

Kühlschrank-Recycling verbessert: jetzt auch mit R12-Rückgewinnung

Nachgerüstete Rekusolv[®]-Anlagen erfüllen die neue TA-Luft



Abb. 1:
Allein in Deutschland
fallen pro Jahr ca. 3 Mio.
ausgediente Kühlgeräte an

In Deutschland werden jährlich ca. 3 Mio. Kühlschränke, Kühltruhen oder sonstige Kühlgeräte von spezialisierten Entsorgungsunternehmen verarbeitet (Abb. 1). Die Geräte stammen meist aus privaten Haushalten, Supermärkten, Tankstellen und Hotels. Durch eine fachgerechte Entsorgung, z.B. mit Hilfe des Rekusolv[®]-Verfahrens von Messer Griesheim (s. auch gas aktuell 57), werden Wertstoffe zurückgewonnen und die Umwelt entlastet. Speziell gilt dies für die FCKW (Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe), die noch bis Mitte der 90er Jahre als Kälte- und Schäumungsmittel (Isolationsmaterial Polyurethan, PU) zum Einsatz kamen.

Die Novellierung der TA Luft (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) verschärft die Emissionsgrenzwerte für die Aufbereitungsanlagen nun allerdings deutlich: Der

aktuelle Emissionsgrenzwert für Neuanlagen von 20 mg/m³ gilt ausdrücklich für die Summe aller FCKW und damit auch für das extrem leichtflüchtige R12 (Dichlordifluormethan), bis 1987 noch das meistproduzierte FCKW-Kältemittel. Die FCKW gelten mit ihrer hohen Verweildauer in der Stratosphäre (R11 ca. 70 Jahre, R12 ca. 120 Jahre) als wesentliche „Ozonkiller“. Entsprechender Handlungsbedarf besteht nun bei den Kühlgeräte-Entsorgern. Die RWE Umwelt AG, Zweigniederlassung West, und Messer Griesheim haben daraufhin gemeinsam eine spezielle Lösung für das R12-Problem entwickelt. Die bestehende Rekusolv[®]-Anlage wurde zusätzlich mit einem direkt mit Flüssig-Stickstoff betriebenen Nachkühler ausgerüstet – eine Methode, die auch für andere Rekusolv[®]-Anlagen nutzbar ist.

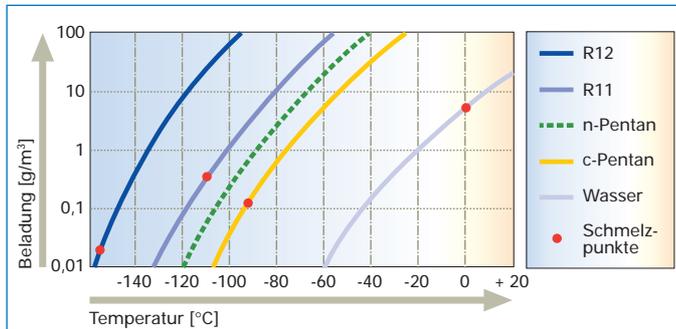


Abb. 2: Beladungsdiagramm von R12 und R11. Zum Vergleich sind auch die Kurven für Pentan, cyclo-Pentan und Wasser dargestellt

Rückgewinnung von Gasen und Dämpfen

Eine der schwierigsten Aufgaben beim Kühlgeräte-Recycling ist die Rückgewinnung der gasförmigen Schäumungsmittel. Während das in den Kältekreisläufen enthaltene R12 zusammen mit dem Kompressoröl direkt abgesaugt und fachgerecht entsorgt werden kann, sind die Schäumungsmittel in den Schaumporen eingeschlossen und zum Teil sogar in die Kunststoffmatrix des Polyurethans diffundiert. Erst durch die vollständige Feinvermahlung des Schaums wird eine Porenentgasung erreicht. Durch die Entsorgung entstehen zwei Gefahrenquellen:

1. Ältere Kühlgeräte setzen hauptsächlich FCKW, im wesentlichen R11, aber auch R12 frei.
2. Bei neueren Geräten werden die Isolationsmaterialien in der Regel mit Pentan anstelle von FCKW geschäumt. Im Shredder freigesetztes Pentan kann zum Entstehen explosionsfähiger Atmosphären führen und gefährdet somit die Sicherheit der Anlagentechnik.

