

Entsorgung von Carbonfasern

– Probleme des Recyclings und Auswirkungen auf die Abfallverbrennung –

Marco Limburg und Peter Quicker

1.	Einleitung.....	135
1.1.	CFK-Produkte.....	135
1.2.	CFK-Herstellung.....	137
2.	Entsorgung.....	139
2.1.	Deponierung.....	139
2.2.	Thermische Entsorgung.....	139
2.3.	Rückgewinnung und Wiederverwertung.....	140
3.	Alternative Entsorgungsansätze.....	143
4.	Fazit.....	143
5.	Quellen.....	144

1. Einleitung

1.1. CFK-Produkte

Im Alltag begegnen uns Carbonfasern gewöhnlich in Form carbonfaserverstärkter Kunststoffe, kurz CFK. Hierzu werden die Carbonfasern in einer Kunststoffmatrix eingebettet um einen formstabilen Faserverbundstoff zu erhalten. Die Matrix dient dabei zur Formgebung und die Carbonfasern sorgen für mechanische Belastbarkeit des Materials.

Carbonfasern sind äußerst aufwändig herzustellen und Bauteile aus CFK damit im Vergleich zu metallischen Werkstoffen deutlich teurer. Bei gleicher Belastbarkeit zeichnen sich CFK-Bauteile durch ihr geringes Gewicht aus, metallische Bauteile vergleichbarer Stabilität sind bis zu fünfmal schwerer. In Bereichen, in denen große mechanische Anforderungen herrschen, gleichzeitig jedoch ein möglichst geringes Gewicht Kosten einspart, ist CFK ein außerordentlich attraktiver Werkstoff. Daher etablierte sich CFK zunächst vor allem in der Luft- und Raumfahrt als Metallersatz und erlangte auch im Hochleistungsmaschinenbau zunehmende Bedeutung.

Wie in Bild 1 dargestellt, bilden technische Sektoren, wie Luft- und Raumfahrt oder Windenergie nach wie vor den größten Absatzmarkt für Carbonfasern. Mit Sport und Freizeit sowie Fahrzeugbau ging 2014 jedoch bereits etwa ein Viertel der Jahresproduktion in den erweiterten Lifestyle Sektor [2].

Während im technischen Hochleistungsbereich keine Abstriche an die Materialeigenschaften gemacht werden dürfen und häufig große aber dennoch stabile Werkstücke benötigt werden, bieten vor allem der Sport- und Freizeitbereich und Hobbyprodukte einen Absatzmarkt für Faserprodukte mit geringerer Faserlänge und geringeren mechanischen Eigenschaften. Damit bietet sich dieser Einsatzbereich für Recyclingprodukte an, da diese durch den Aufbereitungsprozess im Vergleich zum ursprünglichen Material an Qualität einbüßen.

Sowohl in der Industrie, als auch im Ansehen der Verbraucher gilt CFK als Qualitätsmaterial. Damit einher geht ein Anstieg in der Nutzung und Produktion von Carbonfasern, der durch die stetige Erschließung neuer Verwendungsbereiche auch in der Zukunft nicht abnehmen wird. Carbon Composites – Verbund von Unternehmen und Forschungseinrichtungen, der auf dem Gebiet der Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffe aktiv sind – prognostiziert, wie in Bild 2 illustriert, nahezu eine Verdopplung der Jahresproduktion bis 2020 [2].

