„Beitrag zur Verwertung von carbonfaserverstärkten Kunststoffen in Hochtemperaturprozessen“

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Jan Stockschläder, M. Sc.

Berichter: Herr Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Georg Quicker
Frau Prof. Dr.-Ing. Sabine Flamme

Tag der mündlichen Prüfung: 06.02.2023

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar

Zusammenfassung

Im Verbund mit Kunststoff werden Carbonfasern für verschiedene Hochleistungsanwendungen, insbesondere im Flugzeugbau, in der Mobilität oder in Windkraftanlagen, eingesetzt. Zwar sind diese carbonfaserverstärkten Kunststoffe (CFK) im Vergleich zu glasfaserverstärkten Kunststoffen massentechnisch eine Nischenanwendung, aber in den letzten Jahren konnten kontinuierliche Wachstumsraten von rund 11 Ma.-% registriert werden. Mit Anstieg des Einsatzes steigt ebenfalls die Menge von carbonfaserhaltigen Abfällen (CFA). Aktuell dominieren hier insbesondere die Produktionsabfälle, allerdings entstehen zeitversetzt auch Abfälle nach der Nutzung. Im optimalen Fall werden diese nach getrennter Erfassung einer der wenigen Recyclinganlagen zugeführt. Allerdings entstehen beim Recycling nicht rezyklierfähige Fasern. Für diese CFA sind aktuell keine Verwertungswege bekannt. Zudem kann es bereits aktuell durch fehlende getrennte Erfassung zu Einträgen in etablierte Behandlungswege wie die Siedlungsabfallverbrennungsanlagen kommen.

An dieser Problematik setzt diese Arbeit an, indem experimentell sowohl labortechnische als auch großtechnische Versuche zur Verwertung von carbonfaserverstärkten Kunststoffen in Hochtemperaturprozessen durchgeführt werden. Die Untersuchungen sollen dabei Möglichkeiten zum Einsatz in Hochtemperaturprozessen eruieren.

Zunächst werden unterschiedliche Fasertypen (High Tensile Strength, High Modulus und Ultra High Modulus) labortechnisch hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens untersucht. Als Reaktionsmechanismus wurde insbesondere im ersten Teil des Verbrennungsvorgangs eine zweidimensionale Phasengrenzflächenreaktion ermittelt. Mit Erhöhung der Temperatur verringert sich dabei die Verbrennungsdauer. Zudem wird der Abbau optisch in verschiedenen Stufen der Verbrennung untersucht. Neben der typischen Reduktion des Faserdurchmessers wurden verschiedene Formen des Abbaus wie Lochfraß oder Porenbildung festgestellt. Die verschiedenen Fasertypen unterschieden sich dabei.

In weiteren labortechnischen Untersuchungen wird eine Vielzahl an CFA stofflich und brennstofftechnisch charakterisiert und thermogravimetrisch untersucht. Alle CFA weisen dabei wie erwartet einen hohen Kohlenstoffgehalt auf. Das Verhältnis Kohlenstoff zu Sauer- bzw. Wasserstoff zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zu anderen aktuell eingesetzten Abfällen bzw. Sekundärbrennstoffen. Zudem enthalten einige CFA weitere Elemente wie Stickstoff oder Schwefel in erheblichem Maße, so dass dies für eine Verwertung in Hochtemperaturprozessen zu berücksichtigen ist. Mit den Ergebnissen wird eine

Verbrennungsrechnung durchgeführt, so dass weitere Unterschiede zu Sekundärbrennstoffen aufgezeigt werden können. Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen wesentliche Unterschiede im Verbrennungsablauf, so dass ein geeigneter Hochtemperaturprozess ein breites Spektrum an CFA abdecken muss.

In den großtechnischen Versuchen wird der Einsatz in verschiedenen Hochtemperaturprozessen im industriellen Maßstab erprobt. Neben den drei Ansätzen zur energetischen Verwertung in einer Siedlungsabfall-, Sonderabfallverbrennungsanlage sowie Zementofenanlage wird die rohstoffliche Verwertung im Niederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung untersucht. Ziele der Untersuchungen sind erstens die Prüfung der Anlage zur Eignung der Verwertung, zweitens die Identifizierung der Anforderungen an die Abgasreinigung und drittens Aussagen zur Entstehung von Fasern mit WHO-Kriterium (Durchmesser $D < 3$ µm, Länge $L > 5$ µm, $L:D \geq 3:1$) (WHO-CF).

Die klassischen thermischen Abfallbehandlungsprozesse mit Rost bzw. Drehrohr mit anschließender Brennkammer eignen sich nicht aufgrund der unzureichenden Prozessbedingungen (insbesondere Temperatur sowie Verweilzeit bzw. Vermischung der Luft und des Festbrennstoffs). Der Austrag erfolgt dabei größenteils über die Schlacke, die mit einem solchen Gehalt an CF nicht weiter mechanisch aufbereitet werden kann. Die verwendete Abgasreinigung hält die über den Abgasweg ausgetragenen Fasern sicher zurück. In geringem Maße entstehen WHO-CF, allerdings muss hier die mögliche Exposition berücksichtigt werden.

In der Zementofenanlage zeigt sich, dass die CFA lediglich im Ofenbrenner eingesetzt werden können. Dazu ist eine Zerkleinerung auf 2D Partikel mit maximaler Kantenlänge von 30 x 30 mm notwendig. Es zeigt sich eine geringe Konzentration an CF im Klinker, die nochmals in einem weiterführenden Langzeitversuch untersucht werden sollte. Die Versuchszeit und die spezifische Einsatzmenge von CFA ist zu gering.

Im vierten Prozess werden zuvor CFK-Produktionsabfälle gemeinsam mit Mischkunststoffen pelletiert und ersetzen Kohlenstoffträger bei der Calciumcarbidherstellung. Die Wiederfindungsraten von CF sind hierbei gering, so dass eine Verwertung tendenziell möglich erscheint. Allerdings kommt es zum Austrag von CF, in geringem Umfang auch WHO-CF, insbesondere über das Abgas. Dort werden diese abgeschieden. Aufgrund der externen Verwertung des Abgasreinigungsrückstands sollten bei einem potenziellen Einsatz die Auswirkungen auf solche Verwertungspfade untersucht werden.

Zusammenfassend zeigt sich, dass eine systematische Untersuchung von verschiedenen Typen an CF hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens sinnvoll ist. Aufbauend auf den Erkenntnissen der drei verschiedenen Fasern kann in einer breiten Studie der Einfluss der verschiedenen Parameter (wie mechanische Eigenschaften oder Durchmesser) untersucht werden. Zusätzlich sollte ein Konzept zur quantitativen Erfassung von WHO-CF etabliert und angewandt werden. Die großtechnischen Versuche zeigen, dass die thermische Abfallbehandlung in Siedlungs- und Sonderabfallvebrennungsanlage nicht geeignet ist. Der potenzielle Einsatz in den zwei Prozessen Zementofenanlage oder Niederschaftofen zur Calciumcarbidherstellung setzt voraus, dass die CFA für den Einsatz aufbereitet werden. Dazu müssen entsprechende Aufbereitungsketten vorbereitet und evaluiert werden. Zur Gesamtprozessbewertung sollten weitere Grundlagen insbesondere für die vorgelagerten, notwendigen Prozesse für eine Verwertung geschaffen und bewertet werden.

Abstract

Carbon fibres (CF) are used in combination with plastics for various high-performance applications, especially in aviation, mobility or wind turbines. Although these carbon-fibre-reinforced-plastics (CFRP) are a niche application in terms of mass technology compared to glass-fibre-reinforced-plastics, continuous growth rates of around 11 w.-% have been recorded in recent years. With the increase in use, the amount of waste containing carbon fibres (WCCF) is also rising. Currently, production waste dominates here, but end-of-life waste also arises with a time lag. In the best case, this waste is collected separately and sent to one of the few recycling plants. However, fibres that cannot be recycled are produced during recycling. There are currently no known energy recovery or feedstock recycling routes for these WCCF. In addition, the missing of separate collection can already lead to inputs into established treatment routes such as municipal waste incineration.

This thesis addresses this problem by carrying out both laboratory and large-scale investigations on the use of CFRP in high-temperature processes. The investigations are intended to find out possibilities for their utilisation in high-temperature processes.

First, different types of fibres (High Tensile Strength, High Modulus and Ultra High Modulus) were investigated in the laboratory with regard to their thermal behaviour. The reaction mechanism is described by the two-dimensional phase boundary controlled reaction, especially in the first part of the oxidation. An increase in temperature accelerates the oxidative process. In addition, the degradation was investigated by SEM microcospy in different stages of oxidation. In addition to the typical reduction of the fibre diameter, various forms of decomposition such as pitting or poring could be detected. The various types of fibres differed in this respect.

In further laboratory investigations, a fuel characterisation of various WCCF was carried out. In addition, the decomposition behavior and loss of volatiles was investigated by using an thermogravimetric analysis. As expected, all WCCF have a high carbon content. However, the ratio of carbon and oxygen or hydrogen shows clear differences compared to other wastes or secondary fuels. In addition, some WCCF have other elements such as nitrogen or sulphur, which have to be taken into account for utilisation in high-temperature processes. With the results, a combustion reaction calculation was carried out so that further differences to secondary fuels could be shown. The thermogravimetric analysis show significant differences in the loss of volatiles and decomposition behaviour. It follow that a suitable high-temperature process should cover a wide spectrum of WCCF.

In the large-scale investigations, test campaigns were carried out in different high-temperature processes on an industrial scale. In addition to the three approaches for energy recovery in a municipal waste incineration plant, a hazardous waste incineration plant and a cement kiln plant, feedstock recycling in a electric arc furnace for the production of calcium carbide was investigated. The objectives of the investigations are, firstly, to test the suitability of the process for a complete conversion of CF, secondly, to identify the requirements for flue gas cleaning and, thirdly, to examine the extent to which fibres are produced with WHO criteria (diameter D < 3 µm, length L > 5 µm, L:D ≥ 3:1) (WHO-CF).

The established methods of thermal waste treatment with grate or rotary kiln firing are not suitable for a complete oxidation of CF due to the insufficient process conditions (especially temperature and dwell time or mixing of air/solid fuel). The majority was discharged via bottom ash / slag, which cannot be further mechanically processed due to the high CF residues content. The exhaust gas cleaning system retained the CF discharged via the flue gas path. WHO-CF are produced to a small extent, but the possible exposure must be taken into account here.

The cement kiln plant showed that the WCCF can only be used in the kiln burner. This requires a reduction to 2D particles with a maximum edge length of 30 x 30 mm. A low concentration of CF was found in the clinker, which should be investigated again in a further long-term test. The campaign time was too short and the specific amount of WCCF used were too low.

In the fourth process, CFRP production waste was previously shredded and pelletised together with mixed plastics and replaced coke and coal tar pitch in the calcium carbide production. The recovery rates of CF are low, so that feedstock recycling seems to be possible. However, CF and, to a lesser extent, WHO-CF are discharged, especially via the carbide oven gas. In the exhaust gas cleaning system, the discharged fibres are separated. Due to the external utilisation of these residues, the effects on such utilisation paths should be examined in the case of a potential application.

In summary, it can be seen that a systematic investigation of different types of CF with regard to their thermal behaviour should be carried out. Based on the examinations of three different fibres, the fibres should be investigated systematically (for example on the basis of properties such as material characteristics or virgin diameter). In particular, the proportion of potentially emerging WHO-CF should be determined. However, suitable methods are still required. The large-scale campaigns showed that thermal waste treatment in municipal and hazardous waste incineration plants is not suitable. The potential use in the two processes cement kiln plant electric arc furnace for calcium carbide production requires that the WCCF are prepared

for utilisation. For this purpose, corresponding treatment processes must be prepared and evaluated. For the overall process evaluation, further bases should be created and evaluated, especially for the upstream. Only then can a final assessment be made for incineration in a cement kiln or for feedstock recycling in an electric arc furnace for the production of calcium carbide.

Hinweis

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in folgenden Aufsätzen vorab publiziert:

Quicker, P.; Stockschläder, J.; Stapf, D.; Baumann, W.; Wexler, M.; Beckmann, M.; Thiel, C.; Teipel, U.; Seiler, E.; Hoppe, H.; Hoenig, V.: Möglichkeiten und Grenzen der Entsorgung carbonfaserverstärkter Kunststoffabfälle in thermischen Prozessen., 2021, Texte 131/2021 FKZ 3716 34 318 0

Stockschläder, J.; Quicker, P.; Baumann, W.; Wexler, M.; Stapf, D.; Beckmann, M.; Thiel, C.; Hoppe, H.: Thermal treatment of carbon-fibre-reinforced polymers (Part 2: Energy recovery and feedstock recycling). In: Waste Management & Research, 2021, DOI: 10.1177/0734242X211038192

Sommer, V.; Stockschläder, J.; Walther, G.: Estimation of glass and carbon fiber reinforced plastic waste from end-of-life rotor blades of wind power plants within the European Union. In: Waste Management. 115. Jg., 2020, S. 83–94, DOI: 10.1016/j.wasman.2020.06.043.

Limburg, M.; Stockschläder, J.; Quicker, P.: Thermal treatment of carbon fibre reinforced polymers (Part 1: Recycling). In: Waste Management & Research. 37. Jg., 2019, Nr. 1, S. 73-82, DOI: 10.1177/0734242X18820251

Stockschläder, J.; Quicker, P. G.; Thiel, C.; Beckmann, M.; Baumann, W.; Wexler, M.; Stapf, D.; Koralewska, R.: Carbonfaserhaltige Abfälle in der thermischen Abfallbehandlung - Zwischenergebnisse aus praktischen Untersuchungen im industriellen Maßstab In: Thiel, S. et al. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 16. Neuruppin: TK-Verlag GmbH, 2019, ISBN: 978-3944310244, S. 333-356

Stockschläder, J.; Quicker, P.; Thiel, C.; Beckmann, M.; Baumann, W.; Wexler, M.; Stapf, D.; Koralewska, R.; Baj, P.; Schindhelm, M.: Behandlung von Carbonfaser-haltigen Abfällen in Hausmüllverbrennungsanlagen. In: Müll und Abfall, 2018, Nr. 5 S. 220-227

Limburg, M.; Stockschläder, J.; Quicker, P.: Thermische Behandlung carbonfaserverstärkter Kunststoffe. In: Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft. 77. Jg., 2017, Nr. 5, S. 198-208.

Darüber hinaus wurden laufend Ergebnisse mittels Vorträgen vorgestellt und diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung ... 1
2 Grundlagen ... 3
2.1 Carbonfasern und deren Einsatz in Kunststoffen ... 3
2.1.1 Herstellung und Eigenschaften ... 3
2.1.2 Verarbeitung ... 7
2.1.3 Anwendungen ... 8
2.1.4 Entsorgung ... 9
2.1.4.1 Arten von Abfällen ... 9
2.1.4.2 Abfallmengen ... 10
2.1.4.3 Abfallbewirtschaftung ... 11
2.1.5 Emissionen ... 16
2.1.6 Zusammenfassung ... 20
2.2 Hochtemperaturprozesse ... 21
2.2.1 Siedlungsabfallverbrennungsanlage ... 21
2.2.2 Sonderabfallverbrennungsanlage ... 25
2.2.3 Zementofenanlage ... 27
2.2.4 Niederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung ... 32
2.2.5 Zusammenfassung ... 35
3 Ziele und Aufgabenstellung ... 36
4 Experimentelle Untersuchungen ... 37
4.1 Labortechnische Versuche ... 37
4.1.1 Untersuchungsprogramm ... 37
4.1.1.1 Versuchskonzeptionierung ... 37
4.1.1.2 Eingesetzte Materialien ... 41
4.1.2 Versuchsbeschreibung ... 44
4.1.2.1 Thermisches Verhalten verschiedener Carbonfasertypen ... 44
4.1.2.2 Stoffliche und brennstofftechnische Charakterisierung ... 45

4.1.3 Ergebnisse und Bewertung 47
4.1.3.1 Thermisches Verhalten verschiedener Carbonfasertypen 47
4.1.3.2 Stoffliche und brennstofftechnische Charakterisierung 53
4.1.3.3 Bewertung 60
4.2 Großtechnische Versuche 62
4.2.1 Untersuchungsprogramm 62
4.2.1.1 Versuchsübersicht und -konzeptionierung 62
4.2.1.2 Eingesetzte Abfallarten 66
4.2.1.3 Mess- und Analysemethoden 68
4.2.2 Versuchsbeschreibung 74
4.2.2.1 Siedlungsabfallverbrennungsanlage 74
4.2.2.2 Sonderabfallverbrennungsanlage 79
4.2.2.3 Zementofenanlage 84
4.2.2.4 Niederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung 91
4.2.3 Ergebnisse 97
4.2.3.1 Siedlungsabfallverbrennungsanlage 97
4.2.3.2 Sonderabfallverbrennungsanlage 104
4.2.3.3 Zementofenanlage 111
4.2.3.4 Niederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung 118
4.2.4 Gegenüberstellung und Bewertung 125
4.2.4.1 Eignung zur Verwertung 125
4.2.4.2 Anforderung an die Abgasreinigung 130
4.2.4.3 Entstehen von Carbonfasern mit WHO-Geometrie 133
5 Zusammenfassung und Ausblick 136
Literatur 142
Formelverzeichnis 172
Abkürzungsverzeichnis 174
Abbildungsverzeichnis 175

Tabellenverzeichnis 181

A Anhang 183

1 Einleitung

Carbonfasern (CF) sind Fasern, die mindestens aus 92 Ma.-% Kohlenstoff bestehen [1]. CF verfügen über ein sehr gutes Verhältnis von Zugfestigkeit zu Elastizitätsmodul. Eingebettet in einer formgebenden Matrix gehören carbonfaserverstärkte Verbundwerkstoffe (CC) zu den Hochleistungswerkstoffen im Leichtbau. Als Matrixmaterial können Keramik, Metall, Kohlenstoff oder Kunststoffe dienen. Den größten Anteil der CC besitzen die carbonfaserverstärkten Kunststoffe (CFK). Industriell wird CFK seit den 1970er Jahren zunächst in der Luftfahrt eingesetzt. CFK sind im Bereich der faserverstärkten Kunststoffe eine Nischenanwendung, die jedoch in den letzten Jahren (2013-2018) Wachstumsraten von etwa 11,7 % pro Jahr aufweist [2].

Durch den steigenden Einsatz von CFK wachsen auch die anfallenden Mengen carbonfaserhaltiger Abfälle (CFA). Diese Abfälle können in Produktionsabfall und End-of-Life (EoL) Abfälle nach der Nutzungszeit unterschieden werden. Zur Steigerung der Ressourceneffizienz ist es sinnvoll, die anfallenden Abfälle aufzubereiten und wieder in den Wirtschaftskreislauf zurückzuführen. In aktuellen Forschungsvorhaben liegt der Fokus der Verwertung von CFA meist auf einer Faserrückgewinnung, da die Herstellung der CF einen hohen Rohstoff- und Energieeinsatz erfordert. Zur Faserrückgewinnung können unterschiedliche Verfahren wie Pyrolyse oder Solvolyse genutzt werden. Für die Rückführung in textile Verarbeitungsschritte sind jedoch hohe Reinheiten und bestimmte Längenverteilungen erforderlich [3]. Es hat sich gezeigt, dass bei der Aufbereitung eine Fraktion rezyklierbarer Faserabfälle entsteht, die diese Anforderungen nicht erfüllen. Aufgrund des hohen Kohlenstoff- und Energiegehaltes der CFA sind diese nicht deponiefähig und es erscheint eine rohstoffliche oder energetische Verwertung in Hochtemperaturprozessen sinnvoll.

Für die Verwertung in Hochtemperaturprozessen sind verschiedene Aspekte wie das Aufkommen, die Zusammensetzung und insbesondere das thermische Verhalten der CFA relevant. Erkenntnisse in der Literatur zeigen, dass CF bei hohen Temperaturen und ausreichender Verweilzeit vollständig oxidieren [4]–[7]. Allerdings wurde auch gezeigt, dass das Entstehen von CF mit WHO-Kriterien (Durchmesser $D < 3$ µm, Länge $L > 5$ µm, $L:D \geq 3:1$) (WHO-CF) möglich ist [6], [8], [9]. Für die Bewertung der Möglichkeit einer Verwertung in Hochtemperaturprozessen ist es daher zwingend notwendig, dass zum einen geeignete Prozessbedingungen vorliegen und zum anderen in den Produkten bzw. Rückständen der Prozesse keine WHO-CF vorliegen.

Vor diesem Hintergrund wurde die vorliegende Arbeit als Beitrag zur Verwertung von CFA in Hochtemperaturprozessen erstellt. Die Arbeit gliedert sich in zwei experimentelle Teile: der erste Teil mit Untersuchungen zum grundlegenden Verhalten von verschiedenen CFA und der zweite Teil mit großtechnischen Versuchen zur Verwertung in Hochtemperaturprozessen. Vorangestellt ist diesen beiden Teilen eine Darstellung der Ausgangssituation (Kap. 2) zur Herstellung, Verarbeitung, Anwendung und Entsorgung sowie potenziellen Emissionen im Lebenszyklus von CF bzw. CFK und eine Einführung und Übersicht von möglichen Hochtemperaturprozessen zur Verwertung. Aus der Ausgangssituation werden verschiedene Fragestellungen abgeleitet und dargestellt (Kap. 0).

Im Hauptteil der Arbeit werden die experimentellen Untersuchungen vorgestellt. Zunächst werden CFA charakterisiert. Abgeleitet aus den Erkenntnissen der Ausgangssituation wird eine breite Basis an Eigenschaften beschrieben, die für die Verwertung in Hochtemperaturprozessen wichtig sind. Es erfolgt zunächst eine Beschreibung des thermischen Verhaltens mittels thermogravimetrischer und optischer Methoden von einer Auswahl reiner CF und eine abfall- und brennstofftechnische Charakterisierung verschiedener CFA (Kap. 4.1). Daran anschließend (Kap. 4.2) werden vier großtechnische Versuchskampagnen zur Verwertung in Hochtemperaturprozessen dargestellt. Innerhalb des Kapitels werden zunächst die dabei verwendeten Messmethoden und eingesetzten CFA beschrieben. Darauffolgend werden die anlagenspezifische Durchführung und deren Ergebnisse dargestellt. Ziel ist hierbei, den Umsatz und potenziellen Verbleib der CF in den verschiedenen Produkten und Rückständen zu bestimmen. Wichtiger Bestandteil ist die Untersuchung hinsichtlich der potenziellen Bildung von WHO-CF.

Den Abschluss der Arbeit bilden die Zusammenfassung der Untersuchungen hinsichtlich der Weiterentwicklung der Verwertung von CFA in Hochtemperaturprozessen sowie ein Ausblick auf mögliche Ansatzpunkte und zukünftige Forschungsthemen.

2 Grundlagen

2.1 Carbonfasern und deren Einsatz in Kunststoffen

Carbonfasern umfassen Fasern (Filamente, Garne), die einen Kohlenstoffgehalt von über 92 Ma.-% besitzen [1]. Der Kohlenstoff liegt üblicherweise in einem nicht-graphitischem Stadium, also ohne eine drei-dimensionale kristalline Ordnung, vor [1], [10]–[13]. Alternative Bezeichnungen sind Kohle- oder Kohlenstofffasern. Zudem wird in der Literatur fälschlicherweise z. T. der Begriff Graphitfasern für CF verwendet. Graphitfasern sind jedoch ebenso wie Fasern aus Kohlenstoff-Allotropen, wie z. B. Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT, Carbon Nano Tubes) oder Graphen, von CF abzugrenzen. [1], [14]

CF zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften aus. Je nach Fasern können Zugfestigkeiten bis zu 7.000 MPa und Elastizitätsmodule von bis zu 900 GPa erreicht werden [15]. Die Werte der Dichte liegen zwischen 1,5 und 2,2 g/cm³ [15]. Im Folgenden wird die Herstellung verschiedener CF und deren Verarbeitung, Anwendungen und Entsorgung sowie potenzielle Emissionen während des Lebenszyklus beschrieben.

2.1.1 Herstellung und Eigenschaften

Bei der Herstellung von CF wird zunächst eine Faser aus organischem Vormaterial, auch Präkursor genannt, mit einem möglichst hohen Kohlenstoffgehalt hergestellt. Als Präkursor werden im industriellen Maßstab Polyacrylnitril (PAN) oder Pech und im Forschungsstadium alternative biogene Rohstoffe verwendet [12]–[14]. Die Marktanteile werden für PAN zwischen 90 Ma.-% [16] und 96 Ma.-% [17] und für Pech 1,6 Ma.-% [18] abgeschätzt. Eine mögliche Einteilung der Verfahrensschritte zur Herstellung von CF, unabhängig des verwendeten Präkursors, sind [12]–[14]:

- Spinnverfahren und Strecken
- Oxidative Stabilisierung
- Carbonisierung
- Ggf. Graphitisierung
- Oberflächenmodifizierung

Im Folgenden werden die Schritte anhand des Beispiels CF aus PAN erläutert. Zu Beginn der Herstellung wird zunächst aus dem jeweiligen Präkursor eine Faser in einem *Spinnverfahren* hergestellt. Die Zusammensetzung des Präkursors (typische Gehalte an Co-Monomeren von max. 5 Mol-% [13], [14], [19]) beeinflusst bereits die späteren Eigenschaften wie z. B. Zugfestigkeit oder Streckverhalten[19]. Die in diesem Schritt hergestellte Faser hat etwa den

zweifachen Durchmesser der späteren CF. Anschließend werden die Polymere durch *Streckung* auf die 7 bis 33-fache Länge der Ursprungsfaser möglichst parallel ausgerichtet [12], [14], [19]–[21].

Daran schließt sich die thermische Behandlung mit den meist separaten Schritten *Oxidative Stabilisierung*, *Carbonisierung* und *Graphitisierung* der Faser an. Der Kohlenstoffgehalt der Faser erhöht sich während der Behandlung durch Abspaltung verschiedener Bestandteile. Im jeweiligen Behandlungsschritt werden die Aufheizraten, Verweilzeiten und Prozesstemperaturen präzise eingestellt, da die Qualität der späteren CF maßgeblich davon beeinflusst werden [12], [13], [19], [22].

Während der *oxidativen Stabilisierung* erfolgt die Orientierung des Kohlenstoffs in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C unter Zugbelastung [14].

Bei der *Carbonisierung* wird die stabilisierte Faser unter Schutzgas wie Stickstoff oder Argon bei Temperaturen zwischen 200 °C und 1.600 °C pyrolisiert. Ergebnis der *Carbonisierung* ist eine graphitartige Flächenstruktur in den Randbereichen der CF. Allerdings liegt zwar eine nahezu parallele Stapelung von Schichten vor, jedoch liegt im Gegensatz zu Graphit keine Vernetzung in der dritten Dimension vor. [12], [14], [19] Dies wird als nicht-graphitisches Stadium bezeichnet [1].

Anschließend kann die CF zum Erreichen gewünschter werkstofftechnischen Parameter zusätzlich noch die *Graphitisierung* durchlaufen. Dabei werden Temperaturen zwischen 1.600 °C und 3.000 °C unter Argonatmosphäre erreicht und der Kohlenstoffgehalt auf bis fast 100 % erhöht. [12], [14], [21]

Am Ende dieser thermischen Behandlungsschritte ist die Oberfläche der CF nahezu unpolar und muss daher zur Verbesserung der Haftung zwischen Faser und späterer Matrix einer oxidativen *Oberflächenmodifizierung* zugeführt werden. Anschließend kann eine Schlichte von etwa 0,5 bis 5 Ma.-% (z. B. thermoplastische Harze, Duroplaste oder wasserbasierte Beschichtungen) auf die CF aufgetragen werden, die die Verarbeitbarkeit der CF erheblich verbessert. [13], [14], [23]

Zusammengefasst sind CF Produkte eines industriellen Prozesses. Dieser wird in einem engen, vorgegebenen Regime an Prozessparametern betrieben. Zum Erreichen gewünschter Eigenschaften gibt es eine Vielzahl an Einflussfaktoren. Abbildung 1 gibt einen Überblick der

einzelnen ablaufenden Prozesse und Veränderung der Eigenschaften während der Herstellung von CF auf PAN- bzw. Pechbasis.

Präkursor	Vorbereitung	Polymerfaser	Stabilisierung	Stabilisierte Faser	Carbonisierung/ Graphitisierung	Carbonfaser
Polyacrylnitril	Spinnverfahren (nass oder trocken)	Ø = 13 µm σ_{max} = 360 MPa ε = 11 % ρ = 1,2 g/cm³	T = 200-300°C t ≈ 2 h Luft	Ø = 12,5 µm σ_{max} = 240 MPa ε = 20 - 40 % ρ = 1,4 g/cm³	T = 1.300-1.500°C t ≈ 5-10 min N_2	Ø = 7 µm σ_{max} = 4,5 GPa ε = 1,8 % ρ = 1,8 g/cm
Pitch bzw. Mesophase	Hydrierung, Schmelzspinnen	Ø = 20 µm σ_{max} = 27,6 MPa ρ = 1,27 g/cm³	T = 260-350°C t ≈ 0,5-2 h Luft	Ø = 18 µm σ_{max} = 40 MPa	T = 1.500-2.500°C t ≈ 5 - 10 min N_2, Ar	Ø = 18 µm σ_{max} = 2,06 GPa ε = 3 %

Abbildung 1: Ablauf der Herstellung von Carbonfasern für die Präkursorsysteme Polyacrynitril und Pech [Abbildung nach [18], ergänzt um weitere Angaben nach [24]].

Während der Herstellung verhalten sich die Fasern aus PAN strukturbedingt anders als die Fasern aus Pech. Bei pechbasierten Fasern nimmt sowohl die Zugfestigkeit als auch das E-Modul bei steigender maximaler Herstellungstemperatur zu. Der erreichbare Elastizitätsmodul liegt deutlicher höher im Vergleich zu CF aus PAN. Die Zugfestigkeit von CF aus PAN wird jedoch nicht erreicht. Für die Herstellung der Fasertypen UHM und HM mit hohem Elastizitätsmodul kommen daher eher Pechpräkursoren zum Einsatz. Für PAN-Fasern wird die Struktur näher beschrieben (Abbildung 2). Vereinfacht können im Faserquerschnitt zwei Bereiche, Hülle und Kern, unterschieden werden [13], [14], [21], [25]–[27]. Die Hülle beeinflusst Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul. Der Faserkern bestimmt die Druckfestigkeit [13], [14], [21]. Beide Bereiche bestehen aus kristallographisch unendlich langen (> 100 nm), jedoch endlich breiten (5 - 8 nm) Graphitschichten (Modell nach [28]). Diese Schichten sind in Stapeln von 5 - 100 Lagen angeordnet. Zwischen den Schichten wirken lediglich Van-der-Waals-Kräfte. Im äußeren hüllenartigen Bereich sind die Kohlenstoffschichten parallel zur Faseroberfläche ausgerichtet. Im Kernbereich der CF ist der Kohlenstoff wenig orientiert, bandartig, zum Teil eng ineinander verschlungen aufgebaut.

Die Dicke der äußeren Hülle liegt bei max. 1 µm [29]. Eine Korrelation zwischen Durchmesser der Ausgangsfaser (Präkursor) und Manteldicke existiert nicht [30]. Für die CF aus PAN ist an der Entwicklung der Dichte zu sehen, wie sich diese während der thermischen Behandlung von ursprünglich 1,14 - 1,18 g/cm³ (PAN) [31] auf 1,7 - 2,1 g/cm³ [15] erhöht. Diese Erhöhung ist durch die Eliminierung von Poren möglich. Die Dichten von CF (marktverfügbar max. 2,22 g/cm³ [15]) erreichen jedoch nicht die Dichte der idealen Gitterstruktur von Graphit, die bei 2,26 g/cm³ [32] liegt. Dennoch zeigen die typischen Dichten, dass CF sehr kompakt sind und kaum Poren besitzen. Während der Herstellung können Defekte bzw. Fehler auftreten.

Auf Mikroebene treten Fehlstellen in der Gitterstruktur oder Stapelfehler (Verschiebung der Ebenen) auf. Im Makrobereich kommt es zu Poren, Rissen oder Einschlüssen. [14], [30]

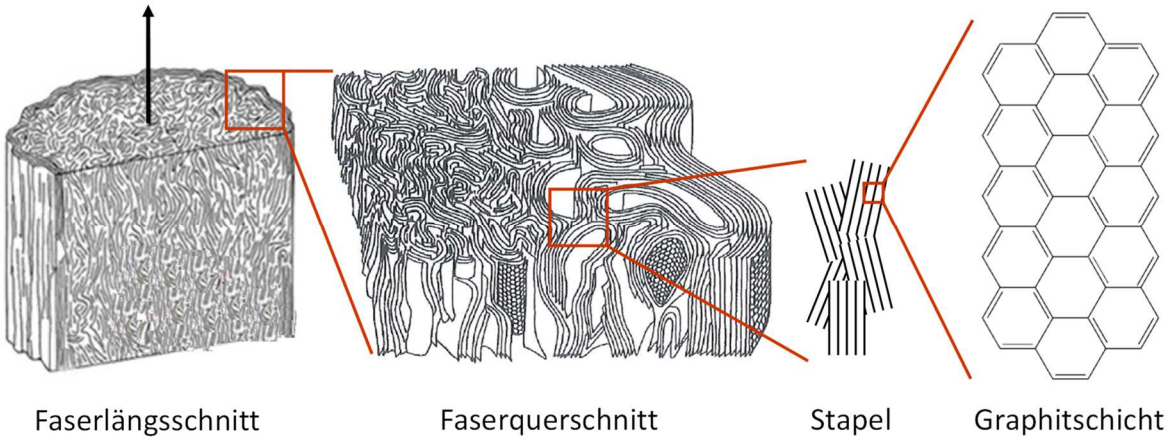


Abbildung 2: Strukturmodell für Carbonfasern, Blick auf die Struktur im Faserlängsschnitt, Blick auf die Struktur im Faserquerschnitt, Modellvorstellung auf Stapelebene und Graphitschicht einer Lage des Stapels (von links nach rechts) [eigene Darstellung nach [14], [27], [33].

Das beschriebene thermische Verhalten und Ausbilden von Strukturen über den Faserquerschnitt ergibt eine Verteilung von Fasereigenschaften in den jeweiligen Klassen. Die Zugfestigkeit, der Elastizitätsmodul und der Durchmesser verschiedener CF ist in Abbildung 3 aufgetragen. Der geringste Durchmesser liegt bei 4,4 µm. Fasern mit einem Durchmesser geringer als 5 µm sind lediglich in den Faserklassen IM und HM vorhanden.

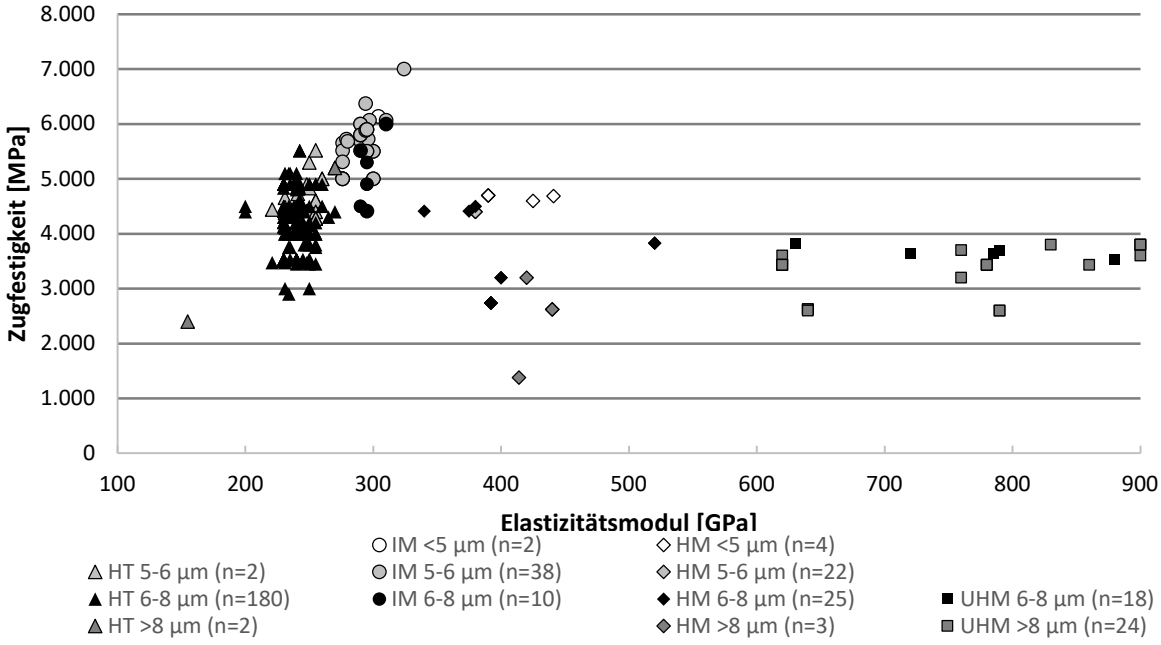


Abbildung 3: Übersicht kommerziell verfügbarer Carbonfasern mit Angaben zu Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul, Fasertyp und Durchmesserklasse mit Angabe der Anzahl der verfügbaren Produkte (Stand April 2020) [Eigene Abbildung auf Datenbasis von [15]].

2.1.2 Verarbeitung

CF werden nahezu vollständig in Verbundwerkstoffen eingesetzt (Angabe aus dem Jahr 2012 > 98 % [34]). Beim Einsatz im Verbundwerkstoff erfolgt die Einbettung in einer Matrix. Die Matrices können metallische Legierungen, keramische Legierungen, Kohlenstoff oder Polymere sein. CF in Polymermatrices werden als carbonfaserverstärkte Kunststoffe bezeichnet. Diese machen massentechnisch den größten Anteil aus (2018: 84 Ma.-% [2], 2012: 93,1 Ma.-% [34]). CFK zeichnen sich durch die allgemeinen Vorteile von Verbundwerkstoffen aus. Die CF können lastgerecht eingebracht werden und dadurch sind Gewichtsersparnisse möglich. Zur Einteilung kann zwischen drei Herstellungsrouten unterschieden werden [13], [35], [36]:

- Moulding-Systeme mit einer ein- oder doppelseitigen Form
- Konti- oder semikontinuierliche Systeme wie z. B. Pultrusion
- Laminate-Systeme mit Schichten aus trockenen oder vorimprägnierten Fasern

Die eingesetzten Fasern können in zwei unterschiedliche Längenklassen, *Endlos* und *Kurz*, unterteilt werden. Die verwendeten Kunststoffsysteme können in *Duroplast* und *Thermoplast* unterschieden werden [13], [35]–[37]. Eine weitere Unterteilung der Systeme ist möglich, es handelt sich lediglich um funktionale Oberbegriffe, da jeder CFK diesen Klassen zugeordnet werden kann (Tabelle 1).

Tabelle 1: Übersicht zu möglichen Herstellungsrouten unter Berücksichtigung der Morphologie an Fasern und den verwendeten Kunststoffsysteme [eigene Auflistung nach [36]].

Morphologie	Kunststoffsystem	
	Duroplast	**Thermoplast**
Endlosfaser	Spritzpressen RTM Schleuderguss Handlaminieren Prepreg-Legeverfahren Vakuuminfusion Wickelverfahren Vakuumsack-und Drucksackverfahren	Thermoformen Roll Forming Compression Molding Transition Forming
	Pultrusion Filament Winding	
Kurzfaser	Reaktiver Spritzprozess (Structural Reaction Injection Moulding, SRIM) Bulk Moulding Compound (BMC) Fasersprühprozess Sheet-Moulding-Compound (SMC)	Extrusion
	Injection Molding	

Die jeweilige Herstellungsroute umfasst verschiedene Arbeitsschritte, wie z. B. Faserverarbeitung, Halbzeugherstellung, Konsolidierung etc. Ergänzt um die Eigenschaften der CF ergeben sich eine Vielzahl von anwendungsspezifischen CFK. Neben CFK kann das Produkt um weitere Materialien wie Glasfaser, Metalle oder Kunststoffe ergänzt werden. Bei Fasermaterialien kann eine Vereinigung mehrerer Materialien bereits in der Fertigung der textilen Halbzeuge erfolgen. Die resultierenden Produkte können als CFK-Leichtbaustruktur bezeichnet werden.

2.1.3 Anwendungen

Die genannten Vorteile ergeben eine Vielzahl an Anwendungsgebieten. Die Nachfrage an CFK stieg daher mit jährlichen Wachstumsraten von durchschnittlich 11,7 Ma.-% (2013-2018) bis zur Corona-Pandemie kontinuierlich an (Abbildung 4). Aufgrund des üblichen Anteils der CF von 50-64 Ma.-% liegt der Bedarf an CF entsprechend unterhalb des Bedarfs an CFK. Für das Jahr 2020 wurde ein Rückgang auf etwa 144.000 Mg ermittelt. Die Hauptanwendungsgebiete sind die Luftfahrt (etwa 31 Ma.-%), gefolgt von Mobilität/Transport (23 Ma.-%), Windkraftanlagen (17 Ma.-%), Sport/Freizeit (15 Ma.-%), Sonstiges (8 Ma.-%) sowie Bauindustrie (6 Ma.-%).

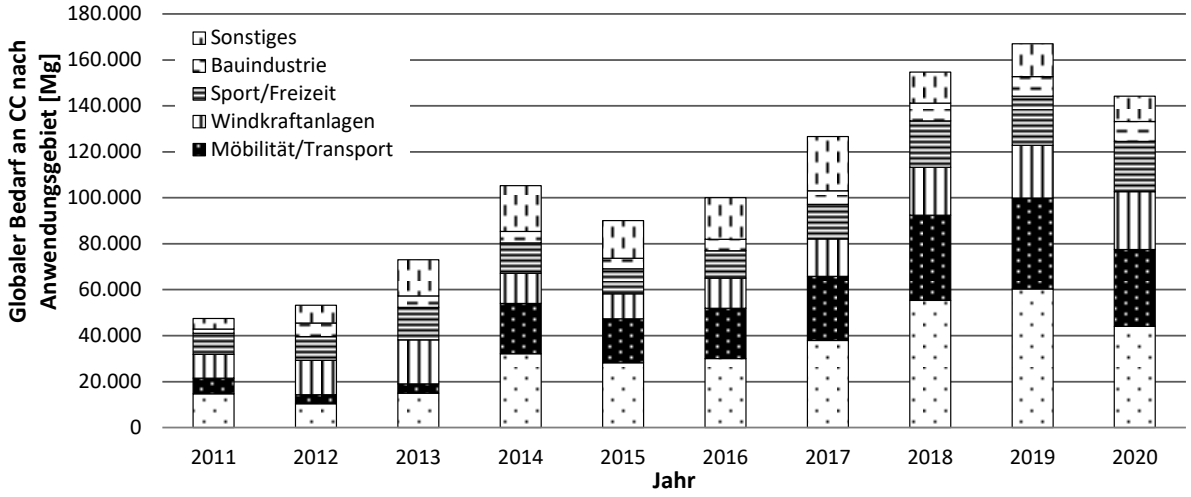


Abbildung 4: Globaler Bedarf an carbonfaserverstärkten Verbundwerkstoffen nach Anwendungsbranche in Mg [Eigene Darstellung auf Datenbasis von [2], [34], [38]–[43]].

In den vergangenen 30 Jahren hat sich die Aufteilung des Marktes deutlich gewandelt. Vor allem die Bereiche Mobilität/Transport und Windkraftanlagen haben an Bedeutung gewonnen. In den 1990er Jahren war der Bereich Sport/Freizeit mit einem Anteil von 38 % noch deutlich wichtiger [44]. Die Effekte der Corona-Pandemie sind aktuell bereits zu sehen und müssen branchenspezifisch betrachtet werden. Beispielsweise wird für die Luftfahrtindustrie ein Erreichen des Vor-Pandemie-Niveaus erst nach sechs Jahren erwartet

[45]. Insgesamt zeigen die verschiedenen Anwendungen die Vielfalt möglicher Produkte. Die Produkte unterscheiden sich vor allem in der Anzahl der hergestellten Produkte, der weiteren Bestandteile bzw. des Anteils CFK und der Gesamtmasse der Produkteinheit.

2.1.4 Entsorgung

Im Folgenden werden mögliche Arten von Abfällen, aktuelle Abfallmengen und verschiedene Ansätze zur Bewirtschaftung von CFA vorgestellt.

2.1.4.1 Arten von Abfällen

Während des Lebenszyklus der CF fallen unterschiedliche Arten von CFA an. Während der Herstellung entstehen bereits Faserfraktionen mit unzureichendem Carbonisierungsgrad. Diese Abfälle sind nicht als CFA anzusehen, da diese keinen Kohlenstoffgehalt von über 92 Ma.-% besitzen [1]. Eine grobe Unterscheidung in *trockene* und *nasse* Abfälle erfolgt anhand des Merkmals, ob die CF bereits in Kontakt mit Matrix (= nass) gekommen sind [46]. Aufgrund der Vielfalt von möglichen Produktionsrouten können sich die entstehenden Abfälle deutlich voneinander unterscheiden (Abbildung 5). Zum einen lässt sich festhalten, dass der Grad an Verwachsung, vor allem im Multi-Material-Ansatz in einer CFK-Leichtbaustruktur, zunimmt. Der Gehalt an CF nimmt dabei ab. Zum anderen ist zu berücksichtigen, dass das Einkürzen der als Endlosfaser hergestellten CF prozessimmanent ist. Die entstehenden Abfälle unterscheiden sich daher unter anderem hinsichtlich ihrer Faserlänge und ihrer Begleitelemente bzw. CF-Gehaltes. Neben den Produktionsabfällen fallen die Produkte am Ende der Nutzung als End-of-Life (EoL)-Abfall an. Dazu zählen auch die potenziell während der Produktnutzung anfallenden Abfälle bei Reparatur oder Austausch.

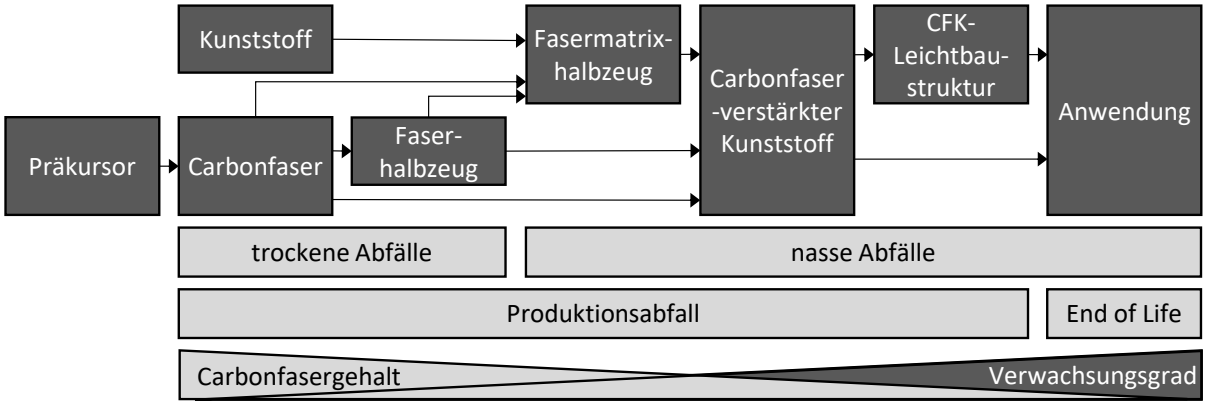


Abbildung 5: Einteilung carbonfaserhaltiger Abfälle entlang des Lebenszyklus und qualitativer Verlauf des Carbonfasergehalts sowie des Verwachsungsgrad [Eigene Darstellung auf Basis [35], [47], [48].

Die Menge des entstehenden Produktionsabfalls ist abhängig von der gewählten Produktionsroute und der notwendigen Nachbearbeitung. In der Literatur werden Anteile für

Carbonfaserverarbeitung und -halbzeuge von bis zu 30 Ma.-%, für Fasermatrixhalbzeug bis zu 40 Ma.-% und Bauteile bis zu 10 Ma.-% angegeben [22]. Durch Optimierung der Prozessführung können diese Schnittreste minimiert werden [49], [50]. Die anfallende Menge an End-of-Life-Abfällen ist abhängig von der Art der Anwendung und deren Nutzungsdauer.

Neben der Entstehung von Abfällen bestimmt die Erfassung bzw. Sammlung die Zusammensetzung der CFA. Die Produktionsabfälle fallen bei carbonfaserverarbeitenden Betrieben an, so dass eine getrennte und dadurch sortenreine Erfassung von CFA theoretisch möglich ist. Eine Abfrage von Betrieben, die nur sehr geringe Menge an CF/CFK einsetzen, ergab jedoch, dass oft keine separate Sammlung der CF-Abfälle erfolgt [51]. Die Abfälle werden zum Teil als Abfälle zur Beseitigung erfasst, so dass diese gemeinsam mit gemischten Hausabfällen behandelt werden [51]. Bei Anwendungsgebieten wie z. B. Automobilen oder Elektrogeräten ist die Erfassung und Behandlung produktspezifisch geregelt. Die meist privat genutzten Produkte aus dem Anwendungsbereich Sport/Freizeit werden, wenn es keine gesonderten Regelungen zur Rücknahme durch Herstellersysteme gibt, über den Restabfall entsorgt [51]. Aktuell sind keine spezifischen, gesetzlichen Regelungen für die Erfassung und Behandlung für CFA bekannt. (Stand Mai 2022) [52].

2.1.4.2 Abfallmengen

Aufgrund eines fehlenden separaten Abfallschlüssels für CFA und des beschriebenen Problems der z. T. fehlenden getrennten Sammlung sind die Abfallmengen aus den Veröffentlichungen der statistischen Ämter nicht ermittelbar [51]. Die entstehenden Mengen an Abfall können daher lediglich abgeschätzt werden [53]–[55].

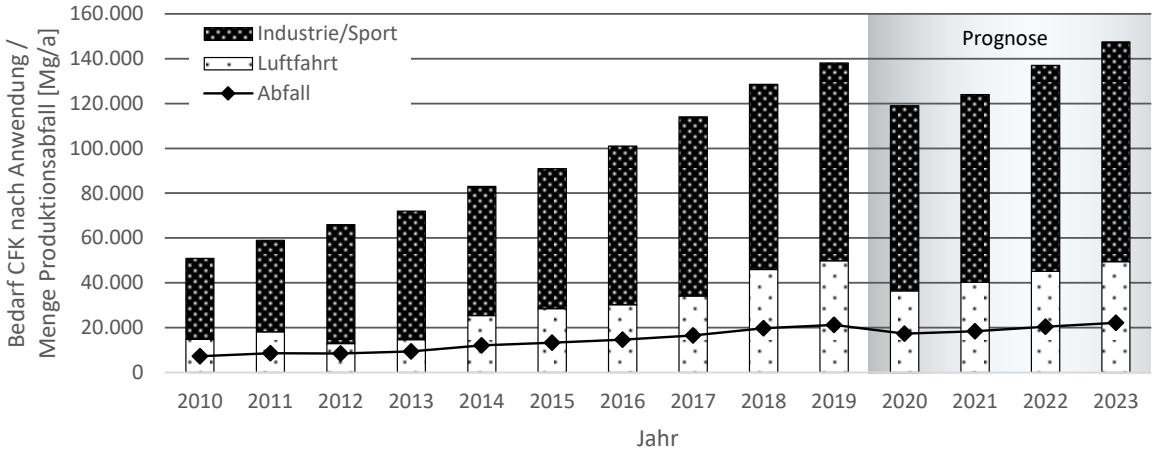


Abbildung 6: Abschätzung der Produktionsabfallmengen mit Annahme von 10 Ma.-% für den Anwendungsbereich Industrie/Sport und 25 Ma.-% für Anwendungsbereich Luftfahrt [Eigene Abbildung mit Vorgehensweise nach [55], Datenbasis [2], [34], [38]–[43], [56]].

Unter Annahme eines Produktionsausschusses von 25 Ma.-% im Luftfahrtbereich und 10 Ma.-% für die weiteren Anwendungsgebiete Sport/Industrie kann eine Menge von jährlich rund 20.000 Mg an global anfallenden Produktionsabfällen abgeschätzt werden (Abbildung 6) [55].

Abschätzungen zum Aufkommen an EoL-Abfällen muss aufgrund der Vielfalt an Anwendungen einzeln für die Bereiche erfolgen (vgl. Kap. 0). Dabei ist der Verwachsungsgrad, die Produktlebensdauer und Erfassungsart zu berücksichtigen. Im Bereich Luftfahrtindustrie ergeben sich aktuell etwa 1.000 Mg EoL CFA (vgl. Anhang A.1). Für Windenergie wurden für die Menge an EoL-Abfällen aus dem OnShore-Bereich ab dem Jahr 2026 relativ konstant 2.000 Mg abgeschätzt [57]. Für den Bereich Automobilwirtschaft wird bei einer durchschnittlichen Lebensdauer von etwa 15 Jahren ein Anteil an 0,08 kg CFK pro Auto im Jahr 2031 in den Demontagebetrieben abgeschätzt [58]. Weitere Informationen sind in Anhang A.1 gegeben.

2.1.4.3 Abfallbewirtschaftung

Die Abfallbewirtschaftung umfasst die Sammlung, Vorbereitung und Verwertung von CFA. In der Literatur gibt es verschiedene Review Artikel oder Buchbeiträge [35], [46], [59]–[61], die die Möglichkeiten zur Verwertung von CFA beschreiben. Der Fokus der Verfahren liegt auf der Rückgewinnung der Faser, da nur diese eine Kreislaufführung gewährleistet. Alle Recyclingverfahren gehen dabei von möglichst getrennt erfassten Abfallfraktionen aus. Die Zusammensetzung der CFA ist von der Sammlungsinfrastruktur und der Produktgestaltung abhängig. Die gesammelten Abfälle müssen daher zunächst vorbehandelt werden.

Vorbehandlung

Vor allem EoL-Abfälle benötigen eine vorhergehende Aufbereitung und Entfernung von störenden Fremdstoffen (z. B. Fremdfasern, GFK, Metalle, Folien, PPK, Holz [35]). Aktuell kann die Sortierung bei getrennt erfassten Produktionsabfällen zum Teil manuell erfolgen. Bei Vorliegen einer Leichtbaustruktur (z. B. Fahrzeug mit CFK) ist zunächst eine Demontage des CFK oder ein Aufschluss mittels Zerkleinerung und anschließender Sortierung notwendig.

Untersuchungen zum Aufschlussverhalten von Leichtbaustrukturen wurden für carbonfaserhaltige Strukturen im Bauwesen [62]–[64], Luftfahrt [65] und im Automobilbereich [65]–[69] durchgeführt. Ergebnis der Untersuchungen ist, dass die Strukturen, zum Teil unter erhöhtem Aufwand und Verschleiß im Vergleich zu konventionellen Baustrukturen, aufgeschlossen werden müssen. Es wurden unterschiedliche Zerkleinerungsarten untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Begleitelemente (z. B.

Beton, Metall oder Kunststoffe) sind die Ergebnisse nicht direkt vergleichbar und es eignen sich zum Teil unterschiedliche Zerkleinerungsarten. Die mechanische Voraufbereitung von Produktionsabfällen, Formteilen und Halbzeugen aus der getrennten Erfassung von CFA wurde im industriellen Maßstab mit einem Einwelllenshredder untersucht. Es zeigte sich, dass Materialstärken > 15 mm nicht zerkleinert werden konnten. Zudem zeigte sich, dass der Anteil des entstehenden Feinanteils von der Materialstärke abhängig ist. Abfälle, bestehend aus vorimprägnierten Fasermatrixhalbzeugen (englisch: Prepregs), sollten zur Vermeidung von Aufspleißungen vor der Zerkleinerung ausgehärtet sein. [70]

Problematisch bei einer Zerkleinerung ist, dass die feinen CF im aufgeschlossenen Zustand mit mechanischen Methoden nur sehr eingeschränkt gereinigt werden können. Zudem entsteht bei allen Zerkleinerungsarten eine Staubfraktion. Aufgrund der elektrisch leitfähigen CF sind höhere Anforderungen an den Schutz von elektrischen/elektronischen Einrichtungen nötig. Aufgrund von einer potenziellen gesundheitlichen Gefährdung durch Einatmen oder dermaler Reizung sind Absaugeinrichtungen notwendig [65], [71].

Nach erfolgtem Aufschluss der Leichtbaustruktur muss das Stoffgemisch sortiert werden. Aufgrund typischer Begleitelemente ist eine Dichtesortierung [69] oder Windsichtung [62] meist nur beschränkt möglich. Für ein metallabgereichertes Stoffgemisch aus dem Automobilbereich wurde die sensorgestützte Sortierung anhand der induktiven Eigenschaften erprobt und für die Kornfraktion > 8 mm war die Aussortierung eines CFK-Konzentrats möglich [69]. Eine Sortierung mittels üblicher Nahinfrarotsortiertechnologie ist aufgrund der durch Ruß und Carbonanteil deutlich eingeschränkten Erkennungssicherheit nicht möglich [72]. Allerdings ist eine kamerabasierte Sortierung von CFK-Stäben aufgrund des Merkmals Shape-Factor (Verhältnis Länge zu Durchmesser) möglich [62]. Als Ansatz im Laborbereich wurde die Sortierung mittels induktiver Erwärmung und Thermographie erprobt [73]. Zudem ist eine Markierung mittels spezifischen anorganischen Fluoreszenzpartikeln (Tracer Based Sorting) als Branchenlösung möglich [74].

Die aufkonzentrierten CFA müssen je nachfolgendem Recyclingverfahren weitergehend hinsichtlich ihrer Kunststoffmatrix sortiert werden. Für solche Vorkonzentrate ist die Sortierung mittels sensorgestützter Sortierung nach Kunststoffmatrix mit mittlerer Infrarottechnologie (MIR-Technologie) möglich [72]. In der Aufbereitung von gemischt erfassten Siedlungs- oder Gewerbeabfällen wird eine solche Sortiertechnik nicht angewandt [72].

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Anforderungen an die Aufbereitung von CFA aufgrund des höheren Verschleißes und Umgangs mit leitfähigen Staubfraktionen höher liegen. Zudem zeigen sich Grenzen in der Materialstärke, was einen erhöhten Aufwand an manuellen (schneidenden) Verfahren bedingt.

Ansätze zur Verwertung

Die Verwertung von CFA kann unterschiedliche Ziele verfolgen:

- Rückgewinnung und Wiedernutzung der Fasern
- Stoffliche Verwertung des Kohlenstoffgehaltes
- Energetische Verwertung

Im Folgenden sollen die unterschiedlichen Ansätze knapp beschrieben werden. Die Verfahren zur Rückgewinnung der Faser können in mechanische, chemische und thermische Verfahren bzw. deren Kombination unterteilt werden [35], [46], [59]–[61]. Die Wahl des jeweiligen Verfahrensschrittes ist dabei von der Art des Abfalls abhängig.

Mechanische Verfahren zur Rückgewinnung der Fasern sind Stand der Technik für getrennt gesammelte, trockene Faserabfälle. Durch schneidende Beanspruchung werden die Faserabfälle für die gewünschte Längenverteilung vorbereitet. Diese Stapelfasern können anschließend in textilen Verfahren zu Garnen oder Vliesen weiterverarbeitet werden. Nasse Abfälle können bei sortenreiner Erfassung nach verwendeter Kunststoffsorte ebenfalls mechanisch recycelt werden. Rezyklierbare, zerkleinerte CF ersetzen einen Teil des Primärmaterials [59], [75], [76]. Ein weiterer Ansatz ist der Einsatz bei der Asphaltherstellung, was jedoch lediglich einer stofflichen Verwertung entspricht [77], [78]. Die mechanischen Verfahren umfassen auch die elektrohydraulische und elektrodynamische Fragmentierung. Laborversuche zeigen, dass diese Verfahren prinzipiell für eine Trennung von Matrix und CF geeignet sind [79]–[83].

Chemische Verfahren umfassen verschiedene Ansätze die Kunststoffmatrix in Lösung zu bringen, so dass eine Rückgewinnung der Faser möglich ist. Vorteil eines solchen Wegs ist, dass die Kunststoffmatrix potenziell stofflich genutzt werden kann. Die Verfahren sind aktuell lediglich im Labormaßstab verfügbar. Die einzelnen Ansätze können in LTP-Solvolyse (Low Temperature and Pressure) [84]–[86] und der HTP-Solvolyse (High Temperature and Pressure) [87]–[91] unterschieden werden. Zudem wird der Einsatz von Katalysatoren untersucht [46], [87]. Darüber hinaus werden weitere Depolymerisationsmethoden wie die Auflösung der Matrix in schmelzflüssigem Alkali bzw. Salz erforscht [92], [93]. Aktuell befinden sich diese

Verfahren alle im Entwicklungsstadium und sind daher nur im Labor- bzw. Pilotmaßstab verfügbar [35], [60], [61].

Im industriellen Maßstab finden bislang nur thermische Verfahren zur Rückgewinnung von rCF aus CFK Anwendung [35], [61]. Die Kunststoffmatrix wird hierbei unter Wärmeeintrag zersetzt und verflüchtigt. Die Atmosphäre kann sowohl inert mit Stickstoff [94], [95] als auch mit Reaktionspartnern wie Sauerstoff [59], [96], [97], Wasserdampf [98]–[101] oder Kohlendioxid [99], [102] bereit gestellt werden. Die Behandlung kann auch sequenziell erfolgen. Es können verschiedene Reaktoren wie Wirbelschicht [59], [103], [104] oder Festbett im Durchlaufofen [94], [99], [105] genutzt werden. Der Energieeintrag kann elektrisch, induktiv mittels Mikrowellen [106]–[108] oder unter Nutzung von Prozesswärme von außen erfolgen. Je nach Material erfolgt eine Behandlung bei Prozesstemperaturen von 500 bis 700 °C für eine Dauer von 5 bis 15 min. Anschließend werden die zurückgewonnenen CF nachbehandelt und konfektioniert [54], [105].

Im Anschluss an die Freilegung der Fasern erfolgt eine Konfektionierung für den textilen Einsatz. Die Anforderungen an die Recyclingcarbonfasern (rCF) umfassen einen möglichst geringen Anteil an Störstoffen und eine definierte Längenverteilung. Die textilen Weiterverarbeitungsverfahren benötigen einen möglichst geringen Anteil an Feinanteil, verarbeitete Faserlängen liegen verfahrensabhängig zwischen 40 und 140 mm [3], [109], [110]. Um die Anforderungen einzuhalten, ist ein Qualitätsmanagement notwendig. Zwangsläufig entstehen hierbei CFA. Zusätzlich sind CF, die bereits Längen unter 40 mm besitzen, nur bedingt für eine Faserrückgewinnung geeignet. In der textilen Weiterverarbeitung von rCF sind die Prozessverluste höher als mit Primärfasern. Versuche im technischen Maßstab zeigen Prozessverluste bis zu 50 Ma.-% des Prozessinputs [3]. Als Grund wird die höhere Brüchigkeit der thermisch zurückgewonnenen CF genannt [3]. Dies bedeutet, dass in der Verarbeitung von rCF weitere nicht rezyklierbare Abfälle entstehen.

Diese nicht rezyklierbaren Abfälle, die bei der Verwertung von getrennt gesammelten CFA entstehen, müssen daher weiter behandelt werden. Aufgrund des potenziell enthaltenen Kunststoffs werden die Grenzwerte für eine Deponierung meist nicht eingehalten [35]. Hier setzen die Verfahren zur rohstofflichen bzw. energetischen Verwertung an. Es kann hierbei je nach Prozess eine Zerkleinerung notwendig sein [111]. Untersuchungen zeigen, dass sich eine mehrstufige Zerkleinerung (z. B. dreistufig für die Zerkleinerung von Kantenlänge 1 m auf < 100 µm) mit überwiegend scherender Beanspruchung eignet [111].

Die rohstoffliche Verwertung setzt den Fokus auf den enthaltenen Kohlenstoffgehalt. Im Rahmen eines Forschungsprojekt wird die Herstellung von Sekundärgraphit untersucht [112]. Ein weiteres Projekt evaluiert den möglichen Einsatz als Primärkohle in der Pyrometallurgie [113]–[115]. Ein weiterer Ansatz ist die Substituierung von Primärkohlenstoffträger in der Herstellung von Calciumcarbid [116]. Untersuchungen im Technikumsmaßstab zeigten hohe Umsatzraten der eingesetzten CFK [117].

Untersuchungen zur energetischen Verwertung von CF bzw. CFK sind kaum vorhanden. Allerdings wurde das thermische Verhalten von isolierten CF untersucht. Im Fokus standen dabei das materialspezifische Verhalten bei thermischer Beanspruchung [118]–[122], das Verhalten während der Oberflächenmodifizierung durch oxidative Nachbehandlung [19], [24], [123] und die Beurteilung der auftretenden Emissionen während eines Brandfalls [4], [9], [124]–[131].

Vor dem Einsatz in Siedlungsabfallverbrennungsanlagen wird gewarnt, dass „Gewebefilter verstopfen“ [65], [132] und Kurzschlüsse in elektrischen Abscheidern ausgelöst werden [133]. Die Interessengemeinschaft der thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland (ITAD) empfahl Ende 2014 ihren Mitgliedern aus Vorsorgegründen die Annahme von CFA in den Annahmekriterien zur Abfallverbrennung auszuschließen. Zuvor wurden in einer Schlacke aus der Sonderabfallverbrennung qualitativ Fasern mit WHO-Abmessungen nachgewiesen [51], [134], [135]. In der untersuchten Sonderabfallverbrennungsanlage werden weiterhin CFA angenommen. Der Durchsatz wurde jedoch auf max. 120 Mg pro Jahr reduziert und die entstehende Schlacke wird ohne weitere Aufbereitung auf einer DK III-Deponie abgelagert [135]. Die thermische Behandlung ist daher als Vorbereitung zur Ablagerung anzusehen. Systematische Untersuchungen zum Verhalten in Verbrennungssituationen (v.a. mit Fokus auf Unfallsituationen im Luftfahrtbereich) wurden für die Abschätzung des Verhaltens in Siedlungsabfallverbrennungsanlagen herangezogen [126]. Dabei wurden sowohl die resultierende Fasergeometrie als auch die Austragspfade abgeschätzt (siehe Abbildung 7). Die Anteile des jeweiligen Austragspfades sind vor allem von der Bewegung des Glutbetts (in Siedlungsabfallverbrennungsanlagen Schürung durch Rostbewegung) abhängig. Die mit dem Abgas ausgetragenen Fasern werden weiter hinsichtlich ihrer Länge > 1 mm, Länge < 1 mm und Länge < 50 µm mit einem Durchmesser < 3 µm, unterschieden. Des Weiteren werden die durchschnittlichen Durchmesser abgeschätzt. In der Studie wird ein geringer Anteil mit max. 0,05 Ma.-% mit einem Durchmesser < 3 µm hervorgehoben. In den anderen Klassen nimmt der durchschnittliche Durchmesser ebenfalls während der Verbrennung ab. [9], [126]

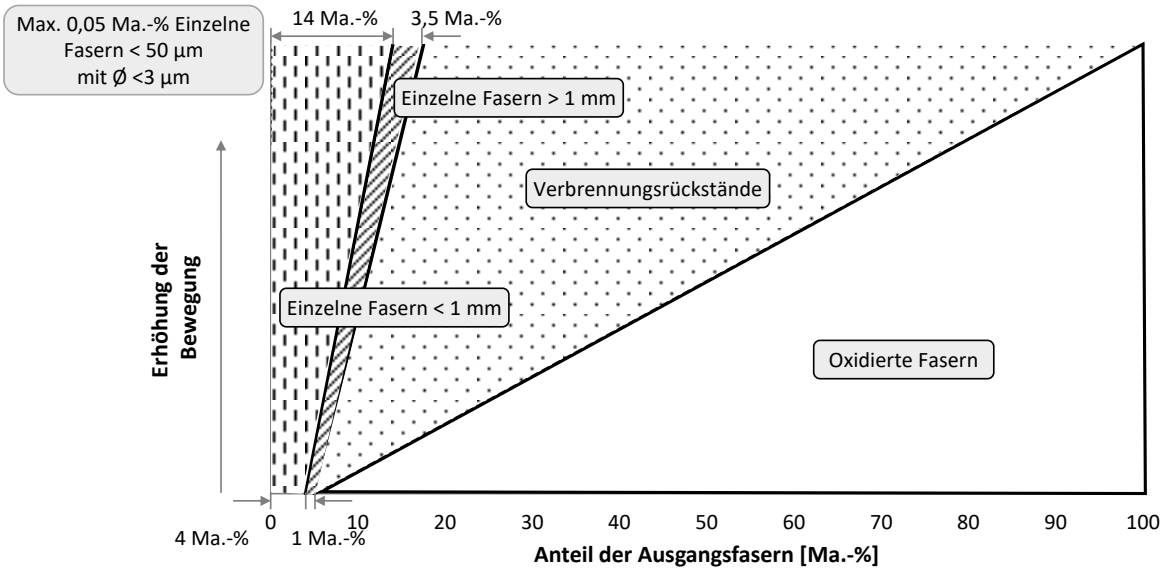


Abbildung 7: Abgeschätzte Massenbilanz von freigesetzten und oxidierten Carbonfasern bei Eintrag von CFK in die Siedlungsabfallverbrennung in Abhängigkeit der Bewegung (Schürung durch die Rostbewegung) (Bezug auf Ausgangsmasse) [eigene Abbildung und Übersetzung basierend auf [126]].

Zusammengefasst gibt es unterschiedliche Ansätze zur Behandlung von CFA. Im industriellen Maßstab wird aktuell die Pyrolyse zur Faserrückgewinnung genutzt. Die erreichbare Faserqualität hängt insbesondere von der Qualität des Inputmaterials ab. Das Inputmaterial wird durch die Erfassung und den Anwendungsbereich maßgeblich beeinflusst. Aufgrund der prozessimmanenten Verkürzung der Faser, der Qualitätsanforderungen beim Einsatz von rCF und fehlender Sortiermöglichkeiten aus gemischt erfassten Abfällen entstehen CFA, die für eine Rezyklierung nicht geeignet sind. Verbleibende Verwertungswege sind die rohstoffliche oder energetische Verwertung. Für die rohstoffliche Verwertung bestehen Ansätze im Pilotmaßstab, allerdings sind keine Untersuchungen im industriellen Maßstab vorhanden. Für die energetische Verwertung in Siedlungsabfallverbrennungsanlagen wurden Gefährdungssituationen beschrieben, so dass vorsorglich der Ausschluss der Annahme von CFA empfohlen wurde. Es wird jedoch durch Sortierreste oder Fehlwurf zu Einträgen in die energetischen Verwertungsanlagen kommen.

2.1.5 Emissionen

Im Folgenden soll daher nochmal konkreter auf die Emissionen beim Umgang mit CF eingegangen werden. Im Lebenszyklus einer Faser sind emissionstechnisch vor allem staubende Tätigkeiten relevant, da diese eine Gefährdung darstellen können. Stäube sind sehr kleine, schwebbare Partikel, die beispielsweise durch Arbeitsprozesse entstehen und in der Luft verteilt werden können. Die entstehenden Stäube werden dabei vor allem durch die

aerodynamischen Eigenschaften charakterisiert. Von rechtlicher Seite werden im Arbeits- und Umweltschutz unterschiedliche Definitionen getroffen. Im Arbeitsschutz wird zwischen einatembaren Staub (E-Staub) (d_{50} < 100 µm), thorakalem Staub und alveolengängigen Staub (A-Staub) (d_{50} < 4 µm) unterschieden [136]. Im Umweltschutz wird zwischen PM_{10} und $PM_{2,5}$ (PM = Particulate Matter) mit Abscheidungsraten von 50 % beim aerodynamischen Durchmesser von 10 bzw. 2,5 µm unterschieden [137]. PM_{10} entspricht dabei in etwa dem thoraxgängigen Staub und $PM_{2,5}$ dem alveolengängigen Staub (siehe Abbildung 8) [138].

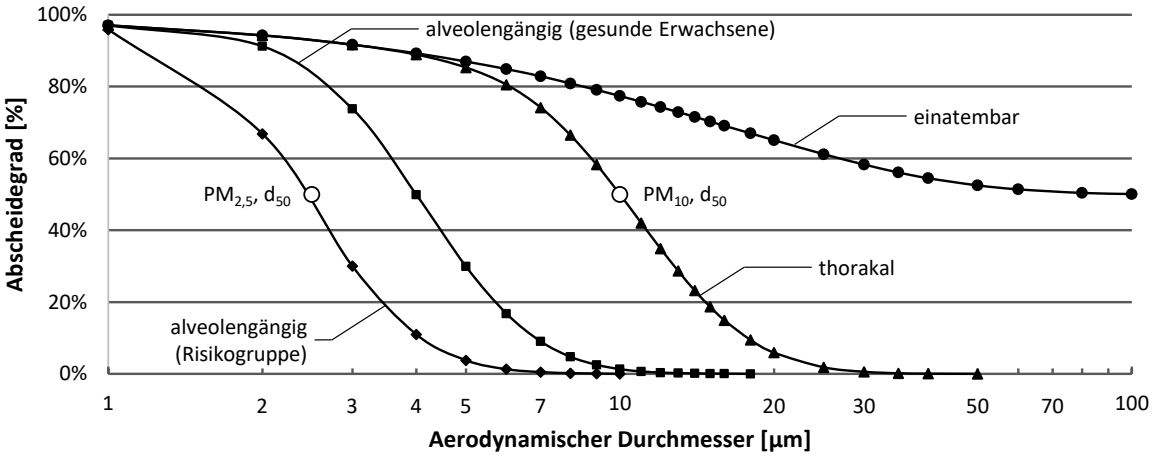


Abbildung 8: Konvention über die einatembare, thorakale und alveolengängige Staubfraktion und Kennzeichnung des mittleren aerodynamischen Durchmessers [Eigene Abbildung nach [138], Abscheidegradwerte [137], [139]].

Der aerodynamische Durchmesser von Fasern ist sowohl von der Fasergeometrie als auch von den Umströmungsbedingungen abhängig. Maßgeblich bestimmt jedoch der geometrische Durchmesser der Faser den aerodynamischen Durchmesser [140]. Bei technisch produzierten CF liegt der geometrische Faserdurchmesser zwischen 4 und 13 µm. Wie bereits die Ausführungen zur energetischen Verwertung gezeigt haben, kann sich jedoch die Morphologie der CF während des Lebenszyklus verändern. Die Morphologie des Faserstaubs muss hinsichtlich der Faserlänge L und des Faserdurchmessers D mikroskopisch beurteilt werden. Es kann abgeleitet werden, dass abnehmende aerodynamische Durchmesser die Aufenthaltsdauer der Fasern in Luft erhöhen bevor sie zu Boden sinken. Zur Beurteilung können die Fasergeometrien (Durchmesser und Längen) ermittelt und eine entsprechende Verteilung dieser aufgestellt werden. Zur Beurteilung der Einatembarkeit bzw. Lungengängigkeit liegen Modelle zur Abscheidung in den Atemwegen vor. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO, World Health Organization) hat Partikel mit einem geometrischen Durchmesser ≤ 3 µm, einer Länge ≥ 5 µm und einem Längen- zu Durchmesserverhältnis (L:D) ≥ 3:1 als lungengängige Fasern (WHO-CF) eingestuft [140], [141].

Mögliche Gefährdungen können mittels verschiedener Methoden ermittelt bzw. abgeschätzt werden. Zunächst kann ermittelt werden, ob bei bestimmten Tätigkeiten Faserstäube entstehen und ggf. freigesetzt werden. Weitergehend kann die Exposition während der Tätigkeit ermittelt werden. Bei den Expositionsuntersuchungen kann zwischen stationären Messungen im Nah- und Fernfeld oder personengetragenen Arbeitsplatzmessungen unterschieden werden. Zur Beurteilung von CF wurden sowohl Messungen zur Entstehung bzw. -freisetzung von Faserstaub als auch Messungen zur Beurteilung von bereits dispergierten Stäuben am Arbeitsplatz (Arbeitsplatzmessung) durchgeführt.

Die Untersuchungen zur Entstehung und Freisetzung von Faserstaub umfassen zum einen die mechanische Bearbeitung von CFK [142]–[153] und zum anderen die Freisetzung während der Verbrennung [5], [6], [9], [130], [131], [144], [147], [148], [154]–[156]. Während der Bearbeitung von CFK kommt es zur Freisetzung von einatembarem Staub. Der Anteil ist abhängig von der Bearbeitungsart und liegt beispielsweise zwischen 12-49 % (Fräsen, Bohren, Schleifen) [149] oder weniger als 3 % (Spindelfräsmaschine, Handoberfräse, Säbelsäge) [146]. Weiter wurde die Morphologie des entstandenen Staubs vor allem hinsichtlich Fasern mit WHO-Geometrie (WHO-Faser) untersucht. Der Großteil des Staubs ist nicht faserförmig und die gefundenen CF besitzen überwiegend ihren Ausgangsdurchmesser [145], [150], [151], [153]. Es werden jedoch auch wenige WHO-CF gefunden. Der Anteil wird durch die Faserorientierung im Bauteil, die Bearbeitungsparameter (z. B. Fräsgeschwindigkeit) und das verwendete Schneidwerkzeug beeinflusst [143]. Das Bruchverhalten kann durch die Mikrostruktur der Faser erklärt werden [143], [144], [147], [150]. Die Erkenntnisse haben zu entsprechenden Richtlinien zur Gestaltung des Arbeitsplatzes geführt [71].

Die Entstehung und -freisetzung von Faserstaub im Brandfall wurde vor allem für den Einsatz im Flugzeugbau untersucht. Während der Verbrennung nimmt der Durchmesser der CF ab [4], [5], [157]. Die Zersetzung ist von verschiedenen Parametern wie Faserart [5], [155], -zusammensetzung [156], [158] und Verbrennungsbedingungen (Temperatur, Atmosphäre, Verweilzeit) [155] abhängig. Die in der Abgasfahne enthaltenen Partikel wurden hinsichtlich der Anzahl und ihrer Morphologie untersucht [5], [131], [154]. Der Anteil der ausgetragenen Fasern variiert stark (1-23 Ma.-% des Faserinputs) und ist von Faserhalbzeug, Faserlänge und Matrix (z. B. Aschegehalt) abhängig [9]. Zusätzlich beeinflusst die Flammenturbulenz, Windgeschwindigkeit und Ereignisse wie Explosionen den Austrag [9]. Versuche zu entstehenden Emissionen beim Abbrand von z.T. ganzen Flugzeugkomponenten sind in [9], [129]–[131], [159] beschrieben.

Der aerodynamische Durchmesser von verschiedenen Rückständen wurde mit einer laserbasierten Methode [160] bestimmt . Es wurden Aerosole mit Rückständen aus der Bearbeitung von reinen CF, CFK und Verbrennung von CFK hergestellt und untersucht. Der MMAD (median mass aerodynamic diameter) war für die Bearbeitung von reinen CF 4,0 µm, für CFK 2,7 µm und für die Verbrennung 0,77 µm.

Die Exposition am Arbeitsplatz wurde vor allem für die Produktion [161] und Be- bzw. Verarbeitung von CFK [150], [152], [162]–[169] ermittelt. Weitere Phasen im Lebenszyklus wurden im Rahmen einer Untersuchung mit Arbeitsplatzmessungen am Abbruch eines Gebäudes mit Carbonbeton untersucht [169]. Zudem wurden Messungen an der Absturzstelle eines Flugzeugs durchgeführt [170]. Die Unfallversicherungsträger führen zurzeit erste, systematische Messungen zur Exposition solcher Fasern während der Rettung aus Fahrzeugen mit CFK durch [168]. Bislang wurde bei den Untersuchungen dabei meist lediglich die Staubbelastung mit Ausweisung des einatembaren Anteils bestimmt. Eine Charakterisierung der Morphologie der Partikel wurde in wenigen Untersuchungen durchgeführt [150], [161], [162], [164], [165]. Der Großteil der wiedergefundenen Fasern während der Bearbeitung besitzt den Ausgangsdurchmesser. Zur Bewertung von Einflussparametern sind in den meisten Untersuchungen zu wenige Informationen zu dem verarbeiteten Carbonfasertyp oder anderen Parametern gegeben. Im aktuell abgeschlossenen Vorhaben CarboBreak zeigten sowohl pechbasierte als auch PAN-basierte Fasern die Möglichkeit zum Brechen entlang der Faserachse [171]–[173].

Die Untersuchungen zeigen, dass es während des Lebenszyklus einer CF zur Entstehung von WHO-CF kommen kann. Im Falle der Inhalation und Deposition von WHO-CF zeigen Simulationen, dass vor allem die Fasern aus der Verbrennung mit einem geringeren Durchmesser bis in die Lunge gelangen können. Fasern mit einer Länge > 100 µm lagern sich durch die natürlichen Abwehrmechanismen im Bereich der Nase ab [174]. Zur Wirkung der abgelagerten CF wurden bislang verschiedene Studien sowohl in vitro [175]–[177] als auch in vivo [178]–[189] durchgeführt bzw. vorgestellt. Allerdings sind diese Studien lückenhaft, da Angaben zur Art der Faser oder Zusammensetzung fehlen. Zudem sind die Proben entweder hinsichtlich der Morphologie unzureichend charakterisiert oder bestehen aus einem Großteil nicht faseriger Partikel, so dass eine Aussage zur Wirkung von Fasern nicht möglich ist. Es kann jedoch festgestellt werden, dass CF sich in Makrophagen ablagern können. Zudem konnten fibrotische Entzündungsreaktionen sowohl in den Untersuchungen mit intratrachealer Exposition als auch in Inhalationsstudien gezeigt werden. Ein durch das BMBF gefördertes

Projekt untersucht aktuell systematisiert die Wirkung verschiedener CF mit Hilfe von in vitro Tests und in einem Expositionssystem [190].

2.1.6 Zusammenfassung

CF sind eine technische Materialklasse von Fasern, die sich in ihren spezifischen Werkstoffeigenschaften unterscheiden. Die Struktur der jeweiligen Faser unterscheidet sich durch die Wahl des Präkursors und der gewählten Prozessbedingungen der Herstellung. In der weiteren Verarbeitung erfolgt anwendungsspezifisch der Einbau in unterschiedliche Strukturen. Abbildung 9 fasst die potenziellen Wege der CF im Lebenszyklus zusammen.

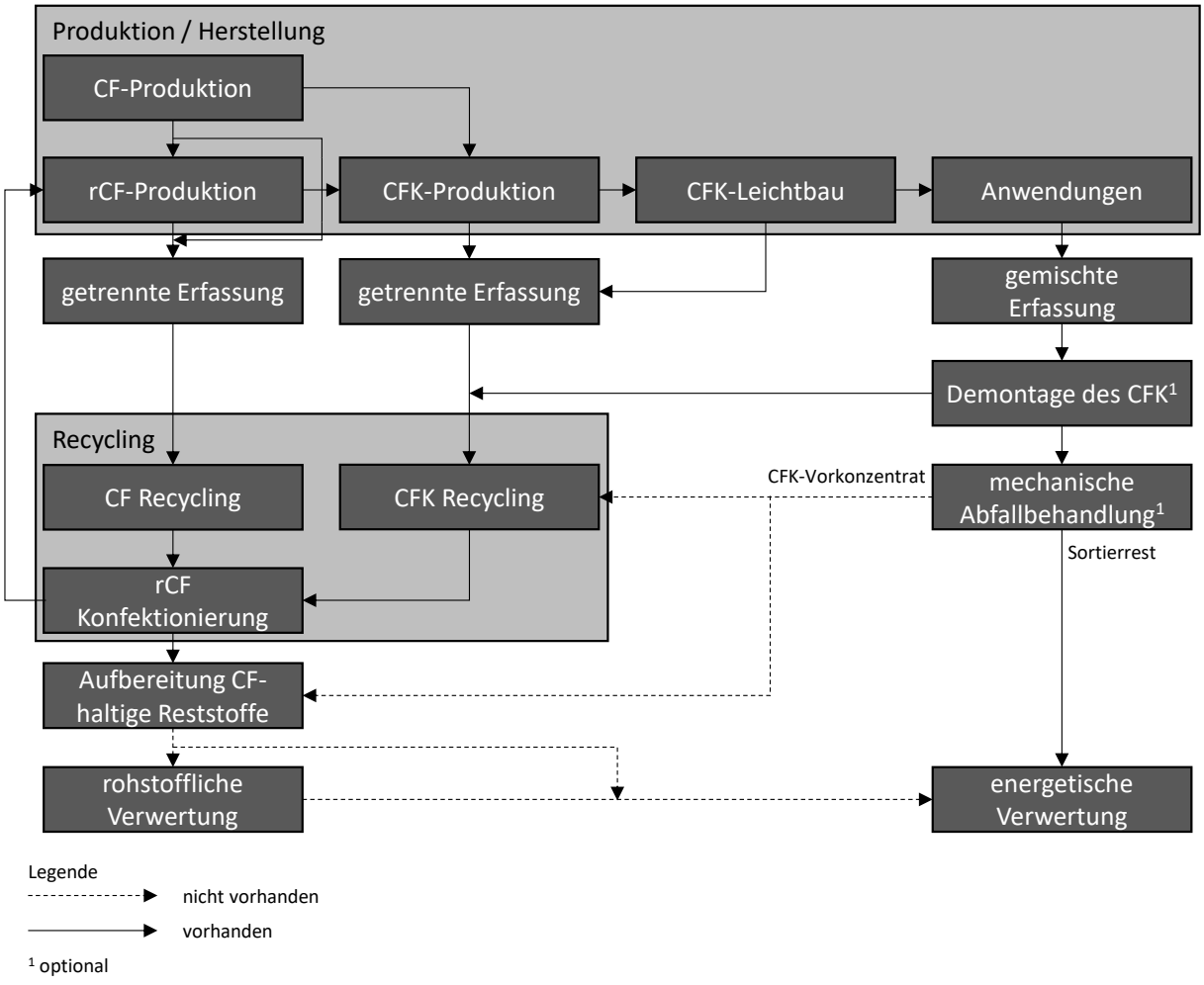


Abbildung 9: Zusammenfassung der Stoffflüsse bei der Verwertung von carbonfaserhaltigen Abfällen.

Sowohl während der Herstellung der CFK als auch am Lebensende fallen CFA an, die sich in ihren Eigenschaften und möglichen Verwertungswegen unterscheiden. Die Situation zur Erfassung und Verwertung dieser CFA zeigt, dass für getrennt erfasste CFA ein Recycling möglich ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass auch bereits getrennt erfasste CFA einen erheblichen Anteil an Störstoffen aufweisen können. Das Recycling von CF und CFK ist mit dem

Ziel der Faserrückgewinnung möglich. Allerdings fallen aufgrund der prozessimmanenten Verkürzung der Faser, Qualitätsanforderungen und Prozessanforderungen bei der Produktion von rCF bzw. rCFK nicht rezyklierbare CF an. Diese nicht rezyklierbaren CF können ggf. nach einer Aufbereitung rohstofflich oder energetisch verwertet werden. Allerdings sind die verschiedenen, möglichen Wege aktuell nur in Ansätzen untersucht. Zudem kommt es durch fehlende getrennte Erfassung zu Einträgen (z. B. im Bereich Post-Consumer: Restabfall) zu Einträgen in die energetische Verwertung. Abbildung 9 fasst die anfallenden Stoffflüsse zusammen und zeigt die noch nicht vorhandenen Wege auf. Während des Lebenszyklus einer CF können unterschiedliche Emissionssituation auftreten. Die Situationen während der Produktion und Herstellung wurden in den 1980er und 1990er Jahren untersucht. Für den Bereich der Abfallwirtschaft sind nur wenige Untersuchungen bekannt.

2.2 Hochtemperaturprozesse

Der Bereich der Hochtemperaturprozesse umfasst ein breites Spektrum von Prozessen, die der Energiebereitstellung, -umwandlung oder -anwendung dienen. Mögliche Beispiele sind die Prozesse der Kraftwerkstechnik oder Prozesse in der Grundstoffindustrie. Im Rahmen dieser Arbeit werden Temperaturbereiche ab 900 °C als Hochtemperaturverfahren bzw. -prozesse angesehen. Eingesetzter Kohlenstoff kann je nach Prozess stofflich oder energetisch genutzt bzw. verwertet werden. In dieser Arbeit werden vier großtechnische Prozesse - Siedlungs- und Sonderabfallverbrennung, Zementklinker- und Calciumcarbid-herstellung - näher betrachtet. Die Temperatur ist nicht alleiniger Parameter für eine Nutzungs-/Verwertungseffizienz. Die Effizienz wird darüber hinaus durch die Parameter Verweilzeit, Reaktionspartner (Atmosphäre) und Durchmischung bestimmt. Es folgt daher eine kurze Beschreibung des jeweiligen Prozesses und zusammenfassende Gegenüberstellung der Prozesseigenschaften hinsichtlich dieser Parameter.

2.2.1 Siedlungsabfallverbrennungsanlage

In Siedlungsabfallverbrennungsanlagen, auch Müllverbrennungsanlagen (MVA) genannt, werden heutzutage fast ausschließlich Rostsysteme eingesetzt [191]. Die seit Jahrzehnten erfolgreich eingesetzte Feuerungsart ist durch eine hohe Betriebssicherheit, ein gutes Ausbrandergebnis bei gleichzeitig geringer Vorbehandlung der Abfälle gekennzeichnet. Die freigesetzte Energie kann je nach Anlagenkonfiguration und Standort unterschiedlich genutzt werden.

Die eingesetzten Abfälle zeichnen sich durch eine hohe Heterogenität aus [192]. Sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Korngrößenverteilung variiert. Schwankungen

treten dabei auch saisonal, witterungsbedingt und regional auf. Eine Auswertung für die im Jahr 2017 in den 100 deutschen Anlagen (66 MVA und 34 EBS-Kraftwerke) behandelten Abfälle zeigt, dass die Hälfte aus Hausmüll (AVV-Nr. 20 03 01) und etwa 33 Ma.-% aus Sortierresten von Abfallbehandlungsanlagen (AVV-Nr. 19 12 10 & 19 12 12) bestehen [193]. In beiden Fraktionen sind potenziell CF enthalten (Abbildung 10).

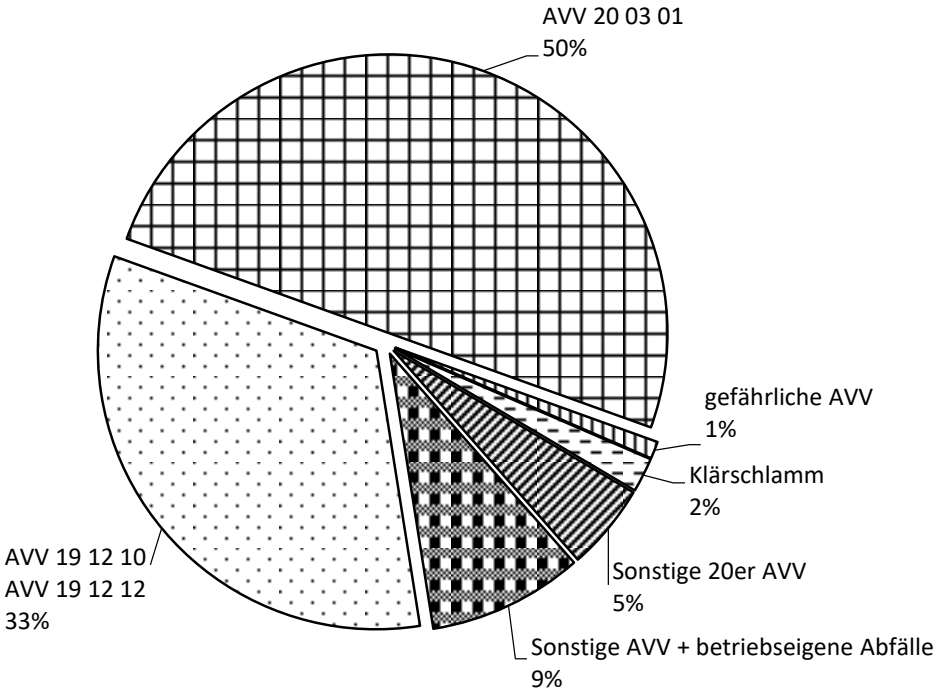


Abbildung 10: Zusammensetzung der im Jahr 2017 behandelten Abfälle in Siedlungsabfallverbrennungsanlagen und EBS-Anlagen [193].

Der Aufbau einer MVA kann in die Anlagenteile Anlieferung, Feuerung mit Dampferzeugung sowie Energieauskopplung und Abgasreinigung unterteilt werden. Der angelieferte Abfall wird im Bunker gemischt und vergleichmäßigt. Die Abfallaufgabe erfolgt in einen Aufgabetrichter. Im Aufgabeschacht steht eine Abfallsäule, die als Luftabschluss dient. Die Brennstoffzugabe erfolgt in der Regel mit einem hydraulisch angetriebenen Stößel. Auf dem Rost bildet der Abfall ein Brennbett aus und durchläuft die Phasen Trocknung, Entgasung bzw. Vergasung und Restausbrand (Abbildung 11). Flüchtige Bestandteile werden oberhalb des Brennbetts nachverbrannt. Es gibt verschiedene Rostarten, wie z. B. Vorschubrost, Rückschubrost oder Walzenrost. Die unterschiedlichen Rosttypen besitzen unterschiedliche Vor- und Nachteile, sie sind jedoch auf den Einsatz von Siedlungsabfällen optimiert. Durch Schürung des Abfalls werden gute Ausbrandraten erreicht. Allen Rostfeuerungen gemein ist, dass die primäre Verbrennungsluft das Brennbett von unten im Kreuzstrom durchströmt. Die Sekundärluft wird oberhalb des Brennbetts zugegeben und dient dem Ausbrand der Gasphase.

Um dem heterogenen Abfall zu begegnen, verfügt das Rost über verschiedene Rostzonen. Die Luft kann je nach Bedarf in der Menge unterschiedlich geregelt werden. Für die Verbrennung von Siedlungsabfall werden rund 5 m³ Frischluft pro kg Abfall benötigt [194]. In Summe ist die der Feuerung zugeführte Verbrennungsluft überstöchiometrisch. Es ist daher eine separate Betrachtung der Primär- und Sekundärluft notwendig. Die Luftzahl am Rost wird beispielsweise mit 1,4 [195] angegeben. Untersuchungen zeigen, dass der Ausbrand im Bereich von Primärluftzahlen von 1 bis 1,5 eine ähnliche Charakteristik aufweist [196]. Der TOC-Gehalt der entstehenden Schlacke ist ab einer Primärluftzahl von etwa > 1 im selben Bereich [196]. Insgesamt ist festzustellen, dass es zum Teil gerade in der Hauptbrandzone zu unterstöchiometrischen Bedingungen kommen kann [192].

Die Verweilzeit auf Rostsystemen wird zwischen einer halben und zwei Stunden angegeben [194]. Untersuchungen zeigen, dass die Verweilzeit von dem verwendeten Rosttyp abhängig ist. Dabei wurde festgestellt, dass die Verteilung der Verweilzeit auf einem Rückschubrost länger und breiter als auf einem Vorschubrost ist [195], [197], [198]. Zudem konnte in Kaltmodellen nachgewiesen werden, dass bei Systemen mit einer breiten Korngrößenverteilung eine Entmischung bzw. Segregation stattfindet. Kleine Partikel mit einer höheren Dichte reichern sich unten im Brennbett an und haben durchschnittlich eine längere Verweilzeit [195]. In verschiedenen Studien kann der Umstand, dass größere Partikel schneller als kleine Partikel durch den Ofenraum transportiert werden, bestätigt werden [198]–[201]. Des Weiteren wird gezeigt, dass keine Vermischung der Partikel über die Rostbreite erfolgt [199].

Die Temperaturverteilung im Brennbett ist schwierig zu ermitteln. In verschiedenen Untersuchungen wurden unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Brennbetttemperatur genutzt. Einige Anlagen verfügen heute über eine nicht-invasive Bestimmung der Temperatur z. B. mittels einer Infrarotkamera an der Kesseldecke [192]. Diese Methode erfasst allerdings nur die Temperatur auf der Brennbettoberfläche. Zur Bestimmung der Temperatur im Brennbett können Einschubthermoelemente in der Längsschiene [202], seitliche Messlanzen [192], [203]–[205], Rohrprobekörper [202], [206] oder so genannte Ball Instrumente [202], [207] genutzt werden. Es werden auch Thermoelemente in einzelnen Roststäben verbaut. Aus den einzelnen Untersuchungen kann abgeleitet werden, dass sich die im Brennbett vorhandenen Temperaturen von Zone zu Zone unterscheiden. In der Hauptbrandzone wurden Temperaturen zwischen 700 und 1.200 °C [205], > 500 °C [192], bzw. 700 bis 1.100 °C [202] bzw. bei Sauerstoffanreicherung auch 1.050 bis 1.250 °C [206] gemessen. Diese Messungen wurden durch Laboruntersuchungen, die eine

Temperaturentwicklung von deutlich über 800 °C im Bereich der Reaktionsfronten zeigen, bestätigt [208]. In der Gasphase ist eine Temperatur von > 850 °C für 2 Sekunden gesetzlich vorgeschrieben.

