

**Ermittlung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen und deren Zusammensetzung in Baden-Württemberg**

Dipl.-Chem. A. Obermeier

Dr.-Ing. R. Friedrich

Prof. Dr.-Ing. A. Voß

Institut für Kernenergetik und Energiesysteme (IKE)

**Zusammenfassung**

In den anhaltenden Diskussionen zum Thema Luftreinhaltung finden flüchtige organische Verbindungen zunehmende Beachtung.

Dieser Sammelbegriff - in der Regel abgekürzt mit VOC (volatile organic compounds) - steht für eine Vielzahl einzelner Substanzen, die sich zum Teil erheblich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Entsprechend vielfältig sind zum einen die luftchemischen Reaktionen, welche diese Verbindungen nach ihrer Freisetzung in die Atmosphäre eingehen, und zum anderen die Wirkungen, welche die Emissionen und ihre Folgeprodukte auf Mensch und Umwelt ausüben.

Beispielhaft sei hier die Bedeutung reaktiver VOC als Vorläufer-substanzen zur Bildung von Ozon und anderen Photooxidantien in der Troposphäre erwähnt. Das Auftreten dieser sekundären Luftschadstoffe gilt als Mitursache der neuzeitlich auftretenden Waldschäden. Außerdem trägt troposphärisches Ozon zum derzeit vielfach diskutierten Treibhauseffekt bei. Darüber hinaus werden Methan und verschiedene Halogenkohlenwasserstoffe, letztere verhalten sich unter troposphärischen Bedingungen weitgehend inert, ebenfalls als klimarelevant eingestuft.

Für eine Beurteilung der Umweltrelevanz von VOC-Emissionen ist somit nicht nur die Ermittlung der insgesamt emittierten Mengen erforderlich, sondern auch eine differenzierte Betrachtung einzelner Substanzen bzw. Substanzgruppen notwendig.

In diesem Vortrag soll eine grobe Übersicht über die VOC-Emissionen in Baden-Württemberg gegeben werden. Für die wesentlichen Quellen werden die Emissionen für das Jahr 1985 abgeschätzt und die je nach Quelltyp unterschiedlichen Zusammensetzungen diskutiert.

Nach den hier angeführten Abschätzungen betragen die VOC-Gesamtemissionen in Baden-Württemberg annähernd 500 000 t/a. Diese setzen sich zu ca. 19 % aus Methan, ca. 22 % aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, ca. 19 % aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ca. 17 % aus Aromaten, ca. 8 % aus sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen, ca. 9 % aus Halogenkohlenwasserstoffen und zu rund 7 % aus sonstigen Verbindungen zusammen.

Als mengenmäßig bedeutendste Emittentengruppen sind mit jeweils rund 150 000 t/a der Straßenverkehr und die Anwendung von Lösemitteln bzw. lösemittelhaltigen Produkten zu nennen. Während die VOC-Emissionen des Straßenverkehrs mit insgesamt mehr als 90 % aus gesättigten, ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen, weisen Lösemittellemissionen mit annähernd 30 % einen beachtlichen Anteil an Halogenkohlenwasserstoffen auf.

Die Methan-Emissionen aus der Viehzucht werden auf ca. 70 000 t/a geschätzt. In der gleichen Größenordnung liegen die Emissionen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen von Laub- und Nadelwäldern.

Als weitere VOC-Quellen werden u.a. Feuerungsanlagen, Raffinerien sowie die Lagerung und der Umschlag von Benzin angeführt.

### **Einleitung**

Die Gründe, aus denen heraus flüchtigen organischen Verbindungen zunehmendes Interesse zuteil wird, sind sehr vielschichtig, und spiegeln das gesamte Spektrum an Wirkungen wieder, welche diese Verbindungen und die aus ihnen hervorgehenden Folgeprodukte auf den Menschen und die Umwelt ausüben.

Unter den direkten Auswirkungen von flüchtigen organischen Verbindungen wäre die krebserzeugende Wirkung einiger Stoffe wie z.B. Benzol, oder die toxischen Eigenschaften verschiedener anderer Verbindungen zu nennen. Umweltgefährdungen können sich auch durch die Freisetzung von Methan und verschiedenen Halogenkohlenwasserstoffen ergeben. Diese Spurengase werden als klimarelevant eingestuft.

Indirekte Auswirkungen ergeben sich durch die Bildung von Ozon und anderen Photooxidantien aus reaktiven flüchtigen organischen Verbindungen und Stickoxiden. Das Auftreten dieser sekundären Luftschadstoffe in der Troposphäre wird als Mitursache der neuartigen Waldschäden angesehen. Außerdem trägt troposphärisches Ozon zur Verstärkung des derzeit vielfach diskutierten Treibhauseffektes bei. Nicht zuletzt sind direkte Gesundheitsgefährdungen durch hohe Ozonkonzentrationen ebenfalls nicht auszuschließen.

Die Ermittlung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen ist aus mehreren Gründen notwendig. Zum einen können auf diese Weise Emittentenbereiche identifiziert werden, bei denen Maßnahmen zur Emissionsminderung besonders wünschenswert erscheinen. Liegen die Emissionsdaten außerdem in räumlich und zeitlich disaggregierter Form vor, können sie als Eingangsdaten für Ausbreitungs- und luftchemische Umwandlungsmodelle verwendet werden. Daraus lassen sich dann Hinweise über die jeweilige Immissionsbelastung ableiten.

Die Freisetzung flüchtiger organischer Verbindungen (abgekürzt VOC) ist nicht nur Thema dieses Vortrages, sondern auch einiger nachfolgenden Beiträge im Rahmen dieses Kolloquiums. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle weniger auf Detailfragen in einzelnen Emittentenbereichen eingegangen, sondern vielmehr ein Überblick über die VOC-Emissionen in Baden-Württemberg gegeben, und dabei die Emissionsmenge sowie die Zusammensetzung der Emissionen verschiedener Emittentenbereiche näher erläutert werden.

Vorrangig diskutiert werden die folgenden Emittentenbereiche:

- Feuerungsanlagen,
- mobile Quellen, d.h. insbesondere der Straßenverkehr,
- Anwendung von Lösemitteln.

Darüber hinaus soll in einer Darstellung der VOC-Gesamtemissionen u.a. noch auf den Umschlag von Kraftstoffen, den Raffineriebereich, auf Quellen im landwirtschaftlichen Bereich sowie auf natürliche Emissionen eingegangen werden.

#### Zusammensetzung von VOC-Emissionen

Wie bereits angedeutet, werden unter dem Sammelbegriff VOC eine Vielzahl von Substanzen zusammengefaßt, die zum Teil sehr unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen. Die alleinige Angabe von VOC-Gesamtemissionen ist aus diesem Grund nur von beschränkter Aussagekraft.

Um die Emissionsabschätzungen übersichtlich darstellen zu können, wird eine Differenzierung nach folgenden Substanzen bzw. Substanzgruppen vorgenommen:

- |   |                 |                                 |
|---|-----------------|---------------------------------|
| - | CH <sub>4</sub> | Methan                          |
| - | C-C             | gesättigte Kohlenwasserstoffe   |
| - | C=C             | ungesättigte Kohlenwasserstoffe |
| - | ARO             | Aromaten                        |
| - | ALK             | Alkohole                        |
| - | ALD             | Aldehyde                        |
| - | KET             | Ketone                          |
| - | EST             | Ester                           |
| - | HKW             | Halogenkohlenwasserstoffe       |
| - | SON             | sonstige VOC                    |

Die links stehenden Abkürzungen werden in einigen der nachfolgenden Abbildungen verwendet.

### VOC-Emissionen aus Feuerungsanlagen

Gemäß den vorgenommenen Abschätzungen belaufen sich die VOC-Emissionen aus stationären Feuerungsanlagen in Baden-Württemberg, bezogen auf das Jahr 1985, auf insgesamt etwa 14 000 t. Dies wird durch den links stehenden Balken in Abb. 1 verdeutlicht. Mit rund 1300 t/a tragen öffentliche Kraft- und Fernheizwerke sowie Abfallverbrennungsanlagen ( abgekürzt KW ) zu annähernd 10 % zu den Gesamtemissionen aus Feuerungsanlagen bei. Industrielle Feuerungsanlagen ( abgekürzt Ind ) weisen mit ungefähr 2200 t/a einen Anteil von ca. 15 % auf. Der Hauptteil der VOC-Emissionen wird mit etwas mehr als 10 000 t/a eindeutig von den Feuerungsanlagen der Kleinverbraucher und der Haushalte ( abgekürzt KV/HH ) verursacht.