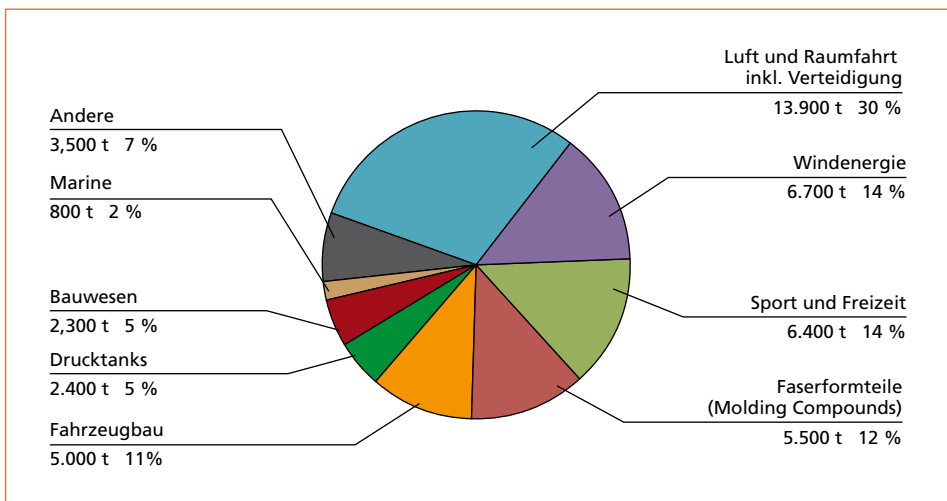


Bild 1: Globaler CF-Bedarf nach Anwendungen

Quelle: Carbon Composites: Composites Marktbericht – Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen, S. 25-27, 2014

Der stetige Anstieg der Produktion führt zwangsläufig auch zu einem Anstieg der Menge des zu verarbeitenden CFK-Abfalls. Aufgrund der aufwändigen und energieintensiven Herstellung, die mit hohen Kosten verbunden ist, wäre eine Wiederverwertung der Fasern von hoher wirtschaftlicher Bedeutung. Dennoch existiert bisher kein technisches Verfahren, das eine Aufbereitung der Fasern zu Qualitäten im Bereich von Neufasern erlaubt.

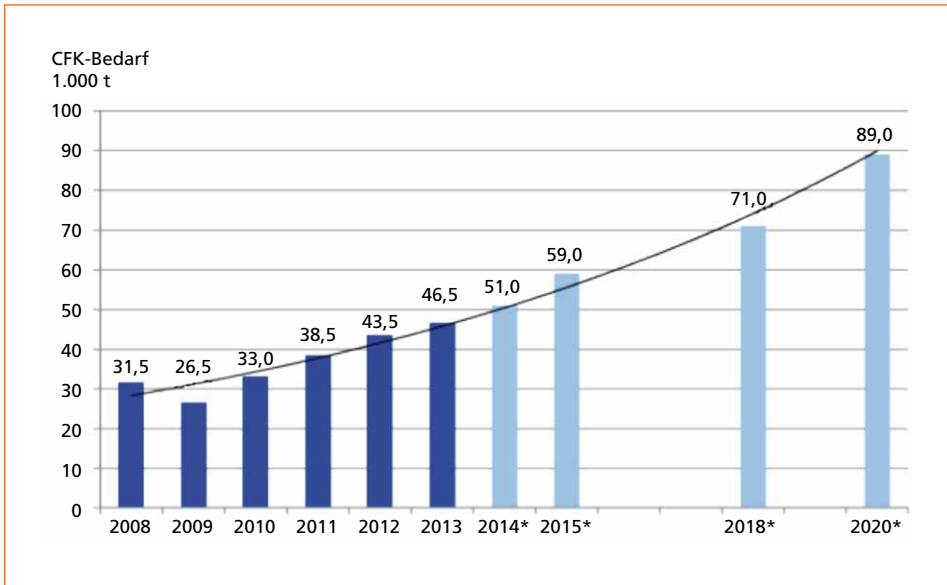


Bild 2: Globaler CFK-Bedarf 2008 bis 2020 (*Schätzungen)

Quelle: Carbon Composites: Composites Marktbericht – Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen, S. 25-27. 2014

1.2. CFK-Herstellung

Carbonfasern werden aufbauend auf einer organischen Polymerstruktur gefertigt. Abhängig vom Ausgangsmaterial weisen die Fasern unterschiedliche Kohlenstoffgehalte und damit mechanische und elektrische Eigenschaften auf. Die ersten Carbonfasern wurden auf Grundlage von Zellulose durch Pyrolyse hergestellt. Auch andere Kohlenstoffquellen, wie Pech sind als Ausgangsmaterial nutzbar. Aufgrund der hohen erzielbaren Reinheit und der somit besten mechanischen und elektrischen Eigenschaften wird heute die Mehrheit der als Werkstoff genutzten Carbonfasern aus Polyacrylnitril (PAN) hergestellt [5].

