

Thermal Degradation Behaviour of Carbon Fibres – Fundamental Investigations for Potential Recovery Processes

Manuela Wexler, Werner Baumann, Krassimir Garbev, Hans-Joachim Gehrman, Manuela Hauser, Jonathan Mahl, Daniela Merz and Dieter Staff

Carbon fibres (CF) are essential for modern lightweight construction with increasing usage in various industries and products. This leads to increasing CF-containing waste streams at the end of a product's lifetime in addition to the production related waste. Certain waste fractions can be recycled while preserving the fibres. However, this is currently not possible for dusts and short fibres in particular.

In order to identify suitable recovery processes for those non-recyclable fractions, three representative CF were chosen and their thermochemical behaviour in air was investigated. The CF differ significantly from each other in terms of their precursor and mechanical properties. Graphite was used as reference material.

The fuel-technical properties of the materials such as the share of carbon, hydrogen, ash or volatiles show no significant differences between the CFs, which are very close to the values for graphite. Raman spectroscopy was used to determine the degree of graphitisation of the CF. In direct comparison, CF based on Polyacrylonitrile (PAN) show a lower degree of graphitisation than the one based on mesophase pitch (MPP); as reference, graphite shows an ideal graphite structure.

The thermogravimetric investigations show that the degradation behaviour of the three CF samples in air can be described by a two-dimensional phase boundary reaction, i.e., degradation across the lateral surface. The activation energies of the CF are in the range of about 120 – 136 kJ/mol, with pre-exponential factors of 8.3 – 8.9 ln(1/s). The parameters for graphite are significantly higher and the degradation mechanism can be described here with a 1st order reaction.

On this basis, distinct differences in the degradation behaviour of the CF are shown in the theoretical consideration of the process conditions of a grate firing on a pilot plant scale. PAN-1 can be completely oxidised, the other two to about 45 %. Applying the conditions of cement clinker production in a rotary kiln for the model, the differences between the materials are less pronounced; all materials were completely converted.

In summary, it can be said that the entire fibre market, or at least the various CF types, must be taken into account in order to find a safe recycling technology for CF waste. As a prerequisite, relevant influencing parameters on the degradation behaviour have to be identified. Emphasis will be placed on the structure, the chemical composition or the precursor of the CF. For real CF-containing waste, the processing as well as the type and proportion of plastic matrix can also be decisive, which will make it more difficult to recover the materials.

Thermisches Abbauverhalten von Carbonfasern – Grundlagenuntersuchungen für potentielle Verwertungsprozesse

Manuela Wexler, Werner Baumann, Krassimir Garbev, Hans-Joachim Gehrmann,
Manuela Hauser, Jonathan Mahl, Daniela Merz, Dieter Stäpf

1.	Material und Methoden
1.1.	Materialien
1.2.	Materialcharakterisierung
1.3.	Thermogravimetrische Untersuchungen
2.	Ergebnisse
2.1.	Charakterisierung der Materialien
2.2.	Abbauverhalten in synthetischer Luft
2.3.	Bedeutung für potentielle Verwertungsprozesse
3.	Zusammenfassung und Fazit
4.	Quellen

Carbonfasern (CF) sind integraler Bestandteil im Hochleistungsleichtbau wie der Luft- und Raumfahrt und in den Rotorblättern moderner Windenergieanlagen. Zudem werden sie im Sport- und Freizeitbereich vielfältig eingesetzt [24, 25]. Durch Variation von Ausgangsmaterial und Herstellungsbedingungen können ihre Struktur und Eigenschaften gezielt auf die Anforderungen des späteren Einsatzbereichs angepasst werden [7, 20]. Daraus ergeben sich aktuell etwa 200 kommerziell verfügbare CF, die entsprechend ihrer mechanischen Eigenschaften klassiert werden (Bild 1).

CF auf Basis von Polyacrylnitril (PAN) der Typen High Tensile Strength (HTS) und Intermediate Modulus (IM) machen mehr als 96 % des Markts aus [3]. Sie werden hauptsächlich für industrielle Anwendungen, der Luftfahrt und im Sport- und Freizeitbereich eingesetzt [20]. Für pechbasierte CF werden die Typen High Modulus (HM), Ultra High Modulus (UHM) sowie Low Modulus (LM) unterschieden. Die beiden erstgenannten werden in der Raumfahrt und für Spezialanwendungen in der Industrie eingesetzt [20]. CF vom Typ LM weisen isotrope Eigenschaften auf und sind industriell nicht relevant.

Bei der Verarbeitung von CF zu (meist) carbonfaserverstärkten Kunststoffen (CFK), der nachfolgenden Bauteil- und Produktfertigung sowie am Ende der Produktlebensdauer (engl.: End-of-Life, EoL) fallen CF-haltige Abfälle an. Dabei wird zwischen trockenen CF-Abfällen ohne Kunststoffmatrix und nassen Abfällen mit Kunststoffmatrix unterschieden. Es gilt, dass Produktionsabfälle einen höheren CF-Anteil sowie eine höhere Reinheit

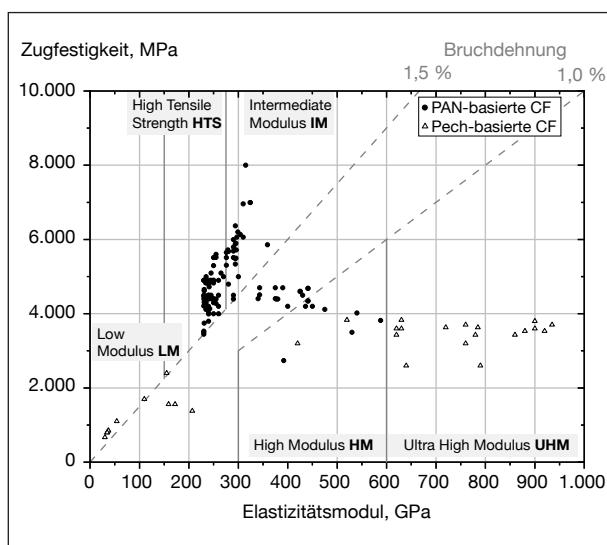


Bild 1:

Übersicht von Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul kommerziell verfügbarer CF aus PAN und Pech (Stand 11/2023) inklusive der von der Bruchdehnung abhängigen Fasertypen, Definitionen nach [14]

als EoL-Abfälle aufweisen, bei denen CFK mit anderen Materialien verbaut und möglicherweise über mehrere Jahrzehnte Umwelteinflüssen ausgesetzt waren.

