

Stand der Untersuchungen zum Freisetzungsverhalten von Carbonfasern in thermischen Prozessen

Dieter Stapf, Werner Baumann, Manuela Hauser, Sonja Mülhopt, Carsten Weiss, Manuela Wexler

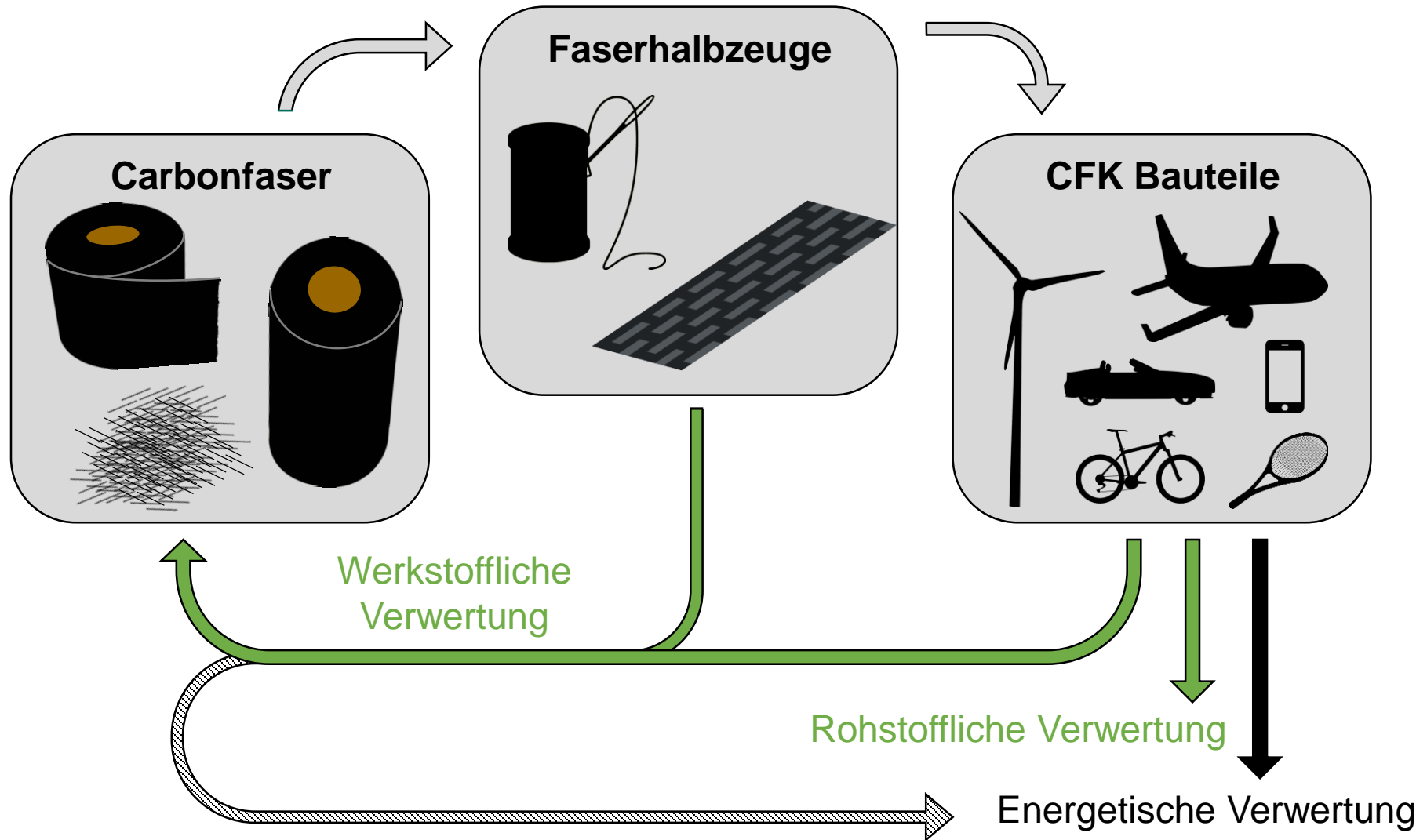
UBA Fachaustausch – Aufbereitung und Verwertung carbonfaserhaltiger Abfälle
Dessau, 19.09.2019

Institut für Technische Chemie, Institut für Toxikologie und Genetik



Lebenszyklus von Carbonfasern

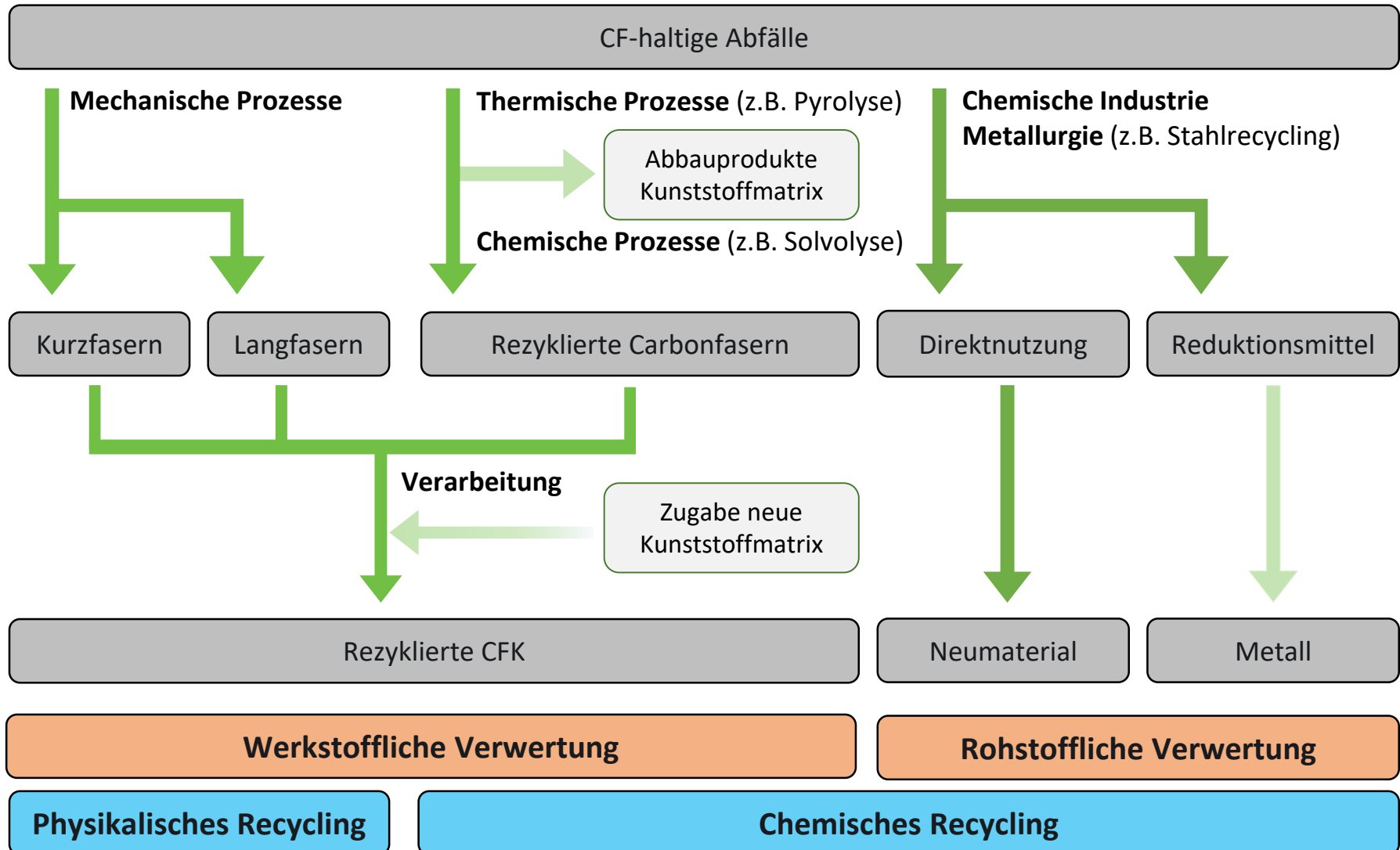
Herstellung, Anwendung, Recycling, Entsorgung