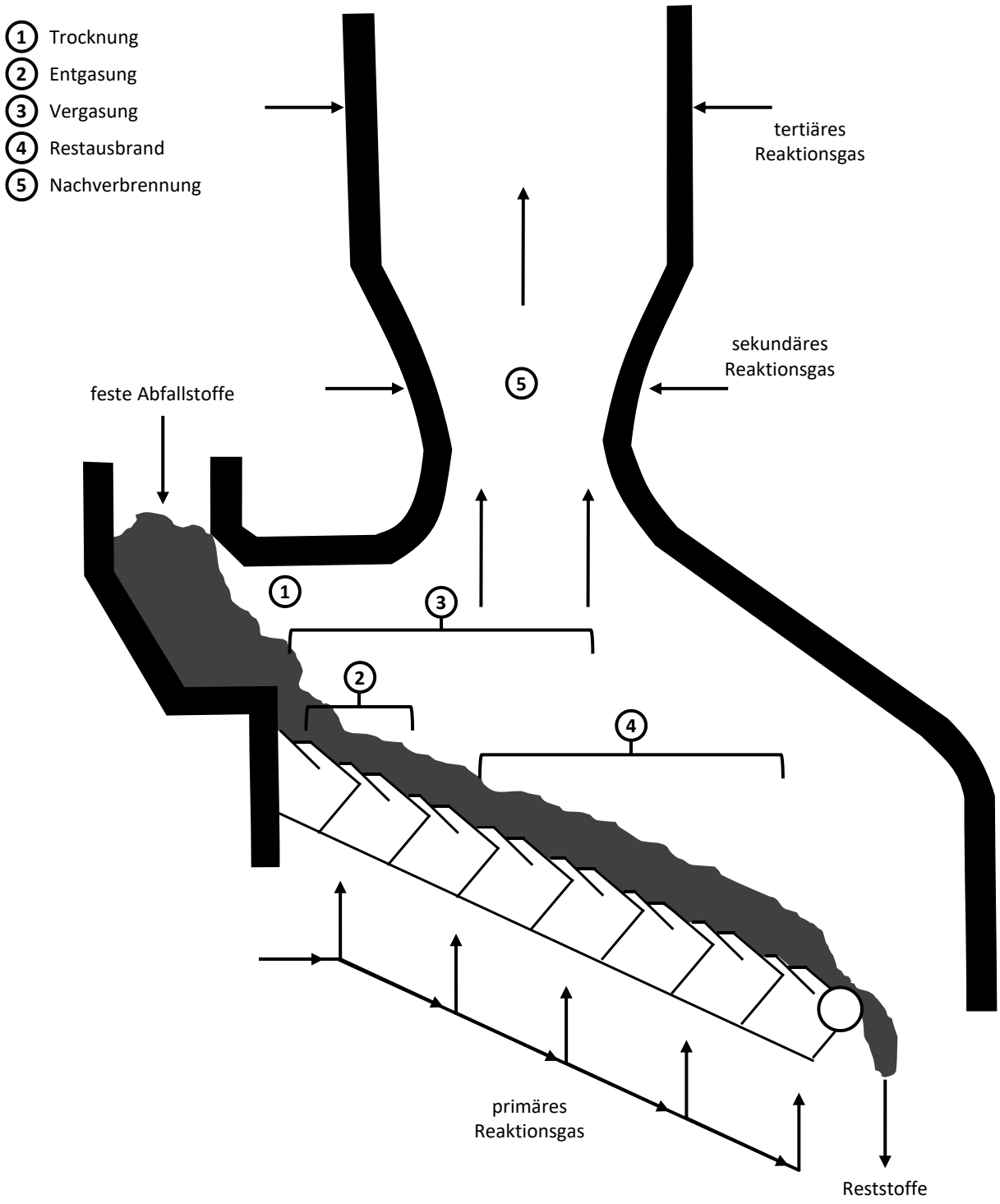


Abbildung 11: Schema einer Siedlungsabfallverbrennungsanlage [erstellt nach [195]].

2.2.2 Sonderabfallverbrennungsanlage

Sonderabfälle sind kein festgelegter rechtlicher Begriff und umfassen auch nicht nur die sogenannten gefährlichen Abfälle (Abfallschlüsselnummer mit Sternkennzeichnung). Sonderabfälle sind alle Stoffe oder Stoffgemische, die bei chemischen oder industriellen Tätigkeiten entstehen und nicht verwertet werden können. Aufgrund ihrer Eigenschaften, wie z. B. Toxizität oder Infektiosität, müssen diese Abfälle einer sicheren Entsorgung durch besondere Behandlungsmethoden (z. B. bestimmten Verbrennungsbedingungen) zugeführt werden. [209]

Seit den 1950er Jahren wird für die Verbrennung von Sonderabfall das gestufte System des Drehrohrofens mit anschließender Nachbrennkammer genutzt [209], [210]. Vorteil ist die Möglichkeit der Verbrennungen von festen, pastösen und flüssigen Abfällen. Die Hauptverbrennung erfolgt im Drehrohrofen, der gasförmige Ausbrand wird in der Nachbrennkammer erreicht. Im nachgeschalteten Abhitzekessel wird die freigesetzte Energie meist zur Dampferzeugung genutzt. In Deutschland gibt es aktuell mindestens 21 Anlagen mit Drehrohrofen. Die verfügbare Verbrennungskapazität liegt seit mehreren Jahren bei rund 1,6 Mio. Mg. Die Anlagen sind meist in Abfallentsorgungszentren oder Chemieparks integriert [211].

Die Haupteinheit der Anlagen ist ein leicht geneigter (z. B. 3° [212] oder 4° [213], [214]) Drehrohrofen, der in der Regel etwa eine Länge von 10 bis 12 m [215] (in Ausnahmen bis zu 20 m [209]) hat und über einen Durchmesser von 2,5 bis 5 m verfügt. Daran schließt sich die Nachbrennkammer an. Der Eintrag der Abfälle erfolgt über mechanische Vorrichtungen für feste Abfälle und Gebinde. Flüssige und pastöse Abfälle werden mit Brennern oder Lanzen eingetragen. Je nach Konsistenz ist auch der Einsatz von Dickstoffpumpen notwendig. Für eine gut funktionierende Feuerung ist es notwendig, dass aus den unterschiedlichen Arten von Abfällen (fest, pastös, flüssig) ein Verbrennungsmenü zusammengestellt wird. Abbildung 12 zeigt ein Schema eines Drehrohrofens mit Nachbrennkammer. Es sind dabei die Aufgabepunkte für die verschiedenen Abfälle und Zugabe von Verbrennungsluft gekennzeichnet.

Die Verbrennung läuft umso gleichmäßiger, je kontinuierlicher der Abfall zugeführt wird [216]. Besonders beim Einsatz von festen Abfällen ist dies zu berücksichtigen [216], [217]. Die charakteristischen Prozessschritte der Verbrennung Trocknung, Entgasung, Vergasung und Restausbrand laufen längs des Drehrohrs ab. Die Zugabe der primären Verbrennungsluft erfolgt ringförmig oder oben und unten über die Stirnseite. Im Drehrohr ist keine Stufung der Verbrennungsluft möglich. Die Verbrennungsluft und entstehende Abgase durchströmen

nicht das Brennbett, sondern überströmen es. Schwankungen des Sauerstoffbedarfs können durch Erhöhung der Primärluft an der Stirnseite, teilweise durch zusätzliche ins Drehrohr ragende Lanzen oder durch Sauerstoffanreicherung in der Primärluft [218], ausgeglichen werden. Für das Luftverhältnis λ werden für das Drehrohr Werte zwischen 1,5 und 3 [209] bzw. 1,6 und 2,5 [219] angegeben. Für feste Abfallstoffe werden generell höhere Luftzahlen benötigt [220]. Dies resultiert darin, dass üblicherweise der zusätzliche Sauerstoffanteil auf etwa 7 bis 10 % der Verbrennungsluftmenge eingestellt wird. Bei einem hohen Anteil von diskontinuierlicher Beschickung von z. B. Fässern wird der Gehalt auf 10 bis 11 % erhöht [221]. Dennoch kommt es lokal zu unterstöchiometrischen Prozessbedingungen.

Im Drehrohr bildet sich ein Brennstoffbett, was durch die langsame Drehung und Neigung des Rohrs in Richtung Nachbrennkammer transportiert wird. Die Durchmischung der Abfälle kann ebenfalls wie die Verweilzeit über die die Drehzahl gesteuert werden. Die Drehzahl liegt dabei zwischen 0,05 und zwei Umdrehungen pro Minute und ist meist stufenlos regelbar [209], [222]. Der Durchsatz ist dabei von Durchmesser, Länge und Befüllungsgrad abhängig. Der Befüllungsgrad kann bis zu 20 % des Hohlraumes des Rohrs betragen. Es ist wichtig, dass sich noch ein bewegtes Brennbett ausbildet. Die Höhe der Verweilzeit ist von der Drehzahl, Neigung [191] und der Länge [210] abhängig. Typische Verweilzeiten liegen für das Festbett üblicherweise zwischen 30 und 90 min [209], [212], [221], [223] (in Ausnahmen bis zu 10 h [210]). Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Verweilzeit je nach Verbrennungsmenü im Bereich mehrerer Minuten bis Stunden liegt [195]. Die Verweilzeit der Gase liegt im Drehrohr bei etwa zwei Sekunden und in der Nachbrennkammer bei etwa vier bis fünf Sekunden [223].

Die vorherrschende Temperatur in der Gasphase kann bis zu 1.600 °C und in Lastspitzen bis zu 1.950 °C betragen [209]. Gemessene Verläufe der mittleren Gastemperaturen zeigen jedoch eher Temperaturen von 1.300 bis 1.400 °C im Bereich des Drehrohrs [212], [224]. Am Ende des Drehrohrofens wird die Schlacke abgezogen. Um einen schmelzflüssigen Zustand der Schlacke zu erreichen, muss die Temperatur im Brenn-/Schlackebett zwischen 1.200 °C und 1.300 °C [223] bzw. 1.400 °C [212] liegen. Die Schlacke fällt nach unten und wird mittels Nassentschlacker abgezogen. Die anschließende Brennkammer dient der Nachverbrennung der meist unvollständig verbrannten Abgase des Drehrohrs. Dabei sind fluktuierende Zusammensetzungen und Konzentrationsspitzen von Schadstoffen charakteristisch. Es ist daher eine Überstöchiometrie zur sicheren Nachverbrennung notwendig. Aufgrund der Überstöchiometrie müssen neben Sekundär- und ggf. Tertiärluft auch Zusatzbrennstoffe wie flüssige Abfälle oder Brennstoffe in die Nachbrennkammer eingedüst werden. Eine

Verbrennung von stückigen Brennstoffen erfolgt nicht mehr. Die Temperatur in der Nachbrennkammer liegt üblicherweise bei 1.100 °C für mindestens zwei Sekunden. Es sind jedoch auch Temperaturspitzen bis zu 1.500 °C möglich.

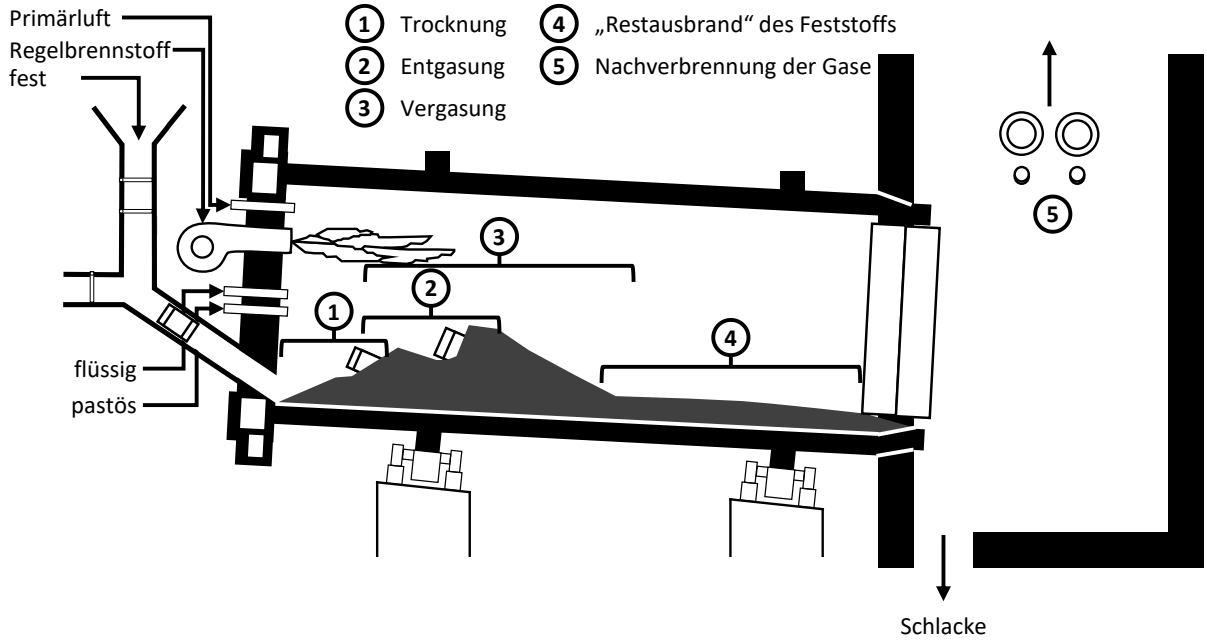


Abbildung 12: Schema einer Sonderabfallverbrennungsanlage [erstellt nach [195], [209], [216]].

2.2.3 Zementofenanlage

In der Vergangenheit wurden verschiedene Techniken zur Herstellung von Zementklinker genutzt. Seit den 1970er Jahren haben sich Ofensysteme mit Vorwärmer und Drehrohrofen in verschiedenen Bauweisen, auch Trockenverfahren[1] genannt, durchgesetzt [225], [226]. Aktuell basieren 96,3 Ma.-% der genehmigten Klinkerkapazität in Deutschland auf dieser Technik [227]. Allen Bauweisen dieser Anlagen ist gemein, dass das mehlförmige Brenngut (Rohmehl) mit geringen Restfeuchten in den Vorwärmer aufgegeben wird. Die Trocknung des Rohmehls erfolgt dabei batchweise unter Ausnutzung der Abwärme des im Gegenstrom geführten Abgases (Verbundbetrieb, siehe Abbildung 13).

Es folgt eine kurze Beschreibung der Anlage anhand des Verlaufs vom Rohmehl zum Klinker. Das aufgegebene, trockene Rohmehl wird im Gegenstrom aufgewärmt. Stand der Technik sind dabei Zyklonvorwärmer (Wärmetauscher), die je nach Klinkerkapazität der Ofenanlage in ein- oder zweisträngiger Ausführung übereinander angeordnet sind und Höhen von 50 bis 120 m

[1] Es gibt darüber hinaus das so genannte Halbtrockenverfahren, wobei das Rohmaterial als Pellet in einen Rostvorwärmer aufgegeben wird, und das Nassverfahren bei dem die Aufgabe als Schlamm erfolgt. Zusätzlich gibt es als Reaktorform den Schachtofen. Die genannten Verfahren sind kapazitätstechnisch nicht mehr relevant. [225]

erreichen [225]. 36 der 38 Drehrohröfen in Deutschland besitzen einen Wärmetauscherturm mit Zyklonvorwärmern [227]. Der Wärmetauscherturm wird in neueren Anlagen meist um einen Calcinator ergänzt [228]. Der Calcinator ist eine Brennkammer zwischen den beiden unteren Zyklonstufen, die durch zusätzliche Brennstoffaufgabe das Rohmehl im Gleichstrom erwärmt. Die Calcinatoren unterscheiden sich durch ihre Bauweise, Brennstoffart, -zugabe und -aufteilung. Aktuell verfügen zwölf Anlagen in DE über einen Calcinator [229]. Zudem ist es möglich den Calcinator um eine Brennkammer für die Aufgabe von festen Brennstoffen zu ergänzen, die in Deutschland bislang an drei Standorten umgesetzt wurde (Stand 2021) [230]–[232]. Das in der unteren Zyklonstufe abgeschiedene Material ist auf Temperaturen von etwa 800 °C erhitzt und teilweise oder komplett entsäuert. Dieses sogenannte Heißmehl gelangt dann über den Ofeneinlauf in das Drehrohr der Anlage. Die Drehrohröfen sind geneigt (3 bis 4°), besitzen eine Länge von 50 bis 96 m und Durchmesser von 3 bis 6 m [225]. Das Verhältnis L/D nimmt in der Bauweise mit Zunahme der Vorwärmstufen des Materials ab. In den 1980er Jahren lag es noch bei 14 bis 17 zu 1 [226], aktuell wird bereits 10 zu 1 erreicht [225]. Im Drehrohr wird das Material durch die Neigung und Umdrehungen des Rohrs (1,3 bis 3,5 U/min) in Richtung Ofenauslauf transportiert. Auf der Seite des Ofenauslaufs ist der Ofenbrenner installiert. Während des Transports im Drehrohrofen wird das Material weiter erwärmt und durchläuft die Zonen Calcinierzone, Übergangszone (Aufschmelzen), Sinterzone und Kühlzone. In der Sinterzone werden Temperaturen im Brenngut zwischen 1.350 °C und 1.500 °C [233] bzw. im Mittel 1450 °C [225] erreicht. Anschließend kühlt das Material bereits im Drehrohrofen auf Temperaturen von 1.150 bis 1.350 °C je nach Lage der Sinterzone ab. Dann verlässt der hergestellte Klinker das Drehrohr und wird mit etwa 70 K/min [233] in einem Kühler (in Deutschland meist Rostkühler [234]) mit Luft abgekühlt [225], [233]. Die erwärmte Luft wird als Sekundärluft im Ofen verwendet.

Die Klinkerkapazität hängt maßgeblich von der Energiebereitstellung ab. Nach der Umstellung in den 1970er Jahren auf feste Brennstoffe, wie Braun- oder Steinkohle und in den 1980er auch Petrolkokse, werden seit den 1990er eine Vielzahl an abfallstämmigen Sekundärbrennstoffen eingesetzt [227], [233]–[235]. Im Jahr 2019 stammten bereits 68,1 % der bereitgestellten Energie aus Sekundärbrennstoffen [227]. Um den Einsatz von Sekundärbrennstoffen zu ermöglichen, wurden verschiedene Aufgabemöglichkeiten entwickelt (Abbildung 13). Prinzipiell können die vier Aufgabestellen Ofenbrenner, Ofeneinlauf, Calcinator und Vorbrennkammer unterschieden werden.

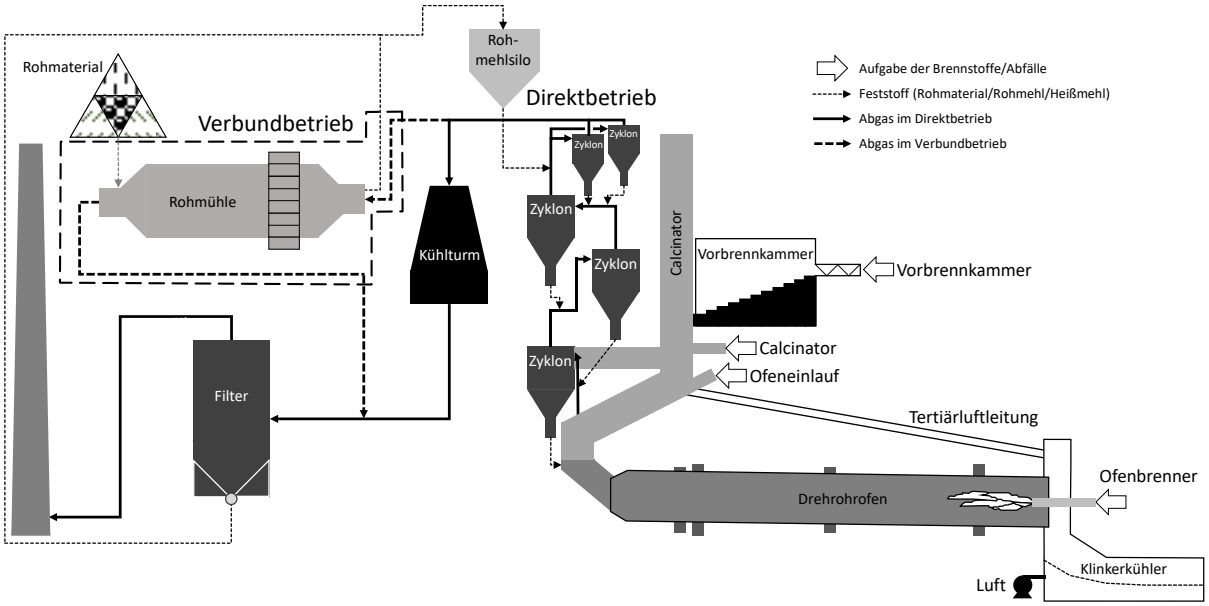


Abbildung 13: Beispielhafter Aufbau einer Zementofenanlage mit Calcinator und Vorbrennkammer mit Kennzeichnung der Möglichkeiten zur Aufgabe von (abfallstämmigen) Brennstoffen und der potenziellen Fahrweise in Direkt- und Verbundbetrieb.

Aufgrund der zu erreichenden Temperaturen werden unterschiedliche Anforderungen an den eingesetzten Brennstoff gestellt. Für den Ofenbrenner muss der Brennstoff blasfähig sein. Ziel ist eine möglichst kurze Flamme, so dass die notwendig hohen Temperaturen erreicht werden. Es werden dort beispielsweise aufbereitete Ersatzbrennstoffe (2D Partikel mit Kantenlänge < 30 mm), getrockneter Klärschlamm, Öl oder Kohlenstaub zugeführt. Über den Ofeneinlauf ist die Aufgabe von Brennstoffen mit großen Abmessungen wie z. B. Altreifen möglich. Im Calcinator werden ebenfalls blasfähige Stoffe (ähnlich wie Ofenbrenner, jedoch sind auch niedrig kalorische Brennstoffe möglich [234]) eingebracht. Meist haben die Abfälle für den Calcinator einen hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, da nur so ein guter Ausbrand erfolgt. Zum Erreichen von hohen Ausbrandraten >90 Ma.-% muss der Calcinator darauf angepasst sein [236]. Bei nicht angepassten Calcinatoren sind Ausbrenngrade von unter 60 Ma.-% möglich [237]. Zur Erweiterung des Einsatzspektrums wurde eine Brennkammer für den Calcinator (z. B. HotDisc von FLSmithd & Co. A/S, FireBedCombustor von IKN GmbH oder Prepol Sc von thyssenkrupp Industrial Solutions AG [228], [232]) entwickelt. Dort können gröbere Brennstoffe eingesetzt werden [228], [238].

Die vorherrschende Atmosphäre ist in den einzelnen Ofenbereichen unterschiedlich. Am Brennerkopf werden Mehrkanalbrenner eingesetzt [228], [234], [239], [240]. Die Primärluft wird über den Brenner zugeführt und wird zum einen als Tragluft für den Brennstoff und zum anderen zur Makrovermischung der Brennstoffe (Drall- und Axialluft) genutzt [240]. Der Anteil der Primärluft liegt bei modernen Brennern zwischen 6 - 8 % und bei älteren Brennern sind

bis zu 13 % möglich [225]. Die weitere benötigte Verbrennungsluft wird als vorgewärmte Sekundärluft mit einer Temperatur von bis zu 1.000 °C aus dem Klinkerkühler zugeführt. Die Vermischung der Brennstoffe mit Primär- und Sekundärluft soll nach einer Länge von etwa 1 bis 1,5-fachen Durchmesser beendet sein [237]. Die Atmosphäre hängt im Bereich der Flamme von deren Form, der Zerstäubung des Brennstoffs und der Vermischung mit Sekundärluft ab [226]. Ziele sind die Vermeidung von CO und ein vollständiger Ausbrand des über den Ofenbrenner zugegebenen Brennstoffs in der Flugphase, da unausgebrannter Brennstoff im Brenngut zu lokal reduzierenden Zonen führen kann [234], [237], [241]–[243]. Solche Bedingungen führen zu Verfärbungen und negativen Eigenschaften des Klinkers [244]. Insgesamt soll die Atmosphäre im Drehrohr oxidierend sein, was durch eine überstöchiometrische Fahrweise erreicht wird. Die Sauerstoffkonzentration liegt bei etwa 10 Vol.-% [245]. Um einen schnelleren Ausbrand zu erreichen, kann die Sauerstoffkonzentration durch die Erhöhung des Sekundärluftanteils oder Sauerstoffanreicherung in der Verbrennungsluft auch bis zu 15 % betragen [246]. Das Abgas durchströmt den Drehrohröfen in Richtung Ofeneinlauf und die Sauerstoffkonzentration nimmt auf Werte von 1 bis 2 Vol.-% (in Ausnahmen auch unter 1 Vol.-%) ab [233]. Bei Verwendung eines Calcinators kommt es zu einer Erhöhung der Sauerstoffkonzentration durch die Zuführung von Verbrennungsluft. Es wird zum Teil auch Tertiärluft (im Bypass geführte Luft aus dem Klinkerkühler) genutzt. Im Wärmetauscherturm kommt es durch Falschlufteintrag zu einem leichten Anstieg der Sauerstoffkonzentration auf Werte von etwa 4 Vol.-%.

Die Verweilzeiten unterscheiden sich für den Feststoff und die Gasphase stark. Bei der Beschreibung der Vorgänge während der Klinkerherstellung wird mit Feststoff meist lediglich das Brenngut beschrieben. Es wird dort angegeben, dass die Verweilzeiten im Vorwärmer (inkl. Calcinator) bei max. 1 min, im Drehrohr bis zu 45 min und im Kühler bis zu 30 min betragen [225], [233], [247]. Bei Nutzung eines Calcinators sind auch Verweilzeiten von weniger als 25 min im Drehrohr möglich [248]. Daten zur Brennstoffverweilzeit sind kaum vorhanden. Für das Design des Brenners wurden Untersuchungen zum Flugverhalten und deren Aufenthaltszeit sowohl experimentell als auch simulativ durchgeführt [234], [235], [242]. Für einen möglichst vollständigen Umsatz müssen die Partikel sich in der Gasphase befinden. Durch eine separate Zuführung oberhalb des Brenners oder Erhöhung der Primärluftgeschwindigkeit werden längere Aufenthaltszeiten ermöglicht [234], [242]. Zudem beeinflusst die Brennstoffaufbereitung und die erreichten Feinheitsgrade die Verweilzeit [234], [242], [245], [249]. Im Calcinator werden durch die Konstruktion niedrige Gasgeschwindigkeiten (etwa 5 m/s) eingestellt und die Verweilzeit entspricht in etwa der

Gasverweilzeit [250]–[252]. Die Vorbrennkammern ermöglichen Verweilzeiten bis zu 15 min [228]. Die Gasverweilzeit ist deutlich kürzer und liegt bei bis zu 40 s. Es werden Verweilzeiten von etwa 1-2 s im Klinkerkühler, 5-10 s im Drehrohr, 3 s im Calcinator, 10 s im Vorwärmer und weiteren 10 s in der weiteren Abgasreinigung angegeben [225], [233], [247]. Für das Drehrohr wird weiter differenziert, dass die Aufenthaltszeit bei Temperaturen oberhalb von 1.200 °C bei 3-4 s liegt [253], [254], die Gasgeschwindigkeiten liegen bei etwa 10 m/s zur Vermeidung eines erhöhten Staubaustrags [248].

Die Prozesstemperaturen sind durch die geschlossenen Reaktoren kaum messbar. Aus Materialuntersuchungen während Stillständen kann auf ein Temperaturprofil geschlossen werden [255]. Messungen für den Bereich des Wärmetauscherturms und des Ofeneinlaufs und -auslaufs sind vorhanden. Die Brenngutttemperatur ist bereits oben ausgeführt. Die Gastemperatur nimmt zunächst im Klinkerkühler auf bis zu 1.000 °C zu. Im Bereich des Ofenbrenners liegt die Temperatur bei 1.800 °C mit Spitzen bis zu 2.000 °C [225], [233], [253]. Danach kühlt das Gas entlang des Wegs ab und liegt dabei immer etwas höher als die Brenngutttemperatur. Am Ofeneinlauf liegt die Temperatur bei etwa 1.000 °C bis 1.200 °C [226]. und nach dem Wärmetauscherturm bei etwa 280 bis 350 °C [225].

Abbildung 14 fasst die Daten zu Temperatur, Verweilzeit und Atmosphäre (Sauerstoffkonzentration) über den Anlagenverlauf für die Gas- und Feststoffphase zusammen.

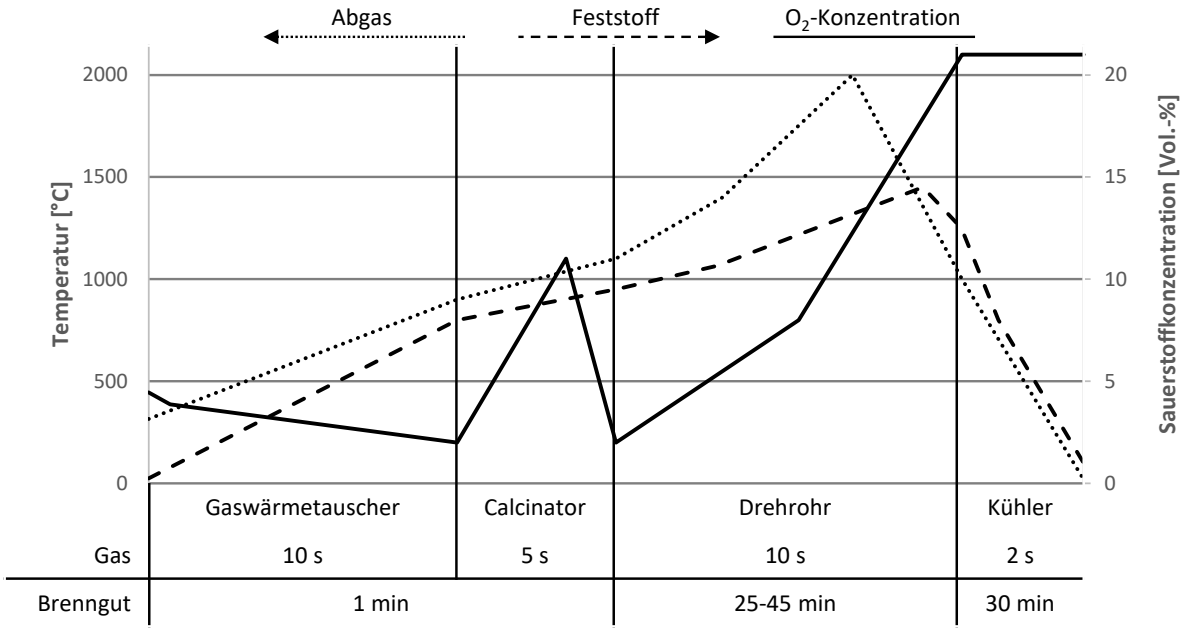


Abbildung 14: Verlauf von Temperatur, Sauerstoffkonzentration und Verweilzeiten für Gas und Brenngut bei der Klinkerherstellung [eigene Abbildung nach [252], ergänzt um Daten aus [225], [233]].

2.2.4 Niederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung

Die Herstellung von Calciumcarbid (CaC_2) erfolgt meist in geschlossenen Niederschachtöfen mit Söderbergh-Elektroden. Aktuell wird in Europa an fünf Standorten Calciumcarbid hergestellt. Je nach Anlagenbetreiber und Standort unterscheiden sich die Zusammensetzung der Rohstoffe, die Bauweise der Reaktoren und die Nutzungskonzepte der einzelnen Produktströme. Es folgt daher eine allgemeine Beschreibung der Herstellung von CaC_2. CaC_2 wird in Schmelz-Reduktionsöfen bzw. Niederschachtöfen bei 2.000 bis 2.300 °C aus Weißstoff (Branntkalk CaO) und Schwarzstoff (Kohlenstoffträger, z. B. Koks oder Steinkohlenteerpech) hergestellt. Abbildung 15 zeigt die einzelnen Bestandteile eines Niederschachtofens für die Calciumcarbidherstellung.

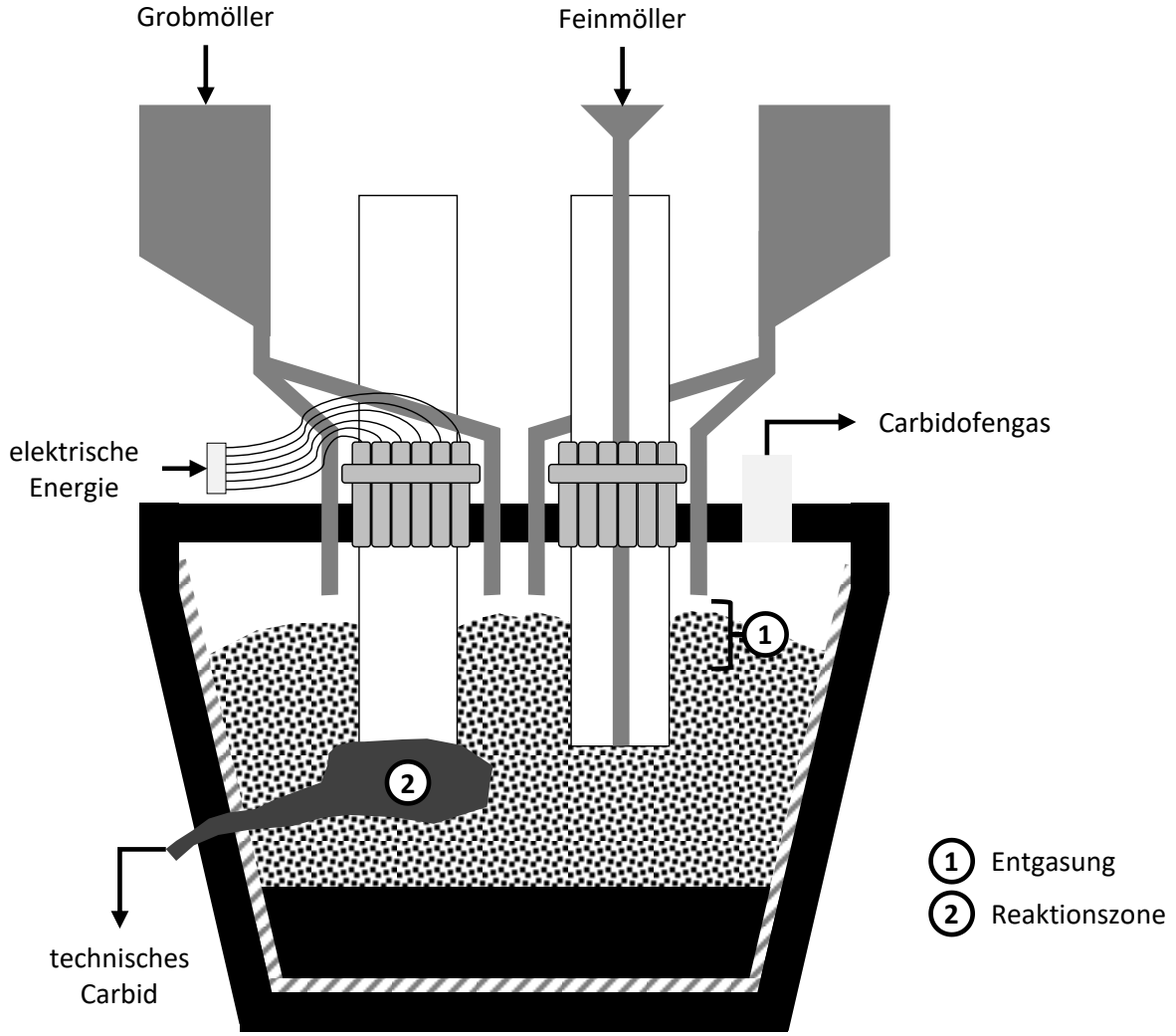


Abbildung 15: Schema eines Niederschachtofens zur Herstellung von Calciumcarbid [erstellt nach [256], [257]].

Die Rohstoffmischung (Möller) wird dem Ofen grob und fein vorgemischt von oben zugegeben. Die für die Carbidsynthese notwendigen hohen Temperaturen werden durch die an die Söderbergelektroden angelegte Spannung im Bereich zwischen Spitze der Elektroden und der Graphitelektrode am Boden erreicht. Die Carbidschmelze wird seitlich in Pfannen oder Kokillen abgestochen. Beim Abstich entstehende Abluft wird abgesaugt und einer Abluftreinigung zugeführt. Bei geschlossenem Ofen kann neben Carbid das sogenannte Carbidofengas (Hauptbestandteile CO und H_2) gewonnen werden. Das Carbidofengas wird nach Reinigung energetisch oder stofflich genutzt werden.

Die Vorgänge im Ofen können über folgende Reaktionen beschrieben werden. Die Ausgangsstoffe Weißstoff und Schwarzstoff werden zerkleinert und in einem zuvor eingestellten Verhältnis gemischt. Es wird angenommen, dass der Möller in der Reaktionszone bei Temperaturen zwischen 2.000 °C und 2.100 °C in folgendem Zweistufenmechanismus umgesetzt wird [256], [258]:

$$CaO\ (s,l) + C(s) \rightarrow Ca\ (g) + CO(g) \qquad \textbf{(1)}$$

$$Ca\ (g) + 2C(s) \rightleftharpoons CaC_2(l,s) \qquad \textbf{(2)}$$

$$CaO + 3C \rightleftharpoons CaC_2 + CO;\ \Delta H = 457\ kJ/mol \qquad \textbf{(3)}$$

Die flüssige Calciumcarbidschmelze wird diskontinuierlich aus dem Reaktor abgezogen. Nach Abkühlen des Calciumcarbids wird es zerkleinert und kann dann in Folgeprozessen weiterverarbeitet oder eingesetzt werden. Das industriell hergestellte „technische Calciumcarbid“ ist ein grauer bis schwarzer Feststoff. Es besteht in der Regel aus 75 - 80 Ma.-% Calciumcarbid, 14 - 16Ma.-% Calciumoxid, 2 - 4 Ma.-% Kohlenstoff und 4 - 6 Ma.-% weiteren Fremdbestandteilen (z. B. $CaCN_2$, CaS, Ca_3P_2, SiC, FeSi-Legierungen und nicht reduzierte Fremdoxide) [256]. Neben CO wird Wasserstoff H_2 als Nebenprodukt gebildet. Um eine möglichst hohe Ausbeute an CaC_2 zu erreichen, muss das CO schnell aus dem Reaktionssystem entfernt werden (siehe Gleichung *(3)*). Das Verhältnis zwischen CaC_2/CO kann aus der Bruttogleichung mit 2,29 berechnet werden. Für den technischen Prozess liegt dies aufgrund verschiedener Verluste bei etwa 2 (Abbildung 16, links). Zur sicheren Entfernung des CO wird der Reaktor im Unterdruck betrieben und das entstehende Carbidofengas (neben Hauptbestandteil CO vor allem H_2) wird am Ofendeckel abgezogen. Dabei werden feinkörnige Bestandteile des Möllers mit dem Carbidofengas aus dem Reaktor ausgetragen. Nach einer Entstaubung kann das Carbidofengas energetisch oder nach einer weiteren Reinigung (Organika, Cyanide) stofflich verwertet werden. [256]

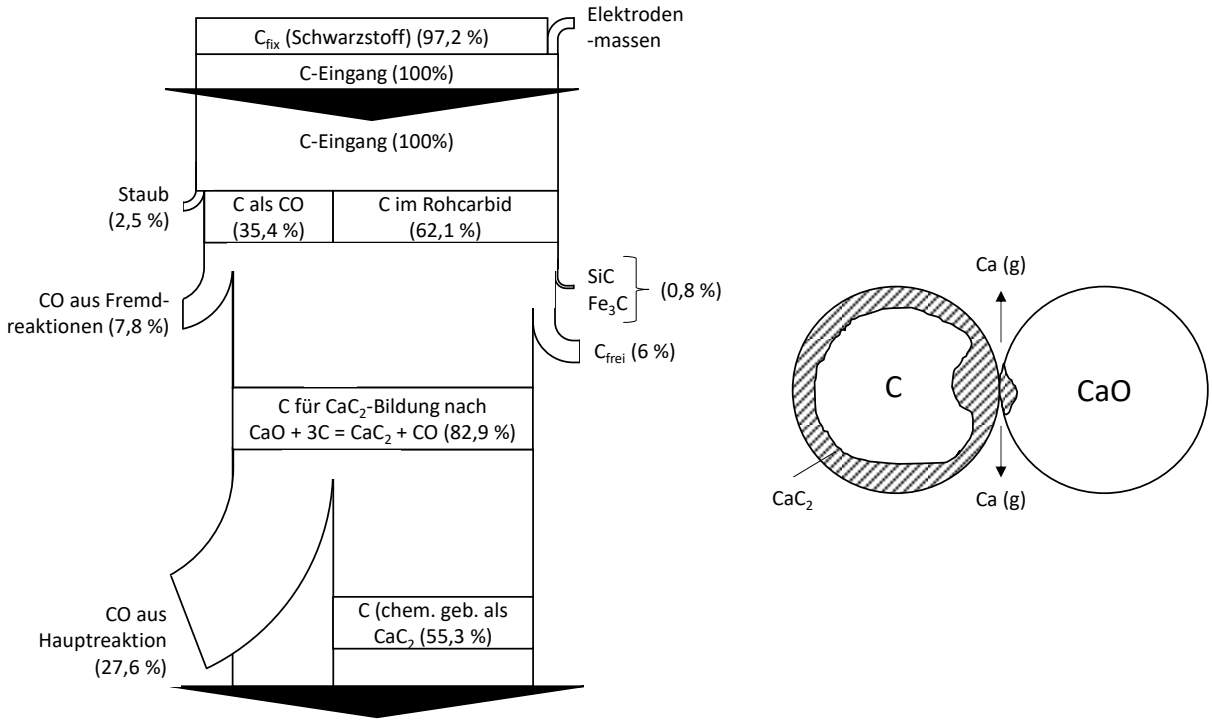


Abbildung 16: Kohlenstoffbilanz für den technischen Calciumcarbidprozess (links) und Schema der CaC_2-Bildung in an zwei Einzelkörnern (rechts) [256], [258].

Um möglichst optimale Ausbeuten in technisch relevanten Reaktionszeiten zu erzielen, wird der Prozess entsprechend eingestellt. Die größten Einflussparameter sind Reaktionstemperatur und -zeit, Mikro- und Makrostruktur, Korngröße sowie Begleitelemente der Reaktanten und Partialdrücke der gasförmigen Reaktionsprodukte [256]. An dieser Stelle soll lediglich auf eine Auswahl näher eingegangen werden, tiefergehende Informationen sind in [256], [259] enthalten. Aufgrund des geschlossenen Reaktors und hohen Temperaturen sind Messungen im Reaktor nur eingeschränkt möglich [259]. Untersuchungen zum Einfluss der Korngröße der Eingangsstoffe deuten darauf, dass sich während der Reaktion eine Calciumcarbidschicht um die Kohlenstoffkörnung bildet (Abbildung 16, rechts). Eine höhere Reinheit der Kohlenstoffträger erhöht die möglichen CaC_2-Ausbeuten, da die enthaltenen Fremdbestandteile sowohl mit Kohlenstoff reagieren als auch die Calciumcarbidzersetzungsreaktionen beeinflussen. Die Reaktivität der unterschiedlichen Kohlenstoffträger ist von der Struktur des Kohlenstoffs abhängig. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich diese und damit einhergehend die Reaktivität durch die Erhöhung der Temperatur ändern können (*Hedvall*-Effekt). Eine Übersicht zur Bilanz des Kohlenstoffs im technischen Carbidprozess gibt Abbildung 16 [256], [258].

2.2.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend zeigt sich ein differenziertes Bild der vier vorgestellten Hochtemperaturprozesse. Die Ziele der einzelnen Verfahren sind unterschiedlich und die Prozessparameter Temperatur, Verweilzeit und Atmosphäre unterscheiden sich. Tabelle 2 stellt die vier Prozesse gegenüber. Die drei Verbrennungsverfahren arbeiten oxidativ. Allerdings unterscheiden sich alle drei Verfahren in den erreichten Temperaturen und Verweilzeiten. Die Herstellung von CaC_2 erfolgt unter inerten Bedingungen, so dass keine Verbrennung erfolgt. Die Vermischung von Verbrennungsluft und Brennstoff ist bei der Rostfeuerung der Siedlungsabfallverbrennung am ehesten gegeben. Im Sonderabfall- bzw. Zementdrehrohrofen erfolgt eine deutlich schlechtere Vermischung der festen Brennstoffe mit der Verbrennungsluft, Ausnahme ist hier der Ofenbrenner des Zementofens.

Tabelle 2: **Übersicht der ausgewählten Hochtemperaturprozesse mit Angabe der verwendeten Anlagentechnik, Aufgabeort, Einsatzstoffe und deren Prozessbedingungen (Atmosphäre, Temperatur, Verweilzeit).**

Prozess	Siedlungsabfall-verbrennung	Sonderabfall-verbrennung	Zementklinkerherstellung		Calciumcarbid-herstellung
Anlagen-technik	Rostfeuerung	Drehrohrofen mit anschließender Brennkammer	Drehrohrofen mit ggf. Calcinator und Zyklonwärmetauscherturm		Schachtofen
Aufgabe	Schacht	Abfallspezifisch	Ofeneinlauf	Ofenbrenner	Ofendeckel
Einsatzstoffe	Siedlungsabfall Gewerbeabfall feste Abfälle	feste Abfälle flüssige Abfälle pastöse Abfälle gasf. Abfälle	Grobstückige Brennstoffe	Kohle Öl Gas Flugfähige Brennstoffe	Kohlekoks Petrolkoks Teerpech Kunststoffe
Atmosphäre	oxidativ, Rost $\lambda \approx 1$ Sekundärluft	oxidativ λ 1,5 - 3 O_2 10 - 11 %	oxidativ O_2 1 - 2 %	oxidativ O_2 10 - 15 %	inert CO, H_2
Temperatur	Gasphase 850 °C Brennbett 700 - 1.100 °C	Gasphase 1.100 °C Brennbett 1.200 - 1.400 °C	Gasphase 1.000 - 1.200 °C Brenngut 800 °C	Gasphase 1.200-2.000 °C Brenngut 1.350-1.500 °C	Vorwärmzone <1.600 °C Reaktionszone 1.800-2.100 °C
Verweilzeit	Gasphase 2 - 3 s Brennbett 30 - 120 min	Gasphase 4 - 5 s Brennbett 30 - 90 min	Gasphase 1 - 2 s Brenngut 45 min	Gasphase 3 - 4 s Brenngut 10 min	Vorwärmzone - Reaktionszone -

3 Ziele und Aufgabenstellung

Der Fokus im Rahmen dieser Arbeit liegt auf den Möglichkeiten und Grenzen der Verwertung von nicht rezyklierfähigen CFA in Hochtemperaturprozessen. Aufgrund des hohen Kohlenstoff- bzw. Energiegehaltes kann eine Verwertung in Hochtemperaturprozessen sinnvoll sein. Es stellen sich jedoch verschiedene Fragen hinsichtlich der Verwertung in Hochtemperaturprozessen, die aktuell nur unzureichend beantwortet werden können. Die Fragen betreffen die Charakterisierung der Einsatzstoffe, deren Verhalten im Prozess und die mit dem Einsatz verbundenen potenzielle Emissionen. Zum Teil kann bereits aus Praxiserfahrungen abgeleitet werden, dass z. B. Siedlungsabfallverbrennungsanlagen für eine energetische Verwertung von CFA ungeeignet sind. Auftretende Emissionssituationen wurden dabei jedoch noch nicht untersucht.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, Grundlagen zur Bewertung der Möglichkeiten und Grenzen einer Verwertung von CFA in Hochtemperaturprozessen zu ermitteln. Die Ermittlung erfolgt in zwei Teilen: Im ersten Teil erfolgt eine labortechnische Ermittlung von charakteristischen Eigenschaften und thermischen Verhalten von CF bzw. von aktuell verfügbaren CFA. Im zweiten Teil wird der Hauptfokus auf der Untersuchung von vier großtechnischen Hochtemperaturprozessen gelegt. Der Einsatz wird insbesondere anhand des Umsatzes und potenziellen Verbleibes von CF in den verschiedenen Produkten bzw. Rückständen bewertet. Zusätzlich wird die potenzielle Bildung von WHO-CF untersucht. Insgesamt sollen mit dieser Arbeit folgende Fragestellungen aufgegriffen werden:

- Labortechnische Versuche
  - Wie ist das thermische Verhalten von CF?
  - Welche Eigenschaften besitzen CFA hinsichtlich des Einsatzes in Hochtemperaturprozessen?
- Großtechnische Versuche
  - Müssen die CFA für den Einsatz in Hochtemperaturprozessen aufbereitet werden?
    - Falls ja, wie muss diese Aufbereitung erfolgen?
  - Reichen die Prozessbedingungen des Hochtemperaturprozesses für einen möglichst vollständigen Umsatz von CF aus?
  - Wo erfolgt ein Austrag von CF bei unvollständigem Umsatz?
    - Falls es zum Faseraustrag kommt, liegen darin WHO-CF vor?

4 Experimentelle Untersuchungen

4.1 Labortechnische Versuche

4.1.1 Untersuchungsprogramm

Zur Verbesserung des Kenntnisstandes über das Verhalten von CF bzw. CFA in Hochtemperaturprozessen werden zunächst Grundlagenuntersuchungen im Labormaßstab durchgeführt. Das Untersuchungsprogramm umfasst dabei insgesamt zwei Teile (siehe Abbildung 17). Im ersten Teil werden reine CF hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens untersucht. Im zweiten Teil werden dann verschiedene CFA hinsichtlich ihrer brennstofftechnischen Eigenschaften untersucht. Dabei kommen verschiedene Methoden zum Einsatz. Es soll daher einführend zur Konzeptionierung eine kurze Einführung zur labortechnischen Untersuchung von Brennstoffen gegeben werden. Darauffolgend werden die eingesetzten Materialien und die Versuche beschrieben. Abschließend werden die Ergebnisse beider Teile vorgestellt und bewertet.

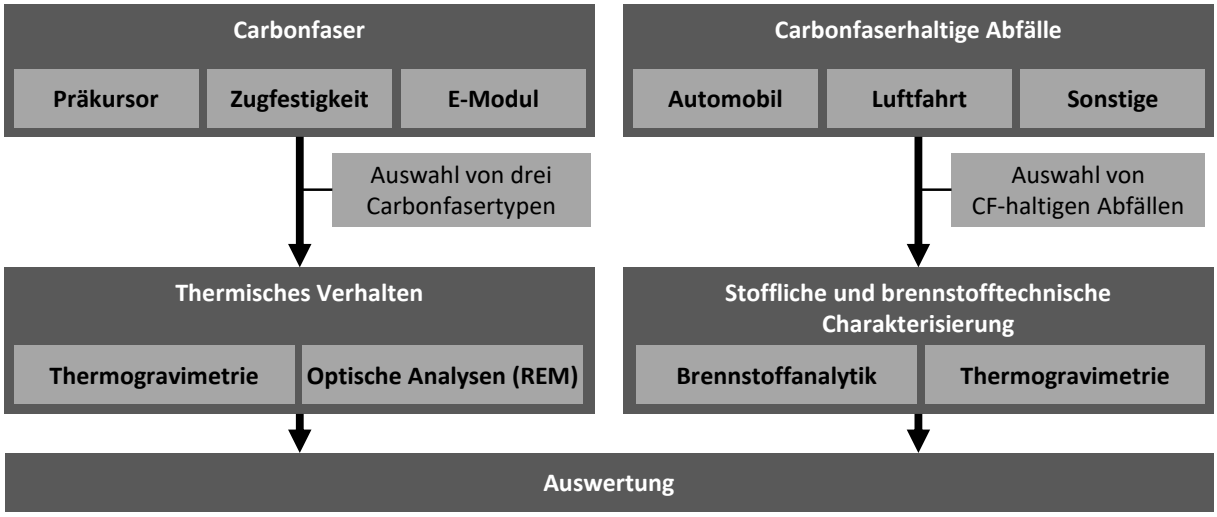


Abbildung 17: Übersicht des durchgeführten Untersuchungsprogramms mit labortechnischen Versuchen.

4.1.1.1 Versuchskonzeptionierung

Die labortechnischen Untersuchungen verfolgen folgende Ziele:

- Beschreibung des thermischen Verhaltens verschiedener Carbonfasertypen
- Aufzeigen der möglichen Spannbreite verschiedener Abfallarten beim Einsatz in Hochtemperaturprozessen

Zur Charakterisierung von Brennstoffen können diese hinsichtlich ihrer stofflichen und verbrennungstechnischen Eigenschaften untersucht werden [260]. Ein umfassendes Werk zur Beschreibung des klassischen Brennstoffs Kohle ist in [261] gegeben.

Im weiteren Verlauf wird zunächst auf die stofflichen bzw. chemischen, mechanischen und kalorischen Eigenschaften eingegangen. Zur Ermittlung dieser Eigenschaften kann meist auf Methoden der Laboranalytik zurückgegriffen werden. Zunächst zur Charakterisierung von Kohle eingesetzt, wurden vor allem im Zuge der Begutachtung und Qualitätskontrolle von Ersatzbrennstoffen die Methoden an abfallstämmige Brennstoffe angepasst.

Zu den stofflichen Eigenschaften zählen die chemischen und mechanischen Eigenschaften. Die chemischen Eigenschaften umfassen insbesondere die Zusammensetzung des Stoffes (Abbildung 18). Anhang A.2 gibt eine Übersicht zu gängigen Richtlinien zu deren Ermittlung. Hinsichtlich der Brennstoffanalytik unterscheidet man zwischen brennbaren und nicht brennbaren Bestandteilen (Wasser, Asche). Die brennbaren Bestandteile unterteilen sich meist in die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Im Bereich der Kohle wird zusätzlich der Schwefel und im Abfall Chlor analysiert. Weitere wichtige Kenngrößen sind der Gehalt an Flüchtigen und C_{fix}. Hier ist zu berücksichtigen, dass diese vor allem von der Definition der Prüfbedingungen abhängig sind.

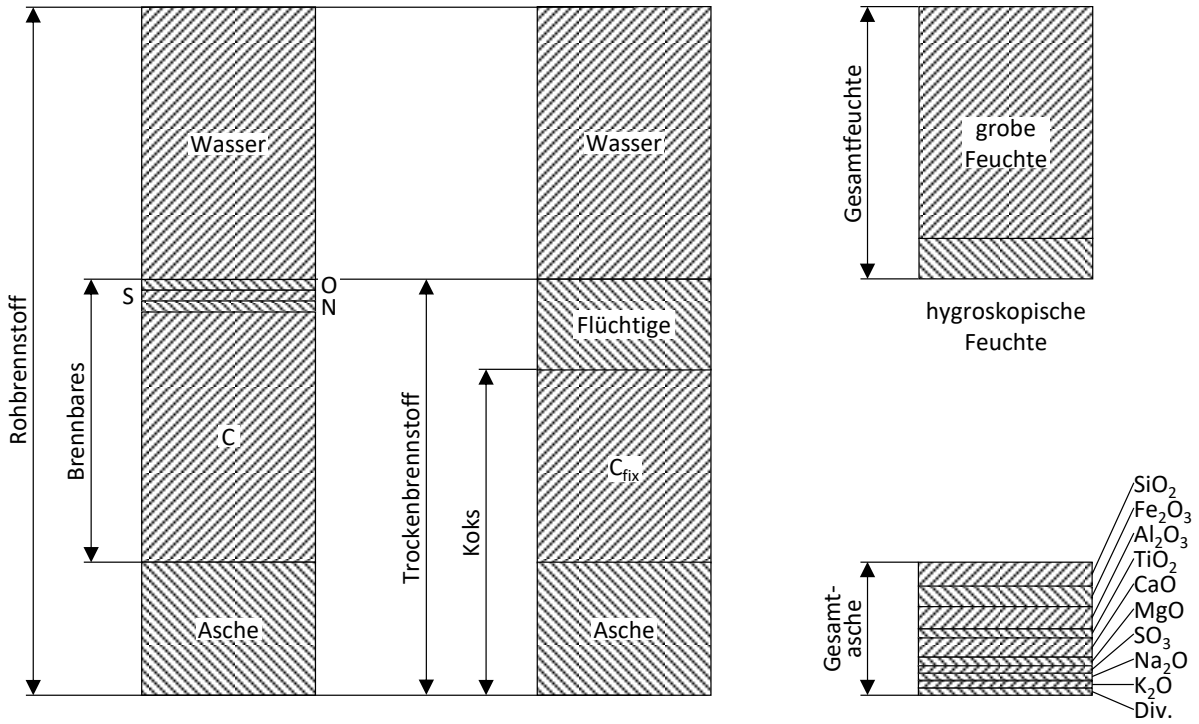


Abbildung 18: Charakterisierung von Brennstoffen, brennbare und nicht brennbare Bestandteile [Eigene Abbildung nach [261], [262]].

Unter mechanische Eigenschaften sind die verschiedenen Dichten, Korngrößenverteilung aber auch Lagereigenschaften wie Lagerfähigkeit, Schüttwinkel, Mahlbarkeit oder Förder-eigenschaften zu fassen.

Die genormten Richtlinien (Anhang A.2) gelten für etablierte Brennstoffe. Die Bewertung hinsichtlich Prozesstauglichkeit eines neuen Materials und dessen Verhalten im jeweiligen Prozess ist mit den vorgestellten Richtlinien nur ansatzweise möglich [263]–[265]. Zum Beispiel stellt der Brenn- bzw. Heizwert nur einen Summenparameter dar, der keine Rückschlüsse, unter welchen Bedingungen und welcher Geschwindigkeit die Energiefreisetzung erfolgt, zulässt [266], [267].

Seit den 1930er Jahren wird bereits die Feststoffverbrennung wissenschaftlich untersucht. Inzwischen bestehen verschiedene Modellvorstellungen der Feststoffverbrennung. Zur Beschreibung ist der Vorgang in folgende Phasen unterteilbar [261]:

1) Verdampfung der Feuchte
2) Entgasung
3) Zündung und Verbrennung der flüchtigen Bestandteile
4) Verbrennung des Restkokses

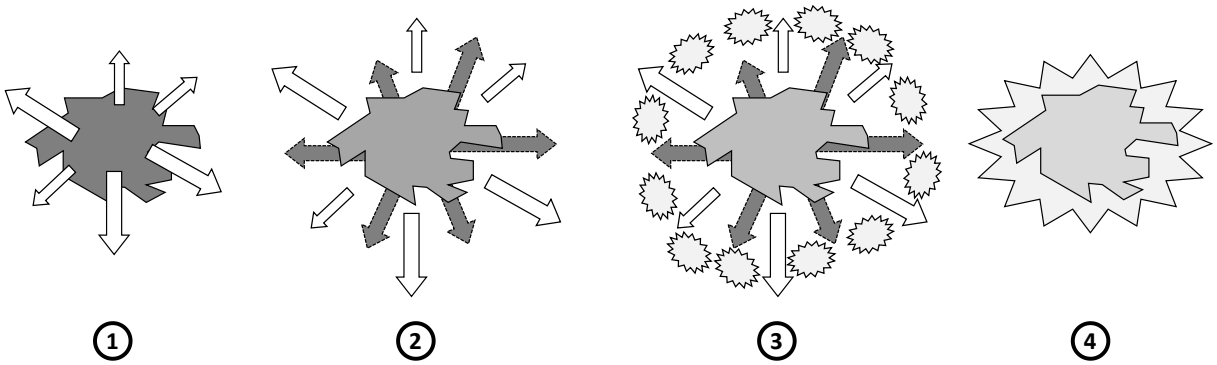


Abbildung 19: Phasen der Verbrennung (Pfeile Gase, gezackter Stern Verbrennung) [Eigene Abbildung nach [261]].

Diese Phasen wurden für den festen Brennstoff Kohle sehr umfangreich beschrieben. Das Standardwerk [261] hat die Forschung in diesem Bereich zusammengetragen. Neben Kohle wurde vor allem in den 1990er und 2000er Jahren verschiedene Modelle zur Beschreibung des Abbrandverhaltens von abfallstämmigen Festbrennstoffen oder Biomassen vorgestellt [268]. Die Modelle beschreiben meist lediglich die Phasen 2) bis 4). Die Modelle werden durch verschiedene experimentelle Methoden erarbeitet. Zum einen gibt es Untersuchungen in der Thermogravimetrie oder im Laborofen. Zum anderen orientieren sich die Methoden wie zum Beispiel das Fieldrohr, Laborwirbelschichten oder Festbettreaktoren bereits an den apparativen Gegebenheiten bestimmter Hochtemperaturprozesse.

Im Labormaßstab wurde beispielsweise ein Schnelltest zur direkten Ermittlung von Heizwert, Wasser-, Asche und Chlorgehalt von Ersatzbrennstoffen entwickelt [269], [270]. Ein

Schwerpunkt der entwickelten Methoden im Laborofen lag auf der Beschreibung der temperaturabhängigen Entstehung von flüchtigen Bestandteilen und deren Beitrag zur Energiefreisetzung [266], [271]–[274], deren Zusammensetzung [275], [276] oder deren Herkunft (biogen/fossil) [277]. Nachteil der Untersuchungen im Laborofen oder TG sind die geringen Einwaagen in Bezug der eher heterogenen Brennstoffe.

Zur Charakterisierung von größeren Einwaagen wurden Technikumsanlagen entwickelt. Zur Ermittlung der verbrennungstechnischen Eigenschaften von Abfällen wurde am KIT Karlsruhe ein Festbettreaktor entwickelt. Ergebnis der Untersuchungen sind Kenntnisse über die drei Phasen Zünd-, quasistationäre Abbrand- und Koksbrandphase. Es wurden dabei Größen wie Zündzeit, Reaktionsfrontgeschwindigkeit, Zündrate, Massenumsatzrate, momentane Luftzahl und die spezifische Wärmefreisetzung ermittelt. Durch Entwicklung von dimensionslosen Kennzahlen ist eine Übertragung auf verschiedene Prozesse möglich [260]. An der Universität Kassel wurde ein Ofen zur semikontinuierlichen Verbrennung von Festbrennstoffen entwickelt. Durch Erfassung der Energieströme können Energiefreisetzungskurven und Abbranddauer bestimmt werden [267]. Eine Weiterentwicklung der Fingerprintmethode zur Beschreibung des Ausgasungsverhaltens und deren Energiefreisetzung [266], [271] wurde durch den Aufbau eines Reaktors zur Kinetikbestimmung (LOKI, Large-scale Oven for Kinetics Investigation) an der Universität Bochum ermöglicht [278], [279].

Das thermische Verhalten von CF wurde hinsichtlich verschiedener Aspekte untersucht. Die Aspekte waren das materialspezifische Verhalten bei thermischer Beanspruchung [118]–[122], das Verhalten während der *Oberflächenmodifizierung* durch oxidative Nachbehandlung [19], [24], [123] und die Beurteilung der auftretenden Emissionen während eines Brandfalls [4], [9], [124]–[131]. Im Folgenden sollen die Erkenntnisse hierzu kurz zusammengefasst werden.

Als thermisches Verhalten soll hier die Zersetzung bzw. Oxidation der CF betrachtet werden. Bei der Oxidation von CF laufen vorrangig folgende heterogenen Reaktionen ab [280]:

$$\mathrm{C(s)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O^2(g)} \rightarrow\ \mathrm{CO(g)} \tag{4}$$

$$\mathrm{C(s)}\ + \mathrm{CO_2\ (g)} \rightarrow\ 2\mathrm{CO(g)} \tag{5}$$

Die Oxidation von CF beginnt je nach Faser ab etwa 450 bis 600 °C in Luftatmosphäre [4], [102], [119], [126], [280]. Aufgrund des kompakten Aufbaus findet die Reaktion fast ausschließlich an der Oberfläche der Faser statt. Dabei beeinflusst die Anzahl der freien Kohlenstoffatome an der Oberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich. Durch die Reaktion erfolgt eine

Art Lochfraß oder eine Poren- und Rillenbildung. Durch die Vergrößerung der reaktiven Oberfläche kann die Oxidation der CF begünstigt ablaufen. Allerdings wird die Oberfläche durch die Durchmesserabnahme wiederum geringer. [281], [282].

Zudem ist für die Oxidation sowohl die Schichtstruktur [281]–[283] als auch eingelagerte Fremdatome bzw. funktionelle Gruppen [120], [156], [284]–[287] relevant. Je höher der Anteil der orientierten Kohlenstoffschichten in der Faserhülle ist, desto langsamer oxidiert die Faser. CF mit einer Oberflächenbehandlung oxidieren ebenfalls langsamer. Eingelagerte Fremdatome oder funktionelle Gruppen können sowohl katalysierend als auch hemmend wirken [13], [120]. Beispielsweise begünstigt ein hoher Anteil an Natrium in CF eine schnellablaufende Oxidation [5]. Das Matrixmaterial des CC kann die Oxidation durch den Einsatz von Flammschutzmitteln mittels einer Freisetzung von Gasen oder intumeszierender[2] Materialien hemmen [13], [158].

Neben Lochfraß und Rillen- bzw. Porenbildung können durch Fehler in der Oberfläche oder Schichtstruktur eine Zersetzung in kleine Bestandteile (Zersplitterung) auftreten. Untersuchungen zeigen, dass ein solches Verhalten vor allem in Bereichen mit einer geringen Kristallisationsdichte[3] auftritt [5].

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Fokus auf den Einfluss verschiedener Carbonfasertypen gelegt. Hierzu reicht in einem ersten Schritt die Untersuchung des thermischen Verhaltens mittels thermogravimetrischer Methoden sowie optischer Methoden. Des Weiteren werden die brennstofftechnischen Eigenschaften verschiedener CFA untersucht. Hierzu werden neben der Bestimmung stofflicher Eigenschaften auch thermogravimetrische Methoden herangezogen.

4.1.1.2 Eingesetzte Materialien

In den beiden Teilen der labortechnischen Versuche werden unterschiedliche Materialien untersucht. Für die Untersuchung des thermischen Verhaltens verschiedener Carbonfasertypen wurden drei Typen Primärfasern beschafft und untersucht. Die Marktübersicht zeigte die Spannbreite der Werkstoffeigenschaften. Die drei ausgewählten CF unterscheiden sich vor allem in ihrem Elastizitätsmodul bzw. dem Verhältnis zwischen Zugfestigkeit und E-Modul und dem Durchmesser. Zusätzlich wurden sowohl PAN-basierte als auch eine pechbasierte CF untersucht. Es wurden dabei folgende Carbonfasertypen, High

[2] Intumeszenz bezeichnet die Volumenzunahme eines festen Körpers ohne chemische Umwandlung.
[3] In diesem Fall wird unter Kristallisationsdichte die Packungsdichte der Mikrostruktur verstanden. Diese kann beispielweise über die gemessene Graphitkristallstruktur, mittels Röntgendiffraktion ermittelt, abgeschätzt werden.

Tensile Strength (HTS), High Modulus (HM) und Ultra High Modulus (UHM) ausgewählt. Eine Übersicht über die Herstellerangaben der eingesetzten CF ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Übersicht der Carbonfasern für die Untersuchungen zum thermischen Verhalten [Angaben aus Herstellerdatenblatt und [15]].

Material	Einheit	HTS Tenax HTS 40F13	HM Torayca M40J	UHM DIALEAD K63712
Faserklasse[1]	-	High Tensile Strength	High modulus	Ultra high modulus
Präkursor	-	Polyacrylnitril	Polyacrylnitril	Pitch
Elastizitätsmodul	MPa	239	377	640
Zugfestigkeit	GPa	4.620	4.410	2.620
Verhältnis[2]	-	$5{,}1 \cdot 10^{-5}$	$8{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}44 \cdot 10^{-4}$
Dichte	g/cm³	1,76	1,77	2,12
Durchmesser	µm	7	5	11

[1] Einteilung nach [1]
[2] Verhältnis Zugfestigkeit zu Elastizitätsmodul

Um einen möglichst breiten Überblick von möglichen Abfallarten zu erhalten, wurden im zweiten Teil verschiedene Unternehmen um eine Bereitstellung von repräsentativen Abfallproben gebeten. Auf diese Weise konnten insgesamt 30 verschiedene Materialproben betrachtet werden. Diese Materialien umfassen sowohl trockene Faser(-halbzeug)abfälle als auch nasse Fasermatrixhalbzeug- bzw. CFK-Abfälle (siehe Tabelle 4). Die Herkunft schließt carbonfaserherstellende, -verarbeitende und CFK-verarbeitende Unternehmen ein. Zudem wurden Produkte bzw. Abfälle von Recyclingunternehmen betrachtet. Problem bei den Materialien der Recyclingunternehmen ist, dass keine Informationen zur Branche vorhanden sind.

Tabelle 4: Übersicht der verwendeten carbonfaserhaltigen Abfälle für die Untersuchungen der stofflichen und brennstofftechnischen Untersuchungen.

Abfallart	Nummer	Beschreibung	Branche
Faserabfälle	#1	Faserproduktion, Entstaubung	-
	#2	Recyclingfasern, Pyrolyse	-
	#3	Feinfraktion aus Zerkleinerung von CFK	Automobil
	#4	Feinfraktion aus Zerkleinerung von CFK	Luftfahrt
	#5	Recyclingfasern, Pyrolyse	-
	#6	Schnittreste, hoher Störstoffanteil PPK, KS	-
	#7	Schnittreste, hoher Störstoffanteil PPK, KS	-
	#8	Trockene Schnittreste	-
	#9	Recyclingfasern, Pyrolyse	-
	#10	Trockene Schnittreste	Automobil
	#11	Recyclingfasern, Pyrolyse	-
	#12	Recyclingfasern, Pyrolyse	Luftfahrt
Fasermatrix-halbzeug	#13	Zerkleinerung Prepregmaterial	Luftfahrt
	#14	Zerkleinerung Prepregmaterial	Luftfahrt
	#15	Ausschuss Prepregmaterial	Automobil
	#16	Ausschuss Prepregmaterial	Luftfahrt
	#17	Ausschuss Prepregmaterial	-
	#18	Ausschuss Prepregmaterial	-
	#19	Ausschuss Prepregmaterial	-
	#20	Ausschuss Prepregmaterial	-
CFK	#21	Zerkleinerte Bauteile	Automobil
	#22	Ausschuss Bauteil	Automobil
	#23	Ausschuss Bauteil	Luftfahrt
	#24	Prepreg, Ausschnittreste	Medizintechnik, Luftfahrt
	#25	Ausschuss Bauteil	-
	#26	Ausschuss Bauteil	Luftfahrt
	#27	Zerkleinerte Bauteile	Luftfahrt, Automobil
	#28	Frässtaub	-
	#29	Ausschuss Bauteil	-
	#30	Zerkleinerte Bauteile	Luftfahrt, Automobil

4.1.2 Versuchsbeschreibung

4.1.2.1 Thermisches Verhalten verschiedener Carbonfasertypen

Die Untersuchung des thermischen Verhaltens verschiedener CF-Typen umfasst insgesamt zwei Versuchsreihen. Zunächst wurde der Einfluss der Temperatur auf die Verbrennungsgeschwindigkeit untersucht. Danach wurde das Zerfallsverhalten der drei Fasern optisch untersucht. In beiden Versuchsreihen wurde eine Thermogravimetrie (TG-50H) der Firma Shimadzu genutzt. Die TG weist in einer Messspanne von ± 200 mg eine Genauigkeit von ±2 mg auf. Es ist ein Wechsel zwischen inerter (Stickstoff Reinheit 4.8) und oxidativer Atmosphäre (synthetische Luft Reinheit 4.5) möglich. Bei allen Untersuchungen wurden Platintiegel verwendet.

In der ersten Versuchsreihe wurden isotherme Messungen durchgeführt. Ziel war die Überprüfung, ob sich der Reaktionsmechanismus über den betrachteten Temperaturbereich ändert. Die Auswertung der TG-Kurven erfolgt anhand des Umsatzes X. Der Umsatz X ist folgendermaßen definiert [288]–[291]:

$$X = \frac{m_{max} - m(t)}{m_{max} - m_{\infty}} \tag{6}$$

Zusätzlich kann das allgemeine Zeitgesetz folgendermaßen aufgestellt werden [288]–[291]:

$$\frac{dX}{dt} = k_T \cdot f(X) \tag{7}$$

Die Reihe der isothermen Experimente umfasst Verbrennungsversuche bei Temperaturen von 800, 1.000, 1.200 und 1.400 °C. Bei der Auswertung wird grafisch verglichen, ob das gleiche Zeitgesetz erfüllt wird.

Bei den Versuchen wurden jeweils etwa 35 mg CF unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 50 K/min auf die gewünschte Zieltemperatur erhitzt. Nach der Temperaturstabilisierung wurde die Atmosphäre von Stickstoff auf synthetische Luft umgestellt. Für eine vergleichbare Auswertung der verschiedenen Experimente wurde der Umsatz X über die sogenannten reduzierten Zeiten aufgetragen. Die reduzierten Zeiten ergeben sich aus der Normalisierung der Reaktionszeit auf die Halbwertszeit $t_{X=0,5}$, die notwendig ist, um einen Umsatz von X = 0,5 zu erreichen. Aus dieser Auswertung kann grafisch die Reaktionsordnung für die beste Anpassung der experimentellen Daten abgeleitet werden. Zu diesem Zweck wurden die experimentell reduzierten Zeiten ($t/t_{X=0,5,exp}$) über die theoretischen Zeiten ($t/t_{X=0,5,theo}$) in diskrete Umsatzschritte von 0,1 bis 1 aufgetragen. Je besser die gewählte theoretische Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (siehe Anhang A.3) den

experimentellen Verlauf über den untersuchten Temperaturbereich widerspiegelt, desto näher liegen die Punkte an der 45°-Linie, die die ideale Anpassung beschreibt. Die Auswertung erlaubt auch die Bestimmung, ob sich der Mechanismus der thermischen Zersetzung innerhalb des betrachteten Temperaturbereichs von 800 bis 1.400 °C ändert oder nicht. [289]–[291]

In der zweiten Versuchsreihe wurde das Zerfallsverhalten der CF mikroskopisch untersucht und bewertet. Es wurden jeweils 6 mg der zuvor ggf. aus den Gelegen gelösten und auf 5 mm Länge geschnittenen CF für die Untersuchung in der TGA vorbereitet. Die Aufheizung erfolgte unter Stickstoff. Anschließend wurde auf synthetische Luft umgestellt. Die Behandlungstemperatur lag einmal bei 900 °C und einmal bei 1.200 °C. Bei einem Umsatz von X = 0,5 wurde die Oxidation der Proben durch Wechsel der Atmosphäre auf Stickstoff gestoppt. Die Rückstände wurden entnommen und mittels Rasterelektronenmikroskop (Firma Zeiss Modell Leo 440i) untersucht. Die Proben wurden auf Klebetabs aufgebracht, eine Bedampfung erfolgte nicht. Die Spannung des elektrischen Felds lag jeweils bei 15 kV.

4.1.2.2 Stoffliche und brennstofftechnische Charakterisierung

Im zweiten Teil werden die unterschiedlichen CFA (30 Materialien) hinsichtlich ihrer stofflichen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden verschiedene Richtlinien der Brennstoffcharakterisierung herangezogen (Tabelle 5). Die ermittelten Parameter können dann in einer Verbrennungsrechnung zur Ermittlung weiterer Kennwerte genutzt werden (Anhang A.4). Dazu musste das Material zunächst vorzerkleinert werden. Alle Materialien wurden dabei auf die Analysenfeinheit < 0,1 mm zerkleinert.

Des Weiteren wurden siebzehn Materialien ausgewählt und zusätzlich die BET-Oberfläche und das Abbrandverhalten mittels Thermogravimetrie untersucht. Aufgrund der notwendigen Zerkleinerung werden diese beiden Analysen durch die Vorbehandlung beeinflusst. Bei diesen Untersuchungen sind daher vor allem Vergleiche zwischen den betrachteten Materialien möglich, ein direkter Vergleich zu anderen Brennstoffen ist für diese zwei Eigenschaften daher nur begrenzt sinnvoll. Die massenbezogene spezifische Oberfläche wurde mit einem Gerät, das zur Bestimmung der BET-Oberfläche genutzt wird, durchgeführt, dabei wurde abweichend von der BET-Methode der untersuchte Relativdruckbereich vergrößert. Die Auswertung erfolgte dann nach BET.

Tabelle 5: Umfang der labortechnischen Charakterisierung, deren Richtlinie und die verwendeten Analysengeräte.

Parameter	Richtlinie	Verwendetes Analysengerät
Wassergehalt	CEN/TS 14774	Trockenschrank Heraeus UT6060
Aschegehalt	DIN EN 15403 DIN 51719	Muffelofen Nabertherm LH 30/14
Flüchtige Bestandteile	DIN EN 15148 und DIN EN 51720	Muffelofen Nabertherm LH 30/14
Fixer Kohlenstoff	DIN 51734	Subtraktion der Massenanteile in Prozent von Wasser, Asche und Flüchtigen Bestandteilen von 100 Ma.-%
C/H/N	DIN EN 16948	Leco CHN628
Schwefel	DIN CENTS 15289	Leco SC-144DR
Chlor	DIN CENTS 15289	Verbrennungsofen (1.250 °C) mit Absorbtionslösung und TritroLine alpha
Brenn-/Heizwert	DIN 51900	IKA C200
massenbezogene spezifische Oberfläche (BET)	Hausmethode / DIN 66131	Micromeritics TriStar 3000
Abbrandverhalten	Methode nach [274], [292], [293]	Linseis STA PT 1600, mit einer Genauigkeit von 0,1 µg im Messbereich ±25 mg

Zum Vergleich des Abbrandverhaltens wurde ein Programm zur schnellen Bestimmung der Anteile des Wassers, der flüchtigen Bestandteile und der Asche gewählt [274], [292], [293]. Die Thermogravimetriemessungen erfolgten in Tiegeln aus Al_2O_3 in inerter (Stickstoff Reinheit 4.8) und oxidativer Atmosphäre (synthetische Luft Reinheit 4.5). Das Programm startete in einer inerten Atmosphäre (N_2 125 cm³/min) und fuhr in allen Versuchen die gleiche Temperaturrampe. Zunächst wurde das Material auf 110 °C erwärmt und diese Temperatur für 10 min gehalten. Anschließend wurde das Material auf 950 °C erhitzt und für 10 min gehalten. Danach wurde die Atmosphäre auf oxidativ (75 cm³/min N_2, 50 cm³/min synthetische Luft) geschaltet. Ergebnis der thermogravimetrischen Messung ist die Änderung der Probenmasse über die Zeit t bzw. der Temperatur T. Die Auswertung ermöglicht Aussagen zum Beginn und zur Intensität der Entgasung. Zudem ist nach Umschalten der Atmosphäre der Verlauf der Verbrennung sichtbar. Zur Charakterisierung der Freisetzung der Flüchtigen wird die Temperatur zu Beginn und Ende der Entgasungsphase ermittelt. Zudem kann die maximale Entgasungsgeschwindigkeit und die vorherrschende Temperatur sowie die

Verbrennungsdauer t_{90} (X=90 Ma.-%) und die Höhe der maximalen Geschwindigkeit der Verbrennung (in mg/s) ermittelt werden.

4.1.3 Ergebnisse und Bewertung

4.1.3.1 Thermisches Verhalten verschiedener Carbonfasertypen

Für die drei untersuchten CF erfolgte zunächst eine brennstofftechnische Charakterisierung (siehe Tabelle 6). Wie erwartet, ist der Kohlenstoffgehalt der HTS-Faser am niedrigsten. Die HM- und UHM-Fasern sind während der Herstellung höheren Temperaturen ausgesetzt. Dadurch werden weitere flüchtige Bestandteile ausgetrieben und der Kohlenstoffgehalt nimmt in der reinen Faser zu. Aufgrund der besseren Verarbeitbarkeit wird eine Schlichte aufgetragen. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen der HM- und UHM-Fast ist auf einen höheren Anteil an Schlichte zurückzuführen, die nach der Hochtemperaturbehandlung auf die Faser aufgebracht wird. Die Schlichte ist eine Polymerbeschichtung, die während der Produktion auf die Faser aufgetragen wird. Sie reduziert die Reibung zwischen den einzelnen Fasern und verbessert das Bindungsverhalten mit einer Matrix.

Der hohe Stickstoffgehalt der HTS-Faser lässt sich ebenfalls durch das Herstellungsverfahren und den verwendeten Präkursor Polyacrylnitril (PAN) erklären. Bei Verwendung des Präkursors PAN erfolgt die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes hauptsächlich durch eine weitere Eliminierung des Stickstoffs. Aufgrund der etwas niedrigeren Produktionstemperatur wird bei der HTS-Faser der Stickstoff nicht im gleichen Umfang wie bei den anderen Fasertypen ausgetrieben. Die Heizwerte der drei CF sind in einem ähnlichen Bereich.

Tabelle 6: Ergebnisse der Brennstoffanalytik im Rahmen der Untersuchung zum thermischen Verhalten verschiedener Carbonfasertypen.

Parameter	Einheit	HTS	HM	UHM
Wassergehalt	Ma.-%	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Aschegehalt	Ma.-%	1,15	0,81	0,02
Kohlenstoff C	Ma.-%	93,2	96,3	97,2
Wasserstoff H	Ma.-%	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Stickstoff N	Ma.-%	3,92	< 0,1	< 0,1
Flüchtige Bestandteile	Ma.-%	1,5	5,1	5,5
Heizwert H_u	kJ/kg	32.750	32.890	32.910

Zunächst wurden die Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die Verbrennung der unterschiedlichen CF durchgeführt. Abbildung 20 zeigt den typischen Verlauf für die

isotherme Verbrennung von 34 mg CF des Typ HTS bei einer Temperatur von 1.000 °C. Während der Aufheizphase unter Stickstoff kommt es zu einer leichten Massenabnahme. Diese resultiert aus der Zersetzung der Schlichte. Nach Umschalten auf die sauerstoffhaltige Atmosphäre beginnt die Zersetzung der Probe bis zum vollständigen Ausbrand. Für die weitere Betrachtung und den Vergleich der Fasern ist der Umsatz X, der ebenfalls aufgetragen ist, relevant. Dieser steigt bis zum vollständigen Umsatz bis auf 1.

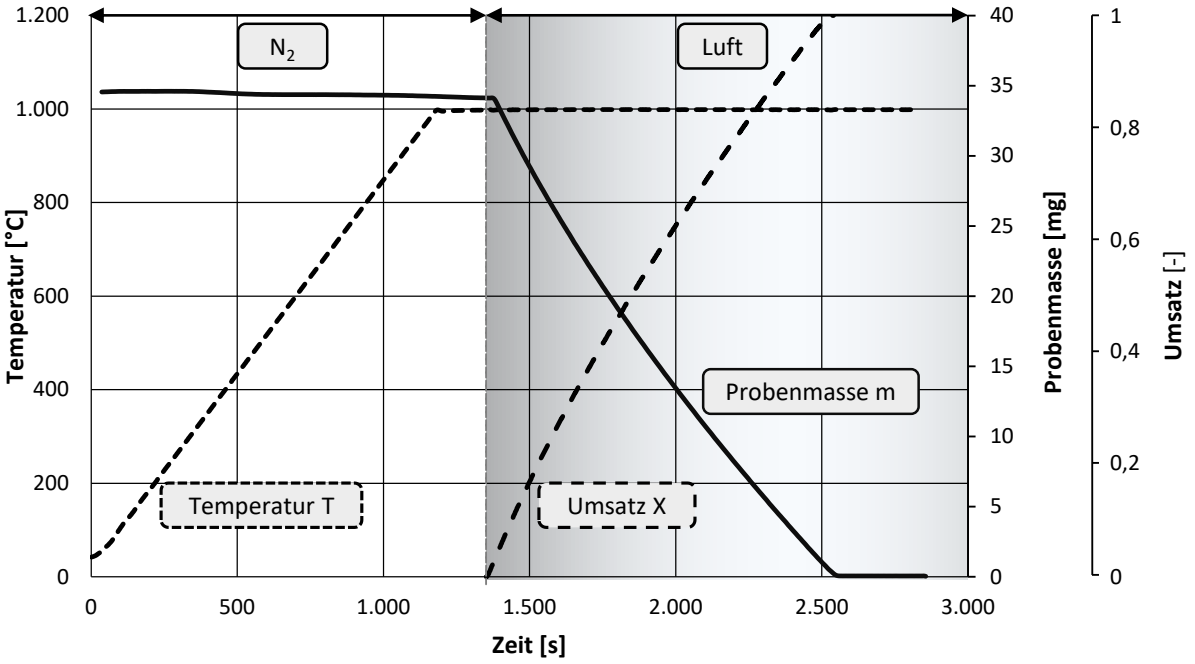


Abbildung 20: Beispiel eines TG-Diagramms von Carbonfasern Typ HTS (Einwaage 34,1 mg), Aufheizung bis 1.000 °C mit einer Heizrate von 50 K/min unter Stickstoff und Wechsel auf Luft.

Abbildung 21 zeigt den Umsatz während der Verbrennung der drei untersuchten Fasern nach Aufheizung in Stickstoff und Umschalten der Atmosphäre auf synthetische Luft. Die Zeit ist für den Zeitraum der Verbrennung aufgetragen. Die Versuche wurden bei vier verschiedenen Temperaturen (800 °C, 1.000 °C, 1.200 °C und 1.400 °C) durchgeführt. Die Temperatur wurde bei den Versuchen jeweils konstant gehalten. Bei HTS- und UHM-Fasern zeigte sich, dass mit steigender Temperatur der Abbau schneller abläuft. Bei der HM-Faser ist dieser Einfluss deutlich geringer. Zwischen den Temperaturen 1.200 °C und 1.400 °C wird die Verbrennungsdauer unwesentlich verkürzt. Der Vergleich zwischen den drei Fasertypen zeigt Unterschiede in der Verbrennungsdauer bzw. Verbrennungs-geschwindigkeit. Die UHM-Faser besitzt bei allen vier Temperaturen die längste Verbrennungsdauer. Die HTS Faser verbrennt am schnellsten. Ab Temperaturen von 1.200 °C verbrennt die HM-Faser etwas schneller. Dies ist ein zu erwartendes Ergebnis, da die UHM-Faser den höchsten Kristallisationsgrad der drei

untersuchten Fasern erreicht hat und Fasern mit hohem Kristallisationsgrad einen höheren Oxidationswiderstand aufweisen [281], [282].

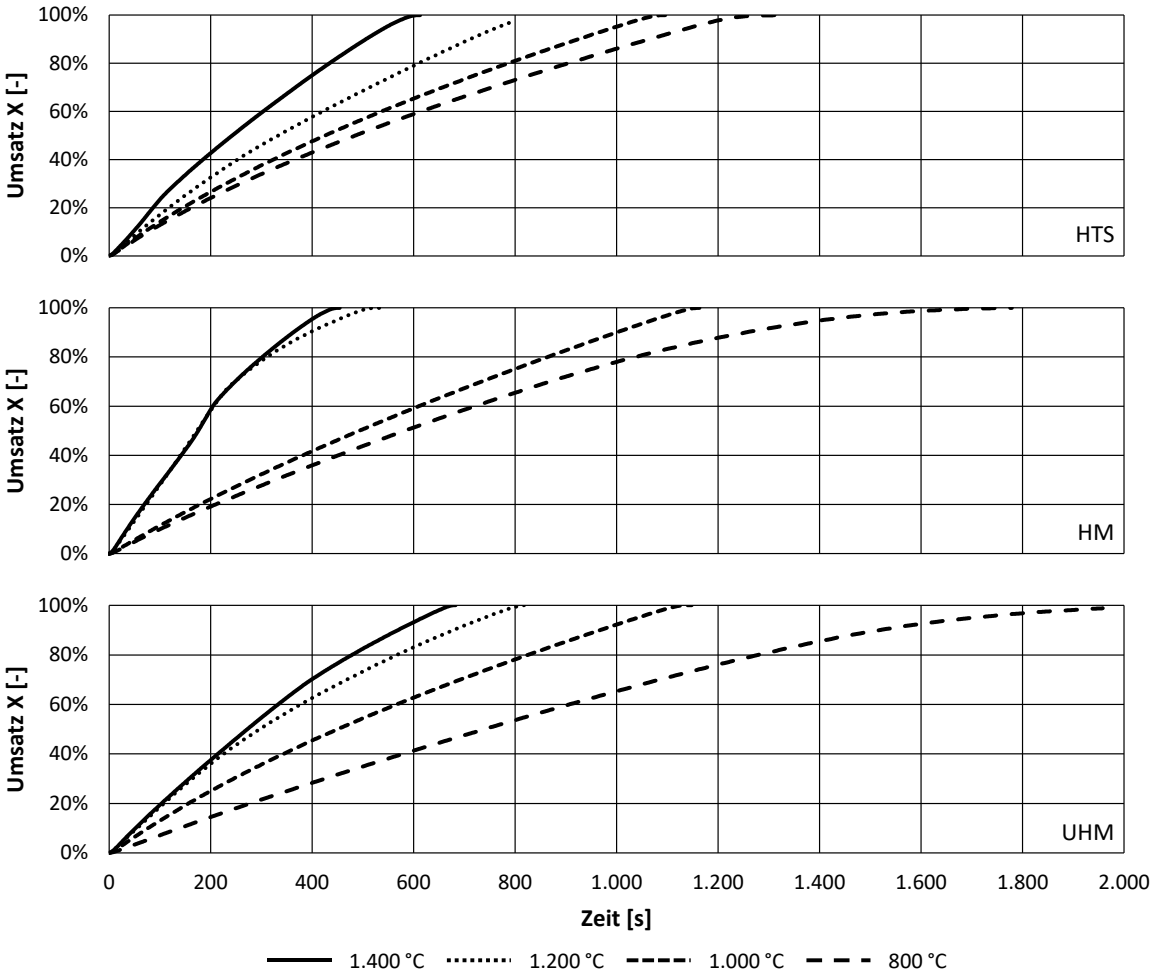


Abbildung 21: Umsatz X über die Zeit nach Umschalten der Atmosphäre auf Luft bei den Temperaturen 800 °C, 1.000 °C, 1.200 °C, 1.400 °C für die drei betrachteten Fasern [Einwaage jeweils 34-35 mg].

Im Weiteren wurden der Reaktionsmechanismus und der Einfluss der Temperatur untersucht. Dazu wurde der Umsatz X über die reduzierten Zeiten $t/t_{X=0,5}$ (Abbildung 22, oben) aufgetragen. Der grafische Vergleich der vier Kurven für die jeweilige CF zeigt einen ähnlichen Reaktionsmechanismus über die gesamte Temperaturspanne. Des Weiteren wurden die Ergebnisse mit verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen grafisch verglichen (siehe Abbildung 22, unten).

Die grafisch durchgeführte Kurvenanpassung ergab die beste Anpassung des experimentell ermittelten Verlaufs zur folgenden Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (siehe Anhang A.3):

$$g(X) = 1 - \sqrt{1 - X} \tag{8}$$

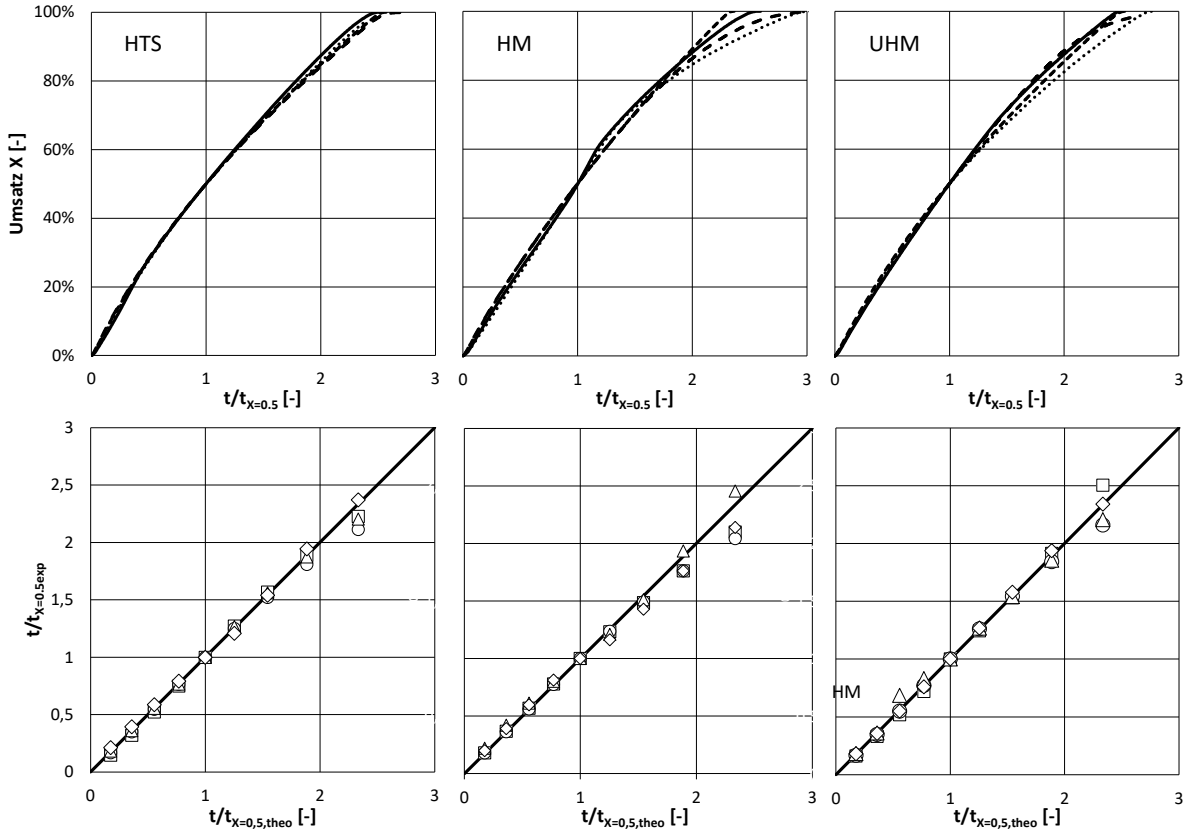


Abbildung 22: Umsatz X aufgetragen als Funktion der reduzierten Zeit $t/t_{X=0,5}$ für die Verbrennung in synthetischer Luft bei Temperaturen von 800, 1.000, 1.200 und 1.400 °C für drei Carbonfasertypen (Probengewicht 34-35 mg) (oben). Auftragung der für die diskreten Umsatzschritte 0,1 bis 0,9 experimentell ermittelten reduzierten Zeiten ($t/t_{X=0,5,exp}$) über die theoretisch hergeleiteten reduzierten Zeiten der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung $g(X)=1-(1-X)^{-0,5}$ ($t/t_{X=0,5,theo}$) (unten).

Die Gleichung entspricht einer Zersetzung mit zweidimensionaler Phasengrenzflächenreaktion [289]. Die Auftragung zeigt den Vergleich der beiden reduzierten Zeiten (Abbildung 22, rechts). Je näher die Punkte an der Winkelhalbierenden (45°-Linie) liegen, desto besser beschreibt die gewählte Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung den Mechanismus. Für alle drei CF stimmt diese Gleichung bis zu einem Umsatz von 0,5 (im Diagramm der Wert 1) nahezu ideal. Die Abweichung beträgt lediglich 3 %. Mit fortschreitender Verbrennung weichen die ermittelten Daten bis zu 15 % von der idealen Gleichung ab.

Zusätzlich wurde das Abbauverhalten der drei CF optisch untersucht. Die CF wurden jeweils vor (Referenz) und nach einer Beanspruchung in Luft bei Temperaturen von 900 °C und 1.200 °C und jeweils bis zum Umsatz von 0,5 im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

REM-Aufnahmen von unbehandelten HTS-Referenzfasern zeigen eine sehr glatte Faseroberfläche (Abbildung 23 a) und b)). Der Abbau der HTS-Fasern ist durch einen porösen

Lochfraß dominiert. Zusätzlich reduziert sich beim Abbau der Faserdurchmesser. Diese Poren können vereinzelt, aber auch dicht beieinander liegen (Abbildung 23 c) und d)). Eine mögliche Erklärung ist, dass Heteroatome oder Defekte in der Oberflächenstruktur gute Angriffspunkte für Sauerstoff bieten. Fasern können auch einseitig (Abbildung 23 e)) und entlang der Faserrichtung (Abbildung 23 f)) angegriffen werden. Zusätzlich findet man auch Fasern ohne Lochfraß, aber mit einem reduzierten Durchmesser (Abbildung 23 d), linke Faser).

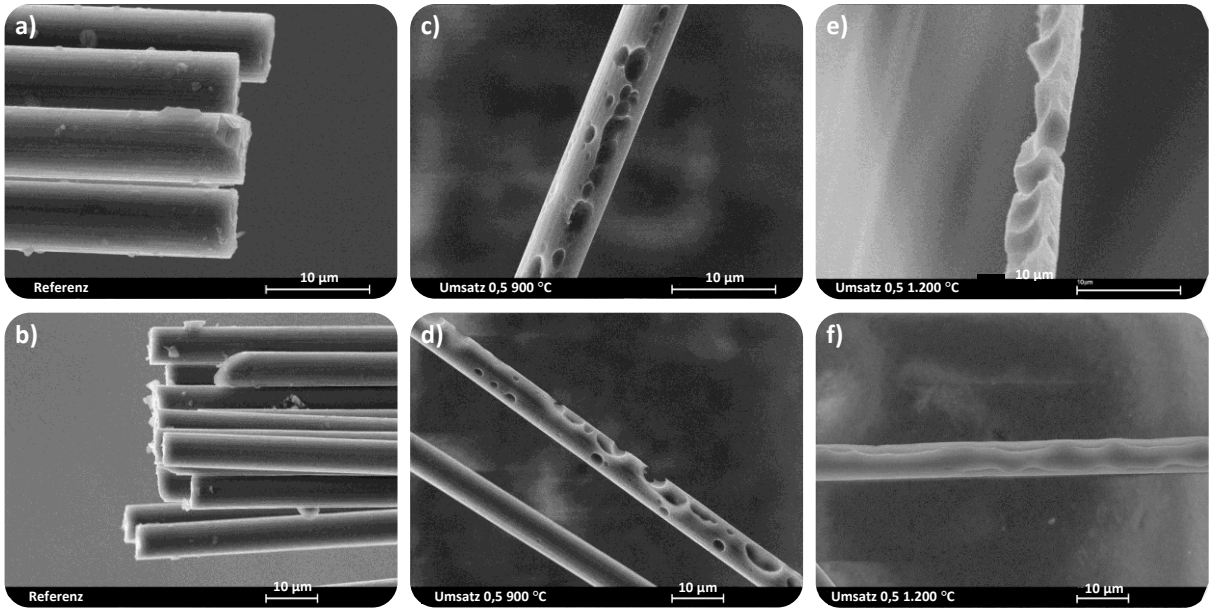


Abbildung 23: REM-Aufnahmen der HTS-Faser, Referenzprobe a) u. b); Probe nach einem Umsatz von 0,5 durch Verbrennung bei 900 °C c) u. d) und bei 1.200 °C e) u. f).