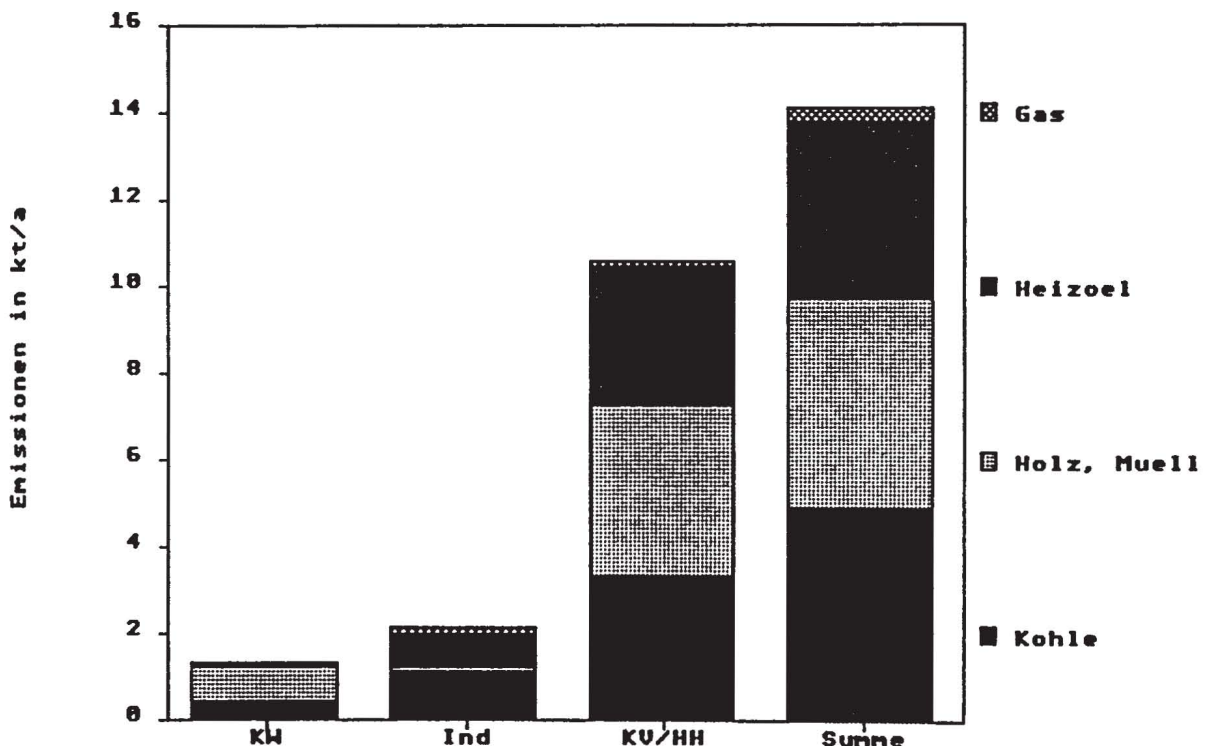
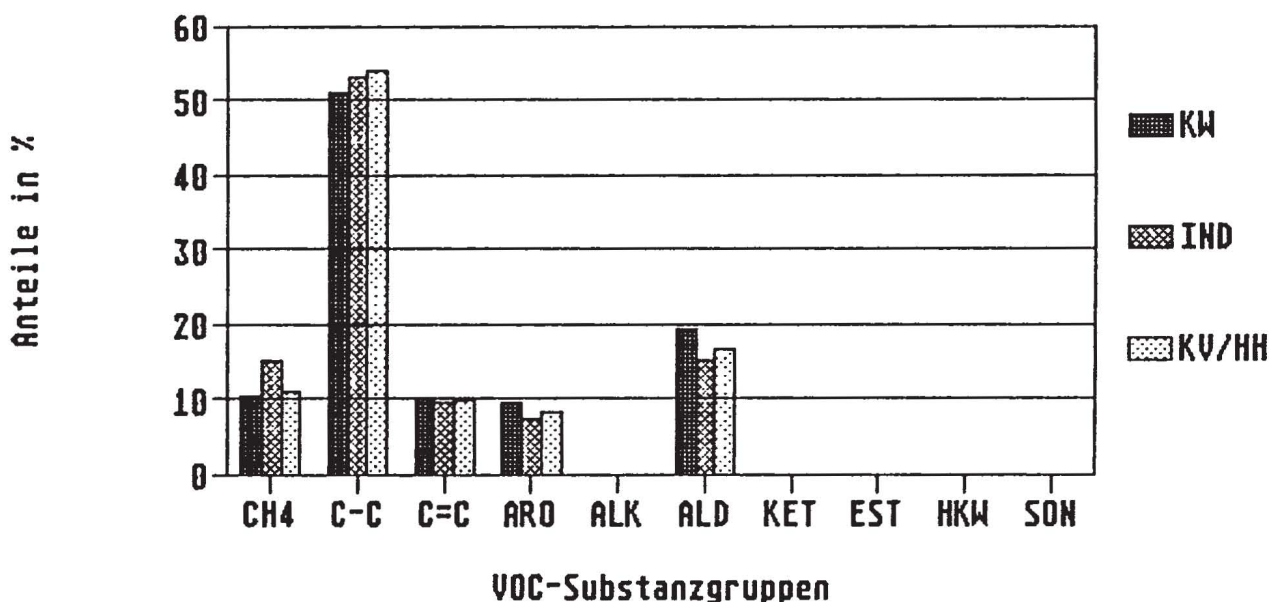


Abb. 1: Abschätzung der VOC-Emissionen aus Feuerungen in Baden-Württemberg im Jahr 1985

Wie aus Abb. 1 weiter zu entnehmen ist, kommt vor allem im Kleinverbraucher- und Haushaltsbereich den Feststofffeuerungen

eine besondere Bedeutung zu. Obwohl im Vergleich zu den anderen Energieträgern nur relativ geringe Mengen an Kohle und Holz eingesetzt werden, entstammen etwa zwei Drittel der VOC-Emissionen aus der Verbrennung fester Brennstoffe.

Eine grobe Abschätzung der Zusammensetzung der VOC-Emissionen aus Feuerungen ist in Abb. 2 wiedergegeben.



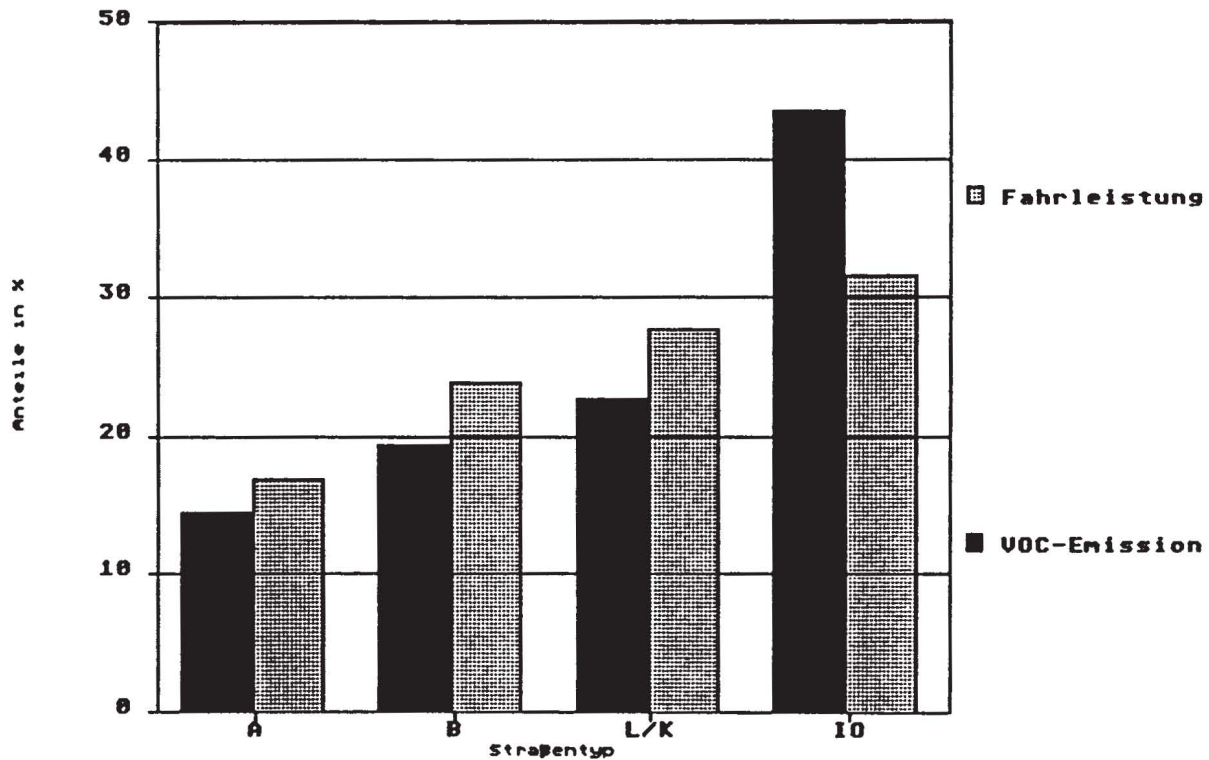
**Abb. 2:** Abschätzung der Zusammensetzung der VOC-Emissionen aus Feuerungen in Baden-Württemberg im Jahr 1985

