



**Untersuchung**  
**„Gefährdungspotenzial durch Cyclo-**  
**pentan aus der Behandlung von VOC-**  
**Kühlgeräten“**

für das

**Umweltministerium**  
**Baden-Württemberg**

**Dezember 2006**

**Jürgen Schmid, ABAG-itm GmbH, Pforzheim**  
**Markus Hornberger, Gabriela Janusz-Renault, FhG-IPA, Stuttgart**

# Inhalt

<b>1.</b>	<b>Anlass und Zielsetzung sowie Vorgehen .....</b>	<b>4</b>
<b>2.</b>	<b>Anwendung von Cyclopentan.....</b>	<b>6</b>
2.1.	FCKW Verbote und die Umstellung auf FCKW-freie Kühlsysteme .....	6
2.2.	Cyclopentan als Treibmittel für das Schäumen von Kunststoffen .....	7
2.3.	Stoffeigenschaften von Cyclopentan .....	8
2.4.	Exkurs: Die Entstehung von Sommersmog .....	9
2.5.	Potenziell freigesetzte Mengen an Cyclopentan im Jahr 2025 .....	11
<b>3.</b>	<b>Potenzielle Risiken durch Cyclopentan in Kunststoffschäumen .....</b>	<b>13</b>
3.1.	Potenzielle Umweltgefahren.....	13
3.2.	Potenzielle Arbeits- und Sicherheitsrisiken.....	13
3.3.	Anforderung an die Entsorgung von VOC-Kühlgeräten mit Fokus auf Cyclopentan.....	14
3.4.	Welche Art der Behandlung von VOC-geschäumten Kunststoffen ist am ehesten umweltgerecht?.....	15
3.5.	Mögliche Umweltgefahren aus der Freisetzung von Cyclopentan aus dem Recyclingprozess .....	17
3.5.1.	Gemeinsame Behandlung von VOC und FCKW Kühlschränken.....	17
3.5.2.	Inertgas-Schredder .....	19
3.5.3.	Rechtliche Vorgaben zur Behandlung von Kühlschränken die Cyclopentan enthalten.....	19
<b>4.</b>	<b>Schlussfolgerungen .....</b>	<b>21</b>
<b>5.</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>23</b>
5.1.	[SENS 2000] .....	23
5.2.	[RAL 2005].....	23
5.3.	[LfU 2004] .....	23
5.4.	[Jenkin 2000] .....	24
5.5.	[ZVEI 2005] .....	24
5.6.	[MUNLV 2003] .....	25
5.7.	[EEA 2003] .....	25

5.8. [UBA 1998] ..... 25

5.9. [GTZ 1996] ..... 25

5.10.[RAL 2006]..... 26

5.11.CIT [2003] ..... 26

5.12.[HALT 2006]..... 27

5.13.[ALT 1998] ..... 27

5.14.[VOß 2000] ..... 28

5.15.[UNEP 2002] ..... 28

5.16.[TA-Luft]..... 29

## 1. Anlass und Zielsetzung sowie Vorgehen

Fluorkohlenwasserstoffe (FCKW) sind nicht brennbar und chemisch sehr stabil. Aufgrund dieser Eigenschaften und auch wegen ihrer thermodynamischen Eignung wurde diese Stoffgruppe als Kältemittel in Kühlschränken und als Treibgas zur Schäumung von Kunststoffen eingesetzt. Diese Kunststoffe, meist Polyurethanschäume (PUR), werden als Isolationsmaterial in Kühlschränken eingesetzt.

Die FCKWs sind sehr langlebige Verbindungen, die erst in der Stratosphäre durch UV-Licht chemisch aufgebrochen werden und dort die Ozonschicht zerstören. Die Verwendung von FCKWs wurde zum Schutz der Ozonschicht weitgehend verboten.

In Elektroaltgeräten, wie Kühlschränken, Kühltruhen und Klimaanlage sind FCKW im Kühlkreislauf und im Isolierschaum nach wie vor häufig anzutreffen. Für das Kühlgeräterecycling verbietet daher das ElektroG<sup>1</sup> eindeutig die Freisetzung von FCKW in die Umwelt. Kälte- und Treibmittel aus diesen Geräten müssen gezielt erfasst und einer Entsorgung zugeführt werden. Das Kältemittel wird vor der Behandlung aus dem Kühlkreislauf entnommen. Anschließend wird das Gerät in einer Kühlgerätebehandlungsanlage zerkleinert, der PUR-Schaum wird entgast, um das Treibgas aus dem Isoliermaterial möglichst vollständig zu erfassen.

Nach dem Verbot bzw. der Begrenzung des Einsatzes von FCKWs als Kältemittel und als Treibgas für Schaumstoffe wurden zahlreiche Ersatzstoffe entwickelt. In Kühlgeräten ab Mitte der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts sind FCKW daher nicht mehr anzutreffen.

Eine Gruppe von Ersatzstoffen sind fluor- und chlorfreie Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Iso-Butan als Kältemittel oder Cyclopentan als Treibgas. Cyclopentan ist im Isoliermaterial neuerer Kühlgeräte enthalten. Hinsichtlich des Ozonabbaus ist diese Gruppe von Ersatzstoffen völlig ungefährlich, da sie keine Halogene enthält und zudem relativ kurzlebig ist. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass von diesen Stoffen andere negative Umweltwirkungen ausgehen. Der Umgang mit diesen Stoffen aus dem Recyclingprozess ist derzeit rechtlich noch nicht abschließend geklärt.

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es mögliche Gefährdungen durch Cyclopentan aus der Behandlung von VOC-Kühlgeräten festzustellen. Hierzu werden

- ✚ die einschlägigen Literaturstellen ausgewertet
- ✚ die Erkenntnisse, Erfahrung und die wesentlichen Ergebnisse übersichtlich dargestellt sowie
- ✚ mögliche Handlungsoptionen für die Behandlung von VOC-Geräten zusammengestellt.

---

<sup>1</sup> Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten ElektroG - Elektro- und Elektronikgerätengesetz, vom 16. März 2005 (BGBl. I Nr. 17 vom 23.3.2005 S. 762;::: 15.7.2006 S. 1619)

## Vorgehen

Die vorliegende Untersuchung basiert auf einer ausführlichen Literaturrecherche. Sie bezieht sich vorrangig auf Cyclopentan als Treibgas für Schaumstoffe. Andere Kohlenwasserstoffe werden nur am Rand mitbetrachtet.

Zur Beurteilung der (Umwelt-) Gefährlichkeit von Cyclopentan werden im Wesentlichen die physikalischen und chemischen Daten zusammengestellt und über eine ausführliche Literaturrecherche Hinweise auf eine Umweltgefährdung dargestellt und bewertet. Einführend wird die derzeitige Anwendung von Cyclopentan beschrieben.

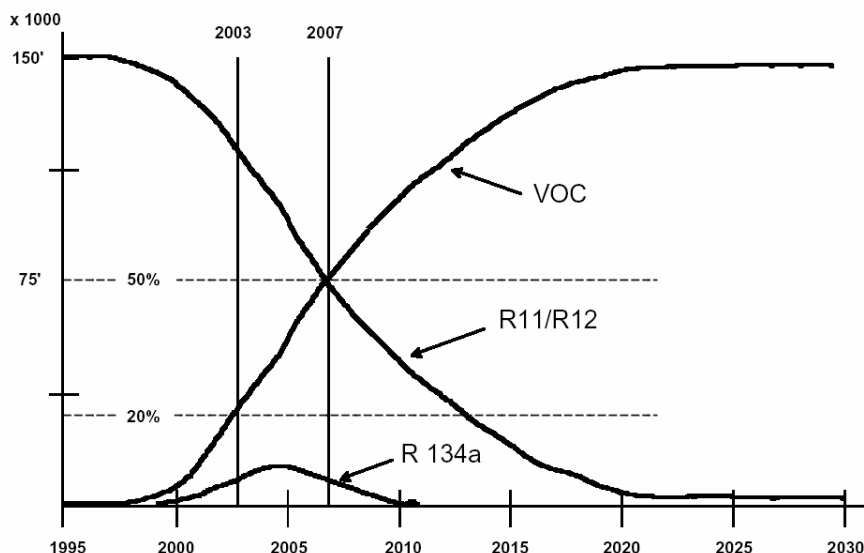
## 2. Anwendung von Cyclopentan

### 2.1. FCKW Verbote und die Umstellung auf FCKW-freie Kühlsysteme

Mit dem Montrealer Protokoll von 1987 und den beiden Revisionen wurde für die meisten FCKW ein weltweites Produktionsverbot für den 1.1.1999 vereinbart. Die „klassischen“ FCKW Kältemittel R 11/12 und R 22 sind damit verboten. In Deutschland trat das Verbot bereits 1995 in Kraft mit Ausnahme von R 22, das erst ab dem Jahr 2000 verboten wurde. Bis auf weiteres ist aus der Gruppe der fluorierten Kohlenwasserstoffe nur die Verwendung von Tetrafluorethan (R134a) zulässig.

Im Bereich der Kühlgeräte werden in Europa die FCKWs weit überwiegend durch chlor- und fluorfreie Kohlenwasserstoffe ersetzt. Diese gehören zur Gruppe der VOCs<sup>2</sup>. Die Kohlenwasserstoffe werden sowohl als Kältemittel, als auch als Treibgas für die Herstellung des Isolationskunststoffes eingesetzt. Die so ausgestatteten Geräte werden als VOC-Kühlgeräte bezeichnet.

Derzeit sind nach Schätzungen für die Schweiz, wo aufgrund der dortigen Entsorgungsstruktur umfangreiche Daten zentral vorliegen, noch immer mehr als ca. 50 % der zu entsorgenden Kühlschränke FCKW-haltig. Man schätzt, dass erst ab ca. 2020 diese FCKW-haltigen Kühlschränke weitgehend aus den Haushalten ausgeschleust sein werden und danach nur noch VOC-Geräte anfallen werden.



**Abbildung 1: Geschätzte Anteile der zu entsorgenden FCKW und VOC-Geräte für die Schweiz (Quelle [S.EN.S 2000])**

Nach Angaben der RAL [RAL 2005] wird für das Jahr 2004 der Anteil der VOC-Geräte im gesamten Mengenstrom auf ca. 10 % geschätzt. Bis zum Jahr 2010 wird mit einem Anteil von 50 % VOC-freier Geräte gerechnet. Gegen-

<sup>2</sup> VOC: volatile organic compounds, flüchtige organische Verbindungen

über der Schweiz würde dies einen zeitlichen Versatz von ca. 3 Jahren bedeuten. Nach Untersuchungen der RAL wird dieser Zeitraum derzeit eher als untere Grenzen angesehen<sup>3</sup>.