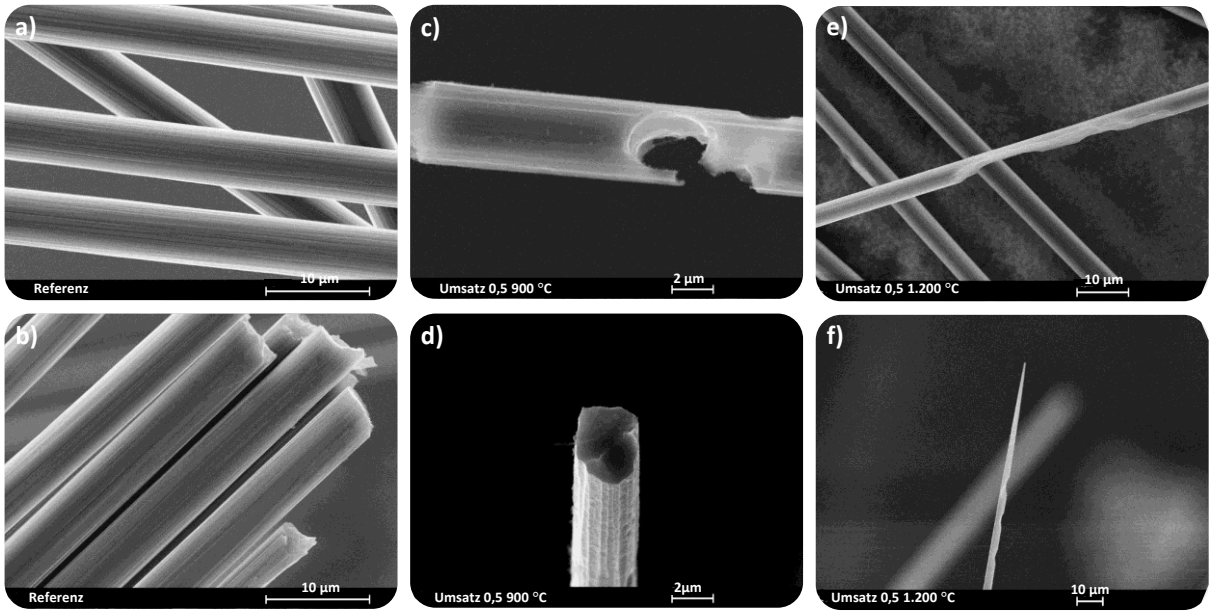


Abbildung 24: REM-Aufnahmen der HM-Fasern, Referenzprobe a) u. b); Probe nach einem Umsatz von 0,5 durch Verbrennung bei 900 °C c) u. d) und bei 1.200 °C e) u. f).

Bei der thermischen Behandlung der HM Fasern treten neben Lochfraß (Abbildung 24 c) und e)) auch längliche Rillen auf (Abbildung 24 d)). Dies kann zur Bildung scharfer nadelförmiger Fragmente führen (Abbildung 24 f)). Der Faserdurchmesser in diesem Beispiel liegt bei etwa 1 µm. Die ausgebildeten Rillen der thermisch belasteten CF sind tiefer und breiter als bei den Referenzproben und zusätzlich wird die Oberfläche aufgeraut. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass die Oxidationsreaktionen in den Rillen stattfinden. Ein möglicher Grund ist die innere Struktur der HM-Fasern. Während der Herstellung ergeben sich Unterschiede in der inneren Struktur. Aufgrund des höheren Kohlenstoffgehaltes und einer geordneten, parallelen Struktur ist ein höherer E-Modul bei HM-Fasern als bei HTS-Fasern vorhanden [294], [295]. Des Weiteren sind auch lokal begrenzte Reduzierungen des Faserdurchmessers sichtbar (Abbildung 24 e)).

Die unbehandelten UHM-Fasern weisen eine glatte Oberflächenstruktur auf (Abbildung 25 a)). Nach der thermischen Behandlung ist eine Rillenstruktur sichtbar. Dies kann auf das Entfernen der glatten Schlichte oder die thermische Behandlung selbst zurückgeführt werden. Die thermisch behandelten Fasern weisen wenig, bis gar keine Lochfraßbildung auf. Die Fasern werden hauptsächlich in größeren Kerben entlang der Faserorientierung abgebaut (Abbildung 25 c) und d)). An diesen geschwächten Stellen wird der Faserdurchmesser deutlich reduziert (Abbildung 25 c) und d)). Der Durchmesser nimmt während der thermischen Behandlung ab (Abbildung 25 c) bis e)) und der Faserabbau ist gleichmäßiger verteilt als bei den beiden anderen Faserarten.

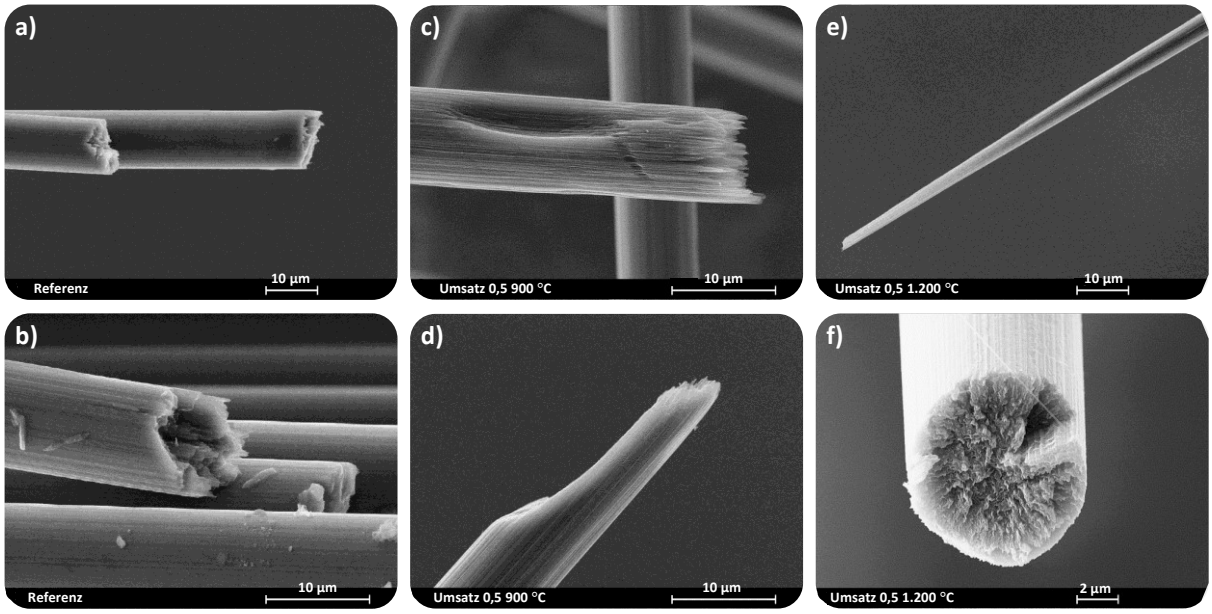


Abbildung 25: REM-Aufnahmen der UHM-Fasern, Referenzprobe a) u. b); Probe nach einem Umsatz von 0,5 durch Verbrennung bei 900 °C c) u. d) und bei 1.200 °C e) u. f).

Bei den REM-Untersuchungen der drei Fasertypen werden zunächst Unterschiede in der inneren Struktur festgestellt. Die stärkere Ausprägung der gerade ausgerichteten Lagenstruktur der HM- und UHM-Fasern im Vergleich zu den HTS-Fasern kann bestätigt werden. Alle Proben zeigen eine Reduzierung des Faserdurchmessers. Darüber hinaus kann die Oxidation zu Lochfraß und Porenbildung führen. Während sich die Fasern vom Typ HTS hauptsächlich durch Lochfraß zersetzen, sind bei den Fasern des Typs UHM keine Lochfraßerscheinungen sichtbar. Diese zersetzen sich maßgeblich durch Reaktionen in Rillen entlang der Faseroberfläche. HM-Fasern zeigen beide Arten der Zersetzung. Alle Rückstände enthielten auch sichtbar intakte Fasern, die nur einen reduzierten Durchmesser aufweisen. Insgesamt zeigt sich, dass die Verbrennung der CF durch ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Faktoren beeinflusst wird. Die verschiedenen Fasertypen und damit einhergehende Unterschiede in der inneren Struktur der Fasern, insbesondere die unterschiedliche Ausrichtung der Kohlenstoffebenen, beeinflussen den Ablauf und die Form der Zersetzung maßgeblich. Bei allen untersuchten Fasertypen können WHO-CF auftreten. Ein Anteil dieser WHO-CF konnte bei dieser Art der Untersuchung nicht bestimmt werden. Zudem zeigte sich, dass sich das Zersetzungsverhalten sowohl insgesamt als auch innerhalb eines Fasertyps unterscheidet. Dies lässt darauf schließen, dass die Zusammensetzung der Fasern innerhalb der gleichen Charge in bestimmten Bereichen variiert, was den Abbau beeinflussen kann.

4.1.3.2 Stoffliche und brennstofftechnische Charakterisierung

Zur Charakterisierung der repräsentativen CFA wurde zunächst eine Brennstoffanalyse im Labor durchgeführt. Unter Herausrechnung des Wasseranteils können die Materialien in die Anteile Asche, flüchtige Bestandteile und fixer Kohlenstoff unterteilt werden. Für die Bestimmung des Aschegehaltes sind je nach angewendeter Richtlinie unterschiedliche Veraschungstemperaturen möglich[4]. Hier wurde sowohl die Temperatur 550 °C (Sekundärbrennstoffe [296]) als auch die Temperatur 815 °C (Feste Brennstoffe [297]) zur Analytik genutzt (Abbildung 26). Die Ergebnisse zeigen, dass der Aschegehalt bei der Temperatur 815 °C meist sehr niedrig liegt. Bei 550 °C ist dieser hingegen sehr groß. Grund dafür ist, dass die temperaturstabilen CF bei einer Temperatur von 550 °C noch weitgehend

[4] Es wird darauf hingewiesen, dass im Nachgang der durchgeführten Untersuchungen die Norm DIN 19539:2016-12 als zukünftiges Referenzverfahren zur Bestimmung für organischen / elementaren Kohlenstoff im Rahmen der Deponieverordnung diskutiert wird. Diese Norm wurde u. a. bei Abfällen wie Schlacken aus Verbrennungsprozessen validiert. Nach dieser Norm verbrennt der Kohlenstoff temperaturabhängig im Sauerstoffstrom und es erfolgt eine direkte Auftrennung in die drei Fraktionen TOC400 (organisch-gebundener Kohlenstoff, der bis 400°C freigesetzt wird), ROC600 (restlicher oxidierbarer Kohlenstoff) und TIC900 (anorganischer Kohlenstoff).

intakt sind. Der Glühverlust ist dadurch sehr niedrig. Trockene Faserabfälle bzw. Faserhalbzeuge erfüllen damit ggf. sogar die Anforderungen an eine Deponierung. Zum Teil werden bei 815 °C auch höhere Aschegehalte erreicht. Dies ist auf weitere Bestandteile wie Glasfasern oder Verunreinigungen zurückzuführen. Der Anteil an flüchtigen Bestandteilen ist bei Fasermatrixhalbzeugen und CFK vor allem auf die Kunststoffmatrices zurückzuführen. Bei zwei der trockenen Abfälle (#6 und #7) ist es auf Nebenbestandteile wie Folien oder Kartonage zurückzuführen.

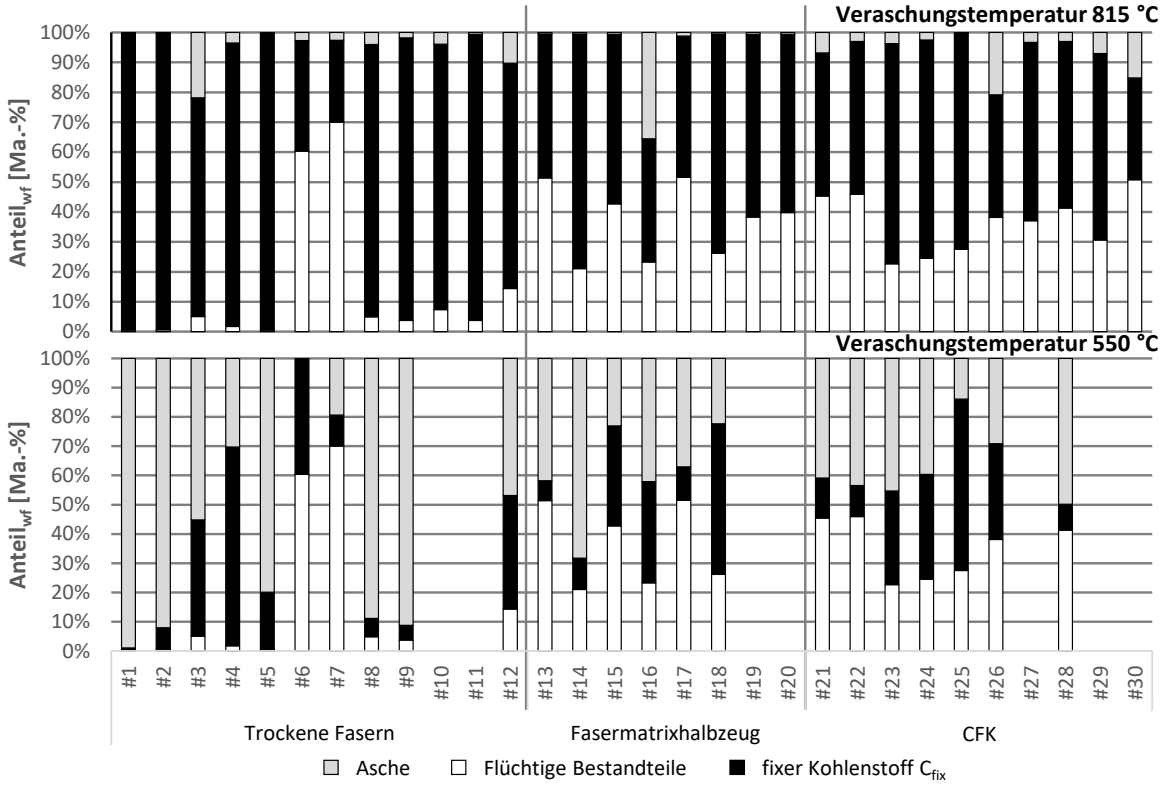


Abbildung 26: Bestandteile der untersuchten carbonfaserhaltigen Abfälle (Asche, flüchtige Bestandteile, fixer Kohlenstoff als Differenz) für die beiden Veraschungstemperaturen 550 °C und 815 °C (Bezugszustand wasserfrei wf).

Des Weiteren wurde eine Elementaranalytik durchgeführt (Abbildung 27). Wie erwartet besteht der Großteil der jeweiligen Abfälle aus Kohlenstoff. Per Definition gelten Fasern als CF, wenn sie ≥ 92 Ma.-% aus Kohlenstoff bestehen [1]. Dies ist bei den trockenen Abfallarten sehr gut zu sehen. Lediglich die drei Sorten mit bereits höherem Anteil an flüchtigen Bestandteilen weisen dies nicht auf. Der niedrige Anteil flüchtiger Bestandteile zeigt sich auch in den niedrigen Gehalten an Wasserstoff. Für den Einsatz in Hochtemperaturprozessen ist besonders der hohe Stickstoffanteil relevant. Dieser Anteil liegt in chemisch gebundener Form vor und kann bei Verbrennungsprozessen über den Brennstoff-NO-Mechanismus Stickoxid bilden [298]. Im Vergleich zu anderen Brennstoffen wie z. B Siedlungsabfall ($N_{(i,waf)}$

=0,2 - 1,6 Ma.-% [191]) oder Kohle ($N_{(i,waf)}$ =1 - 1,8 Ma.-% [261]) liegt der Anteil des Stickstoffs mit meist 2 - 4 Ma.-% deutlich höher. Ein Grund kann der verwendete Präkursor Polyacrylnitril sein, der bei über 90 Ma.-% der eingesetzten CF verwendet wird. Während der Herstellung von CF wird bereits ein Großteil des Stickstoffs ausgetrieben, aber nicht alle Stickstoffanteile werden entfernt. Gerade für Verbrennungsprozesse ist der Anteil zu berücksichtigen. Der Großteil der untersuchten Materialien enthielt kaum Schwefel. Einige wenige besaßen einen Anteil an Schwefel von 1,2 - 3 Ma.-%, was stärker schwefelbelasteten Kohlen entspricht [261]. Ein CFK-Material (#23) sticht im Anteil an Schwefel heraus, da dieses einen Anteil von 12,6 Ma.-% Schwefel aufweist. Grund dafür kann die Verwendung von besonders temperaturbeständigen Thermoplasten wie Polysulfon sein. Der Sauerstoff wird nicht gemessen, sondern wird aus der Differenz geschlossen. Zusammengefasst zeigt sich, dass für einen Einsatz in Hochtemperaturprozesses insbesondere der Stickstoffanteil und ggf. vorhandene Bestandteile wie Schwefel berücksichtigt werden müssen.

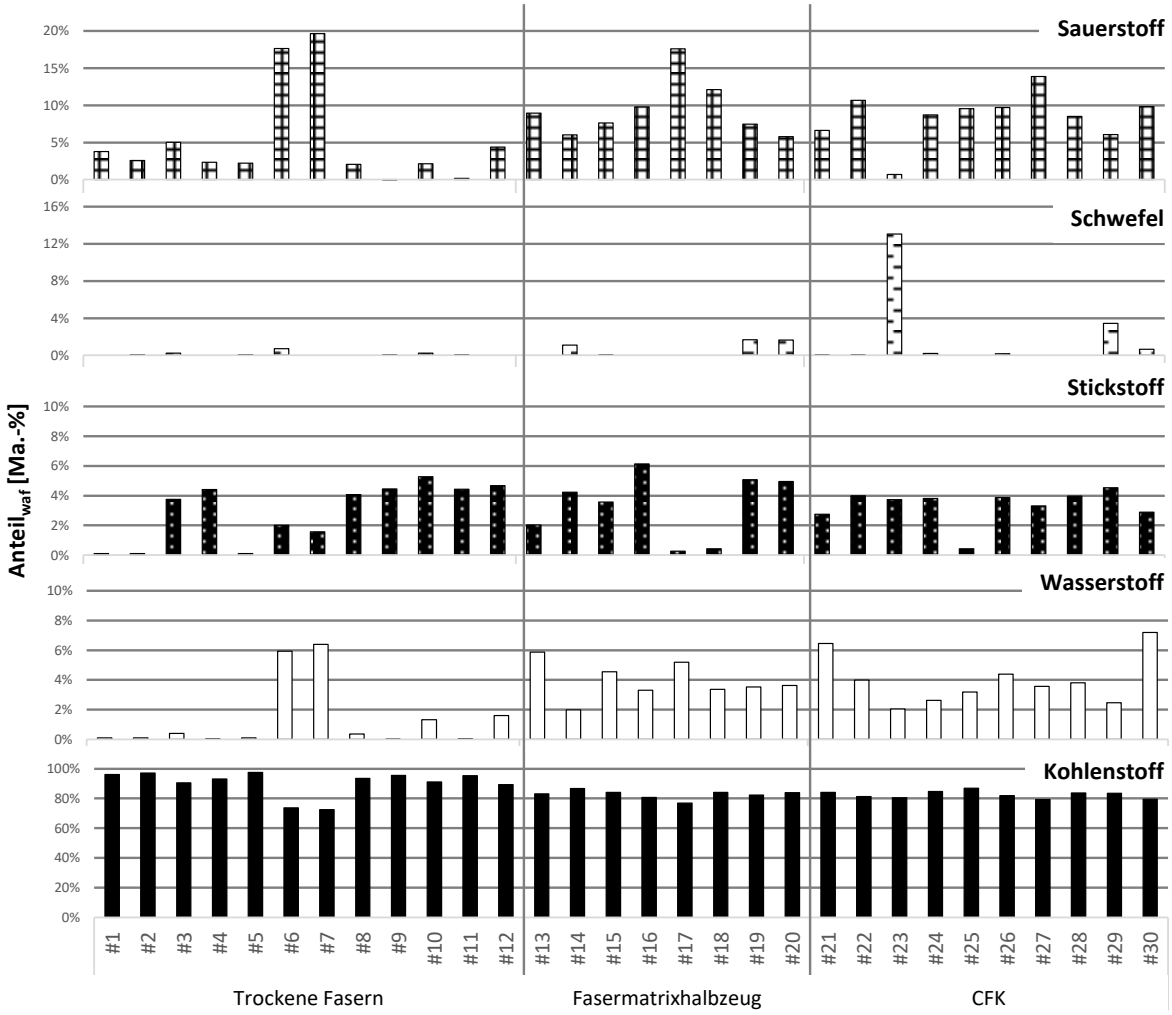


Abbildung 27: Elementaranalysen (C,H,N,S, O als Differenz) der untersuchten carbonfaserhaltigen Abfälle (Bezugszustand wasser- und aschefrei waf).

Auf die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff reduziert, lässt sich ein Dreistoffdiagramm mit den Atomanzahlverhältnissen von O/C als Abszisse und H/C als Ordinate auftragen (Abbildung 28). Die Eintragung der einzelnen Materialien zeigt, dass das Verhältnis von H/C dem von Graphit, Anthrazit und stark inkohlten Steinkohlen mit einem etwas höheren Verhältnis von O/C ähnelt. Die Auftragung unterstreicht nochmals, dass sich die Materialien deutlich von Siedlungsabfall, Biomassen oder Ersatzbrennstoffen unterscheiden.

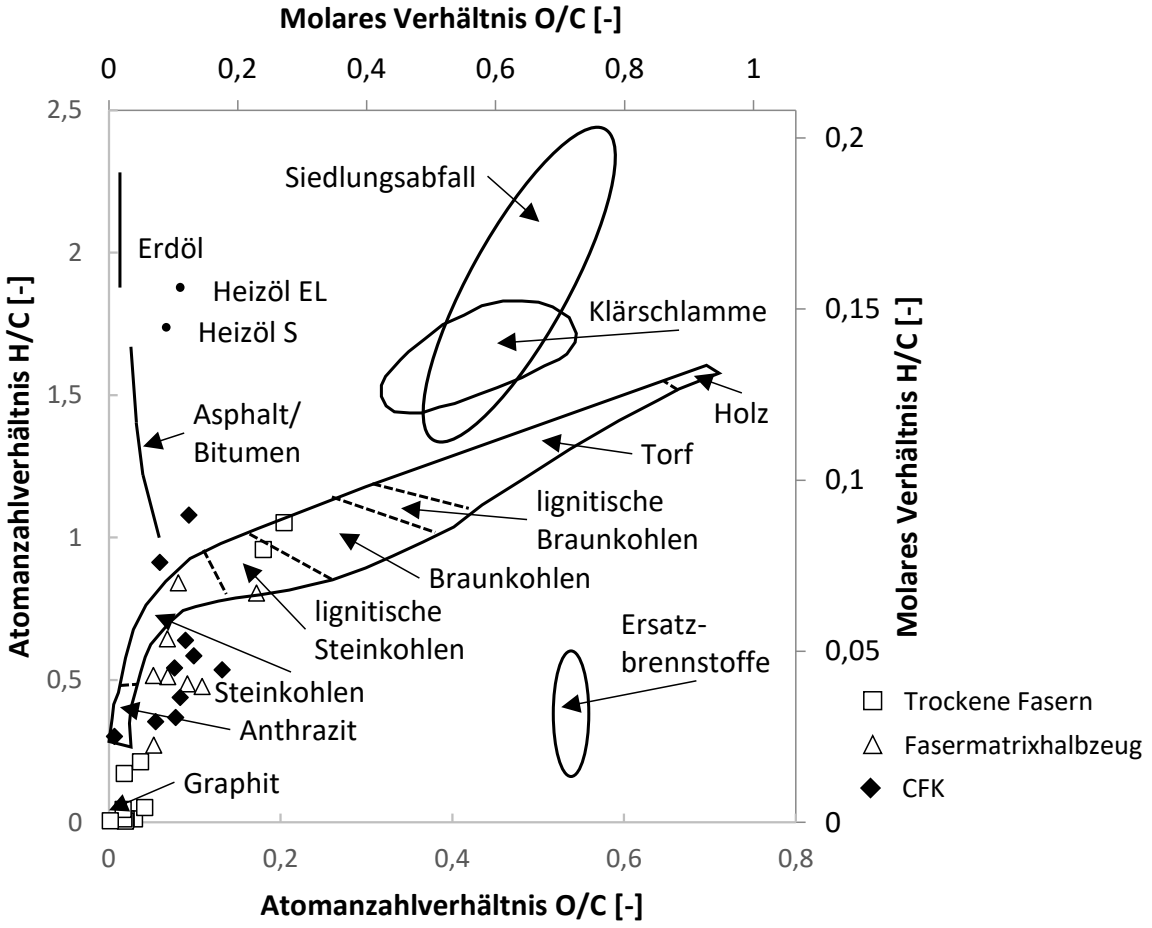


Abbildung 28: Molare H/C- und O/C-Verhältnisse von carbonfaserhaltigen Abfällen und weiteren Brennstoffen [Eigene Abbildung mit Auftragung anderer Brennstoffe aus [235], [262]].

Abbildung 29 zeigt die Heizwerte für verschiedene Bezugszustände. Aufgrund der sehr hohen Gehalte an Kohlenstoff liegt der Brennwert bzw. $Heizwert_{wf}$ nahe dem idealen Heizwert von Kohlenstoff ($H_{u(C)}$ = 33,9 MJ/kg). Begünstigt durch einen Anteil von Wasserstoff kann dieser sogar höher liegen. Aufgrund der hohen Heizwerte der Kunststoffmatrices erhöhen diese ebenfalls die Heizwerte. Mindernd wirken lediglich weitere Bestandteile wie ein hoher Wassergehalt und der Anteil an weiteren Bestandteilen wie z. B. Kartonagen oder Glasfasern.

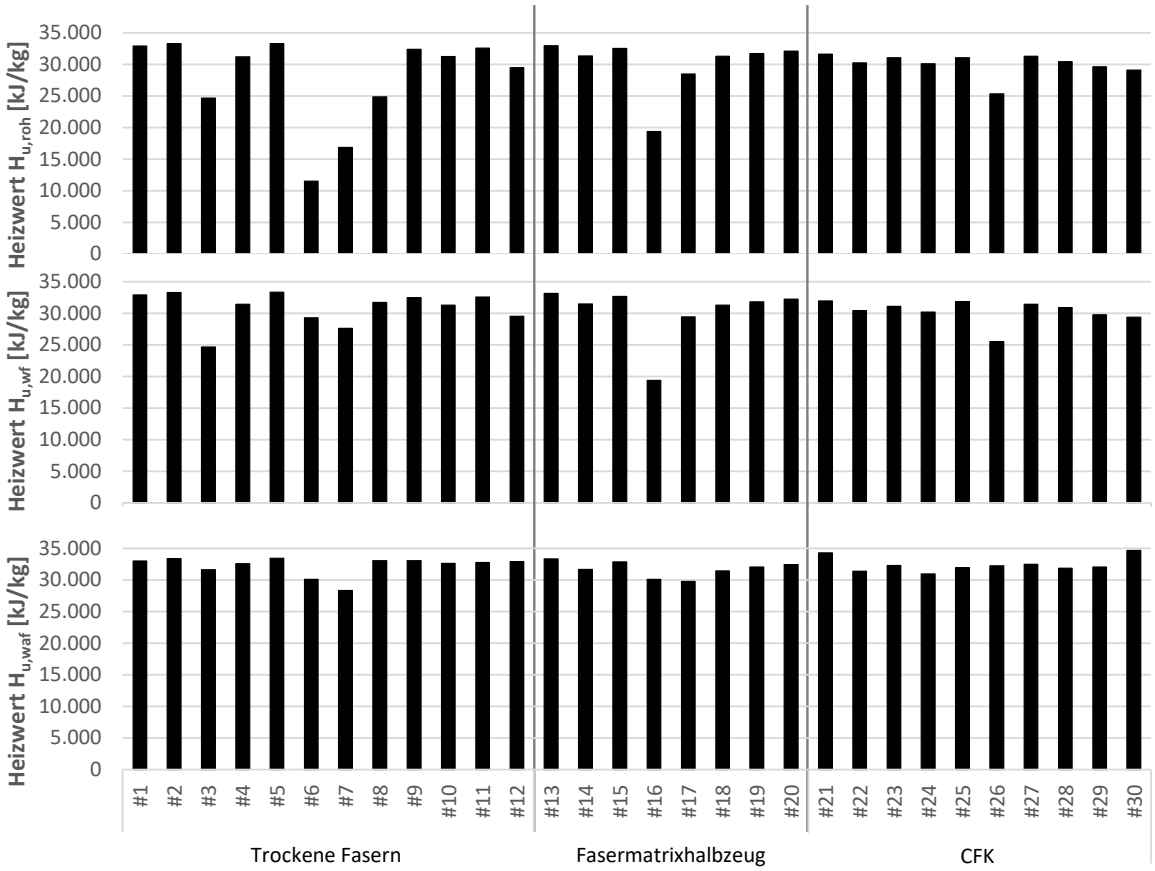


Abbildung 29: Vergleich der Heizwerte (Bezugszustände roh, wasserfrei wf und wasser- und aschefrei waf) der untersuchten carbonfaserhaltigen Abfälle.

Mit den gewonnenen Daten der Elementarzusammensetzung und Heizwertermittlung wurde eine Verbrennungsrechnung durchgeführt (Abbildung 30, Ergebnisse in Anhang A.4, Tabelle A. 7). Neben der spezifisch benötigten Verbrennungsluft kann das entstehende Abgas und die adiabate Verbrennungstemperatur berechnet werden. Die Ergebnisse zeigen, dass für die Verbrennung ein sehr hoher Luftbedarf besteht. Aufgrund der kaum vorhandenen flüchtigen Bestandteile muss diese auch im Brennstoffbett zur Verfügung gestellt werden. Im Vergleich (Eigene Berechnung mit Analysedaten aus [191], [261], [279]) mit anderen festen Brennstoffe liegt dies im Bereich von Steinkohlen und EPS mit 8-9 $m^3/kg_{Abfall,waf}$. Braunkohle, Siedlungsabfall oder Biomasse liegen eher im Bereich < 6 $m^3/kg_{Abfall,waf}$. Hierbei muss natürlich der Aschegehalt (Veraschungstemperatur 815 °C) weiter berücksichtigt werden, der jedoch für die untersuchten CFA in den meisten Fällen sehr niedrig lag. Die Untersuchungen zur massenspezifischen Oberfläche zeigen, dass die zerkleinerten Materialen eine sehr niedrige Oberfläche mit Werten zwischen 0,1 und 2 m^2/g aufweisen (siehe Anhang A.8). Daraus kann abgeleitet werden, dass hohe Anforderungen an die Vermischung von Brennstoff und Verbrennungsluft gestellt werden.

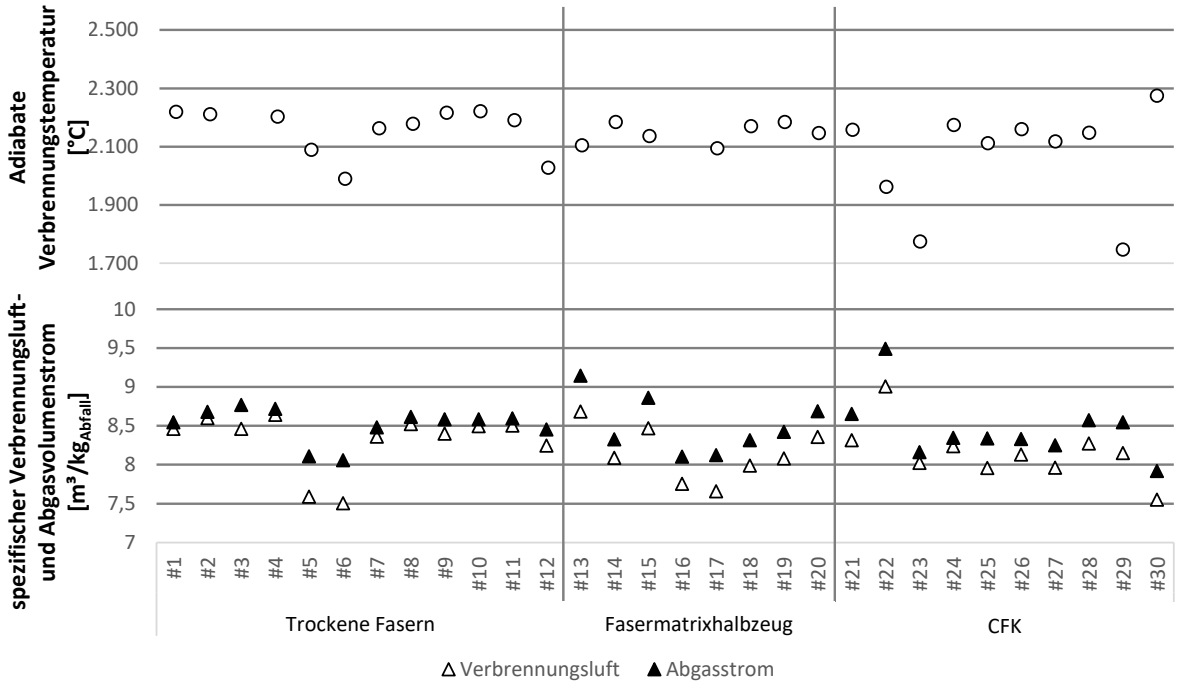


Abbildung 30: Adiabate Verbrennungstemperatur, spezifischer Verbrennungsluft- und Abgasvolumenstrom für die untersuchten carbonfaserhaltigen Abfälle.

Aus den thermogravimetrischen Untersuchungen wurde das Ausgasungsverhalten unter inerter Atmosphäre untersucht und ausgewertet (Abbildung 31). Wie erwartet ist der Anteil der flüchtigen Bestandteile für die trockenen CF niedrig. Für die Fasermatrixhalbzeuge bzw. CFK zeigt sich, dass die Verflüchtigung der Kunststoffmatrices bei unterschiedlichen Temperaturen startet. Der Start erfolgt bei einigen Materialien ab etwa 200 °C und bei anderen Materialien erst bei Temperaturen von deutlich über 300 °C. Das Material #23 zeigte bei der Elementaranalytik einen sehr hohen Schwefelgehalt, was auf temperaturstabile Polysulfonverbindungen deutet. Bei diesem Material beginnt auch die Entgasung erst bei einer Temperatur von 480 °C, was die Temperaturstabilität der verwendeten Kunststoffmatrix bestätigt. Die Dauer der Entgasung ist unterschiedlich. Breitere Entgasungsverläufe zeigen, dass verschiedene Komponenten enthalten sind. Einige Begleitmatrices entgasen spontan.

Nach Aufheizung und Entgasung der untersuchten Materialien in Stickstoff wurde auf eine oxidative Atmosphäre umgestellt, sodass die Verbrennung startet (Abbildung 32). Es zeigt sich, dass für die trockenen Fasern zum Teil die Verbrennungsdauer von 15 min nicht ausreicht. Die Verläufe der Geschwindigkeit unterscheiden sich sowohl in Höhe (0,0192 bis 0,0359 mg/s) als auch in der benötigten Zeit $t_{X=0,9}$ für die Verbrennung von 90 Ma.-% (700 bis 3.246 s).

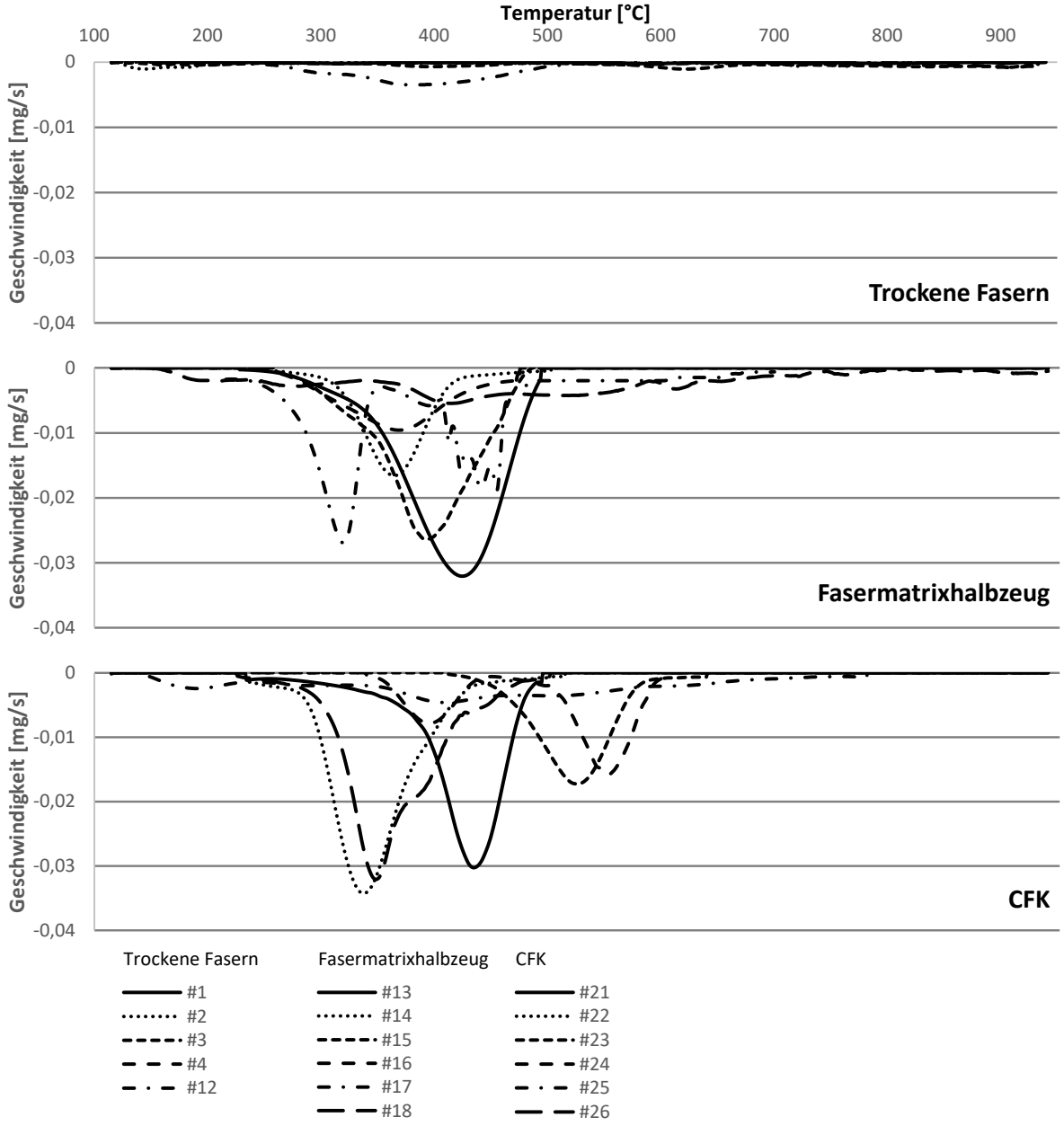


Abbildung 31: Ausgasungsverhalten der flüchtigen Bestandteile für die untersuchten carbonfaserhaltigen Materialien während der Aufheizrate von 10 K/min bis zu einer Temperatur von 950°C in Stickstoffatmosphäre (abgebildet ist die erste Ableitung der TG Kurve, was der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht).

Für die Verbrennungszeit ist zu berücksichtigen, dass die Ausgangsmenge nach Entgasung der Materialien unterschiedlich ist. Der Verlauf der einzelnen Materialien ist, wie bereits die Untersuchungen der Primärfasern zeigen, ähnlich. Nach Erreichen eines Peaks zu Beginn nimmt die Geschwindigkeit langsam ab. Dies entspricht ebenfalls dem Mechanismus einer zweidimensionalen Phasengrenzflächenreaktion.

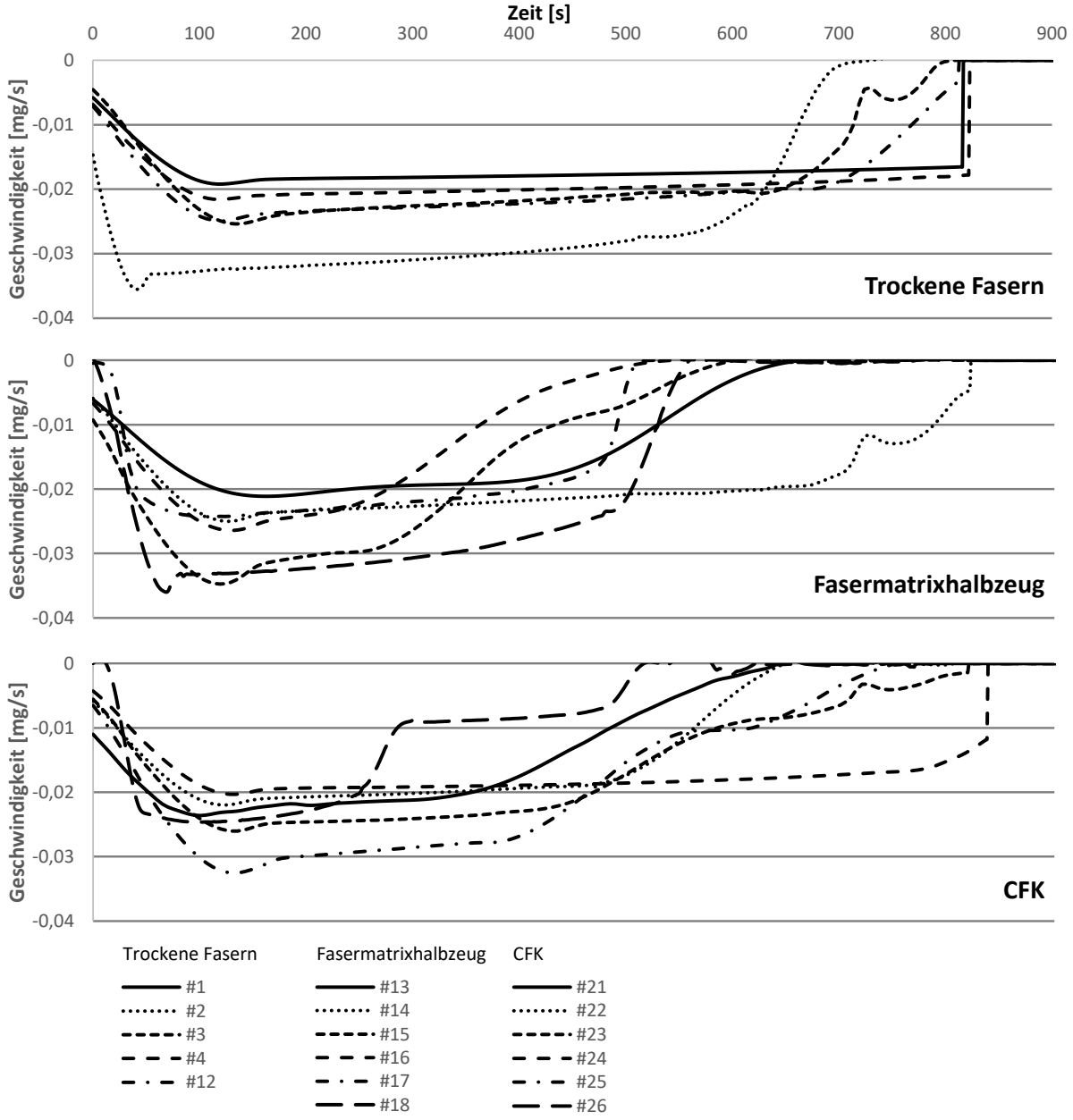


Abbildung 32: Isothermer Verbrennungsverlauf bei 950 °C der untersuchten carbonfaserhaltigen, zuvor in Stickstoff aufgeheizten Materialien (Abgebildet ist die erste Ableitung der TG Kurve, was der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht).

4.1.3.3 Bewertung

Um einen möglichst breiten Einblick in das Verhalten von CF in thermischen Prozessen zu erhalten, wurden im ersten Teil Primärfasern und im zweiten carbonfaserhaltigen Abfälle unterschiedlicher Herkunft untersucht.

Im ersten Teil wurde das thermische Verhalten von drei unterschiedlichen Fasertypen untersucht. Es zeigte sich, dass der Fasertyp das thermische Verhalten beeinflusst. Der

Reaktionsmechanismus ist allerdings für alle drei Fasern ähnlich. Vor allem im ersten Teil der Verbrennung wurde eine zweidimensionale Phasengrenzflächenreaktion grafisch ermittelt. Aufgrund dieser Oberflächenreaktion läuft die Verbrennung langsam ab. Die Erhöhung der Temperatur im untersuchten Bereich von 800 bis 1.400 °C führt zu einer Verringerung der benötigten Verbrennungsdauer. Die optischen Untersuchungen zum Abbau der CF zeigen für die drei Fasertypen ein unterschiedliches Bild. Neben der Reduzierung des Faserdurchmessers kommt es zu Lochfraß und Porenbildung, in unterschiedlichen Anteilen. Zudem wurde gezeigt, dass bei allen Fasertypen WHO-CF entstehen. Eine Quantifizierung ist dabei im gewählten Versuchsaufbau nicht möglich. Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass bei der Bewertung des thermischen Verhaltens von CF eine Differenzierung der Fasertypen notwendig ist. In weiteren Untersuchungen sollte daher systematisch vorgegangen werden. Neben den drei untersuchten Fasertypen sollten weitere Typen mit der Zielsetzung untersucht werden, ob die werkstofftechnischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit und E-Modul oder andere Parameter wie Ausgangsdurchmesser das thermische Verhalten beeinflussen. Ein Fokus sollte dabei auf der Quantifizierung von WHO-CF liegen.

Neben Primärfasern wurden auch Produktionsabfälle verschiedener Hersteller stofflich und brennstofftechnisch charakterisiert. Wie aufgezeigt, lassen sich solche Untersuchungen nur bedingt auf großtechnische Prozesse übertragen. Allerdings können die untersuchten CFA gut miteinander und mit anderen Brennstoffen verglichen werden. Die Elementaranalytik weist dabei einen hohen Kohlenstoffgehalt auf. Diesen, mit Wasser- bzw. Sauerstoff in Verhältnis gesetzt, zeigt, dass sich CFA deutlich von anderen Sekundärbrennstoffen unterscheidet. Zudem zeigen einzelne CFA hohen Gehalt an Stickstoff oder Schwefel. Dies ist ebenfalls beim Einsatz in Hochtemperaturprozessen zu berücksichtigen. Des Weiteren wird bestätigt, dass der Anteil an flüchtigen Bestandteilen bei CFA meist niedrig ist. Bei der Prozessgestaltung bzw. im Verhalten im technischen Prozess wird dies zu einem erhöhten Bedarf an Sauerstoff bzw. Verweilzeit führen. Die untersuchten CFA wurden auf Analysenfeinheit zerkleinert und weisen dennoch geringe spezifische Oberflächen auf. Die untersuchten CFA zeigen zum Teil deutliche Unterschiede. Zu weiteren Differenzierung der CFA sollten neben trockenen und nassen Abfälle auch stoffliche oder brennstofftechnische Charakterisierungen herangezogen werden.

4.2 Großtechnische Versuche

Neben den labortechnischen Versuchen erfolgte eine Reihe von großtechnischen Versuchskampagnen zur Verwertung von CFA in Hochtemperaturprozessen. Im Folgenden wird das Untersuchungsprogramm, die einzelnen Versuchskampagnen und deren Ergebnisse vorgestellt. Abschließend werden die Ergebnisse der vier Kampagnen verglichen und bewertet.

4.2.1 Untersuchungsprogramm

Zur Verbesserung des Kenntnisstandes über das Verhalten von CF bzw. CFK in Hochtemperaturprozessen wurden großtechnische Versuche zur energetischen und zur rohstofflichen Verwertung durchgeführt. Das Untersuchungsprogramm umfasste insgesamt vier Versuchskampagnen. Die Untersuchungen zur energetischen Verwertung erfolgten in einer Siedlungsabfallverbrennungsanlage, einer Sonderabfallverbrennungsanlage und einer Zementofenanlage. Die Untersuchungen zur rohstofflichen Verwertung wurden in einem Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid durchgeführt.

4.2.1.1 Versuchsübersicht und -konzeptionierung

In diesem Kapitel werden zunächst die eingesetzten Abfallarten charakterisiert und eine Übersicht der Versuchskonzeption der notwendigen Mess- und Analysemethoden gegeben. In Abbildung 33 ist der Aufbau des Untersuchungsprogramms dargestellt.

Die großtechnischen Untersuchungen haben folgende Zielsetzungen:

- Prüfung der Anlage zur Eignung der Verwertung von CFA
- Identifizierung der Anforderungen an die Abgasreinigung
- Aussage zur Entstehung WHO-CF (Durchmesser $D < 3$ µm, Länge $L > 5$ µm, $L:D \geq 3:1$)

In der Literatur ist eine Vielzahl an Versuchskampagnen zur Überprüfung der Eignung der thermischen Abfallbehandlungsanlage zur Verwertung von verschiedenen „neuartigen“ Abfallarten beschrieben. Es wurden dabei beispielsweise der Eintrag von Wärmedämmverbundsystemen [299], [300], Fluorchlorkohlenwasserstoffen [301], [302] oder Nanomaterialien [303]–[308] untersucht. Die einzelnen Versuchskampagnen umfassten dabei jeweils die Aufnahme des Status Quo der Anlage und den anschließenden Einsatz des zu untersuchenden Abfalls über mehrere Stunden. Bei der Bilanzierung der thermisch stabilen Nanomaterialien wurde der Einfluss der anlagetypischen Verweilzeit verdeutlicht [303], [306]. Art und Umfang der angewandten Beprobung und Analysenmethodik war von den Zielen und zu untersuchenden Materialien der jeweiligen Versuchskampagne abhängig.

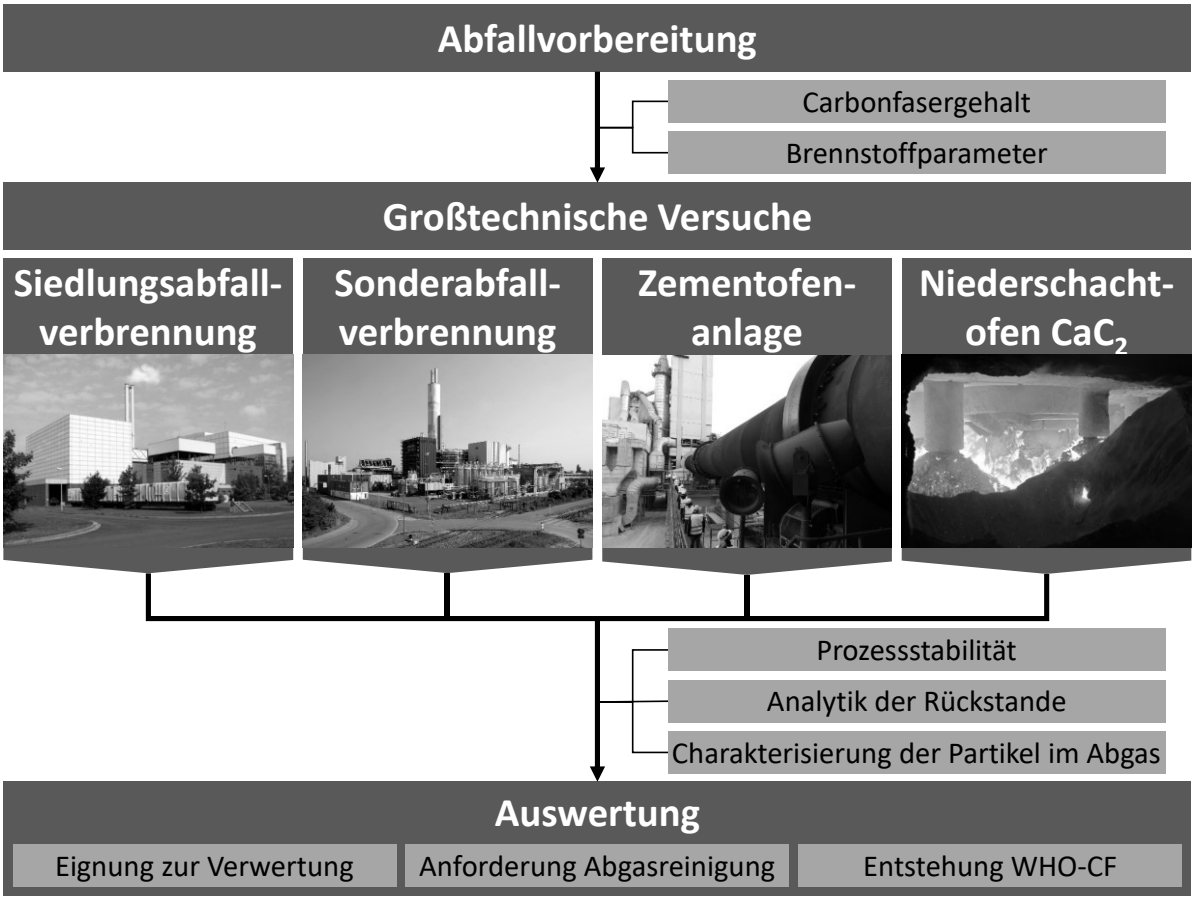


Abbildung 33: Übersicht des durchgeführten Untersuchungsprogramms mit großtechnischen Versuchen.

Aus der Literatur abgeleitet wurde daher festgelegt, dass jede Versuchskampagne mindestens die folgenden Versuchszeiträume umfassen sollte:

- Referenz
- Zugabe von CF
- Kontrolle

Im Versuchszeitraum *Referenz* wird der Status Quo der Anlage aufgenommen. Aufgrund des meist unbekannten Aufgabematerials können hierbei eventuelle Einträge von CFA bereits in den Proben (Feststoff, Gasphase) detektiert werden. Im Versuchszeitraum *Zugabe von CF* wird ein festgelegter Massenstrom an CFA der Anlage mit den Brennstoffen bzw. Rohstoffen zugegeben. Die Zugabe beginnt mit ausreichendem Vorlauf, so dass sich der Prozess während der messtechnischen Begleitung in einem möglichst stationären Betrieb befindet. Der Versuchszeitraum *Kontrolle* schließt sich zeitverzögert an und dient dazu, eventuelle Memoryeffekte innerhalb der Anlage aufzunehmen.

Zur Überprüfung der Eignung zur Verwertung wird eine Massenbilanz der eingesetzten CF aufgestellt. In den jeweiligen Prozessen eingesetzt, können CF umgesetzt (u), sich innerhalb der Anlage ablagern (ab) oder ausgeschleust (aus) werden. Zusätzlich wird ein Teil der CF mit den messtechnischen Methoden nicht detektiert (det). Diesen Zusammenhang stellt Gleichung (9) dar:

$$\dot{m}_{CF,Input} = \dot{m}_{CF,u} + \dot{m}_{CF,ab} + \dot{m}_{CF,aus} + \dot{m}_{CF,det} \quad (9)$$

Gleichung (9) besitzt mehrere unbekannte Terme, welche bei der Bewertung nicht quantifiziert werden können. Der umgesetzte Teil der CF ($\dot{m}_{CF,u}$) ist nicht quantifizierbar, da aufgrund des geringen Anteils von CF zum schwankenden Eintrag von Kohlenstoff eine Erfassung des umgesetzten Anteils in zum Beispiel gasförmige Bestandteile nicht möglich ist. Aufgrund der eingesetzten Menge war das Herstellen von speziell dotiertem CF / CFK (z. B. für CNT durchgeführt [309]) zur Nutzung der C14-Methode nicht möglich. Alternative Ansätze wie die Bilanzenmethode wurden aufgrund der geringen Zugabemenge nicht angewandt [310]. Der Anteil der in der Anlage abgelagerten CF $\dot{m}_{CF,ab}$ ist während der Versuchszeit nicht messbar. Aus den Versuchen mit Nanomaterialien [303], [306] abgeleitet wird daher angenommen, dass die Konzentration an CF in den entstehenden Reststoffen bis zum Erreichen eines nahezu konstanten Werts ansteigt. Zum Erreichen dieses Zustandes ist eine ausreichende Vorlaufzeit mit Aufgabe von CF notwendig. Die ausgetragenen CF ($\dot{m}_{CF,aus}$) sind quantifizierbar. Möglichst alle prozessspezifischen Produkt- und Reststoffe müssen repräsentativ beprobt und auf ihren Gehalt an CF analysiert werden. Die Vorgehensweise wird im folgenden Unterkapitel 0 beschrieben. Im Term der nicht detektierten CF ($\dot{m}_{CF,det}$) sind alle nicht detektierbaren CF enthalten. Eine geschlossene Bilanz ist nicht möglich. Es wird daher die Größe der *Wiederfindungsrate* (WFR) eingeführt.

$$Wiederfindungsrate\ WFR = \frac{\dot{m}_{CF,aus}}{\dot{m}_{CF,Input}} \quad \textbf{(10)}$$

Zum Vergleich lag die WFR bei Versuchen mit thermisch stabilen Nanomaterialien ($\dot{m}_{CF,u} = 0$) bei 34 - 39 % [305], 82,5 % [307], 72 - 125 % [308] und 68 % [303]. Die Vorgehensweise bei diesen Versuchen ist vergleichbar. Zum Teil wurde das Nanomaterial direkt in den Abgasstrom gegeben [304], [305], [307]. Ein Austrag über die Rostasche fand in diesen Fällen nicht statt.

Beim Eintrag von CFA sind teilweise Probleme mit der Abgasreinigung beschrieben [133]. Zur Abschätzung der Anforderungen an Abgasreinigungsanlagen der jeweiligen Anlagentypen werden daher die Partikel im Abgas an geeigneten Stellen des Abgaspfades beprobt und charakterisiert. Zudem wird das Verhalten der Abgasreinigung im Betrieb beobachtet.

Wie bereits beschrieben, kann aus der Literatur abgeleitet werden, dass bei den Bedingungen in Hochtemperaturprozessen WHO-CF (Durchmesser $D < 3$ µm, Länge $L > 5$ µm, $L:D \geq 3:1$) potenziell entstehen [6], [8], [9]. Es ist daher zwingend notwendig, dass die Produkte bzw. Rückstände der Prozesse hinsichtlich des Gehaltes an WHO-CF untersucht werden. Die angewendete Methodik konzentriert sich im Gegensatz zu Arbeitsplatzmessungen, die die Exposition betrachtet, lediglich auf die Aussage zum Vorhandensein potenziell kritischer Fasern. Aussagen zur Freisetzung können nicht getroffen werden.

Tabelle 7: Überblick zu den wesentlichen Rahmenbedingungen der großtechnischen Versuche.

Anlage	Siedlungsabfall-verbrennung	Sonderabfall-verbrennung	Zementofenanlage		Niederschacht-ofen CaC_2
Standort	Coburg	Biebesheim	Lengfurt	Paderborn	Unterneukirchen
Betreiber	ZAW Coburg	HIM GmbH	HeidelbergCement AG		AlzChem Trostberg GmbH
Ziel			Energetische Verwertung		Rohstoffliche Verwertung
Versuchs-zeiträume	Referenz Zugabe von CF Kontrolle	Referenz Zugabe von CF Kontrolle	- Zugabe von CF -	Referenz Zugabe von CF Kontrolle	Referenz 1 Mg CF/d 2,3 Mg CF/d Kontrolle
Beprobungs-dauer	9 h 9 h - 9 h	9 h 9 h - 6 h	- 1 h -	7 h 9,5 h - 8 h	72 h 128 h 96 h 24 h
Input	A CF-Schnittreste C CF-Fluff	A CF-Schnittreste B CFK-Frässtaub	Prepreg Rolle	C CF-Fluff	D CFK-Pellets
Zugabeort	Abfalltrichter	Fassaufzug Drehrohr	Ofeneinlauf	Ofenbrenner	Möller
Anteil CF im Input	0,74 Ma.-%	1,23 Ma.-%	-	1,00 Ma.-%[1]	0,70 Ma.-%[2] 1,68 Ma.-%[2]
Beprobung Produkte und Rückstände	Rostasche Kesselasche Filterstaub Wäscherwässer	Schlacke Kesselaschen E-Abscheider Wäscherwässer	Klinker	Klinker Filterstaub	Calciumcarbid UVO-Staub Kalkkompaktat
Staubmessung	Rohgas / Kesselende Reingas / Kamin	Rohgas / Kesselende Reingas / Kamin		Rohgas / n. WT-Turm Reingas / Kamin	Carbidofengas: Reingas / n. Entstaubung Schwadenabluft Reingas / Kamin

Hinweise:
[1]bezogen auf den Brennstoffinput.
[2]bezogen auf die Kohlenstoffträger des Inputs.

Durch Vermessung sind die Fasern jedoch hinsichtlich WHO-Kriterien charakterisiert und der aerodynamische Durchmesser, der eine Aussage zur Aufnahmefähigkeit zulassen [311], [312], ist berechenbar (siehe Anhang A.6).

Die ausführliche Beschreibung der jeweiligen großtechnischen Anlage und der Versuchsdurchführung erfolgt in den folgenden Kapiteln. Tabelle 7 gibt einen Überblick über die wesentlichen Rahmenbedingungen der großtechnischen Untersuchungen.

4.2.1.2 Eingesetzte Abfallarten

Für die großtechnischen Untersuchungen wurden verschiedene CFA vorbereitet. Die untersuchten Anlagen besitzen unterschiedliche Anforderungen an die Vorbereitung des Abfalls. Es wurden daher vier Abfallarten vorbereitet:

A CF-Schnittreste
B CFK-Frässtaub
C CF-Fluff
D CFK-Pellets

Die Abfallarten umfassen sowohl trockene als auch nasse CFA. Während der Vorbereitung der Abfälle wurden diese regelmäßig beprobt und anschließend hinsichtlich ihres Gehaltes an CF und ihren brennstofftechnischen Eigenschaften analysiert. Abbildung 34 zeigt die vier eingesetzten Arten von Abfällen.



Abbildung 34: Übersicht der vier eingesetzten Abfallarten und deren Vorbehandlung.

A CF-Schnittreste sind trockene Schnittreste. Während der Vorbereitung wurde das Material per Hand auf eine Größe < DIN A4 geschnitten. Das Material wies wenige Störstoffe auf. Durch die Lagerung im Freien waren Verschmutzungen wie Laub und Anorganik vorhanden. Eine repräsentative Sortierung des Materials war nicht möglich, so dass der Gehalt an CF über die

brennstofftechnische Analyse abgeschätzt wurde. Das Material wies Anteile von Asche und Flüchtigen von insgesamt 8,9 Ma.-% auf. Unter der Annahme, dass die CF keine Asche und Flüchtige besitzen, wird der Anteil an CF auf 91,1 Ma.-% (tr) abgeschätzt.

B CFK-Frässtaub fiel bei trockenen, zerspanenden Verfahren an. Während der Bearbeitung werden die Stäube (Korngröße zum Großteil < 1 mm) abgesaugt und separat abgeschieden. Die Lagerung erfolgt in geschlossenen Behältern. Während der Vorbereitung wurden die Behälter mehrmals über die gesamte Höhe des Fasses beprobt. Eine Sortierung konnte nicht durchgeführt werden. Es wurde daher analog zum Abfall A ein Anteil an CF von 55,6 Ma.-% (tr) in der brennstofftechnischen Analyse ermittelt.

Tabelle 8: Übersicht über die Eigenschaften der eingesetzten Abfälle und deren brennstofftechnischen Analyse.

		A CF Schnittreste	B CFK-Frässtaub	C CF-Fluff frisch	C CF-Fluff gealtert	D CFK-Pellets
Korngrößenspektrum		bis DIN A4	< 1 mm		< 30 mm	< 20 mm, pelletiert Ø 2 cm; L 4 cm
Weitere Bestandteile		KS-Fasern	KS-Matrix		PPK Folien Kunststoffe	MKS KS-Matrix
Parameter	**Einheit**					
Anteil CF	[Ma.-%](wf)	91,1	55,6	39,3		22,5
Wasser	[Ma.-%](roh)	20,0	1,3	35,7	55,9	-
Anteil CF	[Ma.-%](roh)	73,0	54,9	26,5	21,7	22,5
Brennstofftechnische Analyse						
C	[Ma.-%](wf)	89,8	81,2	70,5	71,7	76,6
H	[Ma.-%](wf)	0,3	3,7	6,2	5,8	3,4
N	[Ma.-%](wf)	3,9	3,9	1,5	1,9	3,2
Asche	[Ma.-%](wf)	4,0	3,0	2,6	2,7	3,3
Flüchtige	[Ma.-%](wf)	4,9	41,3	70,0	60,3	37,1
Heizwert	[kJ/kg](roh)	24.870	30.450	16.880	11.550	31.310

Hinweis:
Zur Analytik wurden die gleiche Analysenmethoden wie in Kapitel 0 verwendet.

C CF-Fluff sind trockene CFA, die mit einer Schneidmühle auf eine Kantenlänge < 30 mm zerkleinert wurden. Das Ausgangsmaterial umfasste verschiedene Materialien wie

Schnittreste, Spulenenden, Prepregmaterialien oder Carbonfaserrollen. Weitere Bestandteile sind Folien und Kartonagen. C CF-Fluff wurde beprobt und sortiert. Aufgrund der Bildung von Agglomeraten war eine Sortierung schwierig. Die sortierten Fraktionen wurden brennstofftechnisch analysiert. Die Analyse der sortierten Fraktionen zeigte einen hohen Asche- und Flüchtigengehalt auf. Durch Abziehen dieser wurde ein Gehalt an CF von 39,3 Ma.-% (tr) für das Gesamtmaterial ermittelt. Das Material lag in zwei Zuständen – frisch und gealtert – vor. Die stoffliche Zusammensetzung hat sich nicht geändert, allerdings war der Wassergehalt durch eine längere Lagerung in Big Bags im Freien bei der gealterten Fraktion stark erhöht.

Für die *D CFK-Pellets* wurden Produktionsreste aus der CFK-Herstellung zerkleinert und anschließend unter Zugabe von gemischten Kunststoffabfällen pelletiert. Die Pellets besitzen einen Durchmesser von etwa 2 cm und eine Länge von 4 cm. Das Kollervormaterial, bestehend aus CFK-Produktionsresten und Mischkunststoffen, wurde regelmäßig beprobt und sortiert. Daraus wurde ein Gehalt an CF von 22,5 Ma.-% (tr) ermittelt. Tabelle 8 fasst die ermittelten Eigenschaften der vier eingesetzten Abfälle zusammen.

4.2.1.3 Mess- und Analysemethoden

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Mess- und Analysemethoden der Versuchskampagnen vorgestellt. Die spezifischen Parameter werden in Kapitel 4.2.2 vorgestellt.

Beurteilung der Prozessstabilität

Die Prozessstabilität ist zum einen für den Vergleich der verschiedenen Versuchszeiträume und zum anderen zur Beurteilung der Auswirkungen des Einsatzes von CFA wichtig. Zur Beurteilung wurden in Absprache mit den Betreibern wesentliche Parameter, die als Betriebsparameter im Prozessleitsystem der Anlage aufgenommen werden, ausgewählt.

Analytik der prozessspezifischen Rückstände

In den großtechnischen Anlagen fällt eine Vielzahl an prozessspezifischen Produkten und Reststoffen an. Zur Versuchsbewertung müssen diese repräsentativ beprobt werden. Die Belastbarkeit von Beprobungen hängt maßgeblich von der Repräsentativität der erhaltenen Probe ab. Es ist sicherzustellen, dass sich das zu untersuchende Merkmal (hier Anteil und Aussehen von CF) in der Laborprobe nicht von der Beprobung an der großtechnischen Anlage unterscheidet. Zur Herangehensweise sind verschiedene Beprobungsmodelle in der Literatur (z. B. [313]–[320]) beschrieben. Diese sind zum Teil spezifisch für bestimmte Stoffsysteme

oder Untersuchungsmerkmale als auch sehr allgemein hinsichtlich möglicher Unsicherheiten gehalten.

Zum Erreichen einer möglichst repräsentativen Probe muss die Heterogenität der zu beprobenden Stoffe beachtet werden. Es kann dabei zwischen zeitlich-räumlicher und partikulärer Heterogenität unterschieden werden [315]. Die zeitlich-räumliche Heterogenität wird durch eine optimale Durchmischung minimiert. Allerdings können trotz Durchmischung lokal räumliche Unterschiede enthalten sein. Diese können durch die Erhöhung der Anzahl an Einzelproben minimiert werden. Die partikuläre Heterogenität ist an dem einzelnen Partikel gebunden, das mit seinem gesamten Merkmal in die Probe eingeht. Zur Behebung dieser Heterogenität muss ein entsprechendes Mindestvolumen der zu untersuchenden Probe betrachtet werden.

Der Probenahmeplan für die jeweilige Anlage berücksichtigt für die Ermittlung der Probenanzahl und -volumen typische Korngrößenverteilungen und den zu erwartenden Gehalt an CF im jeweiligen Rückstand. Zudem wurde überprüft, ob diese Vorgehensweise die Empfehlungen der LAGA PN 98 erfüllt [314]. In einigen Fällen musste aufgrund organisatorischer und technischer Einschränkungen davon abgewichen werden.

Die repräsentativen Proben wurden anschließend auf ihren Gehalt an CF untersucht. Aufgrund der Sphärizität der Faserpartikel eignet sich hier nicht die Messung an Kollektiven (z. B. durch Laserbeugung). Es muss daher eine Betrachtung von Einzelpartikeln erfolgen. Aufgrund der Dimensionen ($D < 10$ µm) ist die Verwendung von mikroskopischen Methoden notwendig.

Die mikroskopische Faseranalytik ist mittels statischer und dynamischer Bildanalyse möglich. Die Bildanalyse kann durch spektroskopische Methoden ergänzt werden. Je nach Material sowie Einsatz und Kombination der Methoden sind z. B. folgende Eigenschaften ermittelbar:

- Massen- oder Volumengehalt an Fasern
- Anzahl an Fasern
- Faseridentifizierung/ Bestimmung Faserart
- Größe der Faser in Bezug auf Länge und Durchmesser

Für die Ermittlung des Gehalts an CF sind aktuell keine Richtlinien oder Normen bekannt. In einem laufenden Vorhaben wird eine Richtlinie zur Analyse des Splitterbruchverhaltens von CF erarbeitet [171]. Für die Analytik von Fasern mit WHO-Kriterien (z. B. Asbest) werden Verfahren wie die statische Bildanalyse eingesetzt. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich in Details der Vorgehensweise der Probenvorbereitung und des Zählens der Fasern (siehe

Anhang A.3). Die Probenvorbereitung beinhaltet jeweils die Vereinzelung der Partikel auf einem Filter, der anschließend komplett oder zum Teil mittels eines Mikroskopes ausgewertet wird. Analysenergebnis ist der Faseranteil bzw. die Konzentration an Fasern (z. T. mit WHO-Kriterium) im Ausgangsmaterial.

Neben den etablierten Richtlinien für die Asbestanalytik werden für die Analytik von rCF verschiedene dynamische Bildanalysesysteme eingesetzt. Zur Charakterisierung von rCF wurden die Messsysteme FibreCube [321], FibreShape/FiVer [3], [322] und Sympatec Quicpic verglichen [323]. Zur Charakterisierung von Stäuben, die bei der Zerkleinerung von CFK entstehen, wurden Messungen mittels Laserbeugung und Lichtmikroskop mit Messzelle durchgeführt [324]. Stäube aus der Bearbeitung von Carbonbeton wurden mittels Sympatec Quicpic vermessen [325]. Für ein optimales Ergebnis müssen die Dispersion und Zuführung in die Messzelle, die Auflösung und der Auswertungsalgorithmus geeignet sein. Vorteil der dynamischen Bildanalyse ist der geringe Messaufwand nach Etablierung von geeigneten Messparametern. Nachteil ist, dass die vermessenden Partikel nicht erneut betrachtet werden können, da nur das Schattenbild aufgenommen wird.

Zur Bestimmung des Gehaltes an CF wurde im Rahmen dieser Arbeit eine eigene Methodik entwickelt, die sich an den vorgestellten Richtlinien orientiert. Ziel ist es Fasermassen- und Faseranzahlkonzentration für CF und WHO-CF (Länge $L > 5$ µm, der Breite $D < 3$ µm und Verhältnis $L/D \geq 3$) zu ermitteln. Die Methodik muss dabei folgende Anforderungen erfüllen:

- Verarbeitung der vorliegenden Proben als Feststoff und Suspension
- Ausreichende Auflösung
- Aufnahme der Fasergeometrie (Durchmesser und Länge)
- Identifikation/Aussage zur Faserart möglich

Zur Zielerreichung müssen die Fraktionen zunächst aufgetrennt werden. Nach Auftrennung wird unterschiedlich je nach Kornfraktion x_i vorgegangen. In den Kornfraktionen > 1 mm werden CF sortiert und gewogen. Anschließend wird von den identifizierten CF > 1 mm der Aschegehalt bestimmt, um anhaftende Anorganik nicht zu berücksichtigen. Die Kornfraktionen < 1 mm werden mit Hilfe mikroskopischer Methoden untersucht. Um Schädigungen oder Veränderungen der CF möglichst zu vermeiden, wurde festgelegt, dass keine Zerkleinerung des Probenmaterials durchgeführt wird. Die Proben mussten für die weitergehende Faseranalytik aufgetrennt werden. Die festen prozessspezifischen Materialien wurden daher zunächst nach DIN 66165-1 [326] in geeignete Kornklassen (je nach Material

> 30 mm, 1-30 mm, 0,1-1 mm und < 0,1 mm) klassiert. Ergebnis ist die Verteilung der Fraktionsanteile x_i.

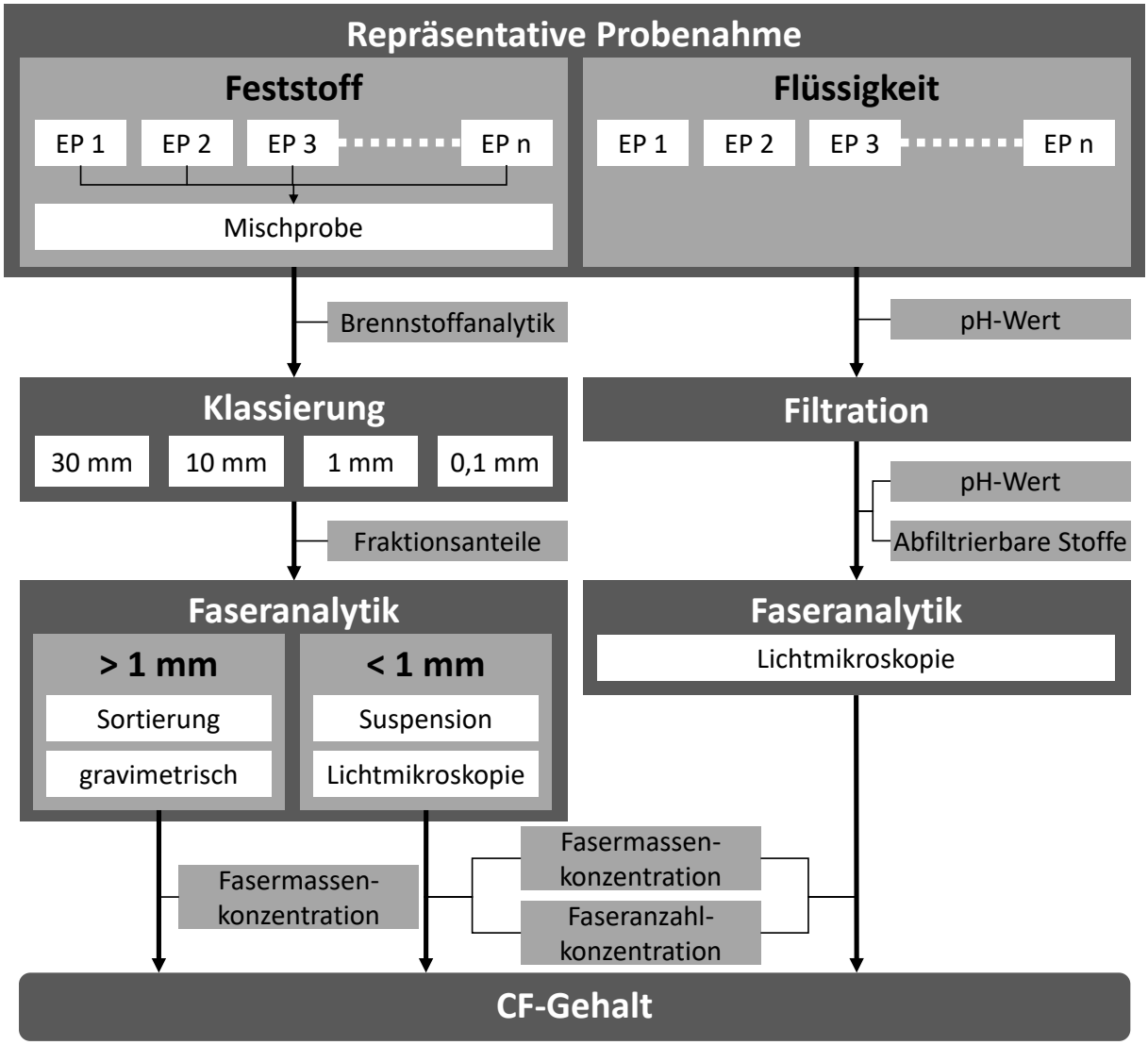


Abbildung 35: Übersicht zum Ablauf der Beprobung und -analytik (Detaillierte Vorgehensweise in Anhang A.6 beschrieben).

Flüssige Proben wurden filtriert, so dass der Anteil an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) bestimmt und diese weiter untersucht werden können. Zur Filtration wurde ein Filtrationsgerät mit einem Durchmesser von 90 mm verwendet. Die verwendeten Planfilter waren aschefreie Filterpapiere für die quantitative Analyse mit einem Rückhaltevermögen < 2 µm. Dabei wurde der Anteil an AFS durch Wiegen des Planfilters vor und nach der Filtration und Aufnahme des Flüssigkeitsvolumens berechnet.

Abbildung 35 zeigt den Ablauf der Beprobung und anschließenden Analytik. Durch Kombination der Fraktionsanteile bzw. AFS und der Fasermassenkonzentration wird der CF-Gehalt bestimmt. Die detaillierte Vorgehensweise ist in Anhang A.6 beschrieben.

Nach Aufnahme der Fasergeometrien liegt eine Verteilung an Durchmessern und Längen vor. Besonders kritisch sind dabei die bereits vorgestellten WHO-CF zu sehen. Zur Beurteilung der Einatembarkeit bzw. Lungengängigkeit liegen Modelle zur Abscheidung in den Atemwegen vor (siehe auch Kapitel 2.1.5). Eine wichtige Größe ist dabei der aerodynamische Äquivalentdurchmesser d_{ae} (AD). Dieser entspricht dem Durchmesser eines kugelförmigen Partikels der Dichte 1 g/cm³ bei der Sedimentation in Luft. Untersuchungen zur Berechnung des AD von Fasern wurden zunächst für Asbestfasern durchgeführt [311], sind jedoch auch auf weitere Fasern wie z. B. CF übertragbar [162], [312]. Die Berechnung erfolgt nach den folgenden Formeln:

$$\mathrm{d_{ve}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot L}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot D^2 \cdot L}{2}} \tag{11}$$

$$\mathrm{d_{ae}} = d_{ve} \cdot \sqrt{\kappa \cdot \frac{\rho_{Fibre}}{\rho_{H_2O}}} \tag{12}$$

Der Wert κ entspricht dem dynamischen Formfaktor für sphärische Faserpartikel. Dieser ist von der Lage der Längsachse des Partikels zur Strömung und dem Längenverhältnis L/D bzw. hier β abhängig. Es kann zwischen den zwei Fällen orthogonal und parallel unterschieden werden. Diese werden zur Bildung des zufälligen dynamischen Formfaktors kombiniert. Die Formeln sind [312]:

$$\kappa_{\perp} = \frac{\frac{8}{3}(\beta^2 - 1)\beta^{-\frac{1}{3}}}{\frac{2\beta^2 - 3}{\sqrt{\beta^2 - 1}} \ln\left(\beta + \sqrt{\beta^2 - 1}\right) + \beta} \tag{13}$$

$$\kappa_{\parallel} = \frac{\frac{4}{3}(\beta^2 - 1)\beta^{-\frac{1}{3}}}{\frac{2\beta^2 - 1}{\sqrt{\beta^2 - 1}} \ln\left(\beta + \sqrt{\beta^2 - 1}\right) - \beta} \tag{14}$$

$$\kappa_r = \frac{1}{3\kappa_{\parallel}} + \frac{2}{3\kappa_{\perp}} \tag{15}$$

Charakterisierung der Partikel im Abgas

Um die Anforderungen an Abgasreinigungsanlagen besser abschätzen zu können, wurde der Faseranzahl bzw. Fasermassenkonzentration an verschiedenen Stellen des Abgaspfads

bestimmt. Dazu wird zunächst eine gravimetrische Bestimmung der Staubkonzentration an diesen Stellen durchgeführt mit anschließender Faseranalytik.

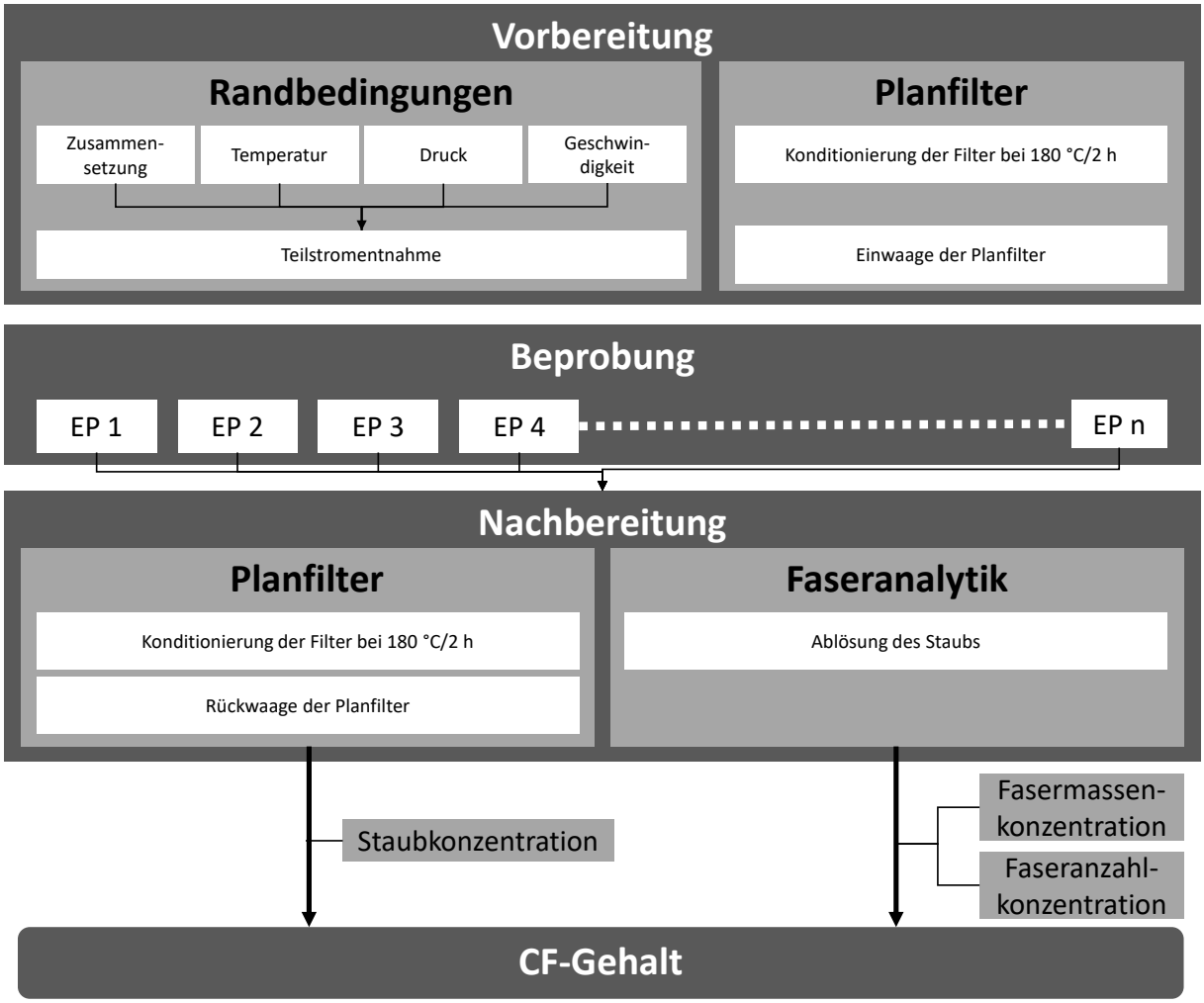


Abbildung 36: Übersicht zum Ablauf der Charakterisierung der Partikel im Abgas (Details siehe Anhang A.6).

Die Bestimmung des Staubgehaltes erfolgte mit einem extraktiven Messaufbau nach der VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1 [327]. Zunächst wird die Gaszusammensetzung aus der Betriebsmessung und die Gasgeschwindigkeit mittels Prandtlsonde bestimmt. Daraufhin werden die Absaugbedingungen eingestellt. Der Teilstrom wird über einen beheizten Planfilter geführt und die darin enthaltenen Staubpartikel werden abgeschieden. Die Messdauer lag bei 30 min. Durch Wägung des Filters vor und nach der Messung und Bezug auf den Teilstrom kann die Staubkonzentration ermittelt werden. Der Messaufbau musste jeweils an die Bedingungen der Anlage angepasst werden.

Nach Ermittlung der Staubkonzentration wurde der Staub auf CF untersucht. Dazu ist es notwendig, dass der Filterbelag, bestehend aus Staubbestandteilen und potenziellen CF, vom Filtermedium getrennt wird. Für die Trennung des Filterbelags wurden Teilstücke (Ø 10 bis

30 mm je nach Beladung) aus dem Planfilter gestanzt. Die Kreisausschnitte wurden sowohl in der Mitte als auch verteilt über der Filterfläche gewonnen. Die Teilstücke wurden in einem mit destilliertem Wasser gefüllten Becherglas mittels Ultraschall behandelt. Die Staubfraktion konnte so vom Filter abgelöst werden und die nicht lösliche Fraktion lag in Suspension vor. Enthaltene Salze lagen in Lösung vor. Anschließend konnten Planfilter für die makroskopische Analytik vorbereitet werden (Anhang A.6). Abbildung 36 fasst die Vorgehensweise zur Charakterisierung der Partikel im Abgas zusammen.

4.2.2 Versuchsbeschreibung

Im Folgenden werden die großtechnischen Versuchskampagnen beschrieben. Die vier untersuchten Anlagen werden kurz skizziert und die spezifischen Probenahmestellen vorgestellt.

4.2.2.1 Siedlungsabfallverbrennungsanlage

Die Siedlungsabfallverbrennungsanlage MHKW Coburg ist eine typische Anlage zur thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen und verfügt über eine Jahreskapazität von etwa 135.000 Mg. Der mittlere Heizwert des verbrannten Abfalls liegt bei etwa 10,5 MJ/kg. Die Anlage besteht aus zwei unabhängigen Linien. Beide Linien sind mit einem Rückschubrost ausgestattet. Die Rostasche wird über einen nass betriebenen Stößelentschlacker direkt in den Schlackebunker ausgetragen. Stickoxide werden zum einen mittels dem Very Low NO_X (VLN-) Verfahren und zum anderen mittels Eindüsung von Ammoniakwasser im oberen Feuerraum (SNCR) reduziert. Im Kessel wird das Abgas in drei Vertikalzügen und einem Horizontalzug auf etwa 220 °C abgekühlt. Ablagerungen im Bereich der Kesselzüge werden über Klopfwerke abgereinigt und gemeinsam mit dem VLN-Staub wieder in den Feuerraum eingebracht. Die sich anschließende Abgasreinigung besteht aus einem Sprühabsorber mit Eindüsung einer Aktivkohle-Kalkmilchsuspension, einem Gewebefilter, einer weiteren Sauergasabscheidung mittels zweistufigem Wäscher (saure und basische Stufe) und einem Nasselektroabscheider (NEA). Die entstehenden Wäscherwässer werden neutralisiert und gemeinsam mit dem NEA-Wasser in den Sprühabsorber eingedüst. Das so gereinigte Abgas wird über den Kamin in die Umwelt geleitet.

Insgesamt zeigt sich, dass CF über die verschiedenen prozessspezifischen Rückstände Rostasche, Gewebefilterrückstand und den Reingaskamin ausgetragen werden können. Zum weiteren Verständnis des Verhaltens an CF können weitere intern zurückgeführte Rückstände beprobt werden. Der grundlegende Aufbau der Anlage und die im weiteren Verlauf vorgestellten Probenahmestellen sind in Abbildung 37 dargestellt.

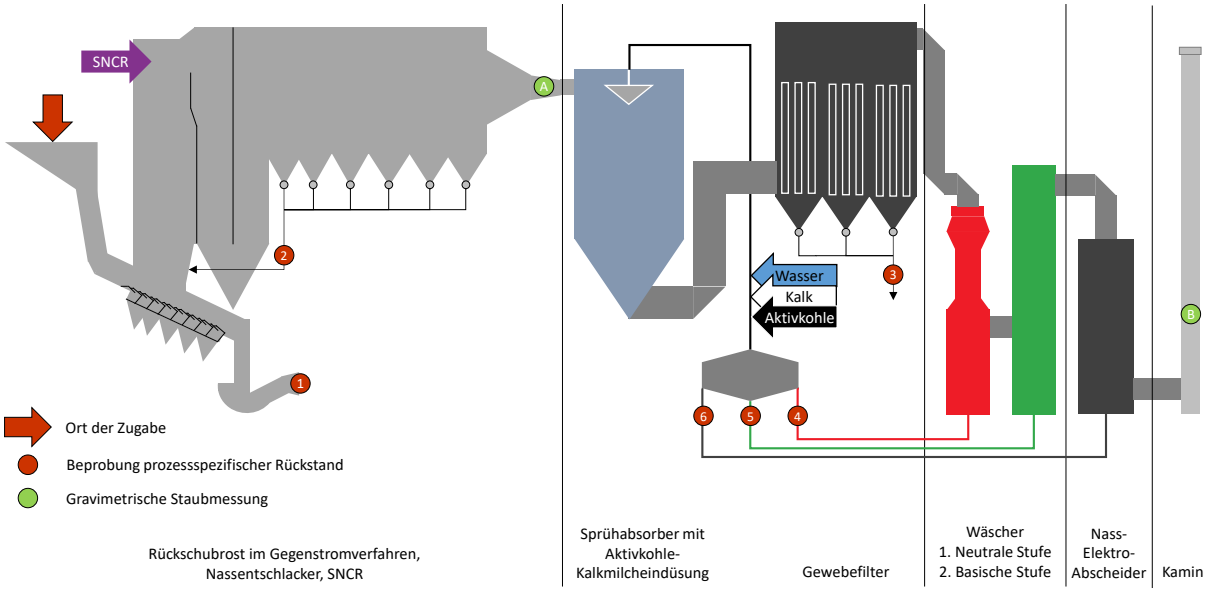


Abbildung 37: Siedlungsabfallverbrennung mit Angaben zum Ort der Zugabe der CFA, den beprobten prozessspezifischen Rückständen (1 Rostasche, 2 Kesselasche, 3 Gewebefilterrückstand, 4 Wäscherwasser Neutrale Stufe, 5 Wäscherwasser Basische Stufe, 6 Nasselektroabscheiderrückstand) und der gravimetrischen Staubmessung (A Kesselende, B Reingaskamin).

Die Versuchskampagne wurde an der Ofenlinie 1 durchgeführt. Während der Versuchszeiten sollte die Anlage möglichst gleichmäßig betrieben werden. Zur Beurteilung des Betriebes wurden die im Prozessleitsystem erfassten Parameter Brennbettoberflächentemperatur (Aufnahme über IR-Kamera an der Kesseldecke), produzierte Dampfmenge und Sauerstoffkonzentration am Kesselende herangezogen. Ofenlinie 1 ist auf eine thermische Leistung von 23,26 MW ausgelegt. Sollwerte sind für die Dampfproduktion 28 Mg/h und für die Sauerstoffkonzentration am Kesselende 6,8 Vol.-% (tr.).

Als CFA wurden die Abfallarten A CF-Schnittreste und C CF-Fluff eingesetzt. Die Zugabe erfolgte stündlich direkt in den Aufgabetrichter. Die Vorlaufzeit der Zugabe betrug 19 h vor Versuchsbeginn. Pro Stunde wurden 112 kg CFA (Bezugszustand roh), was einem Massenstrom an CF von 70 kg/h bzw. 0,73 Ma.-% des Gesamtinputs (Bezugszustand roh) entspricht, über die gesamte Breite des Abfalltrichters aufgegeben. Die weitere Durchmischung erfolgte innerhalb der Abfallsäule und durch das Rostsystem.

Abbildung 38 zeigt die Beprobungszeiten für die prozessspezifischen Rückstände und die Sammelzeiten für die durchgeführten gravimetrischen Staubmessungen am Kesselende und am Reingaskamin. In den folgenden Unterkapiteln wird auf die Vorgehensweise der Beprobung eingegangen.

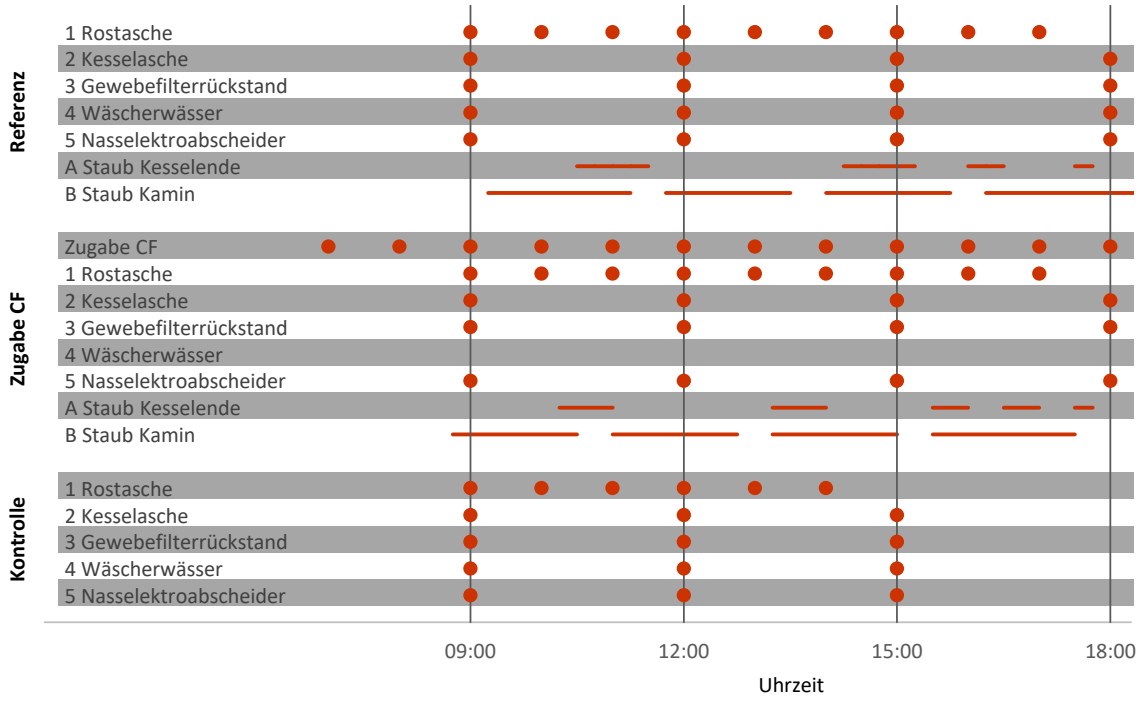


Abbildung 38: **Probenahmeplan für die drei Versuchszeiträume während der Kampagne in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage.**

Tabelle 9: **Vorgehensweise zur Bestimmung der Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage (Werte werden pro Mg eingesetzten Abfall bezogen).**

Strom	Bestimmung	Berechnung	Einheit
Abfall	Ermittlung über Kranwaage während der Versuchszeit	$\dot{m}_{Abfall} = \frac{m_{Abfall}}{t_{Beprobung}}$	$\frac{Mg}{h}$
Carbonfasern im Input	Zugabe von 112 kg/h vorbereiteten CF-Abfall ($\dot{m}_{CF-Gemisch}$) direkt in Abfalltrichter	$\dot{m}_{CF,A} = \dot{m}_{CF-Gemisch} \cdot c_{CF}$	$\frac{kg\ CF}{h}$
Rostasche	240 kg/Mg_{Abfall} ($w_{RA,A}$) abgeleitet aus Jahresbilanzen	$\dot{m}_{CF,RA,A} = \dot{m}_{Abfall} \cdot w_{RA,A} \cdot c_{CF,RA}$	$\frac{kg\ CF}{h}$
Gewebefilter-rückstand	40 kg/Mg_{Abfall} ($w_{GFR,A}$) abgeleitet aus Jahresbilanzen	$\dot{m}_{CF,GFR,A} = \dot{m}_{Abfall} \cdot w_{GFR,A} \cdot c_{CF,GFR}$	$\frac{kg\ CF}{h}$
Staub Kamin	Ermittlung über Abgasvolumenstrom und Staubkonzentration am Kamin	$\dot{m}_{CF,Kamin,A} = \dot{V}_{Abgas} \cdot c_{Staub} \cdot c_{CF,Staub}$	$\frac{kg\ CF}{h}$

Zur Berechnung der Wiederfindungsrate ist das Verhältnis bzw. die entstehenden Massen der prozessspezifischen Rückstände notwendig. Eine Bestimmung (z. B. durch Wägung) ist aufgrund des erheblichen Messaufwands nicht im Rahmen der Versuchskampagne möglich. Aus diesem Grund wird auf Angaben aus Jahresbilanzen und früheren Untersuchungen an der

Anlage zurückgegriffen. Ausgangströme der Anlage sind lediglich die anfallenden Feststoffe Rostasche, Gewebefilterrückstand sowie der im Reingas enthaltene Staub. Die für die Bilanzierung angenommenen Werte zeigt Tabelle 9. Die Wiederfindungsrate für die Siedlungsabfallverbrennungsanlage berechnet sich dann nach Gleichung *(16)*. Dabei sind die Massenströme aus Gleichung *(10)* (siehe Seite 64) spezifisch auf den Abfallmassenstrom bezogen.

$$WFR_{MVA} = \frac{(\dot{m}_{CF,RA,A}+\dot{m}_{CF,GFR,A}+\dot{m}_{CF,Kamin,A})}{\dot{m}_{CF,A}} \qquad \textbf{(16)}$$

Die Beprobung der entstehenden Rostasche erfolgte in Anlehnung an die FDBR-Richtlinie 7, die auf der VGB-Richtlinie M216H basiert (siehe Anhang A.7). Die entstehende Rostasche wird mittels Nassentschlacker direkt in den Aschebunker abgeworfen. Eine Beprobung direkt am Entschlacker war nicht möglich. Unterhalb des Abwurfs der Linie 1 wurde stündlich die Fläche abgeflacht, so dass die ausgetragene Rostasche einen Schüttkegel bildete. Dieser Schüttkegel wurde mittels Krangreifer erfasst und in einem Transportcontainer abgeworfen. Es erfolgte eine Beprobung der Rostasche. Die Vorgehensweise ist in Anhang A.7 beschrieben. Als Laborproben wurden zum einen Rostasche < 30 mm (Probengröße etwa 25 l) und zum anderen eine Stichprobe der aussortierten CF > 30 mm gewonnen. Im Versuchszeitraum *Kontrolle* erfolgte die Beprobung nicht über 9 h, sondern über 6 h.