Abfallart und -menge, Entstehungsort sowie CF-Anteil haben Auswirkungen auf die Auswahl geeigneter Prozesse zur Verwertung dieser Abfälle. Dabei kann zwischen Prozessen unterschieden werden, deren Ziel ein Erhalt der CF ist, und solchen, bei denen die CF andere Kohlenstoffträger als Edukt, Reduktionsmittel oder Energieträger substituieren können [15]. Mit der Pyrolyse ist im europäischen Raum ein Prozess zum werkstofferhaltenden Recycling CF-haltiger Abfälle industriell etabliert [15], in Asien wird die Solvolyse eingesetzt [1].

Für nicht rezyklierbare CF-Fraktionen, darunter Kurzfasern und Stäube, gibt es aktuell jedoch keinen Verwertungsprozess. Die Prozessbedingungen in Hausmüll- und Sonderabfallverbrennungsanlagen sind für eine vollständige Verbrennung von CF nicht geeignet. Ein Großteil der CF gelangt nahezu unverbrannt in die Rostasche, bzw. Schlacke. CF-haltige Stäube, darunter auch einatembare und lungengängige CF-Bruchstücke gelangen in den Gaspfad und somit in die Gasreinigung [22]. Aktuelle Forschungsschwerpunkte im technischen Maßstab sind u.a. der Einsatz CF-haltiger Abfälle als Reduktionsmittel in metallurgischen Prozessen oder als Energieträger bei der Zementklinkerherstellung im Drehrohrofen.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein grundlegendes Verständnis der Einflüsse auf das Abbauverhalten von CF zu erlangen und einen Beitrag zur Identifikation eines geeigneten, nachhaltigen und tragfähigen Konzepts zur Verwertung nicht-recyclingfähiger CF-haltiger Abfälle zu leisten. Dazu wird der Abbau verschiedener CF in Luft thermogravimetrisch bestimmt. Die CF werden dafür gemahlen und ähneln somit den nicht-rezyklierbaren Kurzfasern und Stäuben. Anhand der ermittelten kinetischen Daten wird das theoretische Abbauverhalten der Materialien in verschiedenen Hochtemperaturprozessen betrachtet.

1. Material und Methoden

Im Folgenden werden die untersuchten Materialien, sowie die analytischen Methoden, inkl. der Ermittlung der kinetischen Daten vorgestellt.

1.1. Materialien

Für die Untersuchungen wurden zwei PAN-basierte CF, sowie eine pechbasierte CF ausgewählt, deren mechanische Eigenschaften in Tabelle 1 zusammengefasst sind.

Carbon-faser	Präcursor	Zugfestigkeit	E-Modul	Durch-messer
		MPa	GPa	µm
PAN-1	PAN	6.964	310	4,4
PAN-2		4.700	390	4,9
Pech-1	Pech	3.750	626	7

Tabelle 1:

Mechanische Eigenschaften der für die Untersuchungen ausgewählten CF nach Herstellerangabe

Exemplarisch für PAN-basierte CF sind PAN-1 mit einer hohen Festigkeit und PAN-2 mit einem hohen E-Modul. Pech-1 liegt im mittleren Eigenschaftsbereich pechbasierter CF (vgl. Bild 1). Als Referenzmaterial wurde Graphit mit einer Reinheit von 99 % charakterisiert und hinsichtlich des thermochemischen Abbauverhaltens untersucht.

Die Materialzerkleinerung fand in einer Planeten-Kugelmühle (PM100, Fa. Retsch) statt. Diese besteht aus einem rotierenden Mahlbecher (125 mL), der mit 18 Edelstahlkugeln mit einem Durchmesser von je 15 mm und dem zu mahlenden Gut gefüllt wird. Der Mahlbecher befindet sich auf einem gegenläufig rotierenden Sonnenrad, das Drehzahlverhältnis beträgt -2. Die Mahlung der Proben erfolgt mit einer Sonnenrad-Drehzahl von 400 U/min bei einer Mahldauer von 5 min.

1.2. Materialcharakterisierung

Lichtmikroskopische Aufnahmen wurden mit dem Digitalmikroskop VHX-6000 der Firma Keyence und dem Zoomobjektiv VH-Z250R mit der Vergrößerungsstufe 500x aufgenommen. Um eine große Probenfläche aufzunehmen wurden 5x5 Einzelbilder zu einem Panorama-Bild zusammengesetzt. Zur Erzeugung eines möglichst hohen Kontrasts zwischen Hintergrund und Objekten im Vordergrund wurde eine koaxiale Hellfeldbeleuchtung im Auflichtmodus verwendet.

Die automatisierte Bilddauswertung erfolgte mit der Software *X-Shape (FibreShape)* der Firma IST AG. Als auszuwertende Maße wurden der minimale und maximale Feretdurchmesser ausgewählt. Dies sind der minimale, bzw. maximale Abstand zwischen zwei parallelen Tangenten an der Objektkontur. Der maximale Feretdurchmesser kann zur Beschreibung der Objektlänge (L) herangezogen werden, analog beschreibt der minimale Feretdurchmesser dessen Durchmesser (D). Aus diesen Daten wurde die Anteile an Partikeln ($L/D < 3$), Fasern ($L/D \geq 3$) und solchen Fasern, die anhand der Geometrie durch die Weltgesundheitsorganisation (WHO) als einatembar definiert sind, bestimmt.

