

METALVOC

LAYMAN REPORT



Metallreinigung mit Fettsäureestern zur Reduzierung von VOC-Emissionen

(LIFE97 ENV/D/000465)

LIFE-Programm der Europäischen Union, Generaldirektion Umwelt



Projekt-Koordinator:
Kooperationsstelle Hamburg
Besenbinderhof 60
D – 20097 Hamburg

Metallreinigung mit Fettsäureestern zur Reduktion von VOC-Emissionen

Zusammenfassung

- 1. VOC-Emissionen aus der Oberflächenreinigung mit Lösemitteln in der Metallindustrie leisten einen bedeutsamen Beitrag zur Verschmutzung der Atmosphäre. Der lösemittelverwendenden Industrie ist mittlerweile bekannt, dass es Alternativen gibt und dass der Gebrauch von leicht flüchtigen Lösemitteln zukünftig weiter eingeschränkt werden wird.**
- 2. Begleitet durch das Projekt-Team wurden rund 130 Praxistests in Metallbetrieben durchgeführt, um die Anwendbarkeit von Fettsäureestern als mögliche Alternative für Lösemittel zu demonstrieren.**
- 3. Es konnte gezeigt werden, dass die Ester die klassischen Lösemittel in vielen typischen Reinigungsprozessen ersetzen können, wie z.B. in der manuellen Reinigung bei der Instandhaltung und bei speziellen Reinigungsaufgaben.**
- 4. Für die Beratung und Information der Metallbranche wurde eine Vielzahl von Verbreitungsmaßnahmen durchgeführt. Das abschließend publizierte Handbuch enthält alle notwendigen Informationen in gebündelter Form.**
- 5. Initiiert durch das Projekt haben sich die wichtigen Vertreter der Branche darauf geeinigt, mit einer Brancheninitiative die Verwendung der emissionsfreien Reiniger aus Pflanzenölestern zu unterstützen. Diese Vereinbarung und weitere Nachfolgeaktivitäten werden nachhaltig die Umsetzung der Projektergebnisse sichern.**

1. Hintergrund

Flüchtige organische Verbindungen (engl. Volatile Organic Compounds = VOC) werden in großen Mengen in verschiedenen industriellen Prozessen eingesetzt. Durch die hohe Flüchtigkeit emittieren die meisten dieser Stoffe direkt in die Luft. Seit langem sind organische Lösemittel als Gefahrstoffe für Mensch und Umwelt bekannt. Aus diesen Gründen suchen Firmen seit langem nach Ersatzstoffen für flüchtige Lösemittel.

Umweltbelastung, die im Zusammenhang mit organischen Lösemitteln stehen sind die Bildung von bodennahem Ozon (Sommersmog) und die Zerstörung der Ozonschicht in der Stratosphäre (durch FCKW). Möglich sind auch Boden- und Wasserverschmutzung. Die biologische Abbaubarkeit der meisten mineralölbasierten Lösemittel ist schlechter als die der pflanzenölbasierten Produkte.

Um die Reduzierung von VOC-Emissionen zu fördern, hat die Europäische Kommission 1999 eine spezielle Richtlinie (1999/13/EG) verabschiedet. Ziel ist es, die industriellen NM-VOC (Nichtmethan-VOC) Emissionen bei der Verwendung von organischen Lösemitteln deutlich zu senken¹. Das ‚Göteborger Protokoll‘ der UN Wirtschaftskommission für Europa (UN ECE) vom 1.12.1999 sieht für Deutschland eine Reduzierung um 69% bis 2010 vor (bezogen auf das Niveau von 1990). Bis zum 31. März 2001 sollte die EU-Richtlinie in nationales Recht umgesetzt werden.