Die Beprobung der weiteren festen prozessspezifischen Rückstände erfolgte während des Versuchszeitraumes zu vier Zeitpunkten (09:00 Uhr, 11:30 Uhr, 14:30 Uhr, 17:30 Uhr). Die dabei gewonnenen Einzelproben von etwa 2 L wurden nach Abschluss des Versuchs vereint und auf eine Mischprobe von 2 L mittels Probenteilung eingeengt.

Die sich ablagernde Kesselasche wird im Normalbetrieb regelmäßig durch Klopfung abgereinigt und über ein geschlossenes Transportsystem wieder in den Feuerungsraum zurückgeführt. Während der Versuchszeit wurde die Klopfreinigung lediglich manuell vor der Beprobung eingeschaltet. Die abgereinigten Kesselaschen des Horizontalzugs werden über Schnecken zu einem Fallschacht transportiert. In diesem Fallschacht konnte dann mittels eines Blechs die gesamte Breite und Tiefe des Fallstroms bei der Probenahme erfasst werden. Die Kesselasche der Vertikalzüge war nicht zugänglich und kann daher nicht beprobt werden.

Der Flugstaub sowie die Salzrückstände der eingedüsten Wäscherwässer werden im Gewebefilter abgeschieden und regelmäßig abgereinigt. Bei der Filterabreinigung fällt der abgeschiedene Gewebefilterrückstand nach unten in ein Lagersilo. Die Beprobung erfolgte daher auch hier im fallenden Strom. Dazu wurde mit einem Behälter ein Teilstrom aufgefangen.

Abbildung 39 zeigt die beschriebenen Messstellen während der Beprobung.



Abbildung 39: Blick von oben in den Bereich des Rostaschebunkers mit Abwurffläche und Schüttkegel und der Transportcontainer mit Beprobungsfläche (links), Beprobung der Kesselasche im Fallstrom mittels Umleitung eines Teilstroms (mittig), Beprobung des Gewebefilterrückstands mittels Behälter im Fallstrom während der Abreinigung des Gewebefilters (rechts).

Neben den festen prozessspezifischen Rückständen wurden ebenfalls Proben der Abwässer der Abgasreinigung gewonnen. Diese wurden jeweils an den Betriebsprobenahmestellen entnommen. Die Flüssigkeiten werden betriebsintern rezirkuliert und im Sprühabsorber zudosiert. Die Wäscherwässer konnten für beide Stufen (sauer und basisch) separat beprobt werden. Im nassen Elektroabscheider war der Abwasserstrom sehr gering. Es wurde daher der Ablauf geschlossen, so dass sich das Abwasser zwischen den Beprobungszeitpunkten in der Leitung sammeln konnte.

Der Staubgehalt wurde gravimetrisch nach VDI 2066 am Kesselende und am Reingaskamin bestimmt [327]. Abbildung 40 zeigt die beiden Messstellen und den außerhalb des Abgaskanals verwendeten Messaufbau (Out-Stack-Filtration).

Zur Messung am Kesselende wurde eine Entnahmesonde aus Edelstahl mit einer 10 mm Düse und einem Planfilterhalter genutzt. Der Durchmesser der verwendeten Quarzfaserfilter lag bei 110 mm. Die Entnahme des Teilvolumenstroms erfolgte isokinetisch. Zur Aufnahme des trockenen Bezugszustandes wurde der abgesaugte Teilvolumenstrom vollständig von Wasser befreit. Zum Teil wurden die Messungen als Netzmessung nach VDI 2066 an zwölf Punkten (Messzeit pro Punkt 2,5 min) durchgeführt [327]. Weitere Messungen wurden aufgrund von Erfahrungswerten als Punktmessungen in der Kanalmitte mit einer Sammelzeit von 30 min durchgeführt.

Die Messung im Reingas erfolgte durch das Institut für technische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT ITC). Die Messung erfolgte hier aufgrund der erwarteten niedrigen Staubkonzentration mit einer Sammelzeit von 2 h.

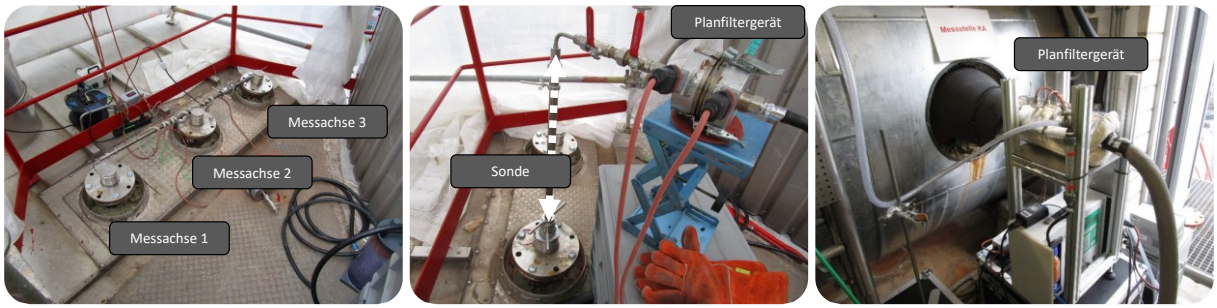


Abbildung 40: Bestimmung des Staubgehaltes am Kesselende und am Reingaskamin: Blick auf die drei Messstutzen oberhalb des Abgaskanals direkt hinter dem Kessel kurz vor dem Sprühabsorber (links); Aufbau der beheizten Messsonde und Out-Stack-Filter während einer Messung in Messachse 2 (mittig); Aufbau der beheizten Messsonde und Out-Stack-Filter im Reingaskanal kurz vor Einleitung in den Kamin (rechts).

4.2.2.2 Sonderabfallverbrennungsanlage

Die Sonderabfallverbrennungsanlage in Biebesheim verfügt über zwei Drehrohröfen mit nachgeschalteter Nachbrennkammer und Kessel für den Einsatz von festen, flüssigen, pastösen und gasförmigen Abfällen. Die Gesamtkapazität liegt bei 120.000 Mg Abfall pro Jahr. Beide Drehrohre besitzen eine Länge von 11 m, eine Neigung von 3° und einen inneren Durchmesser von 3,6 m. Die thermische Gesamtleistung einer Linie liegt bei 17,5 MW. Die Abfälle können sowohl über die Stirnseite des Drehrohrs als auch direkt in die Nachbrennkammer eingebracht werden. Die Aufgabe der einzelnen Abfälle erfolgt nach individuell festgelegten Verbrennungsfahrplänen. Feststoffe werden entweder mittels Greifer oder über einen Fassaufzug mittels Brennstoffschleuse ins Drehrohr zugegeben. Die verbleibende Schlacke und entstehenden Verbrennungsgase werden in die Nachbrennkammer geleitet. Dort fällt die Schlacke nach unten in ein Wasserbad und die entstehenden Verbrennungsgase werden unter Zugabe von Sekundärluft vollständig nachverbrannt. Zur Reduzierung der Stickoxide wird Ammoniakwasser eingedüst. Im Kessel (2 Vertikalzüge und 1 Horizontalzug) wird das Abgas auf etwa 250 °C abgekühlt. Die sich im Kessel absetzenden Stäube werden über Klopfwerke abgereinigt. Diese Kesselaschen werden unten über Schleusen ausgetragen, fallen in Mulden und werden dem Verbrennungsprozess wieder zugeführt. Die anschließende mehrstufige Abgasreinigung beginnt mit einem Sprühtrockner. Dort werden die neutralisierten Wäscherwässer eingedüst. Die ausfallenden Salze werden gemeinsam mit den bei der Verbrennung gebildeten Flugstäuben im anschließenden elektrischen Abscheider abgetrennt und unten ausgeschleust. Der Reststoff des elektrischen Abscheiders wird normalerweise in einem Silo zwischengelagert. Darüber hinaus ist eine Absackung in Big Bags möglich. Nach Entstaubung erfolgt die Abtrennung der Schadgase wie HCl, SO_2 oder HF sowie der Feinstäube in einem mehrstufigen Wäschersystem. Es können hier die Stufen Quenche, 1. und 2. Füllkörperkolonne und Ringjet unterschieden

werden. Anschließend erfolgt über einen Dampf-Gas-Vorwärmer (DaGaVo) die Wiederaufheizung des Abgasstroms. Die letzte Stufe ist ein Flugstromverfahren. Durch Eindüsung eines Adsorptionsmittels werden Dioxine, Furane und Restmengen an Schadgasen, wie Hg oder Sauergase, abgetrennt. Das beladene Adsorptionsmittel wird im nachfolgenden Gewebefilter abgeschieden und dem Drehrohr wieder zugeführt. Das so gereinigte Abgas wird über den Kamin abgeleitet.

Potenzielle Austragspfade von CF sind daher die prozessspezifischen Rückständen Schlacke, Kesselasche, Sprühtrocknerreststoff, E-Abscheiderreststoff und der Staub am Kamin. Darüber hinaus können weitere Beprobungen das Verhalten von CF im Prozess weiter charakterisieren. Der grundlegende Aufbau und die im weiteren Verlauf vorgestellten Probenahmestellen sind in Abbildung 41 dargestellt [328].

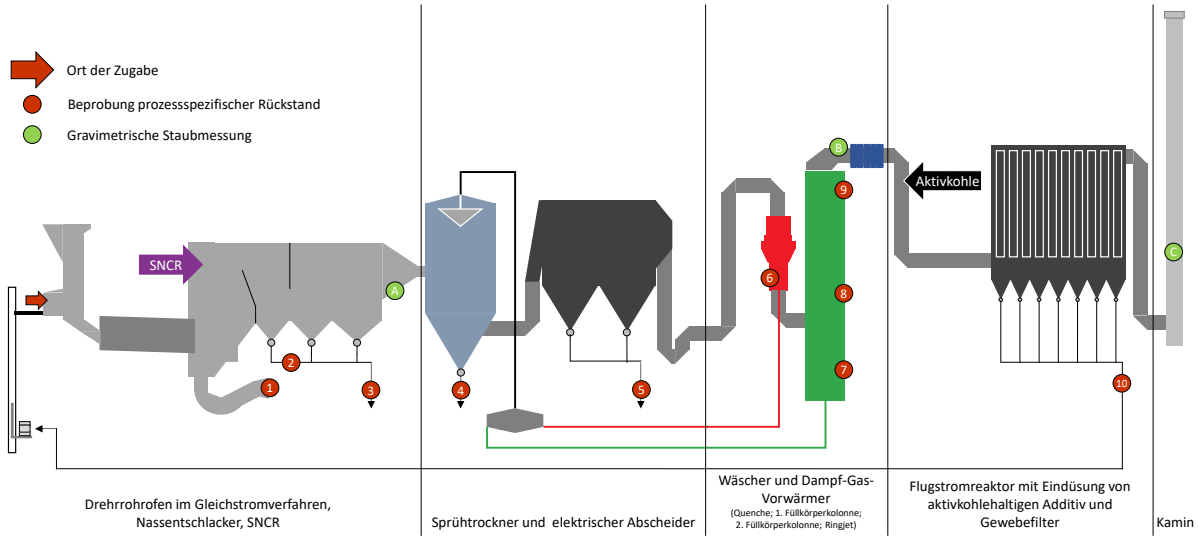


Abbildung 41: Sonderabfallverbrennungsanlage mit Angaben zum Ort der Zugabe der CFA, den beprobten prozessspezifischen Rückstanden (1 Schlacke, 2 Kesselasche 1. Zug, 3 Kesselasche 2/3. Zug, 4 Sprühtrocknerreststoff, 5 E-Abscheiderreststoff, 6 Abwasser Quenche, 7 Abwasser 1. Füllkörperkolonne, 8 Abwasser 2. Füllkörperkolonne, 9 Abwasser Ringjetstufe, 10 Gewebefilterreststoff und der gravimetrischen Staubmessung (A Kesselende, B nach Wäscher, C Reingaskamin).

Die Versuchskampagne wurde an Ofenlinie 2 durchgeführt. Für den Vergleich der einzelnen Versuchszeiträume wurden im Prozessleitsystem die Parameter Temperatur in der Nachbrennkammer, Sauerstoffgehalt am Kesselende und die produzierte Dampfmenge automatisiert erfasst. Das Drehrohr wurde wie üblich unterstöchiometrisch betrieben.

Als CFA wurden die Abfallarten A CF-Schnittreste und B CFK-Frässtaub eingesetzt. Die Aufgabe des Materials erfolgte verpackt im Karton direkt über den Fassaufzug. Zwei Stunden vor Beginn der Beprobung wurde das Material aufgegeben. Pro Stunde wurden 8 bis 9 Kartonagen

aufgegeben, was einem Massenstrom an CF von 141,6 kg/h (Bezugszustand roh) bzw. 1,80 Ma.-% des Drehrohrabfalls und 1,23 Ma.-% des gesamten Abfalls entspricht.

Abbildung 42 zeigt die Beprobungszeiten für die prozessspezifischen Rückstände und die Sammelzeiten für die durchgeführten gravimetrischen Staubmessungen am Kesselende und am Reingaskamin.

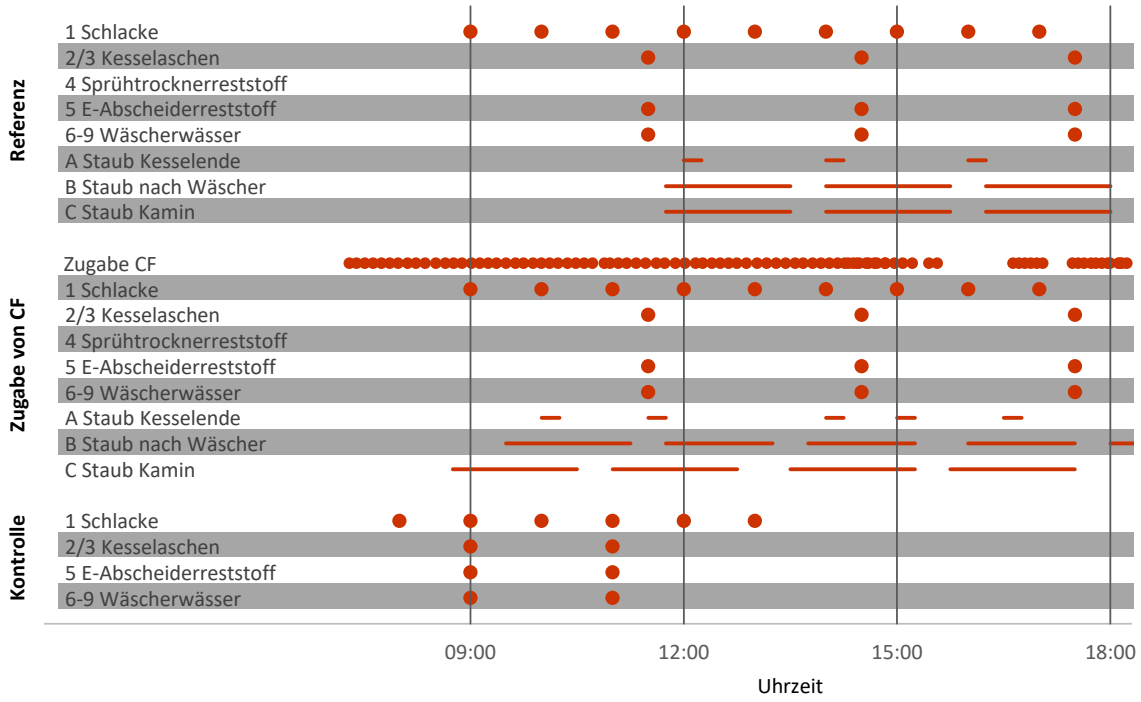


Abbildung 42: Probenahmeplan für die drei Versuchszeiträume während der Kampagne in der Sonderabfallverbrennungsanlage.

In der Sonderabfallverbrennungsanlage war es möglich die Menge der entstehenden Rückstandsströme zu wiegen. Aus diesem Grund wurden die Rückstandsbehälter am Versuchsbeginn durch leere, gewogene Behälter ersetzt. Bei Austausch bzw. am Versuchsende wurde der beladene Behälter ebenfalls gewogen, so dass die Menge an Rückstand erfasst werden kann. Tabelle 10 zeigt die Vorgehensweise für den jeweiligen Rückstand zur Ermittlung der Wiederfindungsrate.

Die Wiederfindungsrate für die Sonderabfallverbrennungsanlage berechnet sich dann nach Gleichung *(17)*. Sie bezieht sich ebenfalls auf den spezifischen Abfallmassenstrom.

$$WFR_{SVA} = \frac{(m_{CF,S,A}+m_{CF,KA,A}+m_{CF,EAR,A}+m_{CF,Kamin,A})}{m_{CF,A}} \qquad \textbf{(17)}$$

Tabelle 10: Vorgehensweise zur Bestimmung der Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne in der Sonderabfallverbrennungsanlage (Werte werden pro Mg eingesetzten Abfall bezogen).

Strom	Bestimmung	Berechnung	Einheit
Festmüll	Ermittlung über Kranwaage während der Versuchszeit im PLS	$\dot{m}_{A,Festmüll} = \frac{m_{A,Festmüll}}{t_{Beprobung}}$	$\frac{Mg}{h}$
Fassware	Erfassung der Bandwaage im PLS	$\dot{m}_{A,Fassware} = \frac{m_{A,Fassware}}{t_{Beprobung}}$	$\frac{Mg}{h}$
Flüssige Abfälle Drehrohr	Erfassung des Durchflusses der Zugabe auf der Stirnseite des Drehrohrs im PLS	$\dot{m}_{A,Flüssig,Drehrohr} = \frac{m_{A,Flüssig,Drehrohr}}{t_{Beprobung}}$	$\frac{Mg}{h}$
Flüssige Abfälle NBK	Erfassung des Durchflusses der Zugabe in die Nachbrennkammer im PLS	$\dot{m}_{A,Flüssig,NBK} = \frac{m_{A,Flüssig,NBK}}{t_{Beprobung}}$	$\frac{Mg}{h}$
Abfall gesamt		$\dot{m}_{Abfall,gesamt} = \frac{\sum m_{A,i}}{t_{Beprobung}}$	$\frac{Mg}{h}$
Carbonfasern im Input	Erfassung der zugegebenen CFA (m_{CFA}) über die Bandwaage im PLS	$\dot{m}_{CF,A} = \frac{m_{CFA} \cdot c_{CF}}{t_{Beprobung} \cdot \dot{m}_{Abfall}}$	$\frac{kg\ CF}{h}$
Schlacke	Erfassung der entstehenden Schlacke m_S während des Versuchs	$\dot{m}_{CF,S,A} = \frac{m_S}{t_{Beprobung}} \cdot c_{CF,S}$	$\frac{kg\ CF}{h}$
Kesselaschen	Erfassung der entstehenden Kesselaschen m_{KA} während des Versuchs	$\dot{m}_{CF,KA,A} = \frac{m_{KA}}{t_{Beprobung}} \cdot c_{CF,KA}$	$\frac{kg\ CF}{h}$
E-Abscheider-reststoff	Erfassung des entstehenden E-Abscheiderreststoff m_{EAR} während des Versuchs	$\dot{m}_{CF,EAR,A} = \frac{m_{EAR}}{t_{Beprobung}} \cdot c_{CF,EAR}$	$\frac{kg\ CF}{h}$
Staub Kamin	Ermittlung über Abgasvolumenstrom und Staubkonzentration am Kamin	$\dot{m}_{CF,Kamin,A} = \dot{V}_{Abgas} \cdot c_{Staub} \cdot c_{CF,Staub}$	$\frac{kg\ CF}{h}$

In der Sonderabfallverbrennungsanlage wurde folgendermaßen bei der Beprobung vorgegangen. Die entstehende Schlacke wird mittels Kratzkette aus dem Nassentschlacker direkt in eine Mulde ausgetragen. Die Mulde wurde stündlich gewechselt und verwogen. Bei Entleerung der Mulde wurde die Schlacke möglichst flach zu einem Probenahmeteppich verteilt. Daraus wurde an jeweils mindestens 16 unterschiedlichen Stellen eine Probe von etwa 90 l gewonnen und dann analog zur Vorgehensweise in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage behandelt (Anhang A.7).

Die Kesselaschen wurden für den 1. Zug separat und für den 2./3. Zug gemeinsam abgeschieden. Die Beprobung erfolgte nach Versuchsbeginn alle drei Stunden (11:30 Uhr, 14:30 Uhr, 17:30 Uhr) Der Austrag der Aschen erfolgt in verschließbare Behälter. Diese

wurden jeweils nach 3 h ausgetauscht und verwogen. Im Normalbetrieb erfolgt die Rückführung dieser Aschen in den Feuerungsraum. Während der *Zugabe von CF* erfolgte dies nicht. Zur Erfassung möglichst aller entstandenen Kesselaschen wurde das Klopfwerk etwa 20 min vor Austausch der Behälter gestartet. Die Beprobung wurde mittels einer Probenahmelanze für Schüttgut durchgeführt (Abbildung 43).

Der Sprühtrocknerreststoff wird am unteren Ende des Sprühtrockners ausgetragen und in einem BigBag gesammelt. Aufgrund des geringen Aufkommens wurde dieser Rückstand über den gesamten Versuchszeitraum gesammelt und nach Versuchsende gewogen und beprobt.

Der Elektroabscheider wird während des Betriebes regelmäßig abgereinigt. Der E-Abscheiderreststoff wird dann über ein geschlossenes System in Lagersilos transportiert. Über den Versuchszeitraum wurde über die Notabsackung ausgetragen, da lediglich so eine Beprobung realisierbar war. Alle Bigbags wurden verwogen und mittels Lanze beprobt.

Die Proben der Wäscherwässer wurden an den Betriebsprobenahmestellen entnommen. Die Beprobung wurde vor der Neutralisation an insgesamt vier Stellen (Quenche, 1. Füllkörperkolonne, 2. Füllkörperkolonne und Ringjetstufe) durchgeführt. Pro Messstelle wurden alle 3 h jeweils 2x 1 L entnommen.



Abbildung 43: Entleerung der Schlackemulde (links), Wechsel eines Kesselaschebehälters (mittig), Beprobung eines Bigbags mit E-Abscheiderreststoff (rechts).

Das im Flugstromverfahren eingesetzte aktivkohlehaltige Additiv wird im Gewebefilter abgeschieden. Die mittlere Austauschdauer liegt bei etwa 30 h. Pro Stunde werden etwa 10 kg Additiv ersetzt. Die ausgeschleuste Menge wird für die betriebsinterne Analytik beprobt und konnte auch für die Faseranalytik genutzt werden.

Der Staubgehalt wurde an den insgesamt drei Stellen Kesselende, nach dem Wäscher und am Reingaskamin bestimmt (Abbildung 44).

Am Kesselende erfolgte die Beprobung in der Einschnürung des Kessels im Übergang zum Sprühtrockner. Die Strömungsbedingungen waren aus diesem Grund nicht optimal. Es gab

auch lediglich eine Messachse. Es wurde die Kernströmung mittels Staudrucksonde ermittelt und an dieser Stelle eine Punktmessung durchgeführt. Die Probenahmedauer lag bei jeweils 30 min.

Die Messungen an den Stellen nach Wäscher und am Reingaskamin wurden durch das KIT ITC nach VDI 2066 durchgeführt. Die Messungen erfolgten jeweils als Punktmessung. Die Probenahmedauer betrug jeweils 120 min.

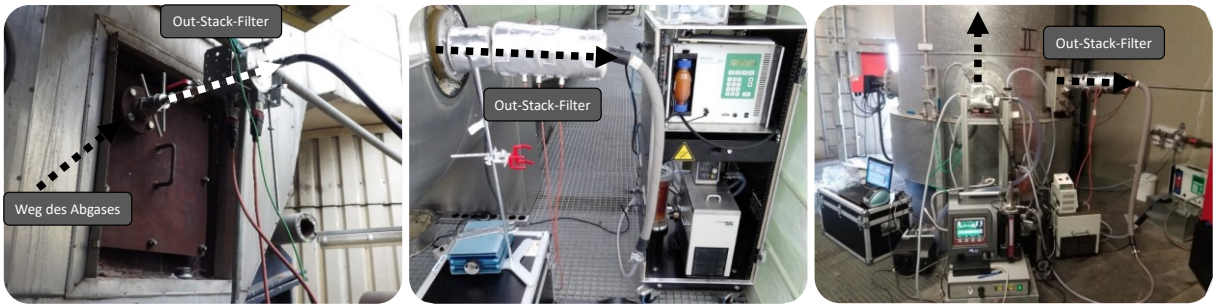


Abbildung 44: Bestimmung des Staubgehaltes am Kesselende, nach Wäscher und am Reingaskamin: Aufbau der beheizten Messsonde und Out-Stack-Filter (links); Aufbau der beheizten Messsonde und Out-Stack-Filter nach Abgaswäscher (mittig); Aufbau der beheizten Messung mit Messsonde und Out-Stack-Filter am Reingaskamin (rechts).

4.2.2.3 Zementofenanlage

In der Zementofenanlage sollte der Einsatz von CFA sowohl über Ofenbrenner als auch Ofeneinlauf erprobt werden. Über diese Art der Aufgabe verfügt die Großzahl der deutschen Zementofenanlagen. Die Anforderungen der beiden Aufgabestellen unterscheiden sich in der notwendigen Vorbereitung der CFA. Die Aufgabe über den Ofenbrenner benötigt 2D Geometrie mit einer Kantenlänge unter 30 mm. Über den Ofeneinlauf können Abfälle mit Abmessungen bis 1,5 m eingebracht werden. Die Untersuchungen erfolgten in zwei unterschiedlichen Zementofenanlagen. Es folgt daher die Beschreibung der beiden Anlagen und der jeweiligen Versuchskampagne.

4.2.2.3.1 Aufgabe über den Ofeneinlauf

Die Zementofenanlage Lengfurt entspricht einer typischen Ofenanlage mit Drehrohrofen und zweisträngigem und vierstufigen Zyklonvorwämer. Die Klinkerkapazität liegt bei 3.000 Mg/d. Der Drehrohrofen hat eine Länge von 78 m und einen Innendurchmesser von 4 m. Neben Primärbrennstoffen wie Kohlenstaub werden abfallstämmige Brennstoffe eingesetzt. Nach Sinterung fällt der hergestellte Klinker in einen Vorschubrostkühler. Die Klinkerbetthöhe liegt bei etwa 50 cm. Am Ende wird der Klinker mittels Walzenbrecher mit einer Spaltweite von etwa 50 bis 100 mm gebrochen. Im Austrag fällt der Klinker durch einen starren Rost mit einer Stegweite von 10 cm. Grobteile werden hier zurückgehalten und können entnommen werden.

Das entstehende Abgas wird durch den Zyklonvorwärmer und je nach Betriebsweise durch die Rohmühle geleitet. Zur Staubabscheidung wird ein Gewebefilter genutzt. Anschließend werden Stickoxide mittels Selektiver Katalytischer Reduktion (SCR) gemindert. Der Aufbau der Anlage und die Probenahmestellen sind in Abbildung 45 zu sehen.

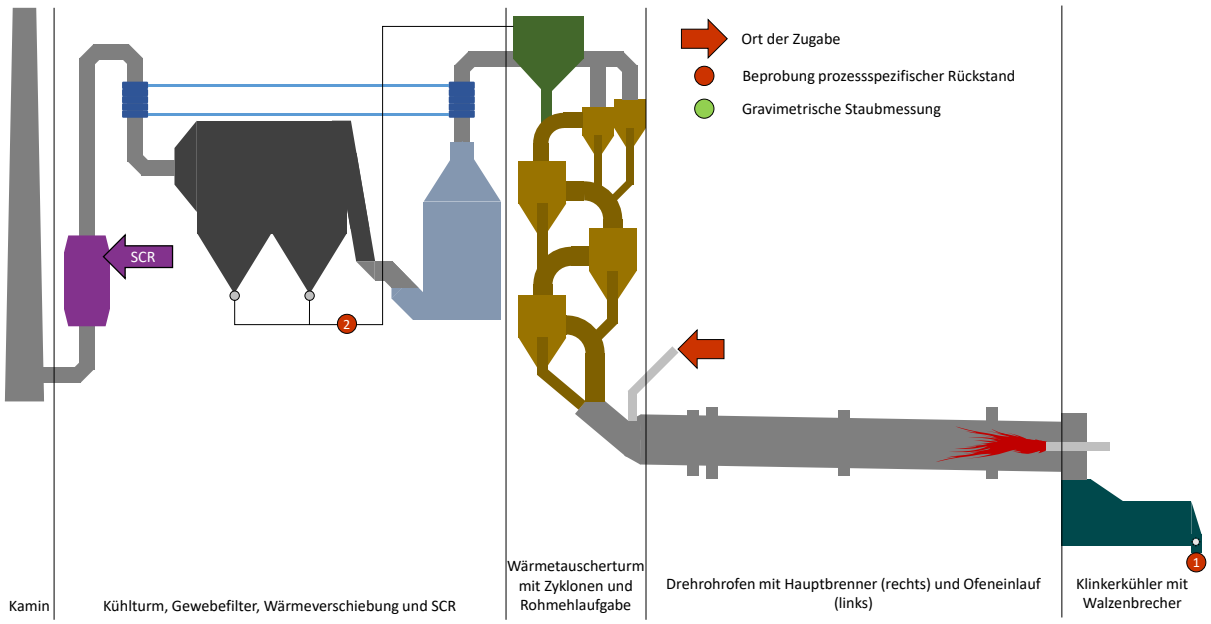


Abbildung 45: Schema der Zementofenanlage Lengfurt im Direktbetrieb mit Angaben zum Ort der Zugabe des Prepregmaterials und den beprobten prozessspezifischen Rückständen (1 Klinker, 2 Filterstaub).

Der Versuch wurde als Vorversuch durchgeführt. Die Rollen Prepregmaterial hatten etwa die Abmessungen 60 cm, 40 cm und 25 cm (Höhe, äußerer und innerer Durchmesser). Zum Erproben der Aufgabe wurde eine Rolle über einen Bypass der Altreifenzugabe (gemeinsam mit einer Metallfelge als Tracer) aufgegeben. Es sollte geprüft werden, ob die Verweilzeit von etwa 40 bis 45 min ausreicht, um die aufgegebene Prepregrolle zu verbrennen. Während des Versuchs wurde der Gewebefilterstaub beprobt und der Klinker optisch beurteilt.



Abbildung 46: Zwei Rollen des eingesetzten Prepregmaterials (links) und Beprobung des Gewebefilterstaubs (rechts).

4.2.2.3.1 Aufgabe über den Ofenbrenner

Die Zementofenanlage Paderborn ist eine Drehrohrofenanlage mit einem fünfstufigem, einsträngigem Zyklonvorwämer (auch Wärmetauscherturm, WT-Turm). Das Werk besitzt eine genehmigte Klinkerkapazität von 1.250 Mg/d und ist daher im Vergleich zu Lengfurt ein deutlich kleineres Werk. Neben Kohlestaub (ca. 2,5 - 4 Mg/h) werden Altreifen/-kunststoffe (ca. 2 Mg/h), Kunststoffe/EBS (ca. 3 - 3,4 Mg/h) und Tiermehl (0,3 - 0,5 Mg/h) eingesetzt. Das Rohmehl wird zwischen der ersten und zweiten Zyklonstufe des Wärmetauscherturms aufgegeben. Auf der untersten Stufe des WT-Turms besitzt das Material eine Temperatur von etwa 850 °C und wird nun als Heißmehl bezeichnet. Zusätzlich werden an dieser Stelle Stickoxide durch die Eindüsung eines Harnstoffgemischs reduziert. Im Drehrohrofen wird das Material zu Klinker gesintert. Nach Ofenauslauf fällt der Klinker in einen Schubrostkühler und das entstehende Abgas wird im Gegenstrom durch die gesamte Anlage geführt. Im Direktbetrieb erfolgt die Kühlung nach WT-Turm im Verdampfungskühler. Die Entstaubung erfolgt in einem Gewebefilter. Nach Entstaubung wird das gereinigte Abgas über den Kamin abgeleitet.

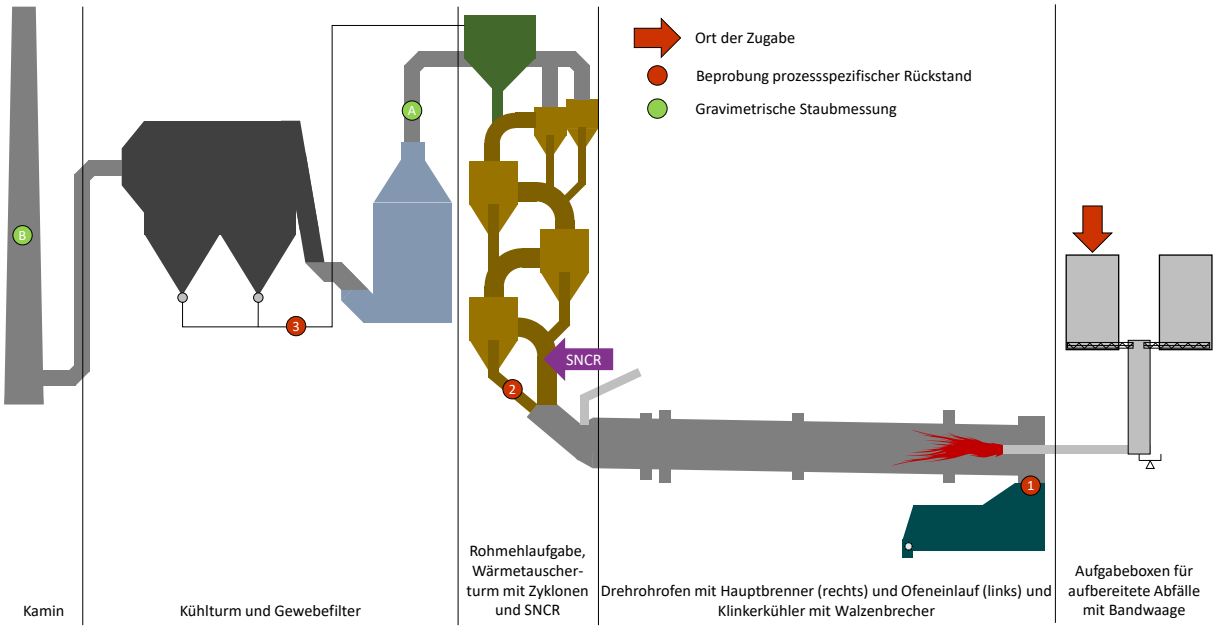


Abbildung 47: Schema der Zementofenanlage Paderborn im Direktbetrieb mit Angaben zum Ort der Zugabe des CF-Fluff und den beprobten prozessspezifischen Rückstanden (1 Klinker, 2 Heißmehl, 3 Filterstaub) und der gravimetrischen Staubmessungen (A nach WT-Turm, B Reingaskamin).

Um den Verbleib der CF zu charakterisieren sind daher neben dem Hauptprodukt Zementklinker insbesondere der Filterstaub bzw. das Rohmehl zu charakterisieren. Zum weiteren Verständnis des Verhaltens von CF wurden Beprobungen des Heißmehls und

Rohgases durchgeführt. Der grundlegende Aufbau der Anlage und die im weiteren Verlauf vorgestellten Probenahmestellen sind in Abbildung 47 dargestellt.

Die Versuchskampagne mit Aufgabe über den Ofenbrenner umfasste im Gegensatz zum Versuch mit der Aufgabe über den Ofeneinlauf alle drei Versuchszeiträume. Zum Vergleich der einzelnen Versuchszeiträume wurden verschiedene Prozesstemperaturen, der Sauerstoffgehalt nach Filter und die aufgegebenen Inputmassenströme im Prozessleitsystem erfasst. Zudem kann die Energiebilanz zur Herstellung des Klinkers hinzugezogen werden. Für die Herstellung des Klinkers werden die eingesetzten Brennstoffe mit ihren jeweiligen Heizwerten berücksichtigt Gleichung *(19)*.

$$W_{Klinker} = \frac{\sum \dot{m}_{Brennstoffe} \cdot H_{u,Brennstoffe}}{\dot{m}_{Klinker}} \qquad \textbf{(18)}$$

Als CFA wurde lediglich die Abfallart C CF-Fluff eingesetzt. Das Material wurde in insgesamt 19 BigBags gelagert und angeliefert. Die Aufgabe erfolgte gemeinsam mit dem aufbereiteten EBS-Fluff. Am Standort ist die Aufgabe von aufbereitetem Fluff über zwei Brennstoffboxen möglich. Das Material wird in einem Vorlagebunker dosiert und mittels Schnecke auf eine Bandwaage gefördert. Aufgrund des geringen Materialstroms von C CF-Fluff mussten beide Schnecken parallel betrieben werden. Die Bandwaage erfasst lediglich das Gesamtgewicht. Ziel war es etwa 100 kg CF/h einzustellen. Nach Abschätzung sollten daher etwa zwei Bigbags

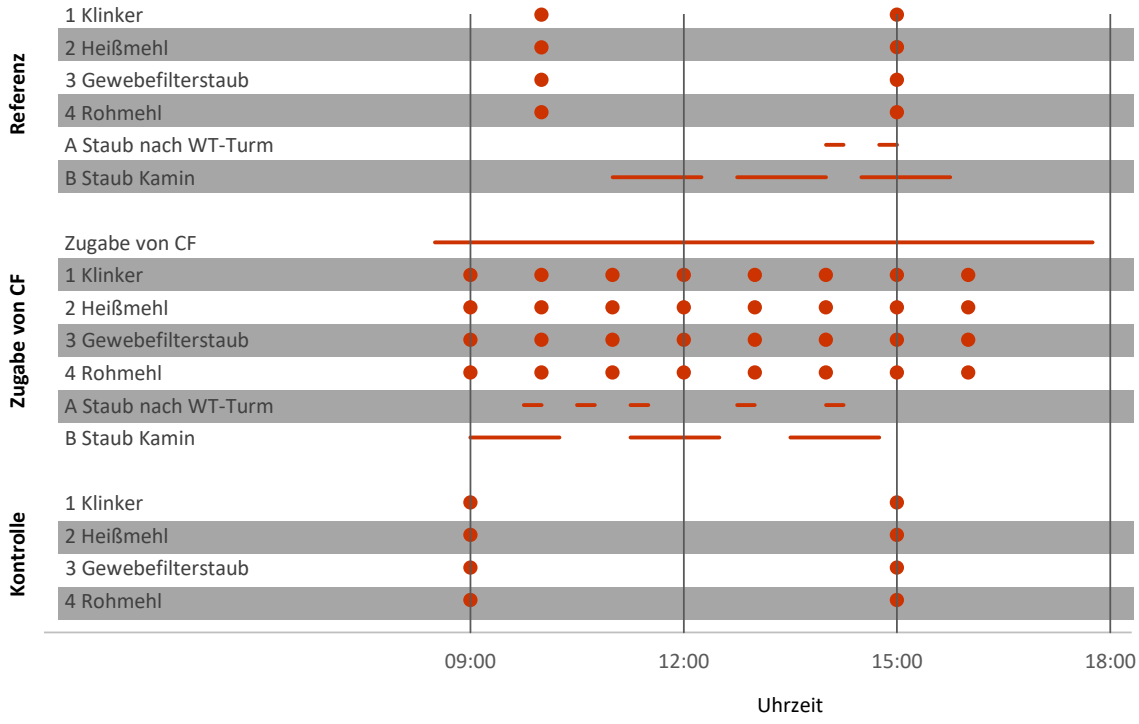


Abbildung 48: Probenahmeplan für die drei Versuchszeiträume während der Kampagne mit Zugabe über den Ofenbrenner in der Zementofenanlage Paderborn.

pro Stunde zugegeben werden. Die Geschwindigkeit der Förderschnecken wurde manuell eingestellt.

Abbildung 48 zeigt die Beprobungszeiten für die prozessspezifischen Rückstände und die Sammelzeiten für die durchgeführten gravimetrischen Staubmessungen nach WT-Turm und am Reingaskamin.

Eine Bilanzierung der Zementofenanlage ist stark eingeschränkt. Im Prozessleitsystem werden lediglich die eingesetzten Brennstoffe und das aufgegebene Rohmehl aufgenommen. Der entstehende Klinker und Filterstaub kann daher nur abgeschätzt werden. Der resultierende Massenstrom an Klinker wird über den aus den Jahresbilanzen (2016 bis 2020) abgeleiteten Klinkerfaktor mit 0,6645 Mg Klinker/Mg Rohmehl berechnet. In der Literatur wird meist der Faktor 0,63 [225] angegeben. Analog dazu wird für die Bewertung des Heißmehls der Faktor 0,8 Mg Heißmehl/Mg Rohmehl [225] zum Abbilden der Entsäuerung herangezogen. Der entstehende Filterstaub wird über die Staubprobenahme nach WT-Turm bzw. vor Gewebefilter berechnet. Die Zugabe des Fluffs erfolgte mittels zweier Förderschnecken auf eine gemeinsame Bandwaage. Zur Ermittlung des Anteils des carbonfaserhaltigen Fluffs wurden die aufgenommenen Frequenzen der Antriebsmotoren ($f_{Box\,1}$ und $f_{Box\,2}$) herangezogen und ins Verhältnis gesetzt. Tabelle 11 zeigt die Vorgehensweise für den jeweiligen Rückstand zur Ermittlung der Wiederfindungsrate.

Die Wiederfindungsrate für die Zementofenanlage berechnet sich dann nach Gleichung *(19)*.

$$WFR_{ZOA} = \frac{(w_{CF,RM}+w_{CF,K}+w_{CF,FS}+w_{CF,RK})}{w_{CF,A}} \qquad \textbf{(19)}$$

Zur Beprobung der festen Rückstände wurden die Betriebsprobenahmestellen genutzt (Abbildung 49). Während der Versuchszeiträume *Referenz* und *Kontrolle* wurde jeweils eine Schichtprobe (Früh- und Spätschicht) gewonnen. Während der *Zugabe von CF* wurde stündlich eine Beprobung durchgeführt. Aus den gewonnen Einzelproben wurde durch Vereinigung eine Mischprobe erstellt.

Nach Klinkerkühler gibt es die Möglichkeit eine automatische Beprobung durchzuführen. Üblicherweise wird die Probe direkt klassiert und zur betriebsüblichen Beurteilung des Klinkers nur eine Kornklasse analysiert. Es wurde auf die Klassierung verzichtet und jeweils eine Probe von etwa 5 L gewonnen. Das Heißmehl kann mit einer Probenahmelanze an der untersten Zyklonstufe gewonnen werden. Das Heißmehl hat eine Temperatur von etwa 800 °C, so dass es mit aufgelegtem Deckel abgekühlt wurde. Übliche Probenahmemenge ist etwa 500 mL. Der Filterstaub wird dem Rohmehl wieder zugegeben. Zur Beprobung wurde der Wartungszugang des Filters genutzt. Das Rohmehl wird an der obersten Zyklonstufe

aufgegeben. Im Senkrechtförderer des Rohmehls gibt es die Möglichkeit, eine Probe zu gewinnen.

Tabelle 11: Vorgehensweise zur Bestimmung der Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne in der Zementofenanlage mit Zugabe über den Ofenbrenner (Werte werden pro Mg hergestellten Klinker bezogen).

Strom	Bestimmung	Berechnung	Einheit
Brennstoffe	Erfassung des aktuellen Massenstroms im PLS	$\dot{m}_{Kohle}, \dot{m}_{Reifen}, \dot{m}_{Tiermehl}, \dot{m}_{PU}, \dot{m}_{Schweröl}$	$\frac{kg}{h}$
Fluff	Erfassung des aktuellen Massenstroms über den Ofenbrenner im PLS	$\dot{m}_{Fluff}$	$\frac{kg}{h}$
Rohmehl	Erfassung des aktuellen Massenstroms in den WT-Turm im PLS	$\dot{m}_{Rohmehl}$	$\frac{kg}{h}$
Klinker	Heranziehen des Klinkerfaktors 0,6645 Mg Klinker/Mg Roh mehl	$\dot{m}_{Klinker} = \dot{m}_{Rohmehl} \cdot 0{,}6645$	$\frac{kg}{h}$
Brennstoff gesamt		$\dot{m}_{BS} = \frac{\frac{1}{n} \cdot \sum_1^n m_i}{\dot{m}_{Klinker}}$	$\frac{Mg_{BS}}{Mg_{Klinker}}$
CF im Input	Abschätzung der CF Box über die angesetzte Frequenz der Förderschneckenmotoren	$w_{CF,A} = \frac{\dot{m}_{Fluff} \cdot \frac{1}{n} \cdot \sum_1^n \frac{f_{Box\,1,i}}{f_{Box\,1,i} + f_{Box\,2,i}} \cdot c_{CF,Fluff}}{\dot{m}_{Klinker}}$	$\frac{kg_{CF}}{Mg_{Klinker}}$
CF Rohmehl	Heranziehen des Klinkerfaktors 0,6645 Mg Klinker/Mg Roh mehl	$w_{CF,RM} = \frac{1000}{0{,}6645} \cdot c_{CF,Rohmehl}$	$\frac{kg_{CF}}{Mg_{Klinker}}$
CF Heißmehl	Heranziehen des Faktors 0,8 Mg Heißmehl/Mg Rohm ehl	$w_{CF,HM} = \frac{1000}{0{,}8} \cdot c_{CF,Heißmehl}$	$\frac{kg_{CF}}{Mg_{Klinker}}$
CF Klinker		$w_{CF,K} = \frac{1000}{1} \cdot c_{CF,Klinker}$	$\frac{kg_{CF}}{Mg_{Klinker}}$
CF Filterstaub	Ermittlung über Abgasvolumenstrom und Staubkonzentration am Kamin	$w_{CF,FS} = \frac{\dot{V}_{Abgas}, WT \cdot c_{Staub,WT} \cdot c_{CF,Staub,WT}}{\dot{m}_{Klinker}}$	$\frac{kg_{CF}}{Mg_{Klinker}}$
Staub Kamin	Ermittlung über Abgasvolumenstrom und Staubkonzentration am Kamin	$w_{CF,RK} = \frac{\dot{V}_{Abgas,Kamin} \cdot c_{Staub,Kamin} \cdot c_{CF,Staub,Kamin}}{\dot{m}_{Klinker}}$	$\frac{kg_{CF}}{Mg_{Klinker}}$



Abbildung 49: Probenahmestelle des Klinkers, des Heißmehls auf der untersten Zyklonstufe, des Rohmehls und des Filterstaubs (von links nach rechts).

An zwei Stellen wurde die Staubkonzentration durch das Forschungsinstitut der Zementindustrie (VDZ) ermittelt. Die Messungen wurden im Rohgas zwischen Wärmetauscherturm und Gewebefilter sowie im Reingas an der Emissionsmessstelle am Kamin durchgeführt (Abbildung 51).

Die Rohgas-Staubmessungen erfolgten mittels einer isokinetischen Probenahme. Der Staub wurde in einem Filterschlauch gesammelt, der in einem beheizten Out-Stack-Filter (Bauart Ströhlein) installiert war. Die Absaugdauer war jeweils 12 Minuten. Die Abgaszusammensetzung (O_2, CO_2, CO, NO_x) wurde mit einem Testo 350 analysiert. Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde ein Teilvolumenstrom über Absorptionsröhrchen abgezogen. Am Reingaskamin wurde eine Emissionsmessung nach DIN EN 13284 durchgeführt. Absaugdauer war jeweils 2 h.

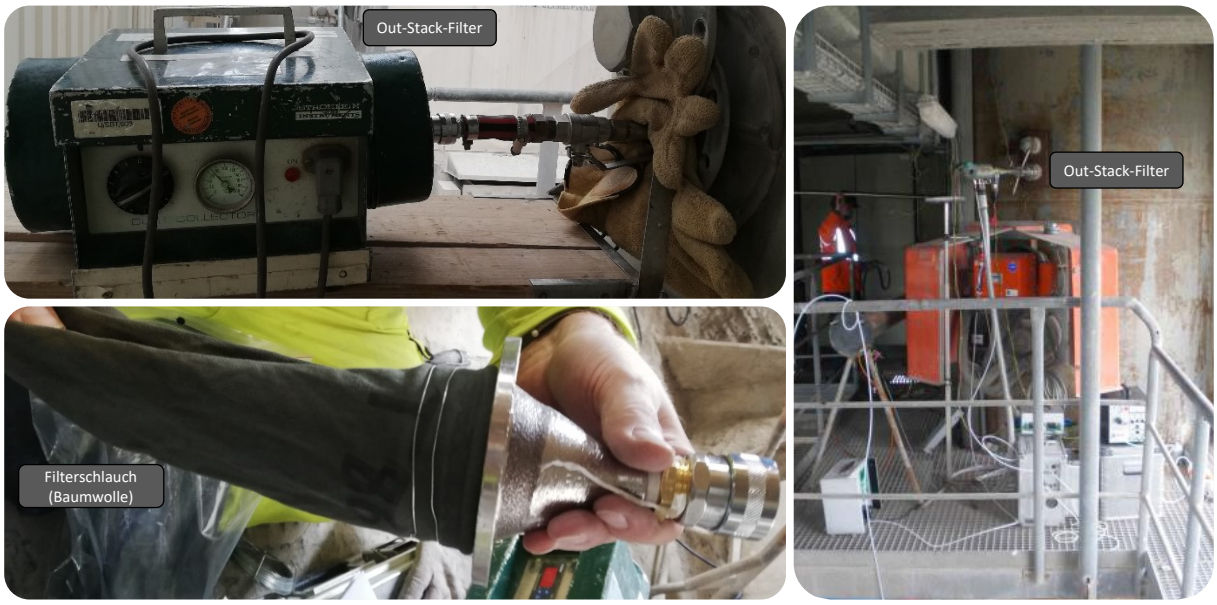


Abbildung 50: Bestimmung des Staubgehaltes im Rohgas zwischen Wärmetauscherturm und Gewebefilter und am Reingaskamin: Einsatz eines beheizten Out-Stack-Filter (Bauart Ströhlein) (links, oben) und Ansicht eines textilen Filterschlauchs aus Baumwolle (links, unten); Ansicht des Aufbaus mit Out-Stack-Filter am Kamin (rechts).

4.2.2.4 Niederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung

Die AlzChem Trostberg GmbH betreibt am Standort Hart zwei Öfen zur Calciumcarbidherstellung. Die Jahresproduktion liegt bei etwa 120 bis 140 Tsd. Mg. Die Versuchskampagne wurde am Ofen 1 durchgeführt. Am Ofen 1 werden pro Tag etwa 240 bis 250 Mg Carbid hergestellt. Zudem entsteht pro Stunde etwa 4.800 m³/h (i.N.) Carbidofengas (Zusammensetzung etwa 68 Vol.-% CO, 24 Vol.-% H_2, Rest N_2 und organische Komponenten). Abbildung 51 zeigt den Aufbau der Anlage. Die maximale Leistung des Ofens liegt bei 50 MW, üblicherweise wird dieser jedoch bei 32 bis 33 MW betrieben. Der Abstich an Ofen 1 erfolgt an zwei Seiten. Pro Abstich werden etwa 5 Mg Carbid entnommen und in 3 bis 4 Kokillen abgefüllt. Das Calciumcarbid kühlt zunächst offen für etwa 30 h bis auf eine Temperatur von etwa 200 °C in der benachbarten Halle ab. Anschließend wird das Calciumcarbid auf eine Körnung von etwa 200 mm gebrochen, in Transportflaschen (etwa 24 - 25 Kokillen pro Flasche) verpackt und zur weiteren Verarbeitung transportiert.

Das entstehende Carbidofengas wird an zwei Stellen des Ofendeckels abgezogen. Die Steuerung erfolgt über die Druckverhältnisse im Reaktor. Zielwert ist ein leichter Unterdruck von 0,5 mbar im Reaktor. Die Staubbeladung des Gases liegt je nach Ofenleistung zwischen 70 bis 100 g/m³ (i.N., tr.). Die Entstaubung erfolgt mittels Heißgasfilterkerzen. Der sogenannte unverbrannte Ofenstaub (UVO-Staub) wird unten abgezogen, mit Wasser versetzt und zum sogenannten KOKA-Granulat (Produktname) agglomeriert und extern verwertet. Das entstaubte Carbidofengas wird für eine stoffliche Verwertung als Synthesegas weiter aufgereinigt.

Der notwendige Abschluss des Ofens erfolgt zum einen durch die Rohstoffschüttung und zum anderen über mit Wasser gestaute Absperrtassen im Bereich des Gaswegs. Die Absperrtassen werden mit Kreislaufwasser versorgt. Pro Stunde werden etwa 10 % des Kreislaufwassers ausgeschleust und zweistufig gereinigt. Die erste Stufe ist ein Sedimentationsbecken, in dem der Schrägklärerreststoff absinkt. In der zweiten Stufe erfolgt eine Reinigung mittels Bandvlies.

Neben dem Carbidofengas entstehen am Standort noch verschiedene Abluftströme durch Erfassung der Umgebungsluft bei staubenden Tätigkeiten. Oberhalb der Abstichstellen wird über Hauben die sogenannte Schwadenabluft erfasst. Periodisch abhängig durch den Abstich kommt es zu wechselnden Staubbeladungen. Die Schwadenabluft von Ofen 1 wird gemeinsam mit der Schwadenabluft des zweiten Ofens und weiteren Ablüften in einem Gewebefilter entstaubt. Der entstehende Staub ist das sogenannte Kalkkompaktat.

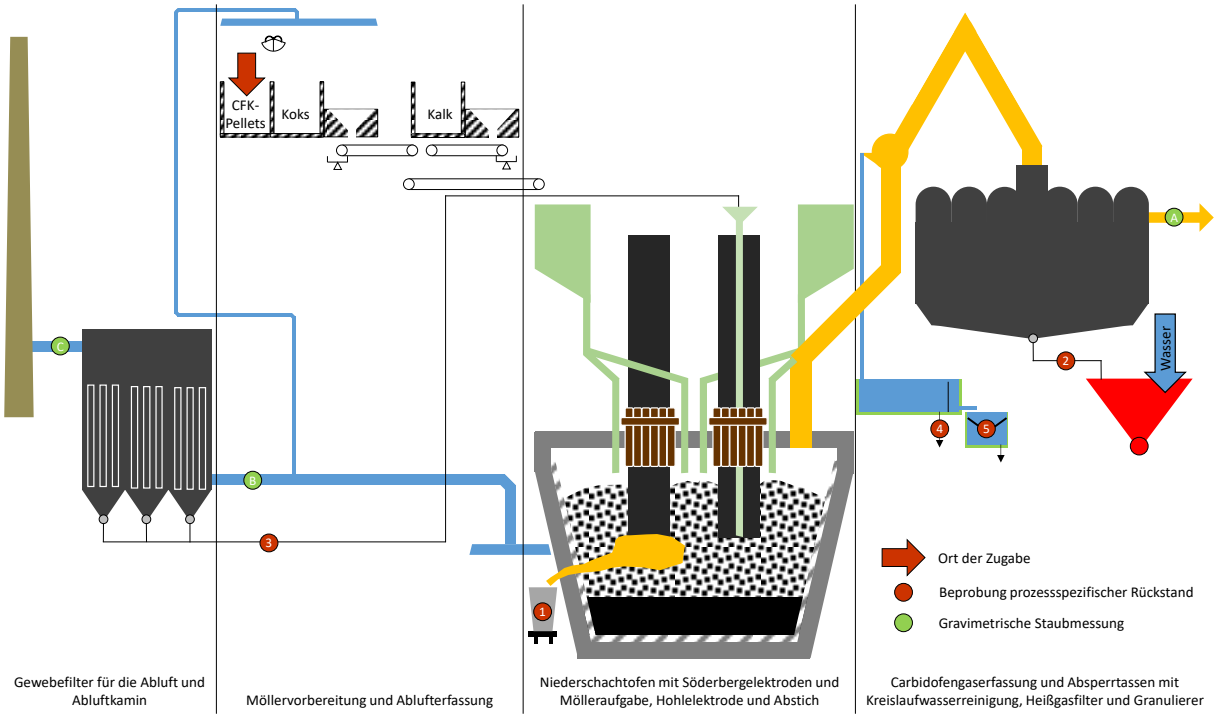


Abbildung 51: **Schema des Niederschachtofens zur Calciumcarbidherstellung mit Angaben zum Ort der Zugabe der CFK-Pellets, zu den Probenahmestellen der prozessspezifischen Rückstande (1 Calciumcarbid, 2 UVO-Staub, 3 Kalkkompaktat, 4 Schrägklärerreststoff, 5 Bandvlies) und der gravimetrischen Staubmessungen (A Carbidofengas nach Heißgasfilter, B Schwadenabluft vor Filter, C Schwadenabluft nach Filter).**

Potenzielle Austragspfade für CF sind daher neben dem Hauptprodukt Calciumcarbid die prozessspezifischen UVO-Staub, Kalkkompaktat und die Rückstände aus der Abwasserreinigung. Weitere Beprobungen wie im Abgas können das Verhalten von CF im Prozess weiter charakterisieren. Abbildung 51 zeigt die Anlage, ihre Komponenten und die im weiteren Verlauf vorgestellten Probenahmestellen.

Die Zugabe von CFA erfolgte in zwei Stufen. Die CFA werden vor Zugabe zur Möllermischung hinzugefügt. Die Rohstoffe wie Branntkalk, Steinkohlenteerpech, Steinkohlekoks etc. werden auf einen Massenstrom eingestellt und vorgemischt. Als CFA wurde lediglich die Abfallart D (CFK-Pellets) eingesetzt. Aufgrund des geringen Massenstroms der CFK-Pellets konnte die Bandwaage nicht zur Wägung genutzt werden, es musste eine Vormischung mit weiteren Schwarzstoffen im Bunkerbereich stattfinden. Die erste Dosierung von etwa 1 Mg CF/d wurde testweise durchgeführt, um über ein begleitendes Monitoring des UVO-Staubs potenzielle Emissionen an WHO-Fasern auszuschließen. In einer zweiten Stufe wurden etwa 7 Ma.-% des Schwarzstoffs durch CFK-Pellets ersetzt. Der Zeitplan mit den Zugabemengen ist in Abbildung 52 dargestellt.

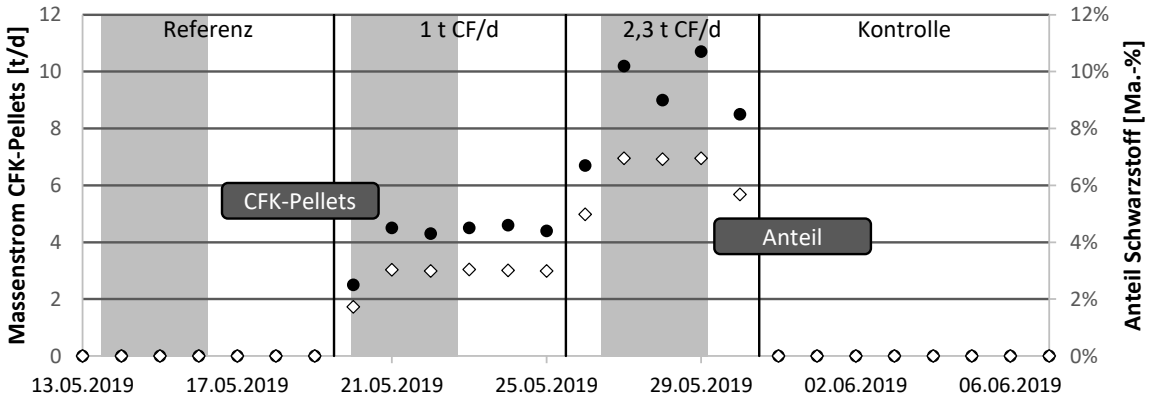


Abbildung 52: Zeitplan der Versuchskampagne mit Übersicht zur Zugabe der CFK-Pellets in den beiden Zugabezeiträumen 1 Mg CF/d und 2,3 Mg CF/d und Kennzeichnung der Tage mit messtechnischer Begleitung zur Beprobung des Carbidofengases und der Schwadenabluft (grau hinterlegt).

Die jeweiligen Versuchszeiträume wurden über mehrere Tage aufrecht gehalten. Die Beprobung der entstehenden festen Rückstände erfolgte durch die Betriebsmannschaft durchgehend wie in den folgenden Unterkapiteln beschrieben. Die entstehenden Gasströme wurden messtechnisch an jeweils drei Tagen des jeweiligen Versuchszeitraumes erfasst. Zeitpunkt und Vorgehensweise der jeweiligen Beprobungen sind in Abbildung 53 zu sehen.

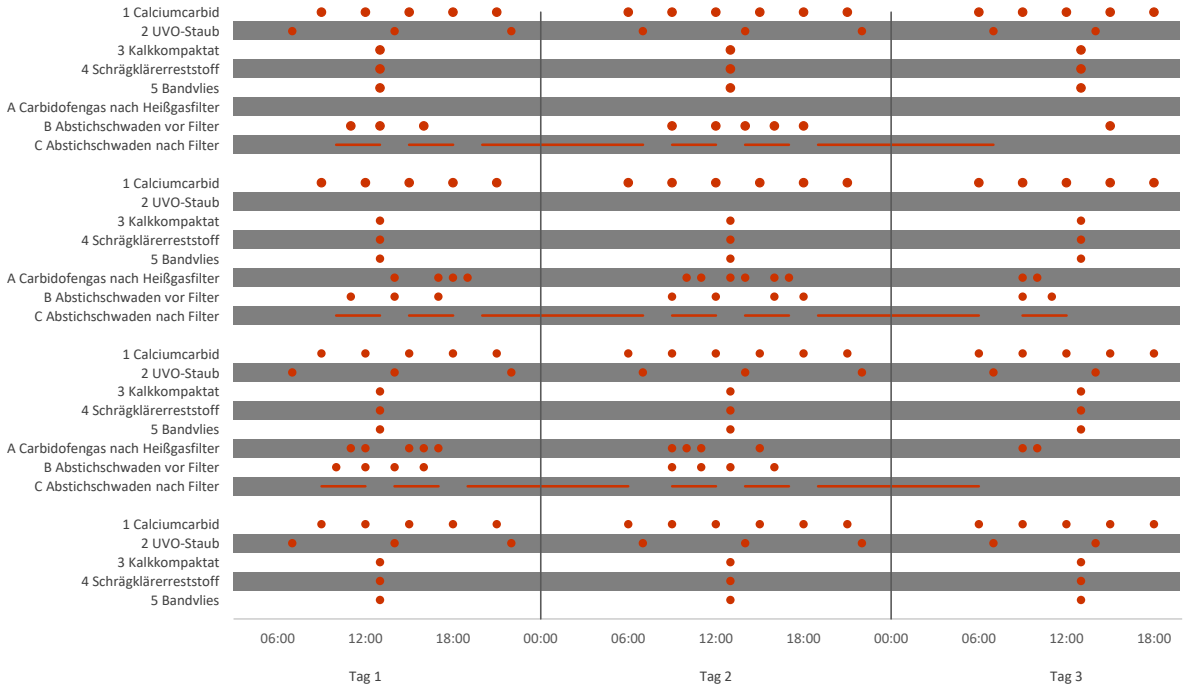


Abbildung 53: Probenahmeplan für die drei Versuchszeiträume während der Kampagne im Niederschachtofen für die Herstellung von Calciumcarbid.

Zur Beurteilung des Betriebes können verschiedene Parameter wie Zusammensetzung des Carbidofengases, Prozesstemperaturen, elektrische Prozessdaten, Kühl- und

Sperrwassermengen, spezifischer Stromeinsatz pro Mg Carbid oder Carbidgehalt herangezogen werden.

Zudem wird zur Prozessbewertung eine Massenbilanz des jeweiligen Versuchszeitraumes aufgestellt. Die entstehenden Produktströme werden täglich ermittelt. Durch Vergleich der ein- und ausgehenden Ströme wird die Wiederfindungsrate berechnet (siehe Gleichung *(20)* und Tabelle 12).

$$WFR_{NSO} = \frac{(w_{CF,CaC_2} + w_{CF,UVO} + w_{CF,KK} + w_{CF,Kamin} + w_{CF,Carbidgas})}{w_{CF,P}} \quad \textbf{(20)}$$

Nach Abkühlung in den offenen Kokillen wird das Calciumcarbid gebrochen und für den Weitertransport vorbereitet. Zur betriebsinternen Prozessbewertung wird das Förderband automatisch mittels Crossbeltsampler beprobt. Während der Versuchskampagne wurden die Anzahl und Menge dieser Probe auf insgesamt mindestens drei Proben der beiden Tagschichten erhöht. Das Körnungsband dieser Teilproben liegt bei 0 - 50 mm. Zur besseren Probenteilung wird die Teilprobe nochmals auf eine Korngröße von 0 - 20 mm zerkleinert. Anschließend wird das Material bei 2 mm gesiebt. Für die Prozessbewertung wird das Grobgut zur Laborprobe verengt. Für die Faseranalytik wurde das Feingut < 2 mm betrachtet. Die Einzelproben von jeweils 0,5 L der jeweiligen Versuchstage und Schichten wurden zum jeweiligen Versuchszeitraum zugeordnet und zur Mischprobe vereint.

Der im Heißgasfilter abgeschiedene UVO-Staub wird abhängig des Druckverlusts abgepulst und über eine Schleuse ausgetragen. Unter Wasserzugabe wird der UVO-Staub in einer Trommel granuliert. Um einen Einfluss der Granulierung zu vermeiden, wurden die Proben im Zulauf der Trommelzugabe gewonnen. Pro Schicht wurden jeweils zwei Einzelproben von je 1 L gewonnen. Diese wurden, zugeordnet zu den Versuchszeiträumen, zur Mischprobe vereinigt.

Die Ablüfte aus den einzelnen Betriebsstellen wie Zerkleinerungshalle, Bunker oder Abstich werden erfasst und gemeinsam mit der Abluft aus dem Bereich des zweiten Ofens gereinigt. Die Entstaubung erfolgt in zwei Stufen. Die Vorentstaubung ist ein Trägheitsabscheider und die zweite Stufe ist ein Gewebefilter mit Schlauchfiltern. Die Rückstände der beiden Entstaubungsstufen werden zusammengeführt und als Kalkkompaktat dem Prozess wieder zugeführt. Die Tageseinzelprobe von 1 L wurde direkt vor Abfüllung in die Mulde gewonnen und zu einer Mischprobe vereint.

Tabelle 12: Vorgehensweise zur Bestimmung der Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid (Werte werden pro Mg hergestelltes Calciumcarbid bezogen).

Strom	Bestimmung	Berechnung	Einheit
Branntkalk CaO	Erfassung der Bandwaage im PLS	$m_{Weißstoff}$	Mg
Schwarz-stoffe	Erfassung der Bandwaage im PLS	$m_{Schwarzstoff}$	Mg
CFK-Pellets	Erfassung der Bandwaage im PLS	$m_{CFKPellets}$	Mg
Carbid-ofengas	Ermittlung des Abgasvolumenstrom über Saugzugleistung und Gaszusammensetzung über FTIR	$m_{Carbidgas}$	Mg
Calcium-carbid	Erfassung der Kokillengewichte über Kranwaage	$m_{Calciumcarbid}$	Mg
UVO-Staub	Erfassung der Waage vor Granulierung im PLS	$m_{UVOStaub}$	Mg
Kalk-kompaktat	Rückwaage des Sammelbehälters	$m_{Kalkkompaktat}$	Mg
CF im Input	Erfassung der zugegebenen CF-Pellets ($m_{CFKPellets}$) über die Bandwaage im PLS	$w_{CF,P} = \frac{\frac{1}{n}\sum m_{CFKPellets} \cdot c_{CF,CFKPellets}}{\frac{1}{n}\sum m_{Calciumcarbid}}$	$\frac{kg\ CF}{Mg_{CaC_2}}$
Calcium-carbid	Berechnung	$w_{CF,CaC_2} = \frac{\frac{1}{n}\sum m_{Calciumcarbid} \cdot c_{CF,Calciumcarbid}}{\frac{1}{n}\sum m_{Calciumcarbid}}$	$\frac{kg\ CF}{Mg_{CaC_2}}$
UVO-Staub	Berechnung	$w_{CF,UVO} = \frac{\frac{1}{n}\sum m_{UVO-Staub} \cdot c_{CF,UVO-Staub}}{\frac{1}{n}\sum m_{Calciumcarbid}}$	$\frac{kg\ CF}{Mg_{CaC_2}}$
Kalk-kompaktat	Berechnung	$w_{CF,KK} = \frac{\frac{1}{n}\sum m_{Kalkkompaktat} \cdot c_{CF,Kalkkompaktat}}{\frac{1}{n}\sum m_{Calciumcarbid}}$	$\frac{kg\ CF}{Mg_{CaC_2}}$
Staub Carbidofengas	Ermittlung über Abgasvolumenstrom und Staubkonzentration am Kamin	$w_{CF,Carbidgas} = \frac{\dot{V}_{Carbidgas} \cdot c_{Staub} \cdot c_{CF,Staub}}{\frac{1}{n}\sum m_{Calciumcarbid}}$	$\frac{kg\ CF}{Mg_{CaC_2}}$
Staub Kamin	Ermittlung über Abgasvolumenstrom und Staubkonzentration am Kamin	$w_{CF,Kamin} = \frac{\dot{V}_{Abluft} \cdot c_{Staub} \cdot c_{CF,Staub}}{\frac{1}{n}\sum m_{Calciumcarbid}}$	$\frac{kg\ CF}{Mg_{CaC_2}}$

Die Rückstände der Reinigung des Kreislaufwassers fallen als Sedimentation im Schrägklärer und als beladenes Bandvlies an. Der entstehende Sumpf des Schrägklärers wird einmal pro

Schicht abgepumpt. Während des Abpumpens wurde aus dem Strom eine Teilprobe von 2 L gewonnen. Für jede Teilprobe wurde der Anteil an AFS ermittelt. Aus dem getrockneten Material wurde für den jeweiligen Versuchszeitraum eine Mischprobe aus den einzelnen Einzelproben gewonnen. Das Bandvlies wurde ebenfalls einmal pro Schicht beprobt. Dazu wurde jeweils ein Teilstück des beladenen Vlieses herausgeschnitten und verpackt. Zur Faseranalytik wurde es getrocknet und durch Ausstanzen eine Teilprobe gewonnen.



Abbildung 54: Probenahmestellen des UVO-Staubs, des Kalkkompaktats und der Abwasserreinigungsrückstände Bandvlies und Schrägklärersumpf (von links nach rechts).

An insgesamt drei Stellen (1x Carbidofengas und 2x Schwadenabluft) wurde die Staubkonzentration ermittelt und Proben für die weitere Faseranalytik gewonnen (Abbildung 55). Alle Messungen erfolgten in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2066.

Eine Messung im Rohgas vor Heißgasfilter war aufgrund der Zugänglichkeit und notwendigen Strömungsbedingungen nicht möglich. Es wurde daher ein Ofengasstrang nach Heißgasfilter beprobt. Der mittels beheizter Sonde abgezogene Teilstrom wurde zunächst über ein beheiztes Planfilterkopfgerät (Ø 45 mm) geführt. Anschließend wurde der Teilstrom durch mit Isopropanol gefüllte Waschflaschen (Temperatur etwa -15 °C) und ein Aktivkohlebett geführt. Dieser Aufbau war zum Schutz von Messkomponenten aufgrund die potenziell enthaltenen organischen Bestandteile notwendig. Eine Analyse der organischen Bestandteile erfolgte nicht. Die erforderlichen Angaben zu Temperatur, Gaszusammensetzung und Druck wurden tageweise aus dem Prozessleitsystem entnommen. Das Carbidofengas hat einen hohen Anteil an Kohlenmonoxid (etwa 68 Vol.-%) und Wasserstoff (etwa 24 Vol.-%). Es war daher kein Ein- und Ausbau der Messsonde möglich. Die Sonde wurde zwischen den Messungen entgegen der Gasströmung gedreht. Vor und nach jeder Messung erfolgte zusätzlich eine Spülung mit technischem Stickstoff. Die Dauer der Probenahme lag bei jeweils 30 min. Die beladenen Planfilter wurden bei 180 °C und 450 °C konditioniert und jeweils zurückgewogen. Die erhöhte Temperatur von 450 °C diente der Entfernung von auskondensierten organischen Bestandteilen und vereinfacht die Faseranalytik. Ein Angriff von potenziellen CF erfolgt bei dieser Temperatur nicht.

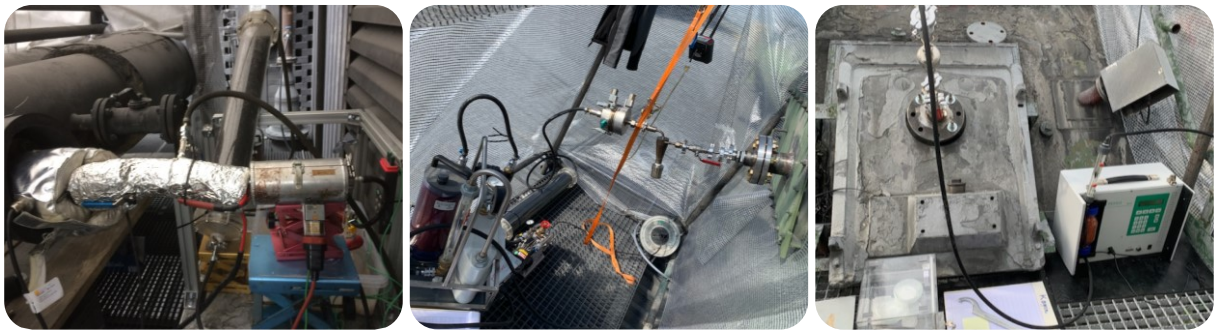


Abbildung 55: Bestimmung des Staubgehaltes im Carbidofengas nach Heißgasfiltration und in der Schwadenabluft: Aufbau der beheizten Messsonde und Planfilterkopfgerät im Carbidofengas nach Heißgasfiltration (links); Aufbau des Zyklonabscheiders und Planfilterkopfgerät in der Schwadenabluft (mittig), Aufbau der Messsonde und Planfilterkopfgerät nach Entstaubung der Schwadenabluft am Reingaskamin (rechts).

Die Beprobung der beiden Messstellen in der Schwadenabluft erfolgte durch das ITC des KIT und umfasste Messungen nach VDI 2066 vor und nach der Filteranlage. Aufgrund der je nach Abstichsituation vorkommenden hohen Staubkonzentration wurde im Rohgas dem 110 mm Planfilterkopfgerät ein Zyklonabscheider (laut Hersteller insbesondere zur Abscheidung von Partikel > 5 µm geeignet, keine eigene Ermittlung) vorgeschaltet. Die Probenahmedauer lag bei 30 min. Die Gaszusammensetzung entspricht der Umgebungsluft. Nach Filter erfolgten die Messungen mit einem 47 mm Planfiltergerät. Die Probenahmedauer lag bei vier Stunden bzw. über Nacht zwölf Stunden.

4.2.3 Ergebnisse

Es werden jeweils die Parameter zur Beurteilung der Prozessstabilität, die Vorbereitung der beprobten Rückstände, die Charakterisierung der Partikel im Abgas und die Ergebnisse der Faseranalytik beschrieben. Abschließend werden die Ergebnisse der Probenvorbereitung und Faseranalytik zu einer Bewertung mittels Massenbilanz kombiniert.

4.2.3.1 Siedlungsabfallverbrennungsanlage

Die Versuchskampagne in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage konnte wie geplant im Regelbetrieb durchgeführt werden. Es werden insgesamt drei Versuchszeiträume unterschieden.

Beurteilung der Prozessstabilität

Störungen der Anlagentechnik traten keine auf. Die Auswertung der Abfalldurchsätze ergaben für den Versuchszeitraum *Referenz* 9,14 Mg/h und für die *Zugabe von CF* 9,31 Mg/h. Der Gehalt an CF lag bei 0,74 Ma.-% des Abfallinputs während der *Zugabe von CF*. Die mittels Prozessleitsystem ermittelten Heizwerte ergaben Werte von 10.132 kJ/kg (*Referenz*) und 10.095 kJ/kg (*Zugabe von CF*). Zudem wurde die produzierte Dampfmenge, der

Sauerstoffgehalt am Kesselende und die Brennbetttemperatur in der Hauptbrandzone kontinuierlich erfasst. Abbildung 56 zeigt den Vergleich dieser Werte als Häufigkeitsverteilung der aufgetretenen Werte. Die Abweichungen sind insgesamt marginal und für den Feuerungsbetrieb typisch.

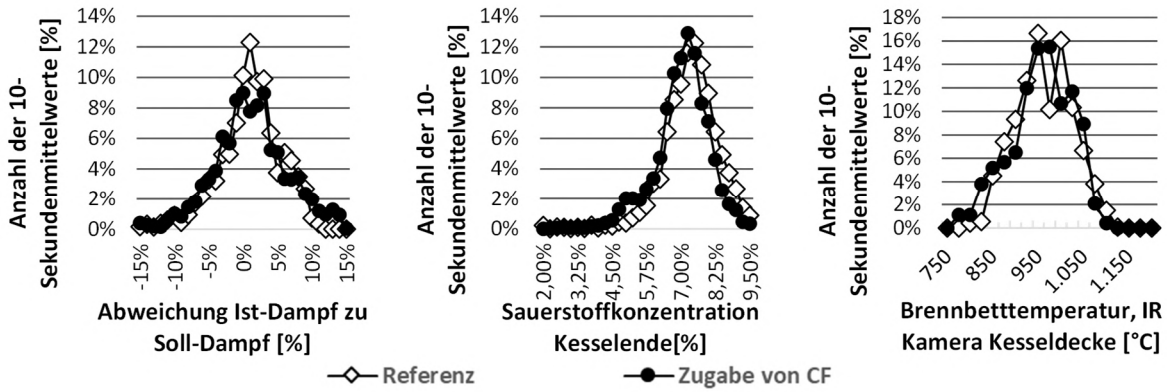


Abbildung 56: Vergleich der Versuchszeiträume *Referenz* und *Zugabe von CF* mit einer Häufigkeitsverteilung der prozentualen Abweichung der Ist-Dampfproduktion vom vorgegebenen Sollwert, einer Häufigkeitsverteilung des Sauerstoffgehaltes am Kesselende sowie einer Häufigkeitsverteilung der Brennbettoberflächentemperatur.

Analytik der prozessspezifischen Rückstände

Die prozessspezifischen Rückstände wurden wie zuvor festgelegt beprobt. Im Versuchszeitraum *Referenz* wurden visuell keine Fasern in den Rückständen festgestellt. Während der *Zugabe von CF* zeigte sich in der entstehenden Rostasche ein erheblicher Anteil an Fasern. Die Fasern lagen zum Teil noch in der textilen Struktur (Gelege, Gewebe) vor (Abbildung 57). Die Klassierung bei 30 mm und Sortierung des Überkorns vor Ort zeigte, dass der Großteil des Überkorns aus CF bestand.



Abbildung 57: Blick auf die entstandene Rostasche während der Versuchszeiträume *Referenz* (links) und *Zugabe von CF* mit visuell sichtbaren Carbonfasern in textiler Struktur (rechts).

Abbildung 58 zeigt die Ergebnisse der Klassierung für die drei Versuchszeiträume. Für die Rostasche sind die Anteile im Kornbereich 1-30 mm nahezu identisch. Während der *Zugabe von CF* ist der Anteil > 30 mm etwas höher. Grund ist hier der hohe Anteil an CF in dieser Kornfraktion. Für den Versuchszeitraum *Kontrolle* ist die Kornfraktion > 30 mm niedriger, was auf die veränderte Probenahme direkt aus dem Krangreifer zurückzuführen ist. Für die Rückstände aus der Abgasreinigung sind geringe Unterschiede zwischen den Anteilen der Kornfraktionen zu sehen, was allerdings als moderat angesehen wird.

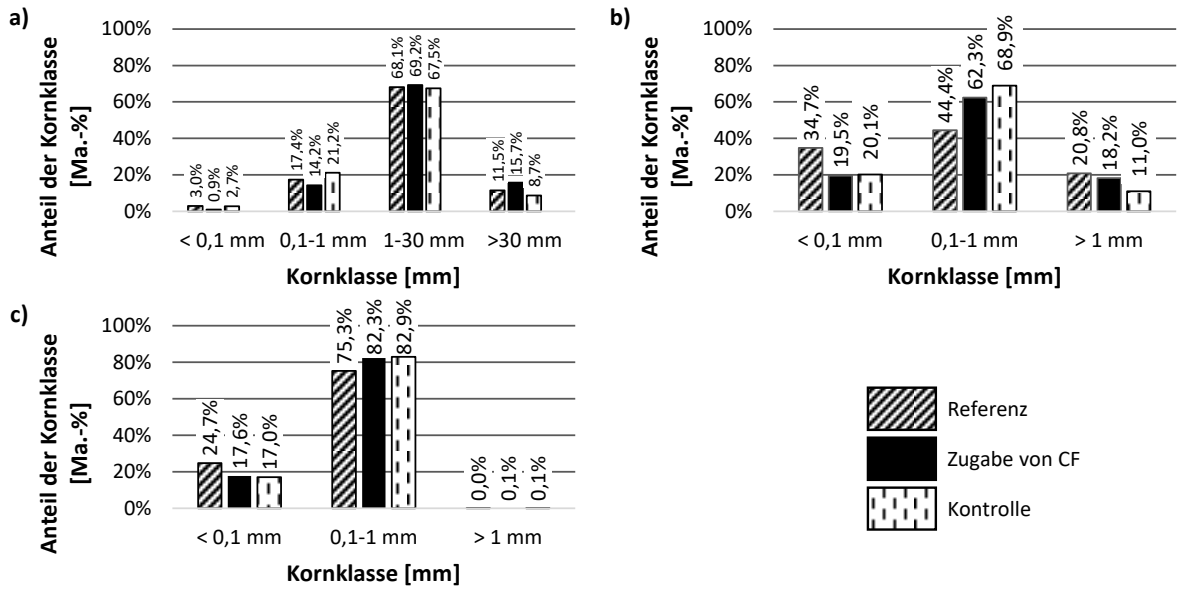


Abbildung 58: Massenanteile der für die Bilanzierung relevanten festen Rückstände a) Rostasche, b) Kesselasche und c) Gewebefilterrückstand für die drei Versuchszeiträume in der Siedlungsabfallverbrennung (Bezugszustand jeweils trocken).

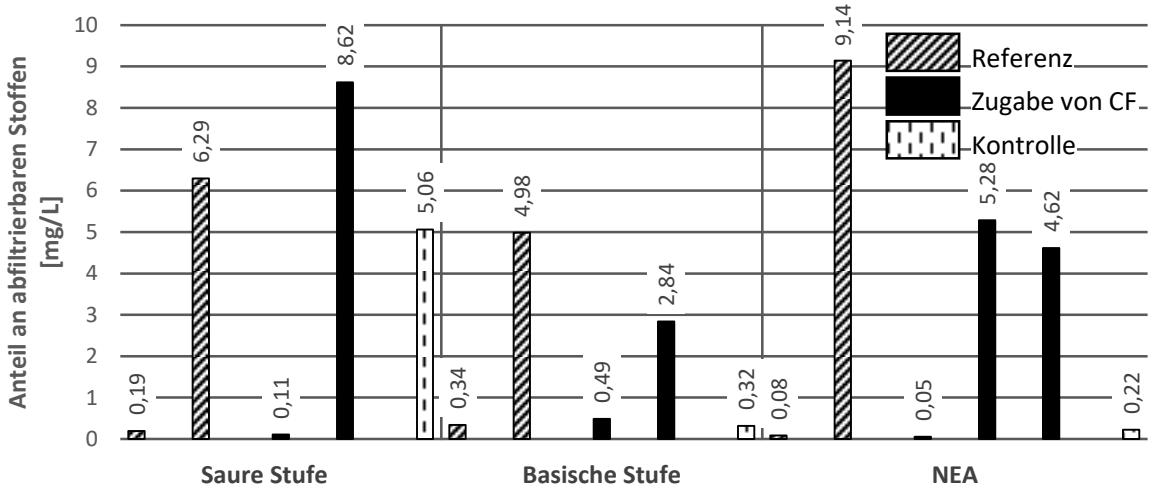


Abbildung 59: Ermittelte Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen der drei untersuchten Abwässer - Saure Stufe und Basische Stufe des Wäschers sowie der Rückstand des Nasselektroabscheiders für die drei untersuchten Versuchszeiträume.

Die entstehenden Abwässer wurden beprobt und anschließend auf ihre Massenkonzentration an filtrierbaren Bestandteilen untersucht (Abbildung 59). In allen drei Abwässern liegt diese unterhalb von 10 mg/L. Pro Mg verbrannten Abfall entstehen etwa 530 L Wäscherwässer. Dies verdeutlicht, dass die im Waschwasser enthaltene AFS einen geringen Anteil des eingesetzten Abfalls ausmachen.

Charakterisierung der Partikel im Abgas

Die gravimetrische Staubmessung ergab für den Versuchszeitraum *Referenz* im Mittel 2.650 mg/m³ (i.N., tr.) und während der *Zugabe von CF* im Mittel etwas geringer 2.160 mg/m³ (i.N., tr.) (Tabelle 13). Der Vergleich der Messungen mittels Netzmessung und Punktmessung in der Kanalmitte zeigen für die gravimetrische Staubbeladung vergleichbare Ergebnisse. Nach Auswertung hinsichtlich der Staubkonzentration wurden Teilstücke der gewonnenen Planfilter ausgestanzt und der CF-Gehalt ermittelt. Im Reingas lag die Staubkonzentration während der gesamten Versuchskampagnen nah der Nachweisgrenze von 1 mg/m³ (i.N., tr.).

Tabelle 13: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen am Kesselende in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage.

Versuchs-zeitraum	Datum	Uhrzeit	Art der Messung[1]	Staubkonzentration [mg/m³ (i.N., tr.)]	
				Einzelmessung	Mittelwert
Referenz	08.11.2017	10:29	NM	2.952	2.650
	08.11.2017	14:17	NM	(5.210)[2]	
	08.11.2017	15:57	PM	2.692	
	08.11.2017	17:27	PM	2.305	
Zugabe von CF	14.11.2017	10:09	NM	2.052	2.160
	14.11.2017	13:15	NM	2.418	
	14.11.2017	15:28	PM	2.078	
	14.11.2017	16:13	PM	1.971	
	14.11.2017	17:12	PM	2.262	

[1] NM = Netzmessung, PM = Punktmessung in der Kanalmitte
[2] Dieser Wert wurde aufgrund der Abweichungen nicht berücksichtigt.

Faseranalytik

Die Faseranalytik der jeweiligen Prozessrückstände zeigt während der *Zugabe von CF* einen deutlichen Faseranteil, sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch in der Feinfraktion. Die Massenkonzentration an CF bei der *Zugabe von CF* lag in der Rostasche bei etwa 1,8 Ma.-%, in

der Kesselasche bei etwa 0,1 Ma.-% und im Gewebefilterrückstand bei 0,5 Ma.-%. In den Wäscherwässern lagen die CF-Gehalte im Bereich weniger mg/kg im Filtrat. Für die Zeiträume *Referenz* und *Kontrolle* lagen die Werte um den Divisor 58 (Rostasche) bzw. 8 (Gewebefilterrückstand) niedriger. Die Ergebnisse der Faseranalytik sind im Anhang A.13 zu finden.

Die Sortierung der Rückstände des Abgaspfades (Kesselaschen und Gewebefilterrückstand) zeigte einen Austrag an längeren Fasern (Abbildung 60). Die im Kreuzstrom zugeführte Primärluft trägt somit CF aus und die Temperatur und Verweilzeit in der Nachverbrennungszone oberhalb des Brennbetts ist für einen Ausbrand von CF unzureichend. Während des Versuchszeitraumes hatte der Eintrag von langen CF in die Abgasreinigung keine Auswirkungen. Für Anlagen mit elektrischen Abscheidern können solche Längen von elektrisch leitfähigen Fasern zu Problemen führen [130], [133].



Abbildung 60: Sortierte Carbonfasern aus dem Gewebefilterrückstand (Maßstab Kästchen = 1 cm).

Die Untersuchung hinsichtlich WHO-CF zeigte geringe Konzentrationen in allen Rückständen. Bei der *Zugabe von CF* lagen diese in der Rostasche bei 1,5 mg/kg, in der Kesselasche bei 6 mg/kg und im Gewebefilterrückstand bei etwa 10 mg/kg. Die Konzentration an WHO-CF liegt bei den Rückständen des Abgaspfades etwas höher.

WHO-CF wurden lediglich in der Fraktion < 0,1 mm gefunden. Die Länge und der geometrische Durchmesser der CF in dieser Fraktion liegen im Durchschnitt für die Rostasche bei 7,4 µm bzw. 97,6 µm, für die Kesselasche bei 5,2 µm bzw. 90 µm und für den Gewebefilterrückstand

bei 8,3 µm bzw. 76,4 µm. Die Durchschnittswerte zeigen, dass der Großteil der gefundenen CF nicht lungengängig ist. Dies zeigt sich auch in den aerodynamischen Durchmessern der CF, da dieser in den untersuchten Fällen über 5 µm liegt.

Zur Bewertung der Abgasreinigung wird neben der Fasermassenkonzentration auch die Faseranzahlkonzentration berechnet (Tabelle 14). Am Kamin sind in beiden Versuchszeiträumen keine Fasern nachzuweisen. Am Kesselende wurden während beider Versuchszeiträume CF ermittelt. Die Faseranzahl ist während der *Zugabe von CF* deutlich erhöht. Etwa 10 % der gefundenen Fasern entsprechen WHO-CF. In den Wäscherwässern ist der AFS mit < 10 mg/L gering und die darin enthaltenen CF lagen dazu nochmals im Bereich weniger mg/kg. Insgesamt kann daraus geschlossen werden, dass die untersuchte Abgasreinigung mit Gewebefilter die mit dem Abgas ausgetragenen CF sicher abscheidet.

Tabelle 14: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen in F/m³ (i.N., tr.) und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt und WHO-CF für die gravimetrischen Staubmessungen für die drei untersuchten Versuchszeiträume der Siedlungsabfallverbrennung.

Art des Stoffs	Ort der Messung	Referenz		Zugabe von CF	
		F/m³ (i.N., tr.)	n	F/m³ (i.N., tr.)	n
CF Gesamt	Kesselende	14.860	39	410.430	763
	Kamin[1]	0	0	0	0
WHO-CF	Kesselende	762	2	42.495	79
	Kamin[1]	0	0	0	0

[1] Messung und Analytik erfolgte durch das ITC.

Bewertung

Um den Prozess hinsichtlich seiner Eignung für die Verwertung von CFA zu beurteilen wird eine Massenbilanz aufgestellt. Die Massenströme der Rückstände konnten während der Versuchszeit nicht ermittelt werden. Diese wurden daher aus Jahresbilanzen sowie Ergebnissen vergangener Projekte an der Siedlungsabfallverbrennung festgelegt.

Abbildung 61 zeigt die Massenbilanz der Siedlungsabfallverbrennungsanlage und die Bilanz für CF. Die Wiederfindungsrate zeigt, dass 62,6 Ma.-% der aufgegebenen CF in den prozessspezifischen Rückständen enthalten sind. Hauptaustrag erfolgte dabei über die Rostasche. Im Anhang A.12 sind die Massenbilanzen der jeweiligen Versuchszeiträume angegeben.

Zudem können die Ergebnisse der Analytik der am Kesselende gewonnenen Staubprobe und Gewebefilterrückstand durch Berücksichtigung der stündlich entstehenden Menge verglichen werden. Hier zeigt sich ein deutlicher Unterschied. Am Kesselende finden sich lediglich 20 Ma.-% der am Gewebefilter vorhandenen CF wieder. Ein möglicher Grund ist, dass Bündel von CF (Bündeln mit Faserlängen von mehreren Zentimetern), wie sie im Gewebefilterrückstand gefunden wurde, nicht durch die isokinetischen Teilstromentnahme erfasst werden. Es handelt sich hier also um eine Grenze der Methodik zur Charakterisierung der Partikel im Abgas.

Insgesamt zeigt der großtechnische Versuch, dass CFA nur unzureichend in einer typischen Siedlungsabfallverbrennung verwertet werden können. Die CFA werden nur unzureichend umgesetzt und der Energieinhalt wird daher nicht genutzt. Zudem ist eine Aufbereitung der entstehenden Rostasche mit einem solch hohen Anteil an Fasern voraussichtlich mechanisch nicht möglich. Die Abgasreinigung der Siedlungsabfallverbrennung ist ausreichend ausgelegt, so dass es zu keinem Faseraustrag über den Kamin kommt.

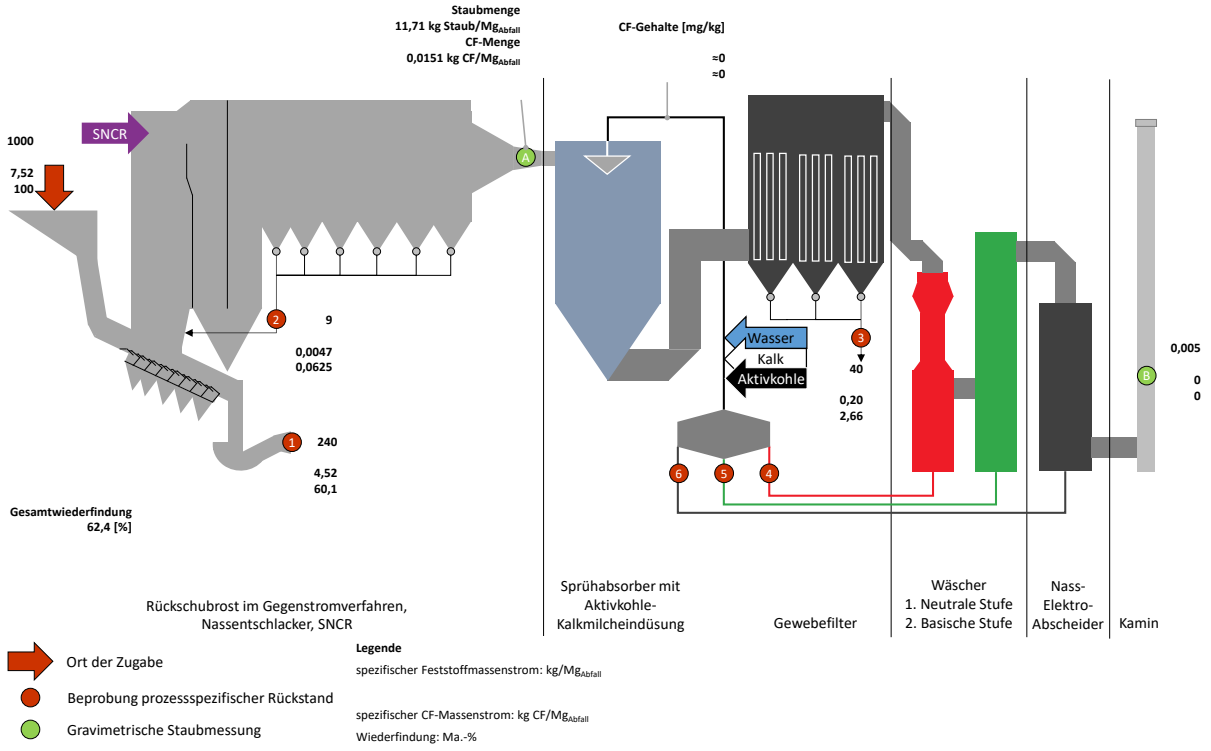


Abbildung 61: Massenbilanz der festen prozessspezifischen Rückstände und der enthaltenen Carbonfasern für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF* in der Siedlungsabfallverbrennung sowie die resultierende Staubmengen am Kesselende und deren CF-Gehalt und CF-Gehalt der Waschwässer bzw. des Rückstands des Nasselektroabscheiders.

4.2.3.2 Sonderabfallverbrennungsanlage

Die Versuchskampagne in der Sonderabfallverbrennungsanlage konnte erfolgreich durchgeführt werden. Der Beginn des Versuchszeitraumes *Referenz* musste aufgrund eines Rückbrands im Bereich der Drehrohraufgabe verschoben werden[5].

Beurteilung der Prozessstabilität

In beiden Versuchszeiträumen wurde das Drehrohr unterstöchiometrisch betrieben. Die Durchsatzleistung betrug im Versuchszeitraum *Referenz* 8,26 Mg/h und während der *Zugabe von CF* 7,6 Mg/h. Die aufgegebene Brennstoffmenge teilte sich in beiden Versuchszeiträumen etwa zu 68 - 69 Ma.-% auf das Drehrohr und respektive 31 - 32 Ma.-% auf die Nachbrennkammer auf. Unter Berücksichtigung der Heterogenität des Abfalls kann von einer guten Vergleichbarkeit des Abfalldurchsatzes an beiden Versuchstagen ausgegangen werden.

Zur Überwachung bzw. Beurteilung des Betriebes wurden der Sauerstoffgehalt am Kesselende, die Temperatur in der Nachbrennkammer und die produzierte Dampfmenge im Prozessleitsystem aufgenommen und für die beiden Versuchszeiträume verglichen. Abbildung 62 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Minutenmittelwerte für diese drei Prozessparameter. Alle drei Parameter sind in einem für den Drehrohrbetrieb typischen Bereich. Es wird daher von einem stabilen Betrieb der Feuerung während beider Versuchszeiträume und einer guten Vergleichbarkeit der Feuerungsbedingungen ausgegangen.

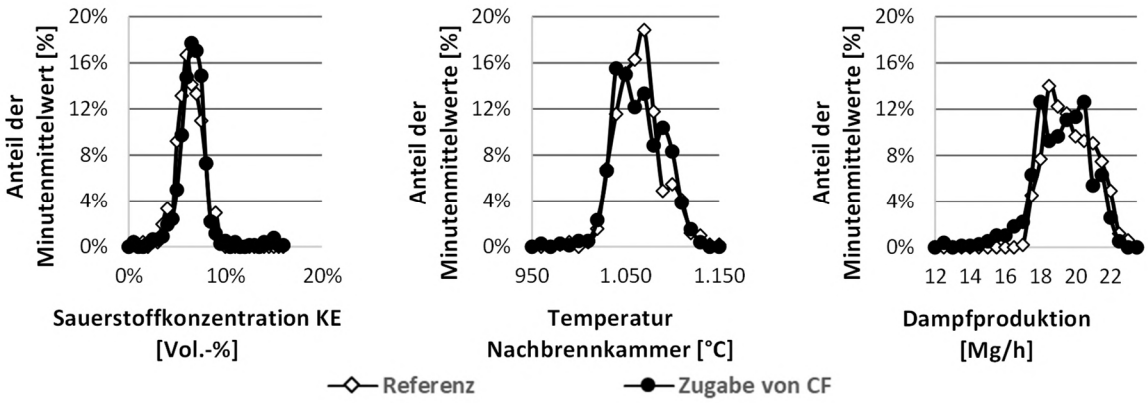


Abbildung 62: Vergleich der Versuchszeiträume *Referenz* und *Zugabe von CF* mit einer Häufigkeitsverteilung der Minutenmittelwerte des Sauerstoffgehaltes am Kesselende, einer Häufigkeitsverteilung der Minutenmittelwerte der Nachbrennkammertemperatur sowie einer Häufigkeitsverteilung der Minutenmittelwerte der Ist-Dampfproduktion.