Das rechtfertigt die Annahme, dass die in Abbildung 1 dargestellte Projektion zumindest qualitativ, mit einem zeitlichen Versatz um mindestens drei Jahre verzögert, auch für Deutschland zutreffen wird.

Als Kältemittel in Haushaltskühlschränken werden heute überwiegend Iso-Butan (R 600a) oder Propan (R290) sowie Gemische aus beiden Stoffen eingesetzt. Als Treibgas für den Isolationsschaum, meist PUR, wird überwiegend Cyclopentan eingesetzt.

## **2.2. Cyclopentan als Treibmittel für das Schäumen von Kunststoffen**

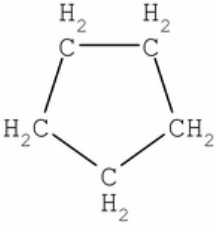

Der Polyurethanschaum (PUR-Schaum) in Kühlschränken hat eine Isolierfunktion. Die isolierende Wirkung des Schaums wird wesentlich vom Treibmittel und dessen Wärmeleitfähigkeit beeinflusst, mit dem die feinen Blasen im Schaumstoff erzeugt werden.

Nach dem Inkrafttreten des Montrealer Protokoll haben die USA bei der Substituten auf ozonunschädliche Fluorkohlenwasserstoffe gesetzt. In Europa und auch in Asien konnten sich eher Kohlenwasserstoffe, allen voran Cyclopentane, als Treibmittel durchsetzen. Einfache Cyclopentan-getriebene Systeme haben eine etwas höhere Wärmeleitfähigkeit (ca. 1,5 mW/mK) und eine um ca. 10 % höhere Dichte als die alten FCKW-Schäume. Das bedeutet eine etwas schlechtere Isolationswirkung und einen höheren Materialverbrauch an Isolationsmaterial. Diese kleinen Nachteile der Kohlenwasserstoffsysteme konnten inzwischen durch technische Optimierung des Schäumungsprozesses weitgehend ausgeglichen werden [UNEP 2002].

---

<sup>3</sup> mündliche Mitteilung von Herrn Hornberger FHG-IPA am 28.11.2006

## 2.3. Stoffeigenschaften von Cyclopentan

Strukturformel	
	
Allgemeines	
Name	Cyclopentan
Andere Namen	Pentamethylen
Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
CAS-Nummer	287-92-3
Kurzbeschreibung	farblose Flüssigkeit
Eigenschaften	
Molmasse	70,13 g/mol
Aggregatzustand	flüssig
Dichte	0,745 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt	-93 °C
Siedepunkt	49 °C
Dampfdruck	360 hPa (20 °C)
Löslichkeit	beliebig mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser
Sicherheitshinweise	
Gefahrensymbole	 F Leichtentzündlich
R- und S-Sätze	R: 11-52/53; S: (2-)9-16-29-33-61
Wassergefährdungsklasse	1 (schwach wassergefährdend)
Flammpunkt	-42 °C
Zündtemperatur	380 °C
LD50 (oral, Maus)	12800 mg·kg <sup>-1</sup>

**Tabelle 1: Physikalisch/chemische Eigenschaften, Quelle wikipedia, Römpf**

Zur Beurteilung der Umwelteigenschaften von Cyclopentan sind die folgenden Daten relevant:

Stoff/ Einheit	Ozonabbau (ODP) Bezogen auf R11	Treibhauspotenzial (GWP) 100 Jahre Bezogen auf CO <sub>2</sub>	Photooxidation (POCP) kg <sub>EthyleneÄq</sub> /kg
R11 (CCl <sub>3</sub> F)	1 <sup>4</sup>	4000 <sup>1</sup>	0,0 <sup>3</sup>
R12 (CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	1 <sup>4</sup>	8500 <sup>1</sup>	0,0 <sup>3</sup>
R22 (CHClF <sub>2</sub> )	0,055 <sup>1</sup>	1500 <sup>2</sup> ; 1700 <sup>1</sup>	0,002 <sup>3</sup>
Tetrafluorethan (R134a)	0,0	1300 <sup>1</sup>	0,094 <sup>3</sup>
Propan (R290)	0,0	Ca. 20 <sup>2</sup> ; ca. 3 <sup>1</sup>	0,176 <sup>3</sup>
Iso-Butan (R600a)	0,0	Ca. 3 <sup>1</sup>	0,307 <sup>3</sup>
Cyclopentan	0,0	Ca. 3 <sup>1</sup> – 11 <sup>5</sup>	0,515 <sup>3</sup>

**Tabelle 2: Umweltwirkungen ausgewählter Kältemittel und Treibgase. Quellen:** <sup>1</sup> [SENS 2000]; <sup>2</sup> [LFU 2004]; <sup>3</sup> [Jenkin 2000], <sup>4</sup> Sicherheitsdatenblätter, <sup>5</sup> [UNEP 2002] S A2-2 A2-17

Hinsichtlich des Ozonabbaus sind die halogenfreien Stoffe vollständig ungefährlich. Bezüglich des Treibhauspotenzials weisen diese Stoffe deutlich geringere Werte als die fluorierten und halogenierten Verbindungen auf. Verglichen mit CO<sub>2</sub> beträgt bei Cyclopentan der Beitrag zum Treibhauseffekt (GWP) jedoch das Dreifache.

Die Werte in Tabelle 2 zeigen für Kohlenwasserstoffe insgesamt ein hohes Sommersmogpotenzial (POCP = photochemical ozone creation potential) auf. Cyclopentan besitzt im Vergleich zu den anderen Stoffen das höchste Potenzial. Das POCP liegt mit 0,50 kg<sub>EthyleneÄq</sub>/kg am oberen Wertebereich der Alkane. Zum Vergleich: Die Alkene und alkylierten Aromaten weisen die höchsten POCP-Werte auf und liegen zwischen 0,5 und 1,2 kg<sub>EthyleneÄq</sub>/kg.

## 2.4. Exkurs: Die Entstehung von Sommersmog

Bei photochemischem Smog (Sommersmog) handelt es sich um ein Schadstoffgemisch, das vor allem im Sommer in der unteren Atmosphäre entsteht. Bei intensiver Sonneneinstrahlung werden durch komplexe photochemische Reaktionen vor allem aus den Vorläufersubstanzen Stickoxide (NO<sub>x</sub>) und flüchtige organische Verbindungen (VOC) so genannte photochemische Oxidanzien (Photo-oxidanzien) wie Ozon, Stickstoffdioxid, organische Nitrate wie Peroxyacetylnitrat (PAN), Wasserstoffsuperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Aldehyde und organische Säuren gebildet, die insgesamt als Sommersmog bezeichnet werden.

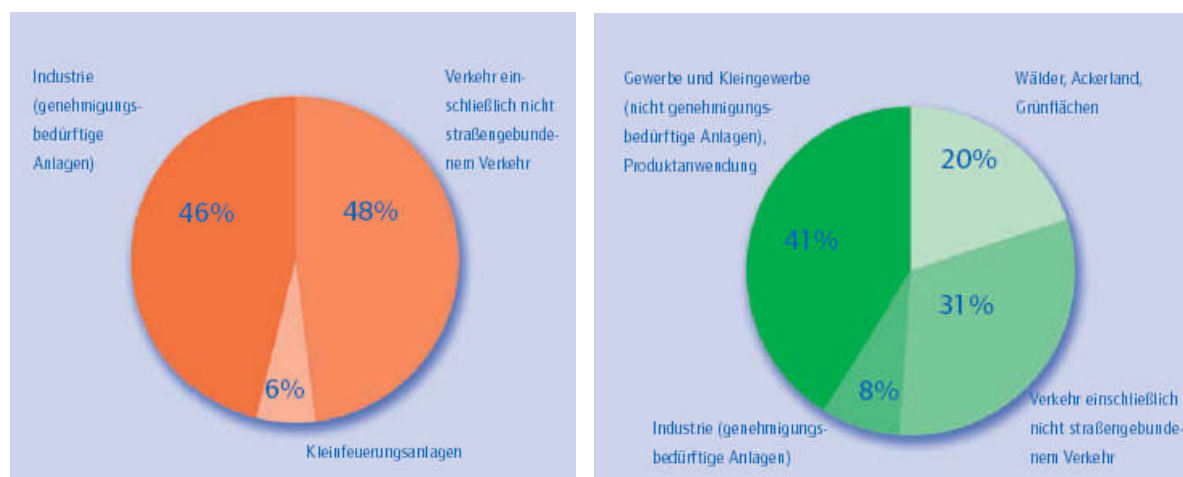
Unter der Einwirkung von Sonnenlicht, insbesondere des UV-Anteils, wird ein Sauerstoffatom vom NO<sub>2</sub> abgespalten (Photolyse) und reagiert mit einem Sauerstoffmolekül zu Ozon. Das so entstandene NO reagiert mit Peroxidradikalen, reaktiven Sauerstoffverbindungen, die beim Abbau organischer Stoffe (z. B. VOC) entstanden sind zu NO<sub>2</sub>. Damit kann der Prozess wieder von vorn

beginnen. Das NO kann aber auch mit Ozon reagieren und so dass Ozon wieder zu Sauerstoff abgebaut wird. Dies geschieht z. B. an verkehrsreichen Straßen mit einem Überschuss an NO<sub>x</sub>, wo im Sommer oft eine geringere Ozonkonzentration gemessen wird, als in ländlichen Gebieten. Dadurch, dass VOCs mit den NO-Molekülen zu NO<sub>2</sub> reagieren sind sie so zu sagen der Stabilisator für das entstandene Ozon, indem sie die Rückreaktion von Ozon zu Sauerstoff vermindern.

Ozon dient als Leitsubstanz für Sommersmog, über dessen Konzentration auch eine mögliche Gesundheitsgefährdung beurteilt wird. Ozon ist für die möglichen gesundheitlichen Beeinträchtigungen durch Sommersmog verantwortlich. Diese Substanz reizt vor allem die Atmungsorgane. Es wirkt teilweise als Zellgift und kann Augenreizungen, Asthma, Husten und Pflanzenschäden hervorrufen. Besonders anfällig sind allergische Personen, Kinder und ältere Menschen. Diese Wirkungen werden durch weitere schädliche Stoffe, die im Sommersmog vorhanden sind, verstärkt.

