

# Optionen der Carbonfaserverwertung in industriellen Hochtemperaturprozessen

Manuela Wexler <sup>1</sup>, Werner Baumann <sup>1</sup>, Torsten Doninger <sup>2</sup>, Hans-Joachim Gehrman <sup>1</sup>,  
Reiner Hagemann <sup>2</sup>, Manuela Hauser <sup>1</sup>, Daniela Merz <sup>1</sup> und Dieter Stapf <sup>1</sup>

1. Herstellung und Eigenschaften von Carbonfasern.....	3
2. Aktueller Stand zur Verwertung carbonfaserhaltiger Abfälle .....	4
3. Rohstoffliche Verwertung CF-haltiger Abfällen in pyrometallurgischen Prozessen .....	6
3.1. Stahlherstellung aus Schrott im Elektrolichtbogenofen .....	6
3.2. Substitution konventioneller Kohlenstoffträger bei der Elektrostahlherstellung .....	8
3.3. Grundlagenuntersuchungen im Labormaßstab.....	10
4. Zusammenfassung und Ausblick.....	11
5. Literatur .....	12

Carbonfaserverstärkte Komposite (CC) sind ein wichtiger Bestandteil moderner Leichtbauanwendungen und werden besonders in den Bereichen Luft- und Raumfahrt, Mobilität (Automotive) und der Windenergienutzung vermehrt eingesetzt. Diese Komposite, allen voran carbonfaserverstärkte Kunststoffe (CFK), besitzen Vorteile gegenüber anderen Leichtbaumaterialien wie Glasfasern oder verschiedenen Metalllegierungen, da Carbonfasern (CF) deutliche höhere Zugfestigkeiten, vor allem aber E-Module erreichen. Zusätzlich können CF anwendungsspezifisch hergestellt werden, woraus sich ein großes Spektrum kommerziell verfügbarer CF ergibt.

Aus diesen Gründen werden CC vermehrt industriell eingesetzt (Bild 1), mit einer seit Jahren stetig wachsenden Marktnachfrage, so stieg der Bedarf beispielsweise von 2015 bis 2019 um etwa 60 %. Dabei werden der größte Anteil in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt (ca. 36 % in 2019), gefolgt von den Bereichen Mobilität (24 %), Windenergie und Sport/Freizeit (je etwa 13 %).

1) Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Technische Chemie (ITC), Eggenstein-Leopoldshafen

2) Badische Stahlwerke GmbH, Kehl am Rhein

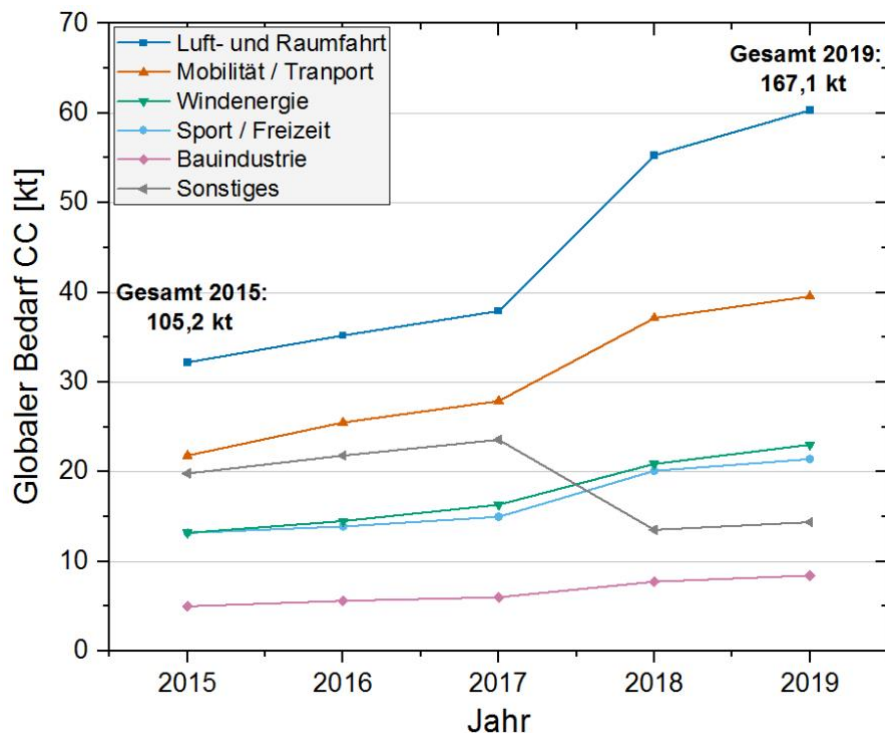


Bild 1 Entwicklung der globalen Bedarfsmenge an carbonfaserverstärkten Kompositen zwischen 2015 und 2019 (nach [1 bis 5]).

Die Preise für Carbonfasern liegen durchschnittlich bei rund 45 \$/kg, wobei die in der Luft- und Raumfahrt eingesetzten CF mit rund 113 \$/kg am teuersten sind, Carbonfasern für den Automobilbereich kosten etwa 25 \$/kg [6]. Damit liegt der durchschnittliche CF-Preis etwa im Bereich von Aramidfasern, ist aber deutlich teurer als der Preis für Glasfasern oder verschiedene Kunststoffe [7]. Zusätzlich muss die Preissteigerung durch die Weiterverarbeitung der CF zu CFK auf etwa das Dreifache berücksichtigt werden [3].

Bei der Herstellung von CFK-Bauteilen fallen entlang der gesamten Prozesskette von der Faser- und Halbzeugherstellung bis hin zum fertigen Bauteil sowie am Produktlebensende carbonfaserhaltige Abfälle an. Fasern, die bereits Kontakt mit dem Matrixmaterial hatten, werden dabei als nasse Abfälle, alle anderen als trockene Abfälle bezeichnet. Ein steigender Aufwand für die Aufbereitung der CF-haltigen Abfälle für einen nachfolgenden Verwertungsprozess geht mit den fortschreitenden Herstellungsschritten bis zum finalen Bauteil einher, da sowohl der Carbonfasern-Anteil, als auch die Reinheit des CFK kontinuierlich abnehmen. Generell gilt, dass die nachfolgende Verwertung in der Regel auf die teuren Fasern abzielt, selten aber auf den Matrixkunststoff.

Abhängig von der Art des CF-haltigen Abfalls kann dieser produktionssintern recycelt werden, oder die CF kann mittels Pyrolyse für einen weiteren Lebenszyklus werkstofflich verwertet werden. Eine technische Lösung zur vollständigen und sicheren Verwertung von Carbonfasern an ihrem Lebensende existiert allerdings nicht und ist Gegenstand aktueller Forschung. So können Carbonfasern beispielsweise in Hausmüllverbrennungsanlagen, sowie Sonderabfallverbrennungsanlagen nach Stand der Technik nicht vollständig abgebaut werden, sondern verbleiben zu einem großen Anteil in der Rostasche, bzw. der Schlacke [8]. Daher rücken vermehrt metallurgische Prozesse zur Verwertung CF-haltiger Abfälle in den Blickpunkt, da deren Prozessbedingungen besonders geeignet für den Abbau von Carbonfasern scheinen.

So wurden bei der Herstellung von Hochofen- und Elektrostahl in Deutschland 18,2 Mio. t an kohlenstoffhaltigen Reduktionsmitteln, bzw. Energieträgern eingesetzt, die sich im

Wesentlichen aus Kokskohle und Blaskohle zusammensetzen [9], wobei bei der Elektrostahlherstellung durchschnittlich 9 kg<sub>Blaskohle</sub>/t<sub>Stahl</sub> eingesetzt werden [10].