[5] Die Versuchszeit des Versuchszeitraums *Referenz* wurde analog zur *Kontrolle* von 9 h auf 6 h verkürzt. Dies war unter anderem zur Einhaltung der maximalen Aufenthaltszeit notwendig.

Analytik der prozessspezifischen Rückstände

Bei der *Zugabe von CF* war die Schlacke sehr stark mit Fasern durchsetzt (Abbildung 63). Die Fasern waren zum Teil mit der Schlacke versintert. Das Überkorn > 30 mm wies einen hohen Anteil an CF auf.

Abbildung 64 zeigt den Massenanteil der einzelnen Kornfraktionen der festen Rückstände für die drei Versuchszeiträume. Die Heterogenität der eingesetzten Abfälle in der Sonderabfallverbrennungsanlage ist größer als in der Siedlungsabfallverbrennung. Für die Schlacke (a)) zeigt der Vergleich, dass diese im Versuchszeitraum *Referenz* gegenüber den beiden anderen Versuchszeiträumen durch den geringen Anteil < 0,1 mm gröber ist. Dies kann auf Unterschiede im Input zurückzuführen sein. Bei Betrachtung der Kornfraktion > 30 mm der Schlacke zeigt sich, dass im Versuchszeitraum *Zugabe von CF* der Anteil am höchsten ist. Dies ist auf den hohen Anteil nicht verbrannter CF zurückzuführen (Abbildung 63). Für die anderen prozessspezifischen Rückstände zeigt sich, dass die Anteile insgesamt vergleichbar sind. Lediglich für die Kesselasche aus dem 2./3. Zug (c)) ist der Anteil der Kornfraktion 0,1 bis 1 mm etwas höher.



Abbildung 63: Blick auf die entstandene Schlacke während der Versuchszeiträume *Referenz* (oben) und *Zugabe von CF* mit visuell sichtbaren Carbonfasern (unten).

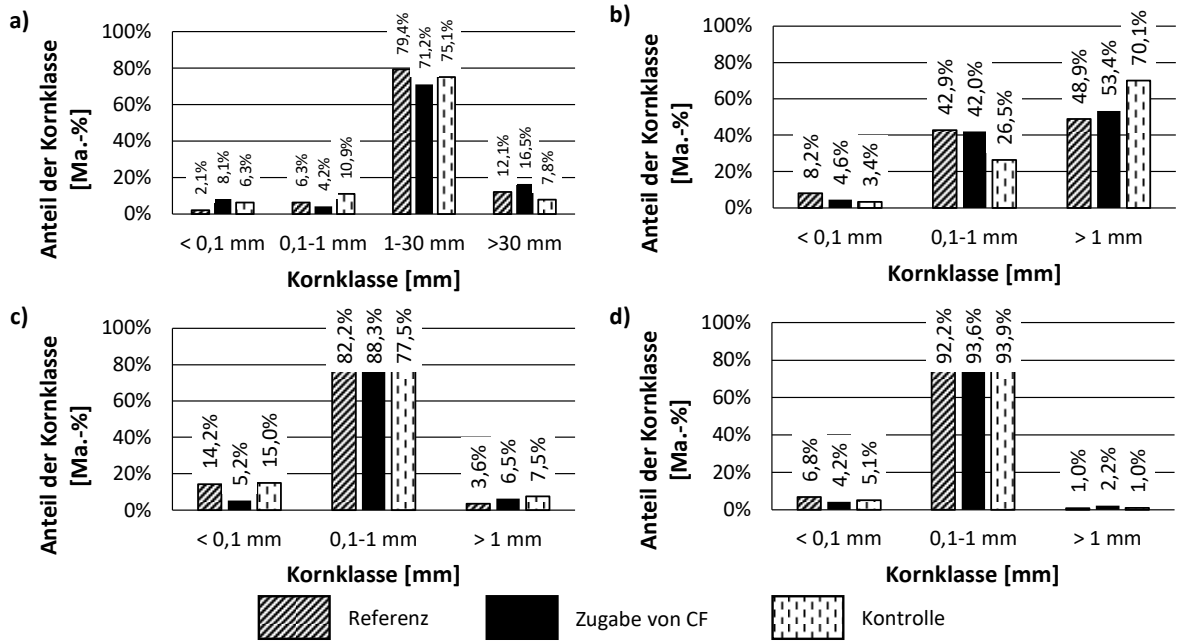


Abbildung 64: Massenanteile der für die Bilanzierung relevanten festen Rückstände a) Schlacke, b) Kesselasche 1. Zug, c) Kesselasche 2./3. Zug und d) Elektroabscheiderasche für die drei Versuchszeiträume in der Sonderabfallverbrennungsanlage (Bezugszustand jeweils trocken).

Abbildung 65 zeigt die ermittelten Anteile an filtrierbaren Stoffen der einzelnen Wäscherzonen. Pro Stunde werden etwa 2,5 m³ Wäscherwässer ausgeschleust, neutralisiert und im Sprühtrockner eingedüst. Die AFS liegen jeweils im Bereich weniger Milligramm pro Liter. Der gemessene pH-Wert ist für die jeweilige Zone des Wäschers typisch und von der Art des verbrannten Abfalls abhängig. Die Unterschiede sind moderat.

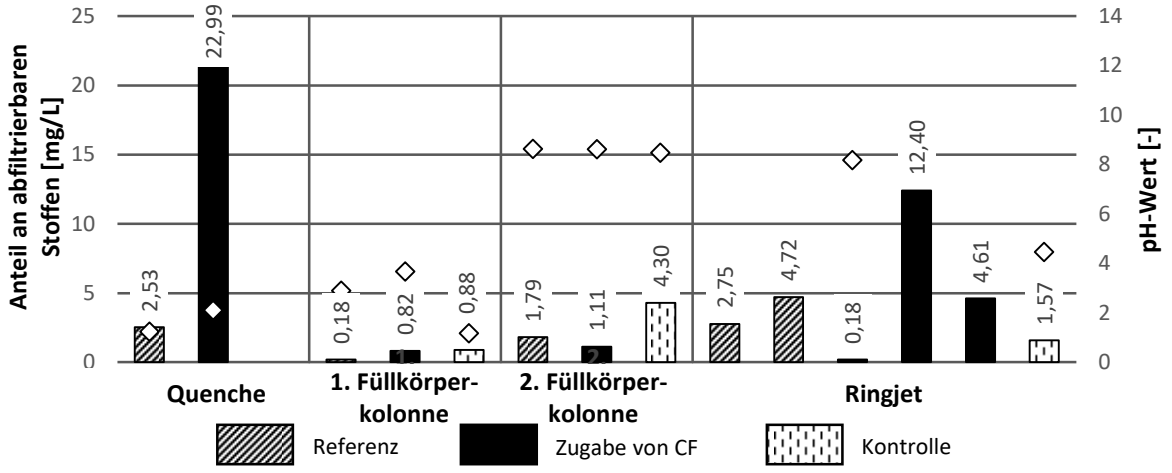


Abbildung 65: Ermittelte Anteile an abfiltrierbaren Stoffen der vier untersuchten Wäscherwässer – Quenche, 1. und 2. Füllkörperkolonne und Ringjetstufe – für die drei untersuchten Versuchszeiträume in der Sonderabfallverbrennungsanlage.

Charakterisierung der Partikel im Abgas

Die Ergebnisse der einzelnen Staubmessungen sind in Tabelle 15 zu sehen. Für den Versuchszeitraum *Referenz* wurde eine mittlere Staubkonzentration von 7.520 mg/m³ (i.N., tr.) ermittelt. Während der *Zugabe von CF* lag die mittlere Staubkonzentration etwas höher bei 8.990 mg/m³ (i.N., tr.). Die Strömungsbedingungen waren jedoch nicht optimal, so dass zum einen die Isokinetik schwierig zu gewährleisten war und zum anderen die Strömungsverteilung nicht gleichmäßig über den Abgaskanal ist. Daraus resultiert, dass ein zu hoher oder niedriger Wert vorliegt. Diese systematischen Fehler liegen jedoch für beide betrachteten Versuchszeiträume vor. Für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF* wird ein Wert, der deutlich zu niedrig liegt, nicht berücksichtigt. Der mittlere Staubgehalt ist für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF* etwas höher als in der *Referenz*. Insgesamt liegen die Werte im üblichen Bereich von Staubbeladungen an solchen Verbrennungsanlagen (Literaturwert: 1.000 bis 15.000 mg/m³ [191], [220]).

Die gravimetrische Auswertung ergab für diese Messstelle nach Wäscher im Mittel eine mittlere Staubkonzentration von 3 mg/m³ (i.N., tr.).

Tabelle 15: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen am Kesselende in der Sonderabfallverbrennungsanlage.

Versuchszeitraum	Datum	Uhrzeit	Staubkonzentration [mg/m³ (i.N., tr.)]	
			Einzelmessung	Mittelwert
Referenz	25.10.2017	11:51	5.898	7.520
	25.10.2017	14:03	7.202	
	25.10.2017	16:03	9.470	
Zugabe von CF	26.10.2017	10:05	6.477	10.589
	26.10.2017	11:24	13.023	
	26.10.2017	13:57	(990)[1]	
	26.10.2017	15:05	8.754	
	26.10.2017	16:37	10.999	
	26.10.2017	18:26	13.691	

Anmerkungen:
Randbedingungen für die gravimetrischen Staubmessungen sind in Anhang A.9 angegeben.
[1] Dieser Wert wurde aufgrund der Abweichungen nicht berücksichtigt.

Am Reingaskamin wurden mehrere Messungen durchgeführt. Auch nach einer Sammelzeit von 6 h wurde keine nennenswerte Belegung des Probenfilters festgestellt und somit lag bei allen Messungen eine Staubkonzentration < 1 mg/m³ (i.N., tr.) vor.

Die über das Abgas ausgetragenen CF führten nicht zu Problemen während der Abscheidung im elektrischen Abscheider. Abbildung 66 zeigt den Verlauf des Stroms und der Spannung während der zwei Versuchszeiträume. Allgemein ist ein Problem bei der Steuerung des elektrischen Abscheiders, dass von außen je Feld lediglich der integrale Strom und die Spannung über das jeweilige Feld betrachtet werden kann. Aus diesen Bewertungsgrößen bzw. ihrem zeitlichen Verlauf kann die Steuerung abgeleitet werden. In Abbildung 66 ist zu sehen, dass auf einen steilen Anstieg des Stroms die Spannung entsprechend herabgesetzt wird. Es zeigt sich, dass Feld 1 wie zu erwarten mehr Durchschläge aufweist. Bei der *Zugabe von CF* kam es zu vereinzelten Peaks. Es ist nicht möglich dies auf CF zurückzuführen. Die elektrischen Reaktionen sind von vielen verschiedenen Parameter, wie z. B. Abgas- und Staubzusammensetzung, abhängig. Der Verbrennungsinput variiert in der Sonderabfallverbrennungsanlage deutlich und daher kann Abgas- und Staubzusammensetzung stark variieren. Laut Betreiber liegen die Werte des elektrischen Abscheiders während der *Zugabe von CF* im normalen Schwankungsbereich.

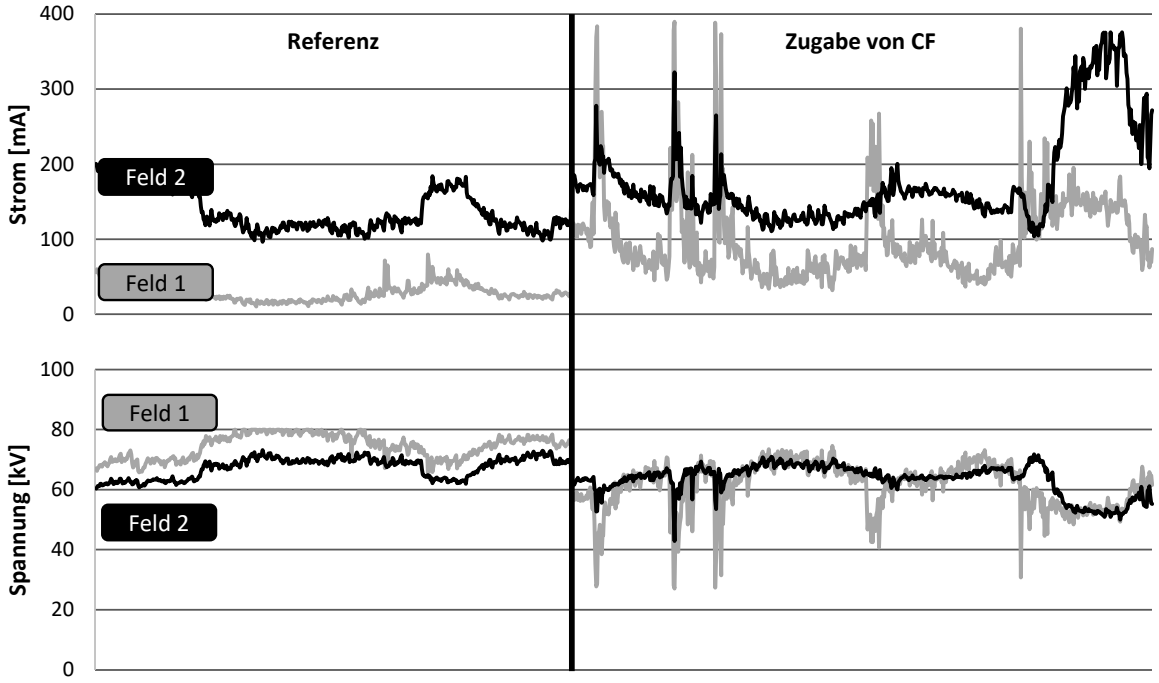


Abbildung 66: Verlauf des Stroms und der Spannung über die Zeit für die beiden Felder des elektrischen Abscheiders der Sonderabfallverbrennungsanlage während der Versuchszeiträume *Referenz* und *Zugabe von CF* [Datengrundlage: Prozessleitsystem].

Faseranalytik

Wie bereits bei der Beprobung der Schlacke festgestellt, wurden die CF nur unzureichend verbrannt. Die ermittelten Massenkonzentrationen lagen in der Schlacke bei 26,6 Ma.-%, für die Kesselaschen im 1. Zug bei 0,1 Ma.-% bzw. im 2./3. Zug bei 1,2 Ma.-% und im Rückstand des E Abscheiders bei 0,5 Ma.-%. In den einzelnen Stufen des Wäschers lag die Konzentration unter 300 mg/kg im Filtrat. Die Konzentrationen an WHO-CF lagen bei der *Zugabe von CF* für die Schlacke bei 5 mg/kg und für die Abgasreinigungsrückstände bei unter 1 mg/kg. Die Ergebnisse der Faseranalytik sind in Anhang A.14 dargelegt.

Die gefundenen WHO-CF waren dabei lediglich in der Fraktion < 1 mm enthalten. Die durchschnittliche Länge bzw. der geometrische Durchmesser lag für die Schlacke bei 72 µm bzw. 8,2 µm, für die Kesselaschen bei 30 µm bzw. 5,4 µm und für die Elektroabscheiderasche bei 45 µm bzw. 5,1 µm. Die wiedergefundenen Fasergeometrien entsprechen in den meisten Fällen nicht lungengängigen Geometrien. Die Berechnung der aerodynamischen Durchmesser zeigen in allen untersuchten Proben Werte > 5 µm.

Insgesamt zeigte sich ein geringerer Austrag über den Abgaspfad. Der deutlich überwiegende Anteil der wiedergefundenen CF wurde über die Schlacke ausgetragen. Der geringe Austrag über den Abgaspfad ist auf die Verbrennung im Drehrohr zurückzuführen. Die Verbrennungsluft wird hierbei nicht durch das Abfallbett geführt, so dass es an keiner Stelle zur Auflockerung des Brennbetts durch die Verbrennungsluft kommt. Die turbulente Vermischung und Ausbrand der Verbrennungsgase erfolgt in der nachgeschalteten Brennkammer.

Tabelle 16: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen in F/g und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt und WHO-CF für die gravimetrischen Staubmessungen für die zwei untersuchten Versuchszeiträume.

Art des Stoffs	Ort der Messung	Referenz		Zugabe von CF	
		F/m³	n	F/m³	n
CF Gesamt	Kesselende	7.350	7	216.693	151
	nach Wäscher[1]	0	0	0	0
	Kamin[1]	0	0	0	0
WHO-CF	Kesselende	0	0	0	0
	nach Wäscher[1]	0	0	0	0
	Kamin[1]	0	0	0	0

[1] Messung und Analytik erfolgte durch das ITC.

Neben der Fasermassenkonzentration wird für das Abgas ebenfalls die Faseranzahlkonzentration angegeben (Tabelle 16). Nach Wäscher bzw. am Kamin traten keine Fasern in den Rückständen auf. Am Kesselende wurden während beider Versuchszeiträume (*Referenz* und *Zugabe von CF*) Fasern nachgewiesen. Keine der Fasern wies WHO-Kriterien auf. Für die Elektroabscheiderasche wurden dagegen WHO-CF nachgewiesen. Möglicher Grund können hier die Strömungsbedingungen an der Probenahmestelle sein.

Bewertung

Die Massen der festen Rückstände wurden während der Versuchskampagne durch Wägung im Versuchszeitraum *Zugabe von CF* ermittelt, so dass eine Massenbilanz erstellt wurde (Abbildung 67). Während der *Kontrolle* wurde die Massenbilanz nicht bestimmt. Die Wiederfindungsrate liegt bei *Zugabe von CF* bei 38,3 Ma.-% für die gesamte Anlage. Beinahe der gesamte Austrag der CF erfolgt über die Schlacke mit über 99 Ma.-% der wiedergefundenen CF. Die Massenbilanzen der drei untersuchten Versuchszeiträume ist im Anhang A.12 enthalten.

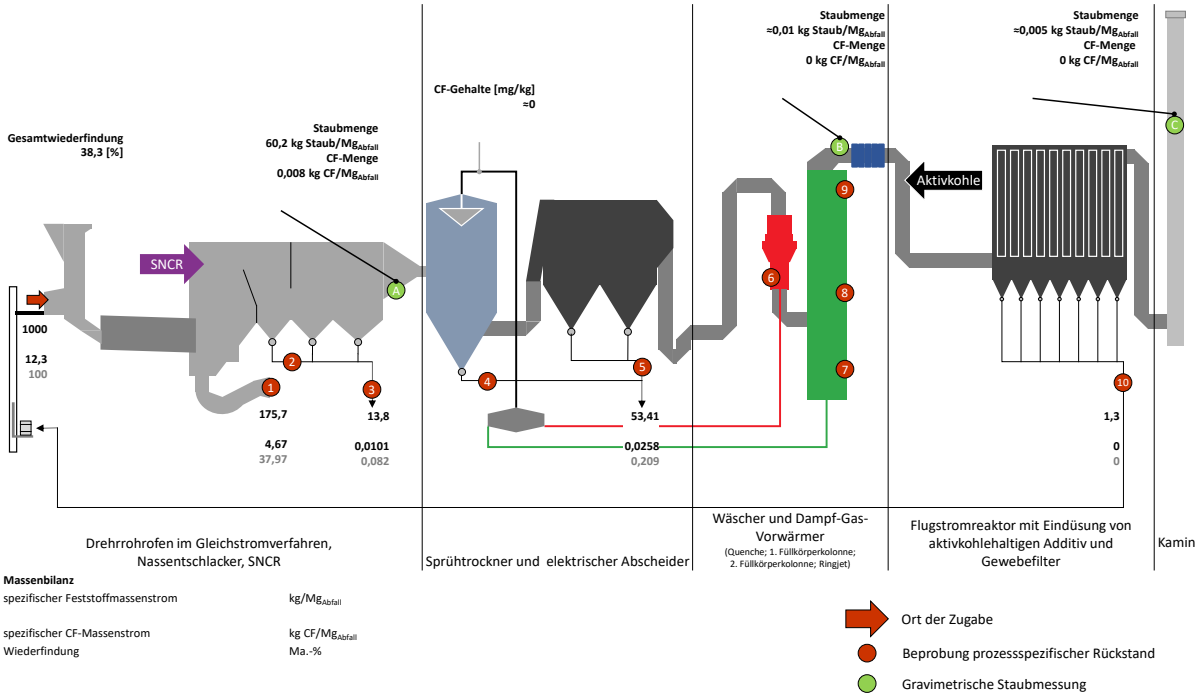


Abbildung 67: Massenbilanz der festen prozessspezifischen Rückstände und der enthaltenen Carbonfasern für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF* sowie die resultierende Staubmenge am Kesselende, nach Wäscher, am Kamin und deren CF-Gehalt und CF-Gehalt der Waschwässer für die Versuchskampagne Sonderabfallverbrennungsanlage.

Die Versuchskampagne zeigt, dass CF in der Sonderabfallverbrennungsanlage nur unzureichend energetisch verwertet werden. Eine Vorbehandlung zur Ablagerung auf der Deponie ist unter Umständen jedoch möglich. Aufgrund des hohen Anteils an CF und geringer

Gehalte an WHO-CF sollte keine weitere Aufbereitung erfolgen. Die *Zugabe von CF* erfolgte bei unterstöchiometrischen Normalbetrieb, so dass ggf. durch eine Anpassung und Optimierung der Verbrennung ein Drehrohrreaktor zur Behandlung von CF geeignet sein kann. Wie bei der Siedlungsabfallverbrennungsanlage hält die Abgasreinigung die ausgetragenen CF sicher zurück.

4.2.3.3 Zementofenanlage

Die Untersuchungen in der Zementofenanlage umfasste zwei unterschiedliche Aufgabepunkte. Es wurde sowohl die Aufgabe über den Ofeneinlauf als auch die Aufgabe von aufbereitetem Abfall über den Ofenbrenner erprobt.

4.2.3.3.1 Aufgabe über den Ofeneinlauf

Die Aufgabe über den Ofeneinlauf erfolgte in einem Vorversuch. Die Aufgabe umfasste lediglich eine Rolle Prepregmaterial mit einem Gewicht von etwa 80 kg. Etwa 35 Minuten nach Aufgabe wurde der Rückstand der Rolle über die am Rostkühler installierte Kamera identifiziert. Der Vorschubrost des Kühlers schob den Rückstand langsam nach vorne. Die Rolle glühte im Inneren und es waren zum Teil Flammen oberhalb der Rolle zu sehen. Die Rolle war bei Betrachtung im Rostkühler stark deformiert, aber in ihrer Form zu erkennen (Abbildung 68). Am Ende des Rosts floss heißer Klinker aus dem Inneren der Rolle, was eine Oxidation mit Luft zusätzlich verhinderte. Die Rolle wurde im Walzenzerkleinerer zerkleinert, jedoch durch einen anschließenden Rost zurückgehalten. Die Rückstände können so entnommen werden. Aufgrund der geringen Zugabe wurde auf eine Analyse des beprobten Filterstaubs verzichtet.

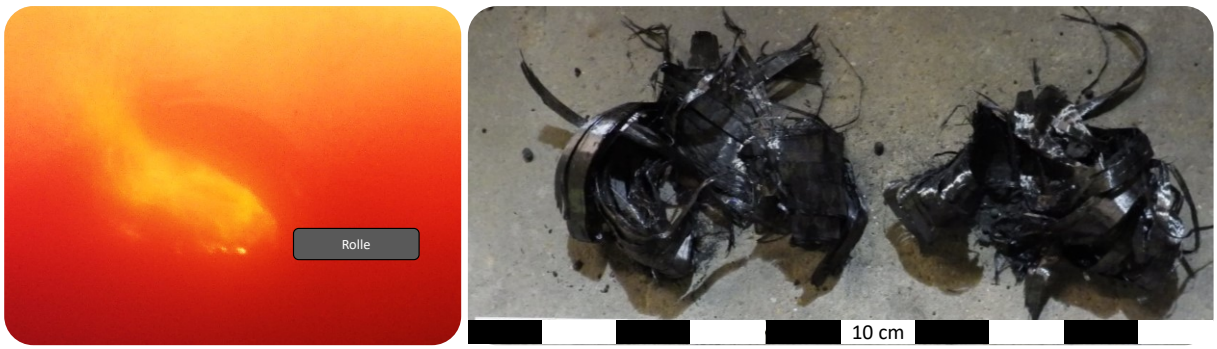


Abbildung 68: Blick in den Rostkühler mit Rückständen der Prepregrolle (links) und Rückstände der Prepregrolle nach Zerkleinerung im Walzenzerkleinerer (rechts).

Von einer großtechnischen Kampagne mit Aufgabe über den Ofeneinlauf wurde abgesehen, da die Umsetzung der Prepregrolle unzureichend war. Wie in der Literatur [234], [236] bereits beschrieben, eignet sich die Aufgabe über Ofeneinlauf nicht für Brennstoffe mit niedrigem Gehalt an Flüchtigem.

4.2.3.3.2 Aufgabe über den Ofenbrenner

Die Versuchskampagne mit Zugabe über den Ofenbrenner erfolgte an drei aufeinanderfolgenden Tagen. Die Beprobung fand jeweils während des Direktbetriebes ohne den Betrieb der Zementmühle statt.

Beurteilung der Prozessstabilität

Zur Prozessbeurteilung wurden die Sauerstoff- und Kohlenmonoxidkonzentration sowie verschiedene Temperaturen herangezogen (Abbildung 69). Die Häufigkeitsverteilung der Gaskonzentrationen an Sauerstoff und Kohlenmonoxid im Reingas zeigen vergleichbare Prozessbedingungen. Die Temperaturen während der beiden Versuchszeiten *Referenz* und *Zugabe von CF* zeigen für Reingaskamin, nach WT-Turm und Zyklonstufen einen sehr ähnlichen Verlauf. In der Sinterzone weicht die Häufigkeitsverteilung geringfügig voneinander ab. Insgesamt ist jedoch nach Aussage des Betreibers von einer guten Vergleichbarkeit auszugehen. Während des Versuchszeitraumes *Referenz* kam es gegen 15 Uhr zu einer Blockade im Gewebefilteraustrag. Es wurde bis dahin genügend Probenmaterial gewonnen, so dass eine Wiederholung nicht notwendig war.

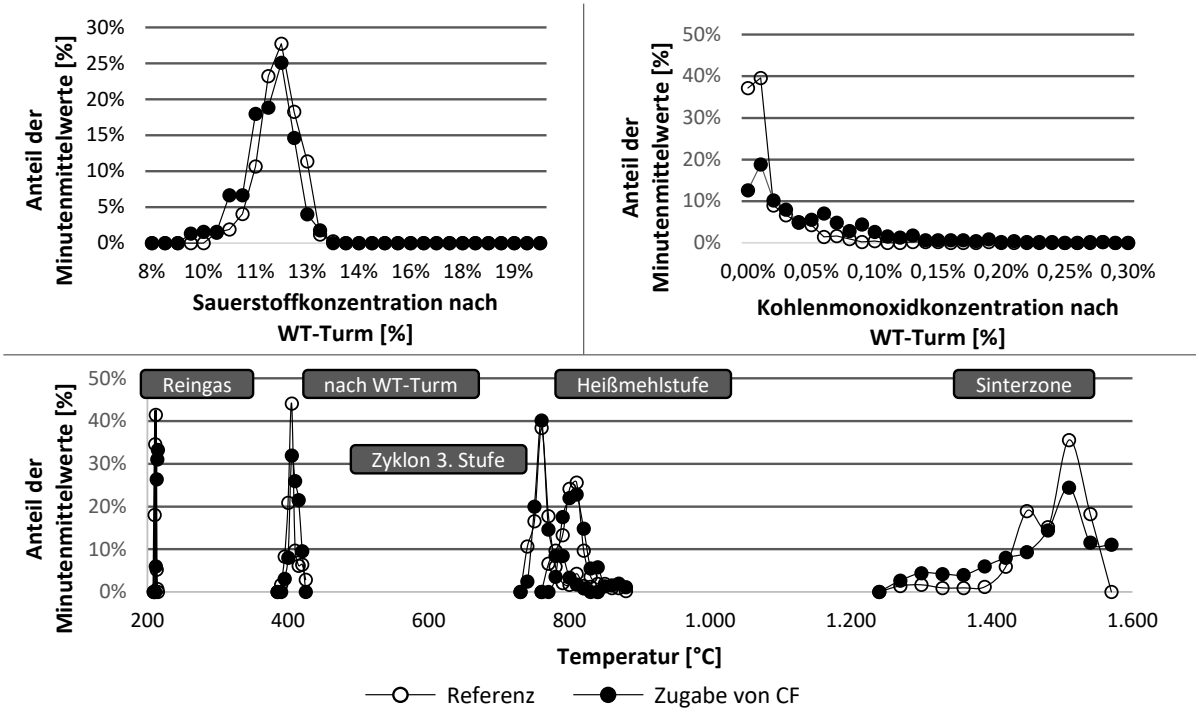


Abbildung 69: Vergleich der Versuchszeiträume *Referenz* und *Zugabe von CF* in der Zementofenanlage mit Zugabe über den Ofenbrenner mit Häufigkeitsverteilungen der Minutenmittelwerte der Gaskonzentrationen an Sauerstoff (oben, links) und Kohlenmonoxid (oben, rechts) und der Temperaturen Sinterzone, Heißmehlstufe, Zyklon 3. Stufe, nach WT-Turm und im Reingas (unten).

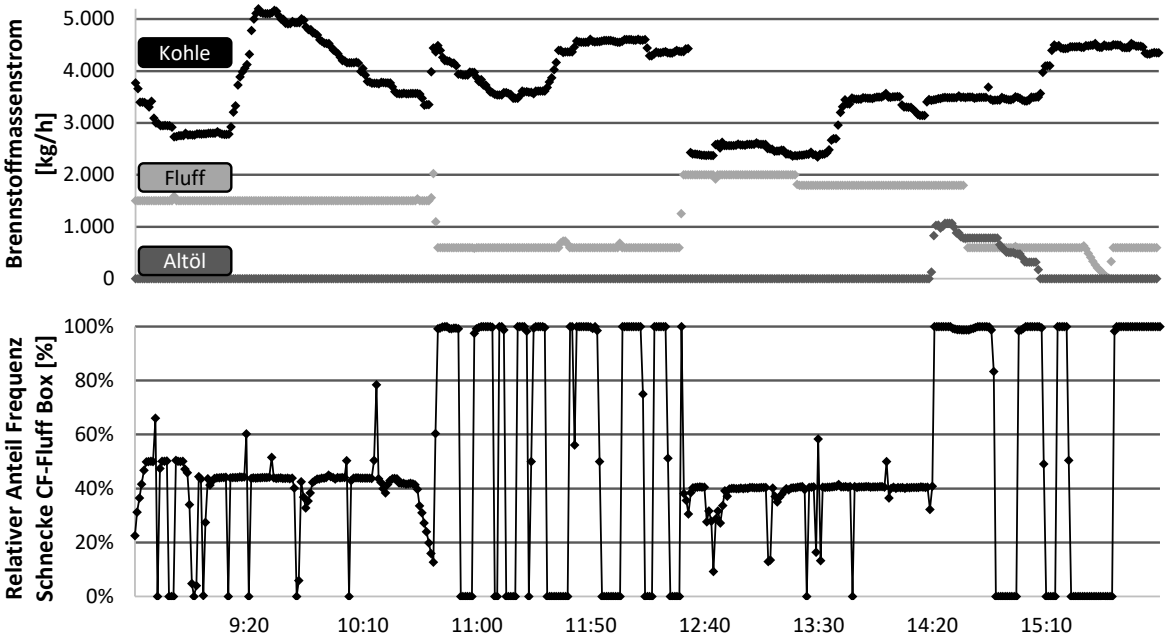


Abbildung 70: Massenströme der ausgewählter Brennstoffe während der Versuchszeit *Zugabe von CF* über den Ofenbrenner (oben) und der Verlauf des Anteils der Frequenz der Förderschnecke des CF-Fluff (unten).

Die Zugabe des CF-Fluff erfolgte gemeinsam mit dem EBS-Fluff. Die Wägung dieses Brennstoffstroms erfolgte gemeinsam. Zur Abschätzung des CF-Fluffstroms wurden die Drehzahlen der beiden Austragsschnecken mittels der eingestellten Frequenz abgeschätzt und der relative Anteil an der Frequenz beider Austragsschnecken ermittelt. Der in Abbildung 70 oben aufgetragene Verlauf für Fluff entspricht der Summe von EBS und CF-Fluff. Es ist zu sehen, dass zwischen 11:00 Uhr und 12:30 Uhr und ab 15:00 Uhr die Fluffmenge deutlich reduziert war und durch Kohle ersetzt wurde. Der zeitliche Verlauf der Frequenz zeigt, dass in diesen Zeiträumen Fluff nur aus der CF-Fluff Box gefördert wird. Die Drehgeschwindigkeit der Förderschnecke war über den Versuchszeitraum nahezu konstant. Es kann daher daraus geschlossen werden, dass für den gesamten Zeitraum der Massenstrom an CF-Fluff etwa bei 604 kg/h lag.

Tabelle 17 zeigt die Übersicht der Mittelwerte der eingesetzten Rohstoffe für die Versuchszeiträume *Referenz* und *Zugabe von CF*. Der Vergleich zeigt, dass während der *Zugabe von CF* der Einsatz von Kohle etwas höher liegt. Ein möglicher Grund kann hier der hohe Wassergehalt des CF-Fluff sein. Der üblicherweise eingesetzte Fluff hat einen Heizwert von etwa 24 MJ/kg und der CF-Fluff hatte lediglich einen Heizwert von 11,55 MJ/kg. Insgesamt lag die benötigte Energie im Versuchszeitraum *Zugabe von CF* mit 3.709 kJ/$kg_{Klinker}$ etwas höher als im Versuchszeitraum *Referenz* mit 3.533 kJ/$kg_{Klinker}$ (Anhang A.11). Allerdings liegen

beide Werte im üblichen Schwankungsbereich der Anlage. Durch Unterschiede in den Brennstoffen und Rohstoffen oder An- und Abfahrvorgängen kommt es zu Schwankungen des Energiebedarfs. Der mittlere Energiebedarf in der Anlage liegt bei etwa 3.800 kJ/$kg_{Klinker}$.

Tabelle 17: Mittelwert der Minutenmittelwerte der im Prozessleitsystem aufgenommenen Rohstoffströme, relativer Anteil der verwendeten Brennstoffe, Berechnung des prozessspezifischen Rohstoffeinsatzes pro Mg Klinker für die beiden Versuchszeiträume *Referenz* und *Zugabe von CF* über den Ofenbrenner.

Material	Massenbilanz					
	Referenz			Zugabe von CF		
	kg/h	Ma.-%	$kg/Mg_{Klinker}$[1]	kg/h	Ma.-%	$kg/Mg_{Klinker}$[1]
Kohle	2.566	32%	45,7	3.710	42%	66,2
Reifen	1.921	24%	34,2	1.975	22%	35,3
Fluff	1.915	24%	34,1	662	7%	11,8
CF-Fluff[2]	0	0%	0,0	552	6%	9,9
Tiermehl	318	4%	5,7	498	6%	8,9
PU-Mehl	1.399	17%	24,9	1.399	16%	25,0
Schweröl	0	0%	0,0	73	1%	1,3
Rohmehl	84.585		1505,0	84.323		1505,0
Klinker[3]	56.203		1000,0	56.028		1000,0

Anmerkungen:
[1]Die Werte werden jeweils auf die hergestellte Mg Klinker bezogen.
[2]Der Anteil an CF beträgt im CF-Fluff 17,5 Ma.-%.
[3]Berechnung erfolgt über einen Klinkerfaktor von 0,6645 Mg Klinker/Mg Rohmehl.

Analytik der prozessspezifischen Rückstände

Abbildung 71 zeigt die Massenanteile der einzelnen Kornklassen für die festen Rückstände der Zementofenanlage. Hier zeigt sich für Rohmehl, Heißmehl und Filterstaub eine ähnliche Verteilung der jeweiligen Anteile. Der während der Kontrollmessung hergestellte Klinker ist deutlich feiner als der Klinker der beiden anderen Versuchszeiträume. Allerdings liegt mit *Referenz* und *Zugabe von CF* ein vergleichbarer Zustand vor.

Charakterisierung der Partikel im Abgas

Tabelle 18 zeigt die ermittelten Staubgehalte für die Rohgasmessstelle während der Versuchskampagne. Im Versuchszeitraum *Referenz* wurde eine Staubkonzentration von 66 g/m³ (i.N., tr.) ermittelt. Während der *Zugabe von CF* lag die mittlere Staubkonzentration bei 77 g/m³ (i.N., tr.). Aufgrund einer Störung im Ofenbetrieb ergab sich bei einer Messung

eine deutlich zu hohe Staubkonzentration während des Versuchszeitraum *Referenz*. Es wurde daher festgelegt, diesen Wert nicht in die Ermittlung des Mittelwerts einzubeziehen.

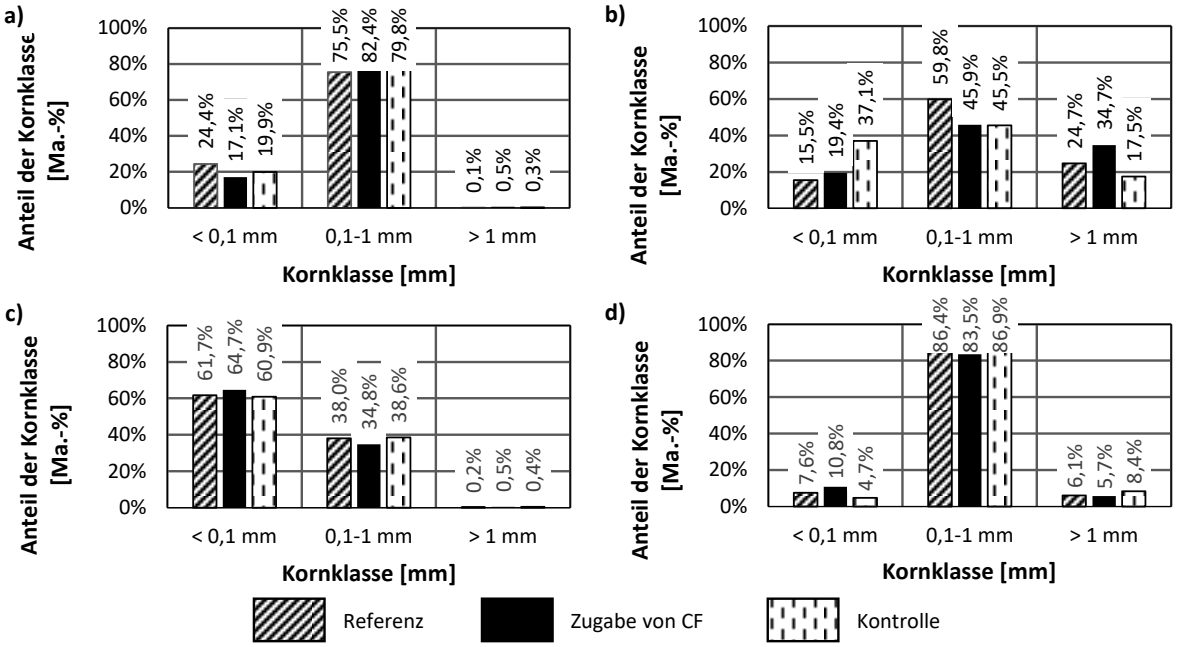


Abbildung 71: **Massenanteile der festen Rückstände a) Rohmehl, b) Filterstaub, c) Heißmehl und d) Filterstaub für die drei Versuchszeiträume in der Zementofenanlage (Bezugszustand jeweils trocken).**

Tabelle 18: **Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen nach dem Wärmetauscherturm in der Zementofenanlage.**

Versuchszeitraum	Datum	Uhrzeit	Staubkonzentration [g/m³ (i.N., tr.)]	
			Einzelmessung	Mittelwert
Referenz	08.10.2019	14:39	(157,5)	66
	08.10.2019	14:58	65,9	
Zugabe von CF	09.10.2019	09:47	84,2	77
	09.10.2019	10:09	70,1	
	09.10.2019	11:23	72,7	
	09.10.2019	12:54	74,6	
	09.10.2019	14:03	82,2	

Anmerkungen:
Randbedingungen für die gravimetrischen Staubmessungen sind in Anhang A.9 angegeben.
Messungen erfolgten durch den VDZ.

Am Reingaskamin wurden jeweils drei Messungen mit jeweils einer Sammelzeit von 2 h durchgeführt. Die Planfilter zeigten geringe Belegung. Es lag eine Staubkonzentration zwischen 1,1 und 2 mg/m³ (i.N., tr.) vor.

Faseranalytik

Bei der Sortierung der Kornfraktionen > 1 mm wurden in keiner Probe CF gefunden. Bei der Untersuchung der Kornfraktionen 0,1-1 mm wurden in allen Versuchszeiträume geringe Konzentration an CF nachgewiesen. Die Massenkonzentration lag im Rohmehl bei 13-41 mg/kg, im Heißmehl bei 15-133 mg/kg, im Klinker bei 2-28 mg/kg und im Filterstaub bei 41-110 mg/kg. Dabei konnten für die Kornfraktion 0,1-1 mm keine größeren Unterschiede festgestellt werden.

Für die Kornfraktion < 0,1 mm sind die Ergebnisse sehr widersprüchlich. Einzelne vermessene CF führen aufgrund verschiedener Annahmen in der Faseranalytik (siehe Anhang A.6) zu hohen Fasermassenkonzentrationen. Beispielsweise wurde während des Versuchszeitraums *Referenz* 0,16 Ma.-% CF im Heißmehl < 0,1 mm ermittelt. Die Ergebnisse besitzen aufgrund der geringen Anzahl an vermessenen Fasern daher eine große Unsicherheit. Besonders fallen das Heißmehl mit hohen Konzentrationen während der Versuchszeiträume *Referenz* und *Kontrolle* und Klinker während des Zeitraumes *Kontrolle* auf. Mögliche Verunreinigungen können durch hitzebeständige Textilmaterialien die Analytik verfälschen. Bei der Staubmessung konnten lediglich während der *Zugabe von CF* Fasern im Staub nach WT-Turm nachgewiesen werden. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass der Gewebefilter potenzielle Faserrückstände sicher zurückhält. In keiner der Proben wurden, unabhängig des betrachteten Versuchszeitraum, größere Konzentration an WHO-CF gefunden. Der Vergleich der Versuchszeiträume zeigt, dass während der *Referenz* die Konzentrationen tendenziell höher liegen. Es zeigt sich hier die selbe Problematik wie bei der Analytik der CF. Die Ergebnisse der Faseranalytik sind in Anhang A.15 dokumentiert.

Tabelle 19: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen in F/m³ und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt und WHO-CF für die gravimetrischen Staubmessungen für die zwei untersuchten Versuchszeiträume.

Art des Stoffs	Ort der Messung	Referenz		Zugabe von CF	
		F/m³	n	F/m³	n
CF Gesamt	Rohgas nach WT-Turm[1]	0	-	227.306	11
	Kamin[2]	0	-	0	-
WHO-CF	Rohgas nach WT-Turm[1]	0	-	0	-
	Kamin[2]	0	-	0	-

[1] Messung erfolgte durch den VDZ.
[2] Messung und Analytik erfolgte durch den VDZ.

Neben der Fasermassenkonzentration wird zur Bewertung der Abgasreinigung auch die Faseranzahlkonzentration berechnet (Tabelle 19). Im Rohgas nach WT-Turm wurden Fasern während der *Zugabe von CF* nachgewiesen. Die Faseranzahl lag bei 227.306 F/m³. Während beiden begleiteten Versuchszeiträumen konnten keine Fasern in der Emissionsmessung am Kamin nachgewiesen werden. Die Abgasreinigung hält somit alle Fasern sicher zurück. WHO-CF wurden nicht nachgewiesen.

Bewertung

Die ermittelte Massenbilanz zeigt den Verbleib der Fasern und die Verteilung auf die prozessspezifischen Feststoffströme (Abbildung 72). Die Massenströme wurden durch das Prozessleitsystem der Anlage erfasst und durch Literaturrecherchen ergänzt. Die Wiederfindungsrate beträgt für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF* 8,5 Ma.-%. Das Aufstellen der Massenbilanz ist sowohl aufgrund der Unsicherheiten im Bereich der Analytik als auch bedingt durch das niedrige Verhältnis CF zu Klinker (1,73 kg CF/$Mg_{Klinker}$) schwierig. 97 Ma.-% der gefundenen CF werden über den Klinker nachgewiesen. Der Massenstrom an Fasern auf der unteren Stufe des WT-Turms, nach WT-Turm und im Filterstaub liegen in einem ähnlichen Bereich. Wie bei den thermischen Behandlungsanlagen hält die Abgasreinigung potenziell ausgetragenen CF sicher zurück.

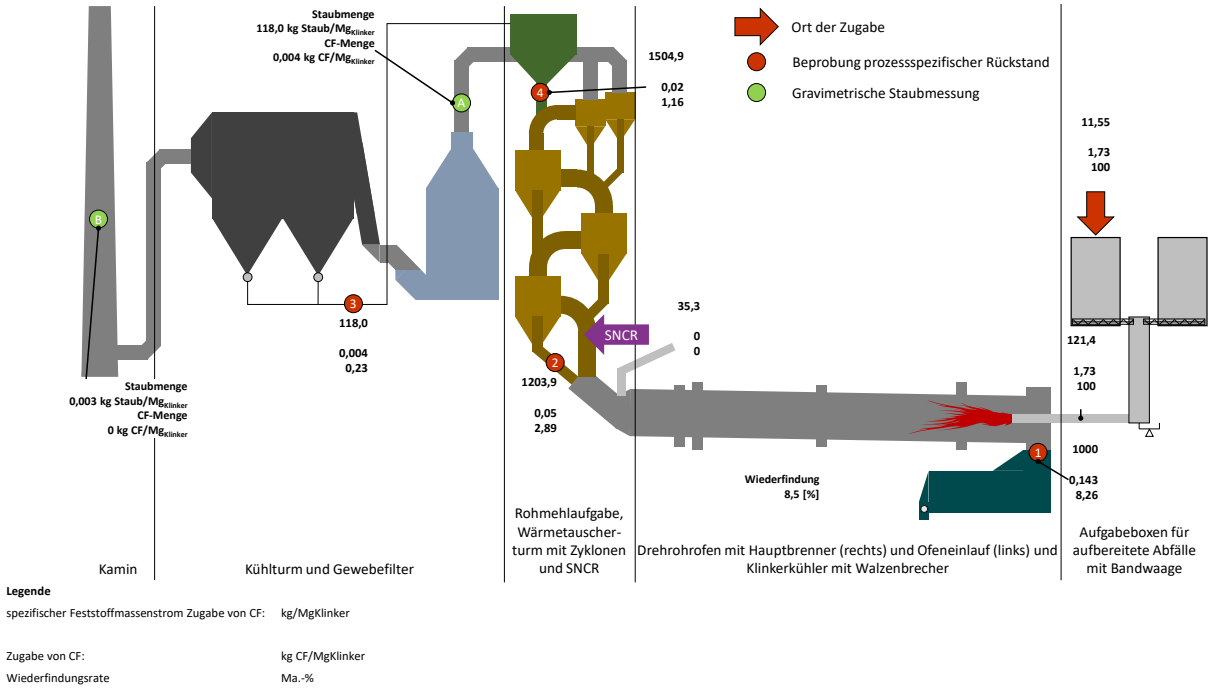


Abbildung 72: Massenbilanzen des festen prozessspezifischen Rückstands bzw. Produkts und der enthaltenen Carbonfasern für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF* sowie die ermittelte Staubmengen nach WT-Turm und am Kamin und deren CF-Gehalt für die Versuchskampagne Zementofenanlage.

4.2.3.4 Niederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung

Die Versuchskampagne konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die Kampagne umfasste insgesamt vier Versuchszeiträume (*Referenz*, *Zugabe von 1 Mg CF/d* sowie *2,3 Mg CF/d* und *Kontrolle*).

Beurteilung der Prozessstabilität

Während der *Zugabe von CF* wurde kein Einfluss auf den Prozess festgestellt. Der Betrieb war weitgehend stabil. Während der Versuchstage kam es zu geringen Stillständen (jeweils für den gesamten Versuchszeitraum: 1 Mg CF/d 39 min, 2,3 Mg CF/d 173 min), die im üblichen Rahmen liegen. Tabelle 20 zeigt die Übersicht zu den spezifisch für ein Mg Calciumcarbid benötigten bzw. produzierten Stoffströmen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Tagen liegen in den üblichen Schwankungen.

Tabelle 20: Übersicht zu den spezifisch eingesetzten und produzierten Stoffströmen während der beiden Versuchszeiträume mit *Zugabe von CF* im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid.

Strom	Einheit	Zugabe von 1 Mg CF/d						Zugabe von 2,3 Mg CF/d			
		Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 4	Tag 5	MW[1]	Tag 1	Tag 2	Tag 3	MW[1]
Weißstoff	kg/Mg_{Carbid}	895	914	925	947	916	**919**	898	902	909	**903**
Schwarzstoff	kg/Mg_{Carbid}	571	585	589	607	582	**587**	569	565	573	**569**
CFK-Pellets	kg/Mg_{Carbid}	18	18	19	19	18	**18**	43	42	43	**42**
davon CF	kg/Mg_{Carbid}	4	4	4	4	4	**4**	10	9	10	**10**
Calciumcarbid	kg/Mg_{Carbid}	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	**1.000**	1.000	1.000	1.000	**1.000**
Carbidofengas	m^3/Mg_{Carbid}[2]	533	559	553	546	548	**548**	595	638	576	**603**
UVO-Staub	kg/Mg_{Carbid}	35	41	39	39	42	**39**	33	45	38	**39**
Kalkkompaktat	kg/Mg_{Carbid}	15	16	16	16	16	**16**	16	18	15	**16**

Anmerkungen:
[1]MW = Mittelwerte Für die spätere Massenbilanzierung werden die Mittelwerte herangezogen.
[2]Bedingungen: i.N.
Die berechneten Werte basieren auf den tageweisen Produktionsprotokollen, siehe Anhang A.12.

Abbildung 73 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Gaskomponenten des produzierten Carbidofengases während der drei Versuchszeiträume *Referenz* und der zwei mit *Zugabe von CF*. Es zeigt sich eine gleichmäßige Produktion von Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Die Konzentration an Kohlenstoffdioxid ist während der *Zugabe von CF* tendenziell etwas höher. Aufgrund eines etwas höheren Teergehaltes im Gas durch die Zugabe von Kunststoffen ist der unterstützende Einsatz von Ethylen-Sauerstoff-Brennern zur Erhöhung der Temperatur im Gas notwendig. Das ideale Verhältnis zwischen Produktion von CO und CaC_2 liegt bei der

technischen Herstellung bei 2 (Theorie: 2,29). Im Versuchszeitraum 1 Mg CF/d lag dieser Wert bei 2 und während 2,3 Mg CF/d etwas darunter bei 1,95. Neben der Gaszusammensetzung wurden weitere Prozessparameter aufgenommen. Allerdings ist in Rücksprache mit dem Betrieb aufgrund der kurzen Versuchszeiträume kein Einfluss auf Parameter wie Prozesstemperaturen, elektrische Prozessdaten, Kühl- und Sperrwassermengen, spezifischer Stromeinsatz oder Carbidgehalte feststellbar.

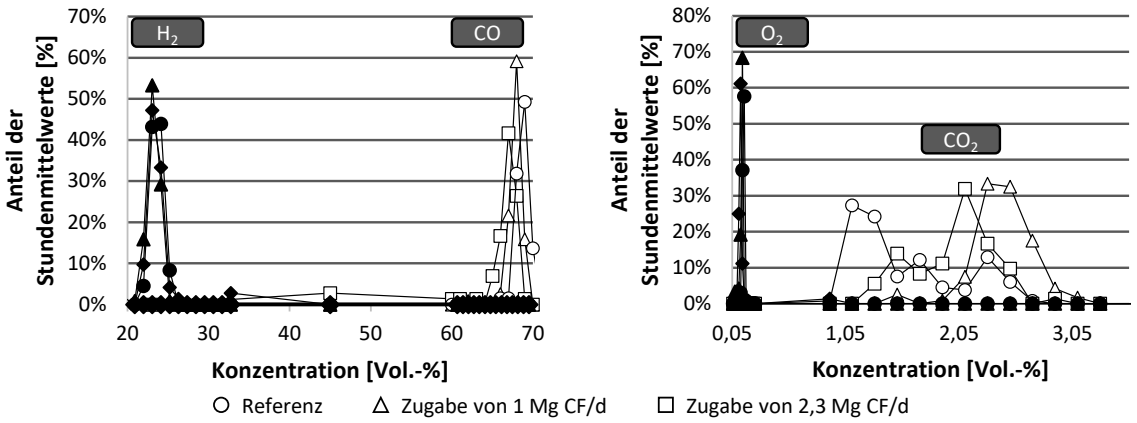


Abbildung 73: Vergleich der Versuchszeiträume *Referenz* (Kreis), *Zugabe von 1 Mg CF/d* (Dreieck) und *2,3 Mg CF/d* (Viereck) im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid mit Häufigkeitsverteilungen der Stundenmittelwerte der Gaskonzentrationen an Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

Analytik der prozessspezifischen Rückstände

Die Beprobungen konnten wie festgelegt durchgeführt werden. Vor Ort wurden keine Untersuchungen des Materials durchgeführt. Während des Versuchszeitraum *Referenz* waren keine Fasern visuell feststellbar. Während der *Zugabe von CF* waren Fasern im unverbrannten Ofenstaub (UVO-Staub) zu erkennen. Abbildung 74 zeigt die stachelartigen Fasern, die während der Beprobung des UVO-Staubs zu erkennen waren. Aufnahmen mit dem Mikroskop bestätigten dies, die Proben aus der Zugabe von CF zeigte auf einer Vielzahl an Bildern mehrere Fasern auf.

Aus den Einzelproben der festen Rückstände wurden für die jeweiligen Versuchszeiträume Mischproben hergestellt und und für die Faseranalytik klassiert. Die Anteile der jeweiligen Kornklassen sind für die vier Versuchszeiträume ähnlich (Abbildung 75).

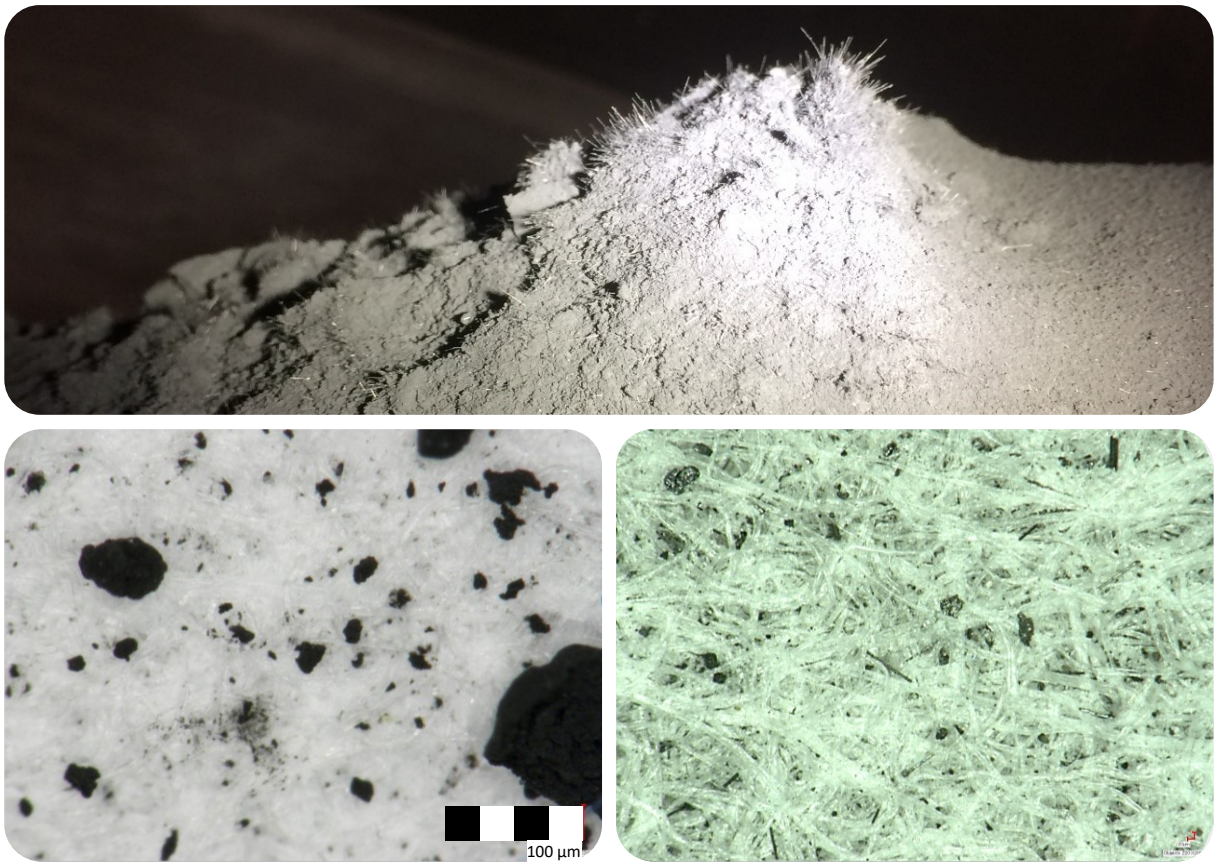


Abbildung 74: **Erkennbare Faserstrukturen im UVO-Staub während der Beprobung im Versuchszeitraum mit *Zugabe von CF* im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid (oben) sowie Mikroskopaufnahmen ohne Fasern (Referenz, links) und mit Fasern (2,3 Mg CF/d, rechts).**

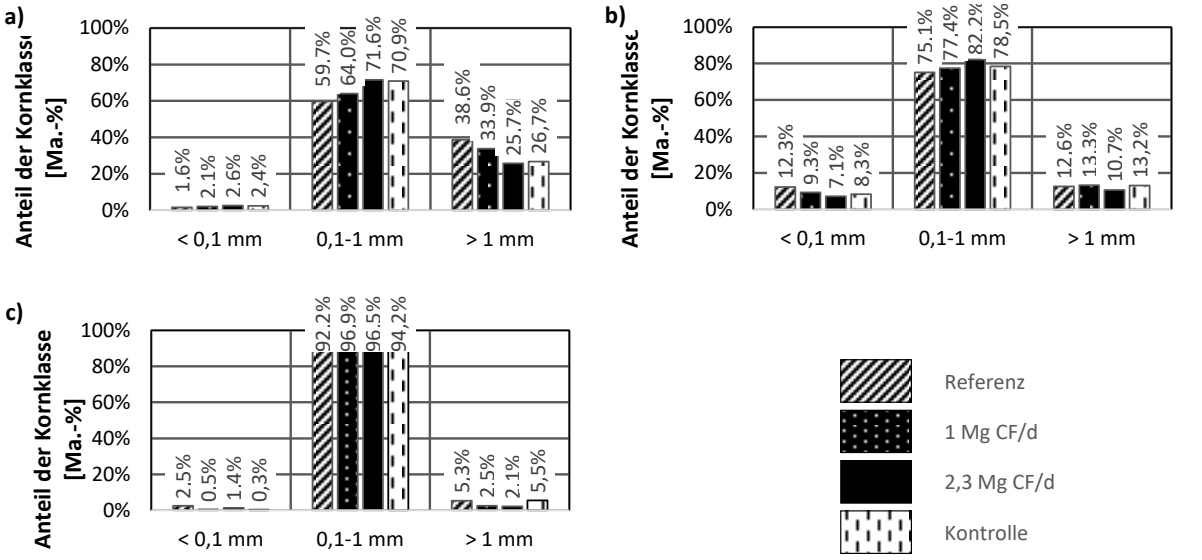


Abbildung 75: **Massenanteile der für die Bilanzierung relevanten festen Rückstände a) Calciumcarbid, b) Kalkkompaktat und c) UVO Staub für die drei Versuchszeiträume im Niederschachtofen für die Herstellung von Calciumcarbid (Bezugszustand jeweils trocken).**

Die Abwasserreinigung des Kreislaufwassers wurde ebenfalls beprobt. Aufgrund fehlender Informationen zur entstehenden Menge des Schrägklärersumpfes sowie zur Durchflussmenge und Beladung des Bandvlieses können hier nur qualitative Aussagen getroffen werden. Die ermittelten Anteile an AFS unterscheiden sich während der einzelnen Versuchszeiträume (Abbildung 76). Dies kann jedoch unterschiedliche Gründe wie z. B. Zeitpunkt der Beprobung während des Abpumpvorgangs, Leistung des Ofens oder Art und Anzahl der Überdrucksituationen haben.

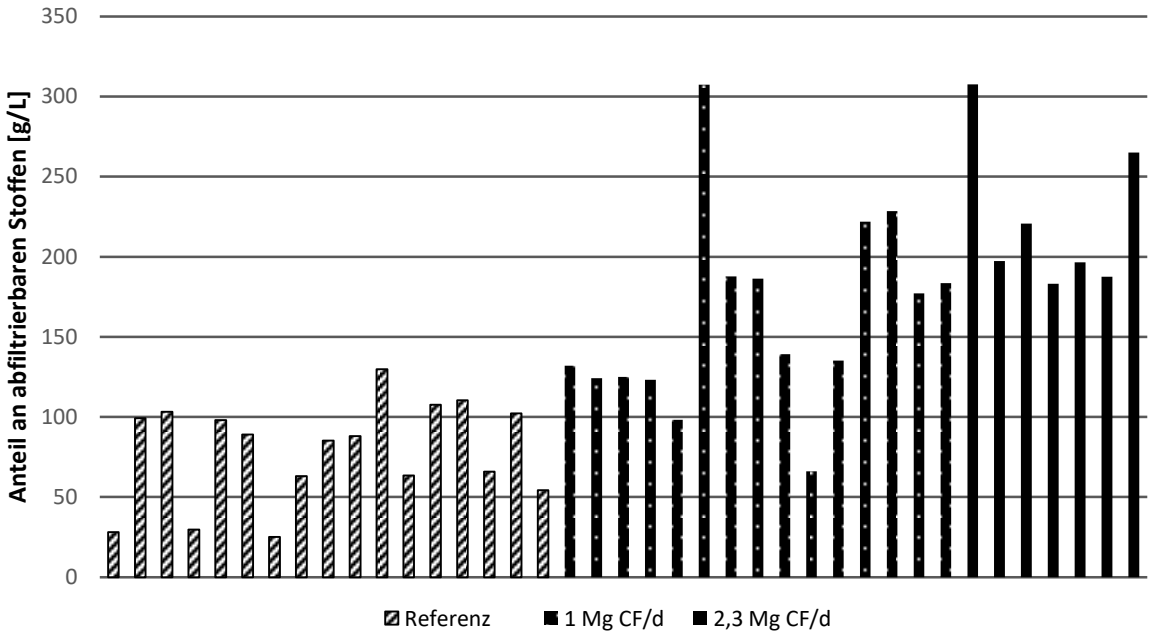


Abbildung 76: Anteil an abfiltrierbaren Stoffen des entstehenden Schrägklärerreststoffs in den Teilproben im Niederschachtofen für die Herstellung von Calciumcarbid.

Charakterisierung der Partikel im Abgas

Die Staubkonzentration wurde an einer Messstelle im Carbidofengas und an zwei Messstellen in der Schwadenabluft ermittelt. Im Carbidofengas zeigte sich, dass an der eingerichteten Messstelle bereits ein hoher Anteil an Teeren auskondensiert war. Der Anteil an Teeren wurde durch eine thermische Nachbehandlung des Probenfilters bei 450 °C ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Staubkonzentration (Feststoff und Teere, Ausheizung bei 180 °C) während der *Zugabe von CF* höher liegen (Abbildung 77). Grund ist die Erhöhung der Konzentration an Teeren, die durch den Einsatz von Kunststoffen bedingt ist. Im Boxplot ist zu sehen, dass die Streuung der Staubkonzentration (Feststoff und Teere, Ausheizung bei 180 °C) deutlich höher ist. Nach Entfernung der Teere ist die Streuung der Staubkonzentration (Feststoff, Ausheizung bei 450 °C) in allen drei Versuchszeiträumen etwas moderater. Es ist zu sehen, dass die Staubkonzentrationen während der *Zugabe von CF* in den meisten Einzelmessungen höher im

Vergleich zum Versuchszeitraum *Referenz*, auch nach Entfernung der Teere, liegen. Betriebserfahrungen zeigen, dass Undichtigkeiten im Heißgasfilter über die Betriebszeit zunehmen. Für die Versuchskampagne wurden die Filterkerzen zeitnah vor dem Versuchszeitraum *Referenz* gewechselt, sodass während der Versuchskampagne kein Wechsel stattfand. Im Betrieb erfolgt qualitativ eine Onlineüberwachung, so dass die Filterkerzen bei Bedarf gewechselt werden können. Dies war während der Versuchszeit nicht notwendig. Der Vergleich der beiden Versuchszeiträume mit *Zugabe von CF* zeigt, dass die Teerbeladung bei höherer Einsatzmenge niedriger liegt. Möglicher Grund ist hier eine Verbesserung des gesamten Betriebes mit Kunststoffeinsatz (z. B. durch Einstellung einer etwas höheren Temperatur in der Abgasstrecke).

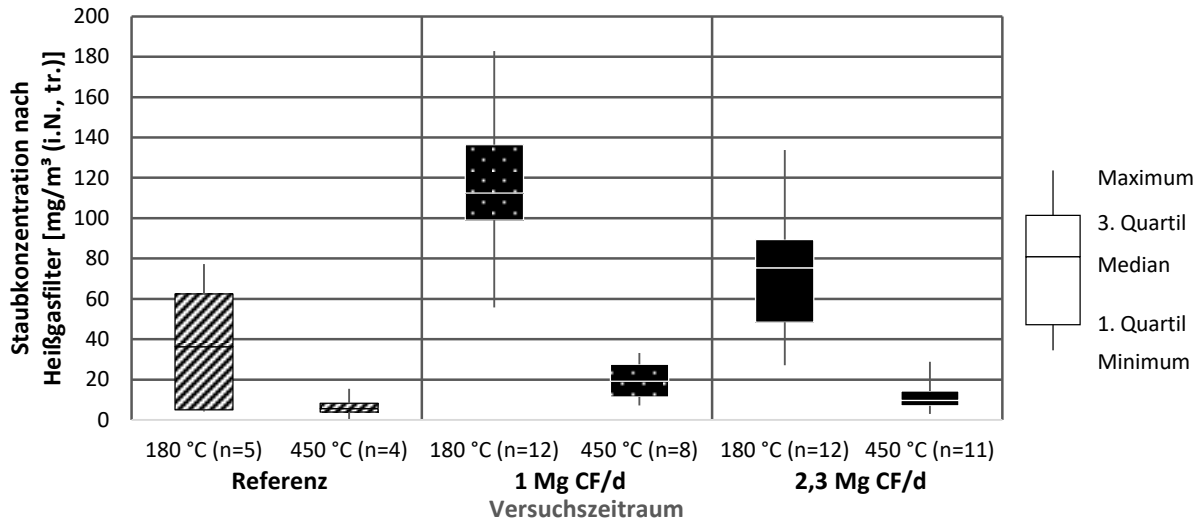


Abbildung 77: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen nach Heißgasfilter im Carbidofengas für die zwei unterschiedlichen Filterkonditionierungen bei 180 °C (Feststoff und Teere) und 450° C (Feststoff) für jeweils 2 h (Anhang A.10).

Die Ermittlung der Staubkonzentration in der Schwadenabluft erfolgte an zwei Stellen vor und nach Entstaubung. Die Staubkonzentration im Rohgas lag zwischen 183 und 1.012 mg/m³ (i.N., tr.) (Abbildung 78 und Kapitel A.9) Die Schwadenabluft wird an verschiedenen Punkten der Industrieanlage abgesaugt. Die Staubkonzentration ist von den einzelnen Tätigkeiten abhängig. Insbesondere während des Abstichs kommt es zu erhöhten Staubkonzentrationen. Abbildung 78 zeigt die ermittelten Staubkonzentrationen und die Temperaturen an den beiden Abstichpunkten, die als Indikatoren für einen laufenden Abstich verwendet werden können. Die Breite der jeweiligen Säule (Abbildung 78, unten) ist von der Absaugdauer abhängig. Die Messungen liefen jeweils über 30 min und umfassten daher verschiedene Phasen des Abstichs. Im Mittel wurden folgende Staubkonzentrationen für die

Versuchszeiträume mit 487 mg/m³ (i.N., tr.) (*Referenz*), 671 mg/m³ (i.N., tr.) (*1 Mg CF/d*) und 353 mg/m³ (i.N., tr.) (*2,3 Mg CF/d*) ermittelt.

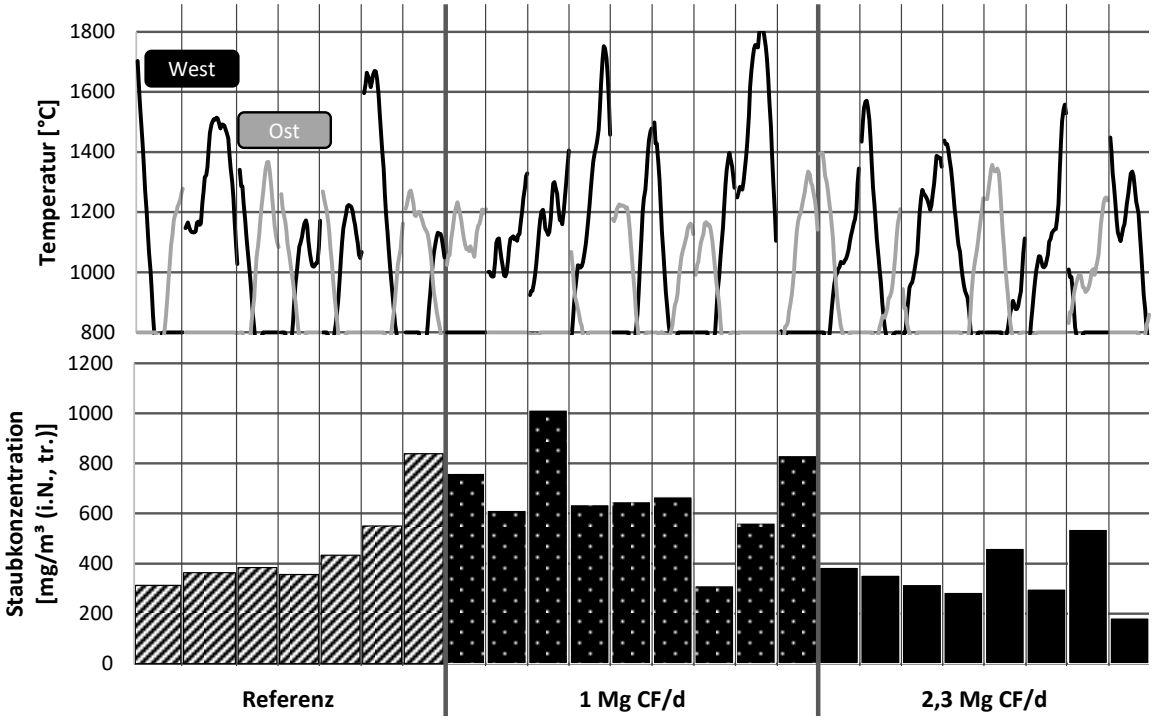


Abbildung 78: Temperatur am Abstich West und Ost am untersuchten Ofen, aufgenommen über eine Infrarotmessung, (Smoothfilter Savitzky-Golay-Filter) und Ergebnisse der gravimetrische Staubmessungen vor Gewebefilter in der Schwadenabluft für die drei Versuchszeiträume (unten) (Anhang A.10).

Faseranalytik

In allen prozessspezifischen Rückständen werden CF unabhängig des Versuchzeitraumes nachgewiesen. Die Massenkonzentration lag für CF im Calciumcarbid bei 11 - 61 mg/kg, im Kalkkompaktat bei 22 - 349 mg/kg und im UVO-Staub bei 70 - 5.653 mg/kg. Die im Versuchszeitraum *Referenz* gefundenen CF sind ggf. durch Absaugung der bereits angelieferten Materialien zu erklären. Während der *Zugabe von CF* wird der Großteil der wiedergefundenen CF über den UVO-Staub ausgetragen und die Massenkonzentration ist bei *Zugabe von CF* (1.988 - 5.653 mg/kg) gegenüber *Referenz*/*Kontrolle* (70 - 176 mg/kg) deutlich erhöht. Nach Verdopplung der Einsatzmenge an CF pro Tag verdoppelt sich in etwa auch die Anzahl an Fasern im UVO-Staub. Der Großteil der gefundenen Fasern zeigt keine Abnahme des Durchmessers.

WHO-CF wurden lediglich in der Kornfraktion < 0,1 mm identifiziert, allerdings wurden solche in allen Proben, unabhängig des Versuchszeitraumes, gefunden. Die Massenkonzentrationen lagen im Bereich von 11 - 14 mg/kg (UVO-Staub), 2 - 3 mg/kg (Kalkkompaktat) und

2 - 16 mg/kg (Calciumcarbid). Zwischen den einzelnen Versuchszeiträumen war kein Unterschied zu erkennen.

Tabelle 21: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen in F/m³ und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt und WHO-CF für die gravimetrischen Staubmessungen für die drei untersuchten Versuchszeiträume im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid.

Art des Stoffs	Ort der Messung	Referenz		Zugabe von 1 Mg CF/d		Zugabe von 2,3 Mg CF/d	
		F/m³	n	F/m³	n	F/m³	n
CF Gesamt	Carbidofengas	1.203	24	7.761	121	568	29
	Abluft, roh[1]	202	8	1.065	32	401	13
	Abluft, rein[1]	0	-	0	-	0	-
WHO-CF	Carbidofengas	-	-	0,9	1	-	-
	Abluft, roh[1]	0	-	0	-	0	-
	Abluft, rein[1]	0	-	0	-	0	-

[1] Messung und Analytik erfolgte durch das ITC.

Im AFS des Schrägklärerabwasser und im Feststoff des Bandfilters wurden ebenfalls CF nachgewiesen. Die Massekonzentration von CF im jeweiligen untersuchten Feststoff liegt für den Schrägklärer zwischen 0 - 0,8 Ma.-% und für das Bandfilter zwischen 0 - 0,25 Ma.-% und somit im Bereich der Ergebnisse des UVO-Staubs. Dies war insoweit erwartbar, dass laut Aussagen des Betreibers zu den anfallenden Stäuben eine hohe Vergleichbarkeit zum UVO-Staub haben.

Die ermittelte Faseranzahlkonzentration in den beiden untersuchten Strömen zeigen, dass die Faseranzahl während der ersten *Zugabe von CF* deutlich höher liegt. Mögliche Erklärung ist, dass der stationäre Betriebszustand später als angenommen erreicht wurde. Im Carbidofengas sind hinter Heißgasfilter noch wenige Fasern pro m³ zu finden. Die folgende Abgasreinigung, bestehend aus verschiedenen Wäschern, scheidet diese sicher ab.

Bewertung

Um den Verbleib der Fasern und die Verteilung auf die festen Rückstände sowie die Gase beurteilen zu können, wurde eine Massenbilanz erstellt. Die Wiederfindungsraten liegen für die beide Versuchszeiträume mit *Zugabe von CF* bei 2,4 Ma.-% und 3 Ma.-%. Dies deutet auf eine gute Umsetzung der CF während des Einsatzes. Der Großteil der wiedergefundenen CF

wurde über den UVO-Staub aus dem System ausgetragen. Dieser wird extern verwertet, so dass geeignete Maßnahmen zum sicheren Umgang zu entwickeln sind.

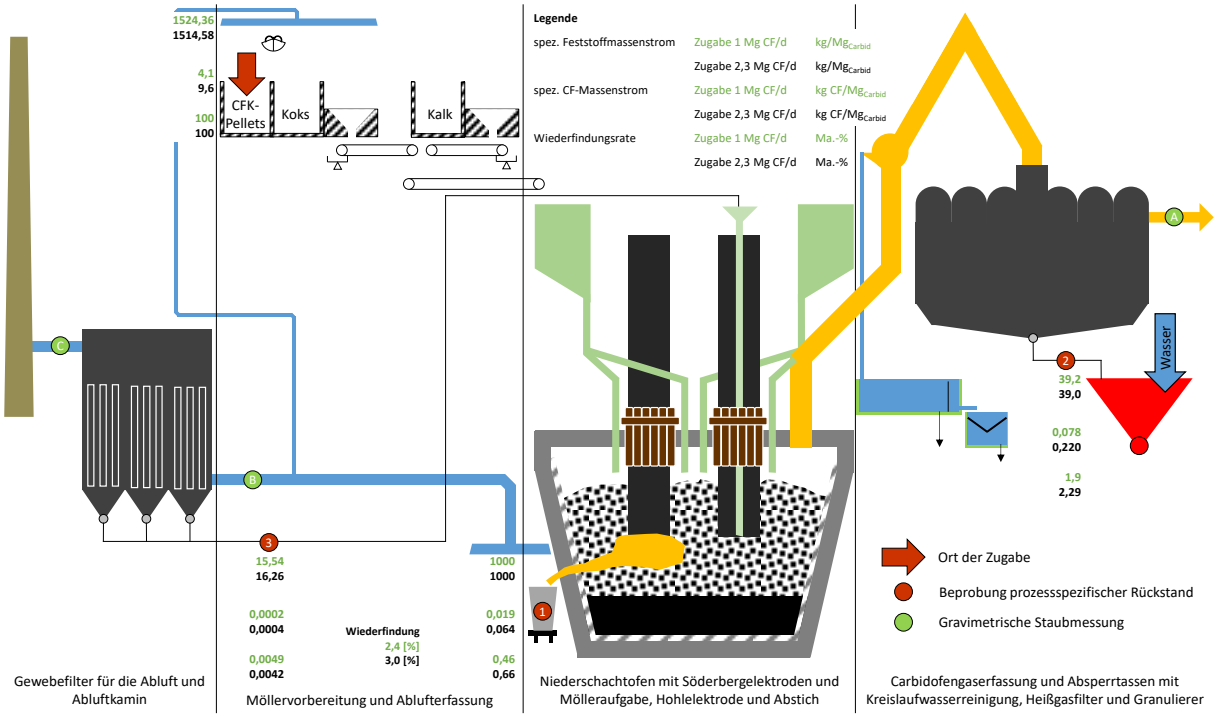


Abbildung 79: Massenbilanzen des festen prozessspezifischen Rückstands bzw. Produkts und der enthaltenen Carbonfasern für die zwei Versuchszeiträume mit *Zugabe von CF* für die Versuchskampagne im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid.

Im Kalkkompaktat wurde ein geringer Anteil (auch bereits während des Versuchszeitraums *Referenz*) gefunden. Grund kann ein Eintrag durch die Abluft der Lagerung sein. Die CFK-Pellets zeigten zum Teil einen deutlichen Feinanteil auf. Durch Optimierungen in der Vorbereitung kann dieser voraussichtlich gemindert werden. In den beprobten Rückständen konnten nur sehr geringe Mengen an WHO-CF nachgewiesen werden. Ein Austrag von Fasern über den Kamin in die Umgebung fand nicht statt.

4.2.4 Gegenüberstellung und Bewertung

Dieses Kapitel stellt eine Gegenüberstellung, Bewertung und Diskussion der Versuchskampagnen vor. Das Kapitel unterteilt sich in die drei Hauptziele der Versuchskampagnen *Eignung zur Verwertung*, *Anforderung an die Abgasreinigung* und der *Entstehung von WHO-CF*.

4.2.4.1 Eignung zur Verwertung

Der Einsatz von CF führte in keiner der untersuchten Anlagen zu einer Störung oder Einschränkung des Betriebes. Dies ist jedoch keine Aussage zur Eignung der Verwertung. Die

großtechnischen Untersuchungen an den vier Anlagen zeigen, dass die jeweiligen Prozessbedingungen die Verwertung wie erwartet unterschiedlich stark beeinflussen. Bereits in den labortechnischen Grundlagenuntersuchungen von Primärfasen ist sichtbar, dass die Höhe der Behandlungstemperatur den Umsatz im untersuchten Temperaturbereich von 800 bis 1.400 °C beschleunigt. Die Wiederfindung ist in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage am höchsten (Abbildung 80). Der Vergleich der durchschnittlichen Prozesstemperatur der untersuchten Prozesse ergibt, dass ein Trend zwischen durchschnittlicher Höhe der Prozesstemperaturen (siehe Tabelle 2, S. 35) und einer niedrigeren Wiederfindungsrate ableitbar ist.

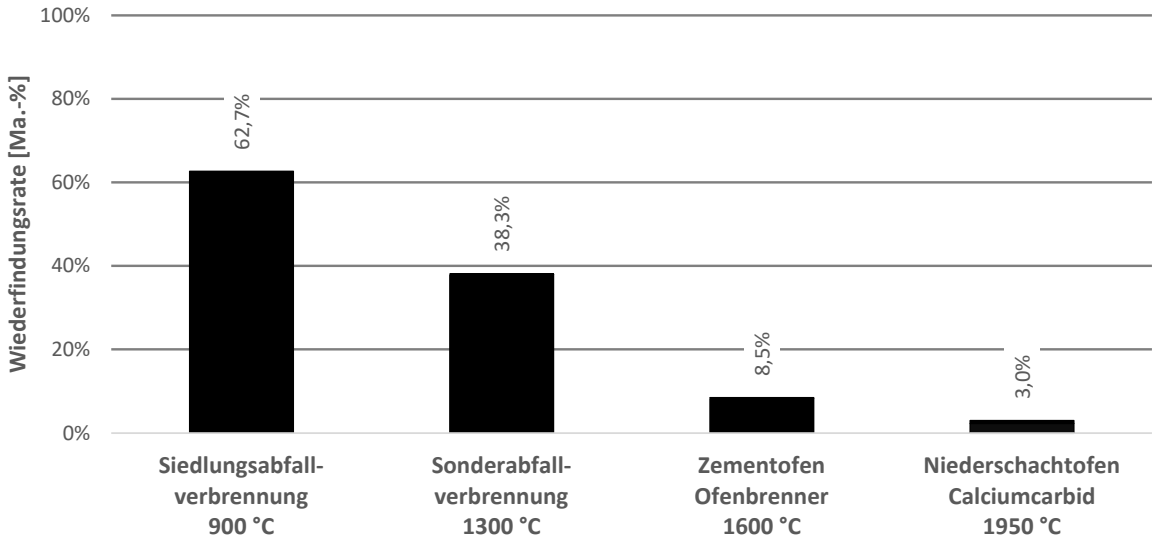


Abbildung 80: Vergleich der Wiederfindungsraten für die vier untersuchten Anlagen und deren Behandlungstemperatur für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF*.

Weiter aufgeschlüsselt zeigt Tabelle 22 die Anteile der jeweiligen ein- und ausgehenden Massenströme für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF* in der jeweiligen Anlage. Dabei sind die Bilanzen bei der Siedlungsabfallverbrennungs- und der Sonderabfallverbrennungsanlage auf den Abfallinput bezogen, für die Zementofenanlage und den Niederschachtofen erfolgt der Bezug auf das Hauptprodukt Klinker bzw. technisches Calciumcarbid. Der CF-Gehalt ist jeweils für das Gesamtmaterial angegeben. Der Faktor CF gibt an, wie stark sich die Anteile der gefundenen CF gegenüber den Anteilen der prozessspezifischen Rückstände unterscheiden. Ein Faktor CF von > 1 zeigt dabei eine Anreicherung der CF gegenüber der Verteilung der Feststoffe an. Dadurch können Hauptaustragspfade und Unterschiede zur normalen Verteilung der prozessspezifischen Rückstände identifiziert werden.

Tabelle 22: Bilanzierung und Faseranalytik der für die Prozessbewertung relevanten Stoffströme der einzelnen Anlage für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF*.

			Bilanz Feststoffe		CF-Gehalt	Bilanz CF		Faktor CF[5]
			absolut	relativ		absolut	relativ	
			kg/Mg	Ma.-%	mg/kg	kg CF/Mg	Ma.-%	-
Siedlungsabfall-verbrennung[1]	Input	**Abfall**	1.000,0		7.524	7,524		
	Output	Rostasche	240,0	85,7%	18.832	4,520	95,8%	1,12
		Filterstaub	40,0	14,3%	4.932	0,197	4,2%	0,29
		Kamin	0,0	0,0%	0	0,000	0,0%	0,00
					Wiederfindungsrate	62,7%		
Sonderabfallverbrennung[2]	Input	**Abfall**	1.000,0		12.300	12,300		
	Output	Schlacke	175,7	72,3%	26.581	4,671	99,2%	1,37
		Kesselasche	13,8	5,7%	730	0,010	0,2%	0,04
		E-Abscheider	53,4	22,0%	483	0,026	0,5%	0,02
		Kamin	0,0	0,0%	0	0,000	0,0%	0,00
					Wiederfindungsrate	38,3%		
Zementofen[3]	Input	Rohmehl	1504,9		0	0,000		
		Brennstoff	158,37		10.903	1,727		
	Output	**Klinker**	1.000	89,4%	143	0,143	97,1%	1,09
		Filterstaub	117,95	10,6%	36	0,004	2,9%	0,27
		Kamin	0,003	0,0%	0	0,000	0,0%	0,00
					Wiederfindungsrate	8,5%		
Niederschachtofen Calciumcarbid[4]	Input	Möller	1.514,6		6.307	9,552		
	Output	Carbidofengas	0,0	0,0%	553	0,000	0,0%	-
		Kalkkompaktat	16,3	1,5%	22	0,000	0,1%	0,08
		UVO-Staub	39,0	3,7%	5.653	0,220	77,5%	20,97
		Carbid	1.000,0	94,8%	64	0,064	22,4%	0,24
					Wiederfindungsrate	3,0%		

Anmerkung:
Die Bilanzierung der Stoffströme ist für den Versuchszeitraum und die Anlage jeweils auf einen Stoffstrom bezogen. Der Bezugsstoffstrom ist hervorgehoben. Für die Prozessbilanzierung wurden verschiedene Quellen genutzt:
[1]Jahresbilanzen der Anlage sowie frühere Versuche durch die Fa. Martin an der Anlage.
[2]Prozessleitsystem und Dokumentation während des Versuchs.
[3]Prozessleitsystem, Filterstaubmenge wurde über die Staubmessung vor Filter ermittelt sowie Rohmehl-/Klinkerfaktor [31].
[4]Prozessleitsystem.
[5]Faktor CF wird folgendermaßen berechnet: $Faktor\ CF = \frac{Bilanz\ CF\ relativ}{Bilanz\ Feststoffe\ relativ}$

Die beiden thermischen Abfallbehandlungskonzepte mit Rost- bzw. Drehrohrfeuerung sind für einen vollständigen Abbau von CF nicht geeignet. Die Wiederfindungsraten betragen 62,7 Ma.-% (Siedlungsabfallverbrennung) und 38,3 Ma.-% (Sonderabfallverbrennung). In beiden Prozessen wird der überwiegende Teil der thermisch nicht umgesetzten CF über die Rostasche bzw. Schlacke ausgetragen. Der Großteil der in diesen Fraktionen gefundenen CF lagen noch in der textilen Struktur (Gelege, Gewebe) vor. Die anschließende Analytik vor Ort zeigte, dass der Großteil der CF sich in der Fraktion > 30 mm befand. Eine anschließende Aufbereitung der Rostasche bzw. Schlacke zur Rückgewinnung von Metallen und Herstellung eines Ersatzbaustoffs wird dadurch deutlich erschwert.

In der Zementofenanlage wurden zwei verschiedene Aufgabepunkte des Abfalls untersucht. Aufgrund der deutlich unzureichenden Verwertung bei Zugabe über den Ofeneinlauf werden hier nur die Ergebnisse des Versuchs mit Zugabe von aufbereitetem CF-Fluff über den Ofenbrenner dargestellt. Der CF-Fluff wurde für den Einsatz in einer Zementofenanlage durch eine aufwendige Zerkleinerung hergestellt. Die Ergebnisse der Bilanzierung zeigen eine hohe Unsicherheit. Die Höhe der Zugabe von 1,727 kg CF/$Mg_{Klinker}$ ist niedrig. Die Wiederfindungsrate von 8,5 Ma.-% beruht hauptsächlich auf wenigen identifizierten CF im Klinker, sodass eine abschließende Bewertung nicht möglich ist. Es sind weitere Untersuchungen mit längeren Versuchszeiten und einer möglichst höheren spezifischen Einsatzmenge ($kg_{CF}/Mg_{Klinker}$) notwendig.

Im Niederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung, bei dem CF als Kohlenstoffsubstitut eingesetzt wird, wurden zwei verschiedene Einsatzszenarien mit 1,0 bzw. 2,3 Mg CF/d getestet. An dieser Stelle ist lediglich der Versuchszeitraum mit Zugabe von 2,3 Mg CF/d dargestellt. Die Wiederfindungsrate beträgt 3 Ma.-%. Der größte Teil der wiedergefundenen CF (CF-Faktor von 20) wurde vor der Reaktionszone mit dem Carbidofengas aus dem Reaktor ausgetragen und nachfolgend mit dem UVO-Staub im Heißgasfilter abgeschieden. Der Massengehalt an CF im UVO-Staub liegt bei 0,56 Ma.-% CF. Dieser Stoffstrom wird aktuell als Nebenprodukt extern vermarktet. Es ist zu klären, ob ein solches mit CF belastetes Produkt weiterhin vermarktbar ist.

Die jeweiligen Bilanzen beruhen auf den erhobenen Massenströmen, die während des Versuchszeitraumes bei Beprobung gewogen oder aus Tages- oder Jahresbilanzen ermittelt wurden. Um auf die Bilanzierung der CF zu schließen, wurden die ermittelte Konzentration an CF des jeweiligen Massenstroms berücksichtigt. Aufgrund von Schwankungen und Annahmen kommt es zu Unsicherheiten. Der Einfluss dieser Unsicherheiten wurde mittels Sensitivitätsanalyse untersucht (Abbildung 81).

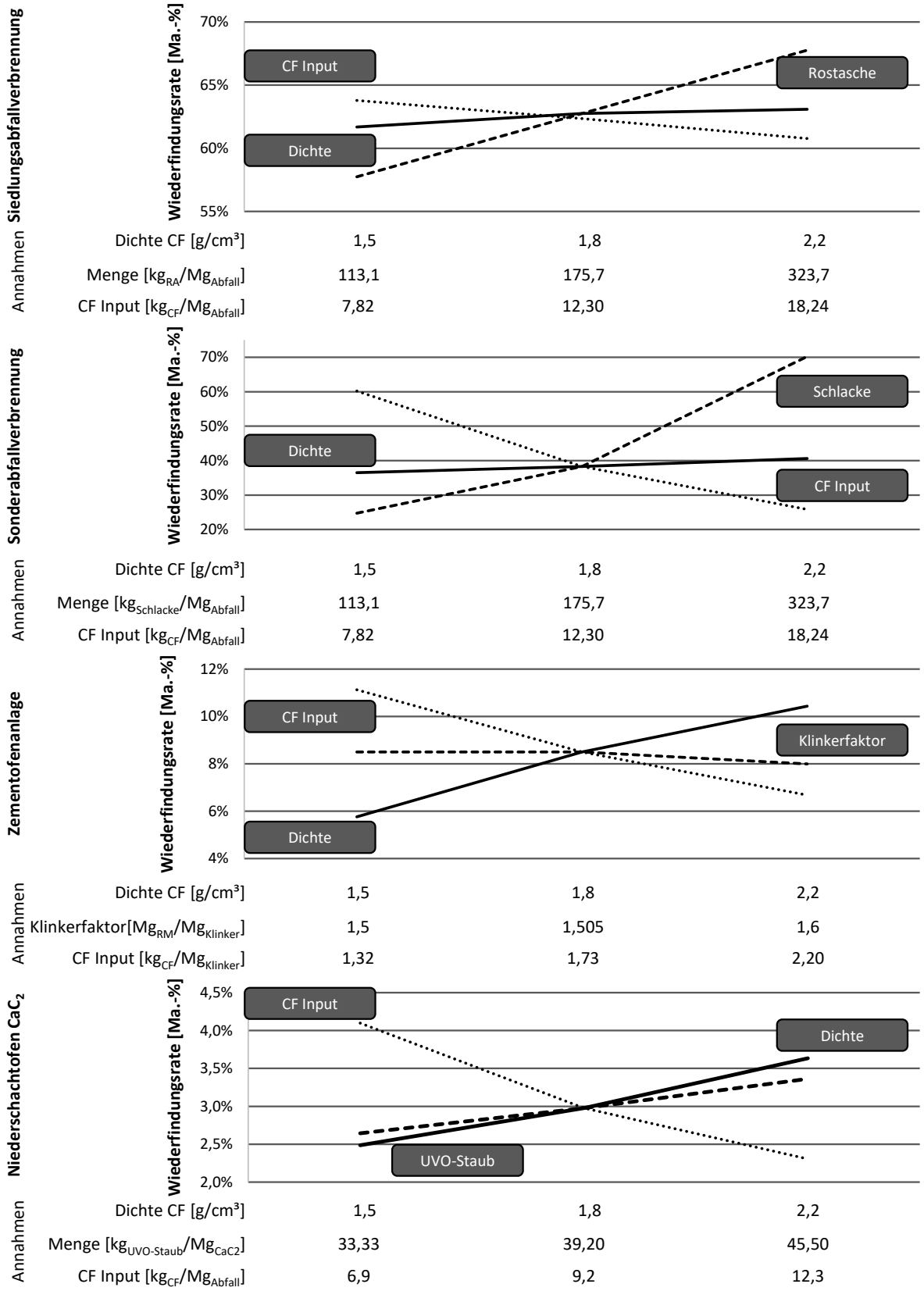


Abbildung 81: Sensitivitätsanalyse für die Wiederfindungsrate während der *Zugabe von CF* in den einzelnen Anlagen.

Es ist zu sehen, dass es Unsicherheiten in der Beurteilung der jeweiligen Prozesse gibt, allerdings bleiben die Grundaussagen zur Eignung der Verwertung erhalten. Für alle vier Prozesse wurde der Einfluss der im Rahmen der Faseranalytik angenommenen Dichte der CF untersucht.

Diese hat vor allem bei den Versuchen mit hohen Anteilen an CF in den Kornklassen < 1 mm einen Einfluss. Der Einfluss des CF-Inputs ist höher bei den Prozessen, bei denen CFA mit hohem Anteil an Störstoffen eingesetzt wurde. Zudem können stündliche Schwankungen in der Höhe des Hauptaustragspfades die Wiederfindungsrate deutlich beeinflussen, siehe Anteil der Schlacke in der SVA. Aufgrund des diskontinuierlichen Austrags sind bei der Mittelwertbildung Unsicherheiten vorhanden. Aufgrund der Heterogenität des Inputs in der SVA ist hier jedoch ein Abgleich mit Jahresbilanzen wie in der Siedlungsabfallverbrennung nicht sinnvoll.

4.2.4.2 Anforderung an die Abgasreinigung

Die gravimetrische Staubmessung erfolgte an verschiedenen Stellen im Abgaspfad der jeweiligen Anlage. In allen vier betrachteten Anlagen wurden CF in der Abgasreinigung sicher zurückgehalten, sodass im Reingas der jeweiligen Anlage keine CF nachgewiesen werden konnten (Abbildung 82).

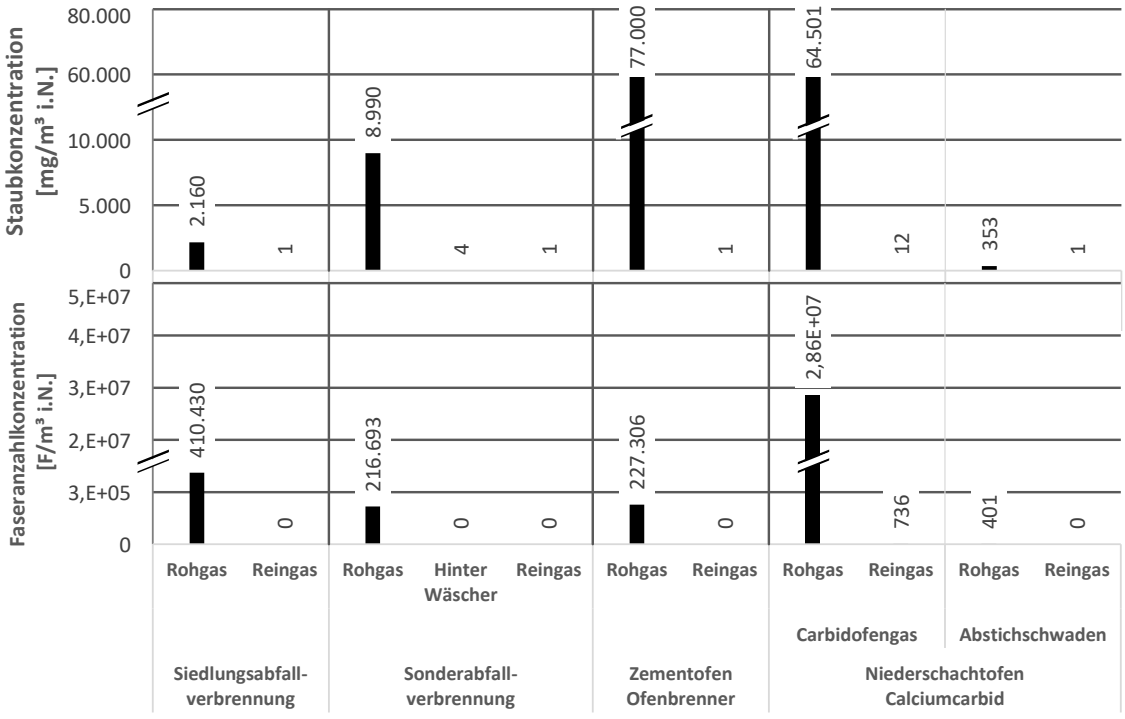


Abbildung 82: Vergleich der Roh- und Reingaskonzentrationen für Staub und Faseranzahl während der *Zugabe von CF* in den jeweiligen Versuchsanlagen.