Bildquelle: svgsilh.com

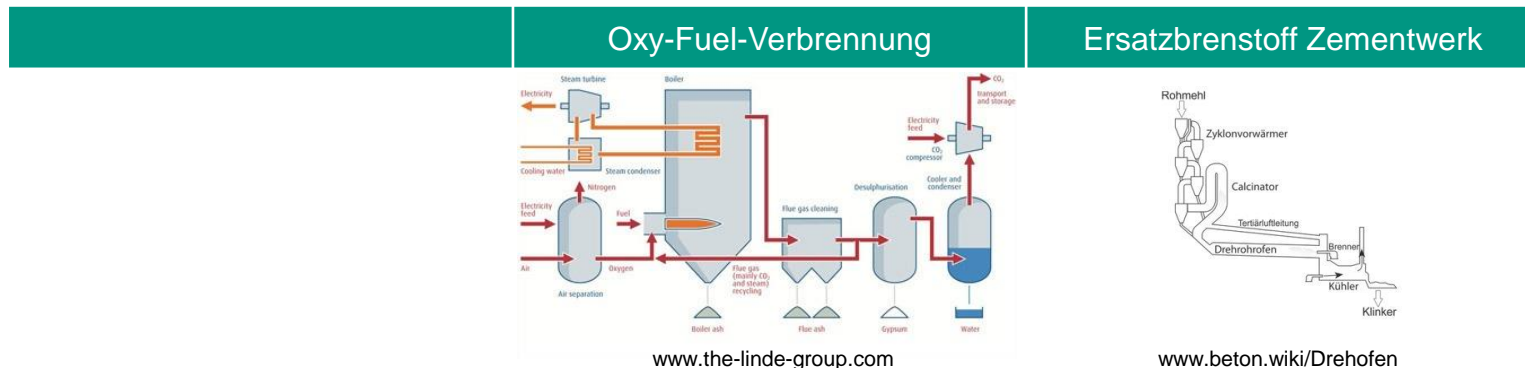
Recycling von CF aus Abfällen

Mechanische, thermische und chemische Prozesse



Energetische Verwertung von EoL Carbonfasern

- Energetische Verwertung von CF / CFK *nicht möglich* in
 - Müllverbrennungsanlagen
 - Sonderabfallverbrennungsanlagen
- Weitere Prozesse zur energetischen Verwertung von CF/CFK:



Produkt	CO ₂ zur Weiterverarbeitung	Zement
Verwertung	Energetisch	
Temperatur*	1.600 – 1.700°C	≤ 1.450 °C
Atmosphäre	oxidierend	oxidierend
Verweilzeit*	Wirbelschicht: wenige Minuten Rostfeuerung: 60 – 120 min	20 – 40 min

*) bezogen auf Schmelze, bzw. Feststoff

Thermischer CF-Abbau: Grundlagenuntersuchungen

Einfluss von Atmosphärenzusammensetzung und Heizrate

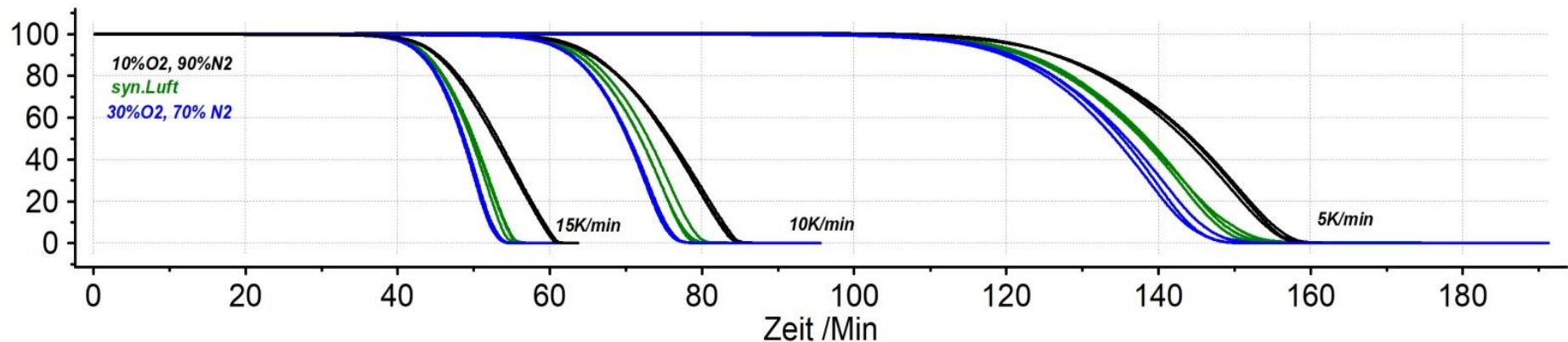
Thermowaage TG 209, Fa. Netzsch

- Beginn der Messung bei Raumtemperatur
- Maximale Temperatur: 980 °C
- Einwaage: ca. 10 mg