Die Herstellung von Carbonfasern ist in Bild 3 illustriert. Als Ausgangsstoff dient PAN, welches zunächst chemisch dehydriert und zyklisiert wird, um Carbon-Precursorfasern zu erhalten. Diese Fasern werden bei Temperaturen bis 300 °C oxidiert und anschließend unter Sauerstoffausschluss bei bis zu 1.600 °C zu Carbonfasern carbonisiert. Bei der Carbonisierung bilden sich neben harmlosen flüchtigen Stoffen wie Wasser, Stickstoff und Sauerstoff auch verfahrenstechnisch oder gesundheitlich problematische Stoffe wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Ammoniak und Blausäure. Am Ende der Carbonisierung besteht die Faser zu etwa 98 Prozent aus Kohlenstoff. Als Folge des stickstoffhaltigen Edukts PAN bleibt auch ein signifikanter Stickstoffanteil nach der thermischen Behandlung in den Fasern enthalten [5].

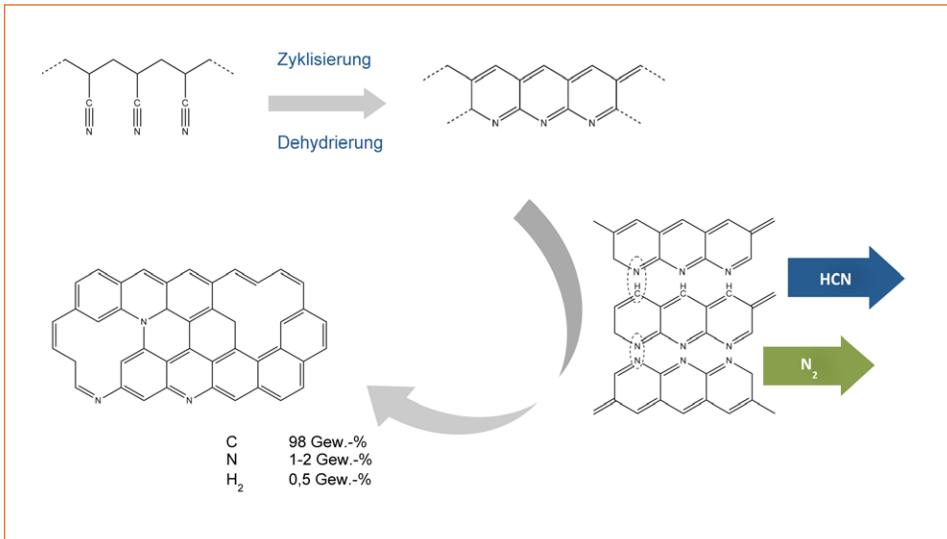


Bild 3: Herstellungsschema Carbonfasern

Quelle: Frank, E. et al.: Carbonfasern: Präkursor-Systeme, Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften, Angew. Chem. 2014, 126, 5364-5403

Im Anschluss kann die Faser, je nach gewünschten Materialeigenschaften graphitisiert werden. Dazu wird das Material unter Sauerstoffausschluss auf 3.000 °C erhitzt, wodurch Zugfestigkeit verloren geht, jedoch höhere E-Module erhalten werden können [5].

In ihrem Rohzustand sind Carbonfasern spröde und können nicht transportiert oder im üblichen aufgewickelten Zustand gelagert werden, da es bereits beim Wickeln zu Faserbrüchen kommt. Um dem entgegen zu wirken und zusätzlich die Verarbeitung zu erleichtern, werden die Fasern direkt nach dem finalen Herstellungsschritt mit einer Polymerschicht, der so genannten Schlichte, versehen.

