

Kohlenstofffasern wiedergewinnen

Welches ist der richtige Weg für das Recycling von CFK?

Die Pyrolyse gilt momentan als das einzige industriell verfügbare Verfahren zum Recycling von kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffen (CFK). Auf welche Art und Weise diese durchgeführt wird, ist entscheidend für die Qualität der wiedergewonnenen Fasern. Der Beitrag zeigt entsprechende Untersuchungen.



Kohlenstoff-
fasergerüst
einer mit
Mikrowellen
pyrolysierten
CFK-Platte

(Bilder: ICT)

Seit dem Jahr 2000 wuchs der weltweite Markt für kohlenstofffaserverstärkte Verbundwerkstoffe (CFK) von 30 500 auf 43 500 t/a an. Nach neuesten Schätzungen wird im Jahr 2020 der Bedarf an Kohlenstofffasern sogar auf etwa 1 300 000 t ansteigen [1].

Bei der Verwendung von Preforms zur Herstellung von CFK-Bauteilen im Liquid Composite Moulding (LCM)-Verfahren fallen bis zu 40% Verschnitt an, der auch einen erheblichen wirtschaftlichen Verlust mit sich bringt. Dieser textile Verschnitt dient momentan als die wesentliche Quelle für rezyklierte Fasern. Ebenso können Kohlenstofffasern aus End-of-life-Bauteilen zurückgewonnen werden. Da CFK jedoch ein relativ junger Werkstoff in der Kunststoffverarbeitung ist, werden die Mengen erst mit den Jahren steigen. Spätestens dann besteht die Notwendigkeit, ein geeignetes Recyclingverfahren von CFK-Werkstoffen an der Hand zu haben.

Im Mittelpunkt der nachfolgenden Untersuchungen steht die Wiedergewinnung von Carbonfasern aus End-of-life-Bauteilen mittels mikrowellenunterstützter Pyrolyse. Zielsetzung der Entwicklungsarbeiten am Fraunhofer ICT, Pfinztal, war, einen Mikrowellen-Pyrolyseofen zu entwickeln und Versuche zur Pyrolyse von CFK durchzuführen. Die so gewonnenen Fasern wurden mit neuen sowie mit rezyklierten Fasern aus der thermischen Pyrolyse verglichen; die Oberfläche und der Durchmesser der Fasern mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Messungen der Festigkeit, des E-Moduls und der maximalen Dehnung der Einzelfasern ergänzen die Charakterisierung.

Stand der Technik

Nach aktuellem Stand der Technik kommen zum Rezyklieren von CFK-Bauteilen hauptsächlich Verfahren wie mechanisches Recycling, chemisches Recycling sowie die Solvolyse und die Pyrolyse zum Einsatz.

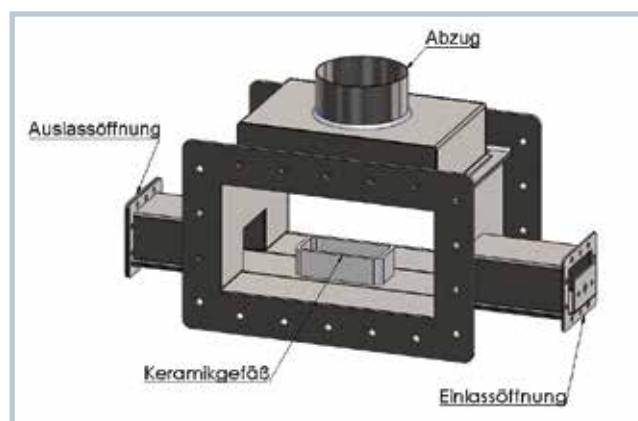


Bild 1. Konstruktionsskizze des Pyrolyseofens mit Mikrowellen

Beim mechanischen Recycling wird der CFK-Abfall zu Schuppen, sogenannten Flakes, gebrochen oder geschnitten (typischerweise 50 bis 100 mm groß). In einem zweiten Zerkleinerungsschritt werden diese Flakes weiter mit Hammer- oder Hochgeschwindigkeitsmühlen auf eine Größe von 10 mm bis 50 µm gemahlen. Anschließend findet eine Sortierung der feinen Partikel durch Zyklone oder Siebe in faserreiche und polymerreiche Fraktionen statt. Die Kohlenstofffasern sind nicht ausreichend von Polymerresten befreit, deshalb wird das rezyklierte Material als Füllstoff oder als Verstärkungszusatz für Kunststoffe eingesetzt. Das mechanische Recycling für Kohlenstofffasern ist noch nicht industriell umgesetzt.