Aufgetragen sind die Anteile der zuvor bereits erwähnten Substanzgruppen an den VOC-Emissionen der Sektoren öffentliche Kraft- und Fernheizwerke, Industriefeuerungen sowie Feuerungen von Kleinverbrauchern und Haushalten. Je nach Brennstoffmix ergeben sich in den einzelnen Sektoren unterschiedliche Zusammensetzungen. An flüchtigen Bestandteilen werden vor allen Dingen reine Kohlenwasserstoffe und Aldehyde freigesetzt.

### VOC-Emissionen im Straßenverkehr

Unter den mobilen Quellen werden ausschließlich die Emissionen des Straßenverkehrs diskutiert, da die übrigen Verkehrsmittel insgesamt gesehen nur von untergeordneter Bedeutung sind. Die Gesamtemissionen des Straßenverkehrs in Baden-Württemberg betragen im Jahr 1985 ca. 145 000 t, wobei rund 108 000 t aus Abgasemissionen entstammen, und etwa 38 000 t bei der Verdunstung von Benzin aus den Kraftstofftanks und kraftstoffführenden Leitungen der Fahrzeuge freigesetzt werden.

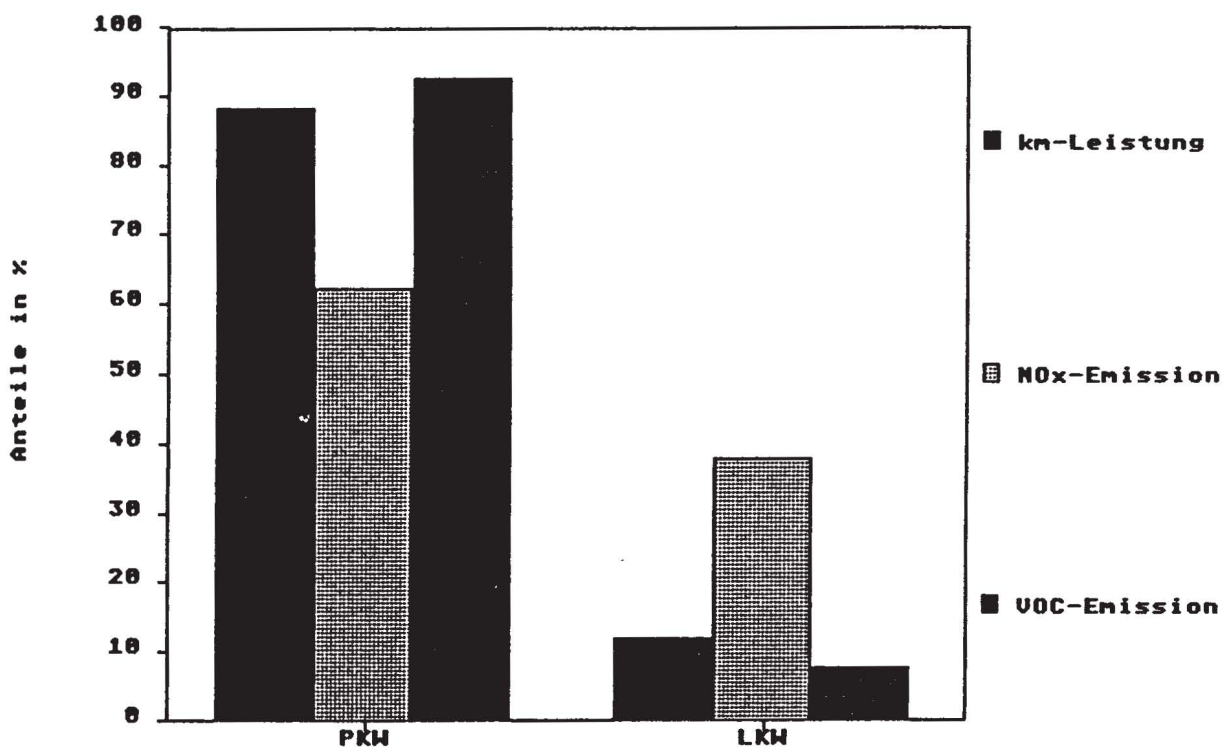
In Abb. 3 ist die Verteilung der Fahrleistung von Pkw und Lkw sowie der VOC-Abgasemissionen auf die verschiedenen Straßentypen, d.h. Autobahnen (A), Bundesstraßen (B), Landes- und Kreisstraßen (L/K) sowie Innerortsstraßen (IO) aufgetragen.



**Abb. 3:** Verteilung von Fahrleistung und VOC-Emissionen auf die verschiedenen Straßentypen in Baden-Württemberg im Jahr 1985

Hervorzuheben ist insbesondere der Innerortsbereich. Obwohl nur etwa ein Drittel der jährlich gefahrenen Kilometer in Baden-Württemberg dem Innerortsverkehr zuzurechnen ist, werden hier nahezu 45 % der VOC-Emissionen freigesetzt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei niedrigen Geschwindigkeiten hohe streckenbezogene VOC-Emissionen auftreten.

Ein interessanter Vergleich zwischen den VOC- und NOx-Emissionen von Pkw und Lkw ist in Abb. 4 dargestellt. Auf die Personenkraftwagen entfällt ein Fahrleistungsanteil von rund 90 %. In der gleichen Größenordnung bewegt sich auch der Anteil der Pkw an den VOC-Abgasemissionen. Der Pkw-Anteil an den NOx-Emissionen des Straßenverkehrs liegt demgegenüber bei nur rund 60 %.



**Abb. 4:** Fahrleistung und Emissionen in Baden-Württemberg im Jahr 1985, differenziert nach Pkw und Lkw

Aus dieser Abschätzung geht hervor, daß mit der Ausrüstung von Pkw mit Katalysatoren die NOx-Emissionen des Straßenverkehrs über



ein bestimmtes Maß hinaus nicht reduziert, die VOC-Emissionen dagegen sehr deutlich gesenkt werden können.

Die Zusammensetzung der VOC-Abgasemissionen von Pkw bzw. Lkw ist in Abb. 5 dargestellt.

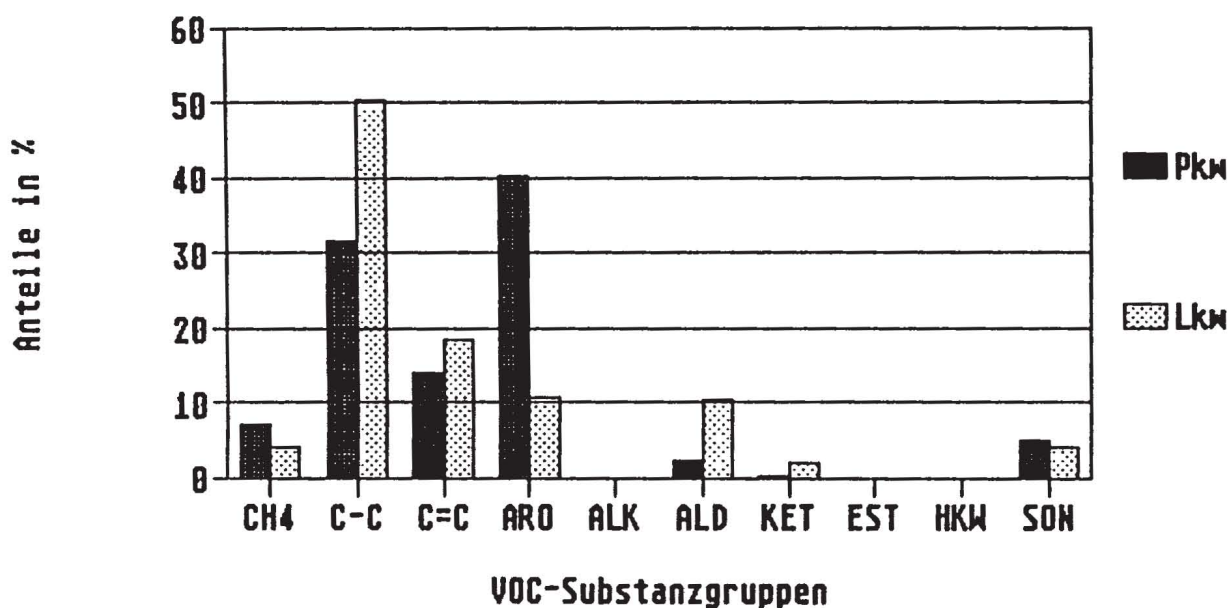


Abb. 5: Zusammensetzung der VOC-Emissionen aus Kfz-Abgasen in Baden-Württemberg im Jahr 1985