Carbonfasern

- gemahlen und pyrolysiert
- Durchmesser: 8 – 10 µm
- Länge: < 100 µm

TG /%



Charakteristische Temperaturen [~°C]	Heizrate [K/min]		
	15	10	5
Zersetzungsbeginn	530 / 570 / 580	520 / 560 / 570	500 / 510 / 540
Max. Masseabnahme	780 / 810 / 850	740 / 780 / 810	720 / 740 / 770
Vollständige Zersetzung	840 / 880 / 960	790 / 830 / 880	790 / 800 / 820

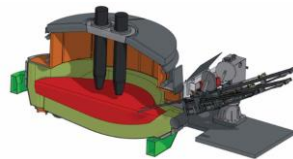
MA Y. Leske, ITC (2017)

Rohstoffliche Verwertung von EoL Carbonfasern

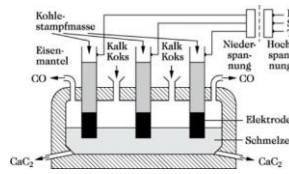
- Grundstoffindustrie
- Mögliche **Hochtemperatur-Prozesse** zum Recycling von CFK:

Elektrolichtbogenofen (EAF)

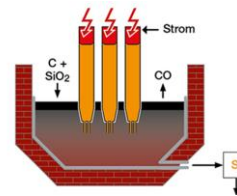
Hochofen



BSW, Umwelterklärung 2016



Spektrum der Wissenschaft, 1998



www.chem2do.de



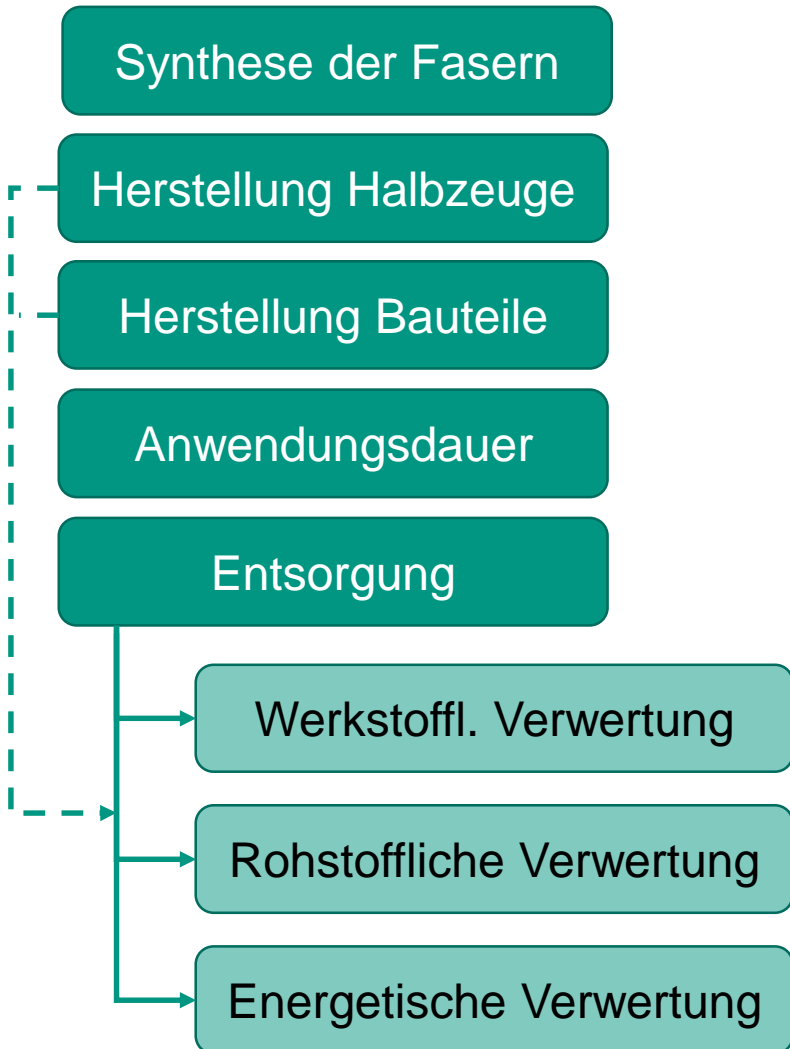
Bürgler et al., 2012

Produkt	Elektrostahl, CO	Kalziumcarbid	Silicium, CO	Stahl, CO
Verwertung	Rohstofflich (Reduktionsmittel)			
Temperatur*	ca. 1.600 °C	≥ 2.000 °C	ca. 2.100 °C	ca. 1.500 °C
Atmosphäre	reduzierend	reduzierend	reduzierend	reduzierend
Verweilzeit*	ca. 40 min	Stunden	k.A.	Stunden

*) bezogen auf Schmelze, bzw. Feststoff

Szenarien der Freisetzung von CF

Betrachtung des kompletten Lebenszyklus



Beispielprozess

Kohlesubstitution bei der Herstellung von Recyclingstahl im Elektrolichtbogenofen

Betrachtung der gesamten Prozesskette inkl. Risikobewertung:

- Einsatzstoff (CF, CFK)
- Aufbereitung (Schreddern, Mahlen)
- Anlieferung (Staubbildung)
- Fördersystem (offen, geschlossen)
- Art der Zugabe (Korbkohle, Blaskohle)
- Reaktion (vollständig, Eduktaustrag, Produktqualität)
- Abgasreinigung (Anzahl Stufen, Filter)
- Nebenproduktqualität

Szenarien der Carbonfaser - Freisetzung

Schadensfälle



www.nwzonline.de/blaulicht/suedgeorgsfehn-afen-brand-bei-afen-windkraftanlage-in-flammen_a_50,3,3066764515.html

Absturz von zwei Eurofightern am 24.06.19 in Mecklenburg- Vorpommern:

https://www.welt.de/print/welt_kompakt/print_wirtschaft/article15962761/Gefaehrliche-Asche.htm

Das CFK-Material ist leicht und dennoch stabil, und im Normalzustand ist es auch ungiftig und ungefährlich. Darüber sind sich die Experten einig. Verbrennt CFK aber bei Temperaturen über 650 Grad Celsius, verändern sich die Fasern so stark, dass sie „lungengängig und somit stark gesundheitsschädigend werden“, wie sich Luftwaffen-Wissenschaftler ausdrücken. Hinzu kommt, dass die CFK-Materialien nach einem Unfall-Bruch sehr scharfkantig und spröde sein können und somit in die menschliche Haut eindringen und dort Entzündungen auslösen können.

