

Abschlussbericht

zum Vorhaben

Bau einer Pilotanlage zur Rückgewinnung fluorierter Monomere aus
Fluorpolymerreststoffen (KfW-Aktenzeichen: MBc3 – 001897)

Fördernehmer

Dyneon GmbH
Industrieparkstraße 1
84508 Burgkirchen

Umweltbereich

Abfallwirtschaft, Klimaschutz, Ressourceneffizienz,
Energie, integrierter Umweltschutz

Laufzeit des Vorhabens

01.03.2012 – 31.12.2020

Autor

Thomas Kolbeck, Operations Manager

Matthias Wieland, Prozessingenieur

**Gefördert mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und
nukleare Sicherheit**

Datum der Erstellung

Oktober 2020



Aktenzeichen: MBc3	Vorhaben-Nr.: 001897
Titel des Vorhabens: Bau einer Demonstrationsanlage zur Rückgewinnung fluorierter Monomere aus Fluorpolymerreststoffen	
Autoren: Thomas Kolbeck Matthias Wieland	Vorhabenbeginn: 01.03.2012
	Vorhabenende: 31.12.2020
Zuwendungsempfänger/-in: Dyneon GmbH Industrieparkstraße 1 84508 Burgkirchen	Veröffentlichungsdatum: Oktober 2020
	Seitenzahl: 49
Gefördert im BMU-Umweltinnovationsprogramm des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit	
Kurzfassung	
<p>Die Demonstrationsanlage zur Pyrolyse von Polytetrafluorethen (PTFE) und PTFE-Compound-Reststoffen (Füllstoffe z. B.: Kohle und Glas) mit einer Kapazität von bis zu 500 Jahrestonnen konnte gemäß Plan gebaut und erfolgreich mit Ausbeuten bis zu 90 % an Tetrafluorethen (TFE) in Betrieb genommen werden.</p> <p>Die durchgeführte Lebenszyklusanalyse (Rohstoffeinsatz, kumulierter Energieaufwand (KEA) und Kohlendioxid Emissionen) belegt, dass das neue Verfahren sehr viel ressourceneffizienter als das konventionelle Verfahren (R22-Route) zur Herstellung von TFE ist.</p> <p>Das Reaktorkonzept 2 (Rührbettreaktor) konnte 2019 nach technischen Weiterentwicklungen erfolgreich in Betrieb genommen werden.</p>	
Schlagwörter	
R22-Pyrolyse, Tetrafluorethen (TFE), Hexafluorpropen (HFP) Polytetrafluorethen (PTFE), PTFE-Recycling, Fluorpolymerreststoffe, End-of-Life, Rohstoffeinsatz, kumulierter Energieaufwand (KEA), Kohlendioxidemission, Demonstrations-anlage.	
Anzahl der gelieferten Berichte Papierform: Elektronische Datenträger:	Sonstige Medien: Veröffentlichung im Internet: www.umweltinnovationsprogramm.de

Reference-No.: MBc3	Projekt-No.: 001897
Report Title: Construction of a Demonstration Plant to Recover Fluorinated Monomers from Fluoropolymer residuals.	
Authors: Thomas Kolbeck Matthias Wieland	Start of project: 01.03.2012
	End of project: 31.12.2020
Performing Organisation: Dyneon GmbH Industrieparkstraße 1 84508 Burgkirchen	Publication Date: May 2020
	Number of Pages: 49
Funded in the Environmental Innovation Programme of the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety.	
<p>Summary:</p> <p>The demonstration plant for the pyrolysis of polytetrafluoroethene (PTFE) and PTFE-compounds (Fillers: e.g. carbon and glass) on a pilot scale of up to 500 metric tons a year could be build according to schedule and commissioned successfully. Yields up to 90 % of tetrafluoroethene (TFE) could be obtained.</p> <p>Life cycle analysis (cumulated energy demand (CED) and carbon dioxide emissions) shows that new process is much more resource efficient than the R22 route in order to produce TFE.</p> <p>The second reactor concept (stirred fixed bed reactor) was successfully set in action in 2019.</p>	
<p>Keywords:</p> <p>R22-pyrolysis, tetrafluoroethene (TFE), polytetrafluoroethene (PTFE), PTFE-recycling, fluoropolymer scrap, end-of-life, raw material charge, cumulated energy demand (CED), carbon dioxide emission, demonstration plant.</p>	

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis.....	5
1 Einleitung.....	7
1.1 Kurzbeschreibung des Unternehmens	7
1.2 Ausgangssituation	7
2 Vorhabenumsetzung	9
2.1 Ziel des Vorhabens.....	9
2.2 Übersicht der technischen Lösung	10
2.2.1 Konditionierung	10
2.2.2 Reaktion.....	11
2.2.3 Aufarbeitung.....	14
2.3 Darstellung der Umsetzung des Vorhabens	14
2.4 Inbetriebnahme der Demonstrationsanlage.....	17
2.4.1 Inbetriebnahme des Wirbelschichtreaktors	17
2.4.2 Inbetriebnahme des Rührbettreaktors.....	18
2.5 Behördliche Anforderungen.....	24
2.6 Erfassung und Aufbereitung der Betriebsdaten	26
3 Ergebnisse	26
3.1 Bewertung der Vorhabensdurchführung.....	26
3.2 Stoff- und Energiebilanz	27
3.3 Umweltbilanz	29
3.4 Unterschied der Reaktorkonzepte bezüglich der Einsatzstoffe	33
3.4.1 Ergebnis und Ausblick bezüglich des Wirbelschichtkonzeptes	34
3.4.2 Ergebnisse und Ausblick bezüglich des Rührbettkonzeptes	35
3.5 Wirtschaftlichkeitsanalyse	35
3.6 Technischer Vergleich zum konventionellen Verfahren.....	36
3.6.1 Beschreibung des konventionellen Verfahrens	36
3.6.2 Pyrolyse	37
3.6.3 Aufarbeitung.....	37
3.6.4 Vergleich Recycling-Verfahren versus R22-Verfahren.....	37
4 Übertragbarkeit.....	38
4.1 Erfahrungen aus der Praxiseinführungen	38
4.2 Modellcharakter	41
4.3 Zusammenfassung	43

4.4	Summary	45
5	Literatur	46
A	Appendix	48
A1	Abbildungsverzeichnis.....	48

Abkürzungsverzeichnis

TFE	Tetrafluorethen
HFP	Hexafluorpropen
PTFE	Polytetrafluorethen
R22	Chlordifluormethan
C ₄ F ₈	Octafluorocyclobutan
R116	Hexafluorethan
R13	Chlortrifluormethan
HF	Fluorwasserstoff
HCl	Hydrogenchlorid
NaCl	Natriumchlorid
KEA	Kumulierter Energieaufwand
EoL	End-of-life
RBR	Rührbettreaktor
WSR	Wirbelschichtreaktor
SiC	Silizium Carbid
R&I	Rohrleitungs- und Instrumentenbild
BayBo	Bayerischer Bauordnung
TA Luft	Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft
FFH	Flora Fauna Habitat
EWG	Europäische Richtlinie 92/43/EWG zur Erhaltung der natürlichen Lebensräume sowie der wildlebenden Tiere und Pflanzen
WACC	Weighted Average Cost of Capital
NPV	Net Present Value
BEP	Break Even Point

AEB

Abfallerfassungsbogen

AVV-Nr.

Nummer nach Abfallverzeichnisverordnung

VCI

Verband der chemischen Industrie

1 Einleitung

1.1 Kurzbeschreibung des Unternehmens

Die Dyneon GmbH wurde am 1. August 1996 als Joint Venture zwischen 3M und der Hoechst AG gegründet.

Seit Dezember 1999 ist sie eine 100 %ige Tochtergesellschaft von 3M. Dyneon hat über 800 Mitarbeiter weltweit und Verkaufsniederlassungen oder Repräsentanz in über 50 Ländern.

Dyneon produziert jährlich über 16.000 t Fluorelastomere, Polytetrafluorethylen (PTFE), Fluorthermoplaste und Spezial-Additive.

1.2 Ausgangssituation

Fluorpolymere sind auf Grund ihrer einzigartigen Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit (Dauergebrauchstemperaturen > 260°C) unverzichtbare Werkstoffe für die Bereiche Umwelttechnik (z. B. Rauchgasentschwefelungsanlagen), Automobilbau (z. B. Benzinschläuche, Dichtungen), chemischer Apparatebau (z. B. Korrosionsschutz), Halbleitersektor (z. B. Wafer carrier), Draht-/Kabelsektor (z. B. Hochfrequenzkabel), nachhaltige Energieerzeugung (Membrane in Brennstoffzellen) und für viele andere High-Tech-Anwendungen.

Zur Herstellung von perfluorierten Polymeren werden hauptsächlich die beiden Monomere:

Tetrafluorethen (TFE)

Hexafluorpropen (HFP)

benötigt. Die Herstellung dieser Monomere erfolgt zurzeit weltweit über die R22-Route (CHF₂Cl). Für die Produktion von R22 werden Flussspat (CaF₂), Chlor und Methan benötigt. Flussspat gehört mittlerweile zu den 14 strategischen Rohstoffen [1] in der Europäischen Union. Die großen Minen befinden sich in China, Mexiko und Südafrika.

Zur Produktion von TFE/HFP wird R22 bei 700 – 900 °C gemäß Gleichung 1 pyrolysiert:



Das TFE wird anschließend in wässrigem Medium radikalisch zu Polytetrafluorethen (PTFE) oder unter Zugabe von perfluorierten Monomeren (z. B. HFP) zu weiteren perfluorierten Copolymeren (z. B. FEP, PFA) polymerisiert. Das hochmolekulare PTFE

lässt sich nicht mit den klassischen thermoplastischen Methoden (Extrusion, Spritzguss etc.) verarbeiten. Stattdessen wird das PTFE-Pulver verpresst, gesintert und dann spanabhebend verarbeitet. Auf Grund dieser Verarbeitungstechniken fallen bereits große Mengen an PTFE-Restströmen bei den Verarbeitern an. Das gleiche gilt für die Verarbeitung von PTFE-Compounds, also PTFE das typischerweise 10 – 40 % an Füllstoffen (Kohlen, Graphite, Glasfasern, etc.) enthält.

In Europa werden ca. 34.000 Tonnen/Jahr virginales PTFE/Compounds verarbeitet [2].

Es sind somit beim PTFE zwei Produktklassen zu unterscheiden:

- 1) Das virginale, ungefüllte PTFE – ohne jegliche Zusätze und
- 2) PTFE-Compounds

Aus diesen Produktklassen entstehen wiederum zwei Abfallklassen:

- 1) Produktionsabfälle
- 2) End-of-Life Abfälle (EoL)

Für Produktionsabfälle von ungefülltem PTFE (z. B. saubere, sortenreine Drehspäne) gibt es die Möglichkeit des stofflichen Recyclings zum sogenannten „Repro-PTFE“ (reprocessed PTFE) und zu „Mikropulver“. Für Repro-PTFE werden die Reststoffe gemahlen, verpresst und gesintert. Das so hergestellte PTFE ist meist von minderwertiger Qualität und kann lediglich für unkritische Anwendungen eingesetzt werden. Mikropulver entsteht durch thermischen Abbau im Extruder oder durch Bestrahlung mit Gammastrahlung und wird z. B. als Additiv eingesetzt. Da es für diese Art der Produktionsabfälle bereits etablierte Recyclingverfahren gibt, ist dieser Abfallstrom nicht Gegenstand der neuen Recyclingtechnologie.

Für Produktionsabfälle von PTFE-Compounds gibt es zurzeit keinerlei Möglichkeiten zum stofflichen Recycling, alle Verarbeitungsrestströme werden deponiert.

Die umweltgerechte Entsorgung von Fluorpolymeren ist durch die besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften beschränkt. Die thermische Verwertung in Verbrennungsanlagen und Müllheizkraftwerken ist wegen der Korrosivität des entstehenden Fluorwasserstoffs nur in besonders ausgerüsteten Anlagen möglich und wird deshalb, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Verdünnung (< 5%) praktiziert. Unabhängig davon ist die thermische Verwertung, anders als z. B. bei den Polyolefinen, aufgrund der geringen Enthalpie von 4.000 – 5.000 kJ/kg für PTFE, der langen Wertschöpfungskette sowie der notwendigen Entsorgung von fluorhaltigen Nebenprodukten nur sehr bedingt sinnvoll.

Ein weiteres ungelöstes Problem ist der Bereich der End-of-Life-Abfälle, welche z. B. durch Chemikalien kontaminiert sind. Das sind beispielsweise Auskleidungen oder Dichtungen wie sie im chemischen Apparatebau (Korrosionsschutz in Rohrleitungen und Reaktoren etc.) verwendet werden. Diese Abfälle werden, je nachdem ob es sich

nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz um „nicht gefährliche“ oder „gefährliche“ Abfälle handelt, entweder deponiert oder in einer Sondermüllverbrennung entsorgt. Die Entsorgung als Sondermüll ist sehr kostenintensiv. Die Kosten hierfür liegen im Bereich von 0,5 – 1,0 €/kg.

Es steht somit für Abfälle von PTFE und PTFE-Compounds weder ein etablierter Entsorgungsweg noch ein nachhaltiges Entsorgungskonzept zur Verfügung, was angesichts des großen Verbrauchs von ca. 34.000 Tonnen/Jahr alleine in West Europa ein erhebliches Potential an Wertstoffen darstellt, das bis heute nicht genutzt werden kann [2].

2 Vorhabenumsetzung

2.1 Ziel des Vorhabens

Es soll eine Demonstrationsanlage zur Pyrolyse von PTFE und PTFE-Compounds (Füllstoffe z. B.: Kohle und Glas) im Pilotmaßstab mit einer Kapazität von bis zu 500 Jahrestonnen gebaut und somit die Möglichkeit eines Recyclings für PTFE und PTFE-Compound Stoffe im industriellen Maßstab unter wirtschaftlichen Bedingungen aufgezeigt werden. Die Pyrolyse der Fluorpolymerabfälle soll in zwei unterschiedlichen Reaktorkonzepten, einer Wirbelschicht und einem Rührbett, realisiert werden. Die während der Pyrolyse entstehenden Produktgase TFE und HFP sollen gemeinsam mit den konventionell über die R22-Pyrolyse hergestellten Monomeren destillativ gereinigt und wieder für die Polymerisation von neuen Polymeren eingesetzt werden.

Die erwartete Umweltentlastung pro 1000 t zurückgewonnenem TFE mittels Pyrolyse ist in Abbildung 1 dargestellt.

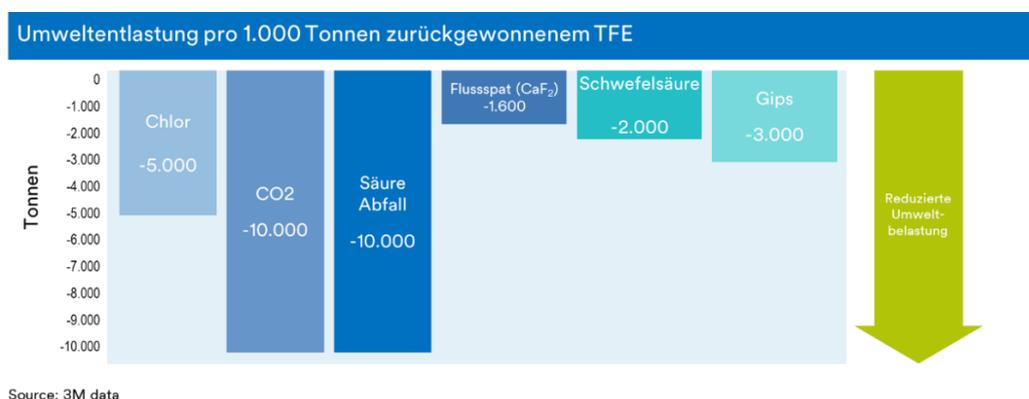


Abbildung 1: Umweltentlastungen pro 1000t recyceltes TFE.