Chemisches Recycling oder Solvolyse [2] ist Gegenstand umfangreicher Forschungsarbeiten und hat prinzipiell das Potenzial für eine industrielle Umsetzung. Ein Lösungsmittel bricht die chemischen Bindungen der Polymermatrix auf und befreit die Fasern vom Polymer. Das Lösungsmittel zerlegt dabei das Polymer in relativ große und somit wertvolle Oligomere. Die Fasern sind sauber und von guter Qualität. Jedoch ist oftmals die Oberfläche der Fasern kontaminiert. Werden diese Fasern nun wiederum in Polymere eingearbeitet, stört diese Verunreinigung die Haftung der Fasern zum Polymer. Des Weiteren werden oftmals umweltschädliche Lösungsmittel eingesetzt.

Pyrolyse mit Mikrowellen

Pyrolyse ist momentan das einzige industriell verfügbare Verfahren zum Recycling von CFK. Im Pyrolyseprozess wird die polymere Matrix des CFK-Abfalls thermisch unter Luftabschluss zersetzt, typischerweise bei einer Temperatur von 500 bis 600 °C. Mikrowellen-Pyrolyse ist eine spezielle Form der thermischen Pyrolyse, bei der der CFK-Abfall durch Mikrowellen direkt erhitzt wird.

Mikrowellen sind elektromagnetische Wellen im Frequenzbereich zwischen 300 MHz und 300 GHz. Sie werden von Materialien absorbiert, transmittiert oder reflektiert. Im Allgemeinen sind Metalle gut elektrisch leitfähig und reflektieren Mikrowellen. Kohlenstofffasern sind mäßig elektrisch leitfähig, sodass sie Mikrowellen absorbieren. Mikrowellen induzieren in CFK-Bauteilen Wirbelströme, die eine ohmsche Erwärmung der Bauteile verursachen. Die Eindringtiefe von Mikrowellen bewirkt eine volumetrische Erwärmung unabhängig der Wärmeleitfähigkeit der Bauteile. Die volumetrische Erwärmung ist ver-

knüpft mit der Eindringtiefe der Mikrowellen in das Material und diese hängt von den dielektrischen Eigenschaften bzw. der elektrischen Leitfähigkeit des Materials bei Mikrowellenfrequenzen ab. Da CFK eine mäßige elektrische Leitfähigkeit besitzt, beträgt die Eindringtiefe einige Millimeter.

Hauptmerkmal der Konstruktion des Mikrowellenpyrolyse-Ofens ist der modulare Aufbau, der eine einfache Skalierung der Laboranlage zu einer Anlage mit hohem Durchsatz erlaubt. Auch werden Mikrowellen mit einer Frequenz von 915 MHz eingesetzt, da für diese Frequenz leistungsstarke Magnetronen zu einem günstigen Preis zur Verfügung stehen. Die lange Wellenlänge der Mikrowellen bei 915 MHz ermöglicht die Pyrolyse auch von Platten oder Flakes mit größerem Durchmesser. Durch den Ofen wird ein Stahlband geführt, auf dem flache Keramikgefäße angebracht sind. Die Keramikgefäße werden mit dem »



Bild 2. Langfaserverstärkte CFK-Platte mit UP-Matrix (vor der Pyrolyse)



Bild 3. Endlosfaserverstärkte CFK-Platte aus Prepregs (vor der Pyrolyse)

