

Abscheidung von TMSN aus der Abluft von Kunststoffverarbeitungsanlagen

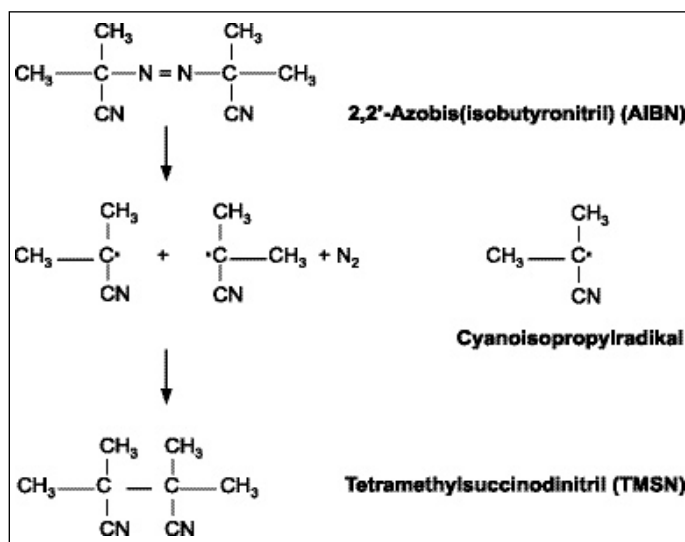
KARL-HEINZ DORN, JOACHIM SCHENK,
HARRY BERNHARDT, TIMO JOBST

Beim Verarbeiten von Kunststoffen, bei deren Herstellung man zum Starten der Polymerisation den Initiator Azoisobutyronitril eingesetzt hat, kann hoch toxisches Tetramethylsuccinodinitril (TMSN) freigesetzt werden und durch Ablagerungen in den Abluftreinigungssystemen zu beträchtlichen Produktionsstörungen sowie zu Gefährdungen des Bedienpersonals führen. Es wurde ein Verfahren zur kontrollierten Abscheidung des TMSN aus der Abluft der Kunststoffverarbeitungsanlagen unmittelbar vor der eigentlichen Abluftreinigung entwickelt.

Bei der Verarbeitung von Kunststoffen in Extrudern treten in den Abluftleitungen zum Teil beträchtliche Ablagerungen auf, die zu empfindlichen Störungen des Extrusionsprozesses und daraus resultierend zu erhöhten Wartungsaufwendungen und damit verbundenen Stillstandszeiten führen können. Im Rahmen eines von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungseinrichtungen e. V. (AiF) geförderten Kooperationsprojektes wurden diese Ablagerungen näher untersucht.

Bei vielen Verfahren der Kunststoffherstellung werden zum Starten der Polymerisation Initiatoren eingesetzt. Die gebräuchlichsten Initiatoren sind Peroxide und Azoverbindungen, wobei der häufigste Vertreter der letzteren Substanzgruppe das 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) ist. Beim Starten der Polymerisation mit AIBN kommt es neben der Radikalbildung in einer Nebenreaktion zur Bildung der Substanz Tetramethylsuccinodinitril (TMSN). Das entsprechende Reaktionsschema ist in Bild 1 dargestellt.

1: Reaktionsschema der Bildung von TMSN



Das in der Nebenreaktion gebildete hoch toxische TMSN baut sich in den Kunststoff ein und wird bei der weiteren Verarbeitung der Kunststoffe teilweise über die Abluft wieder freigesetzt. Da eine Stoffeigenschaft dieser Substanz die Desublimation unter Normaldruck bei 172 °C ist, scheidet sich TMSN in den Abluftleitungen kristallin ab. Diese weißlichen Kristalle bilden zusammen mit verschiedenen Kondensationsprodukten die breiartigen Ablagerungen, die in Anlagen zur Herstellung von Kunststoffplatten zu Verstopfungen der Rohrleitungen und zu erheblichen Produktionsausfällen führten. Dabei traten die Ablagerungen insbesondere in kühleren Bereichen der Abluftleitung, aber auch verteilt im gesamten Abluftsystem auf.

Das Ziel des Forschungsvorhabens bestand in der Untersuchung der Ablagerungen und in der Entwicklung eines Verfahrens zur Abscheidung dieser Substanz unmittelbar vor dem eigentlichen Abluftreinigungssystem.

