

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

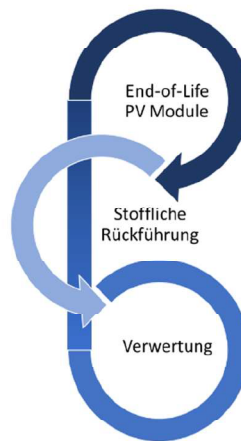
Abschlussbericht

Teilvorhaben BHS-Sonthofen GmbH (Process Technology)

Ko-Rec

Kohlenstoffkreislauf und Recycling organischer PV Komponenten

Kennzeichen: 020E-100431298



Laufzeit:	3 Jahre (01.02.2021 – 31.01.2024)
Projektkoordination:	Prof. Dr. Peter Dold, Fraunhofer CSP
Datum:	30.09.2024
durchgeführt durch	BHS Sonthofen GmbH, 87527 Sonthofen
Ersteller	Dr.-Ing. Simon Esser, Process Technology Test Center simon.esser@bhs-sonthofen.com, Tel. 08321 6099-331

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation.....	1
1.2	Zielsetzung.....	2
1.3	Partner.....	3
2	Grundlagen	5
3	Lösungsansatz	8
4	Lösung zur Problemstellung.....	12
4.1	Technische Spezifikation HTC-VT 60.....	20
4.2	Funktionsbeschreibung / Verfahrensbeschreibung	22
4.3	Risikobeurteilung.....	29
4.4	Test und Betrieb der Anlage.....	31

1 Einleitung

1.1 Motivation

2030, spätestens 2035, werden **in Deutschland pro Jahr 1 Million Tonnen PV-Altmodule** anfallen. Der potentielle Erlös aus der Rückgewinnung der Wertstoffe liegt dann im Bereich von 400 bis 600 M€ pro Jahr. Jährlich werden um die 8 Millionen Tonnen Neumodule hergestellt, Tendenz stark steigend. Bei einem Kunststoffanteil von 6-10% entspricht dies einer Menge von ungefähr einer **halben Million Tonnen Kunststoffolie**, die nach Ablauf der Lebensdauer recycelt werden müssen. Im technischen Maßstab erfolgt derzeit eine reine Entsorgung über Müllverbrennungsanlagen (MVA), wobei sowohl der Kohlenstoff als auch die anhaftenden Solarzellen inklusive Silberfinger und Busbars verloren gehen. Weder der Prozess als solcher (keine Möglichkeit, Silizium oder Metalle aus der Schlacke zurückzugewinnen) noch die anliegende Temperatur (deutlich zu hoch) sind für PV-Module geeignet. Der Einfluss auf den CO₂ Haushalt ist eindeutig negativ.

Ziel der vorliegenden Projektskizze ist:

Die komplette Rückführung der anorganischen Komponenten von Silizium-basierten PV-Modulen in den Wertstoffkreislauf – Vermeidung von Wertstoffverlusten über ungeeignete Verbrennungsanlagen.

Phase 1: Nutzung der organischen Komponenten (EVA-Folie und Rückseitenfolie) auf energetischer Basis unter Erhalt der anhaftenden Wertstoffe (Silizium, Silber, Kupfer, Glas).

Phase 2: Entwicklung eines stofflichen Verwertungskonzeptes für die Kunststoffanteile mittels definierter Pyrolysebedingungen unter Vakuum oder Inertgasbedingungen.

Neue Aspekte und Innovationen:

Silizium und Metalle werden komplett zurückgewonnen

Organik wird nicht mehr in der Müllverbrennung entsorgt sondern energetisch oder stofflich verwertet

Ein kontinuierlicher thermischer Prozess mit spezifischen Prozessparametern und angepasster Abgasbehandlung wird verwendet.

Nutzung von Kohlenstoffverbindungen auf stofflicher Ebene – etablieren eines Kohlenstoffkreislaufs

Zerkleinerung der EoL-Module auf Materialgrößen definierter Geometrie zur optimalen Einspeisung in den thermisch-chemischen Folgeschritt.

Deutschland ist als erstes Land von großen Mengen End-of-Life PV-Modulen betroffen – das ergibt eine Chance (für die Marktführerschaft) aber auch die Notwendigkeit, selbst die Entwicklungen zu betreiben. Die dann entsprechend exportiert werden können. Recycler müssen ihre aktuelle Strategie umstellen: mit höheren Rücklaufmengen steigen die

Entsorgungskosten in der MVA und die anfallenden CO₂-Kosten, effizientere Prozesse werden benötigt.

Kohlenstoffkreislauf und –rückgewinnung ist nicht auf PV beschränkt, sondern bietet ein gewaltiges Marktvolumen (Windkraft, Batterien, Verpackung, Verbundwerkstoffe u.v.m.). PV Module haben aber gegenüber reinen Kunststoffen den Vorteil, dass sie durch das anhaftende Silizium, Silber und Kupfer einen höheren Wertstoffgehalt haben und sich die chemische Aufarbeitung / Prozessentwicklung dadurch besser wirtschaftlich darstellen lässt, insbesondere in der Anfangsphase, wenn neue Prozesse entwickelt werden müssen und Skaleneffekte noch gering sind. Hier kann das Recycling von wertstoffhaltigen PV-Modulen auch einen Modellcharakter aufweisen und Wegbereiter für neue Technologien sein.

Durch die Kombination von Firmen aus dem Anlagenbau (BHS Sonthofen GmbH, AVA GmbH), einer Firma aus dem thermischen Materialaufarbeitungsbereich (Nickelhütte Aue GmbH) und dem Glasrecycling (Reiling GmbH, assoziierter Partner), sowie einem Institut aus der angewandten Forschung (Fraunhofer CSP) ist das Konsortium optimal aufgestellt, um die anstehenden Herausforderungen und Aufgaben zu bewältigen.

1.2 Zielsetzung

Ein geschlossener Wertstoffkreislauf muss auch die organischen Komponenten beinhalten. Mit der Entwicklung thermischer und stofflicher Aufarbeitungskonzepte für End-of-Life PV-Module wird die Kreislaufwirtschaft gestärkt und der Kohlenstoffkreislauf ausgebaut. Das Ziel ist die Rückgewinnung aller Materialien aus recycelten Altmodulen.

Deutschland ist als erstes Land von großen Mengen End-of-Life PV-Modulen betroffen – das ergibt eine Chance (für die Marktführerschaft) aber auch die Notwendigkeit, selbst die Entwicklungen zu betreiben, welche dann intern genutzt und nach außen exportiert werden können. Recycler müssen ihre aktuelle Strategie umstellen: mit höheren Rücklaufmengen steigen die Entsorgungskosten für die Folienanteile in der MVA (Müllverbrennungsanlage) und die da-mit verbundenen CO₂-Kosten: effizientere Prozesse werden benötigt.

Ziel der vorliegenden Projektskizze ist:

- Die komplette Rückführung der anorganischen Komponenten von Silizium-basierten PV-Modulen in den Wertstoffkreislauf – Vermeidung von Wertstoffverlusten über ungeeignete Verbrennungsanlagen.
- Phase 1: Nutzung der organischen Komponenten (EVA-Folie und Rückseitenfolie) auf energetischer Basis unter Erhalt der anhaftenden Wertstoffe (Silizium, Silber, Kupfer, Glas).
- Phase 2: Entwicklung eines stofflichen Verwertungskonzeptes für die Kunststoffanteile mittels definierter Pyrolysebedingungen unter Vakuum oder Inertgasbedingungen.







Kohlenstoffkreislauf und -rückgewinnung ist nicht auf PV beschränkt, sondern bietet ein gewaltiges Marktvolumen (Windkraft, Batterien, Verpackung, Verbundwerkstoffe u.v.m.). PV Module haben aber gegenüber reinen Kunststoffen den Vorteil, dass sie durch das anhaftende Silizium, Silber und Kupfer einen höheren Wertstoffgehalt haben und sich die chemische Aufarbeitung / Prozessentwicklung dadurch besser wirtschaftlich darstellen lässt, insbesondere in der Anfangsphase, wenn neue Prozesse entwickelt werden müssen und Skaleneffekte noch gering sind. Hier kann das Recycling von wertstoffhaltigen PV-Modulen auch einen Modellcharakter aufweisen und Wegbereiter für neue Technologien sein.

Kreislaufwirtschaft und nachhaltige Kohlenstoffquelle: Erschließen und nutzen der Kohlenstoffkomponenten aus End-of-Life PV Modulen verbessert den CO₂ Ausstoß per se und stellt einen wichtigen Schritt in Richtung geschlossenem Wertstoffkreislauf dar. Durch den höheren Wertstoffgehalt (Silizium, Silber, Kupfer) von Folien aus dem PV-Recycling kann diese Materialklasse auch als Modell für andere Kunststoffabfälle benutzt werden.

- Eine konsequente Kreislaufwirtschaft verbessert die Ökonomie und führt zu Kostensenkungspotential, da die rückgeführten Wertstoffe i.a. einen geringeren Energieaufwand bedürfen als die Herstellung von primären Rohstoffen (Bsp. Glas, Aluminium, Silizium).
- Gesundheits- und umweltgefährdende Materialien sind insbesondere in alten PV-Modulen enthalten, in kristallinen Siliziummodulen betrifft dies primär Blei als Lotmaterial (in vereinzelt Fällen wurde auch Cadmium als Lotbestandteil verwendet). Intelligente und umfassende Recyclingprozesse sind notwendig, um sicherzustellen, dass diese Materialien risikolos aufkonzentriert und entsorgt werden.
- Der Maschinenbau bildet das Rückgrat der deutschen Wirtschaft. BHS Sonthofen ist international tätig und auf Vorsprung durch Innovation angewiesen. Da Recycling der in Deutschland installierten PV Anlagen hier in Deutschland durchgeführt werden muss¹, bietet sich für BHS die optimale Möglichkeit, ihre Anlagen sowohl in Deutschland zu vermarkten und Zugriff auf die Prozessdaten zu erhalten, als ihre Maschinen auch international zu vertreiben.
- Steigende Kosten für die Emission von CO₂ sind absehbar (und notwendig!) – dies macht die Entwicklung eines geschlossenen Kohlenstoffkreislaufes unabdingbar.

1.3 Partner

Verbundpartner

	Fraunhofer CSP	Prof. Dr. Peter Dold Otto-Eißfeldt-Str. 12 06120 Halle (Saale) Tel.: +49 345-5589-5600 E-Mail: peter.dold@csp.fraunhofer.de
	BHS GmbH	Dr. Steffen Hinderer An der Eisenschmelze 47 87527 Sonthofen Tel.: 08321 6099 157 E-Mail: steffen.hinderer@bhs-sonthofen.com
 	AVA GmbH u. Co. KG Ab 1.1.2021 <i>BHS-Sonthofen Process Technology GmbH</i> Ab 1.1.23 <i>BHS-Sonthofen GmbH (BU Process Technology)</i>	Jan Wankerl Heinestraße 5 82211 Herrsching Tel.: 0 8152-93 92 39 E-Mail: J.Wankerl@ava-huep.de
	Nickelhütte Aue GmbH	Michael Neumann Rudolf-Breitscheid-Strasse 65-75 08280 Aue / Germany Tel.: 03771 505 241 E-Mail: neumann@nickelhueette-aue.de
Assoziierter Partner		
	Reiling Glas Recycling GmbH & Co. KG	Benedikt Heitmann Bussemasstr. 49 33428 Marienfeld Tel: 05247-9803-802 E-Mail: [REDACTED]

2 Grundlagen

Derzeit gibt es in Deutschland keine Firma, die Recycling von PV-Altmodulen als Kerngeschäft betreibt, für alle Firmen ist es ein Nebengeschäft. Dies hat zur Konsequenz, dass nicht unbedingt die besten oder effizientesten Prozesse zum Tragen kommen, sondern Anlagen und Verfahren benutzt oder modifiziert werden, die bereits vorhanden sind. Dies wird sich ändern, sowie die Rücklaufmengen ausreichend groß sind, um ein tragfähiges Geschäftsmodell darzustellen². Um einen optimierten Recyclingprozess abbilden zu können, ist Expertise in mechanischen, in thermischen und in chemischen Prozessführungen notwendig.

Für das Recycling von kristallinen PV-Altmodulen werden aktuell zwei Ansätze im Pilot- oder im Produktionsbetrieb verfolgt, bzw. eine Kombination aus beiden Ansätzen:

- Mechanische Zerkleinerung mit nachfolgender Stofftrennung in Glas, Silizium + Metalle und organische Bestandteile (z.B. Reiling GmbH, pro Jahr >1.000 t).

