

ABSCHLUSSBERICHT

Entwicklungsstudie zur Errichtung einer CFK-Recyclinganlage in Bayern

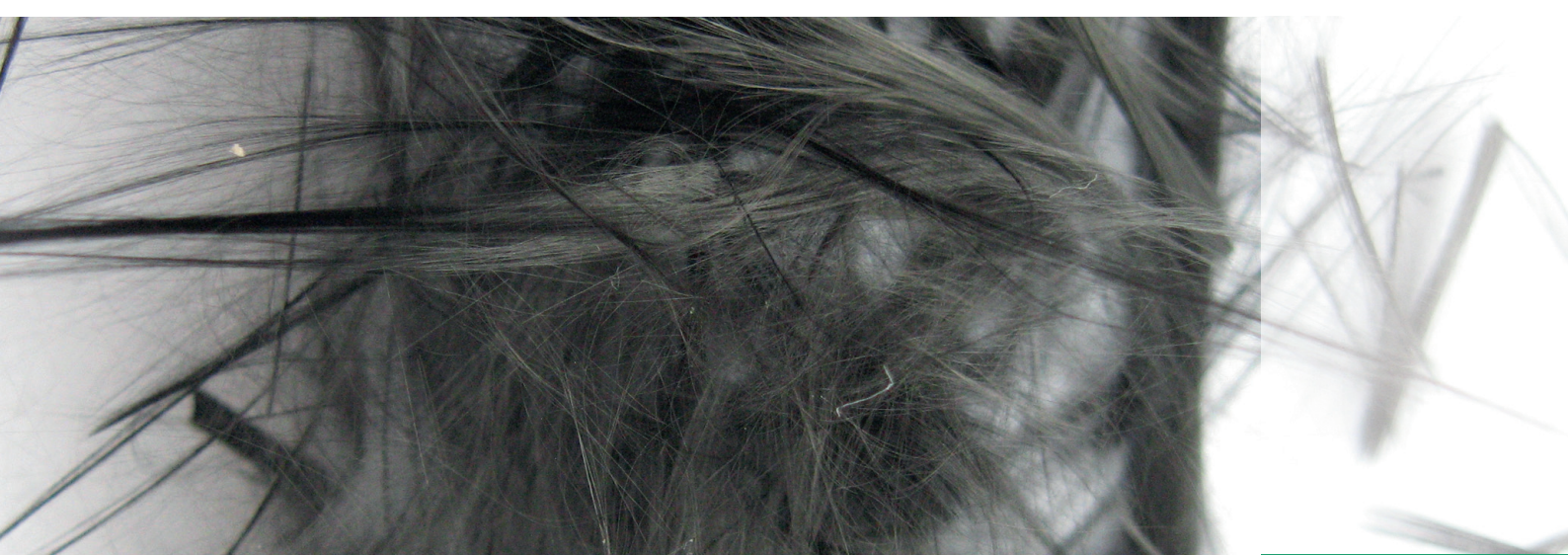
Entwicklung eines geeigneten Recyclingverfahrens
am Beispiel der MPA Burgau

Michael Kümmeth
Anita Gottlieb
Juliane Ramerth
Matthias Seitz
Bernhard Hartleitner
Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Rommel

Achim Danko (ICT-FIL)
Jakob Wölling (ICT-FIL)



gefördert durch
Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Gesundheit



INHALTSVERZEICHNIS

1	Hintergrund und Ausgangssituation	8
2	CFK-Recycling	9
2.1	Stoffliches Recycling	9
2.2	Chemisches Recycling	10
3	Bereits vorhandene Recyclingverfahren	13
3.1	Recycling-Center Stade	13
3.2	Organofolie	13
4	Bedarfaufnahme	14
5	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	18
5.1	Mengengerüst der CFK-Rückläufe.....	18
5.2	Investitionen für das CFK-Recycling.....	20
5.3	Betriebskosten der MPA Burgau	20
5.4	Aktuelle Situation am CFK-Markt.....	28
5.5	Produktbezogene Erlöse	29
5.6	Grundgebühr.....	29
5.7	Kalkulatorischer Gewinn und Szenarienanalyse.....	30
6	Experimentelles Versuchsprogramm Einflussparameter Recyclingprozess und recycelte Faserqualität.....	33
6.1	Probenmaterial	33
6.2	Versuchsaufbau.....	34
6.3	Überprüfung der Sauerstoffkonzentration in der Versuchsofenatmosphäre	35
6.4	Pyrolyseparameter	36
6.5	Orientierungsversuche Harztaler	36
6.6	Versuche mit Prepreg	38

6.7	Versuche mit ausgehärteten Bauteilen	38
6.8	ESEM-Untersuchungen.....	40
7	Ermittlung von mechanischen Kennwerten für rC-Fasern ...	41
7.1	Übergeordnete Vorgehensweise.....	41
7.2	Definition Probenprogramm.....	43
7.3	Versuchsdurchführung und Ergebnisse.....	45
7.4	Fertigung Prüflamine	45
7.5	Thermogravimetrische Analyse	47
7.6	Einzelfaserzugversuche.....	48
7.7	Versuchsdurchführung und Ergebnisse.....	48
8	Die Müllpyrolyseanlage Burgau: Ist-Zustand.....	72
8.1	Das Verfahren	72
8.2	Abgasreinigung	74
8.3	Shredder.....	74
9	Großversuch an der MPA.....	75
10	Strategische und konzeptionelle Lösungsvorschläge zur Modifikation der Müllpyrolyseanlage zum Recycling von CFK	80
10.1	Eintrag / Förderschnecken	80
10.2	Trommeleinbauten	80
10.3	Austrag / Nassentschlacker	81
11	Konzeptionelle Studie zu Weiterverarbeitungsmöglichkeiten von recycelten Fasern	85
12	Fazit.....	87
13	Literatur	91
A)	Anhang	92

A.1 Angefertigtes Prüfmaterial.....	92
A.2 Thermogravimetrische Analyse	93
A.3 Einzelfaserzugversuche – ESEM-Aufnahmen.....	99

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 5-1: Prognostizierter Weltweiter CFK-Faserbedarf bis 2014	19
Abbildung 5-2: Betriebskostenauswertung MPA-Burgau (Teil 1)	23
Abbildung 5-3: Betriebskostenauswertung MPA-Burgau (Teil 2)	24
Abbildung 5-4: Zusammenfassung der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung am Beispiel CFK- Basisszenario (Teil I).....	31
Abbildung 5-5: Zusammenfassung der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung am Beispiel CFK- Basisszenario (Teil II).....	32
Abbildung 6-1: Versuchsaufbau im Technikum des bifa Umweltinstituts	34
Abbildung 6-2: Versuchsaufbau schematisch	35
Abbildung 6-3: Epoxydharzproben in Keramikschalen.....	37
Abbildung 6-4: Pyrolyserückstände in Keramikschalen	38
Abbildung 6-5: Versuch 2, 1. Durchlauf.....	39
Abbildung 6-6: Versuch 2, 2. Durchlauf.....	39
Abbildung 6-7: Versuch 3, ursprüngliche Probe.....	40
Abbildung 6-8: Versuch 3, Ergebnis.....	40
Abbildung 6-9: ESEM-Aufnahme: Kohlestofffasern; Vergrößerung 39x, 200x, 500x, 1500x.....	41
Abbildung 7-1: Konkretisierung übergeordnete Vorgehensweise und Arbeitsplanung	42
Abbildung 7-2: Überblick über die Versuchsabfolge	44
Abbildung 7-3: Probekörper für die Thermogravimetrische Analyse.....	47
Abbildung 7-4: Massenverlust TGA.....	48
Abbildung 7-5: Pyrolyseplatte für Einzelfaserzugversuche	48
Abbildung 7-6: Schematischer VARI-Aufbau mit Fließfront	49
Abbildung 7-7: Tränkungsprinzip VARI-Verfahren	50
Abbildung 7-8: Tränkungsprinzip VARI-Verfahren	50
Abbildung 7-9: VARI-Versuchsaufbau.....	50

Abbildung 7-10: Haubenofen für Vakuum- und Schutzgasbetrieb	51
Abbildung 7-11: C-Faser nach Pyrolyse in Haubenofen	52
Abbildung 7-12: C-Faseroberfläche nach.....	52
Abbildung 7-13: Vereinzelung von 12-lagigem Laminat nach der Pyrolyse	52
Abbildung 7-14: Schematische Darstellung einer Thermowaage	53
Abbildung 7-15: Probekörper für die Thermogravimetrische Analyse	54
Abbildung 7-16: TGA-Versuchsreihe S1	54
Abbildung 7-17: TGA-Versuchsreihe S2	55
Abbildung 7-18: TGA-Versuchsreihe S3 – Zeitlicher Temperaturverlauf	56
Abbildung 7-19: TGA Versuchsreihe S3 – CFK 4 mm	56
Abbildung 7-20: Pyrolyseplatte für Einzelfaserzugversuche (150 mm x 100 mm x 2 mm)	57
Abbildung 7-21: Schematische Darstellung Muffelofen.....	58
Abbildung 7-22: Laminataufbau Kohlenstofffaserleinwand (0/90).....	58
Abbildung 7-23: Filament-Bruchfläche	59
Abbildung 7-24: Filamentdurchmesser.....	59
Abbildung 7-25: Zugfestigkeit – Einzelfaserzugversuch.....	60
Abbildung 7-26: Filamentschädigung - V1_Lage_1	61
Abbildung 7-27: Filamentschädigung - V2_Lage_	61
Abbildung 7-28: Bruchdehnung - Einzelfaserzugversuch	61
Abbildung 7-29: E-Modul – Einzelfaserzugversuch.....	62
Abbildung 7-30:Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Prüfrichtung für Referenzmaterial	65
Abbildung 7-31: E-Modul in Abhängigkeit der Prüfrichtung für Referenzmaterial	65
Abbildung 7-32: interlaminare Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Prüfrichtung für Referenzmaterial	66
Abbildung 7-33: Vergleich der Zugfestigkeiten zwischen Referenzfasern und Pyrolysefasern.....	67

Abbildung 7-34: Vergleich des E-Moduls zwischen Referenzfasern und Pyrolysefasern	67
Abbildung 7-35: interlaminare Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Prüfrichtung für reinfiltrierte rC-Faserhalbzeuge	68
Abbildung 7-36: interlaminare Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Prüfrichtung für reinfiltrierte rC-Faserhalbzeuge	69
Abbildung 8-1: Verfahrensfliessbild MPA Burgau	72
Abbildung 9-1: Im MPA-Shredder zerkleinertes CFK-Bauteil.....	76
Abbildung 9-2: Walzenzerkleinerung.....	77
Abbildung 9-3: Walzenzerkleinerung.....	77
Abbildung 9-4: Zuführschacht Stopfschnecke	78
Abbildung 9-5: Materialaustrag am Nassentschlacker	78
Abbildung 9-6: gewonnene C-Fasern.....	79
Abbildung 10-1: schematischer Aufbau des CFK-Recyclings	83
Abbildung 10-2: Entschlacker und Windsichter	83
Abbildung 10-3: Fließbettkühler zur Kühlung und Trocknung von Schüttgütern	84
Abbildung 10-4: Klappenschleuse.....	84
Abbildung 10-5: Kühlschnecke.....	84

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2-1: Gegenüberstellung existierender Ansätze zum Recycling vom CFK mit dem Pyrolyseverfahren	12
Tabelle 4-1: Attraktivitätsmatrix: Abfälle aus CFK	15
Tabelle 4-2: Themengebiete und Inhalte des Fragebogens im Überblick	16
Tabelle 4-3: Auszug aus dem Fragebogen	17
Tabelle 5-1: Angenommene CFK-Mengen zur Entsorgung bei der MPA Burgau im Basisszenario	20
Tabelle 5-2: Materialkosten (Roh-, Hilfs-, Betriebsstoffe): Kostenstellen	21
Tabelle 5-3: Unterhalts- und Reparaturkosten: Kostenstellen.....	25
Tabelle 5-4: Strukturbezogene Kosten: Kostenstellen	27
Tabelle 5-5: Produktbezogene Erlöse: Kostenstellen	29
Tabelle 5-6: Szenarienübersicht zu den maßgeblichen Annahmen	30
Tabelle 5-7: Kalkulatorischer Gewinn nach Szenario.....	32
Tabelle 6-1: Versuchsergebnisse bei 500°C	37
Tabelle 6-2: Versuchsergebnisse bei 600°C	37
Tabelle 6-3: Ergebnisse: Versuch 2	39
Tabelle 7-1: Versuchsmatrix.....	47
Tabelle 12-1: Ermittelte Kennwerte	87
Tabelle 12-2: Referenzwerte aus Literatur	88

1 Hintergrund und Ausgangssituation

Die Region Augsburg etabliert sich als Kompetenzregion für den industriellen Einsatz von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK). Aus dem steigenden Anteil von CFK in unterschiedlichen Industriezweigen ergibt sich zwangsläufig, dass – mit einem gewissen zeitlichen, produktspezifisch sehr unterschiedlichen Zeitverzug – immer mehr ausgediente Produkte als Abfall anfallen werden, die CFK-Materialien enthalten, die dann auch im Sinne der Produktverantwortung recycelt werden müssen.

Neben der weltweit agierenden SGL Group, die zu den bedeutendsten Produzenten von Kohlenstoff- bzw. Graphitprodukten zählt und der Materialforschung an der Universität Augsburg, siedeln sich spezialisierte Institute der DLR sowie der Fraunhofer Gesellschaft ebenfalls in Augsburg an. Zudem haben sich im Carbon Composite e. V. (CCeV) mittlerweile mehr als 90 große wie mittelständische Unternehmen, Forschungseinrichtungen und öffentliche Institutionen zusammen gefunden, um gemeinsam diese Etablierung voranzutreiben (siehe auch <http://www.carbon-composites.eu>).

Der Hauptfokus richtet sich derzeit auf produkt- und produktionsspezifische Fragestellungen, um CFK Herstellungsprozesse zu optimieren sowie geeignete Verarbeitungsverfahren zu entwickeln.

Das Thema End-of-Life spielt in diesen eher kurzfristigen Betrachtungen eine untergeordnete Rolle. Um aber den mit vielen Vorteilen behafteten Verbundwerkstoffen mittel- und langfristig zum Erfolg zu verhelfen, müssen auch geeignete Verfahren zur Rückführung der „verbrauchten“ Werkstoffe entwickelt werden und bereit stehen. Dies gilt für Produkte der Luftfahrtindustrie – Lebensdauer ca. 20 bis 30 Jahre – aber auch im besonderen Maße für die Automobilindustrie – Lebensdauer ca. 10 bis 15 Jahre – die vor allem in Bayern einen hohen wirtschaftlichen Stellenwert innehaben.

Die Entwicklung marktfähiger Recyclingverfahren für derart komplexe Werkstoffe die durchaus einen Zeitraum von einem Jahrzehnt betragen kann, muss demnach ebenfalls zum jetzigen Zeitpunkt angegangen werden.

Das Kompetenzzentrum Augsburg hat es sich deshalb zur Aufgabe gemacht, solche Verfahren weiter zu entwickeln und technisch zu etablieren, um letztlich auch den Unternehmen der Region Recyclingkapazitäten zur Verfügung stellen zu können.

Derzeitige Erkenntnisse lassen eine optimierte thermische Behandlung mittels Pyrolyse als erfolgversprechendsten Ansatz erscheinen. Im Landkreis Günzburg steht mit der Pyrolyseanlage in Burgau (MPA Burgau) eine seit langem mit Erfolg betriebene großtechnische Pyrolyseanlage in unmittelbarer Nähe des Kompetenzzentrums in Bayern zur Verfügung. Diese stellt die derzeit einzige allgemein nutzbare Pyrolyseanlage für Abfälle in der BRD dar. Diese Anlage soll Ausgangspunkt für die Entwicklung eines geeigneten CFK-Recyclingverfahrens, welches zukünftige Märkte wirtschaftlich bedienen kann, sein. Hauptaugenmerk bei der Pro-

zessentwicklung liegt dabei auf der Realisierung einer hohen Produktqualität und dem Erreichen nennenswerter Durchsätze von „verbrauchten“ Verbundwerkstoffen.

2 CFK-Recycling

Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe stellen ein Verbundmaterial aus Kohlenstofffasern und einer Kunststoffmatrix dar. Kohlenstofffasern werden überwiegend aus Polyacrylnitril (PAN) in einem mehrstufigen Prozess hergestellt. In einem ersten Schritt wird das Ausgangsmaterial Polyacrylnitril bei 200°C bis 300°C einer Stabilisierungsbehandlung an Luft unterzogen. In einem anschließenden Prozessschritt erfolgt die Karbonisierung bei 1300 – 1600°C. Die mechanischen Eigenschaften der Fasern sind stark von dieser Behandlungstemperatur abhängig. Bei ca. 1300°C erreicht die Festigkeit ihr Maximum. Hochfestigkeitsfasern (HT) und Intermediate-Modulus (IM) Fasern werden bei dieser Temperatur hergestellt. Die Steifigkeit der Fasern in Faserrichtung steigt kontinuierlich mit der Behandlungstemperatur. Aus diesem Grund werden Hochmodulfasern (HM) in einem weiteren Prozess (Graphitieren) Temperaturen von 2000 – 3000°C ausgesetzt.

Die Schwierigkeit des Recyclings von Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen besteht sowohl im erneuten Erwärmen von Duromeren (wie z.B. Epoxidharze) wie auch in der möglichst weitgehenden Erhaltung der Faserlänge. Die Gewinnung von Kurzfasern wird bereits praktiziert. Als Recycling-Verfahren kommen das thermisch-stoffliche Recycling (katalytische Pyrolyse, Umkehrvergasung) und das chemische Recycling (Zersetzung der Matrix mittels chemischer Aufspaltung der Verbindungen, z.B. durch Methanolyse oder Glykolyse mit anschließender Rückgewinnung der Fasern) in Frage. Weiterhin werden bereits das werkstoffliche Recycling (Zerkleinerung, Abtrennung des Mahlgutes und Einsatz als Füllstoff) und die thermische Verwertung (Verbrennung, Pyrolyse, Verwertung im Hochofen) angewendet.

Um ein qualitativ hochwertiges Recyclingprodukt zu erhalten, muss der Schwerpunkt von zukünftigen Verfahren bei dem Erhalt einer möglichst großen Faserlänge der CFK-Materialien liegen, denn diese ist bedeutend für die Qualität des Recyclingproduktes. Je länger die Fasern, desto höher die Qualität der CFK Materialien.

Für das Recycling von CFK stehen derzeit die in den folgenden Abschnitten kurz erläuterten Verfahren zur Verfügung.

2.1 Stoffliches Recycling

Bei den stofflichen Recyclingverfahren muss zwischen der Verwertung von faserverstärkten Thermoplasten und Duroplasten unterschieden werden. Dabei stellen faserverstärkte Kunststoffe auf Thermoplastbasis ein geringeres Problem dar. Dies ist damit zu begründen, dass thermoplastische Kunststoffe je nach Typ bei einer bestimmten Temperatur schmelzen. Anschließend können diese in Form gebracht und durch Abkühlen verfestigt werden. Im Gegensatz dazu stellt sich das Recycling von duroplastischen kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen schwieriger dar. Duroplaste lassen sich durch erneutes Erhitzen nicht lösen, so

dass ein Aufschmelzen anders als bei Thermoplasten nicht möglich ist. Für solche Kunststoffe wurde deshalb in Veröffentlichungen primär die Zugabe von zerkleinerten CFK-Partikeln zu kurzfaserverstärkten Kunststoffen untersucht¹.

2.2 Chemisches Recycling

Als chemische Verfahren der Rohstoffrückgewinnung kommen die Pyrolyse, Teiloxidation und Solvolyse in Betracht. Weiter wären Verfahren wie Hydrierung und Alkohololyse theoretisch möglich, erscheinen aber derzeit unwirtschaftlich.

Pyrolyse

Durch Pyrolyse werden organische Materialien (Kunststoffe, Papier etc.) bei Temperaturen zwischen 250°C – 800°C unter Luftausschluss zersetzt, wobei Pyrolysegase wie CO, H₂ und CH₄ aus den flüchtigen Bestandteilen entstehen. Dadurch sind eine energieautarke Beseitigung dieser Materialien und die Rückgewinnung überschüssiger Energie durch Nachverbrennung der Pyrolysegase möglich. Weiterhin ist es möglich bei Temperaturen von über 1.200°C eventuell während des Pyrolyseprozesses entstehende Schadstoffe wie Dioxine zu eliminieren. Nicht organische Bestandteile wie Metalle, Glas, Mineralien, Kohlenstoff verlassen die Pyrolyseanlage – je nach Temperaturniveau - weitgehend unverändert. Aus diesem Grunde erscheint der Pyrolyseprozess als potenziell sehr gut geeignet, hochwertige anorganische Materialien aus Verbunden mit organischen Materialien abzutrennen.

In der Regel verfügen aber derzeit im Betrieb befindliche Anlagen nicht über geeignete Einrichtungen zur Zuführung, zum Austrag und zur Abtrennung von hochwertigen Stoffen oder die Gesamtkonzeption der Anlage ist für solche Zwecke nicht geeignet. Die wenigen Anlagen, die für Monochargen, etwa zur Aufbereitung goldreicher Materialien Verwendung finden, sind nur für bestimmte, eng begrenzte Einsatzzwecke geeignet und nur zu hohen Kosten verfügbar. Zudem verfügen diese Anlagen nur über geringe Kapazitäten. Ein wirtschaftliches Betreiben zukünftiger Rückgewinnungsanlagen mit Monochargen kohlenstofffaserverstärkter Kunststoffe erscheint aufgrund des relativ hohen Materialwerts jedoch realistisch. Ausschlaggebend ist die Qualität bzw. die mechanischen Eigenschaften der durch Pyrolyse gewonnenen Kohlenstofffaser, welche durch die Prozessparameter wie beispielsweise Temperatur und Verweildauer wesentlich beeinflusst werden.

In der Literatur finden sich für das Recyceln von CFK mittels Pyrolyse bereits mehrere Ansätze, die in der Tabelle 1-1 gegenübergestellt sind.

Die University of Missouri führte Versuche bei Temperaturen zwischen 500 °C - 650 °C durch und benutzte das Edelgas Argon, um eine inerte Atmosphäre herzustellen. Anschließend wurden die gewonnen Fasern wieder in eine Matrix eingebettet, um die Verstärkungswirkung ermitteln zu können. Auf dieser Basis konnte man das Ergebnis mit Stapelfasern

¹ Bledzki, A K.; Goracy, K.: *Verwertung von Kunststoffen in Sutter H. (Hrsg.), Erfassung und Verwertung von Kunststoffen, Berlin 1993*

(12,7 mm) vergleichen. Dabei konstatierte man bei einem 50 % -igen Faseranteil im Verbund eine Verringerung der Verstärkungswirkung um 30 %. Die Verantwortlichen leiten dies aber in erster Linie aus der Verkürzung der Faserlängen ab und nicht aus Beeinträchtigungen der Fasereigenschaften.²

Für die an der University of Chicago beschriebenen Untersuchungen wurde wahlweise Argon oder Stickstoff als Pyrolysemedium verwendet. Die Reaktionstemperaturen lagen im Bereich von 670°C bis 815°C, wobei die Versuchsparameter von 670 °C und eine Verweilzeit von 10 min favorisiert wurden. Allerdings kam man unter diesen Versuchsbedingungen zur Erkenntnis, dass die Zugfestigkeit von Recyclingfasern lediglich ein Drittel des ursprünglichen Betrages einnahm. Der E-Modul hingegen blieb erhalten. Die Autoren argumentierten dahingehend, dass die Ursache dafür wahrscheinlich in der Entfernung der Schlichte auf der Oberfläche der Fasern liegt. Allerdings ist zu bemerken, dass eine Oberflächenbehandlung von Kohlefasern mit Schlichte primär auf die Faser-Matrix-Kopplung und die Verarbeitbarkeit der Fasern wirkt. Sie hat nicht den Zweck die Zugfestigkeit zu beeinflussen. Daher ist es fraglich, ob diese Erklärung richtig ist.²

Der Verfahrensansatz der Universität Erlangen beschreibt Versuche in einem breiten Temperaturspektrum (350°C – 700°C) mit Stickstoff als Pyrolysemedium. Fazit der Autoren ist, dass man eine Mindesttemperatur von 350°C einhalten sollte, um eine vertretbare Zersetzungsgeschwindigkeit gewährleisten zu können. Zur weiteren Untersuchung der Verstärkungswirkung wurden die recycelten Fasern in Thermoplaste eingebracht. Das Ergebnis besagt, dass für die Zugfestigkeit nur etwa 60 % des Wertes für Neufasern erreicht wurde. Die Begründung liegt auch hier in den verkürzten Faserlängen. Zudem wird auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass der Pyrolyseprozess Auswirkungen auf die chemische Oberflächenstruktur der Fasern haben könnte und somit auch auf die Faser-Matrix-Kopplung.²

Bei den Untersuchungen im großtechnischen Maßstab an der TU Hamburg - Harburg wurde eine Atmosphäre eingesetzt, die aus den Rauchgasen des Pyrolysevorgangs bestand. In Laborversuchen wurde jedoch auf das Gas Argon zurückgegriffen. Die Temperaturen bewegten sich zwischen 450°C und 600°C bei einer Verweilzeit von 60 min. Mittels Einzelfasermessungen wurde ersichtlich, dass die Festigkeit bis 500°C erhalten bleibt, darüber hinaus jedoch wesentlich abfällt. In Bezug auf großtechnische Prozessbedingungen wurden keine Empfehlungen ausgesprochen, da die Fasern Harzrückstände aufwiesen und die Verweildauer noch nicht optimiert wurde.²

² Tötze Mathias, *Dissertation: Untersuchungen zum Recycling von Carbonfaserverstärkte Kunststoffen durch Depolymerisation im Metallbad*, Weißensee Verlag, Berlin 2005

Tabelle 2-1: Gegenüberstellung existierender Ansätze zum Recycling vom CFK mit dem Pyrolyseverfahren

Institution	University of Missouri	University of Chicago/ Argonne National Laboratory	Universität Erlangen	TU Hamburg - Harburg
Autor/ Publikationsjahr	Unser et al. 1996, 1999	Jody et al. 1999, 2000, 2002	Schubert; Ehrenstein; Schiebisch 1996, 2000	Schutte; Ahlborn; Binoit 1997, 1998
Verfahrensprinzip	Pyrolyse in Gas- Atmosphäre	Pyrolyse in Gas- Atmosphäre	Pyrolyse in Gas- Atmosphäre	Pyrolyse in Gas- Atmosphäre
Pyrolysemedium	Argon	Argon, Stickstoff	Stickstoff	Rauchgas aus Gasbefeuerung
Untersuchter Temperaturbereich	500 C - 650 °C	670°C - 815°C	350°C - 700°C	450°C - 600°C
Verweildauer im Reaktor	60 - 120 min	5 - 45 min	60 min	60 min
Eingesetztes Ausgangsmaterial	- CFK-Teile aus der Luftfahrtindustrie - Mahlen der Teile auf Korngröße im Bereich von 1 cm	- Nicht näher spezifizierter CFK Typ - CFK-Flocken, Dicke 2 bzw. 4 mm	- CFK-Abfall aus Luftfahrtindustrie - Schreddern und Mahlen auf Korngröße im mm Bereich	- Ausgehärtete CFK - Abfälle aus Luftfahrtindustrie - Schreddern und Mahlen auf Korngröße im mm - Bereich
Durchgeführte Untersuchungen	- Mechanische Kennwerte Compound Epoxidharz – Recycling- faser - TGA ¹ - REM ²	- Gewichtsverlust bei Reaktion - REM - Mechanische Kennwerte Recycling- faser	- TGA - Mechanische Kennwerte von Compound Poly- amid 6 – Recyc- lingfaser - REM	- Mechanische Kennwerte Re- cyclingfaser - REM
Pyrolysebedin- gungen für opti- males Ergebnis	600°C, 120 min	670°C, 10 min	> 350°C, 60 min	450°C, 60 min
Ergebnisse Quali- tätsuntersuchun- gen	Verringerung Verstärkungswir- kung um 30 % (Faseranteil 50 %)	Zugfestigkeit ca. 33 % der Ur- sprungsfestigkeit, E-Modul unver- ändert	Zugfestigkeit ca. 60 % der Ur- sprungsfestigkeit	Festigkeit blieb bis 500 °C erhal- ten
¹ Thermogravimetrische Analyse ² Rasterelektronenmikroskop				

3 Bereits vorhandene Recyclingverfahren

3.1 Recycling-Center Stade

Gegründet wurde die CFK Valley Stade Recycling GmbH & Co. KG im Februar 2007. Sie ist eine 100%ige Tochterfirma der Karl Meyer AG aus Wischhafen/Elbe. Als Forschungs- und Entwicklungsprojekt entstand bis 2010 am Standort Stade bei Hamburg ein CFK Recycling Center, eine Anlage, in der großtechnisch anfallende kohlestofffaserhaltige Abfälle stofflich recycelt werden sollen. Auch hier ist das Ziel, das Entsorgungsproblem von CFK-Material zu lösen und einen C-Faser-Sekundärrohstoff herzustellen, der neue Wertschöpfungspotenziale bietet. Dazu werden C-faserhaltige Produktionsabfälle, Fehlchargen sowie End-of-Life-Bauteile angenommen. Diese werden in einem Sortier- und Aufbereitungsprozess für den Recyclingablauf vorbehandelt. Im Anschluss werden die C-Fasern mittels eines Pyrolyseverfahrens im Chargenofen zurückgewonnen. Abschließend werden die freigelegten Kohlenstofffasern gereinigt und zerkleinert. Als Kurz- oder Stapelfasern können diese Fasern wieder am Markt angeboten werden.

Auf der Messe K 2010 in Düsseldorf präsentiert die CFK Valley Stade Recycling GmbH & Co. KG die neu gegründete Schwestergesellschaft carboNXT GmbH, die zukünftig die Vertriebsaufgabe für die recycelten Kohlestofffasern übernehmen soll. Das vertriebene Produkt besitzt wie die Firma den Namen carboNXT und wurde in den Varianten „milled“ (gemahlen) und „chopped“ (geschnitten) angekündigt.

3.2 Organofolie

Die Prozesskette zur Herstellung der Organofolie wurde am Faserinstitut Bremen e.V. entwickelt und erstmalig am Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der TU Clausthal in Kooperation mit dem Faserinstitut Bremen hergestellt. Ausgangsstoffe sind dabei eine direkt hergestellte Folie aus Polypropylen und geschnittene Rovings aus Kohlenstofffasern, welche über Vibrationstechnik ausgerichtet und auf die Folie gefördert werden. Anschließend wird das Vorprodukt der Organofolie in einer Doppelbandpresse bis auf den Schmelzbereich des Thermoplasts erwärmt und somit die Fasern mit der Matrix imprägniert. Die Organofolie ermöglicht erstmals die Herstellung von faserverstärkten Folien mit gerichteten Langfasern. Diese Langfasern werden aus Geweberschnittresten von Kohlenstofffasern aus der Faserverbundwerkstoffverarbeitung gewonnen, aufbereitet und als gerichtete Langfasern einer Folie zugeführt. Es ist aber auch möglich, Neufasern für die Organofolie zu verwenden. Anschließend erfolgen die Faserimprägnierung und die spätere Bauteilherstellung im Tiefziehverfahren³.

³ Homepage: www.organofolie.de

4 Bedarfaufnahme

In diesem Teil wurden speziell die Bedürfnisse der Industrie hinsichtlich Recycling von CFK analysiert.

Der Bedarf an Recyclingtechnologien für Carbonfasermaterialien und an den erzeugten Recyclingprodukten hängt von der Nachfrage und dem Einsatz carbonfaserverstärkter Kunststoffe ab. Die Prognosen für die kommenden Jahre zeigen ein deutliches Wachstum.

Die Carbonfasern werden momentan hauptsächlich in Bereichen wie der Luft- und Raumfahrt, der Industrie sowie Sport und Freizeit eingesetzt und unterscheiden sich je nach Anwendungsgebiet in ihrer Art und somit auch in ihrer Qualität. Im Bauwesen wird CFK in Form von Lamellen oberflächlich oder in Schlitze auf die Bauteiloberfläche geklebt, um Bauwerke zu verstärken. Prognosen zu künftigen Anfallmengen sind rar und oft genug stark abweichend.

Mittel- bis langfristig erscheinen für Recyclingaktivitäten insbesondere ausgediente Rotorblätter und Komponenten aus der Automobilindustrie interessant, sofern es dort wirklich zu einem vermehrten Einsatz von CFK kommt. Der maßgebliche Treiber in der Automobilindustrie ist die Altautoverordnung, die in den nächsten Jahren noch restriktivere Anforderungen an die Verwertung vorgeben wird. Im Bereich der Luft- und Raumfahrt werden es in den nächsten Jahrzehnten vorrangig Produktionsreste sein, die recycelt werden müssen. Die Endprodukte, also die Flugzeug- und Helikopterrümpfe, sind langlebige Komponenten und werden zudem oft in Ländern außerhalb der EU abgewrackt.

Bislang wurden die CFK-Reste gehäckselt und als Füllstoff im Straßenbau verwendet oder deponiert. Mengenentwicklung: Für 2010 wird in Europa mit einem Anfall von etwa 500 bis 1000 Tonnen CFK-Resten gerechnet aufgrund des verstärkten Einsatzes, beispielsweise im Flugzeugbau und in Windkraftanlagen. Die Carbon-Fasern sind schwierig wiederzugewinnen, weil sie in die Harzmatrix eingegossen sind. Weltweit arbeiten mehrere Forschergruppen daran, diesen äußerst stabilen Verbund lösen zu können.⁴

⁴ Deffke, U. (2010): Auch stabile Kohlenfasern lassen sich wiederverwerten. Stuttgarter Zeitung vom 04.01.2010. Darstellung im Internet unter:

http://www.stuttgarter-zeitung.de/stz/page /2336456_0_7510_-auch-stabile-Carbonfasern-lassen-sich-wiederverwerten.html

Tabelle 4-1: Attraktivitätsmatrix: Abfälle aus CFK

Bewertungs- kriterium Anwendungsfeld	zukünftiges Aufkommen	Logistik- Fit	stoffliche Verwertung	Nachfrage n. Sekundärmaterial perspektivisch
Rotorblätter Wind- kraftanlagen	steigend	gut	kein Standard,	mittel
Automobilindustrie	steigend	gut	bislang nur Deponierung und teilweise thermische Verwertung	hoch
Luftfahrt	steigend	gut		gering

Bei allen Schwierigkeiten des Recyclings sind die Mengenströme an CFK bereits heute für Recyclingaktivitäten höchst interessant, weil mit steigenden Abfallmengen aus konventionellen und neuen Anwendungsfeldern zu rechnen ist. Herausforderungen liegen in der Umsetzung eines wirtschaftlichen und ökologischen Recyclingverfahrens sowie im Aufbau einer Erfassungslogistik.

Aus dem Bereich CFK kommen für die Entwicklung zukünftiger Entsorgungsstrategien mehrere Anwendungsfelder in Betracht. Die Materialien werden primär in größeren technischen Anwendungen eingesetzt und die daran anschließenden Entsorgungsketten sind ähnlich (Logistik für Rotorblätter nur unwesentlich anders als Logistik für Bootsrümpfe). Es liegt auf der Hand, zunächst den Blick auf Serienprodukte mit hoher Stückzahl und größeren Flächen zu richten, insbesondere ist hier der Automobilsektor relevant oder zukünftig Rotoren von Windkraftanlagen und ausgediente Bauteile aus dem Luftfahrtbereich. Im Automobilsektor fallen zum einen höhere Mengen an Produktionsresten aus CFK an und zum anderen besitzen KFZ eine deutlich kürzere Lebenserwartung als Flugzeuge oder Helikopter, die ebenfalls (in stark steigendem Maße) aus CFK gefertigt werden.

Um das Recyclingverfahren entsprechend der Anforderungen anpassen zu können sind Informationen über die Art und die Menge der künftigen CFK-Abfälle wichtig. Die bisher ermittelten Verfahrensmöglichkeiten im Bereich der Pyrolyse lassen zudem den Schluss zu, dass die Eigenschaften der ursprünglichen Kohlenstofffasern nicht vollständig erhalten bleiben. Aus diesem Grund ist es bedeutend, die Unternehmen in Bayern, die CFK einsetzen bzw. an dem späteren Rezyklat Interesse zeigen, an der Entwicklung des Recyclingprozess Teil haben zu lassen. Das bifa Umweltinstitut erstellte daher in Zusammenarbeit mit der ICT einen Fragebogen, um die entsprechenden Sachverhalte klären zu können. Die Tabelle 4-2 zeigt die Themengebiete und die Inhalte im Überblick, die damit abgefragt werden sollen.

Einleitend werden die in den Unternehmen eingesetzten Fasertypen, die verwendeten Matrixwerkstoffe, deren Kombinationen sowie deren jährliche Einsatzmengen abgefragt. Weiter werden die Betriebe nach Art und Menge der eingesetzten Prepreg-Materialien befragt. Der zweite Teil des Bogens behandelt verstärkt die Art und Menge des anfallenden CFK-Abfalls sowie eine Einschätzung der zukünftigen Entwicklung dieser Daten. Im weiteren Verlauf wird um eine möglichst genaue Beschreibung der Entsorgungswege gefragt, also wo Abfälle gesammelt werden, ob dies Sortenrein geschieht, ob und wie große Ausschussteile oder ausgediente Bauteile zerkleinert werden, usw.