Für die Füllstoffe, welche während der Pyrolyse der PTFE-Compounds anfallen, soll ein Konzept zur Abtrennung aus dem Produktgasstrom sowie ein kontinuierlicher Austrag aus der Anlage entwickelt werden. Als Edukte für die Demonstrationsanlage kommen sowohl End-of-Life-Materialien, Produktionsabfälle der Dyneon als auch Produktionsabfälle von Kunden zur Anwendung. Darüber hinaus ist es notwendig, ein Rücknahme-Netzwerk aufzubauen, da ein solches für Fluorpolymerabfälle nicht vorhanden ist.

2.2 Übersicht der technischen Lösung

Im Folgenden sind der Aufbau und die Funktionsweise der Demonstrationsanlage beschrieben. Abbildung 2 zeigt das Grundfließbild der einzelnen Verfahrensschritte.

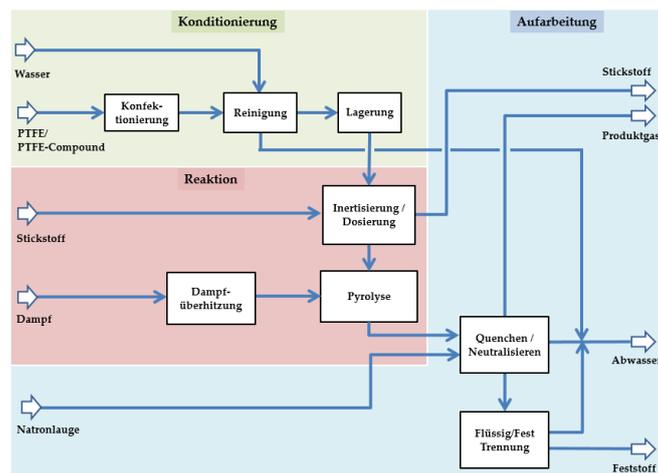


Abbildung 2: Grundfließbild der Demonstrationsanlage.

Die Anlage ist in drei Verfahrensbereiche unterteilt:

- Konditionierung (grün)
- Reaktion (rot) in zwei verschiedene Reaktorkonzepten (siehe unten)
- Aufarbeitung (blau)

2.2.1 Konditionierung

Die Konditionierung besteht aus den Prozessschritten Konfektionierung, Waschen und Lagern. Im ersten Schritt erfolgt die Konfektionierung der Stoffe durch eine Verschaltung von mehreren Schneidaggregaten, welche die in Form und Größe sehr unterschiedlichen Abfälle auf die für die Pyrolyse benötigte Partikelgröße von unter 2mm zu reduzieren. Anschließend werden die Partikel durch Waschen von möglichen auf der Oberfläche anhaftenden Verunreinigungen, wie Staub etc., befreit und in einen Vorratsbunker zur Zwischenlagerung gefördert.

2.2.2 Reaktion

Für die Pyrolyse stehen zwei Reaktortypen mit Siliciumcarbid (SiC) und anderen keramischen Bettmaterialien als Inventar zur Verfügung, die wechselseitig betrieben werden können:

- 1) Wirbelschichtreaktor (WSR) mit Mikrowellen- und Mantelheizung, für ungefüllte Fluorpolymerverbindungen

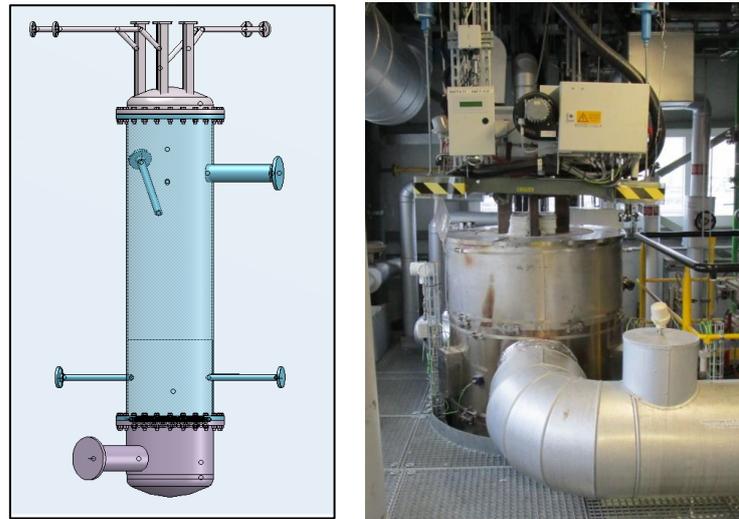


Abbildung 3: Darstellung des Wirbelschichtreaktors.

Vorteile der WSR Konzeptes sind:

- Kurze Verweilzeit
- Großer Wärmeübergangskoeffizient
- Homogene Temperaturverteilung
- Mikrowellen Heizsystem bringt den effizientesten Energieeintrag

- 2) Rührbettreaktor (RBR) mit Mantelheizung, für gefüllte Fluorpolymerverbindungen

Vorteile der RBR Konzeptes sind:

- Verweilzeit via Betthöhe einstellbar
- Robust gegen Kontamination
- Auch für gefüllte Fluorpolymerverbindungen geeignet

- Keine Fluidisierung notwendig



Abbildung 4: Darstellung des Rührbettreaktors.

Voraussetzung zur erfolgreichen Depolymerisation perfluorierter Polymere ist der Eintrag der benötigten Energie an den Ort des Kettenbruchs. Technisch wird diese Notwendigkeit durch die Eigenschaften fluorierter Polymere erschwert:

- über 20°C schmiert PTFE bei Scherkräften (Förderung)
- erweichen bei höheren Temperaturen >250°C (Thermoplaste)
- adhäsiv bei höheren Temperaturen (verkleben Reaktor)
- unzureichende Wärmeleitfähigkeit für den Einsatz in großen Reaktoren bei hohen Pyrolysetemperaturen > 550°C
- unkontrollierte Repolymerisation der Monomere bei Pyrolysetemperatur (Verweilzeiteinstellung)

Für den industriellen Einsatz der Pyrolyse ergeben sich somit folgende Anforderungen an den Reaktor:

- Begrenzung der Dimensionen des Eduktpartikels
- Schnelles Aufheizen der Polymerpartikel von Fördertemperatur 20°C auf Pyrolysetemperatur > 550°C
- Schnelle Energiezufuhr in das Partikel
- Quenchen des Pyrolyseproduktes (Rohgas)

Aus diesem Anforderungsprofil wurden die Reaktortypen Mikrowellen-Wirbelschicht und Rührbett als Pilotreaktoren ermittelt.

Die mechanische Durchmischung mit erzwungener Konvektion oder Fluidisierung des Wirbelbettes wird benötigt, um die Partikel zu vereinzeln, das mikroskopische

Temperaturprofil einzustellen und die Pyrolyseprodukte schnell aus dem Reaktor auszutragen. Die in der Wirbelschicht durch die Bedingung der Fluidisierung begrenzte Breite der Verweilzeiteinstellung kann im Rührbett durch die Einstellung der Betthöhe und der erzwungenen Konvektion in wesentlich weiteren Grenzen erfolgen. Der für die Zersetzung der perfluorierten Polymere notwendige Wärmeenergieeintrag erfolgt im Rührbettreaktor über Wärmeleitung in das Bett. Im Gegensatz dazu wird die Energie in der Mikrowellen Wirbelschicht durch die Volumenheizung in den Partikeln des Bettes selbst generiert. Dadurch entsteht in beiden Reaktortypen ein anderes Temperaturprofil: Im Rührbett haben Gasphase und Bett annähernd die gleiche Temperatur, im Wirbelbett sind die Partikel deutlich überhitzt. Des Weiteren ist der Rührbettreaktor mit seiner mechanischen Durchmischung wesentlich robuster gegen lokale "Verklebungen" durch unzersetztes, klebriges PTFE. Diese Probleme wurden in der konventionellen Wirbelschicht (ohne Mikrowellenheizung) beobachtet, welche den schlechtesten Wärmeeintrag in die Reaktormitte und das Pyrolyseprodukt hat.

Die Pyrolyse erfolgt in zwei Schritten:

1. Zersetzung bei moderaten Temperaturen (400-700°C) in der Wirbelschicht
2. Sofortige Quenche der Pyrolyseprodukte mit Wasser, um eine erneute Polymerisation zu unterbinden

Alternativ zur Fluidisierung mit einem Fluidisiergas sollte die mechanische Fluidisierung untersucht werden. Vorteile der mechanischen Fluidisierung gegenüber der Gas fluidisierten Wirbelschicht sind insbesondere:

- kein Energiebedarf zum Aufheizen und Abkühlen des inerten Fluidisiergases
- einfache Prozesskontrolle (kein Zusammenbrechen des Wirbelbettes bei Verklebungen)

Es wurde daher ein Konzept für einen Rührbettreaktor entwickelt.

Die Vorteile des Rührbettreaktors sind:

- kein Fluidisiergas erforderlich
- moderater Wärmeübergang
- lange Verweilzeiten zum Wirbelbett
- keine Kanal-/ Blasenbildung, enge Verweilzeitverteilung
- die Verweilzeit kann über die Betthöhe gesteuert werden
- Additive/Füllstoffe können kontinuierlich ausgeschleust werden
- kein Ausschleusen des Bettmaterials erforderlich
- geringer Verschleiß durch Verwendung von Keramik-Kugeln

Um möglichst keine sekundären Effekte auf die Versuchsergebnisse zu haben, wird das Rührbett in die Peripherie der Wirbelschicht eingebaut. Der Rührbettreaktor wurde so konzipiert, dass über den Deckel mittels Förderscheibe und erzwungener

Konvektion die PTFE Partikel in den Reaktor gefördert werden. Um eine Erwärmung der Schnecke durch Wärmestrahlung zu vermeiden, wurde der Stutzen in den Reaktor abgewinkelt. Die Partikel fallen dann auf das mechanisch durchmischte Rührbett. Der Rührer wird über eine durch den Deckel mit dem Motor verbundene Welle angetrieben. Das Bett läuft auf einem Rost, durch das die Pyrolysegase zu dem im Behälter zentrisch angeordneten Abgasstutzen müssen. Hier ist auch ein Feststoffsiphon angebracht, um Compounds und Pyrolyserückstände aufzunehmen. Hinter dem Siphon schließt sich direkt der Übergang zur Quenche an. Als Bettmaterial werden Keramiken verwendet, die sowohl chemisch als auch temperaturbeständig sind und als Mahlhilfe auch in industriellen Mengen verfügbar sind.

Zur Beschickung werden die konditionierten perfluorierten Ausgangsstoffe zuerst mit Stickstoff inertisiert und dann in den jeweiligen Reaktor mittels Fluid-Feststoffströmung eindosiert. Die Pyrolyse erfolgt in einem Temperaturfenster von 550 bis 700 °C in hydrothermalen Atmosphäre.

2.2.3 Aufarbeitung

Nach der Depolymerisation wird das aus der Pyrolyse kommende Rohgas größtenteils (>75 Vol%) bestehend aus TFE und HFP zur Quenche geführt, abgekühlt und danach zur weiteren Aufreinigung an das Waschen- und Destillationssystem überführt. Die während der Pyrolyse als Nebenprodukt anfallende Flusssäure wird in der Quenche mit Natronlauge neutralisiert. Bei der Depolymerisation von PTFE-Compounds fallen zusätzlich Feststoffe an. Es handelt sich hierbei um die Füllstoffe, welche während der Pyrolyse freigesetzt werden und ebenfalls in die Quenche überführt werden. Zur Abtrennung der Füllstoffe kommt ein Dreiphasendekanter zum Einsatz. In Abhängigkeit vom Füllstoff (z. B. Glasfasern, Pigmente, Kohle oder Graphite) können diese recycelt, deponiert oder verbrannt werden.

2.3 Darstellung der Umsetzung des Vorhabens

Für die Umsetzung des Verfahrens ist der entscheidende Schritt die Verfahrensentwicklung. Ausgangspunkt ist der Laborreaktor und Ziel der Entwicklung ist die Demonstrationsanlage. Das heißt, die Skalierung des im Labor entwickelten Verfahrens in den industriellen Maßstab unter Berücksichtigung von Aspekten wie Sicherheit und Wirtschaftlichkeit sowie von Rahmenbedingungen wie Umwelt und Gesetzen.

Die Umsetzung erfolgte in vier Projektphasen:

- Basic Engineering (blau)
- Detail Engineering (grün)
- Beschaffung und Bau (gelb)
- Inbetriebnahme der Demonstrationsanlage (rot)

Sie wird im Folgenden anhand der Abbildung 5 und Abbildung 6 erläutert.

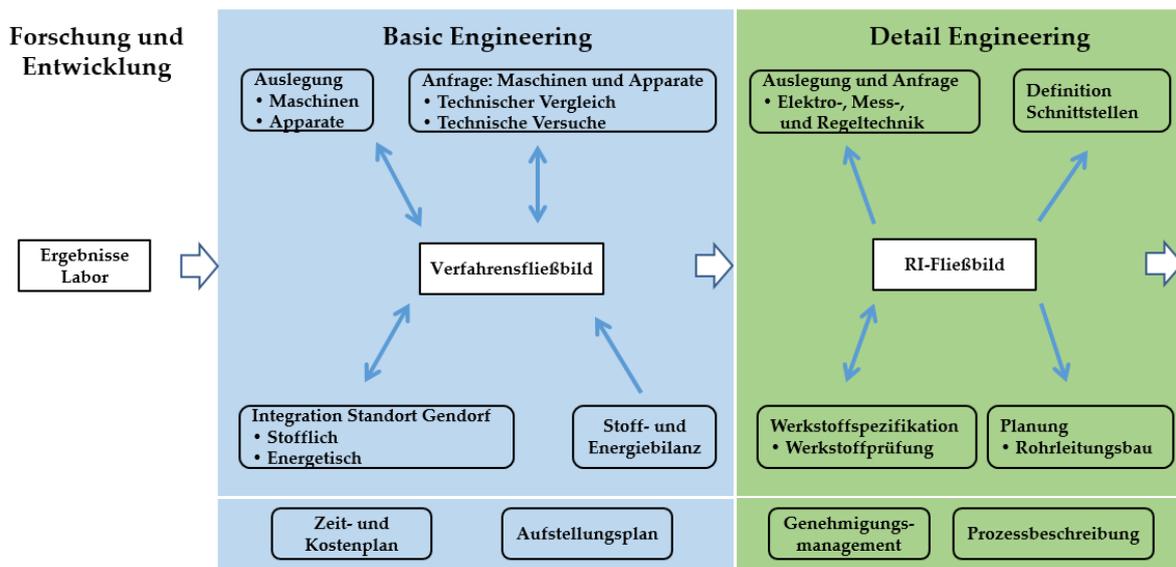


Abbildung 5: Umsetzung des Vorhabens. Die Richtung der blauen Pfeile gibt jeweils die Richtung der Wirkungsbeziehung an. Rechteckige Kästchen zeigen chronologisch die wichtigsten Teilziele. Runde Kästchen hingegen stellen die wichtigsten Arbeitspakete dar. Die runden Kästchen am unteren Bildrand zeigen wichtige, ergänzende Arbeitsschritte.