Bei beiden Fahrzeugkategorien dominieren die Emissionen reiner Kohlenwasserstoffe. Während bei den Pkw jedoch ein hoher Aromatenanteil zu verzeichnen ist, überwiegen bei den Lkw die Emissionen gesättigter Kohlenwasserstoffe. Es ist zu betonen, daß die Emissionen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (abgekürzt PAH), die insbesondere im Zusammenhang mit den Abgasen von Dieselmotoren diskutiert werden, nicht berücksichtigt sind, da es sich hier in der Regel um schwerflüchtige bzw. partikelgebundene Substanzen handelt.

Wie zuvor bereits erwähnt, werden nach den durchgeführten Abschätzungen in Baden-Württemberg pro Jahr ca. 38 000 t an flüchtigen organischen Verbindungen infolge der Verdunstung von

Benzin aus Kraftstofftanks und kraftstoffführenden Leitungen der Fahrzeuge freigesetzt.

Abb. 6 verdeutlicht die Zusammensetzung der Benzindämpfe. Der Anteil an leichtflüchtigen gesättigten Kohlenwasserstoffen liegt bei annähernd 90 %. Die Anteile ungesättigter bzw. aromatischer Kohlenwasserstoffe sind demgegenüber gering.

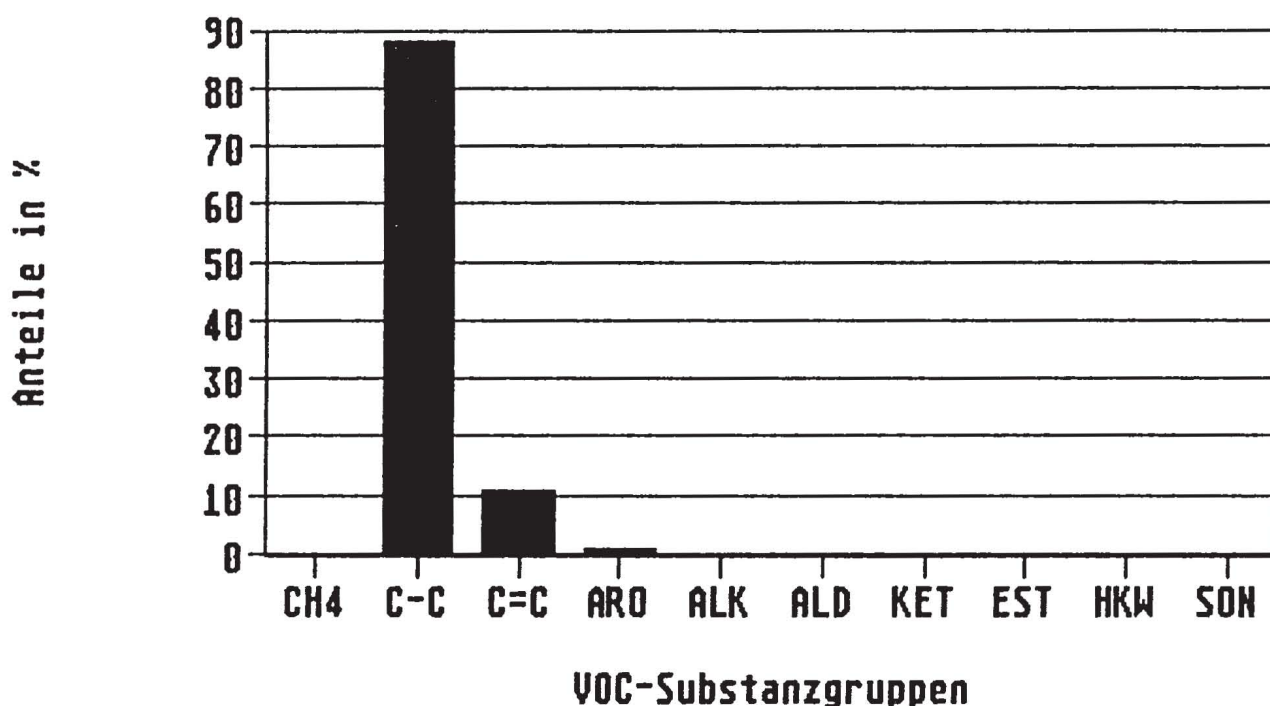


Abb. 6: Zusammensetzung von Benzindämpfen

### VOC-Emissionen aus der Anwendung von Lösemitteln

Tab. 1 gibt einen Überblick über die Bedeutung verschiedener Produkte bzw. Einsatzstoffe hinsichtlich der Lösemittel-Gesamtemissionen in Baden-Württemberg. Diese belaufen sich, wiederum bezogen auf das Jahr 1985, auf insgesamt etwa 150 000 t. Da diese Produktgruppen zum Teil einen sehr unterschiedlichen Gehalt an organischen Lösemitteln aufweisen, und auch in sehr unterschiedlichen Mengen gehandhabt werden, ergibt sich ein recht inhomogenes Bild.

Produkt	VOC-Emissionen	
	kt/a	%
-----	-----	-----
Anstrichmittel	71	47
Entfettungsmittel	34	23
Klebstoffe	8	5
Druckfarben	7	5
Treibmittel zur Kunststoffverschäumung	5	3
Chemikalien zur Textilreinigung	2	1
Konsumgüter	24	16
-----	-----	-----
Summe	152	100

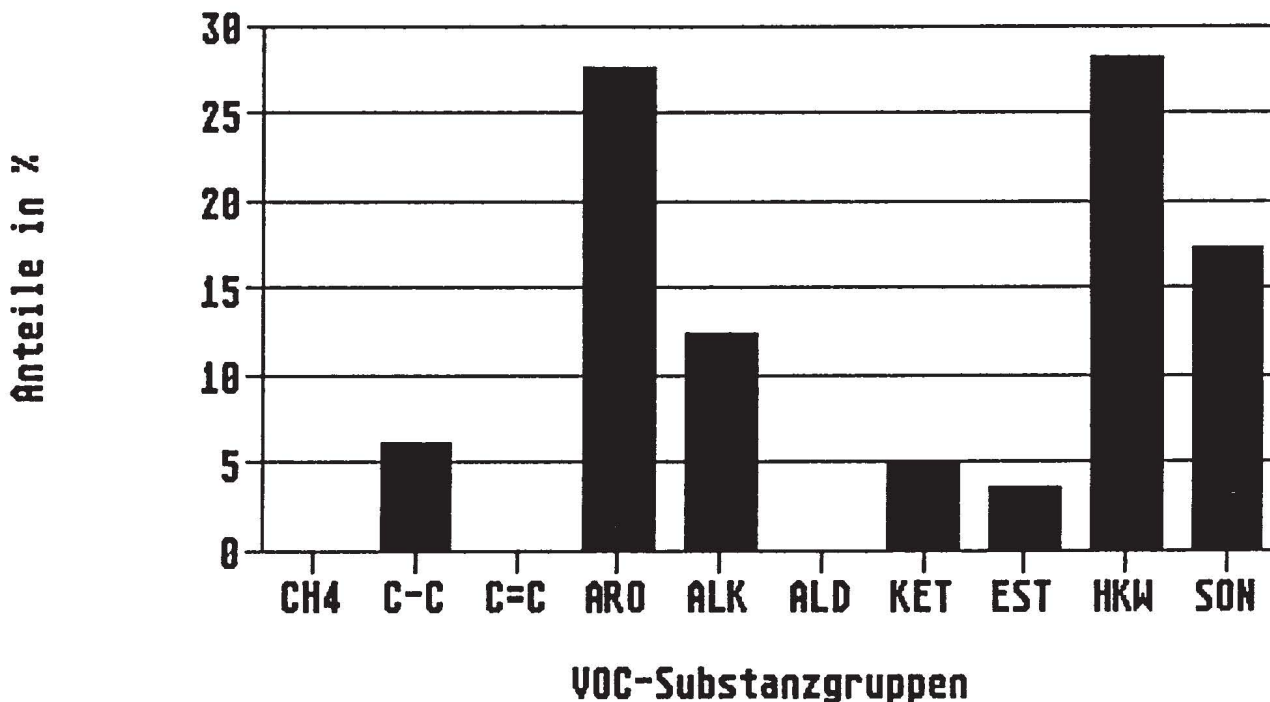
Tab. 1: Abgeschätzte Lösemittlemissionen in Baden-Württemberg im Jahr 1985

