmühle kombiniert die Beanspruchungen durch Schlag-, Scher- und Prallkräfte. Eine Übersicht zu den eingesetzten Zerkleinerungsaggregaten gibt Tabelle 9.

Tabelle 9: Verwendete Zerkleinerungsaggregate und deren Einstellparameter.

	Schneidmühle	Zentrifugalmühle	Kugelmühle	Planetenkugel-mühle
Gerätetyp	Alpine 20/12	Retsch Ultra-Zentrifugalmühle ZM100	Netzsch VTO 206	Fritsch Pulverisette 7 premium line
Parameter	Verschiedene Sieb-weiten	Maschenweite 0,5 mm (Trapez)	Mahlkörper Ø 3,5 mm (Füllgrad 1/3)	800 rpm 250 Kugeln Ø 5 mm 2 min

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Grundsätzlich entstehen bei der mechanischen Beanspruchung von Carbonfasern elektrisch leitfähige Stäube, sodass für eine mechanische Bearbeitung besondere Sicherheitsmaßnahmen eingehalten werden müssen. Bei aerodynamischer Verteilung der Fasern und anschließender Staubablagerung kann es zu ungewollten Problemen an elektrischen Maschinen und Anlagen kommen. Zur Quantifizierung der Staubentstehung wurden die Verluste bei der Zerkleinerung ermittelt.

Die Untersuchung zur Bestimmung der Eignung einzelner Beanspruchungsarten erfolgte in zwei Stufen. Dabei wurde zwischen Primär- und Sekundärzerkleinerung unterschieden. Zur Primärzerkleinerung wurden die Beanspruchungsarten Schneidmühle und Zentrifugalmühle untersucht. Für die Sekundärzerkleinerung wurden Kugelmühle und Planetenkugelmühle betrachtet.

Der Zerkleinerungserfolg wurde anhand folgender Eigenschaften der zerkleinerten Proben charakterisiert:

- Partikelgrößenverteilung

- Spezifische Oberfläche
- Partikelform (Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie)

Die Partikelgrößenverteilungen wurden mittels Siebanalyse, Laserbeugungsspektrometrie und Bildanalyseverfahren bestimmt. Die Siebanalyse und Laserbeugungsspektrometrie sind nur bedingt für eine Faservermessung geeignet, da sie allgemein nur eine mittlere Größeninformation liefern. Bei der Siebanalyse spielt die Faserausrichtung auf dem Sieb eine wichtige Rolle, da diese darüber entscheidet, ob die Faser im Grobgut verbleibt oder durch Siebmaschen ins Feingut gelangt.

Bei der Laserbeugungsspektroskopie wird die Intensitätsverteilung des an Partikeln gestreuten Lichts unter verschiedenen Streuwinkeln erfasst. Große Partikeln streuen das Licht unter einem kleinen Streuwinkel und kleine Partikeln erzeugen allgemein große Streuwinkel. Weiterhin erzeugen große Partikel scharfe Intensitätsverteilungen, mit ausgeprägten Maxima und Minima, wohingegen kleine Partikeln ein diffuses Streulichtmuster mit geringerer Intensität erzeugen. Eine polydisperse Probe liefert daher überlagerte Streulichtsignale. Der Vergleich einer mittels Laserbeugung ermittelte Summenkurve mit einer bildgebenden Fasercharakterisierung zeigt, dass sich die Beugungsmessung im unteren Kurvenverlauf der bildgebenden Durchmesserverteilung und im oberen Verlauf der bildgebenden Längenverteilung annähert. Dies kann als eine bimodale Verteilung interpretiert werden. Im Rahmen dieses Projekts werden verschiedene zerkleinerte Faserkollektive miteinander verglichen.

Die Ermittlung der Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugungsspektrometer wurde mit Hilfe eines Sympatec Laserbeugungssensor HELOS und der Nassdispergiereinheit Sympatec QUIXEL/L durchgeführt. Die zu charakterisierenden Materialien wurden in Wasser mit 0,1 Ma.-% Na_3PO_4 dispergiert, um die Primärpartikelgröße messen zu können. Die Messungen wurden zwei Mal durchgeführt. Da die zerkleinerten Fasern ein Längen/ Durchmesserverhältnis (L/x) größer 3 aufweisen, ist bei der Messung der Größenverteilung hierauf in besonderer Weise zu achten.

Die Materialdichten wurden mit einem Gaspyknometer bestimmt, die spezifischen Oberflächen nach dem BET-Verfahren (N_2-Gasadsorption) mit einem Novae Messgerät Gerät der Firma Quantachrom. Vor der Messung wurden alle Proben bei 110°C über 17 Stunden entgast. Zusätzlich wurden zur Beurteilung der Partikelmorphologie und Partikelform Aufnahmen der Materialien mit einem optischen Mikroskop und einem REM erstellt.

Eine Option zur Verwertung der Fasern nach der mechanischen Aufbereitung ist der Einsatz als Füllstoff in neuen Polymerbauteilen. Zur Verarbeitung in Standardprozessen und zur Substitution von Primärfüllstoffen müssen die Eigenschaften mit den Originalmaterialien vergleichbar sein. Als Referenzmaterial wurde der handelsübliche Füllstoff Millicarb OG (Kreide) verwendet, der zusätzlich bei 0,25 mm gesiebt wurde. Neben dem Vergleich der Kennwerte Materialdichte, Partikelgrößenverteilung und von REM-Aufnahmen, wurden Modellsysteme aus Carbonfasern und Kunststoffmatrix mittels BMC hergestellt. Als Matrixmaterialien dienten handelsübliches Epoxidharz RIMR 935 und Aminhärter. Das Harz basiert auf Bisphenol A/F, der Härter ist eine Modifikation aus cycloaliphatischen Aminen. Der hergestellte Verbundwerkstoff wurde hinsichtlich seiner Steifigkeit untersucht.

3.1.2 Chemische Aufbereitung

Die grundlegenden Untersuchungen zur Solvolyse dienten der Potenzialabschätzung verschiedener Lösungsmittel. Es wurden dabei sowohl Untersuchungen zur LTP- als auch zur HTP-Solvolyse durchgeführt (siehe Tabelle 10).

Die Versuche zur LTP-Solvolyse wurden jeweils über zwei Stunden bei Raumtemperatur in einem Becherglas unter Rühren durchgeführt.

Die Versuchsdauer der HTP-Versuche mit den überkritischen Fluiden betrug jeweils vier Stunden. Die HTP-Versuche mit Ethylenglycol und Polyethylenglycol-200 mit NaOH wurden bei 188°C, die Versuche mit DMF bei 184°C und mit DMSO bei 175°C jeweils für zwei Stunden in einem Kolben mit Magnetrührwerk und einer Kühleinrichtung unter Lösungsmittelrückfluss betrieben. Abbildung 11 zeigt den Versuchsaufbau im Labor.

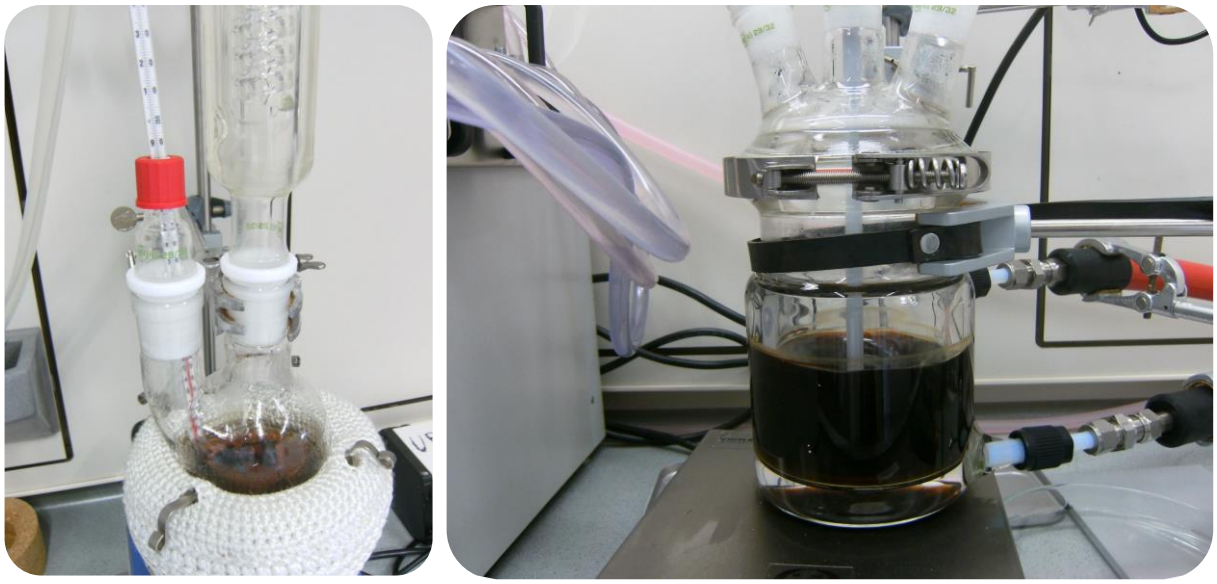
Tabelle 10: Lösungsmittel und Prozessparameter der Solvolyse.

LTP-Solvolyse	HTP-Solvolyse
▶ Aceton	▶ Wasser, überkritisch (300 bar, 375°C)
▶ 1-Butanol	▶ CO_2 und Wasser, überkritisch (229 bar, 180°C)
▶ Ethylacetat	▶ Ethylenglycol (188°C)
▶ Methylethylketon	▶ Polyethylenglycol-200 mit NaOH (188°C)
▶ 32 %ige Salzsäure	▶ Dimethylformamid (DMF) (184°C)
▶ 98 %ige Schwefelsäure	▶ Dimethylsulfoxid (DMSO) (175°C)
▶ Natriumhydroxid	

Die Versuche ohne Druckangabe wurden bei Umgebungsdruck durchgeführt.
Quelle: Eigene Darstellung.

Die Faserfreilegung wurde zunächst optisch geprüft, bei erfolgreicher Freilegung wurden thermogravimetrische Messungen zur Charakterisierung der Kunststoffrückstände durchgeführt.

Abbildung 11: Versuchsaufbau zur Solvolyse



Quelle: Eigene Aufnahmen Institut für interdisziplinäre Innovationen an der Technischen Hochschule Nürnberg.

3.2 Verwertung in Hochtemperaturprozessen

Wie in Kapitel 2.2.2.3 beschrieben, sind Temperatur, Sauerstoffgehalt der Atmosphäre, sowie Verweilzeit der Carbonfasern in der Reaktionszone von entscheidender Bedeutung für deren thermischen Abbau. In der Literatur wird beschrieben, dass Carbonfasern bereits bei Temperaturen unter 800°C bei ausreichender Verweilzeit vollständig oxidiert werden [96, 98, 111, 112]. Ferner ist das Entstehen von Carbonfasern mit WHO-Kriterien (Durchmesser D < 3 µm, Länge

L > 5 µm, L:D ≥ 3:1) dokumentiert [105, 111, 113]. Hieraus kann abgeleitet werden, dass neben technischen Risiken beim Einsatz von carbonfaserhaltigen Abfällen in Verwertungsanlagen, mit dem Ziel der Nutzung des Energie- oder Kohlenstoffgehalts, auch die Gefahr eines potenziellen Gesundheitsrisikos im Umgang mit carbonfaserhaltigen Rückständen besteht.

Zur Verbesserung des Kenntnisstandes über das Verhalten von Carbonfasern in thermischen Prozessen wurden zunächst die Auswirkungen von Fasertyp und Temperatur auf die Struktur der Fasern im Labormaßstab untersucht.

Darauf aufbauend wurden die großtechnischen Versuche in Siedlungsabfallverbrennungsanlage, Sonderabfallverbrennungsanlage, Zementofenanlage und im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid durchgeführt.

3.2.1 Voruntersuchungen im Labormaßstab

Das Verhalten von CF/CFK in den oxidativen Atmosphären gängiger thermischer Behandlungspfade ist bisher in der Literatur nicht beschrieben. Der Fokus veröffentlichter Untersuchungen lag auf der Beurteilung der Exposition bei Bränden von CFK-Bauteilen, beispielsweise in der Luftfahrtindustrie [96, 100, 102, 104–108, 114, 115] sowie auf Untersuchungen des materialspezifischen Verhaltens bei thermischer Beanspruchung [116–120]. Zudem wurde die oxidative Oberflächenmodifikation zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften bei der Faserherstellung untersucht [14, 121, 122] (vgl. Kapitel 2.2.2). Die Zersetzung von Fasern wurde dagegen bisher kaum betrachtet.

Bei der Oxidation von CF laufen vorrangig folgende heterogene Reaktionen ab [123]:

$$C(s) + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO \quad (1)$$

$$C(s) + CO_2 \rightarrow 2CO \quad (2)$$

Das entstehende Kohlenmonoxid wird in der Gasphase zu CO_2 weiteroxidiert und steht dann als solches, je nach Reaktionsbedingungen, für die weitere Vergasung des Kohlenstoffs über die Boudouard-Reaktion nach Gleichung (2) zur Verfügung.

Neben der reinen chemischen Reaktion (Mikrokinetik) ist die Struktur der Fasern für die Geschwindigkeit der Zersetzung relevant. Sowohl die Schichtstrukturen [124–126] als auch eingelagerte Fremdatome bzw. funktionelle Gruppen [99, 118, 127–130] beeinflussen die Zersetzung über Wärme- und Stofftransportlimitierungen (Makrokinetik) oder den Ablauf der chemischen Reaktionen. Die Schichtstruktur ist von der Herstellung und den dabei eingestellten Materialkennwerten abhängig. Je höher der Anteil an graphitartigen Schichtstrukturen, desto langsamer laufen Oxidationsreaktionen ab. Eingelagerte Fremdatome bzw. funktionelle Gruppen an der Oberfläche der CF können katalysierend oder hemmend auf die Oxidation wirken. Zudem weisen CF mit einer Oberflächenbehandlung einen höheren Oxidationswiderstand auf. Aber auch das Matrixmaterial, in das die Fasern eingebettet sind, kann die Reaktionen durch freigesetzte Gase hemmen [19].

Die Zersetzung der Fasern ist zunächst durch eine Abnahme des Durchmessers der Carbonfasern gekennzeichnet. In Luftatmosphäre ist ein Beginn der Massenabnahme, je nach Fasertyp, ab etwa 450 bis 600°C zu beobachten [83, 96, 100, 117, 123]. Der Reaktionsangriff findet an der Faseroberfläche statt und die Anzahl der freien, also für die Reaktion verfügbaren, Kohlenstoffatome an der Oberfläche beeinflusst hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich. Es werden sowohl Lochfraß als auch Poren- oder Rillenbildung beschrieben, durch die die reaktive Oberfläche der Fasern vergrößert wird. In der Folge läuft die Oxidation der Fasern schneller ab und breitet sich über den gesamten Querschnitt der Fasern aus [124, 125].

Eine Untersuchung zeigte bereits in den 1980er Jahren, dass Fehler in der Oberfläche und der Schichtstruktur der Faser die Zersetzung in kleine Bestandteile (Zersplitterung) begünstigen. Es wurde nachgewiesen, dass diese Effekte vor allem in Bereichen mit einer geringen Kristallisationsdichte[3] auftreten [98].

Im Rahmen dieses Projekts wurden weitere Untersuchungen zum Verständnis des Faserabbaus durchgeführt. Wie in Kapitel 2.1.1 dargelegt, beschreibt der Oberbegriff „Carbonfaser" eine Materialklasse verschiedener Fasertypen mit abweichenden mechanischen Eigenschaften. Daher wurden drei verschiedene Fasertypen betrachtet. Neben zwei PAN-Fasern wurde auch das thermische Verhalten einer UHM-Faser auf Pech-Basis vermessen. Für die Untersuchungen wurden geschlichtete Primärfasern genutzt. Eine Übersicht über die Materialkennwerte der eingesetzten Fasern ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Carbonfasern für die Messungen im Labormaßstab.

Faser	HTS	HM	UHM
	Tenax® HTS 40F13	Torayca® M40J	DIALEAD™K63712
Faserklasse	**HT** Standard elastic modulus	**HM** High modulus	**UHM** Ultra high elastic modulus
Präkursor	Polyacrylnitril	Polyacrylnitril	Pech
Zugfestigkeit [MPa]	4.620	4.410	2.620
Elastizitätsmodul [GPa]	239	377	640
Dichte [g/m³]	1,76	1,77	2,12
Durchmesser [µm]	7	5	11

Quelle: Datenblätter der Hersteller und [27].

Zur Minimierung des Einflusses der Partikelgeometrie und zur Unterscheidung der Schichtstrukturen wurden alle drei Carbonfasertypen mittels Scheibenschwingmühle zerkleinert. Weiterhin wurden die Fasern brennstofftechnisch nach den in Tabelle 12 gelisteten Richtlinien untersucht.

Tabelle 12: Richtlinien zur brennstofftechnischen Fasercharakterisierung.

Parameter	Analysengerät	Norm
Wassergehalt	Trockenschrank	DIN EN 14774
Aschegehalt	Muffelofen (Nabertherm LH 30/14)	DIN EN 14775
C/H/N	Leco CHN628	DIN EN 15104
Flüchtige Bestandteile	Muffelofen (Nabertherm LH 30/14)	DIN 51720
Brenn-/Heizwert	IKA C200	DIN 51900

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Die mit den drei Fasertypen durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen hatten zwei Ziele. In der ersten Versuchsreihe wurde die Umsatzrate der Fasern in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. In der zweiten Reihe wurde das Zerfallsverhalten der Fasern betrachtet. Verwendet wurde eine Thermowaage (TG-50H) der Firma Shimadzu, mit einer Genauigkeit von ± 2 mg im Messbereich von 0-200 mg und ± 0,2 mg im Messsbereich von 0-20 mg. Die Messungen erfolgten in Platintiegeln in inerter (Stickstoff 4.8) und oxidativer Atmosphäre (synthetische

[3] In diesem Fall wird unter Kristallisationsdichte die Packungsdichte der Mikrostruktur verstanden. Diese kann beispielweise über die mittels Röntgendiffraktion gemessene Graphitkristallstruktur abgeschätzt werden.

Luft 4.5). Die Gase konnten während der Versuche gemischt und somit das Verhältnis Sauerstoff zu Stickstoff variiert werden.

Ergebnis der thermogravimetrischen Messung ist die Änderung der Probenmasse m über die Zeit t. Die Auswertung der Kurven erfolgte anhand zweier formalkinetischer Ansätze [131–134]. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei über die zeitliche Änderung des Umsatzes X beschrieben:

$$\frac{dX}{dt} = k_T \cdot f(X) \qquad (3)$$

mit X = Umsatz; t = Zeit; k_T = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (temperaturabhängig); f (X) = Funktion des Umsatzes.

Der Umsatz X wird dabei folgendermaßen definiert [131–134]:

$$dX = \frac{m_0 - m(t)}{m_0} \qquad (4)$$

mit m_0 = Anfangsmasse; m(t) = Probemasse zum Zeitpunkt t

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_m wird über den Arrhenius-Ansatz beschrieben. [131–134]:

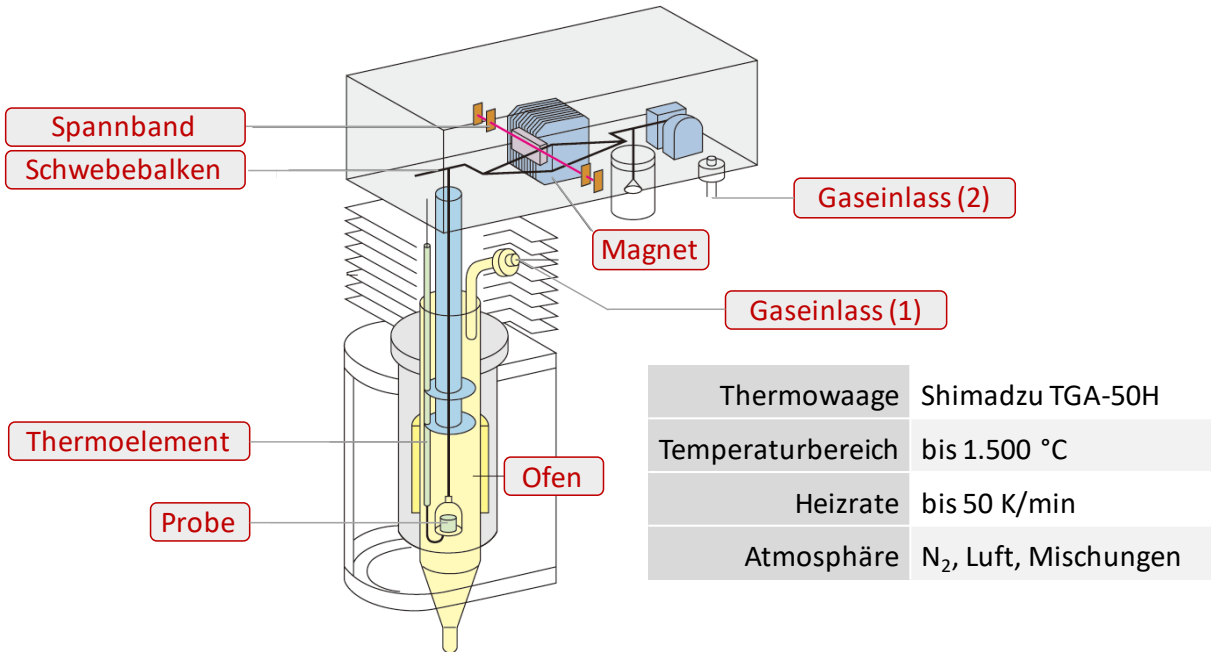
$$k_m = k_0 \cdot \exp^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad (5)$$

mit k_0 = präexponentieller Faktor; E_a = Aktivierungsenergie; T = Temperatur; R = allgemeine Gaskonstante 8,314 J/(mol K)

Der funktionale Zusammenhang f(X), mit dem der Umsatz in Gleichung (3) berücksichtigt wird ist vom zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus abhängig. Um die Umsatzrate zu bestimmen, wurde eine Reihe von isothermen Experimenten bei Temperaturen von 800, 1.000, 1.200 und 1.400°C durchgeführt.

Für jedes Experiment wurden etwa 35 mg Carbonfasern unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 50 K/min auf die gewünschte Zieltemperatur erhitzt. Nach der Temperaturstabilisierung wurde die Gasatmosphäre von Stickstoff auf synthetische Luft umgestellt und die Masseabnahem als Maß des Umsatzes bestimmt.

Abbildung 12: Aufbau der Thermowaage inkl. Gasversorgung



Quelle: Eigene Darstellung nach [135].

Aus der normierten Auftragung der Umsatzkurven bei den einzelnen Temperaturen konnte die Reaktionsordnung des Faserabbaus durch die beste Anpassung der experimentellen Daten abgeleitet werden. Die Auswertung erlaubte es auch, Aussagen darüber zu treffen, ob sich der Mechanismus der thermischen Zersetzung innerhalb des betrachteten Temperaturbereichs von 800 bis 1.400°C ändert oder nicht [132–134].

In der zweiten Versuchsreihe wurde das Zerfallsverhalten der ausgewählten Carbonfasern mikroskopisch untersucht und bewertet. Die Carbonfasern wurden hierzu auf eine Länge von etwa 5 mm geschnitten und jeweils etwa 6 mg Probenmaterial für die Versuche in der Thermowaage eingewogen. Die Aufheizung bis zur gewünschten Temperatur erfolgte unter Stickstoff, anschließend wurde auf synthetische Luft umgestellt. Bei einem Umsatz von 50 Ma.-% der Ausgangsprobenmasse wurde der Oxidationsprozess an den Faserproben durch Zurückschalten des Gasstroms auf Stickstoff gestoppt. Die Rückstände wurden unbeschichtet (ohne Sputtern, bei einer elektrischen Feldspannung von 15 kV) mittels Rasterelektronenmikroskop (Leo 440i, Fa. Zeiss) untersucht.

3.2.2 Großtechnische Experimente

Bei den Untersuchungen in den großtechnischen Anlagen wurden unterschiedliche Arten, Mengen und Konfektionierungsformen an carbonfaserhaltigen Abfällen eingesetzt, um den spezifischen Anforderungen der einzelnen Anlagen gerecht zu werden.

Ziel der Untersuchungen war es, den Umsatz und potenziellen Verbleib der Fasern, bzw. potentiell entstehenden Faserbruchstücke, in den verschiedenen Produkt- und Rückstandsfraktionen zu bestimmen. Ein weiterer Fokus der Messungen war die Gewinnung von Erkenntnissen zur Bildung von lungengängigen Faserfragmenten aufgrund unvollständiger Oxidation der Fasern.

3.2.2.1 Mess- und Analysemethoden

Die Versuchskampagnen in den großtechnischen Anlagen wurden durch aufwändige Messprogramme begleitet. Jede Versuchskampagne umfasste mindestens die drei Versuchszeiträume:

- Referenzmessung im Vorfeld der CF-Zugabe,
- Einsatz von carbonfaserhaltigen Reststoffen und
- Kontrollmessung nach der CF-Zugabe.

Während der Referenzmessung wurden der reguläre Ist-Zustand der Anlage aufgenommen und die verschiedenen Messmethoden an die Gegebenheiten der Anlage angepasst. Im eigentlichen Versuchszeitraum wurden dem Prozess definierte Massenströme carbonfaserhaltiger Reststoffe zugeführt. Die Kontrollmessung folgte auf den Versuchszeitraum und diente dazu, potenziell auftretende Memoryeffekte innerhalb der Anlage zu identifizieren.

Während der drei Versuchszeiträume wurden die prozessspezifischen Rückstände bzw. Produkte beprobt und auf Carbonfasern untersucht. Partikelmessungen in der Gasphase wurden nur im Referenz- und Versuchszeitraum durchgeführt.

Bei den Messungen wurde die Größenverteilung der gefundenen Carbonfasern ermittelt, sodass neben der Massenbilanz auch Aussagen über den Anfall von Carbonfasern mit kritischer WHO-Geometrie möglich sind.

3.2.2.1.1 Beprobung und Aufbereitung der festen Rückstände

Für alle relevanten Stoffströme wurden in Absprache mit den Anlagenbetreibern Probenahmepläne entwickelt. Es war sicherzustellen, dass das Probenmaterial regelkonform entnommen und behandelt wurde, um systematische Fehler bei der Probennahme zu verhindern.

In der Literatur finden sich für unterschiedliche Stoffsysteme entsprechende Handlungsempfehlungen zur repräsentativen Beprobung, z.B. in [136–144]. Diese Vorschriften sind zum Teil sehr allgemein gehalten und zum anderen stark auf bestimmte Stoffsysteme und Zielparameter abgestimmt. Generell gilt, dass bei den zu beprobenden Stoffen auf zeitlich-räumliche und partikuläre Heterogenität geachtet werden muss [139]. Die zeitlich-räumliche Heterogenität ist durch eine optimale Durchmischung behebbar. Unvermeidbare lokale, räumliche Unterschiede können durch eine entsprechende Anzahl an Einzelproben ausgeglichen werden. Die partikuläre Heterogenität ist dem Namen entsprechend an das einzelne Partikel gebunden, das mit seinem gesamten Merkmal in die Probe eingeht. Diese Heterogenität muss durch eine entsprechende Mindestprobemenge reduziert werden.

Im Rahmen dieses Projekts wurden Probenanzahl und Probenmenge bei der Versuchsplanung anhand typischer Korngrößenverteilungen und der zu erwartenden Carbonfasergehalte in den jeweiligen Stoffströmen, unter Berücksichtigung der Empfehlungen aus einschlägigen Regelwerken, festgelegt. Im Anschluss wurde überprüft, ob die gewählte Vorgehensweise den Empfehlungen der LAGA entspricht [137]. Das für die jeweilige Anlage adaptierte, konkrete Vorgehen ist in den entsprechenden Unterkapiteln beschrieben, da durch die individuellen organisatorischen und technischen Rahmenbedingungen anlagenspezifische Vorgaben einzuhalten waren.

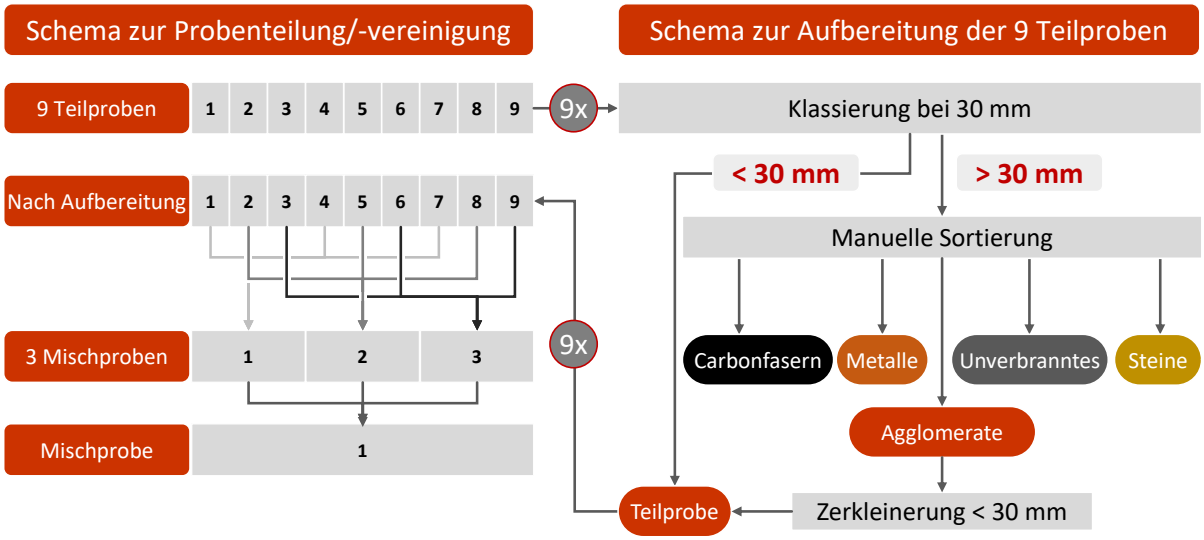
Im Fall der Rostaschen und Schlacken aus der Siedlungs- und Sonderabfallverbrennungsanlage erfolgte die Probenahme nach der speziell für Rostaschen-/schlacken konzipierten Richtlinie FDBR RL7 (Abnahmeversuche an Abfallverbrennungsanlagen mit Rostfeuerungen, vgl. Abbildung 13) [142]. Hierzu wurde stündlich über 9 h eine Teilprobe von etwa 90 l entnommen. Die Probenmenge wurde gewogen und manuell auf eine Kantenlänge von 30 mm gesiebt. Die Materialien > 30 mm wurden in die Kategorien

- CF/CFK,
- Metalle,
- Steine, sonstiges Inertes und
- Unverbranntes

sortiert und gewogen. Versinterungen und Schlackeagglomerate > 30 mm wurden zerkleinert und der Feinfraktion < 30 mm hinzugefügt. Die erzeugten 9 Teilproben < 30 mm wurden anschließend nach dem in Abbildung 13 wiedergegebenen Schema gemischt und zu einer Laborprobe verjüngt.

Die so gewonnenen festen Rückstandsproben wurden auf ihren Fasergehalt untersucht. Insbesondere war von Interesse, welche Geometrien die potenziell enthaltenen Carbonfasern besitzen. Daher wurde für diese Proben keine Zerkleinerung, also mechanische Beanspruchung, durchgeführt, die zur Schädigung bzw. Veränderung der Carbonfasern hätte führen können.

Abbildung 13: Schema zur Probenahme und Probenvorbereitung für Asche-/Schlackenbestandteile mit einer Kantenlänge < 30 mm nach [142]



Quelle: Eigene Darstellung.

Zur weiteren Untersuchung wurden die gewonnenen Mischproben nach DIN 66165-1 (Partikelgrößenanalyse – Siebanalyse – Teil 1: Grundlagen) in entsprechende Kornfraktionen (> 30 mm, 10-30 mm, 1-10 mm, 0,1-1 mm und < 0,1 mm) klassiert und anhand standardisierter Analysenmethoden charakterisiert (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Zur Analytik der festen Rückstände angewendete Vorschriften.

Feststoffparameter	Norm/Richtlinie
Feuchte, Trockenrückstand	DIN EN 14346
Aschegehalt	DIN EN 14775
Herstellen Oxidpressling, Bestimmung Feststoffanteil mittels RFA	DIN 51001
C/H/N	DIN EN 15104
Brenn-/Heizwert	DIN 51900
Flüchtige Bestandteile	DIN 51720

Die Kornfraktionen > 1 mm wurden visuell auf ihren Carbonfasergehalt geprüft, die Kornfraktionen < 1 mm mittels mikroskopischer Verfahren[4].

Die identifizierten und aussortierten Carbonfasern aus den Fraktionen > 1 mm wurden auf ihren Aschegehalt untersucht und der ermittelte Aschegehalt von der Fasermasse abgezogen, da dieser vor allem auf anhaftende Mineralik zurückzuführen ist und die Ergebnisse ansonsten verfälschen würde.

Die Kornfraktionen < 1 mm wurden mit Hilfe mikroskopischer Methoden untersucht. Ein Fasernachweis mittels Mikroskopie lässt sich auf unterschiedliche Art und Weise, z.B. mittels statischer oder dynamischer Bildanalyse, durchführen. Dabei werden unter anderem die folgenden Parameter bzw. Eigenschaften einer Probe bestimmt:

- Fasermasse

[4] Während der Projektlaufzeit wurde eine Richtlinie zum Nachweis von Asbest in mineralischen Abfällen veröffentlicht (VDI 3876:2018-11), in welcher ein analoges Vorgehen zur Klassierung, Betrachtung und Analyse der einzelnen Kornfraktionen vorgegeben wird. Unterschiede bestehen in den gewählten Korngrößenklassen.

- Faservolumen
- Anzahl an Fasern
- Art/chemische Beschaffenheit der Faser (Unterscheidung CF von GF und Mineralfasern)
- Fasergeometrie

Im Fokus der mikroskopischen Analyse stand die Identifikation und Quantifizierung von Carbonfasern, insbesondere jener mit WHO-Charakteristik (Länge L > 5 µm, Durchmesser D < 3 µm und Länge-Durchmesser-Verhältnis von L:D > 3:1). Für die Analytik von Carbonfasern gibt es keine normierten Vorgaben. Zur Orientierung bezüglich des prinzipiellen Vorgehens und der benötigten Hilfsmittel für den Fasernachweis wurden daher Normen und Regelwerke für Faserstoffe wie Asbest herangezogen.

Am häufigsten kommen Flächenverfahren zum Einsatz, bei denen die Faseranzahl auf einer Filteroberfläche direkt bestimmt wird. Hierzu wird entweder die komplette Filterfläche ausgewertet oder nur ein in der Norm festgelegter Anteil der Filterfläche. Tabelle 14 gibt einen Überblick über gültige Richtlinien zur Ermittlung der Faseranzahl- und der daraus abgeleiteten Fasermassenkonzentration.

Tabelle 14: Auswahl von Richtlinien im Bereich der Faseranalytik

Norm	Verfahren	Mikroskoptyp	Quelle
BGI/GUV-I 505-31	Zählen von Asbestfasern mit WHO-Geometrie, daraus Berechnung der Faseranzahlkonzentration	Phasenkontrast-Lichtmikroskop	[145]
BIA Arbeitsmappe 7487	Auswertung von 0,5 mm² Filterfläche, anschließend Berechnung des Fasermassengehalts der suspendierten Probe	REM mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX)	[146]
VDI 3866 Blatt 5	Feststellung, ob Fasern vorhanden sind; Messung des Flächenanteils von Asbest bei festgelegter Vergrößerung; visuelle Abschätzung des Asbestmassegehalts	REM mit energiedispersiver Röntgenanalyse (REM-EDX), Stereomikroskop	[147]
ISO 22262-2	Punktzähl-Methode; visuelle Abschätzung des Asbestmassegehalts	Polarisationsmikroskop (PLM), Transmissionselektronenmikroskop (TEM), REM	[148]
VDI 3876	Messen von Asbest in Bau- und Abbruchabfällen sowie daraus gewonnenen Recyclingmaterialien	Probenvorbereitung durch Klassierung, visuell, Lichtmikroskop, REM	[149]

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Die aus den festen Rückständen gewonnenen Kornfraktionen 0,1-1 mm und < 0,1 mm wurden separat untersucht.

Für die Analytik der Kornfraktion 0,1-1 mm wurde eine Teilmenge (je nach Material 10-50 mg) in Suspension (mit 100 ml entionisiertem Wasser oder Ethanol) gebracht. Zur Homogenisierung wurde die Suspension 20 min in einem Ultraschallbad behandelt und anschließend die Flüssigkeit über einen Quarzfilter (Rundfilter 90 mm) abgezogen. Die so hergestellten Filterproben wurden mit einem digitalen Lichtmikroskop (Keyence VHX-2000, Objektiv VH-Z20T) bei 200-facher Vergrößerung ausgewertet. In Anlehnung an BGI/GUV-I 505-31 wurde eine Teilfläche des Filters untersucht [145], sodass mindestens 100 Fasern vermessen oder 100 Zählfelder (von etwa 2.300) ausgewertet wurden, wobei eine Mindestanzahl von 20 Zählfeldern nicht unterschritten werden durfte.

Alle im Zählfeld vorhandenen Fasern wurden registriert und Länge sowie Durchmesser vermessen. Fasern mit Krümmung oder für Carbonfasern untypisch großen Durchmessern wurden nicht berücksichtigt. Aus der Anzahl der Fasern, deren Geometrie und Dichte ergibt sich durch Hochrechnung auf die Gesamtfilterfläche und Bezug auf die Gesamtprobenmasse die Fasermassenkonzentration:

$$C_{Masse,0{,}1-1\ mm} = \frac{\sum(n\cdot\frac{\pi}{4}d^2\cdot L)\cdot\rho_{CF}\cdot a_{wirksame\ Fläche}}{N\cdot A_{Fläche\ Zählfeld}\cdot m_{Probe}} \quad (6)$$

n = Faserzahl; a = wirksame Filterfläche in mm²; N = Anzahl ausgewertete Zählfelder; A = Fläche Zählfeld in mm²; d = mittlerer Faserdurchmesser; L = Faserlänge; m = Probenmasse in g; ρ_{CF} = 1,8 g/cm³

Zur Analyse der Kornfraktion < 0,1 mm wurden aufgrund deutlich niedrigeren betrachteten Probenmenge zur Suspensionsherstellung nur 5 mg Probenmaterial und 250 ml entionisiertes Wasser verwendet. Die Suspension wurde für 20 min im Ultraschallbad behandelt, anschließend aus der homogenen Suspension eine Probe (1 bis 10 ml je nach Material) entnommen und über einen Filter (Membranfilter Ø 25 mm, Porenweite 0,8 µm, Nitrocellulose) abgezogen. Der Filter wurde mit einem digitalen Lichtmikroskop (Keyence VHX-5000; Objektiv VH-Z500) bei 500-facher Vergrößerung vermessen. In Anlehnung an BGI/GUV-I 505-31 wurde eine Teilfläche des Filters analog zur Kornfraktion 0,1-1 mm untersucht [145]. Die Berechnung der Fasermassenkonzentration erfolgte wiederum anhand Gleichung (6).

Für ausgewählte feste Rückstände < 0,1 mm wurden ergänzende Analysen nach VDI 3866 Blatt 5 durchgeführt. Der Nachweis der Fasern erfolgte in diesem Fall mit einem Rasterelektronenmikroskop.

3.2.2.1.2 Entnahme und Aufbereitung von Proben aus der Gasphase

Zur Abschätzung des Verhaltens von carbonfaserhaltigen Reststoffen in den einzelnen Anlagen wurden an verschiedenen Stellen Messungen in der Gasphase durchgeführt. Zum Einsatz kamen eine Partikelgitternetzsonde (PGNS) und mehrere Messapparaturen zur gravimetrischen Staubmessung nach VDI.

Zur Charakterisierung der Flugaschepartikel im heißen Abgas erfolgte die Probenahme an diesen Stellen mit der Methode der Partikelgitternetzsonde [150, 151]. Mit der Sonde wird mit Flugaschepartikeln beladenes, heißes Abgas für eine Dauer von zwei bis zehn Sekunden aus dem Prozess abgesaugt. Im Gas enthaltene Partikel werden währenddessen auf einem über die Sondenöffnung gespannten Drahtgewebe abgeschieden. Die Flugaschepartikel können in Abhängigkeit des Ortes und der Abgastemperatur charakterisiert und z.B. hinsichtlich ihrer Verschmutzungs- und Verschlackungsneigung beurteilt werden. Die Lage der erfassten Partikel auf der PGNS ist abhängig von deren Eigenschaften, sodass auf Basis von Lage, Größe, Grundform und chemischer Zusammensetzung der Partikel indirekt Aussagen zum Aggregatzustand bei der Entnahme und somit hinsichtlich der potentiellen Partikelbildung und -freisetzung getroffen werden können. Die abgeschiedenen Flugaschepartikel wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) analysiert.

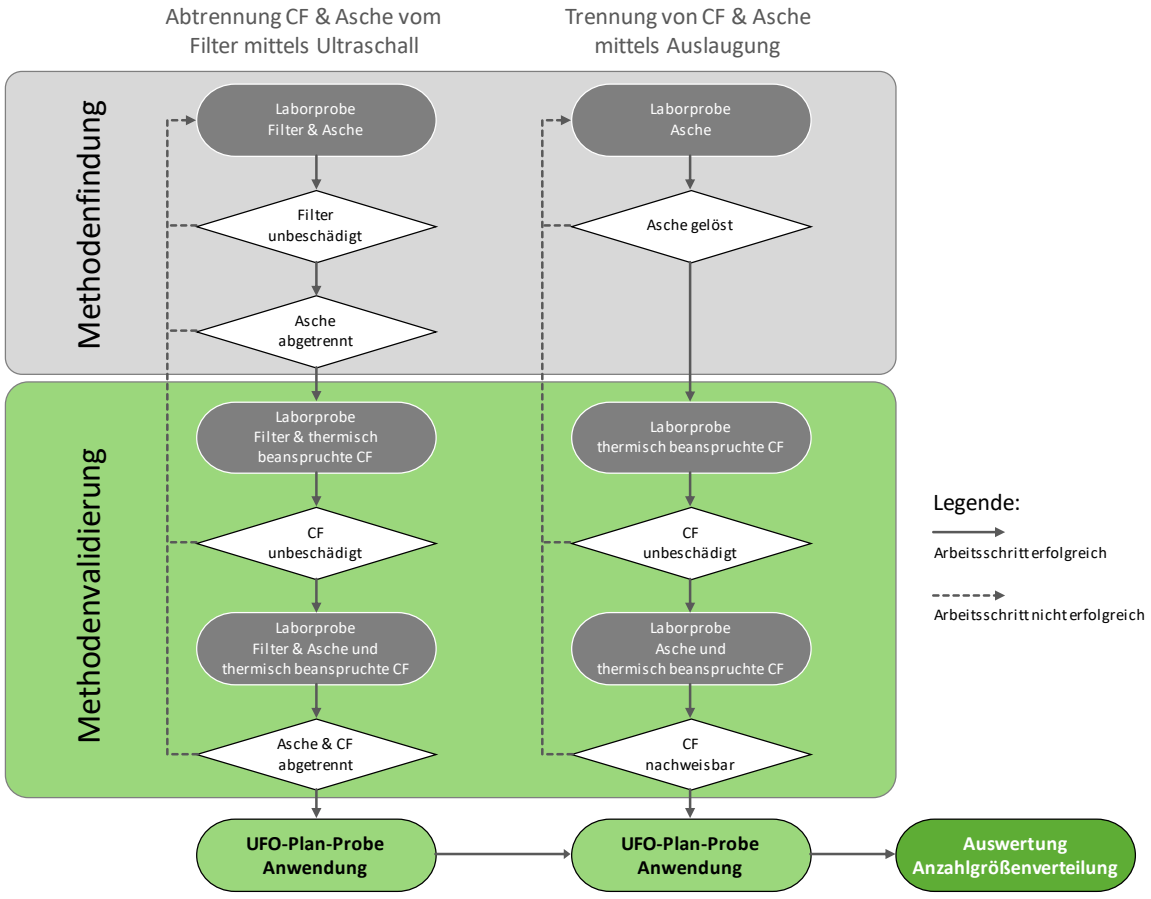
Die Auswahl der Messstellen für die PGNS erfolgte mit der Intention, ein möglichst großes Temperaturspektrum abzudecken. Aufgrund der kurzen Absaugzeit und der undefinierten Strömungsbedingungen im Kessel sind die mit der Methode ermittelten Ergebnisse allerdings rein qualitativ zu bewerten.

Die Messung der Staubkonzentrationen an verschiedenen Stellen im Abgaspfad der Anlagen erfolgte jeweils in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2066, Blatt 1 als gravimetrische Bestimmung mittels extraktiver Staubprobenahme [152]. Unter isokinetischen Bedingungen wurde ein Probevolumen mittig bzw. als Netzmessung aus dem Strömungskanal abgesaugt und die darin enthaltenen Staubpartikel über Planfiltern abgeschieden. Zur Dokumentation der herrschenden

Bedingungen wurden jeweils die Gaszusammensetzung aus der Betriebsmessung sowie Messungen zur Aufnahme des Strömungsprofils mittels Prandtl-Sonde herangezogen. Durch Wägung der Staubproben und Bezug auf das abgezogene Gasvolumen konnten die Staubgehalte im Abgas quantifiziert werden. Der verwendete Messaufbau richtete sich im Detail nach Gegebenheiten und Anforderungen der jeweiligen Anlage und ist in den jeweiligen Unterkapiteln näher beschrieben.

Für eine quantitative Aussage zur Faserkonzentration bzw. Faserverteilung der auf den Planfiltern im Abgas gesammelten Proben war eine Aufbereitung der Proben notwendig (siehe Abbildung 14). Dazu wurde eine geeignete Aufbereitungsmethode entwickelt und validiert. Zunächst musste der Filterbelag, bestehend aus Flugstaub und Carbonfasern, vom Filtermedium abgelöst werden. Im nächsten Schritt waren die darin enthaltenen Carbonfasern vom Flugstaub abzutrennen, um die freiliegenden Fasern auf einem geeigneten Träger für lichtmikroskopische Untersuchungen zu fixieren.

Abbildung 14: Methodenentwicklung zur Aufbereitung der Staubproben aus dem Rohgas.



Quelle: Eigene Darstellung nach Abbildung des Instituts für technische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie.

Die Trennung des Filterbelags vom Filtermedium erfolgt mittels Ultraschallbehandlung in einem Wasserbad, die Abtrennung des Flugstaubs mittels Auslaugung. Die prinzipielle Eignung der eingesetzten Säuren und Geräte wurde zunächst an den Proben untersucht, die während der jeweiligen Referenzkampagnen gewonnen wurden. Die ausgewählten Säuren wurden anschließend an Carbonfasern getestet, die vorher im Labor thermisch beansprucht wurden, um sicherzustellen, dass eine zusätzliche Schädigung der Carbonfasern durch die Probenaufbereitung, beispielsweise durch oxidierende Säuren, ausgeschlossen werden kann. Im nächsten Schritt wurden Modellproben aus Asche und thermisch belasteten CF hergestellt und mit den entwickelten Methoden behandelt, um die Wiederfindungsraten für die CF zu bestimmen.

Die lichtmikroskopische Auswertung der aufbereiteten Proben erfolgte nach der Richtlinie BGI/GUV-I 505-31. Dabei wurden alle Fasern in einer bestimmten Anzahl an Zählfeldern gezählt und vermessen. Mit der Faseranzahl wurde unter Berücksichtigung der belegten Fläche die Anzahlkonzentration C_{Anzahl} berechnet:

$$C_{Anzahl} = \frac{n \cdot a_{wirksame\ Fläche}}{N \cdot A_{Fläche\ Zählfeld} \cdot V} \quad (7)$$

n = nach den Zählregeln ermittelte gewichtete Faserzahl; a = wirksame Filterfläche in mm²; N = Anzahl der ausgewerteten Zählfelder; A = Fläche eines Zählfeldes in mm²; V = Probeluftvolumen in m³

Carbonfasern, die vollständig auf dem Zählfeld liegen, werden mit dem Faktor 1 gewichtet. Liegt nur ein Teil der Faser im Zählfeld, wird der Faktor 0,5 gewählt. Die Summe der gewichteten Fasern bildet die gewichtete Faserzahl n.

Eine Aufbereitung der aus dem Reingasstrom gesammelten Proben war aufgrund der geringen Staubbeladung nicht notwendig.

3.2.2.2 Eingesetzte Carbonfaserabfälle

Im Projekt wurden vier Arten von carbonfaserhaltigen Abfällen eingesetzt (Abbildung 15):

- Trockene Schnittreste (Dry Fibre)
- Frässtaub
- CF-Fluff
- CFK-Pellets

Abbildung 15: Für die Großversuche eingesetzte carbonfaserhaltige Abfälle (Herstellung CF-Fluff und CFK-Pellets: oben Ausgangsmaterial, unten nach Aufbereitung).

Quelle: Eigene Aufnahmen.

Die Abfälle wurden von den Firmen CFK Valley Recycling GmbH & Co KG und Nehlsen GmbH & Co KG bezogen und repräsentieren die tagesaktuelle Abfallzusammensetzung, entsprechen der Kundenstruktur. Diese sind typischerweise Vertreter der Branchen Luftfahrt und Automobil. Die einzelnen Abfallsorten besitzen eine unterschiedliche Genese und verschiedene Anteile an Carbonfasern.

Trockene Schnittreste fallen bei der Herstellung von CFK, beispielsweise durch überstehende Ränder an, wobei die Größe von der Art des Produkts abhängig ist. Schnittreste werden meist separat gesammelt und haben einen geringen Störstoffgehalt. Für den Einsatz in den großtech-

nischen Anlagen wurden die trockenen Schnittreste auf eine Länge von etwa 25 cm zurechtgeschnitten. Die Lagerung der trockenen Schnittreste erfolgte in Gitterboxen im Freien. Für eine brennstofftechnische Analyse wurde aus jeder Gitterbox mehrere Proben entnommen und daraus eine Mischprobe erstellt.

Die Frässtäube mit einer Körnung < 1 mm fallen bei der Nachbehandlung von CFK-Bauteilen, beispielsweise bei zerspanenden Verfahren an [60]. Die entstehenden Frässtäube werden meist direkt abgesaugt und zur Entsorgung abgeschieden. Auch die Stäube werden meist separat in den Betriebsstätten gesammelt und weisen einen geringen Gehalt an Störstoffen auf. Jedes verwendete Fass wurde mittels Probenstecher über die gesamte Höhe beprobt, die Einzelproben zu einer Mischprobe vereint und auf Laborgröße verjüngt.

CF-Fluff bezeichnet zerkleinerte und aufbereitete meist trockene carbonfaserhaltige Abfälle. Basis des Fluffs sind eine Vielzahl unterschiedlicher Abfälle, wie Schnittreste, Spulenende, ausgehärtete Prepreg-Materialien oder Rollen an Carbonfasern, die in Tüten oder Kartons gesammelt werden. Wie in Abbildung 15 gut zu erkennen, ist der Anteil an Störstoffen hoch. Für den Einsatz in den großtechnischen Versuchen wurde das Ausgangsmaterial mittels Schneidmühle und einem 30 mm Austragssieb zu Fluff zerkleinert. Zur Bestimmung des Carbonfaseranteils wurde das Material während des Verpackens bzw. während des Einsatzes periodisch beprobt und händisch sortiert. Die erstellten Fraktionen „Carbonfasern“ und „Rest“ wurden anschließend im Labor brennstofftechnisch analysiert.

CFK-Pellets sind aufbereitete und pelletierte CFK-Produktionsreste. Die eingesetzten CFK-Materialien wurden in zwei Schritten zerkleinert. Beim zweiten Zerkleinerungsschritt wurden gemischte (nicht carbonfaserhaltige) Kunststoffabfälle beigemischt, die als Hilfsstoff für die nachfolgende Pelletierung des Materials (Pelletdurchmesser ca. 2 cm, Länge etwa 4 cm) dienten. Zur Charakterisierung der CFK-Pellets wurde das Kollervormaterial regelmäßig beprobt und das gewonnene Material nach händischer Sortierung im Brennstofflabor analysiert.

3.2.2.3 Siedlungsabfallverbrennungsanlage

Für die großtechnische Messkampagne zum Einsatz carbonfaserhaltiger Abfälle in einer Siedlungsabfallverbrennungsanlage konnte das Müllheizkraftwerk (MHKW) Coburg, vertreten durch den Zweckverband für Abfallwirtschaft in Nordwest-Oberfranken (ZAW) gewonnen werden. Weitere Beteiligte an den Messungen in Coburg waren die Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik (Fa. Martin), die Professur für Energieverfahrenstechnik der TU Dresden, das Institut für Technische Chemie des KIT und das Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe der RWTH Aachen. Aufgabe war es, Proben aller anfallenden festen und flüssigen Reststoffe zu entnehmen und den Abgasstrom zu beproben.

Das MHKW Coburg verfügt über 2 Linien mit einer Gesamtkapazität von etwa 135.000 Mg Abfall pro Jahr. Der mittlere Heizwert des verbrannten Abfalls liegt bei etwa 10.500 kJ/kg, die im Abfall gebundene Energie wird zur Strom- und Fernwärmeerzeugung genutzt.

Der Abfall wird auf einem Rückschubrost verbrannt, die Entschlackung erfolgt über einen nass betriebenen Stößelentschlacker direkt in einen Schlackebunker. Zur Reduzierung der Stickoxide sind beide Linien mit dem Very Low Nox (VLN-)Verfahren ausgerüstet. Zudem kommt die SNCR-Technik mit Ammoniakwasser im oberen Feuerraum zum Einsatz. Das entstehende Abgas wird über drei vertikale und einen horizontalen Kesselzug auf etwa 200-250°C abgekühlt. Größere und schwerere Partikel setzen sich hier ab und fallen als Kesselasche an, die wieder in den Feuerraum zurückgeführt wird.

Die Abgasreinigung der Anlage ist fünfstufig ausgeführt:

- Sprühabsorber

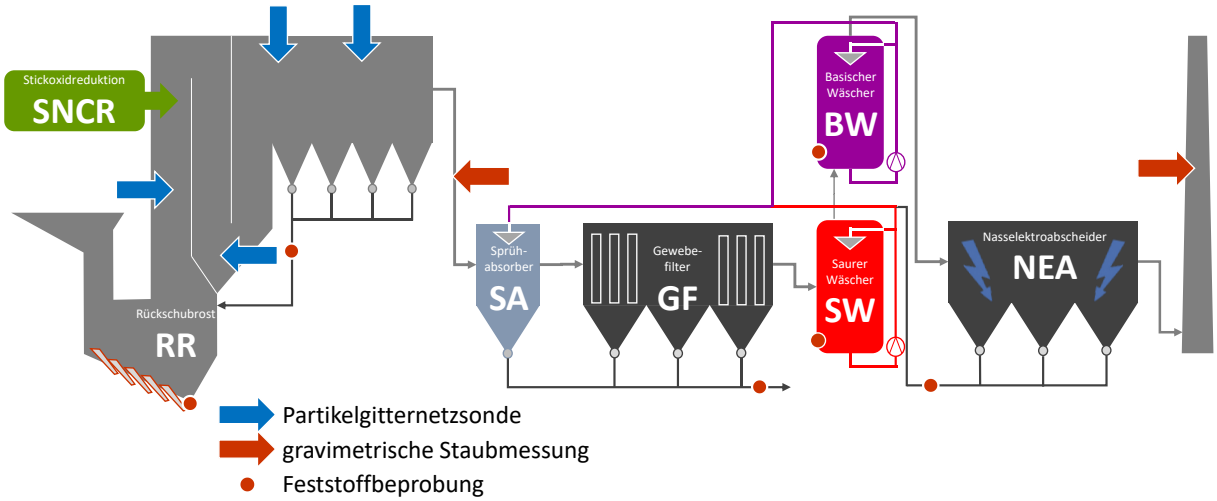
- Gewebefilter
- Wäscherstufe – sauer
- Wäscherstufe – basisch
- Nasselektroabscheider

Im Sprühabsorber werden Kalkmilch und Aktivkohle sowie die anfallenden Wässerwässer eingedüst. Das Wasser verdampft und die Salze fallen als Partikel aus. Ein geringer Anteil der entstehenden Salze fällt direkt im Sprühabsorber als Reststoff an. Der Großteil wird gemeinsam mit dem Flugstaub im Gewebefilter abgeschieden. Die auf den Filterschläuchen abgeschiedenen Stäube und Sprühabsorberreststoffe werden mittels Druckstoßimpulsen abgereinigt und in einem Rückstandssilo gesammelt. Der weitgehend partikelfreie Abgasstrom wird anschließend im 2-stufigen Wäscher behandelt und insbesondere von sauren Schadgasen befreit. Die entstehenden Wässerwässer werden neutralisiert und anschließend im Sprühabsorber eingedüst. Der gereinigte Abgasstrom wird nach den Wäschern über einen Nasselektroabscheider zur Aerosolabscheidung geleitet und über den Kamin in die Umwelt abgegeben.

Die Versuchskampagne in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage Coburg umfasste insgesamt drei Versuchszeiträume: Referenz (08.11.2017), CF-Mitverbrennung (14.11.2017) und Kontrolle (16.11.2017). Als Material wurden trockene Carbonfasern (Dry Fibre) und CF-Fluff mit einer Korngröße < 30 mm aufgegeben.

Abbildung 16 zeigt ein Schema der Anlage mit den Mess- und Probenahmestellen. Bei der Kontrollmessung erfolgte lediglich eine Beprobung der Rückstände.

Abbildung 16: Schema MHKW Coburg mit Mess- und Probenahmestellen.



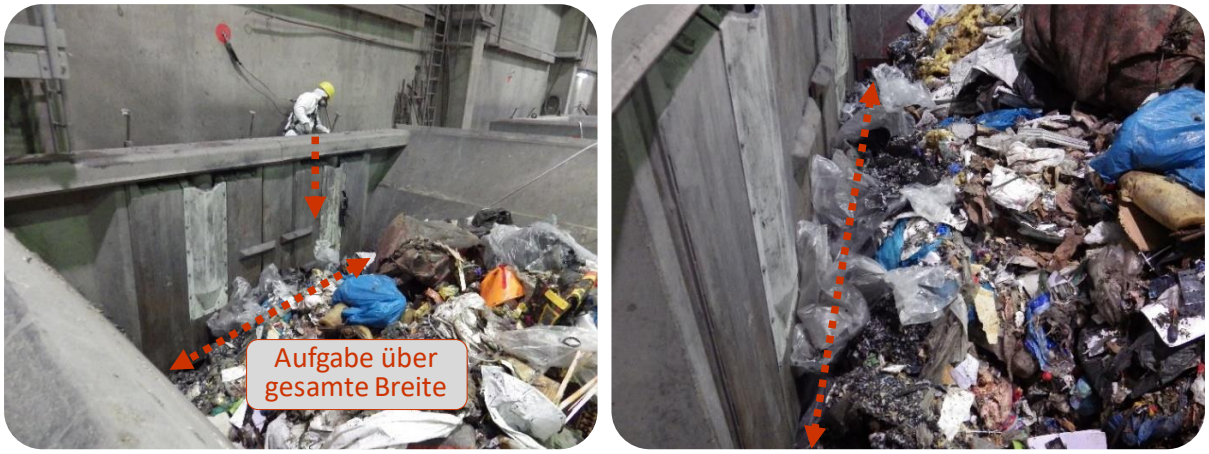
Quelle: Eigene Abbildung.

Die Versuchskampagne wurde an der Ofenlinie 1 durchgeführt, die auf eine thermische Nennleistung von 23,26 MW auslegt ist. Dies entspricht einer Dampfmenge von etwa 27-28 Mg/h (Dampfparameter 400°C, 40 bar). Während des Versuchs wurde ein stationärer Betrieb der Anlage angestrebt. Zur Beurteilung wurden die Brennbett-Oberflächentemperatur (IR-Kamera Kesseldecke 1. Zug), die produzierte Dampfmenge und die Sauerstoffkonzentration am Kesselende im Abgas als Betriebsparameter herangezogen. Die Werte wurden während des Versuchszeitraums über das Prozessleitsystem der Anlage automatisiert erfasst und ausgelesen.

Die Zugabe des CF-Materials erfolgte direkt in den Aufgabetrichter und begann schon am Vortag der eigentlichen Messungen (Montag, 13.11.2017) um 14 Uhr, um bereits zu Messbeginn eine optimale Verteilung des CF-Materials in der Feuerung sicherzustellen. Pro Stunde wurden 7 Säk-

ke, insgesamt etwa 112 kg/h, zugegeben. Die Zugabe erfolgte über die gesamte Breite des Trichters, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung auf dem Rost zu realisieren.

Abbildung 17: Aufgabe des Materials (links), Blick in Aufgabetrichter mit CF-Material (rechts).



Quelle: Eigene Aufnahmen.

3.2.2.3.1 Beprobung der festen Rückstände

Die Probenahme und Probenvorbereitung der Rostasche erfolgte in Anlehnung an die FDBR-Richlinie 7 basierend auf der VGB-Richtlinie M216H, wobei insgesamt 9 Einzelproben (9 bis 18 Uhr) gewonnen wurden. Die Rostasche wird am MHKW Coburg für beiden Linien direkt aus dem Entschlacker in den Schlackebunker abgeworfen und eine Beprobung direkt am Auswurf oder im Schlackebunker ist nicht möglich. Daher wurde der Bereich im Schlackebunker unterhalb des Abwurfs der Linie 1 zu Beginn jeder Stunde mit dem Krangreifer freigeräumt und abgeflacht und der während der nachfolgenden Stunde gebildete Schlackeschüttkegel anschließend mit dem Greifer als Einzelprobe erfasst. Diese Einzelproben wurde jeweils in einen Transportcontainer abgeworfen (siehe Abbildung 18), zu einer homogenen Probenahmefläche abgeflacht und an zufällig gewählten Punkten (n ≈ 16) beprobt. Die dabei gewonnene Probe von etwa 90 l wurde nach dem in Kapitel 3.2.2.1.1 vorgestellten Schema behandelt.

Bei der Kontrollmessung erfolgte die Beprobung der Rostasche abweichend zu Referenz und CF-Mitverbrennung direkt aus dem Krangreifer und lediglich über 6 h (9 bis 15 Uhr, siehe Abbildung 19). Die Aufbereitung der gewonnenen Einzelproben erfolgte analog nach der zuvor beschriebenen Methode.

Die Beprobung der weiteren Rückstände erfolgte zu Beginn des Versuchs und dann in Abständen von 3 h (9 Uhr, 11:30 Uhr, 14:30 Uhr, 17:30 Uhr).

Abbildung 18: Beprobung der Rostasche (links: Schlackebunker und Transportcontainer als Beprobungsfläche, rechts: Abwurf der Rostasche).

Quelle: Aufnahmen der Fa. Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik.

Abbildung 19: Beprobung der Rostasche aus dem Krangreifer während der Kontrollmessung.

Quelle: Aufnahmen der Fa. Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik.

Die Kesselasche des Horizontalzugs wurde am Fallschacht unterhalb der letzten Transportschnecke beprobt. Um eine Probenahme der Kesselasche zu ermöglichen, wurde die Klopfung entsprechend gestartet, sodass nach Einschalten der Kesselklopfung das Material mit einer Rinne in den Probenahmebehälter geleitet werden konnte (siehe Abbildung 20).

Die Asche der Vertikalzüge konnte wegen der fehlenden Zugänglichkeit nicht beprobt werden.

Die Beprobung des Gewebefilterrückstands erfolgte unterhalb des Gewebefilters. Bei der Filterabreinigung fällt der abgeschiedene Staub von den Filterschläuchen und wird ins Rückstandsilo abtransportiert. Eine Beprobung erfolgte durch Auffangen einer Teilmenge in einem Eimer während der Abreinigung (siehe Abbildung 20).