Diese WHO-Fasern sind charakterisiert durch eine Länge $\geq 5 \mu\text{m}$, einen Durchmesser $\leq 3 \mu\text{m}$ und $L/D \geq 3$ [27].

Die Analysen der brennstofftechnischen Eigenschaften wurden in einem externen, akkreditierten Prüflabor nach DIN-Vorgaben durchgeführt. Mittels Immediatanalyse wurden die Massenanteile an Wasser, Asche (bei 815 °C) sowie Flüchtigen und fixem Kohlenstoff ermittelt. Mittels Elementaranalyse wurden die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt, die Masse an Sauerstoff wurde durch die Differenz der Analysen berechnet. Zusätzlich wurden die Heiz- und die Brennwerte bestimmt.

Zur Strukturaufklärung wurde das Raman-Mikroskopsystem WITec alpha300R genutzt. Dieses besteht aus dem Spektrometer UHTS300 mit einer Brennweite von 300 mm und einem optischen Mikroskop von Zeiss. Der Anregungslaser arbeitet bei 532 nm. Die Messungen erfolgten durch Linienscans mit 10-Punkt-Messungen an drei ausgewählten Fasern für jeden CF-Typ unter Verwendung eines 100-fach-Objektivs mit einer numerischen Apertur von 0,9. Die Messungen wurden mit einer reduzierten Laserleistung von 10 mW durchgeführt, um den thermischen Einfluss auf die Probe gering zu halten. Die Raman-Spektren wurden im Bereich von 300 – 3.700 cm^{-1} unter Verwendung eines Gitters mit 600 Linien/mm aufgenommen. Die Integrationszeit pro Messung betrug 5 s mit 10 Wiederholungen (Scans) und anschließender Hintergrundkorrektur und Mittelung.

Die Bestimmung des Graphitisierungsgrads kohlenstoffhaltiger Materialien findet allgemein über das Raman-Spektrum 1. Ordnung statt, das bei einem Raman-Shift im Bereich von etwa 1.000 – 1.750 cm^{-1} auftritt. Dabei wird die Bande bei etwa 1.600 cm^{-1} als G-Bande bezeichnet, die idealen Graphit mit sp₂-Hybridsierung repräsentiert. Die D1-Bande bei etwa 1.350 cm^{-1} ist bedingt durch Störungen der kristallinen Strukturen wie Verunreinigungen oder sp₃-hybridisierte Kohlenstoffatome an den Rändern der Kristallite. Aus dem Verhältnis der integrierten Intensitäten von D1 und G kann der Graphitisierungsgrad bestimmt werden, der für idealen Graphit den Wert Null annimmt [6]. Die Auswertung erfolgte in der Software OriginPro mit dem AddOn *Peak Deconvolution* mit der Pseudo-Voigt Funktion.

1.3. Thermogravimetrische Untersuchungen

Die Untersuchungen zum thermochemischen Abbauverhalten wurden an einer *TG 209 F1 Libra* der Firma Netzsch-Gerätebau GmbH (Selb, Deutschland) unter dynamischen Messbedingungen in synthetischer Luft (20,5 Vol.-% O₂ in N₂) in Tiegeln aus Al₂O₃ ohne Deckel durchgeführt. Es wurden Heizraten von 5, 10, 15, 20 und 30 K/min untersucht, pro Messparameter wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Die eingesetzte Probenmenge lag bei $10,0 \pm 0,2 \text{ mg}$.

Das Ergebnis thermogravimetrischer Untersuchungen unter dynamischen Parametern ist die Änderung der Probenmasse m mit der Temperatur T sowie die daraus abgeleitete Geschwindigkeit, die als differentielle thermogravimetrische Kurve (DTG) bezeichnet wird.

Berechnung der Kinetik aus thermogravimetrischen Daten

Aus der Änderung der Probenmasse m mit der Temperatur T wird der Umsatz α der Probe berechnet:

$$\alpha = \frac{m_0 - m(T)}{m_0 - m_\infty}. \quad (1)$$

Dabei ist m_0 die Anfangsmasse des festen Reaktionspartners, $m(T)$ dessen Masse bei der Temperatur T und m_∞ die Restmasse nach der Reaktion.

Die Geschwindigkeit der Reaktion da/dt wird berechnet mit:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha). \quad (2)$$

Dabei ist da/dt die Umsatzrate, $k(T)$ der temperaturabhängige Geschwindigkeitskoeffizient und $f(\alpha)$ die umsatzabhängige Funktion des kinetischen Modells zur Beschreibung des Reaktionsverlaufs [12], in diesem Fall einer heterogenen Reaktion eines Feststoffes mit einem Gas.

Die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten $k(T)$ wird meist durch die Arrhenius-Gleichung dargestellt:

$$k(T) = A \cdot \exp \left[-\frac{E_A}{R \cdot T} \right]. \quad (3)$$

Dabei ist A der präexponentieller Faktor, E_A die Aktivierungsenergie und R die universelle Gaskonstante.

Die Ermittlung des Reaktionsmodells $f(\alpha)$ erfolgte hier mittels Criado-Masterplot, dessen Verlauf über den Umsatz charakteristisch für jedes Reaktionsmodell ist [2]. Durch entsprechende mathematische Umformung können die Kurvenverläufe der Messdaten ermittelt und denen der Modelle gegenübergestellt werden. Durch eine Regressionsanalyse wird das jeweils passende Modell ermittelt und damit E_A und A mit der kommerziellen Software *KineticsNEO* der Firma Netzsch berechnet.

2. Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der verschiedenen Analysen vorgestellt und deren Bedeutung für die Verwertung von CF in verschiedenen Hochtemperaturprozessen betrachtet.

2.1. Charakterisierung der Materialien

Zur Charakterisierung der gemahlenen Probe PAN-2 wurden bei der Bildanalyse¹ etwa 13.800 Objekte vermessen (Bild 2).

¹ Für PAN-1 und Pech-1 waren die Bildanalysen zum Zeitpunkt der Berichtserstellung nicht abgeschlossen.

