

Strategien zum Schließen der Stoffkreisläufe beim Recycling von Fluoropolymeren

Achim Schmidt-Rodenkirchen*, Thorsten Gerdes, Klaus Hintzer und Michael Schlipf

DOI: 10.1002/cite.202300039

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

In Fluoropolymeren sind die Wasserstoffatome in einer Polymerkette zum Großteil oder auch vollständig durch Fluor ersetzt, was zu einer Reihe besonderer Eigenschaften wie hoher chemischer und thermischer Beständigkeit führt. Aufgrund dieser Eigenschaftskombination sind diese Hochleistungspolymere für manche Anwendungen nicht oder nur schwer ersetzbar. Sonderwerkstoffe wie Fluoropolymere nehmen aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung, ihres geringen Marktvolumens und der meist industriellen Anwendung eine Sonderstellung ein, da sie nicht zusammen mit Massenspolymeren wie z. B. Polyethylen am Ende des Lebenszyklus anfallen und auch nicht zusammen recycelt werden können. In diesem Beitrag werden verschiedene Verfahren hinsichtlich ihres technischen Reifegrades und ihrer Eignung diskutiert, um Fluoropolymere vollständig zu recyceln.

Schlagwörter: Fluoropolymere, Flussspat, Flusssäure, Kreislaufwirtschaft, Polytetrafluorethylen

Eingegangen: 28. Februar 2023; *revidiert:* 23. Mai 2023; *akzeptiert:* 30. Mai 2023

Strategies for Closing the Material Cycles in the Recycling of Fluoropolymers

In fluoropolymers, a large portion or even all of the hydrogen atoms in a polymer chain are replaced by fluorine, which results in a number of special properties such as high chemical and temperature resistance. As a result of this combination of properties, these high-performance polymers are not replaceable, or only with difficulty, for some applications. The recycling of polymers and the associated closing of material loops is an essential development task for the entire polymer industry. Materials such as fluoropolymers have a special position due to their chemical composition and their low market volume, as they cannot be recycled together with other bulk polymers at the end of their life cycle. This paper discusses different processes in terms of their technical maturity and suitability to allow fluoropolymers to be fully recycled.

Keywords: Circular economy, Fluoropolymers, Fluorspar, Hydrofluoric acid, Polytetrafluorethylene

1 Hintergrund

Die Industrie steht aktuell vor zwei enormen Herausforderungen, um Fehler der Vergangenheit zu korrigieren. Zum einen müssen die CO₂-Emissionen drastisch reduziert werden, um die Folgen des Klimawandels zu begrenzen und zum anderen muss die Problematik des Plastikmülls gelöst werden.

Ein sinnvolles, mehrstufiges Recycling von Kunststoffen ist ein Mosaikstein für die Lösung beider Probleme. Erfolgreiches Recycling von Polymeren beginnt bei einem effizienten Rücknahmenetzwerk mit entsprechender Logistik, beinhaltet ein sinnvolles mechanisches Recycling und schließt den Kreislauf schließlich durch chemisches Recycling. Dieses ist zur Kompensation von intrinsischen Verlusten entlang der Prozesskette des mechanischen Recyclings

zwingend notwendig. Dieser Text befasst sich mit dem chemischen Recycling von Fluoropolymeren.

Die einzigartigen Eigenschaften von Fluoropolymeren machen diese Polymerklasse für viele Anwendungsbereiche unverzichtbar, obwohl die Herstellung im Vergleich zu

¹Achim Schmidt-Rodenkirchen (■■■■■■@invertec-ev.de),

^{1,2}Prof. Dr. Thorsten Gerdes, ¹Dr. Klaus Hintzer, ³Dr. Michael Schlipf

¹InVerTec e.V., Institut für innovative Verfahrenstechnik e.V., Gottlieb-Keim-Straße 60, 95448 Bayreuth, Deutschland.

²Universität Bayreuth, Keylab Glastechnologie, Prof.-Rüdiger-Bormann-Straße 1; 95447 Bayreuth, Deutschland.

³Fluorocarbon Polymer Solutions (FPS) GmbH, Putzenlehnerstraße 22, 84508 Burgkirchen, Deutschland.

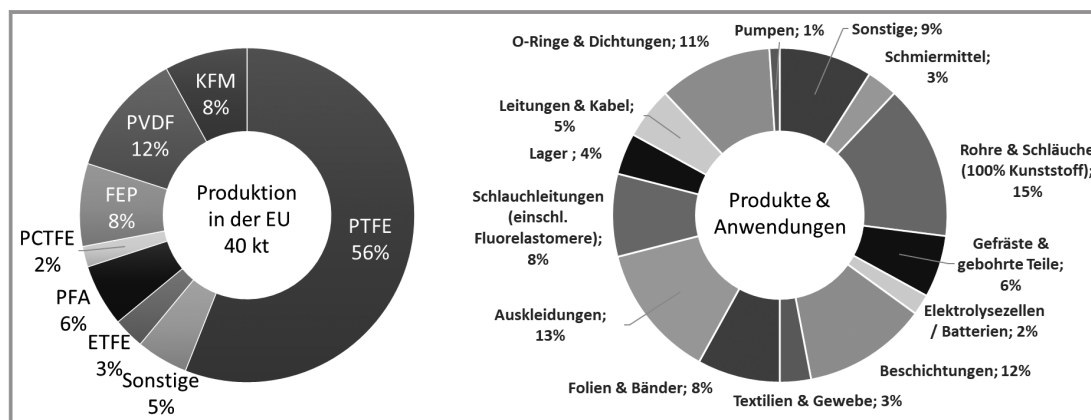


Abbildung 3. Marktanteile der jährlich in der EU produzierten Polymere und ihre Anwendungen [1].

- Fluor als elektronennegativstes Element bildet sehr starke Bindungen mit Kohlenstoff aus ($\text{C-C} \sim 340 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\text{C-F} \sim 490 \text{ kJ mol}^{-1}$ im Vergleich zum Wasserstoff mit $\text{C-H} \sim 420 \text{ kJ mol}^{-1}$) [4], was für die hohe thermische Stabilität des Polymers verantwortlich ist.

Diese Kombination verschafft den fluorierten Polymeren eine extrem hohe chemische und thermische Beständigkeit sowie einzigartige optische und elektrische Eigenschaften.

Da fluorierte Polymere sich durch den Fluoranteil klar von anderen Polymeren in der Herstellung sowie den Materialeigenschaften unterscheiden und Fluor nicht nur eine wertige, sondern auch eine kritische Ressource darstellt, ist diese Werkstoffklasse für Konzepte zur Schließung der Stoffkreisläufe prädestiniert.

Per Definition zählen Polymere, die lediglich Fluoratom in der Seitenkette (z. B. fluorierte Acrylate) aufweisen, nicht zu den Fluorpolymeren und werden nachfolgend nicht betrachtet.

Das Blockfließbild in Abb. 4 gibt eine vereinfachte Übersicht über die Herstellungskette fluorierter Polymere (z. B. PTFE) sowie der unterschiedlichen Pfade zum Recycling. Klassischerweise werden die Monomere über die „R22-Route“ hergestellt. Hierzu wird aus Schwefelsäure und Flussspat wasserfreie HF (aHF) erzeugt und aus Chlor und Methan Chloroform. Das Chlor des Chloroforms wird dann durch Fluor aus der aHF substituiert, bevor schließlich durch die R22-Spaltung aus zwei CHCl_2 TFE/HFP und HCl erhalten wird. Das TFE bzw. HFP wird dann polymerisiert und