Stoffeigenschaften von Tetramethylsuccinodinitril

Aufgrund der fehlenden technischen Bedeutung liegen zur Substanz Tetramethylsuccinodinitril vergleichsweise wenig Veröffentlichungen vor.

Laut TRGS 900 beträgt der zulässige volumenbezogene Grenzwert für TMSN in der Luft 0,5 ml/m³ und der massenbezogene Grenzwert 2,8 mg/m³ [1]. Vergleichsweise dazu ist der volumenbezogene

ne MAKWert für Blausäure in der Luft mit 10 ml/m³ 20-mal höher. Aus neueren Untersuchungen aus dem Jahr 2002 resultiert der Vorschlag, die zulässigen Grenzkonzentrationen auf 0,036 ml/m³ bzw. 0,2 mg/m³ weiter zu reduzieren [2]. Danach würde der entsprechende volumenbezogene Grenzwert für Blausäure den 278fachen Wert aufweisen.

Diese Zahlen veranschaulichen die Toxizität und das Gefährdungspotenzial von Tetramethylsuccinodinitril. Diese Substanz ruft besonders starke akute Vergiftungsercheinungen hervor, die mit der Wirkung eines zentralen Krampfgiftes vergleichbar sind. Die beobachteten Symptome sind erhöhter Speichelfluss, charakteristischer Geschmack im Mund, Unwohlsein, hyperkinetische Bewegungen, Appetitlosigkeit, Bewusstlosigkeit auch nach längerer Zeit und Krampfanfälle [3]. Todesfälle wurden bisher noch nicht beschrieben.

Da TMSN sublimiert und zusätzlich geruchlos ist, erscheint die Gefährdung besonders hoch und tückisch. Die Gefährdung besteht insbesondere aufgrund der Freisetzung von TMSN in die Abluft bei der Verarbeitung der Kunststoffe sowie durch den direkten Kontakt mit den TMSN-Kristallen bei der Reinigung der Abluftleitungen. Sie war bisher zwar bekannt, wurde jedoch durch die Kunststoffverarbeiter häufig stark unterschätzt.

Eine Vielzahl von Kunststoffen wird durch Radikalkettenpolymerisation synthetisiert, wobei AIBN als Initiator eingesetzt wird. Bei Untersuchungen von unterschiedlichen Kunststoffen, die insbesondere

Dipl.Chem. K.H. Dorn und Prof. Dr.Ing. J. Schenk, Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig (FH), Fachbereich Maschinen- und Energietechnik¹, Leipzig; Dipl.Ing. H. Bernhard, Barlo Plastics Nischwitz GmbH, Nischwitz; Dipl.Ing. (FH) T. Jobst, UGT 2000 GmbH, Umwelt- und Gebäudetechnik, Bad Lausick

Summenformel:	C ₈ H ₁₂ N ₂
Molmasse:	M = 136,19 g/mol
Wassergefährdung:	stark wassergefährdend (WGK 3)
Geruch:	geruchlos
Löslichkeit:	in Wasser unlöslich, löslich in Aceton, Methanol, Ethanol
Aussehen:	weiße, längliche Kristalle
Sublimationstemperatur:	T _{Sub.} = 172 °C bei p = 1,01325 bar
CAS-Nr.:	3333-52-6

Tab. 1: Eigenschaften und Stoffdaten von Tetramethylsuccinodinitril

re mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, wurden teilweise hohe TMSN-Konzentrationen in den Proben nachgewiesen. TMSN wurde in Polystyrol, in verschiedenen Copolymerisaten des Styrols, in PMMA, in PVC sowie in PVAC festgestellt. Die Konzentrationen bewegten sich zwischen einigen mg/kg und 540 mg/kg [4-6]. Das Migrationsverhalten des TMSN in den Kunststoffen ist jedoch unbedeutend. **Tabelle 1** enthält zusammenfassend einige Eigenschaften und Stoffdaten von TMSN [7].

Weiterhin konnten für reaktionskinetische Betrachtungen aus der Literatur diesbezügliche Stoffdaten ermittelt werden. Danach beträgt der Radikalausbeutefaktor für die Bildung der Cyanoisopropylradikale aus dem Initiator AIBN je nach Reaktionsbedingungen zwischen 0,1 und 0,85 [8, 9]. Der Radikalausbeutefaktor charakterisiert den Anteil der für die Polymerisation zur Verfügung stehenden Radikale. Die nicht zur Verfügung stehenden Radikale rekombinieren entsprechend des in Bild 1 dargestellten Reaktionsverlaufes zum TMSN. Daraus folgt, dass aus 1 mol AIBN zwischen 0,9 und 0,15 mol TMSN als Nebenprodukt entstehen können. Dieses entstandene TMSN verbleibt im Kunststoffgranulat und wird bei der Verarbeitung teilweise wieder freigesetzt.