Im Basic Engineering wurde, ausgehend von den Laborergebnissen, das Verfahrensfließbild erstellt. Dieses definiert die Verknüpfung aller Apparate und Maschinen. Anhand der Stoff- und Energiebilanz konnte dann die Auslegung der Apparate und Maschinen durchgeführt werden. Auf Basis dieser Auslegungsdaten folgte daraufhin die Anfrage bei den entsprechenden Herstellern. Da sich die Apparate von Hersteller zu Hersteller in Details wie verwendete Materialien, Preise etc. in der Regel deutlich unterscheiden, wurde die finale Auswahl durch einen detaillierten technischen Vergleich der einzelnen Angebote vorgenommen. Zur Beantwortung spezieller Fragestellungen oder zur Überprüfung von speziellen Anforderungen war es darüber hinaus z. B. für den Dekanter notwendig, beim Hersteller technische Versuche durchzuführen, um sicher zu stellen, dass der Apparat den Anforderungen in der Praxis entsprechen wird.

Parallel zu den oben genannten Aktivitäten wurde die Integration der Anlage in die vorhandene Infrastruktur des Standortes in Bezug auf Stoffe (Wasser, Lauge, etc.) und

Energie (Erdgas, Dampf, etc.) realisiert. Darüber hinaus wurde ein Aufstellungsplan sowie ein Zeit- und Kostenplan zur Projektkontrolle angefertigt.

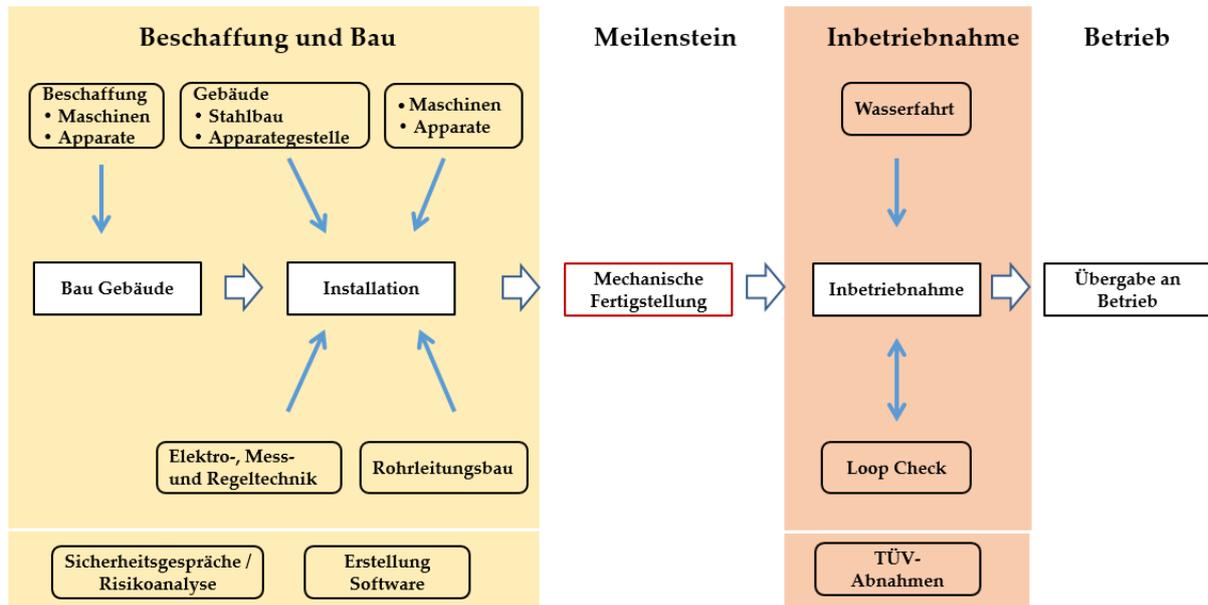


Abbildung 6: Umsetzung des Vorhabens. Die Richtung der blauen Pfeile gibt jeweils die Richtung der Wirkungsbeziehung an. Rechteckige Kästchen zeigen chronologisch die wichtigsten Teilziele. Runde Kästchen hingegen stellen die wichtigsten Arbeitspakete dar. Die runden Kästchen am unteren Bildrand zeigen wichtige, ergänzende Arbeitsschritte.

An das Basic Engineering schließt sich das Detail Engineering an. Hier war der wichtigste Schritt die Erstellung des R- und I-Fließbildes (Rohr und Instrumentierung) als Grundlage für die weitere Projektierung. Aus dem R- und I-Fließbild lassen sich die Schnittstellen zwischen der Verfahrenstechnik sowie der Elektro-, Mess- und Regeltechnik (EMSR) ableiten. Nach der Erstellung des R- und I-Fließbildes konnte die EMSR-Ausrüstung finalisiert und angefragt, sowie alle notwendigen Apparate und Maschinen beschafft werden. Gleichzeitig hierzu wurde die 3D-Planung für den Rohrleitungsbau und die Spezifikation der Werkstoffe, die verwendet werden sollten, durchgeführt.

In der nächsten Projektphase erfolgten der Bau des Gebäudes sowie die Installation. Hierzu wurden zuerst der Stahlbau (Treppen, Gitterrostbühnen, Apparategestelle, etc.) und dann die Apparate und Maschinen in das Gebäude eingebracht und montiert. Danach konnte die Installation der Rohrleitungen ausgeführt werden, um die gesamte Ausrüstung mechanisch zu verbinden, gefolgt vom Einbau der EMSR-Technik.

Gleichzeitig hierzu fanden die Sicherheitsgespräche und eine Risikoanalyse statt, um die Sicherheit der Anlage zu gewährleisten und potenzielle Risiken zu minimieren bzw. zu eliminieren, sowie die Softwareprogrammierung für die Anbindung der Ausrüstung an das Prozessleitsystem.

Der Bau der Recyclinganlage wurde mit dem wichtigsten Meilenstein, der mechanischen Fertigstellung, beendet.

In der letzten Projektphase wurde die Anlage teilweise in Betrieb genommen. Entscheidend für eine erfolgreiche Inbetriebnahme ist der Loop Check. Dieser beinhaltete die Funktionsprüfung aller Aggregate und Maschinen sowie die TÜV-Abnahme der Hauptapparate. Nach dem Loop Check folgte die Wasserfahrt. Hierzu wurde die gesamte Demonstrationsanlage ohne die Pyrolyse in Betrieb genommen. Die Wasserfahrt ist der erste Erfolgs- bzw. Leistungsnachweis, dass die Anlage mechanisch, verfahrenstechnisch sowie reglungstechnisch in erster Instanz funktioniert. Danach konnte die Demonstrationsanlage an den Betrieb zur regulären Inbetriebnahme übergeben werden.

2.4 Inbetriebnahme der Demonstrationsanlage

Die reguläre Inbetriebnahme der Demonstrationsanlage, sprich die Pyrolyse, mit den beiden unterschiedlichen Reaktorkonzepten wurde anhand der folgenden Schritte durchgeführt:

- Einstellung der Konfektionierungsaggregate
- Inbetriebnahme und Basischarakterisierung der Wirbelschicht
- Optimierung der Kernparameter der Wirbelschicht (Parameterstudie)
- Erster Leistungstest
- Inbetriebnahme des Rührbettreaktorkonzeptes

2.4.1 Inbetriebnahme des Wirbelschichtreaktors

Für die nachfolgenden Betriebsversuche zur Optimierung der Demonstrationsanlage wurden in allen Fällen PTFE-Abfälle verwendet.

Im ersten Schritt erfolgte die Einstellung der Konfektionierungsaggregate. Hierzu mussten die Schneidaggregate in Bezug auf Durchsatz und Partikelgröße aufeinander abgestimmt werden, um die Zielspezifikation für den Input zu erreichen.

Parallel wurde die Basischarakterisierung der Wirbelschicht vorgenommen. Hierzu war es notwendig, die sogenannte Nullkennlinie, das ist der Druckverlust in Abhängigkeit der Dampfmenge über den leeren Reaktor, zu bestimmen. Anschließend wurden die sogenannten Basiskennlinien des Wirbelschichtreaktors bestimmt. Zu diesem Zweck wurde wieder der Druckverlust über den Reaktor bei gleichzeitiger Variation der Menge an SiC in Abhängigkeit der Dampfmenge gemessen. Durch Korrektur der Basiskennlinien durch die Nullkennlinie ließ sich schließlich der Arbeitsbereich des

Reaktors festlegen. Die Kenntnis des Arbeitsbereiches ist die Grundvoraussetzung für den anschließenden Betrieb und die weitere Optimierung des Reaktors.

Die Reaktoroptimierung erfolgte mit Hilfe einer Parameterstudie. Hierzu wurde zum einen die Ausbeute an TFE und HFP als Funktion der Dampfmenge und andererseits als Funktion der Temperatur bei jeweils konstanter PTFE-Zufuhr bestimmt. Dadurch konnten geeignete Betriebspunkte der Wirbelschicht ermittelt werden.

2.4.2 Inbetriebnahme des Rührbettreaktors

Es traten zwei technische Hauptprobleme auf, welche die Inbetriebnahme des Rührbettreaktors, dem zweiten Reaktorkonzept neben dem Wirbelschichtreaktor, 2019 verzögerten.

Zum einen stellte das Rührerdesign ein Problem dar und zum anderen der Spaltsiebbofen. Dieser verblockte bei den Testläufen, wodurch der TFE/HFP Rohgasauslass blockiert war.

Im Folgenden werden die Ansätze und Entwicklungswege, welche zur Überwindung der beiden obengenannten Probleme gewählt wurden, dargestellt.

2.4.2.1 Erste Anpassung des Rührerdesigns

Während der ersten Versuche hat sich gezeigt, dass das Rührwerk nicht in der Lage war, die für die projektierte Kapazität benötigte Inventarmenge zu durchmischen. Lediglich ein Drittel der kalkulierten Schüttmenge konnte bewegt werden. Die Stromaufnahme war dann bereits am Limit oder der Rührer drehte sich nicht.

Folglich wurde das Rührerdesign mehrfach angepasst. Weiterhin wurden Versuche mit unterschiedlichen Bettmaterialien durchgeführt, um wirtschaftliche Reaktorstandzeiten zu erreichen. Die letzten Betriebsversuche im Oktober 2019 zeigten, dass die Reaktorstandzeit signifikant erhöht werden konnte.

2.4.2.2 Einsatz neuer Festbettmaterialien

Während der vergangenen Testläufe ist es weiterhin immer wieder zu einem kritischen Druckanstieg im Reaktor gekommen. Ursache für den Druckanstieg war die Verblockung des Spaltsiebbofens. Darauf wurde der Reaktor immer wieder geöffnet und gereinigt.

Eine weitere Erkenntnis war, dass feine Partikel des Siliziumcarbid (SiC), aus dem das Bettmaterial besteht, Verursacher der Verblockung waren. Infolgedessen wurde das Bettmaterial genauer mittels Korrosions- und Abrasionsversuchen im Labormaßstab untersucht.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden die aktuell in der Demonstrationsanlage vorhandenen Belastungen, denen das Bettmaterial ausgesetzt ist, nachgestellt:

- Abrasion durch Zwangsdurchmischung
- Temperaturen um 650°C
- Chemische Belastung durch Wasserdampf, 0,5 Vol% O₂ und HF

Aus den Korrosionsuntersuchungen ist hervorgegangen, dass SiC in Abhängigkeit von der Qualität Korrosion unterliegt. Besonders Risse, Lunken und Verunreinigungen an den Korngrenzen führen zu einem schnellen Werkstoffversagen. Das verwendete SiC hatte eine Reinheit von 97 %. Nach 32 h Behandlung des eingesetzten SiC waren 30 % des eingesetzten Materials einem starken Verschleiß unterzogen. Abbildung 7 untermauert eindeutig den Verschleiß der verwendeten SiC Partikel.

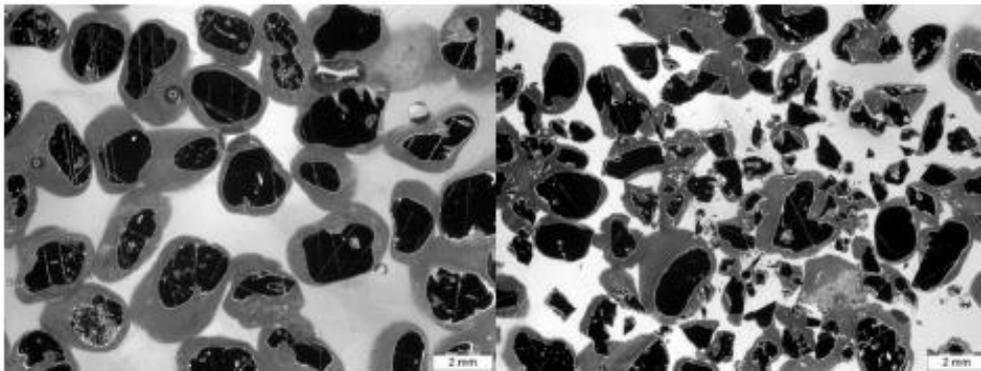


Abbildung 7: Stereomikroskopaufnahmen links vom verwendeten Ausgangs SiC und rechts nach 32 h Laborversuch. Verschleiß eindeutig erkennbar.

Porenfreies SiC mit einer Reinheit von größer 99 % zeigt eine wesentlich bessere Stabilität.

Neben SiC wurden weitere alternative Materialien für das Bett getestet. Bei dem Einsatz von Keramiken zeigte erwartungsgemäß das Zirkonsilikat aufgrund des Siliziumanteils einen korrosiven Verschleiß.

Schließlich wurde doch SiC aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität ausgewählt, da das Ofeninventar die Energie von der Reaktorwand in den Reaktor transportieren soll.

Bei der Verwendung eines Spaltsiebbedens ist bei allen Bettmaterialien damit zu rechnen, dass Partikel reduzierter Größe in die 1 mm großen Spalte des Siebes geraten.

Für die Wahl alternativer Bettmaterialien hatte die Korrosions- und Abrasionsbeständigkeit oberste Priorität. Bei der Partikelgröße wurde sich auf Durchmesser größer 2 mm geeinigt. Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität spielten ebenso eine wichtige Rolle. Das gewählte Bettmaterials ist Gegenstand einer laufenden Patentanmeldung und kann daher nicht genannt werden.

Parallel zur Sondierung neuer Bettmaterialien wurde das Rührerdesign weiter optimiert.

2.4.2.3 Zweite Anpassung des Rührerdesigns

Nach der ersten notwendigen Rühreranpassung, die aufgrund der Problematik, dass der Reaktor nur mit sehr geringer SiC Schütthöhe (10 cm) unter erhöhter Stromaufnahme betrieben werden konnte und merkliche Verschleißerscheinungen am Rührer selbst festgestellt wurden, erfolgten weitere Optimierungen. Die Schütthöhe des Bettmaterials beeinflusst die Verweilzeit und damit die Reaktionsführung im Reaktor. Eine ungünstige Verweilzeit führt zu erhöhter Koksbildung. Die Durchmischung des Materials durch den Rührer muss ebenfalls gegeben sein, um eine möglichst homogene Temperaturverteilung im Reaktor zu gewährleisten, was wiederum Einfluss auf den Crackprozess der PTFE Polymerketten hat.

Für die weitere Optimierung wurden verschiedene Rührerdesigns mit dem bestehenden Design im kleineren Modellmaßstab verglichen.