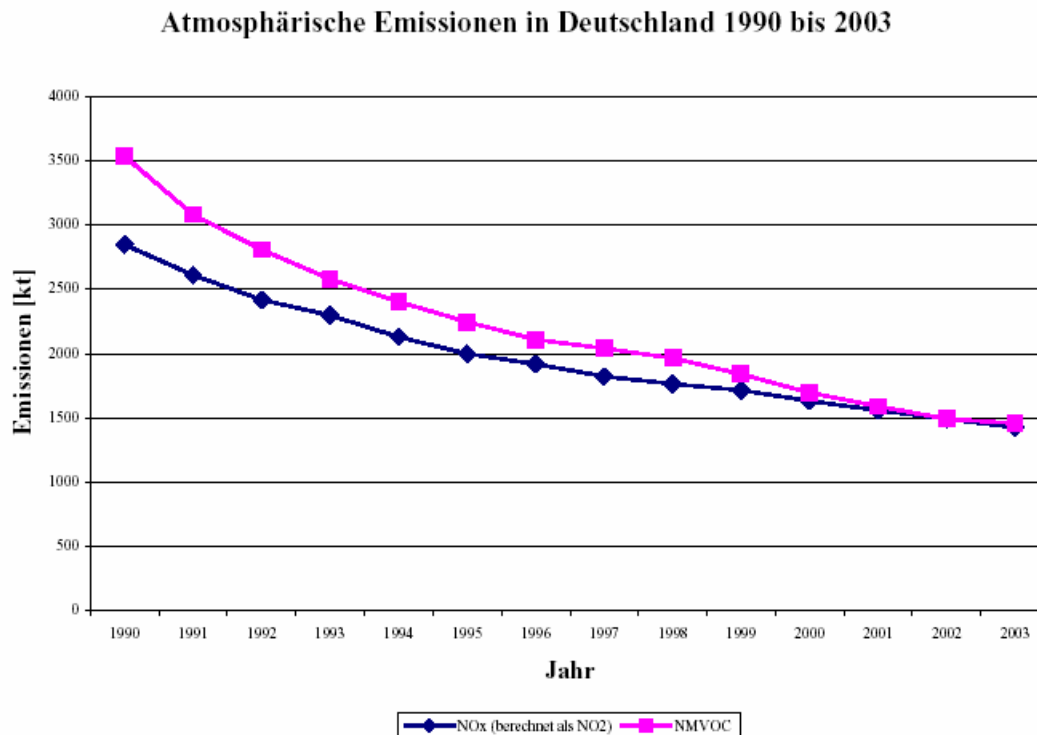
Die Vorläufersubstanzen (Stickoxide, VOC) werden überwiegend durch menschliche Aktivitäten in die Umwelt eingebracht. Sie haben teilweise, wie die VOCs, aber auch natürliche Quellen. Bei den VOCs sind vor allem die NMVOC (nicht Methan VOC) für die Bildung des bodennahen Ozons verantwortlich.

Stickoxide werden überwiegend durch den Verkehr freigesetzt, die VOC entstammen zu einem Teil der Anwendung organischer Lösemittel in der Industrie und den Haushalten. Mit über 30 % spielt auch der Verkehr, hier vorrangig die unverbrannten Kohlenwasserstoffe eine wichtige Rolle. Weitere 20 % stammen aus natürlichen Quellen.



**Abbildung 2: Quellen der Ozonvorläufersubstanzen, links dargestellt die NO<sub>x</sub>-Quellen rechts die VOC Quellen. Quelle: [MUNLV 2003]**

Verstärkte Umweltschutzbemühungen, die Schärfung des öffentlichen Bewusstseins und verschärfte gesetzliche Rahmenbedingungen haben in den letzten Jahren zu einer Verbesserung der Emissionssituation geführt.



**Abbildung 3: Emissionen NO<sub>x</sub> und NMVOC in Deutschland; Quelle Umweltbundesamt**

Wie Abbildung 3 zeigt ist von 1990 bis 2003 eine Halbierung der Emissionen auf 1,5 Mio. t zu verzeichnen. Diese wurde hauptsächlich durch die Abnahme der Emissionen aus dem Straßenverkehr aufgrund gesetzlicher Abgasregelungen erreicht (–1,15 Mio. t). Unterstützend wirkte in den neuen Bundesländern der Austausch der 2-Takt-Fahrzeuge durch Fahrzeuge mit moderner Antriebstechnik. Der Anteil der Emissionen aus dem Straßenverkehr betrug 1990 noch etwa 45%, dieser sank bis 2001 auf 18,5%. Die aus Industrie und Haushalten freigesetzte Lösemittelmenge blieb weitgehend konstant, daher stieg der Emissionsanteil aus der Lösemittelverwendung in diesem Zeitraum von 36% auf über 62%. Die gesetzlichen Regelungen zur Begrenzung der Emissionen aus der Kraftstoffverteilung bewirkten eine Emissionsminderung von 220.000 t auf 65.000 t in 2001<sup>4</sup>.

Trotz dieser teilweise erfreulichen Entwicklung werden nach wie vor erhöhte Ozonwerte vor allem in den Sommermonaten registriert. Die Anstrengungen zur Verringerung der Emissionen der Vorläufersubstanzen müssen also fortgesetzt werden.

## 2.5. Potenziell freigesetzte Mengen an Cyclopentan im Jahr 2025

Zur Abschätzung der möglicherweise aus VOC-Geräten freigesetzten sommersmogrelevanten Gase, erfolgt hier eine grobe Abschätzung der zukünftig zu erwartenden Mengen. Im Sinne einer worst-case-Betrachtung wird die Betrachtung für das Jahr 2025 durchgeführt und unterstellt, dass ab diesem

<sup>4</sup> Umweltbundesamt, <http://www.env-it.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeIdent=2548>

Zeitpunkt alle zur Entsorgung anfallenden Kühlgeräte ausschließlich mit Cyclopentan als Treibmittel ausgeschäumt sind und dass keine gesonderte Behandlung der VOC erfolgt.

Da bei Kühlgeräten weitgehende Marktsättigung eingetreten ist, wird die vom Statistischen Bundesamt für 2001 angegebene Menge von 120.000 t Altgeräten je Jahr nur noch leicht steigen. Es wird angenommen, dass im Jahr 2025 ca. 150.000 t Kühlgeräte zur Entsorgung anfallen.

Die Zusammensetzung der Geräte wird als konstant betrachtet, so dass die heutigen Gewichts- und Mengenverhältnisse auch im Jahr 2025 zureffend sein werden.

Heute beträgt das Gewicht eines Haushaltskühlschranks je nach Bauart 30 - 90 kg. Für die Berechnung werden 50 kg je Gerät [EEA 2003] zugrunde gelegt. Damit ergibt sich bei 150.000 t zu behandelnder Kühlgeräte eine jährlich zu entsorgende Stückzahl von 3 Mio. Geräten in Deutschland. Zum Vergleich: die heutigen Verkaufszahlen von Kühlschränken in Deutschland liegen bei ca. 2,5 Mio. [EEA 2003].

Im Kühlkreislauf befindet sich Iso-Butan als Kältemittel. Die Mengenangaben schwanken zwischen 80 und 130 g/Gerät (ca. 105 – 126 g/Gerät [UBA 1998] (80 – 100 g lt. [SENS 2000])). Für die Berechnung werden im Sinne einer worst-case-Betrachtung 130 g Iso-Butan/Gerät angesetzt.

Als Treibgas werden nach Literaturangaben zwischen 200 – 240 g Cyclopentan/Gerät eingesetzt. Für die Berechnung werden 240 g/Gerät genommen

Bei insgesamt 3 Mio. an Altgeräten pro Jahr ergibt sich für die jährlich anfallende Kältemittelmenge 390 t Iso-Butan/a. Für die Treibgase ergibt sich analog eine Menge von 720 t Cyclopentan/a

Entsprechend Abbildung 3 wurden 2003 bundesweit ca. 1.500.000 t an VOC freigesetzt. Wenn man diese Menge als konstant annimmt, dann betrüge der Cyclopentananteil aus dem Kühlgeräterecycling im Jahr 2025 ca. 0,048 %, der Iso-Butan-Anteil ca. 0,026 %. Beide Gase trügen global betrachtet und bezogen auf die Masse also nur in weit untergeordnetem Maß zur Sommersmogentstehung bei.

Das gesamte in Deutschland freigesetzte Fotooxidanzienbildungspotenzial beträgt  $734.444 \text{ t}_{\text{EthylenÄq.}}/\text{a}^5$ . Mit den Werten aus Tabelle 2 ergeben sich für Cyclopentan  $370 \text{ t}_{\text{EthylenÄq.}}/\text{a}$  und für Iso-Butan  $120 \text{ t}_{\text{EthylenÄq.}}/\text{a}$ . Damit beträgt, auf gesamt Deutschland bezogen, der maximale Beitrag der Emissionen aus der Behandlung von VOC-Geräten zum Sommersmogpotenzial weniger als 0,07 %.

Bei dieser Betrachtung ist jedoch zu beachten, dass die Sommersmogproblematik überwiegend ein regionales Phänomen ist (siehe folgender Abschnitt) und damit vergleichsweise auch geringe Emissionen örtlich zu Problemen führen können.

---

<sup>5</sup> Giegirich et. al., Bewertung von Entsorgungsoptionen, Heidelberg, 2002

### 3. Potenzielle Risiken durch Cyclopentan in Kunststoffschäumen

#### 3.1. Potenzielle Umweltgefahren

Von Cyclopentan in Kunststoffschäumen von Kühlgeräten geht während der Nutzungsphase keine Umweltgefährdung aus. Die Freisetzungsraten der Treibgase aus den Kunststoffen während des Gebrauchs sind sehr gering und über einen langen Zeitraum verteilt, so dass nach Ablauf der Nutzungsphase (10 – 15 Jahre) zwischen 50 und 80 % [UNEP 2002] des Treibgases im Kunststoff noch vorhanden sind.