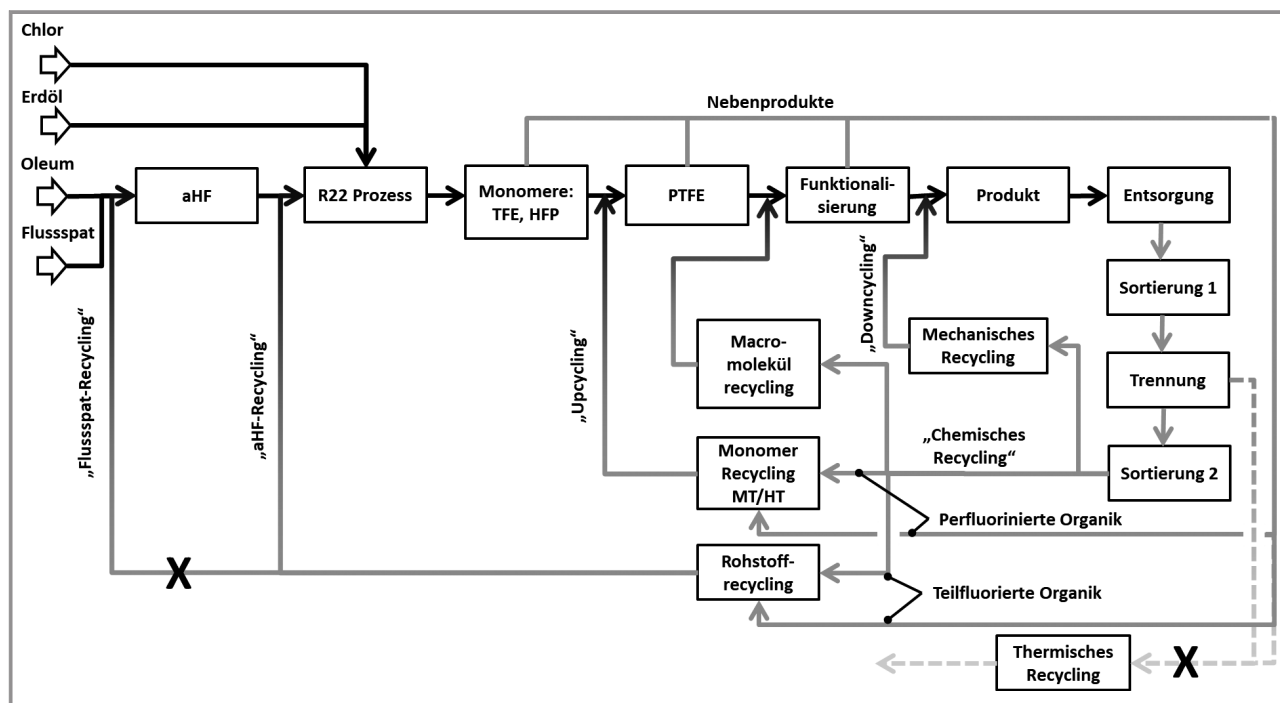


Abbildung 4. Blockfließbild zur Kreislaufwirtschaft in der Herstellungskette von fluorierten Polymeren.

durchläuft anschließend die für Polymere mögliche Veredelung mit Füllstoffen oder Funktionalisierung, bevor das eigentliche Endprodukt hergestellt wird.

Nach dem Lebenszyklus sollten die Produkte einer Verwertung zugeführt werden, welche die Stoffkreisläufe aus energetischen Gründen möglichst weit hinten in der Wertschöpfungskette schließt. Daher ist, wenn qualitative Anforderungen an das Recyclingprodukt es erlauben, folgende Reihenfolge zu bevorzugen:

- 1) Mechanisches Recycling, Aufbereitung ohne Aufbrechen chemischer Bindungen durch Zerkleinerungs- und Mahlprozesse,
- 2) Makromolekül-Recycling über lösungsmittelbasierte Prozesse,
- 3) Monomer-Recycling (Depolymerisation) als thermischer Prozess zur Rückgewinnung der Monomere,
- 4) Feedstock-Recycling als über das Monomer-Recycling hinausgehende Aufspalten in chemische Vorprodukte.

Obwohl der Heizwert von PTFE mit ca. $1,2 \text{ kWh kg}^{-1}$ [5] nur moderat ist – der Heizwert von PE liegt bei ca. 12 kWh kg^{-1} [6] – wird aktuell der größte Teil der anfallenden EoL-Stoffströme in Müllverbrennungsanlagen, in Sondermüllverbrennungsanlagen oder in der Sekundärmetallurgie thermisch verwertet. Aufgrund der schlechten CO_2 -Bilanz, der Anlagenkorrosion durch die Fluorfracht und der aufwendigen Abgasreinigung, insbesondere aber weil das enthaltene Fluor nicht wieder in den Stoffkreislauf zurückgeführt werden kann, ist die thermische Verwertung keine zukunftsweisende Option und zur Schließung des Fluorkreislaufes ungeeignet.

Die Route des chemischen Recyclings ist daher für eine zirkuläre Wirtschaft parallel zum mechanischen Recycling unverzichtbar, um intrinsische Verluste (Qualität, Reinheit)

der Umwandlungsschritte beim mechanischen Recycling oder während der Verwendung ausgleichen zu können.

Das Ergebnis einer Studie über die verfügbaren Abfallstoffströme fluorierter Polymere für ein Recycling ist als Schema in Abb. 5 gezeigt. Unter der Annahme, dass „thermisches Recycling“ ein „Greenwashing“ ist und nicht unter Recycling summiert werden sollte, lag die Recyclingquote in 2020 mit 3,4 % weit unter einer akzeptablen Quote in Europa und zeigt einen akuten Handlungsbedarf auf.

Wird die Systemgrenze für den Bilanzraum des Recyclings auf die Fluorchemie insgesamt erweitert, so sieht das Ergebnis nicht besser aus. Bei einer Importabhängigkeit von 66 % beim Flussspat wird gerade einmal 1 % durch Recycling gedeckt [7]. Flussspat wird seit längerem als kritischer Rohstoff eingestuft (vgl. Abb. 6), ohne dass sich etwas an der Recyclingsituation geändert hat.

Wie bei allen kritischen Rohstoffen besteht bei der Schließung des Fluor-Stoffkreislaufs aus ökologischer und strategischer Hinsicht akuter Handlungsbedarf. Eine vereinfachte Darstellung der Verflechtung der Fluorindustrie ist in Abb. 7 in einem Blockdiagramm dargestellt. Die einzigen gesicherten Recyclingpfade sind Dunkelgrau gestrichelt dargestellt und erreichen in der Summe knapp 1 % der produzierten Flusssäure.

Im Folgenden werden potenzielle Recyclingvarianten für den Bereich der Fluorpolymere und einiger ihrer Nebenprodukte vorgestellt, ohne den Anspruch zu haben, eine komplette Übersicht über Recyclingverfahren für fluoridierte Polymere zu geben. Es werden Einordnungen der Entwicklungen hinsichtlich ihrer technischen Reifegrade getroffen. Eine verkürzte Übersicht der verwendeten TRL-Kategorisierung für verfahrenstechnische Entwicklungen ist in Abb. 8 aufgeführt.

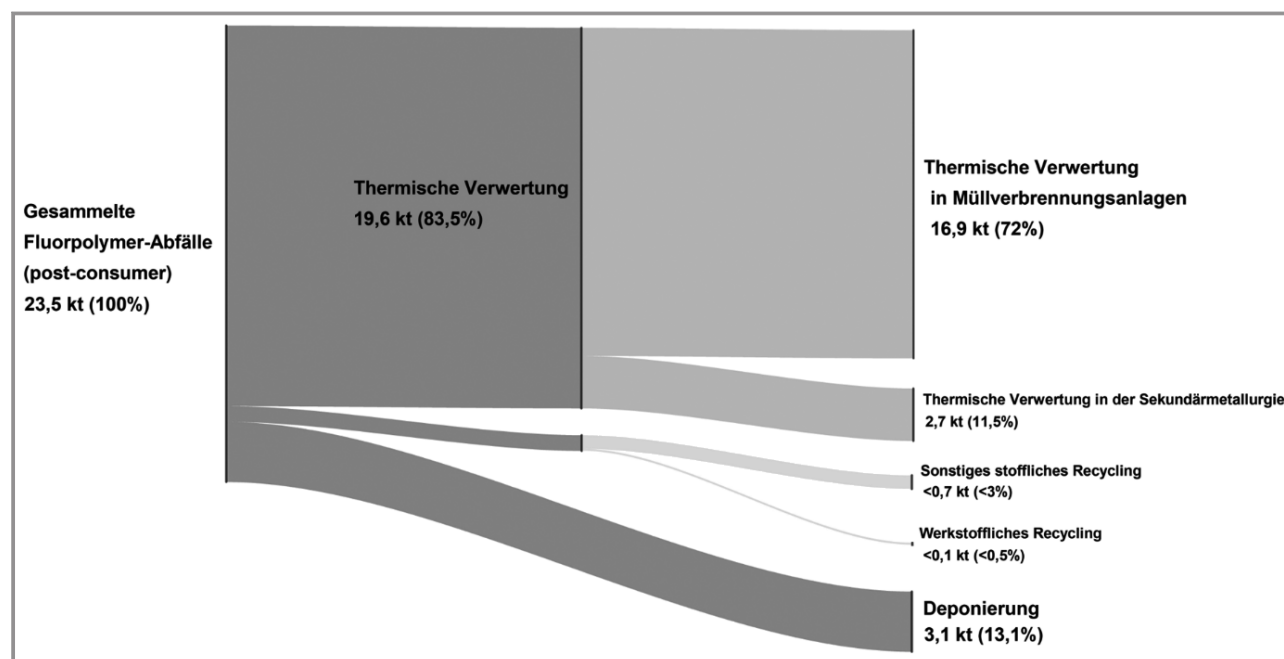


Abbildung 5. Aufteilung der EoL-Stoffströme fluorierter Polymere in Europa im Jahr 2020 [1].