Tabelle 23 zeigt einen Vergleich der gravimetrischen Roh- und Reingasmessungen für die Versuchszeiträume *Referenz* und *Zugabe von CF*. Alle untersuchten Anlagen wiesen einen Gesamtabscheidegrad von über 99,95 % auf. In der Sonderabfallverbrennungsanlage erfolgte die Entstaubung nach dem Kessel mittels elektrischem Staubabscheider. Dieser zeigte keine Auffälligkeiten während der *Zugabe von CF*, sodass Berichte anderer Anlagen zu technischen Beeinträchtigungen durch CF in dieser Anlage nicht bestätigt wurden [133]. Allerdings war der Austrag von CF über den Gaspfad in der Sonderabfallverbrennungsanlage deutlich geringer als in der Siedlungsabfallverbrennung, deren Abfall- bzw. Brennbett von unten mit Luft (Primärluft) durchströmt wird. Die Analyse der Längenverteilung der ausgetragenen CF in der Sonderabfallverbrennung zeigt im Gegensatz zur Siedlungsabfallverbrennung, dass alle gefundenen und vermessenen Fasern kürzer als 1 mm waren. Diese Längenverteilung kann ggf. durch die eingesetzten Abfallart B Frässtaub resultieren. Hinsichtlich des Verhaltens in

Elektroabscheidern zeigten Untersuchungen, dass insbesondere Fasern mit einer Länge größer 1 mm zu Defekten an elektrischen und elektronischen Bauteilen führen [130]. Nach Entstaubung im elektrischen Abscheider wurde das Abgas der Sonderabfallverbrennungsanlage durch einen Wäscher geleitet und die Analyse der Waschwässer zeigt kaum Gehalte an CF.

Im Zementofen strömt das Abgas im Gegenstrom zum aufgegebenen Rohstoff und erhitzt diesen dabei in Wärmetauscherzyklonen. Es wurden an dieser Stelle CF nachgewiesen, die jedoch im Gewebefilter sicher abgeschieden wurden.

Im Niederschachtofen für die Calciumcarbidherstellung wurden in zwei unterschiedlichen Gaspfaden gravimetrische Staubmessungen durchgeführt. Der Hauptaustrag für nicht umgesetzte CF erfolgte über das Carbidofengas, das mittels eines Heißgasfilters entstaubt wird. Die Staubkonzentrationen nach Heißgasfilter sind für die beiden Versuchszeiträume mit *Zugabe von CF* etwas höher. Als Grund dieses Befundes wird der etwas höhere Anteil an langkettigen, an der gewählten Probenahmestelle auskondensierten Organika, im Carbidofengas durch den Einsatz von Kunststoffen gegenüber dem Versuchszeitraum *Referenz* vermutet.

Insgesamt zeigt sich, dass die die Belastung an CF im Rohgas in den einzelnen Anlagen sehr unterschiedlich ist. Die Abgasreinigung der Anlagen hielt die CF sicher zurück. Die Verwendung der jeweiligen Abgasreinigungsrückstände ist unterschiedlich, so dass ggf. nachfolgende Verwertungswege hinsichtlich des Einflusses von CF überprüft werden müssen.

Tabelle 23: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen und Faseranalytik des abgeschiedenen Flugstaubs für die Versuchskampagnen in der Siedlungsabfallverbrennungs-, Sonderabfallverbrennungs- und Zementofenanlage.

Anlage		Parameter		Einheit	Referenz	Zugabe CF
Siedlungsabfall-verbrennung	Staub	Kesselende		mg/m³ (i.N., tr.)	3.290	2.160
		Reingaskamin		mg/m³ (i.N., tr.)	1	1
		Abscheidung gesamt		%	> 99,9	> 99,9
	CF	Kesselende		Ma.-%	0,0047	0,1327
				F/m³ (i.N., tr.)	14.860	410.430
		Reingaskamin		Ma.-%	0	0
		Abscheidung gesamt		%	100	100
Sonderabfallverbrennung	Staub	Kesselende		mg/m³ (i.N., tr.)	7.520	8.990
		nach Wäscher		mg/m³ (i.N., tr.)	4	4
		Reingaskamin		mg/m³ (i.N., tr.)	1	1
		Abscheidung n. Wäscher		%	> 99,9	> 99,9
		Abscheidung gesamt		%	> 99,9	> 99,9
	CF	Kesselende		Ma.-%	0,0049	0,0134
				F/m³ (i.N., tr.)	7.350	216.693
		nach Wäscher		Ma.-%	0	0
		Reingaskamin		Ma.-%	0	0
		Abscheidung n. Wäscher		%	100	100
		Abscheidung gesamt		%	100	100
Zementofenanlage	Staub	nach WT-Zyklon		mg/m³ (i.N., tr.)	66.000	77.000
		Reingaskamin		mg/m³ (i.N., tr.)	1,7	1,2
		Abscheidung Gesamtanlage		%	> 99,9	> 99,9
	CF	nach WT-Zyklon		Ma.-%	0,00000	0,0037
				F/m³ (i.N., tr.)	0	227.306
		Reingaskamin		Ma.-%	0	0
		Abscheidung gesamt		%	100	100
Niederschachtofen Calciumcarbid	Carbidofengas	Staub	Rohgas[1]	mg/m³ (i.N., tr.)	68.585	64.501
			nach Heißgasfilter	mg/m³ (i.N., tr.)	6,67	11,91
			Abscheidung Heißgasfilter	%	> 99,9	> 99,9
		CF	Rohgas[1]	Ma.-%	0,002	0,057
				F/m³ (i.N., tr.)	146	736
			nach Heißgasfilter	Ma.-%	0,049	0,062
			Abscheidung gesamt	%	> 99,7	> 99,8
	Schwadenabluft	Staub	Rohgas	mg/m³ (i.N., tr.)	487	353
			nach Abluftfilter	mg/m³ (i.N., tr.)	< 1	< 1
			Abscheidung gesamt	%	> 99,7	> 99,7
		CF	Rohgas	F/m³ (i.N., tr.)	202	401
			nach Abluftfilter	F/m³ (i.N., tr.)	0	0
			Abscheidung gesamt	%	100	100

4.2.4.3 Entstehen von Carbonfasern mit WHO-Geometrie

Bei einem unvollständigen Umsatz der CF können in technischen Prozessen WHO-CF entstehen. Die prozessspezifischen Produkte bzw. Rückstände wurden daher eingehend hinsichtlich WHO-CF untersucht. Tabelle 24 zeigt die Fasermassen- und Faseranzahlkonzentration für CF in den Produkten und Rückständen der untersuchten großtechnischen Anlagen sowie den Anteil an WHO-CF für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF*. Zudem wurde der mittlere, minimale und maximale aerodynamische Durchmesser der vermessenen CF bestimmt.

Bei der Siedlungsabfallverbrennung wurden in allen Rückständen WHO-CF in geringen Konzentrationen nachgewiesen. Für die Rostasche lag der Anteil niedriger als für die Kessel- bzw. Gewebefilteraschen. Für die Sonderabfallverbrennung wurde ebenfalls in allen Rückständen eine geringe Konzentration an WHO-CF nachgewiesen. Der aerodynamische Durchmesser der vermessenen Fasern liegt in der Sonderabfallverbrennungsanlage etwas geringer, was bei der Bewertung der Emissionssituation berücksichtigt werden muss.

Bei den Versuchen an der Zementofenanlage wurden vereinzelt WHO-CF nachgewiesen. Eine statistisch sichere Aussage ist hier nicht möglich.

Der Einsatz von CFK-Pellets im Niederschachtofen für CaC_2 führte zu einem geringen Anteil an WHO-CF. Der Großteil der wiedergefundenen CF wurde über den UVO-Staub ausgetragen. Dabei wiesen nur wenige der gefundenen CF einen thermischen Angriff auf, sodass die Konzentration an WHO-CF niedrig ist. Ein möglicher Grund ist, dass im geschlossenen Reaktor oberhalb der eigentlichen Reaktionszone eine reaktionsträge Atmosphäre bezüglich eines Abbaus von CF herrscht. Von dort ausgetragene CF, die noch nicht im Bereich der Reaktionszone waren, haben dann noch nicht an einer Reaktion teilgenommen. In Calciumcarbid und Kalkkompaktat wurden ebenfalls WHO-CF gefunden. Der aerodynamische Durchmesser der vermessenen WHO-CF ist überwiegend unter 20 µm und muss daher bei einer weitergehenden Bewertung des Prozesses berücksichtigt werden.

Tabelle 24: **Ergebnisse der Faseranalytik der prozessspezifischen festen Rückstände für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF*.**

Anlage	Produkt/Rückstand	CF ges.[1]	WHO-CF			Aerodynamischer Durchmesser ⊥			Aerodynamischer Durchmesser ∥		
		mg/kg	mg/kg	F/g	Ma.-%[2]	MW	MIN	MAX	MW	MIN	MAX
Siedlungsabfall-verbrennung	Rostasche	18.832	1,50	4.290	0,010%	27,7	7,3	327,8	19,4	4,9	231,8
	Kesselasche	523	6,00	56.725	1,150%	30,2	7,8	155,9	21,1	5,4	110,3
	Gewebefilterasche	4.932	10,00	30.042	0,200%	18,9	12,3	29,3	13,2	8,7	20,5
Sonderabfall-verbrennung	Schlacke	26.581	5,00	71.853	0,020%	13,5	9,8	18,9	9,3	6,7	13,3
	Kesselasche 1.Zug	170	0,60	8.469	0,350%	10,6	7,5	15,4	7,1	5,1	10,4
	Kesselasche 2/3.Zug	1.104	0,80	3.491	0,070%	7,5	7,5	7,5	5	5	5
	E-Abscheider	483	1,00	13.977	0,230%	12,4	7,2	34,5	8,5	4,8	24,3
Zementofen	Zementklinker	414	0,00	0	0,000%	11,7	8,8	14,6	7,9	5,9	9,9
	Filterstaub	36	0,00	0	0,000%	0	0	0	0	0	0
Niederschacht-ofen Calciumcarbid	Calciumcarbid	64	0,42	12.818	0,650%	10,2	6,8	15,6	7	4,7	10,8
	Kalkkompaktat	22	0,15	4.406	0,700%	9,3	8,6	11	6,4	5,8	7,6
	UVO-Staub	5.653	0,20	3.216	0,000%	12,4	8,6	23,9	8,6	5,9	16,8

[1]CF ges. : Carbonfasern gesamt beinhaltet alle gefundenen Carbonfasernfasern
[2] Anteil WHO-CF an CF gesamt

Zur Einordnung der Ergebnisse wurde der Anteil an WHO-CF in den wiedergefundenen CF bzw. dem jeweiligen Rückstand bestimmt (Tabelle 24). Darüber hinaus wurde unter Berücksichtigung der jeweiligen Anteile der Produkt- bzw. Rückstandsströme der Anteil für den Gesamtprozess ermittelt. Die Ergebnisse aus der Verwertung in Hochtemperaturprozessen können dann mit den Werten bei der rein mechanischen Bearbeitung von CFK (z. B. Fräsen oder Bohren) verglichen werden. Arbeitsplatzmessungen sind dabei wenig hilfreich. Es sollten daher die Analysen aus Nahmessungen oder von Rückstandsuntersuchungen herangezogen werden. Dabei werden typischerweise Werte im Bereich von < 0,1 Ma. % in den Rückständen angegeben ([168] und Kap. 2.1.5).

Die Konzentrationen in den einzelnen Rückstands- bzw. Produktströmen liegen zum Teil darüber, da diese Werte bis zu 1,15 Ma.-% erreichen. Neben der Schadstoffentstehung ist auch die Expositionssituation zu berücksichtigen. Beispielhaft zeigt sich, dass WHO-CF über den Abgaspfad in den thermischen Abfallbehandlungsanlagen sicher abgeschieden werden. Der Anteil an WHO-CF liegt in den Abgasreinigungsrückständen gegenüber der rein mechanischen Bearbeitung von CF höher. Allerdings werden die Rückstände der Abgasreinigung aus der thermischen Abfallbehandlung als gefährliche Abfälle eingestuft, die im geschlossenen System gehalten werden und unter Tage verbracht werden. Weitere Sicherheitsvorkehrungen im Umgang aufgrund des Anteils an WHO-CF sind daher nicht notwendig.

Zur Bewertung des Gesamtprozesses wurde der Anteil an WHO-CF des Gesamtprozesses berechnet. Dabei werden die Anteile der jeweiligen Rückstände berücksichtigt. Dabei zeigt sich, dass diese Menge jeweils unter 0,01 Ma.-% liegt und somit im typischen Bereich der mechanischen Bearbeitung von CFK ([168] und Kap. 2.1.5, siehe Abbildung 83).

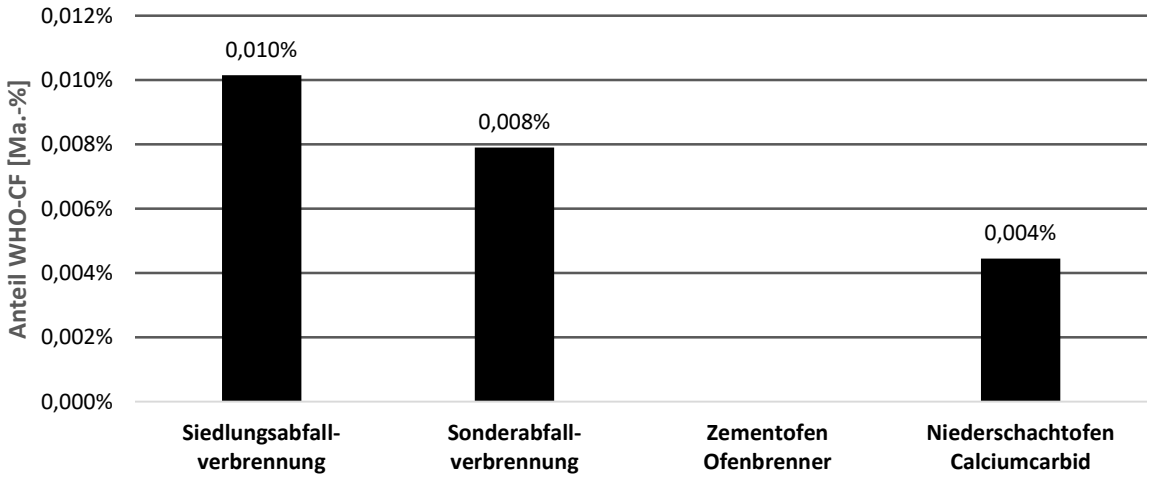


Abbildung 83: Anteil der entstandenen WHO-CF für die jeweiligen Gesamtprozesse.

5 Zusammenfassung und Ausblick

CF sind ein Hochleistungswerkstoff. Sie können durch den lastgerechten Einbau im Verbund mit einer formgebenden Matrix Gewicht einsparen. Weitere positive Eigenschaften wie Steifigkeit oder Temperaturbeständigkeit werden in einer Vielzahl von Produkten genutzt. Als Matrix werden zum größten Teil Kunststoffe eingesetzt.

Stand des Wissens

Die Nachfrage an CFK stieg kontinuierlich in den letzten Jahren bis zur Corona Pandemie (Wachstumsrate von 11,7 Ma. % für die Jahre 2013-2018). Mit Anstieg des Einsatzes steigt ebenfalls die Menge der CFA, zunächst vor allem als Produktionsabfall und zeitversetzt nach Ende der Nutzung als EoL-Abfall. Das Recycling von trockenen CF ist dabei etabliert. Die Rückgewinnung von CF aus CFK wurde bereits seit den 1980er Jahren untersucht. Im industriellen Maßstab stehen dazu aktuell mehrere Unternehmen zur Verfügung. Allen zurückgewonnenen CF gemeinsam ist der Umstand, dass die rCF aufgrund der prozessimmanenten Kürzung nicht einer Endlosfaser entsprechen. Zudem kommt es durch ein entsprechendes Qualitätsmanagement zu Ausschuss von nicht rezyklierfähigen CF. Es ist daher zu prüfen, ob es einen geeigneten Verwertungsweg für diese CFA gibt.

Möglicherweise können sich als Verwertungsweg Hochtemperaturprozesse mit Temperaturen über 900 °C eignen. Solche Prozesse können sowohl eine energetische Verwertung des Energiegehaltes als auch eine rohstoffliche Verwertung des Kohlenstoffs darstellen. Zur Charakterisierung der einzelnen Prozesse können die Prozessparameter Temperatur, Verweilzeit und Atmosphäre herangezogen werden. Zudem kann die Turbulenz den tatsächlichen Kontakt zwischen CF und Atmosphäre erhöhen.

Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zum Verhalten von CF in einer oxidativen Atmosphäre zeigten, dass Fasern mit kritischen Abmessungen (Definition nach WHO: geometrischer Durchmesser ≤ 3 µm, einer Länge ≥ 5 µm und einem Längen- zu Durchmesserverhältnis ≥ 3:1) ab einer Prozesstemperatur über 550 °C freigesetzt werden können. Diese Untersuchungen hatten dabei vor allem Brandsituationen im Fokus. Untersuchungen zur Verwertung in Hochtemperaturprozessen sind aktuell nicht bekannt.

Vor diesem Hintergrund war es für den vorliegenden Beitrag erforderlich experimentell sowohl labortechnische als auch großtechnische Versuche durchzuführen. Einleitend war zudem eine Einführung in eine mögliche Systematik zur Beschreibung von CFA notwendig. Die Bearbeitung des Themas zeigt, dass nicht alle aufgeworfenen Probleme oder Fragen beantwortet werden können.

Die vorliegende Arbeit ist daher als Grundstein für weitere Untersuchungen anzusehen. Aufbauend auf den Erkenntnissen hinsichtlich des Verhaltens verschiedener Fasertypen und grundlegenden Eignung einzelner Verfahren können weiterführende Arbeiten durchgeführt werden.

Die Arbeit gliedert sich dabei in zwei Teile. Im ersten Teil wurden Untersuchungen zum grundlegenden Verhalten von CFA durchgeführt. Darauf aufbauend wurden Untersuchungen zur Verwertung in vier Hochtemperaturprozessen im großtechnischen Maßstab im zweiten Teil vollzogen.

Labortechnische Versuche

In den labortechnischen Untersuchungen wurden zunächst das thermische Verhalten von drei CF unterschiedlichen Typs (HTS, HM und UHM) mittels Thermogravimetrie untersucht. Die Erhöhung der Temperatur führte zu einer Verringerung der Verbrennungsdauer. Als Reaktionsmechanismus wurde für CF, vor allem für den ersten Teil der Verbrennung, eine zweidimensionale Phasengrenzflächenreaktion ermittelt. Darüber hinaus wurden optische Untersuchungen zum Abbau der CF durchgeführt. Die optische Betrachtung der drei Ausgangsfasern zeigten bereits Unterschiede in der inneren Struktur der Ausgangsfaser. Alle Proben zeigten beim thermischen Abbau eine Reduzierung des Faserdurchmessers. Zusätzlich kam es zu Lochfraß und Porenbildung. Das Verhalten in Abhängigkeit des Fasertyps unterschied sich dabei deutlich. Es ist festzuhalten, dass der charakteristische Aufbau bzw. die Struktur der Fasertypen den Ablauf und die Form der Verbrennung maßgeblich beeinflussen. Es wurde gezeigt, dass bei allen Fasertypen die Entstehung von WHO-CF möglich ist. Eine Aussage zu quantitativen Anteilen war dabei mit dem verwendeten Versuchsaufbau nicht möglich. Aufgrund der Vielzahl an Randbedingungen ist dies generell bei Laboraufbauten nicht möglich, allerdings wurde hier das Potential der Bildung von WHO-CF gezeigt. Als Hauptergebnisse der Untersuchungen der reinen Primärfasern kann festgehalten werden, dass erstens der relativ langsame Abbau zum großen Teil durch die Kompaktheit und geringen Oberfläche bedingt ist und zweitens Unterschiede zwischen den Fasertypen bestehen.

Die stoffliche und brennstofftechnische Charakterisierung der CFA umfasste neben einer Laboranalytik auch thermogravimetrische Untersuchungen. Die Elementaranalytik zeigte wie erwartet einen hohen Kohlenstoffgehalt. Diesen mit den weiteren Elementen Wasserstoff oder Sauerstoff ins Verhältnis gesetzt zeigt, dass die CFA sich deutlich von anderen Sekundärbrennstoffen unterscheidet. Bei trockenen und sauberen CFA liegt dieses Verhältnis im Bereich von Graphit. Zusätzlich sind weitere Bestandteile wie der Gehalt an Stickstoff oder in Einzelfällen Schwefel für die Verwertung in Hochtemperaturprozessen zu berücksichtigen.

Der Großteil der untersuchten Abfälle zeigte einen sehr niedrigen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen. Dies hat Auswirkungen auf eine Prozessgestaltung bzw. für die Eignung eines Verwertungsprozesses, da beispielsweise Verbrennungsluft und die enthaltenen CF bei entsprechender Temperatur in Kontakt kommen müssen. BET-Untersuchungen von Proben zeigten, dass eine Zerkleinerung (hier Bedingung für die Analyse) die Oberfläche nur marginal erhöht. In den thermogravimetrischen Untersuchungen zeigten sich Unterschiede im Verbrennungsablauf sowohl zwischen als auch innerhalb der Abfallkategorien. Zur Findung eines geeigneten Prozesses sollten die Unterschiede weiter untersucht werden. Zudem kann die Kategorisierung von CFA durch die Hinzunahme von stofflichen und brennstofftechnischen Charakterisierungen verbessert werden.

Großtechnische Versuche

Ziel der großtechnischen Versuche war es den Einsatz von CFA in Hochtemperaturprozessen im industriellen Maßstab experimentell zu erproben. Es wurden drei Ansätze zur energetischen Verwertung in einer Siedlungsabfall- und Sonderabfallverbrennungsanlage und Zementofenanlage sowie eine rohstoffliche Verwertung im Niederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung untersucht. Abbildung 84 fasst die Kernergebnisse der großtechnischen Versuche zusammen.

Eine Verwertung in den klassischen thermischen Abfallbehandlungsprozessen mit Rost- bzw. Drehrohr mit angeschlossener Brennkammer ist aufgrund der unzureichenden Prozessbedingungen (Temperatur bzw. Vermischung mit Luft/Festbrennstoff) für einen vollständigen Abbau von CF nicht geeignet. Die CF werden größtenteils über die Schlacke ausgetragen. Die Abgasreinigungen der untersuchten Anlagen hielten die ausgetragenen CF sicher zurück. Durch den unvollständigen Umsatz während der thermischen Behandlung entstehen in geringer Konzentration WHO-CF. Neben der Entstehung von WHO-CF muss allerdings noch die Exposition berücksichtigt werden. Dies war hier nicht im Fokus der Untersuchungen.

Eine Voruntersuchung in der Zementofenanlage zeigte, dass eine Aufbereitung der CFA notwendig ist. Die Aufgabe über den Ofeneinlauf und voraussichtlich auch vorgeschalteten Brennkammern sind nicht zielführend. Aufgrund des niedrigen Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen eignet sich die Aufgabe über den Ofenbrenner wesentlich besser. Positiv ist dabei auch die hohe Sekundärlufttemperatur. Für die Aufgabe über den Ofenbrenner ist eine Zerkleinerung auf 2D-Partikel mit Kantenabmessungen von 30 x 30 mm notwendig. Eine Eignung ist aus dem durchgeführten Versuch aufgrund einer zu kurzen Versuchszeit und geringen spezifischen Einsatzmenge von CF noch nicht ableitbar. Es sind daher weiterführende

Langzeitversuche unter einem höheren spezifischen Einsatz von carbonfaserhaltigen Materialien notwendig.

	Siedlungsabfall-verbrennung	Sonderabfall-verbrennung	Zementofenanlage	Niederschachtofen CaC_2
Notwendige Vorbereitung der Abfälle	Zugabe Abfalltrichter	Zugabe Drehrrohr	Zerkleinerung 2D Kantenlänge < 30 mm	Zerkleinerung und Pelletierung
Anteil CF im Input (1,5 Ma.-% / 1,0 Ma.-% / 0,5 Ma.-%)	◆	◆	◆	◆
Sind die Prozessbedingungen ausreichend?	nein	nein		
Wiederfindungsrate der Carbonfasern (75 Ma.-% / 50 Ma.-% / 25 Ma.-%)	◆	◆	◆	◆
Einfluss auf die Prozesstabilität	nein	nein	nein	nein
Hauptaustragspfad	Rostasche	Schlacke	-	UVO-Staub
CF im Hauptaustragspfad (3,0 Ma.-% / 2,0 Ma.-% / 1,0 Ma.-%)	◆	◆		◆
WHO-CF im Hauptaustragspfad (7,5 mg/kg / 5,0 mg/kg / 2,5 mg/kg)	◆	◆		◆
Austrag aus Reaktionszone über Gasphase[1] (75 Ma.-% / 50 Ma.-% / 25 Ma.-%)	◆	◆		◆
Austrag über Kamin	nein	nein	nein	nein

[1] Anteil bezieht sich auf die wiedergefundenen Fasern

Abbildung 84: Zusammenfassung der Ergebnisse der großtechnischen Versuche.

Die rohstoffliche Verwertung von CFK-Pellets bei der Calciumcarbidherstellung führte zu einer niedrigen Wiederfindungsrate und somit einem hohen Umsatz der CF. Die CFK-Pellets wurden dabei aus CFK-Produktionsresten mit geringem Störstoffanteil und gemischten Kunststoffen hergestellt. Die Festigkeit der Pellets war nicht optimal und es besteht noch Optimierungsbedarf in der Vorbereitung. Möglicherweise kann auch die Belastung an Fasern,

ohne Durchmesserverringerung, dadurch in weiteren Stoffströmen wie Calciumcarbid oder Kalkkompaktat gemindert werden. Beim Einsatz wurden CF (in geringem Umfang auch WHO-CF) im UVO-Staub der Anlage nachgewiesen. Der UVO-Staub wird aktuell extern verwertet und daher müssen potenzielle Auswirkungen auf den Verwertungsweg dieses Nebenprodukts geklärt werden.

Ausblick

Die labortechnischen Untersuchungen haben gezeigt, dass eine systematische Untersuchung verschiedener CF notwendig ist. Die Literaturrecherche zeigte, dass in den meisten Untersuchungen keine systematische Vorgehensweise gewählt wird. Zum Teil wird der verwendete Präkursor benannt. In weitergehenden Untersuchungen sollte daher eine geeignete Auswahl von möglichst repräsentativen CF getroffen werden. Der Fokus der Untersuchungen sollte dabei auf die Bildung von WHO-CF gelegt werden. Daraus können dann ggf. Ableitungen für das Design von CF getroffen werden. Dieser systematischen Herangehensweise angeschlossen, sollte die Toxizität der angegriffenen und nur unzureichenden umgesetzten CF untersucht werden.

Wie die Ausführungen gezeigt haben, hat die Abfallgenese einen entscheidenden Einfluss auf die Verwertung. Um einen möglichst hohen Anteil der anfallenden CFA in ein Recycling zu führen, ist eine getrennte Erfassung notwendig. Es sollte daher in Fachkreisen über eine geeignete Form der Erfassung beraten werden. Zudem sollten die Anteile an CF aus den Leichtbaustrukturen zurückgewinnbar sein. Dabei sind insbesondere solche Produkte mit einem sehr niedrigen Gehalt an CF problematisch. Bereits beim Produktdesign sollte die spätere Erfassung und Rückgewinnung berücksichtigt werden. Bei Einführung einer solchen Erfassung sollten diese Stoffströme nicht in thermischen Abfallbehandlungsanlagen verwertet werden. Der Einsatz im Zementofen bzw. Schachtofen zur Herstellung von CaC_2 ist mit Anforderungen an den Input verbunden, so dass diese entsprechend aufbereitet werden müssen. Es sollte dabei untersucht werden, welche Vorbehandlungsschritte (Zerkleinerung, Sortierung, Kompaktierung) für eine geeignete Lagerung, Förderung und Verwertung notwendig sind. Die labortechnischen BET-Untersuchungen zur Bestimmung der Oberfläche haben gezeigt, dass aufgrund des geringen Durchmessers die Zerkleinerung nicht wesentlich zur Vergrößerung der möglichen Reaktionsoberfläche beiträgt. Aufgrund des hohen Energieeinsatzes sollte der Grenznutzen der Zerkleinerung für eine Verwertung ermittelt werden. Insbesondere der Einsatz im Zementofen hat verschiedene Fragestellungen offengelassen. Es sollte daher mit geeigneten Vorversuchen eine weitere Kampagne ein längerem Einsatz im Ofen durchgeführt werden . Dabei sollte sowohl der Einsatz im Ofen als

auch die Vorbereitung der Abfälle unter Verwendung von technoökonomischen Bewertungstools begleitet werden.

Literatur

[1] Klose, W.: Terminologie zur Beschreibung von Kohlenstoff als Feststoff, URL: https://www.uni-kassel.de/upress/online/frei/978-3-89958-770-8.volltext.frei.pdf [Stand: 30.04.2020].

[2] Sauer, M.: Composites-Marktbericht 2019, Der globale CF- und CC-Markt 2019, URL: https://composites-united.com/media/3989/ger_ccev_marktbericht_2019_kurzversion.pdf [Stand: 13.08.2020].

[3] Fischer, H.; Heilos, K.; Hofmann, M.; Miene, A.; Ziller, M.; Cleff, C.; Maidorn, J.; Hohmuth, H.; Schaarschmidt, R.; Bauer, K.: RecyCarb, Ganzheitliche verfahrenstechnische Betrachtung und prozessbegleitendes Monitoring von Qualitätsparametern bei der Aufbereitung von Carbonfaserabfällen und deren hochwertigen Wiedereinsatz in textilen Flächengebilden als Basismaterial für Faserverbundwerkstoffe der Zukunft. 1. Auflage, Norderstedt BoD – Books on Demand, 2019, ISBN: 978-3-7494-3150-2

[4] Loibl, S.; Nickl, J. A.: Abschätzung der Brandexposition und des Faserabbaus von faserverstärktem Kunststoff (CFK), Technische Mitteilung 20150914, URL: https://www.gwp.eu/fileadmin/seiten/download/Expertenservice_Composites_CFK_Brand.pdf [Stand: 03.08.2018].

[5] Sussholz, B.: Evaluation of micron size carbon fibers released from burning graphite composites, NASA Contractor Report 159217, URL: https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19800012969/downloads/19800012969.pdf [Stand: 16.02.2023].

[6] Eibl, S.: Besondere Gesundheitsgefährdung durch CFK im Brandfall. In: Lightweight Design. 8. Jg., 2015, Nr. 1, S. 26–29, DOI: 10.1007/s35725-014-1007-4.

[7] Zöllner, M.; Lieberwirth, H.; Kempkes, P.; Fendel, A.: Thermal resistance of carbon fibres/carbon fibre reinforced polymers under stationary atmospheric conditions and varying exposure times. In: Waste Management. 85. Jg., 2019, S. 327–332, DOI: 10.1016/j.wasman.2018.12.027.

[8] Hertzberg, T.: Dangers relating to fires in carbon-fibre based composite material. In: Fire and Materials. 29. Jg., 2005, Nr. 4, S. 231–248, DOI: 10.1002/fam.882.

[9] Bell, V. L.: Release of carbon fibers from burning composites, URL: https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19800010918/downloads/19800010918.pdf [Stand: 15.02.2023].

[10] Donnet, J.-B.; Fitzer, E.; Köchling, K.-H.: International committee for characterization and terminology of carbon. In: Carbon. 25. Jg., 1987, Nr. 2, S. 317–318, DOI: 10.1016/0008-6223(87)90133-3.

[11] Donnet, J.-B.; Fitzer, E.; Ubbelohde, A. R.: International committee for characterization and terminology of carbon "First publication of 30 tentative definitions". In: Carbon. 20. Jg., 1982, Nr. 5, S. 445–449, DOI: 10.1016/0008-6223(82)90046-X.

[12] Figueiredo, J. L.; Bernardo, C. A.; Baker, R. T. K.; Huttinger, K. J.: Carbon Fibers Filaments and Composites, Dordrecht Springer Netherlands, 2012, ISBN: 978-94-015-6849-4

[13] Park, S.-J.: Carbon Fibers, Dordrecht Springer-Verlag, 2015, ISBN: 978-94-017-9477-0

[14] Frank, E.; Steudle, L.; Ingildeev, D.; Spörl, J.; Buchmeiser, M.: Carbonfasern: Präkursor-Systeme, Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften. In: Angewandte Chemie. 126. Jg., 2014, S. 5364–5403, DOI: 10.1002/ange.201306129.

[15] Tecknowledge Sarl: 900gpa - Composite Materials Database, URL: https://www.900gpa.com/ [Stand: 30.04.2020].

[16] Zoltek Corporation: How is Carbon Fiber Made?, URL: https://zoltek.com/carbon-fiber/how-is-carbon-fiber-made/ [Stand: 04.09.2020].

[17] Das, S.; Warren, J.; West, D.; Schexnayder, S. M.: Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis, Report NREL/TP-6A50-66071, URL: https://www.nrel.gov/docs/fy16osti/66071.pdf [Stand: 30.04.2020].

[18] Warnecke, M.; Palmenaer, A. de; Veit, D.; Seide, G.; Gries, T.: Faserstofftabelle Carbonfasern, Aachen Shaker, 2013, ISBN: 978-3-8440-2375-6

[19] Chung, D.: Carbon Fiber Composites, Burlington Elsevier Science, 1994, ISBN: 0-7506-9169-7

[20] Adamow, K. M.: Einfluss von Wasser auf die Kohlenstofffaser/Epoxid-Polymermatrix Wechselwirkung, zgl. Dissertation Universität Bremen, URL: https://elib.suub.uni-bremen.de/edocs/00103654-1.pdf [Stand: 30.04.2020].

[21] Donnet, J. B. und Chand, B. R.: Carbon fibers. 2nd ed., rev, New York Dekker, 1990, ISBN: 0-8247-7865-0

[22] Flemming, M.; Ziegmann, G.; Roth, S.: Faserverbundbauweisen Fasern und Matrices, Berlin, Heidelberg Springer-Verlag, 1995, ISBN: 978-3-642-63352-2

[23] Matsumoto, T.: Mesophase pitch and its carbon fibers. In: Pure and Applied Chemistry. 57. Jg., 1985, Nr. 11, S. 1553–1562, DOI: 10.1351/pac198557111553.

[24] Donnet, J.-B.: Carbon fibers. 3. ed., rev. and expanded., New York Dekker, 1998, ISBN: 9780824701727

[25] Perret, R. und Ruland, W.: The microstructure of PAN-base carbon fibres. In: Journal of Applied Crystallography. 3. Jg., 1970, Nr. 6, S. 525–532, DOI: 10.1107/S0021889870006805.

[26] Geigl, K.-H.: Studien zur Oberflächenchemie von Kohlenstoffasern und zur Entwicklung von Kohlenstoff-Hohlfasern, zgl. Dissertation TH Karlsruhe Eigenverlag, 1979

[27] Diefendorf, R. J.; Tokarsky, E. W.: The relationships of structure to properties in graphite fibers, Report AFML-TR-72-153, URL: https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/773168.pdf [Stand: 11.09.2020].

[28] Ruland, W.: X-Ray diffraction studies on carbon and graphite. In: Walker, P. L. (Hrsg.): Chemistry and physics of Carbon. 4, London, Edward Arnold Ltd, 1968, ISBN: 978-0713160512, S. 1–84

[29] Wicks, B. J. und Coyle, R. A.: Microstructural inhomogeneity in carbon fibres. In: Journal of Materials Science. 11. Jg., 1976, Nr. 2, S. 376–383, DOI: 10.1007/BF00551449.

[30] Barnet, F. R. und Norr, M. K.: The etching of carbon fibres to show structure. In: Carbon Fibres: their place in modern technology. Proceedings of the International Conference. (Reihe: Plastics and polymers. 6), London, 1974, ISBN: 090310704X, S. 32–43

[31] Gries, T.; Veit, D.; Wulfhorst, B.: Textile Fertigungsverfahren, Eine Einführung. 2., überarb. u. erw. Aufl., München Hanser, 2015, ISBN: 9783446440579

[32] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.; Fischer, G.: Anorganische Chemie. 103. Auflage, Berlin, Boston DE GRUYTER, 2017, ISBN: 9783110269321

[33] Behr, M.; Rix, J.; Landes, B.; Barton, B.; Billovits, G.; Hukkanen, E.; Patton, J.; Wang, W.; Keane, D.; Weigand, S.: High-temperature tensile cell for in situ real-time investigation of carbon fibre carbonization and graphitization processes. In: Journal of synchrotron radiation. 23. Jg., 2016, Nr. Pt 6, S. 1379–1389, DOI: 10.1107/S1600577516014181.

[34] Witten, E.; Jahn, B.; Karl, D.: Composites-Marktbericht 2012, Marktentwicklungen, Trends, Herausforderungen und Chancen, URL: https://www.avk-tv.de/files/20130213_gesamt_marktbericht_2012.pdf [Stand: 30.04.2020].

[35] Lengsfeld, H.; Mainka, H.; Altstädt, V.: Carbonfasern, Herstellung, Anwendung, Verarbeitung, München Carl Hanser Verlag, 2019, ISBN: 978-3-446-45407-1

[36] Bono, F. und Gutiérrez, E.: Review of industrial manufacturing capacity for fibre-reinforced polymers as prospective structural components in shipping containers, Approximate cost, production methods and market drivers, Luxembourg Publications Office, 2013, ISBN: 978-92-79-28120-4

[37] Richtlinie: Verein Deutscher Ingenieure e.V., VDI 2014:1989-07 Entwicklung von Bausteilen aus Faser-Kunststoff-Verbund Grundlagen Beuth Verlag GmbH, Berlin

[38] Witten, E.; Jahn, B.: Composites-Marktbericht 2013, Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen, URL: https://www.avk-tv.de/files/20131126_20130917_marktbericht_2013.pdf [Stand: 30.04.2020].

[39] Kraus, T.; Kühnel, M.; Witten, E.: Composites-Marktbericht 2014, Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen, URL: https://www.avk-tv.de/files/20141023_20141008_marktbericht_gfkcfk.pdf [Stand: 30.04.2020].

[40] Kraus, T.; Kühnel, M.; Witten, E.: Composites-Marktbericht 2015, Marktentwicklungen, Herausforderungen und Chancen, URL: https://www.avk-tv.de/files/20160427_composites_marktbericht_gesamt.pdf [Stand: 30.04.2020].

[41] Sauer, M.; Kühnel, M.; Witten, E.: Composites-Marktbericht 2017, Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen, URL: https://www.avk-tv.de/files/20171026_avkccev__marktbericht_2017.pdf [Stand: 29.08.2021].

[42] Kraus, T.; Kühnel, M.; Witten, E.: Composites-Marktbericht 2016, Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen, URL: http://www.avk-tv.de/files/20161128_marktbericht_2016deutsch.pdf [Stand: 08.12.2016].

[43] Sauer, M.; Kühnel, M.; Witten, E.: Composites-Marktbericht 2018, Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen, URL: https://www.avk-tv.de/files/20181115_avk_ccev__marktbericht_2018_final.pdf [Stand: 30.04.2020].

[44] o. V.: Sporting goods dominate carbon fibre market. In: Reinforced Plastics. 43. Jg., 1999, Nr. 2, S. 11, DOI: 10.1016/S0034-3617(99)90843-3.

[45] Nickels, L.: Composites in a post-Covid world. In: Reinforced Plastics. 64. Jg., 2020, Nr. 6, S. 328–331, DOI: 10.1016/j.repl.2020.10.003.

[46] Oliveux, G.; Dandy, L.; Lester, E.: Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. In: Progress in Materials Science. 72. Jg., 2015, S. 61–69, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.01.004.

[47] Harbers, T.: Wetlaid Nonwovens A resource-efficient manufactured semi-finished product for composite structures made from recycled carbon fibers. Vortrag, Veranstaltung: LCC-Symposium 2014, Garching, 12.09.2014

[48] Bistram, M. von: Industrielle Verarbeitung von rCF Wertstoffen. Vortrag, Veranstaltung: Composites United AG-Sitzung „Carbon Composite Recycling“", Augsburg, 31.01.2017

[49] Hohmann, A.; Albrecht, S.; Lindner, J. P.; Wehner, D.; Kugler, M.; Prenzel, T.; Pitschke, T:, Seitz, M.; Schüppel, D.; Kreibe, S.; von Reden, T.: Recommendations for resource efficient and environmentally responsible manufacturing of CFRP products, Results of the research study MAI Enviro 2.0, Augsburg Carbon Composites e.V, 2017, ISBN: 9783981890006

[50] Hohmann, A.; Schwab, B.; Wehner, D.; Albrecht, S.; Ilg, R.; Schüppel, D.; Reden, T. v.: MAI Enviro, Vorstudie zur Lebenszyklusanalyse mit ökobilanzieller Bewertung relevanter Fertigungsprozessketten für CFK-Strukturen, Stuttgart Fraunhofer-Verlag, 2015, ISBN: 9783839609293, URL: http://publica.fraunhofer.de/dokumente/N-364136.html [Stand: 30.04.2020].

[51] Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA): Entsorgung faserhaltiger Abfälle, Abschlussbericht, URL: https://www.laga-online.de/documents/bericht-laga-ausschuss-entsorgung-faserhaltige-abfaelle_juli-2019_1574075541.pdf [Stand: 28.04.2020].

[52] Umweltministerkonferenz: Ergebnisprotokoll der 95. Umweltministerkonferenz am 13. November 2020 per Videokonferenz, URL: https://www.umweltministerkonferenz.de/documents/endgueltiges-ergebnisprotokoll_95_umk_2_1608714572.pdf [Stand: 30.04.2021].

[53] McConnell, V. P.: Launching the carbon fibre recycling industry. In: Reinforced Plastics, 2010, Nr. 2, S. 33–37

[54] Barnes, F.: Recycled Carbon: Addressing the Issues of High Volume Supply. Vortrag, Veranstaltung: The Composites and advanced materials expo, Anaheim, Kalifornien, 27.09.2016, URL: http://www.elgcf.com/assets/documents/CAMX2016-PPT-ELG.PDF [Stand: 14.01.2021].

[55] Witik, R. A.; Teuscher, R.; Michaud, V.; Ludwig, C.; Månson, J.-A. E.: Carbon fibre reinforced composite waste: An environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 49. Jg., 2013, S. 89–99, DOI: 10.1016/j.compositesa.2013.02.009.

[56] Witten, E.; Schuster, A.: Composites-Marktbericht 2010, Marktentwicklungen, Herausforderungen und Chancen, URL: https://www.avk-tv.de/files/20100928_gesamt_marktbericht_2010_lang_dr._witten.pdf [Stand: 16.01.2021].

[57] Sommer, V.; Stockschläder, J.; Walther, G.: Estimation of glass and carbon fiber reinforced plastic waste from end-of-life rotor blades of wind power plants within the European Union. In: Waste Management. 115. Jg., 2020, S. 83–94, DOI: 10.1016/j.wasman.2020.06.043.

[58] Bahr, T.: Roadmap of the Automobile Industry towards Regulation and Innovation in ELV Recycling. Vortrag, Veranstaltung: 17. Internationaler Kraftfahrzeug-Recycling-Kongress IARC 2017, ICM AG, Berlin, 22.03.2017

[59] Pickering, S. J.: Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 37. Jg., 2006, S. 1206–1215, DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.05.030.

[60] Zhang, J.; Chevali, V. S.; Wang, H.; Wang, C.-H.: Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling. In: Composites Part B: Engineering. 193. Jg., 2020, S. 108053, DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108053.

[61] Karuppannan Gopalraj, S. und Kärki, T.: A review on the recycling of waste carbon fibre/glass fibre-reinforced composites: fibre recovery, properties and life-cycle analysis. In: SN Applied Sciences. 2. Jg., 2020, Nr. 3, S. 593, DOI: 10.1007/s42452-020-2195-4.

[62] Kortmann, J.: Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Recyclingfähigkeit von Carbonbeton, zgl. Disseration TU Dresden, Wiesbaden Springer Vieweg, 2020, ISBN: 978-3-658-30124-8

[63] Kimm, M.; Gerstein, N.; Schmitz, P.; Simons, M.; Gries, T.: On the separation and recycling behaviour of textile reinforced concrete: an experimental study. In: Materials and Structures. 51. Jg., 2018, Nr. 5, S. 765, DOI: 10.1617/s11527-018-1249-1.

[64] Koch, A.; Rüßmann, D.; Kerschl, C.: Recycling von Carbonbeton: Vorstellung der aktuellen Vorarbeiten. In: Tudalit Magazin, 2015, Nr. 13, S. 31

[65] Kreibe, S.; Hartleitern, B.; Gottlieb, A.; Berkmüller, R.; Förster, A.; Tronecker, D.; Reinelt, B.; Wambach, K.; Rommel, W.: MAI Recycling – Entwicklung ressourceneffizienter CFK-Recyclingverfahren und Prozessketten für die künftige Bereitstellung qualitativ hochwertiger rC-Halbzeuge, Abschlussbericht BMWI FKZ 03MAI03A, URL: https://www.bifa.de/fileadmin/Bilder/Publikationen/Weitere_Publikationen/Abschlussbericht_CFK-Recycling_120229.pdf [Stand: 29.08.2021].

[66] Jäckel, H.-G.: Konzeption und Pilotierung eines Verfahrens zur vollständigen stofflichen Verwertung von kohlefaserhaltigen Abfällen. Vortrag, Veranstaltung:

Umweltbundesamt Fachaustausch Aufbereitung und Verwertung carbonfaserhaltiger Abfälle, Dessau, 19.09.2019

[67] Lieberwirth, H.; Krampitz, T.; Schnutz, S.: Aufschlusszerkleinerung metallintensiver Leichtbaustrukturen zur Freilegung von Wertstoffkomponenten am Beispiel einer Hybrid-B-Säule in Mischbauweise. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Neuruppin, TK-Verlag, 2017, ISBN: 9783944310343, S. 327–337

[68] Hoyer, O.: Herausforderungen bei der Demontage von CFK-haltigen Leichtbaustrukturen. In: Lieberwirth, H.; Krampitz, T. (Hrsg.): CFK, Aluminium und Co. - wie kann man Leichtbau-Strukturen recyceln? 3. FORELAkademie, 2016. (Reihe: Freiberger Forschungshefte. 920. Maschinenbau). 1. Auflage, Freiberg, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2016, ISBN: 978-3-86012-542-7

[69] Gorbach, G.; Daberger, C.; Föhner, A.-C.; Gude, M.; Luft, J.; Troschitz, J.; Lieberwirth, H.; Zöllner, M.; Dunkel, U.; Krampitz, T.; Kempkes, P.; Kruhme, S.; Eisert, S.; Bernhardt, S.; Grotsch, M.; Meschut, G.; Meyer, S.; Gleich, H.; Hoyer, O.; Höhne, K.; Günzel, S.; Stumpf, M.; Hüning, A.-C.: Fertigungs- und Recyclingstrategien für die Elektromobilität zur stofflichen Verwertung von Leichtbaustrukturen in Faserkunststoffverbund-Hybridbauweise, Abschlussbericht BMBF FKZ 02PJ800-02PJ2808, URL: https://plattform-forel.de/oc9/index.php/s/ddQVk6neGKgQurD [Stand: 16.02.2023].

[70] Jehle, S.: Carbonfasern - Mechanische Aufbereitung im Recyclingprozess. Vortrag, Veranstaltung: Transferinitiative Rheinland-Pfalz Workshop "Recycling von CFK-Komponenten - Herausforderungen und Chancen", Bad Marienberg, 29.06.2016, URL: https://www.transferinitiative-rlp.de/fileadmin/core/img/Veranstaltungen/2016-11-29_St._Stehle_Vecoplan_AG_Praesenation_Mechan._Aufber._Carbonfasern.pdf [Stand: 20.01.2021].

[71] DGUV Fachbereich Holz und Metall: FB HM-074 Bearbeitung von CFK-Materialien - Orientierungshilfe für Schutzmaßnahmen, Ausgabe 10/2014, URL: https://www.dguv.de/medien/fb-holzundmetall/publikationen-dokumente/infoblaetter/infobl_deutsch/074_cfk_materialien.pdf [Stand: 30.04.2020].

[72] Handschick, B.: Sensorbasierte Sortierung von CFK aus Abfallströmen sowie Sortierung nach der Matrix mittels MIR -Technik. Vortrag, Veranstaltung: 69. BHT –FREIBERGER UNIVERSITÄTSFORUM Fachtung Aufbereitung und Verwertung kohlenstofffaserverstärkter Abfälle, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, 07.06.2018

[73] Müller, J.: Induktive Erwärmung zum Markieren und Aussortieren von CFK aus Schredderleichtfraktion. Vortrag, Veranstaltung: Gemeinsame Sitzung der Arbeitsgruppe „rCF-Anwendungen“ und des Strategiekreises „Nachhaltigkeit“ des Carbon Composites e.V., Carbon Composites e.V., Augsburg, 18.04.2018

[74] Woidasky, J.; Moesslein, J.; Wendler, P.; Kirchenbauer, D.; Wacker, D.; Gao, G.; Lang-Koetz, C.: Kunststoffidentifikation und -sortierung in der Circular Economy durch Fluoreszenzmarker. In: Chemie Ingenieur Technik. 92. Jg., 2020, Nr. 4, S. 441–451, DOI: 10.1002/cite.201900126.

[75] Woidasky, J.: Weiterentwicklung des Recyclings von faserverstärkten Verbunden. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Neuruppin, TK-Verlag, 2013, ISBN: 978-3-935317-97-9, S. 242–259

[76] Bledzki, A. K.: Recycling von polymeren Verbundwerkstoffen. In: Leonhardt, G.; Leonhardt, G. (Hrsg.): Recycling von Verbundwerkstoffen und Werkstoffverbunden, Frankfurt, DGM Informationsgesellschaft Verl., 1997, ISBN: 3883552445, S. 75–84

[77] Weißgerber, F.: Status zum Rotorblatt-Recycling bei der Fa. Weißgerber. Vortrag, Veranstaltung: Composites United AG-Sitzung „Neue Technologien für Windrotorblätter mit Blick auf die Bauweisen, die Auslegung, Recycling, Herstellung und Reparatur", Composites United e.V., Aalen-Ebnat, 24.10.2019

[78] Schied, B.: Asphalt mit Kohlefasern in: Augsburger Allgemeine 18.10.2017, URL: https://www.augsburger-allgemeine.de/noerdlingen/Asphalt-mit-Kohlefasern-id43011716.html [Stand: 30.04.2020].

[79] Mativenga, P. T.; Shuaib, N. A.; Howarth, J.; Pestalozzi, F.; Woidasky, J.: High voltage fragmentation and mechanical recycling of glass fibre thermoset composite. In: CIRP Annals - Manufacturing Technology. 65. Jg., 2016, Nr. 1, S. 45–48, DOI: 10.1016/j.cirp.2016.04.107.

[80] Roux, M.; Eguémann, N.; Dransfeld, C.; Thiébaud, F.; Perreux, D.: Thermoplastic carbon fibre-reinforced polymer recycling with electrodynamical fragmentation. In: Journal of Thermoplastic Composite Materials. 30. Jg., 2017, Nr. 3, S. 381–403, DOI: 10.1177/0892705715599431.

[81] Roux, M.; Eguémann, N.; Giger, L.; Dransfeld, C.: Size Effects in recycled thermoplastic CFRP from electrodynamic fragmentation. In: Proceedings of the 17th European Conference on Composite Materials. ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials, 26-30th June 2016, Munich, Germany, Augsburg, MAI Carbon Cluster Management GmbH, 2016, ISBN: 9783000533877

[82] Orzol, C. und Jäckel, H.-G.: Kohlenstofffaserrecycling – Voruntersuchungen zum elektrohydraulischen Aufschluss von kohlenstofffaserverstärktem Duroplast –. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Neuruppin, TK-Verlag, 2017, ISBN: 9783944310343, S. 229–233

[83] Pestalozzi, F.; Woidasky, J.; Hirth, T.: Einsatz der elektrodynamischen Fragmentierung zum Recycling von Werkstoffverbunden. In: Pomberger, R. et al. (Hrsg.): Tagungsband zur 13. Recy & DepoTech-Konferenz, Montanuniversität Leoben, Österreich, 8.-11. November 2016, Leoben, Abfallverwertungstechnik & Abfallwirtschaft Eigenverlag, 2016, ISBN: 978-3-200-04777-8, S. 147–152

[84] Liu, Y.; Meng, L.; Huang, Y.; Du, J.: Recycling of carbon/epoxy composites. In: Journal of Applied Polymer Science. 94. Jg., 2004, Nr. 5, S. 1912–1916, DOI: 10.1002/app.20990.

[85] Mathes und Richter, H.: Wiedergewinnung von Kohlenstofffasern aus Abfällen der CFK-Verarbeitung und Ermittlung von Kenndaten, FKZ 01 ZA 049. In: Projektträgerschaft "Metallurgie, Werkstoffentwicklung, Ruckgewinnung" des BMFT bei der DFVLR (Hrsg.): Faserverbundwerkstoffe: Dokumentation zum Forschungs- und Entwicklungsprogramm

des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (BMFT). Band 2, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, Springer-Verlag, 1985, ISBN: 978-3-540-15558-4, S. 127–160

[86] Patent: Heinl, D.; Kapitza, H.; Zeininger, H. Hydrolytisches Verfahren zur Wiedergewinnung von Verstärkungsfasern aus faserverstärkten Kunststoffen. Publikation: 01.09.2014

[87] Piñero-Hernanz, R.; Dodds, C.; Hyde, J.; García-Serna, J.; Poliakoff, M.; Lester, E.; Cocero, M. J.; Kingman, S.; Pickering, S.; Wong, K. H.: Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 39. Jg., 2008, Nr. 3, S. 454–461, DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.01.001.

[88] Piñero-Hernanz, R.; García-Serna, J.; Dodds, C.; Hyde, J.; Poliakoff, M.; Cocero, M. J.; Kingman, S.; Pickering, S.; Lester, E.: Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. In: The Journal of Supercritical Fluids. 46. Jg., 2008, Nr. 1, S. 83–92, DOI: 10.1016/j.supflu.2008.02.008.

[89] Shibasaki, Y.; Kadokawa, J.; Tagaya, H.; Hatano, B.; Kato, C.: Decomposition reactions of epoxy resin and polyetheretherketone resin in sub- and supercritical water. In: Journal of Material Cycles and Waste Management. 6. Jg., 2004, Nr. 1, S. 1–5, DOI: 10.1007/s10163-003-0098-2.

[90] Morin, C.; Loppinet-Serani, A.; Cansell, F.; Aymonier, C.: Near Sub- and Supercritical solvolysis of Carbon Fibre Reinforced Polymers (CFRPs) for Recycling Carbon fibres as a Valuable Resource: State of the Art. In: Journal of Supercritical Fluids, 2012, Nr. 66, S. 232–240

[91] Hyde, J. R.; Lester, E.; Kingman, S.; Pickering, S.; Wong, K.-H.: Supercritical propanol, a possible route to composite carbon fibre recovery: A viability study. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 37. Jg., 2006, S. 2171–2175

[92] Wu, T.; Zhang, W.; Jin, X.; Liang, X.; Sui, G.; Yang, X.: Efficient reclamation of carbon fibers from epoxy composite waste through catalytic pyrolysis in molten ZnCl2. In: RSC Advances. 9. Jg., 2019, Nr. 1, S. 377–388, DOI: 10.1039/c8ra08958b.

[93] Nie, W.; Liu, J.; Liu, W.; Wang, J.; Tang, T.: Decomposition of waste carbon fiber reinforced epoxy resin composites in molten potassium hydroxide. In: Polymer Degradation and Stability. 111. Jg., 2015, Nr. 2, S. 247–256, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.003.

[94] Meyer, L. O.: Untersuchungen zur Pyrolyse - eine Methode zur Rückgewinnung von Kohlenstofffasern aus CFK -Fertigungsabfällen, zgl. Dissertation TU Hamburg-Harburg, 2011

[95] o. V.: Verbesserung von Verfahren zum werkstofflichen Recycling von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK) Förderprogramm: "Forschung für die Umwelt" im Bereich Integrierter Umweltschutz in der Kunststoff- und Kautschukindustrie ; 01.03.2003 - 31.12.2006 ; gemeinsamer Abschlussbericht der Projektpartner des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)

geförderten Verbundprojekts ; Förderkennzeichen 01RC0064-74, ohne 68 und 70, Abschlussbericht BMBF FKZ 01RC0064-74, URL: https://edocs.tib.eu/files/e01fb08/562194118.pdf [Stand: 16.02.2023].

[96] Planitz-Penno, S.; Roll, J.; Vermehren, S.: Recycling von Faserverbundwerkstoffen; Pyrolyse von CFK. In: Leonhardt, G. (Hrsg.): Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde (Konferenzband, 17. - 19. September 1997 in Kaiserslautern), Frankfurt Main, DGM-Informationsges. Verl., 1997, ISBN: 388355250X

[97] Kennerly, J.: Recycling fibres recovered from composite materials using a fluidised bed process, zgl. Dissertation University of Nottingham Eigenverlag, 1998, URL: http://eprints.nottingham.ac.uk/12849/1/263409.pdf [Stand: 30.04.2020].

[98] Boulanghien, M.; da Silva, S.; Berthet, F.; Bernhart, G.; Soudais, Y.: Using steam thermolysis to recycle carbon fibres from composite waste. In: JEC composites magazine, 2015, Nr. 100, S. 68–70

[99] Limburg, M.; Stockschläder, J.; Quicker, P.: Thermal treatment of carbon fibre reinforced polymers (Part 1: Recycling). In: Waste Management & Research. 37. Jg., 2019, Nr. 1, S. 73–82, DOI: 10.1177/0734242X18820251.

[100] Wada, M.; Kawai, K.; Suzuki, T.; Hira, H.; Kitaoka, S.: Effect of superheated steam treatment of carbon fiber on interfacial adhesion to epoxy resin. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 85. Jg., 2016, S. 156–162, DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.03.024.

[101] Ye, S. Y.; Bounaceur, A.; Soudais, Y.; Barna, R.: Parameter Optimization of the Steam Thermolysis, A Process to Recover Carbon Fibers from Polymer-Matrix Composites. In: Waste and Biomass Valorization. 4. Jg., 2013, Nr. 1, S. 73–86, DOI: 10.1007/s12649-013-9220-4.

[102] Limburg, M.; Stockschläder, J.; Quicker, P.: Thermische Behandlung carbonfaserverstärkter Kunststoffe. In: Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft. 77. Jg., 2017, Nr. 5, S. 198–208

[103] Warrior, N.: LCA of Recovered Carbon Fibre in Composites Applications. Vortrag, Veranstaltung: 3. Fachtagung Composite Recycling und LCA, Haus der Wirtschaft Stuttgart, 21.02.2019

[104] Liu, Z.; Wong, K.; Thimsuvan, T.; Turner, T.; Pickering, S.: Effect of fibre length and suspension concentration on Alignment quality of discontinous recycled carbon fibre. In: Thomsen, O. T.; Berggreen, C.; Sørensen, B. F. (Hrsg.): Conference Proceedings of the 20th International Conference on Composite Materials (ICCM). 19.07.-24.07.2015 in Kopenhagen, 2015

[105] Rademacker, T.: CFK Recycling - Herausforderung aus Sicht der Abfallwirtschaft. Vortrag, Veranstaltung: 3. Fachtagung COMPOSITE RECYCLING & LCA, Allianz Faserbasierte Werkstoffe Baden-Württemberg e.V.; Carbon Composites e.V., Stuttgart, 21.02.2019

[106] Schneller, A.; Müller, W. M.; Richler, S.; Horn, S.: Recycling of woven carbon fiber patches from laminated cfrp by means of induction heating. In: Thomsen, O. T.;

Berggreen, C.; Sørensen, B. F. (Hrsg.): Conference Proceedings of the 20th International Conference on Composite Materials (ICCM). 19.07.-24.07.2015 in Kopenhagen, 2015

[107] Seiler, E.; Urban, H.; Teipel, U.: Mikrowellenpyrolyse von carbonfaserhaltigen Kunststoffen als Recyclingoption. In: Chemie Ingenieur Technik. 92. Jg., 2020, Nr. 4, S. 469–475, DOI: 10.1002/cite.201900133.

[108] Lester, E.; Kingman, S.; Wong, K.-H.; Rudd, C.; Pickering, S.; Hilal, N.: Microwave heating as a means for carbon fibre recovery from polymer composites: a technical feasibility study. In: Materials Research Bulletin, 2004, Nr. 39, S. 1549–1556

[109] Schlichter, S.: Überblick über die mechanischen Aufbereitungsverfahren zum Recycling von Carbon. Vortrag, Veranstaltung: Carbon Composites e.V. - Thementag CFK-Recycling, Carbon Composites e.V., Augsburg, 30.06.2015

[110] Ausheyks, L.; Baz, S.; Dinkelmann, A.; Finckh, H.; Gresser, G. T.; Hehl, J.; Reichert, O.; Rimmel, O.; Schmidt, T.; May, D.; Mitschang, P.; Poeppel, A.: Recycling of Long Carbon Fibers. In: Kunststoffe International, 2018, Nr. 5, S. 44–48

[111] Krampitz, T.; Zöllner, M.; Lieberwirth, H.; Kamptner, A.; Friedrich, J.: Feinstzerkleinerung von CFK-Abfällen und Charakterisierung der Zerkleinerungsprodukte. In: Chemie Ingenieur Technik. 92. Jg., 2020, Nr. 4, S. 476–484, DOI: 10.1002/cite.201900176.

[112] Teipel, U.: Gewinnung von Sekundärgraphit aus rezyklierten Kohlenstofffasern. Vortrag, Veranstaltung: r4-Statusseminar, Hannover, 20.10.2016

[113] Schlögel, K.: Projektvorstellung MAI CF-Pyro. Vortrag, Veranstaltung: Composites United e.V. "MAI Carbon Projektforum 2020", Webinar, 07.10.2020

[114] Schliephake, H.: CFK-Abfälle als Primärkohleersatz im Lichtbogenofen bei der Stahlerzeugung. Vortrag, Veranstaltung: 3. Fachtagung Composite Recycling und LCA, Stuttgart, 20.02.2019

[115] Quicker, P. und Adam, C.: Thermische Behandlung von CFK-Abfällen. Vortrag, Veranstaltung: 6. Forum Leichtbau, BMWI, Berlin, 13.09.2018, URL: https://publications.rwth-aachen.de/record/745814 [Stand: 12.11.2018].

[116] Patent: Walter, T.; Oberbauer, J.; Salzinger, J.; Putz, S. Verfahren zur Wiederverwertung von carbonfaserhaltigen Kunststoffen. Publikation: 31.10.2018, Anmeldung: 25.09.2017

[117] Walter, T.: CFK-Abfall als Rohstoff in der Calciumcarbidproduktion. Vortrag, Veranstaltung: Verwertung von CFK-haltigen Abfällen, Carbon Composites e.V.; Umweltcluster Bayern, Augsburg, 28.09.2019

[118] Tong, Y.; Wang, X.; Su, H.; Xu, L.: Oxidation kinetics of polyacrylonitrile-based carbon fibers in air and the effect on their tensile properties. In: Corrosion Science. 53. Jg., 2011, Nr. 8, S. 2484–2488, DOI: 10.1016/j.corsci.2011.04.004.

[119] Mouritz, A. und Gibson, G.: Fire properties of polymer composite materials, Dordrecht Springer, 2006, ISBN: 978-1-4020-5355-9

[120] Feih, S. und Mouritz, A. P.: Tensile properties of carbon fibres and carbon fibre–polymer composites in fire. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 43. Jg., 2012, Nr. 5, S. 765–772, DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.06.016.

[121] Wang, Z.; Huang, X.; Xian, G.; Li, H.: Effects of surface treatment of carbon fiber - Tensile property, surface characteristics, and bonding to epoxy. In: Polymer Composites. 37. Jg., 2016, Nr. 10, S. 2921–2932, DOI: 10.1002/pc.23489.

[122] Schartel, B.; Balabanovich, A. I.; Braun, U.; Knoll, U.; Artner, J.; Ciesielski, M.; Döring, M.; Perez, R.; Sandler, J. K. W.; Altstädt, V.; Hoffmann, T.; Pospiech, D.: Pyrolysis of epoxy resins and fire behavior of epoxy resin composites flame-retarded with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide additives. In: Journal of Applied Polymer Science. 104. Jg., 2007, Nr. 4, S. 2260–2269, DOI: 10.1002/app.25660.

[123] Fitzer, E.: Carbon Fibres and Their Composites, Berlin, Heidelberg Springer Berlin Heidelberg, 1985, ISBN: 978-3-642-70725-4

[124] Max, D.: Eigenschaften und Abbrandverhalten von Faserverbundwerkstoffen, speziell Kohlefaserverbundwerkstoffen (CFK), sowie erforderliche Maßnahmen Teil 1: Grundlagen, Bericht, URL: https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1000046555/3459035 [Stand: 30.04.2020].

[125] Babinsky, T. C.; Musselmann, K. A.: Burn/Blast Tests of Miscellaneous Graphite Composite Parts, Technical Report NSWC/TR-79-390, URL: https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA081712.pdf [Stand: 14.02.2023].

[126] Bionetics Corporation: Carbon Fiber Data Base: Data Base Review and Assessment of Carbon Fiber Release into the Environment, Report EPA 600/2-82-038, URL: https://ntrl.ntis.gov/NTRL/;jsessionid=1ee49847425a25daf8d73b313a98 [Stand: 14.02.2023].

[127] Tranchard, P.; Samyn, F.; Duquesne, S.; Thomas, M.; Estebe, B.; Montes, J.-L.; Bourbigot, S.: Fire behaviour of carbon fibre epoxy composite for aircraft: Novel test bench and experimental study. In: Journal of Fire Sciences. 33. Jg., 2015, Nr. 3, S. 247–266

[128] Tadini, P.; Grange, N.; Chetehouna, K.; Gascoin, N.; Senave, S.; Reynaud, I.: Thermal degradation analysis of innovative PEKK-based carbon composites for high-temperature aeronautical components. In: Aerospace Science and Technology. 65. Jg., 2017, S. 106–116, DOI: 10.1016/j.ast.2017.02.011.

[129] Lieberman, P.; Chovitt, A. R.; Sussholz, B.; Korman, H. F.: Evaluation of micron size carbon fibers released from burning graphite composites, Contractor Report NASA-CR-159217, URL: https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19800012969/downloads/19800012969.pdf [Stand: 14.02.2023].

[130] Pride, R. A.; McHatton, A. D.; Musselmann, K. A.: Electronic Equipment Vulnerability to Fire Released Carbon Fibers, Report NASA-TM-80219, URL: https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19800024983/downloads/19800024983.pdf [Stand: 16.02.2023].

[131] Gandhi, S.; Lyon, R. E.: Health Hazards of Combustion Products From Aircraft Composite Materials, Final Report DOT/FAA/AR-98/34, URL: http://www.tc.faa.gov/its/worldpac/techrpt/ar98-34.pdf [Stand: 14.02.2023].

[132] Schulte, K.: Neue Konzepte zum Thema Recycling von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK). In: Leonhardt, G. (Hrsg.): Verbundwerkstoffe und

Werkstoffverbunde (Konferenzband, 17. - 19. September 1997 in Kaiserslautern), Frankfurt Main, DGM-Informationsges. Verl., 1997, ISBN: 388355250X, S. 645–650

[133] Freimund, A.: Störstoffe in der thermischen Behandlung mit Rostfeuerungsanlagen. Vortrag, Veranstaltung: 23. Dreiländertreffen, Arbeitsgemeinschaft der Betreiber thermischer Abfallbehandlungsanlagen in Bayern e.V.; Verband der Betreiber Schweizerischer Abfallverwertungsanlagen; Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband, Graz, 14.10.2018

[134] Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie. Bericht über die qualitative Untersuchung einer Materialprobe nach § 19 SGB VII -nicht veröffentlicht-, 2014

[135] Ufer, B.: Thermische Behandlung - Ein Beispiel aus einer Sonderabfallverbrennungsanlage. Vortrag, Veranstaltung: Verwertung von CFK-haltigen Abfällen, Carbon Composites e.V.; Umweltcluster Bayern, Augsburg, 28.09.2017

[136] Norm: Deutsches Institut für Normung, DIN EN 481:1993-09 Arbeitsplatzatmosphäre; Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel Beuth Verlag GmbH, Berlin

[137] Richtlinie: Europäisches Parlament und Rat, 2008/50/EGRichtlinie über Luftqualität und saubere Luft für Europa.

[138] Mattenklott, M. und Höfert, N.: Stäube an Arbeitsplätzen und in der Umwelt - Vergleich der Begriffsbestimmungen. In: Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft. 69. Jg., 2009, Nr. 4, S. 127–129

[139] Norm: Deutsches Institut für Normung, DIN ISO 7708:1996-01 Luftbeschaffenheit — Festlegung von Partikelgrößenverteilungen für die gesundheitsbezogene Schwebstaubprobenahme Beuth Verlag GmbH, Berlin

[140] o. V.: Aerosole - Stäube, Rauche und Nebel [MAK Value Documentation in German language, 1997]. In: Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (Hrsg.): The MAK-collection for occupational health and safety, Germany, Wiley-VCH Verlag, 2002, ISBN: 9783527600410, S. 1–22

[141] Information: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V., BGI/GUV-I 505-31 Verfahren zur Bestimmung der Konzentrationen von lungengängigen Fasern in Arbeitsbereichen – Lichtmikroskopisches Verfahren.

[142] Klocke, F.; König, W.; Würtz, C.; Dietz, C.: Environmental Effects and Safety in Machining Fibrous Composites. In: Jahanmir, S. (Hrsg.): Machining of ceramics and composites. (Reihe: Manufacturing engineering and materials processing. 53), New York, NY, Marcel Dekker, 1999, ISBN: 9780824701789, 441-426

[143] Würtz, C.: Beitrag zur Analyse der Staubemissionen bei der Fräsbearbeitung von Bauteilen aus kohlenstoffaserverstärkten Kunststoffen, zgl. Dissertation RWTH Aachen, Aachen Shaker, 2000, ISBN: 3-8265-7304-8

[144] Wagman, J.; Berger, H. R.; Miller, J. L.; Conner, W. D.: Dusts and residues from machining and incinerating graphite/epoxy composites: A preliminary study. In: Environmental

Technology Letters. 3. Jg., 1982, Nr. 1-11, S. 469–478, DOI: 10.1080/09593338209384151.

[145] Nguyen-Dinh, N.; Hejjaji, A.; Zitoune, R.; Bouvet, C.; Salem, M.: New tool for reduction of harmful particulate dispersion and to improve machining quality when trimming carbon/epoxy composites. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 131. Jg., 2020, S. 105806, DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.105806.

[146] Boatman, E. S.; Covert, D.; Kalman, D.; Luchtel, D.; Omenn, G. S.: Physical, morphological, and chemical studies of dusts derived from the machining of composite-epoxy materials. In: Environmental Research. 45. Jg., 1988, Nr. 2, S. 242–255, DOI: 10.1016/S0013-9351(88)80050-1.

[147] Mazumder, M. K.; Chang, R. J.; Bond, R. L.: Aerodynamic and Morphological Properties of Carbon-Fiber Aerosols. In: Aerosol Science and Technology. 1. Jg., 1982, Nr. 4, S. 427–440, DOI: 10.1080/02786828208958606.

[148] Wagman, J.; Berger, H.; Miller, J.; Conner, Q.: Dusts and residues from machining and incinerating graphit epoxycomposites - A Preliminary Study, Final Report EPA 600 2 79 196, URL: https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA305767.pdf [Stand: 14.02.2023].

[149] Kwan, J. K.: Health Hazard Evaluation of the Postcuring Phase of Graphite Composite Operations at the Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, zgl. Dissertation University of California, URL: https://www.osti.gov/biblio/6056212 [Stand: 16.02.2023].

[150] Kehren, D.; Simonow, B.; Bäger, D.; Dziurowitz, N.; Wenzlaff, D.; Thim, C.; Neuhoff, J.; Meyer-Plath, A.; Plitzko, S.: Release of Respirable Fibrous Dust from Carbon Fibers Due to Splitting along the Fiber Axis. In: Aerosol and Air Quality Research. 19. Jg., 2019, Nr. 10, S. 2185–2195, DOI: 10.4209/aaqr.2019.03.0149.

[151] Holt, P. F. und Horne, M.: Dust from carbon fibre. In: Environmental Research. 17. Jg., 1978, Nr. 2, S. 276–283, DOI: 10.1016/0013-9351(78)90030-0.

[152] Wang, J.; Schlagenhauf, L.; Setyan, A.: Transformation of the released asbestos, carbon fibers and carbon nanotubes from composite materials and the changes of their potential health impacts. In: Journal of nanobiotechnology. 15. Jg., 2017, Nr. 1, S. 15, DOI: 10.1186/s12951-017-0248-7.

[153] Troitskaia, N. A.: A comparative study of cytoxicity of dust of carbon fibers and other fibrous materials (Publikation auf russisch, übersetzt mit deepL). In: Gigiena i sanityrija (Hygiene & Sanitation), 1993, Nr. 3, S. 28–30

[154] Seibert, J. F.: Composite Fiber Hazards AD-A233 924, URL: https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA233924.pdf [Stand: 16.02.2023].

[155] Eibl, S.: Potential for the formation of respirable fibers in carbon fiber reinforced plastic materials after combustion. In: Fire and Materials. 41. Jg., 2017, Nr. 7, S. 808–816, DOI: 10.1002/FAM.2423.

[156] Gibbs, H. H.; Wendt, R. C.; Wilson, F. C.: Carbon fiber structure and stability studies. In: Polymer Engineering and Science. 19. Jg., 1979, Nr. 5, S. 342–349

[157] Kern, A.: Fiese Fasern- Gefahren und deren Begegnung. Vortrag, Veranstaltung: General Flugsicherheit der Bundeswehr, Köln, 04.07.2013

[158] Eibl, S.: Reaction-to-fire properties of polymer matrix composites with integrated intumescent barriers. In: Fire and Materials. 39. Jg., 2015, Nr. 7, S. 658–674, DOI: 10.1002/fam.2266.

[159] Eibl, S.; Reiner, D.; Lehnert, M.: Gefährdung durch lungengängige Faserfragmente nach dem Abbrand Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoffe. In: Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft. 74. Jg., 2014, Nr. 7/8, S. 285–286

[160] Mazumder, M. K.; Ware, R. E.; Wilson, J. D.; Renninger, R. G.; Hiller, F. C.; McLeod, P. C.; Raible, R. W.; Testerman, M. K.: SPART analyzer: its application to aerodynamic size distribution measurement. In: Journal of Aerosol Science. 10. Jg., 1979, Nr. 6, S. 561–569, DOI: 10.1016/0021-8502(79)90018-1.

[161] Jones, H. D.; Jones, T. R.; Lyle, W. H.: Carbon Fibre: Results of a survey of process workers and theier environment in a factory producin continuous filament. In: The Annals of occupational hygiene, 1982, 861-867, DOI: 10.1093/ANNHYG/26.8.861.

[162] Lovreglio, P.; Stufano, A.; Mele, D.; Acquafredda, P.; Cottica, D.; Gardinali, F.; Vimercati, L.; Soleo, L.; Palma, G. de: Occupational exposure to carbon fibers impregnated with epoxy resins and evaluation of their respirability. In: Inhalation toxicology. 32. Jg., 2020, Nr. 2, S. 63–67, DOI: 10.1080/08958378.2020.1735582.

[163] Jensen, A. C.; Levin, M.; Koivisto, A. J.; Kling, K. I.; Saber, A. T.; Koponen, I. K.: Exposure Assessment of Particulate Matter from Abrasive Treatment of Carbon and Glass Fibre-Reinforced Epoxy-Composites – Two Case Studies. In: Aerosol and Air Quality Research. 15. Jg., 2015, Nr. 5, S. 1906–1916, DOI: 10.4209/aaqr.2015.02.0086.

[164] Bello, D.; Wardle, B. L.; Yamamoto, N.; Guzman deVilloria, R.; Garcia, E. J.; Hart, A. J.; Ahn, K.; Ellenbecker, M. J.; Hallock, M.: Exposure to nanoscale particles and fibers during machining of hybrid advanced composites containing carbon nanotubes. In: Journal of Nanoparticle Research. 11. Jg., 2009, Nr. 1, S. 231–249, DOI: 10.1007/s11051-008-9499-4.

[165] Schlagenhauf, L.; Kuo, Y.-Y.; Michel, S.; Terrasi, G.; Wang, J.: Exposure Assessment of a High-energy Tensile Test With Large Carbon Fiber Reinforced Polymer Cables. In: Journal of occupational and environmental hygiene. 12. Jg., 2015, Nr. 8, D178-83, DOI: 10.1080/15459624.2015.1029614.

[166] Yon, R. E.: Characterization of graphite composite material particulates from United States Air Force Aircraft Maintenance Operations, zgl. Dissertation Air Force Institute of Technology, Air University. AFIT/GIH/ENV/11-M04, URL: https://scholar.afit.edu/etd/1551 [Stand: 07.01.2021].

[167] Bourcier, D. R.: Exposure Evaluation of composite materials with emphasis on cured composite dust. In: NSI Technology Services Corporation (Hrsg.): Conference on occupational Health Aspects of Advanced Composite technology in the aerospace industry Proceedings, Volume 9, 05.02.-09.02.1989, 1989, S. 209–229

[168] Mattenklott, M. und van Gelder, R.: Carbonfasern und carbonfaserverstärkte Kunststoffe (CFK) Teil 1: Charakterisierung, Exposition, Bewertung und Schutzmaßnahmen. In: Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft. 79. Jg., 2019, Nr. 9, S. 317–322

[169] Bienkowski, N.; Hillemann, L.; Streibel, T.; Kortmann, J.; Kopf, F.; Zimmermann, R.; Jehle, P.: Bearbeitung von Carbonbeton - eine bauverfahrenstechnische und medizinische Betrachtung. In: VDI-Bautechnik, 2017, Nr. 2017/2018, S. 110–118

[170] Mahar, S.: Particulate Exposures Resulting from the Investigation and Remediation of a Crash Site of an Aircraft Containing Carbon Composites. In: American Industrial Hygiene Association Journal. 51. Jg., 1990, Nr. 9, S. 459–461, DOI: 10.1080/15298669091369934.

[171] Kehren, D.: CarboBreak Voraussetzungen und Mechanismen einer Freisetzung alveolengängiger faserförmiger Carbonfaser-Bruchstücke. Vortrag, Veranstaltung: Composites United e.V. Web-Seminar, Composites United e.V., Webinar, 07.07.2020

[172] Kehren, D. und Große, A.: CarboBreak - Untersuchung des Bruchverhaltens von Carbonfasern hinsichtlich des Arbeitsschutzes. Vortrag, Veranstaltung: 4. Composite Recycling & LCA, Composites United e.V.; Deutsches Institut für Textil- und Faserforschung; Allianz Faserbasierte Werkstoffe Baden-Württemberg e.V., Online, 25.02.2021

[173] Große, A.; Naumann, R.; Hofmann, M.; Kehren, D.; Bäger, D.; Plitzko, S.: CarboBreak - Conditions and Mechanisms for Releasing Alveolar Fibrous Carbon Fibre Fragments, Poster, URL: https://nanopartikel.info/wp-content/uploads/2021/11/CarboBreak_Poster_STFI_Final_web2.pdf [Stand: 29.05.2022].

[174] Inthavong, K.; Mouritz, A. P.; Dong, J.; Tu, J. Y.: Inhalation and deposition of carbon and glass composite fibre in the respiratory airway. In: Journal of Aerosol Science. 65. Jg., 2013, S. 58–68, DOI: 10.1016/j.jaerosci.2013.07.003.

[175] Westphal, G.; Monse, C.; Walter, D.; Brüning, T.; Bünger, J.: Gefährdungsanalyse für Carbonfaser-verstärkte Kunststoffe. In: IPA-Journal, 2019, Nr. 1, S. 10–13

[176] Martin, T. R.; Meyer, S. W.; Luchtel, D. R.: An evaluation of the toxicity of carbon fiber composites for lung cells in vitro and in vivo. In: Environmental Research. 49. Jg., 1989, Nr. 2, S. 246–261, DOI: 10.1016/s0013-9351(89)80070-2.

[177] Darne, C.; Terzetti, F.; Coulais, C.; Fournier, J.; Guichard, Y.; Gaté, L.; Binet, S.: In vitro cytotoxicity and transforming potential of industrial carbon dust (fibers and particles) in syrian hamster embryo (SHE) cells. In: The Annals of occupational hygiene. 54. Jg., 2010, Nr. 5, S. 532–544, DOI: 10.1093/annhyg/meq012.

[178] Zhang, Z.; Wang, X.; Lin, L.; Xing, S.; Wu, Y.; Li, Y.; Wu, L.; Gang, B.: The Effects of Carbon Fibre and Carbon Fibre Composite Dusts on Bronchoalveolar Lavage Component of Rats. In: Journal of Occupational Health. 43. Jg., 2001, Nr. 2, S. 75–79

[179] Luchtel, D. L.; Martin, T. R.; Boatman, E. S.: Response of the rat lung to respirable fractions of composite fiber-epoxy dusts. In: Environmental Research. 48. Jg., 1989, Nr. 1, S. 57–69

[180] Warheit, D. B.; Hansen, J. F.; Carakostas, M. C.; Hartsky, M. A.: Acute Inhalation Toxicity Studies in Rats with a Respirable-Sized Experimental Carbon Fibre: Pulmonary Biochemical and Cellular Effects. In: The Annals of occupational hygiene. 38. Jg., 1994, S. 769–776, DOI: 10.1093/annhyg/38.inhaled_particles_VII.769.

[181] Waritz, R. S.; Ballantyne, B.; Clary, J. J.: Subchronic inhalation toxicity of 3.5-µm diameter carbon fibers in rats. In: Journal of Applied Toxicology. 18. Jg., 1998, Nr. 3, S. 215–223, DOI: 10.1002/(sici)1099-1263(199805/06)18:3<215::aid-jat499>3.0.co;2-w.

[182] Owen, P. E.; Glaister, J. R.; Ballantyne, B.; Clary, J. J.: Subchronic inhalation toxicology of carbon fibers. In: Journal of occupational medicine. 28. Jg., 1986, Nr. 5, S. 373–376

[183] Holt, P. F.: Submicron carbon dust in the guinea pig lung. In: Environmental Research. 28. Jg., 1982, Nr. 2, S. 434–442, DOI: 10.1016/0013-9351(82)90140-2.

[184] Ishimatsu, S.; Hori, H.; Kasai, T.; Ogami, A.; Morimoto, Y.; Oyabu, T.; Tanaka, I.: Biological effect of carbon graphite whisker in rat lung by long-term Inhalation. In: Inhalation toxicology. 21. Jg., 2009, Nr. 8, S. 668–673, DOI: 10.1080/08958370802524365.

[185] Whitehead, G. S.; Grasman, K. A.; Kimmel, E. C.: Lung function and airway inflammation in rats following exposure to combustion products of carbon–graphite/epoxy composite material: comparison to a rodent model of acute lung injury. In: Toxicology. 183. Jg., 2003, Nr. 1-3, S. 175–197, DOI: 10.1016/S0300-483X(02)00542-5.

[186] Thomson, S. A.: Toxicology of Carbon fibers. In: NSI Technology Services Corporation (Hrsg.): Conference on occupational Health Aspects of Advanced Composite technology in the aerospace industry Proceedings, Volume 9, 05.02.-09.02.1989, 1989, S. 164–176

[187] Moriyama, A.; Hasegawa, T.; Nagaya, C.; Hamada, K.; Himaki, T.; Murakami, M.; Horie, M.; Takahashi, J.; Iwahashi, H.; Moritomi, H.: Assessment of harmfulness and biological effect of carbon fiber dust generated during new carbon fiber recycling method. In: Journal of hazardous materials. 378. Jg., 2019, S. 120777, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120777.

[188] Oberdörster, G.: Toxicokinetics and effects of fibrous and nonfibrous particles. In: Inhalation toxicology. 14. Jg., 2002, Nr. 1, S. 29–56, DOI: 10.1080/089583701753338622.

[189] Avignon, M.; Khatib, A.; Gaffet, E.; Jaurand, M.-C.; Marchald, D.; Soyez, A.: Fabrication et usinage des matériaux composites à base de fibres de carbone - Eléments pour l’évaluation des risques sanitaires des travailleurs en France" - (französisch, übersetzt mit deepL), URL: https://www.anses.fr/fr/system/files/CHIM2008et0002Ra.pdf [Stand: 08.10.2021].

[190] Stapf, D.: CarbonFibreCycle - Carbonfasern im Kreislauf – Freisetzungsverhalten und Toxizität bei thermischer und mechanische Behandlung, URL: https://www.nanopartikel.info/projekte/laufende-projekte/carbonfibrecycle [Stand: 30.04.2020].

[191] Richtlinie: Verein Deutscher Ingenieure e.V., VDI 3460:2014-02 Thermische Abfallbehandlung Grundlagen Beuth Verlag GmbH, Berlin

[192] Zwiellehner, M. H.: Untersuchungen zur Brennstoffbeschickung an Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung, zgl. Dissertation Ruhr Universität Bochum, Göttingen Cuvillier Verlag, 2019, ISBN: 9783736972520

[193] Hoffmeister, J.; Birnstengel, B.; Häusler, A.; Faulstich, M.: Perspektiven der thermischen Abfallbehandlung - Roadmap 2040 -, Studie, URL: https://www.itad.de/service/downloads/tab_roadmap-2040.pdf [Stand: 18.02.2020].

[194] Urban, A. I.: Roste und Rostfeuerungssysteme. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Müllverbrennung und Umwelt 4. (Reihe: Technik - Wirtschaft - Umweltschutz, Berlin, EF-Verl. für Energie- und Umwelttechnik, 1990, ISBN: 3-924511-10-1, S. 85–114

[195] Scholz, R.; Beckmann, M.; Schulenburg, F.: Abfallbehandlung in thermischen Verfahren, Verbrennung, Vergasung, Pyrolyse, Verfahrens- und Anlagenkonzepte, Wiesbaden Vieweg+Teubner Verlag, 2001, ISBN: 978-3-519-00402-8

[196] Hunsinger, H. und Seifert, H.: Einfluss der Verbrennungsluftführung auf den Feststoffabbrand und auf das Schadstoffverhalten bei der Hausmüllverbrennung auf dem Rost. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Optimierungspotential der Abfallverbrennung. Fachtagung Optimierungspotential der Abfallverbrennung 11. und 12. März 2003, Technische Universität Berlin, Neuruppin, TK-Verlag, 2003, ISBN: 3-935317-13-1, S. 136–158

[197] Beckmann, M. und Scholz, R.: Residence Time Behadviour of Solid Material in Grate Systems. In: INFUB; Reis, A. (Hrsg.): 5th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers. 11.04.-14.04.2000, Porto (PT), 2000

[198] Wiese, C. und Busch, M.: Verweilzeitverhalten von Feststoffen in Rostsystemen. In: VGB PowerTech e.V. (Hrsg.): Thermische Abfallverwertung 1999. Fachtagung 02.09.1999, Essen, VGB Power Tech, 1999, V8/1-14

[199] Dziugys, A.; Peters, B.; Hunsinger, H.; Krebs, L.: Experimental and numerical evaluation of the transport behaviour of a moving fuel bed on a forward acting grate. In: Granular Matter. 9. Jg., 2007, Nr. 6, S. 387–399, DOI: 10.1007/s10035-007-0064-0.

[200] Peters, B.; Dziugys, A.; Hunsinger, H.; Krebs, L.: An approach to qualify the intensity of mixing on a forward acting grate. In: Chemical Engineering Science. 60. Jg., 2005, Nr. 6, S. 1649–1659, DOI: 10.1016/j.ces.2004.11.004.

[201] Brosch, B.; Wirtz, S.; Scherer, V.: Untersuchung von Schürung und Mischung auf Rostsystemen, Abschlussbericht IGF 15081/N, URL: https://www.leat.ruhr-uni-bochum.de/deutsch/Forschung/Projekte/grafiken/Aif15061N/Abschlussbericht_2009.pdf [Stand: 21.02.2021].

[202] Spuller, R.; Heindl, A.; Poehlmann, E.; Heuss-Aßbichler, S.; Nordsieck, H.: Brennbetttemperatur und Schlackequalität in Feuerungsanlagen für Abfälle, Abschlussbericht EU7, Rednitzhembach Forschungs- und Entwicklungszentrum für Sondertechnologien, 2004

[203] Grafmans, F.; Warnecke, R.; Zwiellehner, M. H.; Müller, V.; Langer, S.: Einfluss des Beschicksystems auf Brennbetttransport und Brennbetttemperaturen. Vortrag, Veranstaltung: VDI-Konferenz "Feuerung und Kessel", Nürnberg, 26.06.2018, URL:

https://www.gks-sw.de/images/pdf2018/204-VDI-WF-FuK-18-Temperaturen-Brennbett%20-%20Grafmans%20-%20Pres.pdf [Stand: 21.02.2021].

[204] Warnecke, R.: VOKos - Effizienzsteigerung durch verfahrenstechnisch optimierende Korrosionsschutzkonzepte in Verbrennungsanlagen mit heterogenen Festbrennstoffen, Abschlussbericht BMBF FKZ 03X3589A, URL: https://www.gks-sw.de/images/forschungsberichte/VOKos-Schlussbericht-2017_10_31-GKS.pdf [Stand: 25.02.2021].

[205] Dos Santos; Arcindo M.; Collin, R.: Study of a MSW Incinerator: Overall Operation and on-site measurements over the grate. In: Solid waste processing into the 21st century. Proceedings of 1992 National Waste Processing Conferencepresented at the 1992 National Waste Processing Conference, Detroit, Michigan, May 17 - 20, 1992, New York, American Society of Mechanical Engineers, 1992, ISBN: 0-7918-0665-0, S. 133–143

[206] Koralewska, R.: Verfahren zur Inertisierung von Aschen/Schlacken aus der Rostfeuerung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M.; Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Neuruppin, TK-Verlag, 2013, ISBN: 978-3-935317-92-4, S. 423–435

[207] Schosger, J.-P. und Martinec, J.: Monitoring the combustion process directly on the grate of Municipal Solid Waste Incinerators. Vortrag, Veranstaltung: 2nd International Conference on Biomass and Waste Combustion, Oslo, 17.02.2010

[208] Rogers, J.; Sarofim, A. F.; Howard, J. B.; Williams, G. C.; Fine, D. H.: Combustion characteristics of simulated and shredded refuse. In: Symposium (International) on Combustion. 15. Jg., 1975, Nr. 1, S. 1137–1148, DOI: 10.1016/S0082-0784(75)80378-X.

[209] Thomé-Kozmiensky, K. J.: Sonderabfallverbrennung in Drehrohröfen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Neuruppin, TK-Verlag, 2009, ISBN: 978-3-935317-39-9, S. 709–778

[210] Joschek, H.-I.; Dorn, I. H.; Kolb, T.: Der Drehrohrofen, Die Chronik einer modernen Technik am Beispiel der BASF-Rückstandsverbrennung. In: VGB Kraftwerkstechnik. 75. Jg., 1995, Nr. 4, S. 370–379

[211] Flamme, S.; Quicker, P.; Weber, K.; Hanewinkel, J.: Energieerzeugung aus Abfällen Stand und Potenziale in Deutschland bis 2030, URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2018-06-26_texte_51-2018_energieerzeugung-abfaelle.pdf [Stand: 25.02.2021].

[212] Suchomel, H.: Schlackemengen und -merkmale aus der Sonderabfallverbrennung mit Drehrohrofen bei flüssigem Schlackeabzug. In: Reimann, D. O. (Hrsg.): Entsorgung von Schlacken und sonstigen Reststoffen. Behandlung, Aufbereitung, Verwertung, Ablagerung von Reststoffen und Rückständen der Abfallverbrennung und anderer thermischer Prozesse. (Reihe: Müll und Abfall Beihefte. 31), Berlin, Schmidt, 1994, ISBN: 3 503 03628 8, S. 26–29

[213] Hüning, W. und Reher, P.: Verbrennungstechnik für den Umweltschutz. In: Chemie Ingenieur Technik. 61. Jg., 1989, Nr. 1, S. 26–36, DOI: 10.1002/cite.330610106.

[214] Möller, H. und Severin, P.-J.: Die Sonderabfall-Verbrennungsanlage des RZR Herten. In: Brennstoff, Wärme, Kraft. 42. Jg., 1990, Nr. 10, R17-R25

[215] Reimer, H.: Kontinuierliche und diskontinuierliche Verbrennung von Sonderabfällen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Dewey, W. J. (Hrsg.): Sonderabfallbeseitigung. Abfallwirtschaftsseminar an der Technischen Universität Berlin. (Reihe: Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis. 5). 1. Aufl., Bielefeld, E. Schmidt, 1977, ISBN: 3-503-01346-6, S. 97–112

[216] Bösch, D.: Aufgabesysteme für die Sonderabfallbehandlung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Neuruppin, TK-Verlag, 2009, ISBN: 978-3-935317-39-9, S. 687–706

[217] Beckerath, K. v.: Die Beseitigung von Sondermüll, Beurteilung und Einteilung von Abfällen der gewerblichen Wirtschaft unter Berücksichtigung der Behandlungs- und Beseitigungsmöglichkeiten mit Hinblick auf die TA Abfall, Berlin E. Schmidt, 1984, ISBN: 3-503-02439-5

[218] Piechura, H.: Moderne thermische Sondermüllentsorgung mit Energierückgewinnung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Sonderabfallwirtschaft, Berlin, EF-Verl. für Energie- und Umwelttechnik, 1993, ISBN: 3-924511-73-X, S. 411–422

[219] Vollhardt, F.: Anlagen zur Sondermüllverbrennung. In: Chemie Ingenieur Technik. 59. Jg., 1987, Nr. 8, S. 622–628, DOI: 10.1002/cite.330590804.

[220] Richers, U.: Thermische Behandlung von Abfällen in Drehrohröfen - eine Darstellung anhand der Literatur FZKA 5548, URL: https://publikationen.bibliothek.kit.edu/270037889/3813544 [Stand: 03.11.2020].

[221] Mitterbacher, P.: Drehrohrtechnologie zur thermischen Behandlung von Sonderabfällen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Sonderabfallwirtschaft, Berlin, EF-Verl. für Energie- und Umwelttechnik, 1993, ISBN: 3-924511-73-X, S. 423–427

[222] Girovich, M. J.: Performance of High-temperature Slagging Rotary Kiln Incinerator. In: JAPCA. 39. Jg., 1989, Nr. 6, S. 884–888, DOI: 10.1080/08940630.1989.10466574.

[223] Erbach, G.: Thermische Behandlung von Sondermüll. In: Verein Deutscher Ingenieure e.V. (Hrsg.): Sondermüll. Therm. Behandlung u. Alternativen ; Tagung Saarbrücken, 7. u. 8. Oktober 1987. (Reihe: VDI-Berichte. 664), Düsseldorf, VDI-Verlag, 1987, ISBN: 3-18-090664-2, S. 71–81

[224] Erbach, G.: Die Verbrennung von Sonderabfällen (am Beispiel der Sonderabfallverbrennungsanlage Biebesheim). In: Bischofsberger, W. (Hrsg.): 6. Mülltechnisches Seminar Behandlung und Beseitigung von Sonderabfällen, München, Eigenverlag, 1983, S. 135–149

[225] Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Zement-Taschenbuch, Düsseldorf Verlag Bau + Technik, 2008, ISBN: 978-3-7640-0499-6, URL: https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/KompendiumZementBeton/1-3_Zementherstellung.pdf [Stand: 30.04.2021].

[226] Sprung, S.: Technologische Probleme beim Brennen des Zementklinkers, Ursache und Lösung, Düsseldorf Beton-Verl., 1982, ISBN: 3-7640-0171-2

[227] Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2019, URL: https://www.vdz-online.de/fileadmin/wissensportal/publikationen/umweltschutz/Umweltdaten/VDZ_Umweltdaten_Environmental_Data_2019.pdf [Stand: 05.03.2021].

[228] Harder, J.: Trends in der Zementofen-Brenntechnik. In: Zement Kalk Gips. 65. Jg., 2012, Nr. 2, S. 22–32

[229] Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Tätigkeitsbericht 2015-2018, URL: https://www.vdz-online.de/fileadmin/wissensportal/publikationen/basiswissen/taetigkeitsberichte/VDZ_Taetigkeitsbericht_2015-2018.pdf [Stand: 04.11.2020].

[230] Maas, U. und Frie, S.: Prepol SC – A simple combustion system for alternative fuels. In: ZKG International, 2014, Nr. 6

[231] Freiburg, T.: Co-Processing von Rotorblättern und GFK im Zementwerk. Vortrag, Veranstaltung: 28. Abfalltagung des LLUR, Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein, Rendsburg, 05.04.2017, URL: https://www.schleswig-holstein.de/DE/Fachinhalte/A/abfallwirtschaft/Downloads/abfalltagungen/2017_Freiburg.pdf?__blob=publicationFile&v=1

[232] Zeschmar-Lahl, B.; Schönberger, H.; Waltisberg, J.: Abfallmitverbrennung in Zementwerken, Sachverständigengutachten, URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5750/publikationen/2020_11_05_texte_202_2020_abfallverbrennung_zementwerke_1.pdf [Stand: 08.03.2021].

[233] Locher, F. W.: Zement, Grundlagen der Herstellung und Verwendung Verlag Bau+Technik, 2000, ISBN: 3-7640-0400-2

[234] Wirtz, S.; Gillmann, P.; Schäfer, S.: Steigerung des Ersatzbrennstoffeinsatzes in der Hauptfeuerung von Zementdrehrohröfen, Schlussbericht IGF 18862 N, URL: http://dv-verbrennungsforschung.online/wp-content/uploads/2020/10/23_Schlussbericht_AiF_18862N.pdf [Stand: 07.03.2021].

[235] Baier, H.: Störstoffe und Brennverhalten von festen Ersatzbrennstoffen. In: Zement Kalk Gips. 63. Jg., 2010, Nr. 6, S. 58–67

[236] Nielsen, P. B.: Verwendung von Brennstoffen mit einem geringen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in der Vorcalcinierung. In: Zement Kalk Gips. 39. Jg., 1986, Nr. 2, S. 72–74

[237] Scheuer, A.: Theoretische und betriebliche Untersuchungen zur Bildung und zum Abbau von Stickstoffmonoxid in Zementdrehofenanlagen, Düsseldorf Beton-Verlag, 1987, ISBN: 3-7640-0228-X

[238] thyssenkrupp Industrial Solutions AG: PREPOL-SC, URL: https://d13qmi8c46i38w.cloudfront.net/media/UCPthyssenkruppBAIS/assets.files/products___services/service/productfinder_bilder/references/ammonia_1/cement_plants/clinker_production/preheating/prepol_sc_rt_023_en.pdf [Stand: 30.04.2020].