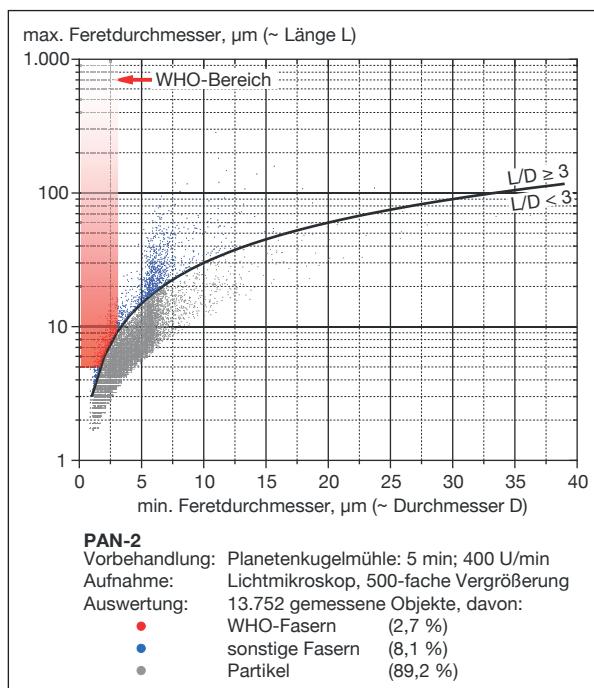


Bild 2:

Ergebnis der lichtmikroskopischen Untersuchung der gemahlenen PAN-2-Probe, unterteilt in WHO-Fasern, sonstige Fasern und Partikel

Ausgehend vom Durchmesser von etwa 5 μm (Herstellerangabe) wurde der Großteil der Fasern bis in den Partikelbereich zerkleinert. Ein Teil der Objekte weist jedoch eine Zunahme des Durchmessers auf, was beispielsweise durch Anhaftungen oder sich berührende Objekte erklärt werden kann. Insgesamt beträgt der anzahlbezogene Partikelanteil etwa 89 %, 3 % aller Objekte weisen eine Fasergeometrie nach WHO-Kriterien auf, der Anteil an sonstigen Fasern liegen bei 8 %.

Die Ergebnisse der brennstofftechnischen Analysen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Dabei ähneln sich die Zusammensetzungen aller vier Materialien stark. Die Carbonfaser PAN-1 weist jedoch mit einem Kohlenstoffanteil von 95,1 Ma.-% einen Wert leicht unterhalb der anderen untersuchten Materialien auf. Da der Stickstoffgehalt dieser Probe etwa 2,8 Ma.-% beträgt, liegen wahrscheinlich Rückstände des stickstoffhaltigen Präkursors vor, die bei der Herstellung nicht vollständig entfernt wurden.

Die CF liegen somit im Bereich hochwertiger Kohlen und Kokse [11]. Bei Betrachtung der molaren Verhältnisse von H/C zu O/C sind CF generell im Bereich von Graphit und Anthrazit einzuordnen [25].

Für CF gilt, dass mit steigender Herstellungstemperatur der Anteil an Heteroatomen sowie Fehlstellen sinkt und gleichzeitig graphitartige Strukturen entlang der Faserachse wachsen und damit der E-Modul zunimmt [7, 17, 21]. Darüber hinaus sind pechbasierte CF in der Regel höher graphitisiert als PAN-basierte CF [7, 21].

Die Ausprägung der graphitartigen Struktur wird über den mittels Raman-Spektroskopie ermittelbaren Graphitisierungsgrad charakterisiert. Für die untersuchten Materialien sind die Raman-Spektren 1. und 2. Ordnung in Bild 3 dargestellt.

Tabelle 2: Ergebnisse der Immediat- und Elementaranalysen im Anlieferungszustand der untersuchten CF (ohne Schlichte) und Graphit

Analysengröße	Einheit	PAN-1	PAN-2	Pech-1	Graphit
Kohlenstoff	Ma.-%	95,2	97,9	98,8	99,6
Wasserstoff		0,1	0,8	0,4	0,4
Stickstoff		2,83	0,06	0,21	0,11
Schwefel		< 0,03	< 0,03	0,03	< 0,03
Sauerstoff ¹		-0,4	-0,1	-0,5	-1,2
Asche (815 °C)		1,0	1,0	0,6	0,8
Wasser		1,2	0,3	0,6	0,2
Flüchtige		0,4	1,2	1,5	1,1
C _{fix}		97,5	97,6	97,4	97,9
Brennwert	kJ/kg	32.400	33.000	32.300	32.200
Heizwert		32.400	32.800	32.200	32.100

¹ Negative Werte ergeben sich aus der mathematischen Bestimmung des Sauerstoffgehaltes über die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Asche und Wasser mit unterschiedlichen Methoden.

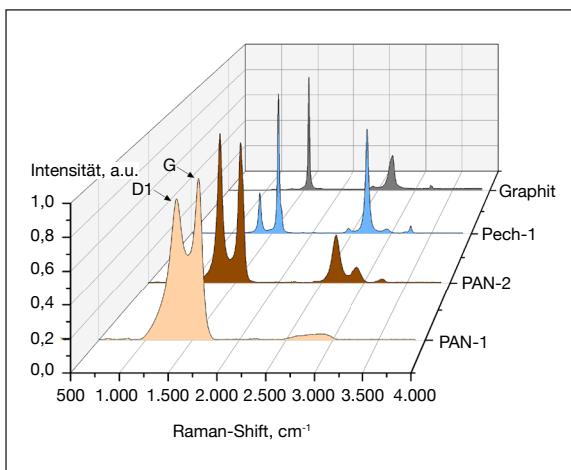


Bild 3:

Raman-Spektren 1. und 2. Ordnung der untersuchten Materialien

Für die untersuchten Materialien ist erkennbar, dass PAN-2 gegenüber PAN-1 eine deutlich schärfere Trennung der G- und D1-Bande im Spektrum 1. Ordnung aufweist. Der Graphitisierungsgrad beträgt 2,6 für PAN-1 und 1,4 für PAN-2. Für die pechbasierte CF sind beide Banden deutlich voneinander getrennt, der Graphitisierungsgrad beträgt 0,4. Für reinen Graphit ist die D1-Bande erwartungsgemäß nicht vorhanden, der Graphitisierungsgrad liegt dementsprechend bei 0.