Von besonderer Bedeutung ist der Bereich der Oberflächenbeschichtung, zu dem einerseits die Anwendung von Anstrichmitteln zählt, und dem andererseits, zumindest teilweise, die Verwendung von Entfettungs- und ähnlichen Reinigungsmitteln zuzuordnen ist. Als weitere emissionsrelevante Produkte sind lösemittelhaltige Klebstoffe, Druckfarben, Textilreinigungsmittel sowie eine Reihe weiterer Konsumgüter zu nennen.

Die aufgelisteten Produkte finden bis auf wenige Ausnahmen sowohl im Verarbeitenden Gewerbe als auch im Handwerk und im privaten Bereich breite Anwendung.

Die abgeschätzte Zusammensetzung der Lösemittlemissionen in Baden-Württemberg ist in Abb. 7 dargestellt. Hervorzuheben sind die Halogenkohlenwasserstoffe, deren Anteil hier mit annähernd 30 % ausgewiesen ist. Es muß dabei hinzugefügt werden, daß sich hinter den ebenfalls dargestellten "sonstigen VOC" auch die abgeschätzten Emissionen von Konsumgütern verbergen, die nach Tab. 1 etwa 24 000 t/a betragen, und über deren Zusammensetzung gegenwärtig noch keine umfassenden Erkenntnisse vorliegen. Es besteht jedoch Grund zu der Annahme, daß ein großer Teil dieser

Emissionen ebenfalls aus Halogenkohlenwasserstoffen besteht, sodaß deren Anteil an den Lösemittlemissionen unter Umständen bis zu 40 % beträgt.



**Abb. 7:** Abgeschätzte Zusammensetzung der Lösemittlemissionen in Baden-Württemberg im Jahr 1985

Erwähnt werden sollte außerdem der Anteil von Aromaten an den Lösemittel-Emissionen. Mit mehr als 25 % liegt dieser ebenfalls deutlich über den Anteilen der anderen Substanzgruppen.

#### VOC-Gesamtemissionen in Baden-Württemberg

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die VOC-Emissionen der Feuerungen, des Straßenverkehrs sowie die Freisetzung von Lösemitteldämpfen diskutiert. In Tab. 2 werden diese Emissionen nochmals zusammengefaßt, und darüber hinaus die VOC-Emissionen weiterer Quellen in Baden-Württemberg angeführt.

Quelle	VOC-Emissionen	
	kt/a	%
Feuerungen	14	3
Straßenverkehr		
- Abgase	108	22
- Benzinverdampfung	38	8
Raffinerien	6	1
Benzinlagerung und -umschlag	12	3
Lösemittelanwendung	152	32
Mülldeponien	10	2
Viehzucht	70	15
Ackerbau	4	1
Wälder	66	14
Summe	479	100

Tab. 2: Abgeschätzte VOC-Emissionen in Baden-Württemberg im Jahr 1985

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, sind neben den Feuerungen und dem Straßenverkehr noch weitere Emittentenbereiche zu berücksichtigen, die mit der Energienutzung eng verknüpft sind.

Dies ist zum einen die Lagerung und der Umschlag von Benzin, wobei hierunter die gesamte Verteilungskette, angefangen von der Beladung von Transportmitteln in den Raffinerien, der teilweisen Einlagerung in Zwischendepots, der Belieferung von Tankstellen, bis hin zur Betankung der Kraftfahrzeuge, zu verstehen ist. Im Jahr 1985 betragen die VOC-Emissionen ca. 12 000 t, wobei der Anteil gesättigter Kohlenwasserstoffe überwiegt.

Zum anderen sind Mineralölraffinerien zu erwähnen. Die VOC-Emissionen, die bei der Lagerung von Rohöl und Mineralölprodukten sowie bei den verschiedenen Auf- und Verarbeitungsschritten

entstehen, werden mit ungefähr 6000 t/a abgeschätzt, wobei auch hier die gesättigten Kohlenwasserstoffe dominieren.

Neben den bereits diskutierten Lösemittlemissionen ist noch auf einige Quellen hinzuweisen, die in erheblichen Umfang Methan freisetzen. Dies sind einerseits Mülldeponien, und andererseits landwirtschaftliche Bereiche wie Viehzucht und Ackerbau. Die hier insgesamt verursachten Methanemissionen belaufen sich auf mehr als 80 000 t/a.

Zuletzt seien die natürlichen Emissionen aus Laub- und Nadelwäldern angeführt. Pro Jahr werden ca. 66 000 t an vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Isopren und verschiedene Terpene freigesetzt.

Die VOC-Gesamtemissionen aus allen genannten Quellen betragen in Baden-Württemberg, bezogen auf 1985, somit nahezu 500 000 t. Die abgeschätzte Zusammensetzung der Gesamtemissionen ist in Abb. 8 dargestellt.

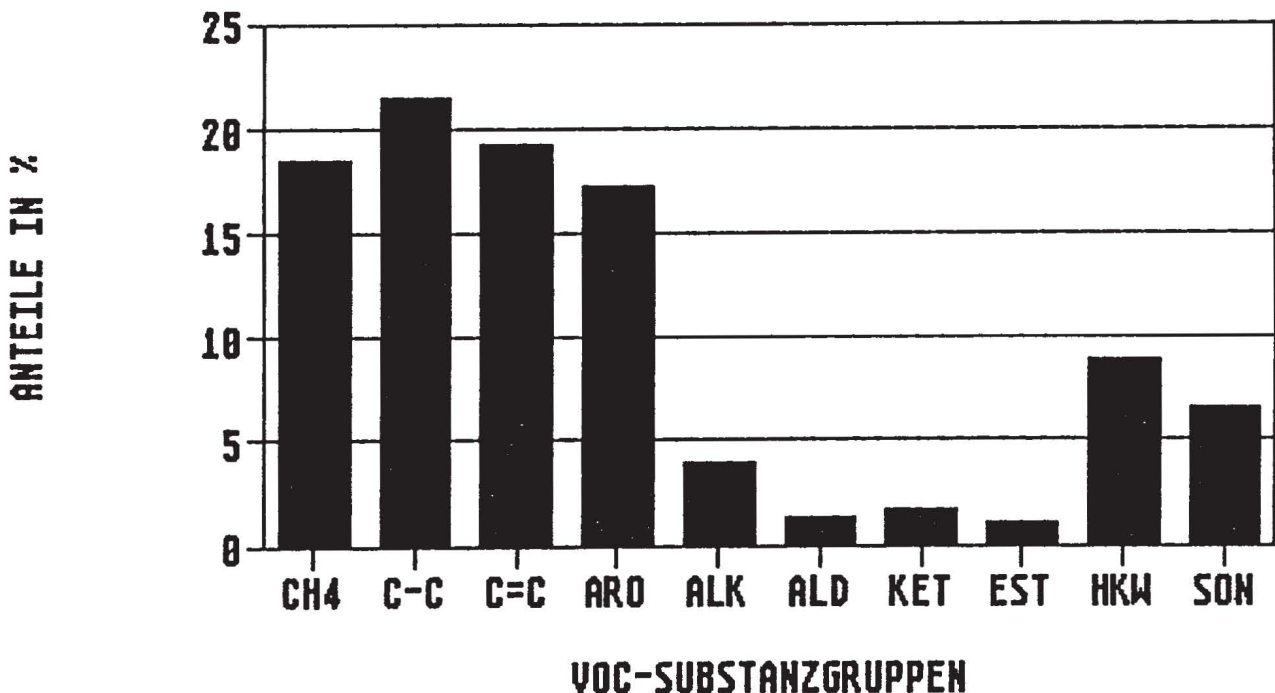


Abb. 8: Abgeschätzte Zusammensetzung der VOC-Gesamtemissionen in Baden-Württemberg im Jahr 1985

Maßgeblichen Anteil an den Gesamtemissionen weisen die reinen Kohlenwasserstoffe auf, wobei die Verteilung auf Methan, Alkane, Olefine und Aromaten relativ gleichmäßig ist. Als weitere wichtige Substanzgruppe sind die Halogenkohlenwasserstoffe hervorzuheben. Mit einem Anteil von insgesamt etwa 10 % sind die sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe vertreten.