An den üblichen Betriebsprobenahmestellen wurden aus den Wäscherwässern und dem Abwasser des Nass-Elektroabscheiders Proben entnommen. Da diese Stoffströme intern rezirkuliert und im Sprühabsorber dem Abgasstrom zudosiert werden, sind sie für die Gesamtbilanzierung nicht relevant. Die Wäscherwässer konnten für beide Stufen (sauer und neutral) separat beprobt werden. Die Abwassermenge aus dem Nass-Elektroabscheider ist sehr gering. Zur Sammlung einer ausreichenden Probenmenge wurde daher der Absperrhahn zum Ablauf geschlossen, um die Flüssigkeit in der Leitung aufzustauen.

Abbildung 20: Beprobung der Kesselasche (links) und des Gewebefilterrückstands (rechts).

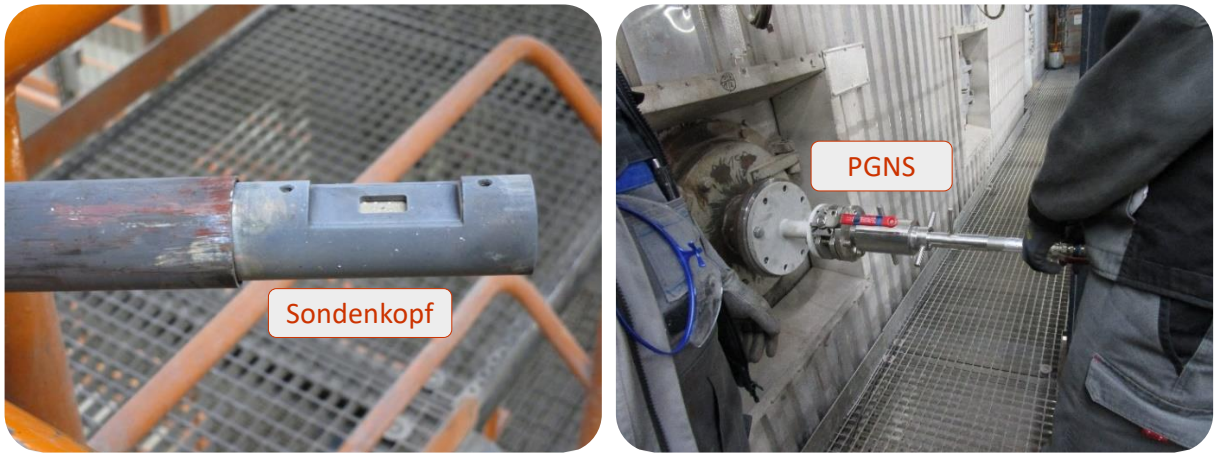
Quelle: Aufnahmen der Fa. Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik.

3.2.2.3.2 Beprobung der Gasphase

Das Abgas wurde von den Projektpartnern EVT, ITC und TEER an verschiedenen Stellen beprobt. Im Bereich des Kessels wurden Messungen mit einer Partikelgitternetzsonde (Abbildung 21) an folgenden vier Stellen durchgeführt:

- Messstelle 1: 1. Zug 1.000-1.300°C
- Messstelle 2: 2. Zug 800-850°C
- Messstelle 3: 3. Zug 600-700°C
- Messstelle 4: Horizontalzug 540-570°C

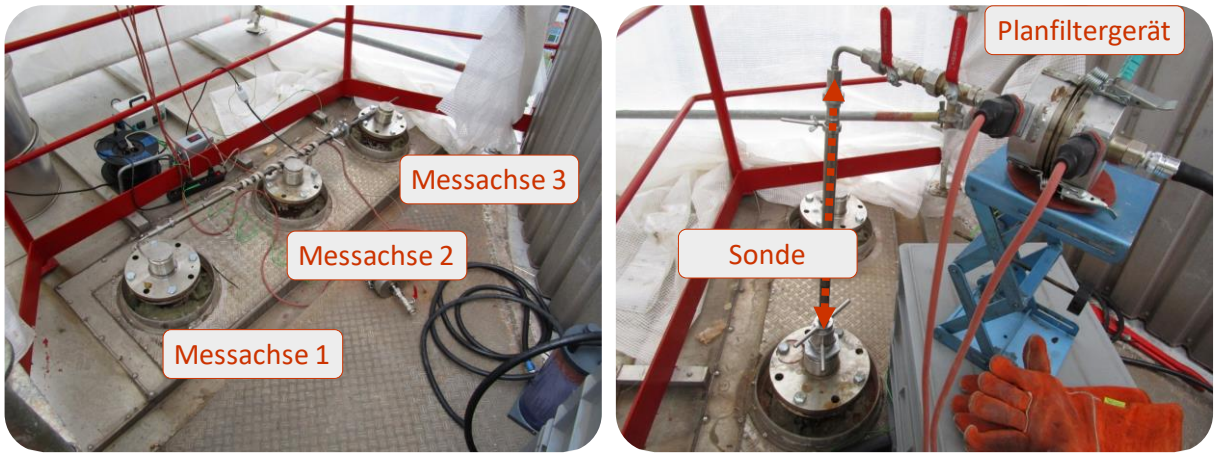
Abbildung 21: Sondenkopf der PGNS (links) und Sonde im Messeinsatz (rechts).



Quelle: Aufnahmen der Fa. Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik.

Am Kesselende erfolgten die Messung der Abgaszusammensetzung, die Bestimmung des Abgasvolumenstroms mittels Prandtl-Sonde durch die Fa. Martin und gravimetrische Staubmessungen durch ITC und TEER.

Abbildung 22: Messachsen Kesselende (links), Staubmessung mit Planfiltersonde (rechts).



Quelle: Eigene Aufnahmen.

Der Aufbau des TEER zur Staubmessung verfügte über eine Entnahmesonde aus Edelstahl (10 mm Düse) und ein Planfilterkopfgerät mit einem Durchmesser von 110 mm. Die eingespannten Planfilter wurden während der Messung auf die Abgaskanaltemperatur beheizt, um ein Ausfallen kondensierbarer Bestandteile zu verhindern. Die Absaugung des Probevolumens erfolgte mittels Vakuumpumpe. Die Erfassung des abgesaugten Volumens erfolgte mittels Gasbalgenzähler. Zur Konditionierung auf ein definiertes Referenzvolumen bei trockenen Normbedingungen wurde das Abgas passiv gekühlt und Reste an Wasserdampf in einem mit Silicagel gefüllten Trockenturm entfernt.

Ein Teil der Messungen konnte als Netzmessung nach VDI 2066 durchgeführt werden (Abbildung 22). Da diese Messungen sehr zeitaufwändig sind, wurden lediglich drei Netzmessungen durchgeführt. Ergänzend erfolgten Punktmessungen durch das TEER in der Kanalmitte und weitere gravimetrische Staubmessungen durch das ITC an Messachse 1 (ebenfalls nach VDI 2066). Die Probenahmedauer betrug bei allen Messungen 30 min.

Abbildung 23: Aufbau der Messungen am Kamin.

Quelle: Aufnahmen der Fa. Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik.

Im Reingas wurden neben gravimetrischen Staubmessungen nach VDI 2066 auch Messungen mittels Elektrischem Niederdruckimpaktor (ELPI+, Fa. Dekati) durch das ITC durchgeführt (siehe Abbildung 23). Durch derartige Geräte werden die im Gasstrom enthaltenden Partikel mittels Koronaentladung elektrisch aufgeladen und über mehrere Impaktorstufen geleitet. Wird ein Partikel auf einer Prallplatte abgeschieden, kommt es zur Ladungsableitung, die über ein Elek-

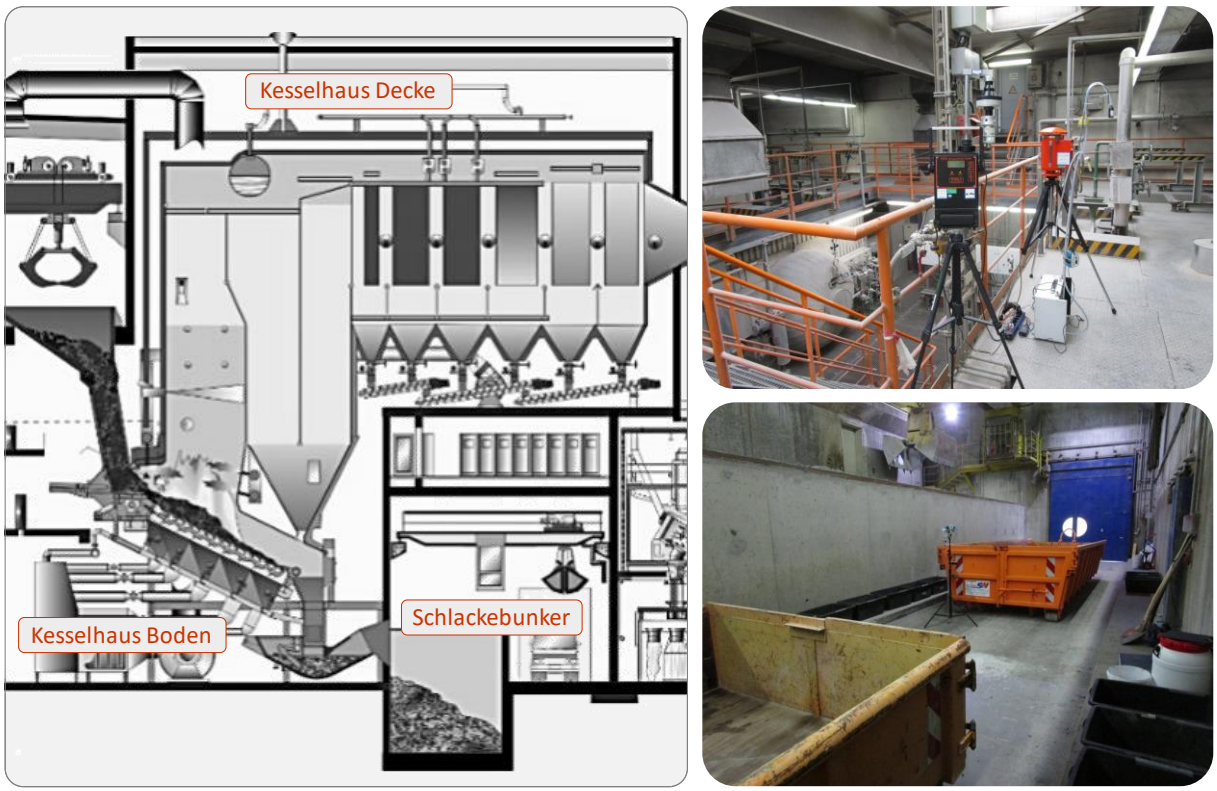
trometer detektiert wird. Mittels ELPI+ kann die Anzahlgrößenverteilung der Partikeln online gemessen werden.

3.2.2.3.3 Arbeitsplatzmessungen

Begleitend zu den vorgestellten prozesstechnischen Untersuchungen wurden vom Interessenverband der Thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland e.V. (ITAD) und der Martin GmbH beauftragte Arbeitsplatzmessungen durchgeführt. Während der drei Versuchszeiträume wurden an drei unterschiedlichen Positionen der Anlage stationäre Messungen durchgeführt (siehe auch Abbildung 24):

- Kesselhaus Boden
- Kesselhaus Decke
- Schlackebunker – Verladebereich

Abbildung 24: Messtechnisch überwachte Bereiche während der Messungen im MHKW Coburg.



Quelle: Rechts: Aufnahmen der Fa. Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik, links: [153], ergänzt.

Die Arbeitsplatzmessungen wurden nach TRGS 402 (Ermittlung und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition) ermittelt [154]. Neben der Untersuchung auf Fasern wurde auch alveolengängiger Staub untersucht.

Da der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe bislang keine gesicherten Erkenntnisse über krebserzeugende Eigenschaften von Carbonfaser vorliegen, wurden keine spezifischen Empfehlungen dazu herausgegeben. Im Falle des Auftretens von Fasern mit WHO-Geometrie wird für Carbonfasern empfohlen den Grenzwert der TRGS 521 von 50.000 Fasern/m^3 als Orientierung heranzuziehen [101, 155].

3.2.2.3.4 Bilanzierung

Um den Verbleib der Fasern, insbesondere deren Verteilung auf die Reststoffströme und das Abgas beurteilen zu können, wurde eine Massenbilanz erstellt. Dazu wurden die Fasergehalte in den einzelnen Stoffströmen mess- und labortechnisch erfasst.

Eine exakte Bestimmung (z.B. Wägung) der Massenströme dieser Reststoffe im Versuchszeitraum war aufgrund der großtechnischen Rahmenbedingungen nicht möglich. Die für die Bilanzierung erforderliche Quantifizierung der Massenströme erfolgte daher auf Basis vorliegender Erfahrungswerte aus Jahresbilanzen oder früheren Untersuchungen am MHKW Coburg. Zur Berechnung der Wiederfindungsrate für die Carbonfasern wurde folgende Gleichung angewandt:

$$Wiederfindung\ CF, MVA = \frac{\dot{m}_{Rostschlacke,CF} + \dot{m}_{Kesselasche,CF} + \dot{m}_{Gewebefilterasche,CF} + \dot{m}_{Staub,Kamin,CF}}{\dot{m}_{Abfall,CF}} \quad (8)$$

Dabei wurden die in Tabelle 15 aufgeführten Werte zur Auswertung verwendet.

Tabelle 15: Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne im MHKW Coburg.

Massenstrom	Menge/Mengenbestimmung	Einheit
Abfall	Bestimmung über Kranwaage	Mg_{Abfall}/h
Carbonfasern	Zugabe von 112 kg/h CF-Abfall in Aufgabetrichter (70 kg/h CF)	kg/h
Rostasche	240	kg/Mg_{Abfall}
Kesselasche	9	kg/Mg_{Abfall}
Gewebefilterrückstand	40	kg/Mg_{Abfall}
Entschlackerwasser	65	kg/Mg_{Abfall}
Wäscherwasser sauer	530 (keine getrennte Erfassung)	kg/Mg_{Abfall}
Wäscherwasser basisch		
Abwasser Nass-E-Filter	Bestimmung beim Versuch	kg/Mg_{Abfall}
Staub Kesselende	über Abgasvolumenstrom & Staubkonzentration Kesselende	m^3/h; $g/m^3_{i.N., tr.}$
Staub Kamin	über Abgasvolumenstrom & Staubkonzentration am Kamin	m^3/h; $mg/m^3_{i.N., tr.}$

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

3.2.2.4 Sonderabfallverbrennungsanlage

Der großtechnische Versuch in der Sonderabfallverbrennungsanlage (SAV) Biebesheim wurde durch die Fa. Indaver Deutschland GmbH und die HIM GmbH ermöglicht. Beteiligt an den Messungen waren zudem das Lehr-Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe der RWTH Aachen, die Professur für Energieverfahrenstechnik der TU Dresden und das Institut für Technische Chemie des KIT. Während der Versuchszeiten wurden alle anfallenden festen und flüssigen Reststoffe, sowie das Roh- und Reingas beprobt.

Die Sonderabfallverbrennungsanlage in Biebesheim besitzt 2 Linien zur Verbrennung fester, flüssiger, pastöser und gasförmiger, gefährlicher Abfälle. Die Kapazität liegt bei 120.000 Mg Abfall pro Jahr. Die Verbrennung erfolgt in Drehrohröfen mit nachgeschalteter Nachbrennkammer. Die Drehrohre besitzen eine Länge von 11 m und einen Durchmesser von 3,5 m (mit Feuerfestmaterial). Über die Stirnseite erfolgt die Zugabe des Hauptteils der Abfälle. Feststoffe werden über Greifer und Brennstoffschleuse zugegeben, flüssige und pastöse Abfälle über die Stirnwand eingedüst. Die Aufgabe von Gebinden (z.B. ganze Fässer) kann über einen Aufzug mit Schleusensystem erfolgen. Abwässer werden in die Nachbrennkammer eingedüst. Die Temperatur im Drehrohr liegt bei etwa 1.200°C. Hinter dem Drehrohrofen wird dem Rauchgas Sekundärluft zugegeben. Die Energie wird zur Dampf- und Stromerzeugung genutzt. Hinter der Nachbrenn-

kammer wird das Abgas im Dampferzeuger (2 Vertikalzüge und 1 Horizontalzug) auf etwa 250°C abgekühlt. Die Schlacke wird unter der Nachbrennkammer nass abgezogen. Größere und schwerere Partikel setzen sich im Bereich der Kessel aus dem Rauchgas ab und werden unterhalb des zweiten Vertikalzugs und des Horizontalzugs ausgeschleust. Zum Abreinigung der Kesselzüge werden Klopfwerke genutzt. Die nachfolgende Abgasreinigung ist mehrstufig ausgeführt:

- Sprühtrockner
- Elektrischer Abscheider
- 2-stufiger Wäscher
- Flugstromreaktor
- Gewebefilter

Im Sprühtrockner werden die neutralisierten Wäscherwässer eingedüst und eingedampft. Die entstehenden Salze werden im nachfolgenden Elektroabscheider aus dem Gasstrom abgetrennt. Geringe Mengen werden bereits vorher im Sprühtrockner abgeschieden und über den Trichter abgezogen. Die Abscheidung der Schadgase erfolgt im Wäscher, der in folgende Stufen untergliedert ist. Zunächst wird der Abgasstrom mittels einer Quenche weiter abgekühlt, es folgen zwei Füllkörperkolonnen und abschließend eine Ringjetstufe. Das gereinigte Gas wird anschließend über einen Dampf-Gas-Vorwärmer (DaGaVo) wieder aufgeheizt. Zur Feinabscheidung von verbliebenen Schadstoffspuren wird ein aktivkohlehaltiges Adsorbens eingedüst. Die beladene Aktivkohle wird im Gewebefilter abgeschieden und das gereinigte Abgas über den Kamin in die Umgebung abgeleitet.

Die Versuchskampagne wurde vom 25.10.2017 bis 30.10.2017 durchgeführt und umfasste drei Versuchszeiträume. Am 26.10.2017 erfolgte die Referenzmessung im Normalbetrieb, am 27.10.2017 wurden CF-haltige Abfälle mitverbrannt und drei Tage später am 30.10.2017 eine Kontrollmessung durchgeführt.

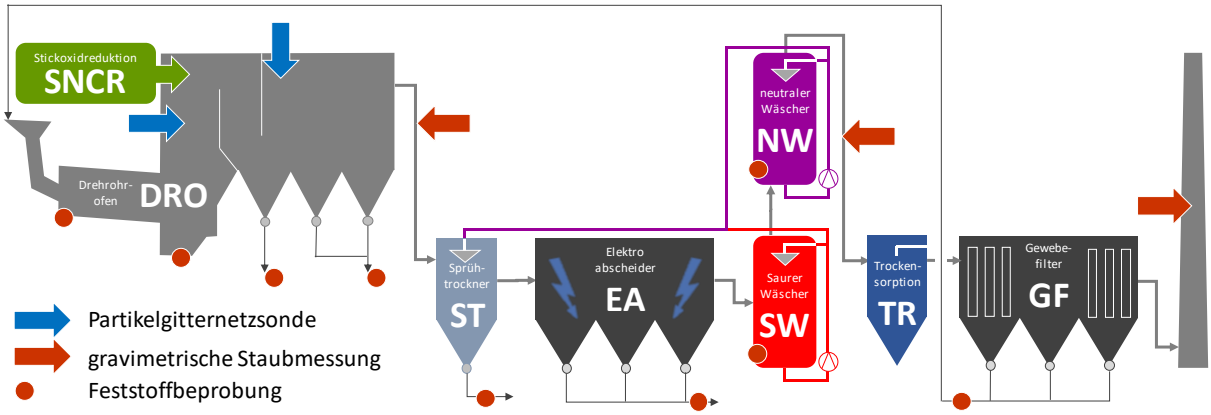
Abbildung 25 zeigt die Mess- und Probenahmestellen an der Anlage. Während der Kontrollmessung fand lediglich eine Beprobung der festen Rückstände statt.

Als Einsatzmaterial für die Versuche wurden trockene Carbonfasern (Dry Fibre) und Frässtaub vorbereitet. Die carbonfaserhaltigen Abfälle wurden in Säcken, die in Umkartons verpackt waren, direkt über die Fassaufgabe aufgegeben. Die Zugabe begann am Versuchstag (27.10.2017) um 7:15 Uhr. Pro Stunde wurden 8 bis 9 Kartons (etwa 140 kg/h) aufgegeben. Durch die direkte Aufgabe in das Drehrohr konnte eine optimale Verteilung des CF-/CFK-Materials bis zum Versuchsbeginn um 9 Uhr sichergestellt werden.

3.2.2.4.1 Beprobung der festen Rückstände

Auch an dieser Anlage wurde die Schlacke in Anlehnung an die FDBR-Richtlinie 7 und VGB-Richtlinie M216H beprobt. Die Referenzmessung und die CF-Mitverbrennung erfolgte jeweils über einen Messzeitraum von 9 h. Durch anlagentechnische Probleme zu Beginn der Referenzmessung verkürzte sich der Probenahmezeitraum auf 6 h. Bei der Kontrollmessung erfolgte die Beprobung der Schlacke ebenfalls über 6 h.

Abbildung 25: Schema SAV Biebesheim mit Mess- und Probenahmestellen.



Quelle: Eigene Darstellung.

Die Schlacke wurde nach Abkühlung im Wasserbad direkt in eine Absetzmulde ausgetragen. Die Mulde wurde jede Stunde ausgetauscht, gewogen, auf dem Schlackeplatz entleert und das Material flach verteilt (Abbildung 26). Zur repräsentativen Beprobung wurden an mindestens 15 unterschiedlichen Stellen eine Teilprobe von insgesamt etwa 90 l entnommen (siehe Abbildung 26). Die Herstellung der Laborproben erfolgte analog zum Vorgehen an der Siedlungsabfallverbrennungsanlage (siehe Kapitel 3.2.2.1.1).

Abbildung 26: Entleerung der Mulde (links), und Schlackebeprobung (rechts).

Quelle: Eigene Aufnahmen.

Die weiteren Rückstände wurden zu Versuchsbeginn und anschließend alle drei Stunden (11:30 Uhr, 14:30 Uhr, 17:30 Uhr) beprobt, vereinigt und daraus eine Tagesmischprobe gewonnen. Zur Bilanzierung wurden die ausgeschleusten Mengen gewogen.

Die Kesselaschen werden für den 1. Zug separat und für den 2./3. Zug gemeinsam abgeschieden. Der Austrag der Aschen erfolgt in verschließbare Behälter (Abbildung 27), die zur Bilanzierung vor und nach der Befüllung gewogen wurden. Etwa 20 Minuten vor dem Wechsel der Behälter wurde die mechanische Kesselreinigung gestartet. Die Beprobung erfolgte mittels Probenstecher, so dass eine repräsentative Aschenprobe genommen wurde. Abweichend vom Normalbetrieb der Anlage wurden die Kesselaschen während der Versuchszeiträume nicht in den Prozess zurückgeführt.

Abbildung 27: Behälter zur Erfassung der Kesselaschen 2./3. Zug (links), Blick in Behälter (rechts).

Quelle: Eigene Aufnahmen.

Hinter dem Dampferzeuger wird das Abgas tangential in den Sprühtrockner geleitet, in den auch die neutralisierten Wäscherwässer eingedüst werden. Durch Verdampfung des Wassers fallen Salze als Partikel aus, die in geringen Mengen aus dem Abgasstrom abgeschieden, am unteren Ende des Sprühtrockners ausgetragen und in einem Big Bag aufgefangen werden. Die anfallenden Mengen waren so gering, dass dieser Rückstand über den gesamten Versuchszeitraum angesammelt werden musste. Die Proben wurden anschließend mit einem Probenstecher entnommen.

Aus dem nachgeschalteten Elektroabscheider werden die Stäube im normalen Anlagenbetrieb über eine Förderschnecke in ein Sammelsilo abgezogen. Da der Zugang in diesem Bereich nicht umsetzbar war, wurde im Versuchszeitraum die Notabsackung zur Beprobung genutzt (Abbildung 28). Dazu wurde der Vorratsbehälter der Absackung vor Versuchsbeginn geleert und der Staub über den Versuchszeitraum etwa stündlich in Big Bags abgesackt. Auch hier erfolgte die Beprobung mittels einer Probenahmestecher an verschiedenen Stellen und die Teilproben wurden zu einer Tagesmischprobe vereinigt.

Abbildung 28: Notabsackung der Rückstände des elektrischen Abscheiders (links), Beprobung der Rückstände mittels Probenstecher (rechts).

Quelle: Eigene Aufnahmen.

Die Proben der Wässcherwässer wurden an vier Betriebsprobenahmestellen entnommen (Quenche, 1. Füllkörperkolonne, 2-Füllkörperkolonne und Ringjet), wobei pro Messstelle jeweils 2 x 1 Liter entnommen wurden (Abbildung 29).

Abbildung 29: Probenahme Quenche (links), Probenahme der Füllköperstufe 1 (rechts).

Quelle: Eigene Aufnahmen.

Hinter dem Wäscher wird das Abgas wieder aufgeheizt und Aktivkohle eingedüst, die im nachfolgenden Gewebefilter wieder abgeschieden und prozessintern rezykliert wird. Dabei wird stündlich frische Aktivkohle zugegeben und in etwa die gleiche Menge ausgeschleust und beprobt. Während den Versuchszeiträumen wurde auf diese ausgeschleusten Proben zurückgegriffen.

3.2.2.4.2 Beprobung der Gasphase

Das Abgas wurde von den Projektpartnern EVT, ITC und TEER an verschiedenen Stellen beprobt. Im Bereich des Kessels wurde an zwei Stellen die PGNS eingesetzt (Abbildung 30):

- Messstelle 1: Nachbrennkammer unterhalb Tertiärluftzugabe 1.000°C
- Messstelle 2: Übergang zu Horizontalzug 900°C

Abbildung 30: Messstellen für die Partikelgitternetzsonde.

Quelle: Eigene Aufnahmen.

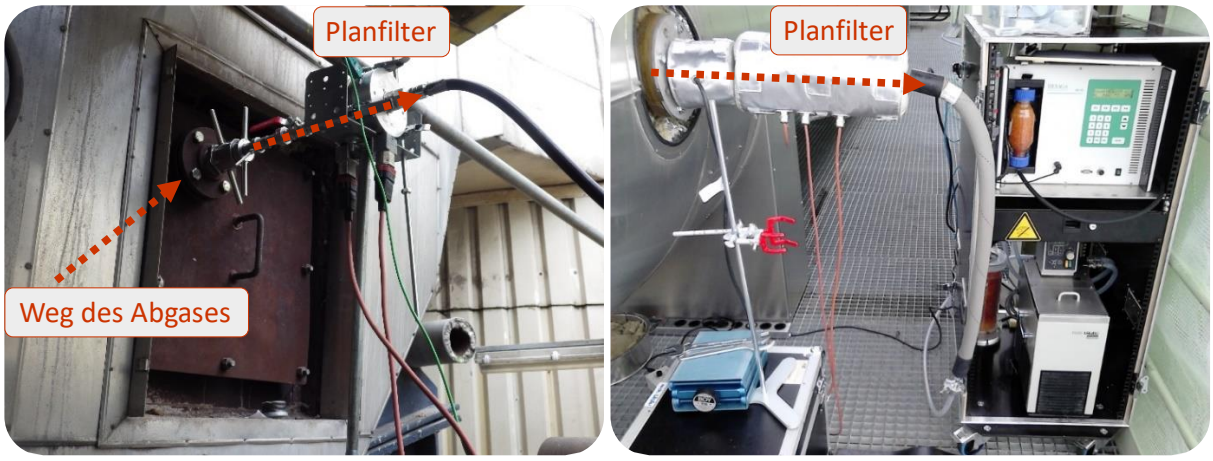
Die gravimetrische Staubmessung erfolgte im Abgasweg an drei Messstellen durch TEER und ITC: Nach Kessel (Messstelle 1, TEER), hinter den Wäschern (Messstelle 2, ITC) und im Reingas (Messstelle 3, ITC). Eine Messung zwischen dem elektrischen Abscheider und den Wäschern war

betriebsbedingt nicht möglich. Abbildung 31 zeigt die Messaufbauten am Kesselende und nach den Wäschern.

Nach der Bestimmung der Gasgeschwindigkeit mittels Prandtl-Staudrucksonde wurde die gravimetrische Probennahme mit einer Entnahmesonde aus Edelstahl (17 mm Düse) und einem angeschlossenem Planfilterkopfgerät für Filter mit einem Durchmesser von 110 mm durchgeführt. Das Filtergehäuse wurde auf Abgaskanaltemperatur vorgeheizt. Hinter dem Filter wurde das Abgas passiv gekühlt und die Feuchtigkeit in einem mit Silicagel gefüllten Trockenturm adsorptiv aus dem Abgas entfernt. Der Gasdurchfluss wurde an der Pumpe eingestellt und mittels Rotameter gemessen. Die Messung des abgezogenen Gasvolumens erfolgte mittels Gasbalgenzählers. Die Daten zur Abgaszusammensetzung wurden über die Betriebsmessung am Kesselende bereitgestellt.

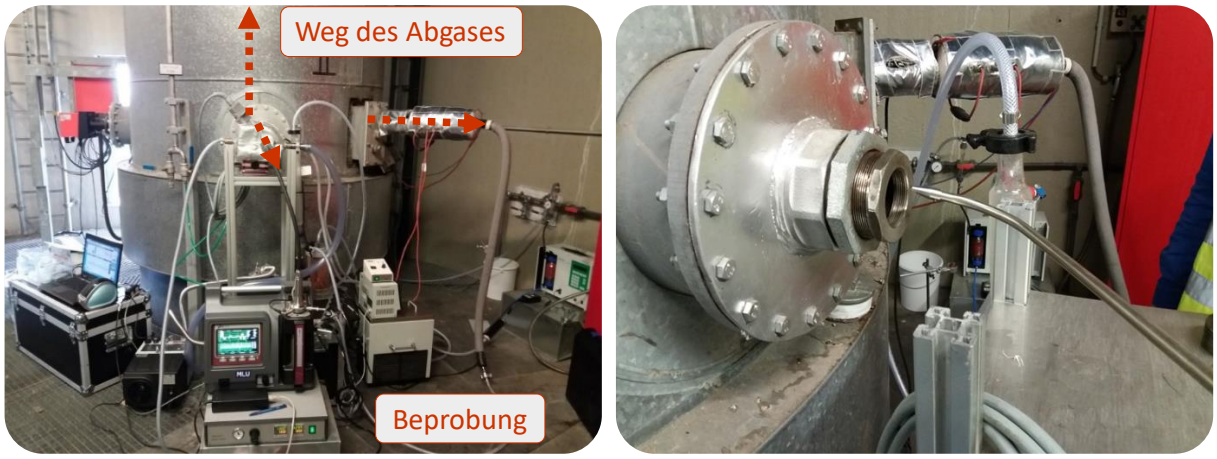
Die Staubmessungen nach Wäscher erfolgten nach VDI 2066.

Abbildung 31: Messstellen zur gravimetrischen Staubmessung am Kesselende (links) und zwischen Wäscher und Flugstromreaktor (rechts).



Quelle: Eigene Aufnahmen.

Abbildung 32: Messstelle im Reingas am Kamin (links), Messsonde der ELPI-Messung (rechts).



Quelle: Eigene Aufnahmen.

Die Messungen im Reingas umfassten neben einer gravimetrischen Staubmessung auch Onlinemessungen mittels Niederdruckimpaktor ELPI+ (Abbildung 32), die eine Verdünnung des Probengasstroms erfordern. Zusätzlich wurde ohne vorherige Verdünnung ein Niederdruckkaskadenimpaktor DLPI eingesetzt, der für den Partikelgrößenbereich von 10 nm - 10 µm geeignet ist.

3.2.2.4.3 Bilanzierung

Um den Verbleib der Fasern und deren Verteilung auf die einzelnen Reststoffe und den Abgasstrom beurteilen zu können, wurde eine Massenbilanz erstellt. Hierzu wurden die Fasergehalte in den einzelnen Stoffströmen messtechnisch erfasst. Zur Berechnung der Wiederfindungsrate für die Carbonfasern wurde folgende Gleichung angewandt:

$$Wiederfindung\ CF, SVA = \frac{\dot{m}_{Schlacke,CF} + \dot{m}_{Kesselaschen,CF} + \dot{m}_{Elektrofilterasche,CF} + \dot{m}_{Staub,Kamin,CF}}{\dot{m}_{Abfall,CF}} \quad (9)$$

Zur Bestimmung der Massenströme konnte auf vorliegende Mengenangaben aus Jahresbilanzen zurückgegriffen werden (Tabelle 16).

Tabelle 16: Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne im SAV Biebesheim.

Massenstrom	Menge/Mengenbestimmung	Einheit
Abfälle	Aufnahme im Prozessleitsystem (Kranwaage, Pumpenleistung, Bandwaage)	Mg_{Abfall}/h
Carbonfasern	Aufnahme über Bandwaage der Fasszugabe im PLS	kg/h
Schlacke	1.000-2.000 / Bestimmung am Versuchstag	kg/h
Stirnwandentaschung	40-80 / Bestimmung am Versuchstag	kg/h
Kesselasche	125-210 / Bestimmung am Versuchstag	kg/h
Sprühtrocknersalze	3,5 / Bestimmung am Versuchstag	kg/h
E-Filterasche	330-420 / Bestimmung am Versuchstag	kg/h
Gewebefilterrückstand	10	kg/h
Entschlackerwasser	70-90	kg/h
Wäscherwasser sauer	1-1,2	kg/h
Wäscherwasser basisch	1-1,2	kg/h
Staub Kesselende	Abgasvolumenstrom und Staubkonzentration	m^3/h; $g/m^3_{i.N., tr.}$
Staub nach Gaswäsche	Abgasvolumenstrom und Staubkonzentration	m^3/h; $g/m^3_{i.N., tr.}$
Staub Kamin	Abgasvolumenstrom und Staubkonzentration	m^3/h; $mg/m^3_{i.N., tr.}$

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

3.2.2.5 Zementofenanlage

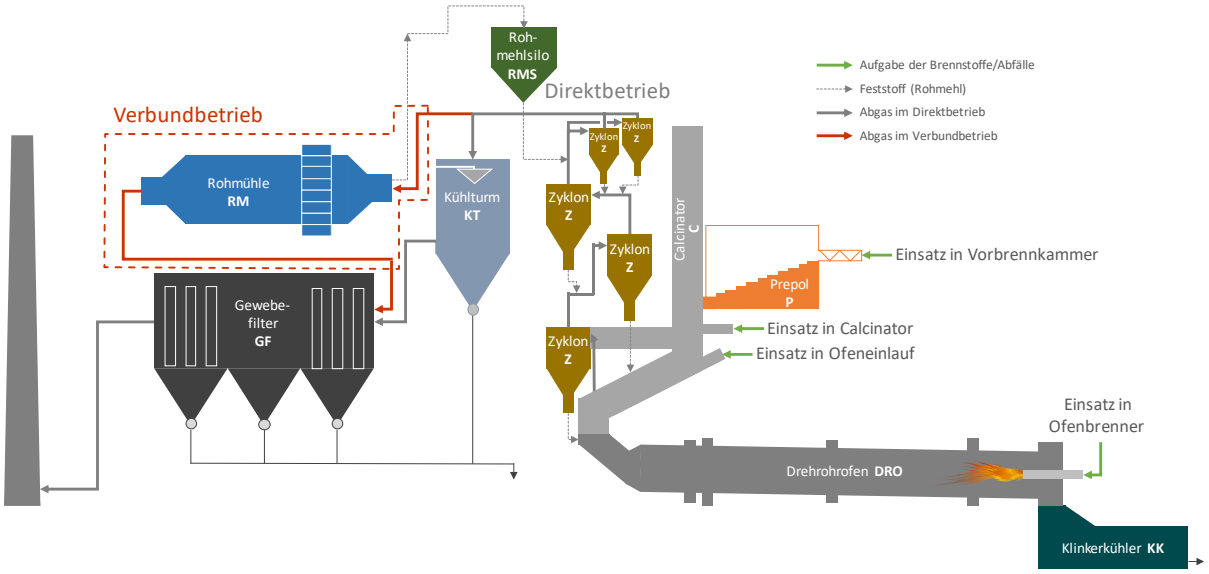
Der großtechnische Einsatz von carbonfaserhaltigen Abfällen in einem Zementofen konnte an einer Produktionsanlage der Fa. HeidelbergCement AG in Paderborn durchgeführt werden, die Vorversuche im Werk Lengfurt. Das Forschungsinstitut der Zementindustrie VDZ gGmbH und das Lehr-Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe der RWTH Aachen waren für die messtechnische Begleitung der Messkampagne in Paderborn verantwortlich.

Bei der Klinkerproduktion im Zementwerk werden die Betriebsweisen Direkt- und Verbundbetrieb unterschieden. Variabel ist ebenfalls die Brennstoff-/Sekundärbrennstoffzuführung, die über die Aufgabemöglichkeiten Ofenbrenner, Ofeneinlauf, Calcinator oder das sogenannte Prepol©, eine Vorbrennkammer für den Calcinator, erfolgen kann (Abbildung 33).

Die Betriebszustände Direkt- und Verbundbetrieb sind durch den Einsatz der Rohmühle unterscheidbar, da dort im Verbundbetrieb ein Teil der Abwärme des Abgases zur Trocknung des Rohmahlguts genutzt wird. Um eine mögliche Kontamination der Rohmühle mit Fasern und somit eine größere Menge zu entsorgender Filterstäube zu vermeiden, wurde der Versuch im Direktbetrieb durchgeführt.

Die Aufgabe der Brennstoffe unterscheidet sich je nach Ausführung der jeweiligen Zementofenanlage. Der Ofenbrenner liegt auslaufseitig des Drehrohrofens und versorgt die Sinterzone mit der notwendigen Energie. Die hier eingesetzten Brennstoffe müssen blasfähig sein, daher werden beispielsweise aufbereitete Ersatzbrennstoffe (Kantenlänge meist < 30 mm), getrockneter Klärschlamm, (Alt-)Öl oder Kohlenstaub zugeführt. Über den Ofeneinlauf können Brennstoffe mit großen Abmessungen, wie z.B. ganze Altreifen aufgegeben werden. Im Calcinator werden, analog zum Ofenbrenner, blasfähige Stoffe zugeführt. Eine noch recht junge Entwicklung sind Vorbrennkammern (Prepol©) für den Calcinator. Dort können auch gröbere Brennstoffe (Kantenlänge bis 300 x 300 x 20 mm) eingesetzt werden [156]. Für die verschiedenen Aufgabepunkte gibt es somit unterschiedliche Anforderungen für die Brennstoffaufbereitung. Auch die Prozessbedingungen, wie Temperaturniveau, Atmosphäre, Strömungsprofil und Verweilzeit, denen die Brennstoffe ausgesetzt werden, unterscheiden sich deutlich.

Abbildung 33: Zementofenanlage mit Brennstoffaufgabepunkten und Schaltungsoptionen für unterschiedliche Betriebsweisen (Direktbetrieb – Verbundbetrieb).



Quelle: Eigene Darstellung nach [157], ergänzt.

In zwei separaten Vorversuchen wurde zunächst die Eignung der CF-Aufgabe über den Ofeneinlauf und den Ofenbrenner getestet.

3.2.2.5.1 Aufgabe über den Ofeneinlauf

Die Erprobung der CFK-Zugabe über den Ofeneinlauf wurde am 06.12.2018 im von HeidelbergCement betriebenen Werk Lengfurt durchgeführt. Dort werden täglich 3.000 Mg Klinker produziert (Körnungsband 0-30 mm). Der Versuch erfolgte während des normalen Betriebs der Anlage. Im Versuchszeitraum wurde der folgende Brennstoffmix eingesetzt:

- Kohlenstaub ca. 0,3 Mg/h
- Tiermehl ca. 1,5 Mg/h
- Altöl ca. 3,1 Mg/h
- Lösemittel ca. 2,6 Mg/h
- Kunststoff/Fluff ca. 7,2 Mg/h
- Altreifen ca. 2,7 Mg/h

Der Energieeintrag in den Zementofen (Länge 78 m, Innendurchmesser 4 m) erfolgt zu etwa 15-20 % über den Ofeneinlauf und zu 80-85 % über den Hauptbrenner. Nach der Sinterzone im Drehrohrofen fällt der produzierte Klinker auf einen eingehausten, von unten mit Luft durchströmten Vorschubrostkühler. Zum Vorbrechen des Klinkers auf eine Körnung < 30 mm ist ein luftgekühlter Walzenbrecher (Spaltweite 50-100 mm) installiert. Die im Kühler erwärmte Luft wird als Verbrennungsluft im Gegenstrom zum Materialstrom dem Drehrohr zugeführt. Am Ende des Rosts fällt der Klinker durch ein Gitter (Spaltweite 10 cm), wodurch Grobteile zurückgehalten werden.

Für den Testversuch wurde eine einzelne Rolle Prepreg-Material mit duroplastischem Harz (Höhe 61 cm, äußerer Durchmesser 41 cm, innerer Durchmesser 26 cm) über den Bypass der Altreifenzugabe aufgegeben (Abbildung 34). Die sogenannte Ofenreise des Materials durch den Zementofen dauert etwa 40-45 min. Um die Verweilzeit zu überprüfen, wurde eine PKW-Felge als Tracer zusammen mit der Prepreg-Rolle aufgegeben.

Ziel des Versuchs war es, die Auswirkungen der Bedingungen im Ofen auf das aufgegebene CF-Material zu ermitteln. Zeitpunkte der Aufgabe waren 9:45 Uhr für die CF-Rolle und 9:47 Uhr für den Tracer.

Zur Prüfung eines möglichen Faseraustrags über den Gaspfad wurden durch das Betriebspersonal an der betrieblichen Probenahmestelle drei Proben von jeweils etwa 200 g Gewebefilterstaub entnommen (9:50 Uhr, 10:10 Uhr und 11:00 Uhr). Der im Versuchszeitraum produzierte Klinker wurde visuell beurteilt.

Abbildung 34: Eingesetztes Prepreg-Material (links), Probenahme Gewebefilterstaub (rechts).

Quelle: Eigene Aufnahmen.

3.2.2.5.2 Aufgabe über den Ofenbrenner

Für diese Versuchsreihe wurde das Zementwerk Paderborn ausgewählt. Zunächst wurden Vorversuche zur pneumatischen Förderung des carbonfaserhaltigen Fluffs durchgeführt. Später folgte der großtechnische Einsatz dieses Materials über mehrere Stunden.

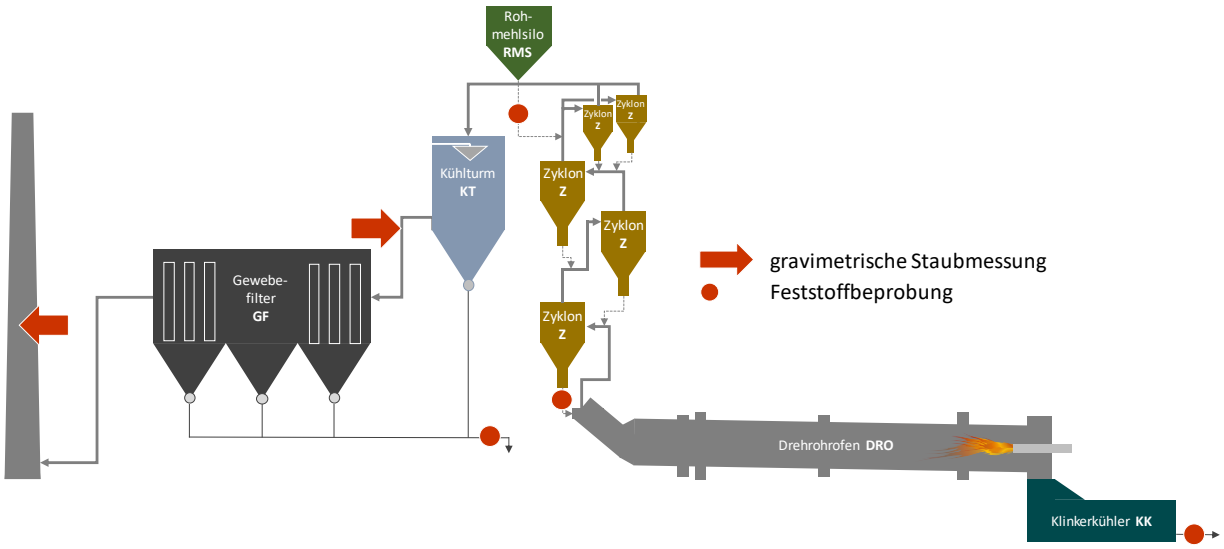
Das Werk Paderborn verfügt über eine Drehofenanlage mit vier Zyklonstufen als Vorwärmer und einem Schubrostkühler. Die genehmigte Klinkerkapazität beträgt 1.250 Mg/d. Das Werk setzt unter anderem folgende Brennstoffe ein:

- Kohlenstaub ca. 2,5-4 Mg/h
- Altreifen/-kunststoffe ca. 2 Mg/h
- Kunststoff/Fluff ca. 3-3,4 Mg/h

- Tiermehl ca. 0,3-0,5 Mg/h

Die Rohstoffe für den Klinkerbrennprozess werden in der Rohmühle gemahlen und von dort in ein Rohmehlsilo (Homogenisierungssilo) gefördert. Über eine Dosierstation wird das Rohmehl zwischen der ersten und zweiten Zyklonstufe des Vorwärmers aufgegeben und vom heißen Drehrohrofenabgas im Gegenstrom erhitzt. Die Entsäuerung des Kalksteins beginnt im Vorwärmer. Nachdem das erwärmte Rohmehl alle Zyklonstufen durchlaufen hat, wird es mit einer Materialtemperatur von über 850°C über den Ofeneinlauf dem Drehrohrofen zugeführt, in dem das Brenngut bei ca. 1.450°C zu Klinkergranalien gesintert wird. Am Ofenauslauf fällt der gebrannte Klinker in den Schubrostkühler und wird mit Luft abgekühlt. Bis zur Zementmahlung wird der Zementklinker in einer Halle bzw. in Silos zwischengelagert.

Abbildung 35: Schema der Anlage in Paderborn mit Probenahmestellen.



Quelle: Eigene Darstellung nach [157].

Der Versuch zum Test der pneumatischen Förderung fand am 16.10.2017 statt und die Aufgabe des CF-Fluffs erfolgte gemeinsam mit EBS-Fluff. Während des zweistündigen Versuchs wurden alle 30 min Proben des Gewebefilterstaubs und des Klinkers an den betriebsinternen Probenahmestellen gewonnen Die großtechnischen Untersuchungen erfolgten vom 08.10.2019 bis 10.10.2019. Am 08.10.2019 erfolgte die Referenzmessung im Normalbetrieb, am 09.10.2019 wurden CF-haltige Abfälle eingesetzt und die Kontrollmessung wurde am 10.10.2019 durchgeführt.

Abbildung 35 zeigt ein Schema der Zementofenanlage und die Probenahmestellen während der Versuche. Bei der Kontrollmessung erfolgte lediglich eine Feststoffbeprobung.

Das bei den großtechnischen Untersuchengen eingesetzte Material wurde durch die CFK Valley Recycling GmbH in Stade aufbereitet, auf eine Kantenlänge < 30 mm zerkleinert und konnte so über die EBS-Zugabe aufgegeben werden (Abbildung 36). Bis zum Einsatz wurde das Material in Big Bags gelagert. Durch die lange Lagerung im Freien zeigte das Material vor dem Einsatz einen erhöhten Wasseranteil von 55,4 Ma.-%. Der Anteil an Carbonfasern lag bei etwa 39,3 Ma.-% bezogen auf die Trockenmasse. Insgesamt wurden 604 kg/h Fluff, bzw. 106 kg CF/h aufgegeben.

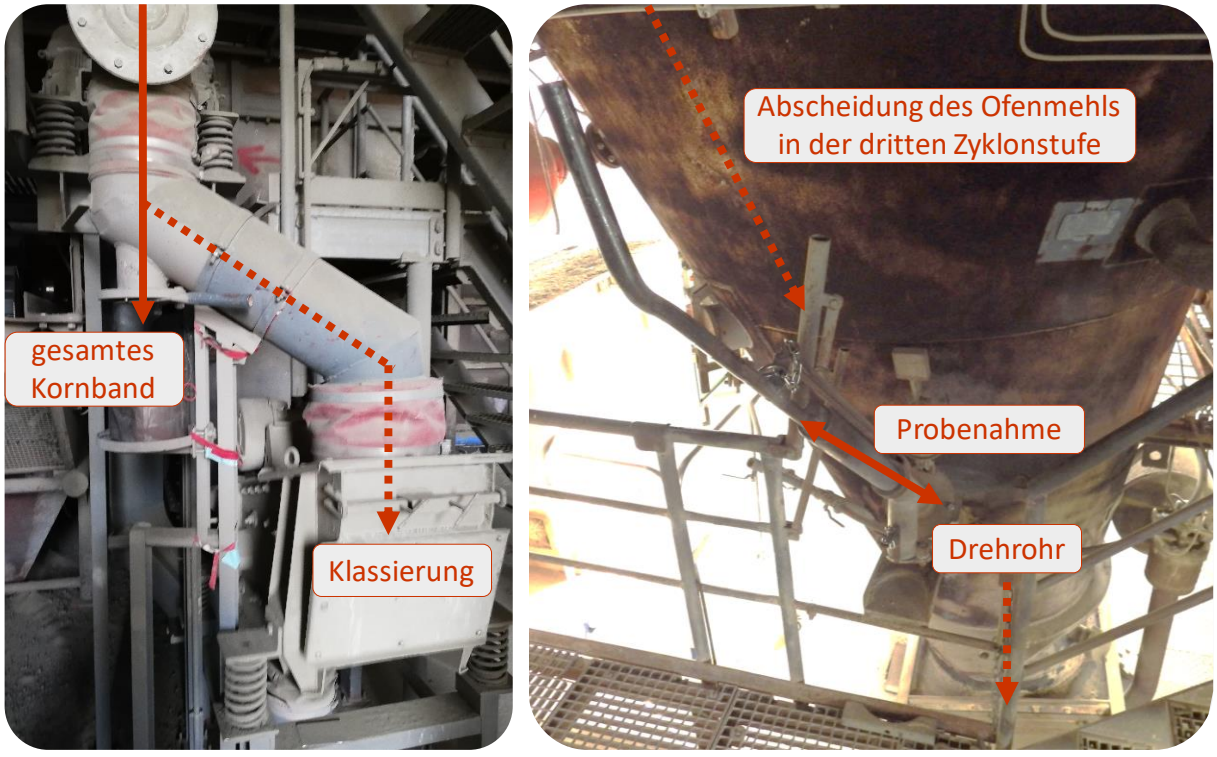
Abbildung 36: Ersatzbrennstoffzugabe mit carbonfaserhaltigem Fluff (links) und Fluff-Big Bag.

Quelle: Eigene Aufnahmen.

3.2.2.5.2.1 Beprobung der festen Rückstände

Die Probenahme der festen Rückstände erfolgte an den Betriebsprobenahmestellen durch Personal des Betreibers. Während der Referenzmessung und der Kontrollbeprobung wurde jeweils eine Probe pro Schicht (Früh- und Spätschicht) gewonnen. Während der Versuche unter CF-Mitverbrennung wurde stündlich eine Probe entnommen. Die weitere Behandlung der Proben erfolgte durch den VDZ.

Abbildung 37: Probenahmestellen für Klinker (links) und Heißmehl (Ofenmehl auf der untersten Zyklonstufe) (rechts).



Quelle: Eigene Aufnahmen.

Die automatische Beprobung des Klinkers umfasst im Normalbetrieb eine Siebung. Um während der Messkampagne die Beprobung des gesamten Körnungsbands zu ermöglichen, wurde der Stoffstrom vor dem Sieb abgezogen (siehe Abbildung 37, links). Bei jeder Probenahme wurden ungefähr 5 l entnommen. Zur Beprobung des Heißmehls wurde mit einem Probennehmer aus der untersten Zyklonstufe eine Probe von jeweils 500 ml entnommen (Abbildung 37, rechts).

Der Filterstaub (500 ml pro Probe) wurde am unteren Ende des Gewebefilters entnommen. Eine Entleerungsvorrichtung für Wartungszwecke konnte hierfür genutzt werden. Die Rohmehlprobe wurde kurz vor Aufgabe in den Wärmetauscherturm entnommen (Abbildung 38).

Abbildung 38: Probenahmestellen für Rohmehl (links) und Filterstaub (rechts).

Quelle: Eigene Aufnahmen.

3.2.2.5.2.2 Beprobung der Gasphase

Das Ofengas wurde vom Projektpartner VDZ rohgasseitig zwischen Wärmetauscherturm und Gewebefilter sowie im Reingas an der Emissionsmessstelle vor Kamin beprobt (Abbildung 39).

Das Messprogramm umfasste jeweils die Ermittlung des Volumenstroms in Anlehnung an die DIN EN ISO 16911-1 mit einem Prandtl-Staurohr in Verbindung mit einem elektronischen Differenzdruckmesser, sowie die Bestimmung des Staubgehalts in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1. Hierzu wurde der Staub bei isokinetischer Probenahme in Staubbeuteln gesammelt, die sich in einem beheizten Staubbeutel-Träger (Ströhlein-Gerät) befanden. Die abgeschiedene Staubmenge wurde durch Differenzwägungen der Staubbeutel vor und nach der Messung ermittelt und aus dem gemessenen Abgasvolumen die Staubkonzentration errechnet. Die einzelnen Messungen wurden über einen Zeitraum von ca. 3 h verteilt. Die Probenahmedauer lag bei jeweils 12 min und während der Messzeiträume wurde die Abgaszusammensetzung (O_2, CO_2, CO) regelmäßig mit einem Abgasmessgerät der Fa. Testo bestimmt.

Die Ermittlung der Staubkonzentration im Reingas erfolgte mittels isokinetischer Probenahme nach DIN EN 13284. Die Partikel wurden dabei an Messfiltern (Planfiltern) abgeschieden, die

vor und nach der Beaufschlagung mit Staub gewogen wurden. Die drei Messungen wurden über einen Zeitraum von ca. 6 Stunden verteilt und die Probenahmedauer lag bei jeweils 120 min.

Abbildung 39: Messstellen im Rohgas (links) und Reingas (rechts).

Quelle: Aufnahmen des Projektpartners VDZ gGmbH.

3.2.2.5.2.3 Bilanzierung

Um den Verbleib der Fasern und deren Verteilung auf die Outputströme, sowie den Abgasstrom beurteilen zu können, wurde eine Massenbilanz erstellt. Zur Bilanzierung wurden die Fasergehalte in den einzelnen Stoffströmen ermittelt. Die aufgegebenen Brennstoffe und das Rohmehl werden im Prozessleitsystem erfasst. Die Mengen an Filterstaub und Klinker werden nicht erfasst, daher wurde der entstehende Filterstaub über den ermittelten Abgasvolumenstrom und die Staubkonzentration nach Wärmetauscherturm abgeschätzt.

Tabelle 17: Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne in der Zementofenanlage Paderborn.

Massenstrom	Menge/Bestimmung	Einheit
Brennstoffe	Aufnahme im PLS	Mg/h
Carbonfasern	Abschätzung über Anteil EBS, Anteil CF im Labor	Mg/h
Rohmehl	PLS	Mg/h
Filterstaub	Abgasvolumenstrom und Staubkonzentration nach Wärmetauscherturm (WT)	m^3/h; $g/m^3_{i.N., tr.}$
Heißmehl	0,8 (Literaturwert)	$Mg_{Heißmehl}/Mg_{Rohmehl}$
Klinker	0,645 (Literaturwert)	$Mg_{Klinker}/Mg_{Rohmehl}$
Staub nach WT	Abgasvolumenstrom und Staubkonzentration nach WT	m^3/h; $g/m^3_{i.N., tr.}$
Staub Kamin	Abgasvolumenstrom und Staubkonzentration am Kamin	m^3/h; $mg/m^3_{i.N., tr.}$

Um den Massenstrom des produzierten Klinkers zu ermitteln, wurde aus der Literatur der Rohmehlklinkerfaktor von 1 Mg Rohmehl zu 0,645 Mg Klinker herangezogen [157]. Zur Abschätzung des Heißmehlmassenstroms wurde ebenfalls ein Literaturwert verwendet, der ein Verhältnis von 1 Mg Rohmehl zu 0,8 Mg Heißmehl angibt [157]. Tabelle 17 zeigt eine Übersicht der Mas-

senströme und das Vorgehen bei ihrer Ermittlung. Um die Wiederfindungsrate für die eingesetzten Carbonfasern zu berechnen, wurde die folgende Gleichung angewandt:

$$Wiederfindung\ CF, Zement = \frac{\dot{m}_{Klinker,CF} + \dot{m}_{Filterstaub,CF}}{\dot{m}_{Abfall,CF}} \quad (10)$$

3.2.2.6 Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid

Der großtechnische Versuch am Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid wurde an den Produktionsanlagen der AlzChem Trostberg GmbH in Hart durchgeführt. Am Versuch beteiligt waren weiterhin das Institut für Technische Chemie des KIT und das Lehr-Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe der RWTH Aachen. Ziel des Versuchs war es, alle Produktströme und Reststoffe sowie die Abluft und das Produktgas zu beproben und auf die Anwesenheit (bzw. die vorhandene Menge) an Carbonfasern zu prüfen.

Die AlzChem Trostberg GmbH verfügt am Standort Hart über zwei Elektroniederschachtöfen. In den geschlossenen Öfen reagieren Weißstoff (Branntkalk) und Schwarzstoff (Kohle/Kokse) bei Temperaturen zwischen 2.000-2.300°C zu Calciumcarbid und Carbidofengas, wobei das Calciumciumcarbid aufbereitet und weiterverarbeitet wird. Der aus dem Carbidofengas abgeschiedene Rohstoffstaub (UVO-Staub) wird granuliert und als sog. KOKA-Granulat vermarktet. Es werden jährlich etwa 115.000 Mg Weißstoff und 72.000 Mg Schwarzstoffe zu rund 130.000 Mg Calciumcarbid und 60.000 Mg Carbidofengas umgesetzt. Die Calciumcarbidherstellung ist sehr energieintensiv und die beiden Elektroniederschachtöfen werden mit bis zu 50 MW Leistung betrieben. Dies entspricht einem jährlichen Energiebedarf von etwa 435.000 MWh.

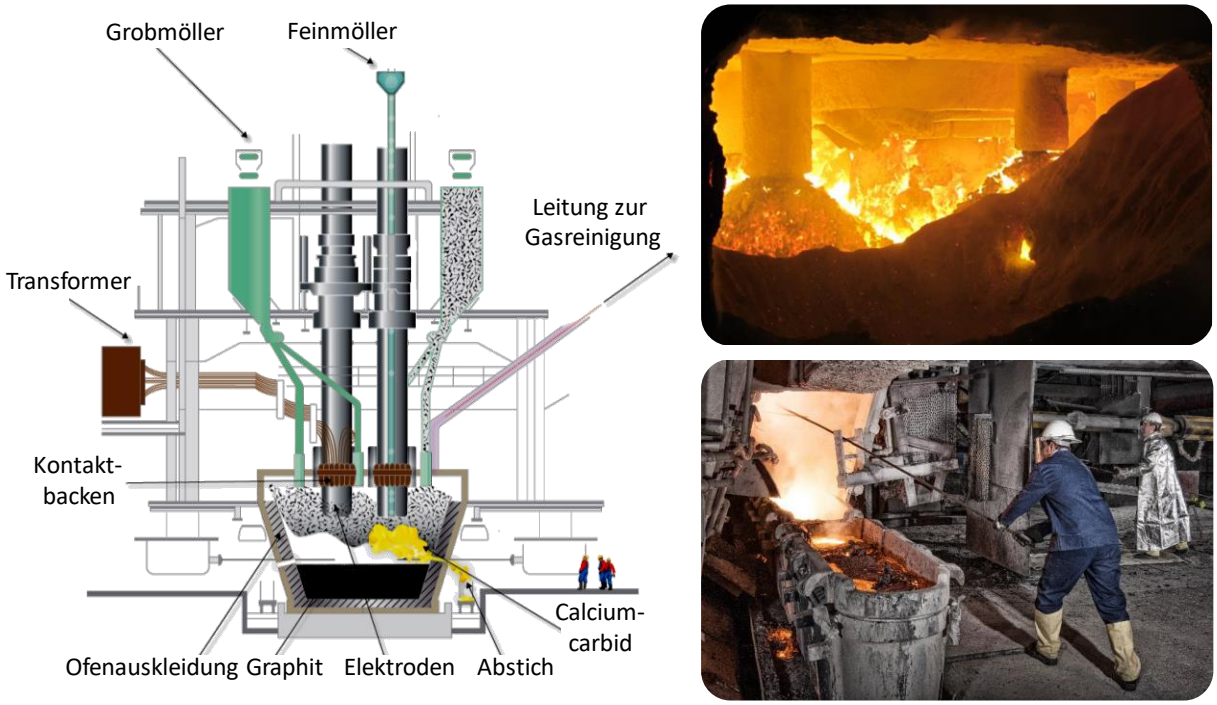
Abbildung 40 zeigt die einzelnen Komponenten des Elektroniederschachtofens. Der Möller, die Rohstoffmischung aus Schwarz- und Weißstoff, wird über verschiedene Förderorgane von oben dem Ofen zugeführt. Die für die Carbidsynthese notwendigen hohen Temperaturen werden zwischen den Spitzen der Soederbergelektroden und der Graphitelektrode am Boden durch einen Lichtbogen erreicht. Die entstehende Carbidschmelze enthält bis zu 80 Ma.-% Calciumcarbid und wird in Carbidpfannen abgestochen. Die beim Abstich entstehende staubhaltige Abluft (Schwadenabluft) wird abgesaugt und in Schlauchfiltern gereinigt. Das bei der Carbidherstellung entstehende Koppelprodukt Carbidofengas besteht aus den Hauptkomponenten Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Das Gas wird direkt am Ofendeckel abgesaugt, in einem Heißgasfilter, gefolgt von weiteren Schritten gereinigt und über eine Pipeline an ein anderes Werk der AlzChem abgegeben.

Die Versuchskampagne wurde an Ofen 1 durchgeführt, der auf eine thermische Leistung von 50 MW ausgelegt ist, im Regelfall allerdings bei 32 MW gefahren wird. Die Versuchskampagne wurde zwischen dem 13.05.2019 und 26.06.2019 durchgeführt und umfasste die vier Versuchszeiträume Referenz (13.-20.05.), Zugabe von 5 Mg CFK-Pellets/d (20.-26.05.), Zugabe von 10 Mg CFK Pellets/d (26.-30.05.) und Kontrolle (26.06.).

Während der Versuchskampagne wurden diverse prozessspezifische Betriebsparameter, wie die Zusammensetzung des Carbidofengases, über das Prozessleitsystem der Anlage erfasst, um den Betrieb der Anlage zu bewerten.

Zur Bewertung des Einsatzes von CFK-Pellets bei der Carbidherstellung wurden die Produkte und Reststoffe beprobt, wobei alle Messungen innerhalb der drei Versuchszeiträume Referenz, Zugabe von 5 Mg/d und Zugabe von 10 Mg/d in identischer Weise durchgeführt wurden. Während der Kontrolle wurden lediglich die festen Rückstände beprobt.