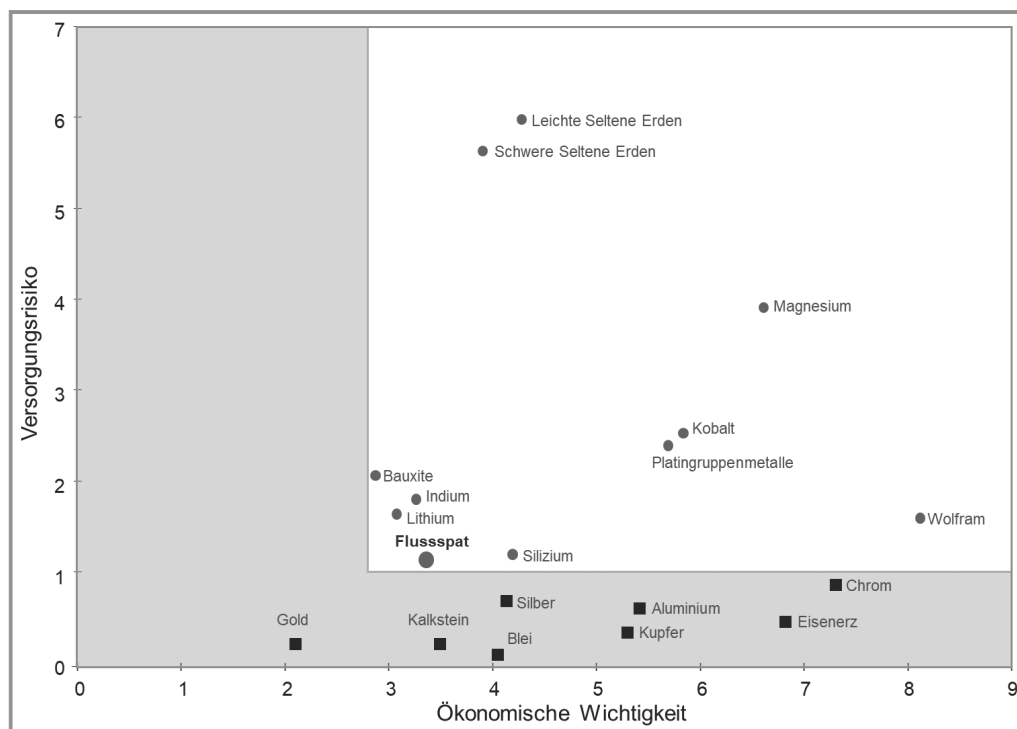


Abbildung 6. Kritische Rohstoffe für die EU, 2020 [8].

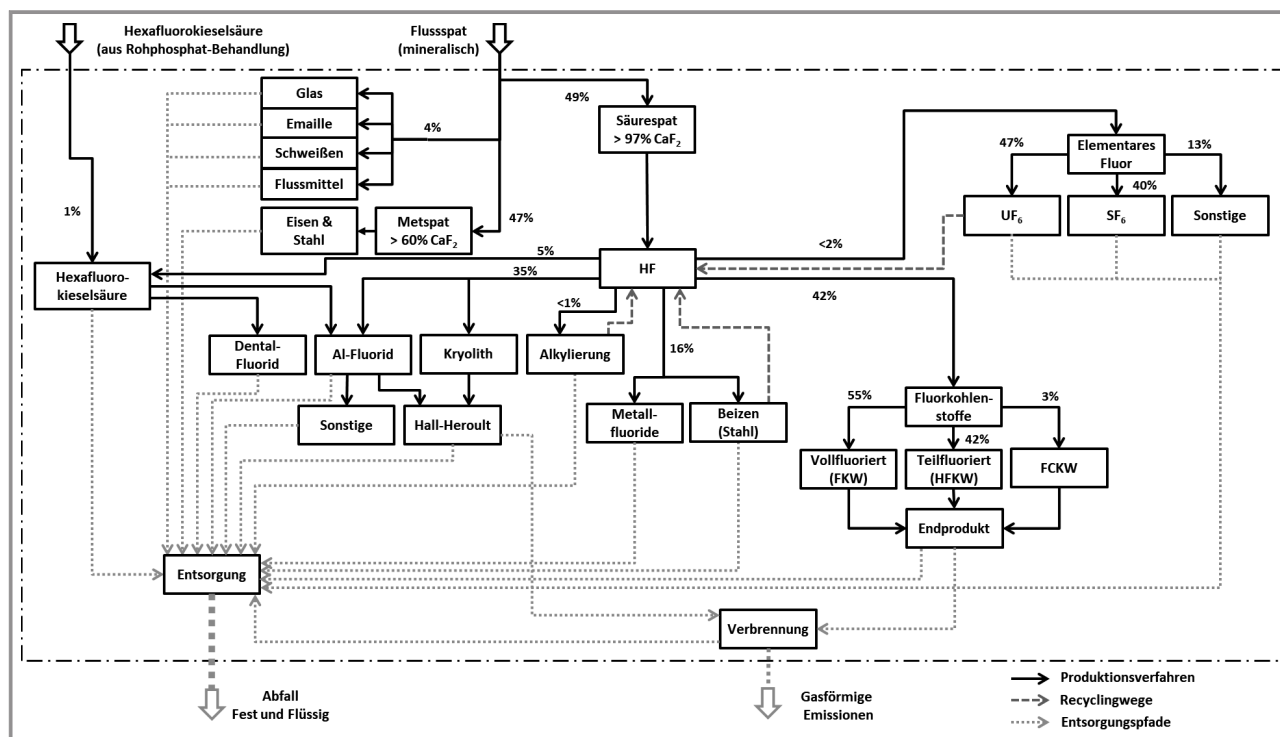


Abbildung 7. Übersicht über die Aufteilung der Stoffströme in der Fluor-verarbeitenden Industrie nach [9].

TRL	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Title	Idea	Concept	Proof of concept	Preliminary process development Experimental results	Detailed process development	Pilot trials	Demonstration and flusscale engineering	Commissioning	Production
Description	Basic research translated into possible applications	Technology concept formulated	Lab experiments	Predictable	Process parameter evaluated in detail	Working pilot plant	Optimized working demo plant	Product and Process fully integrated	Full-scale plant tested and working
Work place	Office	Lab bench	Lab bench	Lab plant	Mini Plant	Mini Plant	Demo Plant / test center	Production site	Production site
Process engineering	General research	Unit operations identified	Options for unit operations, single unit operations conducted	Process concept refined, further equipment description	Pilot size unit operations, trial concept for empirically scaled units	Feasibility of unit operations proven, low rate production	All unit operation connected, downstream process proven	Equipment adapted to fullscale process	optimization

Abbildung 8. Einordnung der TR-Level nach [13].

2 Verfahren zum Recycling von Fluorpolymeren

2.1 Mechanisches Recycling

Für sortenreine, saubere Thermoplaste (PFA, FEP, ETFE, THV, PVDF) aus der Herstellung und Verarbeitung, aber auch für EoL-Materialien hat sich das mechanische Recycling durch Extrusion etabliert [4].

Für das hochmolekulare, schwer zu verarbeitende PTFE besteht die Möglichkeit zur mechanischen Zerkleinerung und der Verwendung des Pulvers als so genanntes Repro-PTFE [4]. Für PTFE, das Füllstoffe wie Ruße, Graphit, Kohlen oder Kohle-/ Glasfasern enthält, scheidet ein mechanisches Recycling nahezu aus. Bislang werden Compounds sowie EoL-Materialien deponiert oder verbrannt [1].

Eine weitere Möglichkeit zur Verwertung von sauberen, ungefüllten PTFE-Reststoffen besteht im thermischen oder Strahlenabbau von hochmolekularem PTFE in niedermolekulare „Mikropulver“, wobei beim Strahlenabbau z. T. unerwünschte Nebenprodukte entstehen [4]. Ferner werden die Mikropulver sehr oft in dispersiven Anwendungen genutzt, die vermutlich mittelfristig verboten werden und damit in Zukunft an Bedeutung verlieren [10].

2.2 Chemisches Recycling

2.2.1 Makromolekül-Rückgewinnung via Polymer-Lösungen

Perfluorierte Polymere sowie hochschmelzende teilfluorierte Thermoplaste sind nur sehr bedingt in z. T. exotischen Lösungsmitteln löslich, sodass dieser Recyclingweg aus technischen Gründen ausscheidet. Eine Ausnahme bilden die Ionomere, die zu Membranen für Elektrolyseanwendungen verarbeitet werden.