Im Elektrolichtbogenofen (ELBO), der zur Herstellung von Elektrostahl aus Schrott eingesetzt wird, wurden 2017 etwa 30 % des in Deutschland produzierten Stahls hergestellt. Der deutschlandweit größte Hersteller von Elektrostahl ist die Badische Stahlwerke GmbH (BSW) mit einer jährlichen Produktionsmenge von etwa 2,1 Mio. t. Insgesamt könnten bei einer deutschlandweiten Substitution von 10 % der konventionellen Blaskohle in Elektrolichtbogenöfen etwa 10.000 t Carbonfasern jährlich verwertet werden, weshalb dieser Prozess eine vielversprechende Option zur Verwertung CF-haltiger Abfälle darstellt.

Dieser theoretische Wert muss sowohl bezüglich prozessspezifischer Anforderungen an den Einsatzstoff, als auch in den Auswirkungen auf die Produkte und Reststoffe detailliert geprüft werden.

## 1. Herstellung und Eigenschaften von Carbonfasern

Entscheidend für die Qualität, die physikalischen und chemischen Eigenschaften und damit die Einsatzgebiete der verschiedenen kommerziell verfügbaren Carbonfasern sind die Wahl des Ausgangsmaterials, des sogenannten Precursors, aber auch die Prozessbedingungen einzelner Herstellungs- und Verarbeitungsschritte. Im industriellen Maßstab werden Polyacrylnitril (PAN) und Pech als Precursoren eingesetzt, wobei der Marktanteil PAN-basierter CF bei mehr als 95 % liegt [11]. Die Eignung alternativer Ausgangsmaterialien wie beispielsweise Cellulose oder Lignin wird derzeit beforscht.

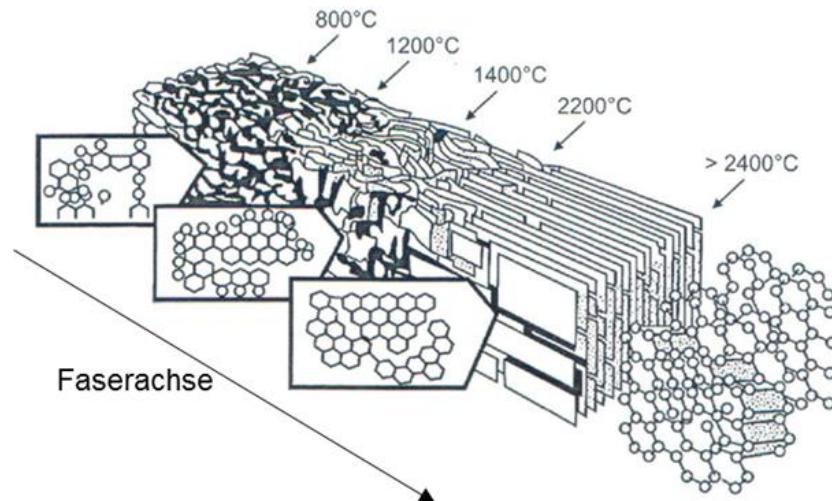
Allen Precursoren ist gemein, dass sie bestimmte Eigenschaften aufweisen müssen, um für die Herstellung von Carbonfasern geeignet zu sein. Dies betrifft beispielsweise die thermische Stabilität, sodass ein Aufschmelzen und ein damit verbundenes Verkleben einzelner Filamente vermieden wird, die Spinnbarkeit, die Orientierung der Polymere, sowie die chemische Zusammensetzung [11, 12].

Unabhängig von der Wahl des Precursors werden Carbonfasern meist in einem halbkontinuierlichen Prozess hergestellt. Dieser beinhaltet das Spinnen, inklusive der Nachbehandlung der Precursor-Faser, deren mehrstufige thermische Umwandlung zur Carbonfaser, sowie deren Nachbehandlung durch Oberflächenmodifikationen. Die wesentlichen Reaktionen und Parameter der thermochemischen Schritte zur Faserherstellung werden im Folgenden für die marktdominierenden PAN-basierten Carbonfasern erläutert.

Bei der Umwandlung zur Carbonfasern wird die PAN-Faser zunächst oxidativ bei Temperaturen von 200 – 300 °C stabilisiert. Dabei werden einerseits die Polymerketten in heteroaromatische Strukturen durch Cyclisierungs- und Dehydrierungsreaktionen umgewandelt, andererseits findet eine Anreicherung von Sauerstoff als Phenol- und Carbonylgruppen, Etherbrücken, aber auch epoxidisch oder peroxidisch gebunden, statt [13, 14].

Bei der nachfolgenden Carbonisierung bei bis zu 1.600 °C werden die stabilisierten PAN-Fasern in einer Stickstoffatmosphäre pyrolysiert und in Carbonfasern umgewandelt. Die hierbei ablaufenden Reaktionen sind temperatur- und heizratenabhängig, wobei niedrige Heizraten zu großen Verlusten an Stickstoff führen, sowie zum schonenden Abtransport gasförmiger Zersetzungsprodukte, was sich positiv auf die Qualität der Carbonfaser auswirkt [15 bis 18]. In diesem Prozessschritt wird die für die sehr hohen Zugfestigkeiten PAN-basierter Carbonfasern ausschlaggebende turbostratische Faserstruktur ausgebildet [12, 19]. Diese besteht aus nahezu äquidistanten Graphenebenen, die allerdings gegeneinander verschoben und verdreht sind, als auch miteinander vernetzt.

Der dritte, optionale thermische Behandlungsschritt der Carbonfaserherstellung ist die Graphitisierung in einer inerten Argonatmosphäre bei Temperaturen von bis zu 3.000 °C, wobei die turbostratische Kohlenstoffstruktur in Richtung der Faserachse umgeordnet wird und sich eine graphitartige Struktur ausbildet (Bild 2). Dabei wird der Elastizitätsmodul der Carbonfaser deutlich erhöht, die Zugfestigkeit hingegen sinkt signifikant.



*Bild 2 Änderung der Struktur einer PAN-basierten Carbonfaser in Abhängigkeit von der maximalen Herstellungstemperatur (nach [20]).*

Weiterhin führt die temperaturabhängige Ausbildung und Vergrößerung der kristallinen Strukturen zur Verringerung der Reaktivität der Carbonfasern, bzw. zu deren hoher Beständigkeit gegen oxidativen Angriff, da beispielsweise Versetzungen minimiert und Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff entfernt werden, die als aktive Zentren angeregte Energieniveaus aufweisen und bevorzugt reagieren [21].

Diese bei hohen Temperaturen erzeugte homogene Struktur, geringe spezifische Oberfläche sowie geringe Reaktivität hat zur Folge, dass carbonfaserhaltige Abfälle unter den Prozessbedingungen thermischer Abfallbehandlungsanlagen nach dem Stand der Technik nicht vollständig abgebaut werden können und das Risiko der Entstehung lungengängiger Abbaufragmente entsteht [8].

Die Frage der Entsorgung von Carbonfasern am Ende ihres Lebenszyklus ist bisher weitgehend ungeklärt. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich diese Situation künftig verschärfen wird, da neben den Verschnittresten, die aktuell einen Großteil der CF-haltigen Abfallströme darstellen, in den nächsten Jahren erhöhte Abfallmengen an CFK am Ende des Produktlebenszyklus anfallen. So werden allein im Bereich der Windenergie in den kommenden 15 Jahren jährliche CFK-Abfallmengen von bis zu 5.300 t prognostiziert [22].