In modernen Kühlgeräte-Recyclinganlagen werden deshalb die beim Zerkleinern der Geräte entstehenden Gase und Dämpfe gezielt abgeführt und in einer Abluftreinigungs-Anlage mit Hilfe der Kälte des flüssigen Stickstoffs zurückgewonnen. Um Explosionen und Brände zu verhindern, wird der Stickstoff außerdem zum Inertisieren der Anlagen genutzt.

Das Rekusolv®-Verfahren von Messer Griesheim hat sich bereits seit einigen Jahren erfolgreich sowohl für die Rückgewinnung der FCKW- bzw. Pentan-Dämpfe als auch zum Inertisieren der Shredderanlagen bewährt. Dabei wird die aus den Shredderanlagen abge-

führte Abluft soweit abgekühlt, dass die zurückzuhaltenden Substanzen auskondensieren bzw. ausfrieren. Kühlmedium für diesen Kryokondensationsprozess ist tiefkalt verflüssigter Stickstoff mit einer Temperatur von -196 °C. Während der Abluftreinigung gibt der tiefkalte Stickstoff in der Rekusolv®-Anlage seine Kälte indirekt ab und verdampft dabei. Der dann gasförmige (und nach wie vor reine) Stickstoff gelangt, gesteuert von diversen Sauerstoff-, Druck- und Durchflussmessungen, über ein spezielles Ventil- und Armaturensystem in die explosionsgefährdeten Bereiche der Recyclinganlage und verhindert dort zuverlässig das Entstehen gefährlicher Atmosphären.

Hauptbestandteil der in den Schäumen befindlichen FCKW ist R11 mit einem Siedepunkt von +24 °C. Der Schaum enthält jedoch auch einen geringen Anteil R12 (zwischen 1 und 5 %) mit einem Siedepunkt von -29 °C (Abb. 2). Je nach Vorbehandlung der Kühlgeräte gelangen Reste des Kompressoröls, z.B. aus den Kühlschlangen der Geräterückseiten, in die Mahlanlagen und setzen dann im Öl gelöstes R12 frei. Dieser Effekt kann den R12-Anteil im Abgas nochmals erhöhen.

Bisher wurde dem R12-Problem nur wenig Rechnung getragen, vielmehr wurde die Qualität des Recyclings an spezifischen R11-Rückgewinnungs-

mengen gemessen. Die bisherige TA-Luft wies keine gesonderten FCKW-Grenzwerte auf und der UBA-Leitfaden (UBA = Umweltbundesamt) für das Recycling von Kühlgeräten bezog sich ebenfalls nur auf R11. Dieser war für die Genehmigungsbehörden wesentliche Handlungshilfe. Erst die Novelle der TA-Luft formuliert den Emissionsgrenzwert von 20 mg FCKW pro m³ Abluft als Summe aller FCKW.

Beispiel: RWE Umwelt AG in Grevenbroich

Vor genau diesem Problem stand auch die Zweigniederlassung West der RWE Umwelt AG. Das Unternehmen hat sich u.a. auf das Kühlschranks-Recycling spezialisiert. In Grevenbroich bei Düsseldorf betreibt der Entsorgungsspezialist seit Juli 2001 den Prototyp einer modernen Recyclinganlage (Abb. 3). Deren einzigartige Zerkleinerungstechnik sorgt für die Zerkleinerung der Geräte, einen kompletten Verbundaufschluss und die Feinvermahlung des PU-Schaums. Sowohl die Metallfraktionen Eisen, Aluminium/Kupfer als auch die PS-Kunststoffe (PS = Polystyrol) werden von jeglichen Schaumanhaftungen befreit. Eine klar definierte Gasführung sowie die installierte Matrixentgasung für das Polyurethanmehl stellen die nahezu verlustfreie Erfassung aller FCKW im Prozessgas der Anlage sicher. Pro Jahr entsorgt RWE Umwelt in Grevenbroich rund 300.000 Kühlgeräte.