Perfluorierte Ionomere mit Sulfonsäuregruppen in der Seitenkette mit Äquivalentgewichten von 600–1200 werden in der Chlor-Alkali-Elektrolyse zur Erzeugung von Chlor und Natronlauge eingesetzt. Ein weiterer, stark wachsender Bedarf an Ionomermembranen eröffnet sich bei der Herstellung von Brennstoffzellen und in der Erzeugung von „grünem“ Wasserstoff über Elektrolyseure.

Aufgrund ihrer amphoteren Eigenschaft, die Molekülstruktur ist in Abb. 9 schematisiert, eröffnet sich ein eleganter Weg für das Recycling durch lösungsbasierte Methoden. Hierbei werden die Ionomere in der freien Säureform oder als Salz in Wasser mit oder ohne Zusatz von Alkoholen bei 180–250 °C in Autoklaven erhitzt und man erhält 10–20 %ige Polymerlösungen [11, 12]. Die gelösten Polymere können nach entsprechender Aufreinigung wieder zu Membranen verarbeitet werden. Es eröffnet sich ferner die Möglichkeit, teure Edelmetalle der Katalysatorschichten abzutrennen und zurückzugewinnen.

Optimierungsbedarf besteht bezüglich des Lösungsmittel-Verbrauchs und der Untersuchung einer möglichen Akkumulation von Verunreinigungen. Eine großtechnische Um-

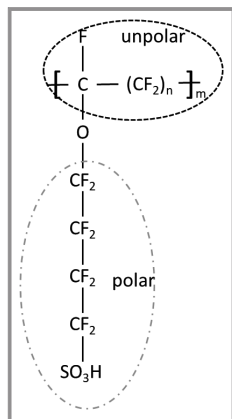


Abbildung 9. Schema eines perfluorierten Polymers mit funktioneller Sulfonsäuregruppe.

setzung dieses Recyclingwegs für Ionomere aus dem Herstellungs-/Verarbeitungsprozess sowie für EoL-Material existiert noch nicht. Die Prozesse weisen einen TRL von 3–4 entsprechend der Einteilung von [13] auf.

2.2.2 Vollfluorierte Polymere (Depolymerisation)

Vollfluorierte Polymere hatten in Europa 2020 einen Marktanteil von ca. 29 kt und stellen damit den Großteil der fluorierten Polymere. Der Nachteil der energie- und ressourcenintensiven Herstellung kann bei den perfluorierten Polymeren dadurch ausgeglichen werden, dass neben mechanischem Recycling von sortenreinen Produktionsabfällen aus der Polymerverarbeitung auch verunreinigtes EoL-Material mit Ausbeuten von bis zu 90 % bezogen auf den CF₂-Anteil (Bilanzbezugsgröße) im Polymer chemisch recycelt werden kann.

In dem in Abb. 10 dargestellten Prozess werden die EoL-Polymere in die Monomere TFE/HFP zurückgespalten. Das von groben Verunreinigungen gereinigte EoL-Material wird so zerkleinert, dass es in den Wirbelschichtreaktor gefördert werden kann. Der Wirbelschichtreaktor wird mit überhitztem Wasserdampf betrieben. Es kommt zu einer Flashpyrolyse. Das Rohgas wird in einer Quenschleife mit Wasser sofort gekühlt, um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden. Dadurch wird der Dampf aus dem Wirbelschichtreaktor kondensiert, wodurch das Rohgas in situ aufkonzentriert wird. Nachdem aus dem Rohgas restliche Wassertröpfchen entfernt wurden, kann es in eine herkömmliche Destillation einer Fluorpolymeranlage gegeben werden.

Füllstoffe und kondensierbare Verunreinigungen verbleiben im Quenschleifenwasser und werden über eine Fest-/Flüssig-trennung ausgeschleust. HF als Nebenprodukt der Depolymerisation wird im alkalischen Quenschleifenmedium neutralisiert.

Nach der destillativen Aufreinigung, wofür bestehende Anlagen aus dem klassischen Herstellungsverfahren nutzbar sind, können aus den Monomeren wieder die Fluorpolymere ohne Qualitätsverlust synthetisiert werden. Da neben einem signifikant reduzierten CO₂-Fußabdruck mit diesem Prozess auch weitere Ressourcen in erheblichem Umfang im Vergleich mit der konventionellen Fluorpolymerherstellung eingespart werden können (s. Abb. 11), wird das Verfahren als „Upcycling“ bezeichnet.

Das Unternehmen 3M hat in Burgkirchen nach dem Verfahren eine Demonstrationsanlage für 500 t a⁻¹ vollfluorierter Polymere mit verschiedenen Reaktoren gebaut, die auch Compounds mit verfahrenstechnisch problematischen Füllstoffen wie z. B. Glasfasern verarbeiten können. Um den Anlagendurchsatz zu erhöhen und Wärmetransportlimitierungen im Reaktor zu umgehen, wurde die Anlage mit Mikrowellengeneratoren zur elektromagnetischen Beheizung ausgestattet. Die Kapazität der Anlage ist zu gering, um die im europäischen Markt verfügbaren EoL-Materialien zu verarbeiten, jedoch konnte die Technologie so bis zu einem TRL von 8 entwickelt werden.

2.2.3 Ionormembranen (Depolymerisation)

Die schon unter Makromolekül-Recycling beschriebenen Ionomere lassen sich durch Pyrolyse teilweise in TFE/HFP

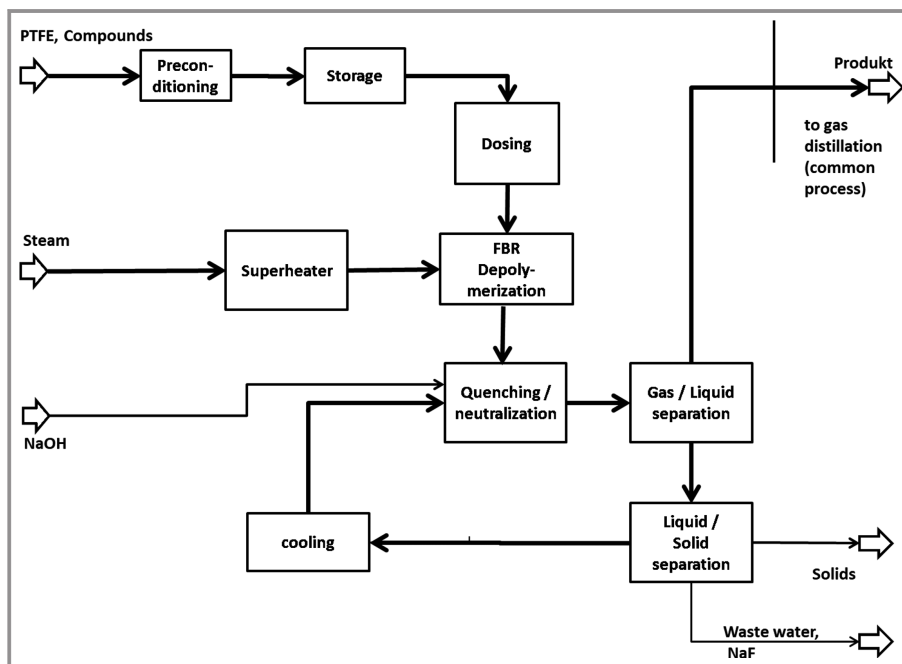


Abbildung 10. Blockfließbild des Verfahrens zur Depolymerisation von PTFE.

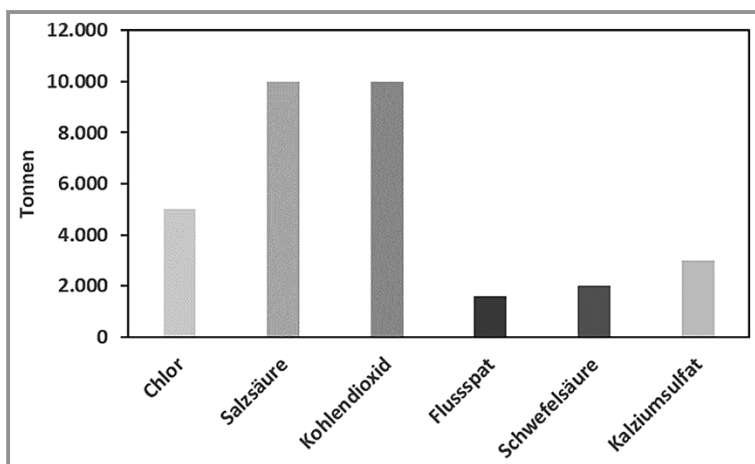


Abbildung 11. Ressourceneinsparung bei der Herstellung von PTFE durch Depolymerisation von EoL-Fluorpolymeren pro 1000 t TFE im Vergleich zur Herstellung aus Primärrohstoffen (R22-Route) [4].

spalten [14], wobei die Ausbeuten gegenüber der Depolymerisation vollfluorierter Polymeren geringer sind. Ein Vergleich der Pyrolyse von PTFE und Ionomermembran (Abb. 12) zeigt den Einfluss der funktionellen Gruppen auf die Kenngrößen des Verfahrens.