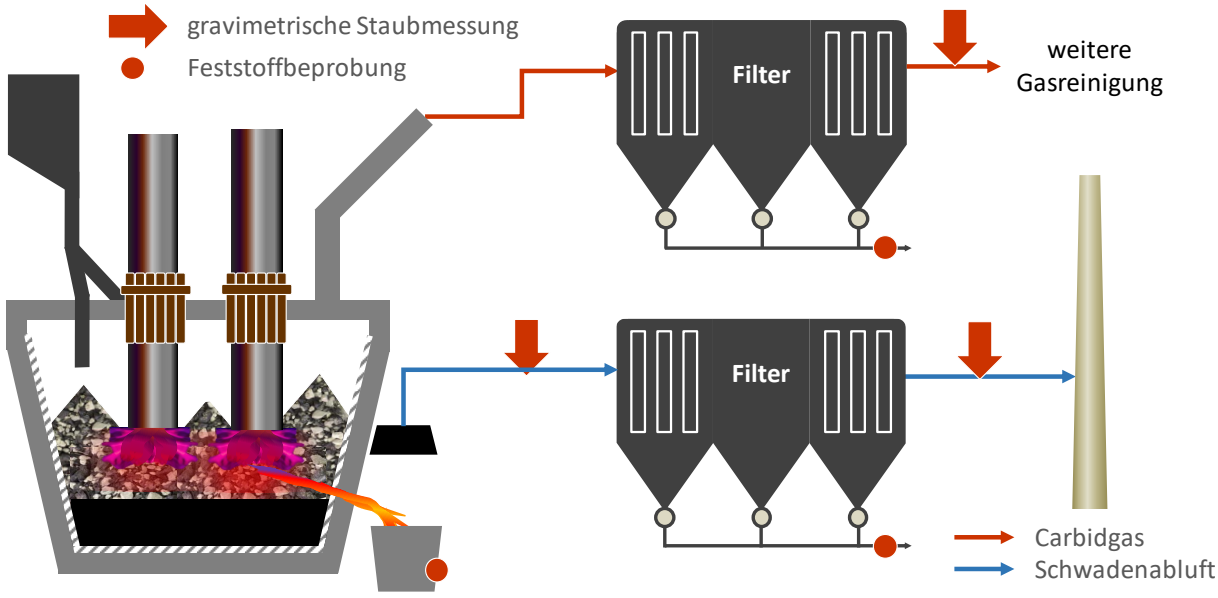
Abbildung 40: Schema des Niederschachtofens (links), Blick auf die Möllerschüttung bei Ofenstillstand (rechts, oben) und Abstich des Calciumcarbids (rechts, unten).



Quelle: Darstellung und Aufnahmen des Projektpartners AlzChem Trostberg GmbH [158].

Vor Zugabe der Möllermischung in den Ofen werden Branntkalk und Schwarzstoffe über Bandwaagen dosiert und vorgemischt. Um die eingesetzten CFK-Produktionsreste sicher handhaben zu können, wurden diese extern zerkleinert und unter Zugabe von Mischkunststoffen zu CFK-Pellets verarbeitet (siehe Kapitel 3.2.2.2).

Abbildung 41: Schema Niederschachtofen für die Calciumcarbidherstellung in Unterneukirchen.



Quelle: Eigene Darstellung.

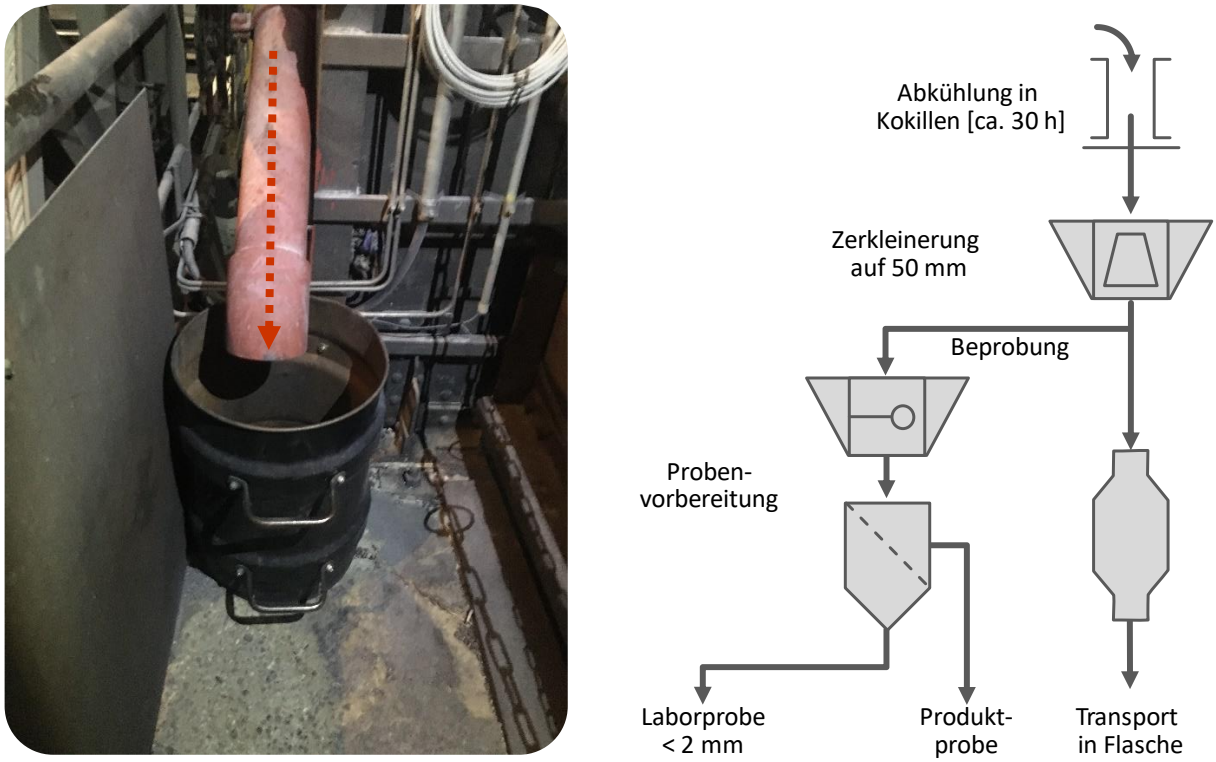
Diese Pellets wurden im Bunkerbereich der Schwarzstoffe mit den übrigen Schwarzstoffen vorgemischt, da die stündlich zudosierte Menge an CFK-Pellets unterhalb der Genauigkeit der Bandwaage lag. Gegenüber den Untersuchungen in den Verbrennungsanlagen wird im Car-

bidofen eine deutlich längere Aufgabezeit der carbonfaserhaltigen Abfällen benötigt, um einen stationären Anlagenbetrieb zu gewährleisten. Daher waren Versuchszeiten über mehrere Tage notwendig.

3.2.2.6.1 Beprobung der festen Rückstände

Auf Grund der sehr hohen Temperaturen wird das Calciumcarbid nach dem Abstich in Kokillen über einen Zeitraum von 30 h abgekühlt. Im Anschluss wird das Material mit einem Kegelbrecher auf eine Korngröße von etwa 120 mm vorgebrochen und in Transportbehälter verfüllt (Abbildung 42). Die Beprobung im Normalbetrieb erfolgt etwa sechs Mal täglich automatisch mittels Querstromprobenahme (rotierender Probenschneider, der sich in einer 360-Grad-Drehung senkrecht zum Materialfluss über das Förderbandbewegt, und die Probe gewinnt) während der Befüllung. Die Proben werden zu einer Schichtprobe vereint. Diese Schichtprobe wird im Labor vor Ort mit einem Backenbrecher auf 20 mm vorgebrochen, homogenisiert, gesiebt und dann einem Probenteiler zugeführt. Die Zuführung zum Probenteiler erfolgt über eine Vibrorinne mit Sieb (Lochweite 2 mm). Das Feinkorn < 2 mm wird verworfen. Während der Kampagne wurden die Probenanzahl und -menge erhöht und jeweils zwei Proben nach dem gleichen Schema wie die Schichtproben gewonnen. Das Material < 2 wurde mm nicht verworfen, sondern für weitere Untersuchungen abgefüllt. Die Schichtproben wurden entsprechend den Versuchszeiträumen zu einer Mischprobe vereint.

Abbildung 42: Probenahme Carbid (links), schematische Darstellung CaC_2-Aufbereitung (rechts).



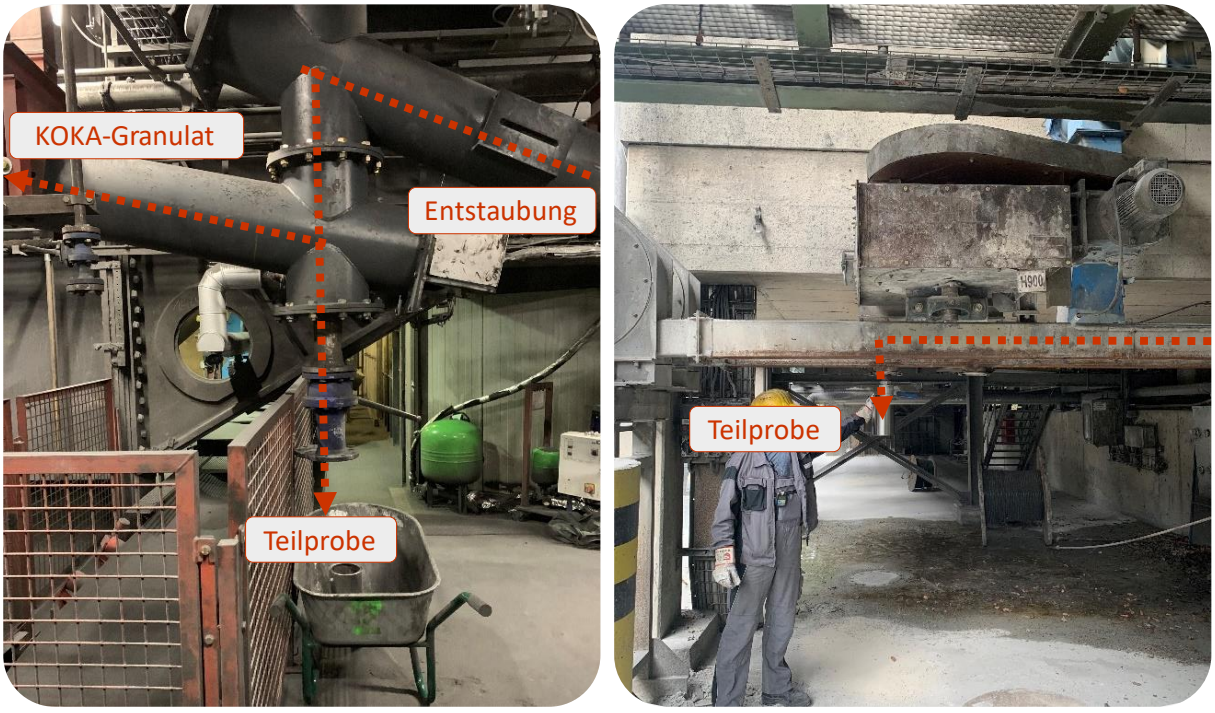
Quelle: Aufnahme der Fa. AlzChem Trostberg GmbH (links), eigene Abbildung (rechts).

Mit dem Carbidofengas werden Feinanteile der Rohstoffe aus dem Ofen ausgetragen und in einem Heißgasfilter abgeschieden. Dieser sogenannte „unverbrannte Ofenstaub“ (UVO-Staub) wird mittels Druckstoß abgereinigt, über eine Schleuse ausgetragen und unter Wasserzugabe in einer Trommel zum KOKA-Granulat verarbeitet. Um eine Manipulation der Proben durch die Granulierung zu vermeiden, wurden die Proben zur Analyse unmittelbar vor Zugabe in die Trommel entnommen (vgl. Abbildung 43). Die beim Abstich des Carbids entstehenden Stäube und Dämpfe werden mit Hauben als sogenannte Schwadenabluft abgesaugt und in zwei Stufen

entstaubt: Zunächst mittels einfachem Trägheitsabscheider und anschließend durch einen Schlauchfilter. Das Reingas wird über den Kamin in die Umgebung abgeführt. Die Rückstände der beiden Reinigungsstufen werden als sogenanntes Kalkkompaktat zusammengeführt und dem Prozess wieder zugeführt. Auch dieses Kalkkompaktat wurde während der Versuchszeiträume einmal pro Tag beprobt (vgl. Abbildung 43).

Zur Kühlung des Prozesses und zum Verschluss des Niederschachtofens gegenüber der Umwelt wird an verschiedenen Stellen Kreislaufwasser benötigt, das vor der Einleitung in den Alzbach in zwei Stufen mechanisch gereinigt wird. In der ersten Stufe werden grobe Partikel durch Sedimentation in einem Schrägklärer abgeschieden, wobei der entstehende Sumpf einmal pro Schicht in eine Mulde abgepumpt wird. Dabei wurde eine Probe entnommen. In der zweiten Stufe wird das vorgereinigte Wasser über einen Bandfilter geführt. Pro Versuchstag wurde ein Teilstück des Bandfilters abgeschnitten und als Probe genommen. Erfahrungen des Betriebs zeigen, dass der abgeschiedene Rückstand zum größten Teil aus UVO-Staub besteht (vgl. Abbildung 44).

Abbildung 43: Beprobung von UVO-Staub (links) und Kalkkompaktat (rechts).



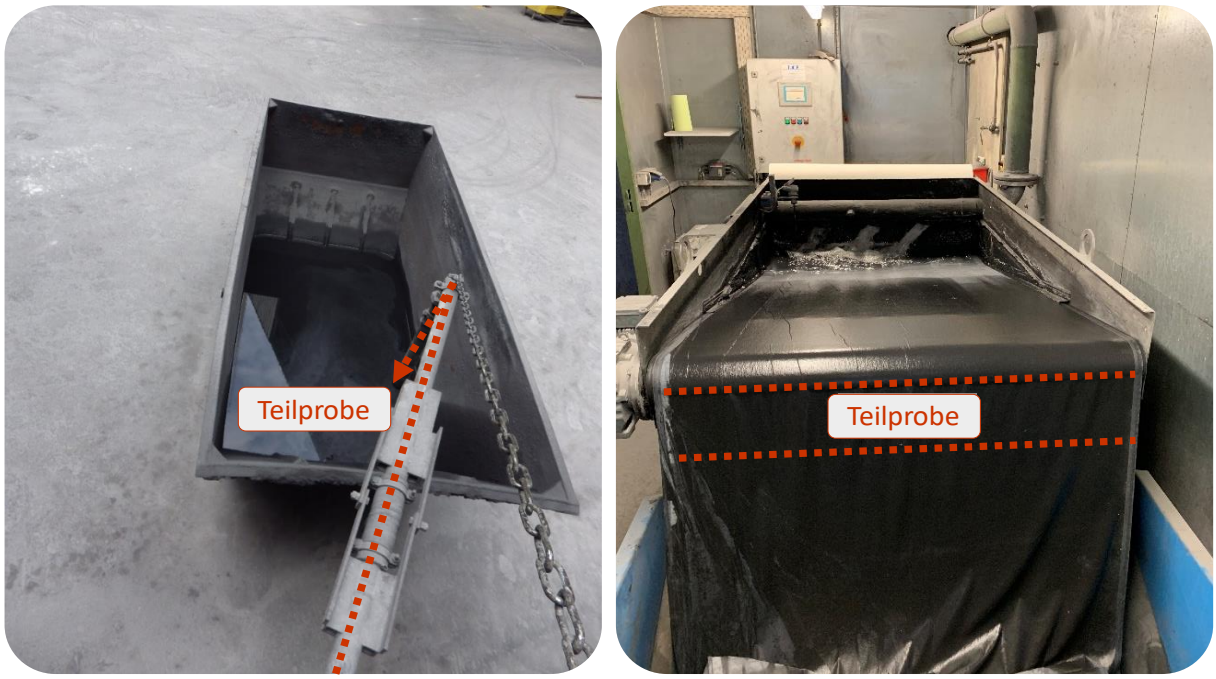
Quelle: Aufnahmen der Fa. AlzChem Trostberg GmbH.

3.2.2.6.2 Beprobung der Gasphase

Die Beprobung der Gasphase erfolgte an drei Stellen. Das ITC führte Messungen an der Schwadenabluft vor und nach Gewebefilter durch. Das TEER untersuchte das Ofengas nach der Heißgasentstaubung.

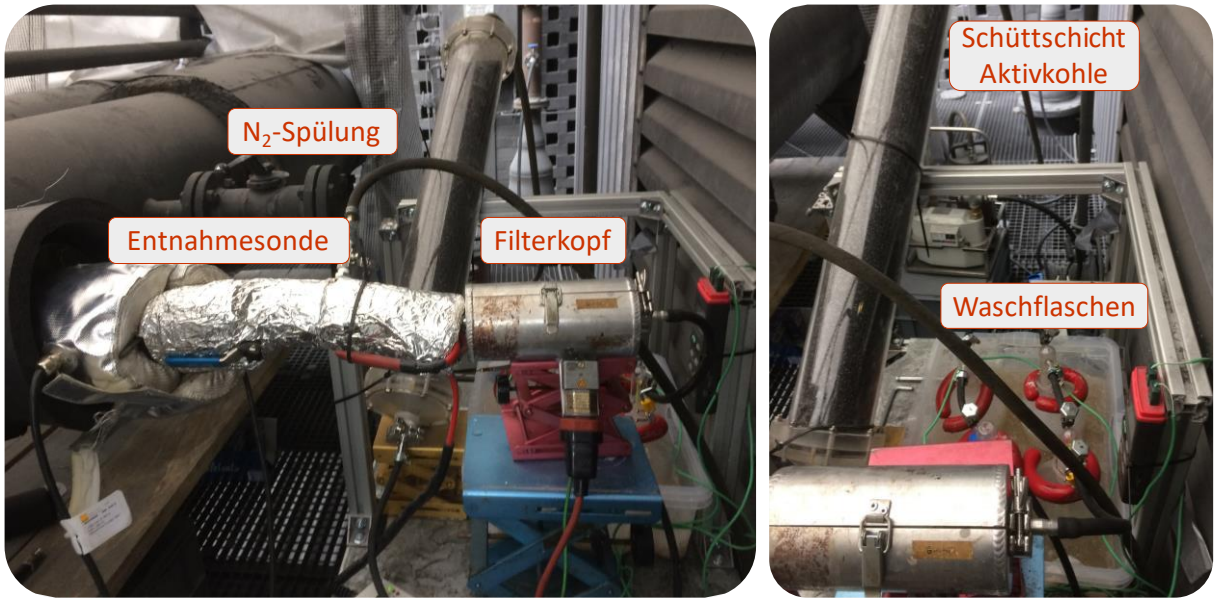
Eine zunächst geplante Untersuchung des Ofengases vor der Entstaubung konnte betriebsbedingt nicht realisiert werden. Anstelle dessen wurden alle abgeschiedenen Produkte untersucht. Der Messaufbau zur Untersuchung des entstaubten Ofengases umfasste eine beheizte Entnahmesonde aus Titan (Düse 12 mm) mit angeschlossenem Planfilterkopfgerät (Planfilterdurchmesser 45 mm), der bei der Messung beheizt wurde, um das Ausfallen kondensierbarer Bestandteile zu verhindern. Die Messdauer lag bei 30 min. Da das Ofengas neben den gasförmigen Bestandteilen eine Vielzahl langkettiger organischer Bestandteile beinhaltet, wurde eine dreistufige Gaskonditionierung durchgeführt.

Abbildung 44: Beprobung des Filtrats aus dem Schrägklärer (links) und des Bandfilters (rechts).



Quelle: Aufnahmen der Fa. AlzChem Trostberg GmbH.

Abbildung 45: Filterkopf (links); Gaskonditionierung und -absaugung (rechts) Staubprobenahme.



Quelle: Eigene Aufnahmen.

Zunächst erfolgte die Abkühlung über vier mit Isopropanol gefüllte, in Reihe geschaltete und auf eine Temperatur von etwa – 15°C gekühlt Waschflaschen, zur Entfernung der Restorganik. Anschließend wurde das Gas durch eine Aktivkohleschüttung geleitet und im dritten Schritt über einen mit Silicagel gefüllten Trockenturm adsorptiv von der Restfeuchte befreit. Der Gasdurchfluss wurde mit einem Rotameter bestimmt und über ein Ventil an der Absaugpumpe eingestellt. Das abgesaugte Volumen wurde mit einem Gasbalgenzähler gemessen. Da das Ofengas zu großen Teilen aus Kohlenmonoxid (ca. 68 Vol.-%) und Wasserstoff (ca. 24 Vol.-%) besteht, konnte die Sonde zwischen den Versuchen aus Gründen der Arbeitssicherheit nicht ausgebaut werden. Jeweils vor und nach jeder Messung erfolgte eine Rückspülung der Sonde mit technischem Stick-

stoff (Abbildung 45).Die erforderlichen Daten zu Temperatur, Gaszusammensetzung und Druck wurden täglich aus dem Prozessleitsystem ausgelesen. Die Filterproben wurden vor und nach der Probenahme gewogen. Da sich neben den Partikeln auch unerwünschte, kondensierte Organik auf den Filtern abgeschieden hatte, wurden die Filter bei 450°C ausgeheizt und nochmals gewogen. Die Messungen der Schwadenabluft im Roh- und Reingas erfolgten isokinetisch nach VDI 2066. Der Volumenstrom der Schwadenabluft liegt bei etwa 90.000 m^3/h und besitzt eine maximale Temperatur von 60°C. Abhängig vom Abstich kommt es periodisch zu stark wechselnden Staubbeladungen. Dieser Staub besteht zum Teil aus Carbid, Calciumoxid und nicht umgesetzten Kohlenstoffträgern, wobei die Gaszusammensetzung ähnlich der von Luft ist.

Zur Abscheidung grober Partikeln wurde rohgasseitig ein Messzyklon (Fa. Gothe) verwendet, dem ein 110 mm Quarzplanfilter nachgeschaltet war. Die Probenahmedauer lag bei 30 min. Das im Zyklon abgeschiedene Grobgut wurde separiert und Anhaftungen im Zyklon mit Isopropanol ausgespült und getrennt aufbewahrt. Zusätzlich wurde der Zyklon in einem Ultraschallbad mit destilliertem Wasser gereinigt und dieses Wasser über Teflonfilter abgenutscht. Die Ergebnisse der Auswertung dieser drei Proben werden bei der Auswertung als Probe „Zyklon“ zusammengefasst. Weiterhin wurde der Einlass des Filtergehäuses mit Isopropanol von Anhaftungen gereinigt und die gewonnene Suspension aufbewahrt. Die Auswertung dieser Proben, zusammen mit der des Quarzplanfilters wird in der Auswertung als Probe „Planfilter“ bezeichnet.

Nach Gewebefilter wurde die Schwadenabluft im Teilstrom über 47 mm Quarzplanfilter beprobt. Die Messzeiten lagen standardmäßig bei 4 Stunden, wobei auch Langzeitmessungen über 12 Stunden durchgeführt wurden. Diese Reingas-Filterproben konnten direkt ohne weiterführende Probennachbereitung auf Carbonfasern analysiert werden. Die Aufbereitung der Proben erfolgte analog zum Vorgehen an den beiden Abfallverbrennungsanlagen.

3.2.2.6.3 Bilanzierung

Um den Umsatz der Fasern und deren potenzielle Verteilung auf die Produkt- bzw. Reststoffströme beurteilen zu können, wurde auch für diesen Versuch eine Massenbilanz erstellt. Wiederum musste für die bilanztechnisch erforderliche Quantifizierung der Massenströme auf die Erfahrungen des Betriebspersonals zurückgegriffen werden. Einige Massenströme werden von der AlzChem Trostberg GmbH produktionsseitig erfasst. Die in Tabelle 18 aufgelisteten Werte bzw. Bestimmungsmethoden wurden bei der Auswertung verwendet. Zur Berechnung der Wiederfindungsrate für CF wurde die folgende Gleichung angewandt:

$$Wiederfindung\ CF = \frac{\dot{m}_{Carbid,CF}+\dot{m}_{UVO-Staub,CF}+\dot{m}_{Kalkkompaktat,CF}+\dot{m}_{Staub\ Kamin,CF}+\dot{m}_{Staub,Carbidgas,CF}}{\dot{m}_{Abfall,CF}} \quad (11)$$

Tabelle 18: Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne im Niederschachtofen für die Calciumcarbidherstellung.

Massenstrom	Menge/Bestimmung	Einheit
Branntkalk	Aufnahme im PLS	Mg/d
Schwarzstoff	Aufnahme im PLS	Mg/d
CF-Abfall	Aufnahme im PLS; Anteil CF im Labor	Mg/d
Carbidgas	Aufnahme im PLS; Zusammensetzung	m^3 i.N., tr.
UVO-Staub	Aufnahme im PLS	Mg/d
Kalkkompaktat	Aufnahme im PLS	Mg/d
Staub Carbidgas	Volumenstrom aus PLS; Staubkonzentration nach Filter	m^3/h; g/m^3 i.N., tr.
Staub Abstichschwaden	Volumenstrom aus Betriebserfahrung Staubkonzentration vor Gewebefilter	m^3/h; g/m^3 i.N., tr.
Staub Kamin	Volumenstrom Betriebserfahrung; Staubkonzentration nach Gewebefilter	m^3/h; mg/m^3 i.N., tr.

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

4 Ergebnisse und Bewertung

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Laboruntersuchungen und der großtechnischen Messungen vorgestellt.

Die Laborversuche umfassten die Untersuchungen zum Einfluss von mechanischen und chemischen Aufbereitungsschritten auf die rezyklierten Carbonfasern und die Charakterisierung des Carbonfaserabbaus unter thermischer Beanspruchung.

Hinsichtlich der großtechnischen Experimente sind zunächst die Brennstoffeigenschaften der eingesetzten CF-haltigen Abfälle beschrieben. Kern des Kapitels sind Aussagen zum Verbleib von Carbonfasern in den untersuchten vier Prozessen.

4.1 Faserrückgewinnung

In den folgenden beiden Unterabschnitten werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum mechanischen und chemischen Carbonfaserrecycling des Instituts für interdisziplinäre Innovationen an der Technischen Hochschule Nürnberg vorgestellt.

4.1.1 Mechanische Aufbereitung

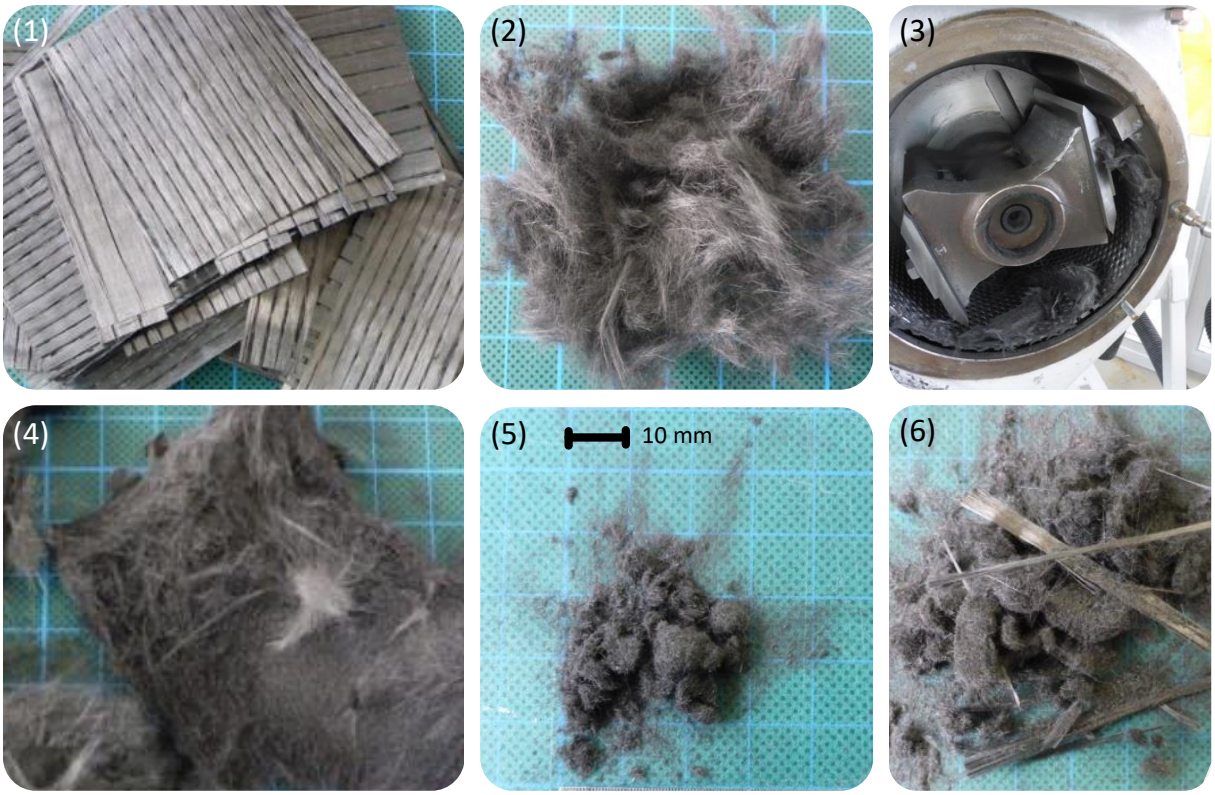
Für den Einsatz der rezyklierten Carbonfasern ist eine genaue Kenntnis der Faserlängenverteilung notwendig. Aus diesem Grund wurde der Einfluss verschiedener Beanspruchungsarten auf die Faserlänge und -form untersucht. Es wurden reine Carbonfasern aus Produktionsabfällen und Carbonfasern nach Behandlung in einer Mikrowellenpyrolyse und in einer Solvolyse zerkleinert.

Die Untersuchungen zur Schneidbeanspruchung wurden mit pyrolysierten Carbonfasern durchgeführt. Das Material war zum Teil noch mit Pyrolysekoksresten behaftet und lag in unidirektionalen Stücken, mit wenigen Zentimetern Kantenlänge vor (Abbildung 46/1). Die Zerkleinerung erfolgte jeweils in zwei Schritten in einer Schneidmühle der Fa. Alpine 20/12. Im ersten Schritt wurde ein Siebeinsatz von 5 mm genutzt. Das durch das Sieb ausgetragene Fasermaterial ist in Abbildung 46/2 dargestellt. Der Verlust durch Staubabsaugung betrug bei diesem Zerkleinerungsschritt etwa 7 Ma.-%, der Anteil des im Sieb zurückgehaltenen Materials betrug etwa 11 Ma.-%. Im zweiten Schritt wurde ein Sieb der Maschenweite 1 mm verwendet. Das Ergebnis dieses zweiten Zerkleinerungsschritts zeigt deutlich andere Partikel/Faserstrukturen. Im Produkt sind die Fasern zu kleinen nahezu sphärischen Gebilden agglomeriert (Abbildung 46/5). Auch bei den im Zerkleinerungsraum verbliebenen Materialfraktionen (etwa 7 Ma.-%) waren neben einzelnen Fasern auch Faserbündel zu erkennen (Abbildung 46/6). Diese hafteten überwiegend an der Klappe der Verschlusstür, vermutlich aufgrund der elektrostatischen Aufladung. Der Verlust über die Staubabsaugung betrug im zweiten Schritt etwa 15 Ma.-%.

Als nächste Beanspruchungsart wurde die Prall- und Scherwirkung zwischen Rotor und feststehenden Ringsieb in einer Zentrifugalmühle untersucht (Abbildung 47/2). Das Aufgabegut gelangt durch einen Trichter mit Rückspritzschutz auf den Rotor. Durch die Zentrifugalbeschleunigung wird das Material nach außen beschleunigt und beim Auftreffen auf die mit hoher Geschwindigkeit umlaufenden, keilförmigen Rotorzähne vorzerkleinert. Eine Feinzerkleinerung des Guts erfolgt zwischen Rotor und Sieb. Die Maschenweite des verwendeten Siebs betrug 0,5 mm, die Untersuchungen erfolgten bei einer Drehzahl von 1.400 min^{-1}. Das Material wurde bei der Beanspruchung feinst zerkleinert (Abbildung 47/3), allerdings verblieb ein großer Anteil der feinen Fraktion auf Grund der elektrostatischen Aufladung in der Mühle. In der Bilanzierung wurde dieser Anteil dem Output zugeordnet, da eine Zerkleinerung stattfand. Der Materialverlust durch die Absaugung betrug etwa 5 Ma.-%. Der Anteil an nicht zerkleinertem Fasermaterial im Mahlraum war mit 19 Ma.-% vergleichsweise hoch. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich

die Fasern sich im Mahlraum verhaken und ein stabiles Agglomerat bilden. Auch nach Herauslösen aus dem Mahlraum blieb das Agglomerat bestehen. In der Konsequenz wurde die Zentrifugalmühle für die Zerkleinerung von Carbonfasern als nicht geeignet eingestuft.

Abbildung 46: (1) Edukt CF nach Mikrowellenpyrolyse, (2) aufgeschlossene CF in Schneidmühle mit 5 mm Maschenweite, (3) Blick in den Zerkleinerungsraum der Schneidmühle, (4) Rückstand nach erster Zerkleinerung, (5) aufgeschlossene Faser nach zweiter Zerkleinerung, (6) Rückstand im Zerkleinerungsraum zweite Zerkleinerung.



Quelle: Eigene Aufnahmen des Instituts für interdisziplinäre Innovationen an der Technischen Hochschule Nürnberg.

Abbildung 47: Material vor Aufgabe in die Zentrifugalmühle (1), Blick in die Zentrifugalmühle (2), Material nach Zerkleinerung (3).

Quelle: Eigene Aufnahmen des Instituts für interdisziplinäre Innovationen an der Technischen Hochschule Nürnberg.

Als Prozess zur Sekundärzerkleinerung wurde die Feinzerkleinerung in einer Kugelmühle und in einer Planetenkugelmühle untersucht. Das Einsatzmaterial wurde hierfür mit der Schneidmühle vorzerkleinert. Die Zerkleinerung in der Kugelmühle erfolgte mit Mahlkörpern der Größe 3,5 mm, bei einem Füllgrad von 1/3 des Mühlenvolumens. Trotz einer Kapselung der Zerkleinerungsanlagen wurde beim Versuch ein Masseverlust von ca. 14 Ma.-% ermittelt. Hierfür ist möglicherweise eine zu hohe Absaugleistung verantwortlich, die aus Gründen des Arbeitsschutzes

gewählt wurde. Bei einer Überführung in den industriellen Maßstab ist eine Reduktion des Verlustes zu erwarten. Bei den Versuchen wurde festgestellt, dass sich vermahlener Füllstoff in der Mahltrommel zwischen Ritzen und an Oberflächen ansammelt.

Neben den Carbonfasern wurden auch CFK untersucht. Das Vorgehen war identisch zu dem bei den trockenen CF. Der Verlust erhöhte sich bei dem Material lediglich um 2 Prozentpunkte auf 16 %. Im Vergleich zu den CF benötigte das CFK-Material jedoch die doppelte Verweilzeit in der Kugelmühle. Hier zeigt sich der Einfluss des visko-elastischen Effektes des Epoxidharzsystems. Dieses Phänomen ist auch in der Siebanalyse sichtbar, da die Fraktion > 1 mm bei der CFK-Zerkleinerung deutlich größer als bei den zerkleinerten Carbonfasern ist (siehe Tabelle 19).

Tabelle 19: Korngrößenverteilung zerkleinerter CFK und CF (Klassierung im Siebturm).

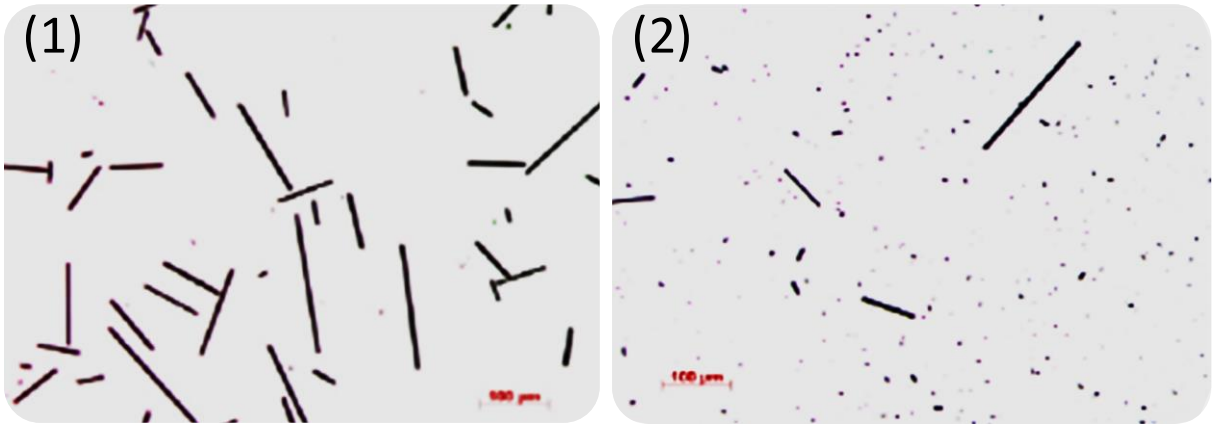
Parameter	CFK		Carbonfasern	
Input	[mg]	[Ma.-%]	[mg]	[Ma.-%]
< 5 mm	3350	100	2130	100
Output				
< 0,25 mm (=Füllstoff)	2110	59,8	1450	68,1
0,25 – 1 mm	540	15,3	465	21,8
> 1 mm	520	14,7	30	1,4
Verlust Staub	360	10,2	185	8,7

Als zweite Möglichkeit zur Feinmahlung, wurde die Zerkleinerung in der Planetenkugelmühle untersucht. Planetenkugelmühlen eignen sich hervorragend für die Feinstzerkleinerung von harten, mittelharten, weichen, spröden, zähen und feuchten Materialien. Das Mahlgut wird überwiegend durch hochenergetischen Schlag von Mahlkugeln in rotierenden Mahlbechern zerkleinert. Die Zerkleinerung kann trocken, in Suspension oder unter Schutzgas durchgeführt werden.

Für diese Untersuchung wurde pyrolysiertes, in der Schneidmühle vorzerkleinertes Carbonfasermaterial in einer Planetenkugelmühle des Typs Pulverisette 7 premium line der Firma Fritsch zerkleinert. Das Material wurde bei einer Drehzahl von 800 rpm, in einem Zirkonoxid-Mahlbecher mit 250 Zirkonoxid-Mahlkugeln eines Durchmessers von 5 mm, für 2 min bearbeitet. In Abbildung 48 ist links das Ausgangsmaterial (1) und rechts das zerkleinerte Material (2) dargestellt. Anhand der Aufnahmen lässt sich deutlich die durch die Zerkleinerung auftretende Zerstörung der Fasern erkennen. Die zerkleinerten Faserfragmente weisen ein sehr geringes L/x-Verhältnis auf.

Abbildung 49 zeigt beispielhaft eine mittels Laserbeugungsspektrometrie gemessenen Summen- und Dichteverteilungen der Partikelgröße für das Ausgangsmaterial und das zerkleinerte Material. Die charakteristischen Kenngrößen x_{10}, x_{50}, und x_{90} des zerkleinerten Materials aus der Planetenkugelmühle zeigen die Zerkleinerungswirkung der Feinmahlung. Die Werte sind um ein Vielfaches geringer. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Zerkleinerung zu einer Abnahme der Partikelgröße über den gesamten Größenbereich führt. Durch die Zerkleinerung nimmt der Medianwert x_{50} von 24 µm auf 8,2 µm ab. Zusätzlich ist zu erkennen, dass durch die Zerkleinerung der Feingutanteil erheblich zunimmt. Das Aufgabematerial besitzt eine breitePartikelgrößenverteilung, wohingegen das Zerkleinerungsprodukt monomodal und engverteilt ist.

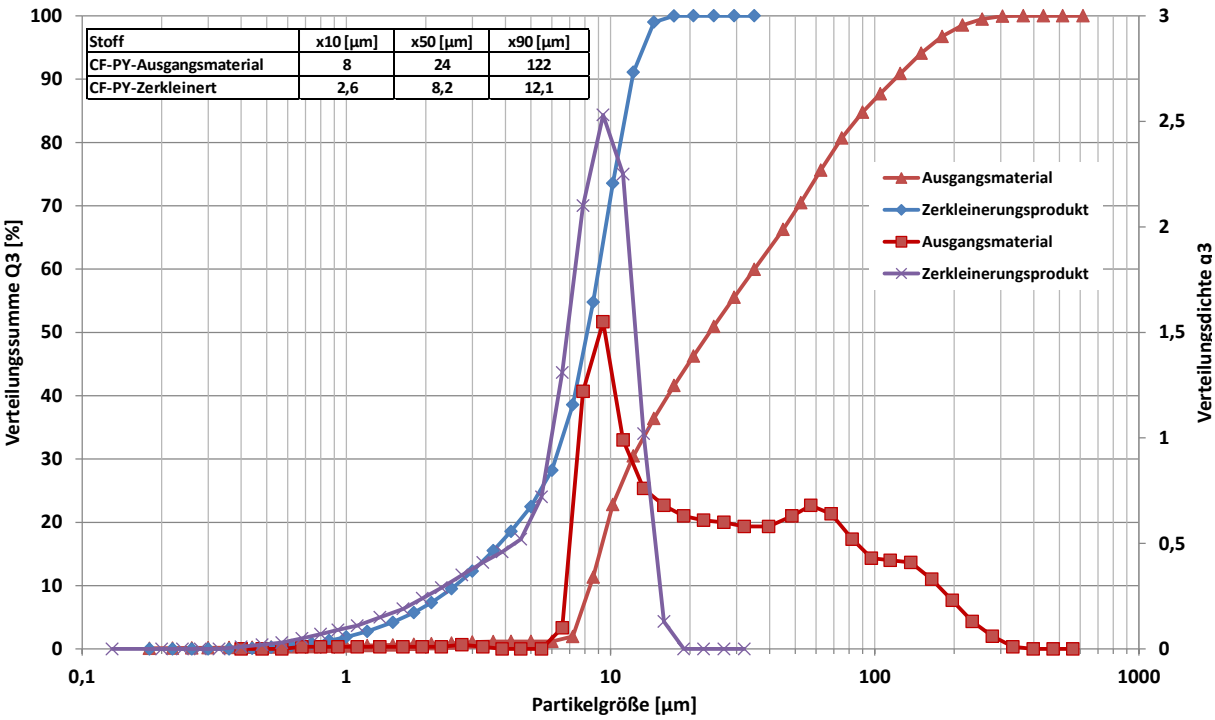
Abbildung 48: Binäraufnahmen aus der mikroskopischen Untersuchung des pyrolysierten (1) und nicht pyrolysierten zerkleinerten Materials (2) bei 100-facher Vergrößerung.



Quelle: Eigene Aufnahmen des Instituts für interdisziplinäre Innovationen an der Technischen Hochschule Nürnberg.

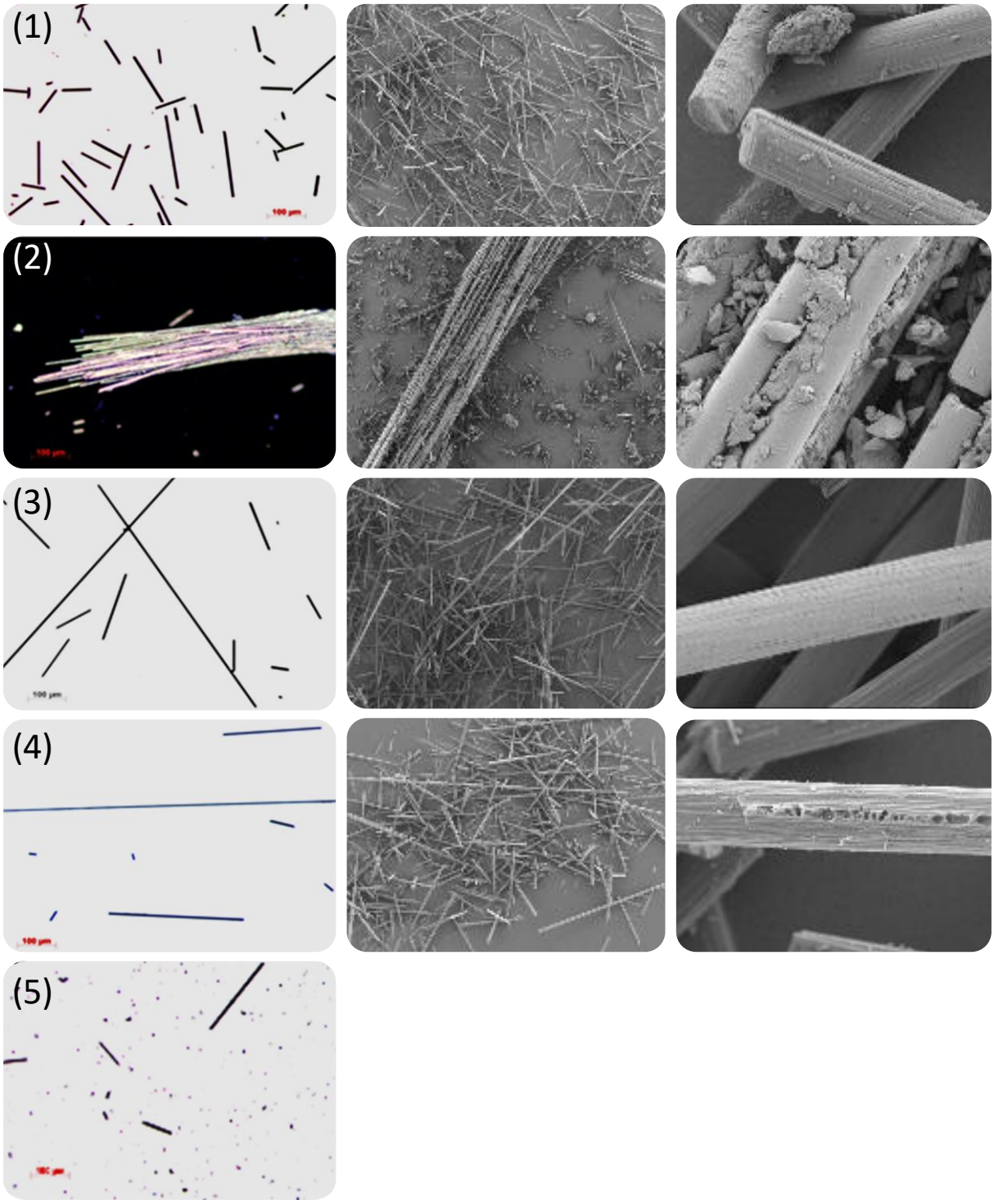
In Abbildung 50 ist zu erkennen, dass sich die Recyclingprodukte aus Carbonfaser und CFK in ihrer Partikelform deutlich unterscheiden. Alle Proben des Recyclingmaterials ((1-) – (4)) weisen faser- bzw. stäbchenförmige Partikel mit einer Länge von mehreren hundert µm und einem Durchmesser von ca. 10 µm auf. Bei den Proben ist das L/x-Verhältnis deutlich größer. Weiterhin ist zu erkennen, dass bei dem rein mechanischen behandelten CFK-Material (2) die Fasern noch in Form von Faserbündeln vorliegen. Bei den anderen Proben liegen die Fasern als Einzelfaser vor, da dort vorher eine Ablösung des Harzes durch Pyrolyse oder Solvolyse erfolgte.

Abbildung 49: Summen- und Dichteverteilungen der Partikelgröße für das Ausgangsmaterial und des zerkleinerten Materials aus der Planetenkugelmühle.



Quelle: Eigene Darstellung des Instituts für interdisziplinäre Innovationen an der Technischen Hochschule Nürnberg.

Abbildung 50: Binäraufnahmen (100-fache Vergrößerung) und REM Aufnahmen: (1) CF aus der konventionellen Pyrolyse (CF-Py), (2) Verbund-CF in Epoxidharz, mechanisch aufbereitet mit Schneidmühle und Kugelmühe (CFK-SM-KM), (3) CF aus der Solvolyse, aufbereitet mit Schneidmühle (CF-SuW-SM) (4) CF aus der Mikrowellenpyrolyse (CF-MWP-SM), (5) CF aufbereitet mit Planetenkugelmühle (CF- PKM).

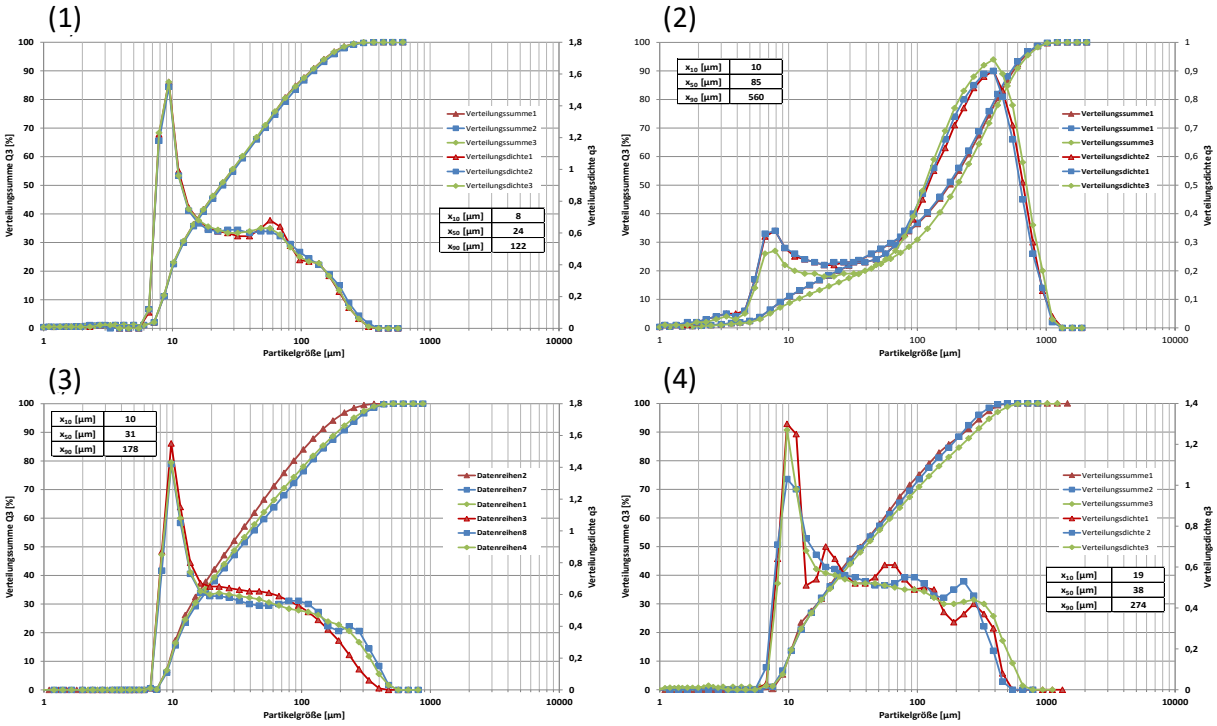


Quelle: Eigene Aufnahmen des Instituts für interdisziplinäre Innovationen an der Technischen Hochschule Nürnberg.

Bei den Carbonfaser aus der Solvolyse (CF-SuW-SM (3)) und Mikrowellenpyrolyse (CF-MWP-SM (4)) zeigen sich im Vergleich zur pyrolisierten Carbonfasern (CF-Py (1)) längere Fasern. Bestätigt wird diese Aussage durch die durchgeführten Partikelgrößenanalysen. Abbildung 51 zeigt die mittels Laserbeugungsspektrometrie gemessenen Summen- und Dichtevertei-

lungen der Partikelgröße der Materialien und die Mittelwerte der charakteristischen Kenngrößen x_{10}, x_{50}, und x_{90}. Alle Recycling-Proben weisen deutlich feinere Partikelgrößen im Vergleich zu dem CFK-SM-KM mit einem Wert von x_{50} = 185 µm auf. Am feinsten ist das Material CF-Py mit einem x_{50} = 24 µm. In Abbildung 51 ist deutlich zu erkennen, dass die Recyclingmaterialien eine breite Partikelgrößenverteilung aufweisen und die Kollektive breit verteilt sind. Es ist ebenso zu erkennen, dass der Faser-Matrix-Trennprozess keinen Einfluss auf die Faserlängen hat. Die Materialien CF-SuW-SM und CF-MWP-SM zeigen ähnliche Funktionsverläufe in ihrer Partikelgröße, trotz der unterschiedlichen Aufbereitungsprozesse. Aus den Ergebnissen der Laserbeugung kann keine genaue Faserlänge ermittelt werden. Es muss eine geeignete Messmethodik für „Faser-Partikel“ mit einem hinreichenden L/x Verhältnis erarbeitet werden.

Abbildung 51: Summen- und Dichteverteilungen der untersuchten CF/CFK Materialien: (1) CF aus konventioneller Pyrolyse (CF-Py), (2) Verbund-CF in Epoxidharz, aufbereitet mit Schneidmühle und Kugelmühe (CFK-SM-KM), (3) CF aus Solvolyse, aufbereitet mit der Schneidmühle (CF-SuW-SM), (4) CF aus Mikrowellenpyrolyse (CF-MWP-SM).



Quelle: Eigene Darstellung des Instituts für interdisziplinäre Innovationen an der Technischen Hochschule Nürnberg.

Tabelle 20 zeigt die spezifischen Oberflächen der charakterisierten Materialien. Bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurden erhebliche Unterschiede festgestellt. Die Probe CF-SuW-SM zeigte mit S_m = 0,721 m^2/g und die Probe CFK-SM-GM mit S_m = 0,614 m^2/g eine geringe spezifische Oberfläche. Die Materialien CF-MWP-SM und CF-Py unterschieden sich in ihrer spezifischen Oberfläche erheblich von den anderen Materialien. CF-MWP-SM hatte eine spezifische Oberfläche S_m = 12,596 m^2/g und CF-Py von S_m = 21,377 m^2/g. Beide Materialien wurden während der Aufbereitung einer Pyrolyse unterzogen, die offensichtlich mit der extremen Zunahme der spezifischen Oberfläche (im Vergleich zu den anderen Materialien) in Zusammenhang steht. Da die Rückgewinnung von Fasermaterial mittels thermischer Verfahren nicht Bestandteil dieser Untersuchungen war, konnten diese Zusammenhänge im Rahmen des Projektes nicht weiter untersucht werden.

Tabelle 20: Spezifische Oberflächen der untersuchten CF/CFK Materialien.

Name		Spezifische Oberfläche S_m [m²/g]
CF-Py	Carbonfaser aus der konventionellen Pyrolyse	21,377
CFK-SM-KM	Verbund Carbonfaser in Epoxidharz mechanisch aufbereitet mit Schneidmühle und Kugelmühe	0,614
CF-SuW-SM	Carbonfaser aus der Solvolyse aufbereitet mit der Schneidmühle	0,721
CF-MWP-SM	Carbonfaser aus der Mikrowellenpyrolyse	12,596
CF-Py-PKM	Carbonfasern aufbereitet mit der Planetenkugelmühle	20,509

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Eine mögliche Verwertung der Carbonfasern nach mechanischer Aufbereitung ist der Einsatz als Füllstoff in neuen Polymerbauteilen. Zur Verarbeitung in Standardprozessen und zur Substitution von Primärfüllstoffen müssen die Eigenschaften nahe bei denen der Originalwerkstoffe liegen. Zur Einschätzung dieser Eigenschaften wurden die jeweiligen Dichten, Partikelgrößenverteilungen sowie REM-Aufnahmen von fein gemahlenen CFK und Carbonfasern mit dem Standard Füllstoff Millicarb OG (Kreide) verglichen, so dass eine Einschätzung des Recyclingmaterials bezüglich der Eignung für potenzielle Anwendungsgebiete möglich ist.

Die Zerkleinerung des Materials erfolgte nach den oben beschriebenen Grundlagen mit einer Vorzerkleinerung des Materials durch eine Schneidmühle SM 20/12 (Siebeinsatz 3,5 mm rund) und die anschließenden Feinzerkleinerung mit einer Kugelmühle (große und kleine Mahlkörper gemischt im Verhältnis ca. 60:40). Beide Materialien liegen nach der Behandlung als ein feines Pulver vor, das leicht agglomeriert ist (siehe Abbildung 52).

Abbildung 52: CF- (links) und CFK-Füllstoff (rechts) nach der Zerkleinerung in der Kugelmühle.

Quelle: Eigene Aufnahmen des Instituts für interdisziplinäre Innovationen an der Technischen Hochschule Nürnberg.

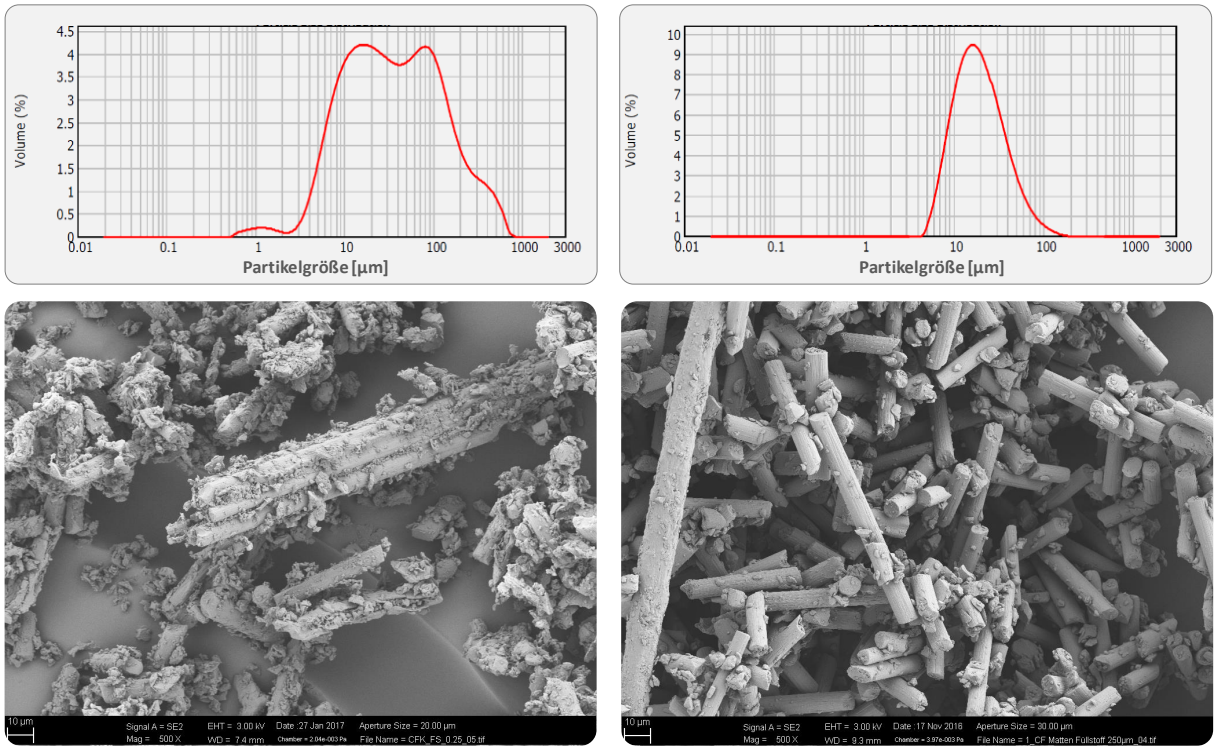
Die Dichte der Materialien betrug:

- Millicarb OG (Kreide) 2,714 g/cm³
- CF- Füllstoff 1,847 g/cm³
- CFK-Füllstoff 1,603 g/cm³

Das reine Carbonfasermaterial lag mit einem Wert von 1,847 g/cm³ näher an der Dichte des Vergleichsfüllstoffes Millicarb OG als der zerkleinerte CFK. Die Partikelgrößenverteilungen der gemahlenen CF- und CFK-Proben zeigen deutliche Unterschiede (Abbildung 53): Die CFK-Proben liegen in einen Größenbereich von 450-700 µm und die CF-Proben im Bereich von 4-

180 µm. Für die reine Carbonfaser kann, wie oben beschrieben, eine wesentlich engere Korngrößenverteilung mit der Kugelmühle erzeugt werden.

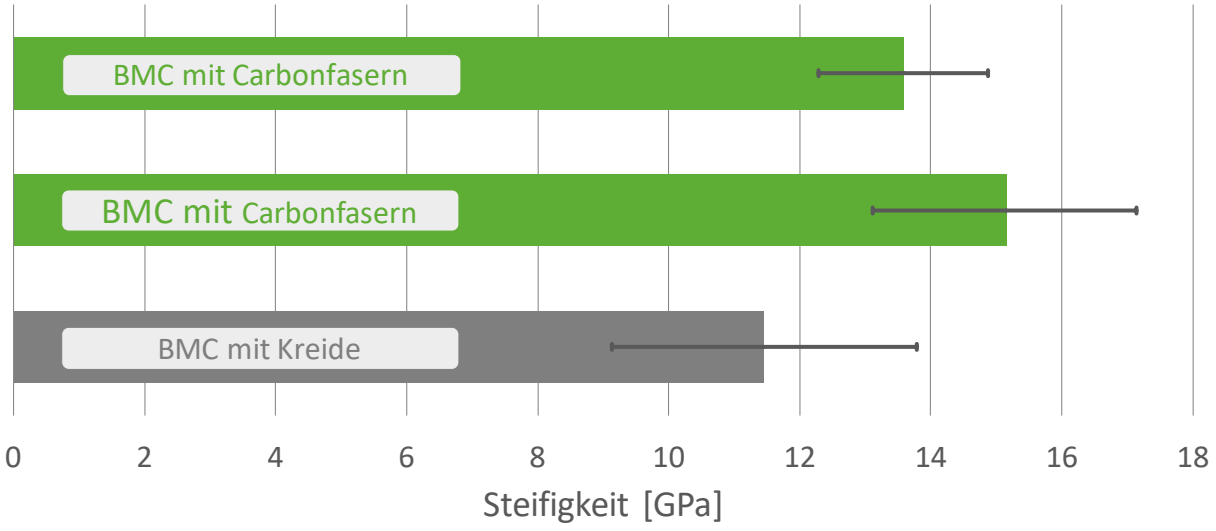
Abbildung 53: Partikelgrößenverteilung und REM Aufnahmen des zerkleinerten CFK-Füllstoffs (links) und CF-Füllstoffs (rechts).



Quelle: Eigene Aufnahmen des Instituts für interdisziplinäre Innovationen an der Technischen Hochschule Nürnberg.

Bei der Verarbeitung dieser Füllstoffe in ein neues Polymerbauteil im BMC-Prozess (Bulk Moulding Compound) ergab die Einarbeitung von CF-Füllstoff (Abbildung 54, grün) im Vergleich zu Millicarb OG/ Kreide (grau) ein Absinken der Dichte aber andererseits auch eine leichte Erhöhung der Steifigkeit.

Abbildung 54: Steifigkeitskennwerte Polymerproben mit Kreide (grau) und CF (grün) als Füllstoff.



Quelle: Eigene Darstellung des Instituts für interdisziplinäre Innovationen an der Technischen Hochschule Nürnberg.

Grund hierfür ist, dass die bis zu 180 µm langen Faserpartikel tendenziell als Verstärkungsphase wirken. Bei der Zerkleinerung werden einige Fasern rechtwinklig zur Faserrichtung durchtrennt und behalten dadurch den Charakter einer Faserverstärkung. Die Herstellung eines BMC mit CFK-Füllstoff war auf Grund von Problemen bei der Verarbeitung in diesem Setup nicht möglich.

4.1.2 Chemische Aufbereitung

Um das Potenzial der chemischen Aufbereitung von Carbonfaserverbundwerkstoffen abschätzen zu können, wurden Solvolyse-Experimente mit unterschieldichen Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Epoxidharzmatrix aus Infusionsharz MGS (RIM 935) und Härter MGS (RIMH 936/937) wurde von folgenden Lösungsmitteln nicht an- oder aufgelöst: Aceton, 1-Butanol, Ethylacetat, Methylethlyketon, 32 %ige Salzsäure, Natriumhydroxid, Ethylenglycol und die Kombination aus überkritischem CO_2 und Wasser.

Abbildung 55: Zurückgewonnene Carbonfasern nach der Behandlung mit überkritischem Wasser (links) und mit angesäuertem Polyethylenglycol (rechts).

Quelle: Eigene Aufnahmen des Instituts für interdisziplinäre Innovationen an der Technische Hochschule Nürnberg.

Beim Einsatz von 98 %-iger Schwefelsäure bei Raumtemperatur lösten sich nach zwei Stunden erste Fasern aus dem Epoxidharzverbund. Auch die Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO) und Dimethylformamid (DMF) zeigten mäßigen Erfolg bei der Faser-Matrix-Trennung. Hier lösten sich nach zwei Stunden die äußeren Faserschichten. Bei hinreichend langer Verweilzeit und einem Reaktor mit mechanischer Einwirkungsmöglichkeit, beispielsweise durch einen geeigneten Rührer, könnte mit diesem System eventuell eine Trennung erreicht werden.