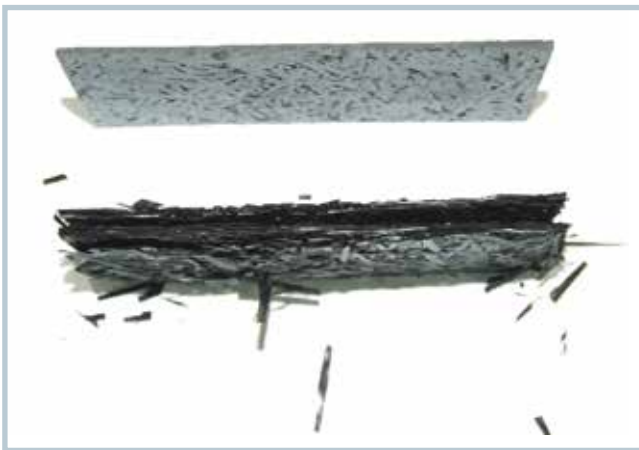


Bild 4. Eine mit Mikrowellen pyrolysierte CFK-Platte (Langfasern) aus dem Stapel

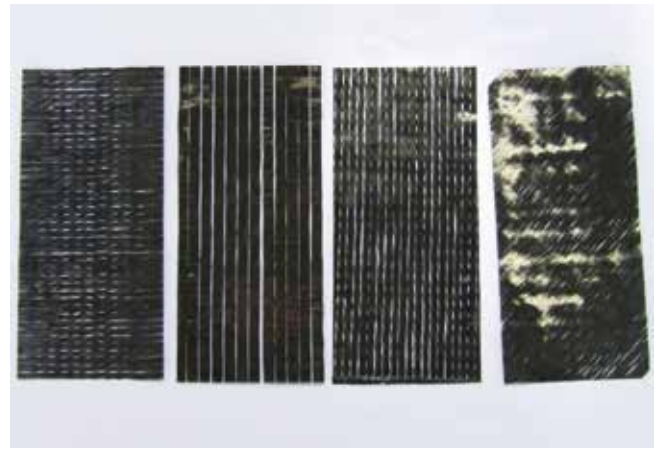


Bild 5. Vereinzelte Faserlagen einer mit Mikrowellen pyrolysierten Platte

CFK-Abfall (Flakes oder Platten) gefüllt und durch den Pyrolyseofen gefördert. Die Pyrolysegase werden durch einen Abzug abgesaugt. Der Ofen ist abgeschlossen und durch Arbeitsgase kann eine kontrollierte Atmosphäre gewährleistet werden. In **Bild 1** ist ein Modul des Mikrowellenpyrolyse-Ofens schematisch dargestellt. An diesen Modul wird von hinten das Magnetron angeschlossen, das die Mikrowellen erzeugt. Der Ofen kann erweitert werden durch den Anschluss weiterer Module, in dem die Einlass- an die Auslassöffnung angeflanscht wird. Das Modul wird durch eine Metallplatte vorne geschlossen.

Versuche zur Pyrolyse

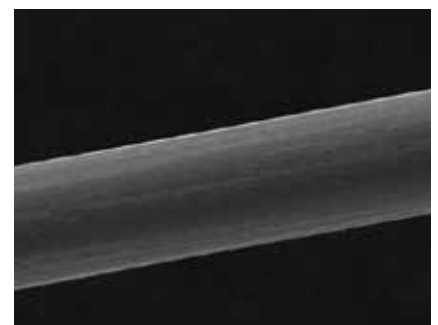
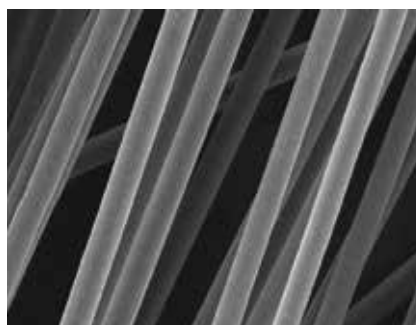
Die bei den Pyrolyse-Versuchen eingesetzten CFK-Platten bestehen zum einen aus langfaserverstärkten Kohlenstofffasern mit einer UP-Harz-Matrix (**Bild 2**), zum anderen aus einem endlosfa-

serverstärkten, auf Epoxidharz basierenden Prepreg (**Bild 3**). Die untersuchten Platten haben eine Länge von 12 cm, eine Breite von 6 cm und eine Dicke von 4 mm.

Thermische Pyrolyse: Die CFK-Platten wurden in einem Pyrolyseofen behandelt. Hierzu wurden die Platten einer Temperatur von 600°C über einen Zeitraum von 1h20 min ausgesetzt. Die daraus gewonnen, komplett vom Matrix-Material getrennten, rezyklierten Fasern wurden anschließend den weiteren Untersuchungen zugeführt.