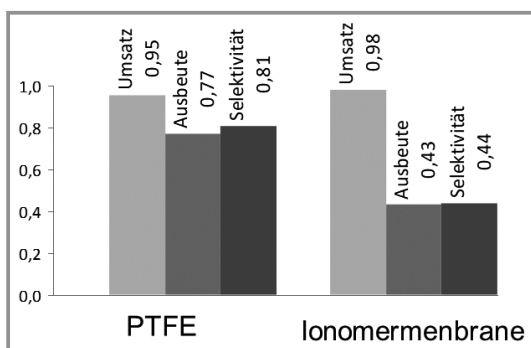


Abbildung 12. Kenngrößen der thermischen Depolymerisation von Ionomermembranen im Vergleich zu PTFE in einem Rührbettreaktor.

Dieser Verfahrensweg ist interessant, wenn das Rücklösen des Makromoleküls mit einem „Downgrading“ einhergeht und somit nur begrenzt wiederholt werden kann. Der Einfluss des in den Ionomermembranen enthaltenen Schwefels auf nachfolgende Prozesse ist nur unzureichend untersucht.

2.2.4 Teilfluorierte Thermoplaste und Elastomere (Depolymerisation)

Teilfluorierte Polymere, Verbundwerkstoffe sowie die meisten teilfluorierten Nebenprodukte aus der Polymerherstellung sind nach Kenntnis der Autoren noch nicht großtechnisch chemisch recyclebar. Der aktuelle Markt für diese Polymere in Europa umfasst ca. 11 kta⁻¹. Die Gruppe der teilfluorierten Polymere umfassen PVDF, Elastomere, ETFE, THV, teilfluorierte/ kristalline, amorphe Co- und

Terpolymere. Hinzu kommen Verbundwerkstoffe aus nicht fluorierten mit perfluorierten Polymeren, die nicht einfach mechanisch getrennt werden können.

Diese Polymergruppe besitzt aufgrund der chemisch unterschiedlichen Monomeren eine komplexere Verteilung der Bindungsstärken in der C-C-Kette durch die Mischung aus C-F- und C-H-Bindungen, teilweise auch Ether-Bindungen. Chaotische Kettenbrüche sind die Folge, die wiederum in einer reduzierten Ausbeute an stabilen, intermediären Difluorcarben-Molekülen enden. Zudem kann ein signifikanter Wasserstoffanteil im Polymer oder Compound als F-Akzeptor das CF₂-Molekül destabilisieren; es findet auch vermehrt eine Flusssäurebildung durch Eliminierungsreaktionen statt. Dies begünstigt die Bildung von Nebenprodukten wie z. B. Koks, CF₄, C₂F₆ und deren teilfluorierte

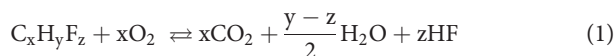
Homologe, die nicht weiterverwendet werden können.

Aus dem thermischen Prozess lassen sich die wertvollen Monomere TFE, HFP und VDF nur mit geringen Ausbeuten (ca. 10–50 %) aus der Pyrolyse zurückgewinnen. So konnten in Miniplant-Untersuchungen bei THV eine CF₂-Ausbeute von knapp 50 % und bei ETFE (H/F-Atomverhältnis bei ~1) von ca. 10 % erreicht werden [15]. Ein Monomer-Recycling scheint nach aktuellem Stand ökonomisch und ökologisch nicht sinnvoll.

2.3 Rohstoff-Recycling

2.3.1 Verbrennung teilfluorierter Kohlenwasserstoffe zur HF-Herstellung

Zur Erzeugung gasförmiger HF für ein Fluorrecycling wird in [16] ein High-Temperatur-Conversion-Process (HTC) mit gezielter Sauerstoffzugabe vorgeschlagen:



Für den Fall, dass H/F < 1 ist, müssen H-Atome (z. B. über andere Kohlenwasserstoffe aus Abfallströmen) nachgeführt werden, damit stöchiometrisch alle Fluoratome gesättigt werden können. Der Prozess wurde in einer kontinuierlichen Laboranlage von InVerTec untersucht. Herzstück ist eine in Abb. 13 dargestellte Ringwirbelschicht mit innenliegendem Heizelement (Zündung der Reaktion) und außenliegender Kühlung (Abführung der Reaktionswärme). Am Reaktorkopf schließt sich eine Beruhigungszone an, um Partikel des Festbetts, die durch instationäre Prozesszustände mitgerissen wurden, wieder in den Reaktor rückführen zu können. Es wurde ein TRL von 4 erreicht.

Da der Prozess mit einem Wasserstoff-Überschuss gefahren werden muss, entsteht immer Wasser als Nebenprodukt.

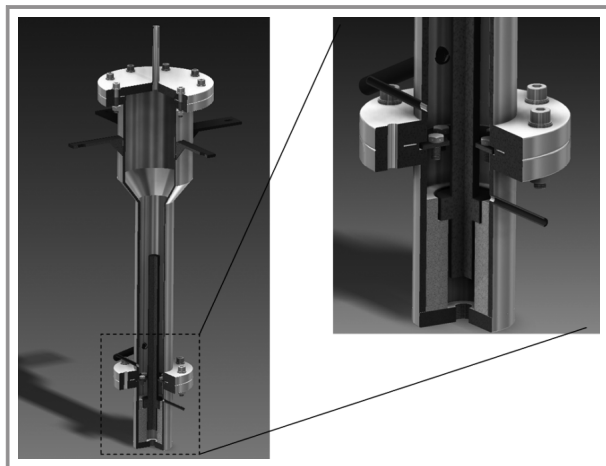


Abbildung 13. Ringwirbelschicht des HTC-Prozesses für die gezielte Verbrennung von teilfluorierten Polymeren zur HF-Herstellung.

2.3.2 Flussspat-Recycling durch trockenchemische Sorption von HF

Eine naheliegende Alternative zum Monomer-Recycling ist die Gewinnung von Säurespat (CaF_2) aus der Verbrennung teilfluorierter Kohlenwasserstoffe. Dieser muss neben einer Reinheit von $>97\%$ CaF_2 auch eine gewisse Korngröße und mechanische Stabilität der Körner aufweisen, um wieder in Reaktoren zur Flusssäureherstellung eingesetzt zu werden. Ist der Spat zu fein, kann die Reaktion schlecht kontrolliert werden [16]:



Die normalen Fällungsspaten aus den FKW-Verbrennungsanlagen sind zu fein und oft zu verunreinigt, um als synthetischer Säurespat zu fungieren. Die Feinheit der Fällungsspaten resultiert aus dem geringen Löslichkeitsprodukt von CaF_2 bei geringer Energiedifferenz zwischen Keimbildungsenergie und Kristallisationsenergie [17]. Um diese Limitierung zu umgehen, wurden in dem Forschungsprojekt [16] zwei Verfahren entwickelt, in dem Kalziumcarbonat einer bestimmten Qualität zur Umwandlung mit HF vorgelegt wird.