## **2. Aktueller Stand zur Verwertung carbonfaserhaltiger Abfälle**

Zur Verwertung von CF-haltigen Abfällen können mechanische, thermochemische oder chemische Prozesse genutzt werden, aber auch der Einsatz in der chemischen Industrie oder der Metallurgie ist denkbar (Bild 3).

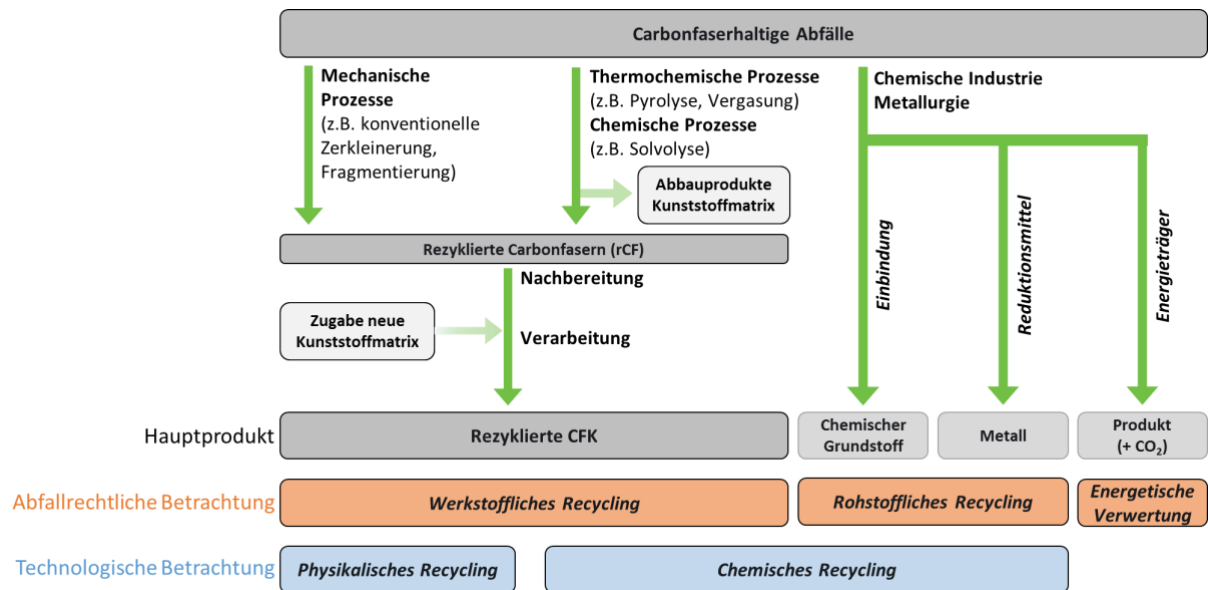


Bild 3 Schematische Darstellung verschiedener Prozesse zur Verwertung carbonfaserhaltiger Abfälle, sowie deren Einordnung nach Abfallrecht (orange) und auf technischer Ebene (blau).

Die Pyrolyse stellt den bisher einzig kommerziell etablierten Prozess zum werkstofflichen Recycling von Carbonfasern aus CFK-haltigen Abfällen dar und wird in Europa an zwei kommerziell betriebenen Anlagen (Fa. ELG Carbon Fibre Ltd. in Coseley, England; Fa. CFK Valley Stade Recycling GmbH & Co. KG in Wischhafen, Deutschland) durchgeführt. Hierbei werden die zu verwertenden Materialien zunächst zerkleinert und vorsortiert. Im nachfolgenden Pyrolyseschritt wird die Kunststoffmatrix zersetzt, wobei entstehende Gase nachverbrannt werden können und somit zur Beheizung des Prozesses dienen. Die freigelegten, rezyklierten Carbonfasern (rCF) werden im Anschluss kundenspezifisch aufbereitet und konfektioniert [23].

Abhängig von der Prozessführung können sich die mechanischen Eigenschaften rezyklierter CF deutlich von denen von Neufasern unterscheiden [24, 25], diese haben allerdings nicht zwingend einen Einfluss auf die Eigenschaften im Verbund [7]. Die Marktnachfrage für rezyklierte Fasern ist bisher gering [23, 26] und ein Einsatz von rCF, beispielsweise in Vliesstoffen und Garnen, wird vermehrt untersucht.

Da Carbonfasern nicht beliebig oft mittels Pyrolyse rezykliert werden können [27], müssen CF-haltige End-of-Life-Abfälle anderweitig entsorgt werden. Hierzu wurden in einem vom Umweltbundsamt geförderten UFO-Plan-Projekt die Möglichkeiten und Grenzen der Entsorgung CF-verstärkter Kunststoffabfälle in thermischen Prozessen untersucht, wobei mögliche Risiken im Umgang mit den prozessspezifischen Reststoffen berücksichtigt wurden. Wesentliche Ergebnisse der Untersuchungen an einer Hausmüllverbrennungsanlage und einer Sonderabfallverbrennungsanlage sind, dass die Prozessbedingungen in solchen Anlagen für einen vollständigen Umsatz der CF nicht ausreichend sind und Carbonfasern in allen Reststoffen wiedergefunden werden [8]. Weitere großtechnische Untersuchungen erfolgten an einer Zementofenanlage, sowie einem Niederschachtofen zur Calciumcarbid-Herstellung. Beide Anlagen konnten in der Projektlaufzeit nicht abschließend bewertet werden, da verschiedene Parameter wie beispielsweise die Materialaufbereitung und –zugabe in weiterführenden Untersuchungen systematisch variiert werden müssen.

Eine Übersicht über die Marktsituation, Abfallmengen und die aktuelle deutsche Entsorgungssituation für faserverstärkte Verbundwerkstoffe, u.a. für CF und CFK, gibt der Bericht zur „Entsorgung faserhaltiger Abfälle“, welcher von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) erstellt wurde. Dieser spricht zusätzlich Empfehlungen

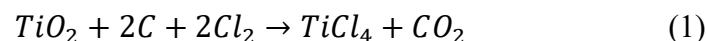
zum Umgang mit CF-haltigen Abfällen aus, wie beispielsweise die Kennzeichnung CF-haltiger Produkte, die Getrennthaltung und separate Erfassung CF-haltiger Abfälle, sowie die Festlegung eines separaten Abfallschlüssels für CF-haltige Abfälle. Ebenso wird der Forschungsbedarf aufgeführt, u.a. zum Freisetungsverhalten von Carbonfaserstäuben und deren potentiellen Gesundheitsgefahren, sowie zu technischen Verwertungsverfahren carbonfaserhaltiger Abfälle [28].

Vor diesem Hintergrund stellen Prozesse zur rohstofflichen Verwertung CF-haltiger End-of-Life-Abfälle vielversprechende Optionen dar. Zu diesen gehören metallurgische Prozesse, aber auch der Einsatz dieser Materialien bei der Calciumcarbid-Herstellung im Niederschachtofen.

### **3. Rohstoffliche Verwertung CF-haltiger Abfällen in pyrometallurgischen Prozessen**

Pyrometallurgische Prozesse sind durch relativ hohe Temperaturen und große Verweilzeiten gekennzeichnet, die auch für eine CF-Verwertung benötigt werden, wobei das CF/CFK-Material als Reduktionsmittel verwendet werden kann, sodass herkömmlich verwendete Kokse und Kohlen substituiert und Kosten eingespart werden können.