Zur Schlichtung werden die Carbonfasern zunächst einer oxidierenden Oberflächenbehandlung unterzogen um reaktive Gruppen an der Faseroberfläche zu schaffen. Als Schlichte selbst dient ein Polymerharz, das gut mit der späteren Matrix verbunden werden kann und im Idealfall sogar aus demselben Material wie die Matrix besteht. Die Schlichte verbindet sich mit den aktivierten Stellen der Carbonfaser und macht diese transportfähig und lagerbar. Die Fasern werden wie bereits erläutert bis zur weiteren Verwendung auf Spulen aufgerollt.

Zur Herstellung der Werkstücke werden die Carbonfasern in der gewünschten Form ausgelegt und mit einer Polymermatrix vernetzt. Die Schlichte sorgt hierbei für einen idealen Verbund von Faser und Matrix. Abhängig von den gewünschten Eigenschaften sind verschiedene thermoplastische und duroplastische Matrizen möglich. Vertrieben werden Carbonfaserverstärkte Kunststoffe vornehmlich als Dry Fibre, Prepreg und Lamine.

Die Carbonfasern werden in charakteristischen Geleigen angeordnet und je nach Bedarf weiterverarbeitet. Fasergelege mit geringer oder keiner Matrix werden als Dry Fibre bezeichnet, sie besitzen eine hohe Formbarkeit und dienen als Grundlage für die Herstellung größerer Bauteile

Fasern die mit einer Matrix versehen wurden, die noch nicht gehärtet wurde, werden unter dem Namen Prepreg, vertrieben. Die Polymerisation der Matrix wird bei der Herstellung bereits eingeleitet, jedoch durch Kühlung verlangsamt. Bei geringer Temperatur von unter -18 °C sind Prepreg-Materialien mehrere Monate lagerbar, bei Raumtemperatur härten sie in etwa einem Monat aus. Die Härtung kann durch erhöhte Temperatur und Druck beschleunigt werden. Welche Parameter zur Härtung benötigt werden, hängt vom jeweiligen Material ab. Üblich sind Temperaturen bis 180 °C .

Um höheren Materialanforderungen gerecht zu werden, bestehen Lamine aus mehreren Schichten CFK die miteinander vernetzt oder verklebt wurden.

2. Entsorgung

2.1. Deponierung

Aufgrund der Einbettung in einer Polymermatrix verfügen CFK-Abfälle über einen hohen organischen Kohlenstoffanteil. Nach der Deponieverordnung (DepV) ist seit 2005 eine ordnungsgemäße Deponierung solcher Abfälle ohne Vorbehandlung nicht mehr möglich [4][8]. Wird die Polymermatrix entfernt, ist eine Deponierung zwar grundsätzlich möglich, allerdings ist die energieintensive Behandlung zur Entfernung der Matrix wirtschaftlich nur dann vertretbar, wenn dadurch ein recyclingfähiges Produkt und kein Abfall zur Beseitigung erzeugt wird.

2.2. Thermische Entsorgung

In sauerstoffhaltiger Atmosphäre verbrennen sowohl Carbonfasern als auch die gebräuchlichen Matrixmaterialien bei Temperaturen unterhalb von 800 °C vollständig. Bild 4 zeigt das Verhalten eines Carbonfaserbündels bei steigender Temperatur unter Luftatmosphäre. Die Oxidation beginnt bereits bei 585 °C und läuft mit steigender Temperatur zunehmend schneller ab.

Grundsätzlich ist neben der Temperatur auch die Verweilzeit ein wesentlicher Einflussparameter bei der Oxidation der Fasern. In der Regel ist die Aufenthaltszeit der Fasern in den heißen Zonen von Müllverbrennungsanlagen (MVA) zu kurz, um deren vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Zudem muss zunächst die Matrix abgetragen werden, bevor die Fasern in Kontakt mit Sauerstoff kommen können. Dies führt dazu, dass sich die Fasern während der Verbrennung lediglich in kleinere Faserfragmente zersetzen, die durch thermische Konvektion aus der Brennkammer ausgetragen werden können. Diese Fragmente verstopfen Gewebefilteranlagen und verursachen durch ihre Leitfähigkeit Kurzschlüsse, Stromausfälle oder sogar Brände in elektrostatischen Abscheidern. Auch in der MVA-Schlacke/Asche sind solche Partikel bei der CFK-Verbrennung nachweisbar.