Analytik

Eine wichtige Voraussetzung für die Durchführung der experimentellen Untersuchungen war die Entwicklung geeigneter Analysenverfahren zum qualitativen und quantitativen Nachweis des TMSN sowohl in der Abluft als auch im Kunststoffgranulat.

Zunächst konnten abgeschiedene Kristalle im Abluftreinigungssystem einer Extrusionsanlage zur Herstellung von Kunststoffplatten aus Polymethylmethacrylat (PMMA) der Firma Barlo Plastics GmbH² mithilfe der Analysenverfahren Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Thermoanalyse eindeutig als TMSN identifiziert werden.

Für die Messung von TMSN-Konzentrationen in der Abluft der Extrusionsanlage als auch für Abluftmessungen an einer Versuchsanlage im Labormaßstab sind drei Probennahmeverfahren erarbeitet worden, die eine nachfolgende Analyse mittels Gaschromatografie in Verbindung

mit einem Flammenionisationsdetektor (GC-FID) ermöglichen. Für die Probenahme erwiesen sich ein einfaches, kostengünstiges Verfahren mit Gasmaus, die Probenahme durch Adsorptionsröhrchen sowie mithilfe von Waschflaschen als geeignet.

Weiterhin wurde für die Messung der Konzentration des TMSN in Lösemitteln ein gaschromatografisches Messverfahren durch eine Mehrfachkalibrierung erarbeitet. In Zusammenarbeit mit dem Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH erfolgte schließlich die Entwicklung eines Messverfahrens zur quantitativen Analyse von TMSN-Bestandteilen in Polymergranulaten. Dabei wurde durch die entsprechende Probenvorbereitung eine Analyse mittels Gaschromatografie in Verbindung mit Massenspektroskopie (GC-MS) sowie mit einem FID ermöglicht. In Granulaten eines kautschukmodifizierten Polymethylmethacrylates konnten mit diesem Messverfahren TMSN-Anteile zwischen 225 und 360 mg/kg nachgewiesen werden.

Zusammenfassend kann eingeschätzt werden, dass mit GC-FID ein Messverfahren zur Verfügung steht, um TMSN in Gasen, Lösemitteln und Polymeren nach vorhergehender Probenvorbereitung quantitativ nachzuweisen [10].

Laborversuche

Zur Entwicklung eines geeigneten Verfahrens zur Abscheidung des TMSN aus der Abluft wurde zunächst eine Laboranlage aufgebaut. Diese Laboranlage ermöglichte eine definierte Beladung der Luft mit TMSN und somit eine exakte Bilanzierung der TMSN-Abscheidung.

Alle Laboruntersuchungen wurden mit TMSN durchgeführt, welches im Labor hergestellt wurde. Diese Synthese basiert auf der thermisch kontrollierten Umwandlung von AIBN. Als Feinchemikalie war TMSN weltweit nicht verfügbar.

In der ersten Versuchsreihe wurden Absorptionsversuche mit Waschmitteln auf der Basis

2: Versuchsanlage

von Polyglykolen durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen konnte die maximal mögliche Sättigungskonzentration in Abhängigkeit unterschiedlicher Bedingungen (Temperatur, Zusammensetzung) ermittelt werden. Weiterhin ist der Einfluss des TMSN-Durchsatzes, des Luftvolumenstroms, der Waschmittelzusammensetzung und der Schütthöhe der Füllkörper auf die Abscheidegrade untersucht worden. Die Variation der Versuchsbedingungen in der Füllkörperkolonne zeigte dabei nur einen geringen Einfluss auf die Abscheidung von TMSN. Es sind Abscheidegrade von 98 % und höher erreicht worden.