Abb. 3: Mit einer modernen Recyclinganlage entsorgt RWE Umwelt West rund 300.000 Kühlgeräte pro Jahr (Foto: RWE Umwelt West)

„Die FCKW-haltigen Geräte haben dabei immer noch einen Anteil von mehr als 90 %“, erläutert Helga Romp, Leiterin des Zerlegezentrums.

„Unsere Anlage war mit einem Emissionsgrenzwert von 100 mg/m³ R11 genehmigt. Diesen Wert erreicht die ursprüngliche Rekusolv[®]-Anlage problemlos“, erläutert Thomas Dell, Verfahreningenieur und Betreuer der Recyclinganlage. „Doch kurz vor der Inbetriebnahme der Anlage bekamen wir durch die Novellierung der TA-Luft plötzlich einen neuen Grenzwert von 50 mg/m³ Gesamt-FCKW (d.h. R11 und R12) vorgegeben.“

R12-Rückgewinnung durch Kälte

Messwerte zeigten, dass dieser Grenzwert mit der bestehenden Rekusolv[®]-Anlage nicht erreichbar war. Zwar konnte das R11 unter den Grenzwert abgereichert werden, aber wegen der besonders effizienten Prozessgasführung gelangt auch das extrem leichtflüchtige R12 quantitativ bis vor die Kryokondensationsanlage. Die Rekusolv[®]-Anlage ließ sich mit den sehr niedrigen, für die R12-Kondensation notwendigen Tem-



Abb. 4: Durch einen zusätzlich mit flüssigem Stickstoff arbeitenden Nachkühler lässt sich mit einer Rekusolv[®]-Anlage neben R11 auch R12 zurückgewinnen

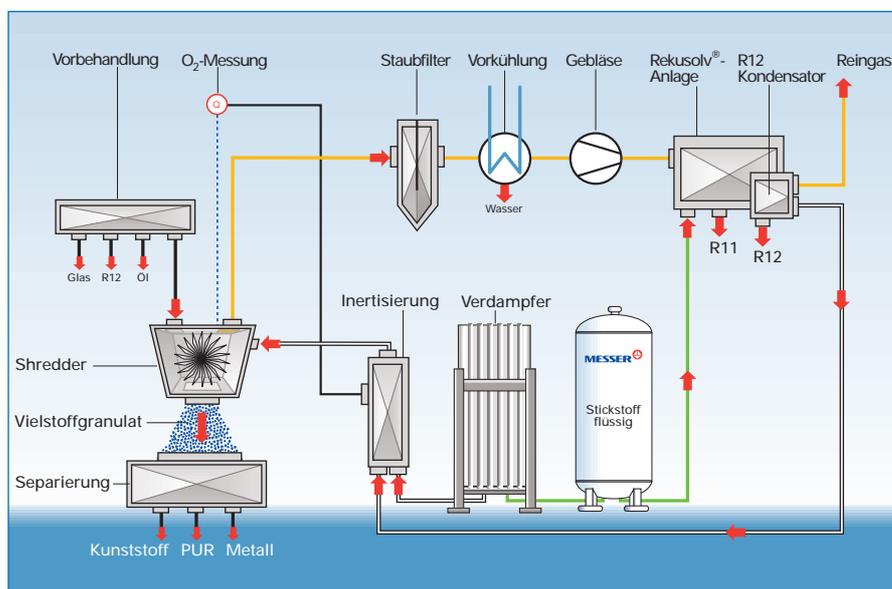


Abb. 5: Schematischer Aufbau einer Recyclinganlage für Kühlgeräte mit integriertem Rekusolv[®]-Verfahren einschließlich R12-Kondensator

peraturen jedoch nicht dauerhaft betreiben, da dies zu starken Vereisungsproblemen führte. Aufgrund der neuen Bestimmungen musste jedoch schnell eine Lösung gefunden werden. Anwendungstechniker von RWE Umwelt und Messer entwickelten daher gemeinsam die Rekusolv[®]-Anlage weiter und setzten einen direkt mit flüssigem Stickstoff arbeitenden Nachkühler zur R12-Rückgewinnung in die bestehende Anlage ein, ohne dabei den Alltagsbetrieb zu stören (Abb. 4).