Mit Abstand die besten Ergebnisse zur Trennung des Faser-Epoxidharz-Verbundes zeigten die Lösungsmittel Wasser im überkritischen Zustand, mit dem innerhalb von 4 Stunden Verweildauer bis zu 80 % der Matrix entfernt werden konnten, und angesäuertes Polyethylenglycol 200 bwz. 400 bei einer Temperatur von 188°C (Abbildung 55).

Als Fazit ist festzuhalten, dass Lösungsmittel existieren, die eine chemische Aufbereitung von CFK durch Lösung des Matrix-Faser-Verbundes ermöglichen. Zunächst ist zu prüfen, welche mechanischen Eigenschaften, wie z.B. Zugfestigkeit, Bruchdehnung etc. die Fasern nach einer Solvolyse aufweisen. Im Weiteren wären solche Verfahren technisch zu entwickeln.

4.2 Verwertung in Hochtemperaturprozessen

4.2.1 Grundlagenuntersuchungen im Labormaßstab

Die brennstofftechnischen Eigenschaften der drei untersuchten Fasern zeigen, dass der Kohlenstoffgehalt der HTS-Faser (Faser mit einem Standard E-Modul) am niedrigsten liegt (Tabelle 21), da dieser Fasertyp bei der Herstellung bei niedrigeren Temperaturen behandelt wird, als die HM- (High Modulus) und UHM-Fasern (Ultra High Modulus). Der hohe Stickstoffgehalt der HTS-Faser lässt sich ebenfalls durch das Herstellungsverfahren erklären, da bei dieser Faser die Carbonisierung, bei der die Eliminierung des Stickstoffs stattfindet, nicht im gleichen Umfang wie bei der Herstellung der anderen Fasertypen erfolgt. Der hohe Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in der HM- und UHM-Analyse erscheint zunächst widersprüchlich zu den vorherigen Erläuterungen, ist aber vermutlich auf einen höheren Anteil an Schlichte zurückzuführen. Trotz der Unterschiede in den Elementar- und Immediatanalysen liegen die Heizwerte der drei Carbonfasern in einem ähnlichen Bereich.

Tabelle 21: Ergebnisse der brennstofftechnischen Analyse der drei untersuchten Carbonfasern.

Fasertyp	Wasser	Asche	C	H	N	Flüchtige	Heizwert
	Ma.-%						kJ/kg
HTS	< 0,1	1,15	93,2	< 0,1	3,92	1,5	32.754
HM	< 0,1	0,81	96,3	< 0,1	< 0,1	5,1	32.885
UHM	< 0,1	0,02	97,2	< 0,1	< 0,1	5,5	32.912

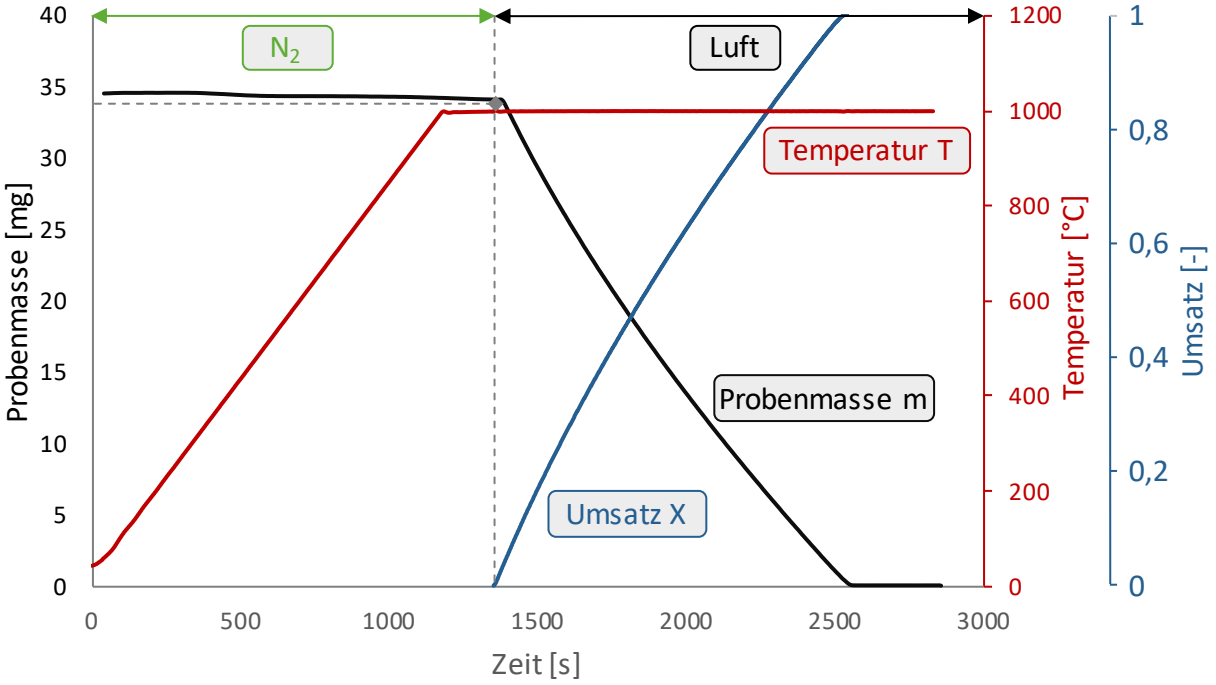
Die Angabe < 0,1 Ma.-% gibt die Nachweisgrenze an.

4.2.1.1 Temperatureinfluss bei der Verbrennung

Die Messungen der isothermen Verbrennungsversuche mittels Thermowaage wurden in einem Diagramm aufgetragen, in dem die Massenabnahme der Probe über der Zeit dargestellt ist. Zusätzlich wurde der Umsatz X aufgetragen. Dies ist beispielhaft in Abbildung 56 für die isotherme Verbrennung von 34 mg Carbonfasern des Typ HTS bei einer Temperatur von 1.000°C dargestellt. Der Kurvenverlauf ist für alle Fasern und Untersuchungsbedingungen ähnlich: Während der Aufheizphase unter Stickstoff kommt es zu einer leichten Massenabnahme, die aus der Zersetzung der Schlichte resultiert und nach Umschalten auf die sauerstoffhaltige Atmosphäre beginnt der Abbau der Carbonfasern bis zur deren vollständigen Zersetzung.

Abbildung 57 zeigt den Umsatz während der Verbrennung der drei untersuchten Fasertypen in Luft, über der Zeit und für 4 unterschiedliche Verbrennungstemperaturen (800°C, 1000°C, 1200°C und 1400°C). Unabhängig vom Fasertyp nimmt die Geschwindigkeit des Abbaus mit steigender Verbrennungstemperatur erwartungsgemäß zu. Der Einfluss der Temperatur ist bei den drei Fasertypen allerdings unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei HM-Fasern ist dieser Temperatureinfluss ab 1.200°C nur noch schwach ausgeprägt.

Abbildung 56: Zeitlicher Verlauf des Abbaus von Carbonfasern des Typs HTS bei 1.000°C in Luft [Einwaage 34,1 mg, Aufheizung mit 50 K/min auf 1.000°C unter Stickstoff, dann Wechsel auf Luft].



Quelle: Eigene Darstellung.

Der direkte Vergleich der drei Fasertypen zeigt, dass UHM-Faser bei allen untersuchten Verbrennungstemperaturen die längste Verbrennungsdauer benötigt, wohingegen die HTS-Faser am schnellsten verbrennt. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass die UHM-Faser aufgrund der Temperaturbehandlung bei der Herstellung den höchsten Kristallisationsgrad der drei untersuchten Fasern aufweist und daher die höchste Oxidationsbeständigkeit zeigt [124, 125].

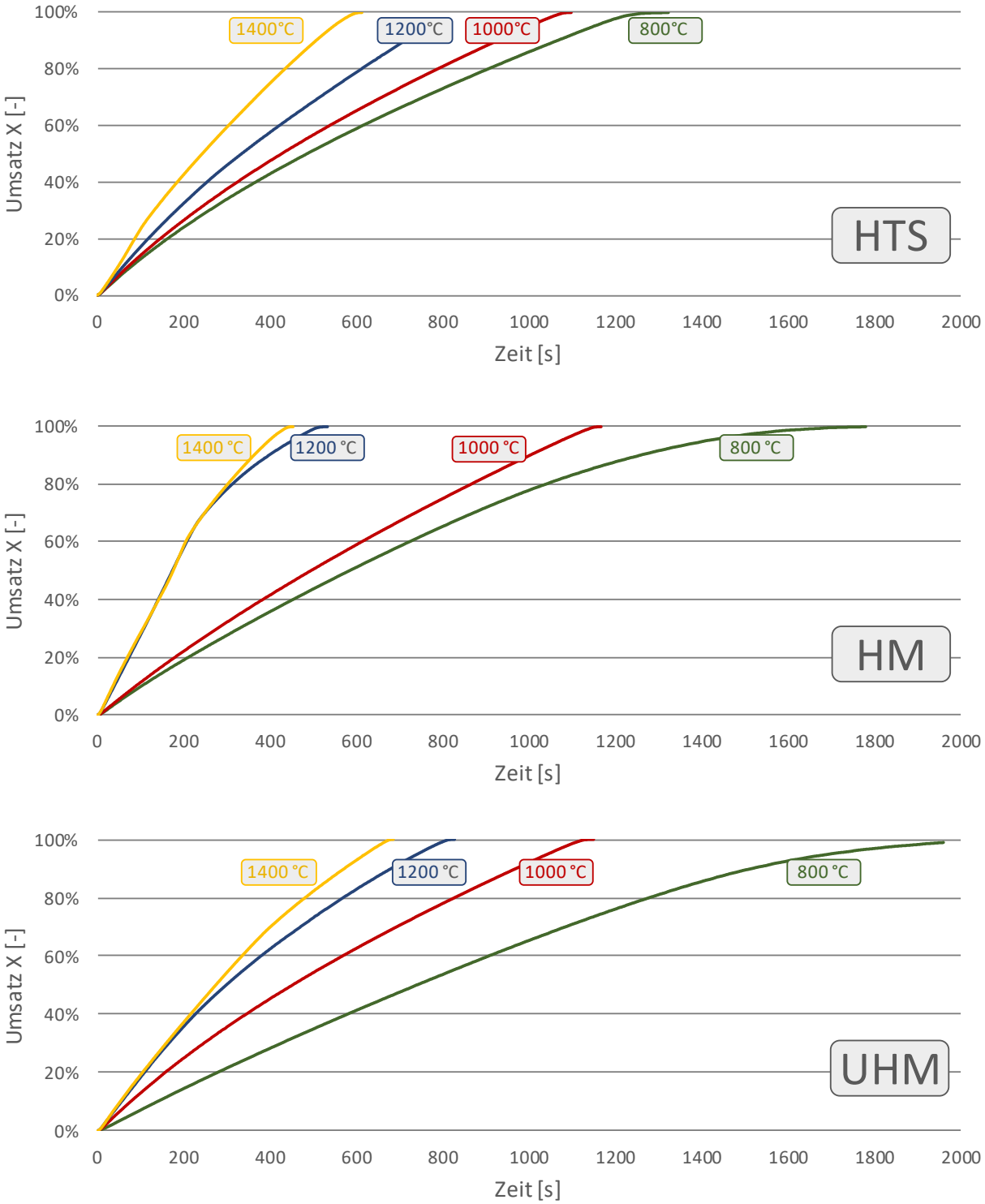
Der Umsatz der Fasern bei den TG-Untersuchungen über der normierten Zeit ist in Abbildung 58 (links) dargestellt. Allen Messungen ist gemein, dass die Kurvenverläufe zu Beginn der Zersetzung annähernd linear ansteigen, und mit der Zeit abflachten Dies bedeutet, dass der Umsatz der Faserzersetzung mit fortschreitender Zeit bzw. zunehmendem Zersetzungsgrad abnimmt.

Die durchgeführte Kurvenanpassung ergab die beste Anpassung des experimentell bestimmten Verlaufs durch den folgenden Zusammenhang:

$$g(X) = 1 - \sqrt{1 - X} \qquad (12)$$

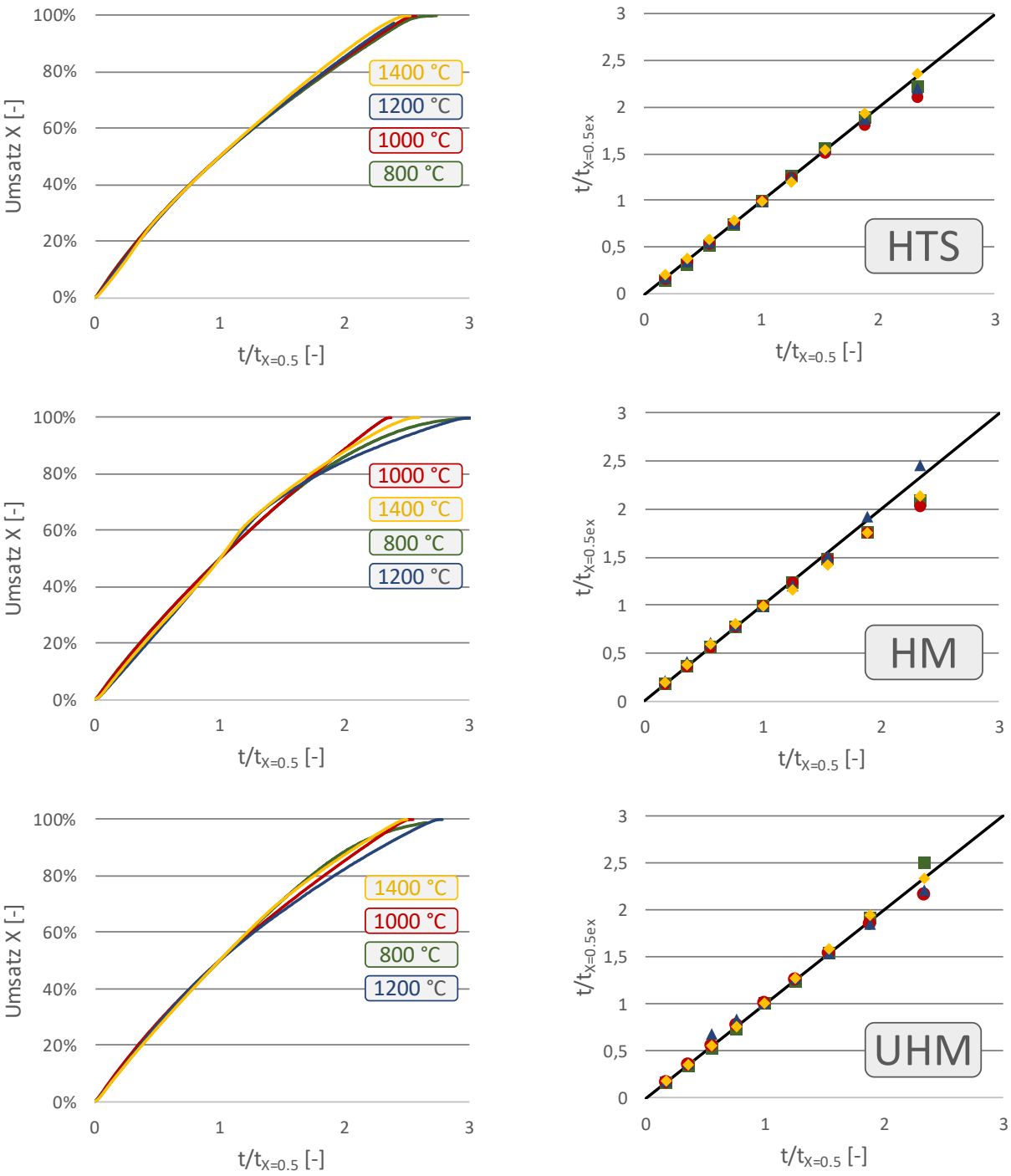
Dies entspricht einem Modell einer Zersetzung an einer zweidimensionalen Phasengrenzflächenreaktion [134]. Die direkte Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und theoretisch ermittelten Modellwerte ist in Abbildung 58 (rechts) dargestellt. Je näher die Werte an der Winkelhalbierenden liegen, desto besser beschreibt das Modell die Realität. Für alle drei Fasertypen ist dies bis zu einem Umsatz von etwa 50 % der Fall, die Vorhersage des Modells weicht von den praktischen Werten maximal 3 % ab. Mit fortschreitender Zersetzung überschätzt das Modell den experimentell bestimmten Umsatz, die Abweichung steigt auf bis zu 15 %.

Abbildung 57: Zeitlicher Verlauf des temperaturabhängigen Umsatzes für die Verbrennung von Carbonfasern der Typen HTS (oben), HM (Mitte) und UHM (unten) in Luft bei 800°C (grün), 1.000°C (rot), 1.200°C (blau) und 1.400°C (gelb) [Einwaage jeweils 34-35 mg].



Quelle: Eigene Darstellung.

Abbildung 58: Links: Umsatz bei Verbrennung Carbonfasern unterschiedlichen Typs in Luft, über der normierten Zeit. Rechts: Vergleich der Messwerte mit den theoretischen Werten nach dem Modell der zweidimensionalen Phasengrenzflächenreaktion.



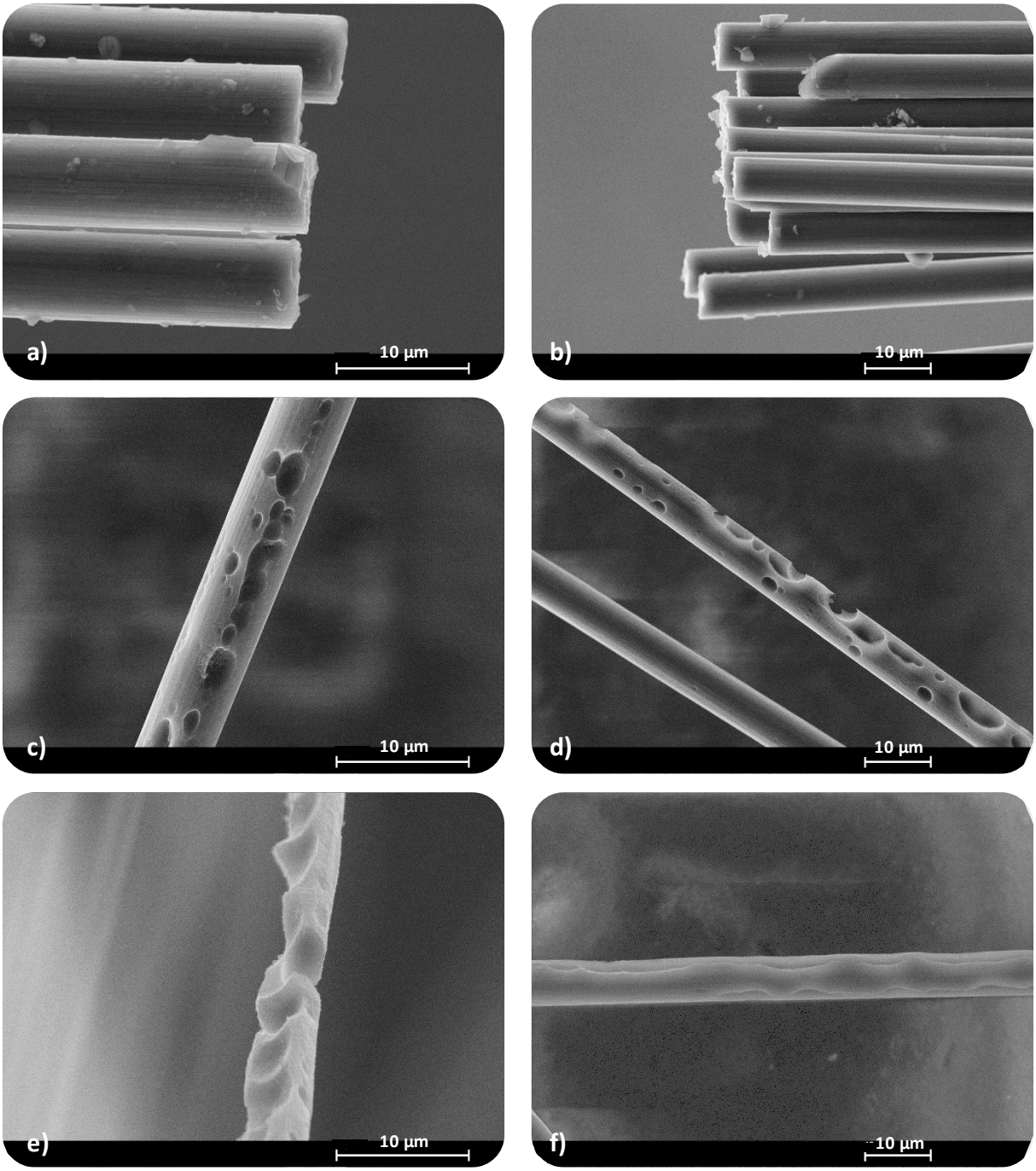
Quelle: Eigene Darstellung.

4.2.1.2 Charakterisierung des Zersetzungsverhaltens

Die drei Carbonfasertypen wurden jeweils vor (Referenzmessung) und nach einer Beanspruchung in Luft, bei Temperaturen von 900°C und 1.200°C und jeweils bis zum Abbau von 50 Ma.-%, im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

Die REM-Aufnahmen der unbehandelten HTS-Fasern zeigen eine sehr glatte Faseroberfläche (Abbildung 59 a und b). Durch die thermische Beanspruchung bildet sich Lochfraß aus, der den Faserabbau dominiert, gleichzeitig nimmt der Faserdurchmesser ab. Die vom Lochfraß verursachten Poren können vereinzelt auftreten, aber auch dicht beieinander liegen (Abbildung 59 c und d). Weiterhin kann ein Angriff auch einseitig (Abbildung 59 e) oder entlang der Faserrichtung (Abbildung 59 f) erfolgen. Außerdem liegen auch Fasern vollständig ohne Lochfraß vor (Abbildung 59 d, linke Faser), die jedoch einen reduzierten Faserdurchmesser aufweisen.

Abbildung 59: REM-Aufnahmen von HTS-Fasern: Referenz (a, b); Proben nach Masseverlust von 50 Ma.-% durch Verbrennung in Luft bei 900°C (c, d), sowie bei 1.200°C (e, f).

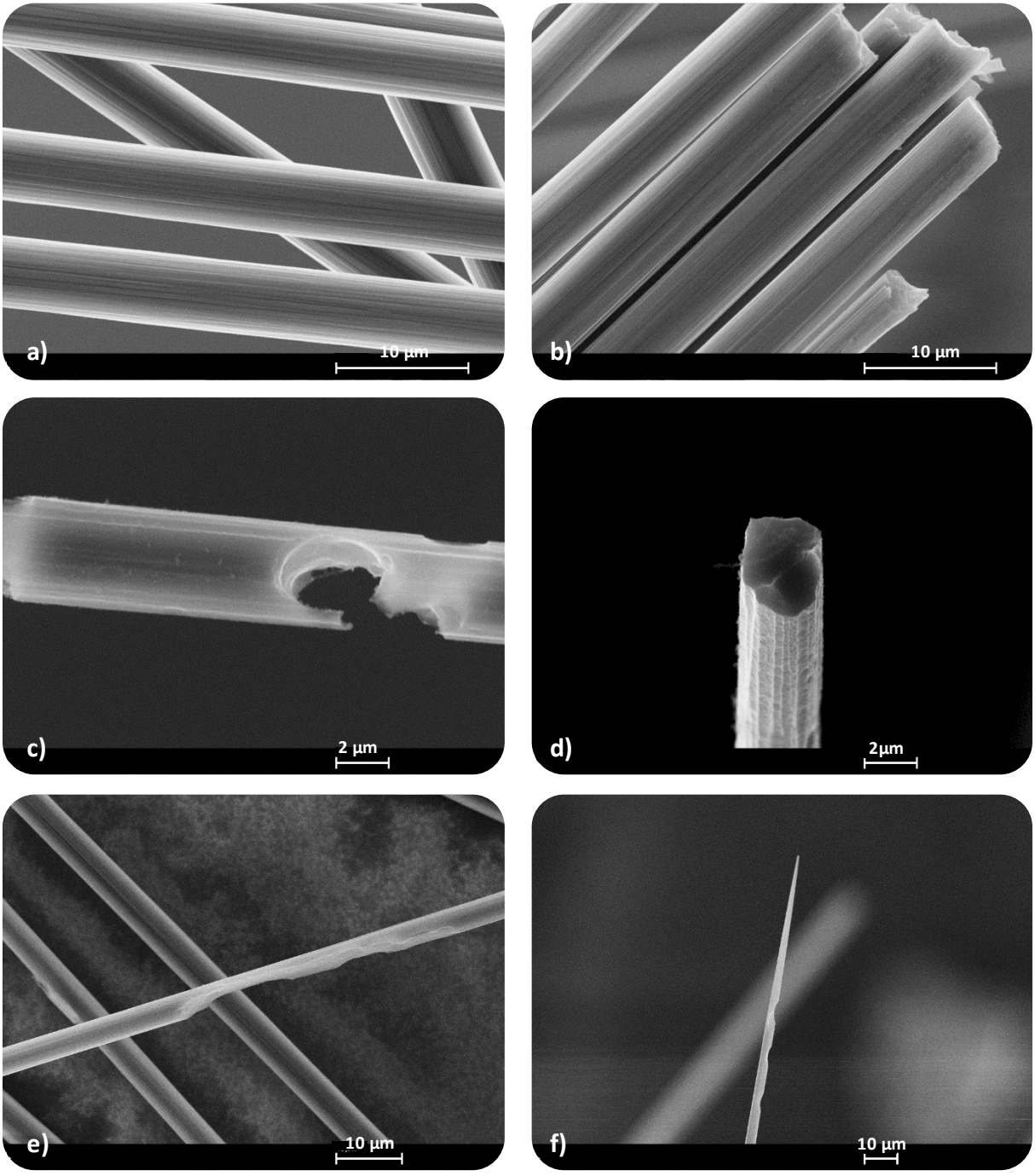


Quelle: Eigene Aufnahmen.

Eine Erklärung für den Abbau unter Bildung von Poren bzw. Lochfraß sind strukturelle Heterogenitäten in der Schichtstruktur der Fasern, die gute Angriffspunkte für den Sauerstoff bieten.

Die Zersetzung der HM-Fasern ist in Abbildung 60 dargestellt. Bei deren thermischer Behandlung treten neben Lochfraß (Abbildung 60 c und e) auch längliche Rillen auf (Abbildung 60 d). Dies kann im Verlauf der Oxidation zur Bildung scharfer nadelförmiger Fragmente mit einem Durchmesser von etwa 1 µm führen (Abbildung 60 f). Aber auch lokal begrenzte Reduzierungen des Faserdurchmessers sind erkennbar (Abbildung 60 e).

Abbildung 60: REM-Aufnahmen von HM-Fasern: Referenz (a, b); Proben nach Masseverlust von 50 Ma.-% durch Verbrennung in Luft bei 900°C (c, d), sowie bei 1.200°C (e, f).

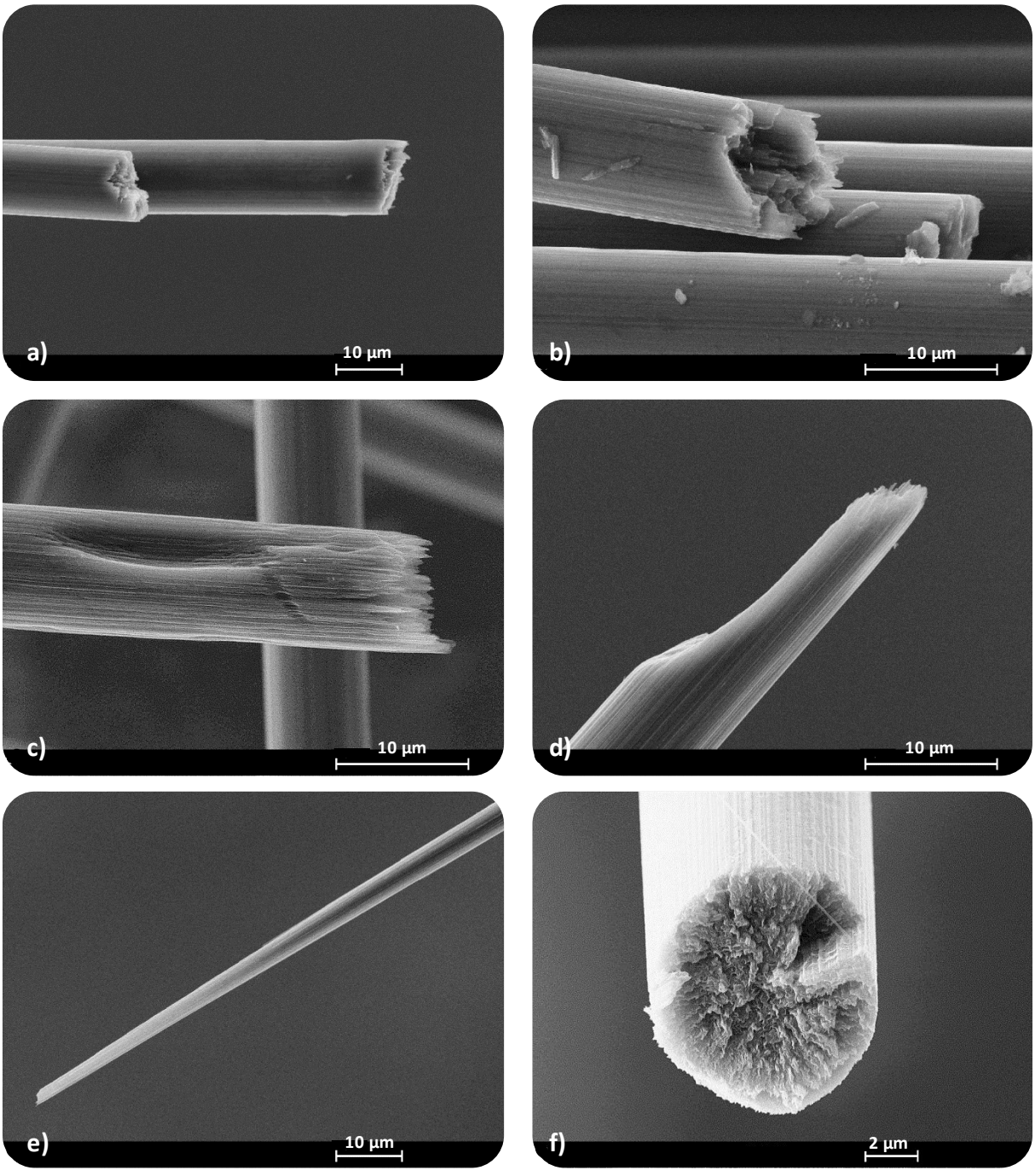


Quelle: Eigene Aufnahmen.

Auch die unbehandelten UHM-Fasern weisen eine glatte Oberflächenstruktur auf (Abbildung 61 a). Nach der thermischen Behandlung ist eine Rillenstruktur sichtbar, die auf das Entfernen der glatten Schlichte oder den Angriff der Oberfläche durch die thermische Behandlung zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu den HTS- und HM-Fasern zeigen die thermisch behandelten

UHM-Fasern wenig bis gar keine Lochfraßbildung, der Abbau findet gleichmäßiger und hauptsächlich in größeren Rillen entlang der Faserorientierung statt (Abbildung 61 c und d). An diesen geschwächten Stellen nimmt der Faserdurchmesser während der thermischen Behandlung ab (Abbildung 61 c bis e).

Abbildung 61: REM-Aufnahmen von UHM-Fasern: Referenz (a, b); Proben nach Masseverlust von 50 Ma.-% durch Verbrennung in Luft bei 900°C (c, d), sowie bei 1.200°C (e, f).



Quelle: Eigene Aufnahmen.

Dieses deutlich von den anderen beiden Fasertypen abweichende Abbauverhalten ist möglicherweise damit zu erklären, dass UHM-Fasern aus Pech synthetisiert werden und nicht aus Polyacrylnitril. Dies bedingt sowohl andere Prozessbedingungen bei den Hochtemperaturschritten der Faserherstellung, als auch bei der Fasernachbereitung.

Die Proben aller Fasertypen zeigen bei der thermischen Behandlung eine Reduzierung des Faserdurchmessers. Darüber hinaus kann die Oxidation zu Lochfraß und Porenbildung führen. Während sich die Fasern vom Typ HTS hauptsächlich durch Lochfraß zersetzen, wurden bei den Fasern vom Typ UHM keinerlei Lochfraßerscheinungen beobachtet. Diese zersetzen vielmehr unter Bildung von Rillen entlang der Faseroberfläche. Die HM-Fasern zeigen beide Arten der Zersetzung und in den Rückständen finden sich auch sichtbar intakte Fasern, die lediglich einen reduzierten Durchmesser aufweisen.

4.2.2 Großtechnische Experimente

4.2.2.1 Charakterisierung der carbonfaserhaltigen Abfälle

In den großtechnischen Versuchen wurden unterschiedliche carbonfaserhaltige Abfälle eingesetzt. Alle Abfälle wurden beprobt und Brennstoffanalysen durchgeführt. Zusätzlich wurden die eingesetzten Abfälle hinsichtlich des Massenanteils an Carbonfasern untersucht, da dies die Voraussetzung zur Bildung einer Massenbilanz ist. Hierzu lagen seitens der Entsorgungsunternehmen Erfahrungswerte vor, die durch Laboranalysen überprüft und angepasst wurden (Tabelle 22).

Tabelle 22: Brennstoffanalyse, Beschreibung und CF-Gehalte der eingesetzten Abfallsorten.

Parameter	Einheit	Trockene Schnittreste	Frässtaub	CF-Fluff		CFK-Pellets
				MHKW	Zement	
Elementaranalyse						
C	[Ma.-%](wf)	89,8	81,2	70,5	71,7	76,6
H	[Ma.-%](wf)	0,3	3,7	6,2	5,8	3,4
N	[Ma.-%](wf)	3,9	3,9	1,5	1,9	3,2
Asche	[Ma.-%](wf)	4,0	3,0	2,6	2,7	3,3
Flüchtigen	[Ma.-%](wf)	4,9	41,3	70,0	60,3	37,1
Wasser	[Ma.-%](roh)	20,0	1,3	32,5	55,9	0,3
Heizwert	[Ma.-%](roh)	24.870	30.450	16.880	11.550	31.310
Beschreibung der Abfälle						
Korngrößenspektrum		< DIN A4	< 1 mm	< 30 mm		Ø20 mm, L= 400 mm extrudiert
Weitere Bestandteile		Stützfasern (KS)	Matrix (KS)	PPK, Folien, KS		Misch-KS, Matrix (KS)
CF-Gehalte						
Anteil CF	[Ma.-%](wf)	91,1	55,6	39,3	39,3	22,5
Anteil CF	[Ma.-%](roh)	73,0	54,9	26,5	17,5	22,4

KS = Kunststoff, PPK = Papier, Pappe, Kartonagen.
Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Für die trockenen Schnittreste wurde zunächst ein CF-Anteil von 95 Ma.-% (wf) abgeschätzt, da das Material wenige Störstoffe aufwies. Die trotzdem vorhandenen Störstoffe waren Verschmutzungen, wie Laub oder Mineralik, bedingt durch die Lagerung des Materials im Freien. Eine repräsentative Sortierung dieses Materials war nicht möglich, daher wurde es zerkleinert und im Labor untersucht, wobei ein Asche- und Flüchtigenanteil von insgesamt 8,9 Ma.-% (wf) ermittelt wurde. Unter der Annahme, dass die vorhandenen Carbonfasern weder Asche noch flüchtige Anteile aufwiesen, wird der Anteil an Carbonfasern auf 91,1 Ma.-% (wf) korrigiert.

Die Lagerung des Frässtaubs erfolgte in dicht verschlossenen Fässern, um Verschmutzungen zu vermeiden. Der Staub enthielt neben Carbonfasern auch Kunststoff der Matrix. Zunächst wurde der CF-Gehalt auf etwa 60 Ma.-% abgeschätzt. Da der Frässtaub auf Grund seiner feinen Körnung nicht sortiert werden konnte, wurde die Annahme getroffen, dass die vorhandenen Carbonfasern keinen Asche- und Flüchtigengehalt aufweisen, und der CF-Anteil auf 55,6 Ma.-% (wf) korrigiert.

Die Fraktionen an CF-Fluff sind für die einzelnen Kampagnen in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage (MHKW Coburg) und der Zementofenanlage einzeln aufgeführt, da sich die Wassergehalte deutlich unterschieden. Der aufbereitete CF-Fluff besaß einen hohen Anteil an Störstoffen wie Papier, Pappe, Kartonagen und Kunststoffe, sodass zunächst ein CF-Anteil von etwa 40 Ma.-% abgeschätzt wurde. Zur Überprüfung wurde der Fluff beprobt, sortiert und im Labor untersucht. Die sortierte CF-reiche Fraktion wies allerdings einen sehr hohen Wert an flüchtigen Stoffen auf. Unter der Annahme, dass die vorhandenen Carbonfasern keinen Flüchtigengehalt besitzen, wurde der mittlere Carbonfaseranteil zu 39,3 Ma.-% (wf) bestimmt.

Zur Herstellung der CFK-Pellets wurden aufbereiteten CFK-Produktionsresten Mischkunststoffe hinzugefügt. Eine Sortierung war somit nicht mehr möglich. Aus diesem Grund wurde das Kollervormaterial beprobt und anschließend sortiert. Dessen CFK-Anteil lag bei 45 Ma.-% (wf). Die sortierte Fraktion wurde anschließend analysiert und wies einen Flüchtigen- und Aschegehalt von insgesamt 50 Ma.-% (wf) auf. Der mittlere Carbonfasergehalt der CFK-Pellets wurde daher auf 22,5 Ma.-% (wf) abgeschätzt.

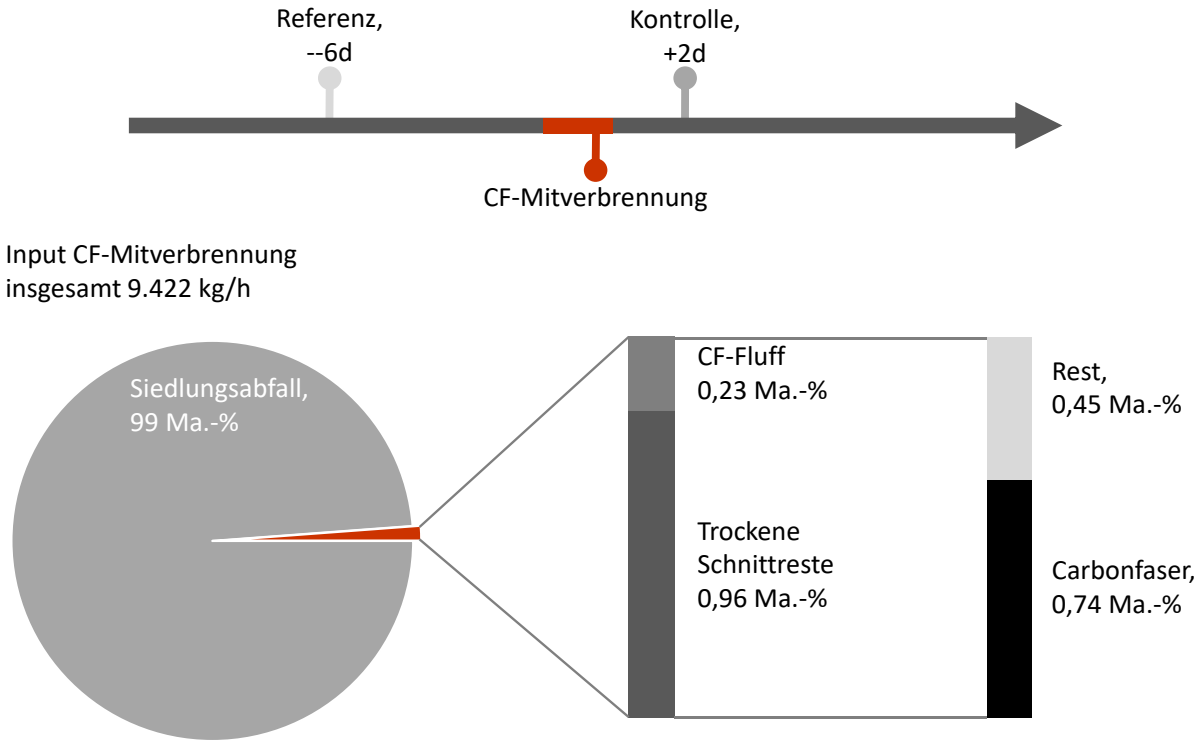
4.2.2.2 Siedlungsabfallverbrennungsanlage

In Abbildung 62 ist eine Übersicht zum zeitlichen Verlauf der Versuchskampagne am MHKW Coburg und die Zusammensetzung der dabei eingesetzten Abfälle dargestellt. Die labortechnische Analyse der während der CF-Mitverbrennung eingesetzten Abfälle zeigt, dass der Carbonfasergehalt bei etwa 0,74 Ma.-% des verbrannten Abfalls lag, wobei alle Massenangaben auf den Anlageninput während der CF-Mitverbrennung bezogen sind.

Der mittlere Heizwert des homogenisierten Abfalls lag während der Referenzmessung bei 10.132 kJ/kg und während der CFK-Mitverbrennung bei 10.095 kJ/kg, woraus sich vergleichbare Abfalldurchsätze von 9,14 Mg/h (Referenz) und 9,31 Mg/h (CF- Mitverbrennung) ergaben. Unter Berücksichtigung der unvermeidbaren Heterogenität des Abfalls kann von einer sehr guten Vergleichbarkeit der Heizwerte und des Abfalldurchsatzes in den beiden Versuchszeiträumen ausgegangen werden.

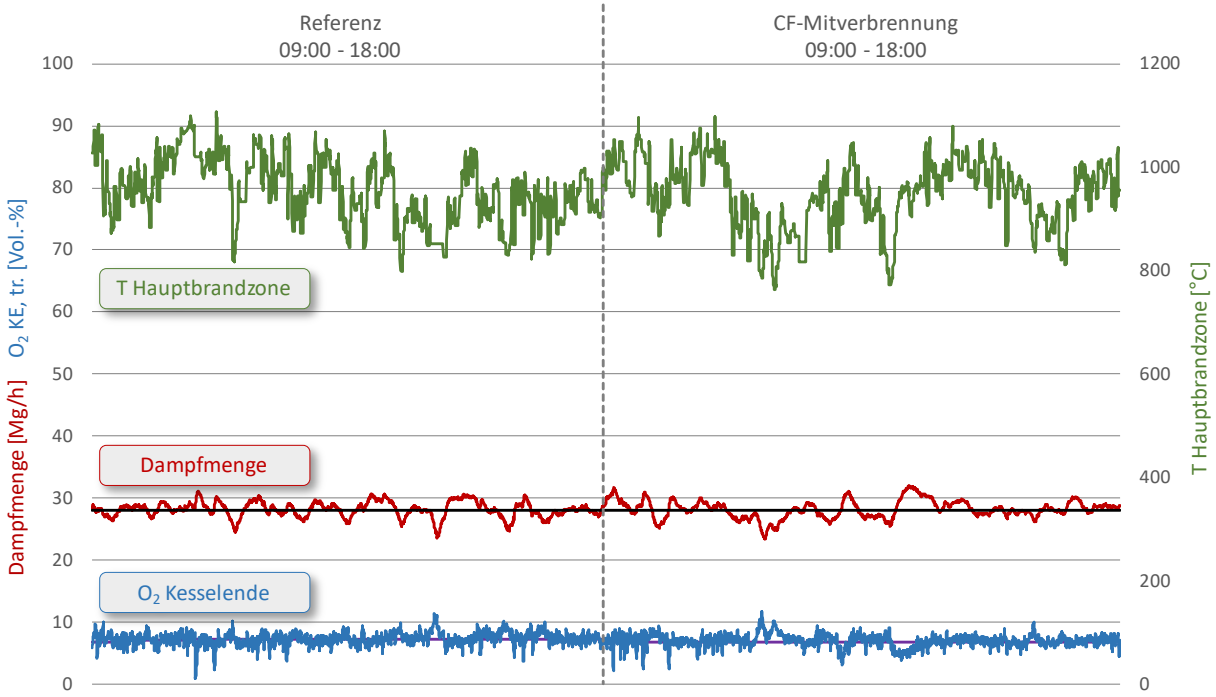
Zur Überwachung bzw. Beurteilung des Betriebs wurden Soll- und Ist-Werte der produzierten Dampfmenge, der Sauerstoffgehalte am Kesselende und die Brennbetttemperaturen in der Hauptbrandzone kontinuierlich erfasst. Abbildung 63 zeigt den Verlauf dieser Betriebsparametern, wobei die auftretenden Schwankungen moderat und für den Feuerungsbetrieb typisch sind. Insgesamt zeigt der Vergleich der Graphen einen stabilen Betrieb der Feuerung während der Versuchstage und eine gute Vergleichbarkeit der Feuerungsbedingungen während der beiden Zeiträume.

Abbildung 62: CF-Versuchkampagne im MHKW Coburg: Zeitlicher Ablauf und Inputmaterial.



Quelle: Eigene Darstellung.

Abbildung 63: Soll- (durchgezogene Linien) und Ist-Werte für Dampfmenge, O_2-Gehalt (Kesselende) und Brennbetttemperatur bei Referenzmessung und CF-Mitverbrennung.



Quelle: Eigene Darstellung.

4.2.2.2.1 Feste Rückstände

Die Beprobung aller festen Rückstände konnte wie geplant durchgeführt werden. Während des Referenzversuchs wurden visuell keine faserhaltigen Materialien festgestellt. Bei der Mitverbrennung von CF war die Schlacke mit zum Teil noch zusammenhängenden Fasern textiler Struktur (Gelege, Gewebe) durchsetzt, (siehe Abbildung 64). Die Klassierung bei 30 mm mit anschließender Sortierung zeigte, dass ein Großteil des Überkorns aus Carbonfasern bestand.

Abbildung 64: Rostaschen im Versuchszeitraum Referenz (links, oben) und CF-Mitverbrennung (rechts, oben); gesiebte und sortierte Materialien > 30 mm aus dem Versuchszeitraum CF-Mitverbrennung (unten, vlnr: CF, Metalle, Steine, Unverbranntes).

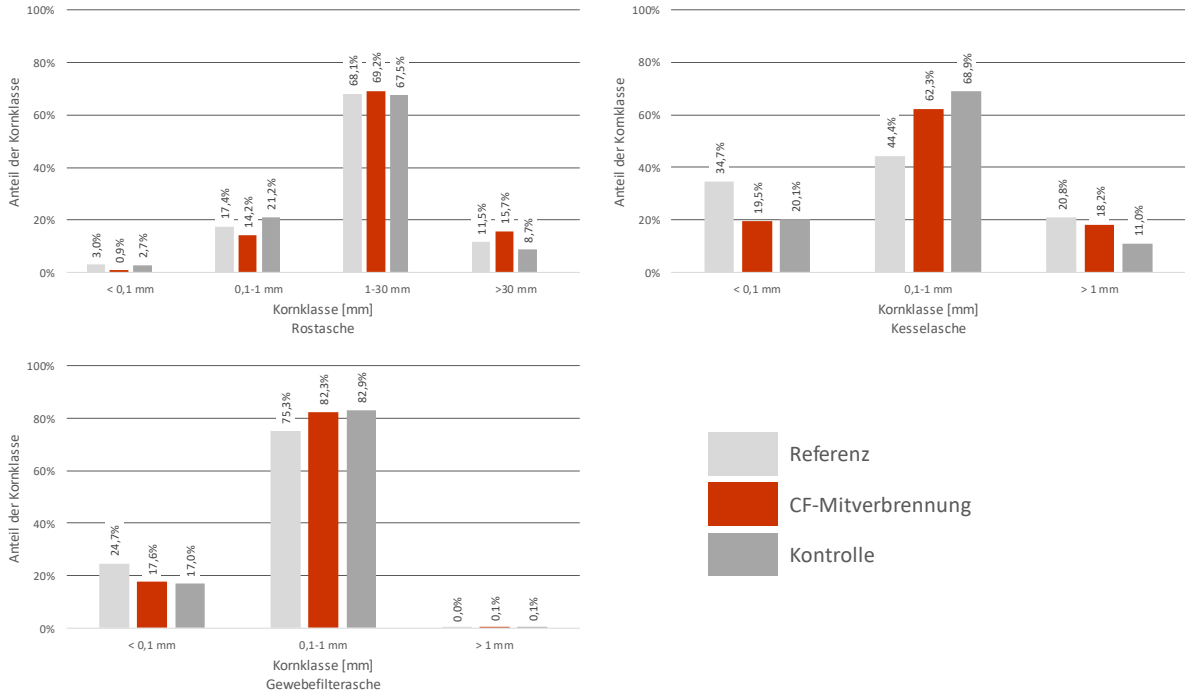
Quelle: Aufnahmen der Fa. Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik, eigene Aufnahmen.

Abbildung 65 zeigt die Massenanteile der einzelnen Kornfraktionen der festen Rückstände Schlacke, Kesselasche und Gewebefilterasche für die drei Versuchszeiträume. Die Massenanteile der Schlacke sind im Bereich 1-30 mm für Referenz- und CF-Mitverbrennung nahezu identisch. Unterschiede zeigen sich im Bereich > 30 mm und < 1 mm, wobei für die CF-Mitverbrennung der Anteil > 30 mm etwas erhöht und im Feinkornbereich etwas erniedrigt ist. Dies ist durch die Anreicherung von Carbonfasern in der Kornfraktion > 30 mm bei der CF-Mitverbrennung zu erklären. Ein Großteil der wiedergefundenen Carbonfasern ist dieser Kornfraktion zuzuordnen.

Für den Versuchszeitraum Kontrolle ist der Anteil > 30 mm gegenüber den anderen Versuchszeiträumen deutlich erniedrigt. Der Grund dafür liegt in der abgeänderten Probenahme, da bei der Kontrolle nicht aus einem Haufwerk, sondern direkt aus dem Krangreifer beprobt wurde.

Für die Rückstände aus der Abgasreinigung zeigte sich in den beiden Versuchszeiträumen CF-Mitverbrennung und Kontrolle eine etwas gröbere Körnung gegenüber der Referenzmessung, insgesamt sind die Unterschiede jedoch sehr gering.

Abbildung 65: Korngrößenverteilung der festen Rückstände im MHKW Coburg für die drei Versuchszeiträume (Bezugszustand jeweils trocken).



Quelle: Eigene Darstellung.

Des Weiteren wurden die erzeugten Kornfraktionen bezüglich ihres Carbonfasergehaltes analysiert. Hierzu wurden die Kornfraktionen 10-30 mm und 1-10 mm getrocknet, manuell sortiert und anschließend auf den Aschegehalt untersucht. Die aussortierte CF-Fraktion wurde beprobt, und gewaschen. Abbildung 66 zeigt beispielhaft die erzeugten Kornfraktionen 10-30 mm, für die drei Versuchszeiträume.

Abbildung 66: Versuchskampagne am MHKW Coburg. Oben: Erzeugte Kornfraktion 10-30 mm (vlnr: Referenz, CF-Mitverbrennung und Kontrolle). Unten: Aussortierte CF (links Kornfraktion 10-30 mm, rechts 1-10 mm) [Maßstab Kästchen = 1 cm].

Quelle: Eigene Aufnahmen.

Abbildung 67 zeigt die Fraktionen > 1 mm aus der Kessel- und Gewebefilterasche für Referenz und CF-Mitverbrennung. Während des Versuchszeitraums wurden sowohl einzelne Fasern als auch ganze Faserbündel in den Aschen identifiziert.

Ein Austrag größerer Fasern erfolgt also auch über den Abgaspfad. Es ist zu vermuten, dass derartige Fasern die Probleme bei Anlagen mit elektrischen Abscheidern verursachen können. In einer amerikanischen Studie wurde ermittelt, dass Fasern ab einer Länge von 1 mm Schäden an elektrischen Geräten verursachen können [100, 107]

Abbildung 67: Vergleich von Kesselaschen (links und Mitte) und Gewebefilterasche (rechts) während Referenz (oben) und CF-Mitverbrennung (unten) im MHKW Coburg.

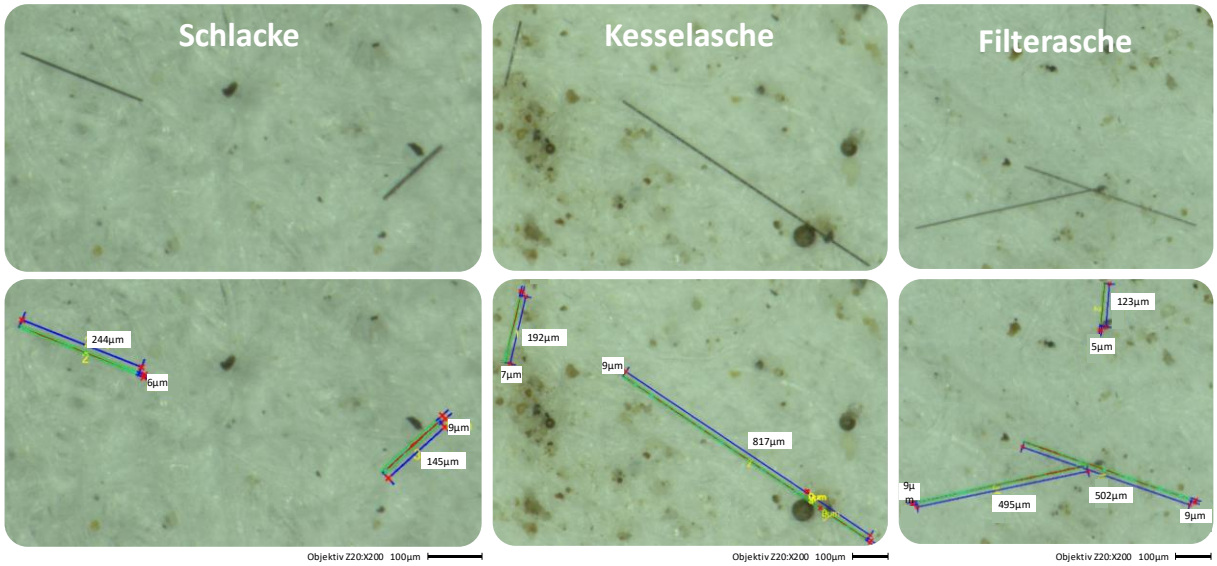
Quelle: Eigene Aufnahmen.

Die Kornfraktion 0,1-1 mm der festen Rückstände wurde für alle Versuchszeiträume auf CF untersucht. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf CF mit WHO-Geometrie. In allen drei Zeiträumen wurden in Schlacke, Kessel- und Gewebefilterasche Carbonfasern gefunden (Abbildung 68), wobei die Anzahl der während der CF-Mitverbrennung gefundenen und vermessenen Fasern in allen Proben etwa 7 bis 8-mal höher lag als bei Referenz- und Kontrollmessung.

In allen Proben wurden, unabhängig vom Versuchszeitraum, nur vereinzelt Carbonfasern mit WHO-Geometrie gefunden.

Der daraus berechnete Wert der Massenkonzentration von Carbonfasern in den verschiedenen Rückständen liegt für die CF-Mitverbrennung im Bereich von etwa 0,02–0,4 Ma.-%, für Fasern mit WHO-Geometrie im ppm-Bereich.

Abbildung 68: Beispiele Carbonfasern in der Kornfraktion 0,1-1 mm der festen Rückstände des Zeitraums CF-Mitverbrennung. Unten: Vermessung der Fasern.



Quelle: Eigene Aufnahmen.

In der Kornfraktion < 0,1 mm wurde eine Anreicherung von CF mit WHO-Geometrie, gegenüber der Kornfraktion 0,1-1 mm festgestellt. Die Massenkonzentration an CF bei der CF-Mitverbrennung lag in der Schlacke bei etwa 1,8 %, in der Kesselasche bei etwa 0,2 % und in der Gewebefilterasche bei 1,0 %. Für die Zeiträume Referenz und Kontrolle lagen die Werte um den Faktor 2 (Schlacke) bis 10 (Gewebefilterasche) niedriger. Untersuchungen mittels REM an der Schlacke bestätigen die detektierten Carbonfasergehalte.

Die Massenkonzentration der Carbonfasern mit WHO-Geometrie lag bei der CF-Mitverbrennung in der Schlacke bei etwa 160 ppm, in der Kesselasche und in der Gewebefilterasche bei etwa 30 ppm. Auch hier bewegten sich die Konzentrationen während der Referenz- und Kontrollmessung um den Faktor 8-10 unter den Werten für die Mitverbrennung.

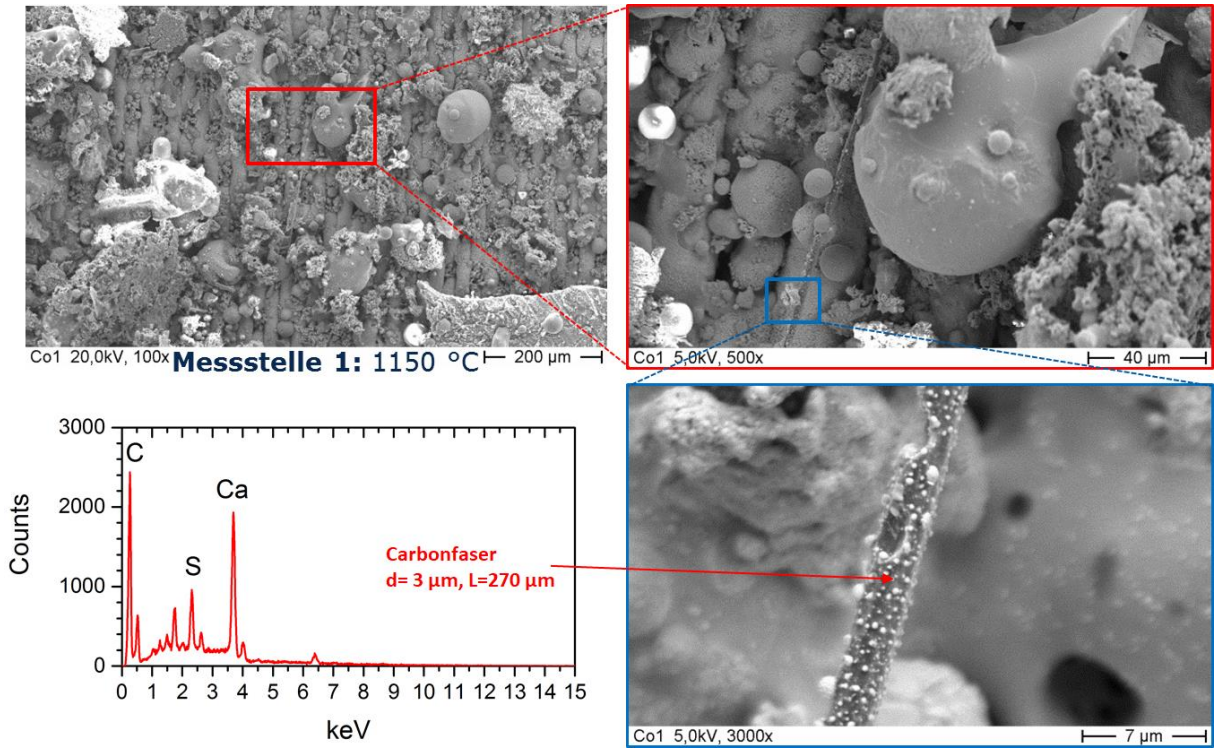
Die Carbonfasergehalte in den Wäscherwässern lagen im Bereich weniger ppm.

Die Daten zu den Fasermassen- und -anzahlkonzentrationen für CF und CF mit WHO-Geometrie sind im Anhang in Tabelle 37 und Tabelle 38 aufgeführt.

4.2.2.2.2 Gasphase

Die Beprobung mittels PGNS konnte an beiden Versuchstagen an allen Messstellen wie geplant durchgeführt werden. Abbildung 69 zeigt Partikel, die während der Referenzmessung an Messstelle 1 gesammelt wurden. Die Abgastemperatur an dieser Stelle betrug 1.150°C. Das REM-Bild zeigt neben sphärischen Partikeln in verschiedenen Größen eine Faser mit einer Länge von 270 µm und einem Durchmesser von 3 µm. Die Faser ist an der Oberfläche mit sehr kleinen Partikeln belegt. Die „ausgebrochenen“ Stellen deuten auf einen Reaktionsangriff hin und sind bereits bei Carbonfasern unter thermischer Belastung im Laborversuch beobachtet worden [83]. Der Kohlenstoffpeak der EDX-Messung erlaubt die Identifikation als Carbonfaser. Dies bedeutet, dass bereits im regulären Anlagenbetrieb Carbonfasern im Abgas vorhanden sind. Daneben finden sich auch mineralische Fasern.

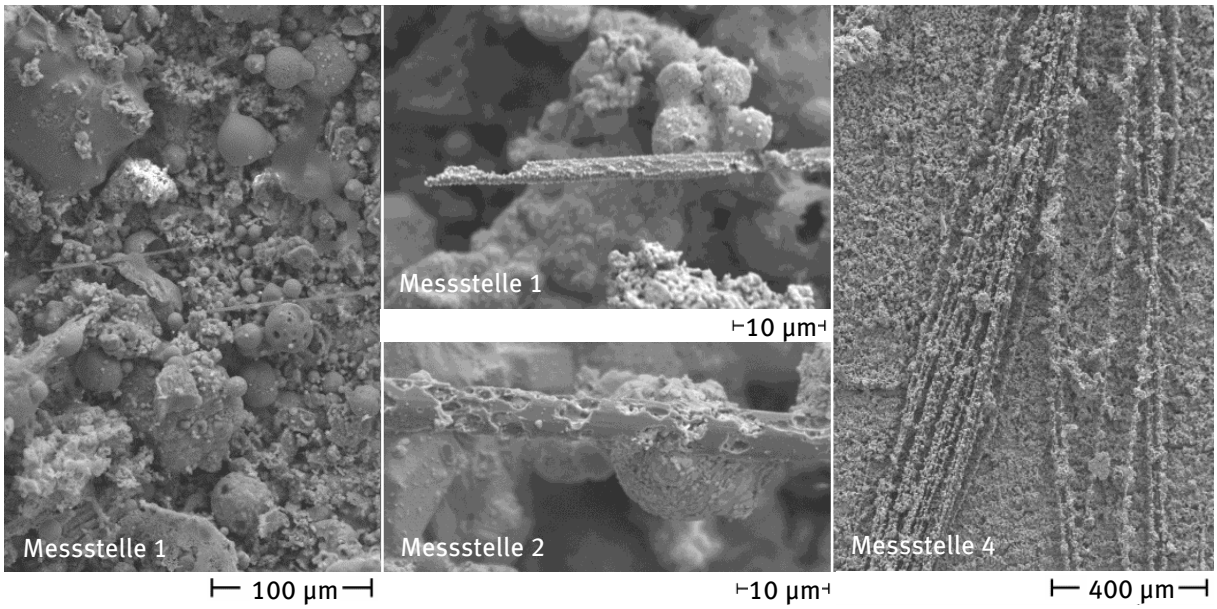
Abbildung 69: REM-Aufnahme und EDX-Messung einer Probe der Partikelgitternetzsonde an Messstelle 1 im 1. Zug (Referenzmessung). Messstelle 1:



Quelle: Aufnahmen des Projektpartners Professur für Energieverfahrenstechnik der TU Dresden.

Während der CF-Mitverbrennung war die Faserbeladung auf den gesammelten Proben deutlich höher. An allen vier Messstellen wurden Fasern gefunden und mittels EDX-Messung als Carbonfasern identifiziert: Einzelfasern mit Durchmessern von 3-5 µm, sowie Faserbündel (siehe Abbildung 70). Die Fasern waren unterschiedlich stark mit feinen Salzpartikeln belegt und einige Fasern zeigten Spuren von Reaktionsangriffen. Im Vergleich der einzelnen Messstellen konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Fasern festgestellt werden.

Abbildung 70: REM-Aufnahmen von Proben der PGNS während der CF-Mitverbrennung.



Quelle: Aufnahmen des Projektpartners Professur für Energieverfahrenstechnik der TU Dresden.