Allgemein wird bei einer Vielzahl an metallurgischen Prozessen Kohlenstoff eingesetzt. So wird beispielsweise bei der Roheisenherstellung im Hochofen Koks verbrannt und das dabei gebildete Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) reagiert entsprechend dem Boudouard-Gleichgewicht zu Kohlenmonooxid (CO), das im Anschluss zur Reduktion des Eisenerzes zu Roheisen dient. Ebenso wird Koks als Energieträger, bzw. Reaktionsmittel bei der Blei- oder Zinkgewinnung, bzw. dem Kupferrecycling im Badschmelzofen (engl. Top Submerged Lance, TSL) eingesetzt [29]. Aber auch bei der Gewinnung von Titan nach dem Kroll-Prozess wird Koks genutzt, um aus Titandioxid und Chlor unter der Freisetzung von CO<sub>2</sub> Titantetrachlorid zu gewinnen:



Weiterhin wird Koks als Energieträger, bzw. Reaktionspartner bei der Bleigewinnung im Röstreduktionsverfahren im Schachtofen, als auch beim Direktschmelzverfahren im QSL-Reaktor (benannt nach dessen Erfindern Queneau, Schuhmann und Fa. Lurgi) verwendet [30].

Auch wird Kohlenstoff zur Reduktion von Siliciumdioxid bei der Herstellung von Rohsilicium im industriellen Maßstab im Schmelz-Reduktionsofen eingesetzt. Dieser Ofen stellt eine Sonderbauform des Elektrolichtbogenofens dar, der beim Stahlrecycling eingesetzt wird.

#### **3.1. Stahlherstellung aus Schrott im Elektrolichtbogenofen**

Der Prozess des Stahlrecyclings im ELBO (Bild 4) zur Herstellung von Elektrostahl kann vereinfacht durch zwei zeitlich voneinander getrennte Schritte beschrieben werden. Zunächst wird der Ofen bei geöffnetem Deckel mit Schrott, Chargenkohle und weiteren Zuschlägen befüllt und diese Mischung aufgeschmolzen. Die dazu benötigte Energie wird hauptsächlich durch einen Lichtbogen eingebracht, der sich zwischen den Graphitelektroden und dem Schrott ausbildet und dessen Temperatur bis zu 6.000 °C beträgt. Weiterhin wird durch die Oxidation der Chargenkohle chemische Energie in das System eingebracht.

Im zweiten Schritt, beginnend zum Ende des Einschmelzvorgangs, werden Sauerstoff und Kohle mit Lanzen in den Ofen geblasen, um die sogenannte Schaumslagge zu bilden. Diese dient der Abschirmung und Stabilisierung des Lichtbogens, sowie zur Verbesserung der Energieübertragung in die Schmelze und dient somit dem Schutz der Feuerfestauskleidung des ELBO vor einer zu hohen thermischen Belastung [31, 32].

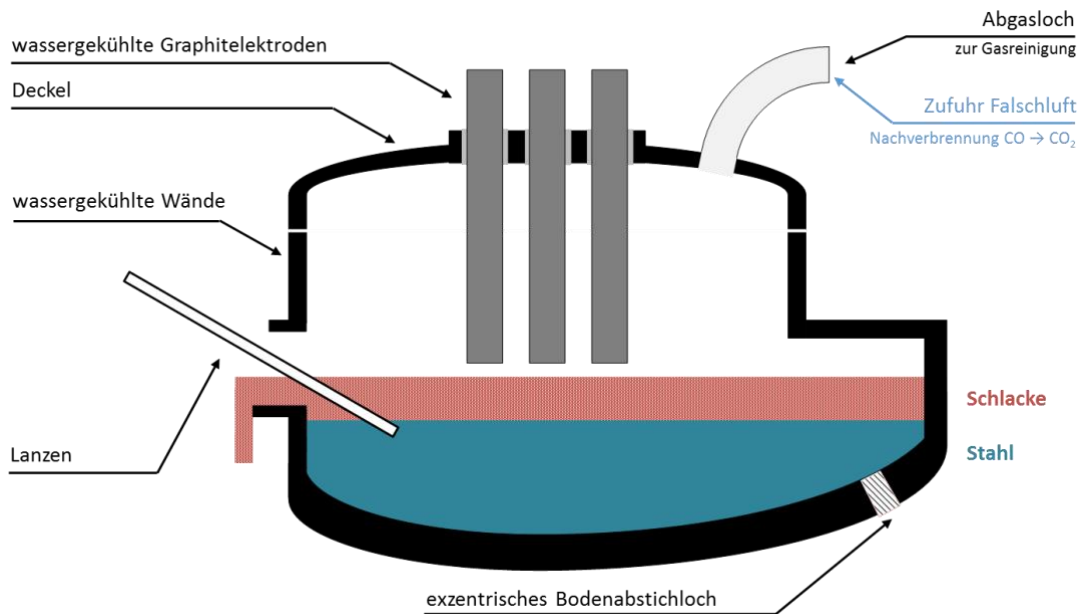
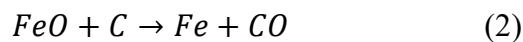


Bild 4 Vereinfachte Darstellung des Elektrolichtbogenofens zum Stahlrecycling mit wesentlichen Bauteilen.

Die Ausbildung der Schaumslagge ist dabei einerseits von der chemischen Zusammensetzung der Schlackge und andererseits von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Blaskohle abhängig. Die in die Schlackge mittels Lanzen eingebrachte Blaskohle reduziert das in der flüssigen Schlackge befindliche Eisenoxid gemäß der Netto-Reaktion:



Dabei bildet sich zwischen Kohlenstoff und Schlackge eine trennende Gasschicht aus, sodass an der Grenzschicht zwischen Schlackge und Gasphase FeO und CO zu Fe und CO<sub>2</sub> reagieren, das CO<sub>2</sub> wird mit dem Kohlenstoff über die Boudouard-Gleichgewichtsreaktion wieder zu CO reduziert (Bild 5) [33, 34].

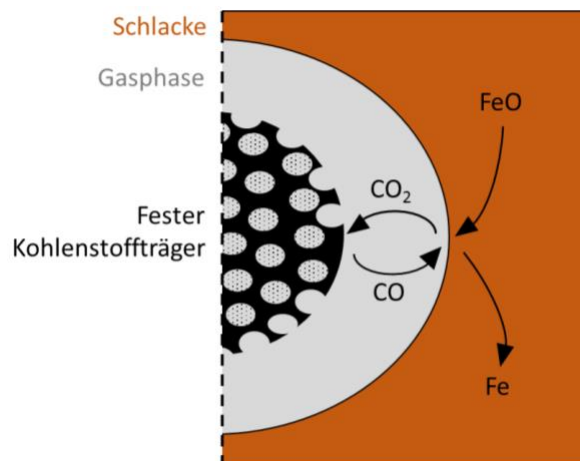


Bild 5 Ausbildung der trennenden Gasphase zwischen festem Kohlenstoffträger und FeO-haltiger Schlackge bei der Recyclingstahlherstellung im Elektrolichtbogenofen.

Der zugeblasene Sauerstoff wird zur Oxidation unerwünschter Begleitmetalle des Stahlschrottes benötigt, wobei diese Metalloxide aus der Schmelze in die Schlackge übergehen. Da Kohlenstoff eine höhere Affinität zu Sauerstoff hat als Eisen, wird die Kohle dazu genutzt, die Bildung von Eisenoxid zu hemmen und somit die Rohstahl-Ausbeute zu erhöhen.