Auch nach Ablauf der Nutzungsphase erfolgt eine Freisetzung der Gase weiterhin nur sehr langsam (Diffusion), solange der Kunststoffschaum weitgehend intakt bleibt. Selbst die grobe Zerkleinerung im Rotorschredder setzt nur eine Teilmenge des Treibgases frei [ZVEI 2005]. Eine vollständige Freisetzung von Cyclopentan aus den Kunststoffen erfolgt erst, wenn eine Matrixentgasung des Isoliermaterials durchgeführt wird. Weitergehende Angaben können der Abbildung 5 entnommen werden.

In Gegensatz zu FCKWs besitzen die meisten nichthalogenierten Kohlenwasserstoffe kein Ozonabbaupotenzial und nur ein geringes Treibhauspotenzial. Bei Cyclopentan beträgt das Treibhauspotenzial ca. 3 – 11 kg<sub>CO<sub>2</sub>-Äquivalent</sub>/kg. Da Cyclopentan unter atmosphärischen Bedingungen schnell zerfällt (ca. nach einem Tag [HALT 2006]) resultiert das Treibhauspotenzial nicht aus der Substanz selbst, sondern aus deren Zersetzungsprodukten (im Wesentlichen aus dem entstehenden CO<sub>2</sub>). Das Treibhauspotenzial lässt sich also durch eine Erfassung und anschließende Verbrennung nicht wesentlich beeinflussen.

Umweltrelevanz besitzt Cyclopentan hinsichtlich des **Ozonbildungspotenzials** [Jenkin 2000]. Als VOC kann dieser Kohlenwasserstoff die Bildung von Sommersmog unterstützen. Die Bildung von Sommersmog ist überwiegend ein lokales und zeitlich befristetes Phänomen. Trotz der auf gesamt Deutschland bezogen, vergleichsweise geringen freigesetzten Mengen kann es örtlich zu einer Sommersmogbildung an Sonnentagen beitragen. Dies kann dann der Fall sein, wenn durch eine Behandlungsanlage, die sich in einem verkehrsreichen Gebiet mit hoher NO<sub>x</sub>-Emission befindet, Cyclopentan freigesetzt wird.

#### 3.2. Potenzielle Arbeits- und Sicherheitsrisiken

Wie den Sicherheitsdatenblättern zu entnehmen ist, können Verschlucken und Einatmen von Cyclopentan zu Gesundheitsschäden führen. Insbesondere die Atemwege, die Augen, der Magen-Darm-Trakt und die Haut werden durch diesen Kohlenwasserstoff gereizt. Es ist daher sicherzustellen, dass das Personal beim Umgang mit VOC-Kühlgeräten nicht direkt mit Cyclopentan und anderen Kohlenwasserstoffen in Kontakt kommt. Lager und Arbeitsräume sind ausreichend zu belüften und die unkontrollierte Freisetzung, z. B. durch

beschädigte Leitungen des Kühlsystems, ist zu vermeiden. Ein MAK<sup>6</sup>-Wert bzw. ein AGW<sup>7</sup> sind derzeit nicht festgelegt.

Cyclopentan ist ein leichtentzündlicher Stoff (Gefahrstoffklasse F), der mit Luft bereits in geringen Konzentrationen ein explosionsfähiges Gemisch bilden kann. Um eine Entzündung oder Explosion zu vermeiden, sind bei der Lagerung und der Demontage entsprechende Vorkehrungen, wie z. B. ausreichende Belüftung, Verbot von offenem Feuer etc., zu treffen.

Bei der Behandlung von VOC-haltigen Kühlgeräten in mechanischen Zerkleinerungsanlagen kommt es zur teilweisen Freisetzung der Kohlenwasserstoffe aus dem PUR-Schaum. Ohne Entnahme der Kohlenwasserstoffe aus dem Kühlkreislauf in der Vorbehandlung und entsprechender Zugabe von Inertgas in der Zerkleinerungsanlage, kann es zur Bildung von explosiven Gasgemischen kommen, die zu Verpuffungen führen. Auch wenn die Zerkleinerungsanlage apparativ für kleinere Verpuffungen ausgelegt ist, kann eine Gefährdung des Personals und der Umwelt durch die Freisetzung schädlicher Verbrennungsprodukte erfolgen.

Durch Verpuffungen, die immer Verbrennungsvorgänge sind, kann eine Verschwelung von Stoffen im Zerkleinerungsapparat ausgelöst werden, was zur Freisetzung umweltschädlicher Verbrennungsprodukte führen kann. Insbesondere bei Zerkleinerungsanlagen, in denen unterschiedliche Altgeräte gemeinsamen mit Fahrzeugen behandelt werden, können die Verpuffungen zur so genannten „Blaurauchbildung“ führen, durch die umweltgefährliche Substanzen bis hin zu Dioxinen entstehen können.

### **3.3. Anforderung an die Entsorgung von VOC-Kühlgeräten mit Fokus auf Cyclopentan**

Die Behandlung von VOC-haltigen Kühlgeräten hat so zu erfolgen, dass eine Gefährdung des Personals und der Umwelt durch die Freisetzung von Kohlenwasserstoffen und Cyclopentan ausgeschlossen werden kann. Gefahren am Arbeitsplatz und für die Umwelt können minimiert bzw. eingeschränkt werden, indem die brennbaren Stoffe aus dem Kühlkreislauf und dem Isoliermaterial entnommen und separat behandelt werden.

Kohlenwasserstoffe, die als Kältemittel eingesetzt werden, können in der Vorbehandlung, also vor der Zerkleinerung der Kühlgeräte, entnommen werden. Dies geschieht durch Öffnen des Kühlkreislaufes und einer separaten Erfassung oder einer direkten Verbrennung des Kältemittels über einer offenen Flamme. Bei Kohlenwasserstoffen, die als Treibmittel in Kunststoffschäumen eingesetzt werden, ist die Entnahme technisch in einer geschlossenen Kühlgerätebehandlungsanlage möglich.

Aus Gründen des Arbeitsschutzes sind in jedem Fall Maßnahmen zu Vermeidung von Verpuffungen und der unkontrollierten Freisetzung von Kohlenwasserstoffen aus dem Zerkleinerungsprozess zu ergreifen. Durch die Zugabe von Inertgas und einer entsprechenden Absaugung kann sichergestellt wer-

---

<sup>6</sup> MAK – maximale Arbeitsplatzkonzentration

<sup>7</sup> AGW – Arbeitsplatzgrenzwert ersetzt mit der Novellierung der Gefahrstoffverordnung den MAK

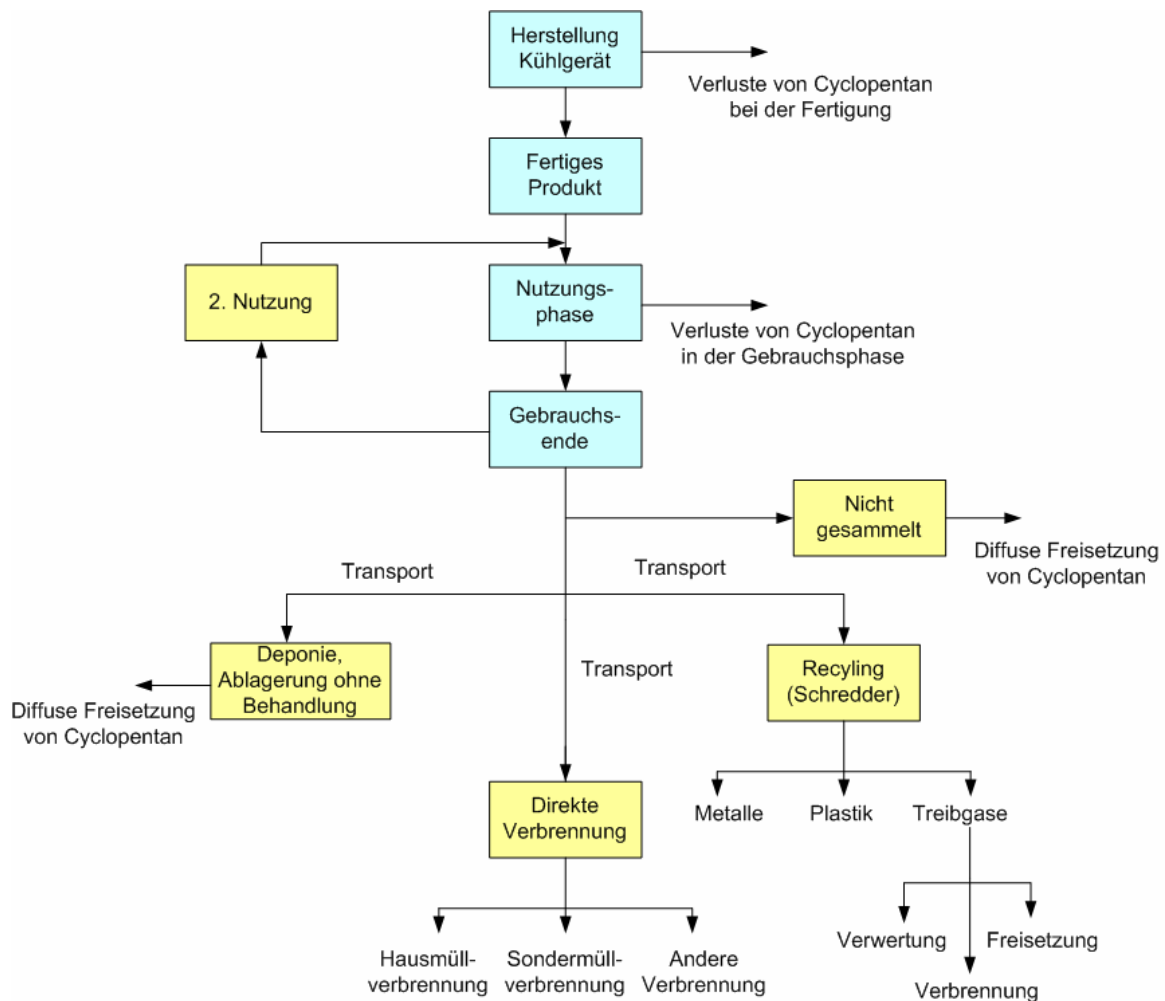
den, dass keine explosionsfähigen Gemische entstehen. Derzeit häufige und eingeführte Praxis ist die gemeinsame Behandlung von VOC- und FCKW-haltigen Geräten in gekapselten Anlagen, wobei der freigesetzte FCKW-Anteil unterstützend und gemeinsam mit zusätzlichem Stickstoff als Inertgas dient und somit eine Verpuffung ausgeschlossen wird.