- o Nachteil: Folienanteile (und das daran haftende Silizium, Silber und Kupfer) gehen verloren; das mechanische Shreddern erzeugt eine nicht unerhebliche Menge an Feinkorn, welches nur schwer in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden kann.

- Verbrennen / Veraschen der organischen Bestandteile und somit Auftrennung des Modulverbundes (z.B. Geltz Umwelt-Technologie GmbH, Pilotanlage im Bau, hervorgegangen aus dem Projekt ELSi).

- o Nachteile: Das als „Backofenprinzip“ beschriebene Verfahren³ ist ein Batch-Ansatz und somit nicht wirtschaftlich. Da die Module mit Rahmen in den Ofen eingeführt werden, muss die Temperatur sehr exakt und gleichmäßig eingestellt werden damit das Aluminium nicht schmilzt⁴, gleichzeitig die Temperatur für die Veraschung aber ausreicht.

Für eine erfolgreiche Etablierung am Markt, müssen ökonomische und ökologische Aspekte oberste Priorität aufweisen. Arbeitsintensive oder kapitalintensive Prozesse werden keine Marktchancen haben, bzw. sind bereits wieder vom Markt verschwunden (Accurec-Prozess, Sunicon-Verfahren: eingestellt; Verwendung von Schockwellen oder von Laserschneiden: wirtschaftlich schwer abbildbar). Als nicht mehr zeitgemäß müssen auch Aktivitäten eingestuft werden, welche darauf abzielen komplette Wafer oder intakte Glasscheiben zurückzugewinnen. Die angewendeten Verfahren müssen robust sein (und alle verschiedenen Silizium-basierten Module verarbeiten können) und einen Durchsatz von mindestens 2 t/h erzeugen können (siehe Fußnote 2, Seite 4).

Tabelle 1: Installierte Modulleistung und verbaute Materialmengen. Die Mengenangaben sind Mittelwerte und Hochrechnungen. In den Anfangsjahren war der Verbrauch an Silber, Silizium oder auch Glas deutlich höher als heute, das Modulgewicht pro kWp erheblich höher als bei modernen Modulen. Insbesondere muss für Kunststoff, Silber und Kupfer mit einer Unsicherheit von 20% angesetzt werden.

	Inst. Capacity	Modules / t	Silicon / t	Organic / t	Silver / t	Copper / t
Germany	49 GW	4,900,000	120,000	400,000	2,700	27,000
China	200 GW	20,000,000	500,000	1,800,000	11,000	110,000
World	600 GW	60,000,000	1,250,000	5,000,000	30,000	300,000

PV-Module unterteilt nach Materialkomponenten:

- Aluminiumrahmen und Kabel: mechanisches Abtrennen, vom Verfahren her trivial, wird aber derzeit noch mit hohem Arbeitseinsatz durchgeführt, eine Automatisierung ist notwendig.
- Glas: kann in guter Qualität zurückgewonnen werden, allerdings noch nicht in Solarqualität (Probleme bereiten Kunststoff- und Metallreste)
 - Mechanisch (Reiling GmbH): wirtschaftlich gut abbildbar; hoher Feinkornanteil
 - Thermisch (Suez/Geltz; Veolia Frankreich): Batch-Prozess arbeitet unwirtschaftlich
 - Alternative Ansätze: Heißspachtel (-> zeitintensiv), Fräsen (-> hoher Verschleiß im Fräskopf), Wasserstrahl (-> Wirtschaftlichkeit muss noch gezeigt werden).
- Silizium, Silber, Kupfer:
 - Mechanisch / physikalisch / nasschemisch (Fraunhofer CSP): kann nahezu vollständig aus dem Feinkorn des Shredderprozesses abgetrennt und zurückgewonnen werden; Wirtschaftlichkeit ist stark an den Silbergehalt gekoppelt
 - Thermisch: Müllverbrennungsanlage – Metalle und Wertstoffe gehen komplett verloren.
- Folien: i.a. Müllverbrennungsanlagen
 - Energetisch wird der Kohlenstoff genutzt, die anhaftenden Wertstoffe gehen verloren
 - Stoffliche Verwertung: nicht verfügbar.

Silizium, Silber und Kupfer haften sehr stark an der Einkapselungsfolie und sind mit gängigen Lösungsmitteln bislang nicht wirtschaftlich separierbar⁵. Unterätzen mit Flusssäure führt zum Abtrennen der Siliziumfragmente von der Folie, allerdings ist der Prozess zeitaufwendig und kostenintensiv.

Derzeit ist die stoffliche Verwertung von EVA-Folie und von Backsheet-Folie wirtschaftlich schwierig und gleichzeitig technisch sehr anspruchsvoll. Zukünftig werden aber mit Sicherheit die Kosten für CO₂ steigen und die Vorgaben für die Kohlenstoffkreislaufwirtschaft verpflichtender werden, d.h. die ökonomischen Randbedingungen werden sich verändern / verbessern und eine stoffliche Verwertung attraktiv machen. Die anhaftenden Wertstoffe an der Folie (Silber, Silizium, Kupfer) erhöhen den Wertstoffgehalt der PV-Folien im Vergleich zu einfachen Kunststoffabfällen und erlauben höhere Betriebskosten als dies für Produkte z.B. aus

dem Verpackungs- oder Konsumbereich der Fall ist. Kunststofffolien aus dem PV-Bereich können somit auch als Wegbereiter und Modellmaterial für den Aufbau eines geschlossenen Kohlenstoffkreislaufs dienen.

Stoffliche Zusammensetzung eines typischen PV-Moduls. Die Angaben zu den Kunststoffanteilen schwanken je nach Typ zwischen 6 und 11%. Der Silberanteil der neuen Module liegt nur noch bei <5 g/Modul. Generell unterliegen die Mengenangaben starken Schwankungen, je nach Modultyp und Hersteller:

Modulzusammensetzung		
	Gewicht /g	Anteil %
Alu	2.500	12,5
Glas	14.497,6	72,5
Silizium	686,3	3,4
Ag	15,0	0,075
Cu	100,0	0,500
EVA	1.558,0	7,8
Polyester	426,4	2,1
PVF	220,6	1,1
	20.003,9	100,0

Wir werden bis Ende diesen Jahres (2020) global eine kumulierte PV Kapazität von mehr als 700 GW erreicht haben, davon etwas mehr als 50 GW in Deutschland. Der Kunststoffanteil der hier in Deutschland installierten Modulen bewegt sich in der Größenordnung von 300.000 – 500.000 Tonnen, mit einem Silbergehalt von >2.500 Tonnen und >100.000 Tonnen Silizium. Dies stellt ein ungeheures Marktpotential für das Recycling von Altmodulen dar. Je nach Szenario fallen in Deutschland ab 2030 oder 2035 pro Jahr 1 Million Tonnen Altmodule an, die aufgearbeitet werden müssen. Dies birgt ein gewaltiges wirtschaftliches Potential, aber auch Umweltrisiken bei unsachgemäßer Behandlung. Jährlich werden derzeit weltweit ungefähr 10 Millionen Tonnen neuer PV-Module installiert, in 20 – 30 Jahren wird dies die pro Jahr zu recycelnde Menge sein.

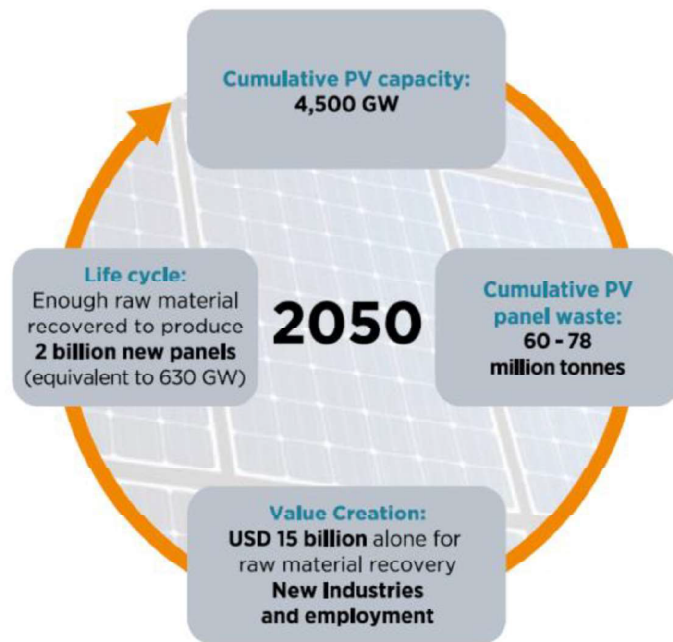
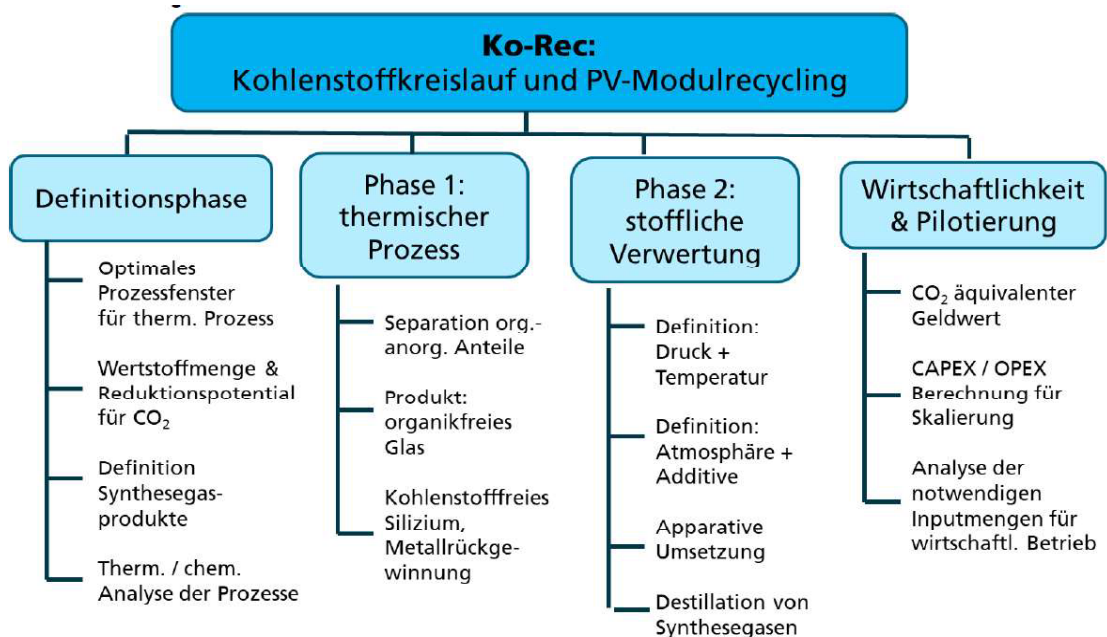


Abbildung 1: Erwarteter globaler Anstieg der installierten PV-Leistung und entsprechendes Aufkommen von End-of-Life Modulen für das Recycling. (IEA PVPS: End of Life Management, June 2016.)

3 Lösungsansatz

Das Vorhaben ist in eine Definitionsphase, zwei experimentelle Phasen und eine Phase zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung unterteilt. Die generelle Strukturierung ist in dem nachfolgenden Schaubild dargestellt.



- **Definitionsphase:** Hier werden die optimalen Parameterbereiche für den thermischen Prozess ermittelt, das Arrangement für die thermische Veraschung ausgearbeitet, die Abgas- und Ab-luftströme analysiert und die optimale Geometrie der Modulstücke und der Kunststofffraktion definiert. In dieser Phase werden auch die ablaufenden thermischen und chemischen Prozesse analysiert und beschrieben, sowie die möglichen / optimalen Synthesegasprodukte definiert.
- **Phase 1:** Nutzung der organischen Komponenten (EVA-Folie und Rückseitenfolie) auf energie-tischer Basis unter Erhalt der anhaftenden Wertstoffe (Silizium, Silber, Kupfer, Glas). Basierend auf den Ergebnissen der Definitionsphase werden in verschiedenen Anlagen der Nickelhütte Aue Versuchsreihen zur thermischen Veraschung von zerkleinerten Modulen und von Kunst-stoff-Glas-Silizium Verbänden aus dem mechanischen Aufbereitungsprozess von Reiling ver-arbeitet. Vor- und Nachteile des vorangegangenen mechanischen Prozesses werden analy-siert, die Frage, ob eine höhere Glasfracht den thermischen Prozess negativ beeinflusst, soll untersucht werden. Als Ergebnis soll in dieser Phase organikfreies Glas und Silizium, Silber und Kupfer frei von Kohlenstoffresten erhalten werden.
- **Phase 2:** In Phase 2 wird die stoffliche Verwertung der Kunststofffolien behandelt, mit dem Ziel, einen geschlossenen Kohlenstoffkreislauf aufzubauen. Die Entwicklung eines stofflichen Ver-wertungskonzeptes für die Kunststoffanteile mittels definierter Pyrolysebedingungen unter Va-kuum oder Inertgasbedingungen wird durchgeführt, insbesondere die Parameter Temperatur, Druck, Gasatmosphäre und eventuelle Additive / Katalysatoren sind von essentieller Bedeu-tung. Die Versuchsreihen werden in elektrisch beheizten Einwellen-Mischern der Firma AVA durchgeführt.
- Die **Phase Wirtschaftlichkeit** bildet den Abschluss und klärt Fragen zur Kostenstruktur, der Wirtschaftlichkeit, der notwendigen Anlagenkosten für eine Skalierung und den erforderlichen Einsatz an Arbeitskraft. Die Berechnungen werden auf Basis von Mindestmengen durchgeführt, für welche ein wirtschaftlicher Betrieb möglich ist.