Grundsätzlich könnten Carbonfasern, bzw. CFK-Materialien einen Teil der Korb- oder der Blaskohle ersetzen. Hierzu muss jedoch sichergestellt werden, dass die CF vollständig abgebaut werden und die Funktionen in der Schlacke analog zur Blaskohle erfüllen. Dabei sollte der Abbau der CF voraussichtlich analog zur Blaskohle unter reduzierenden Bedingungen mittels gelöstem Kohlenstoffdioxid im Schlackebad erfolgen, sofern nicht schon ein Teil der Carbonfasern in direktem Kontakt mit dem eingeblasenen Sauerstoff reagiert.

### 3.2. Substitution konventioneller Kohlenstoffträger bei der Elektrostahlherstellung

Sollen Chargen- oder Blaskohle bei der Elektrostahlherstellung durch Carbonfasern, bzw. CFK substituiert werden, müssen diese neben einem möglichst ähnlichen Reaktionsverhalten auch sicher transportiert und in den Prozess eingebracht werden können.

Anhand der Bedingungen am Produktionsstandort Kehl der BSW wurden theoretische Prozessbetrachtungen bezüglich der Einsatzstoffe, Produkte und Reststoffe (Bild 6) unter besonderer Berücksichtigung von Materialaufbereitung- und -handling durchgeführt. Ziel war es, technologische Fragestellungen für weiterführende Untersuchungen zu identifizieren.

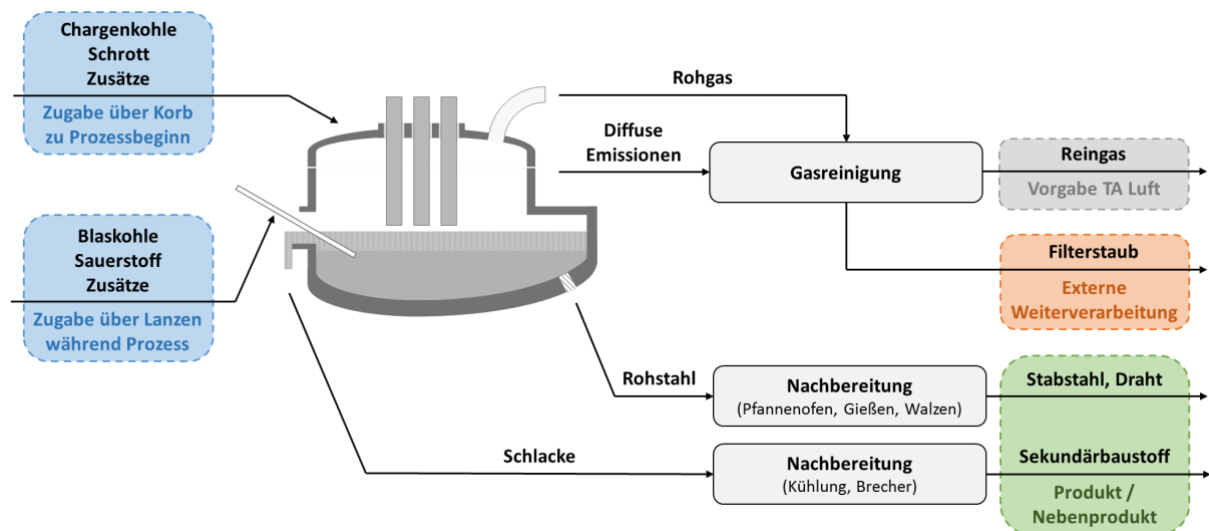


Bild 6 Schematische Darstellung des Elektrolichbogenofens und nachfolgenden Prozessschritten, sowie der wesentlichen Stoffströme und deren Zugabe zum Ofen, bzw. deren Weiterverwendung.

Im ersten Arbeitsschritt wurden die Qualitätsanforderungen der beiden eingesetzten Kohlen den von Carbonfasern und CFK gegenübergestellt. Die Chargenkohle sollte eine Körnung im Bereich von 50 mm, sowie einen Kohlenstoffgehalt von etwa 90 Ma.-% aufweisen, sodass die eingesetzten Kohlen Feuchte, Asche, Flüchtige, sowie Schwefel im Bereich weniger Ma.-% enthalten dürfen. Im Gegensatz dazu sind für die Blaskohle eine hohe Feinheit und ein möglichst hoher Kohlenstoffanteil gefordert. Daher können zur Substitution beider Kohlen prinzipiell CF, bzw. CFK eingesetzt werden, die allerdings entsprechend aufbereitet werden müssen, beispielsweise durch grobe Zerkleinerung zur Substitution von Chargenkohle, oder aber durch Aufmahlung wenn Blaskohle ersetzt werden soll.

Die Anlieferung und der Transport von Chargen- und Blaskohle findet entweder geschlossen oder unter kontinuierlicher Absaugung statt. So wird beispielsweise die Chargenkohle an einer Dosierstation im Außenbereich über eine absenkbare Rohrleitung in den Rangierkorb gefüllt und dabei freigesetzte Stäube werden abgesaugt (Bild 7). Wesentliche Herausforderung beim Einsatz aufbereiteter CF, bzw. CFK ist hierbei die Förderbarkeit dieser Materialien.





*Bild 7 Dosierstation für Chargenkohle mit absenkbarer Rohrleitung (links) und Befüllung des Rangierkorbes mit vollständig in den Korb abgesenkter Leitung (rechts). Quelle: Badische Stahlwerke GmbH.*

Die bei der Befüllung des Ofens, sowie während des Einschmelzvorgangs entstehenden Stäube und Abgase werden direkt am ELBO abgesaugt, bzw. über die Hallenabsaugung abgeleitet. Die beiden Ströme werden im Anschluss zusammengeführt und über Filter gereinigt. Sollten nicht vollständig umgesetzte CF aus dem Prozess ausgetragen werden, ist somit davon auszugehen, dass sie sicher zurückgehalten werden und keine Emission in die Umgebungsluft stattfindet. Da die Filterstäube extern weiterverarbeitet werden, ist beim Einsatz von CF darauf zu achten, dass gültige Grenzwerte eingehalten werden.

Ein Verbleib von Carbonfasern im Stahl kann nahezu vollständig ausgeschlossen werden, eine Einbindung in die Schlacke erscheint möglich. Diese wird nach dem Abkühlen mechanisch zerkleinert und als Sekundärbaustoff u.a. zum Erd- und Straßenbau, als Gleisschotter oder zum Befüllen von Gabionen genutzt. Daher muss sicherhergestellt sein, dass gültige Grenzwerte eingehalten werden.

Bei den Betrachtungen der Reststoffe und Nebenprodukte ist der Fokus auf das Vorhandensein von sogenannten WHO-Fasern zu legen, die bei unvollständigem Abbau entstehen können. Diese weisen eine Länge  $L > 5 \mu\text{m}$ , einen Durchmesser  $D < 3 \mu\text{m}$  und ein L:D-Verhältnis  $> 3:1$  auf und können tief in die Atemwege eindringen. Allerdings haben unbehandelte Carbonfasern einen deutlich größeren Durchmesser, der für PAN-basierte CF meist  $6 - 8 \mu\text{m}$  beträgt. Unter der Annahme von gleichbleibender Länge, bzw. Dichte müssten solche Carbonfasern zu  $75 - 86 \%$  abbauen, um den erforderlichen WHO-Durchmesser zu erreichen.