Tabelle 4-2: Themengebiete und Inhalte des Fragebogens im Überblick

Themengebiete	Inhalte
1 Allgemeine Fragen zu den eingesetzten C-Fasern	Fasertyp, Harzsorten, Arten der Prepregmaterialien
2 Fragen zur Art und Menge der anfallenden CFK-Abfälle	Aktuelle Mengen, Zustand der Prepreg-Verschnitte (feucht, ausgehärtet), zusätzliche Werkstoffe in Sandwichstrukturen
3 Fragen zur zukünftigen Entwicklung der CFK-Abfälle	Art und Menge in den nächsten 5 bis 10 Jahren, durchschnittliche Lebensdauer der Produkte
4 Fragen zur Entsorgung der CFK-Abfälle	Bisherige Entsorgung (z.B. Verfahren, Wege, Arbeitsschritte, Orte, Zerkleinerung, Sammelbehälter)

Bei der Gestaltung des Fragebogens wurde darauf geachtet, dass dessen Beantwortung mit einem möglichst geringen Zeitaufwand für die Unternehmen verbunden ist. Des Weiteren sollten die Antworten vergleichbar und auswertbar sein, damit man die gewünschten Aussagen herausfiltern kann, was der folgende Ausschnitt (Tabelle 4-2) verdeutlicht:

Tabelle 4-3: Auszug aus dem Fragebogen

3 Zukünftige Entwicklung der CFK-Abfälle

Welche CFK-Abfälle fallen zukünftig (also in etwa 5 Jahren) bei Ihnen an?

Bitte Zutreffendes ankreuzen und ggf Angaben hinzufügen.

Art des CFK-Abfalls	
Trockene C-Fasern (Rovings, Gewebe-, Gelegeverschnitt)	<input type="checkbox"/>
Unausgehärteter Prepregverschnitt	<input type="checkbox"/>
Ausgehärteter Prepregverschnitt	<input type="checkbox"/>
Überlagerte Prepregs (Rollenware)	<input type="checkbox"/>
Produktionsabfälle (Späne, Besäumungs-Verschnitt)	<input type="checkbox"/>
Sonstige: _____	<input type="checkbox"/>
_____	<input type="checkbox"/>

4 Fragen zur Entsorgung der CFK-Abfälle

Bitte beschreiben Sie, wie die CFK-Abfälle in Ihrem Unternehmen generell entsorgt werden (z.B. Verfahren, Wege, Arbeitsschritte, Orte, Zerkleinerung, Sammelbehälter).

Sehen Sie in Ihrem Tätigkeitsfeld/Unternehmen potentielle Anwendungen für rCF?

Mit dieser Art der Befragung sollten Information der direkt betroffenen Unternehmen erhoben werden. Leider wurde keiner der versendeten Bögen beantwortet ans bifa Umweltinstitut zurückgesendet. Auch nach Rückfrage bei den Ansprechpartnern der angeschriebenen Unternehmen liegt bifa bis heute kein ausgefüllter Fragebogen vor. Die von bifa zu Grunde ge-

legten Daten stützen sich deshalb auf aktuelle Literaturdaten, die im Gespräch mit Industriepartnern diskutiert und bestätigt wurden.

5 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Dieser Arbeitspunkt beschäftigt sich mit dem Kosten-Nutzen Aspekt eines CFK Recyclingprozesses an der MPA Burgau. Hierbei soll die Wirtschaftlichkeit des Recyclingverfahrens möglichst ganzheitlich bewertet werden. Ein Recyclingprozess kann grundsätzlich dann wirtschaftlich realisiert werden, wenn die Kosten aus Sammlung, Aufbereitung, Veredelung und den allgemeinen Kosten den Erlös für das Sekundärmaterial nicht überschreiten ("ökonomische Nutzenschwelle").

Hierzu sind die einzelnen Erlös- und Kostenpositionen für verschiedene realistische Szenarien zu ermitteln und eine Wirtschaftlichkeitsbilanz zu erstellen. Die einzelnen Szenarien beinhalten verschiedene Ausprägungen der variablen Faktoren, wie z.B. Rücklaufquoten aus dem Markt oder Preise für Neumaterial.

Die gesamte Modellrechnung kann in zwei gedankliche Rechnungsteile gegliedert werden:

Im ersten Teil werden zunächst die anlagenbezogenen Kosten abgeschätzt. Hierzu zählen in erster Linie die erforderlichen Investitions- und Betriebskosten der MPA Burgau. Zudem ist die Kostensituation in Bezug auf die unterschiedlichen Mengengerüste an zu erwartenden CFK-Abfällen zu untersuchen. Für die Zukunft gibt es hier unterschiedliche Prognosen, denen durch die Berechnung verschiedener Szenarien Rechnung getragen wird.

Der zweite Rechnungsteil behandelt eine überschlägige Ermittlung stoffstrombezogener Wirtschaftlichkeitsfaktoren. Grundlegend ist hier zunächst die genaue Kenntnis über die aktuelle Ist-Situation, d. h. welche Kosten durch die derzeitige Erfassung, Deponierung und Verbrennung von CFK-Material entstehen bzw. durch ein CFK-Recycling zukünftig vermieden werden können. Im Anschluss werden die unterschiedlichen Erlösszenarien betrachtet. Diese sind in erster Linie abhängig von Nachfrage und Preisen für CFK-Neuware bzw. der Sortenreinheit und Qualität der wiedergewonnenen Kohlenstofffasern. Eine Abschätzung der zu erwartenden Opportunitätskosten schließt den zweiten Teil der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ab.

5.1 Mengengerüst der CFK-Rückläufe

Getrieben durch den weltweit vermehrten Einsatz kohlenstoffhaltiger Verbundwerkstoffe sind für die kommenden Jahre immer größere Mengen an CFK-Produktions- und Konsumentenabfällen zu erwarten. Für den Zeitraum 2009 bis 2014 prognostiziert ROBERTS über verschiedene Industriezweige hinweg einen um etwa 75% steigenden Bedarf an Fasermateria-

lien. Im Besonderen die Bereiche Sport & Freizeit, weitere Industrien und die Windkraft wachsen überproportional⁵ (Abbildung 5-1).

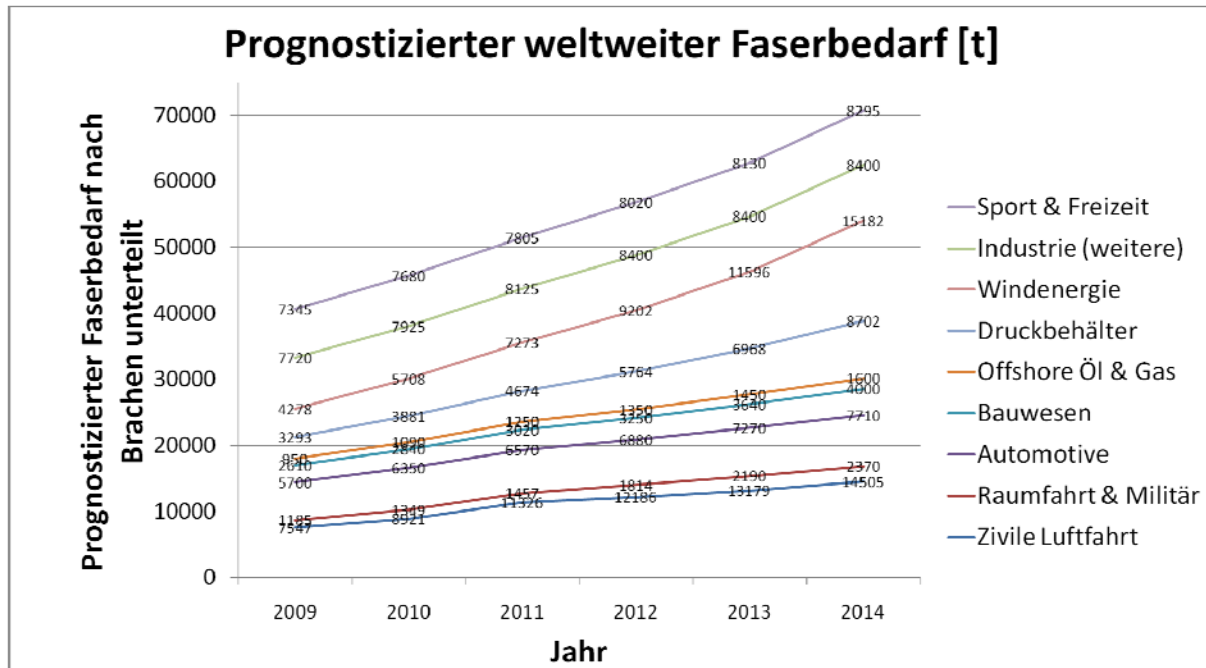


Abbildung 5-1: Prognostizierter Weltweiter CFK-Faserbedarf bis 2014⁶

In Bezug auf die Rückführung dieser später „verbrauchten“ Werkstoffe gilt es, deren lange Lebensdauer in die Recycling-Überlegungen mit einzubeziehen. Für Produkte der Luftfahrt-industrie wird z.B. mit einer Lebensdauer von ca. 20 bis 30 Jahren gerechnet. Für die Auto-mobilindustrie sind Werte von ca. 10 bis 15 Jahre zu erwarten. Der Sport & Freizeit-Bereich ist dagegen wesentlich schnelllebig, aber auch hier gibt es langlebige Güter wie z.B. Sport-jachten. Trotz dieser großteils langen Zeitspannen ergibt sich zwangsläufig, dass diese Pro- dukte mit jeweilig unterschiedlichem Zeitverzug als Abfall anfallen werden und im Sinne der Produktverantwortung recycelt werden müssen. Für drei Prognosejahre, mit Start im Jahr 2012 und zwei darauf folgenden Fünfjahreszyklen, werden für das Basisszenario die in Ta- belle 5-1 dargestellten Rücklaufmengen zum CFK-Recycling angenommen. Nach Rückspra- che mit der Firma Lober GmbH & Co. KG könnten diese Mengen alleine von der Firma Lober akquiriert werden.

Für konservative Szenarien wird von einer halb so hohen Rücklaufmenge ausgegangen.

⁵ Roberts, T.: *The Carbon Fibre Industry Worldwide 2008-2014*. Materials Technology Publications (Hrsg.), 2008

⁶ Roberts, T.: *The Carbon Fibre Industry Worldwide 2008-2014*. Materials Technology Publications (Hrsg.), 2008

Tabelle 5-1: Angenommene CFK-Mengen zur Entsorgung bei der MPA Burgau im Basisszenario

Industriezweig	2012	2017	2022
Sport & Freizeit	-	2.000 t	4.000 t
Industrie (weitere)	500 t	1.000 t	2.000 t
Windenergie	-	500 t	1.500 t
Druckbehälter	-	-	1.000 t
Offshore Öl & Gas	-	-	-
Bauwesen	-	-	-
Automotive	-	500 t	3.000 t
Raumfahrt & Militär	-	-	-
Zivile Luftfahrt	-	500 t	3.000 t
Mengenrücklauf gesamt	500 t	4.500 t	14.500 t

5.2 Investitionen für das CFK-Recycling

Zur Umstellung des Anlageninputs auf CFK-Abfälle müssen an der bestehenden Pyrolyseanlage einige bautechnische Veränderungen und Anpassungen vorgenommen werden. Die Installation eines Trockenaustrags umfasst eine neue Kühlschnecke, Austragschleusen an Drehrohr und Kühlschnecke, den Stahlbau und die Wärmedämmung. Hierfür sind Kosten in Höhe von etwa 310.000 € plus Verpackung und Fracht zu erwarten. Für die Verarbeitung großer gebrauchter CFK-Bauteile werden zudem weitere Anlagenbereiche der MPA-Burgau angepasst werden müssen. Für die aufwendigere Materialaufgabe, komplexere Vorzerkleinerung, Dosierung, etc. werden Kosten in Höhe von 1.000.000 € veranschlagt.

5.3 Betriebskosten der MPA Burgau

Für die Ermittlung der genauen Betriebskosten der MPA-Burgau stand mit den Wirtschaftlichkeitsplänen der Jahre 2010 und 2011 sowie den Betriebsdatenauswertungen 2010 der Müllpyrolyseanlage eine gute Datenbasis zur Erstellung der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung nach Kostenstellen zur Verfügung. Die Daten wurden ergänzt durch die Anlieferungsmengen und -erlöse der Jahre 2010 und 2011, der Unterhalts- und Investitionsübersicht 2010 und dem Kostenstellenergebnis 2010. Die korrekte Interpretation und Verwendung der Daten wird durch die enge Projektabstimmung mit dem Bereich Wirtschaftsführung und Rechnungswesen des Kreisabfallwirtschaftsbetriebs des Landkreises Günzburg gewährleistet. Aus Gründen der Geheimhaltung werden alle vertraulichen Informationen in diesem Bericht nur geschwärzt dargestellt.

5.3.1 Produktbezogene Kosten

Zu den produktbezogenen Kosten zählen insbesondere die Materialkosten (Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe) sowie Unterhalts- und Reparaturkosten, die in direkten Zusammenhang mit der Verwertung der angenommenen Abfälle stehen und sich je nach behandelter Abfallmen-

ge verändern (variable Kosten). Zusätzlich werden die vorab erwähnten Investitionskosten, die für das CFK-Recycling nötig sind und die daraus resultierenden kalkulatorischen Abschreibungen, als produktbezogenen Kosten verbucht.

Materialkosten (Roh-, Hilfs-, Betriebsstoffe)

Die Wirtschaftlichkeitsberechnung für den CFK-Recyclingprozess erfordert u.a. Kenntnis über die zu erwartenden Materialflüsse und deren Kosten. Die Mengenabschätzung orientiert sich dabei an den Durchsätzen der bestehenden Anlage für Restmüll sowie an den Versuchsergebnissen der durchgeführten CFK-Testläufe. Die erwarteten Kosten hängen wiederum von den Preisen der eingesetzten Betriebsstoffe ab, die es im Folgenden zu ermitteln gilt. Tabelle 5-2 zeigt alle unter den Materialkosten aufgeführten Kostenstellen.

Tabelle 5-2: Materialkosten (Roh-, Hilfs-, Betriebsstoffe): Kostenstellen

KoSt	Bezeichnung	KoSt	Bezeichnung
540010	Strombezugskosten	541400	Unterhalt Betriebsanlagen MPA - Materialaufwand
540020	Frischwasser/Abwasser	541410	Filterstäube/Zyklonstäube - Materialaufwand
541000	Brennstoffbezugskosten Heizöl	541300	Weißkalkhydrat u. Natriumbicarbonat
541100	Brennstoffbezugskosten Flüssiggas	541320	Harnstoff
541200	Treibstoffbezugskosten	541330	Sonst. Hilfs- und Betriebsstoffe
541360	Fahrzeugunterhalt - Materialaufwand	541370	Berufskleidung - Materialaufwand

Aus den Betriebsauswertungen 2010 können die Mengen und Kosten der wichtigsten Betriebsstoffe wie Energie, Brennstoffe, Natriumbicarbonat, Kalk und Harnstoff für die bestehende Restmüllverschmelzung entnommen werden. Infolgedessen liegen auch die Preisinformationen vor. Mit Hinblick auf das CFK-Recycling werden die Stoffströme für den Schweler 2 entsprechend einer Komplettumstellung auf den neuen Abfalltyp angepasst. Dabei wird von folgenden Veränderungen ausgegangen (vgl. hierzu auch Abbildungen und 5-3):

- Wassereinsparung durch Umstellung von Nass- auf Trockenaustrag
- Steigerung der Dampferzeugung um 30 % durch den höheren Heizwert des Abfalls; die Anlagenkapazität bietet hierfür noch Reserven
- Steigerung der Stromerzeugung um 30 %; die Anlagenkapazität bietet hierfür noch Reserven
- Einsparung von Heizöl um 10 % durch den höheren Heizwert des Abfalls (sehr konservativ)

Durch die Verrechnung der veränderten Energie- und Stoffströme mit den Durchschnittspreisen ergeben sich die Gesamtmaterialekosten für die Behandlung der Siedlungs- und Gewerbe- bzw. für die Behandlung der neuen CFK-Abfälle. Setzt man die Gesamtmaterialekosten in Relation zu den jeweilig behandelten Abfallmengen, so ist abschließend die Berechnung der jeweiligen Betriebskosten pro Tonne Rest- bzw. CFK-Abfall möglich.

Zur Szenarioberechnung wird für die Materialekosten eine jährliche Teuerungsrate in Höhe von 3% angenommen.

[Rechnung Schwelierreinigung.pdf]

[Betriebsdatenauswertung MPA_2010 Stickstoff Bicar Kalk Carbinamin.pdf]

		Verbrauch				Abfuhr		Reinigung Schweler	
Stickstoff kg	€	To.	Bicar	Kalk	Heizöl	Propangas 51622 flüssig	Carbamin Harnstoff	Filterstaub	Schwelertrommel
	€					Ltr.	€	€	Stk.
7.118		208,12		154,82	100,258	482	120,55	370	2

Hilfs- und Betriebsstoffe:		Werkstoffhydrate und Betriebsstoffe:		Motorfahrzeugskosten Heizöl bezugskosten Flüssiggas		neofackel gas zur schindung		mit neuer luf		Fremdleistungen	
54330	54300	54100	54100	54110	54320	54545	54540	54130	54130	54540	54540
541330	541300	541000	541100	541100	541320	545450	545400	541320	541320	545450	545400

1	variabel	variabel	variabel	variabel	variabel	variabel	variabel	variabel	fix
0,30	0,0009	0,007	4,29	0,021	0,005	0,016	0,000086		

50%	€	€	€	€	€	€	€	€	€
3.559	104,06	77,41	50,129	241	60,28	185			

50%	€	€	€	€	€	€	€	€	€
3.559	104,06	77,41	45,116	241	60,28	241	65%	241	

Abbildung 5-3: Betriebskostenauswertung MPA-Burgau (Teil 2)

Alle weiteren Materialkosten wie für den allgemeinen Treibstoffbezug, die Wartung von Fahrzeugen und Betriebsanlagen, zur Entsorgung von Filterstäuben oder für die Berufsbekleidung fallen für beide Abfallarten gleichermaßen an. Die Beurteilung der einzelnen Kostenstellen erfolgt demnach analog den Angaben des Wirtschaftsplans 2011.

Unterhalts- und Reparaturkosten

Da bezüglich der Unterhalts- und Reparaturkosten kaum Veränderungen nach einer Umstellung auf den CFK-Abfallstrom zu erwarten sind, werden hierfür die Angaben aus dem Wirt-

schaftsplan 2011 übernommen. Tabelle 5-3 zeigt alle unter den Unterhalts- und Reparaturkosten verbuchten Kostenstellen.

Tabelle 5-3: Unterhalts- und Reparaturkosten: Kostenstellen

KoSt	Bezeichnung
545400	Unterhalt Betriebsanlagen MPA - Fremdleistungen
545430	Rückstandsentsorgung - Fremdleistungen
545431	Altreifenentsorgung - Fremdleistungen
545440	Aufwendungen für Verschmelzungsrückstände
545450	Filterstäube - Fremdleistungen
545460	Fahrzeugunterhalt - Fremdleistungen
545470	Berufskleidung - Fremdleistungen

Bei der Menge anfallender Filterstäube ist hinsichtlich des CFK-Betriebes eine Veränderung zum bisherigen Austrag zu erwarten. Durch die Vorzerkleinerung der CFK-Bauteile im Schredder entsteht ein hoher Anteil an Kurzfasern bzw. CFK-Staub, der am eigentlichen Pyrolyseprozess kaum teilnimmt. Es wird mit einem erhöhten Austrag um 30 % in die Rauchgasfilter gerechnet. Der Durchschnittspreis für fremdbezogene Entsorgungsleistungen lässt sich wiederum aus den Betriebsauswertungen 2010 ermittelt (Abbildung 5-3).

Die aufwendige Zerkleinerung komplexer CFK-Bauteile führt zum Verschleiß und somit notwendiger Wartung der dafür installierten Aggregate. Für den zusätzlichen Wartungs- bzw. Reparaturaufwand wird ein Kostensatz von 500 €/t Inputmaterial angenommen.

Zur Szenarioberechnung wird für die Unterhalts- und Reparaturkosten eine jährliche Teuerungsrate in Höhe von 3 % angenommen.

Zusätzliche Investitionskosten, kalkulatorische Abschreibungen und Zinsen

Da die im Kapitel 5.2 beschriebenen Investitionen, im Gegensatz zu anderen meist dem Unterhalt der Gesamtanlage dienenden Investitionen, in direktem Zusammenhang mit dem CFK-Recycling stehen, werden sie im Folgenden als produktbezogenen Kosten geführt. Dies gilt ebenso für die daraus entstehenden kalkulatorischen Abschreibungen. Diese erfolgen linear über einen Zeitraum von 10 Jahren. Hinzu kommen die für die Kapitalbereitstellung zu entrichtenden Zins- und Tilgungszahlungen für einen angenommenen 10-jährigen Kredit mit einem jährlichen Zinssatz von 7 % und einem tilgungsfreien Anfangsjahr. Unter diesen Rahmenbedingungen ergibt sich für die Investitionssumme von rund 1,3 Mio € eine Annuität in Höhe von 183.400 €.

5.3.2 Strukturbezogenen Kosten

Unten den strukturbezogenen Kosten werden alle Kosten zusammengefasst, die den organisatorischen Rahmen des Pyrolysebetriebes bilden. Die Strukturkosten stehen somit nicht in direkter Abhängigkeit von der Menge der verwerteten Abfälle. Hierunter werden im Folgenden die kalkulatorischen Abschreibungen (ohne CFK-Investitionen), die Umlagekosten und übrige Kosten sowie auch die Personalkosten gezählt.

Für das CFK-Recycling ist bzgl. des Personalaufwands davon auszugehen, dass ein bis zwei zusätzliche Mitarbeiter für die Vorzerkleinerung komplexer Bauteile benötigt werden. Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung werden dafür Kosten von 80.000 € pro Person und Jahr angesetzt. Daneben sind für die strukturbezogenen Kosten (vgl. Tabelle 5-4) für alle Betriebsarten – Restmüll, Mischbetrieb, nur CFK – keine weiteren Veränderungen zu erwarten. Die benötigten Kosteninformationen stehen somit über den Wirtschaftsplan 2011 zur Verfügung.

Tabelle 5-4: Strukturbezogene Kosten: Kostenstellen

KoSt	Bezeichnung	KoSt	Bezeichnung
Personalkosten		Umlagekosten und übrige Kosten	
550000	Beschäftigtenentgelte	591100	Gebühren und Beiträge
551100	Personalbezogene Aufwandsverpfl. Urlaube	592000	Versicherungen
551200	Personalbezogene Aufwandsverpfl. Gleitzeit	593000	Bürobedarf, Drucksachen, Zeitschriften
551300	Personalbezogene Aufwandsverpfl. Leistungsentgelt	593100	EDV-Kosten
560000	AG-Anteile zur gesetzlichen Sozialversicherung f. Entgeltempfänger	594000	Postaufwand, Frachten u. ä. Aufwendungen
562000	Beiträge zur Berufsgenossenschaft	594100	Aufwendungen für Telekommunikation
564200	Zuführung zu ATZ-Rückstellungen	596000	Reiseaufwand
565000	Zuweisungen zu anderen Versorgungseinrichtungen	596100	Fortbildungskosten
566000	Unterstützungen/Beihilfen/B.-gemeinschaft/Prämien	596200	Bewirtungsaufwendungen und Geschenke
Kalkulatorische Abschreibungen		597000	andere Dienst- und Fremdleistungen
570000	AfA auf immaterielle Vermögensgegenstände	599000	Sonstige Aufwendungen
571000	AfA auf Sachanlagen	599100	Gebäude- und Grundstücksunterhalt
573000	Vollabschreibung geringfügiger Wirtschaftsgüter GWG	599400	Vorsorgeuntersuchungen
		599500	Erstattung an Landkreis
		599800	Rückstellung für Rückbau MPA
		651000	Andere Zinsen u. ä. Aufwendungen
		681100	Kfz-Steuer
		681000	Stromsteuer

Für die Personalkosten wird in der Szenarioberechnung von einer jährlichen Teuerungsrate in Höhe von 2,5 % ausgegangen.

Der rückläufige Trend aus den Wirtschaftsplänen 2010 und 2011 wird für die kalkulatorischen Abschreibungen fortgeschrieben da große und wichtige Investitionen zum Erhalt der Anlagentechnik bereits in den letzten Jahren getätigt wurden.

Die jährliche Teuerungsrate der Umlage- und übrigen Kosten liegt für die Szenarioberechnung bei 3 %.

5.3.3 Gesamtkosten

Zur Berechnung der Gesamtkosten wird die Summe aller produktbezogenen Kosten und strukturbezogenen Kosten gebildet. Die Berechnung erfolgt unterteilt nach Restabfall- und CFK-Betrieb, um im späteren Verlauf die Grundgebühr korrekt berechnen zu können.

5.4 Aktuelle Situation am CFK-Markt

5.4.1 Abfallentsorgung

Zur überschlägigen Ermittlung stoffstrombezogener Wirtschaftlichkeitsfaktoren gilt es, zunächst die aktuellen Ist-Situation festzuhalten, d. h. welche Kosten durch die derzeitige Erfassung, Deponierung und Verbrennung von CFK-Material entstehen bzw. durch ein zukünftiges CFK-Recycling vermieden werden können.

Derzeit ist zum einen eine Speziallösung der EADS Deutschland GmbH bekannt, bei der anfallende Produktionsabfälle im Recycling-Center Stade kostenfrei angenommen werden (vgl. Kapitel 3.1). Zum anderen bietet die gsb Sonderabfall-Entsorgung Bayern GmbH (GSB) eine kostenpflichtige Sonderabfallverbrennung an (ca. 500 €/t), da der Verwertungsweg über konventionelle Müllverbrennungsanlagen wegen der zu hohen Staubentwicklung und Zusetzung der Elektrofilter für CFK-Abfälle ungeeignet ist.

Beteiligte Industriepartner weisen im Rahmen des Projektes darauf hin, dass für den Erhalt von CFK-Abfällen zur Verwertung, teilweise schon jetzt, sicherlich aber kurz bis mittelfristig, Zuzahlung zu leisten sind. Ebenso müssen die logistischen Aufwendungen mit berücksichtigt werden, da diese in nicht unerheblichem Umfang anfallen: Um die für ein effizientes Recycling benötigten Mengen erreichen zu können, müssen die Materialien einerseits europaweit zusammengeführt werden. Andererseits wird die Transportmittelauslastung durch das Leichtgewicht der Abfälle in Zusammenhang mit sperrigen Großbauteilen beschränkt.

Um dem Sachverhalt Rechnung zu tragen werden Bezugskosten für die Anlieferung der CFK-Abfälle in Höhe von 1.000 €/t Material zuzüglich 250 €/t für den Transport angenommen.

5.4.2 Produkte und Preise

Für den Bezug von Neuware lassen sich Preise für chopped-CFK und CFK-Fasermehl bis zu 95 €/kg ermitteln. Die Produkte sind zur Herstellung elektrisch besonders gut leitfähiger Beschichtungen und Kleber oder zur Verstärkung von Preß- und Füllmassen geeignet.⁷ Gängigere Durchschnittspreise sind nach Angaben eines Projektpartners jedoch niedriger anzusetzen. Je nach Produktspezifikation (z.B. Partikelgrößenverteilung) und Reinheit erscheinen für ein CFK-Recycling Endproduktpreise von ca. 30 bis 50 €/kg realisierbar.

⁷ Carbon Team Germany GmbH: Produkte – Carbonfaser gemahlen. www.carbon-team.de, gelesen 10.10.2011

5.5 Produktbezogene Erlöse

Unter den produktbezogenen Erlösen werden für die Studie alle Einnahmen zusammengefasst, die durch den Betrieb der MPA-Burgau erwirtschaftet werden. Tabelle 5-5 zeigt alle produktbezogenen Erlöse nach zugehörigen Kostenstellen mit den kalkulierten bzw. angenommenen spezifischen Kostensätzen.

Tabelle 5-5: Produktbezogene Erlöse: Kostenstellen

KoSt	Bezeichnung	Kostensatz
421000 421100	Gebühren MPA / Gebühren energetisch verwertbarer Fremdmüll (Restmüll)	128,18 €/t
429000	Stromlieferung ins Netz	0,06 €/kWh *
429100	Umsatzerlöse Abwärmeverkauf (pauschal)	4.800,- €/a *
429Xxx	Umsatzerlöse CFK-Fasern an Aufbereiter	5.000,- bis 10.000,- €/t
* Keine Quersubventionierung durch Nebenprodukte in Wirtschaftlichkeitsbetrachtung		

Dem spezifischen Kostensatz für die Gebühreneinnahmen MPA / Gebühreneinnahmen energetisch verwertbarer Fremdmüll liegen Informationen des Kreisabfallwirtschaftsbetriebes zu den Anlieferungen je Sortengruppe und den jeweiligen Einnahmen der Jahre 2010 und 2011 zugrunde. Das Ergebnis des durchschnittlichen Kostensatzes von 128,18 € (erstes Halbjahr 2011) schließt die erhobene Leistungsgebühr für die Abfallentsorgung aus der Restmülltonne nach Gebührensatzung in Höhe von 139 € mit ein. Für die Annahme von CFK-Abfällen zur Verwertung kann im Gegensatz dazu keine spezifische Leistungsgebühr erhoben werden, da die Wertigkeit der Abfälle wie im vorhergehenden Kapitel 5.4.1 beschrieben eine Zuzahlung verlangt.

Die Kostensätze der Erlöse aus der elektrischen und thermischen Verwertung wurden zusammen mit den Betriebskosten errechnet (Kapitel 5.3.1, Abbildung 5-2). Diese finden aber in der Wirtschaftlichkeitsberechnung keine Anwendung um eine Quersubventionierung des eigentlichen CFK-Recyclings durch Nebenprodukte bzw. andere Geschäftsfelder zu vermeiden.

Die Umsatzerlöse aus wiedergewonnenem CFK-Fasermaterial zur Weitergabe an Aufbereitungsfirmen sind in erster Linie von der Nachfrage und den Preisen für CFK-Neuware abhängig. Die Sortenreinheit und Qualität der wiedergewonnenen Kohlestofffasern spielt eine ebenso wichtige Rolle. Auf Basis der Inhalte des Kapitels 5.4.2 wird der Umsatzerlös des von der MPA-Burgau erzeugten Recycling-Roh-Produktes für die Wirtschaftlichkeitsberechnung mit 5 bis 10 €/kg angenommen.

5.6 Grundgebühr

Neben der angesprochenen Leistungsgebühr bei der Annahme von Abfällen erhebt der Kreisabfallwirtschaftsbetriebs des Landkreises Günzburg auch eine Grundgebühr. Diese

deckt in etwa die Hälfte der Gesamtkosten ab, die der Entsorgung der Restabfälle des Landkreises zugerechnet werden können. Die Kosten der Annahme und Behandlung von CFK-Abfällen sind nicht Teil dieser Kalkulationsbasis, da es sich um Fremdadfälle von außerhalb des Landkreises handelt.

5.7 Kalkulatorischer Gewinn und Szenarienanalyse

Zum Abschluss der Wirtschaftlichkeitsanalyse werden die vorab besprochenen Betriebskosten der MPA Burgau mit den produktbezogenen Erlösen und der erhobenen Grundgebühr verrechnet und somit der kalkulatorische Gewinn bestimmt. Dabei werden, ausgehend von einem Basisszenario, fünf weitere Szenarien analysiert. Tabelle 5-6 zeigt eine Übersicht der maßgeblich getroffenen Annahmen. Veränderungen gegenüber dem Basisszenario sind in Dickschrift markiert.

Tabelle 5-6: Szenarienübersicht zu den maßgeblichen Annahmen

Parameter \ Szenario	CFK-Basisszenario	CFK-Rücklaufquote $\frac{1}{2}$	Erlös CFK-Material $\frac{1}{2}$	Erlös CFK-Material $\frac{1}{2}$ Leistungsgebühr 0	Kein Mischbetrieb	Erlös CFK-Material $\frac{1}{2}$ Leistungsgebühr 0 Kein Mischbetrieb
CFK-Rücklaufmenge [t] (Jahre: 2012; 2017; 2022)	500 4.500 14.500	250 2.250 7.250	500 4.500 14.500	500 4.500 14.500	500 4.500 14.500	250 2.250 7.250
Mischbetrieb Restmüll/CFK möglich (max. Schwelerkapazität: 11.700 t/a)	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	Nein
Investitionen [Mio €] (Jahre: 2012; 2017; 2022)	1,3 0 0	1,3 0 0	1,3 0 0	1,3 0 0	0 1,3 0	0 1,3 0
Leistungsgebühr Anlieferung CFK [€/t]	250	250	250	0	250	0
Umsatzerlöse CFK-Material [€/t]	10.000	10.000	5.000	5.000	10.000	5.000

Die Zusammenstellung der ermittelten Daten zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung und die Berechnungen der Szenarienergebnisse erfolgen anhand der in Abbildungen 5-4 und 5-5 dargestellten Vorgehensweise. Aus Geheimhaltungsgründen werden vertrauliche Informationen wiederum nur geschwärzt dargestellt.

	2012		2017		2022	
	Restabfall	CFK-Abfall allgemein	Restabfall	CFK-Abfall allgemein	Restabfall	CFK-Abfall allgemein
Teil I						
A Mengengerüst						
CFK-Mengenszenario zur Entsorgung						
Zivile Luftfahrt			500 t		3.000 t	
Raumfahrt & Militär				500 t		3.000 t
Automotive						
Bauwesen						
Offshore Öl & Gas						
Druckbehälter			0 t			1.000 t
Windenergie			500 t			1.500 t
Industrie (weitere)	500 t		1.000 t			2.000 t
Sport & Freizeit			2.000 t			4.000 t
Mengenrücklauf gesamt¹	500 t		4.500 t		14.500 t	
B Produktbezogene Kosten						
Linie 1: Siedlungs-/Gewerbeabfall, Linie 2: Mischbetrieb mit CFK						
	22.900 t	500 t	23.400 t	18.900 t	4.500 t	23.400 t
	98%	2%	100%	81%	19%	100%
Zusätzliche Investitionskosten						
Kühlschnecke		310.000				
Austragschleusen						
Stahlbau und Wärmedämmung						
Aufbau Vorzerkleinerung		1.000.000				
	0	1.310.000	0	0	0	0
Materialkosten (Roh-, Hilfs-, Betriebsstoffe) ³						
54xXxx	Bezugskosten CFK-Abfälle inkl. Transport	1.250 €/t	625.000	6.520.917	16.954.383	
540010	Strombezugskosten		36.307	795	34.738	8.298
540020	Frischwasser/Abwasser				21.505	21.575
541000	Brennstoffbezugskosten Heizöl					
541100	Brennstoffbezugskosten Flüssiggas					
541200	Treibstoffbezugskosten					
541360	Fahrzeugunterhalt - Materialaufwand					
541400	Unterhalt Betriebsanlagen MPA - Materialaufwand					
541410	Filterstäube/Zyklonstäube - Materialaufwand					
541300	Weißkalkhydrat und Natriumbicarbonat					
541320	Harnstoff					
541330	Sonst. Hilfs- und Betriebsstoffe					
541370	Berufskleidung - Materialaufwand					
Unterhalts- und Reparaturkosten ³						
545400	Unterhalt Betriebsanlagen MPA - Fremdleist.	500 €/t	250.000	289.050	2.608.367	335.088
545430	Rückstandsentsorgung - Fremdleistungen					
545431	Altreifenentsorgung - Fremdleistungen					
545440	Aufwendungen für Verschmelzungsrückstände					
545450	Filterstäube - Fremdleistungen					
545460	Fahrzeugunterhalt - Fremdleistungen					
545470	Berufskleidung - Fremdleistungen					
Kalkulatorische Abschreibungen und Zinsen						
571000	AfA auf Zusätzliche Investition; 10 Jahre, linear		0	131.000	131.000	
651000	Zinsen u. ä. Aufwendungen	7%	91.700	62.232	12.202	
65xXxx	Kapitaltilgung		0	124.263	174.313	
			0	317.515	0	317.515
			0	91.700	0	317.515
Produktbezogenen Kosten gesamt						
			3.651.869	11.033.231	25.818.545	
			1.346.332	2.305.536	---	1.285.572
			---	---	---	9.747.659
			---	---	---	889.243
			---	---	---	24.929.302
			---	---	---	---
C Strukturbezogenen Kosten						
Kalkulatorische Abschreibungen ⁴						
570000	AfA auf immat. Vermögensgegenstände					
571000	AfA auf Sachanlagen ⁴					
573000	Vollabschreibung GWG					
			324.417	7.083	---	215.291
			---	---	---	51.260
			---	---	---	---
			---	---	---	107.231
			---	---	---	107.231
			---	---	---	---
Personalkosten ⁵						
Gesamtaufwand analog Wirtschaftsplan						
Zusatzaufwand Materialvorzerkleinerung (CFK)						
			0	80.000	185.484	
Umlagekosten und übrige Kosten ⁴						
Strukturbezogenen Kosten gesamt						
			2.969.690	3.390.461	3.912.296	
			2.906.235	63.455	---	2.673.834
			---	---	---	716.627
			---	---	---	---
			---	---	---	1.863.406
			---	---	---	2.048.890
			---	---	---	---
D Gesamtkosten						
			6.621.559	14.423.692	29.730.841	
			4.252.568	2.368.991	---	3.959.406
			---	---	---	10.464.286
			---	---	---	---
			---	---	---	2.752.649
			---	---	---	26.978.192
			---	---	---	---
Kosten pro Tonne Abfall-Input						
			186	4.738	---	209
			---	---	---	2.325
			---	---	---	---
			---	---	---	235
			---	---	---	2.306

Abbildung 5-4: Zusammenfassung der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung am Beispiel CFK-Basisszenario (Teil I)

Teil II

A Produktbezogene Erlöse							
Erlösszenario Abfallbehandlung							
421000/100	Gebühren MPA/energ.verwertb.Fremdmüll	128,18 €/t	2.935.269		2.422.558		1.499.679
429000	Stromlieferung ins Netz ⁶	0,06 €/kWh	0	0	0	0	0
429100	Umsatzerlöse Abwärmeverkauf (pauschal) ⁶	4.800 €/a	0	0	0	0	0
429xxx	Umsatzerlöse CFK-Fasern an Aufbereiter	10.000 €/t		3.000.000		27.000.000	70.200.000
			2.935.269	3.000.000	2.422.558	27.000.000	1.499.679
Produktbezogene Erlöse gesamt			5.935.269		29.422.558		71.699.679
Erlös pro Tonne Abfall-Input			2.935.269	3.000.000	2.422.558	27.000.000	1.499.679
			128	6.000	128	6.000	128
B Grundgebühr⁷			2.126.284	---	1.979.703	---	1.376.325
			2.126.284		1.979.703		1.376.325
C Gesamterlös			8.061.552		31.402.261		73.076.003
Teil III							
Kalkulatorischer Gewinn			1.439.994		16.978.569		43.345.162

- ¹ Anteil Matrix: 40%
² 100 % Auslastung der CFK-Linie erreicht
³ Annahme: 3,0 % Steigerung per annum
⁴ Wichtige Investitionen getätigt, Rückgang erwartet
⁵ Annahme: 2,5 % Steigerung per annum
⁶ nicht betrachtet: Subventionierung der Kosten für CFK-Recycling durch Nebenprodukte unerwünscht (derzeit ca. 100.000 €)
⁷ Grundgebühr (50 %) bezieht sich auf Gesamtkosten für Restabfall. CFK-Abfälle als 'Fremdmüll' von außerhalb des Landkreises

Abbildung 5-5: Zusammenfassung der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung am Beispiel CFK-Basisszenario (Teil II)

Unter den getroffenen Annahmen lässt sich als Gesamtergebnis der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für alle Szenarien eine uneingeschränkte Rentabilität bzgl. der Investitionen in ein CFK-Recycling feststellen. Einzig das konservativste Szenario – CFK-Rücklaufquote ½, kein Mischbetrieb, Erlös CFK-Material ½ – gerät zwischenzeitlich deutlich in die Verlustzone. Dem muss entgegengehalten werden, dass die anfänglich niedrige Auslastungsrate des Schwelers 2 durch die Verarbeitung CFK-ähnlicher Abfälle minimiert werden könnte. Über die Entsorgung von CFK-Materialien und die in dieser Studie beschriebenen Projektaktivitäten hinaus bestehen bereits Anknüpfungspunkte z.B. zur Verarbeitung glasfaserverstärkter Kunststoffe (GFK). Die kalkulatorischen Gewinne der jeweiligen Szenarien fasst Tabelle 5-7 zusammen.