Die Werte liegen im Bereich der Literatur [16, 18, 19]. Graphitisierungsgrade sind jeweils bezogen auf die verwendete Methode, insbesondere Gerätespezifikation und Auswertemethodik.

2.2. Abbauverhalten in synthetischer Luft

Bild 4 zeigt den Criado-Masterplot für PAN-2. Dabei werden die idealen Verläufe der Reaktionsmodelle (farbige Kurven) den experimentell ermittelten Verläufen (schwarze Kurven) gegenübergestellt.

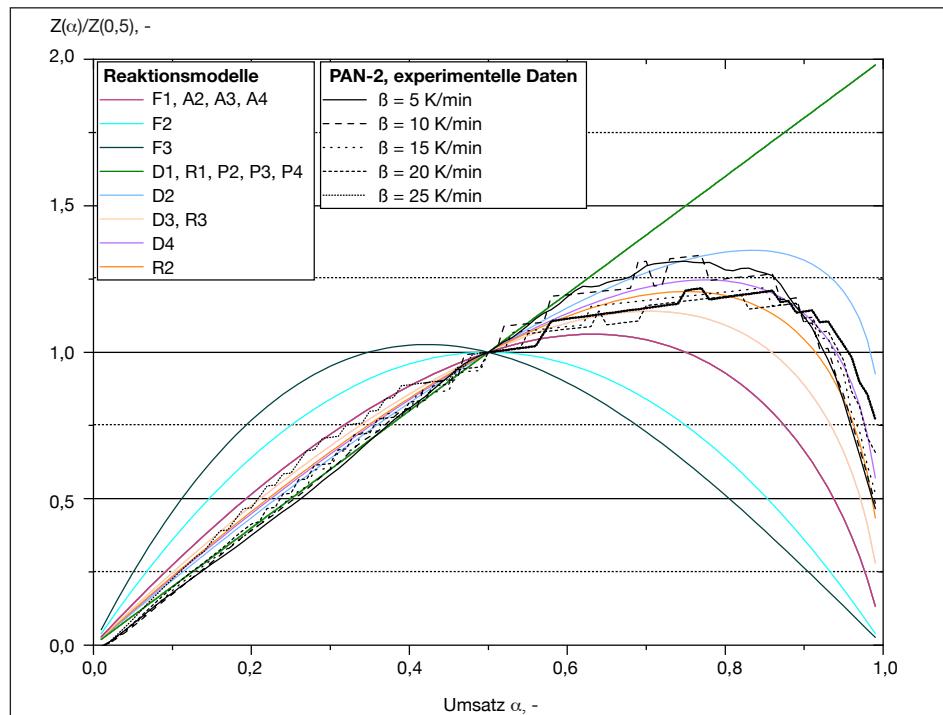


Bild 4: Criado-Masterplots verschiedener Reaktionsmodelle, sowie mittels dynamischer, thermogravimetrischer Untersuchungen in Luft ermittelte Kurvenverläufe für PAN-2

Für alle Heizraten zusammengefasst lässt sich der Abbau von PAN-2 mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 98 % anhand einer zweidimensionale Phasengrenzreaktion (Modell R2) [12] sehr gut beschrieben. Dieses Modell beschreibt für Fasern einen Abbau über die Mantelfläche. Auch für PAN-1 und Pech-1 zeigen die Messdaten eine sehr gute Übereinstimmung mit diesem Modell, das Bestimmtheitsmaß liegt bei 91 %, bzw. 95 %. Für Graphit wurde eine Reaktion 1. Ordnung (F1) als geeignetes Modell identifiziert, das Bestimmtheitsmaß beträgt 97 %. Mit Kenntnis des Reaktionsmodells wurden die in Tabelle 3 dargestellten kinetischen Daten ermittelt.

Die Werte von PAN-2 liegen über denen von PAN-1, was möglicherweise auf den geringeren Anteil an Heteroatomen oder die ausgeprägte Graphitstruktur zurückzuführen ist. PAN-2 und Pech-1 weisen trotz der Strukturunterschiede ähnliche kinetische Parameter auf. Die Werte von Graphit liegen deutlich oberhalb der Werte der CF. Hier ist jedoch zu beachten, dass ein anderes Reaktionsmodell zur Ermittlung der Werte herangezogen wurde.

Insgesamt liegen die kinetischen Daten der CF im Bereich publizierter Werte [4, 5, 9, 13, 23], wobei auch hier unterschiedliche Mess- und Auswertemethoden berücksichtigt werden müssen.

Tabelle 3: Mittels dynamischer thermogravimetrischer Untersuchungen in synthetischer Luft ermittelte kinetische Daten der untersuchten Materialien

Parameter	Einheit	PAN-1	PAN-2	Pech-1	Graphit
Reaktionsmodell	-		R2		F1
Aktivierungsenergie E_A	kJ/mol	119,6	136,0	132,7	187,4
Präexponentieller Faktor A	ln(1/s)	8,3	8,9	8,5	15,6

2.3. Bedeutung für potentielle Verwertungsprozesse

Ausgehend von den ermittelten kinetischen Parametern wurde unter Verwendung von Literaturdaten für Temperaturprofile und Verweilzeiten die Umsetzung der Materialien in einer Abfallverbrennungsanlage im Technikumsmaßstab [8] und einem Drehrohr zur Zementklinkerproduktion [26] abgeschätzt.