Abschließend sei auf einige Punkte hingewiesen, die bei der Weiterführung der hier vorgestellten Emissionsermittlungen von Bedeutung sind.

Zum einen ist die Liste der diskutierten Quellen sicher noch nicht vollständig, sodaß die Einbeziehung weiterer potentieller Quellen, wie z.B. im Bereich der Organisch-Chemischen Industrie oder der Kunststoff-Industrie, anzustreben ist.

Zum anderen bedürfen die hier vorgestellten Ergebnisse einer weiteren Verbesserung bzw. Absicherung. Im allgemeinen wird davon ausgegangen, daß bei der Ermittlung von VOC-Emissionen und deren Zusammensetzung eine höhere Fehlerbandbreite auftritt, als dies z.B. bei der Ermittlung von Schwefeldioxid-Emissionen der Fall ist. Diesem Punkt ist also entsprechende Aufmerksamkeit zu widmen.

Besonders herauszustreichen ist die Notwendigkeit zur Bestimmung räumlich und zeitlich differenzierter VOC-Emissionsdaten. Die große Zahl an verschiedenen Quellen und Quelltypen, die sehr unterschiedliche räumliche Verteilungsstrukturen aufweisen können, deren Emissionen je nach Jahreszeit, Wochentag oder Tageszeit von sehr unterschiedlicher Bedeutung sein können, wobei ein großes Spektrum an Einzelsubstanzen freigesetzt wird, begründen diese Notwendigkeit. Eine detaillierte Analyse der Belastung durch VOC-Luftschadstoffe und Folgeprodukte sowie der aus diesen Verbindungen hervorgehenden möglichen Schadwirkungen ist nur möglich, wenn zeitlich und räumlich hochaufgelöste, substanzspezifische Emissionsdaten vorliegen.

Literatur siehe Forschungsprojekte und Veröffentlichungen des Instituts für Kernenergetik und Energiesysteme.

## Emissionen bei der Kunststoffherstellung, -verarbeitung und -anwendung

J. Hesselbach, Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde

### 1. Einleitung

Die Weltjahresproduktion für Kunststoffe betrug 1985 etwa 60 Mio Tonnen. Die BRD hat daran einen Anteil von ca. 10 Mio Tonnen. Der Pro-Kopfverbrauch lag somit weltweit bei 7 kg/a und in der BRD als Industrienation bei 90 kg/a /1/.

Nahezu alle Kunststoffe müssen nach der Herstellung konfektioniert werden um überhaupt gebrauchstauglich bzw. verarbeitbar zu sein. Dies geschieht durch das Zumischen und Einarbeiten von Additiven. Man unterscheidet dabei in Prozeßadditive, welche die Verarbeitung vereinfachen bzw. ermöglichen sollen und den Funktionsadditiven mit deren Hilfe gewünschte Eigenschaften eingestellt werden können. Eine Übersicht über die wichtigsten Additive zeigt die nachstehende Tabelle.

Additivgruppe	Jahrestonnage
Antioxidantien	70.000
PVC-Stabilisatoren	200.000
Lichtschutzmittel	10.000
Flammschutzmittel	120.000
Weichmacher	5.000.000
Gleitmittel	200.000
Farbmittel	4.000.000
Treibmittel (FCKW)	300.000
Summe	9.900.000

Tabelle 1: Jahresproduktionen der wichtigsten Additivgruppen /2/

Füllstoffe wie Kreide und Glas- bzw. Kohlefasern bleiben hier unberücksichtigt. Ebenso nicht aufgeführt sind Lösemittel, welche als Verarbeitungshilfsstoffe für Produktion, Entfettung und Reinigung eingesetzt werden. Im Mittel sind demnach die Kunststoffe mit 17% Additiven versetzt. In Einzelfällen beträgt der Anteil über 50% (Weich-PVC).

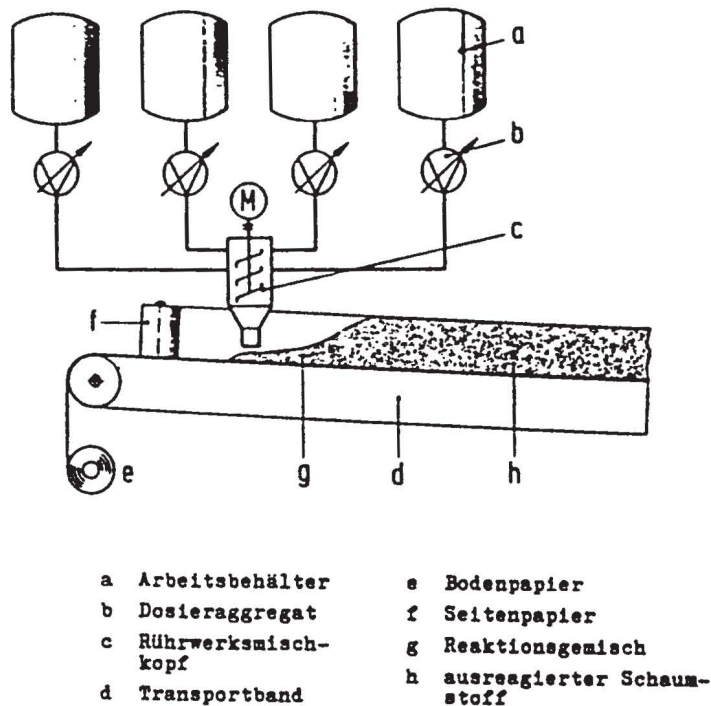


Viele der oben genannten Additive sind bei Raumtemperatur flüssige Substanzen, die entsprechend dem temperaturabhängigen Lösungsgleichgewicht mehr oder weniger schnell aus dem Kunststoff ausgasen. Dies ist meist unerwünscht, da sich dadurch die Eigenschaften der Kunststoffe mit der Zeit negativ verändern. Ein typisches Beispiel hierfür sind die Weichmacherbeläge auf der Innenseite der Frontscheibe im KFZ.

Anhand von zwei aktuellen Beispielen soll im folgenden ein Einblick in das insgesamt sehr komplexe Problemfeld "Schadstoffemissionen durch Kunststoffe" gegeben werden.

## 2. Emission von Fluorchlorkohlenwasserstoffen bei der Produktion von Polyurethanschaum

Polyurethan ist ein Polyadditionsprodukt aus einem Polyol (Polyether bzw. Polyester) und einem Isocyanat. Den prinzipiellen Herstellungsprozeß am Beispiel von PUR-Blockschaum zeigt Bild 1.



**Bild1:** Schematische Darstellung einer Anlage zur Herstellung von PUR-Blockschaum /3/

Die Ausgangsstoffe werden über Dosierpumpen (b) aus den Vorratsbehältern (a) entnommen und dem Rührwerksmischkopf zugeführt. Dieser trägt nach einer intensiven Vermischung der Substanzen das Reaktionsgemisch (g) auf ein Transportband (d) aus. Ein Seitenpapier (f) sorgt für die notwendige Formstabilität während des Aufschäumens des Gemisches.

Die Polyurethanschäume lassen sich hinsichtlich ihres Aufbaus und ihrer Eigenschaften im wesentlichen in

Weichschaum

Hartschaum

und Integralschaum

aufteilen.

Um bestimmte anwendungsspezifische Eigenschaften zu erreichen bzw. zu verbessern, werden bei der Produktion derzeit große Mengen an FCKW verwendet (Tabelle 2).