Grundsätzlich können WHO-Fasern entstehen; Angst vor gesundheitsschädigender Wirkung

Staub- und Fasergrenzwerte

Einordnung von CF und CF-Stäuben?

■ Definition WHO-Faser

- Durchmesser: D < 3 µm
- Länge: L > 5 µm
- Länge-Durchmesser-Verhältnis: L : D > 3:1
- Biobeständigkeit, Rigidität

→ Fasern können tief in tiefe Atemwege vordringen (*alveolengängig*)

Richtlinie	Definitionen	Grenzwert [F/m³]	Geltungsbereich
TRGS 900 (08.08.2019)	Allgemeine Staubgrenzwerte (ASGW) • Einatembar (E-Staub) • Alveolengängig (A-Staub)	• 10 mg/m³ • 1.25 mg/m³ ($\rho = 2.5 \text{ g/cm}^3$)	Arbeitsplatzgrenzwerte, z.B. für Graphit, Kohlestaub, Kunststoffstaub
TRGS 910 (29.03.2019)	• Toleranzkonzentration • Akzeptanzkonzentration	• 100.000 • 1.000 (seit 2018)	Asbest (Kat. 1A) & Aluminiumsilikatfasern (Kat. 1B)
TRGS 519 (02.03.2015)	• Tätigkeiten mit geringer Exposition • Innenraum nach Asbestsanierung • Abluft aus Sanierungsarbeiten	• < 10.000 • 500 • 1.000	Umgang mit Asbest
Richtlinie 2009/148/EG (30.11.2009)	• Arbeitsplatzgrenzwert	• 100.000	Asbest am Arbeitsplatz; Tagesmittelwert
TRGS 521 (Feb. 2008)	• Expositions-kategorie 1 • Expositions-kategorie 2 • Expositions-kategorie 3	• < 50.000 • 50.000 – 250.000 • > 250.000	Umgang mit alter Mineralwolle
BekGS 527 (12.09.2016)	• Angestrebte Faserkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz	• < 10.000	Faserförmige Nanomaterialien
Asbestfasern Hintergrundbelastung		100 – 150	Bayerisches Landesamt für Umwelt

Thermisches Abbauverhalten und Fasertypen

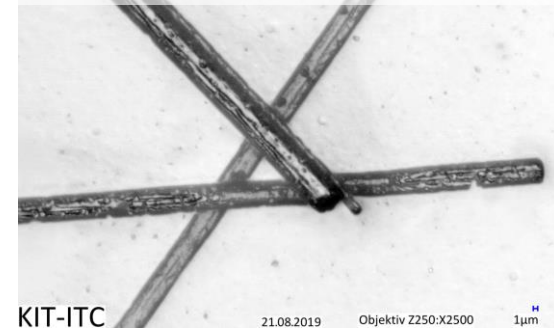
Herausforderung: Quantifizierung

SGL Sigrafil M150-4.0/240-UN

Ausgangsmaterial	Polyacrylnitril
Zugfestigkeit [GPa]	4,0
E-Modul [GPa]	240
Mittlere Faserlänge [μm]	150
Filament Ø [μm]	7
Schlichte	keine



Muffelofen, Luft, 800°C, 10 min
Masseverlust ~ 89 %



Mitsubishi K63712

Ausgangsmaterial	Pech
Zugfestigkeit [GPa]	2,62
E-Modul [GPa]	640
Mittlere Faserlänge	Endlos
Filament Ø [μm]	11
Schlichte	2 % Epoxidharz



Muffelofen, Luft, 800°C, 4 min
Masseverlust ~ 78 %



→ Implementierung einer automatisierten Bildanalyse zur Quantifizierung von WHO-Fasern mit unregelmäßiger Geometrie erforderlich

Probenaufbereitung

Digitalisierung

Bildanalyse

Probenaufbereitung beanspruchter Carbonfasern

Rohgasproben aus Hochtemperaturprozessen



Keine Aussage zu Geometrie oder Anzahlgrößenverteilung möglich



Bestimmung der Anzahlgrößenverteilung anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen

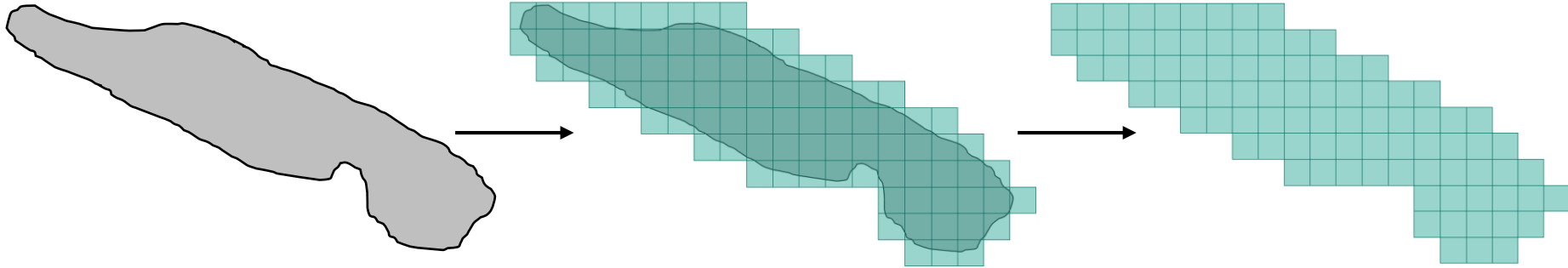


Methodenentwicklung zur Faseraufbereitung

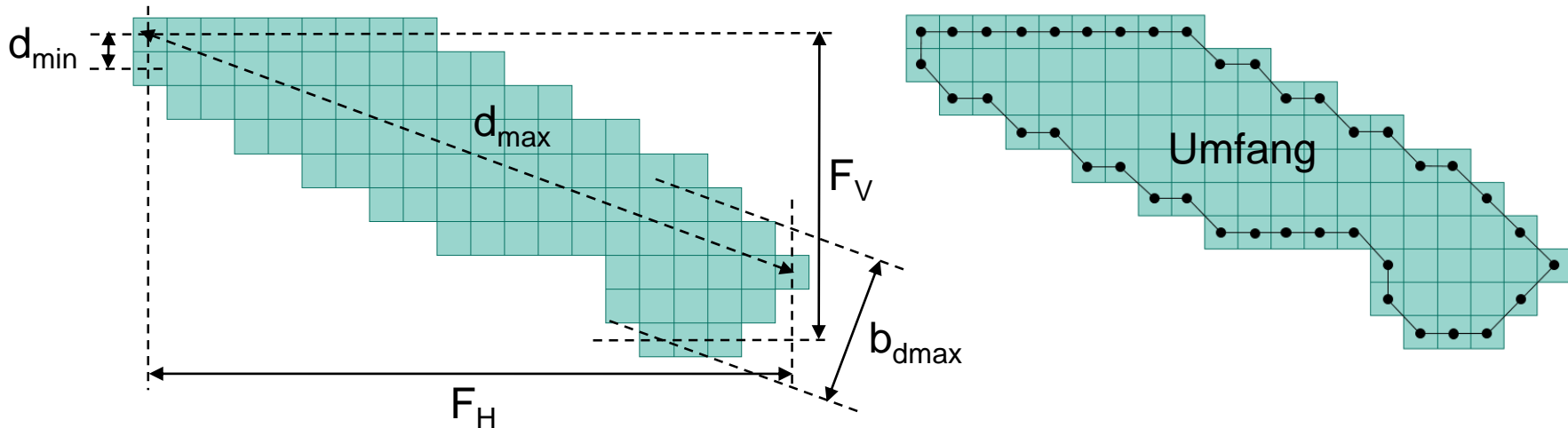
- Abtrennung von CF / Asche vom Filter
- Abtrennung von Asche ohne zusätzliche Belastung der CF
- Validierung mit Laborproben



Bilderstellung:



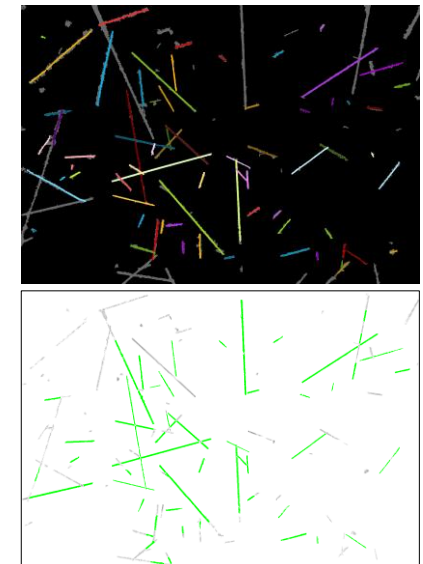
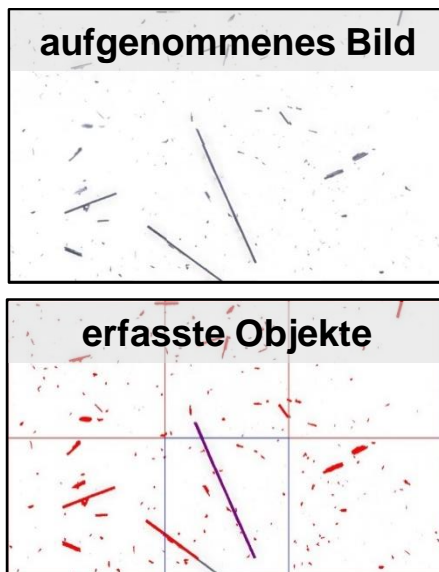
Berechnung der Geometrie (Beispiele):



Automatische Bildanalyse zur Faserquantifizierung

Vergleich und Kopplung verschiedener Methoden

- Bilderstellung mit dem digitalen Lichtmikroskop Keyence VHX-6000
- Automatisierte Bildauswertung mit unterschiedlichen Algorithmen
- Validierung durch manuelle Auszählung

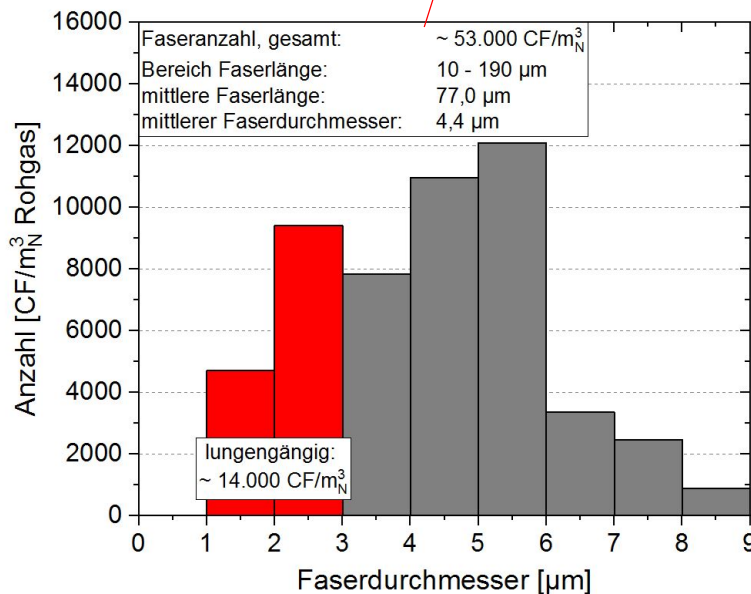
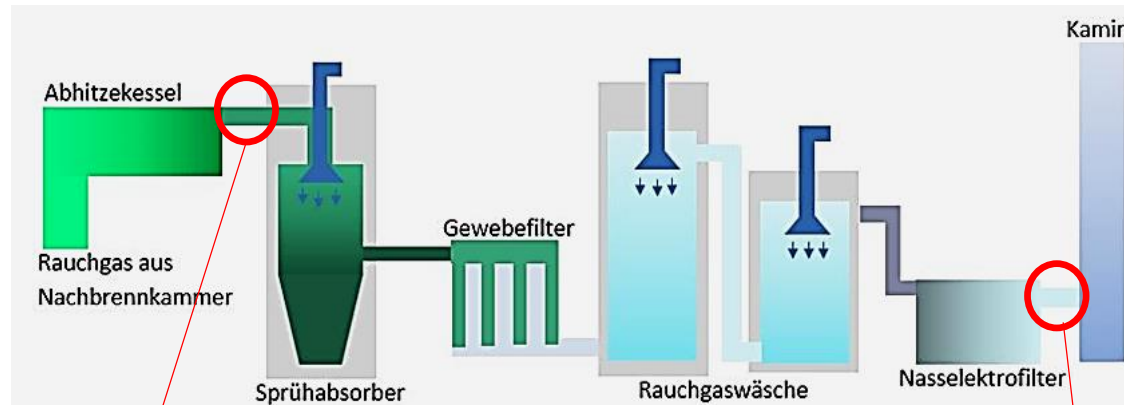