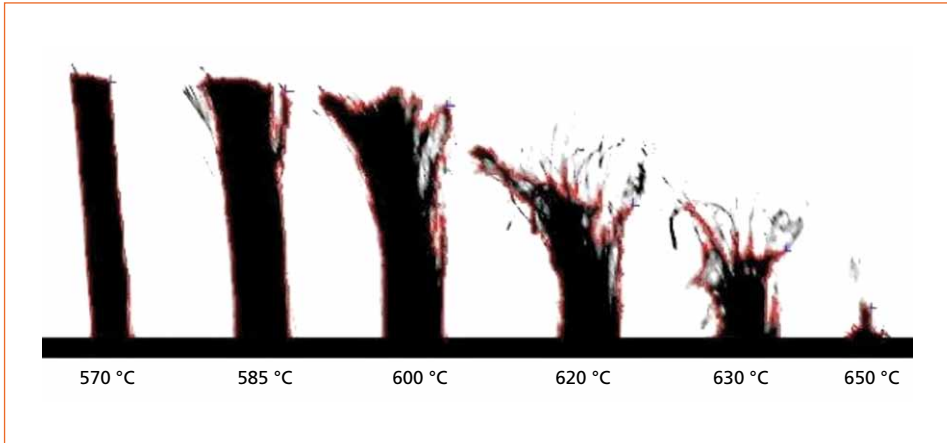


Bild 4: Erhitzungsmikroskopische Aufnahmen von CFK

Untersuchungen haben gezeigt, dass sich aus den CFK-Materialien bei Temperaturen oberhalb von 650 °C ein Partikelstaub aus mikroskopisch kleinen Carbonfasern bildet, der die Atemwege ungehindert passieren und somit in die Lunge gelangen kann [6]. Partikel mit einer Länge von weniger als 3 µm wurden auch in Schlacken aus Sonderabfallverbrennungsanlagen gefunden (Bild 5). Gemäß der technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 905 werden die Carbonfasersplitter als krebserregende Stoffe eingestuft.

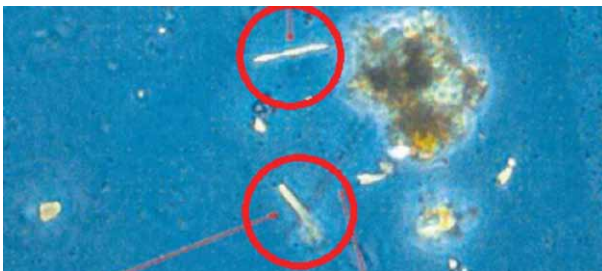


Bild 5:

Carbonfasersplitter in SMVA-Schlacke

Quelle: Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie

In Deutschland existiert nur eine Sonderabfallverbrennungsanlage, die gsb Sonderabfall-Entsorgung Bayern GmbH, in der CFK-Abfälle verbrannt werden [1]. Die thermische Entsorgung ist somit zwar möglich, aber aufwändig und kostspielig.

2.3. Rückgewinnung und Wiederverwertung

Für die Rückgewinnung und das Recycling der Fasern ist das Matrixmaterial entscheidend. Eine thermoplastische Matrix ermöglicht direkte Umformung des Bauteils zu einer neuen Funktion durch Erhitzen. Die meisten Matrixmaterialien sind jedoch Duroplaste.

Zur Wiederverwertung müssen die Carbonfasern freigelegt werden. Es sind verschiedene Verfahren bekannt, um die Fasern von der Matrix zu trennen. Als bisher wirksamster und wirtschaftlichster Ansatz haben sich thermochemische Behandlungsverfahren, speziell die Pyrolyse erwiesen.

Thermochemische Behandlung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre führt allgemein zu einer teilweisen Verbrennung der Fasern, und vermindert durch Schädigung der Fasern auch ihre Qualität. Bei der Pyrolyse zerfällt die Matrix in Pyrolysegase, hauptsächlich Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Methan und andere, vorwiegend kurzkettige Alkane. Die Pyrolysegase können verbrannt werden und somit die für den Prozess notwendige Energie liefern.

Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen auch bei hohen Temperaturen keinen Gewichtsverlust der reinen Fasern bei der Pyrolyse. Eine thermische Schädigung der Fasern durch Temperatureinwirkung in inerter Atmosphäre kann also ausgeschlossen werden.

Beim Zerfall der Matrix verbleibt jedoch Kohlenstoff in Form von Ruß oder Carbonisat als fester Rückstand auf den Fasern. Die Pyrolyseprodukte sind aufgrund dieser Rußablagerungen steif, brüchig und schwer zu vereinzeln. Eine hochwertige Wiederverwertung der so gewonnenen Fasern ist kaum möglich. Um die Fasern von den verbliebenen carbonisierten Matrixresten zu befreien, kann eine Oxidation der Rückstände mit Sauerstoff erfolgen. In die inerte Atmosphäre der Pyrolyse kann eine geringe Menge Sauerstoff zu dosiert werden, oder im Anschluss an die Pyrolyse Luft in den Reaktionsraum geleitet werden. Bei beiden Varianten ist eine Faserschädigung nicht auszuschließen. In der Praxis werden auf diese Art Recyclingfasern gewonnen, die etwa 30 – 80 Prozent der Zugfestigkeiten von neuen Fasern besitzen [9].

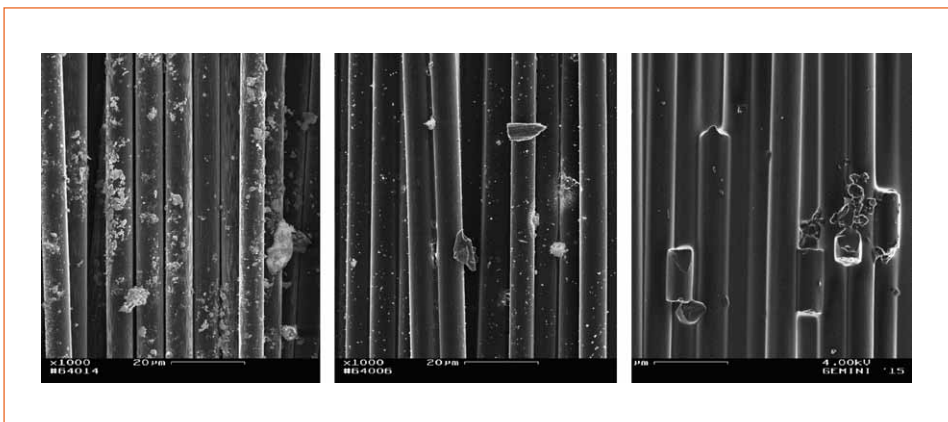


Bild 6: REM Aufnahmen von Prepreg-CFK nach Aufbereitung unter unterschiedlichen thermochemischen Rahmenbedingungen. Links: 40 Minuten Pyrolyse bei 670 °C und anschließend 5 Minuten Oxidation. Mitte: 90 Minuten Pyrolyse bei 670 °C ohne Oxidation. Rechts: 40 Minuten Pyrolyse bei 670 °C und anschließend 20 Minuten Oxidation

Bild 6 zeigt REM-Aufnahmen von Fasern, die unter verschiedenen Bedingungen thermisch behandelt wurden. Die Verweilzeiten sowohl während der Pyrolyse als auch in sauerstoffhaltiger Atmosphäre sind hierbei von großer Bedeutung (vgl. Kap. 1.3). Die Matrix zerfällt beim Erreichen einer bestimmten Temperatur. Ist dieser pyrolytische Zerfall nicht vollständig abgeschlossen, so kann auch eine anschließende Oxidation die Fasern nicht komplett von den Matrixresten befreien (Bild 6, links). Eine höhere Verweilzeit in sauerstoffhaltiger Atmosphäre ermöglicht zwar die Entfernung der Ablagerungen, kann allerdings gleichzeitig zur Oxidation der Fasern und damit zu einer Minderung der Qualität des Produktes führen (Bild 6, rechts).