Tabelle 5-7: Kalkulatorischer Gewinn nach Szenario

Kalkulatorischer Gewinn [Mio. €]	2012	2017	2022
CFK-Basisszenario	1,4	17,0	43,3
CFK-Rücklaufquote ½	0,4	8,6	26,8
Erlös CFK-Material ½	-0,1	3,5	8,2
Kein Mischbetrieb	0,8	14,3	43,3
CFK-Rücklaufquote ½ Kein Mischbetrieb Erlös CFK-Material ½	0,8	-1,3	4,0

Opportunitätskosten, wie z.B. entgangene Zinsen auf die Investitionssumme, fallen im Vergleich zu den klaren Ergebnissen der Szenarienanalyse gering aus. Hinzu kommt, dass sich die dargestellten Ergebnisse über Opportunitätserlöse durch reduzierte Mengen zur Deponierung bzw. langfristig sogar einer Schließung der Deponie weiter verbessern. Nebenerlöse, die durch den Abverkauf von Wärme und Strom derzeit schon bei der MPA realisiert werden können, wurden ebenfalls nicht mitbetrachtet. Der Abgleich der Daten aus dem Wirtschaftplan 2011 mit dem Kostenstellenergebnis des Jahres 2010 zeigt abschließend auf, dass die der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zugrunde liegenden Kostendaten eher zu hoch als zu niedrig angesetzt sein dürften. Diese Erkenntnis untermauert die positive Einschätzung eines zukünftigen CFK-Recyclings in der MPA Burgau.

6 Experimentelles Versuchsprogramm Einflussparameter Recyclingprozess und recycelte Faserqualität

Hierzu wurden zunächst Kohlenstofffaserverbundplatten gefertigt und anschließend in einem Muffelofen einem idealisierten und vereinfachten Recyclingprozess unterzogen. Prozessparameter wie Temperatur und Zeit wurden während des Pyrolyseprozesses variiert, um ihren Einfluss auf die Recyclingqualität von Kohlenstofffasern zu untersuchen. Nach Pyrolyse der Matrix wurde das Material erneut mit Harz infiltriert und anschließend mechanischen Tests unterzogen. Durch den Vergleich der mechanischen Kennwerte der aus wieder gewonnenen Fasern hergestellten Platten mit den Werten der Platten aus Neufasern können Rückschlüsse über den Einfluss des Pyrolysevorganges auf die mechanischen Eigenschaften der Fasern gewonnen werden.

Der untersuchte Prozess ist idealisiert und nicht mit realen Recyclingprozessen von End-of-Life Bauteilen oder Fertigungsabfällen vergleichbar. Hier erfolgen im Normalfall eine starke Verkürzung der Verstärkungsfasern sowie eine Änderung der Faserarchitektur. Dies führt im Regelfall zu niedrigeren mechanischen Kennwerten des recycelten Materials. Ziel des idealisierten Prozesses im Muffelofen war es, die Faserarchitektur als auch –struktur meist möglich zu erhalten. Hieraus sollten Maximalkennwerte abgeleitet werden, welche durch ein optimales Recycling von Fasern erreicht werden können. Ein Abgleich dieser Kennwerte erfolgt mit dem ermittelten Anforderungsprofil der Industrie an recycelte CFK Materialien.

6.1 Probenmaterial

Für die am bifa Umweltinstitut durchgeführten Laborversuche zur Pyrolyse von CFK-Materialien waren zunächst geeignete Probenmaterialien zu bestimmen. Am Markt ist eine Vielzahl an Kohlenstofffasern sowie Matrixharzen erhältlich, dementsprechend groß ist auch die Anzahl möglicher Kombinationen von Faser-Harz-Systemen. Weiterhin sind auch Prepreg-Halbzeuge in vielen Variationen am Markt erhältlich. Diese nur schwer überschaubare Vielfalt an möglichem Probenmaterial erschwerte die Auswahl geeigneter Fasern, Harze sowie vorimprägnierter Kohlenstofffasergewebe. Um in dieser Variationsbreite nicht den Überblick zu verlieren, fokussierte sich die Auswahl an Materialien für die Pyrolyseversuche

im Labormaßstab zum einen auf bei Raumtemperatur aushärtendes Standard-Epoxydharz des Hersteller Hexion, wie es am Fraunhofer ICT und allgemein in der Praxis häufig in der Anwendung ist. Die Typenbezeichnung hierzu lautet EPIKOTE Resin MGS RIMR 135. Als Härter wurden zwei unterschiedliche Fabrikate desselben Herstellers verwendet: EPIKURE Curing Agent MGS RIMH 135, zu erkennen an der grünen Einfärbung des Harztalers und RIMH 137, zu erkennen an der blauen Talerfarbe. Als Fasermaterial wurde u. a. von Premium Aerotec Probematerial des Herstellers Saertex überlassen, welches dort in großen Mengen eingesetzt wird.

6.2 Versuchsaufbau

Als Pyrolyseofen im Technikum des bifa Umweltinstituts wurde ein bestehender Muffelofen modifiziert. Für eine Inertisierung der Ofenatmosphäre wurde durch die Ofentür eine Lanze eingebracht, durch welche Stickstoff in den Ofen eingeleitet werden kann. Die Menge des eingeleiteten Stickstoffs wird durch einen Durchflussmesser angezeigt und kann über ein Ventil gedrosselt werden. Zusätzlich wurde zum Thermoelement im Ofen eine weitere Temperaturmessung im Ofeninnenraum installiert. Zur Überprüfung des Restsauerstoffgehaltes der Ofenatmosphäre wurde eine Sauerstoffmessung angebracht. Um ein Kondensieren von Pyrolysegas in der Pumpe der Sauerstoffmessung zu vermeiden, kann diese Sauerstoffmessung jedoch nur ohne Probematerial im Ofen durchgeführt werden. Im Anschluss an den Pyrolysevorgang wurden die Proben zum Abkühlen in einen Exsikkator eingebracht, um eine Verfälschung der bei der Verwiegung ermittelten Werte durch eine Feuchtigkeitsaufnahme zu vermeiden.



Abbildung 6-1: Versuchsaufbau im Technikum des bifa Umweltinstituts

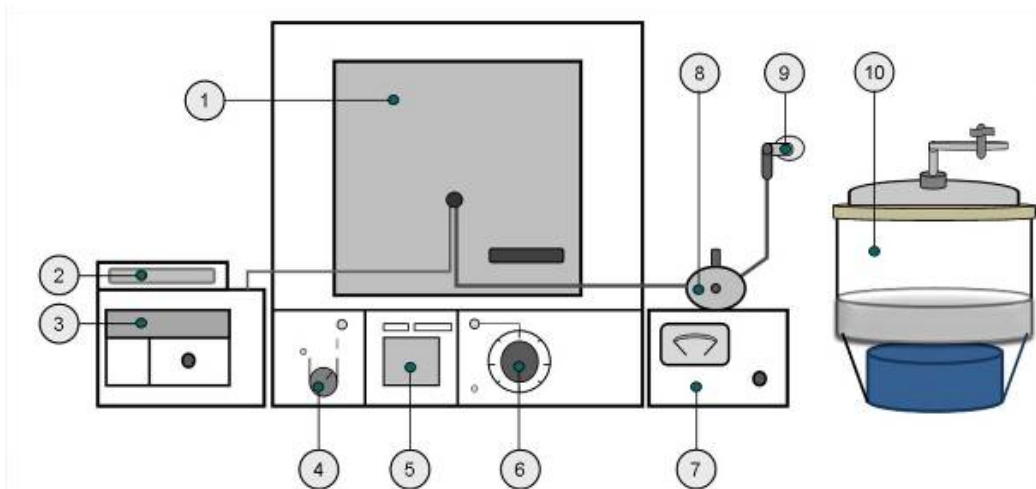


Abbildung 6-2: Versuchsaufbau schematisch

Komponenten:

1. Muffelofen
2. Messanzeige Stickstoffgehalt verbunden mit Durchflussmesser (8)
3. Temperaturmessgerät
4. Schalter
5. Temperaturregler
6. Regler Sicherheitsabschaltung
7. Sauerstoffmessgerät
8. Durchflussmesser
9. Stickstoffversorgung
10. Exsikkator

6.3 Überprüfung der Sauerstoffkonzentration in der Versuchsofenatmosphäre

Für den Pyrolysevorgang ist eine inerte Ofenatmosphäre entscheidend. Es sollte möglichst kein Restsauerstoffgehalt im Ofen während der Pyrolyse nachweisbar sein, um eine Oxidation von Matrix und Faser und eine damit möglicherweise verbundene Faserschädigung zu vermeiden. Als Inertisierungsgas für die am bifa durchgeführten Ofenversuche wurde aus Kostengründen auf Stickstoff zurückgegriffen. Dieser wurde durch eine in der Ofentür vorhandene Bohrung mit Hilfe einer Lanze eingeblasen (siehe Abb. 6-2). Die Kontrolle des Restsauerstoffgehaltes wurde durch Messung mit Hilfe eines Gerätes mit analoger Anzeige durchgeführt. Zur Bestimmung der niedrigsten im Ofen erreichbaren Sauerstoffkonzentration wurde eine Messreihe mit unterschiedlichen Stickstoffvolumenströmen aufgenommen.

Um die hierbei ermittelten Werte zu überprüfen, wurde von der Universität Augsburg ein zusätzliches Sauerstoffmessgerät ausgeliehen. Im Parallelbetrieb gaben beide Geräte identische Ergebnisse aus, wodurch die Korrektheit der Messergebnisse des Gerätes mit analoger Anzeige als bestätigt angesehen werden kann.

Die Ergebnisse zeigten, dass mit vertretbarem Stickstoffaufwand (ca. 35 l/min) Sauerstoffkonzentrationen von 0,1 – 0,2 Vol-% erreicht werden. Um noch geringere Konzentrationen zu bewirken, muss am vorhandenen Muffelofen ein sehr hoher Aufwand bezüglich Inertisierung betrieben werden. So war es möglich mit einem Stickstoffvolumenstrom von 60 l/min, den Wert von 0,05 Vol-% Restsauerstoff in der Ofenatmosphäre zu erzielen. Beachtet man den Stickstoffpreis von 0,0016 €/l, fallen so für eine Versuchsstunde Stickstoffkosten von 5,76 € an.

6.4 Pyrolyseparameter

Wie beschrieben wird der Pyrolysevorgang von CFK-Material durch viele Parameter beeinflusst. Allgemein wird die Pyrolyse als thermo-chemische Spaltung organischer Verbindungen im Temperaturbereich von etwa 500 °C bis 900 °C beschrieben. Für die Pyrolyse von kohlenstoffhaltigem Material wird dieser Temperaturbereich dadurch begrenzt, dass ab einer bestimmten Temperatur eine unbedingt zu vermeidende Schädigung der Fasern eintritt. Temperaturen deutlich oberhalb von 600 °C kommen damit für CFK nicht in Frage. Folglich ist der Temperaturbereich eingeschränkt und bewegt sich im Rahmen 400 °C bis 600 °C. Zweiter entscheidender Faktor ist die Pyrolysedauer, also die Verweilzeit des Materials in der Pyrolyseatmosphäre. Ist diese Zeit zu kurz gewählt, hat das Epoxydharz nicht ausreichend Zeit sich vollständig zu zersetzen. Die Folge sind Harzrückstände an den Fasern. Eine zu lange Verweilzeit in der Pyrolyseatmosphäre ist zur Vermeidung von eventuellen Faserschädigungen ebenfalls zu vermeiden. Die optimale Pyrolysedauer ist also die Zeit, in der sich gerade alle Epoxydharzbestandteile verflüchtigt haben.

6.5 Orientierungsversuche Harztaler

Um die für CFK optimalen Pyrolysebedingungen zu identifizieren, wurden im Pyrolyseofen des bifa Umweltinstituts zunächst Orientierungsversuche durchgeführt. Als Probenmaterial dienten vom Fraunhofer ICT hergestellte Taler aus reinem, bei Raumtemperatur aushärtendem Epoxidharz, Typ EPIKOTE RESIN MGS RIMR 135. Als Härter wurde EPIKURE Curing Agent MGS RIMH 134 (grün) und RIMH 137 (blau) verwendet. Die ausgehärteten Taler wurden zur Herstellung von einzelnen Probekörpern in definiert dicke Scheiben geschnitten und verwogen. Anschließend wurden sie in einem Keramiktiegel in den Ofen eingestellt und dem Pyrolyseprozess unterworfen. Ziel dieser Versuche war die Bestimmung der optimalen Temperatur und Verweilzeit, sodass eine vollständige Verschmelzung der Harzprobe stattfindet. Hierzu wurde eine Vielzahl an Proben Temperaturen von 400 °C, 450 °C, 500 °C und 600 °C über Zeiten von 15 Minuten bis 90 Minuten ausgesetzt. Anschließend fand eine erneute Verwiegung des Proberückstandes statt. Das beste Ergebnis in Stickstoffatmosphäre konnte hier bei einer Temperatur von 600 °C und einer Verweilzeit von 60 Minuten erreicht werden.

Daneben wurden zur Überprüfung der inerten Atmosphäre bei Versuchen ohne Stickstoffflutung, also in sauerstoffhaltiger Ofenatmosphäre bei 500 °C und 60 Minuten Pyrolysedauer ein 100%-iger Massenverlust von allen vier Proben erreicht.

Tabelle 6-1: Versuchsergebnisse bei 500°C

Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Massenverlust [%]
500	30	94,4
500	60	97,4

Tabelle 6-2: Versuchsergebnisse bei 600°C

Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Massenverlust [%]
600	30	97,6
600	60	98,9
600	75	98,7



Abbildung 6-3: Epoxydharzproben in Keramikschaalen



Abbildung 6-4: Pyrolyserückstände in Keramikschaalen

6.6 Versuche mit Prepreg

Weiterhin wurden im Technikum des bifa Umweltinstituts Pyrolyseversuche mit abgelaufenen, teilausgehärteten Prepregs wie sie in der Industrie als Abfall anfallen, durchgeführt. Als Probe wurden hierzu 50 mm x 50 mm große Quadrate aus dem Prepregmaterial ausgeschnitten. Auch hier wurde vor und nach dem Pyrolysevorgang gewogen. Allgemein spricht man bei Prepreg von einem Harzanteil von rund 40 Ma-%. Da das Material schon teilausgehärtet vorlag und sich damit ein Teil des Harzes verflüchtigt hat, war es jedoch schwierig abzuschätzen, welcher Massenverlust hier als optimal anzusehen ist. Das optisch beste Ergebnis mit gut freigelegten Fasern konnte bei einer Pyrolysetemperatur von 600 °C und einer Dauer von 120 Minuten erreicht werden. Hierbei entstand ein Massenverlust von 42 %.

6.7 Versuche mit ausgehärteten Bauteilen

Die in den Harztaler- und Prepreg-Versuchen gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse werden im nächsten Schritt auf komplette Bauteile bzw. Abschnitte von Bauteilen übertragen. Als Probematerial dienen hierzu Abschnitte von Bauteilen aus der Luftfahrtindustrie sowie Schaber aus der Papierindustrie. Diese Probestücke besitzen unterschiedliche Geometrien und Wandstärken, bilden also einen inhomogenen Pyrolyseinput, wie er ähnlich in der Realität auch anfallen würde. Zusätzlich werden zu den Proben in inerter Ofenatmosphäre die Versuche mit einem anschließenden oxidativen Prozess ausgeführt, um die Einflüsse der Oxidation auf den Prozess festzustellen.

Die bis dato durchgeführten Versuche zeigten, dass unabhängig von der Verweilzeit und Temperatur die Kunststoffmatrix unter diesen Bedingungen nicht vollständig pyrolysiert. In den meisten Fällen sind die Fasern spröde und die carbonisierte Matrix ist mit bloßem Auge erkennbar.

Die Fachhochschule Gelsenkirchen hat hierzu einen interessanten Lösungsansatz entwickelt. Im Anschluss an die Pyrolyse wird eine thermische Oxidation durchgeführt. Dabei wird

angenommen, dass die carbonisierten Matrixrückstände erheblich schneller reagieren und verbrennen als die graphitisierten Fasern.⁸

Auf dieser Grundlage wurden die Versuche nochmals durchgeführt, um sie anschließend für 15 Minuten thermisch zu oxidieren.



Abbildung 6-5: Versuch 2, 1. Durchlauf

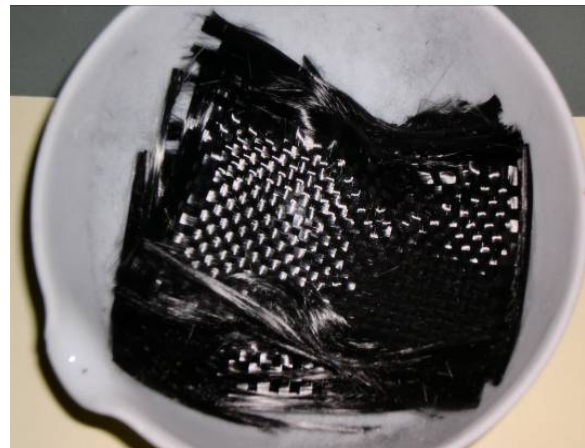


Abbildung 6-6: Versuch 2, 2. Durchlauf

Im ersten Durchlauf wurde eine Temperatur von 500°C eingestellt. Wie Abbildung 6-5 zeigt, ist eine deutliche Verbesserung ersichtlich. Der Massenverlust beträgt hier 40,9% (siehe Tabelle 6-3), im Gegensatz zu Versuch 1 mit 35,3%. Der Verbund hat sich zwar gelöst und die einzelnen Lagen des Gewebes wurden freigelegt, allerdings sind die Fasern selbst noch der Formgebung der Gelegeverarbeitung unterworfen und relativ steif. Im zweiten Durchlauf wurde eine Temperaturerhöhung auf 600°C vorgenommen, was eine Steigerung des Massenverlustes von 38,6% auf 49,2% (Tabelle 6-3) zur Folge hatte. In der Abbildung 6-6 sieht man das Ergebnis dieses Durchlaufes. Die Gewebestruktur ist zwar noch immer erhalten, aber die Bündel sind zerfallen und weiche Einzelfasern kommen zum Vorschein. Rein optisch betrachtet stellt, dieser zweite Durchlauf ein optimales Ergebnis mit dem gewünschten Erfolg dar.

Tabelle 6-3: Ergebnisse: Versuch 2

Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Massenverlust [%]
500	60 + 15 min Oxidation	40,9
600	60 + 15 min Oxidation	49,2

⁸ Friedrich Klaus, Vortragstexte der Tagung Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, DGM Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt 1997

Der genaue Faservolumenanteil und Massenanteil der Matrix ist bei dieser Versuchsprobe nicht bekannt. Es ist aber anzunehmen, vergleicht man die Ergebnisse der Versuche 1 und 2 mit ihren jeweiligen Durchläufen, dass der Massenanteil der Matrix zwischen 45% und 50% liegt.



Abbildung 6-7: Versuch 3, ursprüngliche Probe

Im Versuch 3 wurde eine weitere Probe untersucht. Hierbei handelt es sich um ein ausgehärtetes Bauteil der Luftfahrtindustrie. Es beschreibt in der Vorderansicht ein U-Profil. Die Bauteildicke ist durchschnittlich 2mm, wobei die Ecken bis zu 5mm verstärkt sind.



Abbildung 6-8: Versuch 3, Ergebnis

Bei einer Temperatur von 600°C, einer Verweilzeit von 60 min und einer nachgeschalteten Oxidation mit einer Dauer von 15 min ergibt sich ein Massenverlust von 37,4%. Laut Herstellerangaben beträgt der Massenanteil der Kunststoffmatrix circa 40%. An Stellen mit größerer Materialstärke finden sich vereinzelt noch carbonisierte Matrixrückstände.

Somit ist hier festzuhalten, dass die Faserfreilegung eines ausgehärteten CFK-Bauteils mittels Pyrolyse und anschließender thermischer Oxidation von der Bauteildicke abhängig ist. Insgesamt betrachtet, ist dieses Versuchsergebnis sehr zufriedenstellend und ausbaufähig.

Der Pyrolyseprozess kann unter den ermittelten Bedingungen durchgeführt werden. Die recycelten Fasern besitzen zudem hohes Potential, ihre Eigenschaften weitestgehend beizubehalten. Sie könnten somit als ein hochwertiges Recyclingprodukt in den Wirtschaftskreislauf zurückgeführt werden.

6.8 ESEM-Untersuchungen

Das Environmental scanning electron microscope (ESEM) stellt eine spezielle Variante des Rasterelektronenmikroskops dar, welches eine genaue optische Untersuchung der Kohlenstofffasern vor und nach dem Pyrolyseprozess erlaubt. Zugänglich ist solch ein Mikroskop an

der Universität Augsburg im Fachbereich Physik. Die Untersuchung der Fasern wird dort vom Fraunhofer ICT übernommen. Bereits untersucht wurde hier eine Urfaser, also Faserneuware, die noch keinem Herstellungs- oder Pyrolyseprozess unterworfen wurde (Abbildung 6-9). Weiterhin erfolgte eine Untersuchung von Fasern, die unterschiedlichen Temperaturen und Pyrolysedauern ausgesetzt waren. Hintergrund dieser Untersuchungen ist die Annahme, eventuelle Faserschädigungen, die ab einer bestimmten Temperatur eintreten, optisch erkennen zu können. Versprödungen der Faser o. ä. können unter starker Vergrößerung unter dem ESEM erkannt werden.

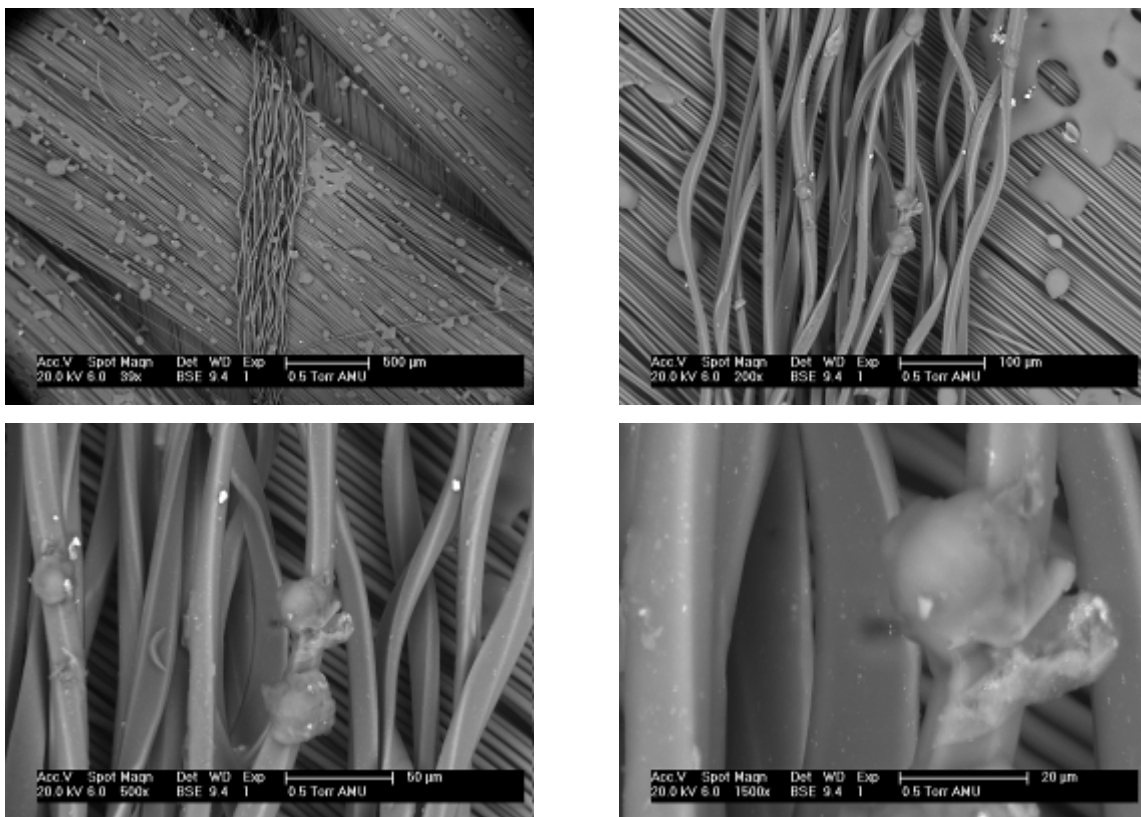


Abbildung 6-9: ESEM-Aufnahme: Kohlestofffasern; Vergrößerung 39x, 200x, 500x, 1500x

7 Ermittlung von mechanischen Kennwerten für rC-Fasern

7.1 Übergeordnete Vorgehensweise

Im Kontext zu den bereits genannten übergeordneten Zielen liegt der Fokus dieser Studie in der Ermittlung des Einflusses der Pyrolyse-Behandlung auf die Eigenschaften von recycelten Kohlestofffasern bzw. textilen Halbzeugen, um die charakteristischen Stellgrößen für die Bereitstellung möglichst qualitativ hochwertiger rCF-Halbzeuge zu identifizieren. Aus diesem

Grund wurde das in Abbildung 7-1 gezeigte Struktogramm abgeleitet, welches nachfolgend erläutert wird.

Für diese Studie erfolgt übergeordnet die Einteilung in drei charakteristische „Zustände“ der Fasern:

Neuwertige Fasern - sowohl in Reinform, als auch in Matrix eingebettet, bspw. in Form von Prüfkörpern. (grüner Bereich) Schwerpunkt Fraunhofer-Projektgruppe FIL.

Unter Laborbedingungen gewonnene recycelte Fasern (blauer Bereich) Schwerpunkt Fraunhofer-Projektgruppe FIL.

Unter Bedingungen eines MPA-Großversuchs aus CFK-Abfall gewonnene Fasern (roter Bereich). In diesem Kontext ist zu betonen, dass dieses Thema lediglich als eine Option gesehen wird, welche künftig zur Erprobung und Machbarkeitsdemonstration der Übertragbarkeit auf seriennahe Pyrolyseprozessketten und Mengen herangezogen werden kann. Die Durchführung dieser Großversuche unter möglichst seriennahen Randbedingungen ist somit nicht Bestandteil dieses Vorhabens. Vielmehr soll das generierte Basiswissen, welches im Rahmen der Grundlagenversuche aufgebaut wird, für die Identifikation und Ableitung potenzialträchtiger Pyrolyseparameter (Temperaturen, Verweilzeit, etc.) verhelfen und einen nachhaltigen Vergleich zwischen Labormaßstab und realer, industrieller Umgebung ermöglichen.

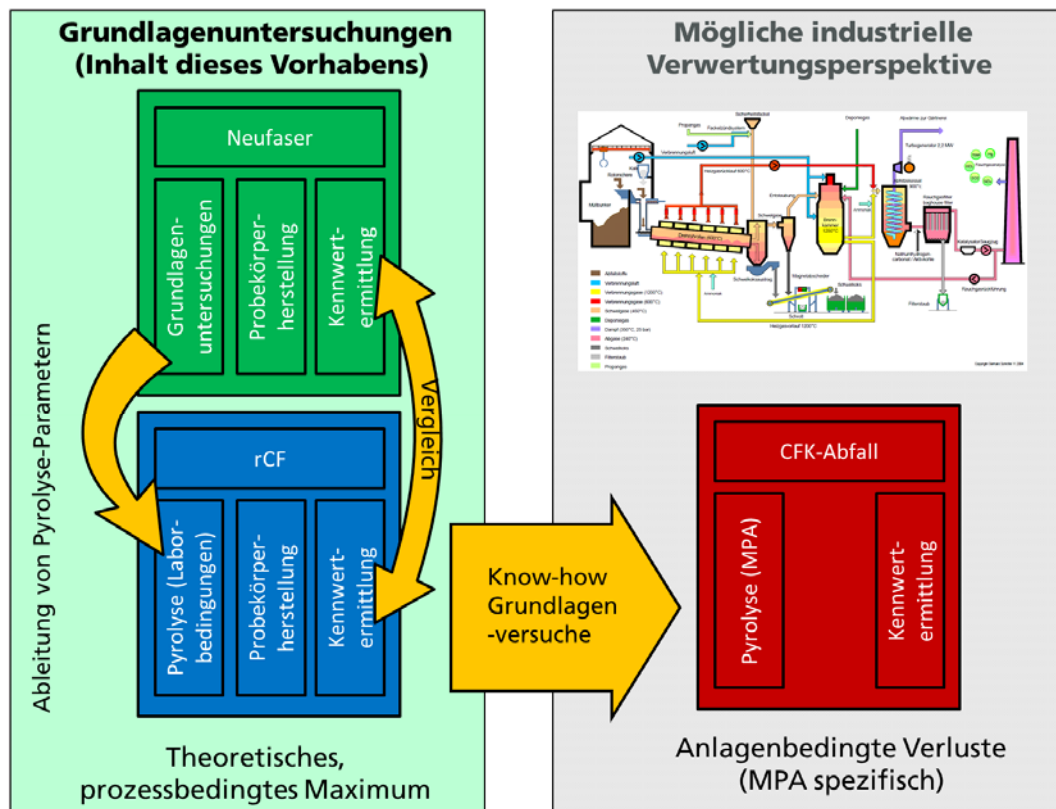


Abbildung 7-1: Konkretisierung übergeordnete Vorgehensweise und Arbeitsplanung

Durch diese Vorgehensweise sollen insbesondere langfristig folgende Fragestellungen beantwortet werden:

- Was ist das durch Pyrolyse erzielbare Maximum in Hinblick auf die Fasereigenschaften und welche prozessbedingten Verluste sind nicht vermeidbar?
- Wie groß sind eventuelle (MPA-spezifische) anlagenbedingte Verluste unter möglichst seriennahen Maßstäben?

Damit können wiederum Überlegungen dahingehend angestellt werden, ob beispielsweise die erwähnten Verluste Konsequenzen auf ein mögliches Einsatzszenario haben. Wenn beispielsweise die unter Laborbedingungen gewonnenen Faserkennwerte derart niedrig ausfallen sollten, dass die Verstärkungswirkung der Fasern nicht genutzt werden kann, könnte das eigentliche Einsatzgebiet als Hochleistungsfaserverbund-Komponente nicht mit dem Einsatz von recycelten Kohlenstofffasern (rCF) bedient werden. Ein Verkauf von rCF wäre demnach nur als minderwertiges Produkt mit geringen Erlösen verknüpft. Wenn sich andererseits zeigen würde, dass das volle Spektrum der Fasereigenschaften nutzbar sein sollte, könnte die rCF (von marktfähigen Halbzeugen zunächst abgesehen) theoretisch mit Neufasern konkurrieren und ähnliche Marktpreise als obere Kostengrenze angesetzt werden. Beide Extremfälle waren bereits vor Projektbeginn durch Literaturkenntnisse auszuschließen. Die geschilderten Extrema sollten nur der Veranschaulichung der Bandbreite dienen, in der sich die Auswirkungen der Fasereigenschaften von rCF auf die möglichen Absatzmärkte und -preise befinden können.

7.2 Definition Probenprogramm

Auf Basis der in Kap. 7.1 aufgeführten Zielsetzungen und Vorüberlegungen wurde die in Abbildung 7-2 gezeigte Versuchsabfolge abgeleitet, die erforderlichen Prüfmethode und das Probenprogramm im Detail definiert.

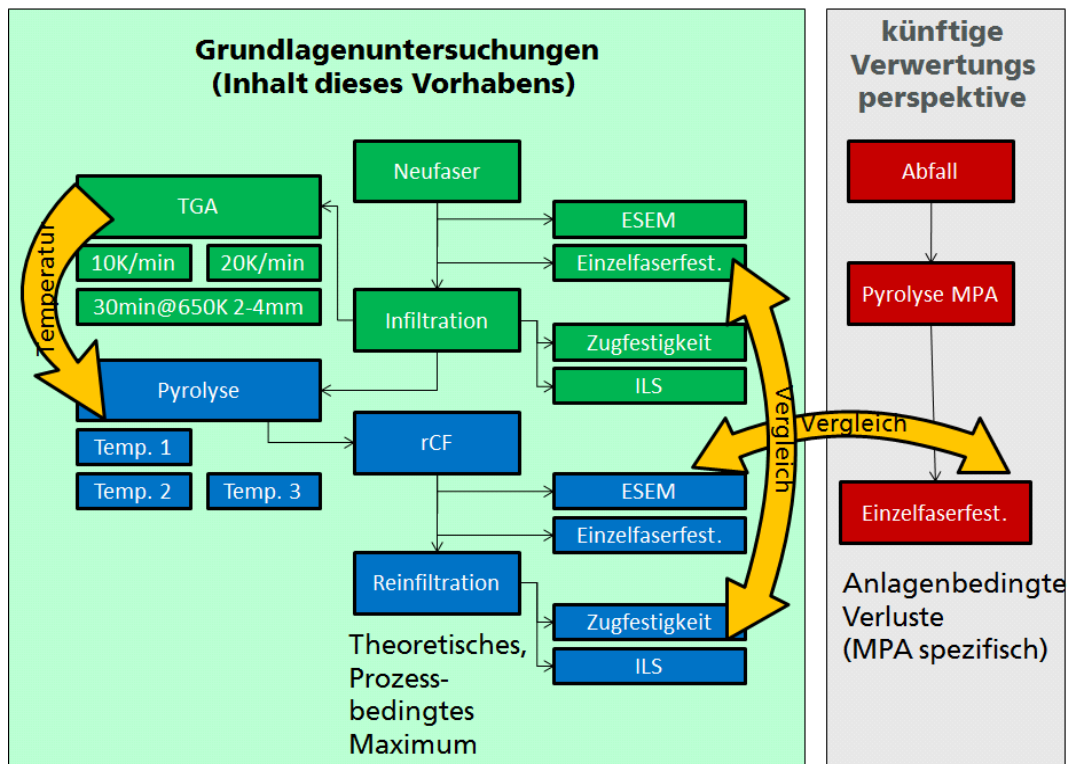


Abbildung 7-2: Überblick über die Versuchsabfolge

Sowohl an den Neufasern als auch an den recycelten, also im Labormaßstab pyrolysierten Kohlenstofffasern, wurden ESEM-Untersuchungen zur optischen, qualitativen Beurteilung durchgeführt. Begleitend wurden darüber hinaus quantitativ mechanische Kennwerte, wie die Einzelfaserzugfestigkeit, der E-Modul sowie die Bruchdehnung ermittelt. Auf die Bestimmung weiterer Kennwerte wurde aufgrund des Prüfumfanges verzichtet, da die genannten Eigenschaften bestimmend für den Einsatz der Fasern als Komponente in Hochleistungsbauteilen sind.