Das erste Verfahren ist eine Kaskade aus Wirbelschichtreaktoren, in denen Carbonatpartikel von dem von HF zu reinigenden Prozessgas fluidisiert werden. Durch den guten Stoffaustausch in der Wirbelschicht wird die HF aus der Gasphase ohne gasseitige Diffusionslimitierung an das Carbonatpartikel transportiert und das CO_2 abtransportiert. In Abb. 14 ist der Fortschritt der Carbonatumwandlung in der kontinuierlich betriebenen Laboranlage anhand von EDX-Scans gezeigt. Das Kalziumcarbonat, gekennzeichnet durch die rote Farbe des Sauerstoffs, wird von der Oberfläche des

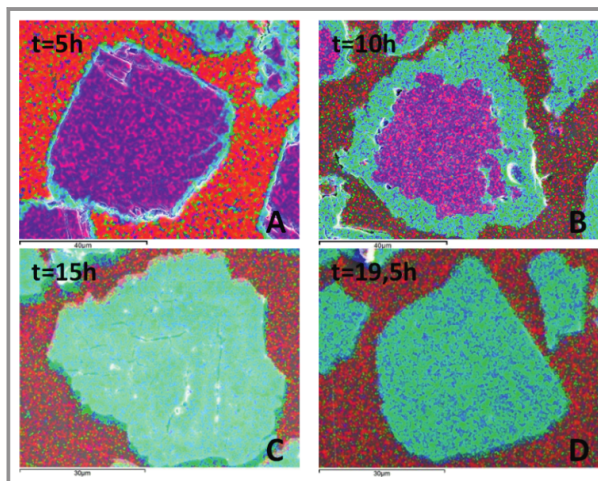


Abbildung 14. REM/EDX-Aufnahmen der Partikelquerschnitte des Wirbelbettmaterials während der trockenchemischen Sorption von HF aus Verbrennungsprozessen; Rot = Sauerstoff; Blau = Calcium; Grün = Fluor.

Partikels zum Kern hin durch die Umwandlung zum Flussspat durch das grün markierte Fluor verdrängt. Nach 15 h Verweilzeit ist eine komplette Umwandlung unter weitgehender Beibehaltung der Partikelgröße, was für die weitere Verwendung als synthetischer Säurespat wichtig ist, erreicht. Das Verfahren ist patentiert [18] und wurde bis zu einem TRL von 5 entwickelt.

2.3.3 Flussspat-Recycling durch nasschemische Sorption von HF

Das zweite Verfahren ist eine nasschemische Sorption von HF an CaCO_3 -Partikeln mit spezieller Qualität in einem Rührkessel mit definierter Verweilzeitcharakteristik. Die erhaltenen Spate konnten die Qualitätsanforderungen erfüllen, sodass im Projekt die Herstellung skaliert wurde und 670 kg an synthetischem Spat hergestellt werden konnten. Die Eignung des Spats wurde in der aHF-Produktionsanlage der Fluorchemie Stulln GmbH erfolgreich im industriellen Maßstab getestet [16]. Ein Vorteil des geschützten Verfahrens [19] ist, dass auch Flusssäure aus anderen Quellen eingesetzt werden kann. Es wurde ein TRL von 6 erreicht.

In dem Folgeprojekt „FCycle“ wurde mit dem nasschemischen Verfahren eine Demonstrationsanlage für 900 t a^{-1} CaF_2 ausgelegt, die in dem Projekt aus Kostengründen nicht realisiert wurde. Der Flussspat-Preis war entgegen den Prognosen auf unter 250 US-\$ gefallen und lag damit zu nahe an dem Preis für die benötigte Carbonatqualität von $180 \text{ US\$ t}^{-1}$. Eine Ansicht der Aufstellungsplanung ist in Abb. 15 gezeigt. Kern der Anlage ist eine Kombination von Rohr- und Rührkesselreaktor, um die benötigten Umsätze des Carbonats bei ausreichendem HF-Durchsatz zu erreichen. Restsäure wird in der Neutralisation gefällt. Das Produkt wird in einem Vakuumbandfilter getrocknet und dann verladen. Verdunstete Säuren werden in einer Abluftbehandlung entfernt.

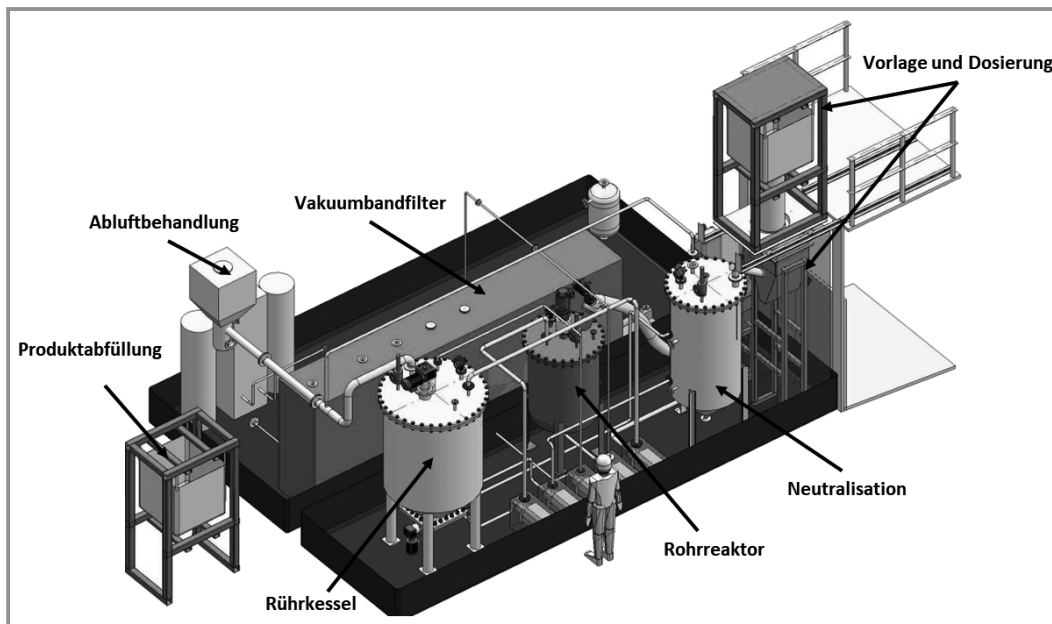
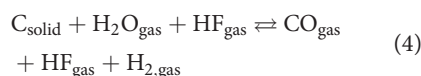


Abbildung 15. Entwurf der Aufstellungsplanung für eine 900-Jahrestonnen-Anlage zur nasschemischen Sorption von HF.

2.3.4 aHF-Rückgewinnung mittels Synthesegasreaktion

Die Auskondensation eines HF/H₂O-Gemisches aus der FKW-Verbrennung bedingt wieder die Abtrennung des Wassers, um das eigentliche Wertprodukt, die aHF, zu gewinnen. HF und Wasser bilden ein Azeotrop (38,2 % HF in Wasser). Zugleich bilden beide aufgrund der starken Elektronegativität des Fluors über Wasserstoffbrückenbildung sehr stabile Addukte. Die Auftrennung über den azeotropen Punkt konnte für industrielle Anwendungen bisher mit klassischen Mitteln der Verfahrenstechnik wie z. B. Zweidruckrektifikation nicht überwunden werden.

Eine interessante Alternative zur Vermeidung kondensierter HF/H₂O-Gemische wird in [20] beschrieben. Das Verfahren basiert auf der Kohlevergasung. Hierbei reagiert das Wasser mit dem Kohlenstoff zu Synthesegas und das Rohgas der Reaktion ist wasserfrei. Abb. 16 zeigt ein Blockfließbild des weiterentwickelten Verfahrens.



Nachteile dieses Verfahrens sind der Kohleverbrauch, die Mengen an anfallender Asche bzw. Schlacke, die HF enthalten können, der hohe energetische Bedarf (Temperaturen >1000 °C), die Anforder-

ungen an die Werkstoffauswahl und das Design der Gasaufbereitung zur Trennung von HF und CO/H₂ [21].

In [22] wird die gezielte FKW-Verbrennung mit der aHF-Gewinnung nach Paschkevic kombiniert. Bei Temperaturen um 830 °C wird das Rohgas der Verbrennung dem Kohlenstoffreaktor zugeführt. Die Temperatur des Reaktors wird mithilfe von Mikrowellenenergie kontrolliert; zum einen zur Zündung der Reaktion und zum anderen, um auf niedrigem Temperaturniveau stabile Reaktionsbedingungen zu ermöglichen.

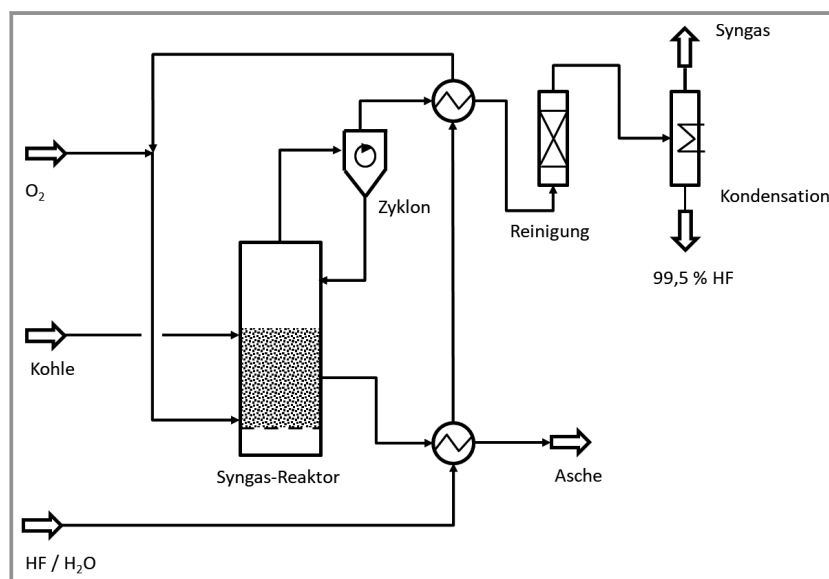


Abbildung 16. Blockfließbild des Verfahrens zur aHF-Gewinnung mit Wärmeverschalung [21].