Lösemittel, ihre Dämpfe und Sprühnebel wirken sich in verschiedener Weise negativ auf die menschliche Gesundheit aus. Lösemittel werden durch Inhalation, Verschlucken und Penetration durch die Haut in den Körper aufgenommen. Viele Lösemittel zeigen neuro-

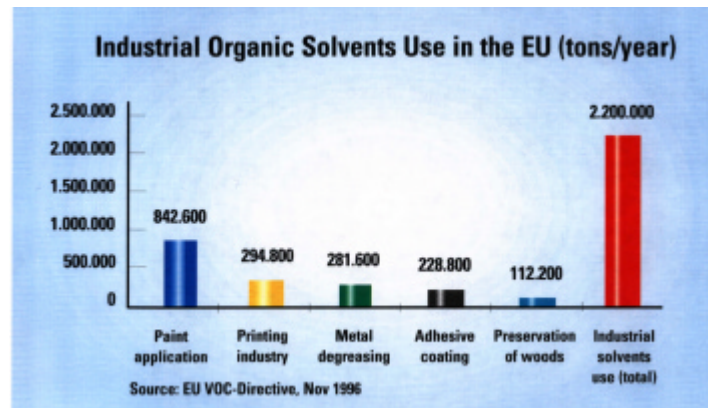
¹ Im März 1999 hat die EU die Lösemittelrichtlinie verabschiedet (Richtlinie 1999/13/EG des Rates vom 11. März 1999 über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, die bei bestimmten Tätigkeiten und in bestimmten Anlagen bei der Verwendung von organischer Lösemittel entstehen).

toxische Wirkungen, verursachen Kopfschmerzen, Müdigkeit, Schwindel und Rauschgefühle. Sie schädigen die Schleimhäute und entfetten die Haut, was zu Rissen und Ekzemen führen kann. Außerdem sind die meisten organischen Lösemittel leicht entflammbar und bergen damit ein Brand- und Explosionsrisiko.

Die Metallindustrie ist einer der größten Verbraucher und Emittenten von Lösemittel. In der Europäischen Union werden rund 2,2 Millionen Tonnen Lösemittel pro Jahr in industriellen Prozessen verbraucht. Die Metallentfettung nimmt davon einen Anteil von ca. 10% ein (s. Abbildung 1). Die typischen Metallentfettungs- und Reinigungsmittel werden aus fossilen Rohstoffquellen (Mineralöl) hergestellt. Sie sind mehr oder weniger flüchtig und enthalten oft Additive, z.B. Korrosionsinhibitoren.

Abbildung 1:

Industrieller Verbrauch von Lösemitteln in der EU



2. PROJEKTANSATZ: TESTS UND FÖRDERUNG DER ESTER-TECHNOLOGIE

Das Projekt sollte demonstrieren, dass sich flüchtige organische Lösemittel, die typischerweise für Reinigungszwecke in der Metallindustrie eingesetzt werden, durch Produkte auf Basis von Pflanzenölestern ersetzen lassen. Die Fettsäureester stellen eine umweltverträgliche Alternative für die klassischen Metallreiniger dar. Sie sind emissionsfrei, ungiftig, leicht biologisch abbaubar und basieren größtenteils auf nachwachsenden Rohstoffen.

Abbildung 2:

Herstellung von Pflanzenölestern
Zwei Beispiele:
a) aus Rapsöl
b) aus Kokosöl



1997 wurde das Projekt METALVOC für drei Jahre bewilligt und aus dem LIFE-Programm der Generaldirektion Umwelt (XI) finanziert. Die Komplementärfinanzierung erfolgte durch die Norddeutsche Metall-Berufsgenossenschaft, die Stadt Hamburg (Finanz- und Umweltbehörde) sowie durch die Eigenmittel der Partner.

Das Hauptziel des Projekts war, mittels Praxistests in Pilotbetrieben zu zeigen, dass organische Lösemittel in der Metallreinigung und –entfettung erfolgreich durch Pflanzenölester ersetzt werden können. Es sollten möglichst viele Betriebe umgestellt werden.

Das Projekt gliederte sich in drei Phasen: Pilot-, Optimierungs- und Verbreitungsphase. Die Projektaktivitäten wurden in Deutschland, den Niederlanden und in Österreich durchgeführt.

3. PROJEKT-STRATEGIE UND WICHTIGE ERGEBNISSE

Es gab vier Arbeitsschwerpunkte:

- Praxistests in Betrieben
- Verbreitung von Information
- Optimierung von Produkten, Reinigungsprozessen und Recycling
- Bearbeitung von wissenschaftlichen Fragestellungen, die sich aus den betrieblichen Anwendungen ergeben haben.