Schaumtyp	Grund für FCKW-Einsatz
Weichschaum	Produktion geringerer Raumgewichte aus Kostengründen
Hartschaum	Verbesserung der Wärmedämmung, Herabsetzung der Viskosität
Integralschaum	Einstellung gewünschter mech. Eigenschaften Oberflächengüte (Lackierbarkeit) Herabsetzung der Viskosität

Tabelle 2: Grund für FCKW-Einsatz bei unterschiedlichen Polyurethanschäumtypen

Die Vereinigung einer Vielzahl von positiven Eigenschaften machen den Einsatz der FCKW als Multifunktionsadditiv so attraktiv. Sie sind

- ungiftig
- nicht brennbar (bzw. flammhemmend)
- chemisch inert
- gut löslich in Polyolen

und haben

- einen geeigneten Siedepunkt
- eine geringe Wärmeleitfähigkeit
- sowie eine geringe Permeationsrate bezüglich Polyurethan.

Das ozonzerstörende Potential der FCKW erfordert jedoch eine möglichst rasche Substitution dieser Stoffgruppe. Die Lösungsansätze und der Stand der Forschung anhand der unterschiedlichen PUR-Schaumtypen werden im folgenden aufgezeigt.

## 2.1 PUR-Weichschaum

PUR-Weichschaum wird überwiegend im Bereich der Polstermöbelfertigung, in der Automobilindustrie und in der Textilbranche eingesetzt.

Der Einsatz von R11 bei der Herstellung von Weichschaum erfolgt überwiegend aus wirtschaftlichen Interessen. PUR-Weichschaum läßt sich problemlos mit Kohlendioxid als chemischem Treibmittel produzieren. Durch den Zusatz von Wasser entsteht aus dessen Reaktion mit dem Isocyanat das Kohlendioxid als Reaktionsprodukt. Durch die Variation der zugesetzten Wassermenge läßt sich das Raumgewicht steuern.

Eine Verringerung des Raumgewichtes durch erhöhten Wasserzusatz führt bei gleichem Volumen zu einer Einsparung der teuren Komponenten Polyol und Isocyanat. Hier werden den wirtschaftlichen Interessen jedoch durch die Chemie Grenzen gesetzt, da die Reaktion von Isocyanat mit Wasser stark exotherm ist /3/. Eine Verringerung des Raumgewichtes unter  $22 \text{ kg/m}^3$  ist auf diesem Weg nicht möglich, da dann der Schaum aufgrund der großen Wärmeentwicklung thermisch geschädigt wird bzw. sich selbst entzündet. Hier beginnt das Einsatzfeld von R11. Das im Polyol gelöste R11 verdampft bei der Vernetzungsreaktion aufgrund seines niedrigen Siedepunktes von  $23,8^\circ\text{C}$  und führt so über die Verdampfungsenthalpie große Mengen Wärme ab. Gleichzeitig hat das R11 durch die Verdampfung einen zusätzlichen Treibeffekt. Hierdurch lassen sich Raumgewichte unter  $15 \text{ kg/m}^3$  produzieren. Durch den relativ geringen Preis des R11 werden so die Produktionskosten weiter gesenkt. Der hart umkämpfte Markt in der Branche führte zwangsläufig zu derartigen Rezepturenentwicklungen.

PUR-Weichschaum hat eine weitgehend offenzellige Struktur. Daher verflüchtigen sich nahezu 100 % des eingesetzten R11 schon bei der Produktion. Je nach Anlagengröße und Rezeptur sind dies bis zu 1.500 kg/h. Die TA-Luft /4/ schafft hier spätestens ab 1.3.1991 Handlungsbedarf für die Produzenten. Das Recycling des R11 über Aktivkohleadsorption ist zwar technisch machbar /5/, erscheint aber im Hinblick auf ein drohendes Totalverbot der FCKW wenig sinnvoll.

Die Hersteller von PUR-Weichschaum in der BRD haben sich daher entschlossen, ab 1991 keine Schäume mit Raumgewichten unter  $22 \text{ kg/m}^3$  mehr zu fertigen. Dadurch entfällt wie oben ausgeführt die Notwendigkeit zum Einsatz von R11. Diese Erklärung war jedoch mit einem Appell an die Bundesregierung verbunden, auf eine EG-weite Regelung zu drängen, da sonst die deutschen Produzenten einen erheblichen Wettbewerbsnachteil haben.

## 2.2 PUR-Hartschaum

Die wichtigsten Einsatzgebiete von PUR-Hartschaum sind die Kälteindustrie (Kühlmöbel) und der Hochbau (Dämmstoffe). Der Einsatz von R11 bei der Herstellung ist nahezu ausschließlich durch dessen geringe Wärmeleitfähigkeit begründet (Tabelle 3).

Stoff	Wärmeleitfähigkeit (W/Km)
Luft	0.0243
CO <sub>2</sub>	0.0148
R11	0.0085

Tabelle 3: Wärmeleitfähigkeit von R11 im Vergleich zu Luft und CO<sub>2</sub>  
/6/

Durch die fast dreimal geringere Wärmeleitfähigkeit des R11 im Vergleich zu Luft lassen sich die Dämmstoffdicken bei gleicher Isolationswirkung in etwa halbieren. Die Verwendung von Kohlendioxid als Zellgas erscheint zwar durch seine im Vergleich zu Luft relativ geringe Wärmeleitfähigkeit als kompromißfähige Alternative zu R11, jedoch entweicht es aufgrund der hohen Permeabilität des Polyurethan innerhalb weniger Tage. R11 verbleibt demgegenüber über mehrere Jahrzehnte im Schaum als Zellgas.

Ein radikaler Verzicht auf die guten Wärmedämmeigenschaften von R11-getriebenem Schaum wäre kurzfristig, da dies einen erhöhten Energieverbrauch zur Folge hätte, welcher wiederum Schadstoffemissionen mit sich zieht /7/.

Industrie und Forschung verfolgen derzeit die folgenden Lösungswege zur Substitution von FCKW im Bereich der PUR-Hartschaumproduktion:

### **Kurzfristig:**

50%-ige Reduktion des Anteils an R11 durch Zusatz von Wasser

### **Mittelfristig:**

Verwendung von sogenannten weichen HFA's mit wesentlich geringerem ozonschädigendem Potential (ODP) als R11 (z.B. R22).

### **Langfristig:**

Einsatz von Hydrofluoralkanen mit noch geringerem ODP als R22 und möglichst geringem Treibhauspotential (R123 und R141b); im Idealfall chlorfrei (R134a mit ODP 0).

Verwendung von CO<sub>2</sub> als Zellgas mit permeationsdicht modifiziertem Polyurethan. Gleichzeitig Verringerung der Zellgröße zur Verbesserung der Wärmedämmeigenschaften um die höhere Wärmeleitfähigkeit gegenüber R11 zu kompensieren.

Ein großes Problem bei der Erprobung von alternativen Treibmitteln bereitet die unbekannte Toxikologie der Ersatzstoffe. Der großtechnische Einsatz ist erst nach umfangreichen Untersuchungen zu verantworten, die mehrere Jahre in Anspruch nehmen.

### 2.3 Integralschaum

Geometrisch einfache Formteile lassen sich schon heute problemlos FCKW-frei herstellen. Dies geschieht meist auf der Treibmittelbasis Wasser-CO<sub>2</sub>. In Einzelfällen kommt auch Pentan zur Anwendung. Dies bringt aufgrund der niedrigen Explosionsgrenzen jedoch erhebliche Probleme im Bereich des Arbeitsschutzes mit sich.

Schwierig gestaltet sich die R11-Substitution bei komplexen Teilen und/oder hohen Anforderungen an die Oberflächengüte. Das R11 hat neben der Funktion als Treibmittel auch noch die Aufgabe die Viskosität des Reaktionsgemisches herabzusetzen. Dadurch wird gewährleistet, daß sich die Formen vollständig füllen. Die Verwendung von Wasser stellt erheblich höhere Anforderungen an den Formenbau und benötigt wesentlich feiner auf das Problem abgestimmte Rezepturen. Ein schwerwiegender Nachteil bei der Substitution des R11 ist die schlechte Entformbarkeit der gefertigten Teile. Derzeit muß paradoxerweise durch die Rezepturumstellung meist der Einsatz von FCKW-haltigem Trennmittel gesteigert werden um eine zufriedenstellende Entformbarkeit zu gewährleisten.

Die Entwicklung von FCKW-freien Rezepturen im Bereich der PUR-Integralschäume ist daher nur sinnvoll, wenn gleichzeitig FCKW-freie Trennmittel entwickelt werden.