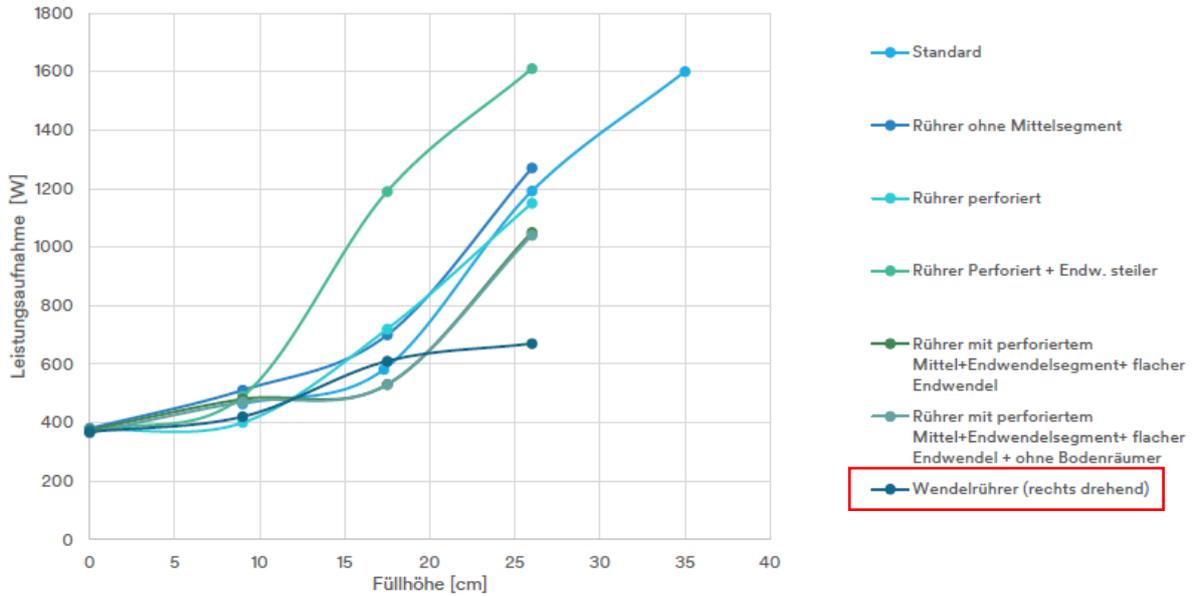


Abbildung 8: Vergleich der Leistungsaufnahme [W] verschiedener Rührerdesigns in Abhängigkeit von der SiC Füllhöhe. Beste Performance zeigte das Wendelrührerdesign.

In Abbildung 8 wurde die Leistungsaufnahme verschiedener Rührerauslegungen in Abhängigkeit von der SiC Füllhöhe aufgetragen. Das Ausgangsdesign und die Änderung nach der ersten Anpassung zeigten mitunter die höchsten Leistungsaufnahmen. Dementsprechend waren diese Designs strömungstechnisch schlecht gewählt. Die beste Performance lieferte die Wendelform. Diese zeigte den geringsten Anstieg der Leistungsaufnahme bei zunehmender Füllhöhe.

In Abbildung 9 sind die beiden Rührerauslegungen und die Erkenntnisse aus den Mixversuchen gegenübergestellt. Eine axiale Vermischung kann folglich nur mit einer durchgängigen Wendelform erreicht werden.

Mixversuche mit dem Ausgangsrührer im Modellmaßstab	Mixversuche mit Wendelrührer im Modellmaßstab
	
<ul style="list-style-type: none"> • Durchmischungsqualität: schlecht • Durchmischung trat nicht auf • Radiale Bewegung ohne axiale Vermischung 	<ul style="list-style-type: none"> • Durchmischungsqualität: gut • Durchmischung trat auf • Radiale Bewegung mit axialer Vermischung

Abbildung 9: Erkenntnisse aus durchgeführten Labor Rührversuchen mit dem Ausgangsdesign (links) und dem besten Design (rechts, Wendelrührer) aus dem Vergleich verschiedener Rührertypen (siehe Abbildung oben)

Da aus Zeitgründen die Beschaffung eines neuen Wendelrührers nicht in Frage kam, wurde das bestehende Design aus 2018 dahingehend angepasst. Die Haltesegmente wurden versetzt, der Radius verkleinert und die Blätter zu einem Wendelgang geschmiedet. Weiter ist das untere Segment aufgrund der Verschleißerscheinungen verstärkt worden.

Nach den Anpassungen und dem Wechsel zu dem benutzten Bettmaterial ging der Rührbettreaktor im Juni 2019 ein weiteres Mal in den Testbetrieb. Es wurde eine 200 kg Schüttung eingefüllt, die bisher größte Masse im Reaktor, die bewegt wurde.

Das System war für über zwei Tage online und es konnten kontinuierlich 2 t PTFE pyrolysiert werden. Die Leistungsaufnahme des neuen Rührerdesigns war konstant auf dem bisher niedrigsten Niveau. Diese Verbesserung war zielführend. Allerdings verblockte der Spaltsiebbo den erneut, was vom Prozessleitsystem durch einen kritischen Druckanstieg aufgezeichnet wurde.

Beim Aussaugen der Bettschüttung wurde festgestellt, dass die Partikel des neuen Bettmaterials intakt waren und deshalb kein Abrieb für das Verblocken verantwortlich sein konnte.

Eine Hypothese war, dass sich eine undurchlässige Koksschicht im Totraum zwischen Boden und Rührerunterkante, wie in Abbildung 10 dargestellt, gebildet hat. Der Rührer hat in diesem Bereich keinen Einfluss und kann diesen Bereich nicht auflockern. Koksbildung ist unvermeidbar, wird aber durch ungünstige Reaktionsführung hingehend zur Zersetzung von TFE begünstigt. Die Koksbildung kann durch optimale Temperaturen und Verweilzeit verringert werden. Beim Aussaugen der Bettschüttung aus dem Reaktor bestätigte sich diese Vermutung. Die gebildeten feinen Kokspartikel konnten schließlich nicht mehr durch den Spaltsiebbo den aus dem Reaktor rieseln.

Folge war Verblockung. Die Schicht war nach gewisser Zeit so dicht, dass kein Rohgas aus dem Reaktor entweichen konnte und einen Druckanstieg verursachte.

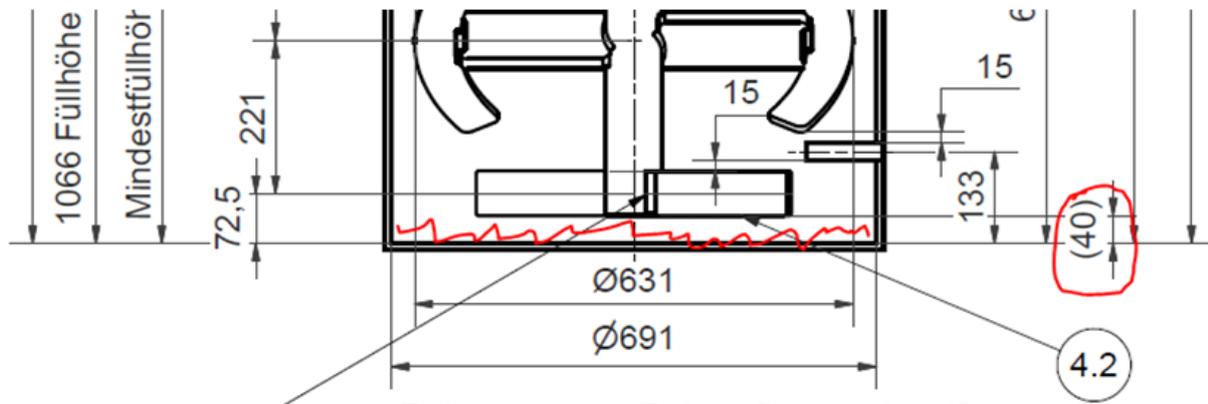


Abbildung 10: Totraum (in Rot dargestellt) zwischen Rührerunterkante und dem Spaltsiebbo­den (40 mm), welchen der Rührer nicht auflockern kann.

Dieses Problem würde immer wieder auftreten, wenn der Totraum zwischen Boden und Rührerunterkante nicht minimiert wird.

Das ausgesaugte Material aus den unterschiedlichen Höhenniveaus wurde untersucht. Das zuletzt im Behälter verbliebene Material beinhaltete viele „Klumpen“ aus Koks, welche ca. 30 mm hoch waren. Dies entspricht in etwa dem Totraum zwischen Rührerunterkante und Spaltsiebbo­den. Bei den oberen Materialfraktionen konnten solche Klumpen nicht gefunden werden. Hier waren nur intakte rieselfähige Bett­partikel mit feinen Kokspartikeln vorhanden.

Das Minimieren des Totraums war also ein weiterer essenzieller Punkt in der Verbesserung des Rührerdesigns.

Lösungsansatz war daher eine Verlängerung der untersten Rührerblätter hin zum Reaktorrost. Die Umsetzung ist unten im Vergleich zum leicht veränderten Originalrührer in Abbildung 11 gezeigt. Der Totraum konnte somit bis unter den Partikeldurchmesser des Bettmaterials minimiert werden.

Phase 1: Originalrührer mit schräg gestelltem untersten Rührersegment	Phase 3: Wendelgang angepasst und untere Rührerblätter wurden verlängert
	

Abbildung 11: Phase 3 der Rührerdesign Entwicklung Juli-Aug 2019.

Nach den umgesetzten Verbesserungen ging der Rührbettreaktor am 23.09.2019 erneut in Betrieb und konnte bis zum 04.10.2019 ohne Verblockung betrieben werden. In diesem Betriebsversuch wurde die Standzeit nachweislich erhöht. Im kontinuierlichen Verbesserungsprozess konnte eine Produktionszeit von 23 Wochen erreicht werden. Weitere Verbesserungen sind nötig, um die Standzeit über die 30 Wochen hinaus zu verlängern.

Im Betrieb wurde kein rapider Anstieg des Differenzdruckes mehr verzeichnet. Der Funktionsnachweis des Rührbettreaktorkonzeptes ist somit eindeutig gegeben.

2.5 Behördliche Anforderungen

Es wurde ein Antrag nach § 19 BImSchG i.V.m. § 8a Bundes-Immissionsschutzgesetz¹ (BImSchG) eingereicht und genehmigt. Dieser enthält die folgenden behördlichen Anforderungen:

¹ Bundes-Immissionsschutzgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Mai 2013 (BGBl. I S. 1274), das zuletzt durch Artikel 1 des Gesetzes vom 8. April 2019 (BGBl. I S. 432) geändert worden ist

Baumaßnahmen, Brandschutz

Für die Errichtung der Anlage wurde ein Bauantrag nach Bayerischer Bauordnung eingereicht. Ein Brandschutznachweis wurde ebenfalls erstellt und ist Teil des Bauantrags.

Luftreinhaltung und Emissionen

Die Anlage ist nach den Vorgaben der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft² (TA Luft) konzipiert und genehmigt.

Lärmschutz

Es wurde ein Lärmgutachten erstellt. Zur Lärmminimierung wurden alle Apparate nach dem Stand der Technik ausgestattet, wobei lärmintensive Apparate in einem Schallschutzraum installiert wurden.

Anlagensicherheit

Die Anlage wurde unter Einhaltung der Richtlinien der Störfallverordnung errichtet.

Abfälle

Bei allen anfallenden Abfällen handelt es sich um Stoffe der Nr. 1901 nach Abfallverzeichnis-Verordnung³. Die Abfälle werden verpresst, analysiert und anschließend einem ordnungsmäßigen Entsorgungsweg zugeführt.

Natura 2000-Verträglichkeitsabschätzung

Das europäische Netz Natura 2000 umfasst sowohl die „Gebiete von gemeinschaftlicher Bedeutung“ nach der Richtlinie 92/43/EWG zur Erhaltung der natürlichen Lebensräume sowie der wildlebenden Tiere und Pflanzen (FFH, Fauna-Flora-Habitat-Richtlinien)⁴ als auch die SPA-Gebiete („Special Protection Areas“) der Vogelschutzrichtlinie 79/409 der Europäischen Union (79/409/EWG)⁵.

Im Zuge der Beantragung der Demonstrationsanlage am 21.02.2013 wurde eine Natura 2000-Verträglichkeitsabschätzung für die Gebiete, die im Umkreis des Industrieparks Werk Gendorf liegen, erstellt.

Folglich konnte für die Depolymerisations-Anlage unter Berücksichtigung der räumlichen Lage und der potenziellen Auswirkungen der Emissionen ausgeschlossen

² Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002 (GMBl. 2002, Heft 25 – 29, S. 511 – 605)

³ Abfallverzeichnis-Verordnung vom 10. Dezember 2001 (BGBl. I S. 3379), die zuletzt durch Artikel 2 der Verordnung vom 17. Juli 2017 (BGBl. I S. 2644) geändert worden ist

⁴ Richtlinie 92/43/EWG des Rates vom 21. Mai 1992 zur Erhaltung der natürlichen Lebensräume sowie der wildlebenden Tiere und Pflanzen (ABl. Nr. L 206/7)

⁵ Richtlinie 2009/147/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. November 2009 über die Erhaltung der wildlebenden Vogelarten (ABl. Nr. L 20/7)

werden, dass die umliegenden Natura 2000-Gebiete in ihren Schutzzieleen beeinträchtigt werden.

Arbeitsschutz

In Bezug auf den Arbeitsschutz werden im Betrieb die einschlägigen Gesetze, Verordnungen, Unfallverhütungsvorschriften, Richtlinien, Merkblätter sowie die anerkannten Regeln der Technik beachtet.

2.6 Erfassung und Aufbereitung der Betriebsdaten

Alle relevanten Betriebsdaten, wie Druck, Temperaturen, Stand- und Durchflussmessungen etc. werden in unserem Prozessleitsystem erfasst und dokumentiert. Parallel hierzu wird die Produktgaszusammensetzung der Hauptprodukte zur Prozesssteuerung per Gaschromatographie online überwacht. Zur quantitativen Erfassung aller Haupt- und Nebenkomponenten werden regelmäßig Gasproben entnommen und zur Vollanalyse ins Analytik Labor überführt.

Grundsätzlich handelt es sich bei dem Projekt zur Rückgewinnung fluorierter Monomere aus Fluorpolymerabfällen um eine Demonstrationsanlage, bei der die großtechnische Machbarkeit im Vordergrund steht. Ferner werden im laufenden Betrieb Prozessparameter stetig variiert und optimiert, sodass detaillierte Aussagen zu Verbrauchswerten im stationären Betriebszustand nicht getätigt werden können.

3 Ergebnisse

Die Rohgaszusammensetzung umfasst wesentlich vier Produkte, TFE, HFP, Octafluorocyclobutan (C_4F_8), Hexafluorethan (R116). Die Reinheit ist damit sehr hoch. Jegliche chlorhaltigen Verbindungen entfallen bei der Up-Cycling Route im Vergleich zur R22 Route. Der Produktstrom kann somit relativ einfach aufgereinigt werden.

3.1 Bewertung der Vorhabensdurchführung

Die Demonstrationsanlage konnte innerhalb des geplanten Budgets gebaut werden und erfolgte dementsprechend im Rahmen des Kostenplans. Im Vergleich hierzu hat sich die Fertigstellung gemäß des ursprünglichen Zeitplans nach hinten verschoben.

