

*Manuela Wexler, Krassimir Garbev, Hans-Joachim Gehrmann, Manuela Hauser, Jonathan Mahl,
Daniela Merz, Dieter Stapf*

Einfluss der Struktur auf den thermischen Abbau von Carbonfasern – Grundlagenuntersuchungen und Übertrag auf die Abfallverwertung

Abstract: Die Struktur und damit verbunden die Eigenschaften von Carbonfasern (CF) können durch die Wahl des Ausgangsmaterials und die Bedingungen des Herstellungsprozesses gezielt auf die Anforderungen des späteren Einsatzgebiets angepasst werden. Aus Sicht der Abfallwirtschaft ergibt sich daraus die Frage, welchen Einfluss die Struktur- und Eigenschaftsunterschiede auf die Verwertung CF-haltiger Abfälle haben können. Dies betrifft maßgeblich nicht-rezyklierbare Abfallfraktionen wie Kurzfasern und Stäube, für die es aktuell keinen Verwertungsprozess gibt. Zur Klärung dieser Frage werden in diesem Promotionsvorhaben die Zusammenhänge zwischen Struktur sowie brennstofftechnischen und mechanischen Eigenschaften der CF und deren thermischem Abbauverhalten untersucht. Darüber hinaus werden die kinetischen Daten des CF-Abbaus in Luftatmosphäre genutzt, um die prinzipielle Eignung verschiedener thermischer Abfallbehandlungsprozesse zur Verwertung nicht-recyclingfähiger CF-haltiger Abfälle abzuschätzen.

1 Einleitung

Carbonfasern und damit verstärkte Kunststoffe sind ein wesentlicher Bestandteil im Hochleistungsleichtbau. Darüber hinaus werden sie vielfältig im Sport- und Freizeitbereich eingesetzt (Sauer und Schüppel 2023; Stockschläder 2022). Durch die Variation von Ausgangsmaterial und Herstellungsbedingungen können die Struktur und die daraus folgenden Eigenschaften der CF gezielt auf die Anforderungen des späteren Einsatzbereichs angepasst werden (Frank et al. 2014; Park 2015). Daraus ergeben sich aktuell etwa 200 kommerziell verfügbare CF.

CF auf Basis von Polyacrylnitril (PAN) machen mehr als 96 % des Markts aus (Das et al. 2016) und sie werden hauptsächlich für industrielle Anwendungen, die Luftfahrt und im Sport- und Freizeitbereich eingesetzt (Park 2015). CF aus Mesphasenpech (MPP) sind charakterisiert durch ein sehr hohes E-Modul und werden in der Raumfahrt und für Spezialanwendungen in der Industrie eingesetzt (Park 2015).

Bei allen Weiter- und Verarbeitungsschritten der CF zu (meist) carbonfaserverstärkten Kunststoffen, der Bauteil- und Produktfertigung sowie am Ende der Produktlebensdauer fallen CF-haltige Abfälle an. Zur Verwertung dieser Abfälle kann unterschieden werden zwischen Prozessen, deren Ziel der Erhalt der CF ist, und solchen, bei denen der hohe Kohlenstoffanteil der CF genutzt wird, um andere Kohlenstoffträger beispielsweise als Energieträger substituieren zu können. Mit der Pyrolyse ist im europäischen Raum ein Prozess zum werkstofferhaltenden Recycling CF-haltiger Abfälle industriell etabliert (Kühne et al. 2022).

Für nicht rezyklierbare CF-Faktionen, 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 (Quicker et al. 2021).

Ziel des hier vorgestellten Promotionsvorhabens ist es, ein grundlegendes Verständnis des Einflusses wichtiger CF-Materialeigenschaften und unterschiedlicher Oxidationsmittel 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.

2 Methodik

Zur Erreichung dieser Ziele werden zunächst CF ausgewählt, die den aktuellen CF-Markt in Bezug auf Ausgangsmaterial, mechanische Eigenschaften und Anwendungsgebiete abdecken. Die CF werden im Laibomaßstab mechanisch so behandelt, dass sie den nicht-rezyklierbaren Kurzfasern und Stäuben ähneln. Die kinetischen Daten des Abbaus in Luft werden aus thermogravimetrischen Analysen berechnet.

Die Charakterisierung der CF erfolgt bildgebend mittels digitaler Lichtmikroskopie, Laserscanning-Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie zur Bestimmung von Geometrie und Oberflächeneigenschaften, sowie mittels Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie zur Strukturaufklärung. Darüber hinaus werden in externen Prüflaboratorien die brennstofftechnischen Eigenschaften mittels Immediat- und Elementaranalyse, sowie die BET-Oberfläche bestimmt.