Neben der Sauberkeit und der Zugfestigkeit der Fasern ist die Faserlänge ein wichtiger Faktor der Qualitätsbewertung. Neufasern werden als Endlosfaser gewonnen. Bedingt durch Verarbeitung, eventuelle Beschädigung der Bauteile sowie die mechanische und thermische Aufbereitung nach der Nutzungsphase können letztlich nur Fasern mit geringer Länge gewonnen werden. Aus zu kurzen Fasern lassen sich jedoch keine Produkte mit hoher Qualität und Festigkeit herstellen. Beispiele für Recyclingprodukte aus der pyrolytischen Aufbereitung sind in Bild 7 dargestellt. Fasern mit einer Länge von bis zu 100 mm können zu Faservlies verarbeitet werden. Dieses kann als Grundlage für Vliesbauteile dienen, die jedoch geringere mechanische Eigenschaften haben als Produkte aus neuen Fasern. Je nach Verfahren werden das gesamte erhaltene Pyrolyseprodukt, zumindest aber die kurzen Fasern, auf eine Länge von etwa 120 μm gemahlen und als Füllstoff verwendet oder in Pellets gepresst.



Bild 7: CFK Recyclingprodukte. Oben links: geschnittene und gemahlene Fasern. Oben rechts rCFK-Pellets. Unten links: rCFK-Vlies. Unten rechts: Geschnittene Fasern

Quelle: CFK-Recycling Film der CFK Valley Stade Recycling GmbH & Co. KG. <http://www.cfk-recycling.com/Stand 20.10.2015>.

3. Alternative Entsorgungsansätze

Aufgrund der Probleme die CFK in den etablierten Entsorgungsverfahren verursachen und dem steigenden Aufkommen von CFK-Abfällen, ist es notwendig alternative Entsorgungsverfahren zu erschließen. Dies ist insbesondere deshalb wichtig, da die Aufbereitung der Fasern beim Recycling wohl auch in nächster Zukunft nur unter Qualitätseinbußen erfolgen kann. So entstehen spätestens nach mehreren Nutzungs-Recycling-Zyklen nicht mehr sinnvoll verwertbare CFK-Abfälle, die einer technisch sicheren und schadlosen Entsorgung zugeführt werden müssen. Nach der europäischen Abfallrahmenrichtlinie und dem deutschen KrWG ist eine energetische Verwertung anzustreben – 4. Stufe der Abfallhierarchie –, wenn eine weitere stoffliche Nutzung nicht mehr möglich oder sinnvoll ist.

Für die Verbrennung von Carbonfasern sind hohe Temperaturen, Sicherheitsstandards und abgeschlossene Reaktionsräume erforderlich. Grundsätzlich sind für diesen Einsatzzweck daher Zementdrehrohre oder Hochöfen mit ihren hohen Reaktionstemperaturen vorstellbar. Da CFK – bei entsprechenden Reaktionsbedingungen – ohne feste Rückstände verbrennt, ist es denkbar, die CFK-Entsorgung in die Prozessführung zu integrieren ohne diese zu behindern. Der chemisch gespeicherte Energiegehalt der Fasern kann dazu genutzt werden, die energieintensiven Industrieprozesse zu befeuern. Allerdings ist vorher zweifelsfrei nachzuweisen, dass die Fasern in derartigen Anlagen vollständig oxidiert werden und keine Faserbestandteile zu technische Störungen im Prozess oder zur Kontamination der Produkte führen.

4. Fazit

Carbonfasern sind ein Wachstumsmarkt. Mit zunehmender Erschließung neuer Verwendungsmöglichkeiten, einer hohen Akzeptanz des Materials in der Bevölkerung und damit auch einem hohen Interesse an Lifestyle Produkten aus CFK ist eine künftige Steigerung der Produktionsmengen absehbar.