Mikrowellen-Pyrolyse: In dem neu entwickelten Pyrolyseofen wurden die verschiedenen CFK-Platten pyrolysiert. Hierzu wurden sechs Platten übereinander in eines der Keramikgefäße gestapelt und für 180s einer Mikrowellenleistung von 600W ausgesetzt. **Bild 4** und das **Titelbild** zeigen die pyrolysierte Probe. Das verbliebene Matrixmaterial wurde entfernt, gleichzeitig blieben vereinzelt, rieselfähige Fasern zurück. Die Fasern »

Bild 6. REM-Aufnahme thermisch pyrolysierter Kohlenstofffasern



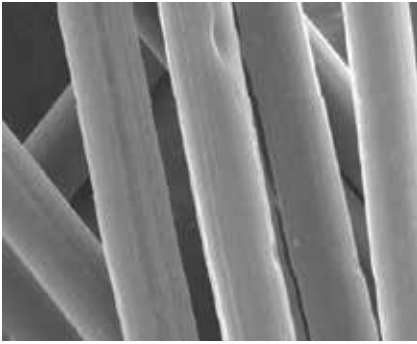


Bild 7. Saubere und geschädigte Fasern aus der Oberfläche der mit Mikrowellen pyrolysierten Probe

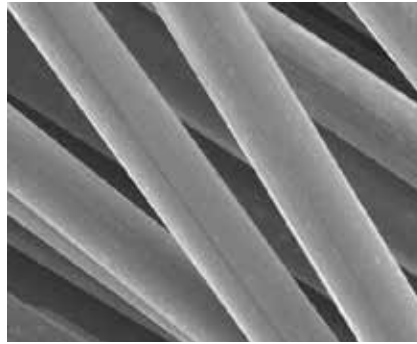


Bild 8. Saubere und unbeschädigte Fasern aus der Zwischenzone der mit Mikrowellen pyrolysierten Probe

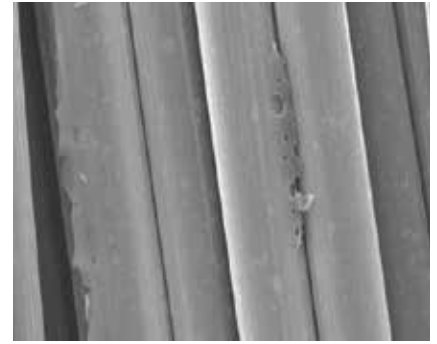


Bild 9. Unbeschädigte Fasern mit Harzresten aus der Mitte der mit Mikrowellen pyrolysierten Probe

Tabelle 1. Eigenschaften von neuen und rezyklierten Kohlenstofffasern im Vergleich

Durchmesser	Neue Fasern	Rezyklierte Fasern		
		Thermale Pyrolyse	Mikrowellen Pyrolyse	
			Oberfläche	Zwischenschicht
Gemittelter Faserdurchmesser (μm)	7,1	6,3	5,9	6,8
Standardabweichung (μm)	0,15	0,4	0,33	0,21
Faserdurchmesserreduktion (%)	-	-11,3	-20,3	-4,4

Tabelle 2. Mechanische Eigenschaften von neuen und rezyklierten Kohlenstofffasern im Vergleich

Mechanische Eigenschaften	Neue Fasern	Rezyklierte Fasern	
		Thermische Pyrolyse	Mikrowellen Pyrolyse
Zugfestigkeit (MPa)	4111	2643	1004
E-Modul (GPa)	246	310	225
Maximale Dehnung (%)	1,67	0,95	0,44

sind augenscheinlich leicht zu vereinzeln und rieselfähig. Die Faserlage und -ausrichtung ist sehr gut erkennbar.

Bei der Mikrowellen-Pyrolyse der Prepregs wurden vier Platten in das Keramikgefäß gestapelt und bei einer Leistung von 600 W in 150 s pyrolysiert. **Bild 5** zeigt die einzelnen separierten Faserlagen nach der Mikrowellen-Pyrolyse.

Fasern charakterisieren

Zur Untersuchung des Einflusses der eingebrachten Mikrowellenleistung auf eine mögliche Faserschädigung wurden Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. **Bild 6** zeigt die Fasern, die aus der thermischen Pyrolyse gewonnen wurden. Alle Fasern sind frei von Harzresten und eine Beschädigung der Faseroberflächen ist visuell nicht erkennbar.

Ein deutlich differenzierteres Bild zeigt die Untersuchung der mit Mikrowellen pyrolysierten Kohlenstofffasern. Fasern von der Probenoberfläche weisen Faserschädigungen auf (**Bild 7**). In einer Zwischenzone sind die Fasern sauber von Harzresten und nicht geschädigt (**Bild 8**). In der Mitte einer Platte sind die Fasern nicht geschädigt, aber das Harz wurde nicht vollständig pyrolysiert. Anhaftende Harzreste sind deutlich auf dem Bild zu erkennen (**Bild 9**).