Hierfür gibt es im Wesentlichen zwei Gründe: Der erste Grund hierfür ist die herstellerseitige Verzögerung der Lieferzeit von sogenannten Langläuferbestellungen. Diese ergibt sich z. B. aus der Tatsache, dass die Reaktoren und die dafür notwendigen Heizsysteme Sonderanfertigungen sind. Darüber hinaus war es während der Engineeringphase immer wieder notwendig, verfahrenstechnische Detailanpassungen vorzunehmen, welche genauer in 2.4 aufgeführt sind, die ebenfalls zu Verzögerungen geführt haben. Unabhängig davon konnte der wichtige Meilenstein die „Mechanische Fertigstellung“ sowie die Inbetriebnahme der Demonstrationsanlage mit dem Wirbelschichtreaktor 2015 erfolgreich durchgeführt werden.

Aufgrund der im vorherigen Abschnitt dargelegten Verzögerungen im Zeitplan konnte der Rührbettreaktor zwar gebaut, aber erst im September 2019 final in Betrieb genommen werden.

Ein weiteres wichtiges Ziel ist die Skalierbarkeit. Diese konnte für den Wirbelschichtreaktor gezeigt werden. Das bedeutet, dass das Durchsatz- und Ausbeuteverhalten vergleichbar mit dem des Laborreaktors ist. Allerdings gibt es noch Entwicklungsbedarf in punkto Robustheit. Die Neueinführung der Technologie geht immer wieder mit Störungen einher, die sich auf die anvisierte Anlagenverfügbarkeit auswirken. Dementsprechend liegt die Produktionsleistung derzeit noch unter 500 Tonnen pro Jahr. Ziel ist es, diese Problematik in der Zukunft zu beheben. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die Demonstrationsanlage dann auch wirtschaftlich betreiben (siehe Kapitel 3.5).

Somit bewerten wir die Vorhabendurchführung in der Summe als erfolgreich.

3.2 Stoff- und Energiebilanz

In Abbildung 12 ist basierend auf dem Grundfließbild der Demonstrationsanlage (siehe Abbildung 2) der Stoff- und Energieeinsatz für die Pyrolyse von PTFE und PTFE-Compounds im Wirbelschichtreaktor gezeigt. Hierbei wurde die Wirbelschicht ohne Mikrowelle und nur mit Mantelheizung und Vorheizer betrieben. Denn für das Mikrowellen Reaktorkonzept konnte die Mikrowelle aus störungstechnischen Gründen noch nicht ausreichend in Betrieb genommen werden.

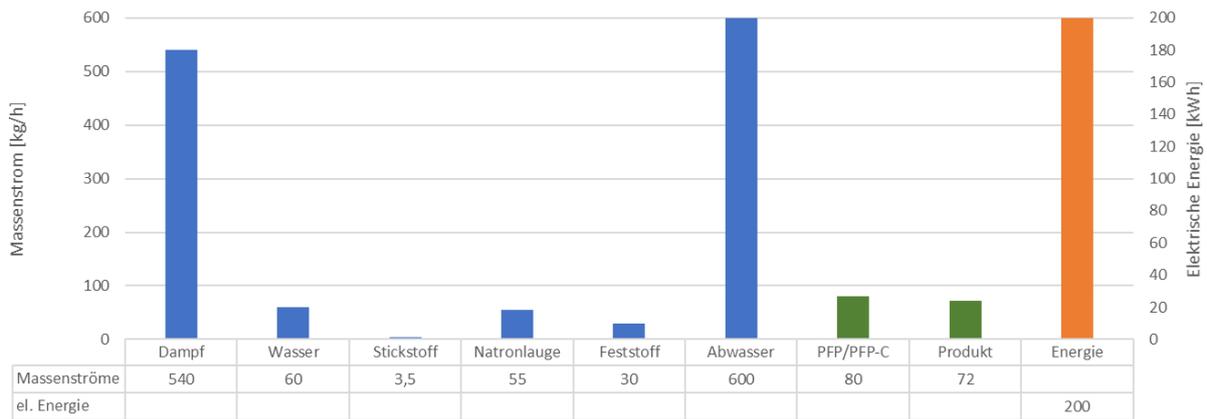


Abbildung 12: Stoff- und Energiebilanz des Wirbelschichtreaktors.

Aus den ersten Lastversuchen in kurzzeitig stationärem Betrieb, wobei 80 kg/h Zudosierung nahezu dem Vollastbetrieb entsprechen, wurde der in Abbildung 12 dargestellte Stoff- und Energieeinsatz ermittelt. Hieraus ist ersichtlich, dass für die Pyrolyse von 80 kg PTFE als Hilfsstoffe 540 kg Dampf, 60 kg Wasser, 3,5 kg Stickstoff, 55 kg Natronlauge pro Stunde sowie 200 kWh an elektrischer Energie benötigt werden. Hierbei fallen zwischen 0 bis 30 kg Feststoff und 600 kg Abwasser zur Entsorgung an. Die Ausbeute beträgt bis zu 92 %, was 72 kg Produkt (TFE, HFP plus C₄F₈) entspricht.

Erste Bilanzen mit dem Rührbettreaktorkonzept ergaben folgenden in Abbildung 13 ersichtlichen Stoff- und Energieeinsatz.

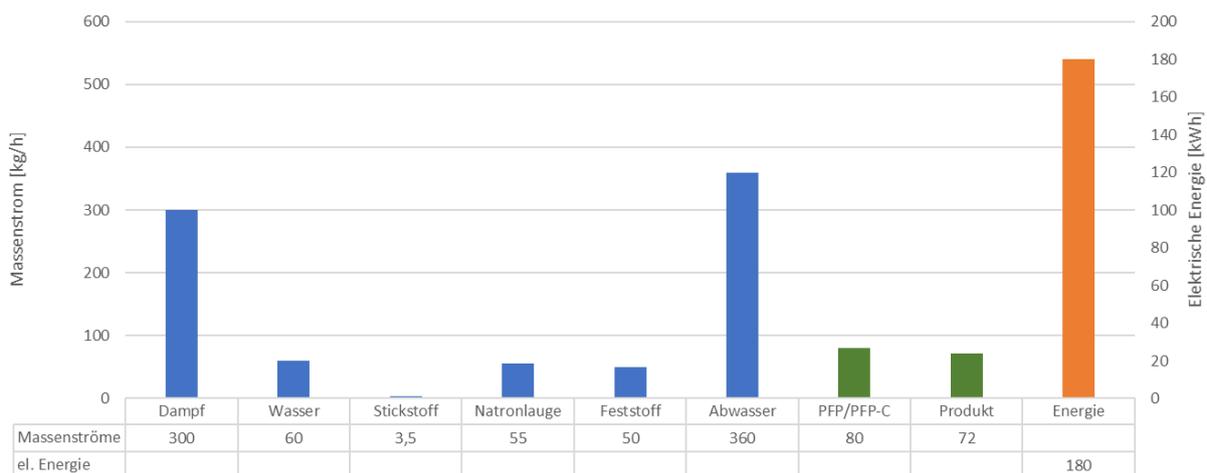


Abbildung 13: Stoff- und Energiebilanz des Rührbettreaktors.

Aus Abbildung 13 ist ersichtlich, dass für die Pyrolyse von 80 kg PTFE sowie PTFE-Compounds als Hilfsstoffe 300 kg Dampf, 60 kg Wasser, 3,5 kg Stickstoff, 55 kg Natronlauge pro Stunde sowie 180 kWh an elektrischer Energie benötigt werden.

Hierbei fallen zwischen 0 bis 50 kg Feststoff und 500 kg Abwasser zur Entsorgung an. Die Ausbeute beträgt bis zu 90 %, was 72 kg Produkt (TFE, HFP plus C_4F_8) entspricht.

Der erhöhte Feststoffaustrag liegt in der verbesserten Ausschleusung von Fremdstoffen durch den Bodenrost. In der Wirbelschicht hingegen wird nur der Feinanteil des Bettmaterials und von Fremdstoffen ausgetragen. Die größeren Fraktionen reichern sich im Wirbelbett an, weshalb der Rührbettreaktor für Compoundmaterialien favorisiert wird.

3.3 Umweltbilanz

Zur Bestimmung der Umweltentlastung durch die Rückgewinnung von TFE und HFP aus Fluorpolymerabfällen wurde eine Lebenszyklusanalyse auf Basis der EcoInvent-Datenbank [3] mit der Software SimaPro angefertigt. Bei dieser Methode handelt es sich um ein standardisiertes Verfahren, welches den Zyklus eines Produktes von der Rohstoffgewinnung bis hin zum Ende seines Lebenszyklus oder, wie im vorliegenden Fall, bis nach einem Recycling betrachtet. Als funktionelle Einheit wurde die Herstellung von 1 kg TFE gewählt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Lebenszyklusanalyse gezeigt [4]: Zunächst wird der Aufwand an Rohstoffen und Basischemikalien für die Produktion von TFE mittels der R22-Route anhand von Abbildung 14 beschrieben und anschließend mit dem neuen Recyclingverfahren verglichen (Abbildung 16).

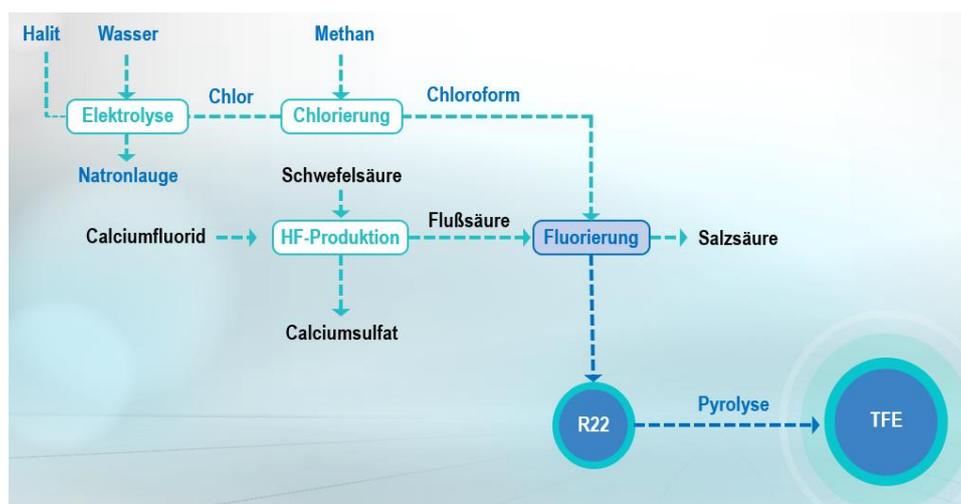


Abbildung 14: Herstellung von TFE über die R22-Route.

Gemäß Abbildung 14 erfolgt im ersten Schritt der R22-Produktion die Chlor-Alkali-Elektrolyse einer wässrigen Halit-Lösung ($NaCl$) zu Chlor und Natronlauge als Nebenprodukt, gefolgt von der Chlorierung von Methan zu Chloroform. Parallel hierzu wird Calciumfluorid (Flussspat) mit Schwefelsäure zu Flußsäure (HF) sowie

Calciumsulfat umgesetzt. Durch Fluorierung von Chloroform mittels HF wird Chlordifluormethan (R22) und Salzsäure erhalten. Anschließend wird durch Pyrolyse von R22 TFE hergestellt. Der damit verbundene Rohstoffeinsatz ist in Abbildung 15 gezeigt.

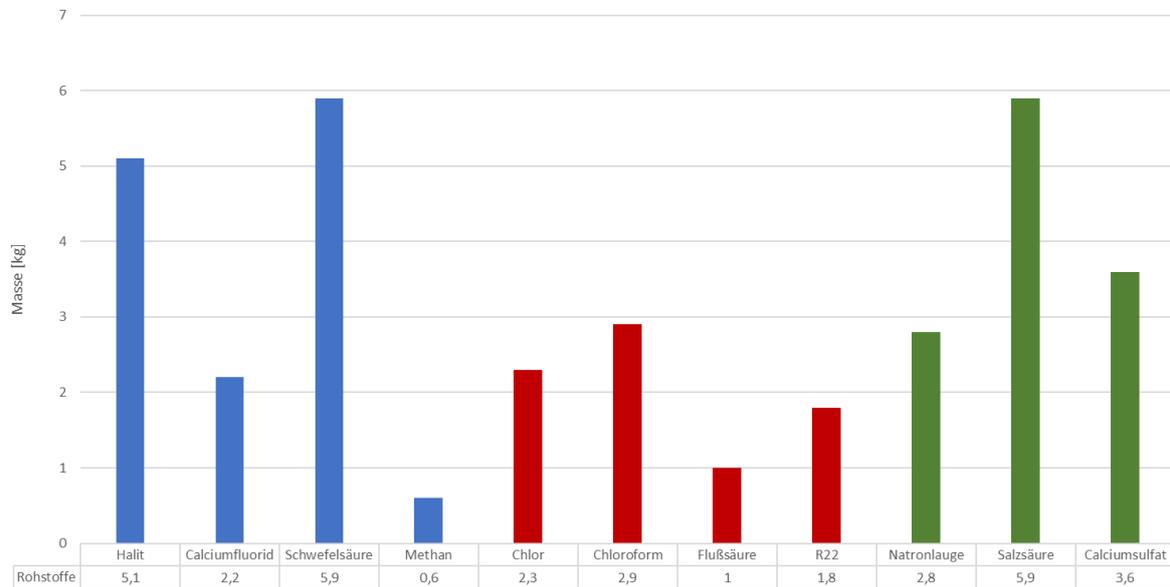


Abbildung 15: Rohstoffeinsatz für die Produktion von 1 kg TFE über die R22-Route. Einsatzstoffe sind in blau, Zwischenprodukte in rot und Nebenprodukte in grün dargestellt.

Aus Abbildung 15 ist ersichtlich, dass für die Produktion von 1 kg TFE über die R22-Route 5,1 kg Halit, 2,2 kg Calciumfluorid, 5,9 kg Schwefelsäure sowie 0,6 kg Methan als Edukte benötigt werden. Als Zwischenprodukte fallen 2,3 kg Chlor, 2,9 kg Chloroform, 1 kg Flusssäure und 1,8 kg R22 an. Gleichzeitig entstehen 2,8 kg Natronlauge, 5,9 kg Salzsäure und 3,6 kg Calciumsulfat als Nebenprodukte, die weitere Verwendung in der chemischen Industrie finden.

Um das Recycling von Fluorpolymerabfällen besser mit der Herstellung über die R22-Route vergleichen zu können, ist in Abbildung 16 die R22-Route und der durch das neue Recyclingverfahren eröffnete Kreislauf gezeigt.

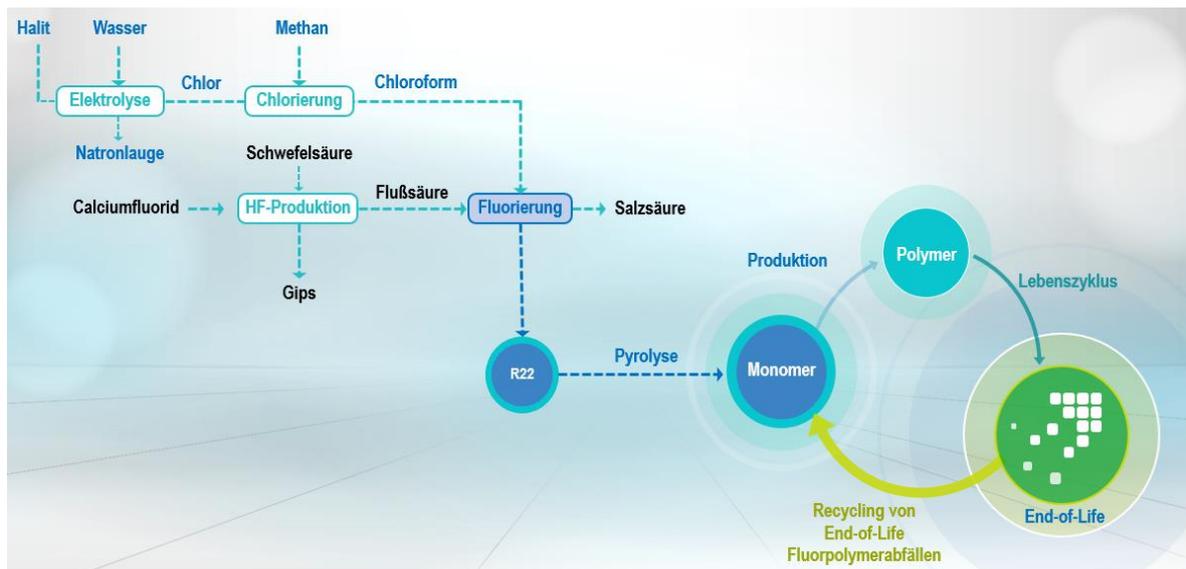


Abbildung 16: R22-Route und Fluorpolymerkreislauf mit Recycling.