Ferner sind bei allen Behandlungsschritten die Anforderungen der TA-Luft zu beachten. Nach bisherigen Erfahrungen können die Vorgaben über die zulässigen Emissionskonzentrationen und freigesetzten Massenströme von gekapselten Anlagen eingehalten werden. Nach derzeitiger Fassung der TA Luft können auch VOC-Kühlgeräte in offenen Anlagen in mengenmäßig begrenztem Aufkommen behandelt werden. Da das Aufkommen an VOC-Kühlgeräten kontinuierlich ansteigt sollte der Gesetzgeber prüfen, ob eine solche Behandlung den Anforderungen an einen ganzheitlichen Umweltschutz entspricht.

Bei der Behandlung von VOC- und FCKW-Geräten ist zu beachten, dass eine zweifelsfreie Unterscheidung dieser Gerätearten derzeit nur eingeschränkt möglich ist. Eine einheitliche und vor allem dauerhafte Bezeichnung der beiden Typen ist bei den bisher in Verkehr gebrachten Geräten nach der Gebrauchphase nicht immer gegeben. Solange dies nicht zweifelsfrei sichergestellt werden kann, sollte eine Behandlung ausschließlich in dafür geeigneten Anlagen erfolgen.

### **3.4. Welche Art der Behandlung von VOC-Kühlgeräten wird als geeignet angesehen?**

Grundsätzlich sind die in Abbildung 4 dargestellten Entsorgungswege für Kühlgeräte möglich. Die Darstellung dient im Wesentlichen der Veranschaulichung der jeweiligen Umweltwirkungen, unabhängig von der Rechtslage.



**Abbildung 4: Grundsätzlich technisch mögliche Entsorgungswege für Kühlgeräte und Freisetzung von Cyclopentan**

Auf die Freisetzung von Cyclopentan aus der Fertigungsphase wird hier nicht näher eingegangen, ebenso wie auf die in der Gebrauchsphase freigesetzten Mengen. In der Gebrauchsphase können zwar bis zu 50 % der Treibgase freigesetzt werden, dies erfolgt aber über mehrere Jahre und verteilt auf mehrere Anfallstellen. Während der Gebrauchsphase trägt ein VOC-Gerät nur in vernachlässigbar geringem Umfang zur Bildung von bodennahem Ozon bei, zumal Cyclopentan unter atmosphärischen Bedingungen innerhalb eines Tages zersetzt wird.

Nach der Gebrauchsphase sind mehrere Wege möglich:

- ✚ Wiederverwendung von funktionsfähigen Kühlgeräten: Damit sind keine zusätzlichen Emissionen verbunden
- ✚ Private Zwischenlagerung oder unkontrollierte Ablagerung. Hier findet hier eine zeitlich lang gestreckte Freisetzung der Kohlenwasserstoffe statt. Diese kann, da Cyclopentan relativ schnell zersetzt wird, hinsichtlich der Sommersmogbildung vernachlässigt werden.
- ✚ Deponierung des ganzen Gerätes oder des Isoliermaterials: Bei der Deponierung ganzer Geräte oder großer Schaumstoffteile findet wie oben eine langsame Freisetzung statt. Die freigesetzten Kohlenwasser-

stoffe werden im chemischen Milieu der Deponie relativ schnell abgebaut.

- ✚ Direkte Verbrennung ganzer Geräte oder des Isolationsmaterials: Eine Freisetzung von Cyclopentan erfolgt dann, wenn der Schaumstoff vor der Verbrennung ohne entsprechende Vorrichtung einer Rückgewinnung fein geschreddert oder gemahlen wird. Bei der Verbrennung selbst werden die Kohlenwasserstoffe vollständig verbrannt. Da Cyclopentan leicht entzündlich ist, findet eine weitgehend vollständige Umsetzung zu CO<sub>2</sub> und Wasser unabhängig von der eingesetzten Verbrennungstechnologie statt. Ob allerdings bei der Verbrennung ganzer Geräte die Anlagentechnologie darauf ausgelegt ist, muss im Einzelfall kritisch hinterfragt werden.
- ✚ Recycling mit und ohne Erfassung des Gases: Bei der Behandlung in Deutschland findet zumeist eine Auftrennung des Materials in verschiedene Fraktionen statt. Dabei werden Kohlenwasserstoffe im Kältekreislauf separat erfasst, freigesetzt oder entsorgt. Der Isolationschaum kann in geschlossenen Anlagen durch unterschiedliche Verfahrenstechniken so zerkleinert und entgast werden, dass die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe erfasst und einer ordnungsgemäßen Entsorgung zugeführt werden können. Der Verbleib der Treibgase wird von den Folgebehandlungen bestimmt (z. B. Freisetzung oder Verbrennung)

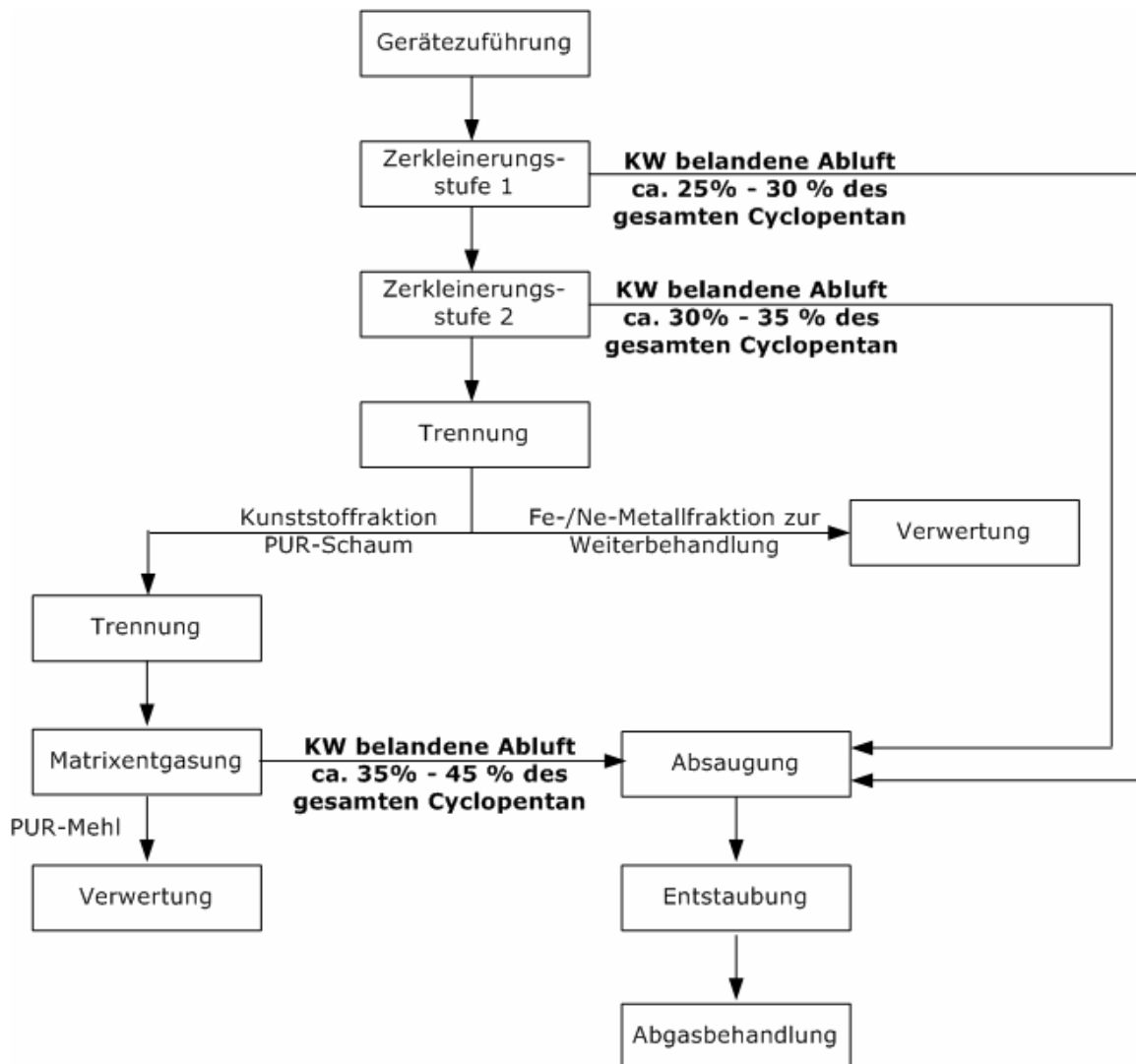
### **3.5. Mögliche Umweltgefahren aus der Freisetzung von Cyclopentan aus dem Recyclingprozess**

Die Umsetzung des ElektroG, insbesondere die Vorgabe von Verwertungsquoten, erfordert eine Demontage und Zerlegung der Kühlgeräte. Entsprechend der gesetzlichen Vorgaben des ElektroG ist das Kältemittel vor der eigentlichen Behandlung zu entnehmen. Bei der weiteren Behandlung der Kühlgeräte wird zwangsläufig der Isolierschaum freigesetzt. Technisch ist die getrennte Erfassung des Treibgases aus dem Schaum analog zu FCKW-Kühlschränken möglich und wird bereits praktiziert. Im Folgenden wird der Frage nachgegangen, welche Umweltwirkungen durch unterschiedliche Behandlungsvarianten mit und ohne Erfassung des Treibgases entstehen.

#### **3.5.1. Gemeinsame Behandlung von VOC und FCKW Kühlschränken**

Der in Deutschland allgemeine praktizierte Ablauf der Behandlung von Kühlgeräten in gekapselten Anlagen ist in Abbildung 5 vereinfacht dargestellt. Die Behandlung von FCKW- und VOC-Kühlgeräten erfolgt zumeist gemeinsam in gekapselten Anlagen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass solche Geräte auch im Inland in Schredderanlagen mit dafür technisch unzureichend ausgestatteten Techniken, behandelt werden. Ob in solchen Anlagen die Vorgaben der Richtlinie 1999/13 EG des Rates vom 11. März 1999 über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger Verbindungen, die bei bestimmten Tätigkeiten und in bestimmten Anlagen entstehen, eingehalten werden können, muss bezweifelt werden. Das Kältemittel sollte bereits vor der Behandlung in der Anlage entnommen werden. Die Treibgase werden an verschiedenen Stellen im Behandlungsprozess entnommen. Ungefähr 40 % des im Iso-

Isolierschaum enthaltenen Gases wird erst durch eine Matrixentgasung zurückgewonnen. Die Abluft solcher Anlagen wird über eine Absaugung erfasst und anschließend entsorgt, z. B. verbrannt..