Tabelle 23 und Tabelle 24 zeigen die während der Referenzmessungen und der CF-Mitverbrennung ermittelten Daten der gravimetrischen Staubmessungen. Während der Referenzmessung wurde eine durchschnittliche Staubkonzentration von 3.290 mg/m$^3_{i.N., tr.}$ festgestellt, während der CF-Mitverbrennung lag diese mit 2.160 mg/m$^3_{i.N., tr.}$ deutlich niedriger.

Tabelle 23: Für die gravimetrische Staubmessungen am Kesselende erforderliche Abgasdaten der Versuchskampagne am MHKW Coburg.

Parameter		Einheit	Versuchszeitraum	
			Referenz	CF-Mitverbrennung
Abgastemperatur		[°C]	245	253,5
Abgasfeuchte		[Vol-%] (i.B.)	16,29	15,55
Abgasgeschwindigkeit		[m/s] (i.B.)	9,86	9,99
Abgasvolumenstrom		[m³/h] (i.N.)	48.540	48.540
Gasanalyse	O_2	[Vol-%] (tr.)	7,6	7
	CO_2	[Vol-%] (tr.)	11,2	12,2
	CO	[Vol-%] (tr.)	0,1	0,1

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Tabelle 24: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen am Kesselende während der Versuchskampagne am MHKW Coburg.

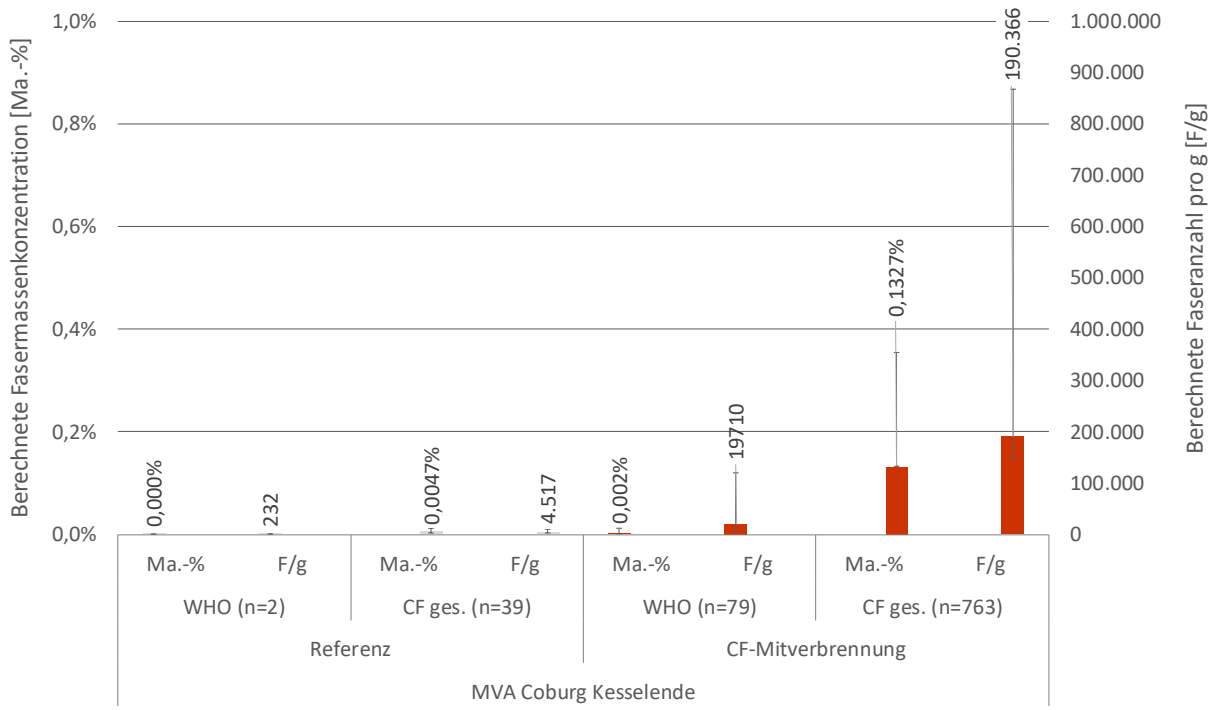
Versuchszeitraum	Datum	Messbeginn	Staubkonzentration [mg/m³, i.N., tr.]	
			Einzelmessung	Mittelwert
Referenz	08.11.2017	10:29	2.952	3.290
	08.11.2017	14:17	5.210	
	08.11.2017	15:57	2.692	
	08.11.2017	17:27	2.305	
CF-Mitverbrennung	14.11.2017	10:09	2.052	2.160
	14.11.2017	13:15	2.418	
	14.11.2017	15:28	2.078	
	14.11.2017	16:13	1.971	
	14.11.2017	17:12	2.262	

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Zur Bestimmung des Fasergehaltes wurden aus den Planfiltern Teilstücke ausgestanzt, in einem Ultraschallbad behandelt und anschließend analog zur Kornfraktionen 0,1-1 mm der festen Rückstände untersucht.

Abbildung 71 zeigt die Faserkonzentrationen bzw. die Faseranzahl am Kesselende, die für die beiden Versuchszeiträume Referenz und CF-Mitverbrennung ermittelt wurden. In Verknüpfung mit den erfassten gravimetrischen Staubkonzentrationen ergibt sich eine mittlere Faseranzahlkonzentration von etwa 14.860 F/m³ (i.N.) im Referenzversuch und 410.430 F/m³ (i.N.) bei der Mitverbrennung von CF. In beiden Fällen weisen etwa 10 % der Fasern eine WHO-Geometrie auf.

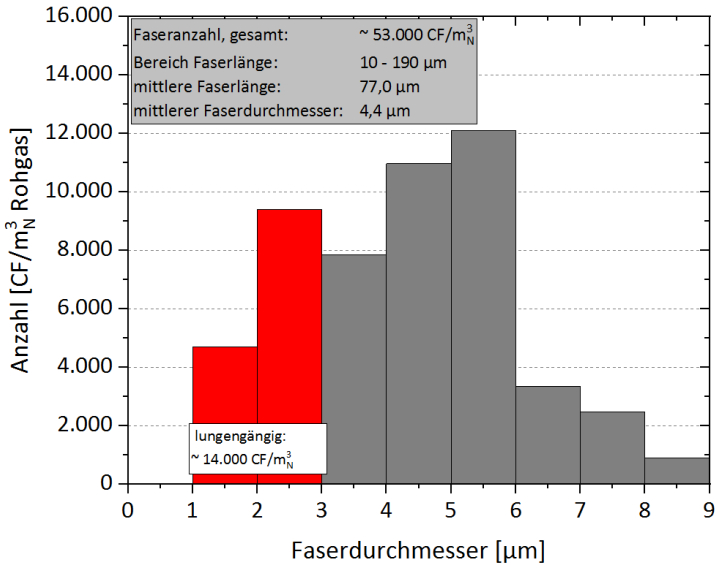
Abbildung 71: Ermittelte Faserkonzentration bzw. Faseranzahl pro g Staub für die Teilstücke der am Kesselende gewonnenen Planfilter am MHKW Coburg.



Quelle: Eigene Darstellung.

Die Anzahlverteilung für Carbonfasern in einer durch das KIT analysierten Rohgasprobe ist in Abbildung 72 dargestellt. Es wurde eine Faseranzahlkonzentration von etwa 53.000 CF/$m^3_{i.N.}$ bestimmt. Die Faserlängen lagen im Bereich von 10-190 µm. Etwa 14.000 CF/$m^3_{i.N.}$ besaßen einen Faserdurchmesser ≤ 3 µm (rot) und hatten folglich eine WHO-Geometrie. Dies entspricht einem Anteil von 26 %, bezogen auf die Gesamtzahl der Fasern.

Abbildung 72: Anzahl-Durchmesser-Verteilung der im Rohgas nach Kessel im MHKW Coburg durch das KIT gefundenen Carbonfasern.

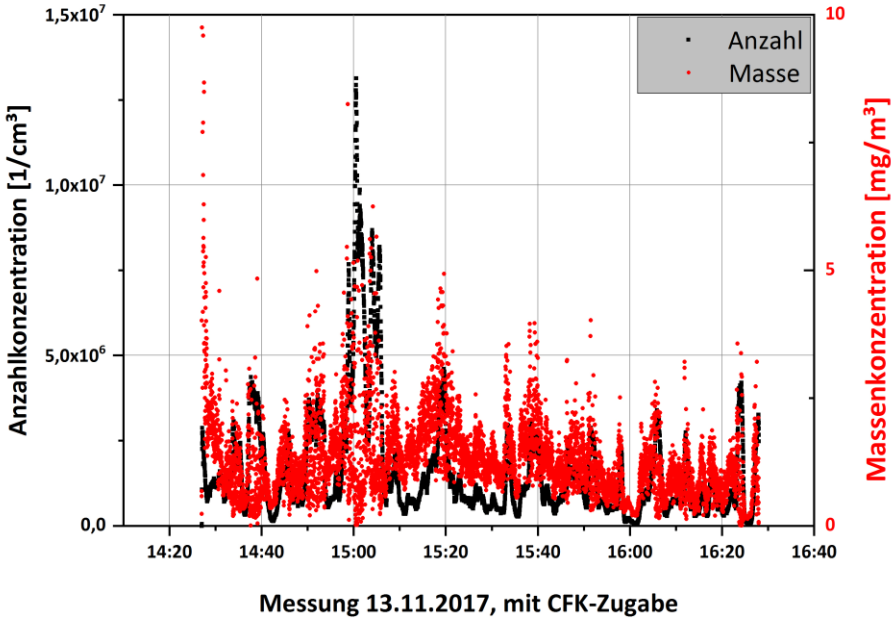


Quelle: Darstellung des Instituts für technische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie.

Die Ergebnisse der Messungen durch TEER und KIT zeigen deutliche Unterschiede in der ermittelten Partikelmassenkonzentration und somit auch in der Faserkonzentration. Dies ist damit zu erklären, dass die Messstelle des KIT außermittig zum Kanalquerschnitt, in der trichterförmigen Erweiterung zwischen Kessel und Sprühkühler und somit nicht in der Hauptströmung lag. Die Messungen des TEER erfolgten in der mittigen Messstelle bzw. als Netzmessung.

Die Staubkonzentrationen im Reingas lagen während der gesamten Versuchskampagne (Referenzmessung und CF-Mitverbrennung) nah an der Nachweisgrenze und es konnten keine Carbonfasern in diesen Proben nachgewiesen werden. Die mit dem ELPI gemessene Partikelanzahl- und Massenkonzentration ist in Abbildung 73 über die Versuchsdauer dargestellt. Die Partikelanzahlkonzentration liegt hier im Bereich von 10^6 Partikeln/cm^3, aus der sich eine Massenkonzentration im Bereich von 1 mg/m^3 bestimmen lässt. Allgemein ist die Umrechnung der anzahlbasierten ELPI-Messung in eine Massenkonzentration mit Unsicherheiten behaftet. Die ermittelten ELPI-Werte können allerdings auf Grund der gravimetrischen Staubmessung als plausibel betrachtet werden.

Abbildung 73: Online Messung mit dem Elektrischen Niederdruckimpaktor im Reingas.



Quelle: Darstellung des Instituts für technische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie.

4.2.2.2.3 Arbeitsplatzmessungen

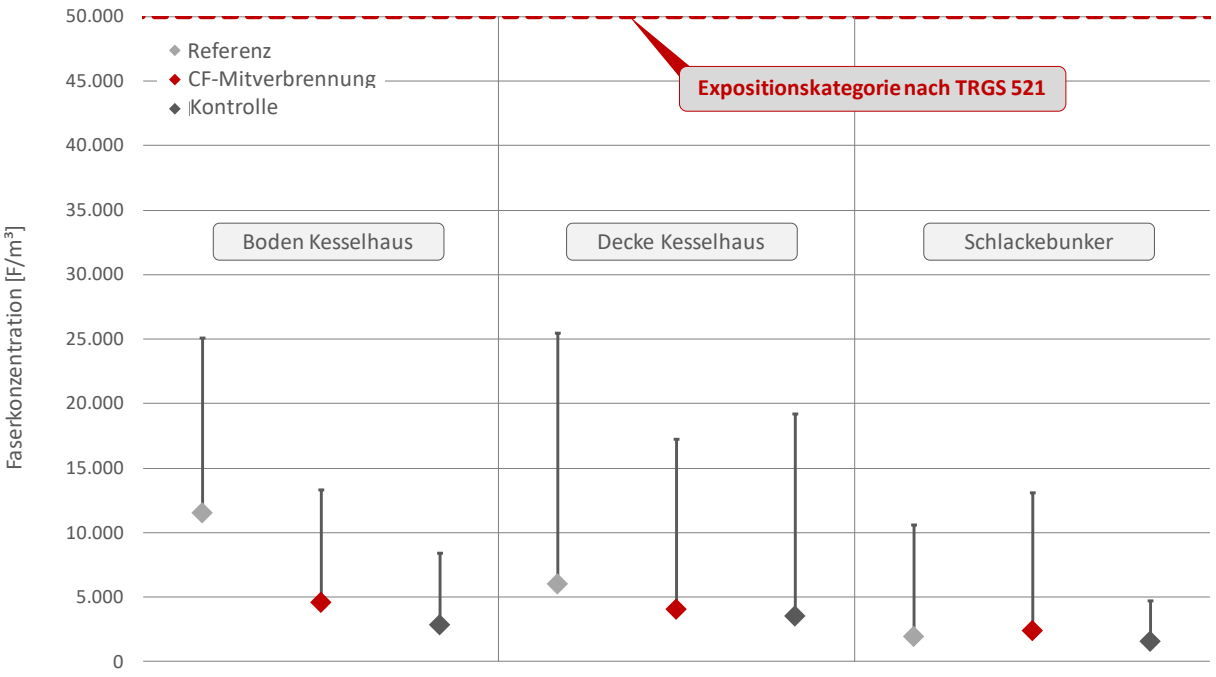
Die Durchführung und Ergebnisse der Arbeitsplatzmessungen wurden in einem separaten Arbeitsbericht dokumentiert [159]. Die online-Messung zeigte keine Konzentrationsspitzen, so dass die Exposition als gleichförmig beurteilt wird. Für alveolengängige und einatembare (A-/E) Staub- expositionen wurden während der drei Versuchszeiträume vergleichbare Staubkonzentrationen ermittelt. Bei allen Messungen wurden die Grenzwerte sicher eingehalten.

Der Staub wurde auf Schwermetalle untersucht, dabei wurden keine beurteilungsrelevanten Konzentrationen nachgewiesen. Die Proben wurden auf Asbestfasern, künstliche Mineralfasern und Carbonfasern analysiert. In keiner Messung wurden Asbestfasern nachgewiesen. Die Konzentrationen an künstlichen Mineralfasern und Aluminiumsilikaten bewegten sich in einem üblichen Bereich für Kraftwerksanlagen. Die Toleranzkonzentration wurde sicher eingehalten (80-90 % der Akzeptanzkonzentration).

Carbonfasern wurden bereits im Rahmen der Referenzmessung in höheren Konzentrationen im Kesselhaus nachgewiesen. Während der CF-Mitverbrennung und der Kontrolle war die gemes-

sene Konzentration geringer. Im Schlackebunker konnte keine Zusatzbelastung festgestellt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 74 zusammengefasst.

Abbildung 74: Ergebnisse und Einordnung der Arbeitsplatzmessungen zur Expositionskategorie nach TRGS 521, für die drei Versuchszeiträume an den einzelnen Betriebsstellen.



Quelle: Eigene Darstellung basierend auf Daten des Messinstituts [159].

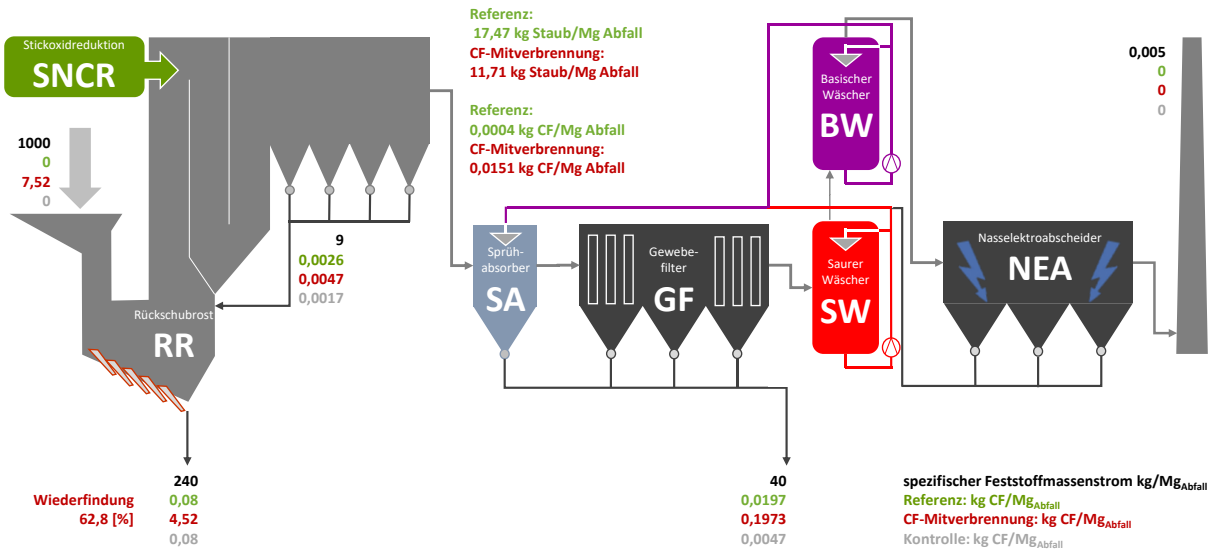
4.2.2.2.4 Bilanzierung

Unter Berücksichtigung der eingesetzten Abfallmengen und der ermittelten Massenkonzentrationen an Carbonfasern in den festen Rückständen wurde die Massenbilanz in Abbildung 75 erstellt. Die Wiederfindungsrate der eingesetzten Carbonfasern lag bei 62,8 %, wobei der größte Anteil (95,8 %) mit der Rostasche ausgetragen wurde.

Ein Vergleich der bei der gravimetrischen Staubmessung am Kesselende ermittelten CF-Menge (Abbildung 75) mit der in der Abgasreinigung (Gewebefilterasche und Waschwässer) zurückgehaltenen CF-Menge zeigt, dass in den festen Rückständen der Abgasreinigung etwa 5 mal mehr Carbonfasern nachgewiesen wurden, als die Werte der Abgasmessung dies erwarten ließen. Der vermutete Grund hierfür ist, dass Agglomerate aus Carbonfasern, wie sie in den Abgasreinigungsrückständen gefunden wurden, nicht bei der gravimetrischen Staubmessung erfasst werden.

Insgesamt kann aus den Untersuchungen zum Einsatz von carbonfaserhaltigen Abfällen in einer typischen Siedlungsabfallverbrennung abgeleitet werden, dass die vorherrschenden Prozessbedingungen für eine Behandlung von Carbonfasern ungeeignet sind. Ein Großteil der Fasern verlässt denn Brennraum ohne wesentliche Konversion mit der Rostasche. Fasern und Faserbündel finden sich auch in der Kesselasche und im Staub des Gewebefilters. Die Abscheideleistung des Filters war bei allen untersuchten Bedingungen ausreichend um einen Faseraustrag über den Kamin sicher zu verhindern.

Abbildung 75: Massenbilanzen der festen Rückstände und enthaltenen Carbonfasern für die drei Versuchszeiträume am MHKW Coburg.

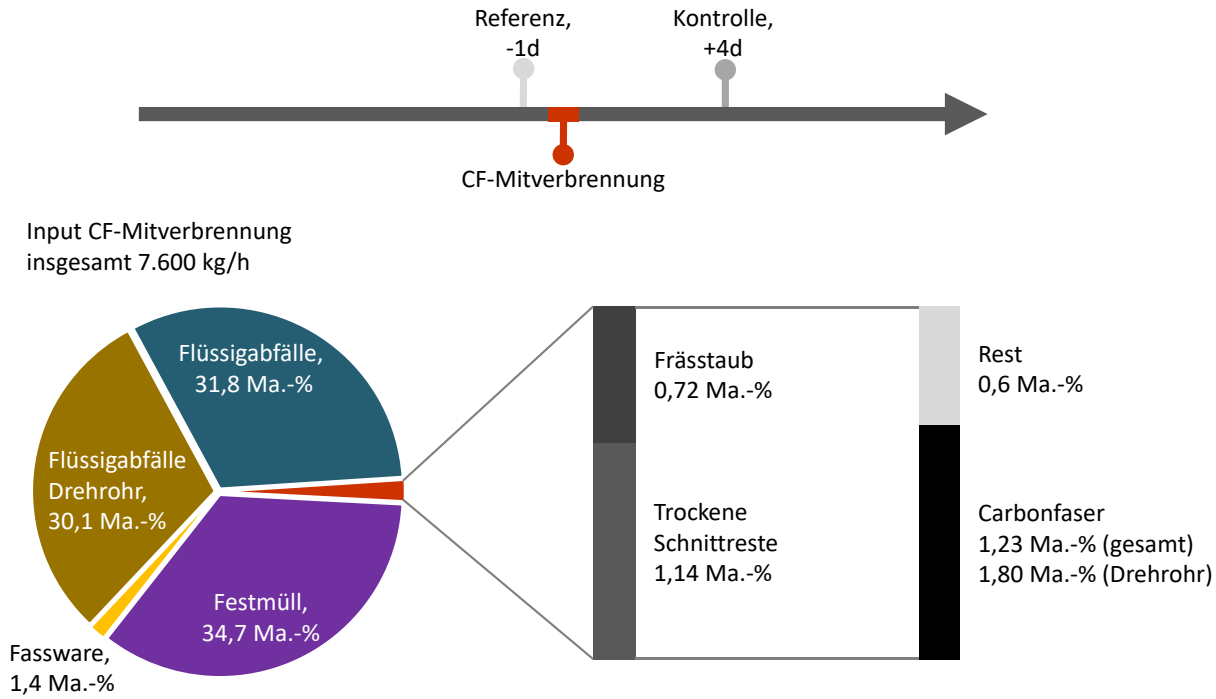


Quelle: Eigene Darstellung.

4.2.2.3 Sonderabfallverbrennungsanlage

Abbildung 76 zeigt eine Übersicht zum zeitlichen Verlauf der Versuchskampagne an der Sonderabfallverbrennungsanlage (SAV) Biebesheim und die Zusammensetzung der während der CF-Mitverbrennung eingesetzten Abfälle.

Abbildung 76: CF-Versuchskampagne an der SAV Biebesheim: Zeitlicher Ablauf und Inputmaterial.



Quelle: Eigene Darstellung.

Als Material wurden trockene Carbonfasern (Dry Fibre) und Frässtäube verwendet. Die carbonfaserhaltigen Abfälle wurden in Säcken, die wiederum in Umkartons verpackt waren, aufgegeben. Die labortechnische Analyse der carbonfaserhaltigen Abfälle, in Verbindung mit dem

durchgesetzten Abfallmassenstrom, ergab, dass der Carbonfasergehalt bei 1,23 Ma.-% des insgesamt verbrannten Abfalls lag. Die Sonderabfallverbrennungsanlage Biebesheim verfügt über unterschiedliche Aufgabemöglichkeiten für Abfälle in das Drehrohr und die Nachbrennkammer. Nur bezogen auf die ins Drehrohr aufgegebenen Abfälle lag der Carbonfasergehalt bei der CF-Mitverbrennung bei etwa 1,82 Ma.-% (Abbildung 76).

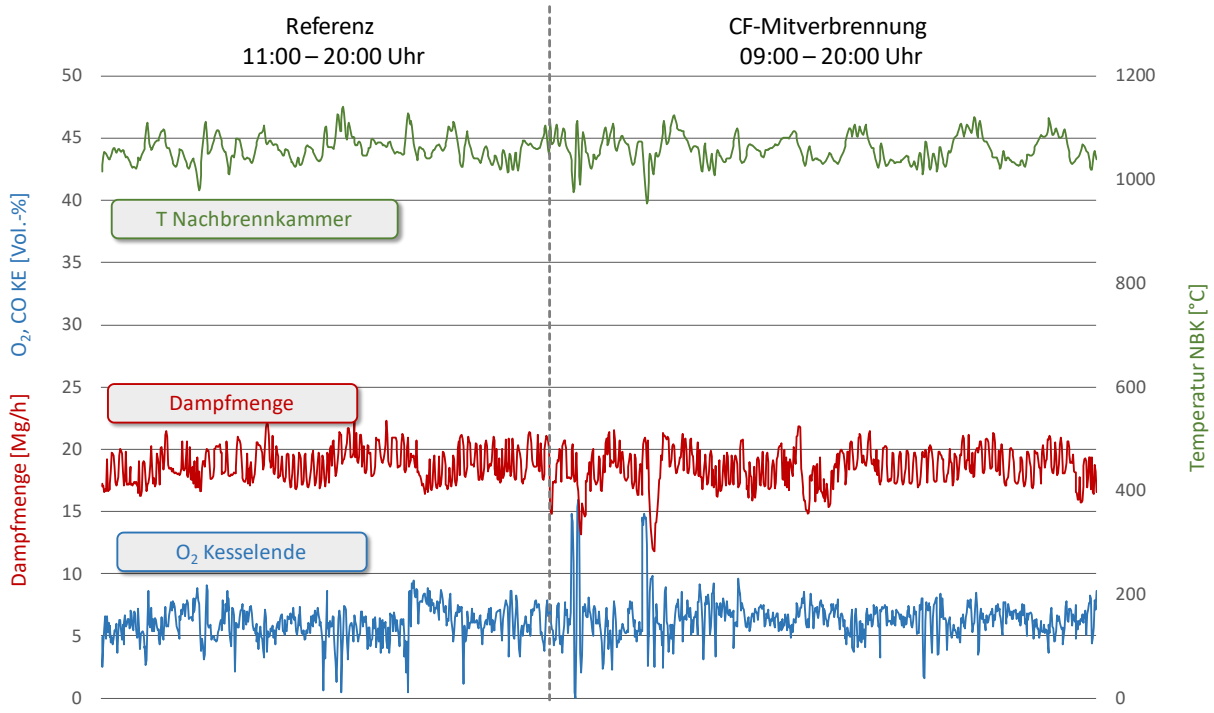
Die Mitverbrennung des carbonfaserhaltigen Abfalls konnte ohne Störungen oder Probleme durchgeführt werden. Der Abfalldurchsatz während Referenzmessung und CF-Mitverbrennung waren vergleichbar (Tabelle 25).

Tabelle 25: Abfalldurchsatz während der Versuchskampagne an der SAV Biebesheim [Mg/h].

Abfallart	Referenz	CF-Mitverbrennung
Aufgabe über Stirnwand		
Feste Abfälle	2,71	2,64
Fassware	0,42	0,25
Flüssigabfälle	2,59	2,29
CF-Abfälle	-	0,14
Aufgabe in Nachbrennkammer		
Flüssigabfälle	2,54	2,42
Summe	8,26	7,74

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Abbildung 77: Ist-Werte für Dampfmenge, O_2-Gehalt (Kesselende) und Nachbrennkammertemperatur bei Referenzmessung und CFK-Mitverbrennung an der SAV Biebesheim.



Quelle: Eigene Darstellung.

Unter Berücksichtigung der Heterogenität des Abfalls kann von einer sehr guten Vergleichbarkeit der Heizwerte und des Abfalldurchsatzes an beiden Versuchstagen ausgegangen werden. Zur Überwachung bzw. Beurteilung des Betriebs wurden Soll- und Ist-Werte der produzierten Dampfmenge, der Sauerstoffkonzentration am Kesselende und die Temperatur in der Nach-

brennkammer kontinuierlich erfasst (Abbildung 77). Die auftretenden Schwankungen sind moderat und für den Feuerungsbetrieb typisch.

4.2.2.3.1 Feste Rückstände

Die Beprobung der festen Rückstände konnten auf Grund einer Störung zu Beginn des Referenzversuchs nicht wie geplant erfolgen. Abweichend zur Planung konnte die Schlacke in der Folge lediglich über 6 h beprobt werden. Beim Versuch unter CF-Mitverbrennung war die Schlacke sehr stark mit Fasern durchsetzt, die zum Teil mit der Schlacke versintert waren. Die Klassierung bei 30 mm und anschließende Sortierung zeigte, dass das Überkorn fast ausschließlich aus Carbonfasern bestand (siehe Abbildung 78).

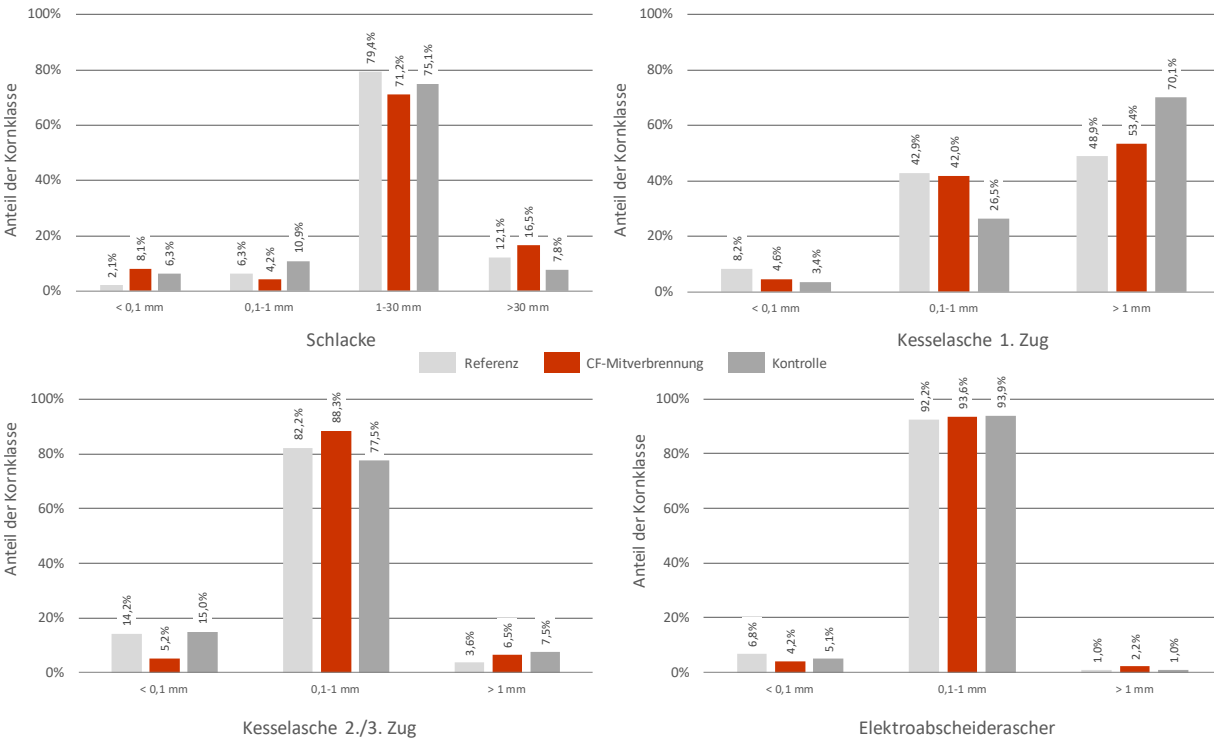
Abbildung 78: Schlacken im Versuchszeitraum Referenz (links oben) und CF-Mitverbrennung (rechts oben). Unten: aussortierte Metalle > 30 mm (links), Schlacke (Mitte) und aussortierte CF > 30 mm (rechts) beim Versuch unter CF-Mitverbrennung.

Quelle: Eigene Aufnahmen.

Abbildung 79 zeigt die massenbezogene Korngrößenverteilung der unterschiedlichen festen Rückstände aus den drei Versuchszeiträumen, die für die Bilanzierung herangezogen wurden.

Insgesamt stimmen die Kornverteilungen der einzelnen Versuchszeiträume gut miteinander überein. Lediglich bei der Kesselasche aus dem 1. Zug zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den Werten die im Kontrollzeitraum aufgenommen wurden gegenüber denen der anderen beiden Messzeiträume. Ein ursächlicher Zusammenhang mit der Carbonfasermitverbrennung ist hier jedoch nicht zu vermuten, die Beobachtung im Kontext des Berichtes also vernachlässigbar. Der im Vergleich zu Referenz und Kontrolle höhere Anteil der Schlackefraktion >30 mm beim Mitverbrennungsversuch liegt im großen Anteil unverbrannter Faserbestandteile begründet, die mit der Schlacke ausgetragen wurden.

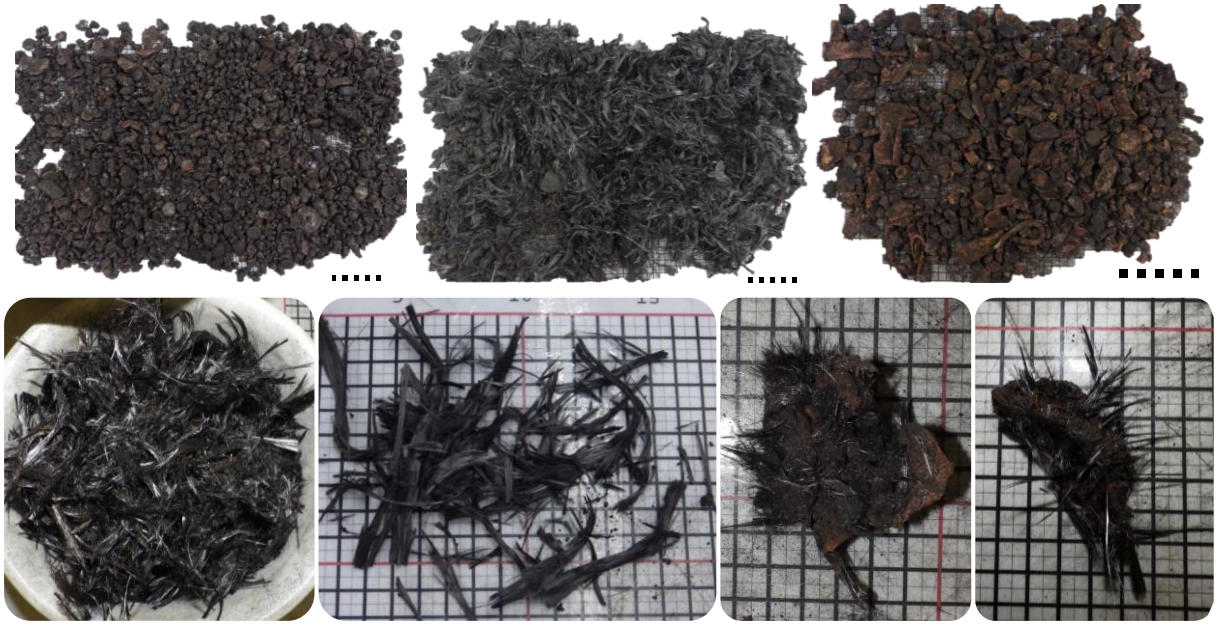
Abbildung 79: Korngrößenverteilung der festen Rückstände in den Versuchszeiträumen an der SAV Biebesheim (Bezugszustand jeweils trocken).



Quelle: Eigene Darstellung

Im weiteren Verlauf wurden die erzeugten Kornfraktionen analog zur Vorgehensweise bei den Versuchen an der Siedlungsabfallverbrennungsanlage aufbereitet und analysiert (vgl. hierzu auch Kapitel 4.2.2.2.1).

Abbildung 80: Oben: Aus Schlacke erzeugte Kornfraktion 10-30 mm (vlnr: Referenz, CF-Mitverbrennung, Kontrolle). Unten: CF in Kornfraktionen 10-30 mm (beide Bilder links) und 1-10 mm (beide rechts), jeweils aus Mitverbrennung.

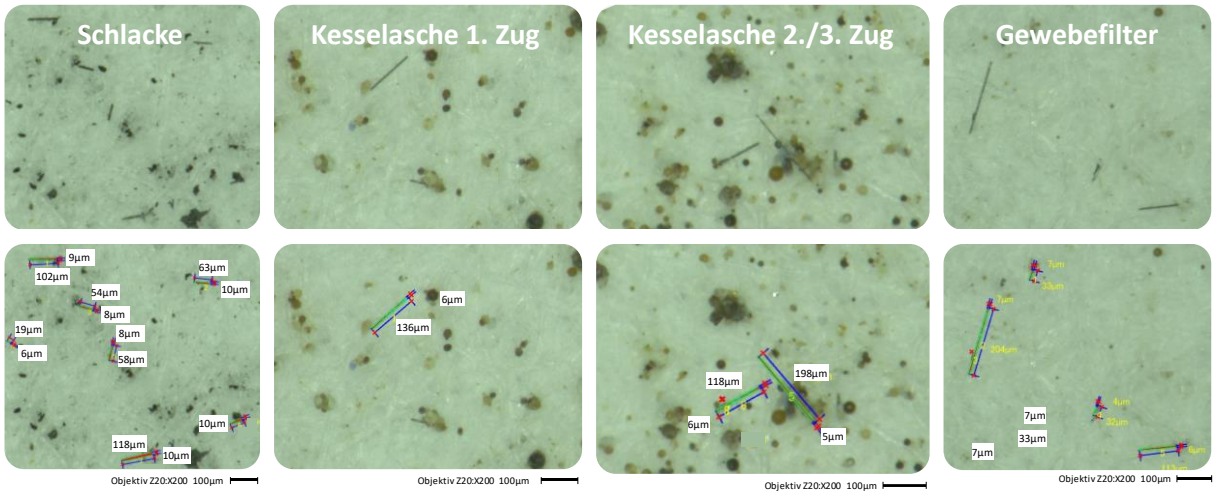


Quelle: Eigene Aufnahmen.

Für alle Versuchszeiträume wurde die Kornfraktion 0,1-1 mm der festen Rückstände auf Carbonfasern untersucht. Dabei wurden die Gesamtmenge und die Fasern mit WHO-Geometrie bestimmt. Bei allen drei Versuchszeiträumen fanden sich Carbonfasern in den festen Rückständen Schlacke, Kessel- und Elektrofilterasche (siehe Abbildung 81). Die Anzahl der während der CF-Mitverbrennung gefundenen und vermessenen Fasern lag in allen Proben (mit Ausnahme der Elektrofilterasche) deutlich (Faktor 6-40) höher als bei Referenz- und Kontrollmessung. In allen Proben wurden, unabhängig vom Versuchszeitraum, nur vereinzelt CF mit WHO-Geometrie gefunden.

Der daraus berechnete Wert der Massenkonzentration von CF in den verschiedenen Rückständen liegt bei der CF-Mitverbrennung für die Schlacke im Bereich von etwa 0,3 Ma.-% und für die Elektrofilterasche 0,034 Ma.-%. Für die Kornfraktion 0,1-1 mm liegt der Gehalt an CF mit WHO-Geometrie während der CF-Mitverbrennung im ppm-Bereich, bei den anderen Versuchszeiträumen entsprechend darunter.

Abbildung 81: Beispiele für Carbonfasern in den festen Rückständen, Fraktion 0,1-1 mm, im Versuchszeitraum CF-Mitverbrennung.



Quelle: Eigene Aufnahmen.

Die Massenkonzentration an CF in der Kornfraktion < 0,1 mm liegt bei CF-Mitverbrennung in der Schlacke bei etwa 9 Ma.-%, in der Kesselasche des 1. Zugs bei etwa 0,3 Ma.-% bzw. des 2./3. Zugs bei etwa 530 ppm und in der Elektrofilterasche bei 0,4 Ma.-%. Die Anzahl der während der CF-Mitverbrennung gefundenen und vermessenen Fasern lag für die Schlacke etwa 2-mal, für die Kesselaschen etwa identisch und für die Elektrofilteraschen etwa 3-mal höher als bei der Referenz- bzw. Kontrollmessung.

Für CF mit WHO-Geometrie zeigt sich, dass deren Massenkonzentration in der Schlacke für alle drei Versuchszeiträume bei etwa 60-80 ppm liegt. In den Kesselaschen bewegt sich dieser Wert für alle Versuchszeiträume unter 14 ppm. Im Rückstand des Elektroabscheiders liegt die Konzentration bei CF-Mitverbrennung bei etwa 24 ppm und während der anderen beiden Zeiträume unter 10 ppm.

Die Carbonfasergehalte der Wäscherwässer lagen im Bereich weniger ppm. In den ersten beiden Stufen der nassen Abgasreinigung (Quenche und erste Füllkörperkolonne) lagen die Werte in den abfiltrierten festen Rückständen während der CF-Mitverbrennung bei 300-500 ppm im Feststoff.

Aus den mittels Lichtmikroskopie hinsichtlich Anzahl und Geometrie quantifizierten Carbonfasern wurde für jede Kornfraktion und alle Versuchszeiträume der Gesamtgehalt an Carbonfa-

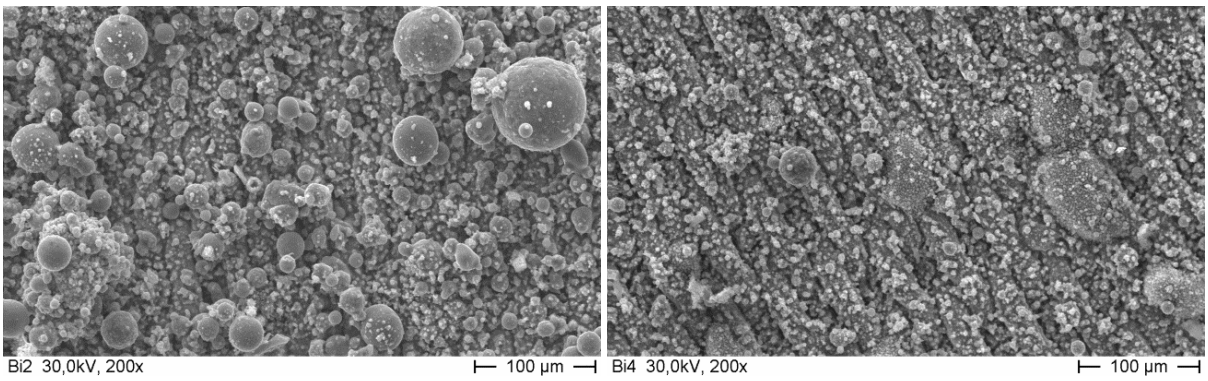
sern für den jeweiligen festen Rückstand ermittelt. Diese Gehalte wurden zur Anlagenbilanzierung herangezogen.

Die Daten zu den Fasermassen- und -anzahlkonzentrationen für CF und CF mit WHO-Geometrie sind im Anhang in Tabelle 39 und Tabelle 40 aufgeführt.

4.2.2.3.2 Gasphase

Die Messungen mittels PGNS erfolgten an zwei Messstellen während der Referenzmessung und während der CF-Mitverbrennung. Es wurden jeweils mehrere Proben an der gleichen Messstelle gewonnen. Zusätzlich wurde die Abgastemperatur an der Messstelle mit Hilfe eines Absaugpyrometers bestimmt. Die Temperaturen lagen mit ca. 1.000°C in der Nachbrennkammer und 900°C am Kesseleintritt dicht beieinander. Abbildung 82 zeigt REM-Aufnahmen der Partikelproben aus der Referenzmessung. Es sind größere, kugelförmige Partikel zu erkennen, sowie kleinere, hauptsächlich auf dem Draht des Gitternetzes oder auf größeren Partikeln klebende Partikel. Die größeren Partikel bestehen hauptsächlich aus silikatischen Verbindungen (Elementsystem Ca-Al-Si-Fe-(O)), die kleineren aus Cl-, S- oder P-haltigen Salzen von Natrium, Calcium, Kalium oder Zink. Aufgrund der geringen Temperaturdifferenz sowie der räumlichen Nähe der beiden Messstellen sind keine signifikanten Unterschiede ersichtlich. Bei der Referenzmessung konnten keine Fasern detektiert werden.

Abbildung 82: REM-Aufnahme einer Probe auf der Partikelgitternetzsonde aus der Referenzmessung an der SAV Biebesheim (links: Messstelle 1, rechts: Messstelle 2).



Quelle: Aufnahmen Professur für Energieverfahrenstechnik der TU Dresden

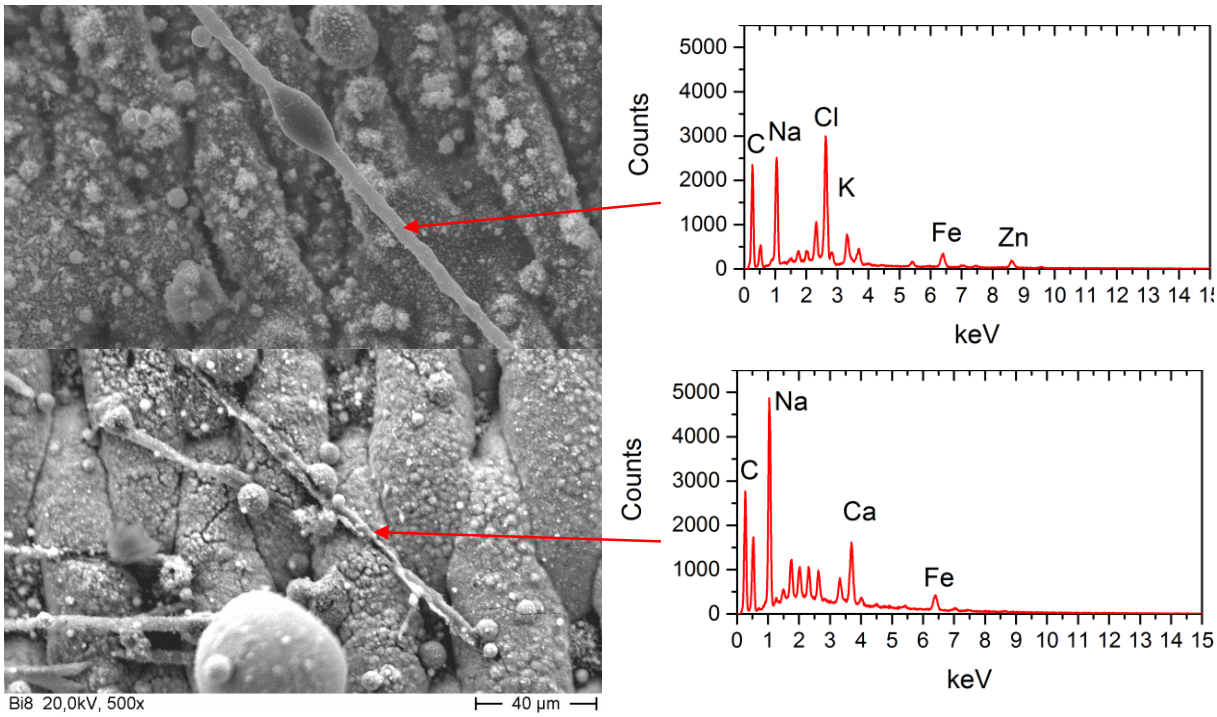
Bei der CF-Mitverbrennung zeigten die Partikel ein ähnliches Erscheinungsbild wie beim Referenzversuch. Zusätzlich wurden an beiden Messstellen Fasern auf der Partikelgitternetzsonde gefunden (siehe Abbildung 83). Die Fasern hatten einen Durchmesser von ca. 5 µm und Längen von über 100 µm, sowie starke Salzverkrustungen an der Oberfläche. Diese Salzverkrustungen erschweren die Identifizierung der Fasern mittels EDX, so dass nicht alle gefundenen Fasern eindeutig als Carbonfaser oder mineralische Faser identifiziert werden konnten. Bei den in Abbildung 83 gezeigten Fasern ist der Kohlenstoffpeak relativ deutlich ausgeprägt, sodass hier mit hoher Wahrscheinlichkeit Carbonfasern vorliegen.

Gravimetrische Staubmessungen im Abgasstrom erfolgten in Biebesheim an drei Messstellen. Tabelle 26 und Tabelle 27 zeigen die ermittelten Daten der gravimetrischen Staubmessungen am Kesselende während der Versuchskampagne. Bei den Referenzuntersuchungen wurde eine durchschnittliche Staubkonzentration von 7.520 $mg/m^3_{i.N., tr.}$ bestimmt, und während der CF-Mitverbrennung lag die Staubkonzentration etwas höher, bei 8.990 $mg/m^3_{i.N., tr.}$.

Diese Ergebnisse liegen sehr hoch und weit über den üblichen Staubbeladungen einer solchen Verbrennungsanlage. Ein möglicher Grund ist die Lage der Messstelle, die sich am Kesselende in der Einschnürung zur Abgasreinigung befand. Aufgrund der geometrischen Verhältnisse ist da-

von auszugehen, dass die Messachse direkt in der Hauptströmung des partikelbeladenen Abgasstroms lag. Eine alternative Messstelle war nicht realisierbar.

Abbildung 83: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum einer Probe der Partikelgitternetzsonde aus der CF-Mitverbrennung, (oben: Messstelle 1, unten: Messstelle 2).



Quelle: Aufnahmen des Projektspartners Professur für Energieverfahrenstechnik der TU Dresden.

Tabelle 26: Für die gravimetrische Staubmessungen am Kesselende erforderliche Abgasdaten während der Versuchskampagne an der SAV Biebesheim.

Parameter		Einheit	Versuchszeitraum	
			Referenz	CF-Mitverbrennung
Abgastemperatur		[°C]	264	280
Abgasfeuchte		[Vol-%]	22,44	29,75
Abgasgeschwindigkeit		[m/s] (i.B.)	3,71	3,6
Gasanalyse	O_2	[Vol-%] (tr., N.)	8	8
	CO_2	[Vol-%] (tr., N.)	10	10
	CO	[Vol-%] (tr., N.)	0,3	0,3

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Die Aufbereitung der Planfilter zur Bestimmung von Faserkonzentrationen bzw. Faseranzahl im Rohgas nach Kesselaustritt erfolgte analog zum Vorgehen an der Siedlungsabfallanlage Coburg (siehe Kapitel 4.2.2.2.2) und ist in Abbildung 84 dargestellt. Unter Berücksichtigung der gravimetrischen Staubkonzentrationen ergibt sich eine mittlere Faseranzahlkonzentration von etwa 7.350 $F/m^3_{i.N.}$ im Referenzversuch und 216.693 $F/m^3_{i.N.}$ bei der Mitverbrennung von CF. In beiden Fällen wurden keine Fasern mit WHO-Kriterium gefunden.

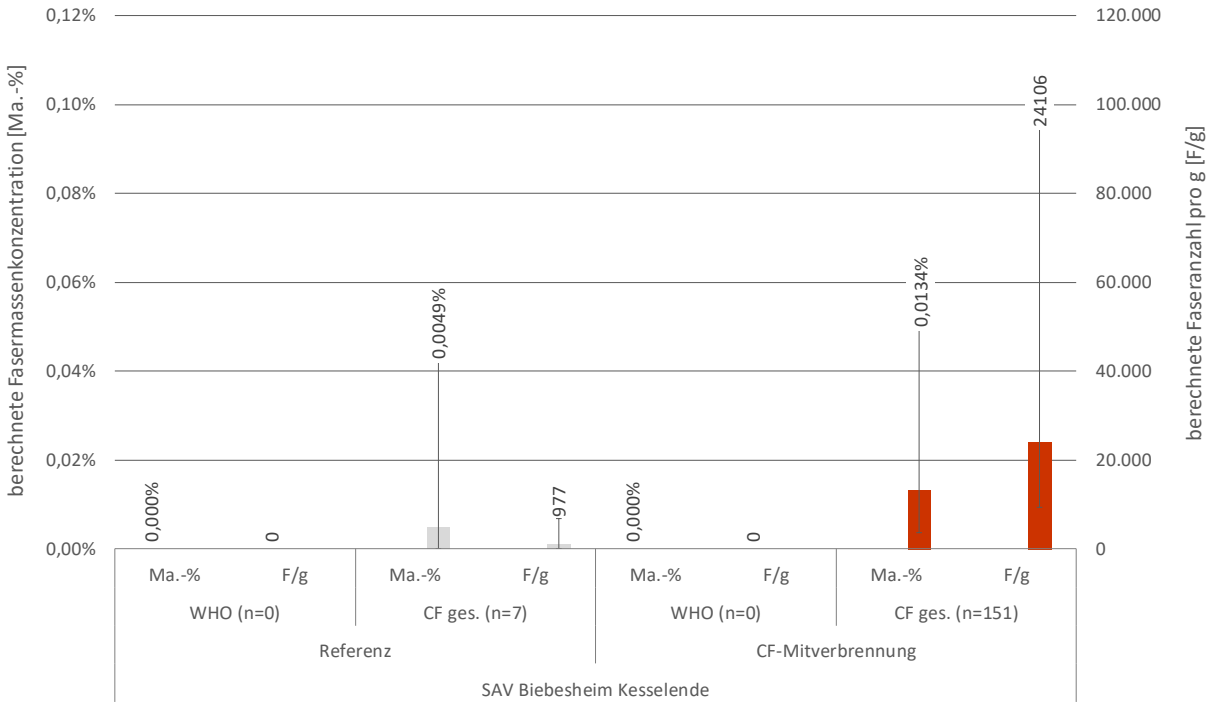
Tabelle 27: Staubkonzentrationen Kesselende SAV Biebesheim.

Versuchszeitraum	Datum	Messbeginn	Staubkonzentration [mg/m³, i.N., tr.]	
			Einzelwert	Mittelwert
Referenz	25.10.2017	11:51	5.898	7.520
	25.10.2017	14:03	7.202	
	25.10.2017	16:03	9.470	
CF-Mitverbrennung	26.10.2017	10:05	6.477	8.990
	26.10.2017	11:24	13.023	
	26.10.2017	13:57	990	
	26.10.2017	15:05	8.754	
	26.10.2017	16:37	10.999	
	26.10.2017	18:26	13.691	

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Im Rahmen der CF-Mitverbrennung zeigte der elektrische Abscheider keine Auffälligkeiten, was ggf. auf die Längenverteilung der ausgetragenen Carbonfasern zurückzuführen ist, die alle unterhalb 1 mm lagen

Abbildung 84: Ermittelte Faserkonzentration bzw. Faseranzahl der am Kesselende gewonnenen Planfilter in der SAV Biebesheim.



Quelle: Eigene Darstellung.

Die Abgasströme nach Wäscher und am Kamin wurden vom KIT beprobt. In Abbildung 85 (links) ist ein Planfilter einer Messung nach Wäscher mit Kondensat dargestellt. Die Kondensatbildung konnte durch eine erhöhte Temperierung des Filters verhindert werden.

Abbildung 85: Planfilter mit Wasserdampfkondensation bei Messung nach Wäscher (links), Impaktorscheibe mit Wasserdampfkondensation im Reingas am Kamin (rechts).

Quelle: Aufnahmen des Instituts für technische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie.

Die Staubkonzentration nach Wäscher lag, unabhängig von der CF-Zugabe bei 4 $mg/m^3_{i.N.,tr.}$. Bei der lichtmikroskopischen Untersuchung der Filter wurden keine Carbonfasern gefunden.

Am Kamin wurden mehrere Messungen durchgeführt, wobei auch nach einer Sammelzeit von 6 h die Beladung der Probenfilter im Bereich der Nachweisegrenze lag, was einer Partikelmassenkonzentration < 1 $mg/m^3_{i.N.,tr.}$ entspricht.

Die online Messungen mit dem ELPI am Kamin erfolgten zum Schutz des Analysators nach Verdünnung (mit einem Heißgasverdünnungssystem der Firma Palas, Typ KHG2010), um den Faktor 10. Da der ELPI bei Raumtemperatur betrieben wird, trat bei der ersten ELPI-Messung trotz 10-facher Verdünnung noch eine Wasserdampfkondensation hinter den Beschleunigungsdüsen der Impaktorscheiben auf, siehe Abbildung 85 (rechts). Durch leichte Temperierung des Impaktorgehäuses auf etwa 40°C konnte auch dieses Problem unterbunden werden.

In keiner der am Kamin gezogenen Proben wurden Carbonfasern nachgewiesen.

4.2.2.3.3 Bilanzierung

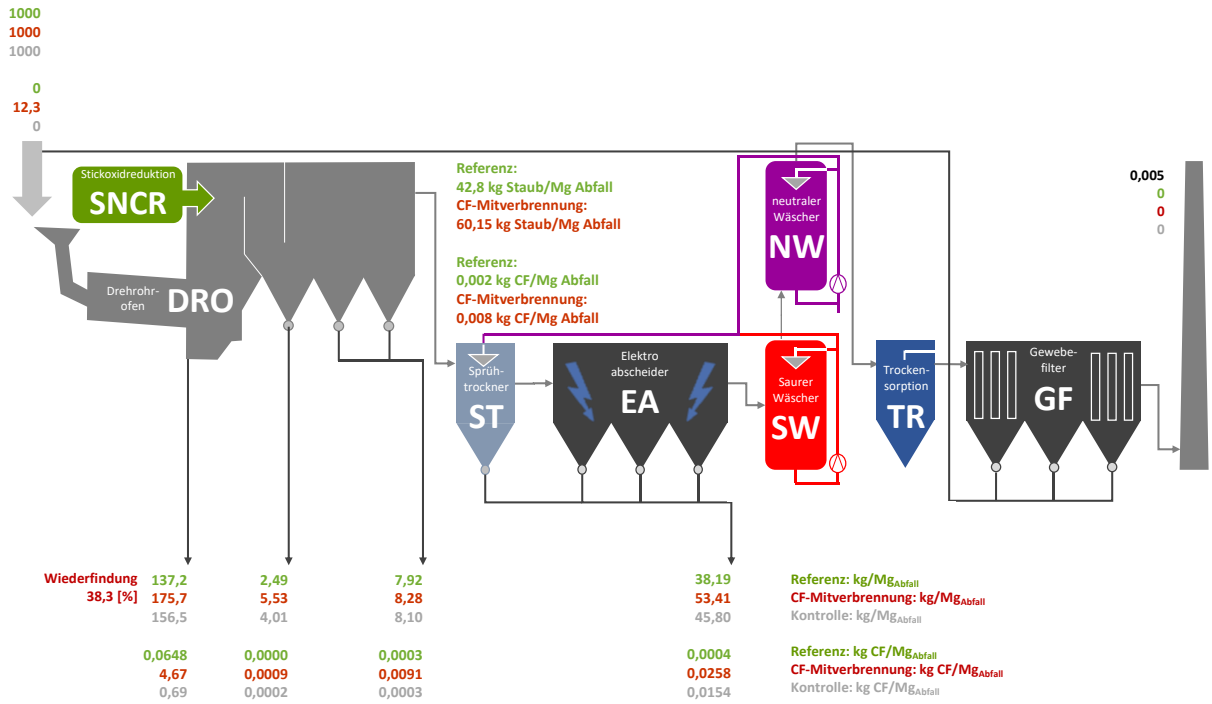
Die eingesetzten Abfallmengen, sowie vorgestellten Ergebnisse wurden zu Erstellung einer Massenbilanz genutzt. Die Massen der festen Rückstände wurden in den Versuchszeiträumen Referenz und CF-Mitverbrennung durch Wägung ermittelt. Während der Kontrolle war dies nicht möglich. Für die Bilanz wurde daher der Mittelwert aus den beiden anderen Versuchszeiträume verwendet.

Abbildung 86 zeigt die Massenbilanz für die festen Rückstände und die wiedergefundenen Carbonfasern. Die Wiederfindungsrate liegt bei etwa 38,3 Ma.-%. Faste alle Fasern (>99 %) finden sich in der Schlacke wieder.

Die über die gravimetrischen Staubmessungen ermittelten Carbonfasermengen liegen in der gleichen Größenordnung wie die über die Abgasreinigungsrückstände bilanzierten Werte.

Als Fazit aus den Untersuchungen kann festgehalten werden, dass die Umsetzung carbonfaserhaltiger Reststoffe in einer Sonderabfallverbrennungsanlage nur sehr unzureichend erfolgt. Etwa ein Drittel der aufgegebenen Carbonfasermenge wurde in der ausgetragenen Schlacke wiedergefunden. Wie im Fall der Siedlungsabfallverbrennungsanlage hält auch die Abgasreinigung der SAV alle im Abgasstrom befindlichen Carbonfasern sicher zurück.

Abbildung 86: Massenbilanzen der festen Rückstände und enthaltenen Carbonfasern für die drei Versuchszeiträume in der SAV Biebesheim.



Quelle: Eigene Darstellung.

4.2.2.4 Zementofenanlage

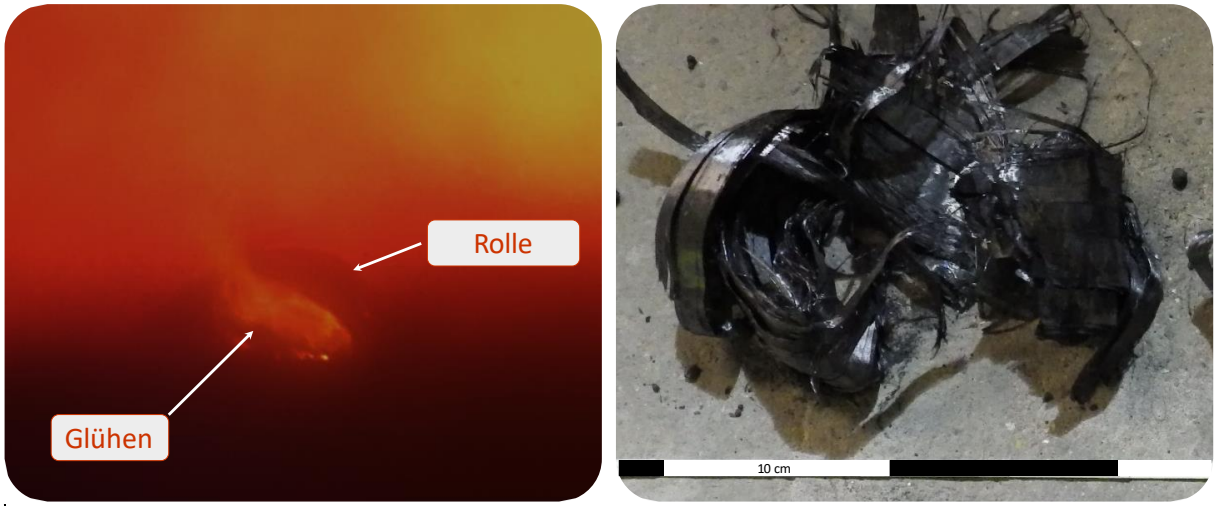
Bei den Untersuchungen zum Einsatz carbonfaserhaltiger Abfälle in der Zementofenanlage wurden die Aufgabepunkte Ofeneinlauf und Ofenbrenner betrachtet.

4.2.2.4.1 Aufgabe über den Ofeneinlauf

Der Test zur Aufgabe über den Ofeneinlauf wurde mit einer Rolle Prepreg-Material, gemeinsam mit einer PKW-Felge als Tracer, durchgeführt. Etwa 35 min nach Aufgabe wurden Teile der Rolle über die am Ende des Rostkühlers angebrachte Kamera identifiziert (siehe Abbildung 87, links). Die Rolle glühte noch im Inneren und es traten Flammen oberhalb der Rolle aus. Die Rolle war stark deformiert, aber in ihrer Form noch erkennbar. Mit bloßem Auge waren an der Rolle freigelegte Faserbündel zu erkennen, die sich durch die Luftführung im Klinkerkühler bewegten und zum Teil mitgerissen wurden. Kurz bevor die Rolle das Ende des Rostes erreichte, floss geschmolzener Klinker aus dem Inneren der Rolle. Etwa 53 min nach Aufgabe erreichten die Rückstände der Rolle das Ende des Rosts und fielen dort in den Walzenbrecher. Nach einer Abkühlungsphase von etwa 10 bis 15 min wurden die Rückstände entnommen. Durch die starke Deformation im Walzenbrecher war die ursprüngliche Form der Rolle nicht mehr erkennbar. Die folgenden Untersuchungen zeigten, dass zwar Fasern freigelegt wurden aber dennoch Kunststoffreste vorhanden waren (Abbildung 87, rechts).