Dabei wird der Umsatz α abschnittsweise berechnet nach:

$$g(\alpha) = k(T_i) \cdot t_i \quad (4)$$

Dabei sind T_i die mittlere Temperatur und t_i die Verweilzeit in jedem Abschnitt i. Der Term $g(\alpha)$ beschreibt den modellabhängigen Abbauverlauf [10, 12]. Durch Summation über die Abschnitte ergibt sich der gesamte Umsatzverlauf.

Bild 5 zeigt den theoretischen Abbauverlauf der untersuchten Materialien in einer Rostfeuerung im Technikumsmaßstab unter dem angenommenen Temperaturprofil bei einer Verweilzeit von 15 min. Bis zu einer Rostlänge von 0,8 m findet eine Trocknung des Materials statt, gefolgt von einer Pyrolyse (0,8 – 1,6 m) und einer Verbrennung bei Betttemperaturen von bis zu 800 °C zwischen 1,6 – 2,4 m und der abschließendem Abkühlzone mit Ascheaustrag bei sinkenden Temperaturen (Zone 4; 2,4 – 3,2 m).

Für PAN-1 kann unter den Prozessbedingungen ein vollständiger Abbau innerhalb der Verbrennungszone gewährleistet werden. Die anderen Materialien werden dort bis zu einem Umsatz von etwa 45 % abgebaut. Bei sinkenden Temperaturen in Zone 4 findet keine weitere Reaktion statt, so dass diese Stoffe ausgetragen würden.

Ausgehend vom Ausgangsdurchmesser unter der Annahme des idealen Abbaus über den Radius ergibt sich für PAN-2 ein Durchmesser von 3,6 µm beim Austrag, für Pech-1 liegt dieser bei 5,2 µm. Damit weisen beide Materialien keine kritische Geometrie ($D \leq 3 \mu\text{m}$) nach Kriterien der WHO auf. Dieser würde bei einer Erhöhung der Verweilzeit auf etwa 22 min für PAN-2, bzw. 30 min für Pech-1 erreicht.

Somit sind bei dieser theoretischen Betrachtung neben den Prozessbedingungen der Abfallverbrennung nicht nur die Abbaukinetik der Fasern relevant für den Umsatz und

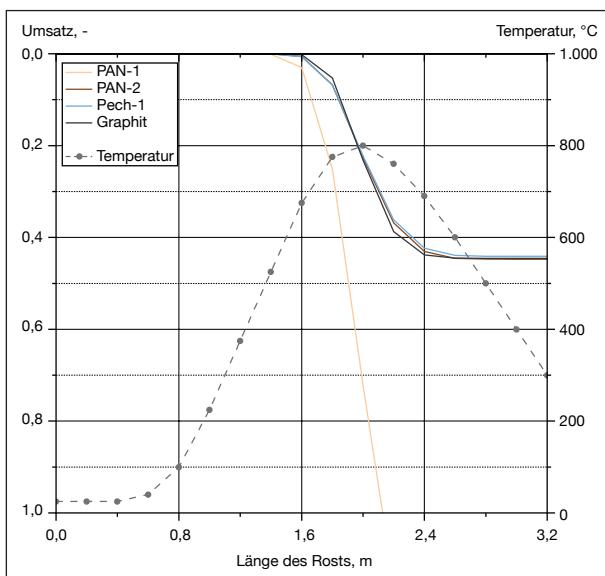


Bild 5:

Theoretischer Verlauf des Abbaus der untersuchten Materialien in einer Rostfeuerung im Technikumsmaßstab bei einer angenommenen Verweilzeit von 15 Minuten

die Entstehung kritischer Faserfragmente, sondern auch deren Ausgangsdurchmesser und Geometrie. Unter realen Prozessbedingungen bei der Verwertung gemischter CF-haltiger Abfälle sollte von der Ausbildung lungenängiger WHO-Fasern ausgegangen werden [22].

Für einen vollständigen Umsatz von PAN-2, Pech-1 und Graphit müsste die Verweilzeit auf etwa 35 – 37 min erhöht werden. Dabei gibt es für diese Materialien keine wesentlichen Unterschiede im Verlauf. Dies ist bei sich unterscheidenden kinetischen Parametern mathematisch auf die verschiedenen Reaktionsmodelle für die CF und Graphit zurückzuführen.

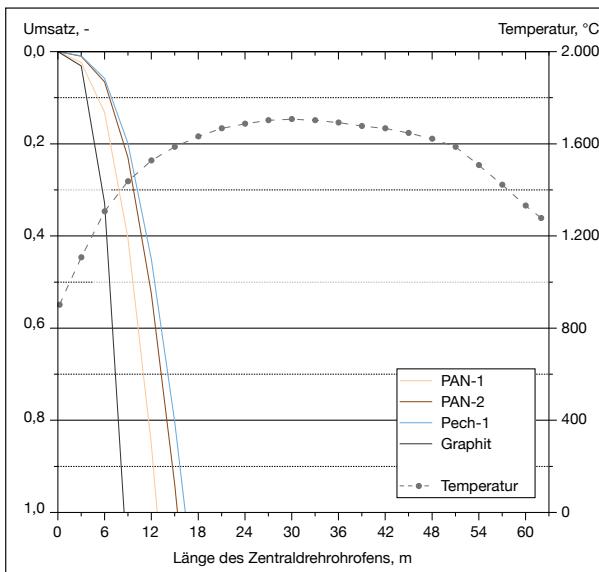


Bild 6:

Theoretischer Verlauf des Abbaus der untersuchten Materialien in einem Zentraldrehrohrofen zur Zementherstellung bei einer Zugabe über den Hauptbrenner und einer angenommenen mittleren Gasgeschwindigkeit von 12,3 m/s

Der theoretische Abbau der Materialien in einem Drehrohr zur Zementklinkerherstellung bei einer Zugabe über den Hauptbrenner inkl. des zugrunde liegenden Temperaturprofils ist in Bild 6 dargestellt. Dabei wurde eine Gasgeschwindigkeit von 12,3 m/s über die gesamte Länge des Drehrohrs angenommen. Dies entspricht nach den Literaturdaten der maximalen Geschwindigkeit und stellt somit den Grenzfall der geringsten Verweilzeit der Materialien im Prozess dar. Weiterhin wird die Annahme getroffen, dass die CF in der Gasphase verbleiben und nicht mit dem Feststoff interagieren.