Um nicht nur die Eigenschaften der reinen Faser, sondern des eigentlichen Strukturwerkstoffes, also des CFK-Materials, zwischen Neuzustand und recyceltem Zustand vergleichen zu können, wurde auch an eigens prozessiertem Plattenmaterial eine Kennwertermittlung durchgeführt. Hierbei wurden die mechanischen Werte der Zugfestigkeit sowie der interlaminaeren Scherfestigkeit (ILS) gemessen. Bei den rCF wurden jeweils unterschiedliche Prozessparameter (beispielsweise Verweilzeit) eingestellt, so dass auch deren Auswirkungen auf die Endigenschaften sichtbar werden und eine Prozessoptimierung möglich wird, bzw. Aussagen getroffen werden können, welche Einstellungen an der Prozessführung im Idealfall keine bzw. die geringste Faserschädigung hervorrufen.

Die Messwerte für rCF wurden dabei stets mit den Messwerten an Neufasern mit identischer Vorgeschichte (bis zu dem Punkt der Pyrolyse) gewonnen. Es wurde also in einem Herstellzyklus ein doppelter Satz Prüfkörper hergestellt, wobei eine Hälfte im Neuzustand getestet wurde und die andere Hälfte anschließend einer Pyrolyse und einer Reinfiltration unterzogen

wurde. Aus diesem Plattenmaterial auf rCF-Basis wurde der zweite Satz von Kennwerten ermittelt (siehe auch Kapitel 7.4 zur Anfertigung von Probekörpern). In diesem Kontext ist festzuhalten, dass der Pyrolyse-Behandlungsprozess der Faserhalbzeuge lediglich mit einem Temperaturprofil durchgeführt worden ist, was dem Umfang des Prüfprogramms zur Ermittlung der dargestellten Kennwerte geschuldet ist.

Vorangehend zu den Kennwertermittlungen sind TGA-Versuche an infiltriertem Material und an Reinharzproben durchgeführt worden, um den Temperaturbereich für die Pyrolyse-Versuche eingrenzen zu können. Dabei wurden die Proben unterschiedlichen Temperaturverläufen ausgesetzt und die Zersetzung des Matrixmaterials bewertet. Die aussichtsreichsten Prozessbedingungen wurden dann auf die Pyrolyse unter Laborbedingungen übertragen.

In der ursprünglichen Vorhabensplanung war die Untersuchung von zwei verschiedenen Epoxidharzsystemen mit einem Kohlenstofffasergewebe der Firma Hexcel (12k HS Leinwandgewebe, Typ 48192 C 1270 ST, Flächengewicht 193 g/m²) vorgesehen. Um einen möglichst breiten Bereich abzudecken, war geplant, ein Harzsystem aus dem Automobilbereich (RIMR 135 / RIMH 137 HEXION) und eines aus der Luft- und Raumfahrt (HexFlow® RTM 6 HEXCEL) in die Untersuchungen einzubeziehen. Aufgrund des Umfangs des Probenprogramms musste die Planung jedoch abgeändert werden und die Gesamtzahl der zu bestimmenden Kennwerte reduziert werden. Anstatt an beiden Harzsystemen festzuhalten, und für jedes nur einen ungenügenden Datensatz zu generieren, wurde in Absprache mit dem Auftraggeber bifa Umweltinstitut entschieden, für das besser verfügbare Harzsystem RIMR 135 / RIMH 137 ein aussagekräftiges Prüfprogramm durchzuführen.

7.3 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

7.4 Fertigung Prüflamine

Im Rahmen der Machbarkeitsstudie wird für die Ermittlung der mechanischen Kennwerte und zur Bestimmung der Pyrolyseprozessparameter ein Kohlenstofffasergewebe der Firma Hexcel (12k Leinwand) verwendet. Weiterhin ist die Untersuchung von zwei verschiedenen Epoxidharzsystemen in dieser Studie vorgesehen. Um einen möglichst breiten Bereich abzudecken wird ein Harzsystem aus dem Automobilbereich (RIM 135 HEXION) und ein Luftfahrttharz (RTM6 HEXCEL) untersucht.

Ablauf des Probenprogramms:

1. Thermogravimetrische Analyse (TGA) zur Ermittlung der Prozessparameter für die Pyrolyse (Temperatur und Verweilzeit)
2. Einzelfaserzugversuche
3. Zugversuche zur Untersuchung der Faserdominanten mechanischen Eigenschaften
4. ILSS - Bestimmung der scheinbaren interlaminaeren Scherfestigkeit zur Untersuchung der Matrixdominanten Eigenschaften

Für die Durchführung der zuvor aufgeführten Untersuchungen werden die Prüfplatten mittels Vakuuminfusionsverfahren zur Anfertigung von Probekörpern hergestellt.

Tabelle 7-1: Versuchsmatrix

	Platte Nr.:	Faserhalbzeug	Matrix	Lagenanzahl [Stck.]	Aufbau	Prüfnorm	Prüfplattendimension [mm]	Untersuchung
TGA	1	Leinwand 12k	RIM 135	12	0/90	DIN EN ISO 11358	400 x 400	TGA
	2	Leinwand 12k	RIM 135	24	0/90	DIN EN ISO 11358	400 x 400	TGA
	3	Leinwand 12k	RTM 6	12	0/90	DIN EN ISO 11358	400 x 400	TGA
	4	Leinwand 12k	RTM 6	24	0/90	DIN EN ISO 11358	400 x 400	TGA
Untersuchung Neumaterial	5	Leinwand 12k	RIM 135	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 600	ILSS
						DIN EN ISO 527-4		Zugversuch
	6	Leinwand 12k	RIM 135	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 600	ILSS
						DIN EN ISO 527-4		Zugversuch
	7	Leinwand 12k	RIM 135	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 600	ILSS
						DIN EN ISO 527-4		Zugversuch
	8	Leinwand 12k	RTM 6	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 600	ILSS
						DIN EN ISO 527-4		Zugversuch
	9	Leinwand 12k	RTM 6	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 600	ILSS
						DIN EN ISO 527-4		Zugversuch
Pyrolyseversuche	11	Leinwand 12k	RIM 135	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 600	ILSS
						DIN EN ISO 527-4		Zugversuch
	12	Leinwand 12k	RIM 135	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 600	ILSS
						DIN EN ISO 527-4		Zugversuch
	13	Leinwand 12k	RIM 135	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 600	ILSS
						DIN EN ISO 527-4		Zugversuch
	14	Leinwand 12k	RTM 6	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 600	ILSS
						DIN EN ISO 527-4		Zugversuch
15	Leinwand 12k	RTM 6	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 600	ILSS	
					DIN EN ISO 527-4		Zugversuch	
16	Leinwand 12k	RTM 6	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 600	ILSS	
					DIN EN ISO 527-4		Zugversuch	

7.5 Thermogravimetrische Analyse

Um eine erste Abschätzung der benötigten Pyrolysetemperaturen und der Verweilzeit zu ermitteln werden Probekörper (siehe Abbildung 7-3) mit einem Durchmesser von 22 mm angefertigt. Diese werden anschließend mittels Thermogravimetrischer Analyse untersucht.



Abbildung 7-3: Probekörper für die Thermogravimetrische Analyse

Anhand der gemessenen Werte lässt sich der Temperaturbereich mit dem größten Massenverlust der Probekörper zwischen 350 °C und 450 °C ermitteln (siehe Abbildung 7-4).

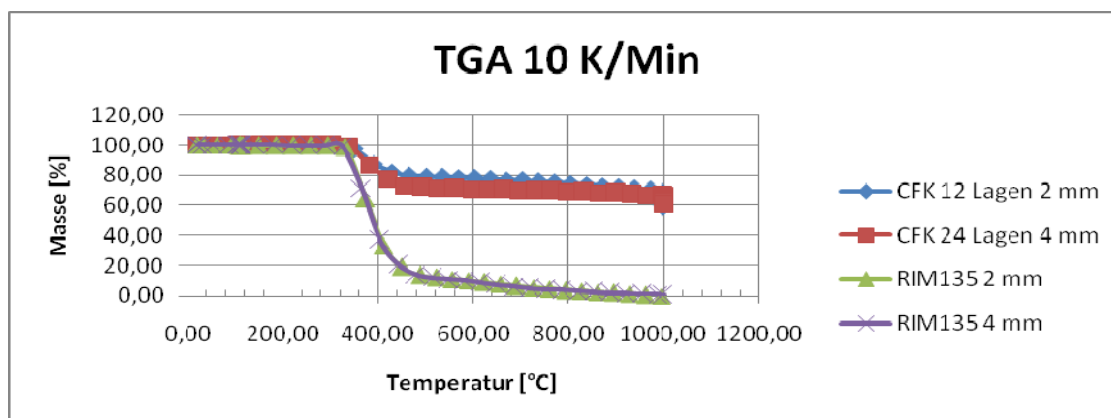


Abbildung 7-4: Massenverlust TGA

7.6 Einzelfaserzugversuche

Zur Ermittlung erster mechanischer Kennwerte werden Einzelfaserzugversuche an Neumaterial und an pyrolysierten Kohlenstofffasern durchgeführt. Hierfür wurden bereits kleinere Probenplatten (siehe Abbildung 7-5) angefertigt (150 mm x 100 mm), welche am bifa Umweltinstitut pyrolysiert werden sollen.



Abbildung 7-5: Pyrolyseplatte für Einzelfaserzugversuche

Die weiteren Untersuchungen (ILSS und Zugversuche) können erst nach der Bestimmung der optimalen Parameter für den Pyrolyseprozess erfolgen.

7.7 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

7.7.1 Fertigung Prüflamine

Für die Untersuchung der verschiedenen mechanischen Kennwerte des Faserverbundwerkstoffes müssen zunächst kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffplatten angefertigt werden. Die Fertigung dieser Prüflamine erfolgte mit sog. Flüssigharzinfusionsverfahren, bei denen die textilen Faserverstärkungen oder Preforms in ein einseitiges, festes Werkzeug eingelegt

werden und das Werkzeug mittels einer flexiblen Folie versiegelt wird. Durch die Evakuierung des Versuchsaufbaus wird das Flüssigharz mittels Atmosphärendruck zum Durchströmen der Verstärkungsfasern „gezwungen“. Die Imprägnierung der Fasern mit dem Flüssigharz erfolgt durch einen Fließprozess, welcher je nach gewählter Verfahrensvariante und Strukturwerkstoffkombination unterschiedlich ausgeprägt sein kann. Aus der Abbildung 7-6 kann die prinzipielle Funktionsweise des sog. Vacuum Assisted Resin Infusion (VARI) Verfahrens entnommen werden, welches für die Fertigung der Prüflamine eingesetzt worden ist. Hauptmerkmal dieses Verfahrens bzw. aller Vakuuminfusionsverfahren ist, dass durch die Zuhilfenahme unterschiedlicher Hilfsstoffe, insbesondere einer hochpermeablen Fließhilfe die Durchtränkung von mehrlagigen Faserverstärkungen und die Realisierung von großen Bauteilen (z.B. Rotorblätter für Windkraftanlagen) trotz der max. zu erreichenden Druckdifferenz von ca. 1bar ermöglicht wird.

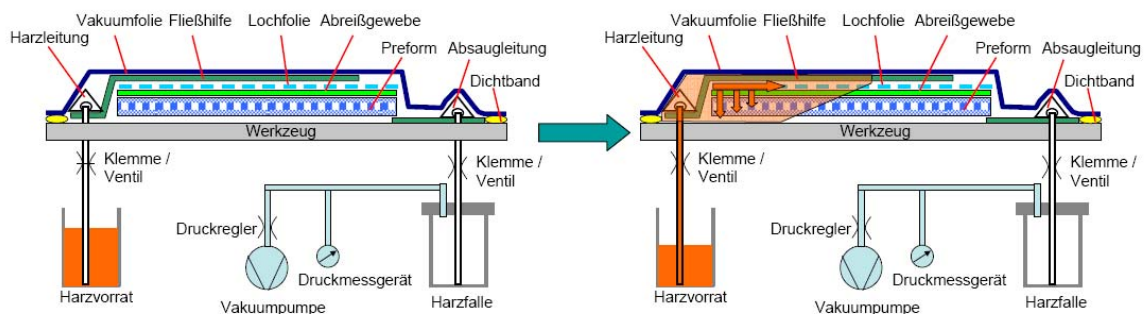


Abbildung 7-6: Schematischer VARI-Aufbau mit Fließfront

Signifikant für den Tränkungs- bzw. Fließprozess ist dabei, dass die Harzverteilung zunächst auf der Bauteiloberfläche bzw. in der Fließhilfe erfolgt, wohingegen die Imprägnierung der Verstärkungsfasern in Dickenrichtung erst zeitverzögert stattfindet und somit ein keilförmiger Harzfrontverlauf resultiert. Grund für dieses Tränkungsverhalten sind die starken Permeabilitätsunterschiede zwischen Fließhilfe und Faserverstärkung. Die Fließhilfe besitzt im Vergleich zur Faserverstärkung eine um mindestens ca. 100-fach höhere Permeabilität, was somit in einem deutlich geringeren Fließwiderstand für die Harzströmung resultiert, vgl. Abbildung 7-7. Für die Fertigung der Prüflamine mit den definierten Strukturwerkstoffen wurde eine abgewandelte Version des VARI-Prozesses verwendet, welche insbesondere durch die beidseitige Applikation einer Fließhilfe charakterisiert werden kann, um die fehlerfreie Durchtränkung des 12K-Leinwandgewebes (stark gespreizte 12K-Rovins sehr niedrige Permeabilität des Faserflächengebildes) sicherzustellen, vgl. Abbildung 7-8. Die Versuchskonfiguration zeigt hierbei die Abbildung 7-9. Nach dem Imprägniervorgang wurden die Aufbauten im evakuierten Zustand mindestens 24h bei Raumtemperatur belassen, um eine Anhärtung der EP-Matrix und somit Entformung zu ermöglichen. Alle Lamine wurden im Anschluss einem 15-stündigen Temperzyklus bei 80°C unterzogen, um eine vollständige Vernetzung der EP-

Matrix sicherzustellen. Diese Vorgehensweise wurde ebenfalls für die reinfiltrierte Prüflaminat eingehalten, um eine Vergleichbarkeit mit den Referenzproben sicherzustellen.

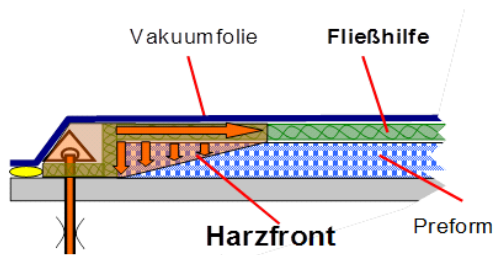


Abbildung 7-7: Tränkungsprinzip VARI-Verfahren

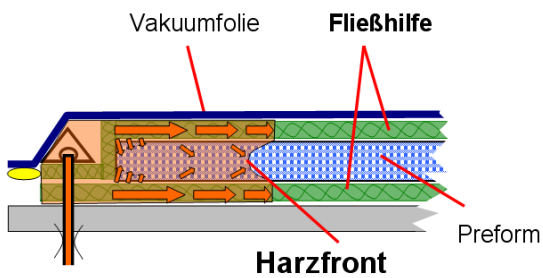


Abbildung 7-8: Tränkungsprinzip VARI-Verfahren mit beidseitiger Applikation der Fließhilfe



Abbildung 7-9: VARI-Versuchsaufbau

7.7.2 Pyrolyse des Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffs

Ausgehend von den Ergebnissen der Einzelfaserzugversuche (vgl. Kap 7.7.4) ist auch bei einem Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoff mit einer signifikanten Verringerung der mechanischen Eigenschaften zu rechnen. Damit eine Quantifizierung dieser Eigenschaftsverluste erfolgen kann, müssen die zuvor erfolgten Untersuchungen an pyrolysierten und reinfiltrierten CFK-Proben erneut durchgeführt werden.

Die Pyrolyse der für die Probekörperanfertigung benötigten CFK-Platten erfolgte in einem Haubenofen der Firma GERO. Anhand der Erkenntnisse aus der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) (vgl. 7.7.3) und den Einzelfaserzugversuchen wurde die maximale Prozess-temperatur auf 600°C und die Haltezeit auf 60 Minuten festgelegt. Das Einlegen des zu pyrolysierenden Materials erfolgte bei Raumtemperatur. Anschließend wurde der Ofen evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Zum Erreichen der Maximaltemperatur benötigt der Ofen bei maximaler Aufheizrate ca. 60 Minuten. Nach Ablauf der Haltezeit und deaktivieren des Haubenofens wird die in Abbildung 7-10 dargestellte Isolation zur Seite gefahren. Auf diese Weise lässt sich ein schnelleres Auskühlen des Ofeninnenraums unter Schutzgasatmosphäre realisieren.



Abbildung 7-10: Haubenofen für Vakuum- und Schutzgasbetrieb

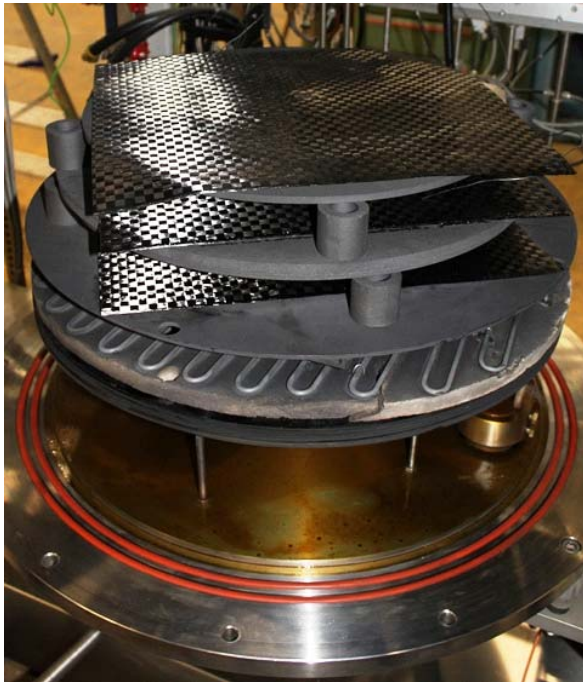


Abbildung 7-11: C-Faser nach Pyrolyse in Haubenofen

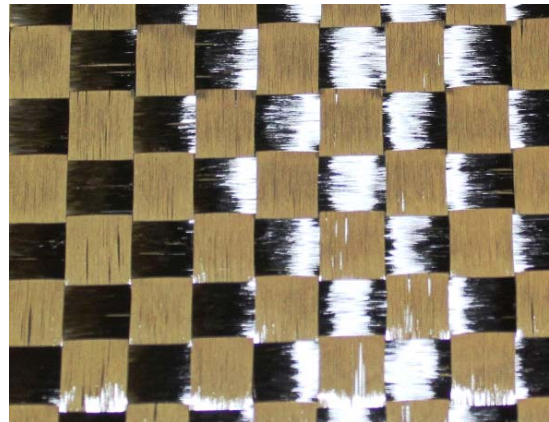


Abbildung 7-12: C-Faseroberfläche nach Pyrolyse

Das Öffnen des Haubenofens erfolgte etwa 2 Stunden nach dem Ausschalten (siehe Abbildung 7-11). In dieser Zeit ist die Innentemperatur des Ofens von 600 °C auf weniger als 100 °C gesunken. Die Kohlenstofffasern weisen wie aus Abbildung 7-12 ersichtlich wird, keine vom menschlichen Auge erkennbaren Matrixrückstände auf. Weiterhin lässt sich der 12-lagige Laminataufbau, wie in Abbildung 7-13 dargestellt ist, nach der Pyrolyse ohne Probleme in die einzelnen Lagen separieren. Demnach müsste auch die Matrix in den mittleren Lagen des Laminats während der Pyrolyse weitestgehend vergast worden sein. Zur Anfertigung und Untersuchung von Probekörpern aus Recyclingmaterial ist das zuvor zerlegte Laminat wieder aufzubauen. Die Reinfiltration der pyrolysierten Kohlenstofffasern erfolgte nach dem gleichen Verfahren und den Prozessparametern, welche bei der Herstellung der Referenzplatten verwendet wurden.

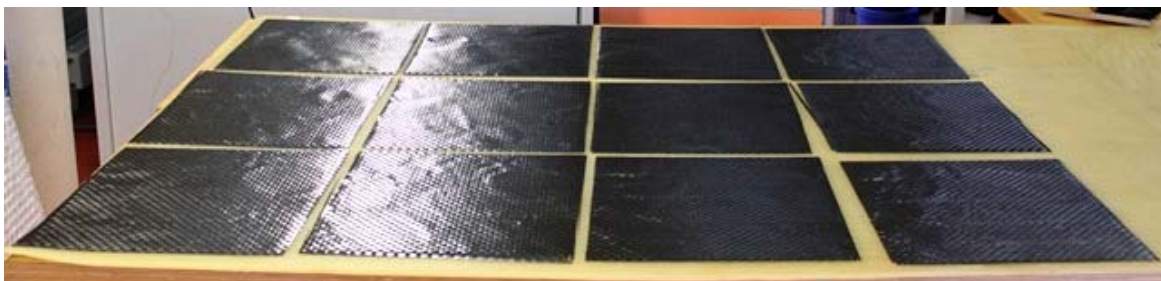


Abbildung 7-13: Vereinzelung von 12-lagigem Laminat nach der Pyrolyse

7.7.3 Thermogravimetrische Analyse

Mittels der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder der Zeit gemessen. Diese Massenänderungen treten durch Verdampfen, Zersetzen oder chemische Reaktionen auf.⁹ Das Funktionsprinzip einer Thermowaage, wie sie für die TGA verwendet wurde, ist in Abbildung 7-14 dargestellt.

Um eine erste Abschätzung der benötigten Pyrolysetemperaturen und der Verweilzeit zu ermitteln, wurden Probekörper (siehe Abbildung 7-15) mit einem Durchmesser von 22 mm angefertigt. Diese sind anschließend mittels Thermogravimetrischer Analyse zu untersuchen. Damit es möglich ist, eine Aussage über den Einfluss von Kohlenstofffasern auf den Pyrolyseprozess zu treffen, werden neben den CFK-Proben auch Reinharzproben angefertigt. Weiterhin ist es möglich mittels der TGA auch die Auswirkung der Bauteildicke auf die Pyrolyse zu betrachten. Hierfür wurden Proben mit 2 mm und 4 mm Dicke angefertigt. Für die Durchführung der Thermogravimetrischen Analyse wurden vier Probenserien angefertigt und bei verschiedenen Prozessbedingungen untersucht.

- S1: Reinharz- und CFK-Proben; Höhe 2 mm und 4 mm; Aufheizrate 22,5 K/min
- S2: Reinharz- und CFK-Proben; Höhe 2 mm und 4 mm; Aufheizrate 45 K/min
- S3: CFK-Proben; Höhe 4 mm; Quasiisothermer Prozess
- S4: CFK-Proben; Höhe 2 mm; Quasiisothermer Prozess

Eine genaue Aufstellung der untersuchten Proben und Prüfparameter kann in Tabelle A2 (siehe Anhang) eingesehen werden. Die Messungen erfolgen in Anlehnung an DIN EN ISO 11358 an einer Anlage der Firma LECO Typ TGA701.

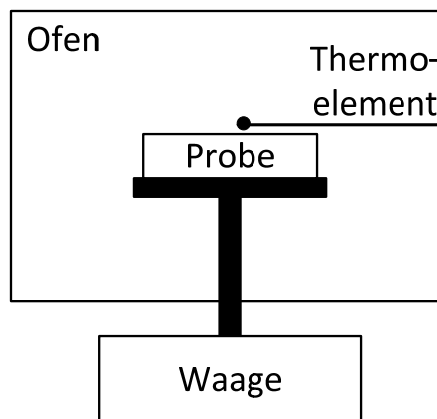


Abbildung 7-14: Schematische Darstellung einer Thermowaage

⁹ Ehrenstein, Gottfried W., Riedel, Gabriela und Trawiel, Pia. Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. 2. Auflage. München : Carl Hanser Verlag, 2003. ISBN 3-446-22340-1.



Abbildung 7-15: Probekörper für die Thermogravimetrische Analyse

Für eine bessere Vergleichbarkeit der verschiedenen Probekörper untereinander ist die Probenmasse in Prozent dargestellt. Es ist zu beachten, dass der Fasergewichtsanteil der verwendeten CFK-Probe ungefähr 75 % und der Matrixanteil 25% beträgt.

Aus Abbildung 7-16 geht hervor, dass der Zersetzungsprozess weitgehend unabhängig von der Probendicke und dem Faservolumengehalt bei einer Temperatur zwischen 325 °C und 350 °C startet. Der Prozessverlauf ist somit hauptsächlich von den Matrixeigenschaften abhängig. Ein direkter Vergleich der Proben S1.1-CFK-4mm und S1.2-CFK-2mm in Abbildung 7-16 zeigt eine Abweichung der Zersetzungsgeschwindigkeit von ca. 10 Gew[%] der beiden Probekörper voneinander. Diese Differenz gleicht sich über den Prozessverlauf wieder an, sodass beide Proben ungefähr zeitgleich eine Gesamtmasse von 75% der Ausgangsmasse erreichen. Der weitere Massenverlust lässt sich auf die Zersetzung der Kohlenstofffasern zurückführen. Weiterhin zeigt die Betrachtung der Reinharzproben S1.3-RIM135-4mm und S1.4-RIM135-2mm deutlich, dass diese komplett pyrolysiert sind, sobald die Proben S1.1-CFK-4mm und S1.2-CFK-2mm einen Masseverlust von ca. 75 % erreichen.

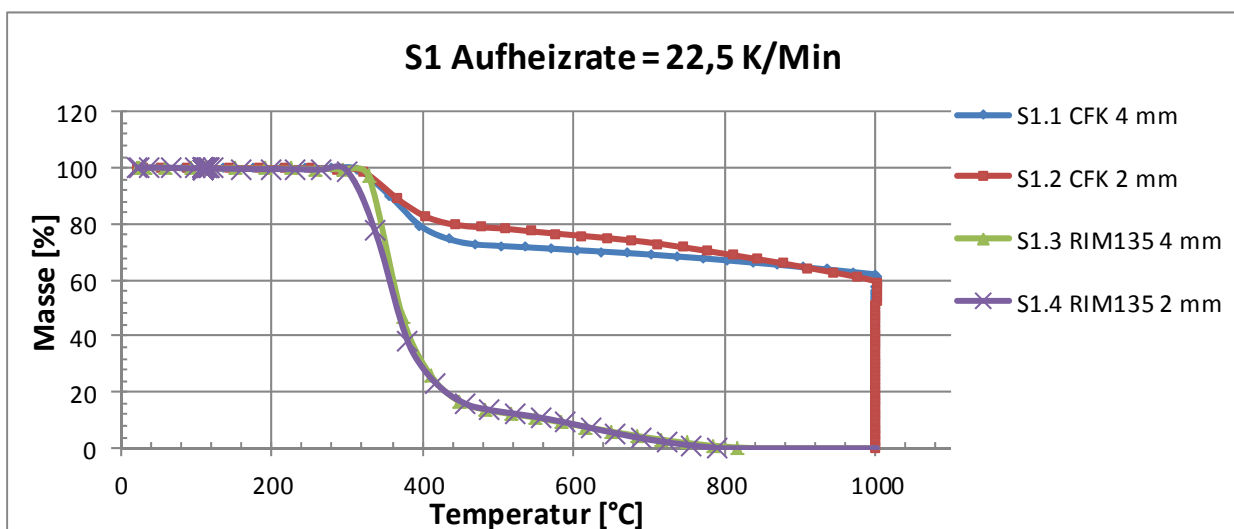


Abbildung 7-16: TGA-Versuchsreihe S1

Durch den Vergleich der Reinharzproben S2.3-RIM135-4mm und S2.4-RIM135-2mm in Abbildung 7-17 mit den Proben S1.3-RIM135-4mm und S1.4-RIM135-2mm in Abbildung 7-16 wird deutlich, dass eine Verdopplung der Aufheizrate keine Verdopplung der Zersetzungsgeschwindigkeit bewirkt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Probe kann hierdurch ungefähr um den Faktor 1,5 erhöht werden.

Die zuvor beschriebene Abweichung der Zersetzungsgeschwindigkeit der CFK-Proben S1.1-CFK-4mm und S1.2-CFK-2mm zeigt sich auch in Abbildung 7-17 bei den Proben S2.1-CFK-4mm und S2.2-CFK-2mm. Hierbei erfolgt allerdings keine Angleichung der Masse über den Prozessverlauf wie in Abbildung 7-16. Inwiefern die Temperaturinhomogenität durch die schnellere Aufheizrate oder das Masse-zu-Oberflächen-Verhältnis für dieses Verhalten der Proben eine Rolle spielt, lässt sich nicht exakt bestimmen und müsste für eine qualifizierte Aussage tiefergehend untersucht werden.

Während die Proben in der Serie S1 alle dem gleichen Temperaturverlauf ausgesetzt sind, wird die Probenreihe S3 bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen untersucht. Durch die Variation der maximalen Endtemperatur zwischen 400 C und 650 C soll der Einfluss der Temperatur auf den Zersetzungsprozess genauer betrachtet werden. Die Temperaturverläufe der Serie S3 sind in Abbildung 7-18 dargestellt. Die in Abbildung 7-19 dargestellten Masseverluste bestätigen erneut den Beginn des Vergasungsprozesses bei ca. 350°C. Vergleicht man die Verläufe der Proben S3 untereinander, zeigt sich zunächst keine nennenswerte Abweichung im Ablauf des Zersetzungsprozesses.

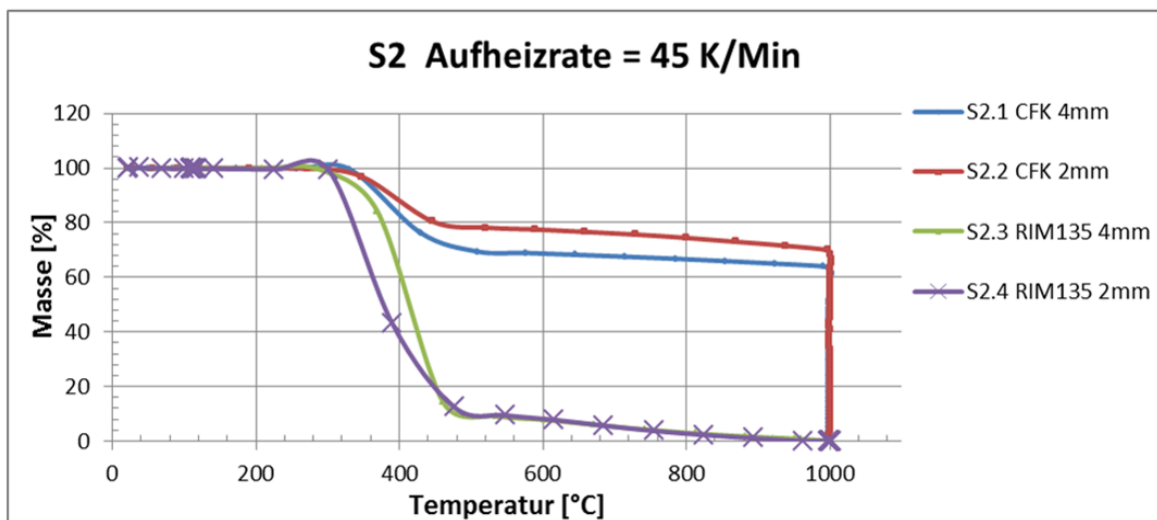


Abbildung 7-17: TGA-Versuchsreihe S2

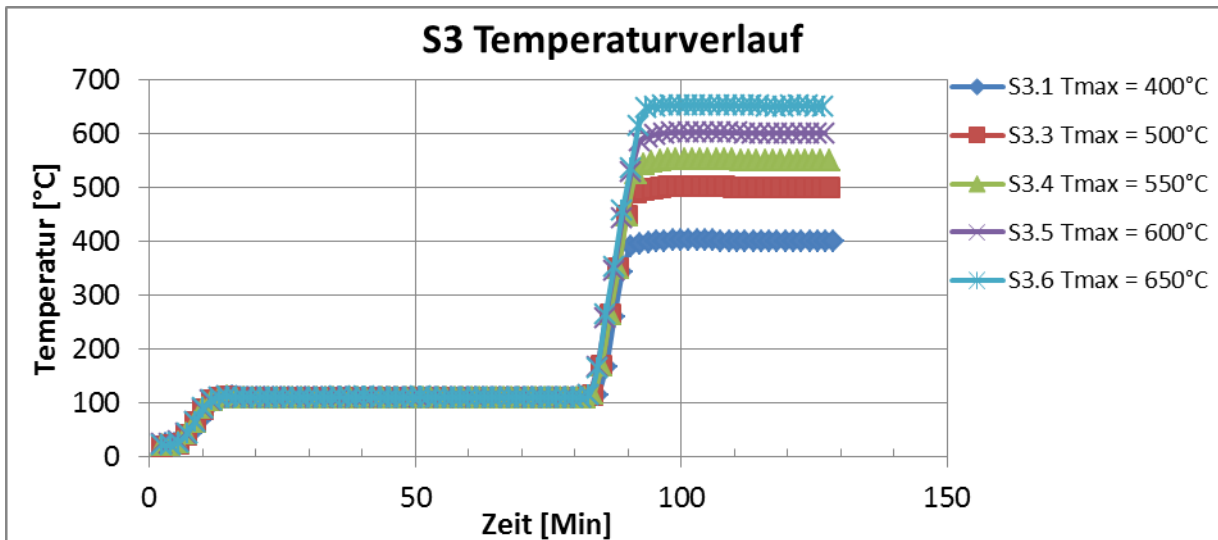


Abbildung 7-18: TGA-Versuchsreihe S3 – Zeitlicher Temperaturverlauf

Lediglich der Gesamtmassenverlust der einzelnen Probekörper nach Abschluss der TGA steigt mit der Maximaltemperatur. Inwiefern Sauerstoffanteile im Prozess eine Zersetzung der Kohlenstofffasern verursachen, kann nicht ermittelt werden, da die Messeinrichtung über keinen Sauerstoffsensoren verfügt. Ein Massenverlust von > 40 % der Probe S3.6 stützt jedoch die Vermutung, dass bereits eine thermische Schädigung der Fasern aufgrund von Sauerstoff im Prozess stattgefunden hat.

Auf die Darstellung der Probenserie S4 wird an dieser Stelle verzichtet, da kein signifikanter Unterschied zwischen den Serien S3 und S4 erkennbar ist. Die Diagramme zu Probenreihe S4 können im Anhang A.2 eingesehen werden.

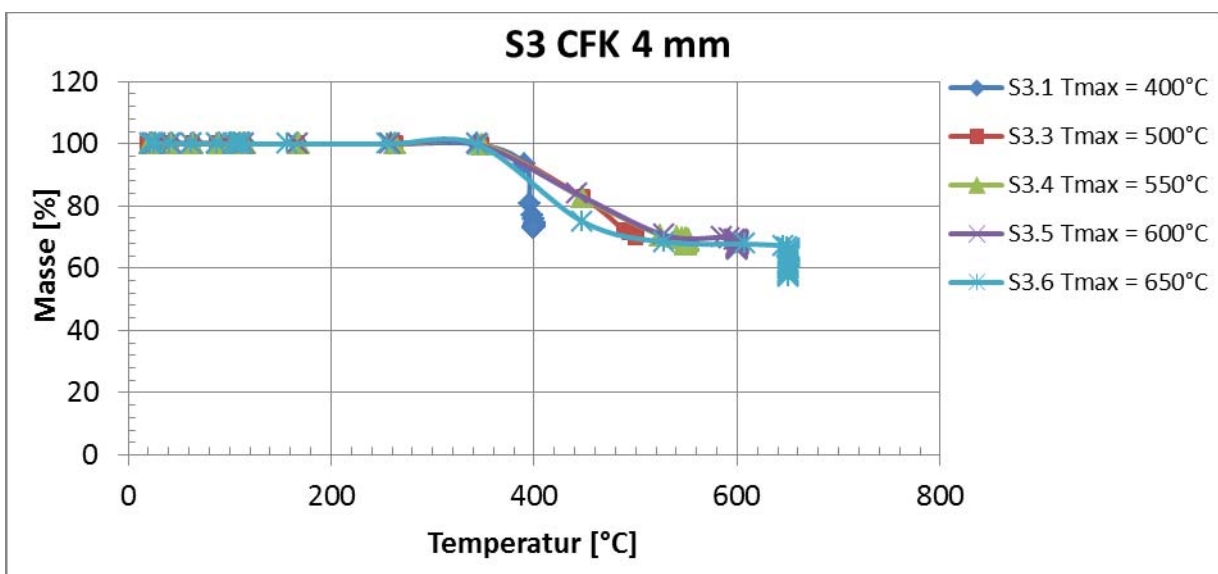


Abbildung 7-19: TGA Versuchsreihe S3 – CFK 4 mm

7.7.4 Einzelfaserzugversuche an pyrolysierten Kohlenstofffasern

Im Rahmen der Machbarkeitsstudie wurden Pyrolyseversuche am bifa-Umweltinstitut in einem Muffelofen durchgeführt. Anhand der zuvor ermittelten Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse wird die Pyrolysetemperatur auf 600 °C festgelegt. Wie die TGA zeigt, würde auch eine Pyrolyse bei geringeren Temperaturen zur Zersetzung der Matrix führen. Jedoch soll zunächst die Faserschädigung bei einer hohen Prozesstemperatur untersucht werden. Somit ist es möglich, eine Aussage über den ungünstigsten Fall bei hohen Pyrolysetemperaturen zu treffen. Höhere Temperaturen lassen sich aufgrund der technischen Gegebenheiten in einem Drehrohrofen der Müllpyrolyseanlage Burgau nicht erreichen.