Nach der Herstellung von TFE über die R22-Route erfolgt die Polymerherstellung. Die Polymere werden, wie in der Einleitung beschrieben, z. B. als Auskleidungen im chemischen Apparatebau als Korrosionsschutz eingesetzt. Nach einer gewissen Zeit, die als Lebenszyklus bekannt ist, erhält man eine mit Chemikalien kontaminierte Auskleidung, die entsorgt und ersetzt werden muss. Solche End-of-Life Fluorpolymerabfälle, die nicht weiterverwendet und entsorgt werden müssen, dienen unter anderem als Einsatzstoff für das neue Recyclingverfahren. Dadurch wird zum einen der Fluorpolymerkreislauf, wie aus Abbildung 16 ersichtlich ist, erstmalig geschlossen (von End-of-Life zum Monomer) und andererseits wird für die Herstellung von TFE nach dem Recyclingverfahren die korrespondierende Produktionskette von R22 deutlich reduziert, was einer enormen Umweltentlastung entspricht (siehe Abbildung 15).

Ebenso wichtig wie der notwendige Rohstoffeinsatz sind die Berechnung des kumulierten Energieaufwands (KEA) und das in die Atmosphäre abgegebene Kohlendioxid zur Beurteilung der Umweltentlastung.

Zur Berechnung des KEA sowie des emittierten Kohlendioxids wurden die Systemgrenzen, wie in Abbildung 17 gezeigt, bis zur Produktion von TFE gewählt. Weitere Schritte in der Wertschöpfungskette wie Verarbeitung, Transport, Anwendung sowie Entsorgung liegen außerhalb der Systemgrenze und wurden nicht berücksichtigt.

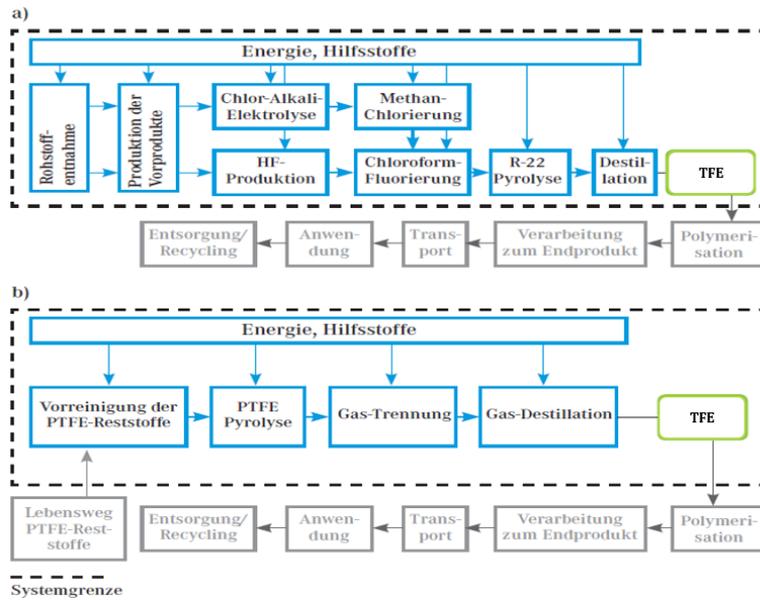


Abbildung 17: Systemgrenzen von a) Herstellung von TFE über R22. b) Herstellung von TFE durch Recycling von Fluorpolymerabfällen.

Für die Simulation [6, 7] wurde für die Recyclinganlage ein PTFE-Compound mit 10 % Füllstoffanteil angenommen. Das entspricht dem durchschnittlich erwarteten Anteil an Füllstoffen in den Fluorpolymerabfällen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 18 bzgl. des Wirbelschichtreaktor konzeptes zu sehen.

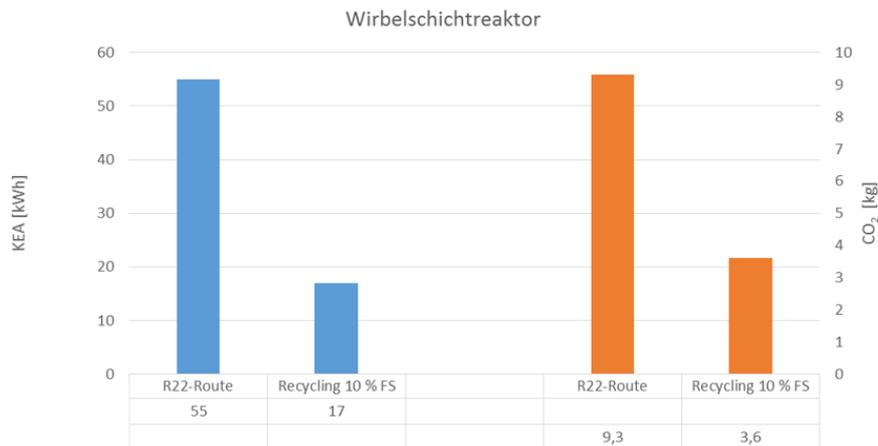


Abbildung 18: Vergleich des KEA (blau) und der CO₂-Emission (orange) für die Herstellung von 1 kg TFE über die R22-Route sowie das PTFE-Recycling.

Aus Abbildung 18 ist ersichtlich, dass der KEA für die Herstellung von 1 kg TFE mittels der R22-Route 55 kWh beträgt und somit um 70 % höher liegt als der KEA zur Herstellung von TFE über das neue Recyclingverfahren (17 kWh). Dasselbe gilt für die CO₂-Emissionen: Durch die Herstellung von TFE über R22 werden 9,3 kg

Kohlendioxid und durch das Recycling 3,6 kg Kohlendioxid in die Umwelt abgegeben. Das entspricht einer Kohlendioxidreduzierung pro kg TFE um 61 % [5]. Der theoretische KEA sowie die CO₂ Emission für die Betriebsweise mit der Mikrowellen-Wirbelschicht beträgt so viel, wie oben angegeben. In der Realität konnte die zugehörige Energiebilanz nicht validiert werden, da für das Mikrowellen-Reaktorkonzept die Mikrowelle aus technischen Gründen noch nicht ausreichend in Betrieb genommen werden konnte.

Der Rohstoffeinsatz, der KEA und die Kohlendioxidemission ist bei dem Recyclingverfahren in der Gesamtheit gesehen sehr viel geringer. Beim Recycling von Compoundmaterialien fallen Füllstoffreste an, welche aus dem System ausgeschleust werden. In Abhängigkeit vom Füllstoff (z. B. Glasfasern, Pigmente, Kohle oder Graphit) werden diese wiederum recycelt, deponiert oder verbrannt. Neben den in Abbildung 15 gezeigten Hauptmengenströmen, entstehen in der R22 Route Wasserstoff- und Chlorhaltige Nebenprodukte (z.B. R13) (kleiner 5%), die destillativ entfernt werden und thermisch in CaF₂ überführt werden.

In der Praxis hat sich in Bezug auf die höhere Reaktorstandzeit gezeigt, dass der Wirbelschichtreaktor mit eher weniger und der Rührbettreaktor mit mehr gefüllten Rohstoffen beschickt wird. Die Wirbelschicht wurde auch für geringen und der Rührbettreaktor für hohen Compoundanteil (bis zu 20% Füllstoff) ausgelegt. Der Rührbettreaktor hat einen geringeren Dampfbedarf (keine Fluidisierung notwendig), aber dafür eine etwas schlechtere Ausbeute als der Wirbelschichtreaktor. Zudem wird bis zu 20% Füllstoff durchgeschleust. Da im Vorlagebunker stets eine Mischung aus verbliebenem Material, compoundierten und reinen Rohstoffen vorliegt, außerdem Kernfluss als Fließverhalten auftritt, kann für die beiden Reaktorkonzepte keine differenzierte Aussage bezüglich der Umweltbilanz getroffen werden. Die Umweltbilanz ist ganzheitlich über die Anlage für beide Reaktorkonzepte ähnlich, da diese eine hohe Schnittmenge in den Energieinputs haben. Dies ist auch den nach wie vor variierenden Anlagenfahrweisen geschuldet.

3.4 Unterschied der Reaktorkonzepte bezüglich der Einsatzstoffe

Die Wirbelschicht mit Mikrowellenheizung hat hinsichtlich der Pyrolyse von ungefüllten PTFE-Abfällen deutliche Vorteile gegenüber der konventionellen Mantelheizung, wie sie im Rührbettreaktor zur Anwendung kommt. Der für die Zersetzung der perfluorierten Polymere notwendige Wärmeenergieeintrag erfolgt im Rührbettreaktor über Wärmeleitung in das Bett. Im Gegensatz dazu wird die Energie in der Mikrowellen-Wirbelschicht durch die Volumenheizung in den Partikeln des Bettes selbst generiert. Dadurch entsteht in beiden Reaktortypen ein anderes Temperaturprofil: Im Rührbett haben Gasphase und Bett annähernd die gleiche Temperatur, im Wirbelbett sind die Partikel deutlich überhitzt. Die Mikrowellen-Wirbelschicht ist aufgrund des direkten Energieeintrages energetisch günstiger als das Rührbettreaktorkonzept.

In Abbildung 19 ist aus Laborversuchen ersichtlich, dass für ungefülltes PTFE die Produktverteilung in der Mikrowellen Wirbelschicht aufgrund der überhitzten Partikel zum Vorteil von kurzkettigen Verbindungen wie TFE vorliegt. Der schnellere und intensivere Energieeintrag beim Mikrowellenkonzept wirkt sich positiv auf die Bildung von kurzkettigem TFE aus. Langkettige Reaktionsprodukte wie HFP und C_4F_8 werden dagegen in höheren Anteilen im Rührbettreaktor mit dem Mantelheizkonzept gebildet. Der ausgeprägte Temperaturgradient im Rührbett durch Wärmeleitung begünstigt höhere fluorierte C-Verbindungen.

Für die Pyrolyse von Compounds ist die Abtrennung von Füllstoffen in der Mikrowellen Wirbelschicht deutlich schwieriger. Hier hat das Rührbettreaktor-konzept deutliche Vorteile, da die Füllstoffe durch das Bettmaterial zerrieben werden und dann als Feinanteil über den Gitterrost aus dem Reaktor fallen können. Letztlich ergänzen sich die beiden Reaktorkonzepte für die unterschiedlichen perfluorierten Einsatzstoffe perfekt. Der Wirbelschichtreaktor eignet sich sehr gut für ungefülltes PTFE und der Rührbettreaktor für Compounds.

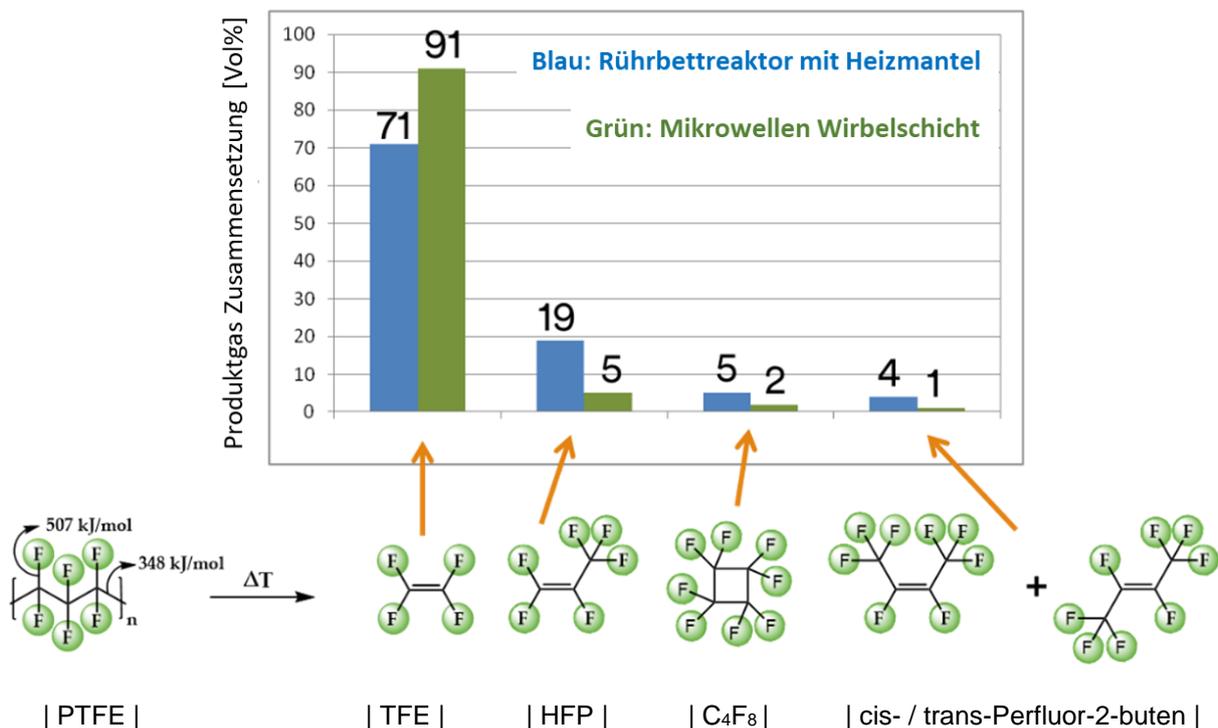


Abbildung 19: Vergleich des Produktspektrums vom Rührbettreaktor-konzept mit Mantelheizung (blau) mit dem des Mikrowellen Wirbelschichtreaktor-konzeptes (grün) im Labormaßstab.

3.4.1 Ergebnis und Ausblick bezüglich des Wirbelschichtkonzeptes

Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass sich beim Betrieb der Wirbelschicht mit einer Dampfmenge von 150 bis 300 kg pro Stunde und bei einer Temperatur zwischen 550 und 700 °C eine Ausbeute von bis zu 90 % erzielt werden kann. Als Untergrenze wurde

60 % Ausbeute festgestellt. Somit konnte das Ausbeuteziel von minimal 70 % (Massenanteil der Wertprodukte TFE, HFP, C4F8 >70%) bereits erreicht werden, wobei das Erreichen der geplanten Kapazität und das Maximieren der Ausbeute auf einem stabil hohen Niveau um die 90 % noch weiterer Optimierung bedarf.