Belegter Filter (oben), erfasste & vermessene Objekte (unten).

Links: Mit CF und Ascheresten belegter Quarzfilter.
Rechts: Auswertung dieses Filters: Vermessbare Fasern zur Längenbestimmung (oben) und zur Durchmesserbestimmung (unten).

CFK-Abfälle in einer Müllverbrennungsanlage (MVA)

Zwischenergebnisse des UFOPLAN-Projekts



Anzahl-Durchmesserverteilung der CF im Rohgas nach Kessel.

MVA		
	Nach Kessel	Kamin
Referenz	389	< 1
CF/CFK-Mitverbrennung	446	< 1

Flugstaubkonzentrationen im Roh- und Reingas in mg/m^3 i.N.

Im Normalbetrieb keine Faseremission über den Kamin in die Umgebung

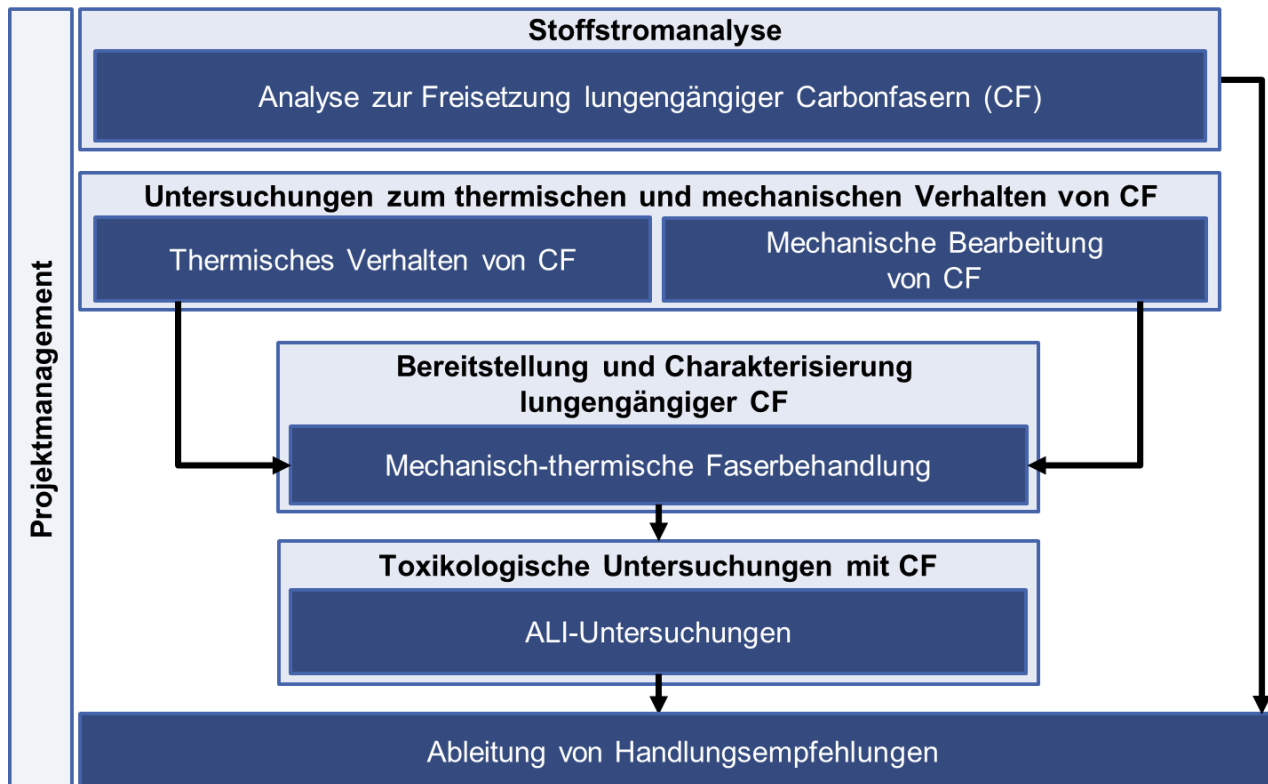
CFC – Carbon Fibre Cycle

Projektbeschreibung



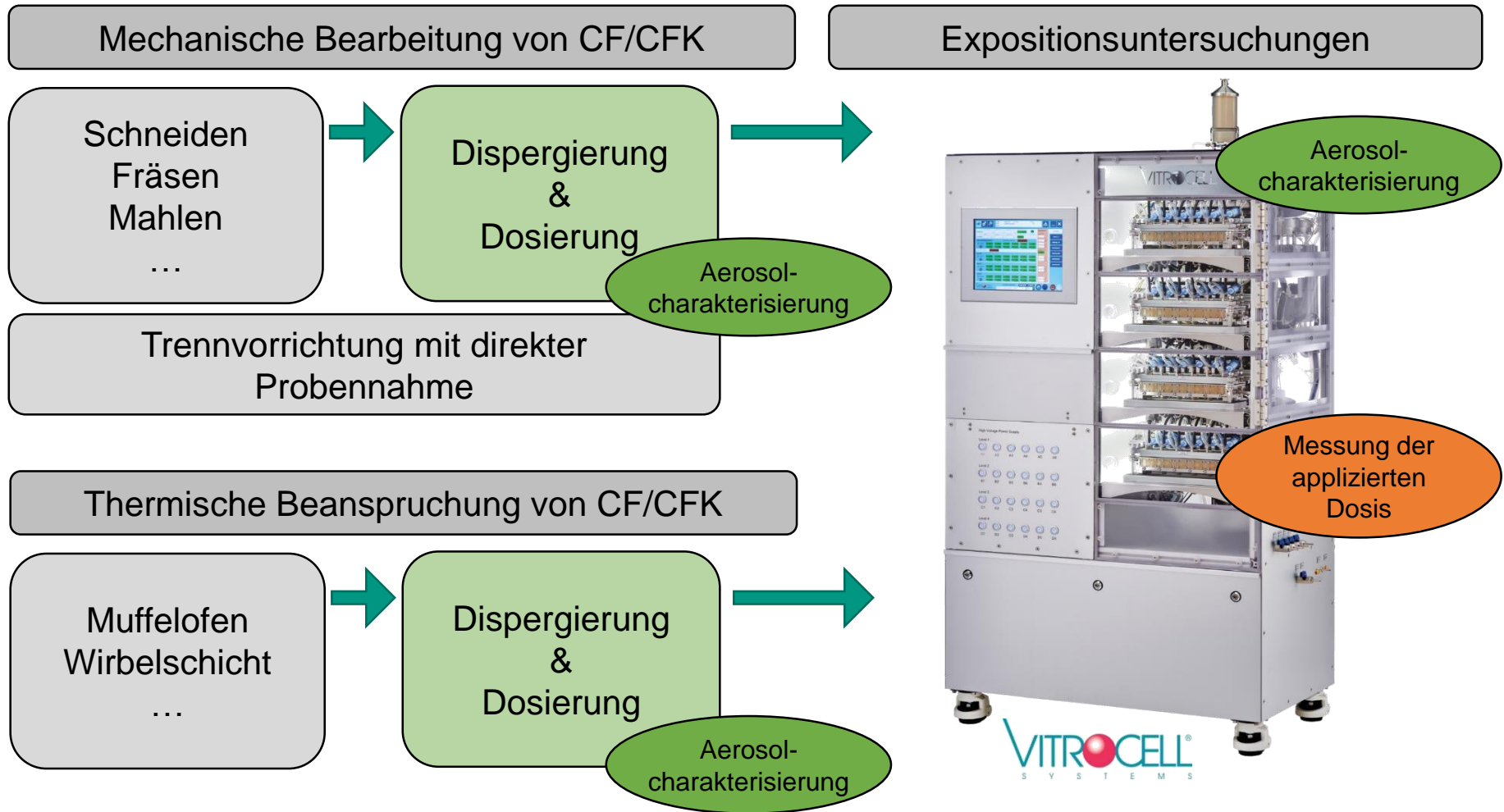
Carbonfasern im Kreislauf – Freisetzungsverhalten und Toxizität bei thermischer und mechanischer Behandlung