Für die Ermittlung erster mechanischer Kennwerte und zur Bestimmung der Verweilzeit werden CFK-Platten, wie in Abbildung 7-20 dargestellt in einem mit Stickstoff begasten Muffelofen pyrolysiert. Zunächst werden drei Platten bei 600 °C unter folgenden Prozessbedingungen thermisch behandelt:

- P5_3: Verweilzeit 60 min, Stickstoffbegasung 45 l/min für 60 min
- P5_5: Verweilzeit 120 min, Stickstoffbegasung 45 l/min für 120 min
- P5_6: Verweilzeit 60 min, Stickstoffbegasung 45 l/min für 55 min.

Aufgrund anlagentechnischer Gegebenheiten kann der Kontakt der Kohlenstofffaser mit Sauerstoff während der Versuche nicht ausgeschlossen werden. Besonders beim Einlegen der Probe in den vorgeheizten Ofen lässt sich das Eindringen von Sauerstoff in den Pyrolyseprozess nicht verhindern. Ebenso kommt die auf 600 °C aufgeheizte Kohlenstofffaser bei der Entnahme aus dem Muffelofen mit O₂ in Berührung. Der prinzipielle Versuchsaufbau kann in Abbildung 7-21 eingesehen werden.



Abbildung 7-20: Pyrolyseplatte für Einzelfaserzugversuche (150 mm x 100 mm x 2 mm)

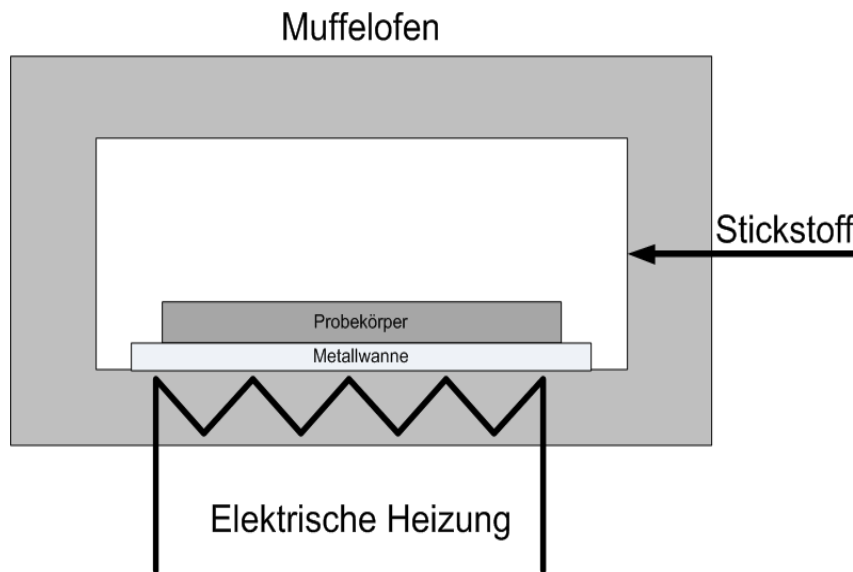


Abbildung 7-21: Schematische Darstellung Muffelofen

Inwiefern die Verweilzeit und die Pyrolysetemperatur einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben, ist anhand von Einzelfaserzugversuchen der pyrolysierten Fasern im Vergleich mit Neumaterial zu ermitteln. Für die Einzelfaserzugversuche werden die thermisch behandelten Lagen des Laminataufbaus vereinzelt und ein für die Prüfung benötigter Roving mittig aus einer Lage entnommen. Die Lagenummerierung ist in Abbildung 7-22 dargestellt. Alle Untersuchungen wurden an Rovings in Kettrichtung durchgeführt, damit eine unter Umständen vorhandene Abweichung der Ergebnisse in Kett- und Schussrichtung auszuschließen ist. Die Messungen erfolgten in Anlehnung an DIN V EN 1007, Teil 4 an einer Zugprüfmaschine der Firma Zwick, Fabrikat Zwicki 1120. Zur Bestimmung des Filamentdurchmessers nach der Zugprüfung wurden die Bruchflächen mittels eines Rasterelektronenmikroskops, wie in Abbildung 7-23 dargestellt vermessen.

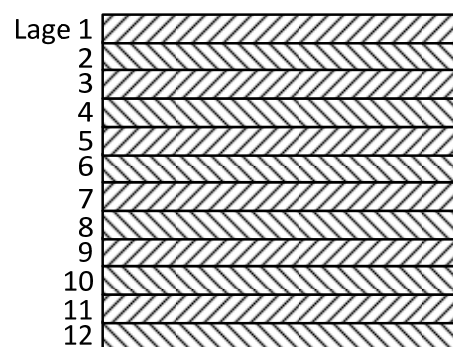


Abbildung 7-22: Laminataufbau Kohlenstofffaserleinwand (0/90)

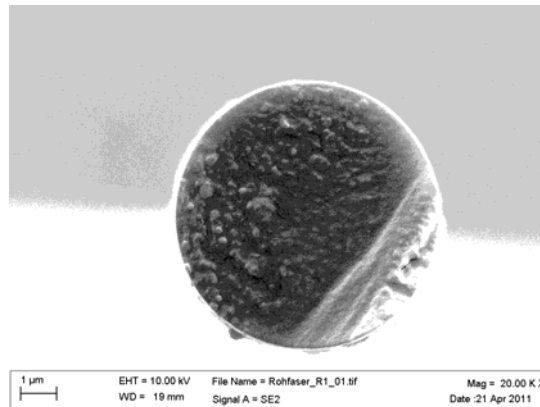


Abbildung 7-23: Filament-Bruchfläche

Anhand der in Abbildung 7-24 dargestellten Ergebnisse wird deutlich, dass es durch die thermische Behandlung der Kohlenstofffasern zu einer Verringerung des Durchmessers der Filamente kommt. Lediglich bei frühzeitigem Abstellen der Stickstoffspülung scheint eine Zunahme des Filamentdurchmessers stattzufinden (siehe V4). Inwiefern hierfür Verbrennungsprozesse aufgrund des erhöhten Sauerstoffanteils oder Pyrolysekoksablagerungen verantwortlich sind, kann ohne weitere Untersuchungen nicht festgestellt werden. Weiterhin weisen die pyrolysierten Filamente der Versuchsreihen V1 bis V4 eine größere Streuung des Durchmessers im Vergleich zu den unbehandelten Referenzfasern R1 auf. Hierbei konnte eine Erhöhung der Standardabweichung von 3,0 % bei R1 auf ca. 4,6 % bei den Serien V1 bis V4 nachgewiesen werden.

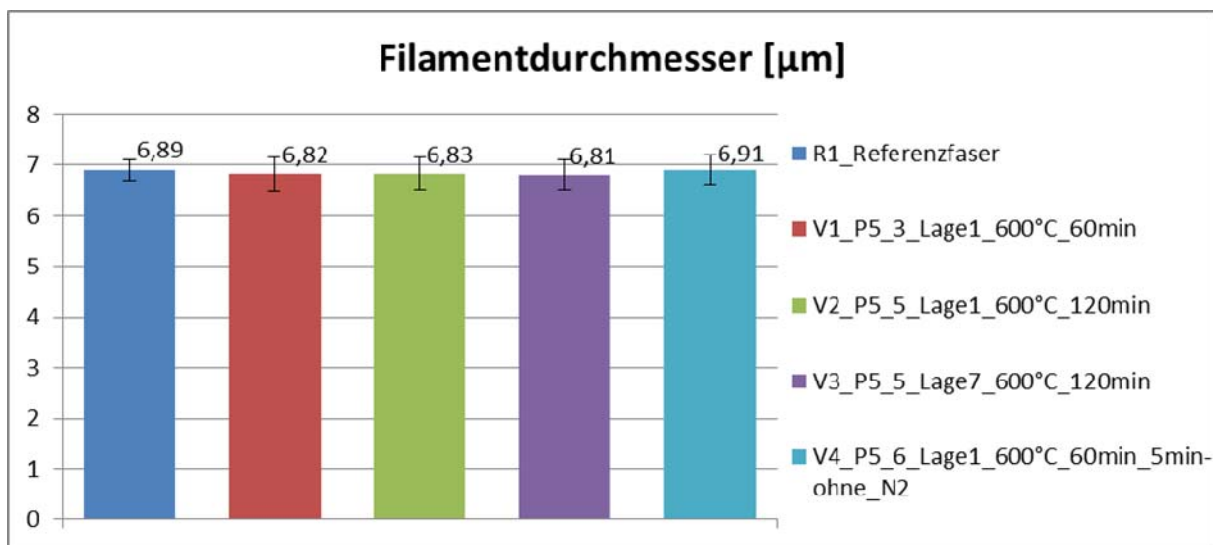


Abbildung 7-24: Filamentdurchmesser

Durch den direkten Vergleich der Zugfestigkeiten der untersuchten Filamente in Abbildung 7-25 wird deutlich, dass sich die Zugfestigkeit im Vergleich zur Referenzfaser R1 nach der

Pyrolyse signifikant verringert. Dies geschieht in Abhängigkeit von der jeweiligen Verweilzeit der Probe im Ofen. Das Ergebnis der Probe V1 deckt sich in etwa mit den Literaturangaben der an der Universität Erlangen durchgeführten Versuchen (vgl. Tabelle 2-1). Der Vergleich der Proben V1 und V2 zeigt deutlich, dass eine längere Verweilzeit zu einer geringeren Zugfestigkeit der Filamente führt. Anhand von ESEM Untersuchungen lassen sich die thermischen Schädigungen der Filamente eindeutig nachweisen. Die Filamentschädigungen der Proben V1 und V2 sind in Abbildung 7-26 und Abbildung 7-27 dargestellt. Weitere ESEM-Aufnahmen können unter Anhang A.3 eingesehen werden. Besonders gravierend fallen die Schäden der Kohlenstofffasern in der Versuchsplatte V2 aus, welche für 120 Minuten pyrolysiert worden sind. Allerdings können auch bei V1 erste Beschädigungen an den Fasern festgestellt werden. Weiterhin ist die verhältnismäßig hohe Zugfestigkeit der Probe V3 hervorzuheben. Diese weist 90 % der Zugfestigkeit der Referenzfaser auf. Da sich die Probe V3 in der siebten Lage des Laminats befand (siehe Abbildung 7-22) kann von einer Abschirmung der Kohlenstofffasern durch die darüber liegenden Laminatschichten ausgegangen werden. Diese schützt die Fasern wahrscheinlich vor schädlichen Einflüssen, wie beispielsweise Sauerstoff, welche sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften der pyrolysierten Filamente auswirken. Zur Überprüfung des Sauerstoffeinflusses auf die mechanischen Eigenschaften wurde die Stickstoffzufuhr bei Probe V4 fünf Minuten vor Zyklusende unterbrochen. Es wird deutlich, dass hierdurch die Filamentschädigung schneller abläuft, da V4 bei halber Verweilzeit annähernd die gleiche Zugfestigkeit wie V2 aufweist.

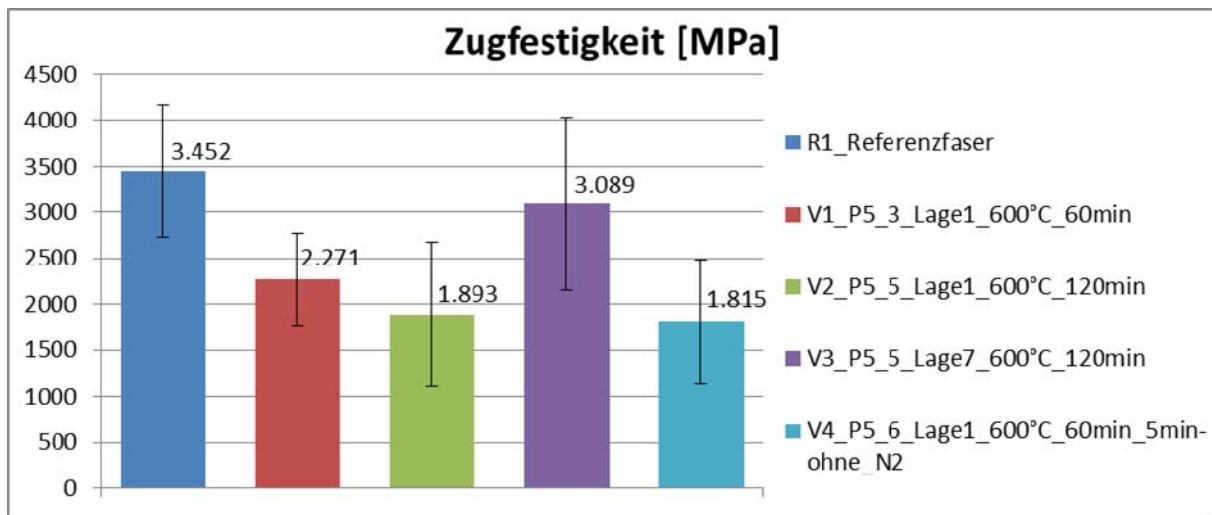


Abbildung 7-25: Zugfestigkeit – Einzelfaserzugversuch

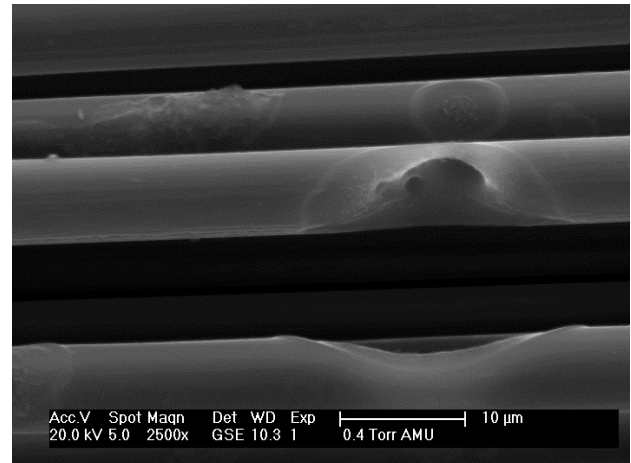
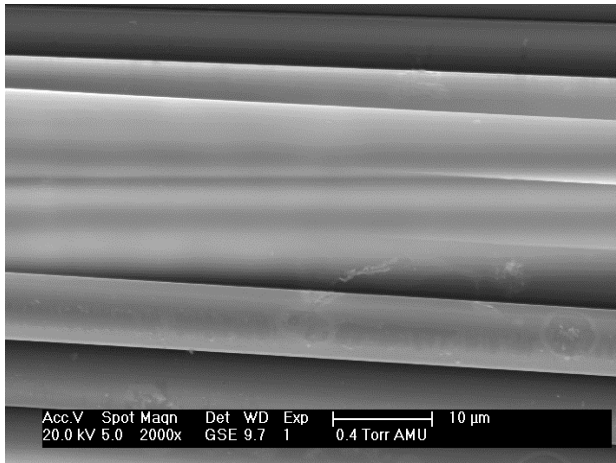


Abbildung 7-26: Filamentschädigung - V1_Lage_1

Abbildung 7-27: Filamentschädigung - V2_Lage_

Betrachtet man die Standardabweichungen der Zugfestigkeitsmessung in Abbildung 7-25, fällt die große Streuung der Messwerte auf. Die Standardabweichung der Referenzfasern beträgt bereits 20 %. Interessant ist auch die Tatsache, dass die Standardabweichung mit zunehmender Pyrolysedauer zunimmt. So weist V1 eine Abweichung von 22 % und V2 bei doppelter Verweilzeit eine Standardabweichung von 41 % auf. Wie zuvor bei der Zugfestigkeit kann auch bei der Standardabweichung eine Verbesserung der Ergebnisse über die Laminatdicke erzielt werden. Die Probenserie V3 weist mit einer Standardabweichung von 30 % eine um 10 % geringere Streuung im Vergleich zu V2 auf.

Ein ähnliches Verhalten in Bezug auf die Verweilzeit der Kohlenstofffaser, den Sauerstoffanteil in der Ofenatmosphäre und der damit verbundenen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Kohlenstofffaser zeigt sich auch bei der Bruchdehnung in Abbildung 7-28.

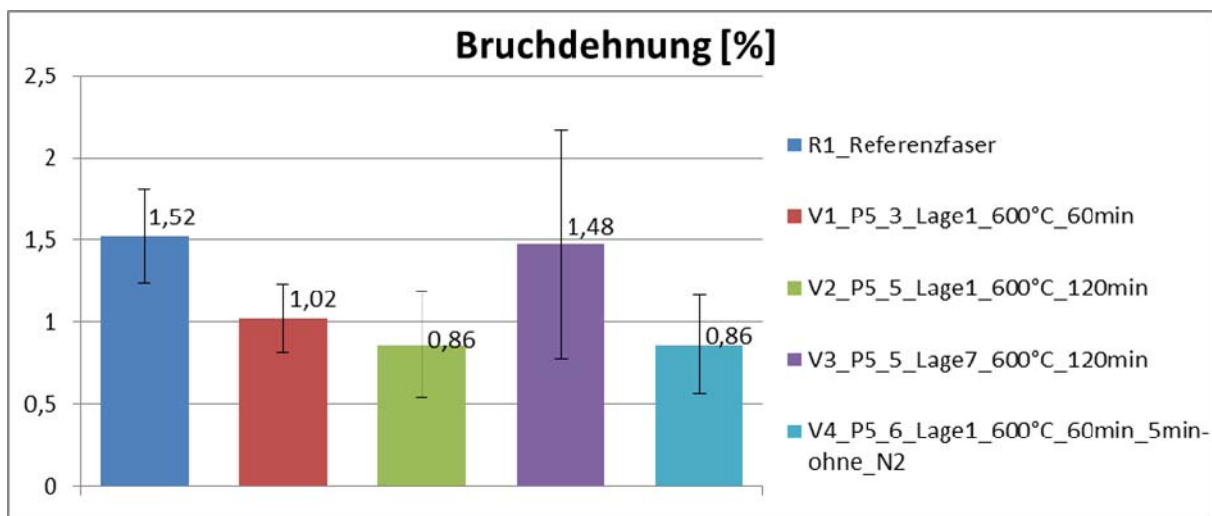


Abbildung 7-28: Bruchdehnung - Einzelfaserzugversuch

Während die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung nach der Pyrolyse um bis zu 50 % geringere Werte aufweisen, bleibt der Elastizitätsmodul der Filamente weitestgehend konstant. Lediglich bei den Proben V2 und V4 zeigen sich geringfügige Verschlechterungen des E-Moduls. Demnach hat die Verweildauer der Proben im Ofen nur einen relativ geringen Einfluss, da der E-Modul der Probe V3 nach 120 Minuten lediglich 2 % unter dem der Referenzfaser liegt. Wird, wie in Versuch V4, die Stickstoffzufuhr unterbrochen, kann der in den Ofen eindringende Sauerstoff die Fasern schädigen. Jedoch sind die Auswirkungen auf den E-Modul ebenfalls mit ca. 4 % Abweichung zum Referenzwert nicht sonderlich groß.

Eine Untersuchung der im Großversuch an der MPA-Burgau gewonnenen pyrolysierten Kohlenstofffasern wird an dieser Stelle nicht durchgeführt. Aufgrund von fehlenden Referenzkennwerten der behandelten Fasern ist es nicht möglich, Rückschlüsse über die Faserdegradation und die damit verbundene Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften zu ziehen.

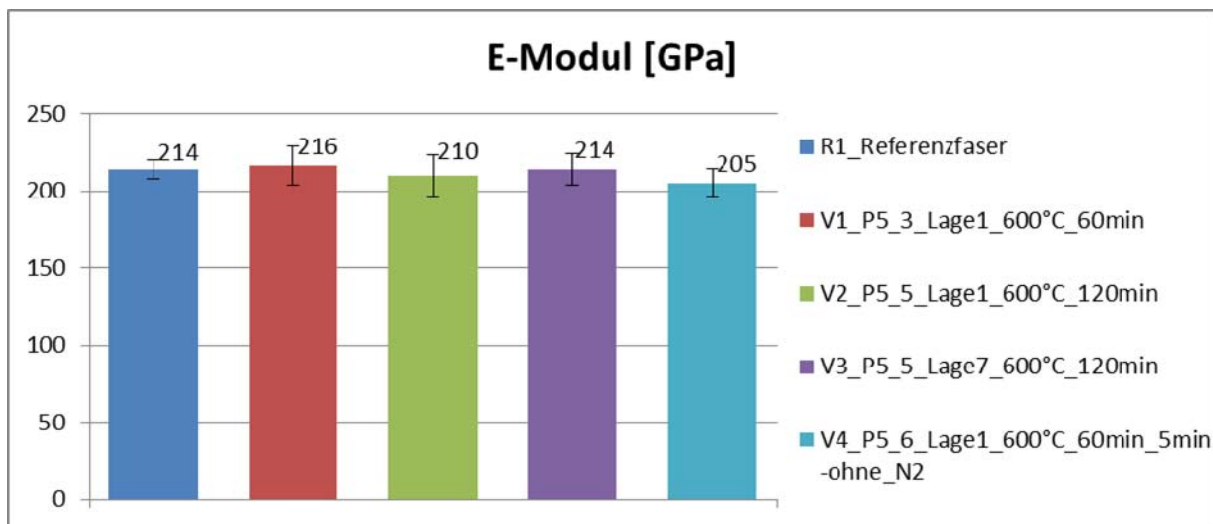


Abbildung 7-29: E-Modul – Einzelfaserzugversuch

7.7.5 Mechanische Kennwertermittlung an CFK-Prüfkörpern

Aus den gefertigten Referenzlaminaten sowie reinfiltrierte Platten mit rC-Faserhalbbeugen werden gemäß der

- DIN EN ISO 527-4 »Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 4: Prüfbedingungen für isotrop und anisotrop faserverstärkte Kunststoffverbunde« und
- EN ISO 14130 »Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit nach dem Dreipunktverfahren mit kurzem Balken «

die entsprechenden Kennwerte ermittelt. In diesem Kontext ist festzuhalten, dass alle Prüfungen bei Normklima, d.h. Prüftemperatur bei 23 ± 2 °C und Prüffeuchte bei 50% r.F. durchgeführt werden. Einflussuntersuchungen auf hot/wet werden aus zeitlichen und finanziellen Randbedingungen innerhalb dieser Studie nicht untersucht. Ziel dieses Vorhabens ist

die Durchführung eines ersten Screenings, um die prinzipiellen Einflüsse einer Pyrolyse-Behandlung aufzeigen zu können. Aus diesem Grund wird auch für die Definition des Probenprogramms jeweils eine repräsentative Kenngröße für die Charakterisierung faserdominierter Eigenschaften (d.h. Zugprüfung) und zum Aufzeigen möglicher Schichtedegradationen (ILS-Prüfung) gewählt.

Es wurde für alle Prüfplatten folgender Lagenaufbau umgesetzt: $[0^\circ/90^\circ // 0^\circ/90^\circ // 0^\circ/90^\circ // 0^\circ/90^\circ // 0^\circ/90^\circ // 0^\circ/90^\circ]$ sym. Es ist festzuhalten, dass alle Zugprüfungen in Anlehnung an DIN EN ISO 527-4 mit einer Universalprüfmaschine der Fa. Schenk-Trebel RM 250 unter Verwendung einer 250 kN Kraftmessdose durchgeführt worden sind. Für die Messung der Zugdehnung, welche für die Bestimmung des E-Moduls erforderlich ist, wurden Dehnungsmessstreifen (DMS) des Typs 1-LY11-6/120 der Firma Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH (HBM) eingesetzt. Des Weiteren ist hervorzuheben, dass alle dargelegten Ergebnisse der Zugfestigkeiten und Steifigkeiten auf einen Faservolumengehalt von 60% normiert worden sind, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen.

Für die Ermittlung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeiten nach EN ISO 14130 wurde eine Universalprüfmaschine der Fa. Zwick Roell unter Verwendung einer 50 kN-Kraftmessdose genutzt.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass abweichend zu den o.g. Normen, welche eine gültige Probenanzahl von mindestens 5 vorschreiben, zur Sicherstellung einer aussagefähigen Statistik je Fertigungslos, für die Zugprüfung mindestens 6 Proben und für die ILS-Prüfung mindestens 10 Proben geprüft worden sind. Darüber hinaus besteht jede Prüfserie aus drei Fertigungslosen. Diese Vorgehensweise ist, unabhängig vom Zustand der Faserhalbzeuge (d.h. Neufaser oder rCF), zwingend erforderlich, um für die verwendeten Strukturwerkstoffe die herstellungs- und materialbedingten Standardabweichungen bzw. Streuungen aufzeigen zu können.

7.7.6 Ergebnisse mech. Kennwertermittlung CFK-Referenzprobekörper

Zugprüfung in Anlehnung an DIN EN ISO 527-4

In Anlehnung an die o.g. Norm wurden pro Fertigungslos (d. h. pro Laminat) 7 Probekörper des Typs 3 für die Bestimmung der Zugfestigkeit und des E-Moduls entnommen und geprüft, wobei mindestens 6 gültige Proben für die Auswertung herangezogen worden sind. In diesem Kontext ist zu betonen, dass teilweise Proben beispielsweise aufgrund fehlerhafter Signale der DMS oder auch wegen Versagen an den Krafterleitungselementen aus der Wertung genommen werden mussten.

Um die spezifische, produktionsbedingte Anisotropie des verwendeten textilen 12k-Faserhalbzeuggewebes aufzeigen zu können, wurden die Zugprüfkörper sowohl aus der Kett- als auch aus der Schussrichtung der Faserverstärkung entnommen und geprüft. Auch wenn aufgrund der vorliegenden Faserarchitektur (d.h. Leinwandgewebe) keine typische Vorzugsrichtung zu identifizieren ist, müssen insbesondere im Hinblick auf die Reproduzierbarkeitsuntersuchungen, die Ermittlungen der materialbedingten Schwankungen und dem Vergleich mit den reinfiltrierte rCF-Platten fundierte Basiskennwerte ermittelt werden, die eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse ermöglichen. Abbildung 7-30 zeigt hierbei die Zugfestigkeiten in Abhängigkeit der Prüfrichtung für die Referenzproben, wobei in Schussrichtung um ca. 1,7 % geringere Festigkeiten als in der Kettrichtung zu verzeichnen sind. In diesem Kontext ist zu betonen, dass die dargelegten arithmetischen Mittelwerte der Zugfestigkeiten aus jeweils mindestens 30 Einzelmessungen (d.h. min. 10 Proben je Prüfserie x 3 Prüflöse) gebildet wurden, die Standardabweichungen betragen für beide Prüfrichtungen ca. 2,6 %.

In analoger Weise ist der Vergleich der gemittelten Steifigkeiten in Abhängigkeit der Prüfrichtung aus Abbildung 7-31 zu entnehmen. Der Mittelwert des E-Moduls in Schussrichtung ist um ca. 5 % geringer als der in Kettrichtung. Die Standardabweichungen, welche jeweils aus 30 Einzelproben ermittelt wurden, betragen hierbei für die Schussrichtung ca. 4,2 % wohingegen für die Kettrichtung Abweichungen von ca. 2,7 % zu verzeichnen sind.

Sowohl die Standardabweichungen als auch die ermittelten Zugfestigkeiten und Steifigkeiten in Abhängigkeit der Prüfrichtung zeigen sehr deutlich, dass eine gute Reproduzierbarkeit vorliegt. Die geringen Unterschiede zwischen den Kennwerten in Schuss- und Kettrichtung korrespondieren ebenfalls mit der Faserarchitektur des verwendeten Leinwandgewebes, welches keine typische Vorzugsrichtung besitzt. Trotz dieser isotropen Ausführung der Kett- und Schussfäden des textilen Faserhalbzeuges können die identifizierten Unterschiede auf produktionsbedingte Randbedingungen während der Faserhalbzeuherstellung zurückgeführt werden. Die höheren faserdominierten Kennwerte in Kettrichtung begründen sich durch vergleichsweise bedingt höhere Faserstreckung der Kettfäden (=Produktionsrichtung).

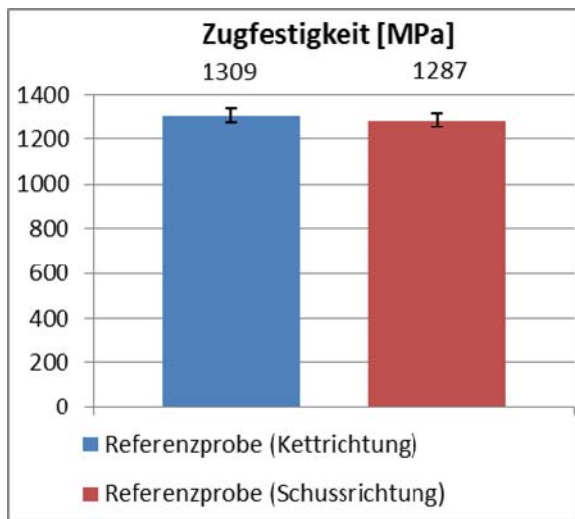


Abbildung 7-30: Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Prüfrichtung für Referenzmaterial

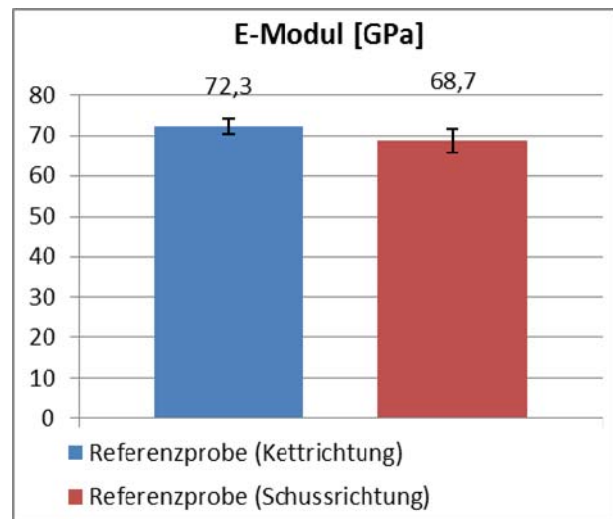


Abbildung 7-31: E-Modul in Abhängigkeit der Prüfrichtung für Referenzmaterial

ILS-Prüfung in Anlehnung an EN ISO 14130

In Anlehnung an die o.g. Norm wurden pro Fertigungslos (d.h. pro Laminat) 12 Probekörper für die Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit aus beiden Prüfrichtungen (d.h. Kett- und Schussrichtung) entnommen und geprüft. Die entsprechenden Ergebnisse für die 3 Fertigungslose sind der Abbildung 7-32 zu entnehmen. Für die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit in Ketttrichtung errechnet sich ein arithmetischer Mittelwert von 42,858 MPa wohingegen der entsprechende Mittelwert für die Schussrichtung 47,682 MPa beträgt. Ein Vergleich dieser Daten macht deutlich, dass in Schussrichtung um ca. 11,3 % höhere ILS-Werte zu verzeichnen sind. Die gemittelten Standardabweichungen (d.h. 3 Prüflose) betragen in Ketttrichtung 4,7 % und in Schussrichtung 1,9 %.

	Interlaminare Scherfestigkeit τ [MPa]	Standardabweichung gemittelt [%]
Ketttrichtung	42,858	4,7
Schussrichtung	47,682	1,9
$\Delta\tau$	11,3 %	

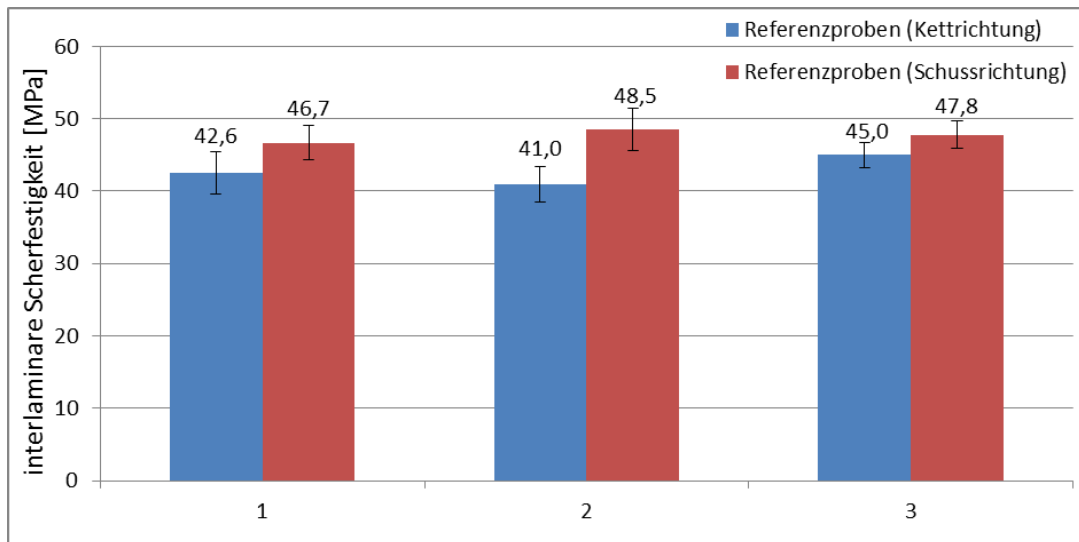


Abbildung 7-32: interlaminare Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Prüfrichtung für Referenzmaterial

7.7.7 Ergebnisse mech. Kennwertermittlung rCFasern

Zugprüfung in Anlehnung an DIN EN ISO 527-4

In analoger Vorgehensweise zu den Referenzproben wurden auch die aus den recycelten Carbonfaserhalbzeugen und reinfiltrierte Prüflaminaten entnommenen Zugprobekörper bei gleichen Prüfbedingungen getestet. In diesem Kontext ist jedoch festzuhalten, dass die entsprechende Kennwertermittlung (d.h. Bestimmung Zugfestigkeiten und Steifigkeiten) aufgrund des Prüfaufwandes exemplarisch lediglich in Ketrichtung durchgeführt worden ist. Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit wurden ebenfalls 3 Prüflose mit jeweils 12 Prüfkörpern (d.h. insgesamt 36 Proben) untersucht. Aus Abbildung 7-33 ist eine Gegenüberstellung der Zugfestigkeiten für die Pyrolysefasern und Referenzfasern in Ketrichtung zu entnehmen. Hieraus wird sehr deutlich, dass die Pyrolyse-Behandlung einen signifikanten Einfluss auf die faserdominierenden Eigenschaften hat. Die Zugfestigkeit (gemittelter Wert über drei Prüfserien) der pyrolysierten Carbonfasern weist eine um ca. 55 % geringere Zugfestigkeit als das entsprechende Referenzmaterial auf. Allerdings ist hierbei festzuhalten, dass relativ hohe Standardabweichung bis ca. 19 % zwischen den unterschiedlichen Prüfserien für die rC-Fasern identifiziert werden konnten, während bei den Referenzproben die entsprechende Standardabweichung bei ca. 2,6 % lag. Die individuellen Standardabweichungen der einzelnen Prüfserien liegen jedoch zwischen 5 % bis 8 %. Mögliche Ursachen für diese Abweichungen können beispielsweise durch den nach der Pyrolyse erforderlichen Vereinzlungsprozess bzw. dem grundsätzlichen Handling sein, wodurch ein Verzug der rC-Faserhalbzeuge nicht ausgeschlossen werden kann. Des Weiteren sind mögliche Temperaturschwankungen während des Pyrolyseprozesses im Haubenofen zu nennen, welche durch die prozessbedingte Anordnung des Probenmaterials herrühren können.

Die eindeutige Identifikation der charakteristischen Stellgröße für die hohen Standardabweichungen zwischen den unterschiedlichen Prüferien erfordert jedoch eine entsprechende Versuchsreihe, welche innerhalb dieser Vorhabenlaufzeit nicht durchgeführt werden konnte.