Praxistests in Betrieben

Im Rahmen des Projekts haben insgesamt 130 Metallbetriebe die Pflanzenölester für ihre Reinigungszwecke getestet. Es wurden über 300 Informationspakete zur Reinigungstechnologie mit Estern verschickt. In rund 50% der Betriebe zeigten die Tests so gute Ergebnisse, dass hier die üblichen Lösemittel durch Pflanzenölester ersetzt wurden. Die Reinigungsversuche mit den Pflanzenölestern in der Praxis waren der wichtigste Faktor bei der Überzeugung der Anwender. Nur so konnte die Wirksamkeit gezeigt und die Vorteile für den Arbeits- und Umweltschutz vermittelt werden. Die größten Erfolge konnten im Bereich ‚Instandhaltung‘ erreicht werden. In den meisten Anwendungsfällen war die Reinigungsleistung der Ester gleich oder besser als die der konventionellen Reinigungsprodukte.

Die Betriebe haben durch die Verwendung der esterbasierten Produkte eine Reihe von **Vorteilen**: keine VOC-Emissionen, keine Lösemitteldämpfe am Arbeitsplatz, geringe Brand- und Explosionsgefahr, eine bessere Hautverträglichkeit, einfachere Reinigungsprozesse mit hoher Wirksamkeit bei speziellen Reinigungsaufgaben, wie z.B. der Entfernung von Schutzbeschichtungen oder besonderen Schmutzarten (z.B. ‚Tectyl‘, Festschmierstoff Molykote mit Molybdändisulfid, Bitumen), einen temporären Korrosionsschutz durch den dünnen Restfilm und mögliche Kosteneinsparungen durch die längere Standzeit des Reinigers und geringeren Zeitaufwand für Reinigungsaufgaben. Da die Pflanzenölester praktisch nicht verdunsten, bleibt zu beachten, dass für einige Nachfolgeprozesse der dünne Restfilm entfernt werden muss. Dies kann z.B. durch Abwaschen mit Wasser oder mit geringen Mengen flüchtiger organischer Lösemittel erfolgen. Die nachfolgende Tabelle fasst die Ergebnisse der betrieblichen Reinigungsversuche zusammen.

Tabelle 1:
Nützliche
Anwendungen
für Ester

Bessere Reinigungswirkung als konventionelle Reinigungsmittel für die folgenden Arten von Schmutz/ Beschichtungen:	Gleichwertige Reinigungsleistung bei folgenden Schmutzarten
Langzeitkonservierungs-Beschichtungen (z.B. Tectyl: Valvoline 506-EH. 506-33)	Typische Verschmutzungen: <ul style="list-style-type: none"> • Öle, Fette, und Schmiermittel • Kühlschmierstoffe • Staub, Dreck, Sand, Metallspäne und Ähnliches
Teer, Bitumen und Kolophonium	
Beschriftungen und Filzstiftmarkierungen	
Fest-Schmierstoffe mit Molybdändisulfid (MoS ₂)	

Die Photos zeigen Reinigungsarbeitsplätze, an denen die Ester erfolgreich getestet wurden:

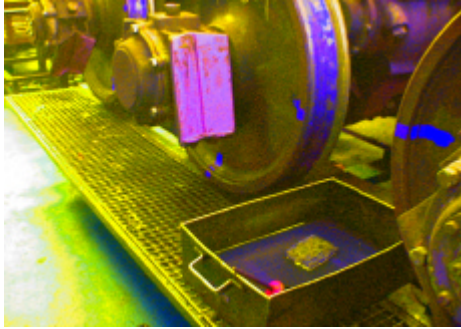


Photo 1: Radlagerreinigung (Eisenbahn), offene Anwendung

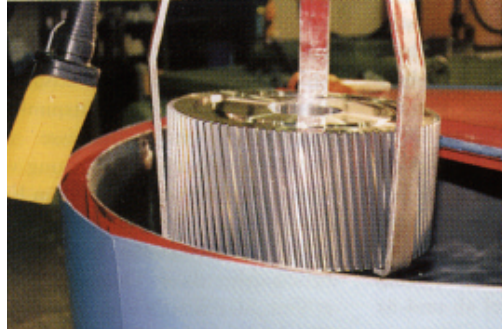


Photo 2: Endreinigung von Getriebeteilen nach der Fertigung, offene Anwendung im Reinigungsbad