Projektlaufzeit: 01/2019 – 12/2021



CFC – Carbon Fibre Cycle

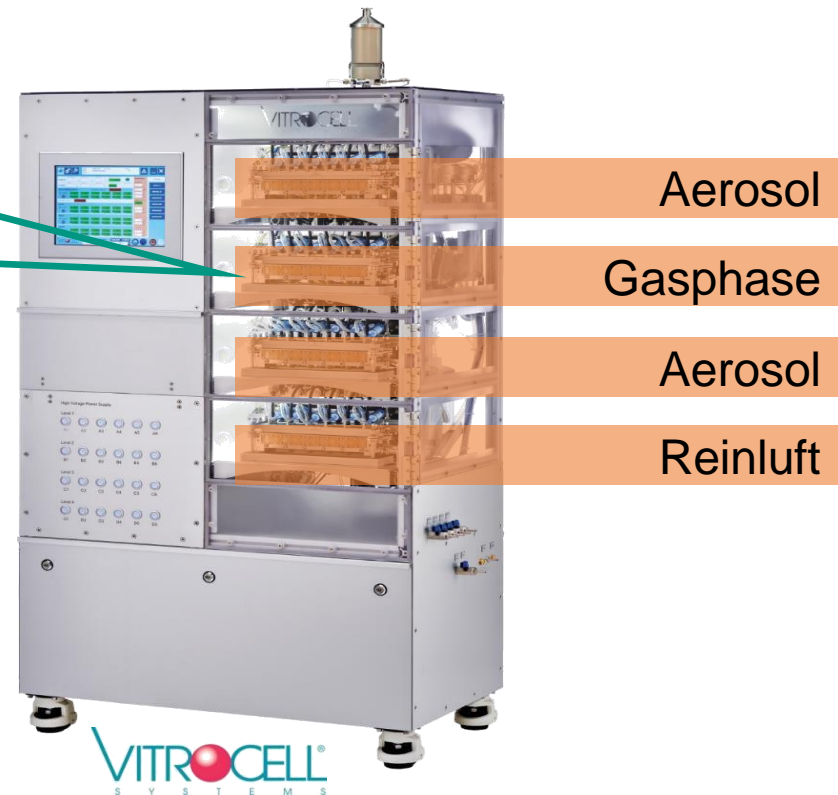
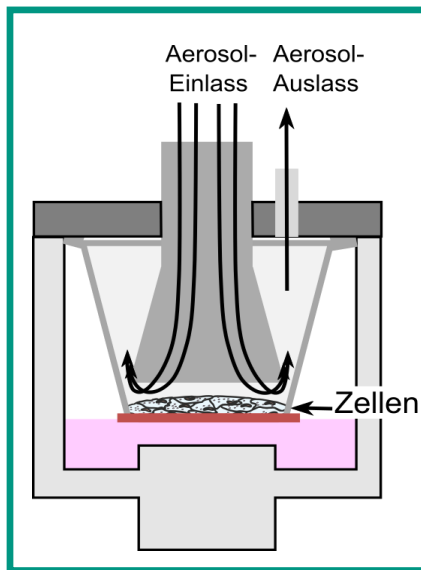
Bereitstellung und Charakterisierung lungengängiger CF



CFC – Carbon Fibre Cycle

In-Vitro-Exposition an der Gas-Flüssigkeits-Grenzschicht (ALI)

- Gasgetragene Partikel/Fasern kontaktieren als konditioniertes Aerosol die frei liegenden Lungenzellen, dadurch realistische Abbildung der Vorgänge in der Lunge
- Bestimmung der applizierten Partikel-/Faserdosis zur Korrelation mit biologischen Endpunkten
- Die OECD beschreibt, dass ALI-Untersuchungen für bestimmte Organtypen wie Haut, Augen und Lunge die menschlichen Bedingungen besser widerspiegeln als die submerse Exposition.