Für alle untersuchten Materialien erfolgt eine vollständige Umsetzung nach etwa einem Viertel der Drehrohränge. Neben der Berücksichtigung des Reaktionsmodells nimmt in diesem Temperaturbereich der Einfluss des präexponentiellen Faktors an der Abbaugeschwindigkeit zu, so dass Graphit in diesem Temperaturbereich schneller abgebaut wird als die CF.

Insgesamt deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass Prozesse mit hohen Temperaturen trotz der geringen Verweilzeit zur Verwertung von CF geeignet sein könnten. Diese grundlegenden Ergebnisse stimmen mit den Resultaten großtechnischer Untersuchungen überein [25]. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass in den industriellen Prozessen verschiedene, reale CF-haltige Abfälle eingesetzt wurden, die sich u.a. durch die Geometrie und den Anteil an Kunststoffmatrix deutlich voneinander unterscheiden.

3. Zusammenfassung und Fazit

Es wurden zwei PAN-basierte CF und eine pechbasierte CF hinsichtlich ihrer brennstofftechnischen Eigenschaften und Struktur untersucht. Aus thermogravimetrischen Untersuchungen zum Abbau in Luft wurden kinetische Parameter ermittelt. Diese wurden verwendet, um das theoretische Abbauverhalten dieser Materialien in Hochtemperaturprozessen zu beschreiben. Als Referenzmaterial wurde bei allen Untersuchungen Graphit eingesetzt.

Die brennstofftechnischen Untersuchungen zeigen keine wesentlichen Unterschiede zwischen den CF, die sehr nahe an den Werten für Graphit liegen. Mittels Raman-Spektroskopie wurden Graphitisierungsgrade der CF bestimmt, die durch das Ausgangsmaterial und die Herstellungsbedingungen erklärt werden können. Dabei weisen die PAN-basierte CF eine geringere Graphitisierung als die MPP-basierte CF auf, Graphit zeigt eine ideale Graphitstruktur.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen, dass das Abbauverhalten der drei CF in Luft durch eine zweidimensionale Phasengrenzreaktion, also einen Abbau über die Mantelfläche, beschrieben werden kann. Die Aktivierungsenergien der CF liegen im Bereich von etwa 120 – 136 kJ/mol, mit Stoßfaktoren von 8,3 – 8,9 ln(1/s). Die Parameter für Graphit liegen deutlich höher und der Abbaumechanismus kann hier mit einer Reaktion 1. Ordnung beschrieben werden.

Mit diesen Daten konnten bei der theoretischen Betrachtung der Prozessbedingungen einer Rostfeuerung im Technikumsmaßstab deutliche Unterschiede im Abbauverhalten der CF aufgezeigt werden. Eine CF wurde vollständig abgebaut, die beiden anderen zu etwa 45 %. Unter den Bedingungen der Zementklinkerherstellung in einem Drehrohrofen sind die Unterschiede zwischen den Materialien geringer ausgeprägt, alle Materialien wurden vollständig umgesetzt.

Zusammenfassend scheint eine generelle Aussage über die Verwertbarkeit von CF in bestehenden Verfahren über den gesamten Fasermarkt nicht möglich zu sein. Es gilt daher, relevante Einflussparameter auf das Abbauverhalten zu identifizieren. Dies können u.a. die Struktur, die chemische Zusammensetzung oder auch das Ausgangsmaterial der CF sein. Für reale CF-haltige Abfälle können darüber hinaus die Aufbereitung sowie die Art und der Anteil an Kunststoffmatrix entscheidend sein, was die Verwertung der Materialien erschweren kann.

4. Quellen

- [1] Brenken, B. (2022): Recycling und Verwertung von CFK. Informationspapier. Hg. v. Composites United e.V.
- [2] Criado, J. M. (1978): Kinetic analysis of DTG data from master curves. In: *Thermochimica Acta* 24 (1), S. 186–189. DOI: 10.1016/0040-6031(78)85151-X.
- [3] Das, S.; Warren, J.; West, D.; Schexnayder, S. M. (2016): Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis. University of Tennessee, Knoxville. Online verfügbar unter <https://www.nrel.gov/docs/fy16osti/66071.pdf>, zuletzt geprüft am 01.10.2024.
- [4] Dhami, T. L.; Manocha, L. M.; Bahl, O. P. (1991): Oxidation behaviour of pitch based carbon fibers. In: *Carbon* 29 (1), S. 51–60. DOI: 10.1016/0008-6223(91)90094-Y.
- [5] Feih, S.; Mouritz, A. P. (2012): Tensile properties of carbon fibres and carbon fibre-polymer composites in fire. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 43 (5), S. 765–772. DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.06.016.
- [6] Ferrari, A. C.; Robertson, J. (2000): Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. In: *Phys. Rev. B* 61 (20), S. 14095–14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [7] 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.
- [8] Frey, H.-H.; Peters, B.; Hunsinger, H.; Vehlow, J. (2003): Characterization of municipal solid waste combustion in a grate furnace. In: *Waste management* (New York, N.Y.) 23 (8), S. 689–701. DOI: 10.1016/S0956-053X(02)00070-3.
- [9] Gao, P.; Wang, H.; Jin, Z. (2004): Study of oxidation properties and decomposition kinetics of three-dimensional (3-D) braided carbon fiber. In: *Thermochimica Acta* 414 (1), S. 59–63. DOI: 10.1016/j.tca.2003.11.017.
- [10] Hemminger, W.F.; Cammenga, H.K. (1989): Methoden der thermischen Analyse. Berlin: Springer (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, XXIV). ISBN: 3-540-15049-8.
- [11] Joos, F. (2006): Technische Verbrennung. Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen. Berlin, Heidelberg: Springer. ISBN: 978-3-540-34333-2.
- [12] Khawam, A.; Flanagan, D. R. (2006): Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. In: *The journal of physical chemistry. B* 110 (35), S. 17315–17328. DOI: 10.1021/jp062746a.
- [13] Kim, D.-H.; Kim, B.-H.; Yang, K.-S.; Bang, Y.-H.; Kim, S.-R.; Im, H.-K. (2011): Analysis of the Microstructure and Oxidation Behavior of Some Commercial Carbon Fibers. In: *Journal of the Korean Chemical Society* 55 (5), S. 819–823. DOI: 10.5012/jkcs.2011.55.5.819.
- [14] Klose, W.; Köchling, K.-H.; Vogler, C.; Voll, M.; Wolf, R.: Terminologie zur Beschreibung von Kohlenstoff als Feststoff. Fachausschussbericht Nr. 33. Kassel: kassel university press; 2009. ISBN: 978-3-89958-771-5.
- [15] Kühne, C.; Staf, D.; Holz, P.; Baumann, W.; Mülhopt, S.; Wexler, M. et al. (2022): Entwicklung von Rückbau- und Recyclingstandards für Rotorblätter. Abschlussbericht. Hg. v. Umweltbundesamt (UBA) (Texte, 92/2022). Online verfügbar unter https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/479/publikationen/texte_92-2022_entwicklung_von_rueckbau_und_recyclingstandards_fuer_rotorblaetter_0.pdf, zuletzt geprüft am 01.10.2024.