**Abbildung 5: Behandlungsschema einer Kühlgerätebehandlungsanlage, mit Angabe der in etwa freigesetzten Treibgasmengen**

In der Praxis werden folgende Wege zur Behandlung der Kühlgeräte beschrieben:

- + Getrennte, chargenweise Behandlung von VOC und Nicht-VOC Geräten in gekapselten Kühlgerätebehandlungsanlagen. Bei VOC-Geräten wird Stickstoff als Inertgas beigegeben, um Explosionen zu vermeiden. Der Isolierschaum wird in der Anlage entgast und z. B. als Ölbindemittel verwertet. Beim Entgasen des Schaumstoffes wird das Treibmittel freigesetzt. Die freigesetzten VOC können aus der Abluft z. B. durch Kondensation zurück gewonnen oder auch freigesetzt werden.
- + Die gemeinsame Behandlung von VOC und Nicht-VOC-Kühlgeräten in einem Verhältnis von 1 : 7 bis 1 : 9. Hierbei dient das freigesetzte FCKW als Inertgas. Die freigesetzten Gase können hier gemeinsam zurück gewonnen und ordnungsgemäß entsorgt, z. B. verbrannt werden.

- ✚ Gemeinsame Behandlung in einer geregelten Inertgas-Kühlgerätebehandlungsanlage. Hier können VOC und FCKW-Geräte in beliebigem Verhältnis durchgesetzt werden. Ein Sensor regelt die Zugabe von Stickstoff entsprechend der aktuellen Konzentration von VOC und vermeidet somit zuverlässig Verpuffungen. Eine Vorsortierung von VOC- und FCKW-Kühlgeräten ist hier nicht erforderlich.

### **3.5.2. Inertgas- Kühlgerätebehandlungsanlage**

Speziell für die Entsorgung VOC-haltiger Geräte sind Inertgas-Kühlgerätebehandlungsanlagen entwickelt worden. Um die Abluftgrenzwerte einzuhalten und die mit dem Treibgas Cyclopentan verbundene Explosionsgefahr zu vermindern sind inzwischen inertgasgeschützte Anlagen verfügbar. Solche Anlagen arbeiten mit Stickstoff. Der Stickstoff dient hier als Verdünnungsgas, um die untere Explosionsgrenze in der Anlage sicher einzuhalten. Die Abluft wird im Kreis gefahren und mit Stickstoff in verflüssigter Form gekühlt. Dadurch werden das Cyclopentan, andere Gase und Flüssigkeiten ausgefroren und können damit abgetrennt und einer geordneten Beseitigung zugeführt werden.

Diese Technologie ist relativ aufwändig und insbesondere wegen des Einsatzes von flüssigem Stickstoff verglichen mit der konventionellen Technik energieintensiv.

### **3.5.3. Rechtliche Vorgaben zur Behandlung von Kühlschränken die Cyclopentan enthalten**

Die spezifischen rechtlichen Vorgaben zur Behandlung Kühlgeräten sind im ElektroG festgelegt. Nach § 11 Abs. 2 Satz 2 sind „mindestens alle Flüssigkeiten zu entfernen“. Entsprechend einer schriftlichen Mitteilung des zuständigen EU-Kommissars Dimas an die RAL-Gütegemeinschaft schließt diese Vorgabe auch Treibmittel, explizit auch Cyclopentan, ein. Vorbehaltlich einer endgültigen Entscheidung durch den EuGH sind daher die Treibmittel auch bei VOC-Geräten im Rahmen der Behandlung gezielt zu entfernen. Diese Vorgabe kann technisch, wie bereits erwähnt, nur mittels einer geschlossenen Kühlgerätebehandlungsanlage sicher erfüllt werden.

Ungeachtet dessen sind die Anforderungen der 4. BImSchV und der TA-Luft zu beachten:

Nach der TA-Luft, Abschnitt 5.2.5 sind die Emissionsgrenzwerte für organische Stoffe auf  $50 \text{ mg/m}^3$  und der Massenstrom auf  $0,5 \text{ kg/h}$  jeweils bezogen auf den Gesamtkohlenstoffgehalt begrenzt. Diese Konzentrationen und Massenströme werden bei der Behandlung von Kühlgeräten auch in kleineren Anlagen durchaus erreicht.

Die Grenze für den Massenstrom würde bereits bei einer Freisetzung von ca.  $0,6 \text{ kg/h}$  an Cyclopentan erreicht. Bei einer vollständigen Entgasung der Isolierung entspräche dies einem Durchsatz von ca. 3 Kühlgeräten pro Stunde.

Die VOC-Richtlinie (31. BImSchV), die eine wesentliche Beschränkung der Emissionen von Kohlenwasserstoffen aus industriellen und handwerklichen Produktionsstätten vorsieht gilt für Entsorgungsanlagen nicht. Im Kontext der

Genehmigung umweltrelevanter Anlagen wäre im Lichte der Entwicklung eine Überprüfung durch den Gesetzgeber angezeigt.

Unabhängig von der juristischen Beurteilung der Vorgaben des ElektroG stellt die unkontrollierte Freisetzung von Cyclopentan aus der Kühlgerätebehandlung eine zusätzliche Quelle für Sommersmogvorläufersubstanzen dar. Bei 10.000 verarbeiteten Kühlschränken in einer Kühlgerätebehandlungsanlage können dies ca. 2 t Cyclopentan sein, die durch eine Erfassung und Behandlung, die technisch ohne weiteres machbar ist, vermieden werden könnten. Die Sommersmogbildung ist ein lokales und zeitlich begrenztes Phänomen. Daher können auch die relativ geringen Mengen örtlich und zeitlich begrenzt einen nennenswerten Beitrag zur Bildung bodennahen Ozons liefern.

Zusammenfassend wird nach den Ausführungen unter Kapitel 3 festgehalten, dass eine Behandlung von VOC-Kühlgeräten unter Umweltgesichtspunkten, rechtlichen Gründen, Aspekten des Arbeitsschutzes und des Gesundheitsschutzes nur in gekapselten Anlagen, die die Anforderungen der TA-Luft erfüllen, erfolgen kann. Insofern sollte sich der Gesetzgeber dazu durchringen, eine Behandlung in solchen Anlagen als Stand der Technik einzustufen.

## 4. Schlussfolgerungen

VOC-Kühlgeräte werden in der Regel mit Iso-Butan oder Propan als Kältemittel betrieben, welches nach der Gebrauchsphase des Geräts ordnungsgemäß zu entsorgen ist. Als Treibmittel wird meist Cyclopentan eingesetzt. Cyclopentan ist ein Kohlenwasserstoff, der als Ersatzstoff für FCKW als Treibmittel zur Schäumung von Kunststoffen (meist PUR) eingesetzt wird. Diese geschäumten Kunststoffe werden u. a. als Isoliermaterial in Kühlgeräten verwendet. Beim Recycling dieser Geräte wird die Porenstruktur des Kunststoffschlams zerstört, wodurch eine Freisetzung des Treibmittels erfolgen kann.

Die wesentliche Umweltgefahr, die von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Cyclopentan, ausgeht ist das Ozonbildungspotenzial (POCP), das lokal zur Sommersmogbildung führen kann. Cyclopentan besitzt ein relativ hohes Ozonbildungspotenzial von 0,50 kg<sub>EthylenÄq</sub>/kg. Regional und in Gegenden mit hohen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen (z. B. hohes Verkehrsaufkommen oder hohe Industriedichte) kann die Freisetzung von Cyclopentan aus dem Recycling von Kühlgeräten zur Bildung von bodennahem Ozon und damit zur Erhöhung der Sommersmoggefahr beitragen.

Von Cyclopentan gehen allerdings keine global wirkenden Umweltgefahren aus, es zersetzt sich unter atmosphärischen Bedingungen ca. nach einem Tag. Es hat kein Ozonabbaupotenzial und nur einen geringen Treibhauseffekt.

Cyclopentan ist gefahrstoffrechtlich als reizende Substanz eingestuft und kann explosionsfähige Gemische bilden. Daher sind aus Gründen der Arbeits- und Anlagensicherheit entsprechende Vorkehrungen zu treffen. Behandlungsanlagen müssen (nach derzeitigem Stand) aus Explosionsschutzgründen entweder hinreichend belüftet oder mit Inertgas betrieben werden.

Hinsichtlich der rechtlichen Anforderungen an die Entsorgung von Kühlgeräten wird auf die kurzgutachterliche Stellungnahme der Kanzlei Prof. Verstyl [RAL 2006] verwiesen. Danach sind unabhängig davon, ob und ggf. in welchem Zusammenhang Kohlenwasserstoffe in Annex II der RL WEEE genannt werden, als Flüssigkeit allgemein aufgrund der Bestimmung in Artikel 6 Abs. 1 Unterabs. 1 aus Altkühlgeräten zu entfernen. Auf die unterschiedlichen Interpretationen der Begriffs „removal“ im Sinne des Artikels 6 Abs. 1 Unterabs. 1 der RL WEEE soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden,

Nach dem ElektroG, Anhang III, Buchstabe a) sind Fluorkohlenwasserstoffe (FCKW), H-FCKW oder HFKW und Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Die weiteren Anforderungen an die Behandlung werden in der TA-Luft präzisiert. Unter Berücksichtigung der o. g. Ausführungen sind auch VOC-Geräte selektiv zu behandeln. Die TA-Luft präzisiert auch für solche Geräte die Anforderungen. Verfahrenstechnisch können VOC-Geräte gemeinsam mit FCKW-Geräten behandelt werden. Für den Anlagenbetreiber hat dies den Vorteil, dass über die Freisetzung von FCKW neben Stickstoff zusätzliches Inertgas zur Verfügung steht, um die untere Explosionsgrenze von Cyclopentan einzuhalten. Die freigesetzten Treibmittel werden bei dieser Behandlung erfasst und können entsprechend behandelt werden.