2.4 Chemisches Recycling mittels plasma-unterstützter Konvertierung von perfluorierten Alkanen in Alkene

Bei der Herstellung von perfluorierten Polymeren fallen auch kurzkettige, perfluorierte Alkane als Nebenprodukte an, die bisher einer klassischen FKW-Verbrennung ohne HF-Rückgewinnung zugeführt werden. Vollfluorierte, kurzkettige Kohlenwasserstoffe sind thermisch sehr stabil. Um diese dennoch nutzbar zu machen, wurde in [23] ein Plasmaprozess entwickelt, in dem gasförmige Alkane in nutzbare Alkene umgewandelt werden können. Mit dem Verfahren können hohe Ausbeuten von über 60 % an TFE und HFP aus z. B. C_4F_{10} erzielt werden, wie aus Abb. 17 hervorgeht.

Das von Mikrowellenenergie bei 2,45 GHz erzeugte Plasma wird über Inertgasströmungen eingeschnürt. Durch dieses komprimierte Plasma wird das Reaktionsgas geleitet und anschließend in einer Wasserquenschke abgekühlt und von HF gereinigt. Das Rohgas wird anschließend gaschromatographisch untersucht. Die kontinuierlich betriebene Anlage hat einen TRL von 4–5.

3 Fazit und Ausblick

Ein chemisches Recycling von Fluorpolymeren ist als Ergänzung zum mechanischen Recycling zwingend erforderlich, um eine nachhaltige Zukunft dieser Hochleistungs-

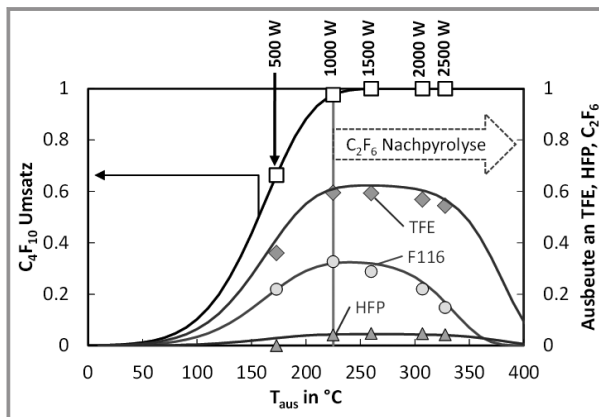


Abbildung 17. Kennzahlen der Plasmasynthese von Monomeren zur PTFE-Herstellung aus vollfluorierten Alkanen. Der Mikrowellenreaktor arbeitet bei 2,45 GHz und Normaldruck.

werkstoffe zu sichern. Je nach Art und Zusammensetzung der Stoffströme muss dabei das chemische Recycling (Makromolekül-Recycling, Monomer-Recycling, Feedstock-Recycling) so gewählt werden, dass eine möglichst hohe Wertschöpfung möglich wird.

Eine Einordnung der beschriebenen Recyclingverfahren in das Blockfließbild der Kreislaufwirtschaft erfolgt in Abb. 18. Ergänzend zu dem etablierten mechanischen Recycling konnten für die anfallenden, unterschiedlichen Abfallströme spezielle Verfahren (in Grau) identifiziert werden, die

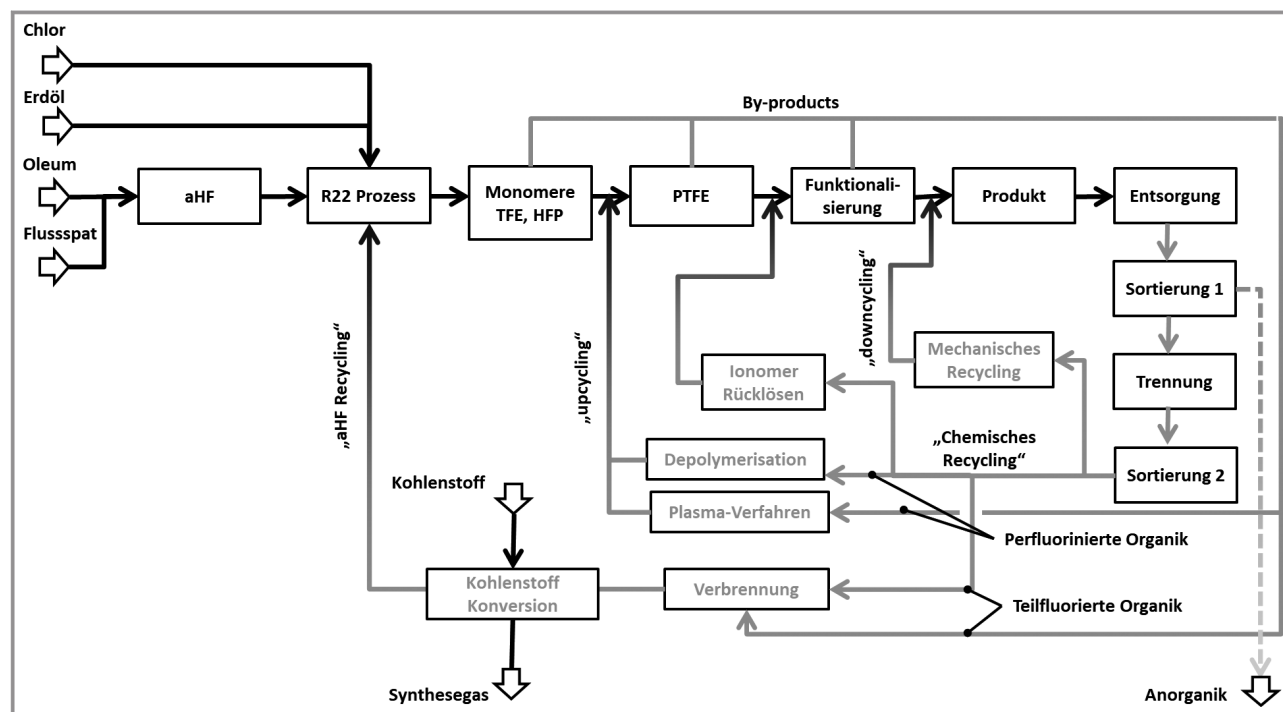


Abbildung 18. Blockfließbild der Fluorpolymerherstellung mit den in grau beschrifteten Recyclingverfahren zum Schließen des Stoffkreislaufes.

ausreichend Potenzial versprechen, den Fluorkreislauf komplett zu schließen.

Alle vorgestellten Verfahren haben das Proof-of-concept-Stadium erfolgreich durchlaufen und konnten in Mini-plant-Anlagen erfolgreich getestet werden (TRL >4). Für das zentrale Verfahren der Depolymerisation perfluorierter Polymere existiert eine Anlage mit einem TRL von 8 und mit einer Kapazität von 500 t a^{-1} bezogen auf vollfluorierte Polymere.

Verfahren, die zu weit in der Wertschöpfungskette zurückspringen, konnten ersetzt werden. Bis auf die aHF-Gewinnung durch den Synthesegasprozess sind alle Verfahren elektrisch zu betreiben. Teilweise über den Einsatz elektromagnetischer Energie, was den CO_2 -Fußabdruck der fluorierten Polymere signifikant reduzieren kann.

Produktionsabfälle stellen aufgrund ihrer definierten Zusammensetzung und der sortenreinen Sammlung die niedrigste Hürde für ein wirtschaftliches, chemische Recycling in großtechnischen Anlagen dar und sollten für die nächsten Skalierungsstufen präferiert werden, bevor komplexe EoL-Stoffströme eingesetzt werden. Nach eigenen Informationen sind genügend Produktionsabfälle in Mitteleuropa für den Betrieb einer Depolymerisationsanlage mit 3000 t a^{-1} verfügbar.

Im Gegensatz zu den Massenpolymeren sind in der Fluorpolymer-Branche Technologien vorentwickelt, die mittelfristig ein Schließen der Stoffkreisläufe realistisch erscheinen lassen. Dazu müssen allerdings die Verfahren konsequent und ohne Verzögerung weiterentwickelt und im technischen Maßstab realisiert werden.