Der schematische Prozessablauf ist in dem untenstehenden Verlaufsplan veranschaulicht. Blau hinterlegt sind etablierte Prozesse, hellbraun hinterlegt sind die neu zu erarbeitenden Schritte und die technologischen Entwicklungen.

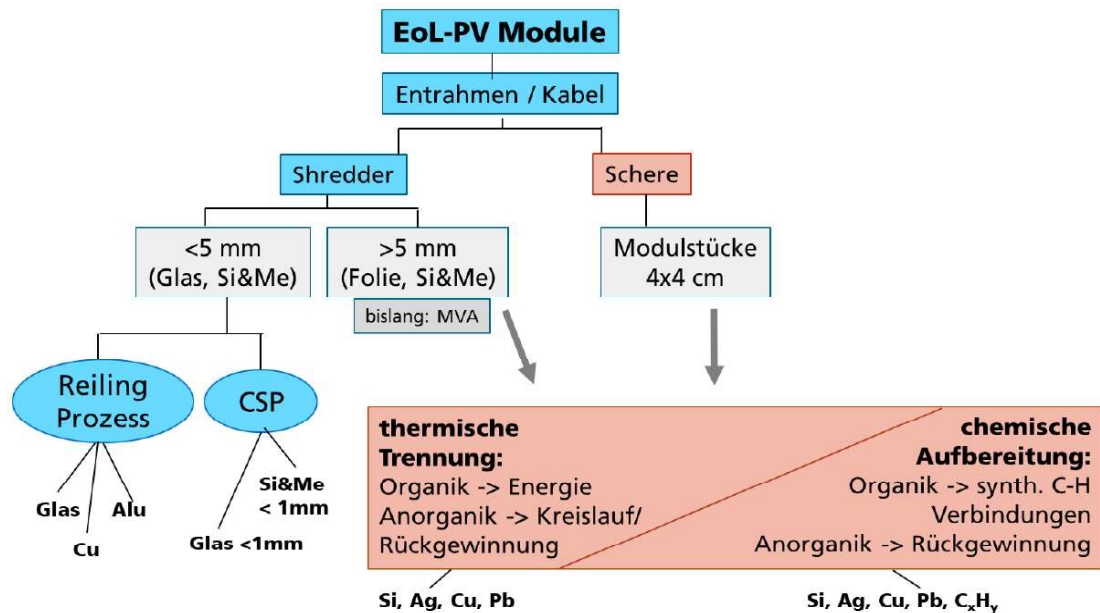


Abbildung 3: Schematischer Prozessablauf zum Recycling von PV-Modulen

Neue Aspekte und Innovationen:

- Silizium und Metalle werden komplett zurückgewonnen
- Organik wird nicht mehr in der Müllverbrennung entsorgt, sondern energetisch oder stofflich verwertet
- Ein kontinuierlicher thermischer Prozess mit spezifischen Prozessparametern und angepasster Abgasbehandlung wird verwendet
- Nutzung von Kohlenstoffverbindungen auf stofflicher Ebene – etablieren eines Kohlenstoffkreislaufs
- Zerkleinerung der EoL-Module auf Materialgrößen definierter Geometrie zur optimalen Einspeisung in den thermisch-chemischen Folgeschritt.

Die **aktuellen thermischen Prozesse arbeiten nicht wirtschaftlich**, die verwendeten Temperaturen sind i.a. zu hoch und anhaftende Wertstoffe gehen verloren. Für die thermische Veraschung soll in unserem Fall ein kontinuierlich arbeitender Drehrohrofen verwendet werden, welcher mit einer modernen Abgasreinigung gekoppelt ist. Geklärt werden muss:

- Welches ist der optimale Temperaturbereich und der optimale Sauerstoffvolumenstrom?
- Wird besser im Gegenstromprinzip oder im Gleichstromprinzip gefahren?
- Verringert anhaftendes Glas die Wirtschaftlichkeit?
- Welche Glasqualität kann erzielt werden? Findet während des Prozesses eine Korrosion des Glases statt aufgrund der fluorhaltigen Rückseitenfolie?

- Welche Verbrennungsprodukte entstehen und wie muss die Abgasreinigung einer speziell für die Verarbeitung von PV-Modulen genutzte Veraschungsanlage ausgelegt sein?

Für die Phase 2, die **stoffliche Verwertung der Kunststofffraktion**, stehen folgende F&E Aufgaben im Vordergrund:

- Minimaler – maximaler Temperaturbereich? Welcher Prozessdruck ergibt optimale Ergebnisse?
- Wird ein zusätzliches Prozessgas oder ein Katalysator benötigt?
- Welche Reinheit weisen die erhaltenen Reststoffe (Silizium-Silber-Kupfer) auf? Ist eine Nachreinigung erforderlich?
- Welcher Durchsatz ist realisierbar?
- Wir betreten auf diesem Gebiet Neuland, aktuell ist keine uns bekannte Anlage für diese Prozesse im industriellen Umfeld in Betrieb

4 Lösung zur Problemstellung

Die verschiedenen Arbeitspakete lehnen sich an die oben dargestellte Projektphasen an. In den jeweiligen Tvhb sind die partnerspezifischen Aufgaben dargestellt, die Gesamtbeschreibung der Arbeitspakete ist nachfolgend aufgeführt.

AP 0: Projektkoordination (CSP)

Aufgrund der langjährigen Erfahrung im Bearbeiten von Verbundprojekten und öffentlich geförderten Projekten übernimmt das Fraunhofer CSP die Projektkoordination. In diesem AP sind die Aktivitäten zusammengefasst, die einen reibungslosen Ablauf und einen intensiven Austausch zwischen den Projektpartner umfassen. Folgende Aktivitäten sind in diesem AP hervorzuheben:

- Koordination des Berichtwesens und der regelmäßigen Projekttreffen.
- Austausch von Probenmaterial und von erzielten Messdaten
- Sicherstellung der Meilensteinplanung
- Kommunikation gegenüber dem Projektträger
- Kontakt mit dem Projektträger für den Fall, dass Änderungen im Planungsablauf notwendig werden sollten.

Ergebnis zu AP 0:

Die BHS-Sonthofen Process Technology hat sich gemäß der Aufgabenstellung an allen Meetings beteiligt und Probenmaterial und Messdaten sowie Prozessfließbilder und Anlagenbeschreibungen mit den Projektpartnern geteilt.

AP 1: Definitionsphase

In der Definitionsphase werden die wichtigsten Randbedingungen und Parameter für die thermische und für die stoffliche Aufarbeitung von PV-Altmodulen erarbeitet. Reaktionsgleichungen, Inputparameter und erzeugte Produkte werden aufgestellt und theoretisch abgeleitet. In dieser Phase erfolgt eine sehr enge Abstimmung aller am Projekt beteiligten Partner. Selbstverständlich ist der Übergang zu den Folge-AP's (AP-2 und AP-3) sehr eng und z.T. fließende, die in AP-1 definierten Prozessparameter werden dann in den entsprechenden Arbeitspaketen von den jeweiligen Projektpartnern umgesetzt.

- Definition des optimalen Prozessfensters für thermische Prozesse (**CSP**)
- Abschätzung der anfallenden Wertstoffmenge und Berechnung des potentiellen Einsparpotentials für CO₂ (**CSP + Reiling**)
- Definition der präferierten Synthesegasprodukte (**CSP + AVA**)
- Theoretische und analytische Untersuchung der thermischen und chemischen Prozessabläufe (**CSP + AVA + NHA**)

AP 1.2 Analyse der chemischen Prozessabläufe, Analyse der präferierten Synthesegase (CSP, AVA)

Bezüglich der stofflichen Verwertung von PV-Kunststoffkomponenten liegen bislang nur wenig fundierte Ergebnisse vor. Im ersten Schritt müssen folgende Aspekte untersucht werden:

- Welche **Kunststoffsorten** wurden verbaut?
 - Während die Einbettungsfolie in fast allen Fällen aus Ethylvinylacetat (EVA) Folie besteht, wurde für die Rückseite der Module eine Vielzahl verschiedener Folien verwendet. Ferner bestehen die Rückseitenfolien in allen Fällen aus einem Mehrschichtverbund, meist aus einer Folge von Polyethylen (PE), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyethylenterephthalat (PET) etc.
- Wie sind die **Mengenanteile**?
 - Insbesondere der Anteil der fluorierten Kunststofffolie muss quantitativ bestimmt werden, da er die größten Prozessschwierigkeiten bereitet, aufgrund des Auftretens von korrosiven Gasen.
- Welche **Zusatzstoffe** fanden Verwendung?
 - Insbesondere in den früheren Entwicklungsphasen der PV-Produktion wurden unterschiedlichste Zwischenlagen, Zusatzfolien o.ä. erprobt, um die Langzeitstabilität, die UV-Resistenz, das Eindringen von Feuchtigkeit etc. zu verbessern oder in den Griff zu bekommen. Hierbei kann es sich um einfache Aluminiumfolien handeln aber auch um Matten aus Glasfasern oder um anorganische Füllstoffe.
- Können Kontakt- oder Katalysegifte entstehen, das heißt gasförmige Produkte, die sich negativ auf die Bildung von Synthesegasen auswirken?
 - Schwefelhaltige Komponenten, welche prominente Kontaktgifte bei der Synthesegasherstellung darstellen, sollten eigentlich nur selten in PV-Modulen auftreten, allerdings muss dieser Punkt untersucht werden.

Neben Thermogravimetrie werden hierfür auch FTIR (Fourier Transform Infrarot Spektroskopie) Messungen und Messungen der gasförmigen Produkte bei der thermischen Behandlung im Labormaßstab durchgeführt.

Die chemischen Reaktionsgleichungen für die verschiedenen Komponenten werden formuliert, für den Fall einer sauerstofffreien Behandlung und für den Fall einer Umsetzung unter Sauerstoffbeteiligung.

Ergebnis zu AP 1:

Die Ergebnisse im Arbeitspaket 1 sind in Zusammenarbeit der AVA/BHS und dem Fraunhofer CSP entstanden. Das CSP hat maßgeblich an der Erstellung der Analyseergebnisse gearbeitet.

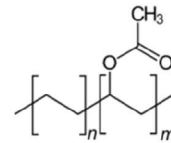
Diese sind im Folgenden als Präsentationsfolien aufbereitet.