Wenn Fasern mit einer WHO-Geometrie gleichzeitig rigide sind und eine hohe Biobeständigkeit, also eine geringe Löslichkeit im Lebewesen aufweisen, werden sie als kanzerogen eingestuft. Bisher gibt es keine gesicherten Erkenntnisse zur krebserzeugenden Wirkung von CF und keinen stoffspezifischen Grenzwert, daher gilt zunächst der allgemeine Staubgrenzwert nach TRGS 900. Weiterhin haben sich die Grenzwerte nach TRGS 521 zum Umgang mit alter Mineralwolle als Zielwerte für CF etabliert, wonach eine Konzentration von  $< 50.000 \text{ Fasern/m}^3$  anzustreben ist.

Prozessunabhängig wird das Freisetzungverhalten von Carbonfasern mit WHO-Geometrie, sowie deren toxikologische Wirkung, derzeit in dem vom BMBF geförderten Projekt „CFC – CarbonFibreCycle“ unter der Koordination des KIT untersucht.

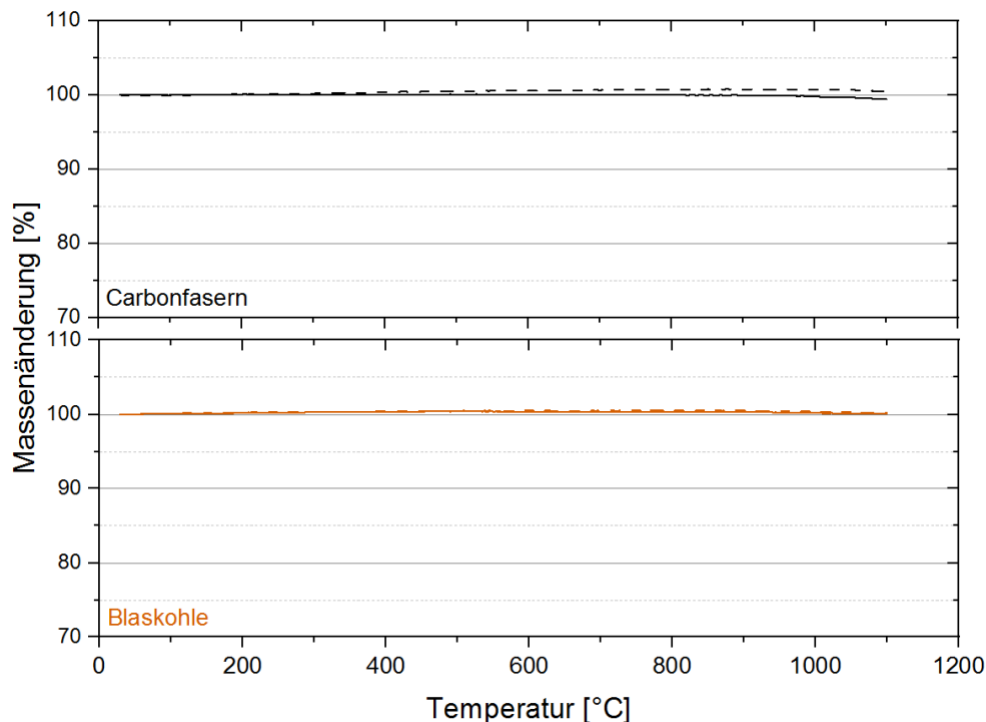
### 3.3. Grundlagenuntersuchungen im Labormaßstab

Da die Blaskohle entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Schaumslagge, sowie die Reduktion des Eisenoxids hat, gibt es hohe Qualitätsanforderungen hinsichtlich Reaktivität, Porosität und Oberfläche, sowie der chemischen Zusammensetzung.

Daher wurden neben den theoretischen Betrachtungen zusätzlich vergleichende Untersuchungen zwischen einer industriell eingesetzten Blaskohle und kommerziell verfügbaren, gemahlene Carbonfasern durchgeführt. Für diese Untersuchungen wurden unbeschichtete Carbonfasern auf PAN-Basis ausgewählt, sodass Auswirkungen der Schlichte auf einen Faserabbau ausgeschlossen werden konnten. Die Schlichte besteht aus einem Kunststoff, der chemisch möglichst ähnlich dem später eingesetzten Matrixkunststoff ist und dient zum Schutz der Faser, als auch als Haftvermittler zwischen CF und Matrix. Der Schlichteanteil liegt, bezogen auf die Fasermasse, meist zwischen 0,5- 5,0 Ma.-%.

Zunächst wurden die BET-Oberflächen der eingesetzten Materialien in Stickstoff bestimmt. Die verwendete Blaskohle weist eine BET-Oberfläche von etwa 4,8 m<sup>2</sup>/g auf, die verwendete Carbonfaser liegt bei etwa 1,3 m<sup>2</sup>/g.

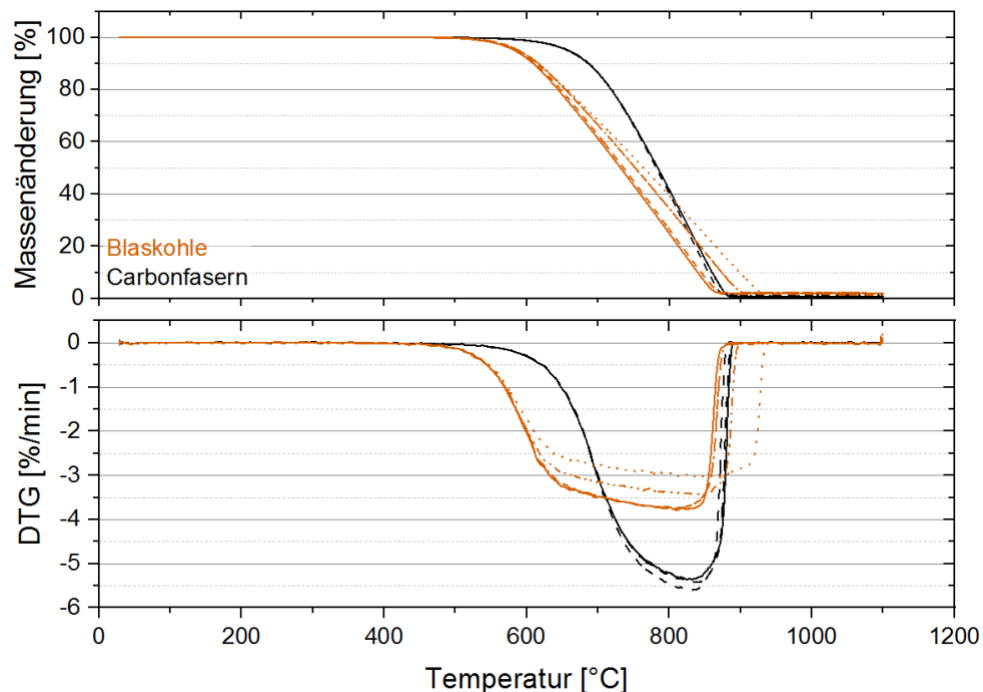
Nachfolgend wurde das Verhalten der Carbonfasern und der Blaskohle thermogravimetrisch in verschiedenen Atmosphären untersucht, wobei die Proben in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tiegeln mit Deckel mit 10 K/min bis auf 1.100 °C aufgeheizt wurden. Bei den thermogravimetrischen Messungen in Stickstoff wurde weder für die Carbonfasern, noch für die Blaskohle über den untersuchten Temperaturbereich eine Massenänderung festgestellt (Bild 8), sodass davon ausgegangen werden kann, dass beide Stoffe keine flüchtigen Substanzen aufweisen.