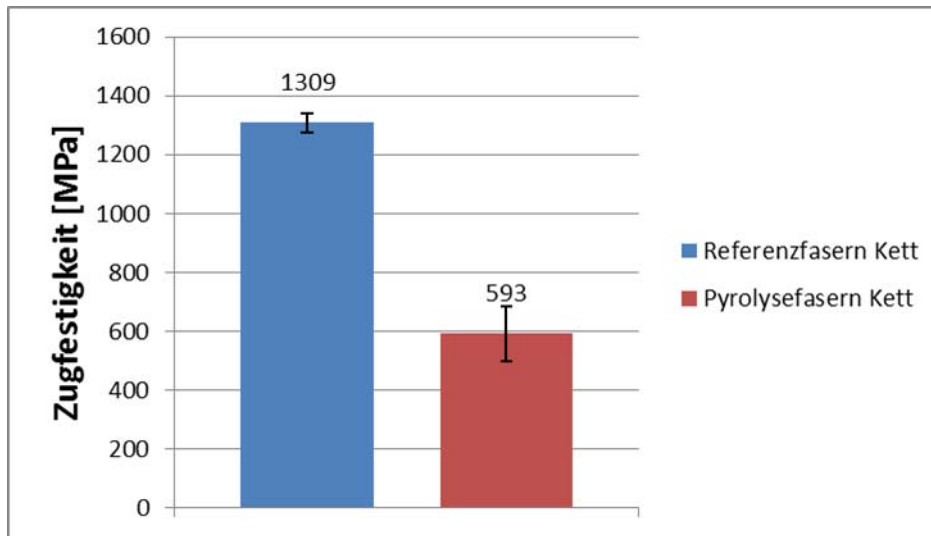


Abbildung 7-33: Vergleich der Zugfestigkeiten zwischen Referenzfasern und Pyrolysefasern

Bei einem Vergleich der reinfiltrierte Probekörper mit den Referenzkennwerten in Abbildung 7-34 wird deutlich, dass ein um ca. 5 % geringerer E-Modul (arithmetischer Mittelwert aus 3 Prüflösen mit jeweils mindestens 6 Prüfkörpern) resultiert. Im Unterschied zu den bereits aufgezeigten Zugfestigkeiten ist hier eine Standardabweichungen zwischen den Prüferien von ca. 5,7 % zu verzeichnen, wohingegen die individuellen Abweichungen ebenfalls zwischen 2,4 bis 8 % liegen.

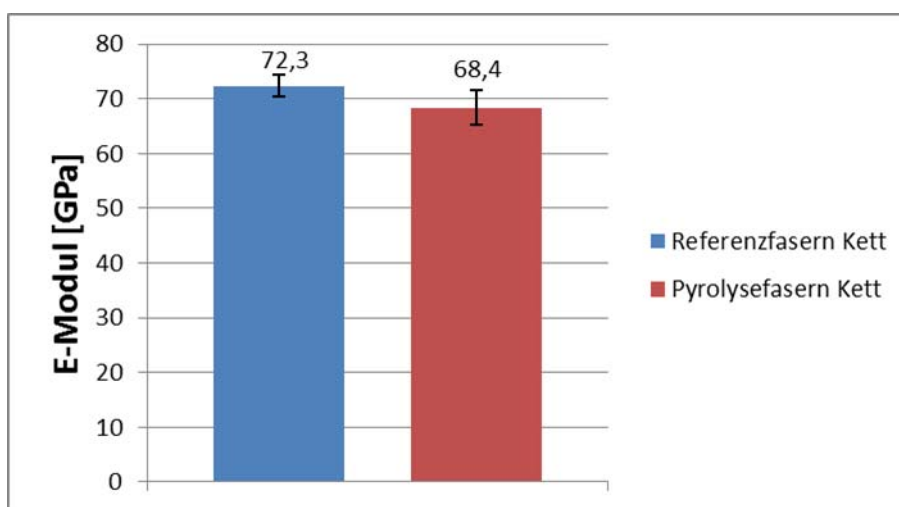


Abbildung 7-34: Vergleich des E-Moduls zwischen Referenzfasern und Pyrolysefasern

ILS-Prüfung in Anlehnung an EN ISO 14130

In analoger Vorgehensweise zu den Referenzproben wurden auch aus dem reinfiltrierte Plattenmaterial jeweils mindestens 12 Proben in Kett- und Schussrichtung entnommen und geprüft. Um entsprechende Reproduzierbarkeitsuntersuchungen durchführen zu können, sind ebenfalls 3 Prüflose untersucht worden. In diesem Kontext geht ein Vergleich der interlaminaren Scherfestigkeiten aus Abbildung 7-35 hervor, wobei in Konsistenz zu den Referenzproben ebenfalls höhere Kennwerte in der Schussrichtung zu identifizieren sind. Allerdings sind diese Unterschiede in den interlaminaren Scherfestigkeiten zwischen der Kett- und Schussrichtung deutlich geringer als die entsprechenden Referenzprüfkörper. Während bei letzt genanntem Probenprogramm der Unterschied der interlaminaren Scherfestigkeiten bei ca. 11,3 % lag, ist im arithmetischen Mittel bei den reinfiltrierte Prüfkörpern in Schussrichtung eine um ca. 4 % höhere interlaminare Scherfestigkeit zu verzeichnen. Die gemittelten Standardabweichungen betragen in Kettrichtung ca. 8,5 % und in Schussrichtung ca. 6,2 % unter Berücksichtigung aller Prüflose. Im Unterschied zu dem Referenzprobenprogramm sind deutlich größere Schwankungen der Kennwerten zu verzeichnen.

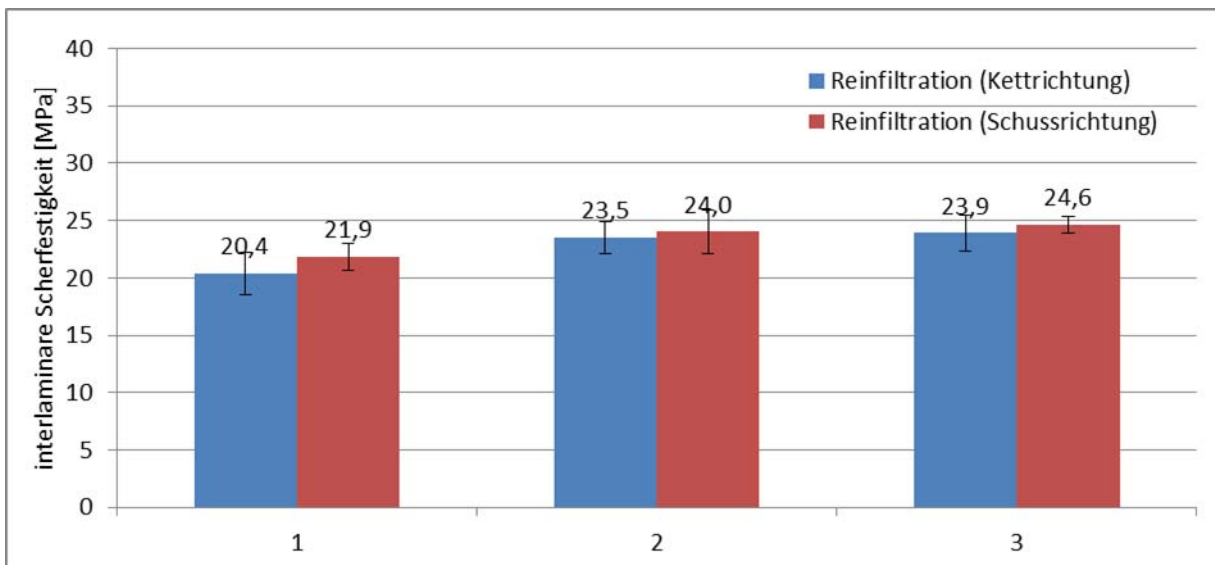


Abbildung 7-35: interlaminare Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Prüfrichtung für reinfiltrierte rC-Faserhalbzeuge

Zur besseren Übersicht werden die gemittelten Werte der ILS-Prüfung für die reinfiltrierte Prüfkörper mit den Ergebnissen des Referenzprobenprogramms in den Abbildung 7-36 gegenübergestellt, wobei eine Aufteilung gemäß der Prüfrichtung des Faserhalbzeuges in Kett- und Schussrichtung erfolgt.

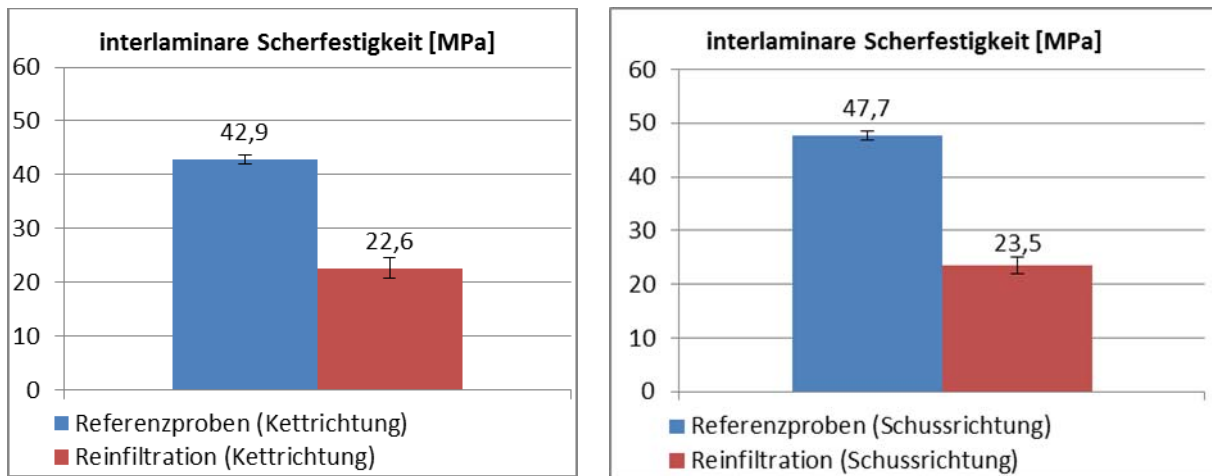


Abbildung 7-36: interlaminare Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Prüfrichtung für reinfiltrierte rC-Faserhalbzeuge

Für die Ketrichtung resultiert hierbei eine um ca. 47,3 % und für die Schussrichtung eine um ca. 50,7 % geringere interlaminare Scherfestigkeit im Vergleich zu den jeweiligen Referenzprüfkörpern.

7.7.8 Auswaschversuche Pyrolysekoks

Aufgrund des Pyrolyseprozesses ist die Anhaftung von Pyrolysekoks an den Kohlenstofffasern nicht auszuschließen. Es ist davon auszugehen, dass diese Verunreinigung einen negativen Einfluss auf die Faser-Matrixhaftung haben kann. Wie Abbildung 7-37 zeigt, könnte der auf den Fasern befindliche Pyrolysekoks die Kraftübertragung zwischen den Filamenten und der Matrix verschlechtern. Im Extremfall wäre es möglich, dass keine Kraft zwischen den Filamenten und der Matrix übertragen wird, da der Pyrolysekoks wie eine Gleitschicht wirken könnte. Damit eine erste Abschätzung dieses Effektes erfolgen kann, werden pyrolysierte Kohlenstofffasern in einem Ultraschallbad gereinigt und anschließend reinfiltriert. Die somit hergestellten Platten sind hinsichtlich ihrer interlaminaren Scherfestigkeit zu untersuchen, um hieraus Rückschlüsse auf die Faser-Matrixhaftung ziehen zu können.

Um eine gleichmäßige Reinigung der pyrolysierten Kohlenstofffasern zu gewährleisten, wurden die einzelnen Lagen des Laminats separat, wie in Abbildung 7-38 dargestellt, im Ultraschallbad behandelt. Die pyrolysierten Platten bestehen aus jeweils 12 Lagen Kohlenstofffasergewebe. Jede dieser Lagen wurde für fünf Minuten im Ultraschallbad gereinigt. Um eine Aussage über den Einfluss des verwendeten Reinigungsmediums treffen zu können, wurde der Versuch mit unterschiedlichen Reinigungsmitteln durchgeführt. Hierfür kamen folgende Stoffe zum Einsatz:

- Destilliertes Wasser
- Isopropanol

- Aceton



Abbildung 7-37: Pyrolysekoks auf rC-Faser

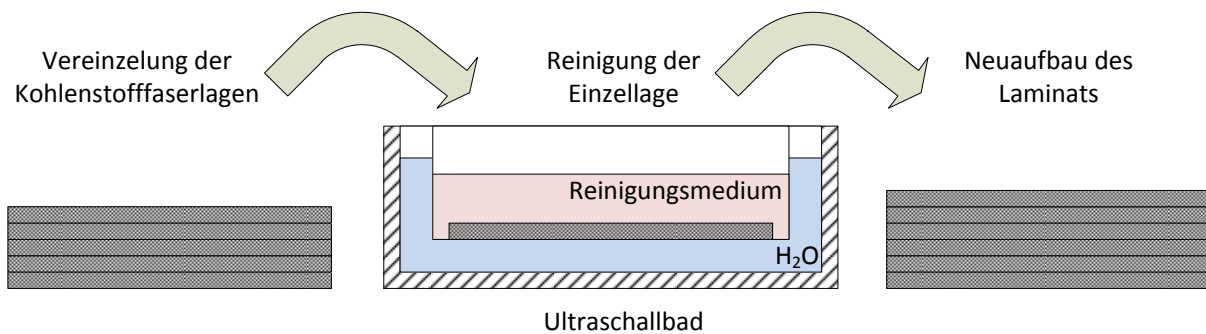


Abbildung 7-38: Ultraschallreinigung der pyrolysierten Kohlenstofffasern

Nach der Reinigung und Trocknung der Kohlenstofffasern können diese erneut infiltriert und hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Der direkte Vergleich in Abbildung 7-39 der reinfiltrierte Platten mit den Referenzproben zeigt eine um ca. 50 % geringere interlaminare Scherfestigkeit. Betrachtet man hingegen die interlaminare Scherfestigkeit der im Ultraschallbad gereinigten Fasern, lässt sich eine deutliche Steigerung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zur ungereinigten Pyrolysefaser erkennen. Durch diese Behandlung der Fasern konnten zwischen 63 – 70 % der Ausgangswerte der Referenzprobe erzielt werden. Somit kann durch die Reinigung der Fasern die interlaminare Scherfestigkeit des Recyclingfaserverbundwerkstoffs um bis zu 20 % verbessert werden. Weiterhin fällt auf, dass die besten Ergebnisse bei der Reinigung mit destilliertem Wasser erzielt wurden. Die interlaminare Scherfestigkeit bei der Verwendung aggressiverer Reinigungsmittel wie Aceton und Isopropanol scheint schlechter zu werden.

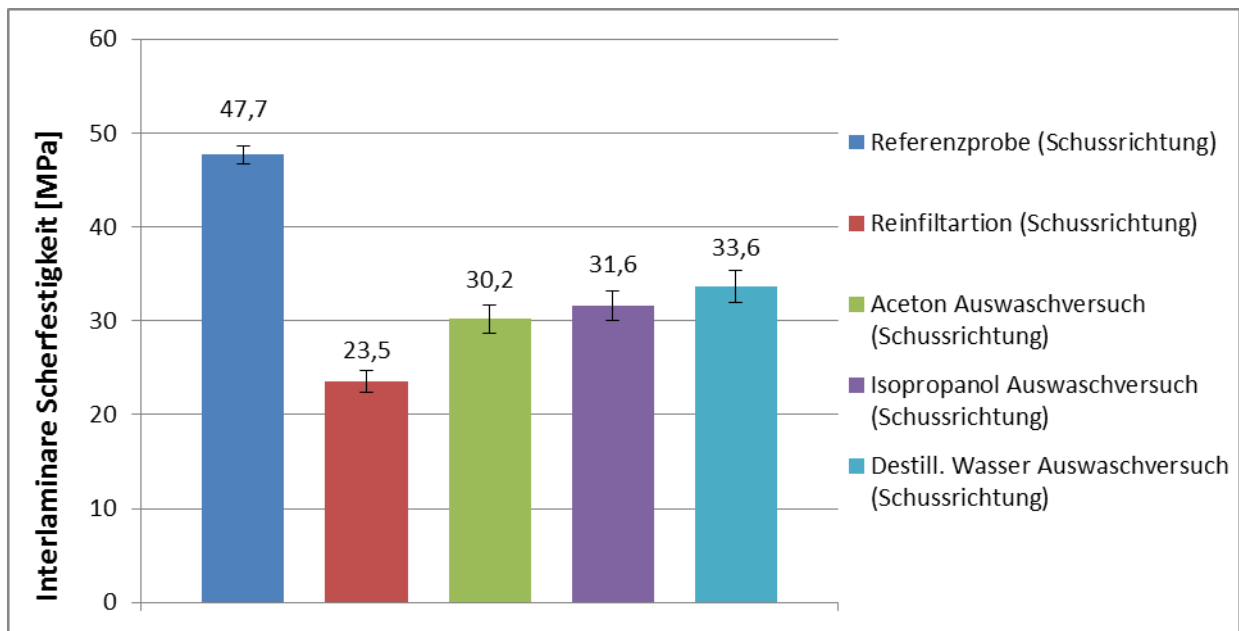


Abbildung 7-39: Einfluss der Auswaschversuche auf die interlaminare Scherfestigkeit

8 Die Müllpyrolyseanlage Burgau: Ist-Zustand¹⁰

8.1 Das Verfahren

Die Müllpyrolyseanlage (MPA) Burgau verfügt über zwei parallel betriebene Schweltrommeln identischer Größe zur thermischen Behandlung von Haus-, Sperr-, hausmüllähnlichem Gewerbemüll sowie Klärschlamm. Die Gesamtanlage ist auf eine Durchsatzleistung von 6 t/h Abfall (3 t/h je Schweltrommel) genehmigt. Abhängig vom Heizwert des Inputs sind tatsächlich maximal 4 t/h möglich.

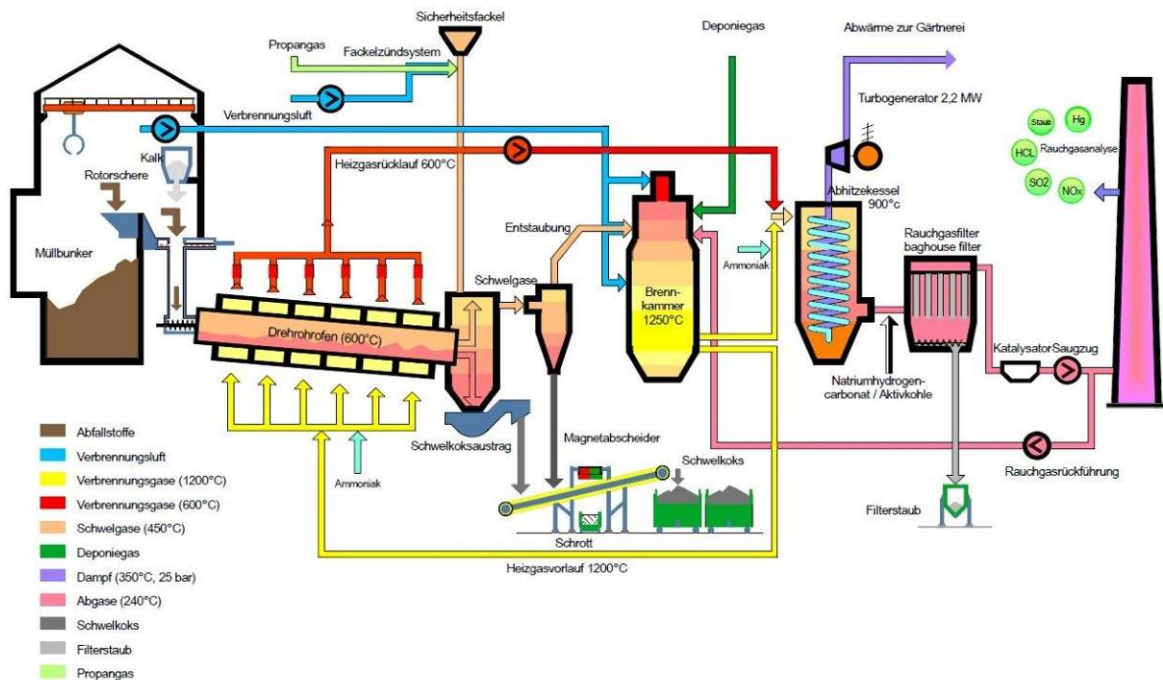


Abbildung 8-1: Verfahrensfließbild MPA Burgau

Die angelieferten Abfälle werden zunächst verwogen, nach ihrer Abfallart, –menge und –herkunft registriert und anschließend in den Großmüllbunker entleert. Hieraus werden die Abfälle mit Hilfe eines Krans aufgenommen und in eine Rotorschere zur Zerkleinerung aufgegeben. Anschließend verlassen die zerkleinerten Abfälle die Rotorschere über eine Schur durch die Öffnung in der Bunkerwand in den Feinmüllbunker. Der Feinmüll wird mit einem Kran aufgenommen und über zwei Trichter mit Förderschnecken taktweise zu den Schweltern geschleust.

¹⁰ <http://kaw.landkreis-guenzburg.de/abfallentsorgungsanlagen-burgau.html>

Um die während des Verschmelzungsprozesses entstehenden sauren Schadstoffe wie z.B. Schwefeldioxid oder Chlor- und Fluorwasserstoff zu binden, wird an den Füllschächten der Eintragsschleusen mittels Dosierschnecken ca. 1,5 % Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zudosiert. Über Stopfschnecken werden die mit Kalksteinmehl konditionierten Abfälle in die Schweltrommeln transportiert.

In den zwei indirekt mit Abgas beheizten Drehtrommeln (Durchmesser 2,20 m, Länge 20 m), werden die Abfälle unter Luftausschuss in einem Temperaturbereich von 470 °C bis 500 °C verschwelt. Die Verweilzeit der Abfälle in den Drehtrommeln beträgt bei einer Drehgeschwindigkeit von 1,5 Umdrehungen pro Minute ca. 45 Minuten.

Um eine indirekte Beheizung zu ermöglichen, ist jede Schweltrommel mit einem ausgemauerten Gehäuse umgeben. Dieses ist in sechs unabhängig voneinander regelbare Heizzonen unterteilt. An den Außenwänden der Schweltrommel herrschen Temperaturen von ca. 500 °C bis 650 °C. Um den Austritt von Schwelgasen zu vermeiden, werden die Schwelner im Unterdruck betrieben.

Beide Schweltrommeln werden von einem Gehäuse abgeschlossen, in dem der Austrag und die Trennung der gasförmigen und festen Pyrolyseprodukte erfolgen. Der feste Pyrolyserückstand (Schwelkoks) wird über den Nassentschlacker und ein nachfolgendes Gurtfördersystem in Container-Mulden abgeführt. Vor dem Abwurf in die Containermulden erfolgt eine Entschrottung mit einem Magnetabscheider.

Im Kopfbereich des Austragsübergehäuses werden die kohlenstoffhaltigen sowie staubbeladenen Pyrolysegase abgezogen und anschließend über Heißgaszyklone entstaubt. Dieser Zyklonstaub wird über Doppelpendelklappen und Kühlschnecken ausgetragen.

Das entstaubte Pyrolysegas aus beiden Schwelern wird in einer Brennkammer unter Luftzugabe mit einem Luftüberschuss von 1,3 bis 1,5 bei einer Temperatur von ca. 1.250° C verbrannt. Die benötigte Verbrennungsluft wird aus dem Müllbunker entnommen. Diese Bunkerabsaugung dient hierbei gleichzeitig zur Vermeidung von Geruchsbelästigungen. Zusätzlich zum Pyrolysegas wird in der Brennkammer Deponiegas aus der angrenzenden Deponie verbrannt.

Die aus der Brennkammer austretenden Verbrennungsabgase werden in zwei Stränge aufgeteilt. Ein Teil der Verbrennungsabgase wird über Strang 1 in die Heizkammern der Schwelner zurückgeführt und dient zur indirekten Beheizung der Schweltrommeln. Dabei kühlen die Abgase auf ca. 600 °C ab. Über Strang 2 werden das überschüssige Abgas sowie die Heizgase in einen Abhitzeessel und einen Economizer zur Nutzung der Restenergie abgeführt. Der Abhitzeessel besitzt eine Auslegungsdampfleistung von 12 t/h bei 25 bar und 400 °C. Die Verbrennungsabgase werden hier abhängig vom Lastanfall von ca. 800 °C auf ca. 350 °C abgekühlt. Mittels einer Dampfturbine mit gekoppeltem Generator ($P_{el} = 2,2 \text{ MW}$) wird elektrische Energie erzeugt. Die entstehende Kondensationswärme wird nebenbei zur Beheizung einer benachbarten Gärtnerei genutzt.

8.2 Abgasreinigung

Die Abgasreinigungsanlage für die Verbrennungsabgase ist als zweistufiges, abwasserfreies Verfahren ausgeführt. Sie verfügt über eine Entstickungseinrichtung und einen Flugstromreaktor mit Gewebefilterabscheider. Die Entstickungsanlage zur Verminderung der im Abgas enthaltenen Stickoxide arbeitet nach einem innovativen Verfahren unter Einsatz einer Kombination aus SNCR (selektive nichtkatalytische Reduktion) - und SCR (selektive katalytische Reduktion) – Technologie. Die Eindüsung einer Harnstofflösung in das heiße Abgas erfolgt über zwei Zerstäuberlanzen je Schweler im Bereich der Heizgasleitungen sowie über eine Lanze im Abgaskanal vor dem Abhitzeessel. Zwischen den im Abgas vorhandenen Stickstoffoxiden und dem aus dem Harnstoff durch Hydrolyse gebildeten Ammoniak finden im Temperaturbereich von ca. 900° C bis 950° C Reaktionen statt, bei denen die Stickstoffoxide zu Stickstoff und Wasserdampf reduziert werden.

Die aus den Heizkammern austretenden Gase werden mit dem überschüssigen Abgas aus der Brennkammer vereint und über den Abhitzeessel den weiteren Abgasreinigungseinrichtungen zugeführt. Durch Zugabe von Umgebungsluft über Falschlufklappen werden die den Kessel verlassenden Abgase vor Eintritt in die Flugstromadsorber/Gewebefilter-Stufe zunächst in Abhängigkeit von der vorherrschenden Abgastemperatur auf eine zulässige Eintrittstemperatur für den Gewebefilter abgekühlt.

Zur Abscheidung von sauren Schadgasen (Fluor-, Chlorwasserstoff, Schwefeldioxid), gasförmigen Schwermetallen (insbesondere Quecksilber) und organischen Spurenschadstoffen (v. a. polychlorierte Dibenzodioxine und –furane) wird in einem horizontalen Kanal vor dem Gewebefilter Aktivkohle und Natriumhydrogencarbonat in das Abgas eingedüst (Flugstromadsorber-Prinzip). Die Abscheidung der im Abgasstrom mitgeführten Adsorbensmischung erfolgt an den Filterschläuchen eines 4-Kammer-Gewebefilters bei einer Temperatur von ca. 200° C bis 220° C. Der abgeschiedene Gewebefilterstaub wird kontinuierlich ausgeschleust, in einem Tagessilo zwischengespeichert und in Big-Bags abgefüllt.

Die SCR-Stufe der Entstickungsanlage besteht aus einem wabenförmigen Katalysator (mit Vanadiumpentoxid und Wolframtrioxid beschichtetes Titandioxid), der nach dem Gewebefilter und vor dem Saugzug horizontal angeordnet ist. Anschließend durchströmt das Abgas den Katalysator. An dessen Oberfläche werden die Stickstoffoxide aus dem Abgas mit Ammoniak (Schlupf der SNCR-Einheit) und Luftsauerstoff selektiv zu Stickstoff und Wasser katalytisch reduziert. Die aus dem SCR-DeNOx-Katalysator austretenden Gase werden über den Saugzug in den Kamin geführt.

8.3 Shredder

An der MPA Burgau erfolgt die Zerkleinerung des angelieferten Mülls mit Hilfe eines Shredders (Rotorschere) mit variablem Zerkleinerungsgrad. Grundsätzlich ist es möglich, diesen Shredder auch für die Zerkleinerung des angelieferten CFK-Abfalls heranzuziehen. Durch die kleinste Gangbreite der Stopfschnecken von 300 mm muss das Input-Material auf mindestens diese Länge zerkleinert werden. Wichtig ist in diesem Fall jedoch eine ausreichende

Zerteilung von großen Bauteilen auf Stücke handlicher Größe. Maximal können die auf den Shredder aufgegebenen Materialien eine Länge von 2,0 Metern besitzen. Des Weiteren sollten in den aufgegebenen Bauteilen keine Metallteile mit einer Stärke größer 3 mm vorhanden sein. Metalle geringerer Stärke stellen nach den bisherigen Erfahrungen aus dem Anlagenbetrieb kein Problem dar.

9 Großversuch an der MPA

Um die Übertragbarkeit der in den durchgeführten Technikumsversuchen ermittelten Ergebnisse auf einen CFK-Betrieb der MPA Burgau zu überprüfen, befindet sich ein Großversuch an der Anlage in Planung. Um dabei einen möglichst realitätsnahen Betrieb der Anlage zu erreichen, wurde zusammen mit dem Anlagenbetreiber eine Probenmenge von 10 t – 20 t festgelegt. Als Inputmaterial sollen ausgediente Bauteile sowie ausgehärtete Ausschussteile oder Produktionsreste dienen. CFK-Bauteile besitzen eine eher geringe Dichte und relativ geringe Wandstärken. Für eine Menge von 10 t – 20 t Material entsteht entsprechend ein nicht unerheblicher Aufwand bezüglich Logistik und Lagerung der Abfälle.

Um diese Mengen für den Großversuch ansammeln zu können wurde mit den beteiligten Industriepartner intensiv geprüft, welche Abfallmengen bis zum geplanten Versuchstermin Ende März mit welchem Aufwand nach Burgau an die Anlage geliefert werden können. Die Firma Premium Aerotec verfügt auf dem Werksgelände über mehrere ausgediente Bauteilformen aus CFK, welche für den Anlagenversuch bereitgestellt werden können. Die RESO GmbH verfügt über eine Vielzahl an Kontakten in die Papierindustrie. Dort fallen regelmäßig Papierwalzen aus CFK-Material an, die während Wartungs- und Revisionsarbeiten ausgetauscht werden. Ein großer Transport einer Vielzahl dieser Walzen zur MPA Burgau befindet sich derzeit in Planung. Zwei Walzen wurden bereits an die MPA geliefert und sind dort eingelagert.

Um das angelieferte Material mittels Stopfschnecke in die Schweltrommel fördern zu können, muss dieses zunächst zerkleinert werden. Wie beschrieben ist an der MPA ein Shredder vorhanden. Ein Versuch mit einem CFK-Bauteil hat gezeigt, dass dieser Shredder in der Lage ist, dieses zu zerkleinern. Das Ergebnis des Zerkleinerungsversuches ist in Abb. 5 abgebildet. Die Zerkleinerungsmöglichkeit von Versuchsmaterial ist damit gegeben.



Abbildung 9-1: Im MPA-Shredder zerkleinertes CFK-Bauteil

Die Problematik des Nassentschlackers als Austragsvorrichtung der wiedergewonnenen Fasern kann für den Versuch dadurch gelöst werden, dass die aufschwimmenden Fasern mittels Rechen oder ähnlichem aus dem Nassentschlacker ausgebracht werden. Im Anschluss liegen diese Fasern zunächst nass vor.

Im Voraus der Versuche fand die halbjährliche Anlagenrevision statt, während der auch eine Reinigung der Schweler durchgeführt wurde. So sollte eine mögliche Verunreinigung des Versuchsmaterials durch in der Ofenlinie vorhandenen Pyrolysekoks vermieden werden.

Vor der Zuführung der CFK-Abfälle zur Stopfschnecke mussten diese zunächst in der an der MPA Burgau vorhandenen Rotorschere zerkleinert werden. Die Walzen aus der Papierindustrie konnten jedoch aufgrund ihrer Länge nicht direkt auf die Rotorschere aufgegeben werden. Um diese zunächst vorzuzerkleinern, wurden sie mit der Schaufel einer Laderaupe zunächst längs gespalten und anschließend von der Raupe überfahren (siehe Abbildung 9-2, 9-3).



Abbildung 9-2: Walzenzerkleinerung



Abbildung 9-3: Walzenzerkleinerung

Im Anschluss wurden sie zusammen mit den anderen CFK-Abfällen in der Rotorschere zerkleinert und über einen Schacht der Stopfschnecke zugeführt. Wie sich im Versuchsbetrieb herausstellte, war die im Versuch pro Aufgabe zugeführte Menge an CFK zu groß. Infolgedessen zog die Schnecke zu viel Material ein und fraß sich. Diese Verstopfung konnte nur mittels manuellen Ausräumens wieder gelöst werden (siehe Abbildung 9-4). Die Steuerung der Zuführklappe wurde im Anschluss auf manuellen Betrieb umgestellt, sodass es möglich war, nur eine geringere Menge an CFK-Abfall auf die Schnecke aufzugeben. So war die Stopfschnecke in der Lage, alles Material ohne ein Verstopfen zu fördern.

Nach Durchlaufen des Ofens wurden die Fasern durch den Nassentschlacker ausgetragen (siehe Abbildung 9-5). Hier führte die anfallende Menge an Fasern zu einem Zusetzen des Wasserbeckens, sodass dieses mehrfach entleert und manuell ausgeräumt werden musste.



Abbildung 9-4: Zuführschacht Stopfschnecke



Abbildung 9-5: Materialaustrag am Nassentschlacker

Die gewonnenen Fasern erwiesen sich als ein Stoffgemisch aus C-Fasern verschiedenster Länge sowie anderen Materialien wie Metallen, Glas und Pyrolysekoks (siehe Abbildung 9-6).



Abbildung 9-6: gewonnene C-Fasern

Kontrolle der entstehenden Pyrolysegase

An beiden Versuchstagen mit CFK-Abfällen lagen alle Emissions-Mittelwerte unterhalb der zulässigen Grenzwerte. Es wurden auch keine Abweichungen gegenüber dem Normalbetrieb der Anlage mit Hausmüll registriert. Des Weiteren waren keine Fackelschaltungen zu verzeichnen.

Fazit des Großversuchs

Es hat sich gezeigt, dass die Eintragsvorrichtung Stopfschnecke in der verbauten und betriebenen Art und Weise nicht für einen Dauerbetrieb mit CFK-Abfällen geeignet ist. Durch die Reduzierung der Aufgabemenge war das Problem des Verstopfens der Schnecke zwar in den Griff zu bekommen, jedoch musste hierzu die Automatik der Steuerung der Zuführklappen deaktiviert und auf Handbetrieb umgestellt werden.

Wie sich auch gezeigt hat, war die Verweilzeit im Ofen für Bauteile großer Wandstärke nicht ausreichend lange, wodurch diese noch Matrixrückstände besaßen.

Höchst problematisch stellte sich, wie im Voraus erwartet, der Nassentschlacker zum Austrag der Fasern dar. Hier schwammen die Fasern auf der Wasseroberfläche auf und bildeten nach einer gewissen Zeit eine große Verklumpung, die nur noch nach Ablassen des Wassers händisch entfernt werden konnte. Um einen zuverlässigen C-Faseraustrag zu gewährleisten, sind hier also zwingend Anpassungen bzw. Umbauten zu einem trockenen Austragsystem nötig.

Deutlich wurde auch, dass trotz der Ofenverweilzeit von ca. 90 min. nicht alle Fasern vollständig von Ihrer Matrix befreit sind. Für Bauteile großer Wandstärke muss die Verweilzeit folglich noch nach oben angepasst werden. Die Faserqualität der freigelegten Fasern ist nach erster optischer Beurteilung gut.

10 Strategische und konzeptionelle Lösungsvorschläge zur Modifikation der Müllpyrolyseanlage zum Recycling von CFK

Bei sämtlichen konzeptionellen Untersuchungen zu prinzipiellen Maßnahmen und Veränderungen an der MPA Burgau war darauf zu achten, eine möglichst große Flexibilität bezüglich der Aufbereitung anderer Monochargen zu erhalten bzw. zu schaffen. Dieser Punkt sollte hinsichtlich sämtlicher Überlegungen zur Modifizierung der Anlage Beachtung finden.

10.1 Eintrag / Förderschnecken

Der Eintrag des zerkleinerten Mülls geschieht an jedem Schweler mit Hilfe einer Stopfschnecke. Um ein Eindringen von Umgebungsluft und damit Sauerstoff durch die Schnecke in den Schweler zu vermeiden, müssen die Schneckengänge möglichst dicht mit Müll gefüllt sein. Dies wird durch die Ausführung als Kompressionsschnecke gewährleistet. Die Gangbreite der Schnecke nimmt hier von 350 mm am Anfang auf 300 mm am Ende der Schnecke ab, was zu einer Verdichtung des Materials in der Schnecke führt. Im konventionellen Müllbetrieb ist dies in der Regel gewährleistet. In einem früheren Versuch mit CFK-Material wurde festgestellt, dass die sehr steifen CFK-Bauteile in der Schnecke nicht ausreichend verdichtet werden und somit Hohlräume entstehen. Diese Hohlräume füllten sich mit heißen Gasen aus der Ofenatmosphäre und heizten die Förderschnecke samt Gehäuse stark auf.

Die Förderschnecke ist ausreichend temperaturbeständig und gegen die entstehenden Temperaturen weitestgehend unempfindlich. Sehr ungünstig stellten sich die entstehenden Temperaturen jedoch für das Gehäuse dar. Dieses ist aus konventionellem S235JR+AR-Stahl gefertigt und für die entstehenden Temperaturen nicht geeignet. Im früheren Versuch begann dieses Gehäuse zu glühen und nahm dabei Schaden.

Um eine Beschädigung zu vermeiden, ist als zukünftige Anpassung am Gehäuse eine Wasserkühlung vorzusehen. Als einfache aber effektive Kühlmöglichkeit könnten Kühlschlangen am Gehäuse angebracht werden. Diese laufen mäanderförmig über das Gehäuse und werden von außen aufgeschweißt.

Für den Pilotversuch an der Anlage stellt diese Arbeit jedoch einen zu vermeidenden erheblichen Aufwand dar. Einfacher ist es hier, die Kühlung lediglich durch ein permanentes übergießen bzw. bespritzen des Schneckengehäuses mit Wasser durchzuführen.