Stand der Arbeiten am CSP

AP 1 Definitionsphase

AP 1.2 Chemische Prozessabläufe

- **Pyrolyse von Ethylvinylacetat (Literaturangaben)**
- **2-stufiger Abbau: 1. Stufe (300 °C) Abspaltung Essigsäure**
- **2. Stufe (> 400 °C) Zersetzung der Polymerkette → Stimmt mit Ergebnissen der TGA überein!**
- **Zusammensetzung Gas (Anteil 10 %): 8,4 % H₂; 22,1 % CH₄; 2,7 % CO; 26,1 % CO₂; 40,7 % Kohlenwasserstoffe (C₂-C₄); Heizwert: 39,6 MJ/m³ (vgl. Methan: 35,9 MJ/m³ ; n-Butan: 123,8 MJ/m³)**
- **Zusammensetzung Kondensat (Anteil 89,9 %): 81,2 % C; 12,2 % H; 5,9 % O; 0,5 % N; 0,2 % S (H₂O < 2 %; CH₃COOH: 12 %; 80 % aliphatische KW**
- **Pyrolyse verläuft nahezu vollständig nur 0,1 % Ruß → Stimmt mit Ergebnissen der TGA überein**



11

© Fraunhofer CSP
restricted

Zeng De-Wen, Manfred Born, Karsten Wambach: Pyrolysis of EVA and its application in recycling of photovoltaic modules, Journal of Environmental Sciences, Vol. 16, No. 6, pp.889-893, 2004

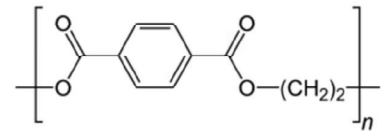
Fraunhofer
CSP

Stand der Arbeiten am CSP

AP 1 Definitionsphase

AP 1.2 Chemische Prozessabläufe

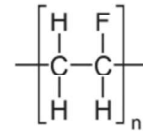
- **Pyrolyse von Polyethylterephthalat (Literaturangaben)**
- **Bildung von CO (51 %) und CO₂ (32 %)**
- **Kondensierbare Produkte: Aldehyde (Acetaldehyd 12,6 %), Aliphatische Kohlenwasserstoffe (1,21 %), Aromaten (0,6 %), Vinylbenzoesäure (2 %)**



Stand der Arbeiten am CSP

AP 1 Definitionsphase

AP 1.2 Chemische Prozessabläufe

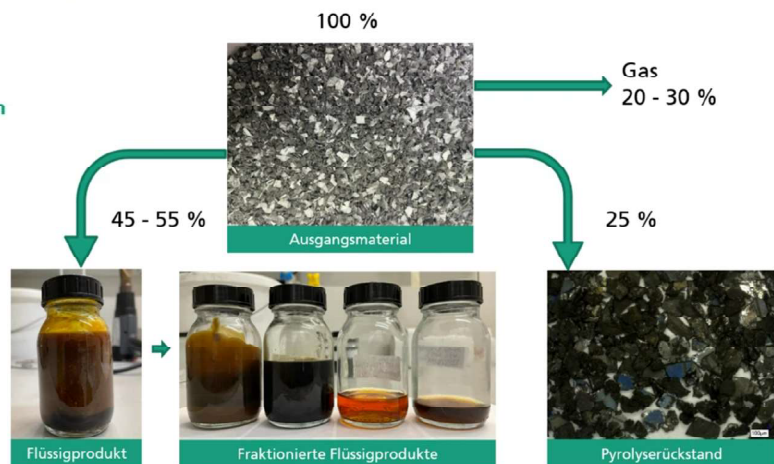


- **Pyrolyse von PVF (Literaturangaben)**
- **Zersetzung beginnt bei 420 °C unter Freisetzung von HF → Stimmt mit TGA überein**
- **Zusatz von Sauerstoff erhöht den Gas- und Rußanteil bei sinkendem Kondensatanteil**
- **Zusammensetzung Gas (28 % Anteil): 82 % HF; 9 % Aliphaten (C1-C5); 8 % Aromaten; 1 % halogenierte Kohlenwasserstoffe**
- **Zusammensetzung Kondensat (57 % Anteil): nicht vollständig bestimmt, jedoch hoher Anteil aromatischer KW, teilweise fluoriert**
- **Hoher Anteil an Ruß (15 %)**

Stand der Arbeiten am CSP

AP 3 Stoffliche Verwertung der Kunststoffbestandteile

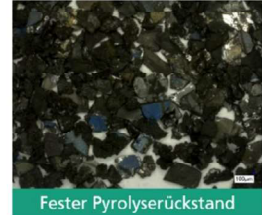
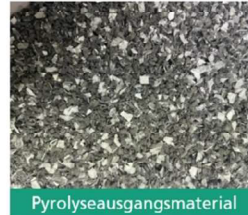
- **Pyrolyseprodukte aus den Kunststoffen von PV-Modulen (Einsatz ca. 150 g je Versuch)**
- **Abtrennung wässriger Phase durch Extraktion**
- **Kondensierte Produkte werden durch Destillation weiter getrennt**
- **Siedebereiche: <70 °C (250 mbar), 70 – 205 °C (75 mbar); >205 °C (75 mbar)**



Stand der Arbeiten am CSP

AP 3 Stoffliche Verwertung der Kunststoffbestandteile

- Bestimmung der Heizwerte am Thüringer Innovationszentrum für Wertstoffe – ThIWert mittels Verbrennungskalorimetrie
- Untersuchung von Festproben, Flüssigkeiten apparativ nicht möglich



Nr.	Bezeichnung	H ₀ [kJ/kg]
1	fester Pyrolyserückstand < 0,25 mm	15,7
2	fester Pyrolyserückstand < 0,25 - 0,50 mm	10,4
3	fester Pyrolyserückstand 0,50- 0,1 mm	7,0
4	wachstiger Sumpf nach Destillation der Pyrolyseprodukte	41,0
5	Pyrolyseausgangsmaterial (Kunststoffgemisch aus PV-Recycling, 1-4 mm)	27,1
6	EVA-Folie	39,6
7	PV-Backsheet-Folie von Dunmore (PET-Schichtsystem)	24,1



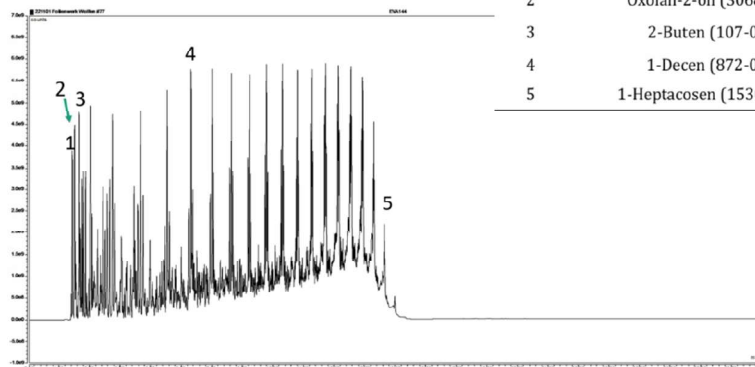
41

© Fraunhofer CSP
restricted

Stand der Arbeiten am CSP

AP 3 Stoffliche Verwertung der Kunststoffbestandteile

- Py-GC-MS Untersuchungen EVA bei 600 °C



Number	Name (CAS)	RT / min	R.Match	Prob. [%]
1	Cyclopropan (75-19-4)	1.78	924	69
2	Oxolan-2-on (3068-88-0)	1.81	806	54
3	2-Buten (107-01-7)	1.89	879	28
4	1-Decen (872-05-9)	6.66	948	11
5	1-Heptacosen (15306-27-1)	14.57	936	6.9

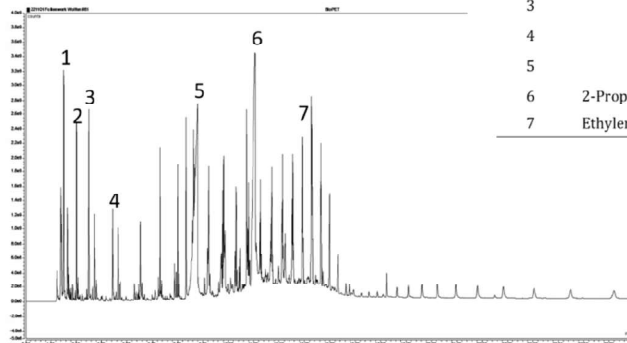
42

© Fraunhofer CSP
restricted

Stand der Arbeiten am CSP

AP 3 Stoffliche Verwertung der Kunststoffbestandteile

• Py-GC-MS Untersuchungen PET bei 600 °C



Number	Name (CAS)	RT / min	R.Match	Prob. [%]
1	Acetaldehyd (75-07-0)	1.89	934	55
2	1-Hexene (592-41-6)	2.53	922	27
3	Benzol (71-43-2)	3.13	973	76
4	Toluol (108-88-3)	4.30	944	43
5	Benzoessäure	8.45	945	52
6	2-Propionylbenzoessäure (2360-45-4)	11.30	838	29
7	Ethylene glycol dibenzoate (94-49-5)	14.07	893	7.5

43

© Fraunhofer CSP
restricted

Die Betrachtung der Stoffanalyse sowie der zu erwartenden Reaktionsprodukten, deren Stoffströme sowie Mengenanteilen bilden die Grundlage zur Ableitung der wesentlichen Prozessparameter sowie der daraus resultierenden Spezifikation der Pyrolyseanlage. Diese sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Ergebnisteil des AP 3 zu finden.

AP 3: Stoffliche Verwertung der Kunststoffanteile

In diesem Arbeitspaket erfolgt die Ausarbeitung und die Erprobung der stofflichen Verwertung der Kunststofffraktion, d.h. die Umsetzung der Polymere bei erhöhten Temperaturen und geeigneten Druck und Prozessgasbedingungen zu einfachen Kohlenwasserstoffverbindungen, welche dem Stoffkreislauf zugeführt werden können. Das Ziel ist die Demonstration der Machbarkeit und die Umsetzung im Labor- und Pilotmaßstab, sowie die Entwicklung einer markttauglichen Anlage.

- Definition und Verifikation der optimalen Temperatur und Druckbedingungen für die Synthesegasherstellung (**AVA + CSP**)
- Definition und Verifikation der optimalen Prozessatmosphäre und der Notwendigkeit von Additiven für die Synthesegasherstellung (**AVA + CSP**)
- Apparative Umsetzung in der Synthesegasanlage (**AVA**)
- Experimentelle Destillation von Synthesegas (**AVA**)

Die stoffliche Verwertung der Kunststoffanteile von Altmodulen stellt sicherlich die größte Herausforderung dar und gleichzeitig liegen hier auch bislang die wenigsten Erfahrungen vor. Allerdings birgt dieser Ansatz natürlich auch ein gewaltiges Potential, das weit über die Anwendung bezüglich PV-Altmodulen hinausgeht und perspektivisch auf viele Bereiche angewendet werden kann. Das attraktive bei PV-Modulen ist der relativ hohe Wertstoffgehalt

(verglichen mit den meisten anderen Kunststoffabfällen), was eine stoffliche Verwertung eher wirtschaftlich abbildbar macht und u.U. auch erhöhte Prozesskosten rechtfertigt.

In diesem Arbeitspaket müssen nicht nur die apparativen Entwicklungen realisiert werden, sondern auch die Prozessparameter entwickelt werden, eine Kostenrechnung erstellt und eine Skalierung entworfen werden. Die apparativen / gerätespezifischen Entwicklungen liegen in der Verantwortung der AVA GmbH. Die Entwicklung der Prozessparameter und der Analytik wird stark in der Verantwortung des Fraunhofer CSP liegen. Der Betrieb der Anlage und die experimentelle Verifikation werden gemeinsam von AVA und CSP durchgeführt.

AP 3.1 Definition des Prozessfensters und der apparativen Anforderungen (CSP, AVA)

Wichtige Aspekte, die im ersten Schritt untersucht werden müssen:

- Temperaturbereich zum thermisch/katalytischen Zersetzen der Kunststoffe
 - 300...600°C
- Druckbereich
 - -1...+0,2barg
- Prozessgasatmosphäre
 - Überlagerung mit Inertgasen (N₂, Ar) oder reine Prozessgasatmosphäre
- Zusatzkomponenten / Katalysatoren
 - Katalysatoren zur Unterstützung der Zersetzung von Kunststoffen wie z.B. Aluminiumsilikat
 - Kalk zum Einbinden von Halogenen bzw. zur Minimierung der Säuregasbildung
 - Mineralische Komponenten oder Edelstahlkugeln zur Minimierung einer Ansatz- bzw. Agglomeratbildung
- Konditionierung des Einsatzproduktes
 - Vermeidung von Staubanteilen einer Leichtfraktion um einen Austrag über die Prozessgasströmung zu minimieren
- Energiegehalt – Zuführung / Entnahme von Energie
 - Erfassung des Energieeintrages über die elektrischen Heizelemente
- Temperaturübertragung durch Doppelmantel, Halbrohre und Welle
- Werkstoffe: Kohlenstoffstähle bis hochwertige Edelstähle wie z.B. Hastelloy
- Trocknungstemperaturen: -20 bis + 800 °C
- Druck im Produkt- und im Heizraum: -1 bis +40 bar
- Bauform- und prozessbedingte kurze Trocknungszeiten
- Einheitliche, gleichmäßige Temperatur und Produktfeuchte
- Aufstellung des Hochtemperaturtrockners
- Aufstellung der Zusatzmodule zur fraktionierten Kondensation mit Umwälzpumpen und Ventilatoren