[239] Abbas, T. und Lowes, T.: Optimierung der thermischen Substitutionsrate - Teil 1. In: Zement Kalk Gips. 65. Jg., 2012, Nr. 5, S. 70–78

[240] Gemmer, M. und Schneider, W.: Entwicklungsstand eines modernen Drehofenbrenners. In: Zement Kalk Gips. 59. Jg., 2006, Nr. 8, S. 40–46

[241] Baier, H.: Proven experience with alternative fuels in the cement kiln process. In: Zement Kalk Gips. 67. Jg., 2014, Nr. 5, S. 48–53

[242] Endres, G.: Verfahrenstechnische Gesichtspunkte zur Mitverbrennung von Abfällen in Drehröfen. In: Leithner, R. (Hrsg.): Stoffliche und thermische Verwertung von Abfällen in industriellen Hochtemperaturprozessen. 11. DVV-Kolloquium ; Fachseminar, Braunschweig, September 1998, ISBN: 3-00-003384-X, S. 69–102

[243] Danz, P.; Marzi, T.; Mrotzek, A.: Modellierung des Zündverhaltens einzelner, flächiger Brennstoffpartikel in einem Temperaturfeld. In: Verbrennung und Feuerung. 24. Deutscher Flammentag ; 16. und 17. September 2009, Ruhr-Universität Bochum 24th German Flame Day = Combustion and furnaces. (Reihe: VDI-Berichte. 2056, CD-ROM), Düsseldorf, VDI-Verlag, 2009, ISBN: 978-3-18-092056-6, S. 391–397

[244] Sylla, H.-M.: Einfluß der Ofenatmosphäre beim Brennen von Zementklinker. In: Zement Kalk Gips. 31. Jg., 1978, Nr. 6, S. 291–293

[245] Turnell, V. J.: Brennstoffwechsel bei Zementdrehrohröfen - Grundlagen und technische Möglichkeiten, Teil 1: Grundlagen. In: Zement Kalk Gips. 54. Jg., 2001, Nr. 4, S. 174–179

[246] Turnell, V. J.: Brennstoffwechsel bei Zementdrehrohröfen - Grundlagen und technische Möglichkeiten, Teil 2: Technische Möglichkeiten. In: Zement Kalk Gips. 54. Jg., 2001, Nr. 7, S. 372–378

[247] Achternbosch, M.; Bräutigam, K.-R.: Herstellung von Zementklinker Verfahrensbeschreibung und Analysen zum Einsatz von Sekundärbrennstoffen, FZKA 6508, URL: http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/fzk/6508/6508.pdf [Stand: 16.02.2023].

[248] Wolter, A.: Development of the short rotary kiln and the use of low grade coal in cement plants. In: TIZ International. 111. Jg., 1987, Nr. 12, 905-909

[249] Lowes, T. und Lorimer, A.: Kohlenstaubflamme in Zementofen. In: Zement Kalk Gips. 39. Jg., 1986, Nr. 2, S. 69–71

[250] Krennbauer, F.: Ersatzbrennstoffe und deren Einfluss auf den Zement-Brennprozess. In: Zement Kalk Gips. 59. Jg., 2006, Nr. 5, S. 63–71

[251] Tiggesbäumker, P. und Menzel, K.: Untersuchungen zur Verbrennung fester Brennstoffe in Calcinatoren. In: Zement Kalk Gips. 39. Jg., 1986, Nr. 2, S. 80–83

[252] Schürmann, H.: Alternative fuels in the cement manufacturing process. In: ZKG International. 67. Jg., 2014, Nr. 6, S. 56–63

[253] Hoenig, V.: Einsatz von Sekundärstoffen in Drehofenanlagen der Zementindustrie. In: Leithner, R. (Hrsg.): Stoffliche und thermische Verwertung von Abfällen in industriellen Hochtemperaturprozessen. 11. DVV-Kolloquium ; Fachseminar, Braunschweig, September 1998, ISBN: 3-00-003384-X, S. 47–68

[254] Krogbeumker, G.: Sicherheitseinrichtungen bei zusätzlicher Verbrennung PCB-haltiger Altöle im Zementdrehofen. In: Zement Kalk Gips. 41. Jg., 1988, Nr. 4, S. 188–192

[255] Onissi, T. R.: Betrachtungen zum Wärmeübergang im Zement-Drehofen. In: Zement Kalk Gips. 33. Jg., 1980, Nr. 12, S. 639–647

[256] Hellmold, P. und Schnurpfeil, D.: Acetylenchemie, Carbid u. Acetylen ; Herstellung u. Reaktionen. 1. Aufl., Leipzig Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1986, ISBN: 3-342-00078-3

[257] AlzChem Trostberg GmbH. Firmenunterlagen -nicht veröffentlicht-, 2017

[258] Emons, H.-H.; Möhlhenrich, S.; Hellmold, P.: Zur Bilanzierung des technischen Calciumcarbidsprozesses. In: Chemische Technik. 32. Jg., 1980, Nr. 7, S. 352–359

[259] Wintzer, W.: Experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung des Calciumcarbid-Prozesses, zgl. Dissertation TH Leuna-Merseburg Eigenverlag, 1988

[260] Bleckwehl, S.: Charakterisierung der verbrennungstechnischen Eigenschaften fester Brennstoffe im Festbett, zgl. Dissertation Universität Stuttgart Eigenverlag, 2009

[261] Żelkowski, J.: Kohlecharakterisierung und Kohleverbrennung, Kohle als Brennstoff, Physik und Theorie der Kohleverbrennung, Technik, Essen VGB Power Tech, 2004, ISBN: 978-3-86875-216-8

[262] Brandt, F.: Brennstoffe und Verbrennungsrechnung, Essen Vulkan-Verlag, 1999, ISBN: 3-8027-5801-3

[263] Beckmann, M.; Pohl, M.; Ncube, S.; Gebauer, K.: Charakterisierung von Ersatzbrennstoffen. In: Müllmagazin. 21. Jg., 2008, Nr. 2, S. 38–41

[264] Kost, T.: Brennstofftechnische Charakterisierung von Haushaltsabfällen, Pirna, 2001, ISBN: 3-934253-06-7

[265] Eckardt, S.: Anforderungen an die Aufbereitung von Siedlungs- und Produktionsabfällen zu Ersatzbrennstoffen für die thermische Nutzung in Kraftwerken und industriellen Feuerungsanlagen. 2. Aufl., Pirna Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten e.V, 2006, ISBN: 3-934253-34-2

[266] Mrotzek, A.; Marzi, T.; Görner, K.: Ersatzbrennstoffe, Einteilung, Herstellung, Einsatz und Charakterisierung. In: VGB Kraftwerkstechnik. 86. Jg., 2006, Nr. 11, S. 62–68

[267] Seeger, H.: Untersuchungen zur Bestimmung des Verbrennungsverhaltens von festen Abfallstoffen, zgl. Dissertation Universität Kassel, Kassel kassel university press GmbH, 2005, ISBN: 3-89958-144-X, URL: https://portal.ub.uni-kassel.de/kup/d/9783899581447 [Stand: 10.03.2021].

[268] Beckmann, M.; Pohl, M.; Bernhardt, D.; Gebauer, K.: Criteria for solid recovered fuels as a substitute for fossil fuels--a review. In: Waste Management & Research. 30. Jg., 2012, Nr. 4, S. 354–369, DOI: 10.1177/0734242X12441237.

[269] Marzi, T.; Rotter, V. S.; Lehmann, A.; Bilitewski, B.; Hoffmann, G.; Schingnitz, D.; Möhle, E.: Entwicklung eines Schnelltests zur Produktoptimierung von Ersatz- und

Sekundärbrennstoffen, Abschlussbericht IGF 241 ZBG, URL: https://www.iuta.de/igf-docs/abschlussbericht_241zbg.pdf [Stand: 10.03.2021].

[270] Rotter, V. S.; Lehmann, A.; Marzi, T.; Möhle, E.; Schingnitz, D.; Hoffmann, G.: New techniques for the characterization of refuse-derived fuels and solid recovered fuels. In: Waste Management & Research. 29. Jg., 2011, Nr. 2, S. 229–236, DOI: 10.1177/0734242X10364210.

[271] Marzi, T. und Keldenich, K.: Combustion Behaviour of Refuse Derived Fuels (RDF) - Development of a Characterisation Method -. In: VGB Kraftwerkstechnik. 85. Jg., 2005, Nr. 4, S. 90–94

[272] Kock, O.: Entwicklung einer Methode zur Charakterisierung des Brennverhaltens von Sekundärbrennstoffen. In: Chemie Ingenieur Technik. 75. Jg., 2003, Nr. 7, S. 905–908, DOI: 10.1002/cite.200303231.

[273] Hilber, T.; Martensen, M.; Maier, J.; Scheffknecht, G.: A method to characterise the volatile release of solid recovered fuels (SRF). In: Fuel. 86. Jg., 2007, Nr. 1-2, S. 303–308, DOI: 10.1016/j.fuel.2006.06.001.

[274] Fritsky, K. J.; Miller, D. L.; Cernansky, N. P.: Methodology for Modeling the Devolatilization of Refuse-Derived Fuel from Thermogravimetric Analysis of Municipal Solid Waste Components. In: Air & Waste. 44. Jg., 1994, Nr. 9, S. 1116–1123, DOI: 10.1080/10473289.1994.10467308.

[275] Baris, D.; Mätzing, H.; Gehrmann, H.-J.; Stapf, D.: Thermogravimetric Investigation of Waste Wood by FTIR-MS Coupling. In: Chemie Ingenieur Technik. 90. Jg., 2018, Nr. 5, S. 736–739, DOI: 10.1002/cite.201700147.

[276] Danias, P. und Liodakis, S.: Characterization of Refuse Derived Fuel Using Thermogravimetric Analysis and Chemometric Techniques. In: Journal of Analytical Chemistry. 73. Jg., 2018, Nr. 4, S. 351–357, DOI: 10.1134/S106193481804010X.

[277] Hiromi Ariyaratne, W. K.; Asgautsen, Ø.; Melaaen, M. C.; Eine, K.; Tokheim, L.-A.: Determination of fossil fraction of Refuse Derived Fuel by the Selective Dissolution Method in Calorific value basis: Development of simplified method. In: Fuel. 98. Jg., 2012, Nr. 1&2, S. 41–47, DOI: 10.1016/j.fuel.2012.03.035.

[278] Behling, J.; Krüger, B.; Danz, P.; Marzi, T.; Wirtz, S.: New Methods for the Characterisation of Refuse Derived Fuels and Waste. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Thiel, S. (Hrsg.): Waste management, Neuruppin, TK-Verlag, 2012, ISBN: 978-3-935317-83-2, S. 479–489

[279] Danz, P.; Wirtz, S.; Behling, J.; Krüger, B.; Becker, A.; Witold, A.; Marzi, T.; Warnecke, R.; Weghaus, M.: Brennstoffe - Analytik und Beschreibung des Verbrennungsverhaltens, VDI-Furnace/Boiler-Conference, 2012.06.12-13 in Bremen:. Vortrag, Veranstaltung: VDI-Konferenz "Feuerung und Kessel", VDI Wissensforum, Bremen, 12.06.2012, URL: https://www.gks-sw.de/images/pdf2012/01-VDI-WF-FuK-12-Brennstoffanalytik-Danz.pdf [Stand: 11.03.2021].

[280] Yin, Y.; Binner, G. P.; Cross, T. E.; Marshall, S. J.: The oxidation behaviour of carbon fibres. In: Journal of Materials Science. 29. Jg., 1994, S. 2250–2254

[281] Kim, D.-H.; Kim, B.-H.; Yang, K.-S.; Bang, Y.-H.; Kim, S.-R.; Im, H.-K.: Analysis of the Microstructure and Oxidation Behavior of Some Commercial Carbon Fibers. In: Journal of the Korean Chemical Society. 55. Jg., 2011, Nr. 5, S. 819–823, DOI: 10.5012/jkcs.2011.55.5.819.

[282] Dhami, T. L.; Manocha, L. M.; Bahl, O. P.: Oxidation behaviour of pitch based carbon fibers. In: Carbon. 29. Jg., 1991, Nr. 1, S. 51–60, DOI: 10.1016/0008-6223(91)90094-Y.

[283] Kobayashi, K.; Funabashi, H.; Uchiyama, Y.: Morphological Change of Mesophase Pitch-based Carbon Fiber by Air Oxidation at High Temperature. In: TANSO. 27. Jg., 1992, Nr. 151, S. 27–34, DOI: 10.7209/tanso.1992.27.

[284] Eckstein, B. H.: The Oxidation of Carbon Fibres in air between 230° and 375 °C. In: Fibre Science and Technology. 14. Jg., 1981, S. 139–156

[285] McMahon, P. E.: Oxidative Resistance of Carbon Fibers and Their Composites. In: Vinson, J. R. (Hrsg.): Advanced composite materials, environmental effects. A symposium sponsored by ASTM. (Reihe: ASTM special technical publication. 658), Philadelphia, Pa., ASTM, 1978, ISBN: 9780992206581, S. 254–266

[286] Madhukar, M. S.; Bowles, K. J.; Papadopoulos, D. S.: Thermo-Oxidative Stability and Fiber Surface Modification Effects on the Inplane Shear Properties of Graphite/PMR-15 Composites. In: Journal of Composite Materials. 31. Jg., 1997, Nr. 6, 596-618

[287] Oyama, H. T. und Wightman, J. P.: Surface characterization of PVP-sized and oxygen plasma-treated carbon fibers. In: Surface and Interface Analysis. 26. Jg., 1998, Nr. 1, S. 39–55, DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(199801)26:1<39::AID-SIA346>3.0.CO;2-I.

[288] Janse, A. M. C.; Jonge, H. G. de; Prins, W.; van Swaaij, W. P. M.: Combustion Kinetics of Char Obtained by Flash Pyrolysis of Pine Wood. In: Industrial & Engineering Chemistry Research. 37. Jg., 1998, Nr. 10, S. 3909–3918, DOI: 10.1021/ie970705i.

[289] Hemminger, W. F. und Cammenga, H. K.: Methoden der thermischen Analyse, Berlin Springer, 1989, ISBN: 3-540-15049-8

[290] Brown, M. E. und Galwey, A. K.: The distinguishability of selected kinetic models for isothermal solid-state reactions. In: Thermochimica Acta. 29. Jg., 1979, Nr. 1, S. 129–146, DOI: 10.1016/0040-6031(79)85024-8.

[291] Sharp, J. H.; Brindley, G. W.; Achar Narahari, B. N.: Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reaction Equations. In: Journal of the American Ceramic Society. 49. Jg., 1966, Nr. 7, S. 379–382, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13289.x.

[292] Elder, J.: Proximate analysis by automated thermogravimetry. In: Fuel. 62. Jg., 1983, Nr. 5, S. 580–584, DOI: 10.1016/0016-2361(83)90230-2.

[293] Agrawal, R. K.: A Rapid Technique for Characterization and Proximate Analysis of Refuse-Derived Fuels and Its Implications for Thermal Conversion. In: Waste Management & Research. 6. Jg., 1988, Nr. 1, S. 271–280, DOI: 10.1177/0734242X8800600143.

[294] Bennett, S. C.: Strength-Structure Relationships in Carbon Fibers, zgl. Dissertation (Phd) University of Leeds, URL: https://etheses.whiterose.ac.uk/1034/1/uk_bl_ethos_518543.pdf [Stand: 16.02.2023].

[295] Johnson, D. J.: Structure-property relationships in carbon fibres. In: Applied Physics. 20. Jg., 1987, Nr. 3, S. 286–291

[296] Norm: Deutsches Institut für Normung, DIN EN 15403:2011-05 Feste Sekundärbrennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes Beuth Verlag GmbH, Berlin

[297] Norm: Deutsches Institut für Normung, DIN 51719:1997-07 Prüfung fester Brennstoffe Bestimmung des Aschegehaltes Beuth Verlag GmbH, Berlin

[298] Beckmann, M.: Beschreibung unterschiedlicher Techniken und deren Entwicklungspotentiale zur Minderung von Stickstoffoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken hinsichtlich Leistungsfähigkeit, Kosten und Energieverbrauch UBA 71/2011, URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4196.pdf [Stand: 29.08.2021].

[299] Dresch, H.; Dima, B.; Horn, J.; Grüttner, W.; Mark, F. E.; Vehlow, J.: Verwertung von Polystyrol-Schaumstoffabfällen mit HBCD. Technischer Bericht (Kurzfassung), URL: http://www.zvaws.de/infos/PS_FOAM_DE_SUMMARY_august2015.pdf [Stand: 08.12.2016].

[300] Mark, F. E.; Vehlow, J.; Dresch, H.; Dima, B.; Grüttner, W.; Horn, J.: Destruction of the flame retardant hexabromocyclododecane in a full-scale municipal solid waste incinerator. In: Waste Management & Research. 33. Jg., 2015, Nr. 2, S. 165–174, DOI: 10.1177/0734242X14565226.

[301] Rittmeyer, C.; Kaese, P.; Vehlow, J.; Vilöhr, W.: Decomposition of organohalogen compounds in municipal solid waste incineration plants. Part II: Co-combustion of CFC containing polyurethane foams. In: Chemosphere. 28. Jg., 1994, Nr. 8, S. 1455–1465, DOI: 10.1016/0045-6535(94)90240-2.

[302] Aleksandrov, K.; Gehrmann, H.-J.; Hauser, M.; Mätzing, H.; Pigeon, D.; Stapf, D.; Wexler, M.: Waste incineration of Polytetrafluoroethylene (PTFE) to evaluate potential formation of per- and Poly-Fluorinated Alkyl Substances (PFAS) in flue gas. In: Chemosphere. 226. Jg., 2019, S. 898–906, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.191.

[303] Baran, P. und Quicker, P.: Verbleib und Verhalten von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung. In: Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft. 69. Jg., 2017, Nr. 1-2, S. 51–65, DOI: 10.1007/s00506-016-0362-z.

[304] Hölemann, K.; Daumann, B.; Baumann, W.; Teuscher, N.; Stapf, D.: Untersuchungen zum Verhalten und zur Rückhaltung synthetischer Nanopartikel in einer Rückstandsverbrennungsanlage. In: Thiel, S. et al. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 16, Neuruppin, Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2019, ISBN: 978-3-944310-459, S. 682–689

[305] Walser, T.; Limbach, L. K.; Brogioli, R.; Erismann, E.; Flamigni, L.; Hattendorf, B.; Juchli, M.; Krumeich, F.; Ludwig, C.; Prikopsky, K.; Rossier, M.; Saner, D.; Sigg, A.; Hellweg, S.; Gunther, D.; Stark, W. J.: Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant. In: Nature nanotechnology. 7. Jg., 2012, Nr. 8, S. 520–524, DOI: 10.1038/nnano.2012.64.

[306] Walser, T. und Gottschalk, F.: Stochastic fate analysis of engineered nanoparticles in incineration plants. In: Journal of Cleaner Production. 80. Jg., 2014, S. 241–251, DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.05.085.

[307] Baumann, W.; Hauser, M.; Lang, I.-M. Bilanzierungs-Untersuchungen mit Ceroxid-Nanopartikel an der RVAD in Dormagen. Beitrag in: KIT Kolloquium Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Sonderabfallverbrennungsanlagen, 04.03.2015

[308] Börner, Rolf, Meiller, R., Oischinger, J., Daschner, R.: Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbehandlungsanlagen UBA 37/2016, URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_37_2016_untersuchung_moeglicher_umweltauswirkungen_bei_der_entsorgung_nanomaterialhaltiger_abfaelle.pdf [Stand: 14.08.2020].

[309] Maes, H. M.; Schäffer, A.; Rhiem, S.; Simon, A.; Plitzko, S.; Dziurowitz, N.; Bachmann, V.; Meyer-Plath, A.; Kiesling, H.-J.; Voetz, M.; Hammer, M.; Schwiegelshohn, A.; Barthel, A.-K.; Wachtendorf, V.; Stahlmecke, B.; Nickel, C.; Fißan, H.; Renker, M.; Kuhlbusch, T. A. J.: CarboLifeCycle Materialeigenschaften, Freisetzung und Verhalten von CNT in der Umwelt, Endbericht BMBF FKZ 03X0114 A-E, URL: https://edocs.tib.eu/files/e01fb15/827951728.pdf [Stand: 14.02.2023].

[310] Schwarzböck, T.; Rechberger, H.; Cencic, O.; Fellner, J.: Anteil erneuerbarer Energien und klimarelevante CO2-Emissionen aus der thermischen Verwertung von Abfällen in Österreich. In: Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft. 68. Jg., 2016, Nr. 9-10, S. 415–427, DOI: 10.1007/s00506-016-0332-5.

[311] Stöber, W. und Hochrainer, D.: Der aerodynamische Durchmesser von Latexaggregaten und Asbestfasern, Forschungsbericht DOKFormBw 51/70, Bonn Dokumentrationszentrum der Bundeswehr, 1972

[312] Su, W.-C. und Cheng, Y. S.: Deposition of Fiber in the Human Nasal Airway. In: Aerosol Science and Technology. 39. Jg., 2005, Nr. 9, S. 888–901, DOI: 10.1080/02786820500295685.

[313] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall: LAGA PN 2/78K Grundregeln für die Entnahme von Proben aus Abfällen und abgelagerten Stoffen Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Beseitigung von Abfällen, 1983

[314] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall. Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen, LAGA PN 98, Berlin ESV, 2002, ISBN: 3503070370

[315] Ketelhut, R.: Arbeitsanweisung zur Gewinnung, Vorbehandlung und Vorbereitung von Proben zur aussagesicheren Charakterisierung von heterogenen Stoffgemischen, URL: http://www.stoffstromdesign.de/data_de/download/Abfaelle_sauber_definieren_Teil_I.pdf [Stand: 30.11.2016].

[316] Gy, P.: Sampling of heterogeneous and dynamic material systems, Theories of heterogeneity, sampling, and homogenizing, Amsterdam, New York Elsevier, 1992, ISBN: 0-444-89601-5

[317] Neeße, T.; Dück, J.; Breiter, R.: Probennahme aus kontaminierten Bodenschüttungen - Probennahmemodell. In: Aufbereitungstechnik. 38. Jg., 1997, Nr. 12, S. 653–659

[318] Richtlinie: Fachverband Anlagenbau Energie, Umwelt, Prozessenergie, RL 7-2013-03 Abnahmeversuche an Abfallverbrennungsanlagen mit Rostfeuerungen Ausgabe 03/2013 FDBR, Düsseldorf

[319] Kowalczyk, U.; Schirmer, U.; Truppat, R.: Differenzierung zwischen dem gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) und dem abbaubaren organischen Kohlenstoff (AOC) in Rostaschen von Verbrennungsanlagen für Hausmüll und hausmüllähnliche Abfälle. In: VGB Kraftwerkstechnik. 75. Jg., 1995, Nr. 11, S. 961–987

[320] Norm: Deutsches Institut für Normung, DIN 19747:2009-7 Untersuchung von Feststoffen – Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen Beuth Verlag GmbH, Berlin

[321] Ohlmeyer, M.: FibreCube an innovative approach to measure fibre size. Vortrag, Veranstaltung: 9th European Wood-based Panels Symposium, Hannover, 09.10.2014, URL: https://literatur.thuenen.de/digbib_extern/dn054479.pdf [Stand: 01.08.2020].

[322] Fischer, H.: Kurzbeschreibung Analyse rezyklierter Kohlenstofffasern mittels Fibreshape und Dia-Stron, Bericht, URL: https://docplayer.org/storage/67/57957490/1596260998/0XqI-r1gNrgBL1__pcUnbA/57957490.pdf [Stand: 01.08.2020].

[323] Zöllner, M.: Untersuchungen zur Analytik freigelegter Kohlenstofffasern aus unterschiedlichen Aufschlussverfahren, zgl. Dissertation TU Freiberg, Freiberg Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2020, ISBN: 978-3-86012-625-7

[324] Krampitz, T.; Thüm, S.; Lieberwirth, H.: Charakterisierung von Stäuben, die bei der mechanischen Zerkleinerung von CFK entstehen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Neuruppin, TK-Verlag, 2017, ISBN: 9783944310343, S. 236–246

[325] Hillemann, L.: Freisetzung von Fasern beim Trennen von Carbonbeton. Vortrag, Veranstaltung: Vernetzungsworkshop »Recycling und Arbeitsschutz im Bereich Carbonbeton«, Dresden, 25.06.2018

[326] Norm: Deutsches Institut für Normung, DIN 66165-1:2016-08 Partikelgrößenanalyse - Siebanalyse - Teil 1: Grundlagen Beuth Verlag GmbH, Berlin

[327] Richtlinie: Verein Deutscher Ingenieure e.V., VDI 2066:2006-11 Blatt 1: Gravimetrische Bestimmung der Staubbeladung Beuth Verlag GmbH, Berlin

[328] Reinhardt, T.; Richers, U.; Suchomel, H.: Kohlendioxidemissionen einer Sonderabfallverbrennungsanlage FZKA 7277, URL: https://publikationen.bibliothek.kit.edu/270067870/3814965 [Stand: 29.10.2020].

[329] Bunsell, A. R. und Renard, J.: Fundamentals of fibre reinforced composite materials, Bodmin, Cornwall MPG Books Ltd, 2005, ISBN: 0-7503-0689-0

[330] Breuer, U. P.: Commercial aircraft composite technology Springer International Publishing, 2016, ISBN: 978-3-319-31917-9

[331] Airbus S.A.S.: Composites: Airbus continues to shape the future, URL: https://www.airbus.com/newsroom/news/en/2017/08/composites--airbus-continues-to-shape-the-future.html [Stand: 28.04.2020].

[332] Gay, D.: Composite Materials, Design and Applications, Third Edition. 3rd ed., Hoboken CRC Press, 2014, ISBN: 9781466584877

[333] Smith, F.: The Use of composites in aerospace: Past, present and future challenges, URL: https://avaloncsl.files.wordpress.com/2013/01/avalon-the-use-of-composites-in-aerospace-s.pdf [Stand: 16.02.2023].

[334] Dong, A. V.; Azzaro-Pantel, C.; Boix, M.: Multi-period optimal design of an aerospace CFRP waste management supply chain: Data set, variables and criteria for the development of a multi-objective MILP model. In: Data in brief. 28. Jg., 2020, S. 104766, DOI: 10.1016/j.dib.2019.104766.

[335] Kupke, M.: Herausforderungen an CFK-Primärstrukturen für Verkehrsflugzeuge der nächsten Generation. Vortrag, Veranstaltung: Bauweisen-Kolloquium 2012, Deutsches Luft und Raumfahrtzentrum, Stuttgart, 26.06.2012, URL: https://www.dlr.de/bt/PortalData/35/Resources/dokumente/Herausforderungen_an_CFK-Primaerstrukturen_der_naechsten_Generation_-_Prof._Kupke_-_freigegeben.pdf [Stand: 14.01.2021].

[336] Bartsch, W.: Das schwarze Gold von der Niederelbe. In: Lufthansa Magazin, 2017, http://magazin.lufthansa.com/de/de/nonstop-you-mehr-als-nur-ein-guter-flug/das-schwarze-gold-a350/ [Stand: 29.04.2021]

[337] Witte, T.: Sustainability in Aircraft Manufacturing: Trends and Technologies for Composite Materials. Vortrag, Veranstaltung: Composites United e.V. Web-Seminar, 23.06.2020, URL: https://www.youtube.com/watch?v=fmJkZhxB61M

[338] The Boeing Company: Orders & Deliveries, URL: https://www.boeing.com/commercial/ [Stand: 14.01.2021].

[339] Airbus S.A.S.: Orders and Deliveries: Commercial Aircraft, URL: https://www.airbus.com/content/dam/corporate-topics/publications/o&d/ODs-December-2020-Airbus-Commercial-Aircraft.xlsx [Stand: 14.01.2021].

[340] Ribeiro, J. S. und Gomes, J. d. O.: Proposed Framework for End-of-life Aircraft Recycling. In: Procedia CIRP. 26. Jg., 2015, S. 311–316, DOI: 10.1016/j.procir.2014.07.048.

[341] Jiang, H.: Key Findings on Airplane Economic LifeKey Findings on Airplane Economic Life, Report, URL: http://www.boeing.com/assets/pdf/commercial/aircraft_economic_life_whitepaper.pdf [Stand: 13.01.2021].

[342] The Boeing Company: Boeing's Converted Freighters: 20 More Years of Life, URL: http://www.boeing.com/features/2016/05/innovation-converted-freighters-05-16.page [Stand: 13.01.2021].

[343] Jeanvré, S.: Entwicklung eines Verwertungssystems für Altflugzeuge mit Schwerpunkt auf der Schadstoffentfrachtung und dem dezentralen Rückbau, zgl. Dissertation TU Clausthal, 2015, ISBN: 978-3-86948-479-2

[344] Starke, J.: Carbon Composites in Automotive Structuralapplications. Vortrag, Veranstaltung: EuCIA: Composites and Sustainability, Brüssel, 19.03.2016, URL: https://eucia.eu/userfiles/files/Starke-Eucia%202016-V4-Druck%20b.pdf [Stand: 30.04.2020].

[345] Elend, L.-E.: The Use of Carbon Composites for automotive applications. Vortrag, Veranstaltung: CFK-Valley Stade Convention, Stade, 15.06.2016, URL: https://docplayer.net/63342900-Dr-lutz-eike-elend-ek-june-2016-the-use-of-carbon-composites-for-automotive-applications-opportunities-and-challenges.html [Stand: 30.04.2020].

[346] Köth, C.-P.: Schwere Kunst. In: Automobil Industrie Insight, 2016, Nr. Sonderausgabe Juli, S. 18–20

[347] Adcock, I.: Not fat, just big boned: new Audi A8's suspension and chassis explained in: Car Magazine 11.07.2017, URL: https://www.carmagazine.co.uk/car-news/tech/new-2017-audi-a8-active-suspension-explained/ [Stand: 28.04.2020].

[348] Eickenbusch, H.; Krauss, O.: Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe im Fahrzeugbau – Ressourceneffizienz und Technologien, URL: https://www.ressource-deutschland.de/fileadmin/user_upload/downloads/kurzanalysen/2014-Kurzanalyse-03-VDI-ZRE-CFK.pdf [Stand: 30.04.2020].

[349] Mitsubishi Chemical Holdings Corporatio: Mitsubishi Rayon’s SMC Adopted for Rear Door Frame of Toyota’s New Prius PHV, URL: https://www.m-chemical.co.jp/en/news/mrc/detail/pdf/20170306105106.pdf [Stand: 28.04.2020].

[350] Hau, E.: Windkraftanlagen, Grundlagen. Technik. Einsatz. Wirtschaftlichkeit. 6. Auflage, Berlin, Heidelberg Springer Berlin Heidelberg, 2017, ISBN: 978-3-662-53153-2

[351] Fraunhofer Institut für Energiewirtschaft und Energiesystemtechnik IEE: Windmonitor, URL: http://windmonitor.iee.fraunhofer.de/windmonitor_de/index.html [Stand: 04.01.2021].

[352] Weißgerber, F.: Wiederverwendung von EoL-CFK Bauteilen am Beispiel Windkraftanlagen. Vortrag, Veranstaltung: Composites United e.V. "Woche der Nachhaltigkeit 2020", Webinar, 04.05.2020

[353] WindTurbineModels: Windkraftanlagen Datenbank, URL: https://www.wind-turbine-models.com/turbines [Stand: 30.09.2017].

[354] TheWindPower: Windfarmen Datenbank, URL: www.thewindpower.net/ [Stand: 30.09.2017].

[355] Bundesnetzagentur: Marktstammdatenregister, URL: https://www.marktstammdatenregister.de/MaStR/Einheit/Lokationen/ [Stand: 30.09.2019].

[356] Brosius, D.: Composites in sporting goods: Been there, done that?, in: Composites World 01.06.2015, URL: https://www.compositesworld.com/articles/composites-in-sporting-goods-been-there-done-that [Stand: 05.01.2021].

[357] Kimm, M. K.; Küpper, D.; Gries, T.: Abfallprognose textilverstärkten Betons im Bauwesen. In: Flamme, S. et al. (Hrsg.): 16. Münsteraner Abfallwirtschaftstage, Münster, FH Münster, IWARU, 2019, ISBN: 978-3-9811142-7-0, S. 313–321

[358] Pfeifer, H.: Taschenbuch Industrielle Wärmetechnik, Essen Vulkan-Verlag, 2007, ISBN: 9783802729379

Formelverzeichnis

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
$A_{Fläche,Zählfeld}$	Fläche eines Zählfeldes	mm²
$A_{wirksame\ Fläche}$	Wirksame Filterfläche	mm²
C_{Anzahl}	Faseranzahlkonzentration	F/g
C_{Masse}	Fasermassenkonzentration	Ma.-%
$c_{Suspension}$	Feststoffkonzentration der hergestellten Suspension	g/ml
d	Mittlerer Durchmesser der Faser	µm
d_{ae}	Aerodynamischer Durchmesser	µm
d_{ve}	Volumenäquivalenter Kugeldurchmesser	µm
k_T	Geschwindigkeitskonstante	
l	Länge der Faser	µm
$\dot{m}_{Abfall}$	Inputmassenstrom des Abfalls	Mg/h
$\dot{m}_{CF,Abfall}$	Spezifischer Inputmassenstrom der Carbonfasern im Abfall	$\frac{kg\ CF}{Mg_{Abfall}}$
m_{Abfall}	Massen des zugegebenen Abfalls	Mg
$\dot{m}_{CF,RA}$	Spezifischer CF-Massenstrom in der Rostasche	$\frac{kg\ CF}{Mg_{Abfall}}$
m_{Probe}	Eingewogene Probe	g
m_{max}	Ausgangsmasse	mg
m_{∞}	Masse nach Reaktion	mg
N	Anzahl der ausgewerteten Zählfelder	-
n	Nach den Zählregeln ermittelte gewichtete Faserzahl	-
$t_{Beprobung}$	Dauer des Beprobungszeitraumes	h
$V_{Teilvolumen,Suspension}$	Betrachtete Laborprobe der hergestellten Suspension	ml
w	Spezifischer Massenanteil	kg/kg
X	Umsatz	
ρ_{CF}	Dichte Carbonfaser 1,8	g/cm³
ρ_{Fibre}	Dichte Faser	g/cm³
ρ_{H_2O}	Dichte Wasser 1 g/cm³	g/cm³
κ	Dynamischer Formfaktor	-
$\kappa_{\perp}$	Dynamischer Formfaktor für Partikel mit Achse senkrecht zur Strömungsrichtung ausgerichtet	
$\kappa_{\parallel}$	Dynamischer Formfaktor für Partikel mit Achse parallel zur Strömungsrichtung ausgerichtet	

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
κ_r	Dynamischer Formfaktor für Partikel mit Achse zufällig zur Strömungsrichtung ausgerichtet	
β	Seitenverhältnis l/d	-

Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Beschreibung
AD	Aerodynamische Äquivalentdurchmesser
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
CC	Carbon Composites / carbonfaserverstärkter Verbundwerkstoff
CF	Carbonfasern
CFA	Carbonfaserhaltige Abfälle
CFK	Carbonfaserverstärkter Kunststoff
DaGaVo	Dampf-Gas-Vorwärmer
EBS	Ersatzbrennstoff
EoL	End-of-Life
HTP	HTP-Solvolyse (High Temperature and Pressure)
IR	Infrarot
ITAD	Interessengemeinschaft der thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland
Kap	Kapitel
KIT ITC	Institut für technische Chemie des Karlsruher Institut für Technologie
LTP	LTP-Solvolyse (Low Temperature and Pressure)
MVA	Siedlungsabfallverbrennungsanlage
NEA	Nasselektroabscheider
NSO	Niederschachtofen
PCB	Polychlorierte Biphenyle
rCF	Recycling-Carbonfaser
SCR	Selektive Katalytische Reduktion, engl. Selective Catalytic Reduction
SVA	Sonderabfallverbrennungsanlage
UMK	Umweltministerkonferenz
UVO-Staub	Trockener, unverbrannter Ofenstaub, der bei der Herstellung von Calciumcarbid anfällt.
VDI	Verein Deutscher Ingenieure e.V.
WHO	Weltgesundheitsorganisation, engl. World Health Organization
WHO-Faser	Fasern mit WHO-Geometrie ($D < 3$ µm, $L > 5$ µm, Verhältnis $L/D > 3$)
WHO-CF	CF mit WHO-Kriterien (Durchmesser $D < 3$ µm, Länge $L > 5$ µm, $L:D \geq 3:1$)
WT-Turm	Wärmetauscherturm

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ablauf der Herstellung von Carbonfasern für die Präkursorsysteme Polyacrynitril und Pech [Abbildung nach [18], ergänzt um weitere Angaben nach [24]]..... 5
Abbildung 2: Strukturmodell für Carbonfasern, Blick auf die Struktur im Faserlängsschnitt, Blick auf die Struktur im Faserquerschnitt, Modellvorstellung auf Stapelebene und Graphitschicht einer Lage des Stapels (von links nach rechts) [eigene Darstellung nach [14], [27], [33]..... 6
Abbildung 3: Übersicht kommerziell verfügbarer Carbonfasern mit Angaben zu Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul, Fasertyp und Durchmesserklasse mit Angabe der Anzahl der verfügbaren Produkte (Stand April 2020) [Eigene Abbildung auf Datenbasis von [15]]. 6
Abbildung 4: Globaler Bedarf an carbonfaserverstärkten Verbundwerkstoffen nach Anwendungsbranche in Mg [Eigene Darstellung auf Datenbasis von [2], [34], [38]–[43]]..... 8
Abbildung 5: Einteilung carbonfaserhaltiger Abfälle entlang des Lebenszyklus und qualitativer Verlauf des Carbonfasergehalts sowie des Verwachsungsgrad [Eigene Darstellung auf Basis [35], [47], [48]. 9
Abbildung 6: Abschätzung der Produktionsabfallmengen mit Annahme von 10 Ma.-% für den Anwendungsbereich Industrie/Sport und 25 Ma.-% für Anwendungsbereich Luftfahrt [Eigene Abbildung mit Vorgehensweise nach [55], Datenbasis [2], [34], [38]–[43], [56]]..... 10
Abbildung 7: Abgeschätzte Massenbilanz von freigesetzten und oxidierten Carbonfasern bei Eintrag von CFK in die Siedlungsabfallverbrennung in Abhängigkeit der Bewegung (Schürung durch die Rostbewegung) (Bezug auf Ausgangsmasse) [eigene Abbildung und Übersetzung basierend auf [126]]. 16
Abbildung 8: Konvention über die einatembare, thorakale und alveolengängige Staubfraktion und Kennzeichnung des mittleren aerodynamischen Durchmessers [Eigene Abbildung nach [138], Abscheidegradwerte [137], [139]]. 17
Abbildung 9: Zusammenfassung der Stoffflüsse bei der Verwertung von carbonfaserhaltigen Abfällen. 20
Abbildung 10: Zusammensetzung der im Jahr 2017 behandelten Abfälle in Siedlungsabfallverbrennungsanlagen und EBS-Anlagen [193]..... 22
Abbildung 11: Schema einer Siedlungsabfallverbrennungsanlage [erstellt nach [195]]..... 24
Abbildung 12: Schema einer Sonderabfallverbrennungsanlage [erstellt nach [195], [209], [216]]. 27
Abbildung 13: Beispielhafter Aufbau einer Zementofenanlage mit Calcinator und Vorbrennkammer mit Kennzeichnung der Möglichkeiten zur Aufgabe von (abfallstämmigen) Brennstoffen und der potenziellen Fahrweise in Direkt- und Verbundbetrieb. 29
Abbildung 14: Verlauf von Temperatur, Sauerstoffkonzentration und Verweilzeiten für Gas und Brenngut bei der Klinkerherstellung [eigene Abbildung nach [252], ergänzt um Daten aus [225], [233]]. 31
Abbildung 15: Schema eines Niederschachtofens zur Herstellung von Calciumcarbid [erstellt nach [256], [257]]..... 32
Abbildung 16: Kohlenstoffbilanz für den technischen Calciumcarbidprozess (links) und Schema der CaC_2-Bildung in an zwei Einzelkörnern (rechts) [256], [258]..... 34

Abbildung 17: Übersicht des durchgeführten Untersuchungsprogramms mit labortechnischen Versuchen. 37
Abbildung 18: Charakterisierung von Brennstoffen, brennbare und nicht brennbare Bestandteile [Eigene Abbildung nach [261], [262]]. 38
Abbildung 19: Phasen der Verbrennung (Pfeile Gase, gezackter Stern Verbrennung) [Eigene Abbildung nach [261]]. 39
Abbildung 20: Beispiel eines TG-Diagramms von Carbonfasern Typ HTS (Einwaage 34,1 mg), Aufheizung bis 1.000 °C mit einer Heizrate von 50 K/min unter Stickstoff und Wechsel auf Luft. 48
Abbildung 21: Umsatz X über die Zeit nach Umschalten der Atmosphäre auf Luft bei den Temperaturen 800 °C, 1.000 °C, 1.200 °C, 1.400 °C für die drei betrachteten Fasern [Einwaage jeweils 34-35 mg]. 49
Abbildung 22: Umsatz X aufgetragen als Funktion der reduzierten Zeit $t/t_{X=0,5}$ für die Verbrennung in synthetischer Luft bei Temperaturen von 800, 1.000, 1.200 und 1.400 °C für drei Carbonfasertypen (Probengewicht 34-35 mg) (oben). Auftragung der für die diskreten Umsatzschritte 0,1 bis 0,9 experimentell ermittelten reduzierten Zeiten ($t/t_{X=0,5,exp}$) über die theoretisch hergeleiteten reduzierten Zeiten der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung $g(X)=1-(1-X)^{-0,5}$ ($t/t_{X=0,5,theo}$) (unten). 50
Abbildung 23: REM-Aufnahmen der HTS-Faser, Referenzprobe a) u. b); Probe nach einem Umsatz von 0,5 durch Verbrennung bei 900 °C c) u. d) und bei 1.200 °C e) u. f)..... 51
Abbildung 24: REM-Aufnahmen der HM-Fasern, Referenzprobe a) u. b); Probe nach einem Umsatz von 0,5 durch Verbrennung bei 900 °C c) u. d) und bei 1.200 °C e) u. f)..... 51
Abbildung 25: REM-Aufnahmen der UHM-Fasern, Referenzprobe a) u. b); Probe nach einem Umsatz von 0,5 durch Verbrennung bei 900 °C c) u. d) und bei 1.200 °C e) u. f)..... 52
Abbildung 26: Bestandteile der untersuchten carbonfaserhaltigen Abfälle (Asche, flüchtige Bestandteile, fixer Kohlenstoff als Differenz) für die beiden Veraschungstemperaturen 550 °C und 815 °C (Bezugszustand wasserfrei wf). 54
Abbildung 27: Elementaranalysen (C,H,N,S, O als Differenz) der untersuchten carbonfaserhaltigen Abfälle (Bezugszustand wasser- und aschefrei waf). 55
Abbildung 28: Molare H/C- und O/C-Verhältnisse von carbonfaserhaltigen Abfällen und weiteren Brennstoffen [Eigene Abbildung mit Auftragung anderer Brennstoffe aus [235], [262]]. 56
Abbildung 29: Vergleich der Heizwerte (Bezugszustände roh, wasserfrei wf und wasser- und aschefrei waf) der untersuchten carbonfaserhaltigen Abfälle..... 57
Abbildung 30: Adiabate Verbrennungstemperatur, spezifischer Verbrennungsluft- und Abgasvolumenstrom für die untersuchten carbonfaserhaltigen Abfälle. 58
Abbildung 31: Ausgasungsverhalten der flüchtigen Bestandteile für die untersuchten carbonfaserhaltigen Materialien während der Aufheizrate von 10 K/min bis zu einer Temperatur von 950°C in Stickstoffatmosphäre (abgebildet ist die erste Ableitung der TG Kurve, was der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht). 59
Abbildung 32: Isothermer Verbrennungsverlauf bei 950 °C der untersuchten carbonfaserhaltigen, zuvor in Stickstoff aufgeheizten Materialien (Abgebildet ist die erste Ableitung der TG Kurve, was der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht). 60

Abbildung 33: Übersicht des durchgeführten Untersuchungsprogramms mit großtechnischen Versuchen. 63
Abbildung 34: Übersicht der vier eingesetzten Abfallarten und deren Vorbehandlung. 66
Abbildung 35: Übersicht zum Ablauf der Beprobung und -analytik (Detaillierte Vorgehensweise in Anhang A.6 beschrieben). 71
Abbildung 36: Übersicht zum Ablauf der Charakterisierung der Partikel im Abgas (Details siehe Anhang A.6). 73
Abbildung 37: Siedlungsabfallverbrennung mit Angaben zum Ort der Zugabe der CFA, den beprobten prozessspezifischen Rückständen (1 Rostasche, 2 Kesselasche, 3 Gewebefilterrückstand, 4 Wäscherwasser Neutrale Stufe, 5 Wäscherwasser Basische Stufe, 6 Nasselektroabscheiderrückstand) und der gravimetrischen Staubmessung (A Kesselende, B Reingaskamin). 75
Abbildung 38: Probenahmeplan für die drei Versuchszeiträume während der Kampagne in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage. 76
Abbildung 39: Blick von oben in den Bereich des Rostaschebunkers mit Abwurffläche und Schüttkegel und der Transportcontainer mit Beprobungsfläche (links), Beprobung der Kesselasche im Fallstrom mittels Umleitung eines Teilstroms (mittig), Beprobung des Gewebefilterrückstands mittels Behälter im Fallstrom während der Abreinigung des Gewebefilters (rechts). 78
Abbildung 40: Bestimmung des Staubgehaltes am Kesselende und am Reingaskamin: Blick auf die drei Messstutzen oberhalb des Abgaskanals direkt hinter dem Kessel kurz vor dem Sprühabsorber (links); Aufbau der beheizten Messsonde und Out-Stack-Filter während einer Messung in Messachse 2 (mittig); Aufbau der beheizten Messsonde und Out-Stack-Filter im Reingaskanal kurz vor Einleitung in den Kamin (rechts). 79
Abbildung 41: Sonderabfallverbrennungsanlage mit Angaben zum Ort der Zugabe der CFA, den beprobten prozessspezifischen Rückstanden (1 Schlacke, 2 Kesselasche 1. Zug, 3 Kesselasche 2/3. Zug, 4 Sprühtrocknerreststoff, 5 E-Abscheiderreststoff, 6 Abwasser Quenche, 7 Abwasser 1. Füllkörperkolonne, 8 Abwasser 2. Füllkörperkolonne, 9 Abwasser Ringjetstufe, 10 Gewebefilterreststoff und der gravimetrischen Staubmessung (A Kesselende, B nach Wäscher, C Reingaskamin). 80
Abbildung 42: Probenahmeplan für die drei Versuchszeiträume während der Kampagne in der Sonderabfallverbrennungsanlage. 81
Abbildung 43: Entleerung der Schlackemulde (links), Wechsel eines Kesselaschebehälters (mittig), Beprobung eines Bigbags mit E-Abscheiderreststoff (rechts). 83
Abbildung 44: Bestimmung des Staubgehaltes am Kesselende, nach Wäscher und am Reingaskamin: Aufbau der beheizten Messsonde und Out-Stack-Filter (links); Aufbau der beheizten Messsonde und Out-Stack-Filter nach Abgaswäscher (mittig); Aufbau der beheizten Messung mit Messsonde und Out-Stack-Filter am Reingaskamin (rechts). 84
Abbildung 45: Schema der Zementofenanlage Lengfurt im Direktbetrieb mit Angaben zum Ort der Zugabe des Prepregmaterials und den beprobten prozessspezifischen Rückständen (1 Klinker, 2 Filterstaub)..... 85
Abbildung 46: Zwei Rollen des eingesetzten Prepregmaterials (links) und Beprobung des Gewebefilterstaubs (rechts). 85
Abbildung 47: Schema der Zementofenanlage Paderborn im Direktbetrieb mit Angaben zum Ort der Zugabe des CF-Fluff und den beprobten prozessspezifischen Rückstanden (1 Klinker, 2 Heißmehl, 3 Filterstaub) und der gravimetrischen Staubmessungen (A nach WT-Turm, B Reingaskamin). 86

Abbildung 48: Probenahmeplan für die drei Versuchszeiträume während der Kampagne mit Zugabe über den Ofenbrenner in der Zementofenanlage Paderborn. 87
Abbildung 49: Probenahmestelle des Klinkers, des Heißmehls auf der untersten Zyklonstufe, des Rohmehls und des Filterstaubs (von links nach rechts). 90
Abbildung 50: Bestimmung des Staubgehaltes im Rohgas zwischen Wärmetauscherturm und Gewebefilter und am Reingaskamin: Einsatz eines beheizten Out-Stack-Filter (Bauart Ströhlein) (links, oben) und Ansicht eines textilen Filterschlauchs aus Baumwolle (links, unten); Ansicht des Aufbaus mit Out-Stack-Filter am Kamin (rechts). 90
Abbildung 51: Schema des Niederschachtofens zur Calciumcarbidherstellung mit Angaben zum Ort der Zugabe der CFK-Pellets, zu den Probenahmestellen der prozessspezifischen Rückstande (1 Calciumcarbid, 2 UVO-Staub, 3 Kalkkompaktat, 4 Schrägklärerreststoff, 5 Bandvlies) und der gravimetrischen Staubmessungen (A Carbidofengas nach Heißgasfilter, B Schwadenabluft vor Filter, C Schwadenabluft nach Filter). 92
Abbildung 52: Zeitplan der Versuchskampagne mit Übersicht zur Zugabe der CFK-Pellets in den beiden Zugabezeiträumen 1 Mg CF/d und 2,3 Mg CF/d und Kennzeichnung der Tage mit messtechnischer Begleitung zur Beprobung des Carbidofengases und der Schwadenabluft (grau hinterlegt). 93
Abbildung 53: Probenahmeplan für die drei Versuchszeiträume während der Kampagne im Niederschachtofen für die Herstellung von Calciumcarbid. 93
Abbildung 54: Probenahmestellen des UVO-Staubs, des Kalkkompaktats und der Abwasserreinigungsrückstände Bandvlies und Schrägklärersumpf (von links nach rechts). 96
Abbildung 55: Bestimmung des Staubgehaltes im Carbidofengas nach Heißgasfiltration und in der Schwadenabluft: Aufbau der beheizten Messsonde und Planfilterkopfgerät im Carbidofengas nach Heißgasfiltration (links); Aufbau des Zyklonabscheiders und Planfilterkopfgerät in der Schwadenabluft (mittig), Aufbau der Messsonde und Planfilterkopfgerät nach Entstaubung der Schwadenabluft am Reingaskamin (rechts). 97
Abbildung 56: Vergleich der Versuchszeiträume *Referenz* und *Zugabe von CF* mit einer Häufigkeitsverteilung der prozentualen Abweichung der Ist-Dampfproduktion vom vorgegebenen Sollwert, einer Häufigkeitsverteilung des Sauerstoffgehaltes am Kesselende sowie einer Häufigkeitsverteilung der Brennbettoberflächentemperatur. 98
Abbildung 57: Blick auf die entstandene Rostasche während der Versuchszeiträume *Referenz* (links) und *Zugabe von CF* mit visuell sichtbaren Carbonfasern in textiler Struktur (rechts). 98
Abbildung 58: Massenanteile der für die Bilanzierung relevanten festen Rückstände a) Rostasche, b) Kesselasche und c) Gewebefilterrückstand für die drei Versuchszeiträume in der Siedlungsabfallverbrennung (Bezugszustand jeweils trocken). 99
Abbildung 59: Ermittelte Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen der drei untersuchten Abwässer - Saure Stufe und Basische Stufe des Wäschers sowie der Rückstand des Nasselektroabscheiders für die drei untersuchten Versuchszeiträume. 99
Abbildung 60: Sortierte Carbonfasern aus dem Gewebefilterrückstand (Maßstab Kästchen = 1 cm). 101

Abbildung 61: Massenbilanz der festen prozessspezifischen Rückstände und der enthaltenen Carbonfasern für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF* in der Siedlungsabfallverbrennung sowie die resultierende Staubmengen am Kesselende und deren CF-Gehalt und CF-Gehalt der Waschwässer bzw. des Rückstands des Nasselektroabscheiders. 103
Abbildung 62: Vergleich der Versuchszeiträume *Referenz* und *Zugabe von CF* mit einer Häufigkeitsverteilung der Minutenmittelwerte des Sauerstoffgehaltes am Kesselende, einer Häufigkeitsverteilung der Minutenmittelwerte der Nachbrennkammertemperatur sowie einer Häufigkeitsverteilung der Minutenmittelwerte der Ist-Dampfproduktion. 104
Abbildung 63: Blick auf die entstandene Schlacke während der Versuchszeiträume *Referenz* (oben) und *Zugabe von CF* mit visuell sichtbaren Carbonfasern (unten). 105
Abbildung 64: Massenanteile der für die Bilanzierung relevanten festen Rückstände a) Schlacke, b) Kesselasche 1. Zug, c) Kesselasche 2./3. Zug und d) Elektroabscheiderasche für die drei Versuchszeiträume in der Sonderabfallverbrennungsanlage (Bezugszustand jeweils trocken). 106
Abbildung 65: Ermittelte Anteile an abfiltrierbaren Stoffen der vier untersuchten Wäscherwässer – Quenche, 1. und 2. Füllkörperkolonne und Ringjetstufe – für die drei untersuchten Versuchszeiträume in der Sonderabfallverbrennungsanlage. 106
Abbildung 66: Verlauf des Stroms und der Spannung über die Zeit für die beiden Felder des elektrischen Abscheiders der Sonderabfallverbrennungsanlage während der Versuchszeiträume *Referenz* und *Zugabe von CF* [Datengrundlage: Prozessleitsystem]. 108
Abbildung 67: Massenbilanz der festen prozessspezifischen Rückstände und der enthaltenen Carbonfasern für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF* sowie die resultierende Staubmenge am Kesselende, nach Wäscher, am Kamin und deren CF-Gehalt und CF-Gehalt der Waschwässer für die Versuchskampagne Sonderabfallverbrennungsanlage. 110
Abbildung 68: Blick in den Rostkühler mit Rückständen der Prepregrolle (links) und Rückstände der Prepregrolle nach Zerkleinerung im Walzenzerkleinerer (rechts). 111
Abbildung 69: Vergleich der Versuchszeiträume *Referenz* und *Zugabe von CF* in der Zementofenanlage mit Zugabe über den Ofenbrenner mit Häufigkeitsverteilungen der Minutenmittelwerte der Gaskonzentrationen an Sauerstoff (oben, links) und Kohlenmonoxid (oben, rechts) und der Temperaturen Sinterzone, Heißmehlstufe, Zyklon 3. Stufe, nach WT-Turm und im Reingas (unten). 112
Abbildung 70: Massenströme der ausgewählter Brennstoffe während der Versuchszeit *Zugabe von CF* über den Ofenbrenner (oben) und der Verlauf des Anteils der Frequenz der Förderschnecke des CF-Fluff (unten). 113
Abbildung 71: Massenanteile der festen Rückstände a) Rohmehl, b) Filterstaub, c) Heißmehl und d) Filterstaub für die drei Versuchszeiträume in der Zementofenanlage (Bezugszustand jeweils trocken). 115
Abbildung 72: Massenbilanzen des festen prozessspezifischen Rückstands bzw. Produkts und der enthaltenen Carbonfasern für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF* sowie die ermittelte Staubmengen nach WT-Turm und am Kamin und deren CF-Gehalt für die Versuchskampagne Zementofenanlage. 117

Abbildung 73: Vergleich der Versuchszeiträume *Referenz* (Kreis), *Zugabe von 1 Mg CF/d* (Dreieck) und *2,3 Mg CF/d* (Viereck) im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid mit Häufigkeitsverteilungen der Stundenmittelwerte der Gaskonzentrationen an Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff und Kohlenmonoxid..... 119
Abbildung 74: Erkennbare Faserstrukturen im UVO-Staub während der Beprobung im Versuchszeitraum mit *Zugabe von CF* im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid (oben) sowie Mikroskopaufnahmen ohne Fasern (Referenz, links) und mit Fasern (2,3 Mg CF/d, rechts). 120
Abbildung 75: Massenanteile der für die Bilanzierung relevanten festen Rückstände a) Calciumcarbid, b) Kalkkompaktat und c) UVO Staub für die drei Versuchszeiträume im Niederschachtofen für die Herstellung von Calciumcarbid (Bezugszustand jeweils trocken)..... 120
Abbildung 76: Anteil an abfiltrierbaren Stoffen des entstehenden Schrägklärerreststoffs in den Teilproben im Niederschachtofen für die Herstellung von Calciumcarbid. 121
Abbildung 77: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen nach Heißgasfilter im Carbidofengas für die zwei unterschiedlichen Filterkonditionierungen bei 180 °C (Feststoff und Teere) und 450° C (Feststoff) für jeweils 2 h (Anhang A.10). 122
Abbildung 78: Temperatur am Abstich West und Ost am untersuchten Ofen, aufgenommen über eine Infrarotmessung, (Smoothfilter Savitzky-Golay-Filter) und Ergebnisse der gravimetrische Staubmessungen vor Gewebefilter in der Schwadenabluft für die drei Versuchszeiträume (unten) (Anhang A.10). 123
Abbildung 79: Massenbilanzen des festen prozessspezifischen Rückstands bzw. Produkts und der enthaltenen Carbonfasern für die zwei Versuchszeiträume mit *Zugabe von CF* für die Versuchskampagne im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid. 125
Abbildung 80: Vergleich der Wiederfindungsraten für die vier untersuchten Anlagen und deren Behandlungstemperatur für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF*. 126
Abbildung 81: Sensitivitätsanalyse für die Wiederfindungsrate während der *Zugabe von CF* in den einzelnen Anlagen. 129
Abbildung 82: Vergleich der Roh- und Reingaskonzentrationen für Staub und Faseranzahl während der *Zugabe von CF* in den jeweiligen Versuchsanlagen. 130
Abbildung 83: Anteil der entstandenen WHO-CF für die jeweiligen Gesamtprozesse. 135
Abbildung 84: Zusammenfassung der Ergebnisse der großtechnischen Versuche. 139

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht zu möglichen Herstellungsrouten unter Berücksichtigung der Morphologie an Fasern und den verwendeten Kunststoffsysteme [eigene Auflistung nach [36]]. 7
Tabelle 2: Übersicht der ausgewählten Hochtemperaturprozesse mit Angabe der verwendeten Anlagentechnik, Aufgabeort, Einsatzstoffe und deren Prozessbedingungen (Atmosphäre, Temperatur, Verweilzeit). 35
Tabelle 3: Übersicht der Carbonfasern für die Untersuchungen zum thermischen Verhalten [Angaben aus Herstellerdatenblatt und [15]]. 42
Tabelle 4: Übersicht der verwendeten carbonfaserhaltigen Abfälle für die Untersuchungen der stofflichen und brennstofftechnischen Untersuchungen. 43
Tabelle 5: Umfang der labortechnischen Charakterisierung, deren Richtlinie und die verwendeten Analysengeräte. 46
Tabelle 6: Ergebnisse der Brennstoffanalytik im Rahmen der Untersuchung zum thermischen Verhalten verschiedener Carbonfasertypen. 47
Tabelle 7: Überblick zu den wesentlichen Rahmenbedingungen der großtechnischen Versuche. 65
Tabelle 8: Übersicht über die Eigenschaften der eingesetzten Abfälle und deren brennstofftechnischen Analyse. 67
Tabelle 9: Vorgehensweise zur Bestimmung der Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage (Werte werden pro Mg eingesetzten Abfall bezogen). 76
Tabelle 10: Vorgehensweise zur Bestimmung der Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne in der Sonderabfallverbrennungsanlage (Werte werden pro Mg eingesetzten Abfall bezogen)..... 82
Tabelle 11: Vorgehensweise zur Bestimmung der Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne in der Zementofenanlage mit Zugabe über den Ofenbrenner (Werte werden pro Mg hergestellten Klinker bezogen). 89
Tabelle 12: Vorgehensweise zur Bestimmung der Massenströme zur Bilanzierung der Versuchskampagne im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid (Werte werden pro Mg hergestelltes Calciumcarbid bezogen). 95
Tabelle 13: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen am Kesselende in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage..... 100
Tabelle 14: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen in F/m³ (i.N., tr.) und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt und WHO-CF für die gravimetrischen Staubmessungen für die drei untersuchten Versuchszeiträume der Siedlungsabfallverbrennung..... 102
Tabelle 15: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen am Kesselende in der Sonderabfallverbrennungsanlage. 107
Tabelle 16: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen in F/g und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt und WHO-CF für die gravimetrischen Staubmessungen für die zwei untersuchten Versuchszeiträume. 109

Tabelle 17: Mittelwert der Minutenmittelwerte der im Prozessleitsystem aufgenommenen Rohstoffströme, relativer Anteil der verwendeten Brennstoffe, Berechnung des prozessspezifischen Rohstoffeinsatzes pro Mg Klinker für die beiden Versuchszeiträume *Referenz* und *Zugabe von CF* über den Ofenbrenner. 114
Tabelle 18: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen nach dem Wärmetauscherturm in der Zementofenanlage. 115
Tabelle 19: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen in F/m³ und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt und WHO-CF für die gravimetrischen Staubmessungen für die zwei untersuchten Versuchszeiträume. 116
Tabelle 20: Übersicht zu den spezifisch eingesetzten und produzierten Stoffströmen während der beiden Versuchszeiträume mit *Zugabe von CF* im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid. 118
Tabelle 21: Berechnete Faseranzahlkonzentrationen in F/m³ und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt und WHO-CF für die gravimetrischen Staubmessungen für die drei untersuchten Versuchszeiträume im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid. 124
Tabelle 22: Bilanzierung und Faseranalytik der für die Prozessbewertung relevanten Stoffströme der einzelnen Anlage für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF*. 127
Tabelle 23: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen und Faseranalytik des abgeschiedenen Flugstaubs für die Versuchskampagnen in der Siedlungsabfallverbrennungs-, Sonderabfallverbrennungs- und Zementofenanlage. 132
Tabelle 24: Ergebnisse der Faseranalytik der prozessspezifischen festen Rückstände für den Versuchszeitraum *Zugabe von CF*. 134

A Anhang

Inhaltsverzeichnis

A.1 Abschätzung der Menge an carbonfaserhaltigen Abfällen 187
A.2 Übersicht zur verwendeten Laboranalytik 194
A.3 Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen 195
A.4 Verbrennungsrechnung 196
A.5 Richtlinien zur Faseranalytik 199
A.6 Vorgehensweise zur Faseranalytik 200
A.7 Probenahme Schema Rostasche bzw. Schlacke 203
A.8 Ermittlung der BET-Oberfläche einer Auswahl von carbonfaserhaltigen Abfälle 204
A.9 Aufgenommene Randbedingungen für die gravimetrischen Staubmessungen 206
A.10 Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen bei der Herstellung von Calciumcarbid 208
A.11 Berechnung des Energiebedarfs des Klinkers 210
A.12 Massenbilanzen der großtechnischen Versuche 211
A.13 Faseranalytik Siedlungsabfallverbrennungsanlage 216
A.14 Faseranalytik Sonderabfallverbrennungsanlage 222
A.15 Faseranalytik Zementofenanlage 229
A.16 Faseranalytik Niederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung 235

Abbildungsverzeichnis

Abbildung A.1: Schwankungsbreite der Abschätzung des Aufkommens an EoL Abfällen in der Luftfahrtindustrie aus Passagierflugzeugen [Eigene Darstellung]..... 190
Abbildung A.2: Abschätzung des Aufkommens an EoL-Abfällen aus Windkraftanlagen [Eigene Darstellung, vollständige Studie unter [57] veröffentlicht]..... 192
Abbildung A.3: Abschätzung der Bilanz von carbonfaserhaltigen Abfallströme für Deutschland (entnommen aus [66])..... 193
Abbildung A.4: Schema der Probenahme, -einengung und -sortierung für die Rostasche bzw. Schlacke in Anlehnung an [318]. 203
Abbildung A. 5: Massenbilanzen der festen prozessspezifischen Rückstände und der enthaltenen Carbonfasern für die drei Versuchszeiträume in der Siedlungsabfallverbrennung sowie die resultierende Staubmengen am Kesselende und deren CF-Gehalt und CF-Gehalt der Waschwässer bzw. des Rückstands des Nasselektroabscheiders. 211

Abbildung A. 6: Massenbilanz der festen prozessspezifischen Rückstände und der enthaltenen Carbonfasern für die drei Versuchszeiträume sowie die resultierende Staubmenge am Kesselende, nach Wäscher, am Kamin und deren CF-Gehalt und CF-Gehalt der Waschwässer für die Versuchskampagne Sonderabfallverbrennungsanlage. 212
Abbildung A. 7: Massenbilanzen des festen prozessspezifischen Rückstands bzw. Produkts und der enthaltenen Carbonfasern für die beiden Versuchszeiträume *Referenz* und *Zugabe von CF* sowie die ermittelte Staubmengen nach WT-Turm und am Kamin und deren CF-Gehalt für die Versuchskampagne Zementofenanlage. 213
Abbildung A. 8: Massenbilanzen des festen prozessspezifischen Rückstands bzw. Produkts und der enthaltenen Carbonfasern für die zwei Versuchszeiträume mit Zugabe von CF für die Versuchskampagne im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid. 215

Tabellenverzeichnis

Tabelle A.1: Erhebung global anfallender carbonfaserhaltiger Produktionsabfälle [54] und Vergleich mit Angaben zur Herstellungsmenge [42] für das Jahr 2016. 187
Tabelle A.2: Erhebung anfallender carbonfaserhaltiger Produktionsabfälle [53] und Vergleich mit Angaben zur Herstellungsmenge [38], [56] für die Region der vereinigten Staaten und Europa. 188
Tabelle A.3: Überblick über Passagierflugzeuge mit Angabe zu Gewicht, CFK Einsatz, Erstauslieferung und kumulierte Auslieferungen 189
Tabelle A.4: Übersicht zum serienmäßigen Einsatz von CFK in Automobilbranche 191
Tabelle A.5: Auswahl von Richtlinien von Parametern zur Charakterisierung von Feststoffen hinsichtlich des Einsatzes in Hochtemperaturprozessen (mit Schwerpunkt auf dem Ziel der Energiebereitstellung). 194
Tabelle A.6: Klassifizierung von Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen [entnommen aus [289]]. 195
Tabelle A. 7: Eingangsdaten und Ergebnisse der Verbrennungsrechnung. 198
Tabelle A.8: Richtlinien zur Faseranalytik. 199
Tabelle A.9: Ergebnisse der BET-Analysen. 204
Tabelle A.10: Aufgenommene Randbedingungen für die gravimetrischen Staubmessungen am Kesselende in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage. 206
Tabelle A.11: Aufgenommene Randbedingungen für die gravimetrischen Staubmessungen am Kesselende in der Sonderabfallverbrennungsanlage. 206
Tabelle A.12: Aufgenommene Randbedingungen für die gravimetrischen Staubmessungen nach Wärmetauscherturm an der Zementofenanlage während der Versuchskampagne mit Einsatz von CF Fluff über den Ofenbrenner. 207
Tabelle A.13: Aufgenommene Randbedingungen für die gravimetrischen Staubmessungen nach Heißgasfilter während der Versuchskampagne im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid. 207
Tabelle A.14: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen nach Heißgasfilter im Carbidofengas. 208
Tabelle A.15: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen vor Gewebefilter in der Schwadenabluft. 209

Tabelle A.16: Energiebedarf für die Klinkerproduktion in den beiden Versuchszeiträumen *Referenz* und *Zugabe von CF*. 210
Tabelle A.17: Übersicht zu den eingesetzten und produzierten Strömen während der beiden Versuchszeiträume mit *Zugabe von CF* und weiteren Kenngrößen. 214
Tabelle A.18: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände, der entstehenden Abwässer und der gravimetrischen Staubmessungen für die Versuchskampagne in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage. 216
Tabelle A.19: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von WHO-CF für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände, der entstehenden Abwässer und der gravimetrischen Staubmessungen für die Versuchskampagne in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage 217
Tabelle A. 20: Ergebnisse der einzelnen Faseranalytik für für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände, der entstehenden Abwässer und der gravimetrischen Stäube für die Versuchskampagne in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage 218
Tabelle A.21: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände, der entstehenden Abwässer und der gravimetrischen Staubmessungen für die drei untersuchten Versuchszeiträume für die Versuchskampagne Sonderabfallverbrennungsanlage. 222
Tabelle A.22: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von WHO-CF für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände, der entstehenden Abwässer und der gravimetrischen Staubmessungen für die Versuchskampagne in der Sonderabfallverbrennungsanlage. 223
Tabelle A.23: Ergebnisse der einzelnen Faseranalytik für für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände und der gravimetrischen Stäube für die Versuchskampagne Sonderabfallverbrennungsanlage. 224
Tabelle A.24: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände und der gravimetrischen Staubmessungen für die drei untersuchten Versuchszeiträume für die Versuchskampagne in der Zementofenanlage. 229
Tabelle A.25: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von WHO-CF für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände und der gravimetrischen Staubmessungen für die drei untersuchten Versuchszeiträume für die Versuchskampagne in der Zementofenanlage. 230
Tabelle A.26: Ergebnisse der einzelnen Faseranalytik für für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände und der gravimetrischen Stäube für die Versuchskampagne in der Zementofenanlage. 231

Tabelle A.27: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände, der Abwassereinigungsrückstände der Kreislaufwässer und der gravimetrischen Staubmessungen für die vier untersuchten Versuchszeiträume für die Versuchskampagne im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid. 235
Tabelle A.28: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von WHO-CF für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände, der Abwassereinigungsrückstände der Kreislaufwässer und der gravimetrischen Staubmessungen für die vier untersuchten Versuchszeiträume für die Versuchskampagne im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid. 236
Tabelle A.29: Ergebnisse der einzelnen Faseranalytik für für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände und der gravimetrischen Stäube für die Versuchskampagne im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid. 237

A.1 Abschätzung der Menge an carbonfaserhaltigen Abfällen

Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben ist zwischen Produktions- und Eol-Abfällen zu unterscheiden. Zur Abschätzung der Produktionsabfällen wurden verschiedene Bilanzen aufgestellt [53]–[55]. Der Anteil des Abfalls liegt dabei zwischen 13,3 Ma.-% bis 26 Ma.-% (Tabelle A.1) bzw. 6,3 Ma.-% bis 9,7 Ma.-% (Tabelle A.2).

Tabelle A.1: Erhebung global anfallender carbonfaserhaltiger Produktionsabfälle [54] und Vergleich mit Angaben zur Herstellungsmenge [42] für das Jahr 2016.

Abfallbezeichnung	Menge	Anteil	Art des Abfalls	Summe Menge	Summe Anteil	Summe CF-Anteil	Summe Menge CF	Summe Anteil
	Mg	Ma.-%		Mg	Ma.-%	Ma.-%	Mg	Ma.-%
Carbon fibre production	2.580	10,8	trocken	8.420	35	100	8.420	48,7
Fabric Production	1.405	5,9						
Dry manufacturing waste	4.435	18,5						
Prepreg Production	1.220	5,1	nass	15.552	65	57[2]	8.865	51,3
Prepreg manufacturing waste	11.870	49,5						
Laminate manufacturing waste	2.462	10,3						
Summe	23.972	100	-	23.972	-	100	17.285	100

Berechnung des Anteils

Globale Nachfrage CFK[1]	Mg	116.500
Anteil Abfall CFK	Ma.-%	13,3
Globale Nachfrage CF	Mg	66.405
Anteil Abfall CF	Ma.-%	26,0

Anmerkungen:
[1] Nachfrage nach Markterhebung [42]
[2] Annahme eines mitteleren Fasermassengehaltes von 57 Ma.-%.

Tabelle A.2: Erhebung anfallender carbonfaserhaltiger Produktionsabfälle [53] und Vergleich mit Angaben zur Herstellungsmenge [38], [56] für die Region der vereinigten Staaten und Europa.

Abfallbezeichnung	Menge	Anteil	Art des Abfalls	Summe				
				Menge	Anteil	CF-Anteil	Menge CF	Anteil
	Mg	Ma.-%		Mg	Ma.-%	Ma.-%	Mg	Ma.-%
Clean fibre waste	240	8	trocken	690	23%	100	690	34,4
Fabric selvedge waste	450	15						
Woven Prepreg waste	1.860	62	nass	2.310	77%	57[1]	1.317	65,6
UD prepreg Waste	330	11						
Composite mfg. part waste	120	4						
Summe	3.000	100	-	3.000	-	100	2.007	100

Berechnung des Anteils

Globale Nachfrage CFK[2]	Mg	52.000
Anteile USA/Europa[3]	%	70
Nachfrage CFK USA/Europa	Mg	36.400
Anteil Abfall CFK	Ma.-%	6,3
Nachfrage CF USA/Europa	Mg	20.349
Anteil Abfall CF	Ma.-%	9,7

Anmerkungen:
[1] Annahme eines mittleren Fasermassengehaltes von 57 Ma.-%
[2] Marktbericht [38]
[3] Marktbericht [56]

Zur Abschätzung der Eol-Abfälle ist eine Betrachtung nach Branchen notwendig. Es sollen im Folgenden kurz die einzelnen Industriebranchen vorgestellt werden.

Die Branche *Luftfahrt* ist heute mit etwa 45.000 Mg CC das größte Anwendungsgebiet und umfasst sowohl die zivile als auch militärische Luft- bzw. Raumfahrt. Der Anteil an ziviler Luftfahrt liegt bei über 70 Ma.-% [34]. Industriell wurde CFK zum ersten Mal in den 1970er Jahren in der Luftfahrt eingesetzt [13], [329]. Zunächst wurde das Material in Sekundärstrukturen des Flugzeugs eingeführt [13], [329]. Nach Erfahrungen des Materialverhaltens im Dauereinsatz wurde es auch in Primärstrukturen, wie z. B. dem Seitenruder, eingesetzt. Der Anteil wurde im Laufe der Zeit stetig in Langstreckenflugzeugen erhöht [330]–[332]. Eine Übersicht zu zivilen Flugzeugen mit einer Personenkapazität von über

70 Personen zeigt, dass der Anteil an CFK in der zeitlichen Entwicklung seit Einführung stetig stieg (Tabelle A.3).

Tabelle A.3: Überblick über Passagierflugzeuge mit Angabe zu Gewicht, CFK Einsatz, Erstauslieferung und kumulierte Auslieferungen.

Hersteller	Modell	OEW[1] kg	CFK [2] kg	Anteil Ma.-%	Erstauslieferung	Auslieferungen[3]
Airbus	A300	78.201	1.770	2,3%	1974	561
	A310	71.840	2.900	4,0%	1983	255
	A320neo	37.230	2.000	5,4%	2016	1.147
	A320ceo	37.230	2.940	7,9%	1988	4.752
	A330-200	124.500	9.892	7,9%	1998	645
	A319ceo	35.400	3.230	9,1%	1996	1.482
	A340-200	127.000	12.090	9,5%	1993	246
	A380	276.800	35.000	12,6%	2007	246
	A350-1000	160.000	61.500	38,4%	2018	53
	A350-1000	160.000	61.500	38,4%	2018	53
Boeing	767	90.634	1.400	1,5%	1982	1.206
	737 NG	39.483	2.230	5,6%	1998	6.919
	777	147.185	10.390	7,1%	1995	1.653
	787	107.388	31.000	28,9%	2011	992

Anmerkungen:
[1] Operating empty weight: The operating empty weight (OEW) is basically the sum of the manufacturer's empty weight (MEW), standard items (SI), and operator items (OI).
[2] Abschätzung basierend auf Daten von Unterlagen zur Aircraft rescue and firefighting Flugzeugrettung und Brandbekämpfung sowie [13], [331], [333]–[337]
[3] kumuliert, auf Grundlage [338], [339]

Für eine Abschätzung der entstehenden EoL-Abfälle aus der Luftfahrtindustrie wurden Auslieferungen von Passagierflugzeugen abgeglichen und deren CFK-Menge 30 Jahre in die Zukunft projiziert (Abbildung A.1). Passagierflugzeuge werden zwischen 20 und 40 Jahren genutzt, bevor sie außer Dienst gestellt werden [330], [340], [341]. Bei Eignung kann ein Teil der Passagierflugzeuge zu Frachtflugzeugen umgebaut werden, so dass sich die Dienstzeit um etwa 10 bis 20 Jahre verlängern kann [342]. Die Abschätzung zeigt, dass die aktuell entstehenden Mengen aufgrund der langen Nutzungsdauer noch gering sind. Die Ergebnisse bestätigen eine Analyse der Zusammensetzung von zu verwertenden Flugzeugen im Jahr

2015. Diese ergab einen Anteil an Verbundwerkstoffen (Glas-, Aramid- und Carbonfaser) mit 4 Ma.-% [343].

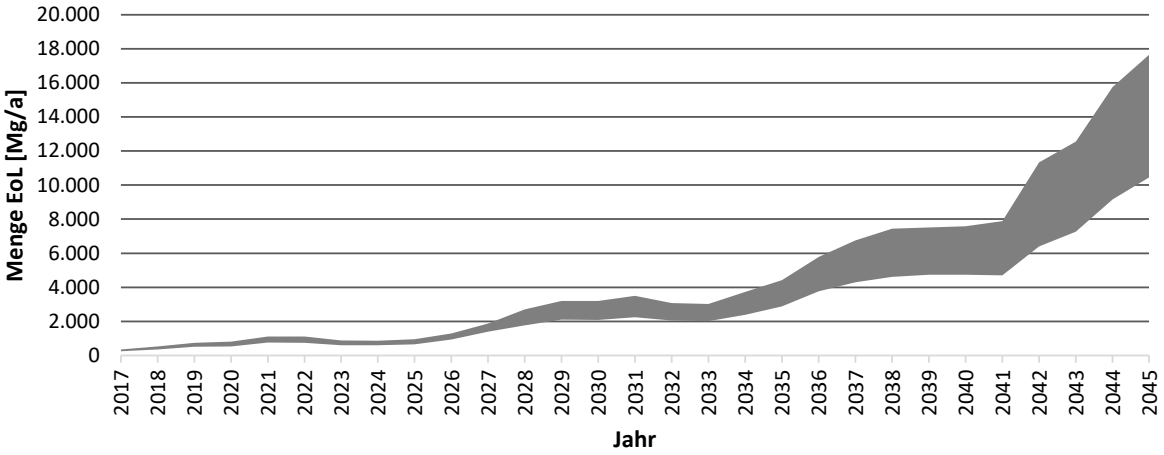


Abbildung A.1: **Schwankungsbreite der Abschätzung des Aufkommens an EoL Abfällen in der Luftfahrtindustrie aus Passagierflugzeugen [Eigene Darstellung].**

Der Bereich Mobilität ist mit knapp 33.000 Mg CC das zweitgrößte Anwendungsgebiet. In den letzten Jahren waren die steigenden Einsatzmengen von CC vor allem durch die Automobilbranche zu verzeichnen. Ab den 1980er Jahren im Rennsport eingesetzt, kam es vereinzelt zum Einsatz in den 1990er Jahren in kleineren Serienfahrzeugen wie Mitsubishi Pajero (Kardanwelle) oder Nissan Skyline GT (Motorhaube). Breitere Anwendung über fast alle Hersteller findet man vor allem für optionale Bauteile wie Heckteile, Lufteinlässe oder Spoiler oder im Bereich des Tunings. Der Sportwagen Jaguar XJR-R15 war das erste Auto mit Straßenzulassung mit einer Fahrgastzelle (Monocoques) aus CFK hergestellt. Die Produktion lag allerdings bei lediglich 20 Exemplaren. In größeren Stückzahlen wurde die CFK-Fahrgastzelle in der Innovation Serie des Fahrzeugherstellers BMW eingeführt (i3: 200.000 Exemplare seit 2013, i8 nach etwa 20.000 Exemplare im Jahr 2020 eingestellt). Die Fahrgastzelle besitzt einen Gewichtsanteil von 5,7 Ma.-% (i3) bzw. von 9,1 Ma.-% (i8) des jeweiligen Leergewichts [344], [345]. Insgesamt ist festzustellen, dass die eingesetzte Menge CFK pro Fahrzeug vergleichsweise gering ist (Tabelle A.4). Der Anteil an CFK im jeweiligen Fahrzeug ist relativ gering. Der europäische Verband der Automobilhersteller ACEA schätzt die Menge für 2016 auf durchschnittlich 0,08 kg pro Fahrzeug [58]. Bei einer durchschnittlichen Lebensdauer von etwa 15 Jahren wäre dies die Materialzusammensetzung im Jahr 2031 in den Demontagebetrieben.

Tabelle A.4: Übersicht zum serienmäßigen Einsatz von CFK in Automobilbranche.

Fahrzeug		CFK-Bauteil		Fahrzeug		Quelle
		Verwendung	Gewicht [kg]	Gewicht [kg]	Anteil CFK [Ma.-%]	
Audi	R8	Rückwand, Mitteltunnel & B-Säule	26	1.630	1,6%	[346]
	A8	Rückwand	2,6	1.750	0,2%	[347]
BMW	i3	Fahrgastzelle	68,5	1.195	5,7%	[344]
	i8	Fahrgastzelle	136	1.489	9,1%	[345]
	M3	Dach	4,5	1.655	0,3%	[348]
	7er	Fahrgastzelle	13	1.725	0,8%	[344]
Toyota	Prius PH V	Hecktürrahmen	4*	1.526	0,3%	[349]

Anmerkung:
*eigene Schätzung

Der erstmalige Einsatz von faserverstärktem Kunststoff in der Windenergieindustrie erfolgte bereits 1959 mit einem Rotorblatt, das aus glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK) bestand [350]. Heute sind FVK Stand der Technik und werden fast ausnahmslos für den Bau von Rotorblättern genutzt. Windkraftanlagen können Onshore (Binnenland) mit einer Nennleistung bis 8 MW und offshore bis zu einer Nennleistung von 12 MW betrieben werden [351]. Aufgrund von Lastwechsel und Umwelteinflüssen bestehen hohe Anforderungen an die Rotorblätter. Bei Onshore-Rotorblättern wird CFK etwa ab einer Länge von 40 m eingesetzt [57]. CFK wird dabei in den besonders beanspruchten Bereichen der Nabe und als Verstärkungsgurt im Flügel zur Unterstützung von GFK integriert. Allerdings sind auch Rotorlängen bis 120 m in reiner GFK-Bauweise möglich [350]. Aktuelle Erhebungen ergeben einen Anteil an CFK zwischen 2,3 und 5,1 Ma.-% der Rotorblattmasse [57], was etwa 220 bis 500 kg CFK/MW entspricht. Rotorblätter für den Offshorebereich können mit 40 Ma.-% deutlich höhere Anteile an CFK besitzen [352]. Zur Abschätzung von EoL-Abfällen aus Windkraftanlagen für den Onshore-Bereich wurde zunächst die CFK-Menge für Rotorblätter verschiedenen Turbinentyps und Hersteller recherchiert [353]. Durch Kenntnis der Inbetriebnahme [354] und einer Lebenszeitverteilung (17,08 a ± 3,56 a [355]) können die Abfälle projiziert werden. Die Abschätzung zeigt, dass die Menge an EoL-Abfällen aus dem OnShore-Bereich ab dem Jahr 2026 relativ konstant bei etwa 2.000 Mg liegt (Abbildung A.2). Die Abschätzung wurde gemeinsam mit dem Lehrstuhl für Operations Management publiziert [57].

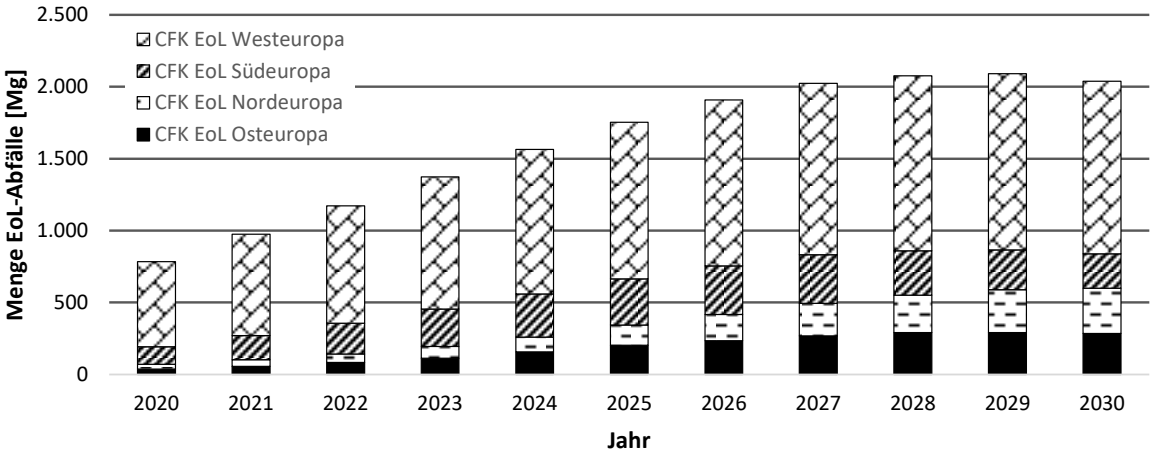


Abbildung A.2: **Abschätzung des Aufkommens an EoL-Abfällen aus Windkraftanlagen [Eigene Darstellung, vollständige Studie unter [57] veröffentlicht].**

Im Bereich Sport und Freizeit wurde CFK bereits seit den 1980er eingesetzt und ist seit den 1990er etabliert [356]. Die Vorteile von CFK werden in Produkten wie Golfschläger, Skier, Snowboards, Angelruten, Tennis- oder Hockeyschlägern genutzt. Der Anteil an CFK im jeweiligen Produkt ist je nach Ausführung sehr unterschiedlich.

In der Bauindustrie wird CFK sowohl im Bereich der Sanierung als auch im Neubau eingebracht. Bei Sanierungsvorhaben wird CFK zur Verstärkung genutzt. Im Neubau kann durch den Einsatz von textilen Strukturen die Betonschicht aufgrund der geringen Korrosion dünner ausgeführt werden. Aufgrund länderspezifischer Regelungen ist der Einsatz in den einzelnen Ländern verschieden. In Deutschland wurde CFK bisher in wenigen Bauvorhaben, die meist einen Demonstrationscharakter besitzen, eingesetzt. [357]

Weitere Anwendungsbereiche sind die Medizintechnik, Druckbehälter sowie Maschinen- und Anlagenbau.

Für Deutschland wurde die Aufteilung der Abfälle durch das Treffen verschiedener Annahmen auf eine Menge von etwa 2.500 Mg CF abgeschätzt (Abbildung A.3) [66]. Der Großteil liegt mit 2.180 Mg dabei für das abgeschätzte Jahr 2018 als Produktionsabfall vor. Die Abschätzung erfolgte im Rahmen eines Projekts, was den Einsatz in der Pyrometallurgie durch die Konfektionierung der CFA untersucht. Durch Annahme von verschiedenen Recycling bzw. Rückgewinnungsraten wurde die zu behandelten, nicht rezyklierfähigen CF mit etwa 600 Mg für Deutschland berechnet.

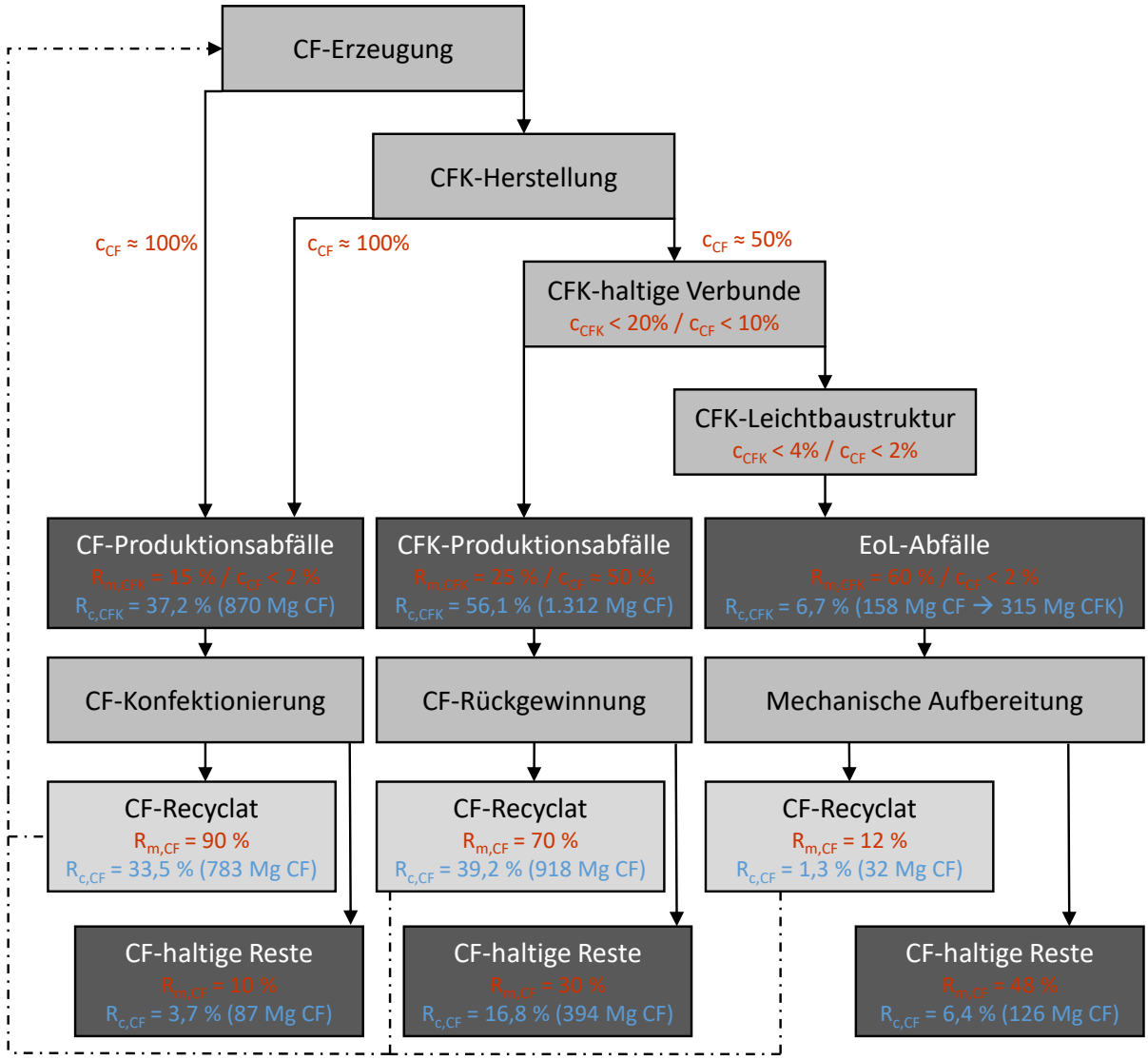


Abbildung A.3: **Abschätzung der Bilanz von carbonfaserhaltigen Abfallströme für Deutschland (entnommen aus [66]).**

A.2 Übersicht zur verwendeten Laboranalytik

Tabelle A.5: Auswahl von Richtlinien von Parametern zur Charakterisierung von Feststoffen hinsichtlich des Einsatzes in Hochtemperaturprozessen (mit Schwerpunkt auf dem Ziel der Energiebereitstellung).

Parameter	Richtlinie	Kurzbeschreibung
Wassergehalt	DIN EN 18134	Trocknen von 25 g bei 105 °C bis Massenkonstanz und anschließender Differenzwägung. 2 Wdh.
Aschegehalt	DIN EN 15403 DIN 51719	Veraschen von 1 g bei 550 °C bzw. bei 815 °C und anschließender Differenzwägung. 2 Wdh.
Flüchtige Bestandteile	DIN EN 18123	Glühen von 1 g bei 900 °C für 7 Minuten weitgehend unter Luftabschluss. Anschließende Differenzwägung und Subtraktion des Wassergehaltes. 2 Wdh.
Fixer Kohlenstoff	DIN 51734	Subtraktion der Massenanteile in Prozent von Wasser, Asche und Flüchtigen Bestandteilen von 100 Ma.-%
Kohlenstoffgehalt Wasserstoffgehalt Stickstoffgehalt	DIN EN 16948	Verbrennen von 0,1 g bei 950 °C in Sauerstoff-Heliumstrom, Bestimmung von CO_2 und H_2O per Infrarot (IR). Reduktion von NO_x zu N_2 und Bestimmung per WLD. 4 Wdh.
Schwefel	DIN CENTS 15289.	Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom, Trocknen des entstandenen Abgases und Messung von CO2 und SO2 mittels IR
Chlor	DIN CEN/TS 15289	Verbrennen von 1 g Probe mit Hilfsmittel Eisen(III)Phosphat. Leiten des Abgases durch eine Absorptionsanlage zum Abscheiden des gebildeten Chlors. Titration der Lösung mit einer Silbernitratlösung.
massenbezogene spezifische Oberfläche (BET)	DIN 66131	Ermittlung einer Adsorptions-Desorptions-Isotherme mit Stickstoff. Auswertung von mehreren Messpunkten und Bestimmung der Menge des adsorbierten oder frei werdenden Gases, die proportional zur Oberfläche ist.
Aschezusammensetzung	Divers	Veraschen von Material und Nutzen verschiedener Methoden wie Röntgenfluoreszenzanalytik oder Spektroskopie (ICP-OES, AAS)
Ascheschmelzverhalten	DIN 51730 DIN CEN/TS 15370	Aufnahme von Kontrastbildern während die Ascheprobe auf bis zu 1.500 °C erhitzt wird. Ermittlung charakteristischer Temperaturen durch Bildanalyse.

A.3 Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen

Tabelle A.6: Klassifizierung von Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen [entnommen aus [289]].

	Name der Gleichung	Bezeichnung	Gleichung $g\ (\alpha)$
A	$Akzeleratorische\ \alpha(t) - Kurven$		
	Potenzgesetz	P1	$\alpha^{\frac{1}{n}}$
	Exponentialgesetz	E1	$\ln \alpha$
	Polanyi-Wigner-Gleichung/0. Ordnung	R1	α
B	$Sigmoidale\ \alpha(t) - Kurven$		
	Avrami-Erofeev	A1	$(-\ln(1-\alpha))^{\frac{2}{3}}$
	Avrami-Erofeev	A2	$(-\ln(1-\alpha))^{\frac{1}{2}}$
	Avrami-Erofeev	A3	$(-\ln(1-\alpha))^{\frac{1}{3}}$
	Avrami-Erofeev	A4	$(-\ln(1-\alpha))^{\frac{1}{4}}$
	Prout-Tompkins	B1	$\ln(\frac{\alpha}{(1-\alpha)})$
C	$Dezeleratorische\ \alpha(t) - Kurven$		
	Zweidimensionale Phasengrenzreaktion	R2	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$
	Dreidimensionale Phasengrenzreaktion	R3	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$
	Reaktion 1. Ordnung	F1	$-ln(1-\alpha)$
	Reaktion 2. Ordnung	F2	$(1-\alpha)^{-1}$
	Reaktion 3. Ordnung	F3	$(1-\alpha)^{-2}$
	Eindimensionale Diffusion	D1	α^2
	Zweidimensionale Diffusion	D2	$(1-\alpha)\cdot\ln(1-\alpha)+\alpha$
	Dreidimensionale Diffusion	D3	$\left(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right)^2$
	Ginstlin.Brounshtein-Gleichung	D4	$\left(1-\frac{2\alpha}{3}\right)-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$

A.4 Verbrennungsrechnung

Für die Verbrennungsrechnung werden die im Labor ermittelten Brennstoffdaten benötigt:

- Brennwert in kJ/kg
- Kohlenstoffgehalt in Ma.-%, wf
- Wasserstoffgehalt in Ma.-%, wf
- Stickstoffgehalt in Ma.-%, wf
- Schwefelgehalt in Ma.-%, wf
- Sauerstoffgehalt in Ma.-%, wf
- Aschegehalt in Ma.-%, wf

Die Verbrennungsrechnung wird mit den wasserfreien Brennstoffen durchgeführt. Mittels der Zusammensetzung der Brennstoffe können die jeweiligen Massenanteile in kg/kg_{BS} berechnet werden.

Der stöchiometrische Sauerstoff- und Luftbedarf (Annahme W = 21 Vol.-% O_2) wird nach folgender Formel (21) berechnet. Die Verbrennung wird als vollständig angenommen, so dass kein CO im Abgas vorhanden ist und kein TOC in der Asche enthalten ist.

$$\mu_{O_2-Bedarf} = \frac{x_C}{M_C} + \frac{\frac{1}{2}x_H}{2 \cdot M_H} + \frac{x_S}{M_S} - \frac{x_O}{2 \cdot M_O} \tag{21}$$

Mit dem stöchiometrischen Sauerstoffbedarf kann auch die stöchiometrisch benötigte trockene Luft pro kg_{BS} berechnet werden. Zur Berechnung des Volumenstroms wird das Gas als ideal angenommen ($v_0 = 22{,}412722\,\frac{m^3}{kmol}$):

$$V_{Luft} = v_0 \cdot \mu_{O_2-Bedarf} \cdot \lambda \cdot \frac{1}{W} \tag{22}$$

Der Abgasvolumenstrom wird über die jeweiligen Bestandteile des Abgases berechnet.

$$V_{CO_2} = \frac{x_C}{M_C} \cdot v_0 \tag{23}$$

$$V_{H_2O} = \frac{x_H}{M_{H_2}} \cdot v_0 \tag{24}$$

$$V_{SO_2} = \frac{x_S}{M_S} \cdot v_0 \tag{25}$$

$$V_{N_2} = \frac{x_N}{M_{N_2}} \cdot v_0 + (1 - W) \cdot V_{Luft} \tag{26}$$

$$V_{O_2} = v_0 \cdot \mu_{O_2 - Bedarf} \cdot (\lambda - 1) \tag{27}$$

$$V_{Abgas} = V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{SO_2} + V_{N_2} + V_{O_2} \tag{28}$$

Zur Berechnung der adiabaten Verbrennungstemperatur wird die Enthalpiedifferenz der jeweiligen Gaskomponenten berechnet [358].

$$\Delta h(T_2 - T_1) = a(T_2 - T_1) + \frac{b \cdot 10^{-3}}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c \cdot 10^6(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}) + \frac{d \cdot 10^{-6}}{3}(T_2^3 - T_1^3) \tag{29}$$

mit

Komponente	a	b	c	d
N_2	30,418	2,544	-0,238	
O_2	29,154	6,477	-0,184	-1,017
CO_2	51,128	4,368	-1,469	
H_2O	34,376	7,841	-0,423	
SO_2	49,936	4,766	-1,046	

Zusätzlich werden die ein- und ausgehenden Feststoffe mit einer Wärmekapazität c_p von 1,05 kJ/kg berücksichtigt. Zur Berechnung der adiabaten Verbrennungstemperatur wird dann iterativ die folgende Gleichung gelöst. Hierbei wird der Wirkungsgrad der Feuerung mit 1 angenommen.

$$\eta_{Feuerung} * \left(h_u + h_{BS} + h_{Luft}\right) - h_{Asche} - h_{Abgas} == 0 \tag{30}$$

Tabelle A.7: Eingangsdaten und Ergebnisse der Verbrennungsrechnung.