Der Tastversuch zur Aufgabe grobstückigen Materials über den Ofeneinlauf zeigte, dass diese Form der Aufgabe für CFK, ohne eine vorherige Zerkleinerung, für das Material ungeeignet ist. Die Zugabe zerkleinerten Materials über den Ofeneinlauf erschien nicht zielführend. Daher wurden die weiteren Untersuchungen unter Zuführung von vorzerkleinertem Material über den Ofenbrenner durchgeführt.

Abbildung 87: Blick in den Rostkühler mit Rückständen der Prepreg-Rolle (links), grobstückige Reste der CFK-Rolle nach Behandlung im Walzenzerkleinerer (rechts).



Quelle: Eigene Aufnahmen.

4.2.2.4.2 Aufgabe über den Ofenbrenner

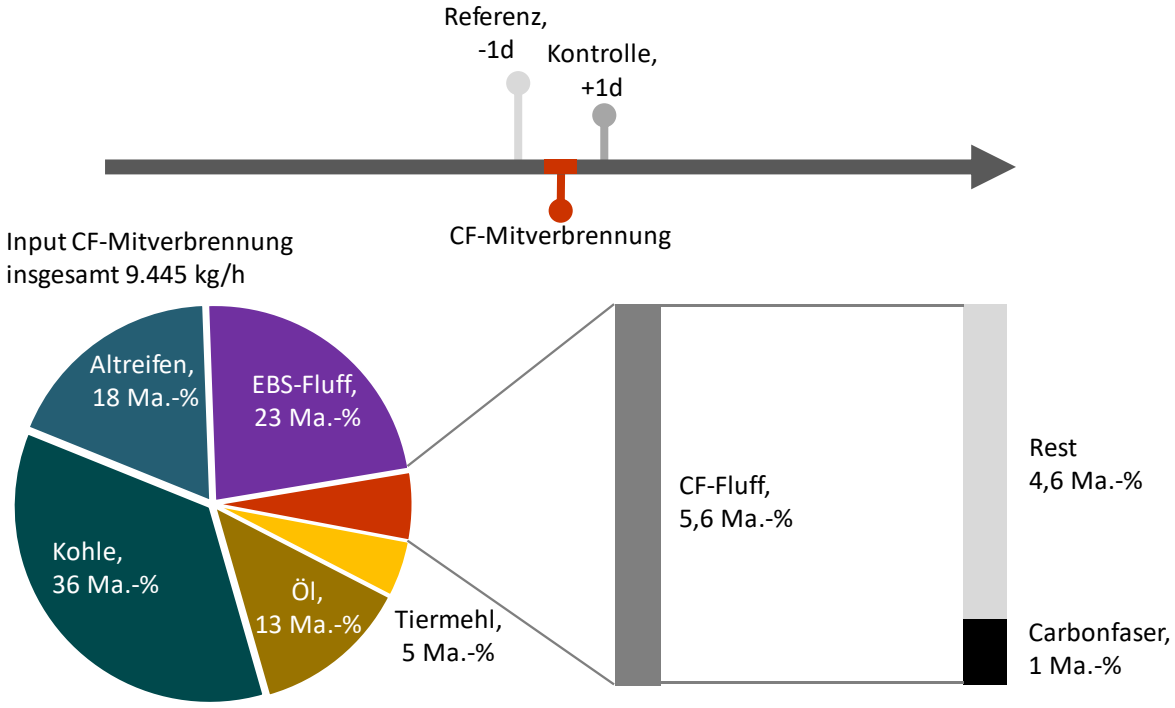
Die Aufgabe über den Ofenbrenner wurde im Rahmen von zwei Versuchskampagnen untersucht. In einem ersten Tastversuch erfolgte die Zugabe von etwa 400 kg CF-Fluff über zwei Stunden direkt aus einem Big Bag. Der CF-Fluff hatte damit einen Massenanteil von 13 Ma.-% an der insgesamt zugeführten Fluff-Menge. Der Betrieb der Anlage war dabei ohne Einschränkungen möglich. Die entnommenen Proben wurden anschließend durch das TEER qualitativ auf potenzielle Fasern untersucht. Dabei wurden keine Fasern festgestellt. Auch bei Untersuchungen des Klinkers im Labor des VDZ wurden keine Fasern identifiziert. Nach dieser erfolgreichen Voruntersuchung konnte eine zweite ausführlichere Versuchskampagne durchgeführt werden.

Die zweite Kampagne wurde, analog zu den Versuchen an den Abfallverbrennungsanlagen, in die Versuchszeiträume Referenz, CF-Mitverbrennung und Kontrolle eingeteilt. Abbildung 88 zeigt den zeitlichen Ablauf und den Brennstoffinput der Versuche.

Der Vergleich der charakteristischen Ofentemperaturen und der Sauerstoffkonzentrationen während der beiden Versuchszeiträume Referenz und CF-Mitverbrennung in Abbildung 89 zeigt vergleichbare Verläufe. Die moderaten Schwankungen sind typisch für den normalen Betrieb. Es kann also von einem stationären, vergleichbaren Zustand während der beiden Versuchszeiträume ausgegangen werden.

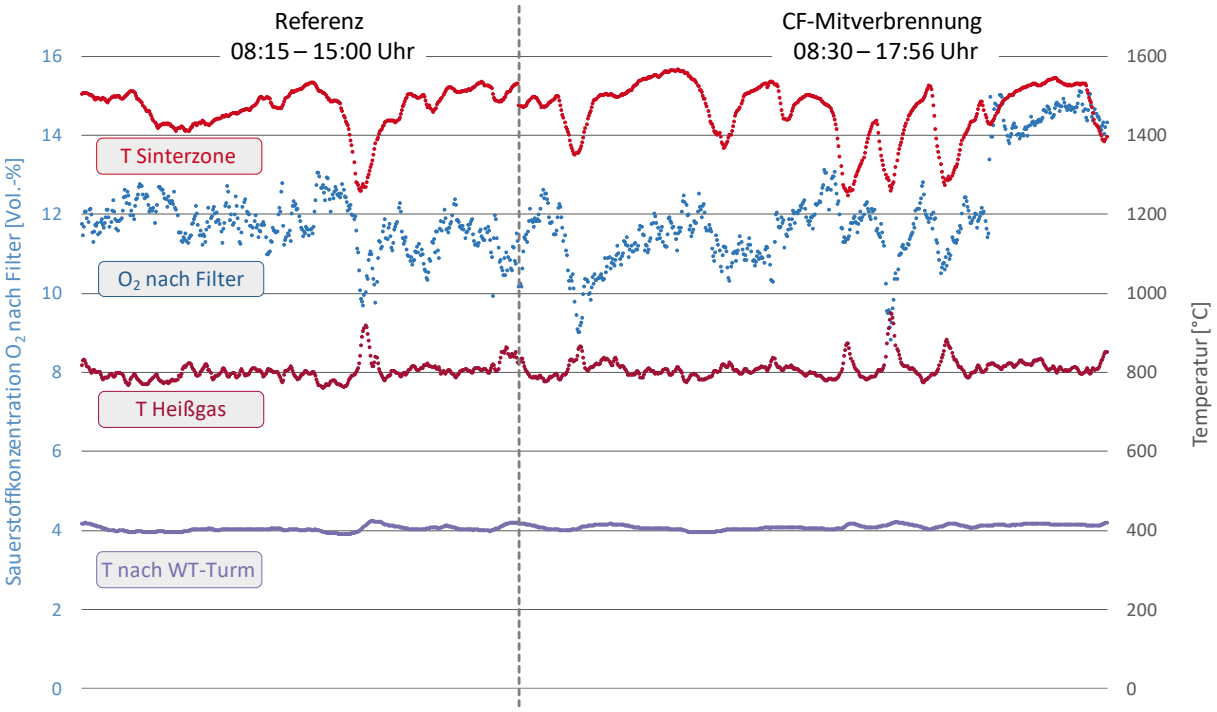
Abbildung 90 zeigt den Verlauf der aufgegebenen Brennstoffmengen. Im Normalbetrieb wird im Werk Paderborn aufbereiteter EBS-Fluff abwechselnd über zwei mögliche Zuführstellen aufgegeben. Da bei der CF-Mitverbrennung nicht der gesamte EBS-Fluff durch CF-Fluff ersetzt wurde, wurden beide Aufgabestellen gleichzeitig gefahren und gemeinsam über eine Bandwaage erfasst. Die in Abbildung 90 ausgewiesene Menge an Fluff gibt die Summe aus EBS- und CF-Fluff an. Es ist zu sehen, dass während der CF-Mitverbrennung zwischen 11:00 und 12:30 Uhr und ab 15 Uhr die Fluffmenge deutlich reduziert und durch Kohle ersetzt wurde. In diesem Zeitraum wurde lediglich CF-Fluff aufgegeben. Da die Drehzahl der Förderschnecke für die Zuführung des CF-Fluffs während der gesamten Betriebszeit nahezu konstant gehalten wurde, ist davon auszugehen, dass auch die Zugabe des CF-Fluffs über den gesamten Zeitraum der CF-Mitverbrennung relativ konstant mit dem ermittelten Wert von 604 kg/h erfolgte.

Abbildung 88: CF-Versuchskampagne im Zementwerk Paderborn: Zeitlicher Ablauf und Input.



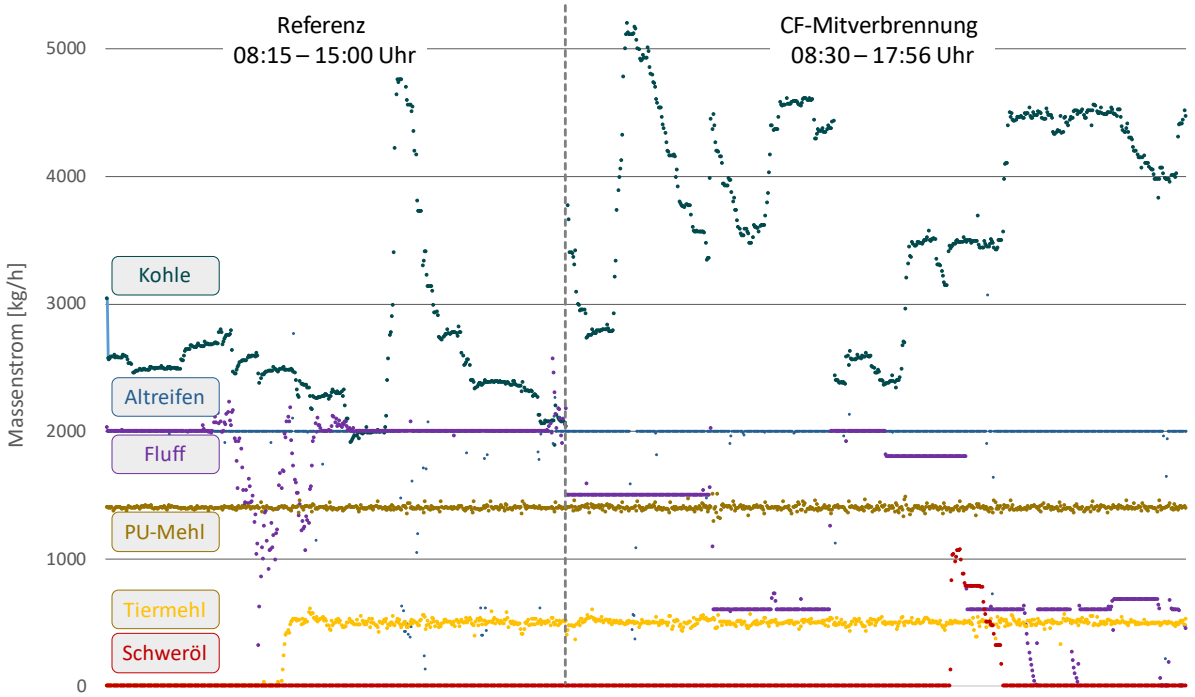
Quelle: Eigene Darstellung.

Abbildung 89: Charakteristische Betriebsparameter während Referenzmessung und CF-Mitverbrennung im Zementofen am Standort Paderborn (WT = Wärmetauscher).



Quelle: Eigene Darstellung.

Abbildung 90: Massenströme der verwendeten Brennstoffe während Versuchskampagne in der Zementofenanlage am Standort Paderborn.



Quelle: Eigene Darstellung.

4.2.2.4.2.1 Feste Rückstände

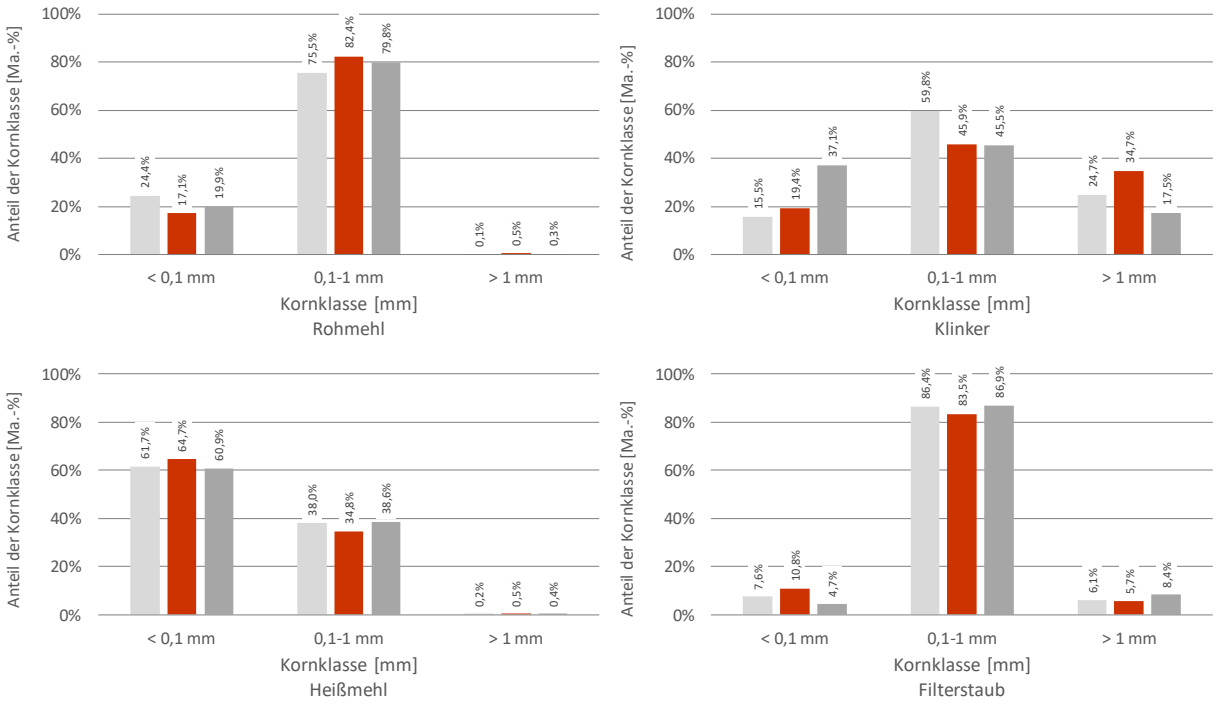
Die Beprobungen aller festen Rückstande und Produkte erfolgte planmäßig durch das Betriebspersonal. Am TEER wurden die Mischproben klassiert (siehe Abbildung 91). Der während der Kontrollmessung produzierte Klinker besaß einen deutlich höheren Feinanteil als jener der bei CF-Mitverbrennung erzeugt wurde. Dies kann verschiedene Gründe haben. Für die Bewertung des Einsatzes von CF-Fluff wird dieser Punkt jedoch nicht als kritisch angesehen.

Die einzelnen Kornfraktionen wurden auf Fasern untersucht. Bei der Sortierung des geringen Anteils > 1 mm wurden keine Carbonfasern gefunden.

Die Kornfraktionen 0,1-1 mm der einzelnen festen Rückstände wurden für alle Versuchszeiträume auf Carbonfasern untersucht. Für jeden der drei Zeiträume wurden Fasern im Rohmehl (13-41 ppm) und im Filterstaub (40-110 ppm) gefunden. Dabei konnten keine größeren Unterschiede zwischen den Versuchszeiträumen festgestellt werden. Im Klinker (2-30 ppm) und Heißmehl (14-150 ppm) wurden ebenfalls Fasern gefunden. Die Anzahl der Fasern in den Proben der CF-Mitverbrennung und Kontrolle lag bei diesen Produkten etwa 2-4 mal höher als bei der Referenzmessung.

In keiner der untersuchten Proben wurden, unabhängig vom Versuchszeitraum, signifikante Mengen an Carbonfasern mit WHO-Geometrie gefunden. Für die Kornfraktion < 0,1 mm traten ganz vereinzelt solche Fasern auf. Die ermittelten Massenkonzentrationen für Rohmehl und Filterstaub lagen dann je nach gefundener Faseranzahl und Geometrie bei 0-100 ppm. Im Fall des Klinkers basiert die Berechnung der ermittelten Massenanteile von 0,2 Ma.-% bei der CF-Mitverbrennung und 0,6 Ma.-% bei der Kontrollmessung auf jeweils nur einer einzelnen vermessenen Faser. Vor diesem Hintergrund könne die ermittelten Werte natürlich nicht ist als repräsentativ angesehen werden.

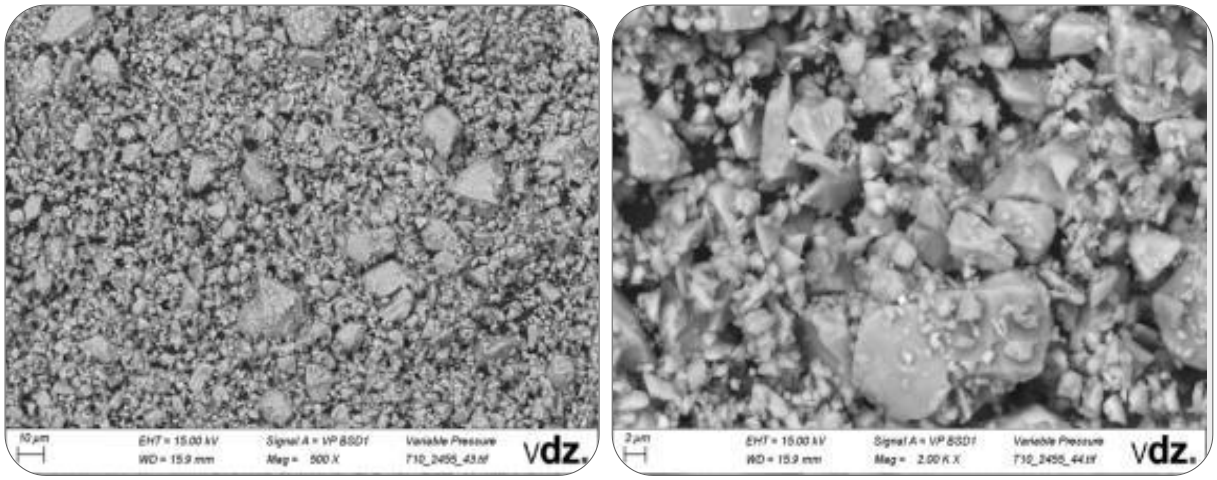
Abbildung 91: Korngrößenverteilung der festen Rückstände und Produkte im Zementwerk Paderborn (Bezugszustand jeweils trocken).



Quelle: Eigene Darstellung.

Mittels Lichtmikroskop wurden die gefunden Carbonfasern bezüglich Anzahl und Geometrie ausgewertet. So wurden die in jeder Kornfraktion vorliegenden Carbonfaseranteile für alle Messzeiträume im jeweiligen festen Rückstand ermittelt und diese Werte zur Anlagenbilanzierung herangezogen. Die Daten zu den Fasermassen- und -anzahlkonzentrationen für CF und CF mit WHO-Geometrie sind im Anhang in Tabelle 41 und Tabelle 42 aufgeführt.

Abbildung 92: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des Klinkers, der während der CF-Mitverbrennung produziert wurde.

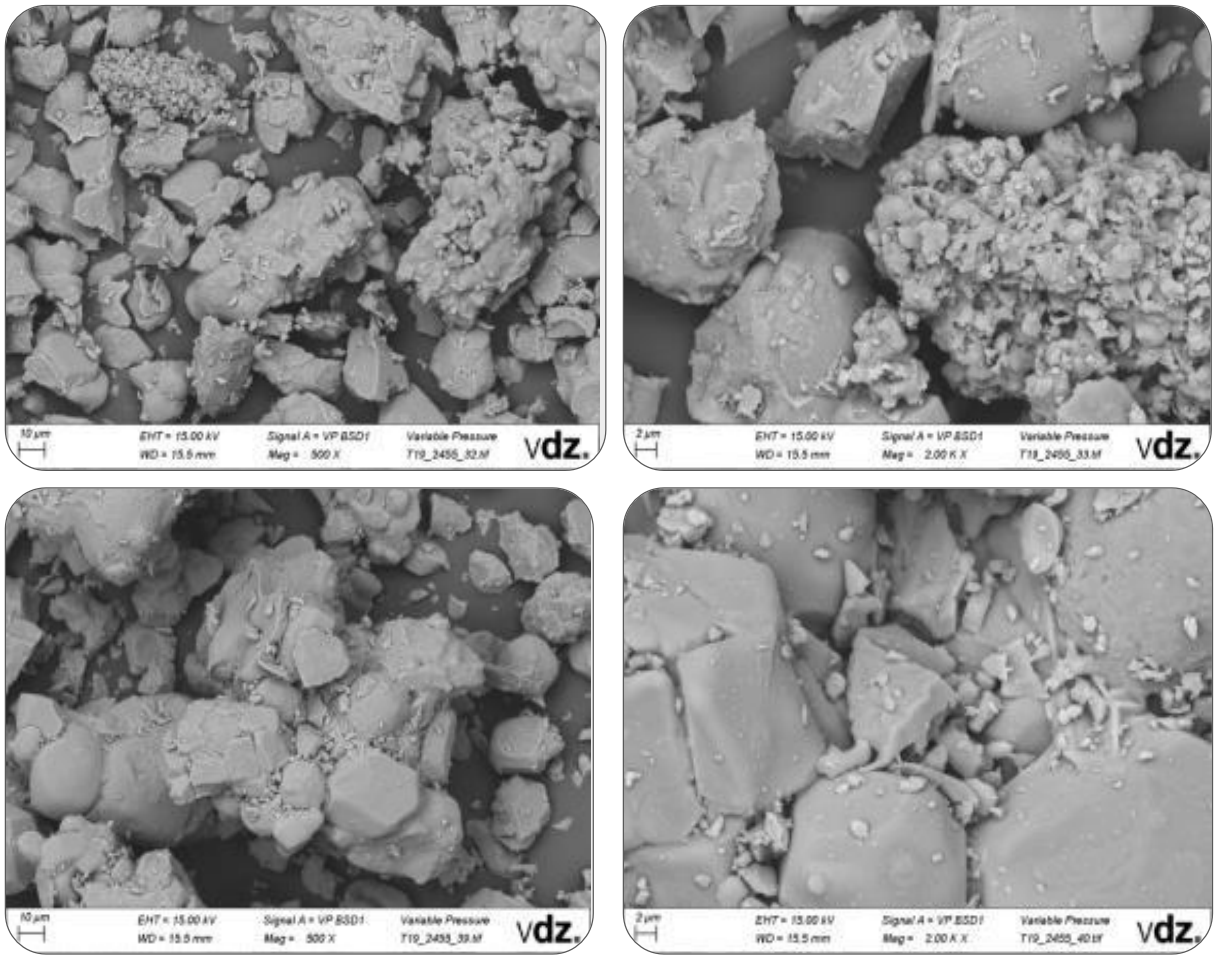


Quelle: Aufnahmen des Projektpartners VDZ gGmbH.

Parallel zu den Arbeiten am TEER wurden die festen Rückstände vom VDZ mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) auf das Vorhandensein von Carbonfasern untersucht. Es wurde jeweils eine belegte Fläche von 2 cm^2 betrachtet.

Die REM-Untersuchungen wurden an einer gemahlenen Klinkerprobe (beispielhafte Aufnahmen siehe Abbildung 92) und an nicht weiter behandeltem Klinkerstaub (beispielhafte Aufnahmen siehe Abbildung 93) durchgeführt, um einer möglichen Zerkleinerung von vorhandenen Carbonfasern und damit einer Verfälschung der Ergebnisse vorzubeugen. Weiterhin wurden der Filterstaub und das Heißmehl mittels REM-Aufnahmen auf CF untersucht (Abbildung 94 und Abbildung 95).

Abbildung 93: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Klinkerstaubs (oben Referenz, unten CF-Mitverbrennung).



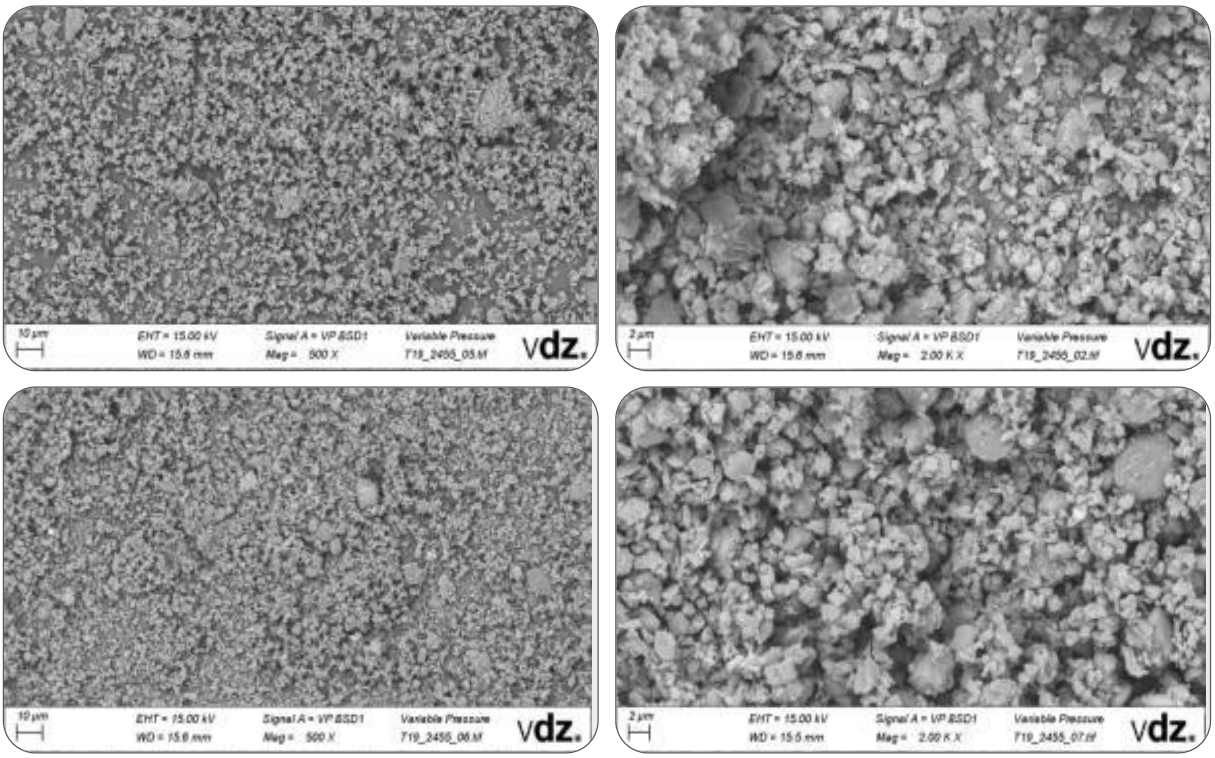
Quelle: Aufnahmen des Projektpartners VDZ gGmbH.

Die Probenahme des Rohmehls erfolgte vor der Aufgabe in den Wärmetauscherturm, da bei Rückführung von Filterstäuben in das Rohmehlsilo ein Eintrag von Carbonfasern befürchtet wurde.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie konnten in keiner der Rohmehlproben Carbonfasern festgestellt werden (beispielhafte Aufnahmen siehe Abbildung 96).

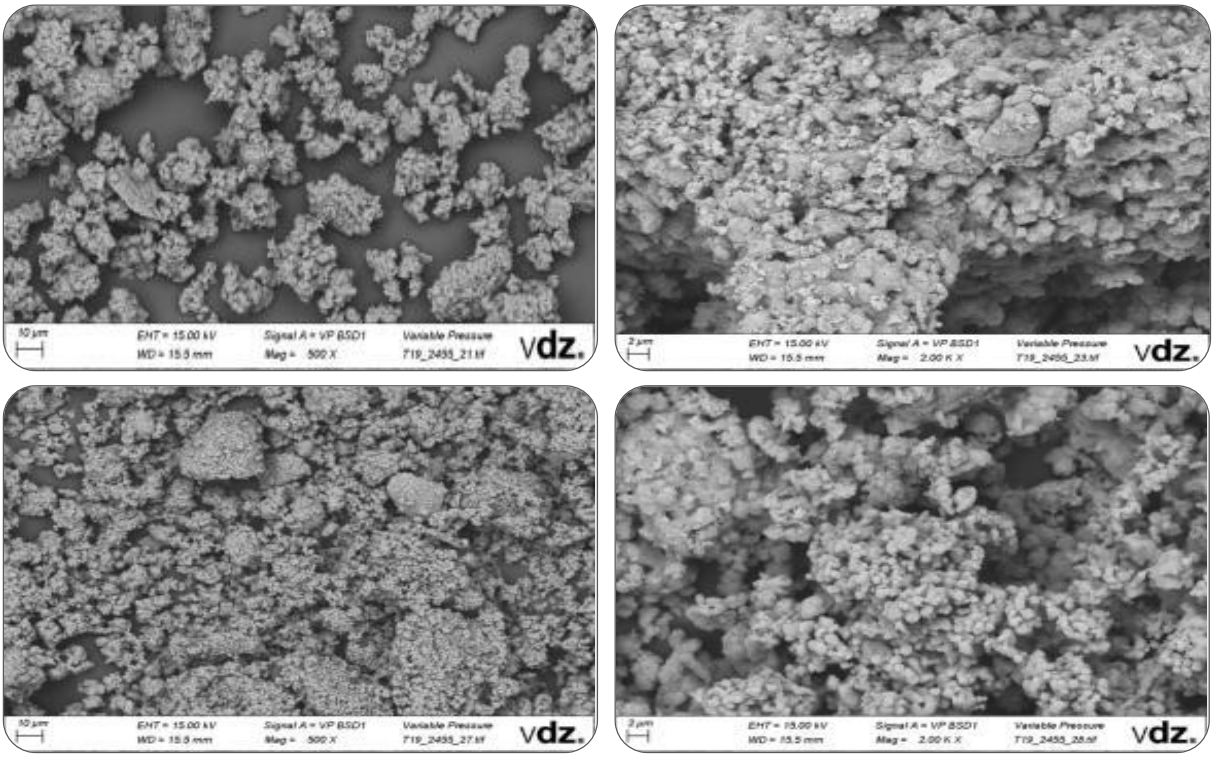
Im Rahmen weiterer Untersuchungen wurden die beprobten Feststoffe mit Mineralsäuren weitgehend aufgeschlossen und der unlösliche Rückstand abfiltriert. Da Carbonfasern in Mineralsäuren unlöslich sind, sollten möglicherweise vorhandene Fasern im unlöslichen Rückstand aufkonzentriert werden. Abbildung 97 zeigt die abfiltrierten Rückstände der Aufschlussproben. Es sind nur die Proben aus der CF-Mitverbrennung dargestellt.

Abbildung 94: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Filterstaubs (oben Referenz, unten CF-Mitverbrennung).



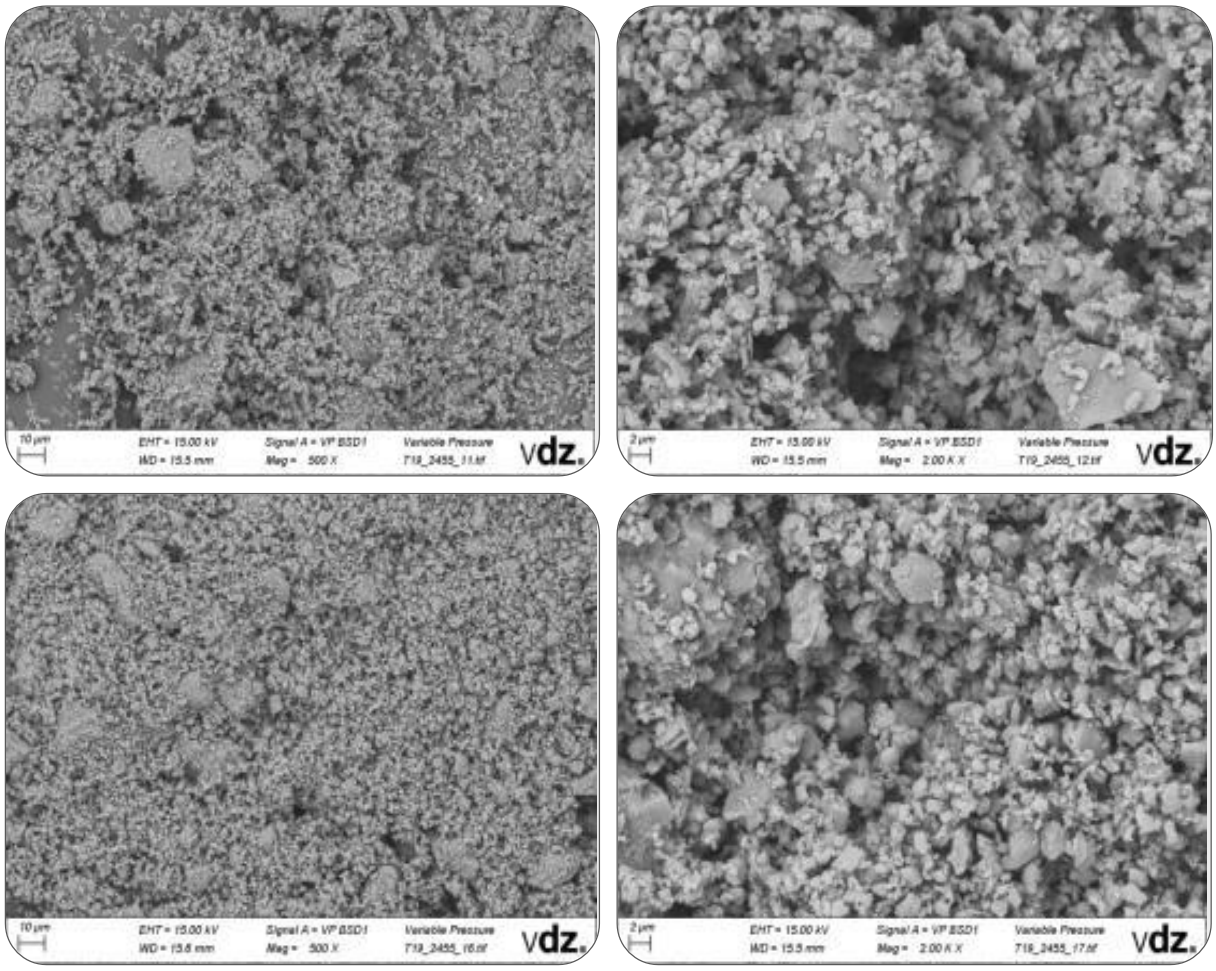
Quelle: Aufnahmen des Projektpartners VDZ gGmbH.

Abbildung 95: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Heißmehls (oben Referenz, unten CF-Mitverbrennung).



Quelle: Aufnahmen des Projektpartners VDZ gGmbH.

Abbildung 96: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Rohmehls (oben Referenz, unten CF-Mitverbrennung).



Quelle: Aufnahmen des Projektpartners VDZ gGmbH.

Bei keinem der unlöslichen Rückständen konnten Carbonfasern identifiziert werden.

Abbildung 97: Aufnahmen der unlöslichen Rückstände eines Mineralsäure-Aufschlusses mit HCl (vlnr: Klinker, Filterstaub, Heißmehl, Rohmehl).

Quelle: Aufnahmen des Projektpartners VDZ gGmbH.

4.2.2.4.2.2 Gasphase

In Tabelle 28 und Tabelle 29 sind die Daten der gravimetrischen Staubmessungen an der Rohgasmessstelle während der Versuchskampagne zusammengestellt. Bei der Referenzmessung wurde eine Staubkonzentration von 66 $g/m^3_{i.N., tr.}$ ermittelt, bei der CF-Mitverbrennung 77 $g/m^3_{i.N., tr.}$. Bei der Referenzmessung konnte aufgrund von Betriebsstörungen nur das Ergebnis einer Staubmessung in die Auswertung einbezogen werden (vgl. Tabelle 29). Aus den Einzelproben der beiden Messungen wurde jeweils eine Mischprobe gebildet, die auf Carbonfasern untersucht wurde.

Tabelle 28: Für die gravimetrische Staubmessungen erforderliche Abgasdaten an der Messstelle „Rohgas nach Wärmetauscherturm".

Parameter		Einheit	Versuchszeitraum	
			Referenz	CF-Mitverbrennung
Betriebszustand		-	Direktbetrieb	Direktbetrieb
Abgastemperatur		[°C]	240	240
Abgasfeuchte		[%] (i.N., f.)	14,9	14,7
Abgasvolumenstrom		[m³/h] (i.B., f.)	203.042	193.746
		[m³/h] (i.N., f.)	98.986	100.154
		[m³/h] (i.N., tr.)	84.233	85.447
Gasanalyse	O_2	[Vol.-%] (i.N., tr.]	7,0	5,5
	CO_2	[Vol.-%] (i.N., tr.]	24,2	25,3
	CO	[Vol.-%] (i.N., tr.)	<0,01	<0,01

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Tabelle 29: Ergebnisse der Staubmessungen an der Messstelle „Rohgas nach WT".

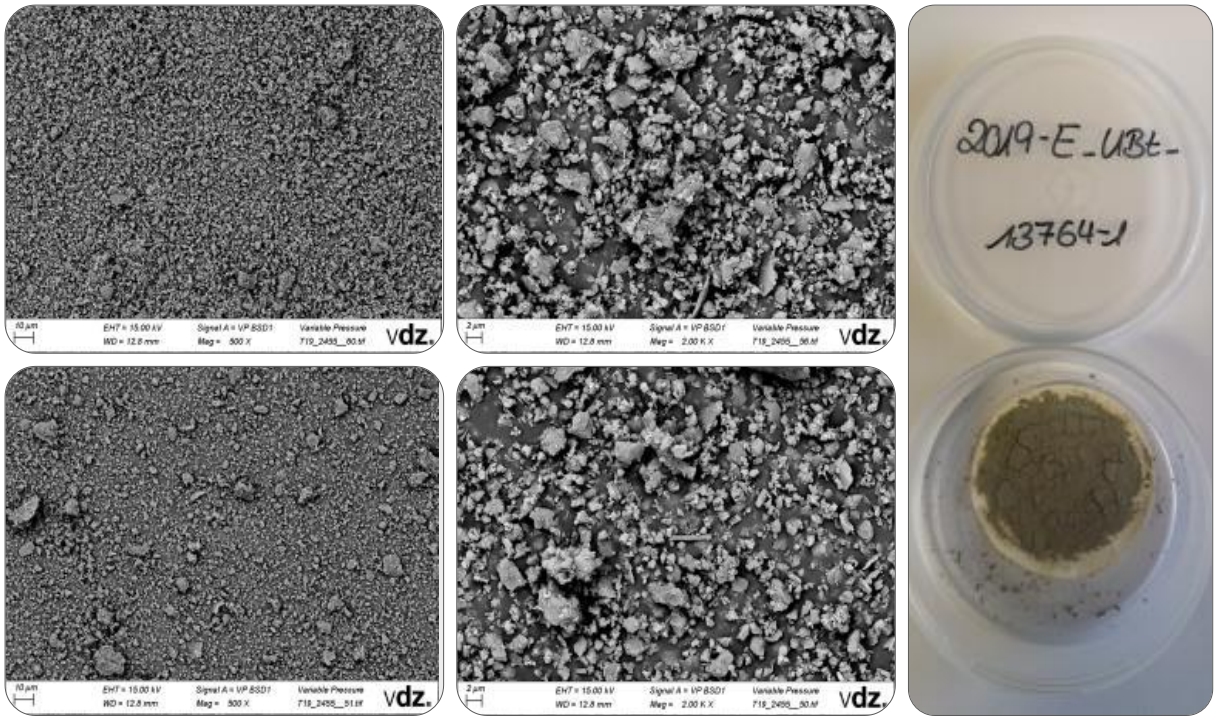
Datum	Messbeginn	Staubkonzentration, Einzelmessungen [g/m^3, i.N., tr.]	Staubkonzentration, Mittelwert [g/m^3, i.N., tr.]
Referenz	14:39	(157,5)	66
	14:58	65,9	
CF-Mitverbrennung	09:47	84,2	77
	10:09	70,1	
	11:23	72,7	
	12:54	74,6	
	14:03	82,2	

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Abbildung 98 zeigt REM-Aufnahmen der bei den Rohgas-Staubmessungen gesammelten Proben.

Auf keiner Aufnahme konnten Carbonfasern nachgewiesen werden. Auch nach Aufschluss konnten keine Carbonfasern im unlöslichen Rückstand des Rohgasstaubs identifiziert werden.

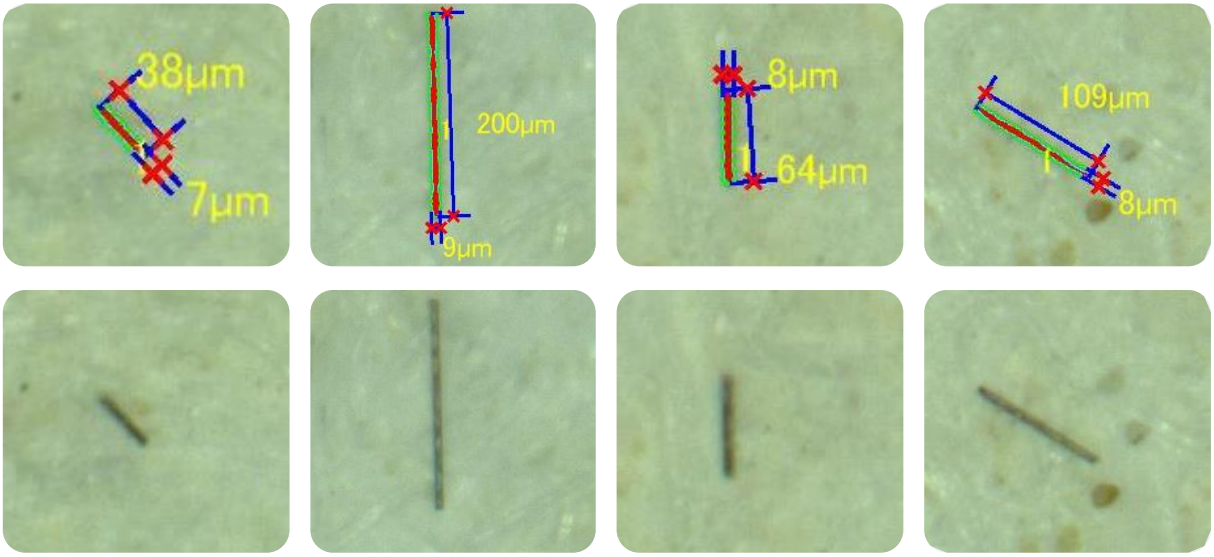
Abbildung 98: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Rohgasstäube (oben Referenz, unten CF-Mitverbrennung, rechts nach Aufschluss mit HCl).



Quelle: Aufnahme des Projektpartners VDZ gGmbH.

Am TEER wurden ebenfalls Untersuchungen von Mischproben des gewonnenen Staubes aus den Rohgasmessungen durchgeführt. Abbildung 99 zeigt die Faservermessung zur Ermittlung der Faserkonzentration. Während bei der Referenzmessung keine Fasern gefunden wurden, konnten bei der Carbonfaser-Mitverbrennung in allen Mischproben Fasern nachgewiesen werden. Die Hochrechnung der am Teer durchgeführten Untersuchungen ergab bei der ermittelten Staubbeladung von 77 $g/m^3_{i.N.,\,tr.}$ eine Faseranzahlkonzentration von 227.306 $F/m^3_{i.N.,tr.}$.

Abbildung 99: Beispiele von Carbonfasern im Rohgasstaub bei der CF-Mitverbrennung.



Quelle: Eigene Aufnahmen.

Die Staubmessungen im Reingas am Kamin ergaben an beiden Messtagen Staubkonzentrationen im Bereich zwischen 1 und 2 $mg/m^3_{i.N.,tr.}$. Die Planfilter wurden anschließend visuell auf das

Vorhandensein von Carbonfasern untersucht (siehe Abbildung 100). Auf keinem der Planfilter konnten Fasern festgestellt werden.

Tabelle 30: Ergebnisse der Volumenstrommessungen an der Messstelle im Reingaskamin.

Parameter		Einheit	Versuchszeitraum	
			Referenz	CF-Mitverbrennung
Betriebszustand		-	Direktbetrieb	Direktbetrieb
Abgastemperatur		[°C]	207	208
Abgasfeuchte		[%] (i.N., f.)	14,6	14,2
Abgasvolumenstrom		[m³/h] (i.B., f.)	254.700	261.300
		[m³/h] (i.N., f.)	140.600	144.100
		[m³/h] (i.B., tr.)	120.100	123.400
Gasanalyse	O_2	[Vol.-%] (i.N., tr.]	12,0	11,0
	CO_2	[Vol.-%] (i.N., tr.]	13,5	14,2
	CO	[Vol.-%] (i.N., tr.)	0,026	0,035

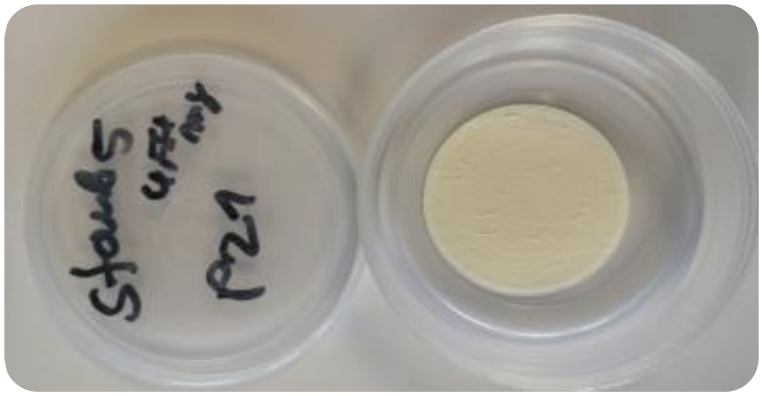
Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Tabelle 31: Staubkonzentration an der Messstelle im Reingaskamin.

Datum	Messbeginn	Staubkonzentration, Einzelmessungen [mg/m³, i.N., tr.]	Staubkonzentration, Mittelwert [mg/m³, i.N., tr.]
Referenz	11:05 h	1,7	1,7
	12:49 h	1,3	
	14:26 h	2,0	
CF-Mitverbrennung	09:04 h	1,1	1,2
	11:11 h	1,2	
	13:24 h	1,4	

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Abbildung 100: Planfilter aus den Reingas-Staubmessungen bei der CF-Mitverbrennung (Messung von 11:11 – 13:11 Uhr).



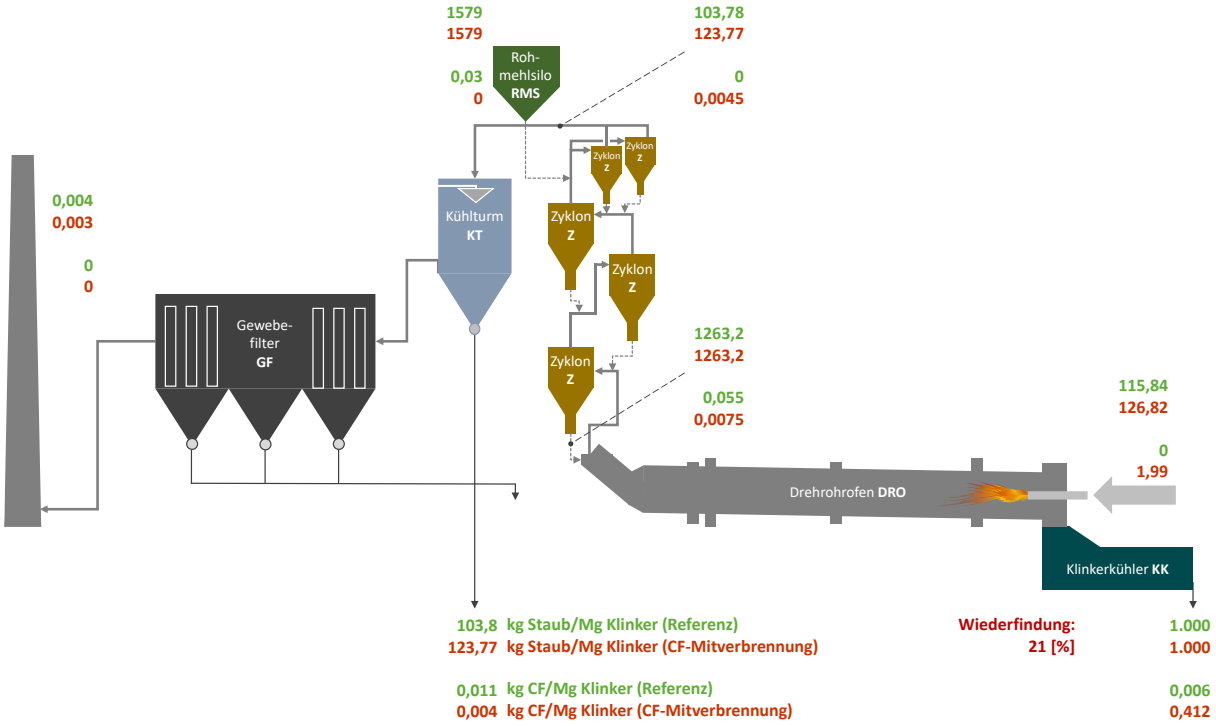
Quelle: Aufnahme des Projektspartners VDZ gGmbH.

4.2.2.4.2.3 Bilanzierung

Um den Verbleib der Fasern und die Verteilung auf die festen Rückstände und Abgasströme beurteilen zu können, wurde auch für den Zementofen eine Massenbilanz erstellt. Die Massen der

festen Rückstände wurden zum Teil von HeidelbergCement Paderborn im Prozessleitsystem erfasst. Durch Kombination mit den ermittelten Carbonfasergehalten in den einzelnen Materialien wurde daraufhin die Bilanz für die Versuchszeiträume Referenz und CF-Mitverbrennung erstellt (siehe Abbildung 101).

Abbildung 101: Massenbilanzen der festen Rückstände und enthaltenen Carbonfasern pro Mg produzierter Klinker, für die beiden Versuchszeiträume Referenz und CF-Mitverbrennung in der Zementofenanlage Paderborn.



Quelle: Eigene Darstellung.

Die Wiederfindungsrate beim Versuch unter Carbonfasermitverbrennung betrug etwa 21 Ma.-%. Fasern wurden fast ausschließlich im Klinker wiedergefunden. In der Abgasreinigung fielen nur 1,1 Ma.-% der gefundenen Carbonfasern an. Der für den Klinker ermittelte Anteil ist jedoch lediglich auf wenige vereinzelt gefundene Fasern zurückzuführen. In den Untersuchungen des VDZ und des beauftragten Labors wurden im REM überhaupt keine Fasern nachgewiesen.

Die Ergebnisse implizieren eine hohe Unsicherheit. Insgesamt kann aus den Untersuchungen keine Aussage über das Verhalten von carbonfaserhaltigen Abfällen in Zementofenanlagen, insbesondere im Dauerbetrieb, abgeleitet werden. Es ist weder absehbar ob es zu technischen Problemen kommt, noch ist eine Aussage möglich, ob eine Kontamination des Klinkers mit Carbonfasern stattfindet. Auch die Berechnung von Massenkonzentrationen auf Basis einer oder nur weniger gefundener Fasern ist problematisch und führt zu Fehleinschätzungen.

An den Probenahmestellen im Abgas wurden vereinzelt Fasern festgestellt, die in der Abgasreinigungsanlage sicher zurückgehalten wurden.

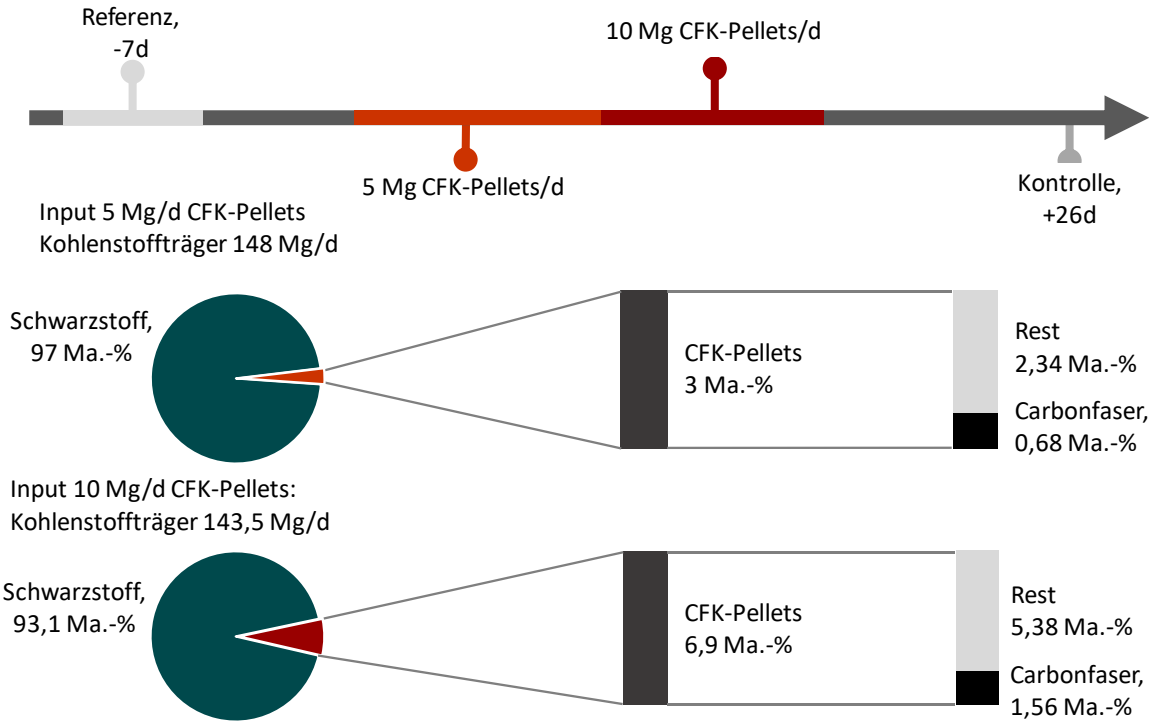
Zur Klärung der Frage, ob sich Zementöfen zur CF/CFK-Verwertung eignen, sollte eine Versuchskampagne unter mehrtägigem Einsatz von carbonfaserhaltigen Abfällen durchgeführt werden. Im Rahmen des Projekts war dies nicht möglich.

4.2.2.5 Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid

Die Versuchskampagne zum Einsatz von CFK-Pellets bei der Herstellung von Calciumcarbid umfasste vier Versuchszeiträume (Referenz, 5 Mg CFK-Pellets/d, 10 Mg CFK-Pellets/d und Kontrolle). Während der ersten drei Versuchszeiträume wurden neben der Beprobung der prozessspezifischen Feststoffe auch Messungen in den verschiedenen Gasströmen durchgeführt.

Der mittlere CF-Gehalt der verwendeten CFK-Pellets lag bei 22,4 Ma.-%. Daraus ergibt sich bei Zugabe von 5 Mg CFK-Pellets/d ein Carbonfasergehalt von etwa 0,68 Ma.-% in den Schwarzstoffen (0,27 Ma.-% im Möller). Die Zugabe von 10 Mg CFK-Pellets/d führt zu einem Carbonfasergehalt von etwa 1,56 Ma.-% im Schwarzstoff (0,63 Ma.-% im Möller). Abbildung 102 gibt einen Überblick über den zeitlichen Verlauf der Versuchskampagne und das verwendete Einsatzmaterial (Angabe bezogen auf den Anlageninput).

Abbildung 102: CF-Versuchskampagne im Elektroniederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung: Zeitlicher Ablauf und Inputmaterial

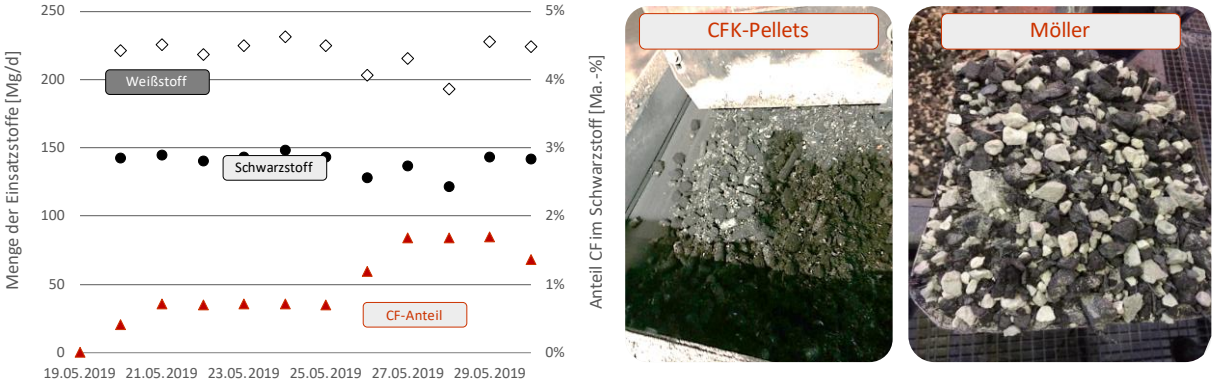


Quelle: Eigene Darstellung.

Abbildung 103 zeigt die Tagesmenge an Rohstoffen zur Herstellung von Calciumcarbid im Verlauf der Versuchskampagne. Für den Betrieb mit CFK-Pellets ist der Anteil an Carbonfasern im eingesetzten Schwarzstoff dargestellt.

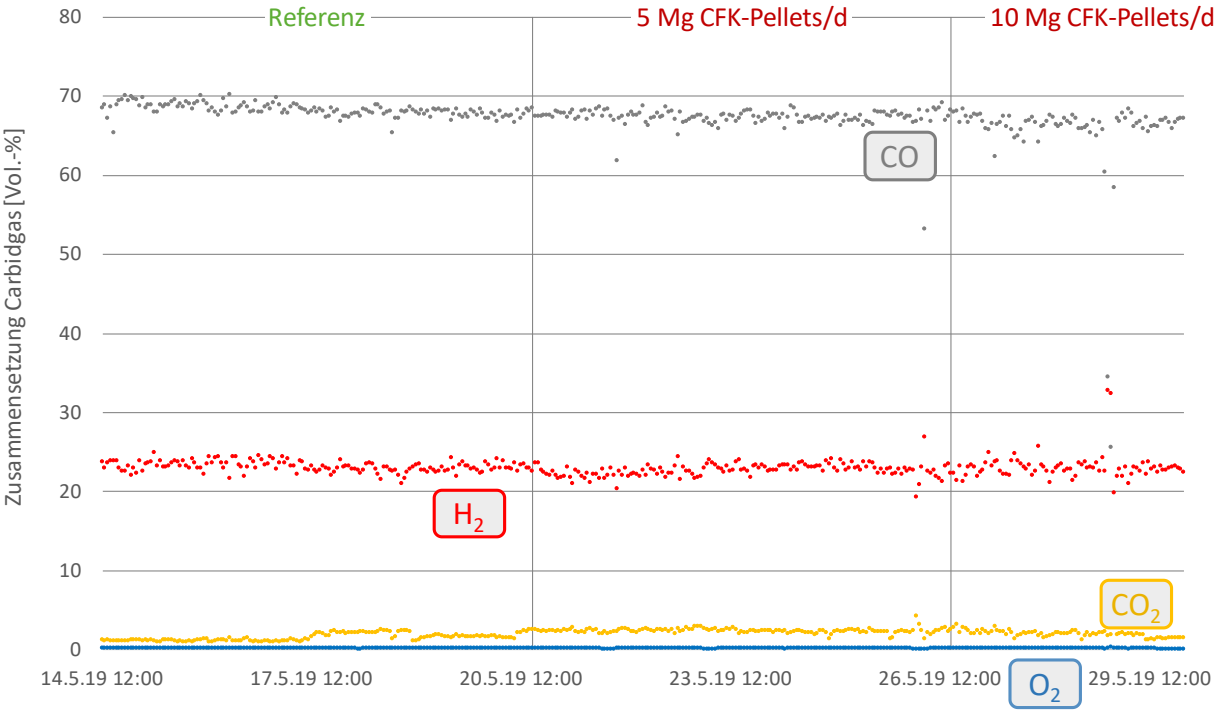
Abbildung 104 zeigt die Zusammensetzung des produzierten Carbidofengases im Verlauf der drei Versuchszeiträume. Es zeigte sich, dass der Betrieb durch den Einsatz von CFK-Pellets nicht beeinträchtigt wurde und sehr gleichmäßig verlief. Der CO_2-Gehalt stieg durch Zugabe der CFK-Pellets etwas an, da durch den Kunststoffeinsatz höhere Prozesstemperaturen im Heißgasfilter benötigt werden, die durch den Einsatz von Brennern erzeugt werden. Hierbei wird ein Teil des CO oxidiert. Ein Einfluss auf weitere Prozessparameter (Temperaturen, Kühl- und Sperrwassermengen, spezifischer Stromeinsatz oder Carbidgehalte) war (vermutlich auch auf Grund des kurzen Versuchszeitraums) nicht feststellbar.

Abbildung 103: Übersicht der eingesetzten Mengen an Rohstoffen und Carbonfasern (links), Mischung CFK-Pellets mit Schwarzstoff (Mitte) und fertige Möllermischung.



Quelle: Eigene Darstellung und Aufnahmen, Möller aufnahme des Projektpartners AlzChem Trostberg GmbH.

Abbildung 104: Übersicht der Carbidgaszusammensetzung (Stundenmittelwerte) während der drei Versuchszeiträume.



Quelle: Eigene Darstellung.

4.2.2.5.1 Feste Rückstände

Die Beprobung der prozessspezifischen Rückstände erfolgte planmäßig. Die Proben wurden entsprechend der vier Versuchszeiträume zu Mischproben vereint und anschließend für die Faseranalytik klassiert.

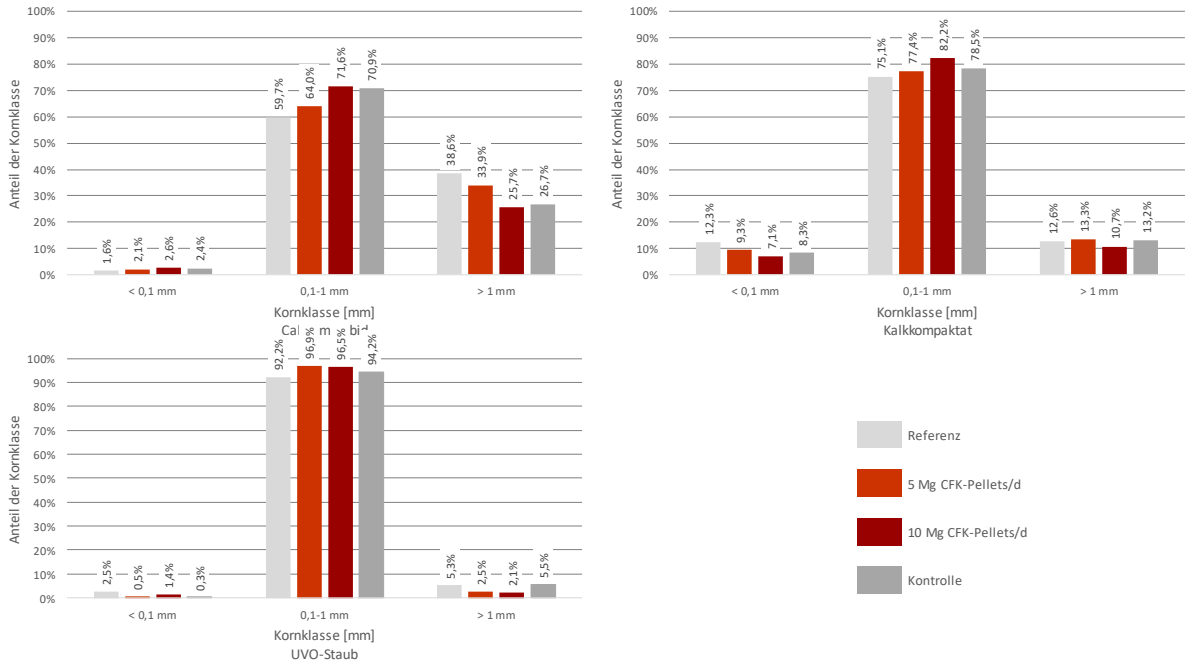
Bereits bei der Beprobung des UVO-Staubs im Betrieb konnten Faserablagerungen festgestellt werden (Abbildung 105).