*Bild 8 Temperaturabhängige Massenänderung bei der thermogravimetrischen Untersuchung von Carbonfasern (oben, schwarz) und Blaskohle (unten, orange) in Stickstoff, jeweils 2-fach Bestimmung.*

Weitere thermogravimetrische Untersuchungen erfolgten für beide Stoffe unter analogen Bedingungen in synthetischer Luft. Dabei wurde neben der temperaturabhängigen Massenänderung auch die DTG-Kurve ausgewertet, die aus der ersten Ableitung der

Massenänderung nach der Zeit gebildet wird und somit die Geschwindigkeit der Massenänderung beschreibt (Bild 9).



*Bild 9 Temperaturabhängige Massenänderung (oben) und DTG-Kurve (unten) der thermogravimetrischen Untersuchung von Carbonfasern (schwarz, 3-fach Bestimmung) und Blaskohle (orange, 5-fach Bestimmung) in synthetischer Luft.*

Dabei zeigt sich, dass der thermische Abbau der Blaskohle bei niedrigeren Temperaturen beginnt (ca. 500 °C) als der der Carbonfasern (ca. 570 °C). Allerdings baut sich die Blaskohle unter diesen Versuchsbedingungen langsamer ab, sodass beide Materialien bei etwa 880 °C vollständig oxidiert wurden. So erreicht die Blaskohle eine maximale Abbaugeschwindigkeit von etwa -4,8 %/min und die der Carbonfasern liegt bei -6,5 %/min. Die Restmasse lag für die Carbonfasern bei etwa 1 % und für Blaskohle bei 2 %.

Es ist zu erwarten, dass auch der Blaskohle- bzw. Carbonfaserabbau in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre ähnlich verläuft, was zum Zeitpunkt der Manuskripterstellung untersucht wurde.

#### **4. Zusammenfassung und Ausblick**

Carbonfasern und ihre Komposite sind ein integraler Bestandteil des modernen Leichtbaus, mit Anwendung besonders im Mobilitäts- und Energiesektor, beispielsweise zur Verstärkung moderner Rotorblätter von Windenergieanlagen. Dem gegenüber steht die bisher noch ungelöste Problematik der Entsorgung carbonfaserhaltiger Abfälle am Ende ihres Lebenszyklus. Hier stellen metallurgische Prozesse eine vielversprechende Option dar, da sie hohe Temperaturen und Verweilzeiten aufweisen, die für den Abbau von Carbonfasern notwendig sind.

Am Beispiel des bedeutenden und zunftsfähigen Elektrostahl-Prozesses zum Stahlrecycling wurden die Anforderungen an CF-haltige Einsatzstoffe, sowie mögliche Auswirkungen auf den Betrieb, die Produkte und Reststoffe detailliert betrachtet. Dabei wurde der Fokus auf das Materialhandling carbonfaserhaltiger Materialien als Blaskohlesubstitut gelegt. Zusätzlich wurden Untersuchungen zum Vergleich der BET-Oberflächen und dem thermischen Abbauverhalten eines PAN-basierten Carbonfasertyps, sowie einer industriell eingesetzten

Blaskohle durchgeführt. Ziel des Projektes war es, technologische Fragestellungen für weiterführende Untersuchungen zu identifizieren.

Die Prozessbetrachtung ergab, dass CF-haltige Abfälle prinzipiell die konventionell eingesetzten Kohlen substituieren können. Hierzu ist eine vorherige Aufbereitung der CF-haltigen Abfälle notwendig, um die prozessspezifischen Anforderungen an die konventionellen Kohlen zu erfüllen und sicher zu stellen, dass die prozessspezifischen Nebenprodukte und Reststoffe entsprechend der derzeitigen Situation weiterverarbeitet werden können.

Die experimentellen Untersuchungen zum Vergleich von CF und Blaskohle zeigten trotz unterschiedlicher spezifischer Oberflächen ein ähnliches Abbauverhalten beider Materialien in Luft.

Weiterführende Untersuchungen zum fluiddynamischen Verhalten der Carbonfasern während der Einbringung in den Prozess, als auch zum Abbau in der Schlacke sind derzeit in Vorbereitung. Ziel dieser Untersuchungen ist es, die Eignung von Carbonfasern als Reduktionsmittel bei vollständigem Abbau im Elektrolichtbogenofen zu untermauern zur Vorbereitung einer großtechnischen Validierung.

### **Danksagung**

Das Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und die Badische Stahlwerke GmbH (BSW) bedanken sich beim „THINKTANK Industrielle Ressourcenstrategien“ des Landes Baden-Württemberg für die Förderung dieses Projektes.

## **5. Literatur**

- [1] Kraus, T., Kühnel, M., Witten, E., (2015): Composites-Marktbericht 2015. Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen. Hg. v. AVK - Industrievereinigung verstärkte Kunststoffe e.V., Carbon Composites e.V. Online verfügbar unter <https://www.carbon-composites.eu/media/1516/2015-09-09-ccev-avk-marktbericht-2015-deutsch-cfk-final.pdf>, zuletzt geprüft am 31.08.2020.
- [2] Kraus, T., Kühnel, M., Witten, E., (2016): Composites-Marktbericht 2016. Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen. Hg. v. AVK - Industrievereinigung verstärkte Kunststoffe e.V., Carbon Composites e.V. Online verfügbar unter [https://www.carbon-composites.eu/media/2448/marktbericht\\_2016\\_ccev-avk.pdf](https://www.carbon-composites.eu/media/2448/marktbericht_2016_ccev-avk.pdf), zuletzt geprüft am 31.08.2020.
- [3] Sauer, M., Kühnel, M., Witten, E., (2017): Composites-Marktbericht 2017. Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen. Hg. v. AVK - Industrievereinigung verstärkte Kunststoffe e.V., Carbon Composites e.V. Online verfügbar unter <https://www.carbon-composites.eu/media/2996/ccev-avk-marktbericht-2017.pdf>, zuletzt geprüft am 31.08.2020.
- [4] Sauer, M., Kühnel, M., Witten, E., (2018): Composites-Marktbericht 2018. Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen. Hg. v. AVK - Industrievereinigung verstärkte Kunststoffe e.V., Carbon Composites e.V. Online verfügbar unter [https://www.carbon-composites.eu/media/3575/ger\\_cc-cf-marktbericht\\_2018.pdf](https://www.carbon-composites.eu/media/3575/ger_cc-cf-marktbericht_2018.pdf), zuletzt geprüft am 31.08.2020.
- [5] Sauer, M. (2019): Composites-Marktbericht 2019. Der globale CF- und CC-Markt 2019. Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen. Hg. v. Carbon Composites e.V.