10.2 Trommeleinbauten

Die Einbauten in der Pyrolysetrommel, die ein Wenden und gleichmäßiges Durchheizen des Mülls bewirken, müssen auf ihre Eignung für den vorgesehenen Einsatzzweck geprüft werden. Idealerweise geschieht dies durch den an der Anlage geplanten Großversuch. Im Falle einer Nichteignung müssen hier Umbaumaßnahmen in Betracht gezogen werden.

10.3 Austrag / Nassentschlacker

Wie bereits beschrieben geschieht der Austrag der Pyrolyserückstände aus den Drehrohröfen mittels Nassentschlacker. Dieser Nassentschlacker hat hierbei zwei Hauptfunktionen: Er kühlt die Schlacke im Wasserbecken ab und er gewährt einen luftdichten Abschluss der Schweleralmosphäre gegenüber der Außenluft. Die Rückstände wie Pyrolysekoks, Metalle oder andere nichtorganischen Materialien fallen am Ende der Schweltrommel in ein Wasserbecken und sinken in diesem Wasserbecken ab. Am Grund dieses Wasserbeckens läuft ein Schieber, der die Rückstände aus dem Becken nach außen hin ausschleibt. Damit keine Luft über den Entschlacker in den Schweler dringen kann, muss der Pegel der Wasseroberfläche ständig über der Unterkante der Abschlusswand liegen (Siphonprinzip). Nachdem die Fasern den Nassentschlacker verlassen haben, ist, falls nötig, eine Trocknung der Fasern vorzusehen. Die hierfür benötigte Trocknungsenergie kann aus dem Überschuss des Pyrolyseprozesses bezogen werden.

Dass die vorhandene Austragstechnik nicht optimal ist, hat sich während früheren Versuchen mit CFK-Material gezeigt. Hierbei schwammen die Kohlenstofffasern auf und sanken nicht wie erwartet ab. Trotz ihrer Dichte von etwa $1,8 \text{ g/cm}^3$ gegenüber Wasser mit rund 1 g/cm^3 sammelten sich die Fasern aufgrund der Oberflächenspannung des Wassers auf der Oberfläche an und führten so unvermeidbar zu einem Verstopfen des Nassentschlackers. Nur mit Hilfe von Rechen konnte diese Verstopfung wieder entfernt werden.

Die Möglichkeit, die auf die Wasseroberfläche fallenden Fasern von oben mit fein versprühtem Wasser zu benetzen und somit zum Absinken zu bringen, ist aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit des nach oben abziehenden Pyrolysegases nicht möglich. Der größte Teil des eingedüsten Wassers würde hiervon mitgerissen werden und es entstünde ein Brenngas mit einem sehr ungünstigen hohen Wasseranteil. Diese Lösung ist somit schwer bis nicht praktikabel.

Um den Nassentschlacker in der vorhandenen Bauart im CFK-Betrieb der Anlage weiter verwenden zu können, ist die mechanische Ausschleibvorrichtung zu modifizieren. Denkbar wäre z.B. der Einbau eines Gitters oder Ähnlichem, mit dem die auf der Oberfläche schwimmenden Kohlenstofffasern zunächst nach unten gedrückt und anschließend mit dem bereits vorhandenen Schieber nach hinten aus dem Wasserbecken ausgeschoben werden. Die technische Machbarkeit dieses Umbaus ist noch zu prüfen.

Weiter ist eine völlige Neugestaltung der Austragsvorrichtung in Betracht zu ziehen. Als Alternative zum Nassentschlacker könnte ein geeigneter Trockenaustrag installiert werden. Damit würde man dem Problem, dem Aufschwimmen der Fasern auf der Wasseroberfläche, aus dem Weg gehen. Zudem verlassen die Fasern den Drehrohröfen trocken, wodurch keine Vorrichtung zum Trocknen dieser Fasern benötigt wird. Diese trockene Austragsvorrichtung könnte z.B. als Zellradschleuse oder als Förderschnecke ausgeführt werden. Der größte Nachteil einer trockenen Austragsvorrichtung ist der bauartbedingt nicht völlig luftdichte Abschluss des Schwelerrinnenraums gegenüber der äußeren Atmosphäre. Durch das Eintreten von Luft steigt der Sauerstoffgehalt im Drehrohröfen und es kommt zu unkontrollierten Oxi-

dationsvorgängen. Weiterhin werden die Kohlenstofffasern nicht wie im Wasserbad abgekühlt. Gelangen diese heiß an die Umgebungsluft, kann auch hier Nachoxidation auftreten. Mit Hilfe einer von Innen mit Wasser gekühlten Förderschnecke könnte diesem Problem jedoch entgegnet werden.

Der Nassentschlacker als Austragsvorrichtung bei konventionell betriebenen Müllverbrennungsanlagen erfüllt grundlegend zwei Funktionen. Einerseits wird die heiße Schlacke abgekühlt. Andererseits wird der Feuerraum luftdicht abgeschlossen. Auf diese Weise wird das Eindringen von Falschluff durch den Entschlacker infolge des vorherrschenden Unterdrucks in der Brennkammer vermieden.

Wird dieser nun trocken betrieben, müssen diese zwei Funktionen auf einem anderen Weg erreicht werden. Eine dauerhafte Abdichtung des Austragsgehäuses könnte mittels einer Klappenschleuse realisiert werden. Die Kühlung könnte durch eine im Gegenstrom einströmende Falschluff erfolgen. Diese Luft reichert sich mit Staub an. Aus diesem Grund müsste eine Verbindung zur Entstaubungsvorrichtung vorliegen. Auf diese Weise wird der Staub in der Abgasreinigung zusammen mit der bisherigen Flugasche sicher abgeschieden. Demzufolge wäre eine Erhöhung der Flugaschemenge zu verzeichnen.

Die Fa. Martin hat ein weiterführendes Konzept entwickelt, die der Erhöhung der Flugaschemenge sowie der Staubentwicklung entgegenwirkt. Hierbei wird der MARTIN – Entschlacker eingesetzt, dem ein eingehauster Windsichter nachgeschaltet wird. Auf diese Weise werden die Feinschlacke und der Schlackenstaub weitgehend von den gröberen Partikeln abgetrennt.

Das System MARTIN Trockenentschlackung und –sortierung besteht aus den folgenden Komponenten:

- Entschlacker
- Windsichter
- Staubabscheider
- Luftsystem

Der Betrieb des Entschlackers erfolgt ohne Wasser. Die somit trockene Schlacke wird direkt dem Windsichter zugeführt, der unter dem Einfluss der Schwerkraft und Vibration die Schlacke weitertransportiert. In mehreren Stufen wird die anfallende Schlacke durch Windsichtung in drei Produktströme aufgeteilt:

- Grobschlacke
- Feinschlacke
- Staubanteil (< 4mm)

Ein Gehäuse umfasst die Zone der Windsichtung. In diesem Bereich herrscht Unterdruck, der durch den Lufthaushalt reguliert wird. Dadurch wird verhindert, dass weder Falschluff in den Feuerraum noch Staub ins Kesselhaus gelangen kann. Die nun gewonnene Grobschla-

cke verlässt den Windsichter während die Abluft dem Staubabscheider (z.B. Zyklon) zugeführt wird, in dem die Feinschlacke abgetrennt wird.¹¹

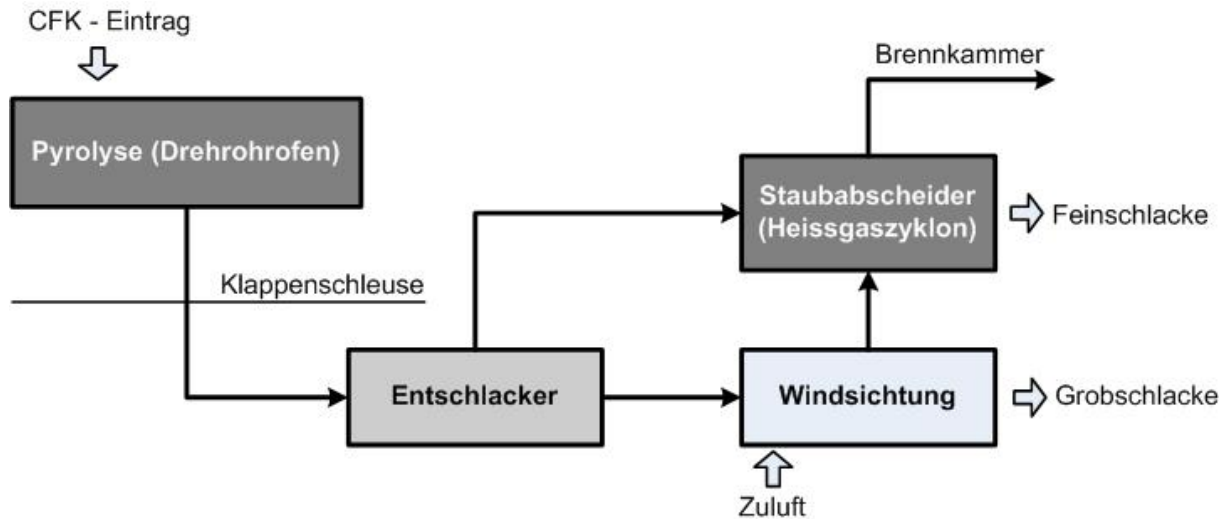


Abbildung 10-1: schematischer Aufbau des CFK-Recyclings

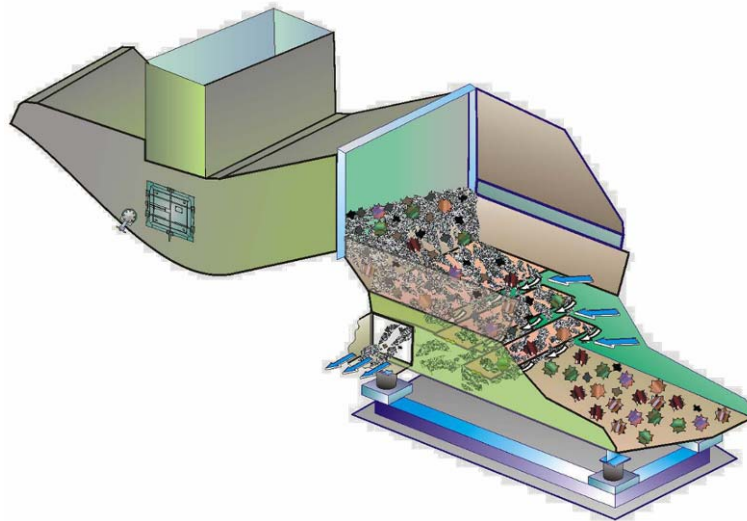


Abbildung 10-2: Entschlacker und Windsichter¹⁰

¹¹ Umweltbundesamt, Holger Alwast Prognos AG, Berlin und Dr. Axel Riemann RSP GmbH, Herne: Verbesserung der umweltrelevanten Qualitäten von Schlacken aus Abfallverbrennungsanlagen. Dessau-Roßlau, 2010



Abbildung 10-3: Fließbettkühler zur Kühlung und Trocknung von Schüttgütern¹²

Kühlschnecke

Der Trockenausstrag könnte auch durch eine Kombination von Klappenschleusen und einer Kühlschnecke (siehe Abbildung 10-4, Abbildung 10-5) verwirklicht werden. Die Klappenschleusen ermöglichen einen luftdichten Austrag aus den Drehtrommeln. Eine direkt im Anschluss gesetzte Kühlschnecke übernimmt die Abkühlung der C-Fasern, die nun als eine Art Gewölle vorliegen. Inwieweit die Gefahr besteht, dass die Fasern sich um die Schnecke wickeln und den Austrag behindern, müsste allerdings durch Versuche überprüft werden. Weiter würde dieses Austragsverfahren vermutlich die Qualität der Fasern beeinflussen.



Abbildung 10-4: Klappenschleuse¹³

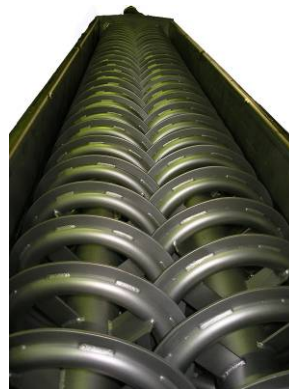


Abbildung 10-5: Kühlschnecke¹²

¹² <http://www.vibra-technik.de/fliessbett-trockner.html>

¹³ www.appalette.com

11 Konzeptionelle Studie zu Weiterverarbeitungsmöglichkeiten von recycelten Fasern

Für recycelte Kohlenstofffasern besteht im Moment eine große Anzahl von potenziellen Anwendungsmöglichkeiten. Von Bedeutung ist auch hier eine möglichst hohe Faserqualität. Viele Ansätze sind jedoch aufgrund der hohen Marktpreise für Faserneuware nicht weiter verfolgt worden oder die Aufbereitung von günstigen, recycelten Fasern war für die entsprechenden Prozesse nicht ausreichend. Im bisherigen Projektverlauf wurde mit der Firma ANDRITZ Küsters sowie der Firma Lange und Ritter Kontakt aufgenommen. Beide Firmen haben Verfahren entwickelt bzw. betreiben Prozesse, die eine sehr gute Einsatzmöglichkeit für recycelte Carbonfasern darstellen

Wet laid-Verfahren, Firma Andritz Küsters GmbH

Eine potenzielle Anwendungsmöglichkeit von recycelten C-Fasern wurde von der Fa. Andritz Küsters, Krefeld, entwickelt. Das nachfolgend beschriebene Verfahren wird als Wetlaid Technologie bezeichnet.

Der Wetlaid Prozess dient dazu, um aus Fasern einen Vliesstoff herzustellen. Hierzu wird einem großen Volumenstrom Wasser mittels einer Mixerpumpe Fasern zugemischt. Dieses Stoffgemisch strömt anschließend durch spezielle Anschlussrohrleitungen durch das Verteilersystem in den Stoffauflauf. Hier legen sich die Fasern auf ein Schrägsieb ab und werden zur nachfolgenden Verarbeitungsmaschine weitertransportiert. Das Wasser fließt durch das Sieb zurück in den Wassertank. Bei einer 2 m breiten Produktionslinie (entspricht Siebbreite) liegt die Wasserdurchflussmenge je nach Fasereigenschaft bei etwa 50.000 l/min. Auf dem Sieb enthält das Fasermaterial eine Wassermenge, die etwa viermal so hoch ist wie das trockene Eigengewicht der Fasern. Eine besondere Option ist ein doppelter Stoffauflauf für zwei Lagen Suspension. Damit können Fasern aus unterschiedlichen Materialien oder Mischungen schichtweise abgelegt werden, wobei eine Verfilzung der Mittelschicht entsteht, sodass die Lagen ohne Hilfsmittel verbunden werden.

Im Beschriebenen Verfahren kann jedoch nicht jede beliebige Art von Fasern eingesetzt werden. Das System stellt folgende Anforderungen an die eingesetzten Fasern:

- Die Fasern müssen möglichst gerade sein und nicht gekräuselt. Ungerade Fasern verbündeln sich und bilden „Nester“.
- Die Fasern müssen einzeln verfügbar sein.
- Jede einzelne Faser muss im Medium Wasser dispergierbar sein.

- Die Fasern müssen eine reproduzierbare homogene Länge haben. Der Längenbereich muss sich z.B. zu 50 % aus 8 mm Fasern und zu 50 % aus 12 mm Fasern zusammensetzen.

Eine Verarbeitung eines Gemisches aus Fasern unterschiedlicher Länge ist nicht möglich. Erforderlich ist eine homogene Faserverteilung mit sehr geringer Streuung der Länge. In einem Gewölle befinden sich auch nach einer Aufbereitung vermutlich immer noch Fasern, die zusammenhängen. Diese Fasern können nicht eingesetzt werden. Allerdings hat das Unternehmen ANDRITZ ein Verfahren entwickelt, um auch solche Fasern zu dispergieren und zu homogenisieren. Entscheidend ist hierbei die Stoffaufbereitung.

Derzeit findet das Verfahren nicht die gewünschte Verbreitung, da im Input für Primärfasergewebe 40 - 50 €/kg bezahlt werden muss. Dieser relativ hohe Preis verhindert derzeit eine Umsetzung. Erst mit niedrigeren Faserpreisen können höhere Durchsätze und damit eine entsprechende Wirtschaftlichkeit erzielt werden. Nach den Aussagen von Küsters steht Recyclingmaterial aktuell nicht mit den entsprechenden Anforderungen zu einem niedrigen Preis zur Verfügung. Bisheriges Versuchsmaterial aus Recyclingprozessen war zu bauschig, bzw. es hatten sich starke Nester gebildet. Akteure, die eine Recyclingfaser mit entsprechenden Eigenschaften zu einem niedrigen Preis bereitstellen könnten, hätten gute Chancen mit einem Vlies im Wetlaid Verfahren auf den Markt zu gehen. Mit der Firma ANDRITZ Küsters wurde deshalb vereinbart, Probematerial auf die Einsetzbarkeit im Wetlaid Verfahren hin zu prüfen. Hierzu wird Fasermaterial aus den Pyrolyseversuchen im bifa-Technikum sowie aus dem Großversuch an der MPA Burgau herangezogen. Für einen zukünftigen Einsatz von recycelten Kohlenstofffasern im Wetlaid Prozess sind besonders Entwicklungen im Bereich der Faseraufbereitung notwendig, die möglichst homogene und vereinzelte Fasern bereitstellen können.

Hextool, Firma Ritter und Lange

HexTool® ist ein Formenbau-Prepreg zur Herstellung von leichten und dimensionsgenauen Produktionsformen in der Prepregverarbeitung. Es besteht aus 50 mm langen, geschnittenen Kohlefasersträngen, die mit einem hochtemperaturbeständigen BMI-Harz (Bismaleinimid) imprägniert sind. Die Fasern werden auf 46 cm breiten Bahnen regellos abgelegt, verdichtet und zwischen Schutzfolie aufgewickelt. Der entscheidende Vorteil ist, dass die Endkontur des Formnests nicht durch Abformen eines Positivmodells entsteht, sondern durch CNC-Bearbeitung eines Werkzeug-„Rohlings“. Dadurch sind Konzepte und Strategien möglich, die so mit Kompositwerkzeugen nicht realisierbar sind. Entscheidender Vorteil ist, dass die Endkontur des Formnests nicht durch Abformen eines Positivmodells entsteht, sondern durch CNC-Bearbeitung eines Werkzeug-„Rohlings“. Auf diese Art können auch sehr komplizierte Geometrien mit hoher Präzision, Oberflächengüte und Dauerfestigkeit umgesetzt werden.

Bisher werden für Hextool keine recycelten Fasern eingesetzt, sondern Verschnitte und Abschnitte aus der Gewebeproduktion. Die Firma Ritter und Lange ist Händler von Hextool und nach einem Telefongespräch grundsätzlich sehr interessiert an der Anwendung von Recyclingfasern. Erste Ansätze zum Einsatz von Kurzfasern als Einmischung zum Verdicken und Stabilisieren heranzuziehen, bestehen hier bereits. Es wurde vereinbart, Fasern aus dem Großversuch an der MPA Burgau an die Firma Ritter und Lange zu senden. Anhand dieser Fasern wird Ritter und Lange eine Einsatzmöglichkeit der Fasern im Hextool Prozess prüfen.

12 Fazit

Pyrolyseversuche und Faseruntersuchungen

Anhand der durchgeführten Versuche konnte nachgewiesen werden, dass durch einen pyrolytischen Prozess das verwendete Epoxidharzsystem (RIMR135/RIMH137) ohne erkennbare Rückstände von den Kohlenstofffasern entfernt werden kann. Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) zeigt, dass die Vergasung des Harzsystems bereits bei ca. 350°C startet und die Zersetzungsgeschwindigkeit der Proben weitestgehend von der verwendeten Matrix abhängt. Auch die Anwesenheit von Kohlenstofffasern in der Probe wirkt sich nicht signifikant auf den Pyrolyseablauf während der TGA aus. Durch das Erhöhen der maximalen Prozess-temperatur kann der Pyrolysevorgang beschleunigt werden. Jedoch ist durch eine Temperaturerhöhung auch eine stärkere thermische Schädigung der Kohlenstofffasern zu erwarten. Da im Rahmen dieses Projekts eine Abschätzung des möglichen Endproduktes der MPA-Burgau erfolgen soll, wurden die Prozessparameter für die Pyrolyse weitestgehend an die MPA-Parameter angepasst ($T_{\max} = 600^{\circ}\text{C}$; $t = 60 \text{ min}$). Erste Einzelfaserzugversuche an pyrolysierten Kohlenstofffasern zeigen, dass sich eine längere Pyrolysedauer negativ auf die zu erwartenden mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Bruchdehnung) auswirkt. Ebenfalls führt die Steigerung des Sauerstoffanteils in der Ofenatmosphäre zu einer schnelleren Faserschädigung und der damit einhergehenden Verringerung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung. Des Weiteren kann anhand der Einzelfaserzugversuche nachgewiesen werden, dass Kohlenstofffasern an den Außenlagen des Laminataufbaus durch die Pyrolyse stärker degradieren als Fasern, welche sich in der Mitte des Laminats befinden. Der Elastizitätsmodul der C-Fasern bleibt hingegen auch nach der Pyrolyse weitestgehend auf dem Niveau der Referenzfasern. Durch die in der Machbarkeitsstudie verwendeten Pyrolyseparameter von $T_{\max} = 600^{\circ}\text{C}$ bei einer Haltezeit von 60 Minuten konnten die in Tabelle 12-1 dargestellten Kennwerte für rCF erzielt werden:

Tabelle 12-1: Ermittelte Kennwerte

	Prüfnorm und Prüfbedingungen	Differenz zur Neu-Faser	Neu	rCF
Einzelfaserfestigkeit		-34,2 %	3452 MPa	2271 MPa
Zugfestigkeit @ 60% FVG ¹⁾	DIN EN ISO 527-4; @23±2 °C und	-54,7 %	1309 MPa	592,99 MPa

	@ 50% r.F.			
E-Modul @ 60% FVG ¹⁾	DIN EN ISO 527-4; @23±2 °C und @ 50% r.F.	-4,94 %	71,91 GPa	68,36 GPa
Interlaminare Scherfestigkeit ¹⁾	EN ISO 14130; @23±2 °C und @ 50% r.F.	-47,27 %	42,858 MPa	22,598 MPa
Interlaminare Scherfestigkeit ²⁾	EN ISO 14130; @23±2 °C und @ 50% r.F.	-50,68 %	47,682 MPa	23,517 MPa

¹⁾ Im Verbund mit RIM 135/RIM H 137, Prüfrichtung im Bezug zum Faserhalbzeug: Kette

²⁾ Im Verbund mit RIM 135/RIM H 137, Prüfrichtung im Bezug zum Faserhalbzeug: Schuss

Die im Verbundvorhaben durchgeführten Versuche belegen in einer Gegenüberstellung mit den aus der Literatur bekannten Werten in Tabelle 12-2, dass noch weitere Arbeiten notwendig sind, um die Pyrolyse-Bedingungen derart einzustellen, dass die Faserdegradation durch den Recyclingprozess auf ein Minimum reduziert werden kann. Unter anderem kann dies darauf zurückzuführen sein, dass keine absoluten Inert-Bedingungen in der Pyrolyse gegeben sind, sondern noch ein gewisser Sauerstoff-Restanteil vorlag, der ab Temperaturen oberhalb von ca. 400°C zu einer Schädigung der Fasern führt. Inwieweit sich Bedingungen einstellen lassen, die eine große Bandbreite unterschiedlicher Harzsysteme sowie möglicher Füll- und Zusatzstoffe in einem einzigen Recycling-Prozess zulässt, muss gesondert vom Fördervorhaben im Anschluss noch ermittelt werden.

Tabelle 12-2: Referenzwerte aus Literatur¹⁴

Recycler	Fasertyp	Einzelfaserzugfestigkeit	Differenz zur Neu-Faser
Karborek	Torav T800	4620 MPa	-10 %
Lester et al.	Grafil34-700	3260 MPa	-20 %

Ausgehend von den Ergebnissen der interlaminaren Scherfestigkeit des Kohlenstofffaser-verbundwerkstoffs und den um ca. 50 % schlechteren Werten des Faserverbundkunststoffes aus recycelten Fasern wurde in ersten Versuchen der Einfluss einer Faserreinigung auf die interlaminare Scherfestigkeit untersucht. Hierbei konnte durch die Reinigung der pyrolysierten C-Fasern im Ultraschallbad eine Steigerung der interlaminaren Scherfestigkeit um 20 % auf 70 % des Referenzwertes erzielt werden. Aufbauend auf den im Verbundvorhaben gewonnenen Erkenntnissen wird deutlich, dass noch weitere Grundlagenarbeiten notwendig sind. Insbesondere ist es erforderlich ein tiefgehendes Prozessverständnis aufzubauen, um die Pyrolyse-Bedingungen in Abhängigkeit von Faserart, -halbzeug, Bauteilgeometrie und Harzzusammensetzung derart anzupassen, dass ein Material-Mix (also unterschiedliche FVW, Sandwich-Materialien, Hybridmaterialien etc.) prozessierbar wird und ein Recyclat hervorgebracht werden kann welches einen entsprechenden Mehrwert darstellt.

¹⁴ Pimenta, Soraia und Pinho, Silvestre T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. Waste Management. 31 (2011) 378-392.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Getrieben durch den weltweit vermehrten Einsatz kohlenstoffhaltiger Verbundwerkstoffe sind für die kommenden Jahre immer größere Mengen an CFK-Produktions- und Konsumentenabfälle zu erwarten. Für den Zeitraum 2009 bis 2014 wird über verschiedene Industriezweige hinweg ein um etwa 75% steigender Bedarf an Fasermaterialien prognostiziert.

Die unter 5. erläuterte Wirtschaftlichkeitsberechnung für den CFK-Recyclingprozess erforderte u. a. Kenntnis über die zu erwartenden Materialflüsse und deren Kosten. Die Mengenabschätzung orientierte sich dabei an den Durchsätzen der bestehenden Anlage für Restmüll sowie an den Versuchsergebnissen der durchgeführten CFK-Testläufe. Zur Umstellung des Anlageninputs der MPA Burgau auf CFK-Abfälle müssen an der bestehenden Pyrolyseanlage jedoch einige bautechnische Veränderungen und Anpassungen vorgenommen werden. Durch eine Umstellung des Nassaustrages auf einen Trockenausstrag kommt es zu deutlichen Wassereinsparungen. Durch den deutlich höheren Heizwert der CFK-Abfälle kommt es zu einer Steigerung der Dampferzeugung von rund 30 %. Des Weiteren kann die Stromerzeugung um ca. 30 % gesteigert werden. Für beide Steigerungsraten bietet die Anlagenkapazität der MPA noch Reserven. Die Einsparung von Heizöl, mit etwa 10 % sehr konservativ geschätzt, trägt auch zu deutlichen Kosteneinsparungen mit bei. Zusammenfassend lässt sich unter den getroffenen Annahmen als Gesamtergebnis der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für alle Szenarien eine uneingeschränkte Rentabilität bzgl. der Investitionen in ein CFK-Recycling feststellen.

Die Erkenntnisse der Pyrolyseversuche und der Faseruntersuchungen sowie der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung untermauern damit die positive Einschätzung des Gesamtkonzeptes eines zukünftigen CFK-Recyclings in der MPA Burgau.

Zusatz: MAI Carbon

Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen im Anschluss an das geförderte Projekt in ein weiteres Förderprojekt einfließen. Aktuell wurde am Bundesministerium für Bildung und Forschung ein Antrag für den Spitzencluster **MAI Carbon** eingereicht. Darin wird ein Leitprojekt dem Thema Recycling gewidmet sein, in dem die erarbeiteten Ergebnisse aufgegriffen werden können und weiter vertieft werden sollen. Durch das öffentlich geförderte Vorhaben werden auch die anknüpfenden Ergebnisse der Öffentlichkeit zugänglich gemacht, ferner sind eine Vielzahl von Industrie- und Forschungspartnern an dem Cluster und speziell an dem erwähnten Leitprojekt beteiligt, so dass auch eine entsprechend verbesserte Datenbasis für die Evaluierung der Stoffströme und mögliche Umsetzungskonzepte innerhalb des Konsortiums zur Verfügung stehen wird. Der dargestellte Rahmen bietet also auch im Sinne der Projektträgerschaft ideale Voraussetzungen für weitere Arbeiten auf dem Gebiet des CFK-Recyclings.

13 Literatur

- ¹ Bledzki, A K.; Goracy, K.: Verwertung von Kunststoffen in Sutter H. (Hrsg.), Erfassung und Verwertung von Kunststoffen, Berlin 1993
- ^{2,3} Tötze Mathias, Dissertation: Untersuchungen zum Recycling von Carbonfaserverstärkte Kunststoffen durch Depolymerisation im Metallbad, Weißensee Verlag, Berlin 2005
- ⁴ Homepage: www.organofolie.de
- ⁵ Deffke, U. (2010): Auch stabile Kohlenfasern lassen sich wiederverwerten. Stuttgarter Zeitung vom 04.01.2010. Darstellung im Internet unter:
http://www.stuttgarter-zeitung.de/stz/page/2336456_0_7510_-auch-stabile-Carbonfasern-lassen-sich-wiederverwerten.html
- ^{6,7} Roberts, T.: The Carbon Fibre Industry Worldwide 2008-2014. Materials Technology Publications (Hrsg.), 2008
- ⁸ Carbon Team Germany GmbH: Produkte – Carbonfaser gemahlen. www.carbon-team.de, gelesen 10.10.2011
- ⁹ Friedrich Klaus, Vortragstexte der Tagung Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, DGM Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt 1997
- ¹⁰ Ehrenstein, Gottfried W., Riedel, Gabriela und Trawiel, Pia. Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. 2. Auflage. München : Carl Hanser Verlag, 2003. ISBN 3-446-22340-1.
- ¹¹ Umweltbundesamt, Holger Alwast Prognos AG, Berlin und Dr. Axel Riemann RSP GmbH, Herne: Verbesserung der umweltrelevanten Qualitäten von Schlacken aus Abfallverbrennungsanlagen. Dessau-Roßlau, 2010
- ¹² Homepage: www.vibra-technik.de
- ¹³ Homepage Appalette Tourtellier Systèmes: www.appalette.com
- ¹⁴ Pimenta, Soraia und Pinho, Silvestre T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. Waste Management. 31 (2011) 378-392.

A)Anhang

A.1 Angefertigtes Prüfmaterial

Tabelle A1: Übersicht Prüfmaterial

	Faserhalbzeug	Matrix	Lagenanzahl [Stck.]	Aufbau	Prüfnorm	Prüfplattendimension [mm]	Untersuchung
TGA	Leinwand 12k	RIM 135/137	12	0/90	DIN EN ISO 11358	400 x 400	TGA
	Leinwand 12k	RIM 135/137	24	0/90	DIN EN ISO 11358	400 x 400	TGA
Untersuchung Neu- material	Leinwand 12k	RIM 135/137	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 600	ILSS
					DIN EN ISO 527-4		Zugversuch
	Leinwand 12k	RIM 135/137	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 600	ILSS
					DIN EN ISO 527-4		Zugversuch
	Leinwand 12k	RIM 135/137	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 600	ILSS
					DIN EN ISO 527-4		Zugversuch
Pyrolyseversuche	Leinwand 12k	RIM 135/137	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 440	ILSS
					DIN EN ISO 527-4		Zugversuch
	Leinwand 12k	RIM 135/137	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 440	ILSS
					DIN EN ISO 527-4		Zugversuch
	Leinwand 12k	RIM 135/137	12	0/90	DIN EN ISO 14130	400 x 440	ILSS
					DIN EN ISO 527-4		Zugversuch

A.2 Thermogravimetrische Analyse

Tabelle A2: TGA – Prüfkörpertabelle

TGA **Prüfkörpertabelle**
Projekt **CFK-Recycling**
Anlage **LECO - TGA701**
Spülgas **Stickstoff**

		Proben Nr.:	Lagen [Stck]	Dicke [mm]	Durchmesser [mm]	Aufheizrate [K/Min]	Start Temp. [°C]	Max. Temp. T _{Max} [°C]	Haltezeit bei T _{Max} [Min]	
S 1	Aufheizrate 20 K/min	S1.1	1	24	4	22	20	RT	1000	30
			2	24	4	22	20	RT	1000	30
			3	24	4	22	20	RT	1000	30
		S1.2	1	12	2	22	20	RT	1000	30
			2	12	2	22	20	RT	1000	30
			3	12	2	22	20	RT	1000	30
		S1.3	1	0	4	22	20	RT	1000	0
			2	0	4	22	20	RT	1000	0
			3	0	4	22	20	RT	1000	0
	S1.4	1	0	2	22	20	RT	1000	0	
		2	0	2	22	20	RT	1000	0	
		3	0	2	22	20	RT	1000	0	
S 2	Aufheizrate 40 K/min	S2.1	1	24	4	22	40	RT	1000	30
			2	24	4	22	40	RT	1000	30
			3	24	4	22	40	RT	1000	30
		S2.2	1	12	2	22	40	RT	1000	30
			2	12	2	22	40	RT	1000	30
			3	12	2	22	40	RT	1000	30
		S2.3	1	0	4	22	40	RT	1000	0
			2	0	4	22	40	RT	1000	0
			3	0	4	22	40	RT	1000	0
	S2.4	1	0	2	22	40	RT	1000	0	
		2	0	2	22	40	RT	1000	0	
		3	0	2	22	40	RT	1000	0	
S 3	Aufheizrate 30 K/min	S3.1	1	24	4	22	50	RT	400	60
			2	24	4	22	50	RT	400	60
			3	24	4	22	50	RT	400	60
		S3.2	1	24	4	22	50	RT	450	60
			2	24	4	22	50	RT	450	60
			3	24	4	22	50	RT	450	60
		S3.3	1	24	4	22	50	RT	500	60
			2	24	4	22	50	RT	500	60
			3	24	4	22	50	RT	500	60
	S3.4	1	24	4	22	50	RT	550	60	
		2	24	4	22	50	RT	550	60	
		3	24	4	22	50	RT	550	60	

S 4	S3.5	1	24	4	22	50	RT	600	60	
		2	24	4	22	50	RT	600	60	
		3	24	4	22	50	RT	600	60	
		S3.6	1	24	4	22	50	RT	650	60
			2	24	4	22	50	RT	650	60
			3	24	4	22	50	RT	650	60
	Aufheizrate 30 K/min	S4.1	1	12	2	22	50	RT	400	60
			2	12	2	22	50	RT	400	60
			3	12	2	22	50	RT	400	60
		S4.2	1	12	2	22	50	RT	450	60
			2	12	2	22	50	RT	450	60
			3	12	2	22	50	RT	450	60
		S4.3	1	12	2	22	50	RT	500	60
			2	12	2	22	50	RT	500	60
			3	12	2	22	50	RT	500	60
		S4.4	1	12	2	22	50	RT	550	60
			2	12	2	22	50	RT	550	60
			3	12	2	22	50	RT	550	60
S4.5		1	12	2	22	50	RT	600	60	
		2	12	2	22	50	RT	600	60	
		3	12	2	22	50	RT	600	60	
S4.6		1	12	2	22	50	RT	650	60	
		2	12	2	22	50	RT	650	60	
		3	12	2	22	50	RT	650	60	
		Proben Nr.:	Lagen [Stck]	Dicke [mm]	Durchmesser [mm]	Aufheizrate [K/Min]	Start Temp. [°C]	Max. Temp. T _{Max} [°C]	Haltezeit bei T _{Max} [Min]	

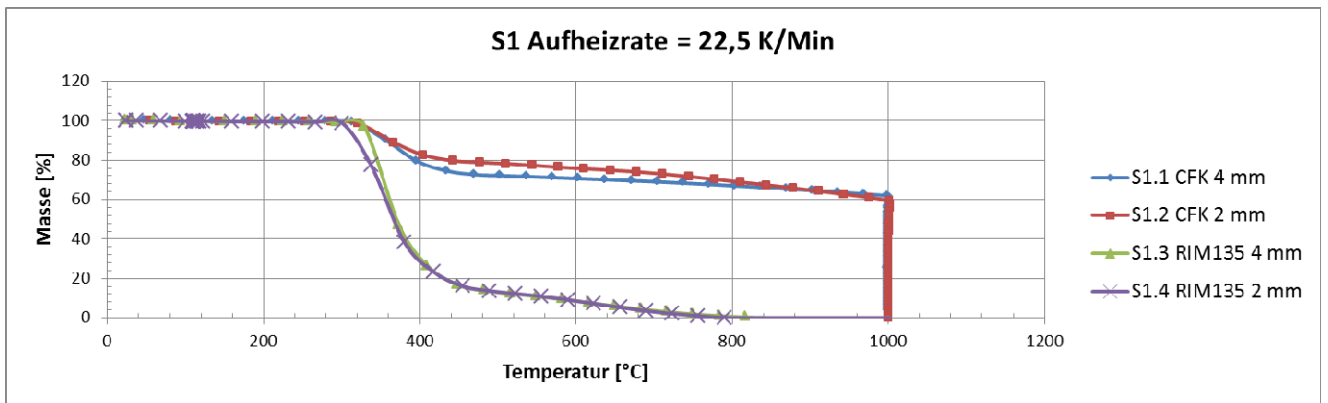


Abbildung A1: TGA-Versuchsreihe S1 – Masseverlust [%]