- Aufstellung der Zusatzmodule zur Abgasnachbehandlung (Wäscher, A-Kohle, Nach-verbrennung)
- Aufstellung der Abgasanalytik und Einbindung der Messleitungen
- Verrohrung/Verschlauchung der Module und Installation der elektrischen Schutzbeheizungen und anschließende Anbringung der Hochtemperaturisolierung
- Aufstellung und Anschluss der Inertgaszugabeeinheit
- Elektrischer Anschluss, Erdung und Absicherung über lokales Einspeisenetz
- Funktions- und Signaltest sowie Inbetriebnahme unter prozessähnlichen Bedingungen
- Im ersten Schritt werden Referenzversuche mit reinen, stofflich wohldefinierten Kunststoffen durchgeführt, bei welchen eine klare Zersetzung vorhergesagt werden kann.
- Im zweiten Schritt werden Materialien aus der PV-Modulproduktion verwendet, allerdings als reine Stoffkomponenten in nicht-laminierter Form. ▪ Beginnend mit Ethylenvinylacetatfolie (EVA)

AP 3.2 Aufbau einer Anlage zur stofflichen Verwertung von Kunststoff-komponenten von Altmodulen (AVA)

Zentraler Bestandteil des Projektes Ko-Rec stellt die Entwicklung der Anlage zur stofflichen Verwertung von Kunststoffkomponenten dar. Die Anlage wird auf dem Prinzip der AVA Trockner der Baureihe HTC-T (Chargentrockner) und HTK-T (Kontitrockner) aufgebaut. Dies sind horizontale Kontaktrockner oder Konvektivrockner, die als Schaufeltrockner ausgeführt werden und oft auch als Reaktoren im Einsatz sind. Das eingebrachte Produkt gelangt dabei in direkten Kontakt mit den beheizten Trocknerelementen (Trommel, Kopfstücke und/oder Welle und Schaufeln) und wird durch das rotierende Mischwerk laufend umgeschichtet. In der Variante als Konvektivrockner wird Heizdampf oder Heissluft in den Mischerinnenraum zugeführt und zusätzlich können die Trocknerelemente beheizt werden. Als Heizmedium wird eine elektrische Beheizung für Hochtemperaturanwendungen vorgesehen. Die ständige Umwälzung entlang der beheizten Flächen führt zur gleichmäßigen Austreibung der Feuchtigkeit und bewirkt im Produktraum des Trockners eine einheitliche Temperatur und Produktfeuchte. Wichtige Merkmale der Trockner sind:

Entsprechend der Parameterstudie in AP-3.1 werden die Eigenschaften des Trockners angepasst und erweitert oder durch zusätzliche Module ergänzt. Die notwendige Sensorik wird implementiert, damit eine intensive Prozessüberwachung möglich ist und um eine möglichst große Prozessdatenmenge erfassen zu können.

Aufbau und Betrieb der Synthesegasanlage ist für den Standort Sonthofen geplant.

Im Einzelnen wird der Aufbau der Anlage folgende Schritte umfassen:

Folgender experimenteller Ansatz ist geplant:

In der Folge mit Rückseitenfolie

- Der dritte Schritt sieht den Einsatz von Material aus Altmodulen vor.
- Thermogravimetriemessungen unter verschiedenen Aufheizraten und unter verschiedenen Prozessgasatmosphären.
- Gaschromatographiemessungen an den gasförmigen Syntheseprodukten.
- Aufbau einer Versuchszelle zur Behandlung von kleinen Probemengen (<100 g) und zur Analyse der gasförmigen Produkte und der rückbleibenden Feststoffen.
- Durchsatz pro Stunde: was ist notwendig, um einen technischen Einsatz zu ermöglichen?
- Kontinuität: Ist der Prozess anfällig für die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, d.h. müssen die Prozessparameter auf die Zusammensetzung der Altmodule angepasst werden?
- Handling: welche apparativen Änderungen sollten für eine weitere Ausbaustufe berücksichtigt werden?
- Ist ein Batch-Prozess oder ein kontinuierlich arbeitender Prozess vorteilhafter?
- Welche Diagnostik muss eine Anlage für den Standardbetrieb aufweisen?
- Welcher Automatisierungsgrad ist notwendig?

Experimente in Laborumgebung werden die experimentelle Entwicklung begleiten, insbesondere:

AP 3.3 Test und Betrieb einer Prototypanlage zur stofflichen Verwertung von Kunststoffkomponenten von Altmodulen (AVA, CSP)

Nach der erfolgreichen Entwicklung einer Anlage zur pyrolytischen Verarbeitung von Kunststoffen aus Altmodulen wird die Anlage als Prototypanlage aufgebaut und betrieben. Insbesondere folgende Aspekte sollten in diesem Arbeitspaket untersucht werden:

Die notwendige Infrastruktur und die erforderliche Medienversorgung wird definiert und auf die vorgesehenen Materialdurchsätze angepasst. Ferner müssen im Rahmen dieses Arbeitspaketes die Rahmenbedingungen für die behördliche Zulassung und die entsprechenden Risiko- und Gefährdungsbeurteilungen erstellt werden.

Ergebnis zu AP 3:

4.1 Technische Spezifikation HTC-VT 60

Auslegungstemperatur: +5 / +650°C

Auslegungsdruck: -1 / +10barü

ATEX Zone außen: keine Zone
ATEX Zone innen: Zone 2 / 22

Werkstoff produktberührt: 1.4828 bzw. 1.4404(für Temperaturen <500°C)

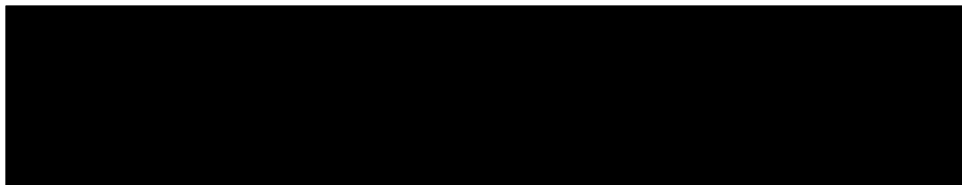
Werkstoff sonstiges: 1.4404 bzw. Lieferantenstandart

Isolierung: Edelstahlblech verschraubt

- fliegend gelagert Mischtrommel mit frontseitiger Inspektionstür, aufklappbar
- elektrisch beheizt [REDACTED]
- Antrieb 7,5 kW, 100 upm, über FU regelbar
- Abdichtung geeignet für Stopfbuchse geeignet für Spülgas mit Temperaturüberwachung

- Zerhacker, FU regelbar, [REDACTED]
- Abdichtung geeignet für Stopfbuchse geeignet für Spülgas mit Temperaturüberwachung
- Zerhackerstutzen von oben angeordnet
- [REDACTED]
- [REDACTED]

- [REDACTED] handbetätigt, bevorzugt DN 60 Öffnungsdurchmesser
- rund mit Dichtnut für Stopfbuchse oder Moosgummiprofil
- Blindflansch am Entleerstutzen für Überdruckbetrieb
- mit temperaturfestem Entleerbehälter ca. 50l, inertisierbar an Auslaufflansch angehängt
- [REDACTED]
- Pt100 und Druckaufnehmer prozessseitig
- Sicherheitsventil 1“
- [REDACTED]
- Brüdenfilter HBF 0,1
- mit Metallfilterkerze
- geeignet für Filterschlauch
- mit automatischer Abreinigung
- reingasseitige Druckmessung
- [REDACTED]
- Isolierung: Ausführung noch festzulegen
- Befüllstutzen DN 100-150 mit Befülltrichter
- DN40 Clampstutzen zur Möglichkeit der Flüssigkeitseindüsung bzw. Gaszugabe oder Probenahme von oben
- Steuerung mit Touch Panel 12“, 2 x FU, Kabellänge 10 m
- Maschine auf fahrbarem Gestell montiert



- wiederverwendbare Transportverpackung

4.2 Funktionsbeschreibung / Verfahrensbeschreibung

Prozess

Das Fließbild der Technikumsanlage ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Anlage dient einerseits zur Rückgewinnung wertvoller Metall-/Halbmetallelementen (z.B. Silber, Kupfer, Silizium etc.) in den PV-Modulen durch ein thermisches Verfahren in einem elektrisch beheizten Reaktor. Gleichzeitig werden die organischen Kunststoffkomponenten (z.B. EVA-Folie etc.)

durch diese hohe Temperatur pyrolysiert. Das sich dadurch bildende Synthesegas kann in den nachgeschalteten Kondensationseinheiten fraktioniert abgeschieden und somit wieder in den Kohlenstoffkreislauf zurückgeführt werden. Das entstehende Abgas wird entweder in der Anlage chemisch gebunden oder durch die Verbrennung schlussendlich thermisch entsorgt.

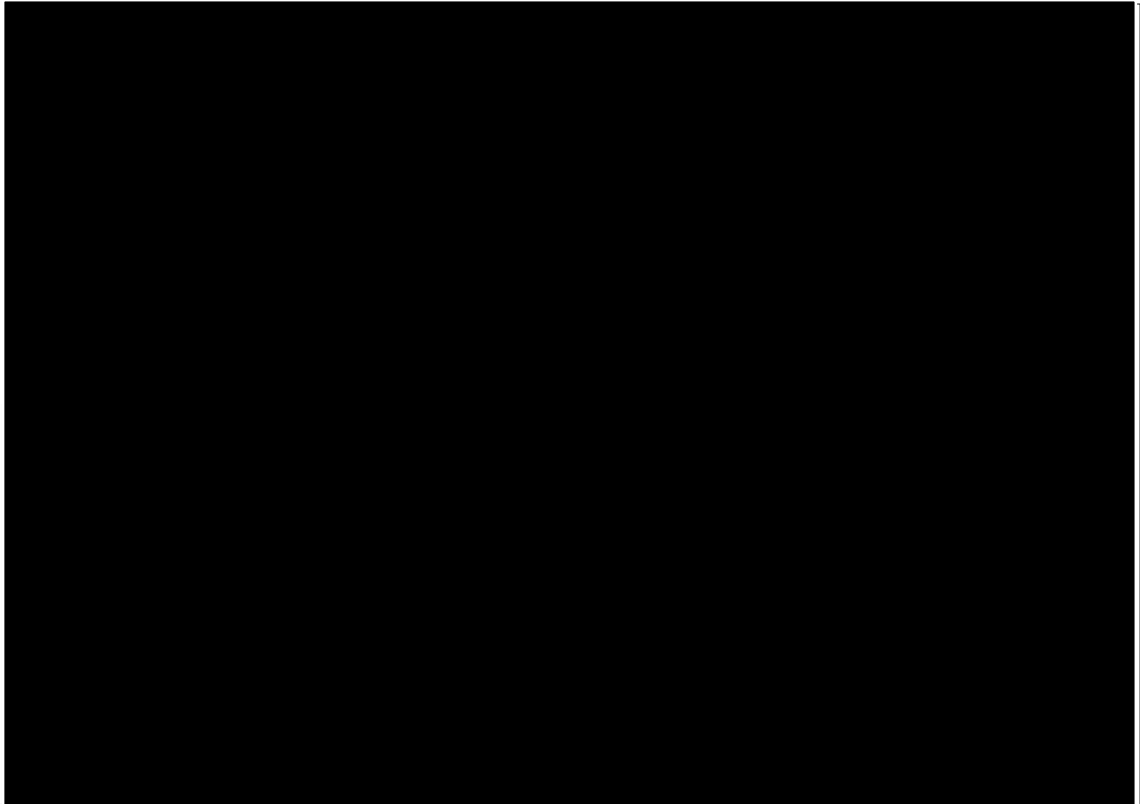


Abbildung 4: Fließbild des Pyrolysereaktors sowie der Kondensatstation

Der Reaktor (siehe Abbildung 5) ist ein horizontaler, zylindrischer Apparat, der als Einwellen-Schaufeltrockner ausgeführt wird. Das eingebrachte Produkt gelangt dabei in direkten Kontakt mit den beheizten Trocknerelementen und wird durch das rotierende Mischwerk laufend durchmischt. Die Beheizung erfolgt elektrisch über mehrere Heizkreise, die rund um die Trocknertrommel und die diversen Stützen angeordnet sind. Die ständige Umwälzung entlang der beheizten Flächen führt zur schnellen und gleichmäßigen Aufheizung des Produkts und bewirkt einheitliche Temperaturen und Konzentrationen.