CFA		Brennwert	Heizwert	Kohlen-stoff C	Wasser-stoff H	Stickstoff N	Schwefel S	Sauerstoff O	Asche	Luftstrom	Abgas-strom	Adiabate Temperatur
		kJ/kg	kJ/kg	Ma.-%, wf	Ma.-%, wf	Ma.-%, wf	Ma.-%, wf	Ma.-%, wf	Ma.-%, wf	m^3/kg_{BS}	m^3/kg_{BS}	°C
Faserabfälle	#1	32.930	32.908	96,03%	0,10%	0,10%	0,00%	3,77%	0,00%	8,46	8,55	2.219
	#2	33.300	33.278	97,13%	0,10%	0,10%	0,09%	2,58%	0,00%	8,60	8,68	2.212
	#3	24.740	23.984	87,35%	3,44%	1,21%	0,35%	7,65%	0,00%	8,46	8,77	1.275
	#4	31.410	31.388	97,48%	0,10%	0,10%	0,08%	2,24%	0,00%	8,65	8,72	2.204
	#5	33.320	32.018	73,71%	5,93%	2,00%	0,72%	17,65%	0,00%	7,59	8,11	2.090
	#6	30.530	29.126	72,39%	6,39%	1,56%	0,00%	19,66%	0,00%	7,51	8,06	1.990
	#7	28.960	28.882	93,50%	0,35%	4,08%	0,00%	2,07%	0,00%	8,36	8,48	2.163
	#8	31.790	31.784	95,53%	0,03%	4,45%	0,02%	-0,03%	0,00%	8,53	8,62	2.178
	#9	32.450	32.161	91,03%	1,31%	5,27%	0,23%	2,15%	0,00%	8,40	8,59	2.217
	#10	31.570	31.566	95,31%	0,02%	4,44%	0,04%	0,19%	0,00%	8,50	8,59	2.222
	#11	32.580	32.569	95,29%	0,05%	4,43%	0,04%	0,18%	0,00%	8,50	8,60	2.190
	#12	29.810	29.459	89,35%	1,60%	4,67%	0,00%	4,37%	0,00%	8,25	8,46	2.028
Fasermatrix-halbzeug	#13	34.420	33.131	83,16%	5,87%	2,02%	0,00%	8,95%	0,00%	8,68	9,15	2.105
	#14	31.920	31.486	86,68%	1,98%	4,23%	1,08%	6,03%	0,00%	8,09	8,33	2.185
	#15	33.640	32.639	84,19%	4,56%	3,58%	0,04%	7,63%	0,00%	8,47	8,86	2.136
	#16	19.850	19.126	80,76%	3,30%	6,14%	0,00%	9,80%	0,00%	7,75	8,11	1.412
	#17	30.520	29.378	76,92%	5,20%	0,27%	0,00%	17,61%	0,00%	7,66	8,12	2.094
	#18	32.000	31.261	84,07%	3,36%	0,43%	0,00%	12,14%	0,00%	7,99	8,32	2.171
	#19	32.590	31.815	82,26%	3,53%	5,07%	1,68%	7,47%	0,00%	8,08	8,42	2.185
	#20	33.020	32.240	84,40%	3,55%	4,97%	1,86%	5,23%	0,00%	8,36	8,69	2.147
CFK	#21	33.240	32.442	83,96%	3,63%	4,96%	1,66%	5,80%	0,00%	8,32	8,65	2.158
	#22	31.260	29.844	84,16%	6,45%	2,74%	0,03%	6,62%	0,00%	9,01	9,49	1.963
	#23	31.490	31.402	90,59%	0,40%	3,75%	0,24%	5,01%	0,00%	8,02	8,16	1.774
	#24	30.740	30.731	93,20%	0,04%	4,42%	0,00%	2,35%	0,00%	8,24	8,35	2.175
	#25	32.550	31.673	81,32%	3,99%	4,00%	0,02%	10,67%	0,00%	7,96	8,34	2.112
	#26	26.280	25.832	80,46%	2,04%	3,74%	13,07%	0,69%	0,00%	8,13	8,33	2.160
	#27	32.140	31.564	84,65%	2,62%	3,80%	0,20%	8,73%	0,00%	7,96	8,25	2.118
	#28	31.680	30.978	86,82%	3,19%	0,42%	0,00%	9,57%	0,00%	8,27	8,58	2.148
	#29	30.260	29.296	81,84%	4,39%	3,86%	0,18%	9,73%	0,00%	8,15	8,55	1.747
	#30	30.690	29.908	79,23%	3,56%	3,32%	0,00%	13,90%	0,00%	7,55	7,92	2.275

A.5 Richtlinien zur Faseranalytik

Tabelle A.8: Richtlinien zur Faseranalytik.

Verfahren	Vorgehen	Mikroskoptyp	Quelle
Baua-Verfahren zur Ermittlung des Bruchverhaltens	Zählen von Carbonfasern mit WHO-Kriterium	Rasterelektronenmikroskop (REM) mit automatisierter Bildanalyse FibreDetect, Identifizierung von Carbonfasern mit Lichtmikroskopie und Raman-Spektroskopie	[167]
BGI/GUV-I 505-31	Zählen von Asbestfasern mit WHO-Kriterium in mindestens 20 Zählfeldern, anschließend Berechnung der Faseranzahlkonzentration	Phasenkontrast-Lichtmikroskop	[137]
BIA Arbeitsmappe 7487	Messung Länge und mittlerer Durchmesser (Breite) von Asbest, Auswertung von 0,5 mm^2 Filterfläche, anschließend Berechnung des Faser-Massengehaltes der suspendierten Probe	Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)	[353]
VDI 3866 Blatt 5	Flächenanteilsmessung bei festgelegter Vergrößerung von Asbest; Feststellung, ob Fasern vorhanden sind; visuelle Abschätzung des Asbestmassegehaltes	REM mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie, Stereomikroskop	[354]
ISO 22262-2	Punktzähl-Methode; visuelle Abschätzung des Asbestmassegehaltes	Polarisationsmikroskop (PLM), Transmissionselektronenmikroskop (TEM), REM	[355]
VDI 3876	Messen von Asbest in Bau- und Abbruchabfällen sowie daraus gewonnenen Recyclingmaterialien	Probenvorbereitung durch Klassierung, visuell, Lichtmikroskop, REM	[356]

A.6 Vorgehensweise zur Faseranalytik

Es wird für die Kornfraktion 0,1-1 mm und < 0,1 mm unterschiedlich vorgegangen. Für die Kornfraktion 0,1-1 mm und weitere Rückstände aus der Abgasreinigung (Abgasmessung und flüssige Proben) wurde eine Analysenprobe (je nach Material 10 bis 50 mg) in Suspension (100 mL von je nach Material entionisiertem Wasser oder Ethanol) zur Analyse gebracht. Die Suspension wurde 20 min in einem Ultraschallbad homogenisiert und dann über einen Quarzfilter (Rundfilter 90 mm) abgezogen. Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung auf dem Planfilter sicherzustellen, wurde eine Sinterplatte (Porositätsklasse 4) verwendet und eine Flüssigkeitssäule aus entionisiertem Wasser von rund 8 cm (etwa 400 mL) vorgelegt. Die so hergestellten Filter wurden mit einem Digitalmikroskop Keyence VHX 2000 mit dem Objektiv VH-Z20T bei 200-facher Vergrößerung[6] ausgewertet. Die erreichte Auflösung liegt bei 1,1 µm/Pixel. Für die Auswertung wurde eine Teilfläche des Filters in der vorgeschlagenen Vorgehensweise der Richtlinie BGI/GUV-I 505-31 untersucht [141]. Ein Bildausschnitt besitzt eine Fläche von 2,263566 mm². Es werden mindestens 20 und maximal 100 Bildausschnitte ausgewertet. Wenn 100 Fasern vermessen wurden, darf auch vor Erreichen der 100 Bildausschnitte die Analyse beendet werden. Innerhalb eines Bildausschnitts werden alle darauf gefundenen CF aufgenommen und Länge sowie Durchmesser mit der Software des Digitalmikroskopes vermessen. Wenn Partikel mit einer Fasergeometrie eine Krümmung, für CF untypische Durchmesser (>12 µm) oder eine untypische Farbe aufweisen, werden diese Partikel nicht als CF identifiziert. Nach Analyse des Filters kann die Faseranzahl- bzw. Fasermassenkonzentration nach Formel (31) und (32) berechnet werden. Die wirksame Filterfläche ist die belegte Fläche des Filters. Es wird eine Dichte von 1,8 g/cm³ für CF angenommen.

$$C_{Masse} = \frac{\sum(n \cdot \frac{\pi}{4} d^2 \cdot L) \cdot \rho_{CF} \cdot A_{wirksame\ Fläche}}{N \cdot A_{Fläche,Zählfeld} \cdot m_{Probe}} \tag{31}$$

$$C_{Anzahl} = \frac{n \cdot A_{wirksame\ Fläche}}{N \cdot A_{Fläche,Zählfeld} \cdot m_{Probe}} \tag{32}$$

Bei der Analyse der Kornfraktion < 0,1 mm erfolgt die Vorgehensweise ähnlich. Der Großteil der WHO-CF wird in dieser Fraktion, so wie in der Asbestanalytik erwartet. Bei der Asbestanalytik wird das Material auf eine Größe < 0,1 mm vorzerkleinert. Das vorliegende Material wird mit 5 mg in 250 mL entionisiertem Wasser suspendiert und im Ultraschallbad für 20 min behandelt. Aus der homogenisierten Suspension wird ein Teilvolumen (je nach Material 1 bis 10 mL) entnommen und über einen Filter (Membranfilter Ø 25 mm, Porenweite

[6] Vergrößerung ist bezogen auf die Betrachtung auf einem 15‘‘-Monitor.

0,8 µm, Nitrocellulose) abgezogen. Um eine gleichmäßige Belegung des Filters zu erreichen, wurde eine Sinterplatte verwendet und eine Wassersäule von 15 mL vorgelegt. Zur Analyse wurde ein Digitalmikroskop VHX 5000 mit dem Objektiv VH-Z500 bei 500-facher Vergrößerung[7] verwendet. Ein Pixel hat bei dieser Konfiguration die Kantenlänge 0,39 µm. Abweichend von der Asbestanalytik wurde auf ein Auflösen des Filters verzichtet, da die Analytik nicht mit einem Polarisations-, sondern mit einem Auflichtmikroskop durchgeführt wurde. Analog zur Vorgehensweise in der Faserauswertung der Kornfraktion 0,1-1 mm wird eine Teilfläche des Filters ausgewertet. Ein Bildausschnitt hat die Fläche 0,295271 mm². Die Faseranzahl- bzw. -massenkonzentration wird nach den folgenden Formeln (23) und (24) berechnet:

$$C_{Masse} = \frac{\sum(n \cdot \frac{\pi}{4} d^2 \cdot L) \cdot \rho_{CF} \cdot A_{wirksame\ Fläche}}{N \cdot A_{Fläche,Zählfeld} \cdot V_{Teilvolumen,Suspension} \cdot c_{\ Suspension}} \tag{33}$$

$$C_{Anzahl} = \frac{n \cdot A_{wirksame\ Fläche}}{N \cdot A_{Fläche,Zählfeld} \cdot V_{Teilvolumen,Suspension} \cdot c_{Suspension}} \tag{34}$$

Nachdem für die jeweiligen Kornklassen der Fasergehalt entweder visuell und gravimetrisch oder mittels lichtmikroskopischer Methoden ermittelt wurde, kann unter Berücksichtigung der in der Klassierung ermittelten Kornklassenanteile x_i der Gesamtfasergehalt ermittelt werden (Gleichung (**35**)). Dies ist nicht für die Faseranzahl möglich, da für die Kornklassen > 1 mm die spezifische Faseranzahl nicht ermittelt werden kann.

$$C_{Masse,gesamt} = \sum x_i \cdot C_{Masse,i} \tag{35}$$

Nach Aufnahme der Fasergeometrien liegt eine Verteilung an Durchmessern und Längen vor. Besonders kritisch sind dabei Fasern mit WHO-Geometrie (D ≤ 3 µm, L ≥ 5 µm und L:D ≥ 3:1) (WHO-CF). Zur Beurteilung der Einatembarkeit bzw. Lungengängigkeit werden die ermittelten Fasergeometrien theoretisch weiter beurteilt. Eine wichtige Größe ist dabei der aerodynamische Äquivalentdurchmesser d_{ae} (AD) (siehe Formel (37)). Dieser entspricht dem Durchmesser eines kugelförmigen Partikels der Dichte 1 g/cm³ bei der Sedimentation in Luft. Untersuchungen zur Berechnung des AD von Fasern wurden zunächst für Asbestfasern durchgeführt [311], sind jedoch auch auf weitere Fasern wie z. B. CF übertragbar [162], [312]. Die Berechnung erfolgt nach folgenden Formeln:

$$\mathrm{d_{ve}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot L}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot D^2 \cdot L}{2}} \tag{36}$$

[7] Vergrößerung ist bezogen auf die Betrachtung auf einem 15‘‘-Monitor.

$$\mathrm{d_{ae}} = d_{ve} \cdot \sqrt{\kappa \cdot \frac{\rho_{Fibre}}{\rho_{H_2O}}} \tag{37}$$

Der Wert κ entspricht dem dynamischen Formfaktor für sphärische Faserpartikel. Dieser ist von der Lage der Längsachse des Partikels zur Strömung und dem Längenverhältnis L/D bzw. hier β abhängig. Es kann zwischen den zwei Fällen orthogonal und parallel unterschieden werden. Diese werden zur Bildung des zufälligen dynamischen Formfaktors kombiniert. Die Formeln sind [312]:

$$\kappa_{\perp} = \frac{\frac{8}{3}(\beta^2-1)\beta^{-\frac{1}{3}}}{\frac{2\beta^2-3}{\sqrt{\beta^2-1}}\ln\left(\beta+\sqrt{\beta^2-1}\right)+\beta} \tag{38}$$

$$\kappa_{\parallel} = \frac{\frac{4}{3}(\beta^2-1)\beta^{-\frac{1}{3}}}{\frac{2\beta^2-1}{\sqrt{\beta^2-1}}\ln\left(\beta+\sqrt{\beta^2-1}\right)-\beta} \tag{39}$$

A.7 Probenahme Schema Rostasche bzw. Schlacke

Die anfallende Rostasche und Schlacke in den thermischen Abfallbehandlungsanlagen wurden in Anlehnung an die Richtlinie FDBR RL7 (Abnahmeversuche an Abfallverbrennungsanlagen mit Rostfeuerungen) durchgeführt [318]. Der entnommene Teilstrom durchläuft dabei eine umfangreiche Sortierungs- und Einengungsprozedur. Der eigentliche Zweck der Richtlinie ist die Bestimmung der wärmetechnischen Leistung von Rostfeuerungen. Ein Teil der Beprobung umfasst die Bestimmung des Glühverlusts bzw. Aschegehalt der Rostaschen. Die Vorgehensweise zur Rostaschenbeprobung wurde gemeinsam mit dem VGB erarbeitet [319].

Die Richtlinie wurde für die spezielle Fragestellung des Gehaltes an CF angepasst. Die Probenahme kann über 6 h oder über 9 h erfolgen. Dabei wird stündlich eine Teilprobe von 90 l gewonnen und verwogen. Im Anschluss wird diese Teilprobe bei 30 mm gesiebt und die Kornfraktionen verwogen. Das Überkorn wird manuell in die Kategorien CF/CFK, Metalle, Steine, sonstiges Inertes und Unverbranntes sortiert und gewogen. Die Sortierfraktion CF/CFK werden beprobt und verpackt. Die restlichen Sortierfraktionen werden gewogen und dann verworfen. Agglomerate > 30 mm werden mit einem Hammer zerkleinert und erneut gesiebt und ggf. sortiert. Die neun Teilproben < 30 mm werden nach einem vorgegebenen Schema eingeengt und zu einer Mischprobe von etwa 25 L mit einem Probenteiler verjüngt.

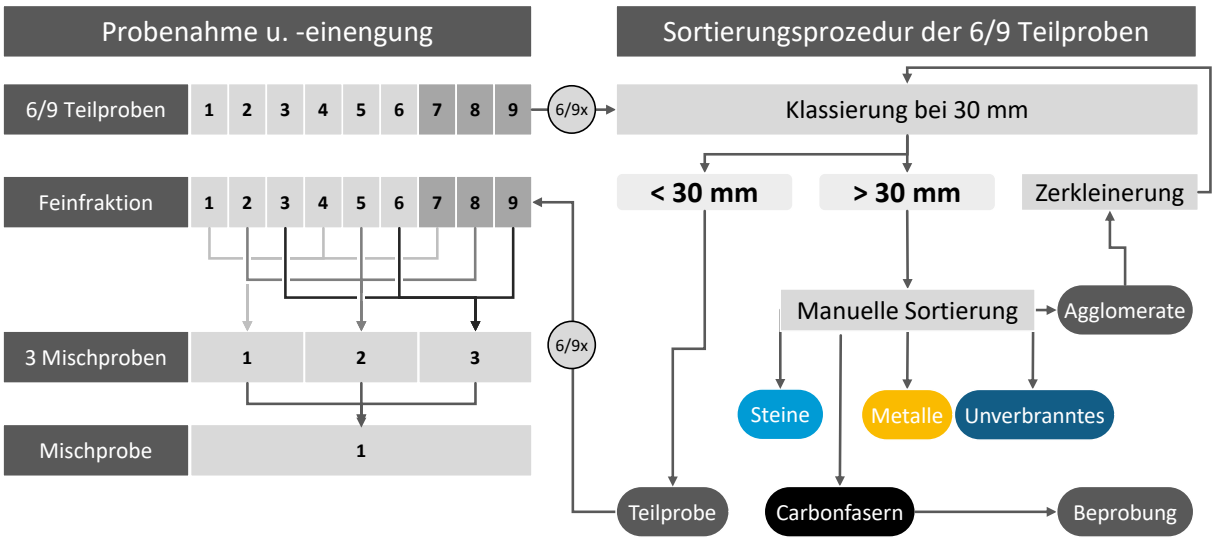


Abbildung A.4: **Schema der Probenahme, -einengung und -sortierung für die Rostasche bzw. Schlacke in Anlehnung an [318].**

A.8 Ermittlung der BET-Oberfläche einer Auswahl von carbonfaserhaltigen Abfälle

Tabelle A.9: Ergebnisse der BET-Analysen.

Stoff		Proben-menge [mg]	Y-Achsen-abschnitt [g/mmol]	Steigung [g/mmol]	n_m (Q_m) [mmol/g]	V_m [cm³/g] STP	C	Correlation Coefficient	BET multi [m²/g]
Reine Fasern	HTS-Faser	0,3969	1,0393	49,9777	0,0196	0,4393	49,0899	0,9998	1,912
	HM-Faser	0,3673	1,2353	56,6713	0,0173	0,3871	46,8770	0,9996	1,685
	UHM-Faser	1,0738	1,0383	46,8695	0,0209	0,4679	46,1395	0,9995	2,036
	UHM-Faser	1,002	1,0034	47,6783	0,0205	0,4604	48,5161	0,9994	2,004
Faser-abfälle	#1	1,0107	0,7872	59,3580	0,0166	0,3727	76,4071	1,0000	1,622
	#1	1,0011	0,8147	63,3935	0,0156	0,3491	78,8127	0,9999	1,519
	#12	0,1697	n. a.						
	#12	0,2911	n. a.						
Faser-matrix-halbzeug	#13	0,3914	n. a.						
	#13	0,4047	n. a.						
	#14	0,2933	25,7726	267,3784	0,0034	0,0765	11,3745	0,9726	0,333
	#14	0,2996	31,1763	267,5191	0,0033	0,0750	9,5808	1,0000	0,327
	#15	0,3059	n. a.						
	#15	0,2949	n. a.						
	#16	0,5034	9,3015	659,1414	0,0015	0,0335	71,8637	1,0000	0,146
	#16	0,4798	n. a.						
CFK	#22	0,4717	-178,7468	2568,9462	0,0004	0,0094	-13,3720	0,8906	BET nicht möglich
	#22	0,4793	-1272,4291	11840,5950	0,0001	0,0021	-8,3055	0,9175	BET nicht möglich
	#23	0,3862	n. a.						
	#23	0,4183	n. a.						
	#24	0,8883	n. a.						
	#24	1,2912	n. a.						
	#25	0,4902	n. a.						
	#25	0,4952	n. a.						
	#26	0,4974	n. a.						
	#26	0,5023	n. a.						
	#27	0,4904	96,5075	690,8659	0,0013	0,0285	8,1587	1,0000	0,124

Stoff		Proben-menge [mg]	Y-Achsen-abschnitt [g/mmol]	Steigung [g/mmol]	n_m (Q_m) [mmol/g]	V_m [cm³/g] STP	C	Correlation Coefficient	BET multi [m²/g]
	#27	0,504	29,3415	1003,7459	0,0010	0,0217	35,2091	1,0000	0,094
	#28	0,3019	6,40570	287,47462	0,00340	0,0763	45,8780	1,0000	0,332
	#28	0,2863	6,93630	342,98614	0,00286	0,0641	50,4480	1,0000	0,279

Anmerkung:
n. a. entspricht nicht auswertbar

A.9 Aufgenommene Randbedingungen für die gravimetrischen Staubmessungen

Tabelle A.10: Aufgenommene Randbedingungen für die gravimetrischen Staubmessungen am Kesselende in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage.

Parameter		Einheit	Versuchszeitraum	
			Referenz	Zugabe von CF
Abgastemperatur		[°C]	245	253,5
Abgasfeuchte		[Vol-%] (i.B.)	16,29	15,55
Abgasgeschwindigkeit		[m/s] (i.B.)	9,86	9,99
Abgasvolumenstrom		[m³/h] (i.N.)	48.540	48.540
Gasanalyse	O_2	[Vol-%] (tr.)	7,6	7,0
	CO_2	[Vol-%] (tr.)	11,2	12,2
	CO	[Vol-%] (tr.)	0,1	0,1

Tabelle A.11: Aufgenommene Randbedingungen für die gravimetrischen Staubmessungen am Kesselende in der Sonderabfallverbrennungsanlage.

Parameter		Einheit	Versuchszeitraum	
			Referenz	Zugabe von CF
Abgastemperatur		[°C]	264	280
Abgasfeuchte		[Vol-%] (i.B.)	22,44	29,75
Abgasgeschwindigkeit		[m/s] (i.B.)	3,71	3,6
Gasanalyse	O_2	[Vol-%] (tr.)	8	8
	CO_2	[Vol-%] (tr.)	10	10
	CO	[Vol-%] (tr.)	0,3	0,3

Tabelle A.12: Aufgenommene Randbedingungen für die gravimetrischen Staubmessungen nach Wärmetauscherturm an der Zementofenanlage während der Versuchskampagne mit Einsatz von CF Fluff über den Ofenbrenner.

Parameter		Einheit	Versuchszeitraum	
			Referenz	Zugabe von CF
Abgastemperatur		[°C]	240	240
Abgasfeuchte		[Vol-%] (i.B.)	14,9	14,7
Abgasvolumenstrom		[m³/h] (B., f.)	203.042	193.746
		[m³/h] (N., f.)	98.986	100.154
		[m³/h] (N.,tr.)	84.233	85.447
Gasanalyse	O_2	[Vol-%] (tr.)	7,0	5,5
	CO_2	[Vol-%] (tr.)	24,2	25,3
	CO	[Vol-%] (tr.)	<0,01	<0,01

Tabelle A.13: Aufgenommene Randbedingungen für die gravimetrischen Staubmessungen nach Heißgasfilter während der Versuchskampagne im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid.

Parameter		Einheit	Versuchszeitraum							
			Referenz		1 Mg CF/d			2,3 Mg CF/d		
			14.05.2019	15.05.2019	16.05.2019	21.05.2019	22.05.2019	27.05.2019	28.05.2019	29.05.2019
Temperatur		[°C]	142	156	153	191	196	185	188	174
Feuchte		[Vol-%])	2	2	2	2	2	2	2	2
Geschwindigkeit		[m/s] (i.B.)	4,9	5,3	5,1	5,8	5,8	6,4	6,6	6,6
Gas	CO	[Vol-%] (i.N., tr.)	69%	70%	69%	68%	66%	68%	66%	58%
	H_2	[Vol-%] (i.N., tr.)	23%	22%	23%	22%	23%	23%	23%	20%
	CO_2	[Vol-%] (i.N., tr.)	1%	1%	1%	2%	3%	2%	1%	3%
	O_2	[Vol-%] (i.N., tr.)	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%

A.10 Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen bei der Herstellung von Calciumcarbid

Tabelle A.14: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen nach Heißgasfilter im Carbidofengas.

VZ	Datum	Uhrzeit	Staubkonzentration mit Behandlung bei 180 °C		Staubkonzentration mit Behandlung bei 450 °C	
			Einzelwert [mg/m³ (i.N., tr.)]	Mittelwert [mg/m³ (i.N., tr.)]	Einzelwert [mg/m³ (i.N., tr.)]	Mittelwert [mg/m³ (i.N., tr.)]
Referenz	14.05.2019	16:00	8,6	46,8	6,0	6,7
	14.05.2019	18:30	7,4		0,2	
	15.05.2019	11:41	91,9		5,1	
	16.05.2019	10:48	44,5		(-)	
	16.05.2019	12:23	81,5		15,4	
Zugabe von 1 Mg CF/d	21.05.2019	14:45	81,4	161,6	7,1	19,6
	21.05.2019	17:08	115,0		9,7	
	21.05.2019	18:24	224,6		29,3	
	21.05.2019	19:46	158,0		(-)	
	22.05.2019	10:11	239,6		(-)	
	22.05.2019	11:03	177,0		12,0	
	22.05.2019	13:45	139,6		(-)	
	22.05.2019	14:43	157,2		12,3	
	22.05.2019	15:59	133,7		27,0	
	22.05.2019	16:52	148,0		33,1	
	23.05.2019	9:22	156,7		25,9	
	23.05.2019	10:24	208,2		(-)	
Zugabe von 2,3 Mg CF/d	27.05.2019	11:10	41,0	107,2	3,0	11,9
	27.05.2019	12:04	133,9		9,6	
	27.05.2019	15:01	74,3		6,3	
	27.05.2019	15:56	128,7		12,7	
	27.05.2019	16:43	166,5		28,8	
	27.05.2019	17:40	61,9		(-)	
	28.05.2019	9:40	90,3		12,2	
	28.05.2019	10:25	102,3		9,7	
	28.05.2019	11:23	53,5		7,2	
	28.05.2019	15:32	100,6		6,7	
	29.05.2019	9:41	148,9		18,9	
	29.05.2019	10:28	183,9		15,9	

Tabelle A.15: Ergebnisse der gravimetrischen Staubmessungen vor Gewebefilter in der Schwadenabluft.

Versuchszeitraum	Datum	Uhrzeit	Staubkonzentration Einzelwert [mg/m³ (i.N., tr.)]	Staubkonzentration Mittelwert [mg/m³ (i.N., tr.)]
Referenz	14.05.2019	11:01	654,6	487
	14.05.2019	13:36	312,8	
	14.05.2019	16:18	363,3	
	15.05.2019	9:34	383,6	
	15.05.2019	11:52	356,7	
	15.05.2019	14:20	433,3	
	15.05.2019	16:24	549,6	
	20.05.2019	15:42	838,6	
Zugabe von 1 Mg CF/d	21.05.2019	11:30	760,9	671
	21.05.2019	14:05	612,1	
	21.05.2019	16:47	1012,6	
	22.05.2019	9:25	634,9	
	22.05.2019	12:07	647,7	
	22.05.2019	15:50	667,1	
	22.05.2019	17:50	311,8	
	23.05.2019	8:44	562,6	
	23.05.2019	10:53	831,3	
Zugabe von 2,3 Mg CF/d	27.05.2019	9:43	385,8	353
	27.05.2019	12:00	353,9	
	27.05.2019	14:20	316,1	
	27.05.2019	16:25	285,7	
	28.05.2019	9:32	461,2	
	28.05.2019	11:37	298,3	
	28.05.2019	13:47	537,0	
	28.05.2019	16:14	183,0	

A.11 Berechnung des Energiebedarfs des Klinkers

Tabelle A.16: Energiebedarf für die Klinkerproduktion in den beiden Versuchszeiträumen *Referenz* und *Zugabe von CF*.

Material	Heizwert	Referenz			Zugabe von CF		
	MJ/kg	kg/h	MJ/h	$MJ/Mg_{Klinker}$	kg/h	MJ/h	$MJ/Mg_{Klinker}$
Kohle	22	2566,0	56.452	1004,4	3710,3	81.626	1456,9
Reifen	28,2	1921,5	54.186	964,1	1975,1	55.698	994,1
Fluff	24	1915,0	45.961	817,8	661,7	15.881	283,4
CF-Fluff	11,55	0,0	0	0,0	552,1	6.377	113,8
Tiermehl	18,5	318,0	5.882	104,7	497,6	9.206	164,3
PU-Mehl	25,8	1399,3	36.102	642,4	1399,1	36.098	644,3
Schweröl	39,5	0,0	0	0,0	73,4	2.901	51,8
Gesamt		8119,8	198.584	3533,4	8869,4	207.787	3708,6
Klinkerproduktion [Mg/h]		56,20			56,03		
Energiebedarf [kJ/kg]		3533,4			3708,6		

A.12 Massenbilanzen der großtechnischen Versuche

Siedlungsabfallverbrennungsanlage

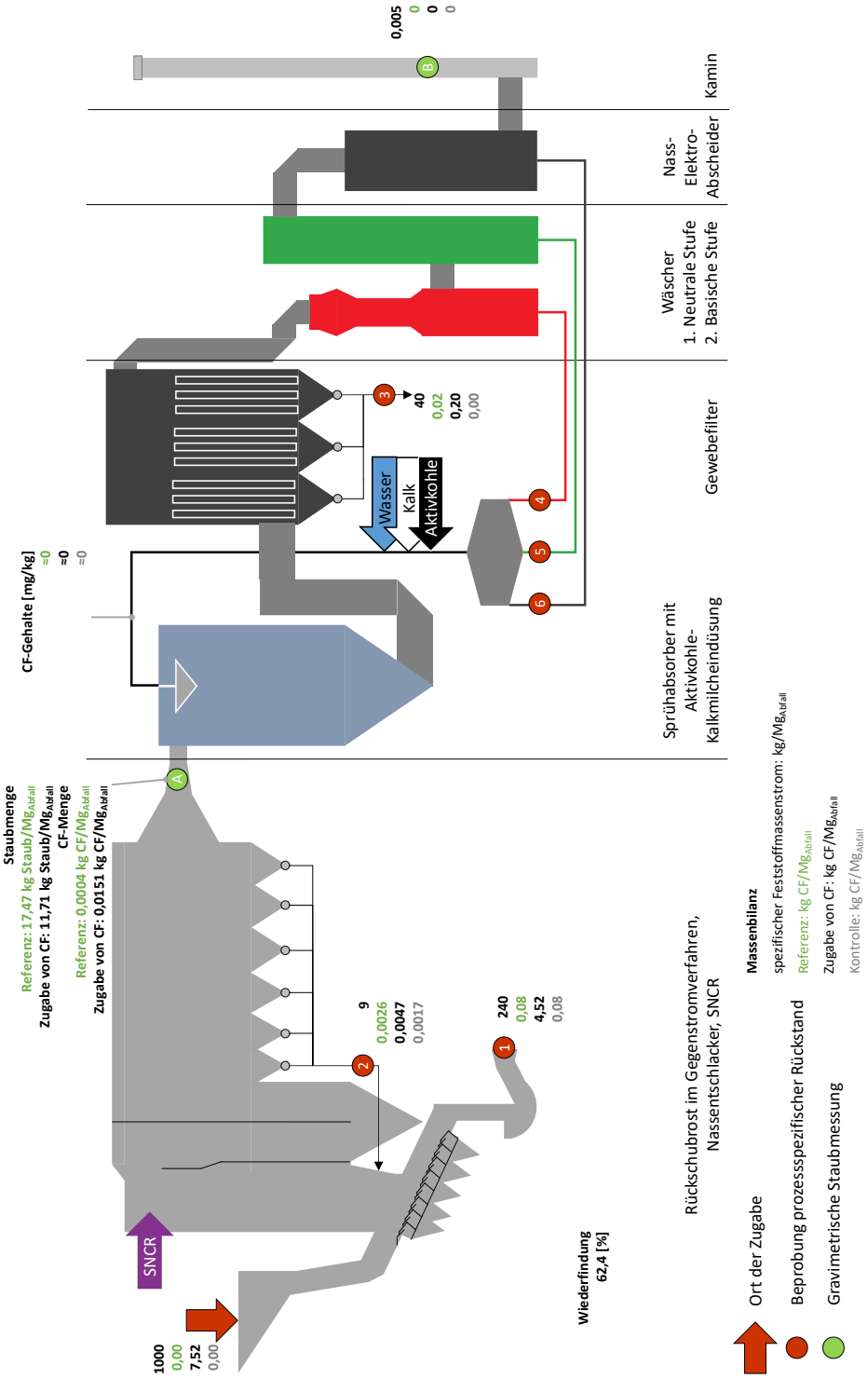


Abbildung A. 5: Massenbilanzen der festen prozessspezifischen Rückstände und der enthaltenen Carbonfasern für die drei Versuchszeiträume in der Siedlungsabfallverbrennung sowie die resultierende Staubmengen am Kesselende und deren CF-Gehalt und CF-Gehalt der Waschwässer bzw. des Rückstands des Nasselektroabscheiders.

Sonderabfallverbrennungsanlage

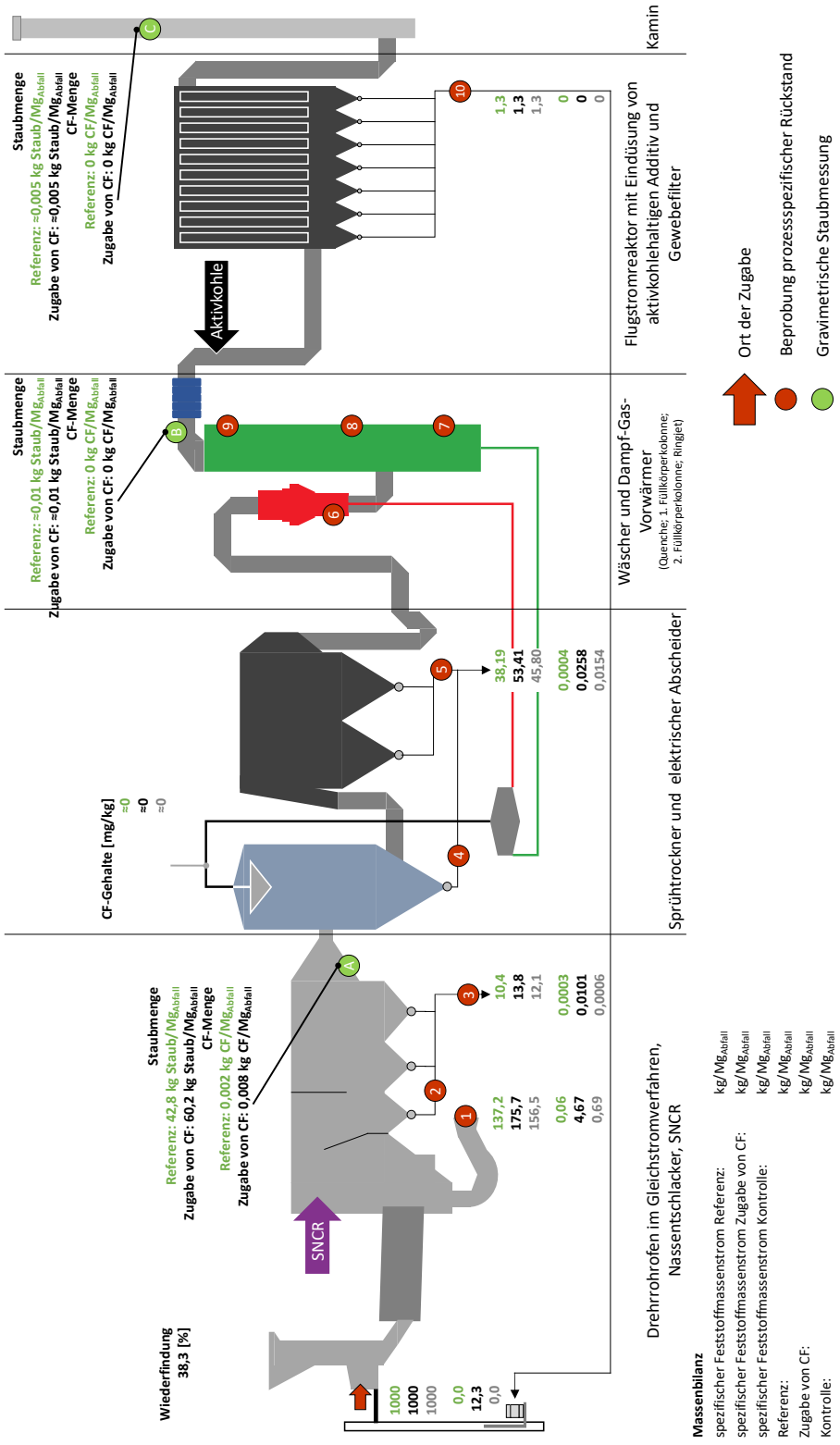


Abbildung A. 6: Massenbilanz der festen prozessspezifischen Rückstände und der enthaltenen Carbonfasern für die drei Versuchszeiträume sowie die resultierende Staubmenge am Kesselende, nach Wäscher, am Kamin und deren CF-Gehalt und CF-Gehalt der Waschwässer für die Versuchskampagne Sonderabfallverbrennungsanlage.

Zementofenanlage

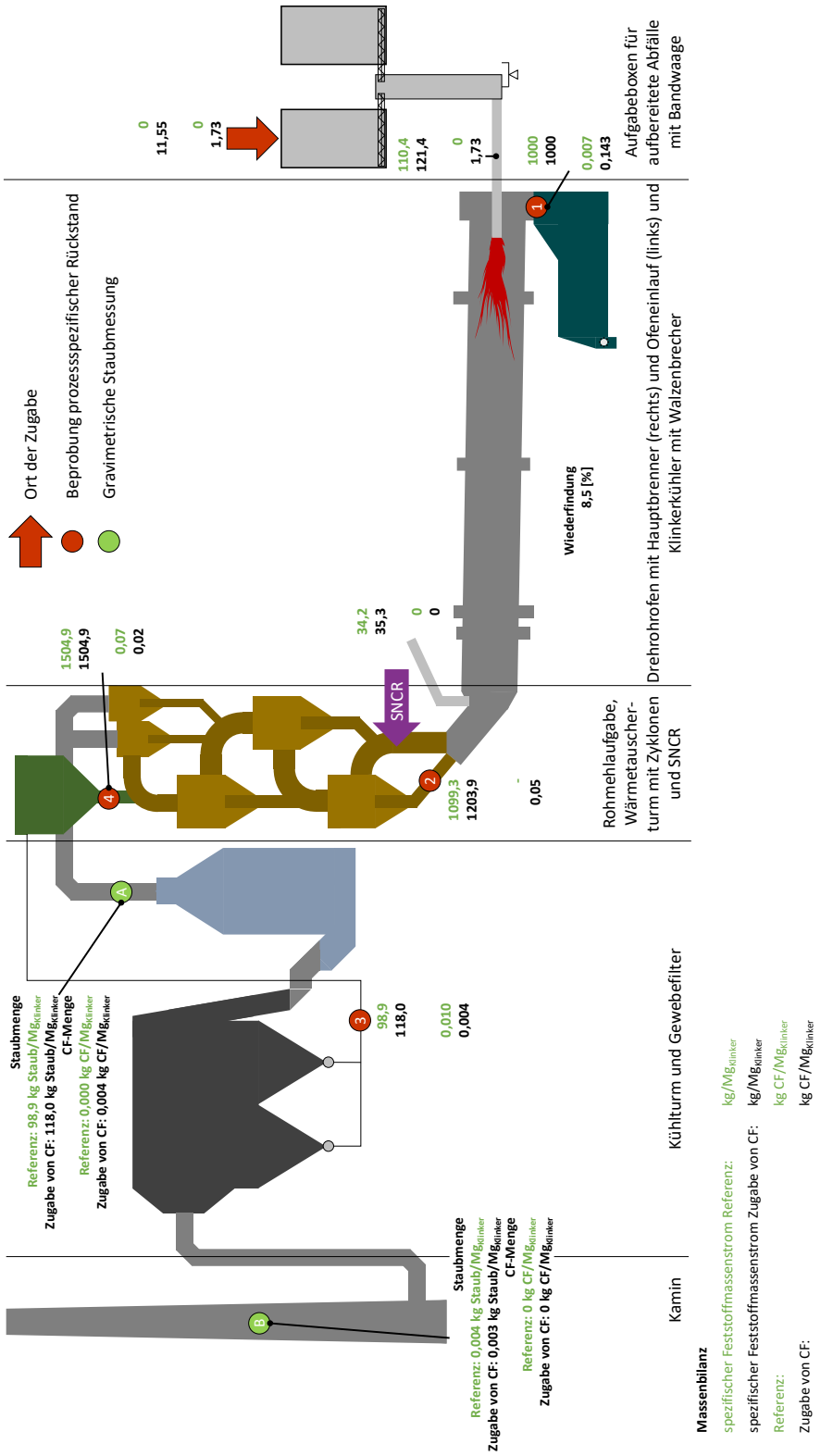


Abbildung A. 7: Massenbilanzen des festen prozessspezifischen Rückstands bzw. Produkts und der enthaltenen Carbonfasern für die beiden Versuchszeiträume *Referenz* und *Zugabe von CF* sowie die ermittelte Staubmengen nach WT-Turm und am Kamin und deren CF-Gehalt für die Versuchskampagne Zementofenanlage.

Niederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung

Tabelle A.17: Übersicht zu den eingesetzten und produzierten Strömen während der beiden Versuchszeiträume mit *Zugabe von CF* und weiteren Kenngrößen.

Parameter		Einheit	Zugabe von 1 Mg CF/d					Zugabe von 2,3 Mg CF/d		
			Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 4	Tag 5	Tag 1	Tag 2	Tag 3
Weißstoff		Mg/d	226	218	225	231	224	216	193	227
Schwarzstoff		Mg/d	144	140	143	148	143	137	121	143
CFK-Pellets		Mg/d	4,5	4,3	4,5	4,6	4,4	10,2	9	10,7
Calciumcarbid		Mg/d	252	239	243	244	245	240	214	250
Carbid-ofengas	Volumen	Tsd. m³/d (i.N.)	134,4	133,7	134,4	133,4	134,3	142,9	136,5	144,0
	H_2	Vol.-%	22,0	22,5	22,9	23,1	22,9	23,2	23,6	22,6
	CO	Vol.-%	67,5	67,3	67,2	67,3	67,3	66,1	63,2	66,4
	CO_2	Vol.-%	2,3	2,4	2,5	2,2	2,3	2,1	1,9	1,7
	Massen	Mg/d	122,3	121,7	122,3	120,9	121,7	127,1	115,9	127,4
UVO-Staub		Mg/d	8,8	9,8	9,5	9,5	10,3	8,0	9,7	9,5
Kalkkompaktat		Mg/d	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Weitere Kenngrößen										
Calciumcarbid/CO		-	2,11	2,01	2,03	2,07	2,06	1,93	1,89	2,01
Ofenstillstand		min/d	0	15	0	21	3	22	151	0

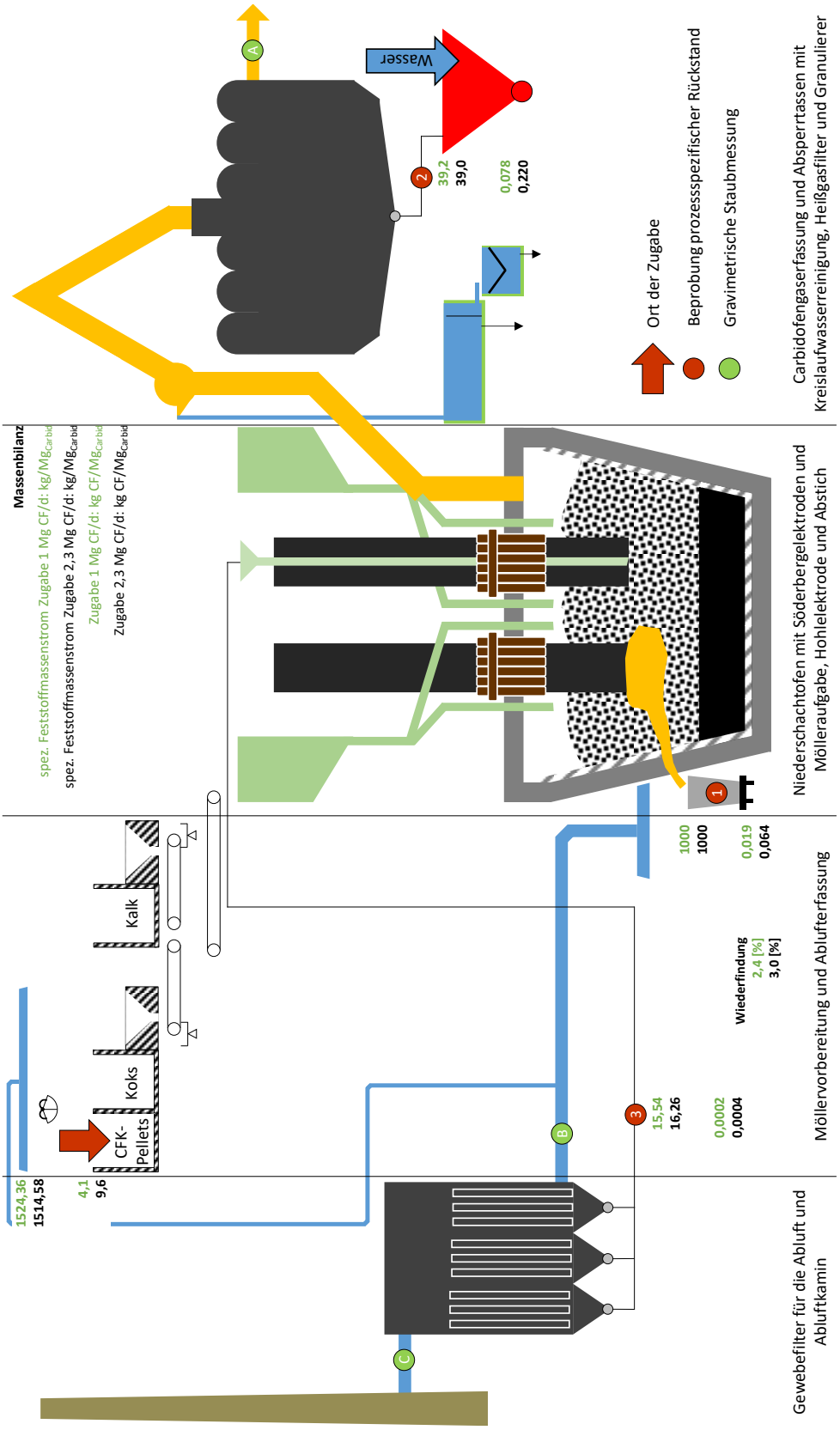


Abbildung A. 8: Massenbilanzen des festen prozessspezifischen Rückstands bzw. Produkts und der enthaltenen Carbonfasern für die zwei Versuchszeiträume mit Zugabe von CF für die Versuchskampagne im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid.

A.13 Faseranalytik Siedlungsabfallverbrennungsanlage

Tabelle A.18: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände, der entstehenden Abwässer und der gravimetrischen Staubmessungen für die Versuchskampagne in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage.

Art des Stoffs	Stoff	Korn-fraktion	Referenz		Zugabe von CF		Kontrolle	
		mm	mg/kg	n	mg/kg	n	mg/kg	n
Feste Rückstände	Rostasche	< 0,1	10.698	34	18.269	71	11.066	49
		0,1-1	47	23	1.892	249	64	29
		1-30	1	-	6.472	-	3	-
		>30	0	-	88.778	-	0	-
		Gesamt	326	-	18.832	-	314	-
	Kesselasche	< 0,1	724	5	1.932	11	625	7
		0,1-1	81	14	216	110	92	17
		> 1	0	-	59	-	1	-
		Gesamt	287	-	523	-	189	-
	Gewebefilter-rückstand	< 0,1	1.634	2	10.088	25	206	3
		0,1-1	118	42	3.679	292	93	38
		> 1	0	-	159.443	-	6.904	-
		Gesamt	493	-	4.932	-	117	-
Wässer	Saure Stufe	Gesamt	4	10	7	100		
	Basische Stufe	Gesamt	0	0	0	0		
	NEA	Gesamt	0	0	3	2		
Staubmessung	Kesselende	Gesamt	47	39	1.327	763	-	-
	Kamin	Gesamt	0	0	0	0	-	-

Anmerkungen:
Bei Angaben von „-“ wurde eine gravimetrische Bestimmung der Faser durchgeführt und es ist keine Angabe einer Anzahl an Fasern möglich.

Tabelle A.19: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von WHO-CF für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände, der entstehenden Abwässer und der gravimetrischen Staubmessungen für die Versuchskampagne in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage.

Art des Stoffs	Stoff	Korn-fraktion	Referenz		Zugabe von CF		Kontrolle	
		mm	mg/kg	n	mg/kg	n	mg/kg	n
Feste Rückstände	Rostasche	< 0,1	21	5	164	27	19	12
		0,1-1	0,1	1	0	0	0,5	1
		1-30	0	-	0	-	0	-
		>30	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	0,6	-	1,5	-	0,6	-
	Kesselasche	< 0,1	3	2	30	8	4	4
		0,1-1	0	0	0,3	1	0	0
		> 1	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	1	-	6	-	0,7	-
	Gewebefilter-rückstand	< 0,1	0	0	28	4	2	3
		0,1-1	0,5	1	6	5	0,3	2
		> 1	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	0,4	-	10	-	0,6	-
Wässer	Saure Stufe	Gesamt	0,01	1	0,2	9		
	Basische Stufe	Gesamt	0	0	0	0		
	NEA	Gesamt	0	0	1,4	1		
Staubmessung	Kesselende	Gesamt	0,1	2	23	79	-	-
	Kamin	Gesamt	0	0	0	0	-	-

Anmerkungen:
Bei Angaben von 0 wurde eine Faseranalytik durchgeführt und es wurden keine WHO-CF gefunden. Bei Angabe eines „-“ wurde keine Faseranalytik durchgeführt.

Tabelle A.20: Ergebnisse der einzelnen Faseranalytik für für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände, der entstehenden Abwässer und der gravimetrischen Stäube für die Versuchskampagne in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage.

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probename	Faser vermessen		wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Betrachtete Menge		Fasermassenkonzentration	
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO				Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
Rostasche	0,1 - 1 mm	Referenz	#1f	1	0	5306,809726	103	2,263566	10		8	0
			#2	13	1	5306,809726	102	2,263566	27,8		107	0
			#3	5	0	5306,809726	104	2,263566	28		13	0
			#4	4	0	5306,809726	102	2,263566	28		36	0
			Gesamt	23	1						47	0
		Zugabe von CF	#1f	20	0	5306,809726	104	2,263566	10		932	0
			#2	81	0	5306,809726	51	2,263566	27,9		3.235	0
			#3	76	0	5306,809726	49	2,263566	28		1.191	0
			#4	72	0	5306,809726	57	2,263566	28		1.922	0
			Gesamt	249	0						1.892	0
		Kontrolle	#1f	4	0	5306,809726	104	2,263566	10		92	0
			#2	3	0	5306,809726	102	2,263566	28,5		15	0
			#3	13	1	5306,809726	101	2,263566	28		100	2
			#4	9	0	5306,809726	102	2,263566	28		66	0
			Gesamt	29	1						64	0
	< 0,1 mm	Referenz	#1f	13	1	103	5	55 mL	5 mg / 250 mL		11.800	2
			#2	3	2	105	5	55 mL	5 mg / 250 mL		756	15
			#3	18	2	103	5	55 mL	5 mg / 250 mL		19.732	47
			Gesamt	34	5			5 mL	5 mg / 250 mL		10.698	21
		Zugabe von CF	#1f	1	3	105	5	55 mL	5 mg / 250 mL		20	19
			#2	4	9	103	5	55 mL	5 mg / 250 mL		14.724	190
			#3	26	2	103	5	55 mL	5 mg / 250 mL		41.526	11
			#4	20	9	107	5	55 mL	5 mg / 250 mL		19.462	575

Tabelle A.20: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probename	Faser vermessen		wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Betrachtete Menge		Fasermassenkonzentration	
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO				Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
			#5f	20	4	103	5	5	5 mL	5 mg / 250 mL	13.333	31
			Gesamt	71	27				5 mL	5 mg / 250 mL	18.269	164
		Kontrolle	#1f	14	7	108	5	5	5 mL	5 mg / 250 mL	7.041	34
			#2	21	2	108	5	5	5 mL	5 mg / 250 mL	15.677	8
			#3	14	3	106	5	5	5 mL	5 mg / 250 mL	5.234	8
			Gesamt	49	12				5 mL	5 mg / 250 mL	11.066	19
Kesselasche	0,1 - 1 mm	Referenz	#1f	2	0	5306,809726	103	2,263566	10		11	0
			#2	7	0	5306,809726	105	2,263566	50,1		42	0
			#3	5	0	5306,809726	102	2,263566	28		178	0
			Gesamt	14	0						81	0
		Zugabe von CF	#1f	1	0	5306,809726	103	2,263566	2		80	0
			#2	60	1	5306,809726	101	2,263566	51		272	1
			#3	49	0	5306,809726	101	2,263566	50		165	0
			Gesamt	110	1						216	0
		Kontrolle	#1f	8	0	5306,809726	105	2,263566	28		43	0
			#2	6	0	5306,809726	104	2,263566	28		43	0
			#3	3	0	5306,809726	103	2,263566	28		191	0
			Gesamt	17	0						92	0
	< 0,1 mm	Referenz	#1f	5	2	104	10	5	10 mL	5 mg / 250 mL	724	3
		CFK	#1	11	8	106	10	5	10 mL	5 mg / 250 mL	1.931	30
		Kontrolle	#1	7	4	109	10	5	10 mL	5 mg / 250 mL	625	4
	0,1 - 1 mm	Referenz	#1f	15	1	5306,809726	101	2,263566	28		108	2

Tabelle A.20: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probename	Faser vermessen		wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Betrachtete Menge		Fasermassenkonzentration	
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO				Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
Gewebe-filterstaub			#2	16	0	5306,809726	104	2,263566	28		175	0
			#3	11	0	5306,809726	102	2,263566	28		71	0
			Gesamt	42	1						118	1
		Zugabe von CF	#1f	92	1	5306,809726	46	2,263566	28		2.227	1
			#2	94	3	5306,809726	28	2,263566	28		3.178	16
			#3	99	1	5306,809726	23	2,263566	28		3.466	2
			#4	99	1	5306,809726	23	2,263566	28		2.676	2
			Gesamt	292	5						2.773	5
		Kontrolle	#1f	11	1	5306,809726	107	2,263566	28		111	1
			#2	17	1	5306,809726	103	2,263566	28		77	0
			#3	10	0	5306,809726	103	2,263566	28		91	0
			Gesamt	38	2						93	0
		Dezember	#1f	12	1	5306,809726	101	2,263566	28		29	0
			#2	10	1	5306,809726	106	2,263566	28		92	1
			#3	14	0	5306,809726	101	2,263566	28		106	0
			Gesamt	36	2						76	0
	< 0,1 mm	Referenz	#1f	2	0	105	10	5	10 mL	5 mg / 250 mL	1.634	0
		CFK	#1	25	4	106	10	5	10 mL	5 mg / 250 mL	10.088	28
		Kontrolle	#1	3	3	108	10	5	10 mL	5 mg / 250 mL	206	2
Staub Kesselende	gesamt	Referenz	#1f	4	1	5306,809726	103	2,263566	25		43	0
			#2	3	0	5306,809726	103	2,263566	31,4		20	0
			#3	5	0	5306,809726	103	2,263566	23,7		22	0

Tabelle A.20: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probename	Faser vermessen		wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Betrachtete Menge		Fasermassenkonzentration	
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO				Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
			#4	7	0	5306,809726	110	2,263566	44,7		26	0
			#5f	16	1	5306,809726	101	2,263566	34,9		122	1
			#6	4	0	5306,809726	102	2,263566	34,82		46	0
			Summe	39	2						47	0
		Zugabe von CF	#1f	89	4	5306,809726	55	2,263566	25,8		1.326	12
			#2	247	34	5306,809726	20	2,263566	33,4		3.551	114
			#3	84	5	5306,809726	34	2,263566	28,7		3.057	14
			#4	93	2	5306,809726	100	2,263566	32,01		654	0
			#5f	149	21	5306,809726	23	2,263566	34,78		2.078	103
			#6	101	13	5306,809726	67	2,263566	34,82		632	11
			Summe	763	79						1.327	23
Wäscher-wasser Sauer	gesamt	Referenz	#1	10	1	5306,809726	109	2,263566	7000		4	0
		Zugabe von CF	#1f	100	9	5306,809726	20	2,263566	9100		7	0
		Zugabe von CF	#2	101	6	5306,809726	56	2,263566	4,4		4.421	36
Wäscher-wasser basisch	gesamt	Referenz	#1	0	0	5306,809726	102	2,263566	5400		0	0
		Zugabe von CF	#1	0	0	5306,809726	102	2,263566	3100		0	0
Nass-elektro-abscheider	gesamt	Referenz	#1	0	0	5306,809726	110	2,263566	8,433333333		0	0
		Zugabe von CF	#1f	1	1	5306,809726	101	2,263566	4,11		3	3
			#2	1	0	5306,809726	103	2,263566	4,73		4	0

A.14 Faseranalytik Sonderabfallverbrennungsanlage

Tabelle A.21: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände, der entstehenden Abwässer und der gravimetrischen Staubmessungen für die drei untersuchten Versuchszeiträume für die Versuchskampagne Sonderabfallverbrennungsanlage.

Art des Stoffs	Stoff	Korn-fraktion	Referenz		Zugabe von CF		Kontrolle	
		mm	mg/kg	n	mg/kg	n	mg/kg	n
Feste Rückstände	Schlacke	< 0,1	21.985	49	89.592	98	54.515	46
		0,1-1	33	14	3.007	279	122	36
		1-30	0	-	11.041	-	1.314	-
		>30	0	-	68.684	-	0	-
		Gesamt	472	-	26.581	-	4.430	-
	Kesselasche 1. Zug	< 0,1	145	6	2.873	16	436	7
		0,1-1	7	8	87	83	103	12
		> 1	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	15	-	170	-	42	-
	Kesselasche 2./3. Zug	< 0,1	102	5	534	6	105	6
		0,1-1	23	4	1.219	203	28,6	10
		> 1	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	34	-	1.104	-	38	-
	E-Abscheider-reststoff	< 0,1	9	7	3.930	26	2.775	10
		0,1-1	10	5	338	185	208	120
		> 1	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	10	-	483	-	336	-
Wässer	Quenche	Gesamt			304	14		
	1. FK-Kolonne	Gesamt	0	0	0	8		
	2. FK-Kolonne		0	0	0	0		
	Ringjet	Gesamt	119	3	0	0		
Staubmessung	Kesselende	Gesamt	49	7	134	151	-	-
	Kamin	Gesamt	0	0	0	0	-	-

Anmerkungen:
Bei Angaben von „-“ wurde eine gravimetrische Bestimmung der Faser durchgeführt und es ist keine Angabe einer Anzahl an Fasern möglich.

Tabelle A.22: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von WHO-CF für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände, der entstehenden Abwässer und der gravimetrischen Staubmessungen für die Versuchskampagne in der Sonderabfallverbrennungsanlage.

Art des Stoffs	Stoff	Korn-fraktion	Referenz		Zugabe von CF		Kontrolle	
		mm	mg/kg	n	mg/kg	n	mg/kg	n
Feste Rückstände	Schlacke	< 0,1	71	22	64	10	81	14
		0,1-1	0	0	1	3	0,1	1
		1-30	0	-	0	-	0	-
		>30	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	1,5	-	5	-	5	-
	Kesselasche 1. Zug	< 0,1	4	3	11	5	14	3
		0,1-1	0	0	0,1	1	0	0
		> 1	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	0,3	-	0,6	-	0,5	-
	Kesselasche 2./3. Zug	< 0,1	0,8	2	0,6	1	2	3
		0,1-1	0	0	1	2	0,2	1
		> 1	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	0,1	-	0,8	-	0,4	-
	E-Abscheider-reststoff	< 0,1	9	7	24	10	6,8	4
		0,1-1	0	0	0,1	1	0,2	2
		> 1	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	0,6	-	1	-	0,5	-
Wässer	Quenche	Gesamt	0	-	0	-	0	-
	1. FK-Kolonne	Gesamt	0	-	0	-	0	-
	2. FK-Kolonne	Gesamt	0	-	0	-	0	-
	Ringjet	Gesamt	0	-	0	-	0	-
Staubmessung	Kesselende	Gesamt	0	0	0	0	0	0
	Kamin	Gesamt	0	0	0	0	0	0

Anmerkungen:
Bei Angaben von 0 wurde eine Faseranalytik durchgeführt und es wurden keine WHO-CF gefunden. Bei Angabe eines „-“ wurde keine Faseranalytik durchgeführt.

Tabelle A.23: **Ergebnisse der einzelnen Faseranalytik für für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände und der gravimetrischen Stäube für die Versuchskampagne in der Sonderabfallverbrennungsanlage.**

				Faser vermessen		wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Betrachtete Menge		Fasermassenkonzentration	
Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probename	Anzahl CF	Anzahl CF WHO				Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
Schlacke	0,1 - 1 mm	Referenz	#1f	4	0	5306,809726	102	2,263566	0,0870141360		253	0
			#2	5	0	5306,809726	104	2,263566	1,2243400800		21	0
			#3	2	0	5306,809726	104	2,263566	0,4436014780		12	0
			#4	3	0	5306,809726	102	2,263566	0,4350706810		44	0
			Summe	14	0					**MW**	33	0
		Zugabe von CF	#1f	46	3	5306,809726	106	2,263566	0,0904264550		6.178	8
			#2	87	0	5306,809726	29	2,263566	0,3463503851		2.185	0
			#3	78	0	5306,809726	64	2,263566	0,2729855251		2.414	0
			#4	68	0	5306,809726	45	2,263566	0,1919429471		3.841	0
			Summe	279	3					**MW**	3.007	1
		Kontrolle	#1f	10	1	5306,809726	103	2,263566	0,0878672160		392	2
			#2	17	0	5306,809726	103	2,263566	1,2301410230		114	0
			#3	9	0	5306,809726	103	2,263566	0,4393360800		91	0
			Summe	36	1					**MW**	122	0
	< 0,1 mm		#1f	8	0	226,53125	104	0,29527105		1250 ml, 5 mg	33.486	0
			#2	8	8	226,53125	104	0,29527105		1250 ml, 5 mg	154	154
			#3	8	8	226,53125	108	0,29527105		1250 ml, 5 mg	150	150
			#4	21	3	226,53125	111	0,29527105		1250 ml, 5 mg	68.579	35
			#5f	4	3	226,53125	107	0,29527105		1250 ml, 5 mg	5.728	16
		Referenz	**Summe**	49	22					**Summe**	21.985	71
			#1f	5	0	226,53125	106	0,29527105		1250 ml, 5 mg	8.718	0
			#2	14	2	226,53125	112	0,29527105		1250 ml, 5 mg	54.004	52
		Zugabe von CF	#3	30	1	226,53125	105	0,29527105		1250 ml, 5 mg	135.867	22

Tabelle A.23: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probename	Faser vermessen		wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Betrachtete Menge		Fasermassenkonzentration	
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO				Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
			#4	49	7	226,53125	110	0,29527105	1	250 ml, 5 mg	159.587	176
			Summe	98	10					**Summe**	89.592	64
			#1f	29	4	226,53125	103	0,29527105	1	250 ml, 5 mg	130.887	81
			#2	13	7	226,53125	107	0,29527105	1	250 ml, 5 mg	34.124	130
			#3	4	3	226,53125	110	0,29527105	1	250 ml, 5 mg	2.838	33
		Kontrolle	**Summe**	46	14					**Summe**	54.515	81
Kesselasche 1. Zug	0,1-1 mm	Referenz	#1f	1	0	5306,809726	105	2,263566	0,089573375	0	7	0
			#2	0	0	5306,809726	104	2,263566	2,288983628	0	0	0
			#3	7	0	5306,809726	101	2,263566	2,154026409	0	13	0
			Summe	8	0					**MW**	6	0
		Zugabe von CF	#1f	9	0	5306,809726	103	2,263566	0,087867216	0	687	0
			#2	43	0	5306,809726	102	2,263566	2,210159058	0	101	0
			#3	31	1	5306,809726	104	2,263566	2,218007392	0	50	0
			Summe	83	1					**MW**	87	0
		Kontrolle	#1f	2	0	5306,809726	103	2,263566	0,087867216	0	110	0
			#2	7	0	5306,809726	102	2,263566	2,188405524	0	198	0
			#3	3	0	5306,809726	102	2,263566	2,188405524	0	7	0
			Summe	12	0					**MW**	103	0
	< 0,1 mm	Referenz	#1f	6	3	226,53125	103	0,29527105	10	250 ml, 5 mg	145	4
		Zugabe von CF	#1	16	5	226,53125	106	0,29527105	10	250 ml, 5 mg	2.873	11
		Kontrolle	#1	7	3	226,53125	106	0,29527105	10	250 ml, 5 mg	436	14
Kesselasche 2./3. Zug	0,1-1 mm	Referenz	#1f	1	0	5306,809726	101	2,263566	0,430805282	0	161	0
			#2	1	0	5306,809726	101	2,263566	2,149718357	0	7	0

Tabelle A.23: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probename	Faser vermessen: Anzahl CF [-]	Faser vermessen: Anzahl CF WHO [-]	wirksame Filterfläche [mm²]	Anzahl Bildausschnitte [-]	Fläche Bildausschnitt [mm²]	Betrachtete Menge: Probenmenge o. Volumen Suspension [mg / mL]	Betrachtete Menge: Konzentration Suspension	Fasermassenkonzentration: CF gesamt [mg/kg]	Fasermassenkonzentration: WHO CF [mg/kg]
			#3	2	0	5306,809726	105	2,263566	2,239334386	0	12	0
			Summe	4	0					**MW**	23	0
		Zugabe von CF	#1f	8	0	5306,809726	103	2,263566	0,087867216	0	461	0
			#2	96	1	5306,809726	26	2,263566	0,548956829	2	1.651	0
			#3	99	1	5306,809726	24	2,263566	0,51184786	2	885	2
			Summe	203	2					**MW**	1.219	1
		Kontrole	#1f	2	1	5306,809726	103	2,263566	0,087867216	0	51	9
			#2	0	0	5306,809726	101	2,263566	2,222955254	0	0	0
			#3	8	0	5306,809726	104	2,263566	2,218007392	0	56	0
			Summe	10	1					**MW**	29	0
	< 0,1 mm	Referenz	#1f	5	2	226,53125	119	0,29527105	10	250 ml, 5 mg	102	1
		Zugabe von CF	#1	6	1	226,53125	103	0,29527105	10	250 ml, 5 mg	534	1
		Kontrolle	#1	6	3	226,53125	104	0,29527105	10	250 ml, 5 mg	105	2
Elektro-abscheider-reststoff	0,1-1 mm	Referenz	#1f	1	0	5306,809726	107	2,263566	0,091279535	0	82	0
			#2	2	0	5306,809726	101	2,263566	2,166950568	0	14	0
			#3	2	0	5306,809726	102	2,263566	2,175353404	0	3	0
			Summe	5	0					**MW**	10	0
		Zugabe von CF	#1f	6	0	5306,809726	101	2,263566	0,086161056	0	769	0
			#2	91	0	5306,809726	101	2,263566	2,149718357	0	311	0
			#3	88	1	5306,809726	68	2,263566	1,450235602	1	353	0
			Summe	185	1					**MW**	338	0
		Kontrolle	#1f	14	1	5306,809726	106	2,263566	0,090426455	0	1.069	7
			#2	57	1	5306,809726	101	2,263566	2,145410304	0	167	0

Tabelle A.23: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probename	Faser vermessen		wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Betrachtete Menge		Fasermassenkonzentration	
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO				Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
			#3	49	0	5306,809726	101	2,263566	2,154026409	0	212	0
			Summe	120	2					**MW**	208	0
	< 0,1 mm	Referenz	#1f	7	7	226,53125	106	0,29527105	10	250 ml, 5 mg	9	9
		Zugabe von CF	#1	26	10	226,53125	118	0,29527105	10	250 ml, 5 mg	3.930	24
		Kontrolle	#1	10	4	226,53125	103	0,29527105	10	250 ml, 5 mg	2.775	7
Staub Kesselende	gesamt	Referenz	#1f	0	0	5306,80973	112	2,263566	1,55738242		0	0
			#2	1	0	5306,80973	101	2,263566	2,08078951		1	0
			#3	0	0	5306,80973	107	2,263566	1,55631607		0	0
			#4	4	0	5306,80973	103	2,263566	0,58958902		428	0
			#5f	1	0	5306,80973	103	2,263566	0,92963514		3	0
			#6	1	0	5306,80973	103	2,263566	0,45075882		205	0
			Summe	7	0						49	0
		Zugabe von CF	#1f	27	0	5306,80973	102	2,263566	2,33632956		53	0
			#2	83	0	5306,80973	33	2,263566	0,86143995		462	0
			#3	21	0	5306,80973	101	2,263566	2,22295525		47	0
			#4	4	0	5306,80973	104	2,263566	0,29055897		37	0
			#5f	14	0	5306,80973	104	2,263566	0,35443758		495	0
			#6	2	0	5306,80973	101	2,263566	0,19817043		132	0
			Summe	151	0						134	0
Quenche	Gesamt	Zugabe von CF	#1f	14	0	5306,80973	103	2,263566	0,43933608		304	0
1. Füllkörper	Gesamt	Referenz	#1	0	0	5306,80973	104	2,263566	448,037493		0	0
		Zugabe von CF	#1	3	0	5306,80973	103	2,263566	7112,85113		0	0
			#2	5	0	5306,80973	103	2,263566	0,16255435		572	0

Tabelle A.23: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probename	Faser vermessen		wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Betrachtete Menge		Fasermassenkonzentration	
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO				Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
2. Füllkörper	Gesamt	Referenz	#1f	0	0	5306,80973	119	2,263566	4228,1619		0	0
		Zugabe von CF	#1	0	0	5306,80973	100	2,263566	3173,45673		0	0
Ringjet	Gesamt	Referenz	#1f	2	0	5306,80973	106	2,263566	0,09133072		254	0
			#2	1	0	5306,80973	116	2,263566	0,15536289		40	0
			Summe	3	0						119	0
		Zugabe von CF	#1f	0	0	5306,80973	102	2,263566	0,55964592		0	0
			#2	0	0	5306,80973	102	2,263566	0,13501693		0	0
			Summe	0							0	0

A.15 Faseranalytik Zementofenanlage

Tabelle A.24: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände und der gravimetrischen Staubmessungen für die drei untersuchten Versuchszeiträume für die Versuchskampagne in der Zementofenanlage.

Stoff	Stoff	Referenz		Zugabe von CF		Kontrolle	
		mg/kg	n	mg/kg	n	mg/kg	n
Zement-klinker	< 0,1 mm	36	1	726	4	6.125	1
	0,1-1 mm	2	2	4	4	28	8
	> 1 mm	0	-	0	-	0	-
	gesamt	7	-	143	-	2.284	-
Rohmehl	< 0,1 mm	66	3	0	0	0	0
	0,1-1 mm	36	12	13	4	41	8
	> 1 mm	0	-	0	-	0	-
	gesamt	44	-	11	-	32	-
Heißmehl	< 0,1 mm	16.423	8	3	1	3.996	2
	0,1-1 mm	15	6	133	28	52	8
	> 1 mm	0	-	0	-	0	-
	gesamt	10.139	-	48	-	2.456	-
Filterstaub	< 0,1 mm	102	3	0	0	0	0
	0,1-1 mm	110	7	43	3	41	11
	> 1 mm	0	-	0	-	0	-
	gesamt	102	-	36	-	36	-
Staub-messung	Nach WT-Turm	0	-	38	11	-	-
	Kamin	0	-	0	-	-	-

Anmerkungen:
Bei Angaben von „-“ wurde eine gravimetrische Bestimmung der Faser durchgeführt und es ist keine Angabe einer Anzahl an Fasern möglich.

Tabelle A.25: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von WHO-CF für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände und der gravimetrischen Staubmessungen für die drei untersuchten Versuchszeiträume für die Versuchskampagne in der Zementofenanlage.

Stoff	Stoff	Referenz		Zugabe von CF		Kontrolle	
		mg/kg	n	mg/kg	n	mg/kg	n
Zement-klinker	< 0,1 mm	36	1	19	2	0	0
	0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0
	> 1 mm	0	-	0	-	0	-
	gesamt	6	-	4	-	0	-
Rohmehl	< 0,1 mm	66	3	0	0	0	0
	0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0
	> 1 mm	0	-	0	-	0	-
	gesamt	16	-	0	-	0	-
Heißmehl	< 0,1 mm	70	6	3	1	0	0
	0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0
	> 1 mm	0	-	0	-	0	-
	gesamt	43	-	2	-	0	-
Filterstaub	< 0,1 mm	102	3	0	0	0	0
	0,1-1 mm	0	0	0	0	0	0
	> 1 mm	0	-	0	-	0	-
	gesamt	8	-	0	-	0	-
Staub-messung	Nach WT-Turm	0	-	0	-	-	-
	Kamin	0	-	0	-	-	-

Anmerkungen:
Bei Angaben von 0 wurde eine Faseranalytik durchgeführt und es wurden keine WHO-CF gefunden. Bei Angabe eines „-“ wurde keine Faseranalytik durchgeführt.

Tabelle A.26: **Ergebnisse der einzelnen Faseranalytik für für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände und der gravimetrischen Stäube für die Versuchskampagne in der Zementofenanlage.**

Stoff	Kornfraktion	Versuchszeitraum	Probename	Faser vermessen: Anzahl CF [-]	Faser vermessen: Anzahl CF WHO [-]	wirksame Filterfläche mm²	Anzahl Bildausschnitte -	Fläche Bildausschnitt mm²	Betrachtete Menge: Probenmenge o. Volumen Suspension mg / mL	Betrachtete Menge: Konzentration Suspension	Fasermassenkonzentration: CF gesamt mg/kg	Fasermassenkonzentration: WHO CF mg/kg
Rohmehl	0,1-1 mm	Referenz	#1f	3	0	5306,81	105	2,263566	28		2	0
			#2	8	0	5306,81	104	2,263566	28		6	0
			#3	1	0	5306,81	100	2,263566	28		1	0
			Summe	12	0					**MW**	3	0
		Zugabe von CF	#1f	1	0	5306,81	102	2,263566	28		1	0
			#2	0	0	5306,81	105	2,263566	28		0	0
			#3	3	0	5306,81	101	2,263566	28		2	0
			Summe	4	0					**MW**	1	0
		Kontrolle	#1f	3	0	5306,81	101	2,263566	28		2	0
			#2	4	0	5306,81	103	2,263566	28		3	0
			#3	1	0	5306,81	104	2,263566	28		1	0
			Summe	8	0					**MW**	2	0
	<0,1 mm	Referenz	#1f	3	3	226,53125	102	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	66	66
		Zugabe von CF	#2	0	0	226,53125	100	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	0	0
		Kontrolle	#3	0	0	226,53125	100	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	0	0
Heißmehl	0,1-1 mm	Referenz	#1f	0	0	5306,81	103	2,263566	40		0	0
			#2	0	0	5306,81	105	2,263566	40		0	0
			#3	6	0	5306,81	103	2,263566	40		3	0
			Summe	6	0					**MW**	1	0
		Zugabe von CF	#1f	19	0	5306,81	102	2,263566	40		11	0
			#2	4	0	5306,81	102	2,263566	40		2	0
			#3	5	0	5306,81	103	2,263566	40		3	0
			Summe	28	0					**MW**	5	0

Tabelle A.26: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchszeit-raum	Probena me	Faser vermessen		wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Betrachtete Menge		Fasermassenkonzentration	
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO				Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
		Kontrolle	#1f	2	0	5306,81	106	2,263566	40		1	0
			#2	3	0	5306,81	107	2,263566	40		2	0
			#3	3	0	5306,81	106	2,263566	40		2	0
			Summe	8	0					**MW**	1	0
	<0,1 mm	Referenz	#1	8	6	226,53125	102	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	16.423	70
		Zugabe von CF	#1f	1	1	226,53125	100	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	9	9
			#2	0	0	226,53125	101	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	0	0
			#3	0	0	226,53125	100	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	0	0
			Summe	1	1					**MW**	3	3
		Kontrolle	#1	2	0	226,53125	100	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	3.996	0
Klinker	0,1-1 mm	Referenz	#1f	0	0	5306,81	104	2,263566	50		0	0
			#2	2	0	5306,81	103	2,263566	50		1	0
			#3	0	0	5306,81	102	2,263566	50		0	0
			Summe	2	0					**MW**	0	0
		Zugabe von CF	#1f	1	0	5306,81	106	2,263566	50		0	0
			#2	3	0	5306,81	106	2,263566	50		1	0
			#3	0	0	5306,81	103	2,263566	50		0	0
			Summe	4	0					**MW**	1	0
		Kontrolle	#1f	7	0	5306,81	103	2,263566	50		3	0
			#2	0	0	5306,81	102	2,263566	50		0	0
			#3	1	0	5306,81	102	2,263566	50		0	0
			Summe	8	0					**MW**	1	0
	<0,1 mm	Referenz	#1	1	1	226,53125	100	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	36	36

Tabelle A.26: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchszeitraum	Probename	Faser vermessen: Anzahl CF [-]	Faser vermessen: Anzahl CF WHO [-]	wirksame Filterfläche mm²	Anzahl Bildausschnitte -	Fläche Bildausschnitt mm²	Betrachtete Menge: Probenmenge o. Volumen Suspension mg / mL	Betrachtete Menge: Konzentration Suspension	Fasermassenkonzentration: CF gesamt mg/kg	Fasermassenkonzentration: WHO CF mg/kg
Filterstaub	0,1-1 mm	Zugabe von CF	#1f	1	0	226,53125	100	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	2.126	0
			#2	2	1	226,53125	101	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	55	47
			#3	1	1	226,53125	100	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	11	11
			Summe	4						**MW**	728	19
		Kontrolle	#1	1	0	226,53125	100	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	6.125	0
		Referenz	#1f	1	0	5306,81	108	2,263566	32		1	0
			#2	4	0	5306,81	102	2,263566	32		3	0
			#3	2	0	5306,81	103	2,263566	32		1	0
			Summe	7	0					**MW**	2	0
		Zugabe von CF	#1f	2	0	5306,81	112	2,263566	32		1	0
			#2	1	0	5306,81	102	2,263566	32		1	0
			#3	0	0	5306,81	104	2,263566	32,8		0	0
			Summe	3	0					MW	1	0
		Kontrolle	#1f	0	0	5306,81	103	2,263566	32		0	0
			#2	1	0	5306,81	103	2,263566	32		1	0
			#3	3	0	5306,81	103	2,263566	31,3		2	0
			#4	3	0	5306,81	107	2,263566	32		2	0
			#5f	4	0	5306,81	100	2,263566	32		3	0
			Summe	11	0					**MW**	2	0
	<0,1 mm	Referenz	#1f	3	3	226,53125	104	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	102	102
		Zugabe von CF	#2	0	0	226,53125	100	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	0	0
		Kontrolle	#3	0	0	226,53125	100	0,29527105	1 ml	5 mg / 250 ml	0	0
	gesamt	Referenz	#1f	0	0	5306,81	100	2,263566	28		0	0

Tabelle A.26: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchszeit-raum	Probename	Faser vermessen		wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Betrachtete Menge		Fasermassenkonzentration	
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO				Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
Staub nach WT-Zyklon			#2	0	0	5306,81	101	2,263566	28		0	0
			#3	0	0	5306,81	104	2,263566	28		0	0
			Summe	0	0						0	0
		Zugabe von CF	#1f	7	0	5306,81	104	2,263566	28		6	0
			#2	2	0	5306,81	107	2,263566	28		2	0
			#3	2	0	5306,81	101	2,263566	28		2	0
			Summe	11	0					**MW**	3	0

A.16 Faseranalytik Niederschachtofen zur Calciumcarbidherstellung

Tabelle A.27: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von Carbonfasern gesamt für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände, der Abwassereinigungsrückstände der Kreislaufwässer und der gravimetrischen Staubmessungen für die vier untersuchten Versuchszeiträume für die Versuchskampagne im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid.

Art des Stoffs	Stoff	Kornfraktion	Referenz		Zugabe von 1 Mg CF/d		Zugabe von 2,3 Mg CF/d		Kontrolle	
		mm	mg/kg	n	mg/kg	n	mg/kg	n	mg/kg	n
Feste Rückstände	Calciumcarbid	< 0,1 mm	673	4	5	1	410	12	1.401	11
		0,1-1 mm	0	0	29	9	74	4	7	6
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	11	-	19	-	64	-	40	-
	Kalk-kompaktat	< 0,1 mm	91	6	3.634	6	2	1	2.531	6
		0,1-1 mm	21	7	13	7	26	16	15	4
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	27	-	349	-	22	-	223	-
	UVO-Staub	< 0,1 mm	2.928	13	13.635	17	22.779	39	8.968	14
		0,1-1 mm	112	10	1.968	511	5.468	418	45	24
		> 1 mm	0	-	302	-	3.077	-	0	-
		Gesamt	176	-	1.988	-	5.653	-	70	-
Kreislauf-wässer	Schrägklärer	Gesamt	56	5	7.295	308	8.744	311	n.b.	
	Bandvlies	Gesamt	329	29	11.302	451	3.855	202	n.b.	
Staub-messung	Carbidofengas	Gesamt	1.203	24	7.761	121	567	29	n.b.	-
	Abstich, roh	Gesamt	k.g.B.		k.g.B.		k.g.B.		n.b.	-
	Abluft, rein	Gesamt	k.g.B.		k.g.B.		k.g.B.		n.b.	-

Anmerkungen:
Bei Angaben von „-“ wurde eine gravimetrische Bestimmung der Faser durchgeführt und es ist keine Angabe einer Anzahl an Fasern möglich.
n.b.: Es wurde keine Beprobung durchgeführt.
k.g.B.: Es wurde keine gravimetrische Bestimmung durchgeführt. Es wurde nur die Faseranzahl bestimmt.

Tabelle A.28: Berechnete Fasermassenkonzentrationen in mg/kg und Anzahl der mit dem Lichtmikroskop vermessenen Fasern [n] von WHO-CF für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände, der Abwassereinigungsrückstände der Kreislaufwässer und der gravimetrischen Staubmessungen für die vier untersuchten Versuchszeiträume für die Versuchskampagne im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid.

Art des Stoffs	Stoff	Kornfraktion	Referenz		Zugabe von 1 Mg CF/d		Zugabe von 2,3 Mg CF/d		Kontrolle	
		mm	mg/kg	n	mg/kg	n	mg/kg	n	mg/kg	n
Feste Rückstände	Calciumcarbid	< 0,1 mm	3	2	5	1	16	9	11	9
		0,1-1 mm	0		0		0		0	
		> 1 mm	0		0		0		0	
		Gesamt	0	-	0	-	0	-	0	-
	Kalk-kompaktat	< 0,1 mm	3	2	3	3	2	1	2	2
		0,1-1 mm	0		0		0		0	
		> 1 mm	0		0	-	0	-	0	-
		Gesamt	0	-	0	-	0	-	0	-
	UVO-Staub	< 0,1 mm	11	6	14	3	14	5	13	8
		0,1-1 mm	0		0		0		0	
		> 1 mm	0	-	0	-	0	-	0	-
		Gesamt	0,26	-	0,08	-	0,2	-	0,04	-
Kreislauf-wässer	Schrägklärer	Gesamt	0		0		0		n.b.	
	Bandvlies	Gesamt	0		0		0		n.b.	
Staub-messung	Carbidofengas	Gesamt	0		0,95	1	0		n.b.	-
	Abstich, roh	Gesamt	k.g.B.		k.g.B.		k.g.B.		n.b.	
	Abluft, rein	Gesamt	k.g.B.		k.g.B.		k.g.B.		n.b.	

Anmerkungen:
Bei Angaben von 0 wurde eine Faseranalytik durchgeführt und es wurden keine WHO-CF gefunden. Bei Angabe eines „-“ wurde keine Faseranalytik durchgeführt.
n.b.: Es wurde keine Beprobung durchgeführt.
k.g.B.: Es wurde keine gravimetrische Bestimmung durchgeführt. Es wurde nur die Faseranzahl bestimmt.

Tabelle A.29: **Ergebnisse der einzelnen Faseranalytik für für die jeweiligen Kornfraktionen der festen Rückstände und der gravimetrischen Stäube für die Versuchskampagne im Niederschachtofen zur Herstellung von Calciumcarbid.**

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probe-name	Faser vermessen						Betrachtete Menge		Fasermassenkonzentration		
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO	wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt		Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt		WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²		mg / mL		mg/kg		mg/kg
Calcium-carbid	0,1-1 mm	Referenz	#1f	0	0	5306,80973	104	2,2636		100		0		0
			#2	0	0	5306,80973	107	2,2636		100		0		0
			#3	0	0	5306,80973	110	2,2636		50		0		0
			#4	0	0	5306,80973	106	2,2636		50		0		0
			Summe	0	0						**MW**	0		0
		Zugabe von 1 Mg CF/d	#1f	3	0	5306,80973	101	2,2636		50		58		0
			#2	6	0	5306,80973	105	2,2636		50		58		0
			#3	0	0	5306,80973	103	2,2636		50		0		0
			#4	0	0	5306,80973	102	2,2636		50		0		0
			Summe	9	0						**MW**	29		0
		Zugabe von 2,3 Mg CF/d	#1f	2	0	5306,80973	107	2,2636		100		10		0
			#2	0	0	5306,80973	105	2,2636		50		0		0
			#3	0	0	5306,80973	107	2,2636		50		0		0
			#4	2	0	5306,80973	102	2,2636		50		361		0
			Summe	4	0						**MW**	74		0
		Kontrolle	#1f	2	0	5306,80973	107	2,2636		100		11		0
			#2	1	0	5306,80973	113	2,2636		50		5		0
			#3	1	0	5306,80973	102	2,2636		50		1		0
			#4	2	0	5306,80973	101	2,2636		50		9		0
			Summe	6	0						**MW**	7		0
	< 0,1 mm	Referenz	#1f	2	2	226,53125	109	0,2953		5 mg / 250 mL	1	15		15
			#2	2	0	226,53125	103	0,2953		5 mg / 250 mL	5	812		0
			Summe	4	2						**MW**	673		3

Tabelle A.29: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probe-name	Faser vermessen					Betrachtete Menge	Fasermassenkonzentration		
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO	wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
		Zugabe von 1 Mg CF/d	#1f	1	1	226,53125	117	0,3477	5 mg / 250 mL	5	5	5
			#2	0	0	226,53125	100	0,2953	5 mg / 250 mL	1	0	0
			Summe	1	1					**MW**	5	5
		Zugabe von 2,3 Mg CF/d	#1f	10	7	226,53125	104	0,3477	5 mg / 250 mL	5	475	15
			#2	2	2	226,53125	101	0,2953	5 mg / 250 mL	1	21	21
			Summe	12	9					**MW**	410	16
		Kontrolle	#1f	8	6	226,53125	104	0,2953	5 mg / 250 mL	5	2.784	16
			#2	3	3	226,53125	103	0,2953	5 mg / 250 mL	5	5	5
			Summe	11	9					**MW**	1.401	11
UVO-Staub	> 0,1 mm	Zugabe von 1 Mg CF/d	#1f								302	0
		Zugabe von 2,3 Mg CF/d	#1								3.077	0
	0,1-1 mm	Referenz	#1f	5	0	5306,80973	102	2,2636	36		215	0
			#2	2	0	5306,80973	100	2,2636	28		52	0
			#3	3	0	5306,80973	100	2,2636	28		36	0
			Summe	10	0					**MW**	112	0
		Zugabe von 1 Mg CF/d	#1f	99	0	5306,80973	59	2,2636	36		1.492	0
			#2	101	0	5306,80973	27	2,2636	28		2.534	0
			#3	105	0	5306,80973	39	2,2636	28		2.510	0
			#4	102	0	5306,80973	42	2,2636	28		1.791	0
			#5f	104	0	5283,89529	28	2,2636	28		2.223	0
			Summe	511	0					**MW**	1.968	0
			#1f	101	0	5306,80973	79	2,2636	36		1.091	0

Tabelle A.29: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probe-name	Faser vermessen			wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Betrachtete Menge		Fasermassenkonzentration		
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO					Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt		WHO CF
				[-]	[-]		mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg		mg/kg
			#2	103	0		5306,80973	38	2,2636	36		3.138		0
			#3	101	0		5306,80973	25	2,2636	36		2.765		0
			#4	101	0		5306,80973	30	2,2636	36		2.959		0
			Summe	406	0						**MW**	2.112		0
		Zugabe von 2,3 Mg CF/d	#1f	102	0		5306,80973	38	2,2636	36		4.157		0
			#2	106	0		5306,80973	11	2,2636	28		6.362		0
			#3	105	0		5306,80973	9	2,2636	28		10.201		0
			#4	105	0		5306,80973	12	2,2636	28		6.434		0
			Summe	418	0						**MW**	5.468		0
			#1f	103	0		5306,80973	26	2,2636	36		2.688		0
			#2	100	0		5306,80973	23	2,2636	36		6.199		0
			#3	102	0		5306,80973	27	2,2636	36		5.540		0
			#4	105	0		5306,80973	56	2,2636	36		1.263		0
			#5f	100	0		5306,80973	22	2,2636	36		4.347		0
			#6	97	0		5306,80973	44	2,2636	36		2.293		0
			#7	100	0		5306,80973	35	2,2636	36		2.219		0
			Summe	707	0						**MW**	3.034		0
		Kontrolle	#1f	3	0		5306,80973	102	2,2636	36		43		0
			#2	8	0		5306,80973	107	2,2636	28		44		0
			#3	4	0		5306,80973	103	2,2636	28		17		0
			#4	9	0		5305,4101	102	2,2636	28		77		0
			Summe	24	0						**MW**	45		0
	< 0,1 mm	Referenz	#1f	3	1		226,53125	103	0,2953	5 mg / 250 mL	1	7.003		52

Tabelle A.29: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probe-name	Faser vermessen					Betrachtete Menge	Fasermassenkonzentration		
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO	wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
			#2	2	1	226,53125	103	0,2953	5 mg / 250 mL	1	3.725	15
			#3	1	0	226,53125	106	0,2953	5 mg / 250 mL	1	3.454	0
			#4	7	4	226,53125	103	0,3477	5 mg / 250 mL	5	2.008	5
			Summe	13	6					**MW**	2.928	11
		Zugabe von 1 Mg CF/d	#1f	8	2	226,53125	110	0,2953	5 mg / 250 mL	1	19.445	31
			#2	5	1	226,53125	100	0,2953	5 mg / 250 mL	1	13.128	26
			#3	1	0	226,53125	103	0,2953	5 mg / 250 mL	1	2.465	0
			#4	3	0	226,53125	101	0,2953	5 mg / 250 mL	1	19.201	0
			Summe	17	3					**MW**	13.635	14
		Zugabe von 2,3 Mg CF/d	#1f	10	0	226,53125	103	0,2953	5 mg / 250 mL	1	62.871	0
			#2	22	5	226,53125	104	0,3477	5 mg / 250 mL	5	17.124	19
			#3	7	0	226,53125	101	0,2953	5 mg / 250 mL	1	16.176	0
			Summe	39	5					**MW**	22.779	14
		Kontrolle	#1f	6	2	226,53125	103	0,2953	5 mg / 250 mL	1	58.868	19
			#2	6	5	226,53125	103	0,3477	5 mg / 250 mL	5	416	14
			#3	2	1	226,53125	103	0,2953	5 mg / 250 mL	1	9.417	6
			Summe	14	8					**MW**	8.968	13
Kalk-kompaktat	0,1-1 mm	Referenz	#1f	0	0	5306,80973	103	2,2636	36		0	0
			#2	2	0	5306,80973	101	2,2636	36		6	0
			#3	2	0	5306,80973	104	2,2636	36		7	0
			#4	2	0	5306,80973	103	2,2636	36		6	0
			#5f	1	0	5306,80973	101	2,2636	36		66	0
			Summe	7	0					**MW**	21	0

Tabelle A.29: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probe-name	Faser vermessen				Betrachtete Menge			Fasermassenkonzentration		
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO	wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
		Zugabe von 1 Mg CF/d	#1f	0	0	5306,80973	103	2,2636	36		0	0
			#2	2	0	5306,80973	106	2,2636	36		23	0
			#3	1	0	5306,80973	101	2,2636	36		1	0
			#4	4	0	5306,80973	103	2,2636	36		14	0
			Summe	7	0					**MW**	13	0
		Zugabe von 2,3 Mg CF/d	#1f	5	0	5306,80973	103	2,2636	36		0	0
			#2	3	0	5306,80973	107	2,2636	36		13	0
			#3	2	0	5306,80973	103	2,2636	36		12	0
			#4	6	0	5306,80973	107	2,2636	36		53	0
			Summe	16	0					**MW**	26	0
		Kontrolle	#1f	1	0	5306,80973	105	2,2636	36		7	0
			#2	1	0	5306,80973	103	2,2636	36		30	0
			#3	2	0	5306,80973	103	2,2636	36		9	0
			Summe	4	0					**MW**	15	0
	< 0,1 mm	Referenz	#1f	2	2	226,53125	102	0,2953	5 mg / 250 mL	5	4	4
			#2	4	0	226,53125	107	0,2953	5 mg / 250 mL	1	507	0
			Summe	6	2					**MW**	91	3
		Zugabe von 1 Mg CF/d	#1f	6	3	226,53125	105	0,3477	5 mg / 250 mL	5	4.227	4
			#2	0	0	226,53125	101	0,2953	5 mg / 250 mL	1	0	0
			Summe	6	3					**MW**	3.634	3
		Zugabe von 2,3 Mg CF/d	#1f	1	1	226,53125	104	0,2953	5 mg / 250 mL	5	3	3
			#2	0	0	226,53125	100	0,2953	5 mg / 250 mL	1	0	0
			Summe	1	1					**MW**	2	2

Tabelle A.29: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probe-name	Faser vermessen					Betrachtete Menge	Fasermassenkonzentration		
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO	wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
		Kontrolle	#1f	3	2	226,53125	103	0,2953	5 mg / 250 mL	5	69	3
			#2	3	0	226,53125	100	0,2953	5 mg / 250 mL	1	15.212	0
			Summe	6	2					**MW**	2.531	2
Schräg-klärer	gesamt	Referenz	#1f	3	0	5306,80973	102	2,2636	11 mg		134	0
			#2	1	0	5306,80973	104	2,2636	10 mg		25	0
			#3	1	0	5306,80973	105	2,2636	10 mg		3	0
			Summe	5	0					**MW**	56	0
		Zugabe von 1 Mg CF/d	#1f	103	0	5306,80973	26	2,2636	10 mg		8.386	0
			#2	102	0	5306,80973	37	2,2636	10 mg		5.329	0
			#3	0	0	0	26	2,2636	11 mg		8.847	0
			Summe	205	0					**MW**	7.295	0
		Zugabe von 2,3 Mg CF/d	#1f	101	0	5306,80973	42	2,2636	11 mg		5.449	0
			#2	0	0	0	20	2,2636	10 mg		15.718	0
			#3	0	0	0	22	2,2636	10 mg		9.323	0
			Summe	101	0					**MW**	8.744	0
Bandvlies	gesamt	Referenz	#1f	5	0	5306,80973	102	2,2636	30,4 mg		79	0
			#2	11	0	5306,80973	102	2,2636	5,1 mg		849	0
			#3	13	0	5306,80973	102	2,2636	6,7 mg		1.067	0
			Summe	29	0					**MW**	329	0
		Zugabe von 1 Mg CF/d	#1f	251	0	5306,80973	20	2,2636	1,5 mg		238.381	0
			#2	127	0	5306,80973	20	2,2636	4,7 mg		30.419	0
			#3	73	0	5306,80973	102	2,2636	9,6 mg		2.510	0
			Summe	451	0					**MW**	11.302	0

Tabelle A.29: Fortsetzung.

Stoff	Kornfraktion	Versuchs-zeitraum	Probe-name	Faser vermessen					Betrachtete Menge	Fasermassenkonzentration		
				Anzahl CF	Anzahl CF WHO	wirksame Filterfläche	Anzahl Bildausschnitte	Fläche Bildausschnitt	Probenmenge o. Volumen Suspension	Konzentration Suspension	CF gesamt	WHO CF
				[-]	[-]	mm²	-	mm²	mg / mL		mg/kg	mg/kg
		Zugabe von 2,3 Mg CF/d	#1f	0	0	5306,80973	100	2,2636	9,2 mg		0	0
			#2	96	0	5306,80973	22	2,2636	7,6 mg		14.561	0
			#3	106	0	5306,80973	20	2,2636	8,3 mg		14.440	0
			Summe	202	0					**MW**	3.855	0
Staub nach Heißgas-filter	gesamt	Referenz	#1f	10	0	5306,80973	103	2,2636	3,48 mg		0	1.455
			#2	14	0	5306,80973	102	2,2636	1 mg		0	8.755
			#3	0	0	5306,80973	103	2,2636	6,94 mg		0	0
			Summe	24	0					**MW**	0	1.203
		Zugabe von 1 Mg CF/d	#1f	18	0	5306,80973	103	2,2636	0 mg		0	2.194
			#2	100	1	5306,80973	61	2,2636	4 mg		0	36.444
			#3	3	0	5306,80973	103	2,2636	2,9 mg		0	1.270
			#4	100	1	5306,80973	26	2,2636	3,37 mg		0	24.468
			#5f	30	0	5306,80973	101	2,2636	1,6 mg		0	3.279
			Summe	121	1					**MW**	0	7.761
		Zugabe von 2,3 Mg CF/d	#1f	8	0	5306,80973	103	2,2636	0 mg		0	1.506
			#2	2	0	5306,80973	103	2,2636	0 mg		0	68
			#3	10	0	5306,80973	108	2,2636	1,59 mg		0	487
			#4	9	0	5306,80973	108	2,2636	2,38 mg		0	587
			Summe	29	0					**MW**	0	568