Die kinetischen Daten werden nachfolgend einerseits den Ergebnissen der Materialanalysen und andererseits den Herstellerangaben zu den mechanischen Eigenschaften gegenübergestellt. Dabei soll mittels statistischer Datenanalyse geprüft werden, ob signifikante Korrelationen existieren, anhand derer Prognosen zum Abbauverhalten verschiedener CF bzw. CF-Typen möglich sind.

Darüber hinaus wird anhand der ermittelten kinetischen Daten das theoretische Abbauverhalten der Materialien in verschiedenen Hochtemperaturprozessen betrachtet.

3 Ergebnisse

Im Folgenden werden exemplarische Ergebnisse anhand von drei CF dargestellt. Die kinetischen Daten, ermittelt mit dem modellfreien Ansatz nach Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Vyazovkin et al. 2011) zeigen, dass Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor und damit verbunden der oxidative Widerstand MPP-basierter CF im Allgemeinen höher sind als die der PAN-basierten CF (Abbildung 1, links).

Dies kann beispielsweise durch den höheren Graphitisierungsgrad I_D/I_G der MPP-basierten CF erklärt werden. Dieser ist durch ein geringes Flächenverhältnis der D-Bande (Raman-Shift bei ca. 1350 1/cm) zur G-Bande bei ca. 1600 1/cm definiert (Abbildung 1, rechts). Dabei ist die G-Bande charakteristisch für graphitische Kohlenstoffstrukturen, die D-Bande für Defektstellen in der Kristallstruktur und amorphen Kohlenstoff. Unter Berücksichtigung des Reaktionsmodells zeigt sich, dass der Abbau dieser CF maßgeblich über deren Mantelfläche erfolgt und die Reaktion somit einer zweidimensionalen Phasengrenzreaktion (Khawam und Flanagan 2006) entspricht.

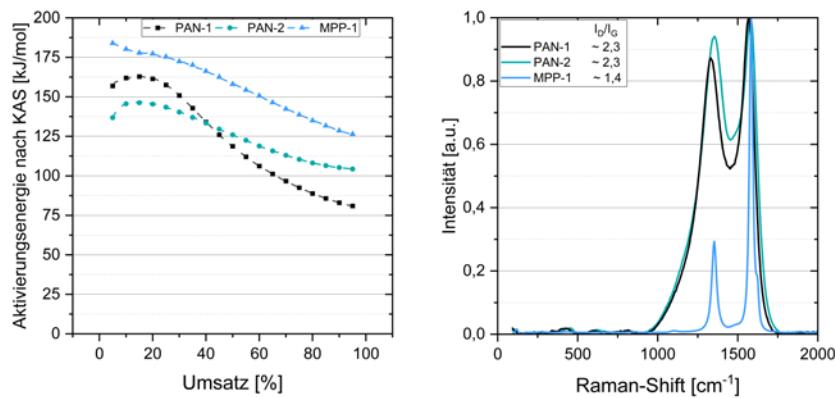


Abbildung 1: Links: Umsatzabhängiger Verlauf der Aktivierungsenergie berechnet nach KAS exemplarisch für zwei PAN-basierte CF, sowie eine MPP-basierte CF. Rechts: Raman-Spektren 1. Ordnung dieser CF

Übertragen auf die Bedingungen einer Abfallverbrennungsanlage im Technikumsmaßstab (Frey et al. 2003) bedeutet dies, dass die beiden PAN-basierten CF bei einer Verweilzeit von 15 min und einer maximalen Rosttemperatur von etwa 800 °C bei idealer Durchmischung theoretisch vollständig abgebaut werden könnten. Für die MPP-basierte CF reicht die Verweilzeit in der heißen Zone (1,6 – 2,4 m) lediglich für eine Oxidation von etwa 45 Ma.-% der Faser aus.