Photo 3a+b: Endreinigung von Feuerwehrfahrzeugen vor Auslieferung an eine österreichische Flughafenfeuerwehr

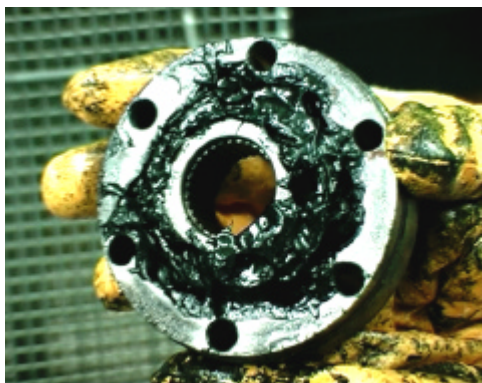


Photo 4a+b: Abreinigung von Schmierfett mit Molybdändisulfid (MoS_2) bei Teilen der Antriebsgelenke (Auto) mit einer esterbasierten Mikroemulsion.



Photo 5a+b: Typische Reinigungsarbeiten bei der Instandhaltung: in einem Reinigungsbad und an einem Waschtisch.



Photo 6: Abreinigung der Tectyl-Beschichtung von einer Schiffsantriebswelle auf der Werft



Photo 7: Manuelle Reinigung von Schildern, Entfernung einer Lack-/Bitumenschicht

Verbreitung von Information

Eine Vielzahl von interessierten Betrieben, Verbänden und Fachleuten wurde mittels verschiedener Medien über die neuen Reinigungsmittel informiert. Dazu gehörten: Informationsmaterial (Faltblatt, Newsletter, Handbuch, Workshop-Dokumentation), Fachartikel, Internetseiten, Messestand sowie diverse Workshops mit der Berufsgenossenschaft, dem Arbeitgeberverband und den Gewerkschaften. Die Artikel in Fachzeitschriften und die Präsentation des Projekts auf Messen und Kongressen hat die größte Resonanz gebracht.



Photo 8: Projektpräsentation auf einem Gewerkschaftskongress in Hamburg



Photo 9: Reinigungsversuche der Teilnehmer an einem Workshop für Sicherheitsfachkräfte

Produktentwicklung, Reinigungsprozesse und Recycling

Die Projektaktivitäten haben die kontinuierliche Neu- und Weiterentwicklung von Produkten aus Pflanzenölestern gefördert. Mittlerweile sind rund 10 verschiedene Produkte auf dem Markt erhältlich. Neben den typischen flüssigen Esterreinigern gibt es Spezialprodukte für besondere Reinigungsaufgaben: Pasten für Reinigungen mit langer Einwirkzeit (z.B. bei dicken Schutzbeschichtungen), emulgierbare Produkte, die sich mit Wasser abspülen lassen und eine stabile Mikroemulsion als Alternative für wässrige Reiniger und für den Einsatz in Ultraschallbädern.

Zwei Hersteller von automatischen Industrie-Reinigungsanlagen haben Pflanzenölester bzw. die Mikroemulsion im Testbetrieb eingesetzt. Die Ergebnisse waren, z.T. nach einigen

Modifikationen positiv. Eine der Firmen hat ihre Anlage für den Routineeinsatz mit Estern angepasst. Diese Reinigungsanlage wurde in einer Werkstatt zur Materialprüfung bei einem großen Automobilkonzern installiert. Hier werden MoS₂-haltige Schmierfette von Gelenkwellenteilen abgereinigt, die danach auf Verschleiß untersucht werden (s. Photo 4a+b). Diese Anlage enthält eine Einheit zur automatischen Wiederaufbereitung des eingesetzten Esterreinigers (Vakuumdestillation).

Im Rahmen der Projektarbeit wurden verschiedene Methoden zum Recycling auf ihre Eignung für die Aufbereitung verbrauchter Pflanzenölester angewendet. Die Feinst-Filtration eignet sich für die Entfernung von partikulärem Schmutz, für die Abtrennung eingetragener Fremdöle hat sich die Vakuumdestillation als Methode der Wahl erwiesen.