Da in Deutschland ausreichend Kapazitäten vorhanden sind, kann auch in naher Zukunft eine gemeinsame Behandlung von FCKW und VOC-Kühlschränken in Kühlgerätebehandlungsanlagen durchgeführt werden. Eine

verfahrenstechnisch separate Behandlung von VOC-Geräten erscheint nur dann sinnvoll, wenn eine eindeutige Identifizierung der Geräte vorgenommen werden kann. Bei den gegenwärtig anfallenden Kühlgeräten aus privaten Haushalten ist eine eindeutige Kennzeichnung als VOC-Gerät oft nicht gegeben.

In frühestens drei Jahren wird sich das Mengenverhältnis voraussichtlich deutlich zugunsten der VOC-Geräte verändern. Ein steigendes Aufkommen an VOC-Kühlgeräten wird eine gesonderte Behandlung solcher Geräte nach sich ziehen. Die derzeit betriebenen Anlagen und Vorrichtungen zur Rückgewinnung und Entsorgung von Treibmitteln können technisch ohne großen Aufwand weiterbetrieben und zur Erfassung des freigesetzten VOC genutzt werden.

Aus Sicht eines ganzheitlichen Umweltschutzes kann die Erreichung der in der EU-RL genannten Umweltziele sichergestellt werden, wenn die VOC-Kühlgeräte in spezialisierte Kühlgerätebehandlungsanlagen gelenkt werden und eine regelmäßige Überprüfung dieser Betriebe durch die benannten Stellen erfolgt.

Eine schrittweise Umstellung der Anlagen ist entsprechend der Verschiebung des Mengenverhältnisses zugunsten der VOC-Geräte zeitlich gestreckt möglich. Mit der separaten Erfassung und Behandlung des Cyclopentans könnten eine Minderung des lokalen Sommersmogpotenzials und damit eine Entlastung der lokalen Umwelt möglich sein.

## 5. Literatur

Um die Umweltrelevanz von Cyclopentan darzustellen und zu beurteilen wurde die verfügbare Literatur ausgewertet. In den folgenden Abschnitten werden die wesentlichen Veröffentlichungen kurz zusammengefasst und hinsichtlich ihrer Ergebnisse dargestellt.

### 5.1. [SENS 2000]

#### **Entsorgung von VOC-haltigen Geräten, Stiftung Entsorgung Schweiz (S.EN.S), Zürich, 2000**

Ziel dieser Studie ist es, mögliche Anforderungen an die Entsorgung VOC-haltiger Geräte aus ökologischen und Arbeitsschutzaspekten zu entwickeln. Die Studie enthält in kurzer, übersichtlicher Form eine Darstellung der Umweltrelevanz von Iso-butan, Propan und Cyclopentan und eine Mengenabschätzung der zukünftig zu Erwartenden Freisetzung dieser Stoffe.

Die Studie kommt zum Ergebnis, dass bezüglich Ozonabbau und Treibhauseffekt von den VOC-Geräten keine Gefahren ausgehen. Das Sommersmogpotenzial wird auf Grund der geringen Menge (0,03% für die Schweiz in Jahr 2010) als vernachlässigbar bezeichnet.

Gefahren werden hinsichtlich des Arbeitsschutzes gesehen, da insbesondere bei der Verarbeitung von Cyclopentan-haltigem PUR-Schaum gesundheitsgefährdende oder sogar explosionsfähige Konzentrationen entstehen können.

In der Studie wird dennoch für die Anwendung des schweizerischen Vignetensystem sowohl für die Entsorgung VOC- als auch FCKW-haltiger Kühlschränke plädiert um eine fachgerechte Entsorgung sicher zu stellen und um Betrugsmöglichkeiten auszuschließen.

### 5.2. [RAL 2005]

#### **RAL-Journal, 1/2005, RAL Gütegemeinschaft Rückproduktion von FCKW-haltigen Kühlgeräten e.V. Luxembourg, 2005**

Das Schwerpunktheft der RAL Gütegemeinschaft gibt einen umfassenden Überblick über das Aufkommen und die Rückproduktion/Verwertung von Kühlgeräten. Ein besonderes Augenmerk wird auf die Rückgewinnung der FCKW gelegt.

### 5.3. [LfU 2004]

#### **FCKW und FCKW Ersatzstoffe, Landesamt für Umwelt Bayern, Augsburg, 2004**

Die Broschüre enthält einen umfassenden Überblick über die Stoffeigenschaften der FCKW und deren Umweltwirkungen. Es werden die Mechanismen der Sommersmogbildung anschaulich erläutert. Abschließen werden die möglichen Ersatzstoffe für FCKW vorgestellt.

#### **5.4. [Jenkin 2000]**

##### **Development of Species Profiles for UK Emissions of VOCs, M. E. Jenkin, N. R. Passant & H. J. Rudd, Oxon, 2000**

Grundlagenarbeit für den Aufbau eines Nationalen Emissionskatasters im Bereich NMVOC. Die Studie enthält u.a. Angaben über die Verteilung der Emissionen unterschiedlicher Industriesektoren und zahlreiche Stoffdaten. Hier finden sich auch Angaben zu Sommersmogpotenzial von Cyclopentan.

#### **5.5. [ZVEI 2005]**

##### **Analyse der Verwertungswege von kohlenwasserstoffgeschäumten Kühlgeräten, Fraunhofer Institut IPA im Auftrag des ZVEI, Frankfurt, 2005**

Der Bericht selbst wurde nicht veröffentlicht und unterliegt der Geheimhaltung. Eine Kurzfassung der wesentlichen Ergebnisse ist veröffentlicht, lässt aber keine Beurteilung der genauen Vorgehensweise und der Tiefe der Untersuchung zu.

Bei dieser Untersuchung wurden verschiedene Verwertungswege für kohlenwasserstoffgeschäumte Kühlgeräte mit und ohne Rückgewinnung des Treibmittels (Cyclopentan) untersucht. Als Bewertungskriterium wurden der KEA (Kumulierter Energieaufwand) und das GWP (Treibhauspotenzial). Es wurden insgesamt 5 Szenarien verglichen:

Szenarien mit Rückgewinnung des Treibmittels:

1. Geschlossene Recyclinganlage für Kühlgeräte mit KW-Rückgewinnung über Aktivkohlefilter
2. Geschlossene Recyclinganlage für Kühlgeräte mit KW-Rückgewinnung über Gasverflüssigung

Szenarien ohne Rückgewinnung des Treibmittels:

3. Geschlossene Recyclinganlage für Kühlgeräte ohne KW-Rückgewinnung
4. Offene Recyclinganlage für Kühlgeräte ohne KW-Rückgewinnung
5. Automobilshredder

Als Ergebnis wird festgestellt, dass die Rückgewinnung von Kohlenwasserstoff mit einem höheren KEA (+ 21,1 MJ/Kühlgerät) verbunden ist und der Effekt zur Verringerung des GWP nur sehr gering ist (-0,2 GWP in kg CO<sub>2</sub>-Äquivalenten/Kühlgerät). Auf Grund des geringen GWP von Cyclopentan auch in Falle der Verbrennung ist dieses Ergebnis auch zu erwarten. Das Kriterium Sommersmog, bei dem sich vermutlich ein höherer Effekt eingestellt hätte, wurde nicht untersucht.

Die Untersuchung hat auch gezeigt, dass die Freisetzung der Kohlenwasserstoffe aus dem PUR-Schaum erst nach einer sehr feinen Zerkleinerung erfolgt (Korngröße < 5 mm)

## **5.6. [MUNLV 2003]**

### **Ozon, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV), Düsseldorf, 2003**

In der Informationsschrift werden die Mechanismen zu Sommersmogentstehung anschaulich dargestellt.

## **5.7. [EEA 2003]**

### **Waste from electrical and electronic equipment – WEEE, Europäische Umweltagentur, Kopenhagen, 2003**

Grundlagenstudie des European Topic Centres on Waste im Auftrag der EEA zur Berechnung zukünftiger Abfallmengen und der daraus entstehenden Umweltwirkungen. In der Studie werden mittels eines Stoffstromanalyseansatzes die Emissionen aus unterschiedlichen Behandlungsverfahren für WEEE berechnet und bewertet.

## **5.8. [UBA 1998]**

### **Umweltbundesamt, Leitfaden zur Entsorgung von Kältegeräten, Berlin, 1998**

Es handelt sich um eine Anleitung zur Entsorgung FCKW-haltiger Kühlgeräte. Hier werden die Mindestdemontage und die Entnahme von Flüssigkeiten und Gasen beschrieben.

## **5.9. [GTZ 1996]**

### **Hydrocarbon Technology – The Use of Hydrocarbon as Foaming Agent and Refrigerants in Household Refrigeration, GTZ – Gesellschaft für technische Zusammenarbeit, Eschborn, 1996**

Hierbei handelt es sich um eine umfangreiche zur Nutzung von Kohlenwasserstoffen in der Kühltechnik. Es werden zahlreiche Informationen zur Anwendung von Kohlenwasserstoffen als Kältemittel und als Treibgase für die Schäumung von Kunststoffen auf über 400 Seiten gegeben. Die Studie ist 1996 erschienen als die Entscheidung über mögliche Ersatzmittel für FCKWs in vielen Ländern noch nicht endgültig getroffen war

In Editorial werden als Ziele die Unterstützung der Einführung der Kohlenwasserstofftechnologie und die Information über die Vorteile dieser Technologie. Dies legt nahe, dass die wesentliche Intention der Studie die Promotion der KW-Technologie war. Dennoch sind hier zahlreiche Informationen zur Anwendung von Kohlenwasserstoffen zusammengefasst.

Im Bericht werden neben ökonomischen Vorteilen insbesondere die ökologischen Verbesserungen, die durch die Anwendung von Kohlenwasserstoffen gegenüber den FCKWs aber auch den zugelassen FKWs (R134a) herausgestellt.

Es werden ausführlich die Umweltwirkungen von Cyclopentan und R 141b (früher genutztes FCKW) sowie möglichen andere Ersatzstoffe diskutiert. Es wird festgestellt dass Cyclopentan eindeutige ökologische Vorteile gegenüber allen anderen Treibgasen hat. Eine Einschränkung besteht hinsichtlich der Entflammbarkeit die aber ingenieurtechnisch einfach in den Griff zu bekommen ist und der leicht geringeren Isolierwirkung bei einfachen Cyclopentangeschäumten Kunststoffen. Dieser Nachteil kann jedoch durch neue Schäumtechniken ausgeglichen werden.