Außerdem erfolgte 2018 ein Leistungstest mit der Wirbelschicht. Dieser hat das Erreichen der geplanten Kapazität von bis zu 500 Tonnen Fluorpolymerabfälle zum Ziel. Dieses Ziel konnte, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, aufgrund der zum momentanen Zeitpunkt noch störanfälligen Recyclingtechnologie jedoch noch nicht zufriedenstellend erreicht werden. Die Erwartungen für 2018 lagen aus diesem Grund bei circa 300 Jahrestonnen mit dem Ziel, die Kapazität in der Zukunft auf Nominalkapazität zu steigern.

3.4.2 Ergebnisse und Ausblick bezüglich des Rührbettkonzeptes

Es konnte demonstriert werden, dass das Rührbett Reaktorsystem zur Pyrolyse von PTFE Reststoffen in Wertmonomere wie Tetrafluorethen und Hexafluorpropen geeignet ist.

Der TFE Volumenanteil im Rohgas lag bei den ersten Versuchen bei bis zu 84 %. In weiteren Versuchen soll der TFE-Produktgasanteil auf einem Level von > 70 Vol% stabilisiert werden. Der bisher maximal erbrachte Durchsatz beträgt 11 t innerhalb von 2 Wochen.

Weitere Prozessoptimierungen bzgl. unterschiedlicher Einsatzstoffe und den jeweiligen Prozessparametern, wird der Fokus der nachfolgenden Betriebsversuche sein.

Die Reaktionsführung soll dahingehend optimiert werden, dass die Koksbildung minimiert wird und ein möglichst hoher Wertstoffanteil im Rohgasstrom enthalten ist. Dies wird durch Temperatur und Dampfmenge beeinflusst. Außerdem kann auf die Koksbildung durch die Variation der Verweilzeit und diskontinuierlicher Dosierung Einfluss genommen werden.

Mittelfristig sind weitere Rühreroptimierungen und Bettmaterialversuche geplant, um die Standzeit weiter zu verlängern.

3.5 Wirtschaftlichkeitsanalyse

Die Ableitung der Wirtschaftlichkeit im Rahmen der Investitionsentscheidung erfolgte unter Anwendung von dynamischen Verfahren der Investitionsrechnung, wie der Kapitalwertmethode (Net Present Value Model) und der internen Zinsfußmethode (Internal Rate of Return Model). Unter Berücksichtigung des unternehmensinternen üblichen kalkulatorischen Zinssatzes (Weighted Average Cost of Capital, WACC)

ergab sich für einen Betrachtungszeitraum von 10 Jahren ein deutlich positiver Kapitalwert (Net Present Value, NPV). Der interne Zinsfuß (Internal Rate of Return, IRR) für das Investitionsvorhabens lag zwar unterhalb der internen Vorgaben, doch aufgrund des positiven Kapitalwerts und der errechneten Kapitalrückflusszeit (Payback Time) ließ sich die grundsätzliche Wirtschaftlichkeit der Investition unter der Bedingung ableiten, dass die aufzubereitenden Abfälle kostenfrei zur Verfügung stehen.

Die Prüfung der Wirtschaftlichkeit im laufenden Betrieb der Recyclinganlage erfolgt mit Hilfe der Kostenvergleichsrechnung, einem statischen Verfahren der Investitionsrechnung. Dabei werden die Vollkosten der Versuchsanlage der laufenden Periode den variablen Herstellungskosten von TFE aus der R22-Anlage der gleichen Periode gegenübergestellt. Die Vollkosten der Demonstrationsanlage berücksichtigen dabei sowohl Betriebskosten (Energie- und Personalkosten, Instandhaltung, Reinigung und Logistik) als auch Kapitalkosten (Abschreibungen, kalkulatorische Zinsen) der Anlage. Die variablen Herstellungskosten von TFE aus der R22-Anlage sind im Wesentlichen geprägt von den Bezugskosten für R22, sowie dem Energie- und Personalbedarf für die Spaltung und Destillation. Durch den Ansatz der Vollkosten für die Demonstrationsanlage wird sichergestellt, dass das Ergebnis der Kostenvergleichsrechnung nicht nur den wirtschaftlichen Betrieb der Recyclinganlage, sondern insbesondere auch die Wirtschaftlichkeit der Investition in Gänze, dokumentiert.

Im Ergebnis der Kostenvergleichsrechnung zeigen sich derzeit starke monatliche Schwankungen, die auf die gegenwärtig noch wechselhafte Anlagenverfügbarkeit der Demonstrationsanlage zurückzuführen sind (siehe 3.1). Grundsätzlich lässt sich jedoch feststellen, dass die Gewinnschwellenmenge (Break Even Point, BEP) für den Betrieb der Recyclinganlage unterhalb der Kapazitätsgrenze liegt, insofern dabei ausschließlich PTFE Compounds und perfluorierte Polymere aufgearbeitet werden.

Die bisherigen Daten aus der Wirtschaftlichkeitsanalyse zeigen, dass die Anlage wirtschaftlich arbeitet, wenn die erwartete Kapazität von 114 Jahrestonnen erreicht wird (excl. Investment; 403 Jahrestonnen inkl. Investment).

3.6 Technischer Vergleich zum konventionellen Verfahren

Im Folgenden wird zunächst das konventionelle R22-Verfahren anhand von Abbildung 14 vorgestellt und anschließend mit der neuen Recyclingtechnologie verglichen.

3.6.1 Beschreibung des konventionellen Verfahrens

Das R22-Verfahren ist in zwei Verfahrensbereiche unterteilt:

- Reaktion (rot)
- Aufarbeitung (blau)

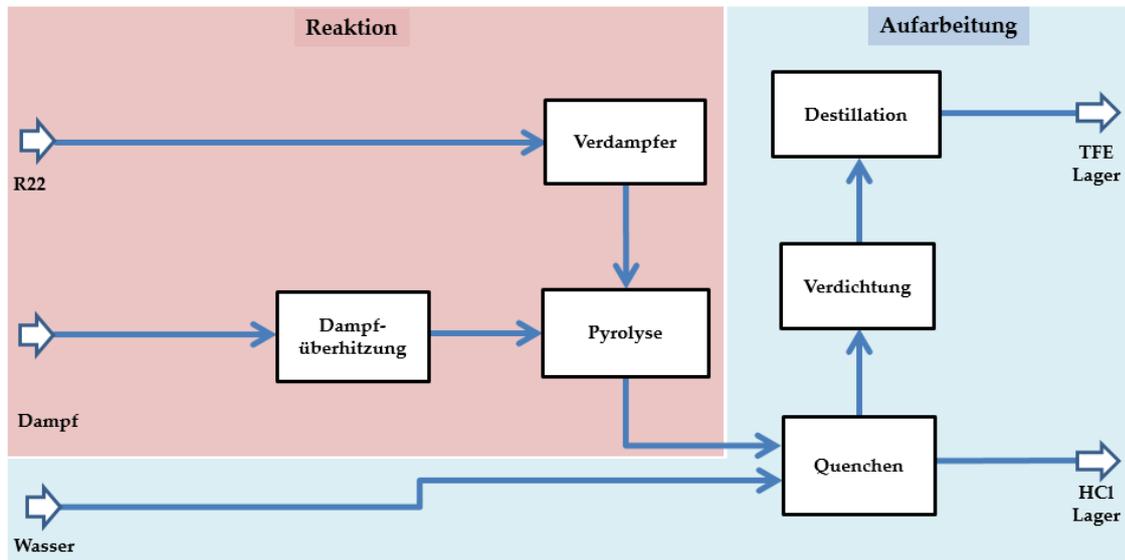


Abbildung 20: Grundfließbild der R22-Pyrolyse.

3.6.2 Pyrolyse

Für die Pyrolyse kommt ein Rohrreaktor zum Einsatz. Hierfür wird das Edukt R22 verdampft und zusammen mit überhitztem Dampf bei Temperaturen zwischen 700 und 900°C zu TFE umgesetzt.

3.6.3 Aufarbeitung

Das TFE-Rohgas wird anschließend mit Wasser gequench, um die als Nebenprodukt anfallende Salzsäure abzutrennen. Das gewaschene Rohgas wird im folgenden Verfahrensschritt verdichtet und zur Aufreinigung der Destillation zugeführt. Nach der Destillation wird das reine TFE ins Lager überführt.

3.6.4 Vergleich Recycling-Verfahren versus R22-Verfahren

Der größte Unterschied der beiden Verfahren liegt in den Edukten. Beim R22-Verfahren wird ein Edukt eingesetzt, das den vom Betrieb geforderten

Spezifikationsgrenzen entspricht und keine unbekanntenen Komponenten enthält. Beim Recycling-Verfahren ist aufgrund der Tatsache, dass Fluorpolymerabfälle eingesetzt werden, die z. B. auf der Oberfläche mit Chemikalien kontaminiert sein können, die genaue Zusammensetzung des Abfalls oftmals nicht bekannt. Von daher ist die Konditionierung der Fluorpolymerabfälle ein wichtiger zusätzlicher Verfahrensschritt. Beim neuen Verfahren entfallen im Vergleich zur R22-Route dafür alle Vor- und Zwischenstufen und die dabei entstehenden Nebenprodukte (siehe Abbildung 15). Letztlich fallen als Abfallfraktion die Füllstoffe der Compound Materialien an. Diese können Glasfaser-, Pigment-, Kohle oder Graphitpartikel sein. Je nach Füllstoff werden diese nach dem Ausschleusen entweder deponiert, verbrannt oder recycelt.

In Bezug auf die Reinheit des Produktgases entstehen beim Recycling-Verfahren zum einen deutlich weniger Nebenprodukte, da die Chlor- und Wasserstoffhaltigen Komponenten entfallen. Zum anderen ist die Konzentration der für beide Verfahren identischen Nebenprodukte (Flusssäure) mit dem Recyclingverfahren niedriger, was in Summe zu einer signifikanten Entlastung der Produktdestillation und der Umwelt (siehe Kapitel 3.3) führt.

Darüber hinaus ist es erwähnenswert, dass im Vergleich zum R22-Verfahren in der Demonstrationsanlage aus platztechnischen Gründen nur Elektrizität als Energieträger und kein Erdgas verwendet wird, was deutlich in den TFE-Herstellkosten zum Tragen kommt. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen wäre das Umstellen des Dampfüberhitzers von Strom auf Gas in einer größer dimensionierten Recyclinganlage eine potente Stellschraube, um die Wirtschaftlichkeit des neuen Verfahrens noch weiter zu verbessern.

4 Übertragbarkeit

4.1 Erfahrungen aus der Praxiseinführungen

Wichtige Erfahrungen aus der Praxis der Demonstrationsanlage sind:

- Inbetriebnahme und Betrieb der Anlage
- Erreichung der angestrebten Ausbeute sowie der Nominalkapazität
- Technische Verbesserungsmöglichkeiten
- Beschaffung von PTFE-Abfällen für die Demonstrationsanlage

Die ersten beiden Punkte wurden bereits in den Kapiteln 2.4 und 3.4 beschrieben und werden hier nicht weiter ausgeführt.

In Bezug auf die technische Ausrüstung der Recyclinganlage gibt es eine Verbesserungsmöglichkeit im Bereich der Input-Dosierung. Diese wurde vom Design

her auf den Großteil der auf dem Markt vorhandenen PTFE-Abfälle ausgelegt. Hierbei handelt es sich ausschließlich um mechanisch feste Abfälle, die während der Konditionierung (siehe 2.2) nicht kompaktieren und verkleben. Darüber hinaus ist es für die Zukunft erstrebenswert, das derzeitige Fluorpolymerabfall-Portfolio weiter auszubauen, um somit auch Abfälle in Form von Pulvern, Koagulaten sowie ungesintertem PTFE, wie es z. B. als Stoff in der Draht-, Kabelindustrie für die Herstellung von Isolierungen anfällt, prozessieren zu können. Das Erreichen dieses Ziels wäre technisch durch eine Modifikation der Konditionierungs- sowie einem Redesign der Dosierungseinheit möglich.

Eine weitere Optimierungsmöglichkeit liegt in dem Austrag der während der Pyrolyse in der Quenche anfallenden Füllstoffe. Hier kann es zu Verstopfungen der Rohrleitungen von der Quenche zum Dekanter durch den Füllstoff kommen. Durch den Rührbettreaktor hat sich gezeigt, dass der Austrag einfacher ist (Ausfall durch Gitterrost) als im Wirbelschichtreaktor, wo sich die Füllstoffe in der Wirbelschicht akkumulieren.

Hinsichtlich der Beschaffung der Inputmaterialien wurde die Erfahrung gemacht, dass bei der Einführung eines Nachhaltigkeitsprojektes mit Industrieabfällen mit einer relativ langen Startphase, in diesem Fall drei Jahre, gerechnet werden muss, bis die notwendigen Mengen zur Auslastung der Recyclinganlage erreicht werden können. Gründe hierfür sind zum einen der Aufbau von Wissen, wo in der Wertschöpfungskette welche Ströme in welchen Mengen anfallen und welcher Entsorgungsweg vom Abfallerzeuger jeweils favorisiert wird. Andererseits war es notwendig, einen Logistikpartner für die Abwicklung zu finden. Darüber hinaus gibt es keine Kennzeichnungspflicht für Fluorpolymere. Momentan liegt dies in der Eigenverantwortung von Endverbrauchern, die anhand eines Abfallerfassungsbogens mit einer AVV Nummer gekennzeichneten Abfälle wieder dem Recyclingstrom zuzuführen. Die Qualifizierung der Abfälle erfolgt im Zusammenspiel von Erzeuger und der Dyneon. Dementsprechend ergibt sich hieraus das zwingend erforderliche Verständnis bei den Abfallerzeugern für die Abläufe und Regeln, wie Abfälle gesammelt und angemessen getrennt werden müssen, um sie für das Recycling zugänglich zu machen. Die notwendige Zeit zum Erreichen dieses Verständnisses variierte je nach Industrie und war entscheidend vom bisherigen Entsorgungsweg und somit von den hierfür anfallenden Kosten sowie dem Entsorgungsaufwand abhängig. Entsprechend waren in der Fluorpolymerindustrie teilweise sehr unterschiedliche Niveaus bezüglich der Bereitschaft zu Änderungen in den bisherigen Abläufen der Abfallentsorgung vorzufinden.

Um das Sammeln, Trennen und die Bereitstellung von PTFE-Abfällen zu befördern, wurden im Rahmen dieses Projektes diverse Kommunikationsmittel bereitgestellt, um sowohl die Kommunikation der prinzipiellen Idee zu unterstützen als auch die Durchführung im beitragenden Betrieb:

- Vorstellung der neuen Recyclingtechnologie im Rahmen von Fachtagungen wie z. B.: End-of-Life Plastics, SKZ Innovations using Fluoropolymers, VCI

Fachausschuss Chlor, VGB Arbeitskreis REA, Auftaktgespräch Ressourceneffizienzpotenziale in KMU der chemischen Industrie VKU Forum sowie durch Vorträge in Como (Italien) und Bremen [6].

- Präsentationen, Poster und Trainings vor Ort in den beitragenden Betrieben innerhalb der gesamten Wertschöpfungskette.
- Einrichtung einer Telefon-Hotline für Fragen rund um das Thema „richtig sammeln und trennen“.
- Etablierung eines Honorierungssystems mit Namen Up-Cycling Signet, welches den Beitragenden überreicht wird, wenn eine Mindestmenge an Abfall, gemäß des vorab kommunizierten Reglements, beigetragen wird.

Das Up-Cycling Signet (siehe Abbildung 21), welches dem Abfallerzeuger die Möglichkeit eröffnet, innerhalb seiner Wertschöpfungskette seinen Beitrag zu bewerben, wurde mit großem Erfolg angenommen.



Abbildung 21: Up-Cycling Signet der Dyneon.