Eine zunehmende Anreicherung des Waschmittels mit Methylmethacrylat (MMA), dem wesentlichen Bestandteil der Abluft bei der PMMA-Verarbeitung, zeigte ebenfalls keine Verschlechterung der Abscheidegrade. Die Aufnahmefähigkeit für TMSN im mit MMA angereicherten Waschmittel erhöhte sich sogar geringfügig. Ebenfalls konnten keine Verschlechterungen der Abscheidung und der Sättigungskonzentration bei geringen Mengen von Kondenswasser in der Waschmittelvorlage festgestellt werden.

Nach der nahezu vollständigen Absorption des TMSN aus der Abluft liegt diese Substanz gelöst im Waschmittel vor. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Sättigungszustand keinen wesentlichen Einfluss auf die Absorptionsfähigkeit des Polyglykols aufweist. Allerdings schied das TMSN nach der Übersättigung des Waschmittels in der Füllkörperschüttung kristallin aus. Diese Abscheidungen von TMSN-Kristallen führten einerseits dazu, dass die Wirksamkeit des Polyglykols erhalten blieb und zunächst keine TMSN-Durchbrüche am Kolonnenausgang auftraten, andererseits führten diese Ablagerungen in der Folgezeit zur Flutung und Verstopfung der Füllkörpersäule.

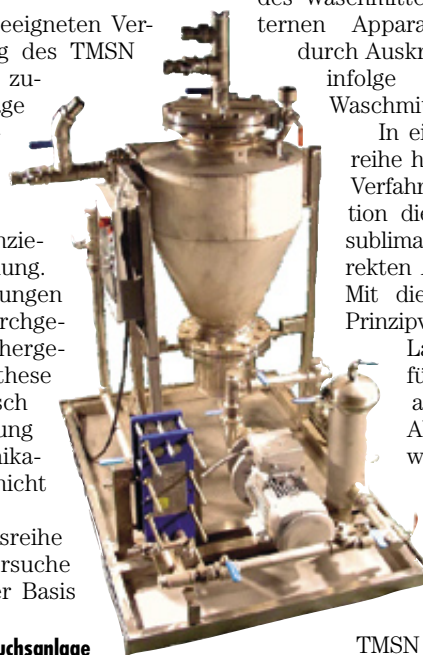
Daraus folgt die Notwendigkeit, das Waschmittel vor dem Erreichen der Sättigung zu regenerieren. Die Regeneration des Waschmittels wurde in einer externen Apparatur diskontinuierlich durch Auskristallisieren des TMSN infolge der Abkühlung des Waschmittels durchgeführt.

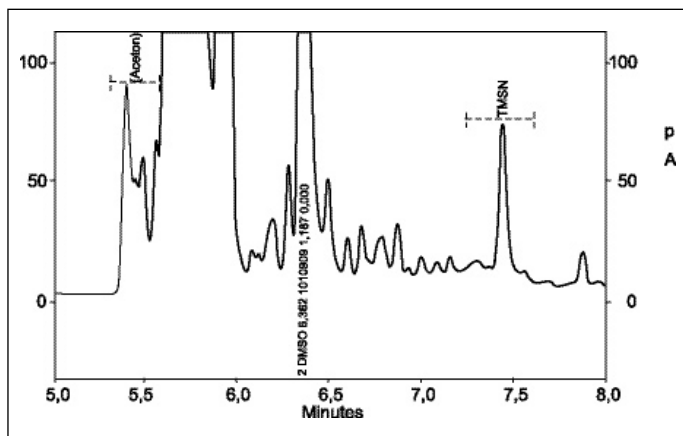
In einer zweiten Versuchsreihe hat man als alternatives Verfahrensprinzip zur Absorption die Möglichkeit der Desublimation als Folge einer direkten Abkühlung untersucht. Mit dieser Methode wurden Prinzipversuche in der Laboranlage durchgeführt, bei denen Wasser als Kühlmittel in den Abluftstrom eingebracht wurde. Durch diese Versuche konnte gezeigt werden, dass die Desublimation als eine Alternative zur Absorption für die Abscheidung des TMSN geeignet ist.

Basierend auf den Laborergebnissen wurde ein kombiniertes Verfahren der Desublimation in einem Zyklon mit zusätzlicher Wassereindüsung und Kühlung entwickelt. Für diese Verfahrenskombination wurde die Anlagentechnik ausgelegt und somit die Grundlage für den Bau einer Pilotanlage geschaffen.