Der Bericht kommt zum Schluss, das Cyclopentan und Iso-Pentan eindeutige Vorteile gegenüber allen anderen Alternativen haben. Negative Wirkungen sind nur im Bereich der Arbeitsschutzes und der Entflammbarkeit zu sehen.

### **5.10. [RAL 2006]**

#### **Kurzgutachterliche Stellungnahme zu den rechtlichen Fragen an die Entsorgung von Kühlgeräten unter besonderer Berücksichtigung der Richtlinie 2002/96/EG, Dr. Holger Jakobj im Auftrag der RAL-Gütegemeinschaft, Burgwedel, 2006**

In diesem Gutachten wird vorrangig der Frage nachgegangen, ob Kohlenwasserstoffe aus Altgeräten vollständig entnommen und dann als solche beseitigt oder verwertet werden müssen oder ob diese Substanzen in die Umwelt emittiert werden dürfen. In Übereinstimmung mit der Auffassung der Europäischen Kommission geht das Gutachten davon aus, dass Cyclopentan als Flüssigkeit im Sinne der Richtlinie zu betrachten ist. Maßgeblich ist der Aggregatzustand im Zustand des Entsorgungsvorganges und nicht der ggf. vorübergehende Aggregatzustand im Zeitpunkt der Herstellung oder des Betriebes der der Kühlgeräte.

Zusammenfassend beschreibt das Gutachten den Stand der Technik wie folgt: „ Der Stand der Technik ist heute in einem Großteil der Anlagen so, dass enthaltene Kohlenwasserstoffe gemeinsam mit den FCKW, H-FCKW, H-FKW aus dem Schaum entnommen und gemeinsam mit diesen Stoffen beseitigt oder verwertet werden können.“

Losgelöst von rechtlichen Betrachtungen stellt das Gutachten auch ökonomische Überlegungen an und spricht sich für die Beibehaltung der gegenwärtigen Fassung und Auslegung des Annex II WEEE Directive, die den Betreibern hochwertiger Anlagen Investitionssicherheit und allen betroffenen Marktteilnehmern Rechtssicherheit gewährleistet, aus.

### **5.11. CIT [2003]**

#### **Cost Benefit Analysis of Recycling Electrical and Elektronik Equipment, CIT Ekologik AB Chalmers Industritenik, Göteborg, 2003**

Bei dieser Studie handelt es sich um eine Kosten-Nutzen-Analyse bei der versucht wird die ökologischen und ökonomischen Effekte unterschiedliche Behandlungsschemata von Kühlgeräten gegeneinander abzuwägen, um zu einem optimalen Vorgehen zu gelangen. Diese Untersuchung berücksichtigt sowohl FCKW als auch KW - Kühlschränke.

In der Studie werden auch die ökologischen Auswirkungen der Behandlung (Verbrennung mit/ohne Energierückgewinnung) oder Nicht-Behandlung (Freisetzung) des Treibgases Cyclopentan untersucht. Es wird die Aussage gemacht, dass die Auswirkungen der Art der Behandlung von Cyclopentan (Verbrennen oder Freisetzen) auf die Bilanz des Gesamtsystems Kühltisch marginal seien und daher die Art der Behandlung des Cyclopentan in der vergleichenden Bilanz vernachlässigt werden kann.

Bei der Berechnung der Wirkungen und dem Vergleich von FCKW und VOC-Kühlschränken wird dennoch ein deutlicher Effekt hinsichtlich des Sommersmogpotenzials festgestellt. Dieser resultiert im Wesentlichen aus der Freisetzung des Kälte- und Schäumungsmittels ohne Zerstörung.

In der abschließenden Zusammenfassung der Studie wird ebenfalls eine Berechnung der freigesetzten VOC-Mengen aus Kühlgeräten vorgenommen. Unter der Annahme, dass alle schwedischen Kühlgeräte VOC-haltig seien wird eine Gesamtmenge von 240 t an Kohlenwasserstoffen aus dem Kältekreislauf und den Schaum berechnet. Bei einer Gesamtmenge von 303.000 t NMVOC im Jahr 2001 würde dies einem Anteil von 0,08 % entsprechen. Der in dieser schwedischen Studie untersuchte Kühltisch enthielt 460 g Treibgas und 80 g Kältemittel. Dies sind insbesondere für das Treibgas sehr hohe Werte. Berücksichtigt man dies so stimmt der berechnete Anteil in der schwedischen Studie sehr gut mit den in der vorliegenden Untersuchung berechneten überein.

### **5.12. [HALT 2006]**

#### **Pentane Alternative Treibmittel für die PU-Schaum-Herstellung, Veröffentlichung der Fa. Haltermann, 2006**

Hierbei handelt es sich um eine Firmeninformation. Auf 14 Seiten werden die Vor- und Nachteile der Verwendung unterschiedlicher Pentanisomere und Cyclopentan als Schäumungsmittel dargestellt. Das Papier enthält Informationen zur Wirtschaftlichkeit der jeweiligen Stoffe für unterschiedliche Einsatzzwecke, zu den Wärmedämmeigenschaften, der Ökologie, dem Arbeitsschutz und dem Umgang mit der geschäumten Fertigprodukten.

Im Abschnitt Ökologie wird im Wesentlichen dargelegt, dass das Ozonabbau-potenzial sämtlicher Pentanvarianten praktisch Null ist. Dies wird neben den chemischen Eigenschaften auch mit der relativ kurzen Lebensdauer von Pentan begründet. Unter atmosphärischen Bedingungen ist Pentan nur wenige Tage beständig. Methan beispielsweise ist mehrere Jahre beständig.

### **5.13. [ALT 1998]**

#### **POCP for individual VOC under European Conditions Schweden, Johanna Altenstedt and Karin Pleijel, Göteborg, September 1998**

Dieser Report des Swedisch Environmental Research Institute gibt umfassende Auskunft über die Entstehung von Sommersmog unter europäischen Klimabedingungen. Sommersmog ist im Unterschied zum Treibhauseffekt ein eher regionales Problem und wird daher von den lokalen Gegebenheiten stark beeinflusst. Es werden in der Studie 5 unterschiedliche für Europa relevante

Szenarien beschrieben unter denen Sommersmog entstehen kann. Es spielt beispielsweise die Tageszeit und damit die Sonneneinstrahlung eine Rolle, die Art bzw. Dichte der Emission (Hintergrundbelastung oder Punktquelle) oder auch andere meteorologische Einflüsse. Es existieren, wie die Studie zeigt, unterschiedliche chemische Formationsmechanismen für die Bildung von bodennahem Ozon. Daraus ergibt sich, dass das POCP-Potenzial einzelner Stoffe keine konstante Größe ist sondern entsprechend des jeweiligen Bildungsmechanismus variiert und somit eine Bandbreite angegeben werden sollte. Cyclopentan wurde in der Studie nicht betrachtet so dass hier nur die POCPs der Pentanisomere der Szenarien A-E angegeben werden können.

Stoff	Szenario A	Szenario B	Szenario C	Szenario D	Szenario E
Pentan	15	13	12	12	28
i-Pentan	68	52	61	46	49
2-Methyl-Pentan	28	30	31	30	38
3-Methyl-Pentan	17	17	14	18	80

**Tabelle 3: Ozonbildung für die unterschiedlichen „chemischen“ Umgebungen**

Die Tabelle zeigt, dass die Ozonbildungsfähigkeit der einzelnen Stoffe zum Teil sehr deutlich schwankt. Es zeigt sich zudem, dass die einzelnen Isomere sehr unterschiedliche Ozonbildungspotenziale haben, obwohl die Summenformeln identisch der Substanzen sind.

#### **5.14. [VOB 2000]**

##### **Ermittlung der Lösemittlemissionen 1994 in Deutschland und Methoden zur Fortschreibung, Umweltbundesamt, Berlin, 2000**

In dieser umfassenden, von Umweltbundesamt beauftragten Studie werden Methoden zur Ermittlung der NMVOC-Emissionen aus Lösemitteln entwickelt und für die Jahre 1994 und 1996 die gesamten und die sektoralen Emissionen ermittelt. Diese ist die Grundlagenstudie zur Bestimmung der emittierten NMVOC-Mengen aus menschlichen Aktivitäten. Für das Jahr 1994 werden 880 kt NMVOC emittiert, dies ist gut ein Drittel der gesamten NMVOC-Emissionen in diesem Jahr. Die Anwendung von Treibgasen spielt hinsichtlich der gesamten NMVOC-Emissionen nur eine sehr nachgeordnete Rolle.

#### **5.15. [UNEP 2002]**

##### **Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, 2002 Report of the Rigid and Flexible Foams, Technical Options Committee, 2002 Assessment, 2002 UNEP, Nairobi**

Dies ist der Bericht des Technischen Komitees zur Umsetzung des Montreal-Protokolls zur Reduktion Ozon abbauender Substanzen für den Bereich feste und weiche Schäume. In diesem Bericht werden zum einen die derzeitigen und künftig zu erwartenden Freisetzungen aus FCKW geschäumten Kunststoffen mittels Szenariotechnik dargestellt. Zum anderen werden die Anforderungen und Anwendungsgebiete der Schäume und die möglichen Ersatzstoffe für unterschiedliche Anwendungsbereiche ausführlich beschrieben.

In diesem Bericht findet sich zudem eine Darstellung der möglichen Entsorgungsoptionen für FCKW-haltige Schäume. Bei den meisten Kunststoffschäumen sind am Ende der Gebrauchsphase noch zwischen 45 und 80% des Treibmittels präsent. In der Untersuchung wird jedoch keine klare Aussage hinsichtlich der Entsorgung gemacht. Insbesondere unter Berücksichtigung der Lage in sich entwickelnden Staaten und den USA werden die Deponierung, die direkte Verbrennung (ohne Erfassung der Treibgase und das Recycling/Zerstören der Treibgase als mögliche Optionen dargestellt ohne eine Wertung vorzunehmen.

### **5.16. [TA-Luft]**

**Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz TA Luft - Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, vom 24. Juli 2002**

Veröffentlicht in GMBI. Nr. 25 - 29 vom 30.7. 2002 S. 511.