Bei der Anlage in Grevenbroich ist der Kondensationsprozess nun dreistufig (Abb. 5). In der ersten Stufe wird das Prozessgas von ca. 80 °C auf ca. +2 °C abgekühlt und dadurch der größte Teil des Wassers entfernt. In der zweiten Stufe erfolgt eine Kühlung bis ca. -120 °C zur Rückgewinnung von R11. In der direkt mit flüssigem Stickstoff gekühlten Nachkühlstufe wird R12 bei einer Temperatur von ca. -160 °C abgetrennt. Insgesamt lassen sich mit der Anlage weit über 99,9 % der FCKW aus dem Prozessgas zurückgewinnen, die anschließend in der einzigen FCKW-Spaltanlage Deutschlands kontrolliert zerstört und dabei in die Spaltprodukte Fluss- und Salzsäure überführt werden.

Im Probebetrieb machte die RWE Umwelt AG sehr gute Erfahrungen mit dieser

Nachrüstung. Ausschlaggebend für die Nachkühler-Lösung im Vergleich zum denkbaren Bau einer zusätzlichen, kostenintensiveren separaten Adsorptions-Anlage war für den Entsorgungsspezialisten, dass man so bei der gleichen physikalischen Methode, dem Kühlen, bleiben konnte. „Das Verfahrens-Prinzip ist einfach, übersichtlich und nachvollziehbar. Wir kommen ohne großen apparativen Aufwand aus und – das Wichtigste – die Nachkühlstufe funktioniert“, bringt Thomas Dell die Vorteile auf den Punkt.

Bei der Entsorgung von Kühlgeräten ist aufgrund ihrer durchschnittlichen Lebensdauer von 8 bis 10 Jahren noch mindestens bis ins Jahr 2008 mit R11 und R12 zu rechnen. Mit der nachgerüsteten Rekusolv[®]-Anlage ist die RWE Umwelt AG beim Kühlgeräte-Recycling darauf gut vorbereitet.

Rekusolv[®]-Anlagen von Messer sind seit 1999 beim Kühlgeräte-Recycling im Einsatz. Insgesamt werden mit den bis heute von Messer installierten Anlagen ca. 300.000 kg FCKW pro Jahr zurückgehalten. Das entspricht einer Menge von etwa 15 Tankwagen. Diese Menge würde ohne den Einsatz effizienter Rückgewinnungstechniken direkt in die Umwelt gelangen und zur Zerstörung der lebenswichtigen Ozonschicht beitragen.

Rückgewinnungsraten von FCKW – eine kritische Betrachtung

In den letzten Jahren ist eine heftige Diskussion darüber entbrannt, wie viel FCKW in der Isolation eines durchschnittlichen Kühlgeräts vorhanden ist und wie viel davon in einer Recycling-Anlage zurückgewonnen werden kann. Bestimmend für diese Mengen ist naturgemäß die Größe der Geräte. Die Rückgewinnungsrate hängt aber auch noch von vielen weiteren Faktoren ab:

- **Gerätetmix:**

In einer Anlage, die hauptsächlich Kühltruhen verarbeitet, fällt die pro Kühlgerät zurückgewonnene FCKW-Menge deutlich größer aus als bei Anlagen, die z.B. hauptsächlich kleine Kühlschränke oder Geräte ohne Türen verarbeiten.

- **Transport:**

Durch groben Umgang mit den Kühlgeräten beim Einsammeln, Verladen oder Abkippen wird die Isolation beschädigt und FCKW entweichen.