Achim Schmidt-Rodenkirchen studierte Chemietechnik an der Universität Dortmund. Seit 2000 ist er in dem Institut für Innovative Verfahrenstechnik e.V. als Technologie- und Projektmanager angestellt und ist seit 2016 Vorstandsmitglied. Besondere fachliche Expertise hat er im Bereich der Pyrolyseverfahren für das Recycling von Polymeren.



Thorsten Gerdes ist Leiter des Keylab Glastechnologie an der Universität Bayreuth und wissenschaftlicher Leiter des Technologie-Anwendungszentrums Spiegelau an der Technischen Hochschule Deggendorf, Deutschland. Er ist Mitbegründer und Geschäftsführer des Instituts für innovative Prozesstechnik, InVerTec e.V. in Bayreuth,

Deutschland. Der Schwerpunkt seiner Arbeit liegt in der anwendungsorientierten Forschung und dem Transfer innovativer Verfahren in industrielle Wertschöpfungsketten. Ressourceneffizienz und die Schließung von Stoffkreisläufen sind dabei die Schwerpunkte seiner Arbeit. Ein Beispiel für eine erfolgreiche Umsetzung ist die weltweit erste Anlage zum chemischen Recycling von fluorierten EoL-Polymeren wie PTFE.



Klaus Hintzer ist promovierter Chemiker. Durch seine langjährige Erfahrung als Forschungsleiter und Corporate Scientist von Dyneon/3M erstrecken sich seine Expertisen auf die Entwicklung von Fluorpolymeren (z. B. für Brennstoffzellen), nicht-oxidische Keramiken, Glaswerkstoffen (z. B. Glass Bubbles), nachhaltiger Prozessschritte

sowie der Schließung von Stoffkreisläufen. Seit April 2021 arbeitet er bei InVerTec an optimierten, nachhaltigen Recyclingverfahren von fluorierten Kunststoffen, an der Reduktion von Schadstoffen in Wasserströmen inklusive deren Wiederverwendung sowie an Energieeinsparprojekten der Glasherstellung. Seine Arbeiten auf dem Gebiet des „Upcycling von PTFE“ wurden mit dem bayrischen und deutschen VCI-Preis gewürdigt.



Michael Schlipf ist promovierter Chemiker und Vorstandsmitglied und Vorsitzender der Fachgruppe Fluoropolymergroup des pro-K Industrieverband Halbzeuge und Konsumprodukte aus Kunststoff e.V. Von 1985 bis 1996 war er in der Hoechst AG, Frankfurt/Gendorf, auf dem Gebiet Fluorpolymere tätig. 1996–2003 arbeitete er in der Anwendungs- und Produktentwicklung, im Technischen Service und der Marktentwicklung U.S. & Japan bei 3M Dyneon, Neuss/Gendorf, Deutschland. Dr. Schlipf war von 2004 bis 2011 Leiter F&E der ElringKlinger Kunststofftechnik GmbH, Bietigheim-Bissingen, und ist seit 2012 Eigentümer der Fluorocarbon Polymer Solutions (FPS) GmbH.

Abkürzungen

aHF	Wasserfreie Flusssäure
CTFE	Chlortrifluorethylen
EDX	Energy dispersive spectroscopy
EoL	End-of-life
ETFE	Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer
FBR	Fluidized bed reactor (Wirbelschichtreaktor)
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
FEP	Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer
FKM	Fluorierte Elastomere
FKW	Fluorkohlenwasserstoff
HFP	Hexafluorpropylen
HTC	High temperature conversion
PCTFE	Polychlortrifluorethylen
PFA	Perfluoralkoxy/Propylfluoralkoxy-Copolymer
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
R142	$C_2F_2ClH_3$
R22	Chlordifluormethan (CF_2HCl)
TFE	Tetrafluorethylen
THV	Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid
TRL	Technology Readiness Level
VDF	Vinylidenefluorid

Literatur

- [1] C. Linder, H. Beylage, J. Hein, *Fluoropolymer waste in Europe 2020 – End-of-Life (EOL) analysis of fluoropolymer applications, products and associated waste streams*, Conversio / proK Fachgruppe, Mainaschaff 2022.
- [2] *Fascinating Fluoropolymers and Their Applications* (Eds: B. Ameduri, S. Fomin), Elsevier, Amsterdam 2020.
- [3] V. Abraham, *Comparative Life Cycle Assessment and Environmental Impacts of PTFE Production and Recycling*, Master Thesis, Universität Bayreuth, 2013.
- [4] R. Dams, K. Hintzer, Industrial aspects of fluorinated oligomers and polymers, in *Fluorinated Polymers, Volume 2: Applications*, Royal Society of Chemistry, London 2016.
- [5] G. Beilicke, *Bautechnischer Brandschutz – Brandlastberechnung*, BBV Beilicke Brandschutz Verlag, Leipzig 2015.
- [6] DIN 18230-3, *Baulicher Brandschutz im Industriebau – Teil 3: Rechenwerte*, Beuth Verlag, Berlin 2002.
- [7] *Widerstandsfähigkeit der EU bei kritischen Rohstoffen: Einen Pfad hin zu größerer Sicherheit und Nachhaltigkeit abstecken*, Europäische Kommission, Brüssel 2020.
- [8] G. Blengini et al., *Studie über die EU-Liste kritischer Rohstoffe (2020) – Abschlussbericht*, Europäische Kommission, Brüssel 2020.
- [9] G. Villalba, R. U. Ayres, H. Schroder, Accounting for fluorine: production use and loss, *J. Ind. Ecol.* 2008, 11, 85–101.
- [10] <https://echa.europa.eu/de/-/echa-publishes-pfas-restriction-proposal>
- [11] S. Grot, W. Grot, Recycling of used perfluorosulfonic acid membranes, *Patent US 7255798*, 2007.
- [12] G. Dahlke, D. Duchesne, K. Hintzer, M. Muggli, T. Schöttle, A. Thaler, Process for recycling a solid article including a fluorinated polymer, *Patent WO 002021250576*, 2021.
- [13] G. A. Buchner, K. J. Stepputat, A. W. Zimmermann, R. Schomäcker, Specifying Technology Readiness Levels for the Chemical Industry, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, 58, 6957–6969.
- [14] G. Dahlke, D. Duchesne, T. Gerdes, K. Hintzer, M. Muggli, K. Mierdel, A. Schmidt-Rodenkirchen, A. Thaler, Process of making fluoroolefins by thermal decomposition of fluorinated materials, *Patent WO002021130626A1*, 2021.
- [15] T. Gerdes, M. Willert-Porada, *Rückgewinnung fluorierter Monomere aus Reststoffen*, Abschlussbericht, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück 2010.
- [16] T. Gerdes, T. Berger, C. Schymura, A. Schmidt-Rodenkirchen, *Rückgewinnung von Calciumfluorid als Sekundärrohstoff für Fluorpolymere*, BMBF-Projekt 003R080D, Universität Bayreuth 2015.
- [17] M. Bearns, A. Behr, J. Gmehling, U. Onken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim 2006.
- [18] T. Zipplies, K. Hintzer, M. Willert-Porada, A. Schmidt-Rodenkirchen, T. Berger, T. Gerdes, Generation of Calcium Fluoride from HF Gas Streams, *Patent EP000003246289*, 2016.
- [19] T. Zipplies, K. Hintzer, T. Gerdes, A. Schmidt-Rodenkirchen, S. Seidl, T. Berger, Method for the production of free flowing synthetic calcium fluoride and use thereof, *Patent EP000002952478*, 2019.
- [20] V. V. Kapustin, D. S. Pashkevich, V. A. Talalov, et al., Stability of Hydrogen Fluoride Under Water-Gas-Reaction Conditions, *J. Eng. Phys. Thermophy* 2019, 92, 889–898. <https://doi.org/10.1007/s10891-019-02000-x>
- [21] T. Gerdes, K. Mierdel, *Energie- und ressourceneffiziente Herstellung von Fluoralkanen aus teilfluorierten Alkanen in Hochtemperatur-Mikroreaktoren*, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück 2018.
- [22] M. E. Hirschberg, K. Hintzer, T. W. Schöttle, A. Thaler, A. Schmidt-Rodenkirchen, T. Gerdes, K. Mierdel, Converting fluorinated material into anhydrous hydrogen fluoride, *Patent WO002022130212*, 2022.
- [23] M. Willert-Porada, T. Gerdes, S. Aschauer, *Prozess und Reaktorentwicklung für die plasmaunterstützte chlorfreie TFE-Synthese*, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück 2012.