Mengenmäßig sind die Hauptbeitragenden bisher direkte Kunden der Dyneon sowie die chemische Industrie. In Abbildung 22 sind einige typische Abfälle aus dem Bereich End-of-Life gezeigt, die in den Recyclingprozess eingehen.



Abbildung 22: Beispiele für EoL-Fluorpolymerabfälle aus PTFE, die derzeit in der Demonstrationsanlage recycelt werden.

Von links nach rechts ist in Abbildung 22 ein Rohrbündelwärmetauscher gezeigt, wie er in Rauchgasentschweflungsanlagen von Kohlekraftwerken zur Energieerzeugung eingesetzt wird. Die nächsten beiden Beispiele sind Abfälle aus der Chlorindustrie. Zum einen Rahmendichtungen zum Abdichten der Elektrolyseurelemente sowie Verteilerrohre wie sie im Elektrolyseur eingesetzt werden und andererseits die Ablaufschläuche, durch welche das hergestellte Chlor und die Natronlauge abgezogen werden. Rechts daneben sind Dichtungen für Flansche verschiedener Nennweiten aus Chemieanlagen zu sehen. Bei dem letzten Beispiel handelt es sich um Rohrleitungen und Armaturen, welche einen Inliner zum Korrosionsschutz enthalten und ganz rechts sind die aus den Rohrleitungen entfernten Inliner gezeigt. Um diese Inliner für das Recycling zugänglich zu machen, wurde zusammen mit einem Partner ein Verfahren entwickelt, mit dem sich der Inliner vom Stahl abtrennen lässt. Daraus ergibt sich die völlig neue Möglichkeit, dass aus einem Abfallstrom (Stahl-PTFE) zwei neue Fraktionen (Stahl plus PTFE) entstehen, die beide recycelt werden können, während Stahl-PTFE bisher ausschließlich in Hochöfen verbrannt wird.

Derzeit läuft ein Pilotprojekt außerhalb des Up-Cycling Projektes zur Trennung von Stahl-PTFE und es konnten 2016 bereits 8 t bearbeitet und somit die Machbarkeit demonstriert werden. Im nächsten Schritt erfolgt die Betrachtung der zur Verfügung stehenden Mengen sowie die Analyse der Wirtschaftlichkeit.

4.2 Modellcharakter

Die Etablierung bzw. Verbreitung des hier vorgestellten Recyclingverfahrens an anderen Standorten sind prinzipiell möglich. Mehrere Unternehmen der chemischen Industrie sind prinzipielle Interessenten und teilweise laufen bereits Gespräche zur Übertragung der Technologie. Grundvoraussetzung ist das Vorhandensein der hierfür notwendigen Infrastruktur: Aufgrund der Eigenschaft, dass TFE zum Selbstzerfall fähig ist, darf dieses nicht in der Öffentlichkeit transportiert werden. HFP neigt nicht zum

Selbsterfall. Als Konsequenz müssen die TFE-Produktion sowie die Polymerisation zwingend am selben Ort erfolgen.

Das Konzept der Demonstrationsanlage ist derzeit auf das Recycling von PTFE sowie PTFE-Compounds mit den Füllstoffen Glas und Kohlenstoff ausgelegt. Auf dem Markt gibt es jedoch noch weitere Abfallströme, die z. B. Molybdändisulfid oder auch Pigmente enthalten. Vorversuche haben gezeigt, dass durch entsprechende Änderungen am Verfahren auch diese Abfallströme in der Zukunft durch Recycling in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden können.

4.3 Zusammenfassung

In Europa werden jedes Jahr ca. 34.000 Tonnen virginales Polytetrafluorethen (PTFE) und PTFE-Compounds verarbeitet. Sowohl bei der Verarbeitung als auch am Ende des Lebenszyklus fallen Abfälle an, welche nur teilweise werkstofflich wiederverwertet werden können. Für den Großteil der Abfälle gibt es derzeit keine Möglichkeit zur Rückführung in die Wertschöpfungskette. Sie müssen entweder in einem aufwändigen und kostenintensiven Verfahren thermisch oder in speziell dafür eingerichteten Deponien entsorgt werden. Diese Stoffe stellen somit ein erhebliches, bislang ungenutztes Potential an Wertstoffen dar, das bis heute nicht genutzt werden kann. Um dieses Potential nutzbar zu machen, hat die Dyneon ein Pyrolyseverfahren entwickelt, mit dem sich aus Fluorpolymerabfällen wieder die Monomere TFE sowie HFP zurückgewinnen lassen.

Ziel des Vorhabens war der Bau einer Demonstrationsanlage zur Pyrolyse von PTFE- und PTFE-Compound-Abfällen (Füllstoffe wie zum Beispiel Kohle und Glas) im Pilotmaßstab mit einer Kapazität von 500 Jahrestonnen. Hiermit soll die Möglichkeit eines Recyclings im industriellen Maßstab unter wirtschaftlichen Bedingungen aufgezeigt werden.

Die Demonstrationsanlage konnte erfolgreich gebaut und in Betrieb genommen werden. Zunächst konnte nur der Wirbelschichtreaktor realisiert werden. Bei der Umsetzung des Rührbettreaktor-Konzeptes traten dagegen Probleme auf, wodurch zunächst einige Anpassungen erforderlich waren und weiterhin sind. 2019 konnte jedoch die finale Inbetriebnahme des Rührbettreaktor-Konzeptes verzeichnet werden. Im Wirbelschichtreaktor sowie im Rührbettreaktor können jeweils Ausbeuten bis zu 90 % (TFE plus HFP) erzielt werden, was den Laborergebnissen gut entspricht. Derzeit gibt es noch immer Betriebsstörungen, weshalb noch nicht viel Betriebserfahrung gesammelt werden konnte. Dies wirkt sich abträglich auf die Anlagenverfügbarkeit aus und die Soll-Kapazität konnte dementsprechend noch nicht erreicht werden.

Die bisherigen Daten aus der Wirtschaftlichkeitsanalyse zeigen, dass die Anlage wirtschaftlich arbeitet, wenn eine Kapazität von 114 Jahrestonnen erreicht wird (excl. Investment; 403 Jahrestonnen inkl. Investment).

Aus der Lebenszyklusanalyse ist ersichtlich, dass durch das neue Verfahren für die Produktion von 1 kg TFE im Vergleich zum konventionellen Verfahren (R22-Route) 5,1 kg Halit, 2,2 kg Calciumfluorid, 5,9 kg Schwefelsäure sowie 0,6 kg Methan eingespart werden können. Gleiches gilt für den kumulierten Energieaufwand (KEA) und die Kohlendioxid Emissionen [5]. Der KEA liegt um 70 % (17 versus 55 kWh) und die CO₂-Emissionen um 61 % (3,6 versus 9,3 kg) niedriger. Die Umweltbilanz für Wirbelschicht und Rührbettreaktor sind aufgrund der gleichartigen Reaktionsführung absolut vergleichbar und deshalb werden hier die Daten des Wirbelschichtreaktors

nochmals exemplarisch (Abbildung 23) eingefügt. Dementsprechend ist das neue Verfahren sehr viel ressourceneffizienter als die R22-Route.

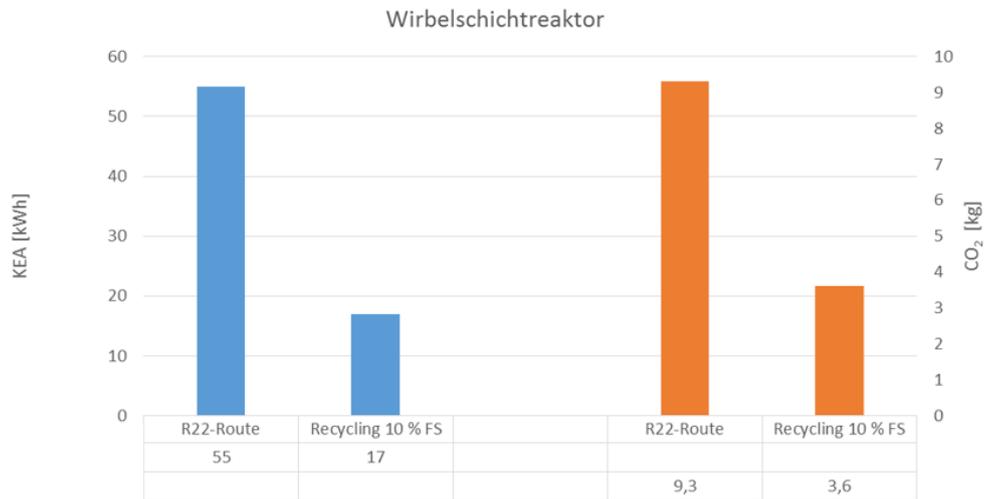


Abbildung 23: Vergleich des KEA (blau) und der CO₂-Emmission (orange) für die Herstellung von 1 kg TFE über die R22-Route sowie das PTFE-Recycling.

Die Umweltentlastungen pro 1000t recyceltes TFE bzgl. beider Reaktorkonzepte ist nahezu identisch und nochmals in Abbildung 1 einsehbar.

4.4 Summary

In Europe every year approximately 34.000 metric tons of virgin polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE-compounds are processed. Depending on the product types large amounts of waste are produced during the processing. Currently there is still no possibility available to feedback this material back into the value chain. Hence, this waste represents a potentially valuable material which is still not used today. To utilise this potential Dyneon developed a pyrolysis process in order to regain tetrafluoroethene (TFE) and hexafluoropropene (HFP) from fluoropolymer scrap.

The objective of this project is to build a demonstration plant for the pyrolysis of PTFE and PTFE-compounds (Fillers: Carbon and glass) on a pilot scale of 500 metric tons a year. Hereby, the possibility of a recycling on industrial scale under economic preconditions should be demonstrated.

The demonstration plant was successfully built and commissioned. This year, the final commissioning of the stirred bed reactor concept was completed. Yields of up to 90 % (TFE plus HFP) can be achieved in the fluidized-bed reactor and in the stirred bed reactor, which corresponds well with the laboratory results. Currently, there are still minor malfunctions, which is why not much operating experience could be collected. This has a detrimental effect on the plant availability and the target capacity could not be reached accordingly.

According to the efficiency analysis the breakeven point is below the plant capacity.

From life cycle analysis one can see that across the new process to produce 1 kg TFE in comparison with the conventional process (R22 route) 5.1 kg halite, 2.2 kg calcium fluoride, 5.9 kg sulfuric acid as well as 0.6 kg methane could be saved. The same holds true for the cumulated energy demand (CED) and carbon dioxide emissions. CED is 70 % (17 versus 55 kWh) lower and CO₂-Emissions are 61 % (3.6 versus 9.3 kg) lower. Hence, the new process is much more resource efficient than the R22 route.

5 Literatur

- [1] EU-Kommission: Critical raw materials for the EU, **2010**, 36.
- [2] IHS Chemicals Fluoropolymers (ihs.com/chemical), Chemical Economics Handbook, April **2016**.
- [3] <http://www.ecoinvent.org/support/faqs/first-time-users/why-do-i-need-the-ecoinvent-database-when-doing-a-life-cycle-assessment.html?most>. Aufgerufen am 13.08.2016 um 23:14. Herausgeber: ecoinvent Association.
- [4] Natascha F. Landwehr, *Analyse der Umweltaspekte von der Rückgewinnung von Fluormonomeren in der Dyneon GmbH Up-Cycling Pilotanlage im Vergleich zur Primärproduktion*, Bachelorarbeit, RWTH Aachen, **2016**.
- [5] CO₂-Emissionen berechnet mit SimaPro (ReCiPe-Analyse) durch INVERTEC e.V. Bayreuth basierend auf: Veronika Abraham, *Comparative Life Cycle Assessment and Environmental Impacts of PTFE Production and Recycling*, Master Thesis, University of Bayreuth, **2013**.
- [6] BiPRO GmbH, *Analyse von Ressourceneffizienzpotenzialen in KMU der chemischen Industrie*, **2014**.

Weiterführende Literatur:

- [7] David L. Cresswell, *Production of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene*, European Patent Application, EP0287219A1.
- [8] C. M. Simon & W. Kaminsky, Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis, University of Hamburg Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, Elsevier, **5 May 1997**.
- [9] I. J. Van Der Walt, O. S. L. Bruinsma, *Depolymerization of Clean Unfilled PTFE Waste in a Continuous Process*, Wiley InterScience, **26 February 2006**.
- [10] J. A. CONESA* and R. FONT, *Polytetrafluoroethylene Decomposition in Air and Nitrogen*, Department of Chemical Engineering University of Alicante, POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, Vol. 41, No. 12, **December 2001**.
- [11] Izak J. van der Walt et al., *A kinetic expression for the pyrolytic decomposition of polytetrafluoroethylene*, NECSA, Journal of Fluorine Chemistry 129 (2008) 314–318, Elsevier, **10 January 2008**.

- [12] S. Aschauer, Untersuchung zur Zersetzung von PTFE und PTFE-Co-Polymeren in der Wirbelschicht, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften Universität Bayreuth, **2008**.
- [13] WINNING IN A CIRCULAR ECONOMY, an Accenture report with support from Cefic, <https://cefic.org/app/uploads/2020/04/Accenture-Winning-In-A-Circular-Economy-Executive-Summary.pdf>, aufgerufen am **17.04.2020**.

A Appendix

A1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Umweltentlastungen pro 1000t recyceltes TFE.	9
Abbildung 2: Grundfließbild der Demonstrationsanlage.	10
Abbildung 3: Darstellung des Wirbelschichtreaktors.....	11
Abbildung 4: Darstellung des Rührbettreaktors.	12
Abbildung 5: Umsetzung des Vorhabens.....	15
Abbildung 6: Umsetzung des Vorhabens.....	16
Abbildung 7: Stereomikroskopaufnahmen links vom verwendeten SiC.....	19
Abbildung 8: Vergleich der Leistungsaufnahme [W] verschiedener Rührerdesigns in Abhängigkeit von der SiC Füllhöhe.	21
Abbildung 9: Erkenntnisse aus durchgeführten Labor Rührversuchen	22
Abbildung 10: Totraum (in Rot dargestellt) zwischen Rührerunterkante und dem Spaltsiebbooden.....	23
Abbildung 11: Phase 3 der Rührerdesign Entwicklung Juli-Aug 2019.	24
Abbildung 12: Stoff- und Energiebilanz des Wirbelschichtreaktors.....	28
Abbildung 13: Stoff- und Energiebilanz des Rührbettreaktors.	28
Abbildung 14: Herstellung von TFE über die R22-Route.....	29
Abbildung 15: Rohstoffeinsatz für die Produktion von 1 kg TFE über die R22-Route.	30
Abbildung 16: R22-Route und Fluorpolymerkreislauf mit Recycling.	31
Abbildung 17: Systemgrenzen.....	32
Abbildung 18: Vergleich des KEA (blau) und der CO ₂ -Emission (orange).....	32
Abbildung 19: Vergleich des Produktspektrums vom Rührbettreaktorkonzept mit Mantelheizung (blau) mit dem des Mikrowellen Wirbelschichtreaktorkonzeptes (grün) im Labormaßstab.....	34
Abbildung 20: Grundfließbild der R22-Pyrolyse.....	37
Abbildung 21: Up-Cycling Signet der Dyneon.....	40
Abbildung 22: Beispiele für EoL-Fluorpolymerabfälle aus PTFE.	41
Abbildung 23: Vergleich des KEA (blau) und der CO ₂ -Emmision (orange) für die Herstellung von 1 kg TFE über die R22-Route sowie das PTFE-Recycling.	44