- [6] Das, S.; Warren, J.; West, D. (2016): Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis. The University of Tennessee, Knoxville, 2016.
- [7] Hüther, J. J. (2020): The Impact of Recycling on the Fibre and the Composite Properties of Carbon Fibre Reinforced Plastics. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe. Institut für Angewandte Materialien. DOI: 10.5445/KSP/1000098911.
- [8] Stockscläder, J., Quicker, P., Thiel, C., Beckmann, M., Baumann, W., Wexler, M., Stapf, D., Koralewska, R. (2019): Carbonfaserhaltige Abfälle in der thermischen Abfallbehandlung. Zwischenergebnisse aus praktischen Untersuchungen im industriellen Maßstab. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. u. Beckmann, M. (Hg.): Energie aus Abfall. Band 16. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky 2019, S. 333–356
- [9] Wirtschaftsvereinigung Stahl: Fakten zur Stahlindustrie in Deutschland 2017. Online verfügbar unter [https://www.stahl-online.de/wp-content/uploads/2017/12/Fakten\\_Stahlindustrie\\_2017\\_rz\\_web.pdf](https://www.stahl-online.de/wp-content/uploads/2017/12/Fakten_Stahlindustrie_2017_rz_web.pdf), zuletzt geprüft am 31.07.2020.
- [10] Krassnig, H.-J.; Luidold, S.; Antrekowitsch, H.; Kleimt, B.; Voj, L. (2007): Energie- und Stoffbilanzierung eines 36-t-Elektrolichtbogenofens. In: BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 152 (9), S. 287-291.
- [11] Spörl, J. M.; Beyer, R.; Abels, F.; Cwik, T.; Müller, A.; Hermanutz, F.; Buchmeiser, M. R. (2017): Cellulose-Derived Carbon Fibers with Improved Carbon Yield and Mechanical Properties. In: Macromol. Mater. Eng. 302 (10), S. 1700195. DOI: 10.1002/mame.201700195.
- [12] Frank, E.; Steudle, L. M.; Ingildeev, D.; Spörl, J. M.; Buchmeiser, M. R. (2014): Carbonfasern: Präkursor-Systeme, Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften. In: Angew. Chem. 126 (21), S. 5364–5403. DOI: 10.1002/ange.201306129
- [13] Falkai, B. von; Bonart, R. (1981): Synthesefasern. Grundlagen, Technologie, Verarbeitung und Anwendung. Weinheim: Verl. Chemie. ISBN: 3527258248.
- [14] Cherif, C. (2011): Textile Werkstoffe für den Leichtbau. Techniken - Verfahren - Materialien - Eigenschaften. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-642-17992-1.
- [15] Morgan, P. (2005): Carbon fibers and their composites. Boca Raton, FL, USA: CRC Press Taylor & Francis Group. ISBN: 978-0-8247-0983-9.
- [16] Goodhew, P. J.; Clarke, A. J.; Bailey, J. E. (1975): A review of the fabrication and properties of carbon fibres. In: Materials Science and Engineering 17 (1), S. 3–30. DOI: 10.1016/0025-5416(75)90026-9.
- [17] Frank, E.; Hermanutz, F.; Buchmeiser, M. R. (2012): Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties. In: Macromol. Mater. Eng. 297 (6), S. 493–501. DOI: 10.1002/mame.201100406.
- [18] Park, S.-J. (2015): Carbon Fibers. Dordrecht, s.l.: Springer Netherlands (Springer Series in Materials Science, 210). ISBN: 978-9-401-79477-0.
- [19] Hoffman, W. P.; Hurley, W. C.; Liu, P. M.; Owens, T. W. (1991): The surface topography of non-shear treated pitch and PAN carbon fibers as viewed by the STM. In: J. Mater. Res. 6 (08), S. 1685–1694. DOI: 10.1557/JMR.1991.1685.
- [20] Lengsfeld, H.; Mainka, H.; Altstädt, V. (2019): Carbonfasern. Herstellung, Anwendung, Verarbeitung. München: Hanser. ISBN: 978-3-446-45407-1.

- [21] Jörg Schmalfeld (Hg.): Die Veredlung und Umwandlung von Kohle. Technologien und Projekte 1970 bis 2000 in Deutschland. Hamburg. DGMK. ISBN: 978-3-936418-88-0.
- [22] Sommer, V.; Stockscläder, J.; Walther, G.; Quicker, P. (2019): Abfälle aus faserverstärkten Kunststoffen und deren mögliche Verwertungswege. In: Flamme, S., Gellenbeck, K., Rotter, V. S., Kranert, M., Nelles, M. und Quicker, P. (Hg.): 16. Münsteraner Abfallwirtschaftstage 12/13.02.2019 (Münsteraner Schriften zur Abfallwirtschaft, 18), S. 147–154.
- [23] Rademacker, T.; Fette, M.; Jüptner, G. (2018): Nachhaltiger Einsatz von Carbonfasern dank CFK-Recycling. In: *lightweight.design* 11 (5), S. 12–19. Online verfügbar unter <https://link.springer.com/article/10.1007/s35725-018-0046-7>, zuletzt geprüft am 20.12.2019.
- [24] Pimenta, S.; Pinho, S. T. (2011): Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: technology review and market outlook. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 31 (2), S. 378–392. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.09.019.
- [25] Oliveux, G.; Dandy, L. O.; Leeke, G. A. (2015): Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. In: *Progress in Materials Science* 72, S. 61–99. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.01.004.
- [26] Kortmann, J. (2020): Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Recyclingfähigkeit von Carbonbeton. Dissertation. Technische Universität Dresden, Dresden. DOI: 10.1007/978-3-658-30125-5.
- [27] Witik, R. A.; Teuscher, R.; Michaud, V.; Ludwig, C.; Månson, J.-A. E. (2013): Carbon fibre reinforced composite waste: An environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 49, S. 89–99. DOI: 10.1016/j.compositesa.2013.02.009.
- [28] Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (Hg.) (2019): Entsorgung faserhaltiger Abfälle. Abschlussbericht. Online verfügbar unter [https://www.laga-online.de/documents/bericht-laga-ausschuss-entsorgung-faserhaltige-abfaelle\\_juli-2019\\_1574075541.pdf](https://www.laga-online.de/documents/bericht-laga-ausschuss-entsorgung-faserhaltige-abfaelle_juli-2019_1574075541.pdf), zuletzt geprüft am 31.08.2020.
- [29] Martens, H., Goldmann, D. (2016): Recyclingtechnik. Fachbuch für Lehre und Praxis. Wiesbaden: Springer Vieweg 2016. ISBN: 978-3-658-02786-5.
- [30] Worrell, E., Reuter, M. A. (Hrsg.): Handbook of recycling. State-of-the-art for practitioners, analysts, and scientists. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Sydney, Tokyo: Elsevier 2014. ISBN: 978-0-12-396459-5.
- [31] Ameling, D.; Petry, J.; Sittard, M.; Ullrich, W.; Wolf, J. (1986): Untersuchung der Schaum Schlackenbildung im Elektrolichtbogenofen. In: *Stahl und Eisen* 106 (11), S. 45-50.
- [32] Quicker, P.; Weber, K. (Hg.) (2016): Biokohle. Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Biomassekarbonisaten. Wiesbaden. Springer Vieweg. ISBN 978-3-658-03689-8.
- [33] Echterhof, T.; Baracchini, G.; Rekersdrees, T.; Mirabile, D.; Griessacher, T.; Sommerauer, H. et al. (2018): Biochar for a sustainable EAF steel production (GREENEAF2). Final report. Luxembourg: Publications Office of the European Union (EUR, 29517). DOI: 10.2777/708674.

- [34] Mitrašinović, A. Effect of Temperature and Graphite Immersion Method on Carbothermic Reduction of Fayalite Slag. JOM 69, 1682–1687 (2017). DOI: 10.1007/s11837-017-2455-y.

### **Ansprechpartnerin**



**Manuela Wexler, M.Sc.**

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Technische Chemie

Hermann-von-Helmholtz-Platz 1

76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Tel.: +49 721 608 23832

[manuela.wexler@kit.edu](mailto:manuela.wexler@kit.edu)