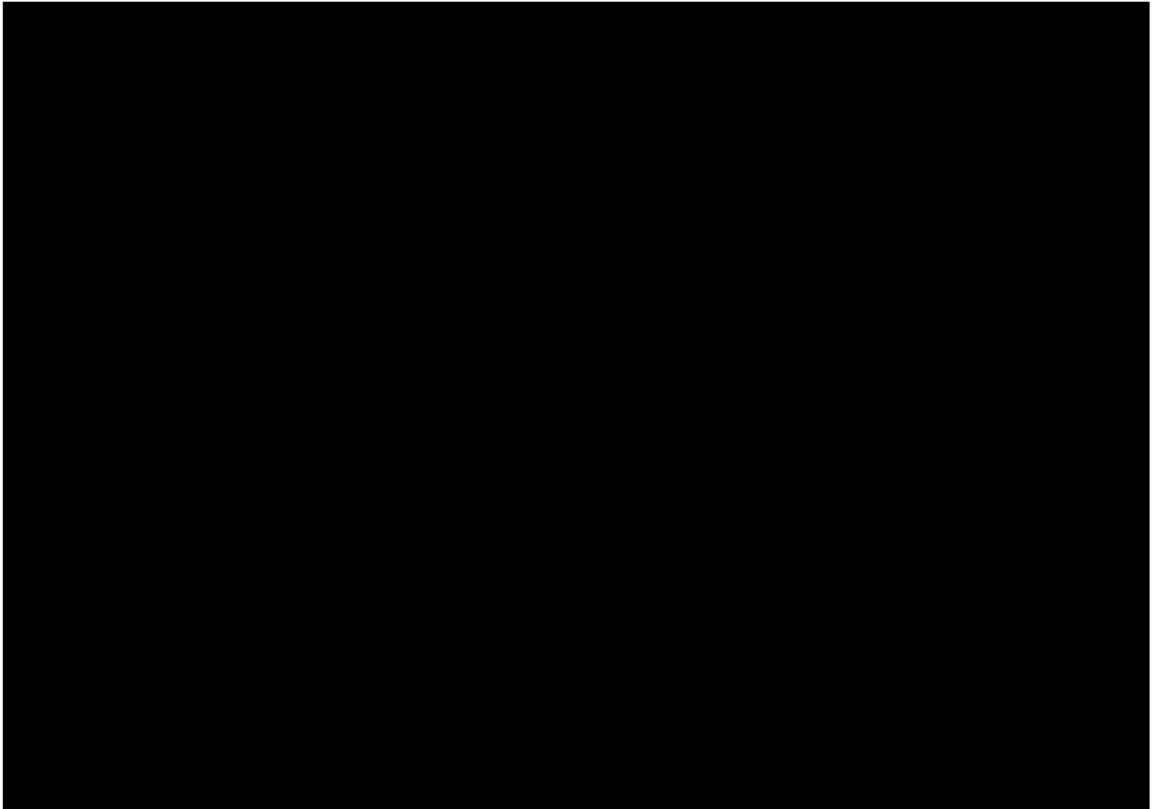


Abbildung 5: Aufstellungsplan des Pyrolysereaktors HTC-T 60

Das Produkt kann unter Inertbedingungen über den [REDACTED] mit dem geschlossenen Domdeckel durch den geöffneten Schieber eingedrückt werden. Die Entleerung erfolgt staubfrei in ein druckfestes Fass, welches direkt an den Entleerstützen montiert wird.



Die Kondensationseinheit ist in Abbildung 6 dargestellt und als Reihenschaltung zweier stehender Gaswäscher [REDACTED] ausgeführt, die die einfließende Gasströmung durch das Einspritzen einer vorgekühlten Flüssigkeit anteilig auskondensieren und im Behältersumpf oder per Überlauf in einem Sammelbehälter auffangen kann. [REDACTED]

[REDACTED] Die Einspritzflüssigkeit wird ständig durch eine Umwälzpumpe im Kreis gefahren und über den im Kreislauf eingebauten [REDACTED] jeweils mittels Umgebungsluft oder Kühlwasser gekühlt. Eine elektrische Sumpfheizung sorgt dafür, dass die Temperatur des Kondensats in der ersten Kondensationsstufe konstant hoch bleibt. Eine NaOH-Dosierpumpe sorgt dafür, dass der pH-Wert des Kondensats in zweiter Stufe konstant im alkalischen Bereich bleibt, um den verflüssigten Säureanteil zu neutralisieren.

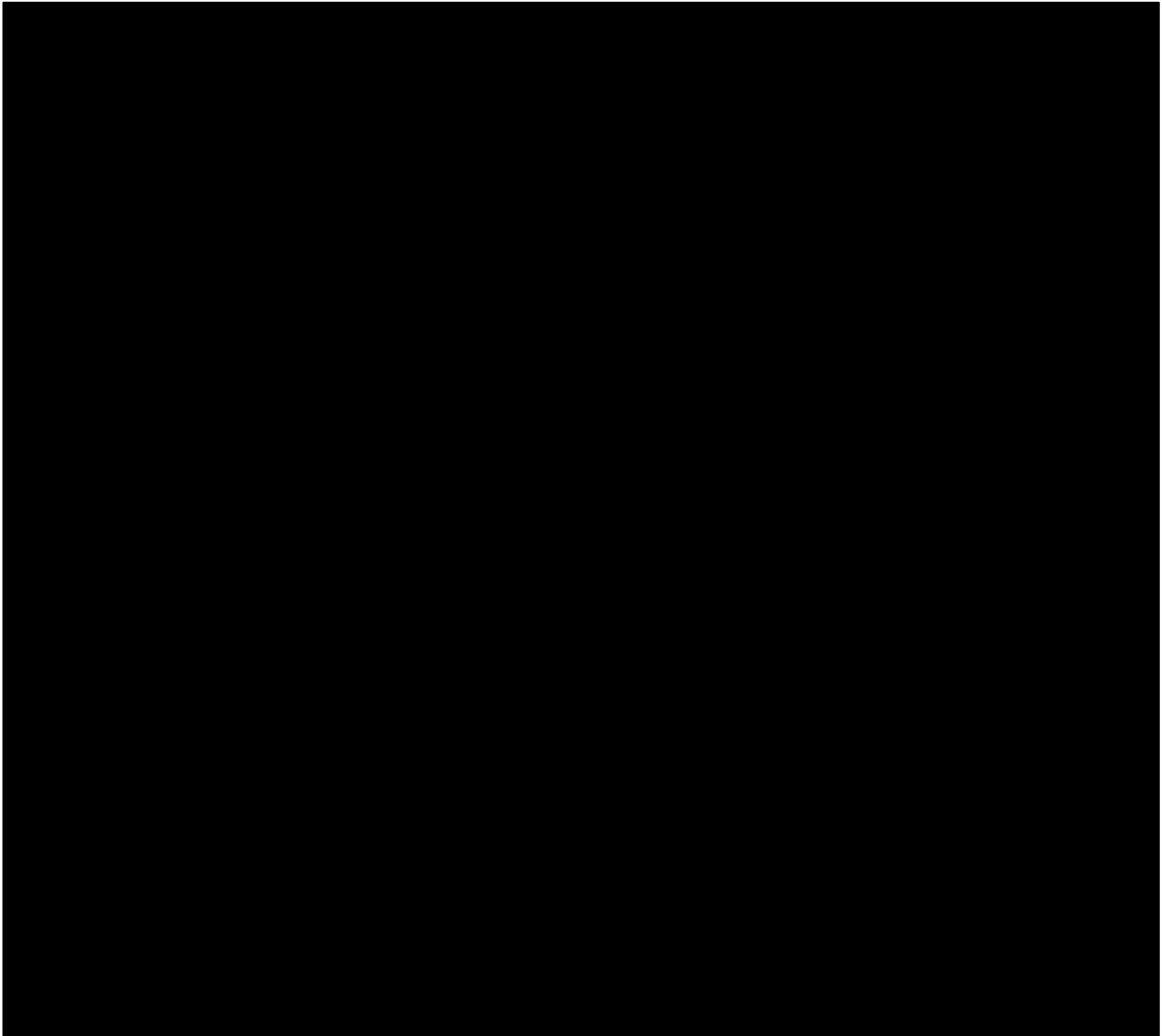


Abbildung 6: 3D-Modell der Kondensatstation zur Abgasbehandlung

Das nicht kondensierbare Abgas wird anschließend durch einen [REDACTED] zu einem sicheren Außenbereich geführt und wird dort mittels Brenngases verbrannt.

Vor dem Prozessstart und während des Prozesses wird die gesamte Anlage über Stickstoff oder sonstige Inertgase inertisiert. Das gleiche gilt auch für die Produktbefüllung und -entleerung, um den Einfluss von Sauerstoff auf den Prozess und dadurch die Explosionsgefahr zu vermeiden.

Um ein stoffliches Konzept für die Rückgewinnung der Metallanteile und für die Verwertung der Kunststoffanteile mittels definierter Pyrolysebedingungen zu entwickeln, um die energetische Wirtschaftlichkeit des Prozesses analysieren und auswerten zu können, wird die notwendige Messtechnik / Sensorik für die Erfassung ausreichender Datenmengen und für die weitergehende Prozessüberwachung implementiert.

Die Steuerung der gesamten Anlage erfolgt über zwei Schaltschränke. Ein bestehender Schaltschrank ist für die Steuerungsaufgabe des Reaktors zuständig. Der andere Schaltschrank ist für die Steuerungsaufgabe der Pyrolyse-Kondensationseinheit vorgesehen. Beide Steuerungen kommunizieren über eine Profinet-Busverbindung.

Die Bedienung der Anlagen erfolgt ebenfalls über zwei Touchpanels, die jeweils in den Schaltschranktüren eingebaut sind und dem jeweiligen System zugeordnet sind.

Freigabebedingungen für den Start der Anlage

- Es sind keine Fremdteile in der Anlage
- Die Inspektionstür, Entleerklappe, Befüllstutzen, Wartungs- und Reinigungsöffnungen sind alle geschlossen und die notwendigen Zwischendichtungen sind gesetzt bzw. geprüft
- Alle flexiblen Anschlüsse sind angeschlossen und die notwendigen Zwischendichtungen sind gesetzt bzw. geprüft
- Die Dichtigkeit der gesamten Anlage ist geprüft
- Der Bereich um die Anlage herum und beim Austritt des Abgases ist abgesichert
- Überdruck- und Überstromabsicherung ist sichergestellt
- Alle notwendigen Isolierungen sind montiert
- Stickstoffversorgung ist sichergestellt
- Kühlwasserversorgung ist sichergestellt
- Natronlauge-Fass ist ausreichend befüllt
- pH-Messgerät ist gereinigt und kalibriert
- Alle Antriebe und Armaturen sind in Ruhestellung
- Es liegen keine Fehlermeldungen von zugehörigen Systemen vor
- Alle Rezeptur Soll-Werte und Alarmwerte sind definiert

Handbetrieb

Sobald die SPS (siehe Abbildung 8) gestartet wird, müssen alle elektrischen Verbraucher in ihrer Ruhestellung verbleiben. Beim Starten der Steuerung gelangt man in den Handbetrieb, in dem alle elektrischen Verbraucher unter der Berücksichtigung der Verriegelungen gesteuert werden können.

Regelungen

Im Handbetrieb sind folgende Regelungen aktiv, wenn nicht anders aufgeführt.

E01-R01: bereits vorhandene Regelungen des Reaktors

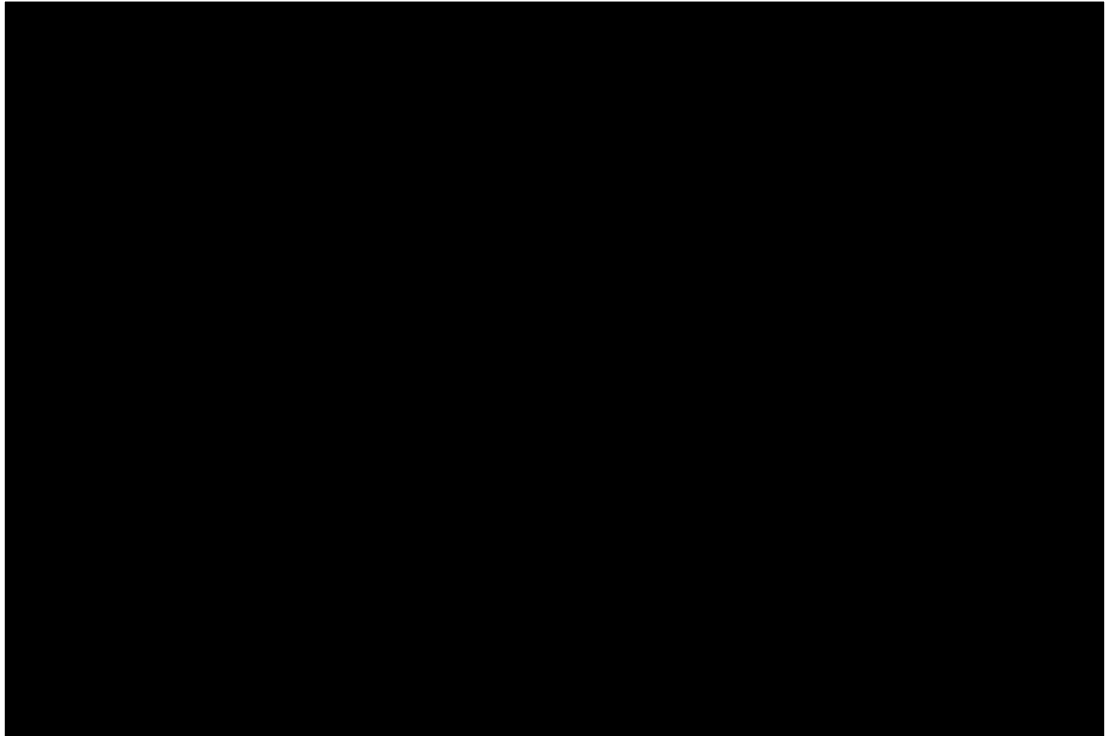
- 
- 
- 

E01-R01: ergänzte Regelungen des Reaktors

- -

E01-K01: Regelungen der Pyrolyse-Kondensationseinheit

-
-
-
-
-
-
-

**Verriegelungen**

- Wenn es nicht anders beschrieben ist, stehen die Verriegelungen immer zur Verfügung. Wenn eine Verriegelung aktiv ist, muss eine Meldung an der Steuereinheit angezeigt werden.