- **Regenwasser:**

Bei Lagerung der Altgeräte im Freien dringt Regenwasser in die Schäume ein und verdrängt teilweise das FCKW aus den Poren.

- **Handling:**

Beim Vorzerlegen der Geräte besteht bei unvorsichtigem Umgang die Gefahr, dass die Isolationsschäume beschädigt werden und FCKW entweichen. Teilweise werden Geräte auch zersägt, bevor sie in den Shredder gelangen, wodurch sich die Schaumporen öffnen und die gasförmigen Stoffe abdampfen.

- **Gerätealter:**

Sehr alte Geräte verlieren möglicherweise durch die normale Diffusion der Dämpfe während einer langen Betriebsdauer einen kleinen Teil der FCKW, mit denen sie ursprünglich geschäumt wurden. Anfang der 90er Jahre hergestellte Geräte weisen teilweise geringere FCKW-Mengen auf, weil man damals schon bei der Produktion auf sparsamen Einsatz der Schaumgase geachtet hat.

- **Matrix:**

FCKW befinden sich nicht nur in den Schaumporen der Isolationsmaterialien, sondern sind zu einem signifikan-

ten Anteil (20 bis 30 %) auch in der Matrix der Schäume adsorptiv gebunden. Durch eine Matrixentgasung (vornehmlich eine Temperaturbeaufschlagung des PUR-Mehls mit längerer Verweilzeit) lässt sich die Rückgewinnungsrate einer Recycling-Anlage deutlich erhöhen, wenn die Abluft aus dieser Matrix-Entgasung ebenfalls der FCKW-Rückgewinnungsanlage zugeführt wird.

- **Shredder:**

Undichtigkeiten in der Shredder-Anlage bzw. an Ein- und Austrittsschleusen führen zu einem unkontrollierten FCKW-Verlust beim Recycling-Prozess. Einige Shredder belassen deutlich sichtbare Schaumanhaftungen an den Zerkleinerungsprodukten. Schaumflocken als Zerkleinerungsprodukt sind grundsätzlich nicht porenentgast.

Bei einigen Altanlagen treten auch FCKW-Verluste an den Abluftreinigungsanlagen auf. Moderne Anlagen bzw. Neuinstallationen wie die Recyclinganlage bei RWE Umwelt in Grevenbroich haben allerdings Rückgewinnungsraten von deutlich über 99 %, so dass dieser Verlust kaum ins Gewicht fällt. Andererseits ist die Abluftreinigungsanlage aber der einzige Punkt des gesamten Kühlschrank-Entsorgungsprozesses, an dem brauchbare FCKW-Messungen durchführbar sind. Hier fordert die Novelle der TA-Luft einen enormen Aufwand, um niedrigste Emissionen zu gewährleisten. Die übrigen Verlustpfade über Schaumanhaftungen oder Undichtigkeiten der Anlage sind quantitativ sehr schlecht zu erfassen – diese Verluste überwiegen die Reingasverluste aber bei weitem.

Letztlich führt die Novelle der TA-Luft dazu, dass die Wirkungsgrade der Abluftreinigungs-Anlagen noch deutlich über 99 % gesteigert werden müssen, was mit erheblichem technischen Aufwand verbunden ist und zu höheren Energieverbräuchen des Kühlgeräterecyclings führt. Der ökologische Nutzen der geringfügig höheren FCKW-Rückgewinnung ist dabei gegen den erhöhten Verbrauch an Energie und Ressourcen aufzurechnen.

Dipl.-Ing. Thomas Dell, RWE Umwelt AG
Dr. Friedhelm Herzog
Dipl.-Ing. Martin Schulte
Dipl.-Ing. Manfred Stahl
Messer Griesheim GmbH

Literatur

[1] F. Herzog, J. Busse, S. Terkatz, „Recycling von FCKW- und pentangesäumten Kühlgeräten“, gas aktuell 57, S. 7-10, 1999

[2] F. Herzog, H. Schulte, „Abluftreinigung durch Kryokondensation“, Umwelt Bd. 28, Nr. 1/2, 1998