Mithilfe der REM-Aufnahmen konnte der mittlere Faserdurchmesser ermittelt werden. Die Werte sind in **Tabelle 1** dargestellt. Es ist ersichtlich, dass durch die Pyrolyse der mittlere Faser-

durchmesser im Vergleich zu neuen Fasern stark reduziert wird. Die thermische Pyrolyse bewirkt eine Reduktion des Faserdurchmessers um 11,3%. Die Pyrolyse mit Mikrowellen führt ebenfalls zu einer Faserdurchmesser-Reduktion, wobei die Werte stark davon abhängen, aus welcher Zone die Fasern für die Untersuchung gewonnen wurden. Im besten Fall beträgt die Reduktion lediglich 4,4% (Zwischenzone). An der Oberfläche werden die Fasern am stärksten geschädigt. Dort reduziert sich das Faservolumen um 20,3%.

An rezyklierten Einzelfasern wurden die mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit, E-Modul und maximale Dehnung untersucht und mit neuen Fasern verglichen. Durch die thermische Pyrolyse nimmt die Zugfestigkeit um etwa 36% ab und die maximale Dehnung um 43%. Allein der E-Modul der thermisch pyrolysierten Fasern steigt um etwa 20% an. Eine Pyrolyse mit Mikrowellen schädigt die Fasern deutlich stärker als die thermische Pyrolyse. So nimmt die Zugfestigkeit um etwa 76% ab, der E-Modul um etwa 9% und die maximale Dehnung um etwa 74% (**Tabelle 2**).

Fazit und Ausblick

Durch Pyrolyse rezyklierte Kohlenstofffasern haben deutlich schlechtere mechanische Eigenschaften als neue Fasern. Eine thermische Pyrolyse schädigt die Fasern weitaus weniger stark als eine Pyrolyse mit Mikrowellen. Ein möglicher Grund könnte

die unzureichende Prozesskontrolle während der Mikrowellenpyrolyse sein. Eine Überhitzung der Faser und die damit einhergehende thermische Schädigung kann nicht ausgeschlossen werden und könnte die Ursache für die Reduzierung der mechanischen Eigenschaften sein. In den nächsten Entwicklungsschritten muss eine Prozesskontrolle beispielsweise durch Messung der Temperatur entwickelt werden, wobei die Umgebung für eine Temperaturmessung sehr schwierig ist. Die Mikrowellenstrahlung verhindert den einfachen Einsatz von Thermoelementen und die starke Rauchentwicklung während der Pyrolyse den Gebrauch von IR-Thermometern. Nur mit einer entsprechenden Prozesskontrolle können die Pyrolyseparameter so optimiert werden, dass die pyrolysierten Fasern akzeptable mechanische Eigenschaften aufweisen.

Trotzdem hat die Pyrolyse von CFK-Bauteilen mit Mikrowellen auch ohne Prozesskontrolle attraktive Anwendungsgebiete, bei denen die mechanischen Eigenschaften der wiedergewonnenen Fasern nicht im Fokus stehen. Die kurze Prozesszeit von wenigen Minuten ermöglicht eine zeitnahe Prozesskontrolle bei der Herstellung von CFK-Bauteilen. So können CFK-Bauteile aus der Produktion schnell verascht werden, um die Ausrichtung und die Lage der Kohlenstofffasern zu überprüfen. Des Weiteren werden heute rezyklierte Fasern fast ausschließlich als Füllstoffe oder Additive für Kunststoffe verwendet. Dabei steht die Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der Compounds im Vordergrund, nicht aber die mechanischen Eigenschaften der Fasern. ■

Die Autoren

Dr. rer. nat. Rudolf Emmerich ist als Leiter der Fachgruppe Mikrowellen und Plasma für das Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, Pfinztal, tätig.

Dr.-Ing. Jan Kuppinger ist stellvertretender Produktbereichsleiter Polymer Engineering am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, Pfinztal

Dank

Dank gilt Maxime Roux vom Institute of Polymer Engineering, University of Applied Sciences and Arts Northwestern Switzerland, Windisch/Schweiz, für die Fasercharakterisierung und der Hadeg Recycling GmbH, Stade, für die Unterstützung mit Material und Diskussionen. Diese Arbeit wurde finanziell gefördert von der Europäischen Union im Rahmen der Clean Sky Joint Technology Initiative Platform ECO-Design.

Service

Literatur & Digitalversion

- » Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter

www.kunststoffe.de/830591

English Version

- » Read the English version of the article in our magazine

Kunststoffe international or at www.kunststoffe-international.com