E01-R01: bereits vorhandene Verriegelung des Reaktors

- Die Positionsendschalter am Entleerstutzen (R01-EG03), an der Inspektionstür (R01-EG02) und am Brüdenfilter (R01-EG01) müssen geschlossen sein. Wenn einer von Ihnen geöffnet ist, werden alle elektrische Verbraucher verriegelt im Not-Aus.
- Die Positionsendschalter am Entleerstutzen sind auf dem druckfesten Fass sowie beim Eingriffschutz angebracht. Die Verriegelung funktioniert mit beiden Anbauteilen.
- Zusätzlich gibt es eine Verriegelung der Entleerklappe. Wenn die Entleerklappe geöffnet wird, muss der Eingriffschutz oder das Fass montiert sein, ansonsten werden alle elektrischen Verbraucher verriegelt.
- Bei Überschreitung der maximal eingestellten Temperatur eines Heizkreises (auf 700°C eingestellt) werden alle Heizkreise abgeschaltet. Diese Verriegelung kann erst wieder

quittiert werden, sobald die Temperatur des heißesten Heizkreises unter den Maximalwert gefallen ist.

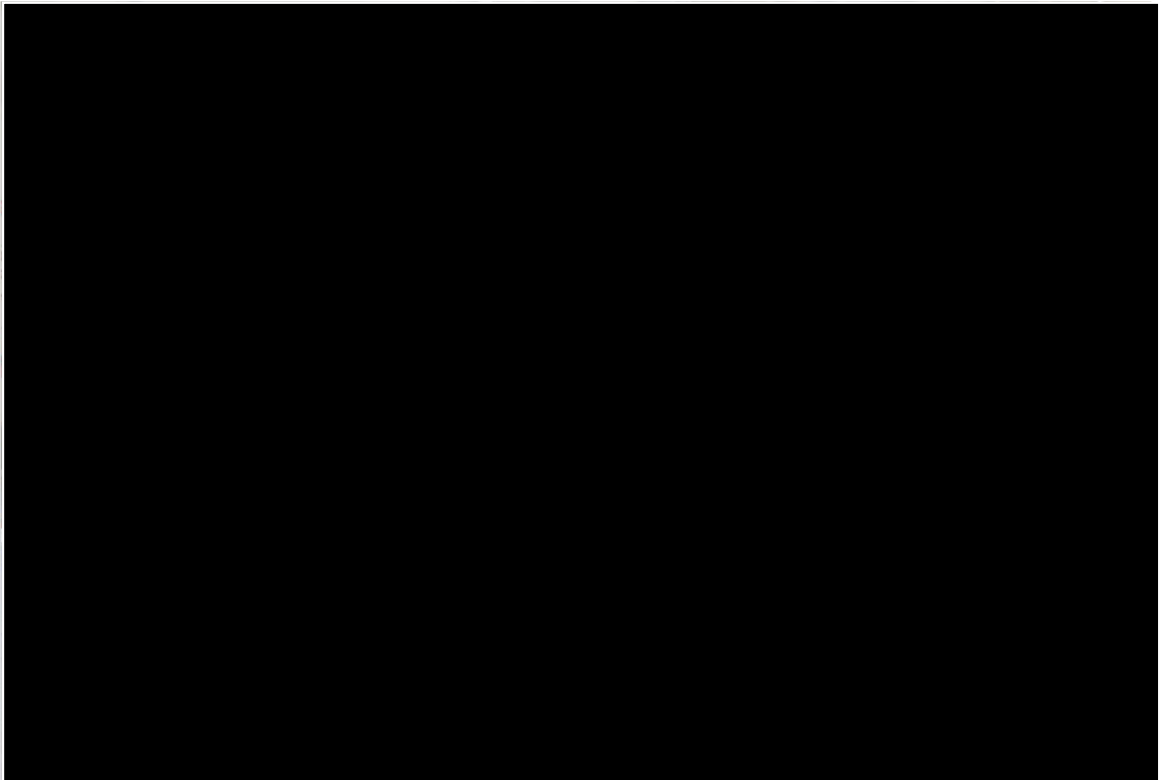
- Beim ausgeschalteten Mischwerk sind alle Heizkreise ebenfalls ausgeschaltet/verriegelt.

E01-R01: ergänzte Verriegelungen des Reaktors

- Der Positionsendschalter des Schiebers muss während des Prozesses im geschlossenen Zustand sein (R01-AS01-EG01). Wenn dieser einen geöffneten Zustand signalisiert (R01-AS01-EG02), dann muss der Positionsendschalter am Befüll-Domdeckel (R01-EG04) geschlossen sein. Sonst werden alle elektrischen Verbraucher des Reaktors und der elektrische Heizkreis des Befüllstutzens H02-2 abgeschaltet.
- Bei Unterschreitung des Stickstoff-Durchflusses (R01-EF01) unter einen mindesten Grenzwert, werden alle elektrischen Verbraucher des Reaktors verriegelt
- Wenn der Versorgungsdruck des Stickstoffes (R01-EP03) unter dem ersten Mindestgrenzwert liegt, wird zuerst ein Alarm generiert. Wenn dieser Versorgungsdruck weiter den minimalen Grenzwert unterschreitet, werden alle elektrische Verbraucher abgeschaltet.

E01-K01: Verriegelungen der Pyrolyse-Kondensationseinheit

- Bei Überschreitung der Sauerstoffkonzentration (SC01-EQ01) des Abgases werden sämtliche elektrische Verbraucher der gesamten Anlage abgeschaltet



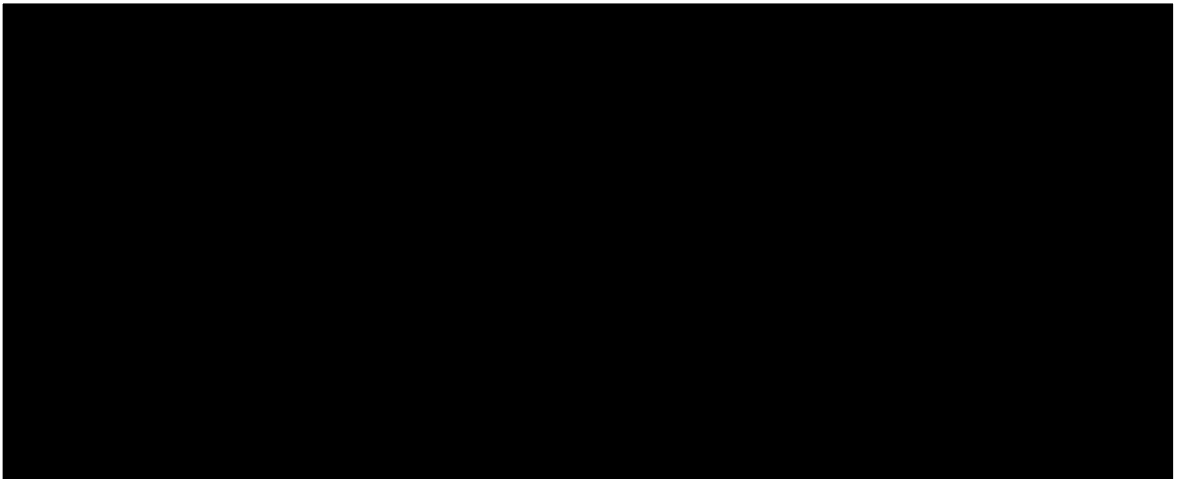
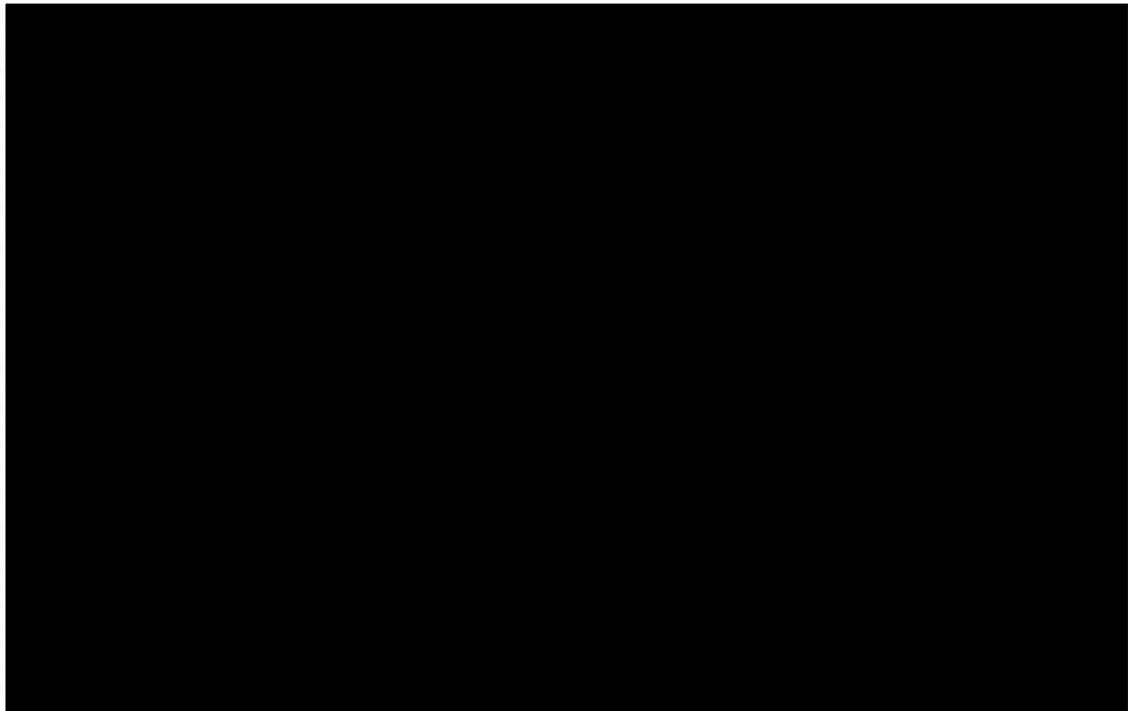
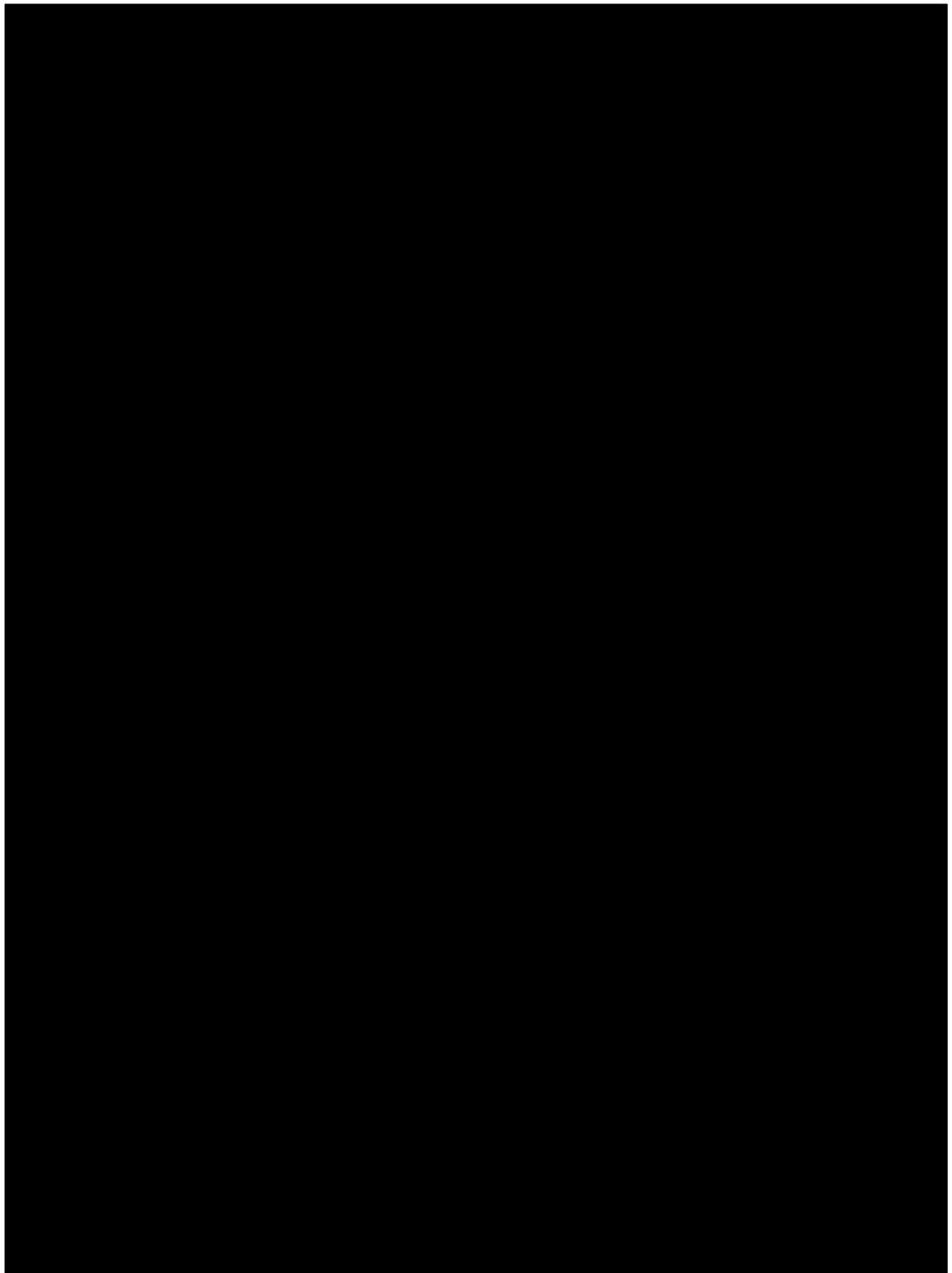
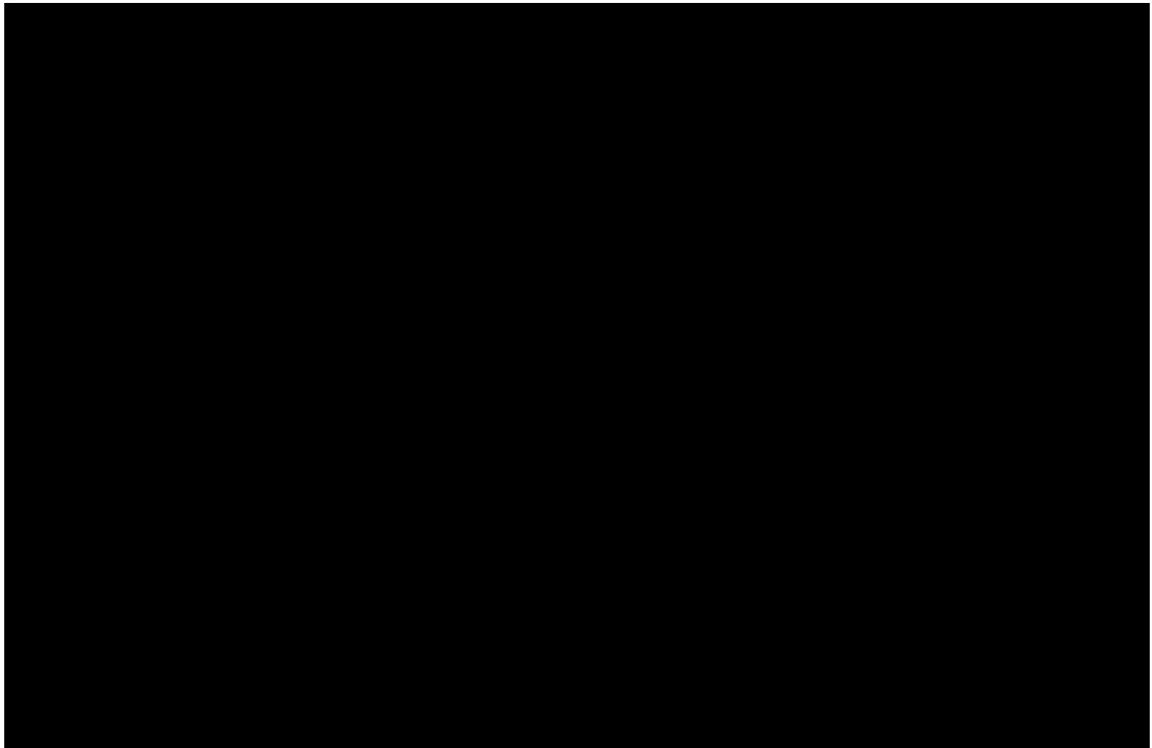