Mülhopt et al. (2016) *Journal of Aerosol Science*, 96, 18

OECD (Hg.) (2018): *Guidance Document on Good In Vitro Method Practices (GIVIMP)*.

OECD (Series on Testing and Assessment, 286).

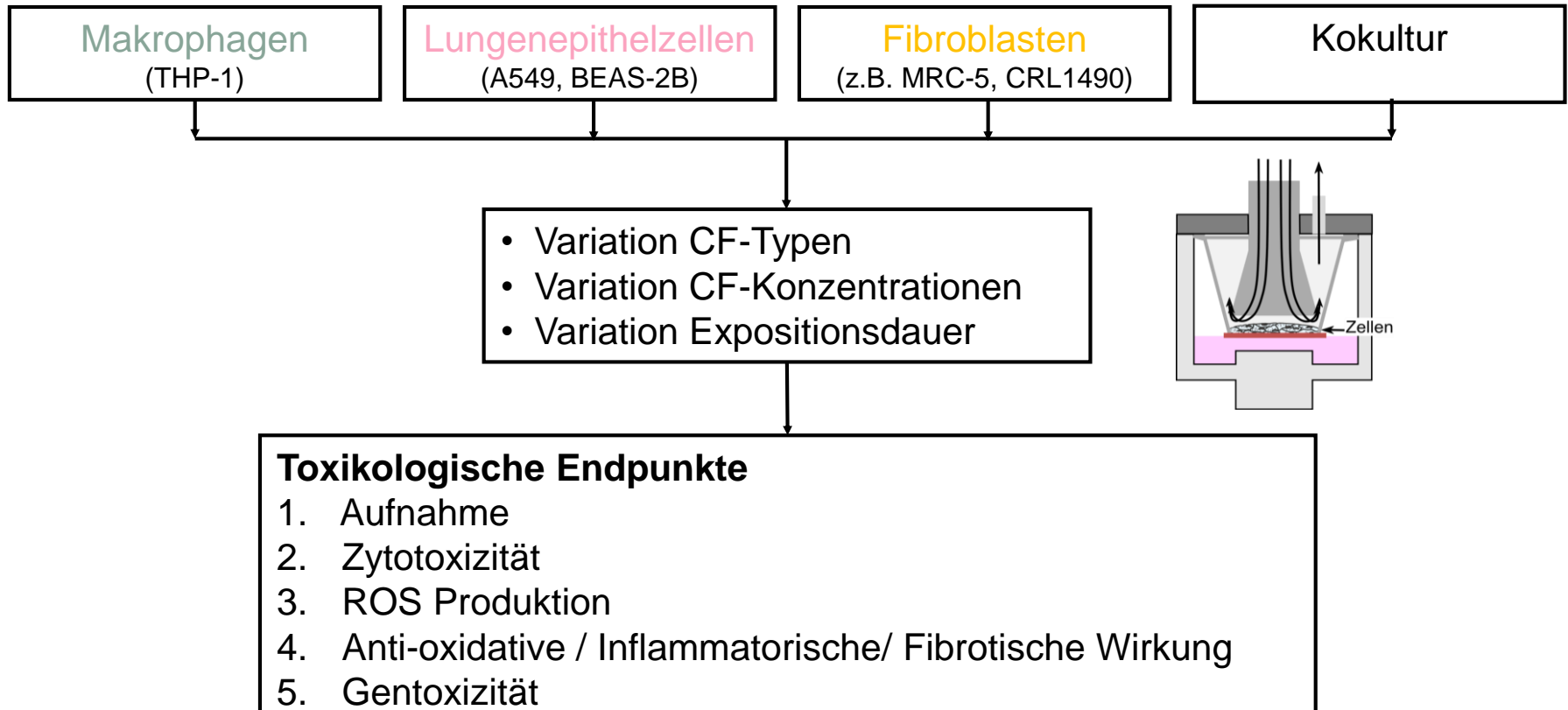
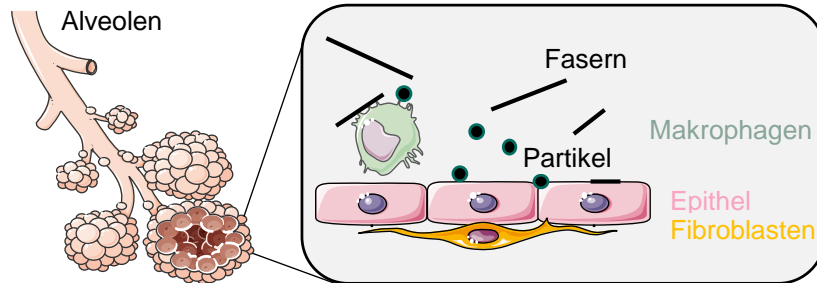
Patente:

Mülhopt, S.; Paur, H.R.; Wäscher, T.; DE-OS 10 2007 013 938 (2008.09.25)

Mülhopt, S.; Paur, H.R.; Schlager, C.; DE 10 2014 118 846 B4 (2016.06.23)

CFC – Carbon Fibre Cycle

Bestimmung biologischer Endpunkte an Lungenzellen



Zusammenfassung & Ausblick

- Entsorgungsprozess für End-of-Life CF fehlt
 - Energetische Verwertung nach dem Stand der Technik nicht möglich
 - Rohstoffliche Verwertung in den Prozessen der Grundstoffindustrie wird untersucht

- Freisetzung von CF und CF-Bruchstücken mit kritischer Geometrie über kompletten Lebenszyklus grundsätzlich möglich
 - Emissionsvermeidung durch Faserabscheidung innerhalb des jeweiligen Prozesses
 - Risikobewertung der CF-Emissionen im Schadensfall

- Projekt CarbonFibreCycle:
 - Beschreibung von Freisetzungsszenarien
 - Exposition kritischer CF-Typen
 - Toxikologische Untersuchung und Bewertung