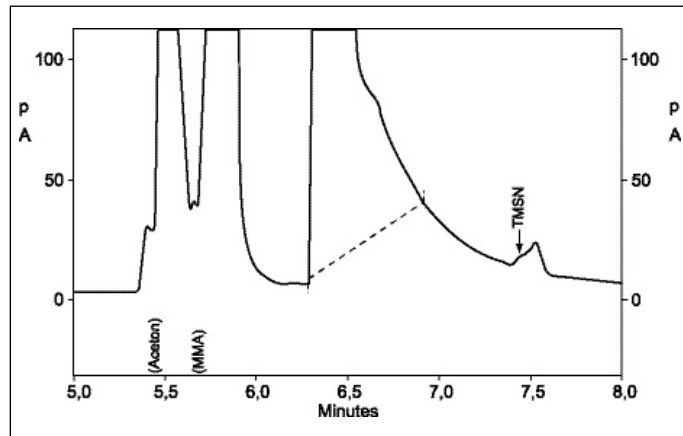
Feldversuche

Die Feldversuche wurden an der bereits erwähnten, mit einer Vakuumentgasung ausgerüsteten Extrusionsanlage der Barlo Plastics Nischwitz GmbH durchgeführt. Der Granulatdurchsatz dieser Anlage be-





3: Gaschromatogramm der Zuluft des Zyklons



4: Gaschromatogramm der Abluft des Zyklons

trug während des Versuchszeitraumes etwa 500 kg/h. Die Pilotanlagen zur Abluftvorbehandlung wurden unmittelbar nach der Vakuumpumpe angeordnet, wobei der Volumenstrom der Abluft unter den Betriebsbedingungen 8 m³/h betrug.

Ziel der Feldversuche war es, die Ergebnisse der Laboruntersuchungen und die erarbeiteten anlagentechnischen Auslegungen unter realen Bedingungen zu bestätigen. Dazu wurde sowohl die Absorption unter Verwendung von Polyglykolen als auch die Desublimation betrachtet.

Die Feldversuche zur Absorption wurden unter Verwendung eines Blasenwäschers durchgeführt. Diese Untersuchungen führten zu folgenden Erkenntnissen:

1. Das TMSN lag in der Abluft in Konzentrationen zwischen 800 und 2100 mg/m³ vor. Es trat nur bei solchen Kunststoffen auf, die unter Verwendung von AIBN hergestellt wurden. Allerdings war nach einer Produktionsumstellung auf ein TMSN-freies Granulat das TMSN noch nach ca. 14 Tagen in der Abluft nachweisbar. Es trat eine „Nachlaufzeit“ auf, womit auch Anlagenausfälle während der Verarbeitung von TMSN-freien Kunststoffen erklärt werden können.

2. Mit dem verwendeten Blasenwäscher wurden TMSN-Abscheidegrade von ca. 50 % erzielt. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass durch konstruktive Veränderungen des Blasenwäschers bzw. durch den Einsatz von Füllkörpersäulen wesentlich höhere Abscheidegrade analog zu den Laboruntersuchungen erreicht werden können.

Ein grundlegender Nachteil des Absorptionsverfahrens ist die Notwendigkeit der Regeneration des Waschmittels, wofür zusätzliche Anlagentechnik erforderlich ist.

In der zweiten Versuchsreihe wurde deshalb die TMSN-Abscheidung durch Desublimation untersucht. Dazu erfolgte die Konstruktion und der Bau eines Zyklons auf der Basis der durchgeführten Berechnungen durch den Kooperationspartner UGT 2000 GmbH³. Diese Versuchsanlage ist in Bild 2 ersichtlich.

Auf der Grundlage der durchgeführten Analysen und der entsprechenden Massenbilanzierung konnte nachgewiesen werden, dass mit diesem Verfahren und der entwickelten Anlagentechnik TMSN-

Abscheidegrade von mehr als 99 % sicher erzielt werden können. Der TMSN-Anteil in der Abluft wurde von 884 auf 7,3 mg/m³ reduziert. In den Bildern 3 und 4 sind die Chromatogramme der Zu- und Abluft des Zyklons gegenübergestellt.

Neben der Abscheidung von TMSN werden beim Desublimationsverfahren ca. 20 % der sich in der Abluft befindlichen Monomeren mit abgeschieden. Dieser Nebeneffekt entlastet die nachfolgenden Teile der eigentlichen Abluftbehandlungsanlage, die bei Barlo Plastics Nischwitz GmbH insbesondere aus einem Biofilter besteht. Das TMSN liegt nach der Abscheidung in einer MMA/Wasser-Mischung vor, für die bestehende Entsorgungswege genutzt werden können.