Abbildung 8: Foto der Steuerung der Kondensatstation (links) sowie des HMI's der Steuerung (rechts)

4.3 Risikobeurteilung







4.4 Test und Betrieb der Anlage

Die Anlage konnte AVA / BHS intern erfolgreich in Betrieb genommen werden. Es erfolgten bereits Produktfahrten mit unkritischen Produkten (u.a. Stärke). Die Anlage sollte beim Projektpartner CSP aufgestellt und betrieben werden. Leider konnte der Projektpartner die gesetzlichen Anforderungen zum Betrieb der Anlage nicht erfüllen.

AP 4: Wirtschaftlichkeit und Transferoptionen

Ein Recyclingprozess, der akzeptiert und großtechnisch angewendet werden soll, muss sich wirtschaftlich rechnen. Lösungen müssen ökologisch und ökonomisch eine maximale Effizienz aufweisen. In diesem Arbeitspaket werden die ökologischen Eckpunkte ermittelt und die wirtschaftlichen Gesichtspunkte analysiert. Ein wichtiger Punkt bei Aufschlüsselung des wirtschaftlichen Potentials ist die Berücksichtigung von Skaleneffekten: sind die gewählten Ansätze auf die zukünftig anfallenden Mengen ausgelegt und wie wird der starke Anstieg der Altmodulmenge sich auf die Wirtschaftlichkeit auswirken.

- Berechnung der CO2 Bilanz und Ermittlung des äquivalenten Geldwertes (**BHS + AVA + Reiling + NHA + CSP**)
- Analyse und Aufschlüsselung der Anlagenkosten und der Betriebskosten für eine industrielle Skalierung (**BHS + AVA + Reiling + NHA**)

- Analyse und Definition der notwendigen Altmodulmengen für einen wirtschaftlichen Betrieb
(BHS + Reiling)

27

AP 4.1 Berechnung der CO2 Bilanz (AVA, BHS, NHA, CSP)

Die Berechnung der CO2 Bilanz muss folgende Punkte beinhalten:

- - Vermeidung von CO2 durch Rückführung der wiedergewonnenen Rohstoffe, insbesondere o Glas, als Funktion der Reinheit – wobei metall- und kohlenstofffreies Glas eine höhere CO2 Einsparung mit sich bringt als verunreinigtes Glas, welches nur als Dämmstoff, Glaswolle oder Zuschlagstoff verwendet werden kann.
- o Silizium. Auch hier spielt die Reinheit eine entscheidende Rolle für die CO2 Bilanz, kann das Silizium nur als minderwertiger Zuschlagstoff in Stahl- oder Aluminiumlegierungen eingesetzt werden oder auch für Produkte höherer Reinheit. Wobei hier natürlich die Frage ist, wie hoch der zusätzliche Reinigungsaufwand in Bezug auf die CO2 Bilanz ist. Gegenüber der derzeitigen Situation, wo das Silizium beim Modulrecycling i.a. komplett verloren geht, stellt jedoch jede Art der Wiedergewinnung von Silizium einen erheblichen Vorteil in Bezug auf den Carbon-Footprint dar.
- o Silber: auch hier gilt: im Vergleich zur aktuellen Situation, wo das Silber zusammen mit den Kunststoffanteilen in der Müllverbrennung landet, stellt wiedergewonnenes Silber einen direkten Beitrag zur CO2 Vermeidung dar, da es den Einsatz von Primärmetall vermeidet.
-
- - Genutzter Energiegehalt der Kunststoffkomponenten in Form von o Thermischer Energie
- o Stoffliche Verwertung, Vergleich zu Produkten, die als Primärrohstoff hergestellt werden. Wobei hierbei die Datenerfassung nicht trivial sein wird und wir uns in Bezug auf die stoffliche Verwertung sicherlich noch am Anfang befinden und es noch viele Optimierungsspielräume geben wird.
-
- - Apparative und prozesstechnische Energiekosten: o Für die thermische Veraschung im Drehrohrofen werden sicherlich sehr zuverlässige Energiedaten erfasst werden können. Der geplante Ofen weist auch bereits eine Größe auf, die sich auf eine industrielle Anlage hochrechnen lässt
- o Die Pyrolyseanlage ist sicherlich noch stark im F&E Betrieb anzusiedeln und die Energiebilanz nur bedingt übertragbar.
- o Für die nasschemischen Prozesse können die zugrundeliegenden CO2 Mengen relativ gut angegeben werden, das Gleiche gilt für die angewendeten Reinigungsschritte für das rückgewonnene Silizium.

-

AP 4.2 Berechnung der Anlagenkosten und der Betriebskosten (AVA, BHS, NHA, CSP)

Die Kosten für die mechanische Zerkleinerung / Vorkonditionierung müssen in Relation gesetzt werden zu den Wertstoffgehalten der verarbeitbaren Mengen an Altmodulen, damit eine zukünftige Positionierung am Markt erfolgreich umgesetzt werden kann.

Die bei den Untersuchungen im Versuchsrohr und im großen Drehrohrofen in der Nickelhütte Aue GmbH gewonnenen Erkenntnisse zu den optimalen Prozessbedingungen und Durchsätzen bilden die Grundlage für die Berechnung der spezifischen Verarbeitungskosten der eingesetzten Materialien. Diese werden dann in Relation zu den aktuell für die erhaltenen Produkte erzielbaren Marktpreise gestellt.

Daraus ergeben sich die für einen wirtschaftlichen Betrieb des Verfahrens notwendigen Durchsätze in Abhängigkeit vom Wertstoffinhalt des Einsatzmaterials. 28

AP 4.3 Berechnung der notwendigen Altmodulmengen für einen wirtschaftlichen Betrieb (AVA, BHS, NHA, CSP)

Am Ende muss das Ziel sein, eine Technologie, einen Prozess und entsprechende Anlage zur Verfügung zu haben, die eine geschlossene Wertstoffrückführung aus PV-Modulen ermöglicht. Derzeit sind kaum spezifische Anlagen für das Modulrecycling verfügbar, es werden i.a. Anlagen und Prozesse verwendet, die eigentlich für andere Anwendungen entwickelt und aufgebaut wurden. Dies ist sehr stark dem Umstand geschuldet, dass die aktuell auflaufenden Altmodulmengen noch nicht ausreichen, um ein spezifisches Geschäftsmodell für das Recycling von EoL Modulen zu entwickeln. Auf Basis der im Projekt ermittelten Anlagen- und Prozesskosten wird es möglich sein, die notwendige Menge an Altmodulen zu berechnen, die, basierend auf der erzielten Wertstoffrückgewinnung, erforderlich ist, um ein tragfähiges Geschäftsmodell aufzustellen. Dies kann dann zum einen für den Standort Deutschland erfolgen, aber auch für den Einsatz in anderen europäischen oder außereuropäischen Ländern, da, wie eingangs geschildert, das Recycling von Altmodulen vor Ort geschehen muss. Dies folgt aus den Transportkosten und aus den gesetzlichen Richtlinien zum Export von E-Schrott.

Wenn die aktuell rücklaufende Menge an Altmodulen der Menge entspricht, die für ein tragfähiges Geschäft erforderlich ist, werden auch entsprechende Anlagen aufgebaut und ein geschlossener Wertstoffkreislauf wird sich entwickeln.

Ergebnis zu AP 4:

Arbeitspaket 4 wurde aufgrund der fehlenden Ergebnisse zum Betrieb der Anlage von der AVA / BHS nicht bearbeitet.