Abbildung 105: Carbonfasern im UVO-Staub während der Verwertung von 10 Mg CFK-Pellets/d.

Quelle: Eigene Aufnahme.

Abbildung 106 zeigt die Massenanteile der jeweiligen Kornfraktionen in den drei prozessspezifischen Rückständen. Der Vergleich zeigt, dass keine größeren Abweichungen auftreten.

Abbildung 106: Korngrößenverteilung der prozessspezifischen Rückstände aus dem Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid.



Quelle: Eigene Darstellung.

Im Anschluss an die Klassierung wurden die Kornklassen einzeln auf Carbonfasern untersucht. Identifizierte Fasern wurden lichtmikroskopisch vermessen und bilanziert

In allen vier Versuchszeiträumen wurden im Kalkkompaktat und im UVO-Staub Carbonfasern nachgewiesen. Im Kalkkompaktat lag die Massenkonzentration zwischen 13 und 26 ppm, im UVO-Staub bei 0,2 Ma.-% (Zugabe von 5 Mg CFK-Pellets/d) und 0,54 Ma.-% (Zugabe von 10 Mg CFK-Pellets/d). Dieser Wert lag um das 17-50fache höher als bei den Referenz- und Kontrollmessungen (45-117 ppm).

In keiner Probe der Kornklasse 0,1-1 mm wurden (unabhängig vom Versuchszeitraum) Carbonfasern mit WHO-Geometrie gefunden.

Im Carbid der Kornfraktion <0,1 mm lagen die Massenkonzentration an Carbonfasern bei der Zugabe von 5 Mg CFK-Pellets/d bei etwa 5 ppm. Im Kalkkompaktat wurden 3.600 ppm erreicht und im UVO-Staub 1,3 Ma.-%. Die Zugabe von 10 Mg CFK-Pellets/d führte im Carbid zu etwa 410 ppm an CF, im Kalkkompaktat zu 2 ppm und im UVO-Staub zu 2,3 Ma.-%. In den Zeiträumen Referenz und Kontrolle lagen die Werte für den UVO-Staub um den Faktor 3-8 niedriger. Für Calciumcarbid und Kalkkompaktat bewegten sich alle Werte in einem ähnlichen Bereich. Unterschiede zwischen den Versuchszeiträumen waren nicht erkennbar.

Carbonfasern mit WHO-Geometrie wurden in der Kornfraktion unter 0,1 mm in allen Proben identifiziert, unabhängig vom Versuchszeitraum. Die Massenkonzentrationen lagen im Bereich von 10-14 ppm (UVO-Staub), 2-3 ppm (Kalkkompaktat) und 2-15 ppm (Calciumcarbid). Ein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Versuchszeiträumen war dabei nicht zu erkennen.

Im Gegensatz dazu wurden im Rahmen weiterer REM-gestützter Untersuchungen des UVO-Staubs < 0,1 mm CF mit WHO-Geometrie lediglich in den Versuchszeiträumen mit Einsatz von CFK-Pellets nachgewiesen. Die Konzentration lag bei 23 ppm (Zugabe von 5 Mg CFK-Pellets/d) und 54 ppm (10 Mg CFK-Pellets/d) und sind damit relativ identisch zu den lichtmikroskopischen Untersuchungen.

Auch die Rückstände der Absperrwässer – Schrägklärer und Bandfilter – wurden untersucht. Unabhängig vom Versuchszeitraum, fanden sich Carbonfasern in diesen Rückständen. Die Massenkonzentrationen bewegten sich im Bereich von 0-0,8 Ma.-%. Für das Bandfilter lagen sie bei 0 – 0,25 Ma.-%. Es wurden keine CF mit WHO-Geometrie gefunden.

Aus der Vermessung der Fasern im Lichtmikroskop (Anzahl und Geometrie) wurde wiederum die Bilanzierung für die Carbonfasern aufgebaut. Die Daten zu den Fasermassen- und -anzahlkonzentrationen für CF und CF mit WHO-Geometrie sind im Anhang in Tabelle 43 und Tabelle 44 aufgeführt.

4.2.2.5.2 Gasphase

Während der Experimente wurden an drei Messstellen gravimetrisch die Staubkonzentrationen mittels Teilstromentnahme auf Planfilter (für die Schwadenabluft im Rohgasstrom mit vorgeschaltetem Zyklon) ermittelt.

Tabelle 32 und Tabelle 33 zeigen die Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen im Ofengas nach dem Heißgasfilter. Der Vergleich der drei Versuchszeiträume zeigt, dass es zu einer deutlich höheren Filterbeladung während des Einsatzes der CFK-Pellets kam.

Bei den Untersuchungen in einer Thermowaage wurde beobachtet, dass bei Erreichen einer Temperatur von rund 400°C ein Großteil des gesammelten Materials verdampfte. Daher wurden die Filter zusätzlich bei 450°C ausgeheizt. Die anschließende Rückwaage der Filter zeigte einen durchschnittlichen Anteil an flüchtigen Bestandteilen von 80 bis 90 Ma.-%. Der Organikanteil ist vermutlich auf den Einsatz der abfallstämmigen Kunststoffe zur Herstellung der CFK-Pellets zurückzuführen. Die Erfahrungen des Betreibers im Rahmen früherer Untersuchungen mit Kunststoffzugabe ([160]) lassen einen Einfluss auf die Organikanteile im Ofengas vermuten. Die Beladung der Filter nach Abzug dieses flüchtigen Anteils lag für alle drei untersuchten Zeiträume in einem ähnlichen Bereich.

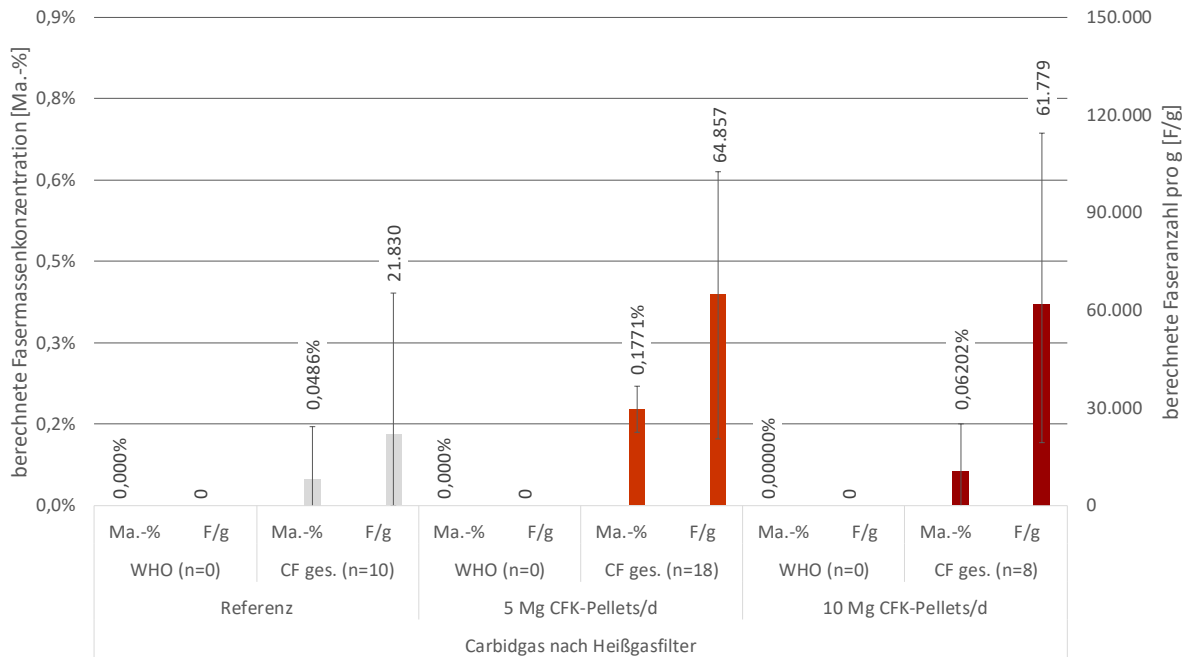
Tabelle 32: Randbedingungen für die gravimetrische Staubmessungen nach Heißgasfilter während der Versuchskampagne in der Calciumcarbidherstellung.

Parameter		Einheit	Versuchszeitraum								
			Referenz			5 Mg CFK-Pellets/d			10 Mg CFK-Pellets/d		
			14.05.2019	15.05.2019	16.05.2019	21.05.2019	22.05.2019	23.05.2019	27.05.2019	28.05.2019	29.05.2019
Abgastemperatur		[°C]	142	156	153	191	196	192	185	188	174
Abgasfeuchte		[Vol-%])	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Gasgeschw.		[m/s] (i.B.)	4,9	5,3	5,1	5,8	5,8	5,8	6,4	6,6	6,6
Gas	CO	[Vol-%] (i.N.,tr.)	69	70	69	68	66	67	68	66	58
	H_2	[Vol-%] (i.N.,tr.)	23	22	23	22	23	22	23	23	20
	CO_2	[Vol-%] (i.N.,tr.)	1	1	1	2	3	3	2	1	3
	O_2	[Vol-%] (i.N.,tr.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Die ausgeheizten Planfilter wurden hinsichtlich ihres Fasergehalts untersucht. Abbildung 107 zeigt die ermittelten Faserkonzentrationen bzw. die Faseranzahl nach Heißgasfilter in den drei untersuchten Versuchszeiträumen. In Verknüpfung mit den gravimetrisch erfassten Staubkonzentrationen ergeben sich mittlere Faseranzahlkonzentrationen von 146 $F/m^3_{i.N.}$ im Referenzversuch, 1.268 $F/m^3_{i.N.}$ bei Zugabe von 5 Mg CFK-Pellets/d und 736 $F/m^3_{i.N.}$ bei Zugabe von 10 Mg CFK-Pellets/d. In allen drei untersuchten Versuchszeiträumen konnten keine Fasern mit reduziertem Faserdurchmesser und damit auch keine WHO-Fasern nachgewiesenen werden.

Abbildung 107: Ermittelte Faserkonzentration bzw. Faseranzahl auf den Planfiltern im Carbidgas nach Heißgasfilter.



Quelle: Eigene Darstellung.

Des Weiteren wurde die Beladung der Schwadenabluft des Ofens durch das ITC vor und nach dem Gewebefilter mittels isokinetischer Probennahme nach VDI 2066 bestimmt. In Tabelle 34 sind die Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessung in der Schwadenabluft vor der Entstaubung dargestellt.

Tabelle 33: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen nach Heißgasfilter während der Versuchskampagne am Carbidofen (nach Ausheizen bei 180°C und 450°C).

Versuchszeitraum	Datum	Messbeginn	Staubkonzentration nach Ausheizen bei 180°C/2 h		Staubkonzentration nach Ausheizen bei 450°C/2 h	
			Einzelwert [mg/m³, i.N., tr.]	Mittelwert [mg/m³, i.N., tr.]	Einzelwert [mg/m³, i.N., tr.]	Mittelwert [mg/m³, i.N., tr.]
Referenz	14.05.2019	16:00	8,58	46,78	5,96	6,67
	14.05.2019	18:30	7,38		0,15	
	15.05.2019	11:41	91,88		5,14	
	16.05.2019	10:48	44,53		(-)	
	16.05.2019	12:23	81,52		15,43	
5 Mg CFK-Pellets/d	21.05.2019	14:45	81,36	161,58	7,1	19,55
	21.05.2019	17:08	115,00		9,72	
	21.05.2019	18:24	224,63		29,34	
	21.05.2019	19:46	157,96		(-)	
	22.05.2019	10:11	239,62		(-)	
	22.05.2019	11:03	177,00		11,9	
	22.05.2019	13:45	139,62		(-)	
	22.05.2019	14:43	157,22		12,29	
	22.05.2019	15:59	133,72		27,04	
	22.05.2019	16:52	148,01		33,11	
	23.05.2019	9:22	156,65		25,88	
	23.05.2019	10:24	208,22		(-)	
10 Mg CFK-Pellets/d	27.05.2019	11:10	41,01	107,15	3,02	11,91
	27.05.2019	12:04	133,87		9,64	
	27.05.2019	15:01	74,29		6,33	
	27.05.2019	15:56	128,73		12,66	
	27.05.2019	16:43	166,51		28,79	
	27.05.2019	17:40	61,85		(-)	
	28.05.2019	9:40	90,34		12,2	
	28.05.2019	10:25	102,29		9,67	
	28.05.2019	11:23	53,51		7,19	
	28.05.2019	15:32	100,61		6,69	
	29.05.2019	9:41	148,93		18,85	
	29.05.2019	10:28	183,91		15,93	

Quelle: Eigene Zusammstellung.

Tabelle 34: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen der Schwadenabluft vor Entstaubung bei der Calciumcarbidherstellung.

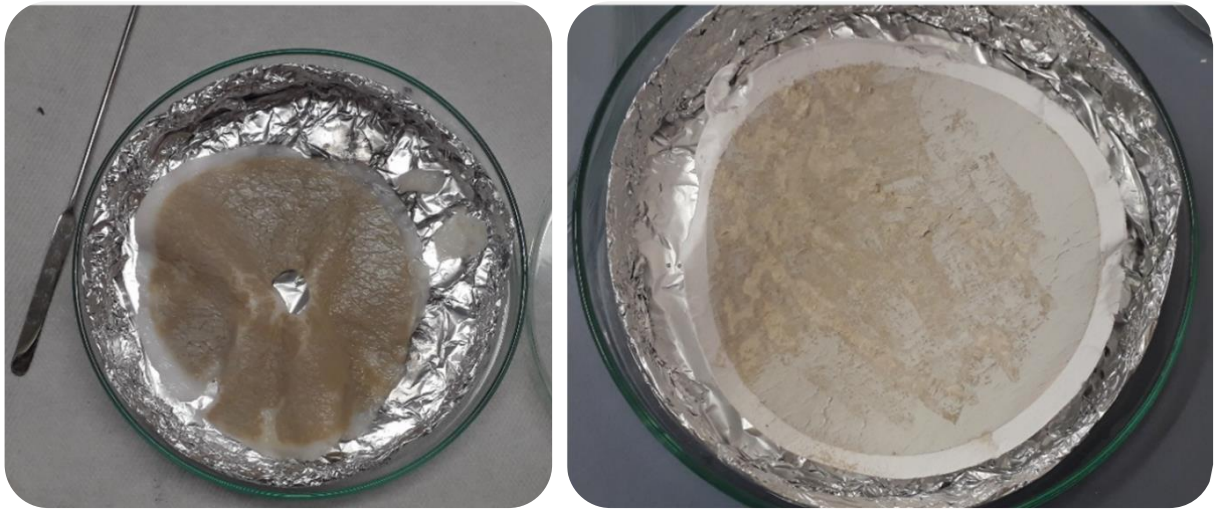
Versuchszeitraum	Datum	Uhrzeit	Staubkonzentration	
			Einzelwert [mg/m³, i.N., tr.]	Mittelwert [mg/m³, i.N., tr.]
Referenz	14.05.2019	11:01	654,6	487
	14.05.2019	13:36	312,8	
	14.05.2019	16:18	363,3	
	15.05.2019	9:34	383,6	
	15.05.2019	11:52	356,7	
	15.05.2019	14:20	433,3	
	15.05.2019	16:24	549,6	
	20.05.2019	15:42	838,6	
Zugabe von 5 Mg CFK-Pellets/Tag	21.05.2019	11:30	760,9	671
	21.05.2019	14:05	612,1	
	21.05.2019	16:47	1012,6	
	22.05.2019	9:25	634,9	
	22.05.2019	12:07	647,7	
	22.05.2019	15:50	667,1	
	22.05.2019	17:50	311,8	
	23.05.2019	8:44	562,6	
	23.05.2019	10:53	831,3	
Zugabe von 10 Mg CFK-Pellets/Tag	27.05.2019	9:43	385,8	353
	27.05.2019	12:00	353,9	
	27.05.2019	14:20	316,1	
	27.05.2019	16:25	285,7	
	28.05.2019	9:32	461,2	
	28.05.2019	11:37	298,3	
	28.05.2019	13:47	537,0	
	28.05.2019	16:14	183,0	

Quelle: Eigene Zusammstellung.

Die Trennung des Filterkuchens vom Quarzplanfilter für die Analysen musste trocken erfolgen (Abkratzen), da der Filter bei einer Behandlung im Ultraschallbad zerstört wurde, der Belag aber haften blieb (Abbildung 108 links). Da der Filterkuchen durch dies Methode nicht quantitativ überführbar war ist ein Minderbefund wahrscheinlich.

Zur lichtmikroskopischen Auswertung der gesammelten Proben war die Trennung von Staub und Carbonfasern mittels Auslaugung erforderlich. Diese Methode wurde zunächst an Kalkkompaktat und an thermisch vorbeanspruchten Carbonfasern entwickelt und validiert (vgl. Abbildung 109, rechts).

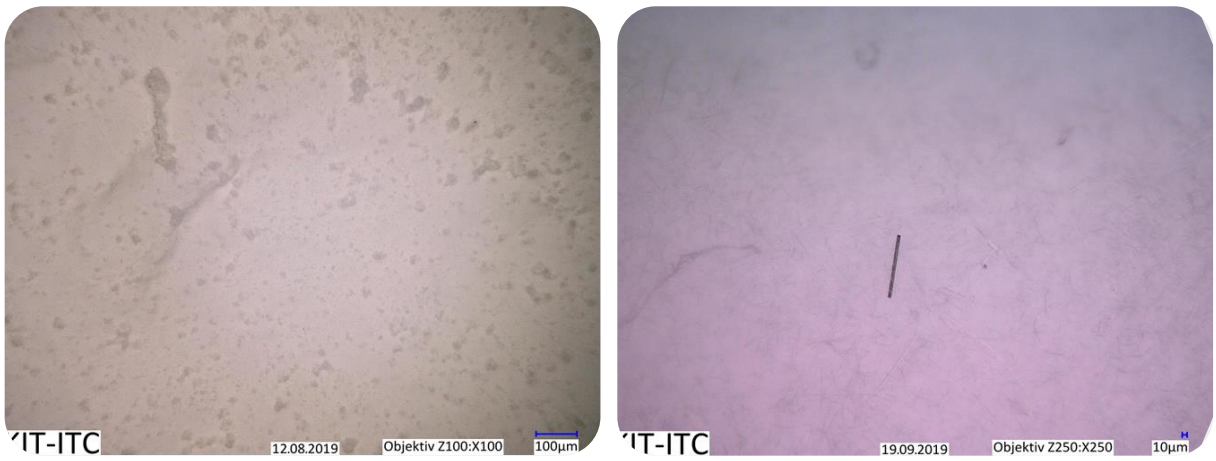
Abbildung 108: Zerstörter Filter nach Behandlung im Ultraschallbad (links) und Filter nach Entfernen des Filterkuchens durch Abkratzen (rechts).



Quelle: Aufnahmen des Instituts für technische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie.

Das mittels Zyklon gewonnene Grobgut aus den Rohgasmessungen in der Schwadenabluft wurde homogenisiert und eine repräsentative Teilmenge durch Aufschluss aufbereitet. Die mit Isopropanol abgereinigten Anhaftungen am Filtergehäuse und dem Zyklon wurden über Quarzfilter abgenutscht, getrocknet und gravimetrisch ausgewertet. Zur Bestimmung der Faseranzahl wurde der Filter in vier gleichgroße Teile zerschnitten und pro Probe ein Viertel mittels Aufschluss weiterbehandelt. Das Material, das durch die Ultraschallbehandlung des Zyklons abgereinigt und über Teflonfilter abgenutscht wurde, musste bei der Nachbereitung wieder vom Filter abgetrennt werden. Dies erfolgte erneut durch Ultraschallbehandlung. Die Trennung von Kalkkompaktat und Carbonfasern wurde durch einen Säureaufschluss erreicht.

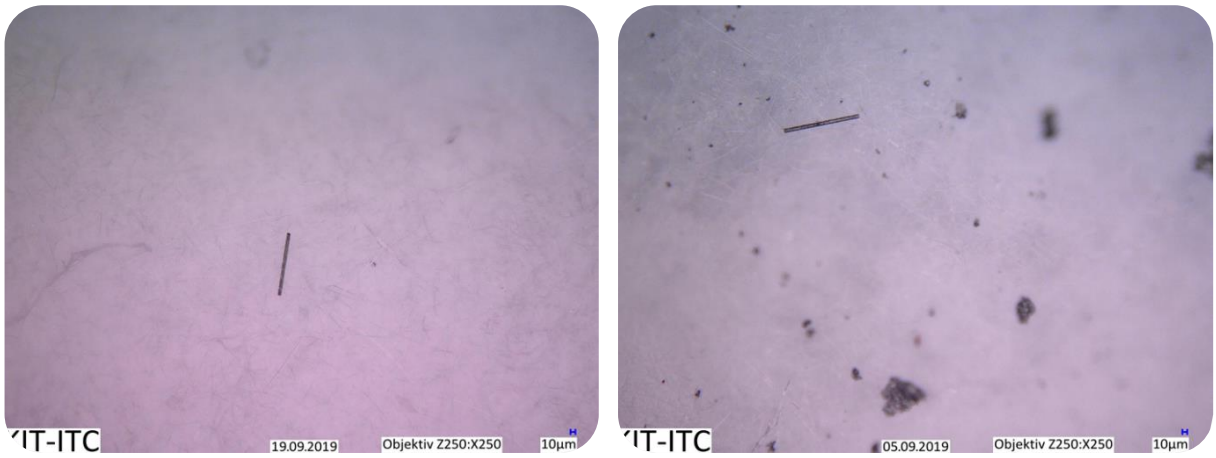
Abbildung 109: Lichtmikroskopische Aufnahme eines mit Staub belegten Quarzplanfilters (110 mm, links), aufbereitete Filterprobe mit freigelegter Carbonfaser (rechts).



Quelle: Aufnahmen des Instituts für technische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie.

In den Proben, die während des Referenzzeitraums ohne CF-Dosierung genommen wurden, konnten vereinzelt Fasern detektiert werden, die entsprechend ihrer Geometrie als Carbonfasern einzustufen sind (Abbildung 110). Die Fasern sind vermutlich durch die Ablufterfassung an verschiedenen Betriebsstellen in die Schwadenabluft gelangt.

Abbildung 110: Faserfunde während der Referenzmessung auf dem Planfilter (links) und Grobgut aus dem Zyklon (rechts).



Quelle: Aufnahmen des Instituts für technische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie.

Tabelle 35 und Abbildung 111 zeigen die Faserkonzentrationen und Fasergeometrien der betrachteten Proben im Rohgas.

Die statistische Auswertung der aufbereiteten Proben zeigte, dass nur auf dem Planfilter und im Grobgut Fasern gefunden wurden, nicht aber in den Waschflüssigkeiten zur Reinigung des Zyklons. Keine der gefundenen Fasern entsprach den WHO-Faserkriterien, die Durchmesser der Fasern lagen im Bereich von Neufasern. Nach Hochrechnung der Faseranzahl auf die gesamte Filterfläche und den Bezug auf das abgezogene Teilgasvolumen von 2,802 m^3, ergibt sich eine mittlere Faserkonzentration 202 F/m^3 im Referenzzustand. Zu beachten ist, dass Fasern, die nicht vollständig im Zählfeld lagen nur in der Anzahl, aber nicht in der Geometrie berücksichtigt wurden.

Tabelle 35: Carbonfasern in den Rohgasproben der Schwadenabluft und Hochrechnung der Faserkonzentration durch Bezug auf den abgezogenen Teilstrom.

Versuchszeitraum	Probenart	Fasern, gezählt		Fasern, hochgerechnet (95 % Vertrauensbereich) [-]	Faserkonzentration (95 % Vertrauensbereich) [F/m³]
		Faktor 1 [-]	Faktor 0,5 [-]		
Referenz	Planfilter	5	2	485 (178 – 1.056)	173 (64 – 337)
	Zyklon	1	0	81 (2 – 450)	29 (1 – 161)
Zugabe von 5 Mg CFK-Pellets pro Tag	Planfilter	18	9	1.819 (1.114 – 2.741)	639 (392 – 963)
	Zyklon	14	2	1.213 (679 – 2.000)	426 (238 – 703)
Zugabe von 10 Mg CFK-Pellets pro Tag	Planfilter	6	0	485 (178 – 1.056)	172 (63 – 373)
	Zyklon	7	2	647 (279 – 1.274)	229 (99 – 451)

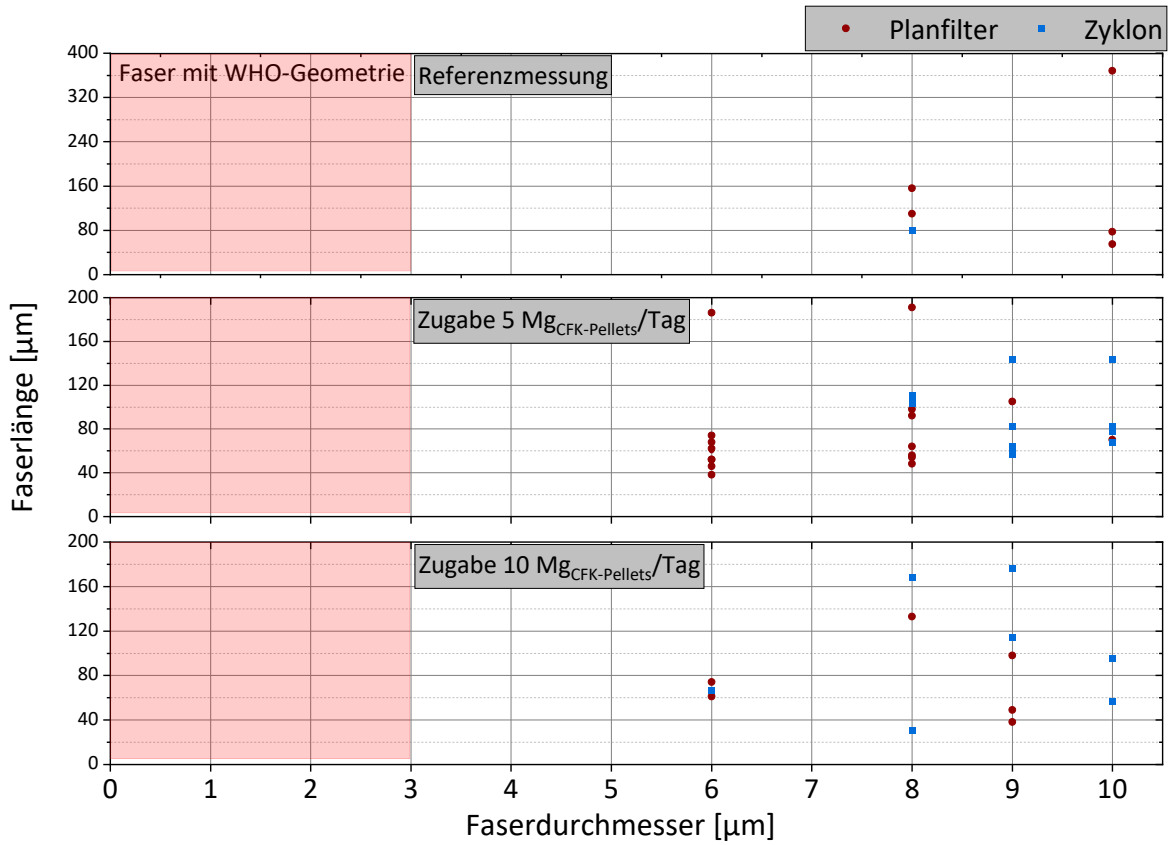
Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Während der Versuche unter Zugabe von 5 Mg CFK-Pellets/d wurden in allen aufbereiteten Proben des Rohgases Carbonfasern gefunden, allerdings wies keine Faser eine WHO-Geometrie auf.

Der Großteil der Fasern wurde auf dem Planfilter abgeschieden, gefolgt vom Waschwasser aus der Ultraschallreinigung des Zyklons. Die Hochrechnung und der Bezug der gezählten Carbonfasern auf die Filterfläche und das Volumen des abgezogenen Teilstroms von 2,846 m^3 ergibt eine mittlere Faserkonzentration von 1.065 F/m^3.

Während des Versuchszeitraums mit 10 Mg CFK-Pellets/d wurden in allen aufbereiteten Proben des Rohgases Carbonfasern gefunden, allerdings wies auch hier keine Faser eine WHO-Geometrie auf. Auch für diesen Versuchszeitraum wurde der Großteil der Fasern auf dem Planfilter gefunden, gefolgt vom Waschwasser aus der Ultraschallreinigung des Zyklons. Auffällig ist, dass deutlich weniger Fasern in den aufbereiteten Proben gefunden wurden als während des Versuchszeitraums unter Zugabe der geringeren Menge von 5 Mg CFK-Pellets/d. Die Hochrechnung und der Bezug der Carbonfasern auf die Filterfläche und das Volumen des abgezogenen Teilstroms von 2,828 m^3 ergibt eine mittlere Faserkonzentration von 401 F/m^3.

Abbildung 111: Faserlängen von Carbonfasern in Rohgas-Proben aus der Schwadenabluft, bei CFK-Einsatz (5 und 10 Mg/d CFK-Pellets /d) und der Referenzmessung.



Quelle: Darstellung des Instituts für technische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie.

Tabelle 36 fasst die Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen zusammen. In allen drei untersuchten Zuständen konnten keine angegriffenen Fasern mit WHO-Charakteristik nachgewiesenen werden.

Tabelle 36: Zusammenfassung Ergebnisse gravimetrische Staubmessung am Carbidofen.

Versuchs-zeitraum	Probenbe-zeichnung	Volumen	Staub		Carbonfasern		
			Beladung	Massen-konz.	Hoch-rechnung	Anteil	Anzahl-konz.
		[m³]	[g_{Staub}]	[g_{Staub}/m^3]	[CF]	[CF/g_{Staub}]	[CF/m^3]
Referenz	Planfilter	2,802	0,9732	0,35	485	498	173
	Zyklon		0,742	0,26	81	109	29
Zugabe 5 Mg/Tag	Planfilter	2,846	1,1818	0,42	1.819	1.539	639
	Zyklon		1,426	0,50	1.213	851	426
Zugabe 10 Mg/Tag	Planfilter	2,828	1,0854	0,38	485	447	172
	Zyklon		0,730	0,26	647	886	229

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Die Bestimmung der Partikelmassenkonzentration im Reingas der Schwadenabluft erfolgte gravimetrisch und wurde durch lichtmikroskopische Aufnahmen zur Identifikation potenziell vorhandener Fasern ergänzt. Eine vorherige Aufbereitung des Filters war nicht notwendig. Die Staubkonzentration lag während aller Versuchszeiträume nah an der Nachweisgrenze. Während der Referenzmessung und in der Versuchswoche unter Zugabe von 10 Mg CFK Pellets/d konnten keine Carbonfasern in diesen Proben gefunden werden. Lediglich in der Versuchswoche mit Zugabe von 5 Mg CFK Pellets/d wurden vereinzelt Carbonfasern im Reingas detektiert (siehe Abbildung 112). Diese hatten allerdings keinen Einfluss auf die Massenkonzentration, die auch hier nahe an der Nachweisgrenze lag. Die Ursache für die Fasern im Reingas nach dem Abscheider lag vermutlich an Wartungsarbeiten am Gewebefilter, da im betreffenden Zeitraum Filterschläuche ausgetauscht wurden und möglicherweise einige Fasern von der abgesperrten Filterkammer in die Reingasleitung gelangten. Eine statistische Aussage über die emittierte Faserkonzentration kann aufgrund der sehr niedrigen Anzahl an Fasern nicht getroffen werden.

Abbildung 112: Carbonfasern im Reingas der Schwadenabluft nach dem Gewebefilter, während der Versuchswoche unter Zugabe von 5 Mg CFK Pellets/d.

Quelle: Aufnahmen des Instituts für technische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie.

4.2.2.5.3 Bilanzierung

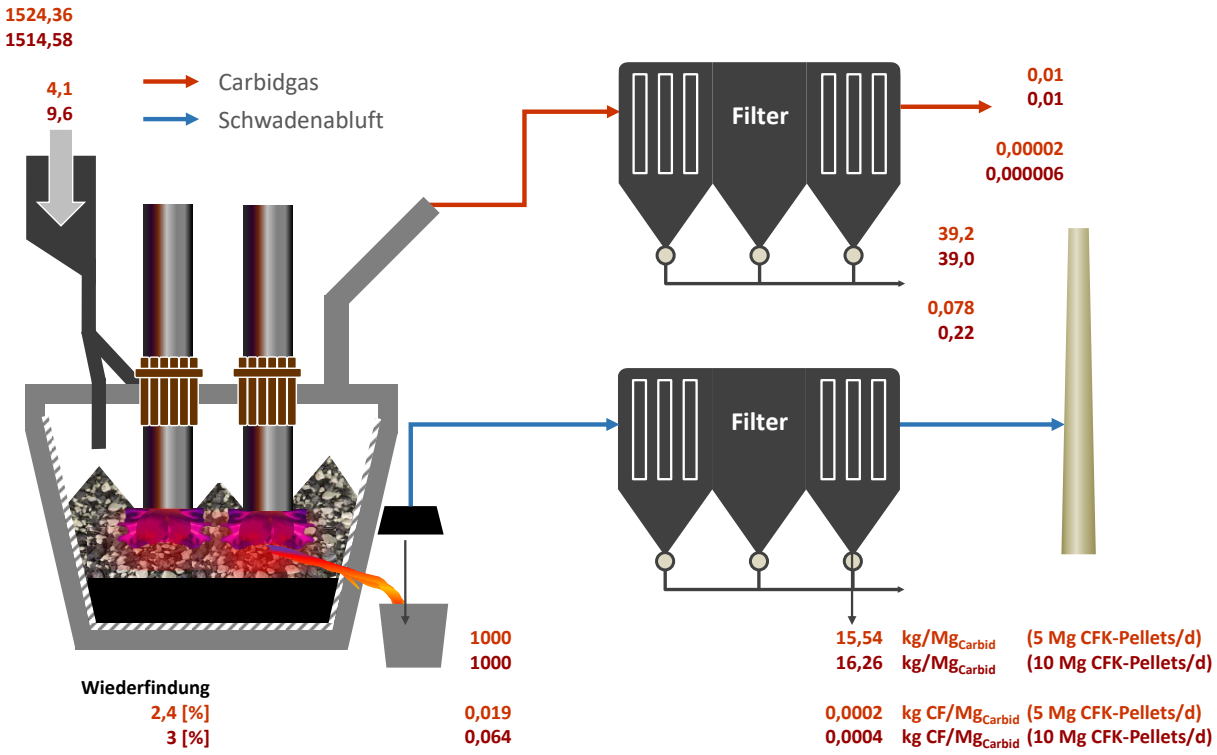
Um den Verbleib der Fasern und die Verteilung auf die festen Rückstände sowie die Gase beurteilen zu können, wurde eine Massenbilanz erstellt, dabei wurden die Massen der festen Rück-

stände von der AlzChem Trostberg GmbH erfasst. Durch Kombination der Carbonfasergehalte der einzelnen Ströme kann eine Bilanz der Versuchszeiträume aufgestellt werden. Abbildung 113 zeigt die Massenbilanz für die Versuchszeiträume 5 und 10 Mg CFK-Pellets pro Tag. Durch Vergleich der ein- und ausgehenden Ströme kann die Wiederfindungsrate für den Versuchszeitraum mit 5 Mg CFK-Pellets/d auf etwa 2,4 Ma.-% und für den Versuchszeitraum mit 10 Mg CFK-Pellets auf etwa 3 Ma.-% abgeschätzt werden. Dies deutet auf einen guten Umsatz der carbonfaserhaltigen Reststoffe während des Einsatzes der CFK-Pellets im Carbidofen hin.

In den beprobten Rückständen konnten nur sehr geringe Mengen an Carbonfasern mit WHO-Geometrie nachgewiesen werden. Es ist nun weiter zu prüfen, inwieweit die Vorbereitung der Abfälle optimiert werden kann. Zudem sind geeignete Maßnahmen zum sicheren Umgang des entstehenden UVO-Staubs zu entwickeln.

Ein Austrag von Fasern über den Kamin in die Umgebung findet im Normalbetrieb der Anlage nicht statt.

Abbildung 113: Massenbilanz für Feststoffe und Carbonfasern bei der Carbidproduktion unter Zugabe von 5 und 10 Mg CFK-Pellets/d (Bezug: 1000 kg technisches Carbid).



Quelle: Eigene Darstellung.

5 Fazit und Handlungsempfehlung

5.1 Fazit

Ziel dieses Projekts war es, Ansätze zur Behandlung von carbonfaserhaltigen Abfällen experimentell zu erproben. Neben der Faserrückgewinnung mittels mechanischer und chemischer Verfahren im Labormaßstab wurden verschiedene großtechnisch thermische Ansätze zur energetischen bzw. rohstofflichen Verwertung der Abfälle untersucht.

Die mechanischen Aufbereitungsverfahren umfassten Untersuchungen mit verschiedenen Beanspruchungsarten, wie Prall/Druck, Schlag oder Schneiden. Die Ergebnisse zeigten einen deutlichen Unterschied im Zerkleinerungsverhalten von CF bzw. CFK in Abhängigkeit von der Beanspruchung. Der Vergleich zwischen rCF aus der Pyrolyse bzw. Solvolyse zeigte, dass die Prozesse die Faserqualität unterschiedlich beeinflussten. Eine Rückführung als Kurzfaser (Einsatz als Faserfüllstoff) ist möglich. Durch den Zerkleinerungsschritt erfolgt jedoch ein Downcycling. Bei den Untersuchungen zur chemischen Faserrückgewinnung konnte im Labormaßstab das grundsätzliche Potenzial der Solvolyse, insbesondere beim Einsatz von überkritischem Wasser und angesäuertem Polyethylenglycol, nachgewiesen werden. Die im Labormaßstab betrachteten Verfahren der mechanischen und chemischen Aufbereitung zeigen das grundsätzliche Potenzial zur Faserrückgewinnung, vor allem für Produktionsabfallströme, die in ihrer Zusammensetzung bekannt sind. Ob solche Verfahren mit vertretbarem Aufwand in den industriellen Maßstab überführt werden können, bleibt abzuwarten.

Zur Charakterisierung des Verhaltens von Carbonfasern in thermischen Prozessen wurden thermogravimetrische Untersuchungen an drei Carbonfasertypen durchgeführt. Die Versuche zeigten übereinstimmend und erwartungsgemäß, dass eine Erhöhung der Temperatur den oxidativen Prozess beschleunigt. Mittels REM-Mikroskopie wurde offengelegt, dass die verschiedenen Fasertypen deutliche Unterschiede in der Zersetzungscharakteristik aufweisen, die sich durch die Faserherstellung und die dabei verwendeten Präkursoren erklären lassen.

Der Fokus des Projekts lag auf den großtechnischen Untersuchungen zur Verwertung carbonfaserhaltiger Abfälle. Hierzu wurden Versuchskampagnen in den folgenden Anlagentypen durchgeführt und intensiv messtechnisch begleitet:

- Siedlungsabfallverbrennungsanlage (MHKW Coburg)
- Sonderabfallverbrennungsanlage (SAV Biebesheim)
- Zementofenanlage (Paderborn)
- Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid

An mehreren Stellen der großtechnischen Anlagen wurden Messungen im Abgasstrom durchgeführt. Eine qualitative Charakterisierung der Stäube im Abgas im Hochtemperaturbereich des Kessels erfolgte mittels Partikelgitternetzsonde. Isokinetische Probenahmen zur gravimetrischen Bestimmung der Staubkonzentrationen wurden an unterschiedlichen Punkten im Abgaspfad und im Reingas vor Kamin durchgeführt.

Aufgrund von Praxiserfahrungen mehrere Anlagenbetreiber war bereits zu Projektbeginn bekannt, dass carbonfaserhaltige Abfallströme in Siedlungsabfallverbrennungsanlagen nicht vollständig umgesetzt werden. Deshalb lag der Fokus der Untersuchungen in der MVA auf dem Betriebsverhalten und der Beurteilung der prozessspezifischen Reststoffe, besonders der Rostasche. Die Zugabe der trockenen carbonfaserhaltigen Abfälle lag bei etwa 1 Ma.-% (70 kg CF/h) des Abfallinputs. Dies sollte ein Worst-Case-Szenario für den potenziellen unbeabsichtigten Fa-

sereintrag mit dem Restmüll bzw. Industrieabfallfraktionen abbilden. Die Bilanzierung der prozessspezifischen Reststoffe ergab eine Wiederfindungsrate von über 60 Ma.-% der aufgegebenen CF-Menge. Der Großteil wurde dabei über die Rostasche ausgetragen. Es kam auch zum Austrag von Fasern und sogar Faserbündeln mit dem Abgasstrom aus dem Feuerraum, die insbesondere in der Kesselasche, aber auch im Gewebefilterstaub nachgewiesen wurden. Dort erfolgte eine vollständige Abscheidung, sodass es zu keiner Faserfreisetzung über den Kamin in die Umwelt kam. Durch die unvollständige Zersetzung der carbonfaserhaltigen Abfälle in der Feuerung bildeten sich Fasern mit WHO-Charakteristik, die auch in allen prozessspezifischen Reststoffen nachgewiesen wurden. Begleitende Arbeitsplatzmessungen zeigten, dass die aktuell empfohlenen Arbeitsplatzgrenzwerte nach TRGS 521 nicht überschritten wurden.

Im Rahmen der Versuche in der Sonderabfallverbrennungsanlage wurden die carbonfaserhaltigen Abfälle in einem Drehrohr behandelt, das bei höheren Temperaturen als die Rostfeuerung betrieben wird. Der Anteil des carbonfaserhaltigen Abfalls lag bei etwa 1,2 Ma.-% (95 kg CF/h) des Eduktmassenstroms. Es zeigte sich, dass auch dieser Prozess für die Behandlung carbonfaserhaltiger Abfallströme nicht geeignet ist. Die Wiederfindungsrate der eingesetzten Fasern lag bei 38,3 Ma.-%. Analog zur Rostverbrennung wurde der wesentliche Anteil mit der Schlacke ausgetragen. Ebenso wurden auch WHO-Fasern in allen prozessspezifischen Reststoffen nachgewiesen. Die vorhandene Abgasreinigungsanlage hielt die Carbonfasern vollständig zurück.

Bei den Untersuchungen an der Zementofenanlage, im Rahmen der Hauptuntersuchungen, erfolgte die Zugabe des CF-Materials (etwa 100 kg CF/h, entspricht 1 Ma.-% des Brennstoffinputs) über die Feststoff-Dosierungseinrichtungen des Hauptbrenners. Die Analysen der Feststoffproben zeigten nur vereinzelte Carbonfasern, die Menge unterschied sich aber nicht signifikant von der Referenzmessung ohne CF-Mitverbrennung. Da die Carbonfasern im Rahmen der Versuchskampagne nur für 9,5 h und mit dem relativ geringen Massenanteil von lediglich 1 Ma.-% aufgegeben wurden, lassen die vorliegenden Ergebnisse keine abschließende Bewertung des Verwertungsweges Zementofenanlage zu. Zur Klärung dieser Frage sind Langzeitversuche notwendig.

In Ergänzung zu den thermischen Abfallbehandlungsverfahren wurde die rohstoffliche Verwertung von carbonfaserhaltigen Abfällen in einem Elektroniederschachtofen für die Calciumcarbidherstellung untersucht. Die Zugabe der CFK-Abfälle erfolgte verfahrensbedingt in pelletierter Form über Becherwerke in zwei unterschiedlichen Massenkonzentrationen (1 und 2,3 Mg CF/d). Lediglich 2-3 Ma.-% der aufgegebenen Carbonfasern wurden in den Reststoffen wiedergefunden. Dies lässt auf einen weitgehenden Umsatz der carbonfaserhaltigen Stoffe schließen. Die verbleibenden Fasern konzentrierten sich im sog. unverbrannten Ofenstaub des Heißgasfilters, der verwertet wird. Es ist zu klären, ob die Folgeprozesse dazu geeignet sind, Granulat mit solchen Carbonfaseranteilen weiterhin zu verwerten. Die in den Rückständen, Produkten und dem Abgaspfad gefundenen und vermessenen Carbonfasern waren in der Regel nicht thermisch angegriffen. Es lagen nur wenige lungengängige Carbonfasern (11-24 ppm in der UVO-Staubfraktion < 0,1 mm) vor. Ein Austrag von Carbonfasern fand nicht statt.

Die Ergebnisse der großtechnischen Versuchskampagnen zeigen, dass die beiden klassischen thermischen Abfallbehandlungskonzepte mit Rost- bzw. Drehrohrfeuerung aufgrund der unzureichenden Prozessbedingungen (Temperatur und Verweilzeit) für einen vollständigen Abbau von Carbonfasern nicht geeignet sind. Die Carbonfasern werden Großteils über die Schlacke ausgetragen. Durch die teilweise Zersetzung im Rahmen der thermischen Behandlung entstehen Carbonfasern mit WHO-Geometrie in geringen Konzentrationen.

Die Versuche in der Zementofenanlage haben die Notwendigkeit einer vorangehenden Aufbereitung carbonfaserhaltiger Abfälle gezeigt. Vor dem Hintergrund der kurzen Versuchszeiten und moderaten Einsatzmengen an carbonfaserhaltigen Abfällen ist eine abschließende Bewertung zur Eignung dieses Entsorgungspfades nicht möglich.

Der Einsatz speziell aufbereiteter carbonfaserhaltiger Abfälle (CFK-Pellets) als Kohlenstoffsubstitut bei der Calciumcarbidherstellung führte zu hohen Umsatzraten des Kohlenstoffs. Im unverbrannten Ofenstaub, der als Nebenprodukt des Verfahrens vermarktet wird, konnten Carbonfasern in relevanter Menge nachgewiesen werden, die zu einer geringen Konzentration eine WHO-Geometrie aufwiesen.

5.2 Handlungsempfehlung

Die im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen zeigen eindeutig, dass die etablierten Wege der thermischen Abfallbehandlung für die Behandlung von Carbonfasern oder carbonfaserverstärkten Kunststoffen ungeeignet sind. Dies gilt in besonderem Maße für Siedlungsabfall- und Sonderabfallverbrennungsanlagen. Dort erfolgt nur ein Teilumsatz des Kohlenstoffgerüstes. In der Folge werden alle Produktströme (insbesondere die Rostasche/Schlacke, aber auch Filterstäube) mit Fasern kontaminiert, die zum Teil WHO-Charakteristik besitzen.

Auch die Verwertung im Zementofen kann nach aktuellem Stand des Wissens nicht empfohlen werden. Für eine abschließende Bewertung sind längerfristige Versuche unter Mitverbrennung von carbonfaserhaltigen Materialien und sorgfältigem Monitoring aller Produkt- und Reststoffströme notwendig. Nur wenn insbesondere eine Produktkontamination sicher ausgeschlossen werden kann, erscheint dieser Entsorgungsweg realistisch.

Ein interessanter Ansatz ist die CF-Verwertung im Elektroniederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung. Die Untersuchungen zeigten einen weitgehenden Umsatz der eingesetzten CF-/CFK-Materialien. Da Carbonfasern (in geringem Umfang auch solche mit WHO-Charakteristik) im unverbrannten Ofenstaub der Anlage nachgewiesen wurden, sollten zunächst die Auswirkungen auf den Verwertungsweg dieses Nebenproduktes geklärt werden. Zudem sind die Abfallaufbereitung und -zugabe in den Ofen zu optimieren.

Als unmittelbare Maßnahme wird empfohlen, ein System zur separaten Erfassung von Carbonfasern und carbonfaserhaltigen Kunststoffen zu etablieren, um die Kontamination regulärer Abfallströme (Restabfall, Kunststoffabfälle) und damit den unkontrollierten Eintrag in die etablierten Abfallbehandlungsanlagen zu verhindern. Es bietet sich an, mit entsprechenden separaten Abfallschlüsselnummer zu arbeiten und öffentliche Erfassungssysteme aufzubauen. Der gezielte Eintrag von CF/CFK-Materialien in thermische Abfallbehandlungsanlagen ist grundsätzlich zu untersagen.

Parallel sind die Forschungsarbeiten zur thermischen Verwertung dieser hochstabilen Materialien weiter zu vertiefen, um das Potenzial von (z.B. pyrometallurgischen) Hochtemperaturprozessen auszuloten. Falls sich die technisch etablierten Verfahren für diesen Zweck als ungeeignet erweisen, ist letztlich ein eigener Hochtemperaturprozess für die schadlose Faserverwertung zu entwickeln.

6 Quellenverzeichnis

[1] Witten, E.; Jahn, B.; Karl, D.: Composites-Marktbericht 2012. Marktentwicklungen, Trends, Herausforderungen und Chancen. URL: https://www.avk-tv.de/files/20130213_gesamt_marktbericht_2012.pdf [Stand: 30.04.2020]

[2] Witten, E.; Jahn, B.: Composites-Marktbericht 2013. Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen. URL: https://www.avk-tv.de/files/20131126_20130917_marktbericht_2013.pdf [Stand: 30.04.2020]

[3] Kraus, T.; Kühnel, M.; Witten, E.: Composites-Marktbericht 2014. Marktentwicklungen, Trends, Ausblikke und Herausforderungen. URL: https://www.avk-tv.de/files/20141023_20141008_marktbericht_gfkcfk.pdf [Stand: 30.04.2020]

[4] Kraus, T.; Kühnel, M.; Witten, E.: Composites-Marktbericht 2015. Marktentwicklungen, Herausforderungen und Chancen. URL: https://www.avk-tv.de/files/20160427_composites_marktbericht_gesamt.pdf [Stand: 30.04.2020]

[5] Kraus, T.; Kühnel, M.; Witten, E.: Composites-Marktbericht 2016. Marktentwicklungen, Trends, Ausblikke und Herausforderungen. URL: https://www.carbon-composites.eu/media/2448/marktbericht_2016_ccev-avk.pdf [Stand: 30.04.2020]

[6] Sauer, M.; Kühnel, M.; Witten, E.: Composites-Marktbericht 2017. Marktentwicklungen, Trends, Ausblikke und Herausforderungen. URL: https://www.carbon-composites.eu/media/2996/ccev-avk-marktbericht-2017.pdf [Stand: 30.04.2020]

[7] Sauer, M.; Kühnel, M.; Witten, E.: Composites-Marktbericht 2018. Marktentwicklungen, Trends, Ausblikke und Herausforderungen. URL: https://www.avk-tv.de/files/20181115_avk_ccev__marktbericht_2018_final.pdf [Stand: 30.04.2020]

[8] Sauer, M.: Composites-Marktbericht 2019. Der globale CF- und CC-Markt 2019

[9] Das, S.; Warren, J.; West, D.; Schexnayder, S. M.: Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis. NREL/TP-6A50-66071. URL: https://www.nrel.gov/docs/fy16osti/66071.pdf [Stand: 30.04.2020]

[10] Lengsfeld, H.; Mainka, H.; Altstädt, V.: Carbonfasern. Herstellung, Anwendung, Verarbeitung. München: Carl Hanser Verlag, 2019 - ISBN: 978-3-446-45407-1.

[11] ELG Carbon Fibre Ltd. URL: http://www.elgcf.com [Stand: 30.04.2020]

[12] carboNXT GmbH. URL: https://www.carbonxt.de [Stand: 30.04.2020]

[13] Rademacker, T.: CFK Recycling - Herausforderung aus Sicht der Abfallwirtschaft. Veranstaltung: 3. Fachtagung COMPOSITE RECYCLING & LCA. 21.02.2019. Stuttgart

[14] Chung, D.: Carbon Fiber Composites. Burlington: Elsevier Science, 1994 - ISBN: 0-7506-9169-7.

[15] Klose, W.: Terminologie zur Beschreibung von Kohlenstoff als Feststoff. URL: https://www.uni-kassel.de/upress/online/frei/978-3-89958-770-8.volltext.frei.pdf [Stand: 30.04.2020]

[16] Donnet, J.-B.; Fitzer, E.; Köchling, K.-H.: International committee for characterization and terminology of carbon. In: Carbon. 25. Jg., 1987, Nr. 2, S. 317–318

[17] Donnet, J.-B.; Fitzer, E.; Ubbelohde, A. R.: International committee for characterization and terminology of carbon "First publication of 30 tentative definitions". In: Carbon. 20. Jg., 1982, Nr. 5, S. 445–449

[18] Figueiredo, J. L.; Bernardo, C. A.; Baker, R. T. K.; Huttinger, K. J.: Carbon Fibers Filaments and Composites. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012 - ISBN: 978-94-015-6849-4.

[19] Park, S.-J.: Carbon Fibers. Dordrecht: Springer-Verlag, 2015 - ISBN: 978-94-017-9477-0.

[20] Frank, E.; Steudle, L.; Ingildeev, D.; Spörl, J.; Buchmeiser, M.: Carbonfasern: Präkursor-Systeme, Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften. In: Angewandte Chemie. 126. Jg., 2014, S. 5364–5403

[21] Flemming, M.; Ziegmann, G.; Roth, S.: Faserverbundbauweisen Fasern und Matrices. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1995 - ISBN: 978-3-642-63352-2.

[22] Achternbosch, M.; Bräutigam, K.-R.; Kupsch, C.; Reßler, B.; Sardemann, G.: Analyse der Umweltauswirkungen bei der Herstellung, dem Einsatz und der Entsorgung von CFK- bzw. Aluminiumrumpfkomponenten

[23] Bolz, K.: Synthese und Charakterisierung von Polydimethylsiloxan-b-Polyacrylnitril Blockcopolymeren mittels kontrolliert radikalischer Polymerisation und deren Anwendung zur Herstellung von Kohlenstofffasern, 2015

[24] Wohlmann, B.: Kohlenstoff-Fasern. In: AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V. (Hrsg.): Handbuch Faserverbundkunststoffe. Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen. 4. Auflage. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2010, S. 139–146

[25] Adamow, K. M.: Einfluss von Wasser auf die Kohlenstofffaser/Epoxid-Polymermatrix Wechselwirkung. zgl. Dissertation Universität Bremen. URL: https://elib.suub.uni-bremen.de/edocs/00103654-1.pdf [Stand: 30.04.2020]

[26] Donnet, J. B. und Chand, B. R.: Carbon fibers. New York [etc]: Marcel Dekker, 1990 - ISBN: 0-8247-7865-0.

[27] Tecknowledge Sarl: 900gpa - Composite Materials Database. URL: https://www.900gpa.com/ [Stand: 30.04.2020]

[28] Matsumoto, T.: Mesophase pitch and its carbon fibers. In: Pure and Applied Chemistry. 57. Jg., 1985, Nr. 11

[29] Bunsell, A. R. und Renard, J.: Fundamentals of fibre reinforced composite materials. Bristol: Inst. of Physics Publ, 2005 - ISBN: 0 7503 0689 0.

[30] Breuer, U. P.: Commercial aircraft composite technology. Cham: Springer International Publishing, 2016 - ISBN: 978-3-319-31917-9.

[31] Airbus SAS: Composites: Airbus continues to shape the future, 01.08.2017

[32] Gay, D.: Composite Materials. Design and Applications, Third Edition. Hoboken: CRC Press, 2014 - ISBN: 9781466584877.

[33] Smith, F.: The Use of composites in aerospace: Past, present and future challenges. URL: https://avaloncsl.files.wordpress.com/2013/01/avalon-the-use-of-composites-in-aerospace-s.pdf

[34] Mazumdar, S.: How to Succeed in the Automotive Market with Composites. Veranstaltung: Composites Europe. 01.12.2016. Düsseldorf. URL: https://www.composites-europe.com/de/How-to-Succeed-in-the-Automotive-Market-with-Composites/evt236/

[35] Bahr, T.: Roadmap of the Automobile Industry towards Regulation and Innovation in ELV Recycling. Veranstaltung: 17. Internationaler Kraftfahrzeug-Recycling-Kongress IARC 2017. 22.-24.03.2017. Berlin

[36] Köth, C.-P.: Schwere Kunst. In: Automobil Industrie Insight, 2016, Nr. Sonderausgabe Juli, S. 18–20

[37] Adcock, I.: Not fat, just big boned: new Audi A8's suspension and chassis explained in: Car Magazine 11.07.2017. URL: https://www.carmagazine.co.uk/car-news/tech/new-2017-audi-a8-active-suspension-explained/ [Stand: 28.04.2020]

[38] Starke, J.: Carbon Composites in Automotive Structuralapplications. Veranstaltung: EuCIA: Composites and Sustainability. 19.03.2016. Brüssel. URL: https://eucia.eu/userfiles/files/Starke-Eucia%202016-V4-Druck%20b.pdf [Stand: 30.04.2020]

[39] Elend, L.-E.: The Use of Carbon Composites for automotive applications. Veranstaltung: CFK-Valley Stade Convention. 15.-16.06.2016. Stade. URL: https://docplayer.net/63342900-Dr-lutz-eike-elend-ek-june-2016-the-use-of-carbon-composites-for-automotive-applications-opportunities-and-challenges.html [Stand: 30.04.2020]

[40] Eickenbusch, H.; Krauss, O.: Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe im Fahrzeugbau – Ressourceneffizienz und Technologien. URL: https://www.ressource-deutschland.de/fileadmin/user_upload/downloads/kurzanalysen/2014-Kurzanalyse-03-VDI-ZRE-CFK.pdf [Stand: 30.04.2020]

[41] Mitsubishi Chemical Holdings Corporatio: Mitsubishi Rayon's SMC Adopted for Rear Door Frame of Toyota's New Prius PHV. URL: https://www.m-chemical.co.jp/en/news/mrc/detail/pdf/20170306105106.pdf [Stand: 28.04.2020]

[42] Mitsubishi Chemical Holdings Corporation: Kaiteki Report 2018 Integrated Report. URL: https://www.mitsubishichem-hd.co.jp/english/csr/download/pdf/18.pdf

[43] Hau, E.: Windkraftanlagen. Grundlagen. Technik. Einsatz. Wirtschaftlichkeit. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017 - ISBN: 978-3-662-53153-2.

[44] Sommer, V.; Stockschläder, J.; Walther, G.: Estimation of Glass and Carbon Fiber Reinforced Plastic Waste from End-of-Life Rotor Blades of Wind Power Plants within the European Union. Under Review. In: Waste Management, 2020

[45] Maida, J.: PAN-based Carbon Fiber Segment is the Fastest-growing Segment with an Expected CAGR of over 7%: Technavio in: Business Wire. URL: https://www.businesswire.com/news/home/20161214005060/en/PAN-based-Carbon-Fiber-Segment-Fastest-growing-Segment-Expected [Stand: 28.04.2020]

[46] Oliveux, G.; Dandy, L.; Lester, E.: Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. In: Progress in Materials Science. 72. Jg., 2015, S. 61–69

[47] Harbers, T.: Wetlaid Nonwovens A resource-efficient manufactured semi-finished product for composite structures made from recycled carbon fibers. Veranstaltung: LCC-Symposium 2014. 12.09.2014. Garching

[48] Hohmann, A.; Albrecht, S.; Lindner, J. P.; Wehner, D.; Kugler, M.; Prenzel, T.; Pitschke, T:, Seitz, M.; Schüppel, D.; Kreibe, S.; von Reden, T.: Recommendations for resource efficient and environmentally responsible manufacturing of CFRP products. Results of the research study MAI Enviro 2.0. Augsburg: Carbon Composites e.V, 2017 - ISBN: 9783981890006.

[49] Hohmann, A.; Schwab, B.; Wehner, D.; Albrecht, S.; Ilg, R.; Schüppel, D.; Reden, T. v.: MAI Enviro. Vorstudie zur Lebenszyklusanalyse mit ökobilanzieller Bewertung relevanter Fertigungsprozessketten für CFK-Strukturen. Stuttgart: Fraunhofer-Verlag, 2015 - ISBN: 9783839609293.

[50] Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA): Entsorgung faserhaltiger Abfälle. Abschlussbericht. URL: https://www.laga-online.de/documents/bericht-laga-ausschuss-entsorgung-faserhaltige-abfaelle_juli-2019_1574075541.pdf [Stand: 28.04.2020]

[51] Schlichter, S.: Überblick über die mechanischen Aufbereitungsverfahren zum Recycling von Carbon. Veranstaltung: CCev-Thementag CFK-Recycling. 30.06.2015. Augsburg

[52] Ausheyks, L.; Baz, S.; Dinkelmann, A.; Finckh, H.; Gresser, G. T.; Hehl, J.; Reichert, O.; Rimmel, O.; Schmidt, T.; May, D.; Mitschang, P.; Poeppel, A.: Recycling of Long Carbon Fibers. In: Kunststoffe International, 2018, Nr. 5, S. 44–48

[53] Woidasky, J.: Weiterentwicklung des Recyclings von faserverstärkten Verbunden. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2013, S. 242–259

[54] Bledzki, A. K.: Recycling von polymeren Verbundwerkstoffen. In: Leonhardt, G.; Wielage, B. (Hrsg.): Recycling von Verbundwerkstoffen und Werkstoffverbunden, 1997, S. 75–84

[55] Pickering, S. J.: Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. In: Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing. 37. Jg., 2006, S. 1206–1215

[56] Schied, B.: Asphalt mit Kohlefasern in: Augsburger Allgemeine 18.10.2017. URL: https://www.augsburger-allgemeine.de/noerdlingen/Asphalt-mit-Kohlefasern-id43011716.html [Stand: 30.04.2020]

[57] Weißgerber, F.: Status zum Rotorblatt-Recycling bei der Fa. Weißgerber. Veranstaltung: Composites United AG-Sitzung „Neue Technologien für Windrotorblätter mit Blick auf die Bauweisen, die Auslegung, Recycling, Herstellung und Reparatur". 24.10.2019. Aalen-Ebnat

[58] Palmer, J.; Ghita, O. R.; Savage, L.; Evans, K. E.: Successful closed-loop recycling of thermoset composites. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 40. Jg., 2009, Nr. 4, S. 490–498

[59] Inoh, T.; Yokoi, T.; Sekiyama, K.-I.; Kawamura, N.; Mishima, Y.: SMC Recycling Technology. In: Journal of Thermoplastic Composite Materials. 7. Jg., 2016, Nr. 1, S. 42–55

[60] Fachbereich Holz und Metall der DGUV: FB HM-074 Bearbeitung von CFK-Materialien - Orientierungshilfe für Schutzmaßnahmen. Ausgabe 10/2014. URL: https://www.dguv.de/medien/fb-holzundmetall/publikationen-dokumente/infoblaetter/infobl_deutsch/074_cfk_materialien.pdf [Stand: 30.04.2020]

[61] Kehren, D.; Simonow, B.; Bäger, D.; Dziurowitz, N.; Wenzlaff, D.; Thim, C.; Neuhoff, J.; Meyer-Plath, A.; Plitzko, S.: Release of Respirable Fibrous Dust from Carbon Fibers Due to Splitting along the Fiber Axis. In: Aerosol and Air Quality Research. 19. Jg., 2019, Nr. 10, S. 2185–2195

[62] Stapf, D.: CarbonFibreCycle - Carbonfasern im Kreislauf – Freisetzungsverhalten und Toxizität bei thermischer und mechanische Behandlung. URL: https://www.nanopartikel.info/projekte/laufende-projekte/carbonfibrecycle [Stand: 30.04.2020]

[63] Große, A.; Naumann, R.; Hofmann, M.: Auf Biegen und Brechen - Projekt CarboBreak untersucht arbeitsschutzrelevante Themenstellung. In: Carbon-Composites-Magazin, 2019, Nr. 2, S. 55

[64] Seifert, S.; Thome, V.; Karlstetter, C.; Maier, M.: Elektrodynamische Fragmentierung von MVA-Schlacken – Zerlegung der Schlacken und Abscheidung von Chloriden und Sulfaten –. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Aschen, Schlacken, Stäube. Neuruppin: TK, 2013, S. 353–365

[65] Mativenga, P. T.; Shuaib, N. A.; Howarth, J.; Pestalozzi, F.; Woidasky, J.: High voltage fragmentation and mechanical recycling of glass fibre thermoset composite. In: CIRP Annals - Manufacturing Technology. 65. Jg., 2016, Nr. 1, S. 45–48

[66] Roux, M.; Eguémann, N.; Dransfeld, C.; Thiébaud, F.; Perreux, D.: Thermoplastic carbon fibre-reinforced polymer recycling with electrodynamical fragmentation. In: Journal of Thermoplastic Composite Materials. 30. Jg., 2017, Nr. 3, S. 381–403

[67] Roux, M.; Eguémann, N.; Giger, L.; Dransfeld, C.: Size Effects in recycled thermoplastic CFRP from electrodynamic fragmentation. In: Proceeding of the 17th European Conference on Composite Materials 26.-30.06.2016, 2016

[68] Orzol, C. und Jäckel, H.-G.: Kohlenstofffaserrecycling – Voruntersuchungen zum elektrohydraulischen Aufschluss von kohlenstofffaserverstärktem Duroplast –. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2017, S. 229–233

[69] Pestalozzi, F.; Woidasky, J.; Hirth, T.: Einsatz der elektrodynamischen Fragmentierung zum Recycling von Werkstoffverbunden. In: Pomberger, R. et al. (Hrsg.): Tagungsband zur 13. Recy & DepoTech-Konferenz, Montanuniversität Leoben, Österreich, 8.-11. November 2016. Leoben: Abfallverwertungstechnik & Abfallwirtschaft Eigenverlag, 2016, S. 147–152

[70] Martens, H. und Goldmann, D.: Recyclingtechnik. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2016 - ISBN: 978-3-658-02785-8.