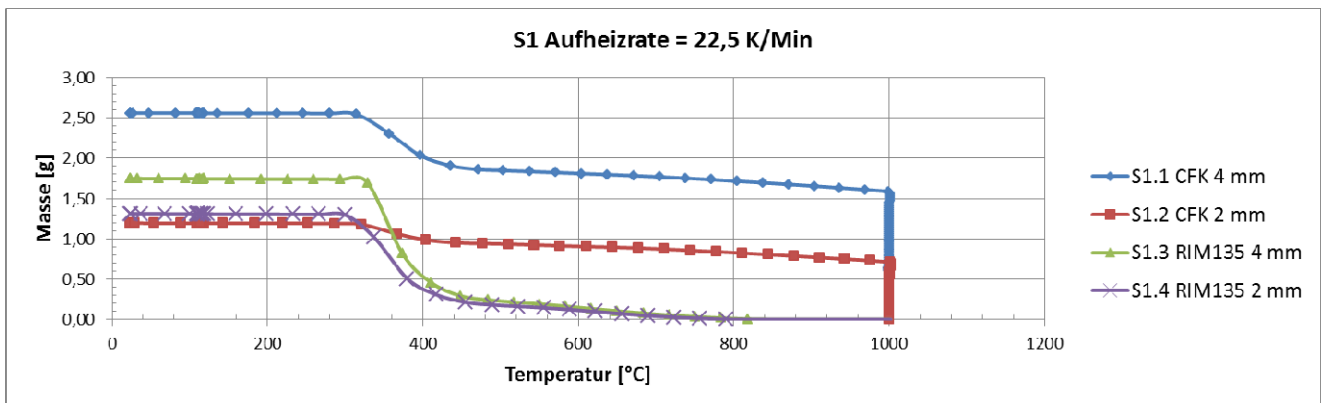


Abbildung A2: TGA-Versuchsreihe S1 – Masseverlust [g]

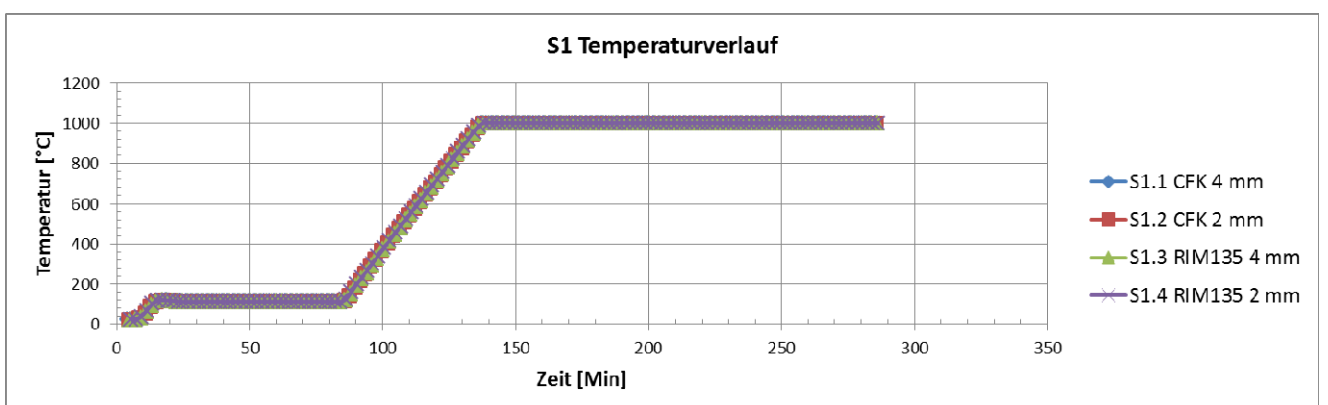


Abbildung A3: TGA-Versuchsreihe S1 - Temperaturverlauf

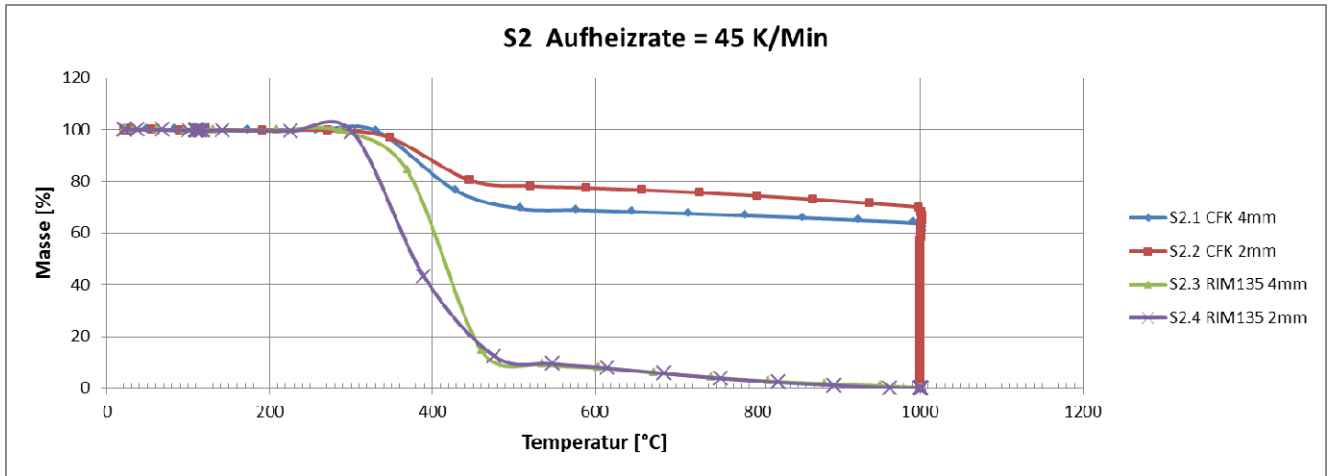


Abbildung A4: TGA-Versuchsreihe S2 – Masseverlust [%]

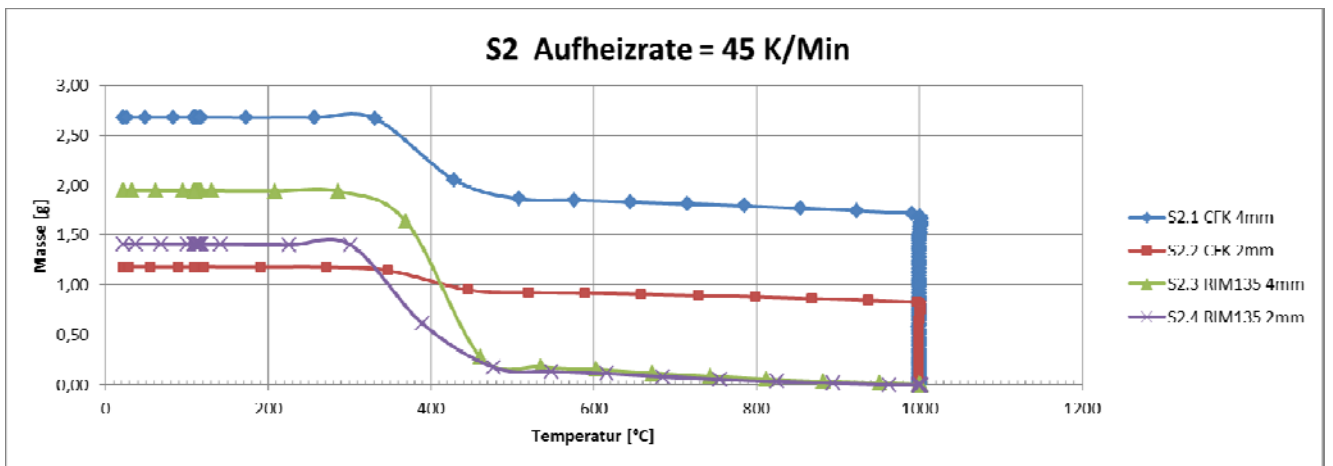


Abbildung A5: TGA-Versuchsreihe S2 – Masseverlust [g]

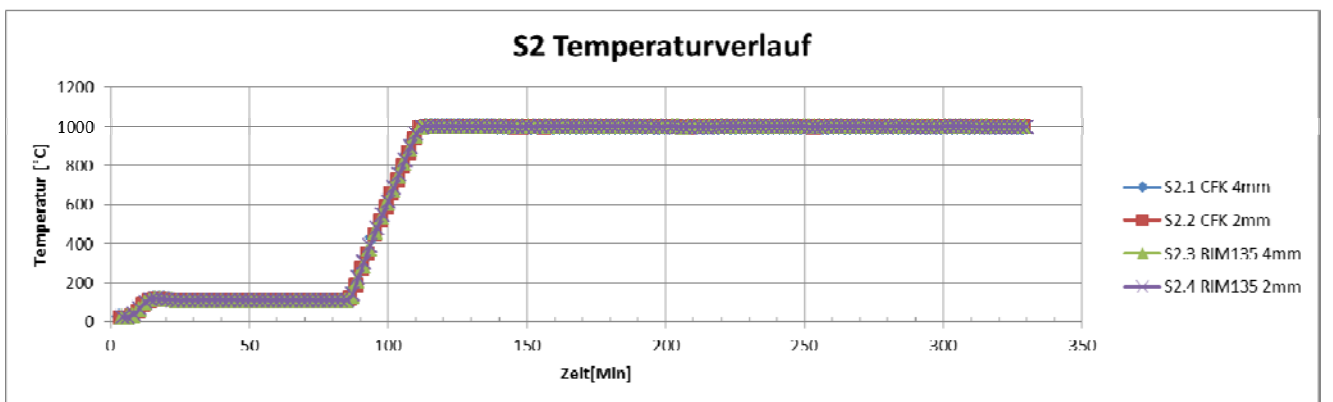


Abbildung A6: TGA-Versuchsreihe S2 - Temperaturverlauf

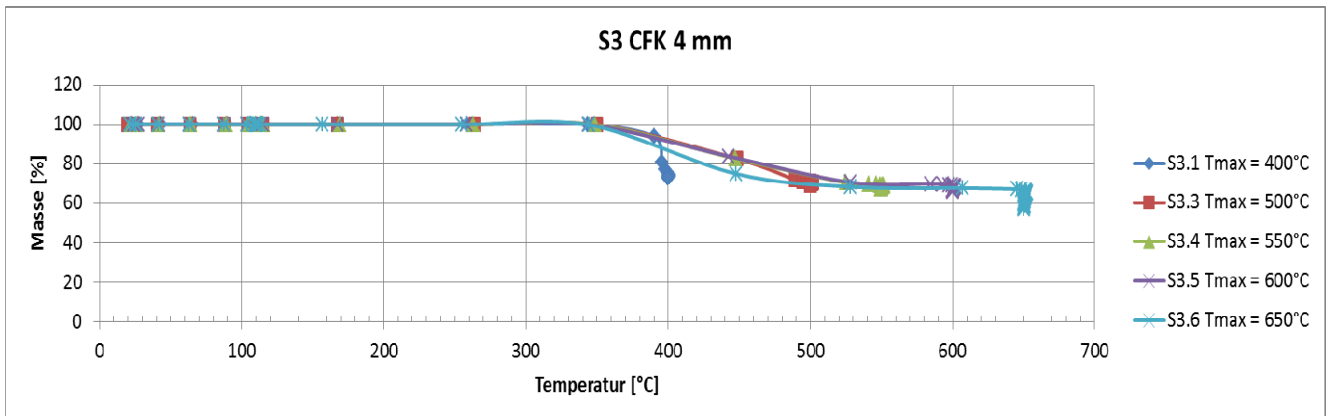


Abbildung A7: TGA-Versuchsreihe S3 – Masseverlust [%]

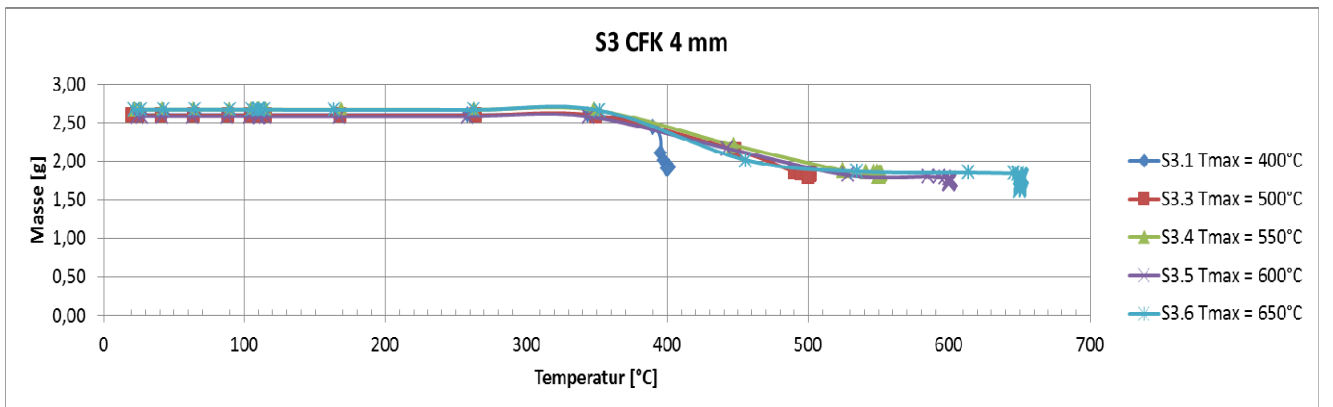


Abbildung A8: TGA-Versuchsreihe S3 – Masseverlust [g]

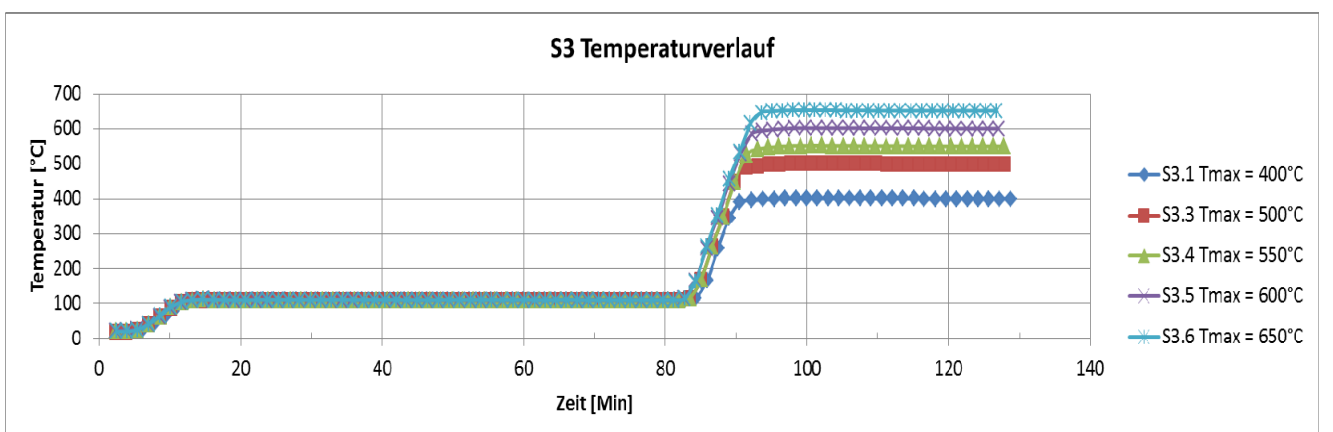


Abbildung A9: TGA-Versuchsreihe S3 - Temperaturverlauf

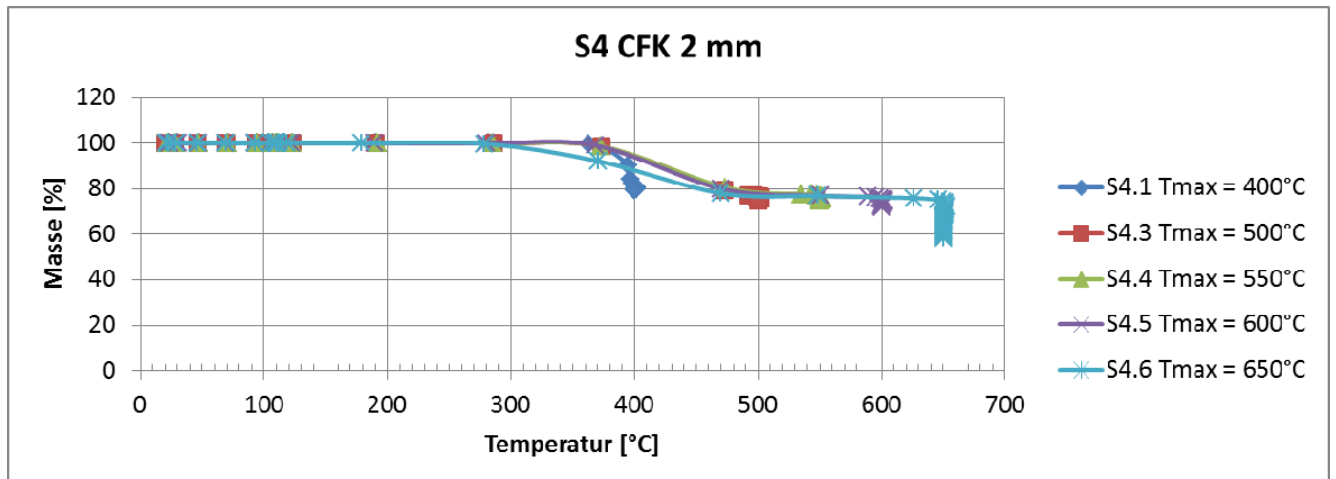


Abbildung A 10: TGA-Versuchsreihe S4 – Masseverlust [%]

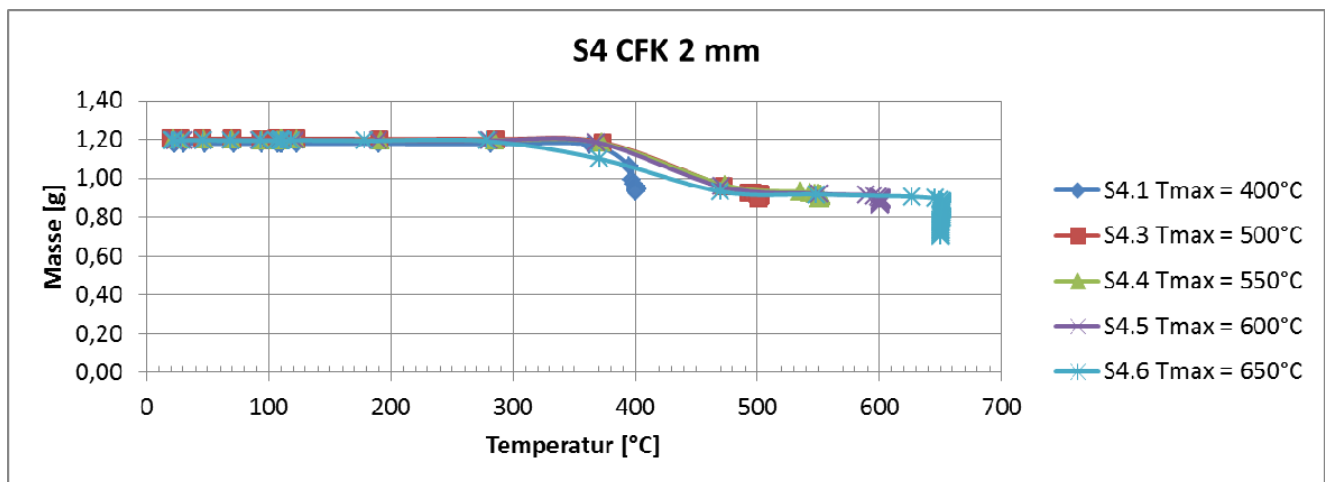


Abbildung A11: TGA-Versuchsreihe S4 – Masseverlust [g]

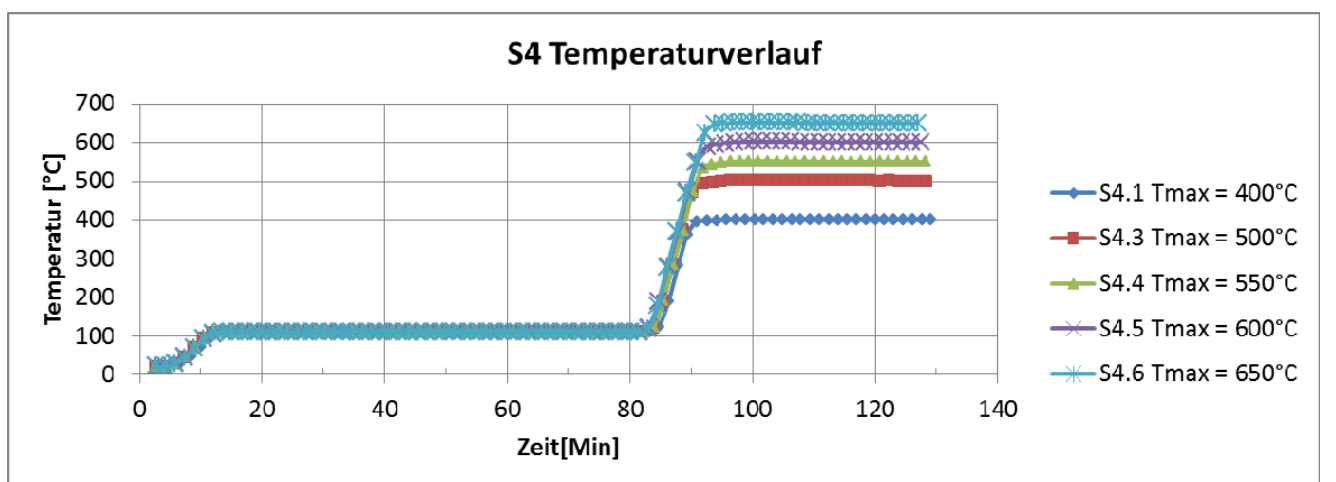


Abbildung A12: TGA-Versuchsreihe S4 - Temperaturverlauf

A.3 Einzelfaserzugversuche – ESEM-Aufnahmen

Tabelle A3: ESEM-Aufnahmen V1_P5_3_Lage_1_600°C_60min

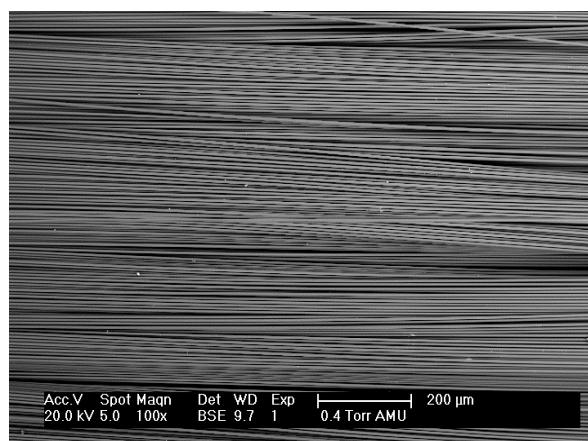
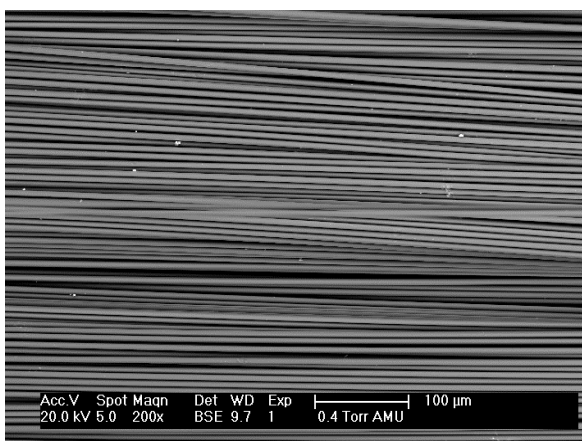
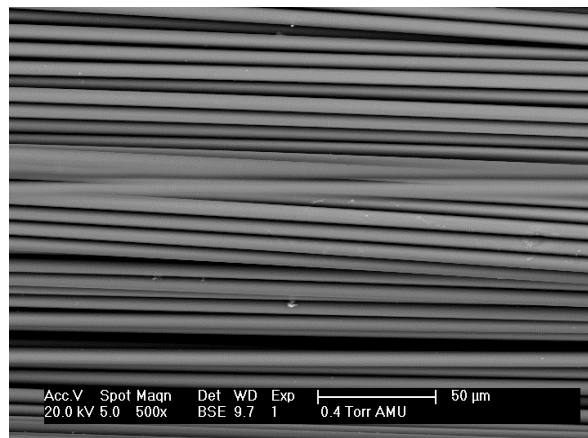
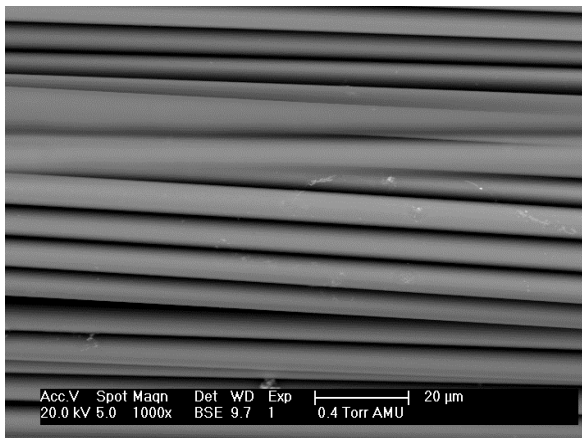
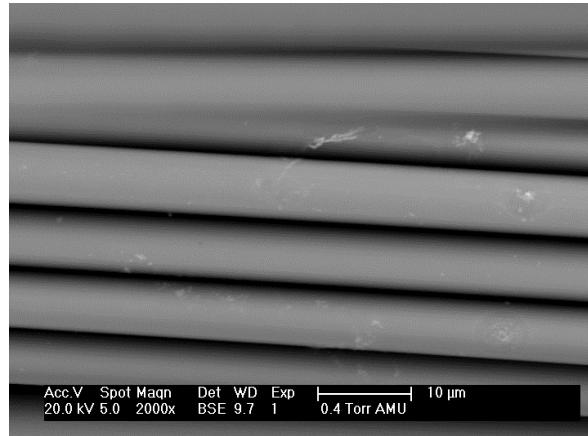
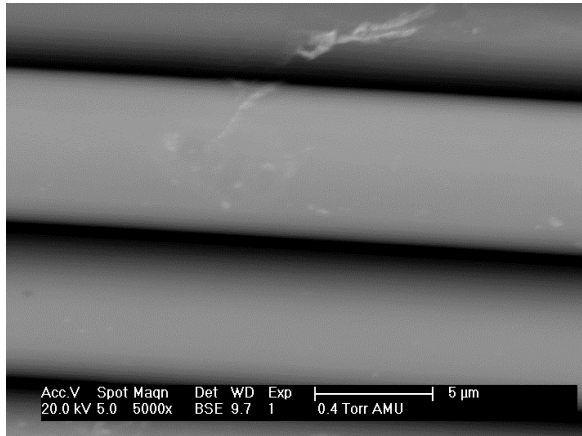


Tabelle A4: ESEM-Aufnahmen V2_P5_5_Lage_1_600°C_120min

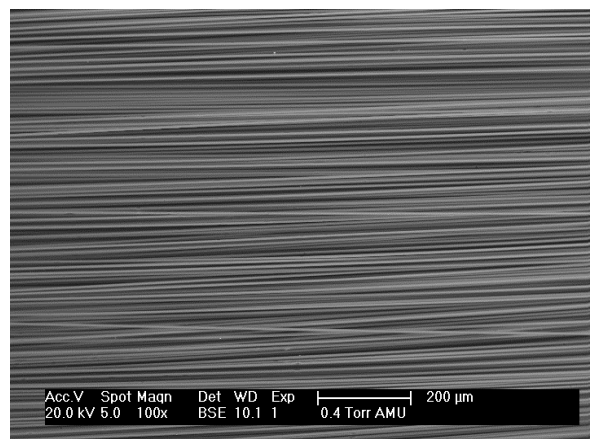
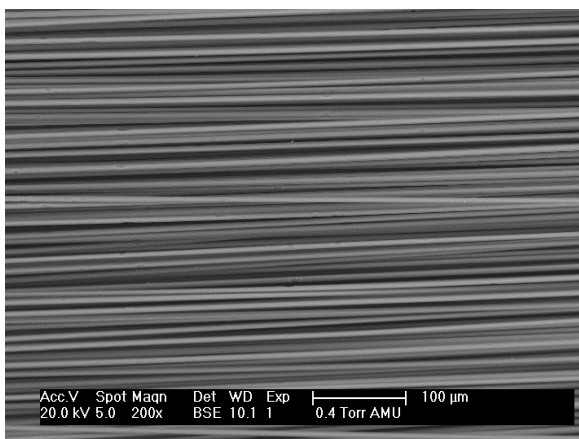
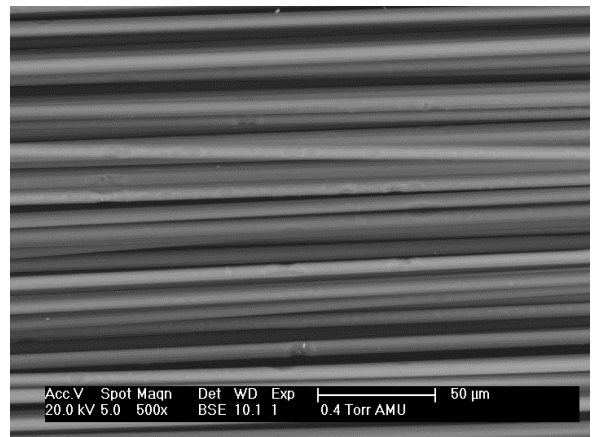
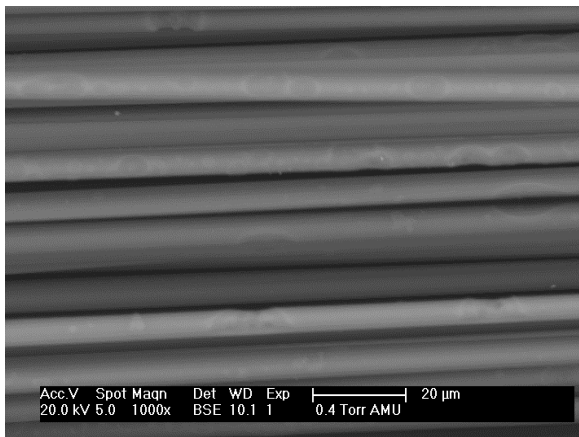
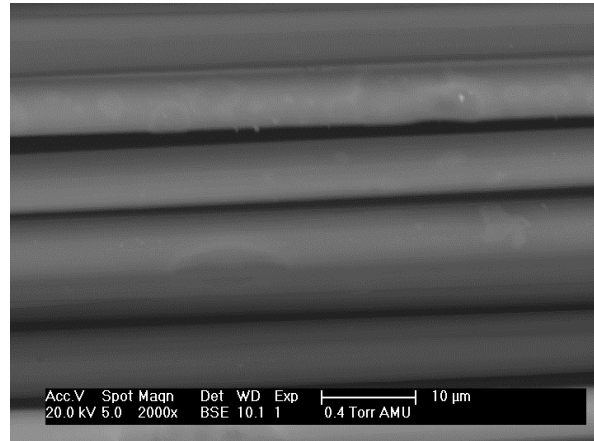
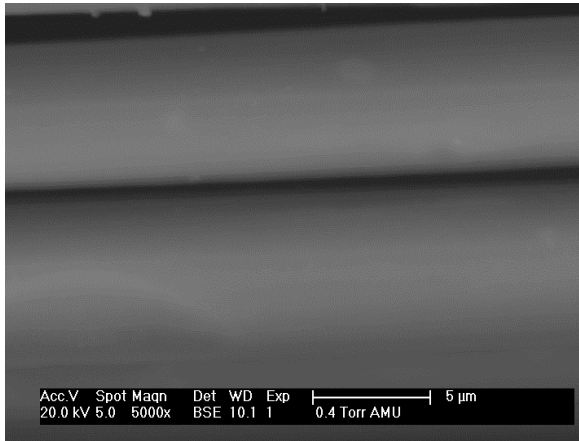


Tabelle A5: ESEM-Aufnahmen V3_P_5_5_Lage_7_600°C_120min

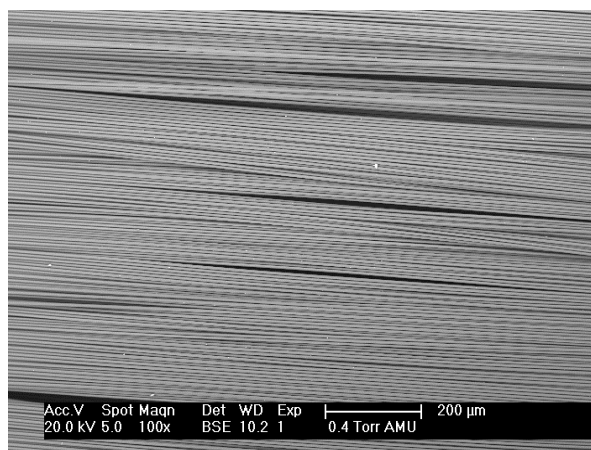
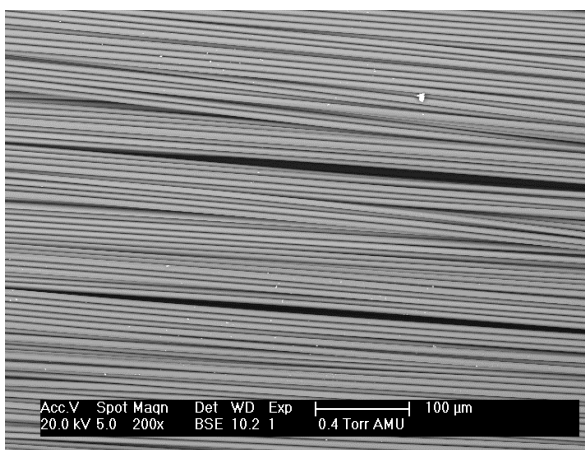
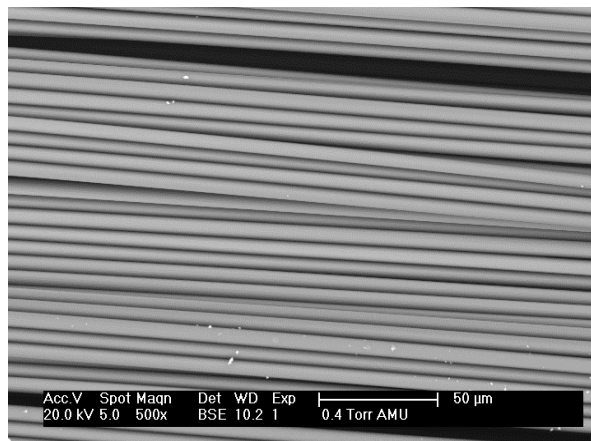
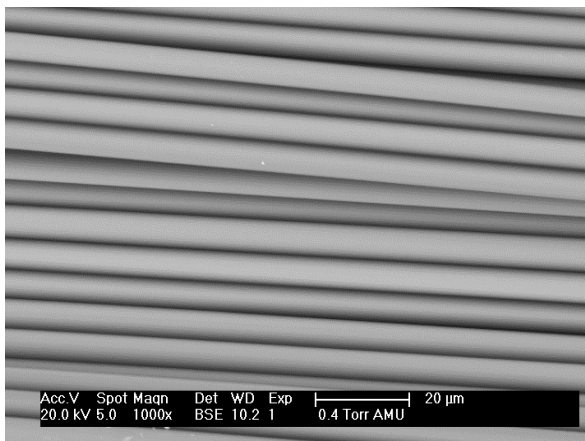
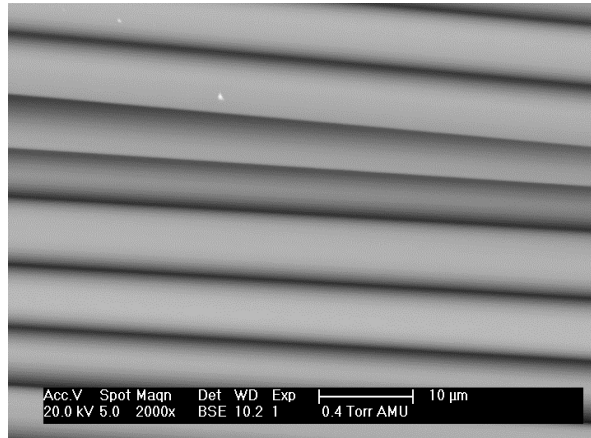
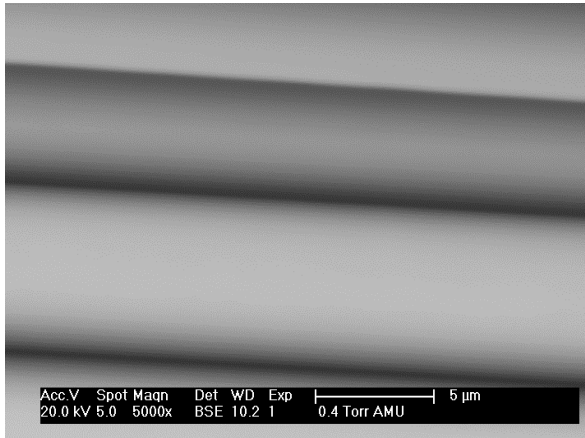


Tabelle A6: ESEM-Aufnahmen V4_P5_6_Lage_1_600°C_60min_5min_ohne_N2