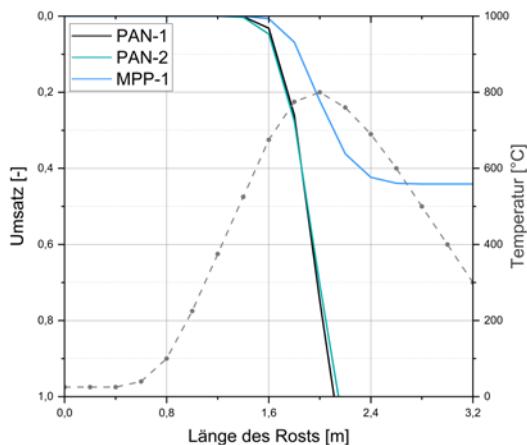


Abbildung 2: Theoretischer Verlauf des Abbaus der untersuchten CF in einer Rostfeuerung im Technikumsmaßstab bei einer angenommenen Verweilzeit von 15 min. Kinetische Parameter berechnet nach dem Modell des Abbaus über die Mantelfläche

Ausgehend vom Ausgangsdurchmesser und unter der Annahme eines idealen Abbaus über die Mantelfläche ergibt sich für diese MPP-basierte CF ein Restdurchmesser von 5,2 µm. Eine kritische Geometrie nach den Kriterien der World Health Organisation ($D \leq 3 \mu\text{m}$) würde bei einer Verweilzeit von etwa 30 min erreicht. Diese theoretische Betrachtung zeigt, dass neben den Bedingungen der Abfallverbrennung nicht nur die Abbaukinetik der CF entscheidend für den Umsatz und die Entstehung kritischer Faserfragmente sind, sondern auch deren Materialeigenschaften. Unter realen Prozessbedingungen und bei der Verwertung gemischter CF-haltiger Abfälle kann von der Ausbildung auch lungengängiger Faserfragmente ausgegangen werden (Quicker et al. 2021).

Um das Spektrum potentieller Verwertungsprozesse zu erweitern, wird in dieser Arbeit weiterhin der Einfluss der Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Gasatmosphäre auf das Abbauverhalten ausgewählter CF untersucht. Ergänzend werden die kinetischen Daten der CF denen konventioneller Kohlenstoffträger gegenübergestellt, um die Plausibilität der Ergebnisse zu prüfen.

Danksagung

Das Promotionsvorhaben wird durch die HELMHOLTZ-Gemeinschaft im Rahmen des Programms „Materials and Technologies for the Energy Transition“ (MTET) gefördert.

Literatur/Quellen

- 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.
- Frank, Erik; Steudle, Lisa M.; Ingildeev, Denis; Spörl, Johanna M.; Buchmeiser, Michael R. (2014): Carbonfasern: Prähursor-Systeme, Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften. In: Angew. Chem. 126 (21), S. 5364–5403. DOI: 10.1002/ange.201306129.
- Frey, Hans Heinz; Peters, Bernhard; Hunsinger, Hans; Vehlow, Jürgen (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.
- Khawam, Ammar; Flanagan, Douglas 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.
- Kühne, Christian.; Stäpf, Dieter; Holz, Philipp.; Baumann, Werner; Mühlhopt, Sonja; Wexler, Manuela 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_fuerRotorblaetter_0.pdf, zuletzt geprüft am 01.10.2024.
- Park, Soo-Jin (2015): Carbon Fibers. Dordrecht: Springer (Springer Series in Materials Science, 210).
- Quicker, Peter; Stockschauder, Jan; Stäpf, Dieter; Baumann, Werner; Wexler, Manuela; Beckmann, Michael et al. (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_moglichkeiten_und_grenzen_derEntsorgung_carbonfaserverstaerkter_kunststoffabfaelle_in_thermischen_Prozessen.pdf.

- texte_131-2021_moeglichkeiten_und_grenzen_der_entsorgung_carbonfaserverstaerkter_kunststoffabfaelle_in_thermischen_prozessen.pdf, zuletzt geprüft am 01.10.2024.
- Sauer, Michael; Schüppel, Denny (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.
- Stockschläder, Jan (2022): Beitrag zur Verwertung von carbonfaserverstärkten Kunststoffen in Hochtemperaturprozessen. Dissertation. Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen. Fakultät für Georesourcen und Materialtechnik. Online verfügbar unter <https://publications.rwth-aachen.de/record/952921/files/952921.pdf>, zuletzt geprüft am 04.07.2023.
- Vyazovkin, Sergey; Burnham, Alan K.; Criado, José M.; Pérez-Maqueda, Luis A.; Popescu, Crisan; Sbirrazzuoli, Nicolas (2011): ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. In: *Thermochimica Acta* 520 (1-2), S. 1–19. DOI: 10.1016/j.tca.2011.03.034.

Kontakt

M.Sc. Manuela Wexler, wissenschaftliche Mitarbeiterin

Karlsruher Institut für Technologie / Institut für Technische Chemie

Tel.-Nr.: 0721 608 23832

E-Mail: manuela.wexler@kit.edu

Homepage: www.itc.kit.edu