[71] Piñero-Hernanz, R.; García-Serna, J.; Dodds, C.; Hyde, J.; Poliakoff, M.; Cocero, M. J.; Kingman, S.; Pickering, S.; Lester, E.: Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. In: The Journal of Supercritical Fluids. 46. Jg., 2008, Nr. 1, S. 83–92

[72] Liu, Y.; Meng, L.; Huang, Y.; Du, J.: Recycling of carbon/epoxy composites. In: Journal of Applied Polymer Science. 94. Jg., 2004, Nr. 5, S. 1912–1916

[73] Dang, W.; Kubouchi, M.; Sembokuya, H.; Tsuda, K.: Chemical recycling of glass fiber reinforced epoxy resin cured with amine using nitric acid. In: Polymer. 46. Jg., 2005, Nr. 6, S. 1905–1912

[74] Shibasaki, Y.; Kadokawa, J.-i.; Tagaya, H.; Hatano, B.; Kato, C.: Decomposition reactions of epoxy resin and polyetheretherketone resin in sub- and supercritical water. In: Journal of Material Cycles and Waste Management. 6. Jg., 2004, Nr. 1, S. 1–5

[75] Morin, C.; Loppinet-Serani, A.; Cansell, F.; Aymonier, C.: Near Sub- and Supercritical solvolysis of Carbon Fibre Reinforced Polymers (CFRPs) for Recycling Carbon fibres as a Valuable Resource: State of the Art. In: Journal of Supercritical Fluids, 2012, Nr. 66, S. 232–240

[76] Mathes und Richter, H.: Wiedergewinnung von Kohlenstofffasern aus Abfällen der CFK-Verarbeitung und Ermittlung von Kenndaten. FKZ 01 ZA 049. In: Projektträgerschaft "Metallurgie, Werkstoffentwick-

lung, Ruckgewinnung" des BMFT bei der DFVLR (Hrsg.): Faserverbundwerkstoffe: Dokumentation zum Forschungs- und Entwicklungsprogramm des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (BMFT). Band 2. Berlin, Heidelberg, New York, Tokio: Springer-Verlag, 1985, S. 127–160

[77] Piñero-Hernanz, R.; Dodds, C.; Hyde, J.; García-Serna, J.; Poliakoff, M.; Lester, E.; Cocero, M. J.; Kingman, S.; Pickering, S.; Wong, K. H.: Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 39. Jg., 2008, Nr. 3, S. 454–461

[78] Hyde, J. R.; Lester, E.; Kingman, S.; Pickering, S.; Wong, K.-H.: Supercritical propanol, a possible route to composite carbon fibre recovery: A viability study. In: Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing. 37. Jg., 2006, S. 2171–2175

[79] Heinl, D.; Kapitza, H.; Zeininger, H. Hydrolytisches Verfahren zur Wiedergewinnung von Verstärkungsfasern aus faserverstärkten Kunststoffen: Google Patents, 2014

[80] Meyer, L. O.: Verbesserung von Verfahren zum werkstofflichen Recycling von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen. BMBF FKZ 01RC0064-74, 2007

[81] Meyer, L. O.: Untersuchungen zur Pyrolyse - eine Methode zur Rückgewinnung von Kohlenstofffasern aus CFK -Fertigungsabfällen. zgl. als Dissertation an TU Hamburg-Harburg, 2011

[82] Planitz-Penno, S.; Roll, J.; Vermehren, S.: Recycling von Faserverbundwerkstoffen; Pyrolyse von CFK. In: Leonhardt, G.; Wielage, B. (Hrsg.): Recycling von Verbundwerkstoffen und Werkstoffverbunden, 1997

[83] Limburg, M.; Stockschläder, J.; Quicker, P.: Thermische Behandlung carbonfaserverstärkter Kunststoffe. In: Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft. 77. Jg., 2017, Nr. 5, S. 198–208

[84] Limburg, M.; Stockschläder, J.; Quicker, P.: Thermal treatment of carbon fibre reinforced polymers (Part 1: Recycling). In: Waste Management & Research. 37. Jg., 2019, Nr. 1, S. 73–82

[85] The Society of Fiber Science and Technology, Japan: High-Performance and Specialty Fibers. Concepts, Technology and Modern Applications of Man-Made Fibers for the Future. Tokyo, s.l.: Springer Japan, 2016 - ISBN: 978-4-431-55202-4.

[86] Tötzke, M.: Untersuchungen zum Recycling von kohlefaserverstärkten Kunststoffen (CFK) durch Depolymerisation im Metallbad. Berlin: Weißensee Verl., 2005 - ISBN: 3-89998-063-8.

[87] Lester, E.; Kingman, S.; Wong, K.-H.; Rudd, C.; Pickering, S.; Hilal, N.: Microwave heating as a means for carbon fibre recovery from polymer composites: a technical feasibility study. In: Materials Research Bulletin, 2004, Nr. 39, S. 1549–1556

[88] Schneller, A.; Müller, W. M.; Richler, S.; Horn, S.: Recycling of woven carbon fiber patches from laminated cfrp by means of induction heating. In: Thomsen, O. T.; Berggreen, C.; Sørensen, B. F. (Hrsg.): Conference Proceedings of the 20th International Conference on Composite Materials (ICCM). 19.07.-24.07.2015 in Kopenhagen, 2015

[89] Kennerly, J.: Recycling fibres recovered from composite materials using a fluidised bed process. zgl. Dissertation University of Nottingham. URL: http://eprints.nottingham.ac.uk/12849/1/263409.pdf [Stand: 30.04.2020]

[90] Liu, Z.; Wong, K.; Thimsuvan, T.; Turner, T.; Pickering, S.: Effect of fibre length and suspension concentration on Alignment quality of discontinous recycled carbon fibre. In: Thomsen, O. T.; Berggreen, C.; Sørensen, B. F. (Hrsg.): Conference Proceedings of the 20th International Conference on Composite Materials (ICCM). 19.07.-24.07.2015 in Kopenhagen, 2015

[91] Warrior, N.: LCA of Recovered Carbon Fibre in Composites Applications. Veranstaltung: 3. Fachtagung Composite Recycling und LCA. 21.02.2019. Haus der Wirtschaft Stuttgart

[92] Wada, M.; Kawai, K.; Suzuki, T.; Hira, H.; Kitaoka, S.: Effect of superheated steam treatment of carbon fiber on interfacial adhesion to epoxy resin. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 85. Jg., 2016, S. 156–162

[93] Teipel, U.: Gewinnung von Sekundärgraphit aus rezyklierten Kohlenstofffasern. FKZ 033R139B. Veranstaltung: r4-Statusseminar. 20.-21.10.2016. Hannover

[94] Schliephake, H.: CFK-Abfälle als Primärkohleersatz im Lichtbogenofen bei der Stahlerzeugung. Veranstaltung: 3. Fachtagung Composite Recycling und LCA. 20.-21.02.2019. Stuttgart

[95] Walter, T.: CFK-Abfall als Rohstoff in der Calciumcarbidproduktion. Veranstaltung: Verwertung von CFK-haltigen Abfällen. 28.09.2019. Augsburg

[96] Loibl, S.; Nickl, J. A.: Abschätzung der Brandexposition und des Faserabbaus von faserverstärktem Kunststoff (CFK). GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH Technische Mitteilung 20150914. URL: https://www.gwp.eu/fileadmin/seiten/download/Expertenservice_Composites_CFK_Brand.pdf [Stand: 03.08.2018]

[97] Kern, A.: Fiese Fasern- Gefahren und deren Begegnung. Veranstaltung: General Flugsicherheit der Bundeswehr. 04.07.2013. Köln

[98] Sussholz, B.: Evaluation of micron size carbon fibers released from burning graphite composites NASA Contractor Report 159217, 1980

[99] Gibbs, H. H.; Wendt, R. C.; Wilson, F. C.: Carbon fiber structure and stability studies. In: Polymer Engineering and Science. 19. Jg., 1979, Nr. 5, S. 342–349

[100] Bionetics Corp.: Carbon Fiber Data Base: Data Base Review and Assessment of Carbon Fiber Release into the Environment. Hampton, 1982

[101] Mattenklott, M. und van Gelder, R.: Carbonfasern und carbonfaserverstärkte Kunststoffe (CFK) Teil 1: Charakterisierung, Exposition, Bewertung und Schutzmaßnahmen. In: Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft. 79. Jg., 2019, Nr. 9, S. 317–322

[102] Max, D.: Eigenschaften und Abbrandverhalten von Faserverbundwerkstoffen, speziell Kohlefaserverbundwerkstoffen (CFK), sowie erforderliche Maßnahmen Teil 1: Grundlagen. URL: https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1000046555/3459035 [Stand: 30.04.2020]

[103] Kolbe, M.: Großübung mit der Bundeswehr Fiese Fasern in Faulbach. URL: https://www.kvmiltenberg.brk.de/das-brk/aktuelles/meldung/grossuebung-mit-der-bundeswehr-fiese-fasern-in-faulbach.html [Stand: 30.04.2020]

[104] Babinsky, T. C. und Musselmann, K. A.: Burn/Blast Tests of Miscellaneous Graphite Composite Parts. NSWC/TR-79-390, 1979

[105] Bell, V. L.: Release of carbon fibers from burning composites. In: NASA (Hrsg.): Conference Publication 2119, 1980, S. 29–57

[106] Lieberman, P.; Chovitt, A. R.; Sussholz, B.; Korman, H. F.: Evaluation of micron size carbon fibers released from burning graphite composites. NASA-CR-159217, 1980

[107] Pride, R. A.; McHatton, A. D.; Musselmann, K. A.: Electronic Equipment Vulnerability to Fire Released Carbon Fibers, 1980

[108] Gandhi, S. und Lyon, R. E.: Health Hazards of Combustion Products From Aircraft Composite Materials. DOT/FAA/AR-98/34, 1998

[109] Handschick, B.: Sensorbasierte Sortierung von CFK aus Abfallströmen sowie Sortierung nach der Matrix mittels MIR -Technik. Veranstaltung: 69. BHT –FREIBERGER UNIVERSITÄTSFORUM Fachtung Aufbereitung und Verwertung kohlenstofffaserverstärkter Abfälle. 07.06.2018. Freiberg

[110] Woidasky, J.; Moesslein, J.; Wendler, P.; Kirchenbauer, D.; Wacker, D.; Gao, G.; Lang-Koetz, C.: Kunststoffidentifikation und -sortierung in der Circular Economy durch Fluoreszenzmarker. In: Chemie Ingenieur Technik. 92. Jg., 2020, Nr. 4, S. 441–451

[111] Eibl, S.: Besondere Gesundheitsgefährdung durch CFK im Brandfall. In: Lightweight Design. 8. Jg., 2015, Nr. 1, S. 26–29

[112] Zöllner, M.; Lieberwirth, H.; Kempkes, P.; Fendel, A.: Thermal resistance of carbon fibres/carbon fibre reinforced polymers under stationary atmospheric conditions and varying exposure times. In: Waste management (New York, N.Y.). 85. Jg., 2019, S. 327–332

[113] Hertzberg, T.: Dangers relating to fires in carbon-fibre based composite material. In: Fire and Materials. 29. Jg., 2005, Nr. 4, S. 231–248

[114] Tranchard, P.; Samyn, F.; Duquesne, S.; Thomas, M.; Estebe, B.; Montes, J.-L.; Bourbigot, S.: Fire behaviour of carbon fibre epoxy composite for aircraft: Novel test bench and experimental study. In: Journal of Fire Sciences. 33. Jg., 2015, Nr. 3, S. 247–266

[115] Tadini, P.; Grange, N.; Chetehouna, K.; Gascoin, N.; Senave, S.; Reynaud, I.: Thermal degradation analysis of innovative PEKK-based carbon composites for high-temperature aeronautical components. In: Aerospace Science and Technology. 65. Jg., 2017, S. 106–116

[116] Tong, Y.; Wang, X.; Su, H.; Xu, L.: Oxidation kinetics of polyacrylonitrile-based carbon fibers in air and the effect on their tensile properties. In: Corrosion Science. 53. Jg., 2011, Nr. 8, S. 2484–2488

[117] Mouritz, A. und Gibson, G.: Fire properties of polymer composite materials. Dordrecht: Springer, 2006 - ISBN: 978-1-4020-5355-9.

[118] Feih, S. und Mouritz, A. P.: Tensile properties of carbon fibres and carbon fibre–polymer composites in fire. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 43. Jg., 2012, Nr. 5, S. 765–772

[119] Wang, Z.; Huang, X.; Xian, G.; Li, H.: Effects of surface treatment of carbon fiber - Tensile property, surface characteristics, and bonding to epoxy. In: Polymer Composites. 37. Jg., 2016, Nr. 10, S. 2921–2932

[120] Schartel, B.; Balabanovich, A. I.; Braun, U.; Knoll, U.; Artner, J.; Ciesielski, M.; Döring, M.; Perez, R.; Sandler, J. K. W.; Altstädt, V.; Hoffmann, T.; Pospiech, D.: Pyrolysis of epoxy resins and fire behavior of epoxy resin composites flame-retarded with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide additives. In: Journal of Applied Polymer Science. 104. Jg., 2007, Nr. 4, S. 2260–2269

[121] Donnet, J.-B.: Carbon fibers. New York: Dekker, 1998 - ISBN: 9780824701727.

[122] Fitzer, E.: Carbon Fibres and Their Composites. Based on papers presented at the International Conference on Carbon Fibre Applications, São José dos Campos (SP), Brazil, 5-9 December 1983, which was jointly sponsored by the Centro Técnico Aerospacial, the United Nations Industrial Development Organization and the United Nations Financing System for Science and Technology for Development. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985 - ISBN: 978-3-642-70725-4.

[123] Yin, Y.; Binner, G. P.; Cross, T. E.; Marshall, S. J.: The oxidation behaviour of carbon fibres. In: Journal of Materials Science. 29. Jg., 1994, S. 2250–2254

[124] Kim, D.-H.; Kim, B.-H.; Yang, K.-S.; Bang, Y.-H.; Kim, S.-R.; Im, H.-K.: Analysis of the Microstructure and Oxidation Behavior of Some Commercial Carbon Fibers. In: Journal of the Korean Chemical Society. 55. Jg., 2011, Nr. 5, S. 819–823

[125] Dhami, T. L.; Manocha, L. M.; Bahl, O. P.: Oxidation behaviour of pitch based carbon fibers. In: Carbon. 29. Jg., 1991, Nr. 1, S. 51–60

[126] Kobayashi, K.; Funabashi, H.; Uchiyama, Y.: Morphological Change of Mesophase Pitch-based Carbon Fiber by Air Oxidation at High Temperature. In: TANSO. 27. Jg., 1992, Nr. 151, S. 27–34

[127] Eckstein, B. H.: The Oxidation of Carbon Fibres in air between 230° and 375 °C. In: Fibre Science and Technology. 14. Jg., 1981, S. 139–156

[128] McMahon, P. E.: Oxidative Resistance of Carbon Fibers and Their Composites. In: ASTM STP 658, 1978, S. 254–266

[129] Madhukar, M. S.; Bowles, K. J.; Papadopoulos, D. S.: Thermo-Oxidative Stability and Fiber Surface Modification Effects on the Inplane Shear Properties of Graphite/PMR-15 Composites. In: Journal of Composite Materials. 31. Jg., 1997, Nr. 6, 596-618

[130] Oyama, H. T. und Wightman, J. P.: Surface characterization of PVP-sized and oxygen plasma-treated carbon fibers. In: Surface and Interface Analysis. 26. Jg., 1998, Nr. 1, S. 39–55

[131] Janse, A. M. C.; Jonge, H. G. de; Prins, W.; van Swaaij, W. P. M.: Combustion Kinetics of Char Obtained by Flash Pyrolysis of Pine Wood. In: Industrial & Engineering Chemistry Research. 37. Jg., 1998, Nr. 10, S. 3909–3918

[132] Brown, M. E. und Galwey, A. K.: The distinguishability of selected kinetic models for isothermal solid-state reactions. In: Thermochimica Acta. 29. Jg., 1979, Nr. 1, S. 129–146

[133] Sharp, J. H.; Brindley, G. W.; Achar Narahari, B. N.: Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reaction Equations. In: Journal of the American Ceramic Society. 49. Jg., 1966, Nr. 7, S. 379–382

[134] Hemminger, W. F. und Cammenga, H. K.: Methoden der thermischen Analyse. Berlin: Springer, 1989 - ISBN: 3-540-15049-8.

[135] Rementer, P.: Thermogravimetric Analysis (TGA) Overview. Veranstaltung: Shimadzu Physical Measurement. 20.04.2012. URL: http://importecnical.com/sitio/wp-content/uploads/2016/06/SHIMADZU-TGA-50.pdf [Stand: 30.04.2012]

[136] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall: LAGA PN 2/78K Grundregeln für die Entnahme von Proben aus Abfällen und abgelagerten Stoffen Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Beseitigung von Abfällen, 1983

[137] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall. Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen. LAGA PN 98. Berlin: ESV, 2002 - ISBN: 3503070370.

[138] Skutan, S.; Gloor, R.; Morf, L.: METHODENBAND Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse fester Rückstände der thermischen Abfallbehandlung und deren Aufbereitungsprodukten. URL: https://zar-ch.ch/fileadmin/user_upload/Contentdokumente/Oeffentliche_Dokumente/Methodenband_DE.pdf

[139] Ketelhut, R.: Arbeitsanweisung zur Gewinnung, Vorbehandlung und Vorbereitung von Proben zur aussagesicheren Charakterisierung von heterogenen Stoffgemischen, 2013

[140] Gy, P.: Sampling of heterogeneous and dynamic material systems. Theories of heterogeneity, sampling, and homogenizing. Amsterdam, New York: Elsevier, 1992 - ISBN: 0-444-89601-5.

[141] Neeße, T.; Dück, J.; Breiter, R.: Probennahme aus kontaminierten Bodenschüttungen - Probennahmemodell. In: Aufbereitungstechnik. 38. Jg., 1997, Nr. 12, S. 653–659

[142] FDBR-Richtlinie RL 7-2013-03: Abnahmeversuche an Abfallverbrennungsanlagen mit Rostfeuerungen. Ausgabe 03/2013: FDBR, 2013

[143] Kowalczyk, U.; Schirmer, U.; Truppat, R.: Differenzierung zwischen dem gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) und dem abbaubaren organischen Kohlenstoff (AOC) in Rostaschen von Verbrennungsanlagen für Hausmüll und hausmüllähnliche Abfälle. In: VGB Kraftwerkstechnik. 75. Jg., 1995, Nr. 11, S. 961–987

[144] Untersuchung von Feststoffen – Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen

[145] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung: BGI/GUV-I 505-31 Verfahren zur Bestimmung der Konzentrationen von lungengängigen Fasern in Arbeitsbereichen – Lichtmikroskopisches Verfahren. URL: https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/167 [Stand: 30.04.2020]

[146] Riediger, G.: Verfahren zur analytischen Bestimmung geringer Massengehalte von Asbestfasern in Pulvern, Pudern und Stäuben mit REM/EDX. In: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (Hrsg.): IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen, 2020

[147] VDI 3866-5:2017-06. Blatt 5: Bestimmung von Asbest in technischen Produkten Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren, 2017

[148] ISO 22262-2. Air quality — Bulk materials — Part 2: Quantitative determination of asbestos by gravimetric and microscopical methods

[149] VDI 3876:2018-11: Messen von Asbest in Bau- und Abbruchabfällen sowie daraus gewonnenen Recyclingmaterialien Probenaufbereitung und Analyse, 2018

[150] Pohl, M.: Methoden zur Charakterisierung der freigesetzten mineralischen Bestandteile eines Brennstoffs mit Hilfe der PartikelGitterNetzSonde. zgl. Dissertation an der TU Dresden. Dresden, 2013

[151] Thiel, C.; Pohl, M.; Grahl, S.; Beckmann, M.: Characterization of mineral matter particles in gasification and combustion processes. In: Fuel. 152. Jg., 2015, S. 88–95

[152] VDI 2066:2006-11. Blatt 1: Gravimetrische Bestimmung der Staubbeladung, 2006

[153] Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik. Firmenunterlagen, 2018

[154] Bundesministerium für Arbeit und Soziales: TRGS 402 Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition. URL:

https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/TRGS-402.html [Stand: 30.04.2020]

[155] Bundesministerium für Arbeit und Soziales: TRGS 521 Abbruch-, Sanierungs- und Instandhaltungsarbeiten mit alter Mineralwolle. URL: https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/TRGS-521.html [Stand: 30.04.2020]

[156] thyssenkrupp Industrial Solutions AG: PREPOL-SC. URL: https://d13qmi8c46i38w.cloudfront.net/media/UCPthyssenkruppBAIS/assets.files/products___services/service/productfinder_bilder/references/ammonia_1/cement_plants/clinker_production/preheating/prepol_sc_rt_023_en.pdf [Stand: 30.04.2020]

[157] Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Zement-Taschenbuch. Düsseldorf: Verlag Bau + Technik, 2008 - ISBN: 978-3-7640-0499-6.

[158] AlzChem Trostberg GmbH. Firmenunterlagen, 2017

[159] Hummel, A. Messbericht Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition Arbeitsbereich Kesselhaus und Schlackebunker des MHKW Coburg, 2018

[160] Meyer, F.: Carbid mit Kunststoffabfällen produzieren. BINE Projektinfo 08/2011 BMWi FKZ 0327409A. URL: http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Projekt-Infos/2011/Projektinfo_08-2011/Projektinfo_0811_x.pdf [Stand: 30.04.2020]

A Anhang

A.1 Ergebnisse Siedlungsabfallverbrennung Coburg

Tabelle 37: Berechnete Fasermassenkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Geometrie und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen für die jeweiligen Versuchszeiträume am MHKW Coburg.

Faser-art	Stoff	Kornfraktion	Referenz		CF-Mitverbrennung		Kontrolle	
			ppm	n	ppm	n	ppm	n
CF gesamt	Schlacke	< 0,1 mm	10.698	34	18.269	71	11.066	49
		0,1-1 mm	47	23	1.892	249	64	29
		1-30 mm	1	-	6.472	-	3	-
		>30 mm	0	-	88.778	-	0	-
		Gesamt	326	-	18.832	-	314	-
	Kesselasche	< 0,1 mm	724	5	1.932	11	625	7
		0,1-1 mm	81	14	216	110	92	17
		> 1 mm	0	-	59	-	1	-
		Gesamt	287	-	523	-	189	-
	Gewebefilter-asche	< 0,1 mm	1.634	2	10.088	25	206	3
		0,1-1 mm	118	42	3.679	292	93	38
		> 1 mm	0	-	159.443	-	6.904	-
		Gesamt	493	-	4.932	-	117	-
CF mit WHO-Geometrie	Schlacke	< 0,1 mm	21	5	164	27	19	12
		0,1-1 mm	0,1	1	0	0	0,5	1
		1-30 mm	0	-	0	-	0	-
		>30 mm	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	0,6	-	1,5	-	0,6	-
	Kesselasche	< 0,1 mm	3	2	30	8	4	4
		0,1-1 mm	0	0	0,3	1	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	1	-	6	-	0,7	-
	Gewebefilter-asche	< 0,1 mm	0	0	28	4	2	3
		0,1-1 mm	0,5	1	6	5	0,3	2
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	0,4	-	10	-	0,6	-

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Tabelle 38: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Kriterium und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen und gesamt für die jeweiligen Versuchszeiträume am MHKW Coburg.

Faser-art	Stoff	Kornfraktion	Referenz		CF-Mitverbrennung		Kontrolle	
			F/g	n	F/g	n	F/g	n
CF gesamt	Schlacke	< 0,1 mm	838.737	34	1.221.611	71	1.167.475	49
		0,1-1 mm	5.597	23	107.490	249	7.059	29
		1-30 mm	0	-	462	-	0	-
		>30 mm	0	-	2.180	-	0	-
		Gesamt	25.858	-	27.190	-	32.936	-
	Kesselasche	< 0,1 mm	170.242	5	398.074	11	246.348	7
		0,1-1 mm	3.589	14	24.780	110	4.562	17
		> 1 mm	0	-	32	-	1	-
		Gesamt	60.674	-	93.246	-	52.711	-
	Gewebefilter-asche	< 0,1 mm	73.066	2	904.714	25	106.555	3
		0,1-1 mm	11.455	42	355.556	292	10.165	38
		> 1 mm	0	-	88.112	-	3.815	-
		Gesamt	26.668	-	451.960	-	26.537	-
CF mit WHO-Geometrie	Schlacke	< 0,1 mm	123.344	5	464.556	27	285.912	12
		0,1-1 mm	243	1	0	0	243	1
		1-30 mm	0	-	0	-	0	-
		>30 mm	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	3.702	-	4.290	-	7.752	-
	Kesselasche	< 0,1 mm	68.097	2	289.509	8	140.770	4
		0,1-1 mm	0	0	225	1	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	23.632	-	56.725	-	28.324	-
	Gewebefilter-asche	< 0,1 mm	0	0	144.754	4	106.555	3
		0,1-1 mm	273	1	5.556	5	535	2
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	205	-	30.042	-	18.547	-

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

A.2 Ergebnisse Sonderabfallverbrennungsanlage Biebesheim

Tabelle 39: Berechnete Fasermassenkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Geometrie und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen für die jeweiligen Versuchszeiträume in der SAV Biebesheim.

Faser-art	Stoff	Kornfraktion	Referenz		CF-Mitverbrennung		Kontrolle	
			ppm	n	ppm	n	ppm	n
CF gesamt	Schlacke	< 0,1 mm	21.985	49	89.592	98	54.515	46
		0,1-1 mm	33	14	3.007	279	122	36
		1-30 mm	0	-	11.041	-	1.314	-
		>30 mm	0	-	68.684	-	0	-
		gesamt	472	-	26.581	-	4.430	-
	Kesselasche 1. Zug	< 0,1 mm	145	6	2.873	16	436	7
		0,1-1 mm	7	8	87	83	103	12
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	15	-	170	-	42	-
	Kesselasche 2./3. Zug	< 0,1 mm	102	5	534	6	105	6
		0,1-1 mm	23	4	1.219	203	28,6	10
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	34	-	1.104	-	38	-
	Elektro-abscheider-asche	< 0,1 mm	9	7	3.930	26	2.775	10
		0,1-1 mm	10	5	338	185	208	120
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	10	-	483	-	336	-
CF mit WHO-Geometrie	Schlacke	< 0,1 mm	71	22	64	10	81	14
		0,1-1 mm	0	0	1	3	0,1	1
		1-30 mm	0	-	0	-	0	-
		>30 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	1,5	-	5	-	5	-
	Kesselasche 1. Zug	< 0,1 mm	4	3	11	5	14	3
		0,1-1 mm	0	0	0,1	1	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	0,3	-	0,6	-	0,5	-
	Kesselasche 2./3. Zug	< 0,1 mm	0,8	2	0,6	1	2	3
		0,1-1 mm	0	0	1	2	0,2	1
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	0,1	-	0,8	-	0,4	-
	Elektro-abscheider-asche	< 0,1 mm	9	7	24	10	6,8	4
		0,1-1 mm	0	0	0,1	1	0,2	2
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	0,6	-	1	-	0,5	-

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Tabelle 40: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Geometrie und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen für die jeweiligen Versuchszeiträume in der SAV Biebesheim.

Faser-art	Stoff	Kornfraktion	Referenz		CF-Mitverbrennung		Kontrolle	
			F/g	n	F/g	n	F/g	n
CF gesamt	Schlacke	< 0,1 mm	3.519.914	49	8.681.913	98	5.514.233	46
		0,1-1 mm	6.393	14	309.414	279	20.485	36
		1-30 mm	0	-	787	-	94	-
		>30 mm	0	-	1.687	-	0	-
		gesamt	75.685	-	716.609	-	349.243	-
	Kesselasche 1. Zug	< 0,1 mm	223.456	6	579.017	16	253.320	7
		0,1-1 mm	1.765	8	18.379	83	2.688	12
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	19.001	-	34.517	-	9.301	-
	Kesselasche 2./3. Zug	< 0,1 mm	161.176	5	223.456	6	221.307	6
		0,1-1 mm	830	4	176.726	203	2.208	10
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	23.573	-	167.778	-	34.803	-
	Elektro-abscheider-asche	< 0,1 mm	253.320	7	845.218	26	372.426	10
		0,1-1 mm	1.128	5	50.188	185	27.336	120
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	18.203	-	82.651	-	44.559	-
CF mit WHO-Geometrie	Schlacke	< 0,1 mm	1.580.370	22	885.910	10	1.678.245	14
		0,1-1 mm	0	0	3.327	3	569	1
		1-30 mm	0	-	0	-	0	-
		>30 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	33.801	-	71.853	-	105.654	-
	Kesselasche 1. Zug	< 0,1 mm	111.728	3	180.943	5	108.566	3
		0,1-1 mm	0	0	221	1	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	9.122	-	8.469	-	3.681	-
	Kesselasche 2./3. Zug	< 0,1 mm	64.470	2	37.243	1	110.654	3
		0,1-1 mm	0	0	1.741	2	221	1
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	9.156	-	3.491	-	16.717	-
	Elektro-abscheider-asche	< 0,1 mm	253.320	7	325.084	10	148.970	4
		0,1-1 mm	0	0	271	1	456	2
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	17.163	-	13.977	-	7.983	-

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

A.3 Ergebnisse Zementofenanlage Paderborn

Tabelle 41: Berechnete Fasermassenkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Kriterium und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen für die jeweiligen Versuchszeiträume in der Zementofenanlage Paderborn

Faserart	Stoff	Stoff	Referenz		CF-Mitverbrennung		Kontrolle	
			ppm	n	ppm	n	ppm	n
CF gesamt	Zementklinker	< 0,1 mm	36	1	2.126	1	6.125	1
		0,1-1 mm	2	2	4	4	28	8
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	7	-	414	-	2.284	-
	Rohmehl	< 0,1 mm	66	3	0	0	0	0
		0,1-1 mm	36	12	13	4	41	8
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	44	-	11	-	32	-
	Heißmehl	< 0,1 mm	70	6	9	1	0	0
		0,1-1 mm	15	6	133	28	52	8
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	49	-	52	-	20	-
	Filterstaub	< 0,1 mm	102	3	0	0	0	0
		0,1-1 mm	110	7	43	3	41	11
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	102	-	36	-	36	-
CF mit WHO-Geometrie	Zementklinker	< 0,1 mm	36	1	0	0	0	0
		0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	6	-	0	-	0	-
	Rohmehl	< 0,1 mm	66	3	0	0	0	0
		0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	16	-	0	-	0	-
	Heißmehl	< 0,1 mm	70	6	9	1	0	0
		0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	43	-	6	-	0	-
	Filterstaub	< 0,1 mm	102	3	0	0	0	0
		0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	8	-	0	-	0	-

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Tabelle 42: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Geometrie und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen für die jeweiligen Versuchszeiträume in der Zementofenanlage Paderborn

Faser-art	Stoff	Stoff	Referenz		CF-Mitverbrennung		Kontrolle	
			F/g	n	F/g	n	F/g	n
CF gesamt	Zement-klinker	< 0,1 mm	383.599	1	383.599	1	383.599	1
		0,1-1 mm	303	2	595	4	1.222	8
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	59.545	-	74.679	-	142.764	-
	Rohmehl	< 0,1 mm	1.128.232	3	0	0	0	0
		0,1-1 mm	3.252	12	1.087	4	2.175	8
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	277.718	-	896	-	1.735	-
	Heißmehl	< 0,1 mm	3.008.618	6	383.599	1	767.198	0
		0,1-1 mm	1.131	6	5.346	28	1.470	8
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	1.856.904	-	249.968	-	468.122	-
	Filterstaub	< 0,1 mm	1.106.535	3	0	0	0	0
		0,1-1 mm	1.638	7	686	3	1.569	11
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	85.164	-	573	-	1.363	-
CF mit WHO-Geometrie	Zement-klinker	< 0,1 mm	383.599	1	0	0	0	0
		0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	59.363	-	0	-	0	-
	Rohmehl	< 0,1 mm	1.128.232	3	0	0	0	0
		0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	275.263	-	0	-	0	-
	Heißmehl	< 0,1 mm	2.256.464	6	383.599	1	0	0
		0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	1.392.355	-	248.109	-	0	-
	Filterstaub	< 0,1 mm	1.106.535	3	0	0	0	0
		0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-
		gesamt	83.749	-	0	-	0	-

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

A.4 Ergebnisse Calciumcarbidherstellung der AlzChem Trostberg GmbH

Tabelle 43: Berechnete Fasermassenkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Geometrie und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen für die jeweiligen Versuchszeiträume bei der Calciumcarbidherstellung.

Faserart	Material	Kornfraktion	Referenz		Zugabe von 5 Mg CFK-Pellets pro Tag		Zugabe von 10 Mg CFK-Pellets pro Tag		Kontrolle	
			ppm	n	ppm	n	ppm	n	ppm	n
CF gesamt	Calciumcarbid	< 0,1 mm	673	4	5	1	410	12	1.401	11
		0,1-1 mm	0	0	29	9	74	4	7	6
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	11	-	19	-	64	-	40	-
	Kalkkompaktat	< 0,1 mm	91	6	3.634	6	2	1	2.531	6
		0,1-1 mm	21	7	13	7	26	16	15	4
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	27	-	349	-	22	-	223	-
	UVO-Staub	< 0,1 mm	2.928	13	13.635	17	22.779	39	8.968	14
		0,1-1 mm	112	10	1.968	511	5.468	418	45	24
		> 1 mm	0	-	302	-	3.077	-	0	-
		Gesamt	176	-	1.988	-	5.653	-	70	-
Fasern mit WHO-Geometrie	Calciumcarbid	< 0,1 mm	3	2	5	1	16	9	11	9
		0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	0	-	0	-	0	-	0	-
	Kalkkompaktat	< 0,1 mm	3	2	3	3	2	1	2	2
		0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	0	-	0	-	0	-	0	-
	UVO-Staub	< 0,1 mm	11	6	14	3	14	5	13	8
		0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	0,26	-	0,08	-	0,2	-	0,04	-

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Tabelle 44: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Kriterium und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen und das Gesamtmaterial für die jeweiligen Versuchszeiträume bei der Calciumcarbidherstellung.

Faserart	Material	Korn-fraktion	Referenz		Zugabe von 5 Mg CFK-Pellets pro Tag		Zugabe von 10 Mg CFK-Pellets pro Tag		Kontrolle	
			F/g	n	F/g	n	F/g	n	F/g	n
CF gesamt	Calcium-carbid	< 0,1 mm	245.897	4	48.630	1	645.357	12	407.690	11
		0,1-1 mm	0	0	1.027	9	355	4	531	6
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	4.017	-	1.667	-	17.345	-	10.363	-
	Kalk-kompaktat	< 0,1 mm	373.030	6	320.037	6	61.871	1	374.243	6
		0,1-1 mm	1.115	7	1.471	7	2.260	16	838	4
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	46.725	-	31.028	-	6.263	-	31.891	-
	UVO-Staub	< 0,1 mm	542.992	13	1.575.164	17	1.832.754	39	661.060	14
		0,1-1 mm	2.529	10	201.842	511	432.853	418	4.534	24
		> 1 mm	0	-	1.666	-	17.004	-	0	-
		Gesamt	15.967	-	204.027	-	443.081	-	6.279	-
Fasern mit WHO-Geometrie	Calcium-carbid	< 0,1 mm	122.948	2	48.630	1	484.018	9	333.564	9
		0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	2.009	-	1.009	-	12.818	-	8.171	-
	Kalk-kompaktat	< 0,1 mm	124.343	2	160.019	3	61.871	1	124.748	2
		0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	15.296	-	14.945	-	4.406	-	10.411	-
	UVO-Staub	< 0,1 mm	250.612	6	277.970	3	234.969	5	377.749	8
		0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0	0	0
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	6.294	-	1.472	-	3.216	-	1.148	-

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

A.5 REM-Analyse von Schüttgut auf anorganische Fasern gemäß VDI 3866 Blatt 5:2017-06 Anhang B

Tabelle 45: Ergebnisse der Faseranalytik einiger ausgewählter Proben

Anlage	Material	Versuchszeitraum	Korn-fraktion	Faserart	Massen-gehalt	Mess-unsicherheit
					Ma.-%	Ma.-%
Siedlungsabfallverbrennungs-anlage	Schlacke	Referenz	<0,1 mm	Carbonfasern gesamt	< NG	< NG
				KMF gesamt	0,0215	0,0133
				davon KMF WHO-Geometrie	0,002	0,002
		CF-Mit verbrennung	<0,1 mm	Carbonfasern gesamt	1,0358	0,4079
				davon CF WHO-Geometrie	0,0061	0,0057
				KMF gesamt	0,0901	0,0662
				davon KMF WHO-Geometrie	0,0025	0,0017
				GF gesamt	0,2037	0,1535
				davon GF WHO-Geometrie	< NG	< NG
Sonderabfall-verbrennungs-anlage	Schlacke	Referenz	<0,1 mm	KMF gesamt	0,0062	0,0045
				davon KMF WHO-Geometrie	< NG	< NG
		CF-Mit verbrennung	<0,1 mm	Carbonfasern gesamt	5,3258	0,9311
				davon CF WHO-Geometrie	0,062	0,0518
				KMF gesamt	0,0278	0,0167
				davon KMF WHO-Geometrie	0,0196	0,013
Calciumarbid-herstellung	UVO-Staub	Referenz	<0,1 mm	Carbonfasern gesamt	0,1888	0,0943
				davon CF WHO-Geometrie	< NG	< NG
		Zugabe von 5 Mg CFK-Pellets/d	<0,1 mm	Carbonfasern gesamt	0,5674	0,2755
				davon CF WHO-Geometrie	0,0023	0,0023
		Zugabe von 10 Mg CFK-Pellets/d	<0,1 mm	Carbonfasern gesamt	1,0102	0,1515
				davon CF WHO-Geometrie	0,0054	0,0046
Zement	Klinker	Referenz	<0,1 mm	sämtliche Fasern	< NG	< NG
		CF-Mitverbrennung	<0,1 mm	sämtliche Fasern	< NG	< NG

Quelle: Eigene Zusammenstellung.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Globaler Bedarf an carbonfaserverstärkten Composites nach Anwendung. 1
Abbildung 2: Beispiele für rCF-Anwendungen (links, mitte: Stapelfaser verschiedener Längen; rechts: Vlies und Compound). 2
Abbildung 3: Projektarchitektur. 2
Abbildung 4: Herstellung von Carbonfasern aus Acrylnitril. 7
Abbildung 5: Abhängigkeit des E-Moduls und der Zugfestigkeit PAN- und pechbasierter Carbonfasern von der Behandlungstemperatur. 8
Abbildung 6: Kommerziell verfügbare Carbonfasern nach deren Zugfestigkeit und E-Modul. 9
Abbildung 7: Entwicklung des Einsatzes von CFK in Flugzeugstrukturen (Raute Militär, Kreis Zivil). 10
Abbildung 8: Einteilung carbonfaserhaltiger Abfälle. 12
Abbildung 9: Massenbilanz von freigesetzten und oxidierten Carbonfasern bei der Verbrennung von CFK in Abhängigkeit des Impulseintrags (Bezug auf Ausgangsmasse). 20
Abbildung 10: Darstellung der verwendeten Zerkleinerungsaggregate, links Schneidmühle, rechts Schema einer Planetenkugelmühle. 23
Abbildung 11: Versuchsaufbau zur Solvolyse 25
Abbildung 12: Aufbau der Thermowaage inkl. Gasversorgung 28
Abbildung 13: Schema zur Probenahme und Probenvorbereitung für Asche-/Schlackenbestandteile mit einer Kantenlänge < 30 mm nach [142] 31
Abbildung 14: Methodenentwicklung zur Aufbereitung der Staubproben aus dem Rohgas.....34
Abbildung 15: Für die Großversuche eingesetzte carbonfaserhaltige Abfälle (Herstellung CF-Fluff und CFK-Pellets: oben Ausgangsmaterial, unten nach Aufbereitung). 35
Abbildung 16: Schema MHKW Coburg mit Mess- und Probenahmestellen. 37
Abbildung 17: Aufgabe des Materials (links), Blick in Aufgabetrichter mit CF-Material (rechts). ..38
Abbildung 18: Beprobung der Rostasche (links: Schlackebunker und Transportcontainer als Beprobungsfläche, rechts: Abwurf der Rostasche). 39
Abbildung 19: Beprobung der Rostasche aus dem Krangreifer während der Kontrollmessung. ..39
Abbildung 20: Beprobung der Kesselasche (links) und des Gewebefilterrückstands (rechts). 40
Abbildung 21: Sondenkopf der PGNS (links) und Sonde im Messeinsatz (rechts). 40
Abbildung 22: Messachsen Kesselende (links), Staubmessung mit Planfiltersonde (rechts). 41
Abbildung 23: Aufbau der Messungen am Kamin. 41
Abbildung 24: Messtechnisch überwachte Bereiche während der Messungen im MHKW Coburg.42
Abbildung 25: Schema SAV Biebesheim mit Mess- und Probenahmestellen. 45
Abbildung 26: Entleerung der Mulde (links), und Schlackebeprobung (rechts). 45
Abbildung 27: Behälter zur Erfassung der Kesselaschen 2./3. Zug (links), Blick in Behälter (rechts).46
Abbildung 28: Notabsackung der Rückstände des elektrischen Abscheiders (links), Beprobung der Rückstände mittels Probenstecher (rechts). 46
Abbildung 29: Probenahme Quenche (links), Probenahme der Füllköperstufe 1 (rechts). 47
Abbildung 30: Messstellen für die Partikelgitternetzsonde. 47
Abbildung 31: Messstellen zur gravimetrischen Staubmessung am Kesselende (links) und zwischen Wäscher und Flugstromreaktor (rechts) 48
Abbildung 32: Messstelle im Reingas am Kamin (links), Messsonde der ELPI-Messung (rechts). .48

Abbildung 33: Zementofenanlage mit Brennstoffaufgabepunkten und Schaltungsoptionen für unterschiedliche Betriebsweisen (Direktbetrieb – Verbundbetrieb). 50
Abbildung 34: Eingesetztes Prepreg-Material (links), Probenahme Gewebefilterstaub (rechts). .51
Abbildung 35: Schema der Anlage in Paderborn mit Probenahmestellen. 52
Abbildung 36: Ersatzbrennstoffzugabe mit carbonfaserhaltigem Fluff (links) und Fluff-Big Bag...53
Abbildung 37: Probenahmestellen für Klinker (links) und Heißmehl (Ofenmehl auf der untersten Zyklonstufe) (rechts).....53
Abbildung 38: Probenahmestellen für Rohmehl (links) und Filterstaub (rechts). 54
Abbildung 39: Messstellen im Rohgas (links) und Reingas (rechts).....55
Abbildung 40: Schema des Niederschachtofens (links), Blick auf die Möllerschüttung bei Ofenstillstand (rechts, oben) und Abstich des Calciumcarbids (rechts, unten). 57
Abbildung 41: Schema Niederschachtofen für die Calciumcarbidherstellung in Unterneukirchen.57
Abbildung 42: Probenahme Carbid (links), schematische Darstellung CaC_2-Aufbereitung (rechts).58
Abbildung 43: Beprobung von UVO-Staub (links) und Kalkkompaktat (rechts). 59
Abbildung 44: Beprobung des Filtrats aus dem Schrägklärer (links) und des Bandfilters (rechts).60
Abbildung 45: Filterkopf (links); Gaskonditionierung und -absaugung (rechts) Staubprobenahme.60
Abbildung 46: (1) Edukt CF nach Mikrowellenpyrolyse, (2) aufgeschlossene CF in Schneidmühle mit 5 mm Maschenweite, (3) Blick in den Zerkleinerungsraum der Schneidmühle, (4) Rückstand nach erster Zerkleinerung, (5) aufgeschlossene Faser nach zweiter Zerkleinerung, (6) Rückstand im Zerkleinerungsraum zweite Zerkleinerung. 64
Abbildung 47: Material vor Aufgabe in die Zentrifugalmühle (1), Blick in die Zentrifugalmühle (2), Material nach Zerkleinerung (3). 64
Abbildung 48: Binäraufnahmen aus der mikroskopischen Untersuchung des pyrolysierten (1) und nicht pyrolysierten zerkleinerten Materials (2) bei 100-facher Vergrößerung. 66
Abbildung 49: Summen- und Dichteverteilungen der Partikelgröße für das Ausgangsmaterial und des zerkleinerten Materials aus der Planetenkugelmühle. 66
Abbildung 50: Binäraufnahmen (100-fache Vergrößerung) und REM Aufnahmen: (1) CF aus der konventionellen Pyrolyse (CF-Py), (2) Verbund-CF in Epoxidharz, mechanisch aufbereitet mit Schneidmühle und Kugelmühe (CFK-SM-KM), (3) CF aus der Solvolyse, aufbereitet mit Schneidmühle (CF-SuW-SM) (4) CF aus der Mikrowellenpyrolyse (CF-MWP-SM), (5) CF aufbereitet mit Planetenkugelmühle (CF- PKM). 67
Abbildung 51: Summen- und Dichteverteilungen der untersuchten CF/CFK Materialien: (1) CF aus konventioneller Pyrolyse (CF-Py), (2) Verbund-CF in Epoxidharz, aufbereitet mit Schneidmühle und Kugelmühe (CFK-SM-KM), (3) CF aus Solvolyse, aufbereitet mit der Schneidmühle (CF-SuW-SM), (4) CF aus Mikrowellenpyrolyse (CF-MWP-SM).68
Abbildung 52: CF- (links) und CFK-Füllstoff (rechts) nach der Zerkleinerung in der Kugelmühle...69
Abbildung 53: Partikelgrößenverteilung und REM Aufnahmen des zerkleinerten CFK-Füllstoffs (links) und CF-Füllstoffs (rechts). 70
Abbildung 54: Steifigkeitskennwerte Polymerproben mit Kreide (grau) und CF (grün) als Füllstoff.70
Abbildung 55: Zurückgewonnene Carbonfasern nach der Behandlung mit überkritischem Wasser (links) und mit angesäuertem Polyethylenglycol (rechts). 71

Abbildung 56: Zeitlicher Verlauf des Abbaus von Carbonfasern des Typs HTS bei 1.000°C in Luft [Einwaage 34,1 mg, Aufheizung mit 50 K/min auf 1.000°C unter Stickstoff, dann Wechsel auf Luft].....73
Abbildung 57: Zeitlicher Verlauf des temperaturabhängigen Umsatzes für die Verbrennung von Carbonfasern der Typen HTS (oben), HM (Mitte) und UHM (unten) in Luft bei 800°C (grün), 1.000°C (rot), 1.200°C (blau) und 1.400°C (gelb) [Einwaage jeweils 34-35 mg].....74
Abbildung 58: Links: Umsatz bei Verbrennung Carbonfasern unterschiedlichen Typs in Luft, über der normierten Zeit. Rechts: Vergleich der Messwerte mit den theoretischen Werten nach dem Modell der zweidimensionalen Phasengrenzflächenreaktion. .75
Abbildung 59: REM-Aufnahmen von HTS-Fasern: Referenz (a, b); Proben nach Masseverlust von 50 Ma.-% durch Verbrennung in Luft bei 900°C (c, d), sowie bei 1.200°C (e, f).....76
Abbildung 60: REM-Aufnahmen von HM-Fasern: Referenz (a, b); Proben nach Masseverlust von 50 Ma.-% durch Verbrennung in Luft bei 900°C (c, d), sowie bei 1.200°C (e, f).....77
Abbildung 61: REM-Aufnahmen von UHM-Fasern: Referenz (a, b); Proben nach Masseverlust von 50 Ma.-% durch Verbrennung in Luft bei 900°C (c, d), sowie bei 1.200°C (e, f).....78
Abbildung 62: CF-Versuchkampagne im MHKW Coburg: Zeitlicher Ablauf und Inputmaterial. 81
Abbildung 63: Soll- (durchgezogene Linien) und Ist-Werte für Dampfmenge, O_2-Gehalt (Kesselende) und Brennbetttemperatur bei Referenzmessung und CF-Mitverbrennung. 81
Abbildung 64: Rostaschen im Versuchszeitraum Referenz (links, oben) und CF-Mitverbrennung (rechts, oben); gesiebte und sortierte Materialien > 30 mm aus dem Versuchszeitraum CF-Mitverbrennung (unten, vlnr: CF, Metalle, Steine, Unverbranntes).....82
Abbildung 65: Korngrößenverteilung der festen Rückstände im MHKW Coburg für die drei Versuchszeiträume (Bezugszustand jeweils trocken). 83
Abbildung 66: Versuchskampagne am MHKW Coburg. Oben: Erzeugte Kornfraktion 10-30 mm (vlnr: Referenz, CF-Mitverbrennung und Kontrolle). Unten: Aussortierte CF (links Kornfraktion 10-30 mm, rechts 1-10 mm) [Maßstab Kästchen = 1 cm].....83
Abbildung 67: Vergleich von Kesselaschen (links und Mitte) und Gewebefilterasche (rechts) während Referenz (oben) und CF-Mitverbrennung (unten) im MHKW Coburg. 84
Abbildung 68: Beispiele Carbonfasern in der Kornfraktion 0,1-1 mm der festen Rückstände des Zeitraums CF-Mitverbrennung. Unten: Vermessung der Fasern. 85
Abbildung 69: REM-Aufnahme und EDX-Messung einer Probe der Partikelgitternetzsonde an Messstelle 1 im 1. Zug (Referenzmessung). Messstelle 1: 86
Abbildung 70: REM-Aufnahmen von Proben der PGNS während der CF-Mitverbrennung. 86
Abbildung 71: Ermittelte Faserkonzentration bzw. Faseranzahl pro g Staub für die Teilstücke der am Kesselende gewonnenen Planfilter am MHKW Coburg. 88
Abbildung 72: Anzahl-Durchmesser-Verteilung der im Rohgas nach Kessel im MHKW Coburg durch das KIT gefundenen Carbonfasern. 88
Abbildung 73: Online Messung mit dem Elektrischen Niederdruckimpaktor im Reingas.....89
Abbildung 74: Ergebnisse und Einordnung der Arbeitsplatzmessungen zur Expositionskategorie nach TRGS 521, für die drei Versuchszeiträume an den einzelnen Betriebsstellen.90

Abbildung 75: Massenbilanzen der festen Rückstände und enthaltenen Carbonfasern für die drei Versuchszeiträume am MHKW Coburg. 91
Abbildung 76: CF-Versuchskampagne an der SAV Biebesheim: Zeitlicher Ablauf und Inputmaterial. 91
Abbildung 77: Ist-Werte für Dampfmenge, O_2-Gehalt (Kesselende) und Nachbrennkammertemperatur bei Referenzmessung und CFK-Mitverbrennung an der SAV Biebesheim. 92
Abbildung 78: Schlacken im Versuchszeitraum Referenz (links oben) und CF-Mitverbrennung (rechts oben). Unten: aussortierte Metalle > 30 mm (links), Schlacke (Mitte) und aussortierte CF > 30 mm (rechts) beim Versuch unter CF-Mitverbrennung. 93
Abbildung 79: Korngrößenverteilung der festen Rückstände in den Versuchszeiträumen an der SAV Biebesheim (Bezugszustand jeweils trocken). 94
Abbildung 80: Oben: Aus Schlacke erzeugte Kornfraktion 10-30 mm (vlnr: Referenz, CF-Mitverbrennung, Kontrolle). Unten: CF in Kornfraktionen 10-30 mm (beide Bilder links) und 1-10 mm (beide rechts), jeweils aus Mitverbrennung. 94
Abbildung 81: Beispiele für Carbonfasern in den festen Rückständen, Fraktion 0,1-1 mm, im Versuchszeitraum CF-Mitverbrennung. 95
Abbildung 82: REM-Aufnahme einer Probe auf der Partikelgitternetzsonde aus der Referenzmessung an der SAV Biebesheim (links: Messstelle 1, rechts: Messstelle 2). 96
Abbildung 83: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum einer Probe der Partikelgitternetzsonde aus der CF-Mitverbrennung, (oben: Messstelle 1, unten: Messstelle 2). 97
Abbildung 84: Ermittelte Faserkonzentration bzw. Faseranzahl der am Kesselende gewonnenen Planfilter in der SAV Biebesheim. 98
Abbildung 85: Planfilter mit Wasserdampfkondensation bei Messung nach Wäscher (links), Impaktorscheibe mit Wasserdampfkondensation im Reingas am Kamin (rechts). 99
Abbildung 86: Massenbilanzen der festen Rückstände und enthaltenen Carbonfasern für die drei Versuchszeiträume in der SAV Biebesheim. 100
Abbildung 87: Blick in den Rostkühler mit Rückständen der Prepreg-Rolle (links), grobstückige Reste der CFK-Rolle nach Behandlung im Walzenzerkleinerer (rechts). 101
Abbildung 88: CF-Versuchskampagne im Zementwerk Paderborn: Zeitlicher Ablauf und Input. 102
Abbildung 89: Charakteristische Betriebsparameter während Referenzmessung und CF-Mitverbrennung im Zementofen am Standort Paderborn (WT = Wärmetauscher). 102
Abbildung 90: Massenströme der verwendeten Brennstoffe während Versuchskampagne in der Zementofenanlage am Standort Paderborn. 103
Abbildung 91: Korngrößenverteilung der festen Rückstände und Produkte im Zementwerk Paderborn (Bezugszustand jeweils trocken). 104
Abbildung 92: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des Klinkers, der während der CF-Mitverbrennung produziert wurde. 104
Abbildung 93: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Klinkerstaubs (oben Referenz, unten CF-Mitverbrennung). 105
Abbildung 94: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Filterstaubs (oben Referenz, unten CF-Mitverbrennung). 106

Abbildung 95: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Heißmehls (oben Referenz, unten CF-Mitverbrennung). 106
Abbildung 96: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Rohmehls (oben Referenz, unten CF-Mitverbrennung). 107
Abbildung 97: Aufnahmen der unlöslichen Rückstände eines Mineralsäure-Aufschlusses mit HCl (vlnr: Klinker, Filterstaub, Heißmehl, Rohmehl). 107
Abbildung 98: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Rohgasstäube (oben Referenz, unten CF-Mitverbrennung, rechts nach Aufschluss mit HCl). 109
Abbildung 99: Beispiele von Carbonfasern im Rohgasstaub bei der CF-Mitverbrennung. 109
Abbildung 100: Planfilter aus den Reingas-Staubmessungen bei der CF-Mitverbrennung (Messung von 11:11 – 13:11 Uhr). 110
Abbildung 101: Massenbilanzen der festen Rückstände und enthaltenen Carbonfasern pro Mg produzierter Klinker, für die beiden Versuchszeiträume Referenz und CF-Mitverbrennung in der Zementofenanlage Paderborn. 111
Abbildung 102: CF-Versuchskampagne im Elektroniederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung: Zeitlicher Ablauf und Inputmaterial 112
Abbildung 103: Übersicht der eingesetzten Mengen an Rohstoffen und Carbonfasern (links), Mischung CFK-Pellets mit Schwarzstoff (Mitte) und fertige Möllermischung. 113
Abbildung 104: Übersicht der Carbidgaszusammensetzung (Stundenmittelwerte) während der drei Versuchszeiträume. 113
Abbildung 105: Carbonfasern im UVO-Staub während der Verwertung von 10 Mg CFK-Pellets/d.114
Abbildung 106: Korngrößenverteilung der prozessspezifischen Rückstände aus dem Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid. 114
Abbildung 107: Ermittelte Faserkonzentration bzw. Faseranzahl auf den Planfiltern im Carbidgas nach Heißgasfilter. 116
Abbildung 108: Zerstörter Filter nach Behandlung im Ultraschallbad (links) und Filter nach Entfernen des Filterkuchens durch Abkratzen (rechts). 119
Abbildung 109: Lichtmikroskopische Aufnahme eines mit Staub belegten Quarzplanfilters (110 mm, links), aufbereitete Filterprobe mit freigelegter Carbonfaser (rechts). 119
Abbildung 110: Faserfunde während der Referenzmessung auf dem Planfilter (links) und Grobgut aus dem Zyklon (rechts). 120
Abbildung 111: Faserlängen von Carbonfasern in Rohgas-Proben aus der Schwadenabluft, bei CFK-Einsatz (5 und 10 Mg/d CFK-Pellets /d) und der Referenzmessung. 121
Abbildung 112: Carbonfasern im Reingas der Schwadenabluft nach dem Gewebefilter, während der Versuchswoche unter Zugabe von 5 Mg CFK Pellets/d. 122
Abbildung 113: Massenbilanz für Feststoffe und Carbonfasern bei der Carbidproduktion unter Zugabe von 5 und 10 Mg CFK-Pellets/d (Bezug: 1000 kg technisches Carbid). 123

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Co-Monomeren für die Herstellung von PAN-basierten Carbonfasern und erzielbare Polymer-Eigenschaften.....5
Tabelle 2: Einteilung von Carbonfasern nach Fasertypen und -eigenschaften. 8
Tabelle 3: Vor- und Nachteile von thermo- und duroplastischen Matrixsystemen.....9
Tabelle 4: Auswahl zum Einsatz von CFK in Automobilbranche 11
Tabelle 5: Abfallschlüssel für carbonfaserhaltige Abfälle im Europäischen Abfallkatalog.....12
Tabelle 6: Erforderliche Faserlängen und notwendige Vereinzelung der Fasern für die textile Weiterverarbeitung von mechanisch recycelten, trockenen Carbonfasern. 14
Tabelle 7: Industrielle Anlagen zur Faserrückgewinnung mittels CFK-Pyrolyse. 17
Tabelle 8: Übersicht der untersuchten Abfallarten und deren Vorbehandlung. 22
Tabelle 9: Verwendete Zerkleinerungsaggregate und deren Einstellparameter. 23
Tabelle 10: Lösungsmittel und Prozessparameter der Solvolyse.....25
Tabelle 11: Carbonfasern für die Messungen im Labormaßstab. 27
Tabelle 12: Richtlinien zur brennstofftechnischen Fasercharakterisierung.....27
Tabelle 13: Zur Analytik der festen Rückstände angewendete Vorschriften.....31
Tabelle 14: Auswahl von Richtlinien im Bereich der Faseranalytik.....32
Tabelle 15: Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne im MHKW Coburg. 43
Tabelle 16: Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne im SAV Biebesheim. 49
Tabelle 17: Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne in der Zementofenanlage Paderborn. 55
Tabelle 18: Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne im Niederschachtofen für die Calciumcarbidherstellung. 62
Tabelle 19: Korngrößenverteilung zerkleinerter CFK und CF (Klassierung im Siebturm). 65
Tabelle 20: Spezifische Oberflächen der untersuchten CF/CFK Materialien. 69
Tabelle 21: Ergebnisse der brennstofftechnischen Analyse der drei untersuchten Carbonfasern. 72
Tabelle 22: Brennstoffanalyse, Beschreibung und CF-Gehalte der eingesetzten Abfallsorten.....79
Tabelle 23: Für die gravimetrische Staubmessungen am Kesselende erforderliche Abgasdaten der Versuchskampagne am MHKW Coburg. 87

Tabelle 24: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen am Kesselende während der Versuchskampagne am MHKW Coburg. 87
Tabelle 25: Abfalldurchsatz während der Versuchskampagne an der SAV Biebesheim [Mg/h]....92
Tabelle 26: Für die gravimetrische Staubmessungen am Kesselende erforderliche Abgasdaten während der Versuchskampagne an der SAV Biebesheim. 97
Tabelle 27: Staubkonzentrationen Kesselende SAV Biebesheim.....98
Tabelle 28: Für die gravimetrische Staubmessungen erforderliche Abgasdaten an der Messstelle „Rohgas nach Wärmetauscherturm“. 108
Tabelle 29: Ergebnisse der Staubmessungen an der Messstelle „Rohgas nach WT“. 108
Tabelle 30: Ergebnisse der Volumenstrommessungen an der Messstelle im Reingaskamin....110
Tabelle 31: Staubkonzentration an der Messstelle im Reingaskamin. 110
Tabelle 32: Randbedingungen für die gravimetrische Staubmessungen nach Heißgasfilter während der Versuchskampagne in der Calciumcarbidherstellung.....116
Tabelle 33: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen nach Heißgasfilter während der Versuchskampagne am Carbidofen (nach Ausheizen bei 180°C und 450°C). 117
Tabelle 34: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen der Schwadenabluft vor Entstaubung bei der Calciumcarbidherstellung.....118
Tabelle 35: Carbonfasern in den Rohgasproben der Schwadenabluft und Hochrechnung der Faserkonzentration durch Bezug auf den abgezogenen Teilstrom. 120
Tabelle 36: Zusammenfassung Ergebnisse gravimetrische Staubmessung am Carbidofen. 122
Tabelle 37: Berechnete Fasermassenkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Geometrie und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen für die jeweiligen Versuchszeiträume am MHKW Coburg. 136
Tabelle 38: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Kriterium und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen und gesamt für die jeweiligen Versuchszeiträume am MHKW Coburg. 137
Tabelle 39: Berechnete Fasermassenkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Geometrie und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen für die jeweiligen Versuchszeiträume in der SAV Biebesheim....138

Tabelle 40: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Geometrie und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen für die jeweiligen Versuchszeiträume in der SAV Biebesheim. 139
Tabelle 41: Berechnete Fasermassenkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Kriterium und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen für die jeweiligen Versuchszeiträume in der Zementofenanlage Paderborn 140
Tabelle 42: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Geometrie und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen für die jeweiligen Versuchszeiträume in der Zementofenanlage Paderborn 141
Tabelle 43: Berechnete Fasermassenkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Geometrie und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen für die jeweiligen Versuchszeiträume bei der Calciumcarbidherstellung. 142
Tabelle 44: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen von Carbonfasern mit WHO-Kriterium und Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen und das Gesamtmaterial für die jeweiligen Versuchszeiträume bei der Calciumcarbidherstellung. 143
Tabelle 45: Ergebnisse der Faseranalytik einiger ausgewählter Proben 144