Zusammenfassung

Kunststoffe, die unter Verwendung des Initiators AIBN hergestellt werden, enthalten in ihrer Matrix das Reaktionsprodukt Tetramethylsuccinodinitril. Diese hoch toxische Substanz kann bei der Verarbeitung der Kunststoffe freigesetzt und durch Ablagerungen in den Abluftreinigungssystemen zu beträchtlichen Produktionsstörungen sowie zu Gefährdungen des Bedienpersonals führen.

Zum quantitativen Nachweis des TMSN in der Abluft, in Lösemitteln und im Kunststoffgranulat wurden gaschromatografische Verfahren unter Verwendung eines FID bzw. eines Massenspektrometers entwickelt und erfolgreich erprobt.

Zielstellung der folgenden Untersuchungen war die Entwicklung eines Verfahrens zur kontrollierten Abscheidung des TMSN aus der Abluft der Kunststoffverarbeitungsanlagen unmittelbar vor der eigentlichen Abluftreinigung. Dazu wurden Laborversuche durchgeführt, in deren Ergebnis die nahezu vollständige Abscheidung des TMSN sowohl durch Absorption mit Polyglykolen als auch durch Desublimation infolge einer direkten Wassereinspeisung nachgewiesen werden konnte.

Durch Feldversuche an einer Extrusionsanlage zur Herstellung von Kunststoffplatten aus Polymethylmethacrylat konnte die prinzipielle Eignung beider Verfahrensvarianten, für die eine Patentanmeldung vorliegt [11], nachgewiesen werden. Insbe-

sondere aufgrund der Notwendigkeit der Regeneration des Absorptionsmittels und der zusätzlichen Kosten für das Polyglykologemisch sollte jedoch die Desublimation durch direkte Wassereinspeisung als Vorzugsvariante zur TMSN-Abscheidung genutzt werden.

Die Autoren danken der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) für die Förderung des Themas im Rahmen des Programms „PRO INNO“.

Literaturhinweise:

- [1] „Technische Regeln für Gefahrstoffe“ (TRGS 900).
- [2] „Azobisisobutyronitril“, Health Council of the Netherlands (2002), Publication 2002/01 OSH.
- [3] Reinl, W.: „Erkrankungen durch Tetramethylbernsteinsäuredinitril bei der Schaumstoffherstellung“, Archiv für Toxikologie, Band 16, S. 367-380 (1957).
- [4] Fordham, P. J.: „Analysis for organic residues from aids to polymerization used to make plastics intended for food contact“, Food Additives and Contaminants 2001 (18), Nr. 5, S. 461-471.
- [5] Ishiwata, H. et. al.: „Determination of tetramethylsuccinonitrile in foods by NPDGC“, Journal of Food Hygienic Society of Japan (1994), 35 (4), S. 385-389.
- [6] Madik, L.; Culkova, A.: „Stanoveni stopovych mnozstvi Dinitrilu Tetramethylantoroze v houzevnamem Polystyrenu“, Plasty a Kaucuk (1982), 19 (5), S. 149-151.
- [7] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- [8] Meinhard, B.R.; Naumann, W.: „Beitrag zur Modellierung der Kinetik heterogener Polymerisationssysteme“, Dissertation, TH Merseburg, 1976.
- [9] Hammond, G. S. et al.: „The efficiency of radical production from azobisisobutyronitrile“, Journal of the American Chemical Society (1955), 77, S. 3244-3248.
- [10] „Untersuchung zur Vorreinigung der Abluft von Kunststoffverarbeitungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung der Abscheidung von Tetramethylsuccinodinitril“, Diplomarbeit 21/02, HTWK Leipzig (FH), Fachbereich Maschinen und Energietechnik, 2002.
- [11] Bernhardt, H.; Dorn, K.H.; Hartmann, I.; Jobst, T.; Leitner, A.; Schenk, J.; Troll, K.U.: „Verfahren zur Entfernung von Tetramethylsuccinodinitril aus Abluft“, Patentanmeldung (eingereicht am 29.09.2003, Az. 103 45 841.7).

¹<http://www.htwk-leipzig.de/fbme>

²<http://www.barloplastics.com>

³<http://www.ugt-2000.de>