### 3. Schadgasentstehung bei der Thermoplastverarbeitung

Ein bisher weniger publikes Emissionsproblem betrifft die Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe. Durch die relativ hohen Verarbeitungstemperaturen bei der Plastifizierung, die örtlich oberhalb der Zersetzungstemperatur liegen, emittieren je nach Werkstoff und Verarbeitungsbedingungen eine Vielzahl von Schadstoffen. Diese lassen sich wie folgt unterteilen :

- Monomere ( z.B. Vinylchlorid)
- Verarbeitungshilfsstoffe (z.B. Lösemittel wie Chlorbenzol)
- Additive ( Weichmacher, Brandschutzmittel etc.)
- Abbau- und Zersetzungsprodukte ( z.B. Chlorwasserstoff)

Vor allem bei den Monomeren und den Zersetzungsprodukten handelt es sich oftmals um kanzerogene oder krebserregende Substanzen, weshalb schon beim Auftreten geringer Konzentrationen Handlungsbedarf besteht.

Das nachfolgende Bild zeigt ein qualitatives Massenspektrogramm mit den wichtigsten Emissionskomponenten aus ABS bei einer thermischen Belastung von 150°C.

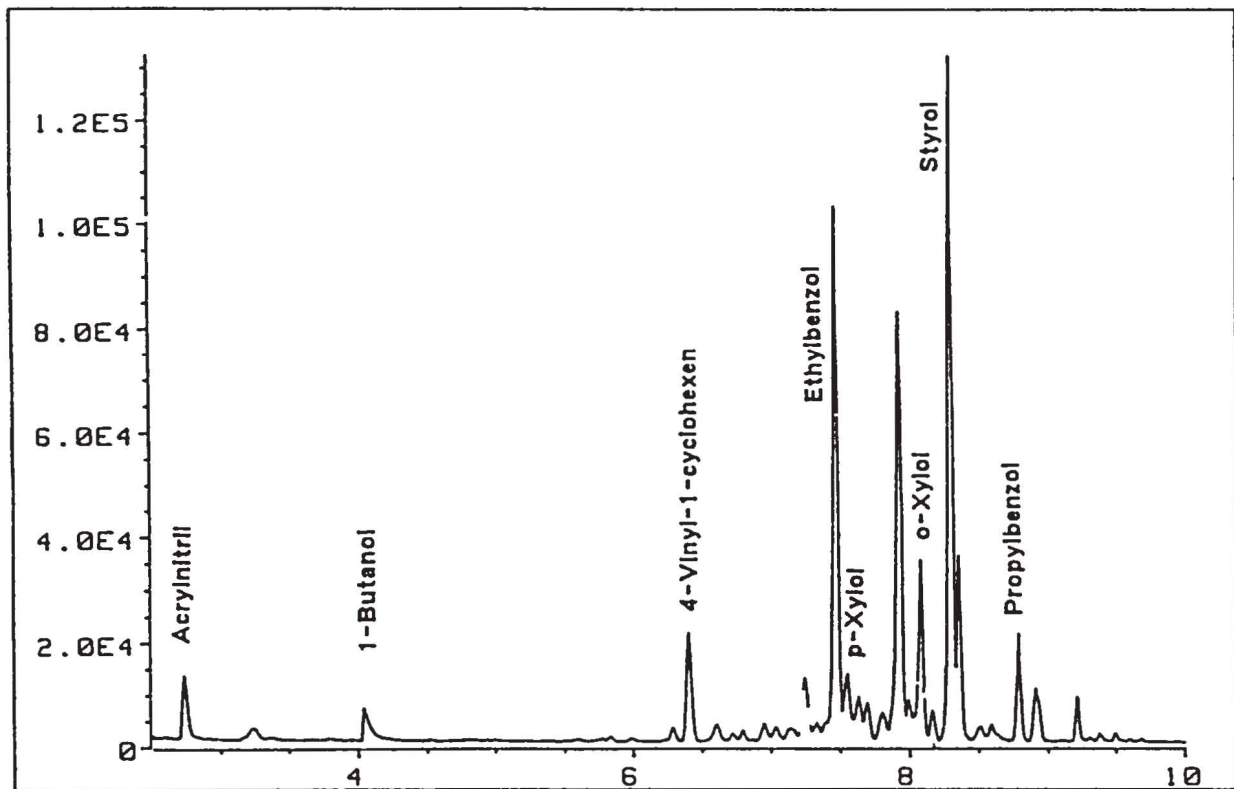


Bild 2: Emissionskomponenten aus ABS bei einer thermischen Belastung von 150°C im Headspace

Die Hauptkomponenten sind Styrol und Ethylbenzol. Kritisch zu bewerten ist insbesondere aber das Auftreten des kanzerogenen Acrylnitril.

Im Rahmen von quantitativen Luftanalysen an einer Spritzgußmaschine bei der Verarbeitung von ABS ergaben sich Konzentrationen von Styrol in der abgesaugten Prozeßluft, die mit 16 ppm nur knapp unterhalb des MAK-Wertes von 20 ppm liegen. Da die meisten Spritzgußmaschinen keine Absaugungen besitzen und somit alle Schadstoffe in die Produktionsräume emittiert werden, ist bei mehreren Maschinen und großen Durchsätzen mit deutlich überschrittenen Arbeitsplatzkonzentrationen zu rechnen.

Abhilfe kann hier durch den Einsatz von Absaugesystemen mit integrierten Filtersystemen wie z.B. Aktivkohleabsorption geschaffen werden, jedoch steht hierzu noch die Frage nach einer geregelten Entsorgung der erschöpften Filter offen.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Kunststoffe beinhalten aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und der Vielzahl von zugesetzten Additiven ein großes Emissionspotential an organischen Luftschadstoffen. Die Emissionsproblematik ist wegen der meist großen Anzahl an Emissionskomponenten sehr komplex. Erschwerend kommt hinzu, daß es sich oftmals um kanzerogene oder krebserregende Stoffe handelt.

Ebenso kritisch ist die derzeitige Führungsrolle beim Verbrauch von FCKW in der Kunststoffverschäumung zu sehen. Dies erfordert in der Zukunft eine schnelle und intensive Suche nach Ersatzstoffen. Im Bereich der Isolierschäume sind die größten Probleme zu erwarten, da die niedere Wärmeleitfähigkeit des R11 von zukünftigen Ersatzstoffen kaum zu erreichen sein wird. Ein erhöhter Energieverbrauch mit einer daraus resultierenden erhöhten Schadstoffemission aus den Kraftwerken erscheint derzeit unausweichlich.

Auf der Suche nach geeigneten Ersatztreibmitteln wird man voraussichtlich kein Allheilmittel für alle Problemfälle finden, wie es damals die FCKW waren. Vielmehr ist mit einer Vielzahl von individuell auf das jeweilige Problem abgestimmten Lösungen zu rechnen, die sich nur bedingt auf andere Fälle übertragen lassen. Dies erfordert in Zukunft einen stark erhöhten Aufwand an Entwicklungsarbeit, der sich zwangsläufig in höheren Produktionskosten niederschlagen muß.

Die Emissionsproblematik bei der Verarbeitung von Thermoplasten ist bisher noch wenig publik, bedarf aber aufgrund der oftmals kanzerogenen Emissionskomponenten in Zukunft einer intensiveren Überwachung.

## **Schrifttum**

- /1/ Eyerer, P.**  
Einführung in die Kunststoffkunde, Vorlesungsmanuskript  
Universität Stuttgart, 1988
- /2/ Gächter, R., Müller, H.**  
Taschenbuch der Kunststoffadditive, 2. Ausgabe  
Carl Hanser - Verlag, München - Wien, 1983
- /3/ Becker, G.; Braun, D.; Oertel, G.**  
Kunststoffhandbuch Polyurethane, Band 7  
Carl Hanser - Verlag, München - Wien, 1983
- /4/ Schiedl, W.-E., Schorling, M.**  
TA-Luft - Vorschriften und Erläuterungen zum Immissionsschutz  
Ecomed-Verlagsgesellschaft, Landsberg - München, 1986
- /5/ Hesselbach, J., u.a.**  
Recycling von Fluorchlorkohlenwasserstoffen beim Herstellen  
von PUR-Weichschaum  
Kunststoffe 79, S.315-319  
Carl Hanser - Verlag, München, 1989
- /6/ Mann, M., Phillips, B.**  
Überblick über den gegenwärtigen Stand, den Einsatz von Fluor-  
chlorkohlenwasserstoffen als Blähmittel in Hartschaumstoffen  
zu verringern  
Kunststoffe 79, S.328-333  
Carl Hanser - Verlag, München, 1989
- /7/ Bayer AG Geschäftsbereich Polyurethane**  
Polyurethane - Blähmittel und die Ozonschicht  
Informationsschrift , 1989