- [16] Lee, S.-H.; Lee, S.-M.; Roh, J.-S. (2021): Microstructure of Milled Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber Analyzed by Micro-Raman Spectroscopy and TEM. In: Materials (Basel, Switzerland) 14 (16). DOI: 10.3390/ma14164711.
- [17] Lengsfeld, H.; Mainka, H.; Altstädt, V. (2019): Carbonfasern. Herstellung, Anwendung, Verarbeitung. München: Hanser. ISBN: 978-3-446-45407-1.
- [18] Lu, J.; Li, W.; Kang, H.; Feng, L.; Xu, J.; Liu, R. (2020): Microstructure and properties of polyacrylonitrile based carbon fibers. In: Polymer Testing 81, S. 106267. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106267.
- [19] Meyer-Plath, A.; Kehren, D.; Große, A.; Naumann, R.; Hofmann, M.; Schneck, T.; Ota, A.; Hermanutz, F.; Dziurowitz, N.; Thim, C.; Plitzko, S.; Bäger, D. (2023): Investigation of the Tendency of Carbon Fibers to Disintegrate into Respirable Fiber-Shaped Fragments. In: Fibers 11 (6), S. 50. DOI: 10.3390/fib11060050.
- [20] Park, S.-J.: Carbon Fibers. Dordrecht: Springer; 2015. ISBN: 978-9-401-79477-0
- [21] Qin, X.; Lu, Y.; Xiao, H.; Wen, Y.; Yu, T. (2012): A comparison of the effect of graphitization on microstructures and properties of polyacrylonitrile and mesophase pitch-based carbon fibers. In: Carbon 50 (12), S. 4459–4469. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.05.024.
- [22] Quicker, P.; Stockschläder, J.; Stafp, D.; Baumann, W.; Wexler, M.; Beckmann, M.; Thiel, C.; Teipel, U.; Seiler, E.; Hoppe, H.; Hoenig, V. (2021): Möglichkeiten und Grenzen der Entsorgung carbonfaserverstärkter Kunststoffabfälle in thermischen Prozessen. Abschlussbericht. Hg. v. Umweltbundesamt (UBA) (Texte, 131/2021). Online verfügbar unter https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/479/publikationen/texte_131-2021_moeglichkeiten_und_grenzen_der_entsorgung_carbonfaserverstaerkter_kunststoffabfaelle_in_thermischen_prozessen.pdf, zuletzt geprüft am 01.10.2024.
- [23] Régnier, N.; Fontaine, S. (2001): Determination of the Thermal Degradation Kinetic Parameters of Carbon Fibre Reinforced Epoxy Using TG. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 64 (2), S. 789–799. DOI: 10.1023/A:1011512932219.
- [24] Sauer, M.; Schüppel, D. (2023): Marktbericht 2022 - Der globale Markt für Carbonfasern und Carbon Composites. Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen. frei zugängliche Kurzfassung. Composites United. Online verfügbar unter https://composites-united.com/wp-content/uploads/2023/04/CU-Marktbericht_2022_GER_Kurzfassung.pdf, zuletzt geprüft am 19.04.2023
- [25] Stockschläder, J. (2022): Beitrag zur Verwertung von carbonfaserverstärkten Kunststoffen in Hochtemperaturprozessen. Dissertation. Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen. Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik. Online verfügbar unter <https://publications.rwth-aachen.de/re-cord/952921/files/952921.pdf>, zuletzt geprüft am 04.07.2023.
- [26] Wang, S.; Lu, J.; Li, W.; Li, J.; Hu, Z. (2006): Modeling of Pulverized Coal Combustion in Cement Rotary Kiln. In: Energy Fuels 20 (6), S. 2350–2356. DOI: 10.1021/ef060027p.
- [27] World Health Organization (WHO) (Hg.) (1985): Reference Methodes for Measuring Airborne man-made mineral fibres (MMMF). WHO/EURO MMMF Reference Scheme. Monitoring Concentration using a Phase Contrast Optical Microscope; Determining Size using a Scanning Electron Microscope. Copenhagen. Online verfügbar unter <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/370144/WHO-EURO-1985-7762-47530-69927-eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y>, zuletzt geprüft am 04.09.2024.

Ansprechpartnerin



Manuela Wexler, M.Sc.

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Institut für Technische Chemie (ITC)

Wissenschaftliche Mitarbeiterin

Hermann-von-Helmholtz-Platz 1

76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland

+49 721 608 23832

manuela.wexler@kit.edu