Die klassischen Abfallbehandlungsverfahren Deponierung und Verbrennung sind aus rechtlichen oder technischen Gründen nicht oder nicht problemlos einsetzbar. Zudem existiert aktuell kein ausgereiftes Verfahren, das ein Recycling ohne Qualitätsverlust der Fasern erlaubt.

Zum Recycling ist eine Faserfreilegung unbedingt erforderlich. Den wirtschaftlichsten und effizientesten Weg scheinen pyrolytische Prozesse zu bilden. Reine Pyrolyse führt jedoch zu Ruß- und Kohlenstoffablagerungen an den Carbonfasern, die entfernt werden müssen, um eine weitere Verwendung zu ermöglichen. Die Ablagerungen lassen sich durch Oxidation in sauerstoffhaltiger Atmosphäre entfernen. Dabei wird in der Regel jedoch auch eine Faserschädigung verursacht, wodurch die Recyclingprodukte eine geringere Qualität aufweisen als neue Faserprodukte.

Die Qualität des Recyclats wird zudem dadurch gemindert, dass es sich bei den aufbereiteten Fasern anders als bei Rohfasern, nicht um Endlosfasern handelt. Kleinere CFK-Produkte ohne besondere mechanische Anforderungen, grade im Lifestyle-Bereich, bilden hier einen möglichen Absatzmarkt.

Die Qualität von Entsorgung und Recycling muss verbessert werden um einen nachhaltigen Umgang mit Carbonfasern als Werkstoff zu gewährleisten. Selbst bei optimalem Recycling werden immer auch kurze Carbonfasern anfallen die in geeigneten Anlagen thermisch entsorgt werden sollten.

5. Quellen

- [1] Bifa Umweltinstitut: Entwicklungsstudie zur Errichtung einer CFK-Recyclinganlage in Bayern; Abschlussbericht, 2012, S. 28
- [2] Carbon Composites: Composites Marktbericht – Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen, S. 25-27. 2014
- [3] CFK-Recycling Film der CFK Valley Stade Recycling GmbH & Co. KG. [http://www.cfk-recycling.com/ Stand 20.10.2015](http://www.cfk-recycling.com/Stand_20.10.2015)
- [4] Deponieverordnung vom 27. April 2009 (BGBl. I S. 900), die zuletzt durch Artikel 7 der Verordnung vom 2. Mai 2013 (BGBl. I S. 973) geändert worden ist
- [5] Frank, E. et al.: Carbonfasern: Präkursor-Systeme, Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften, *Angew. Chem.* 2014, 126, 5364-5403
- [6] Kern, A.: Fiese Fasern – Gefahr und deren Begegnung. 2013. [http://www.luftwaffe.de/portal/a/luftwaffe!/ut/p/c4/NYuxDsIwDAX_yE47FMHWqEKwskDZTBOVSIITGUMWPP5k4J10y-nhHStMn7CShswU8YbzEg6PArGAekrwUmLgLA4KPRmv7eE8LJm9NqtnDdWrkGaBLYvGVt4itUBwOJtusmYw_3Xf_WhP_XHxD9PZXnBLafwB0ukmxQ!!/ Stand 30.10.2015](http://www.luftwaffe.de/portal/a/luftwaffe!/ut/p/c4/NYuxDsIwDAX_yE47FMHWqEKwskDZTBOVSIITGUMWPP5k4J10y-nhHStMn7CShswU8YbzEg6PArGAekrwUmLgLA4KPRmv7eE8LJm9NqtnDdWrkGaBLYvGVt4itUBwOJtusmYw_3Xf_WhP_XHxD9PZXnBLafwB0ukmxQ!!/)
- [7] Meyer et al.: CFRP-Recycling Following a Pyrolysis Route: Process Optimization and Potentials, *Journal of Composite Materials*, published online January 29, 2009
- [8] Plöckl, G.: Informationen zur Abfallwirtschaft im Zweckverband Müllverwertungsanlage Ingolstadt; Entsorgung Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoffe (KFK), auch carbonfaserverstärkter Kunststoff (CFK) genannt. Infoblatt
- [9] Yang, J. et al.: Recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentrations in nitrogen-oxygen atmosphere, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 112 (2015), S. 253-261