Bearbeitung wissenschaftlicher Fragestellungen

Es wurden Studien und technische Untersuchungen zu den folgenden Themen durchgeführt:

Kriterium-	Beschreibung / Ergebnisse
Reinigungswirkung	Die Reinigungswirkung der Pflanzenölester wurde für zwei Geometrien in technischen Laborversuchen untersucht. Sie lag in ähnlicher Größenordnung wie die der getesteten, mineralölbasierten Reiniger, z.T. sogar besser.
Korrosionsschutz-Eigenschaften	In Klimakammer-Versuchen wurde die temporäre Korrosionsschutzwirkung des Restfilms untersucht, den die verschiedenen Ester-Produkte auf dem zu reinigenden Werkstück hinterlassen. Die Korrosionsschutzwirkung war besser als die eines sehr häufig im Metallbereich verwendeten klassischen ‚Kaltreinigers‘.
Durchschlagspannung	Die getesteten Esteröle weisen vergleichbare Werte der Durchschlagspannung auf wie die der üblicherweise verwendete Isolieröle.
Schadstoff-Emissionen beim Schweißen	Die Bestimmung der Schadstoffe in den Schweißrauchen von zuvor mit Estern gereinigten Blechen ergaben keine zusätzlichen Emissionen durch den Gebrauch der Pflanzenölester als Reinigungsmittel.
Hautverträglichkeit	Eine vergleichende Laborstudie zur Hautverträglichkeit hat gezeigt, dass die Pflanzenölester deutlich besser hautverträglich sind als verschiedene konventionelle Kohlenwasserstoff-Produkte (mineralölbasiert).

4. VORTEILE FÜR DIE UMWELT DURCH ANWENDUNG DER PFLANZENÖLESTER

Der größte Vorteil für die Umwelt, der sich aus dem Projekt ergibt, betrifft die Reduzierung der VOC-Emissionen in der Metallbranche. Das Projekt hat nachweisen können, dass Metall-Reinigungsmittel auf der Basis von Pflanzenölen geeignete Ersatzstoffe für die vielfach verwendeten Lösemittel sind.

Normalerweise werden die diffusen VOC-Emissionen an Reinigungsplätzen von den Unternehmen nicht erfasst. Deshalb kann die potenzielle Reduktionsrate nicht exakt berechnet werden. Ungeachtet dessen halten wir es für machbar, **in rund 50%** aller Reinigungsaktivitäten der Metallbranche die flüchtigen Lösemittel durch Pflanzenölester zu ersetzen.

Die Grundsubstanzen für die Esterprodukte, insbesondere die Pflanzenöle stammen aus nachwachsenden Rohstoffen. Der Alkoholteil kann technischen oder biologischen Ursprungs sein. Die Esterprodukte sind leicht biologisch abbaubar und ihr Risiko für Gewässer- oder Bodenverschmutzungen ist niedrig. Verbrauchte Reiniger können mittels Filtration bzw. Vakuumdestillation wieder aufbereitet werden.

Gesamtübersicht: Vor- und Nachteile bei der Metallreinigung mit Pflanzenölestern.

Aus Sicht des Umweltschutzes
<ul style="list-style-type: none"> • Keine VOC-Emissionen in die Atmosphäre • Beitrag zur Senkung des Sommer-Smog Risikos • Leichte biologische Abbaubarkeit, dadurch Risikominimierung für Boden- und Wasserverschmutzungen • Grundstoffe für die Reiniger aus nachwachsenden Rohstoffen
Aus Sicht des Arbeitsschutzes
<ul style="list-style-type: none"> • Keine Exposition der Arbeiter zu flüchtigen organischen Lösemitteln • Keine Geruchsbelästigung am Arbeitsplatz • Keine Kennzeichnungspflicht nach Gefahrstoff-Verordnung • Bessere Hautverträglichkeit als übliche kohlenwasserstoffbasierte ‚Metallreiniger‘
Aus Sicht der Technik
<ul style="list-style-type: none"> • Abhängig von der Verschmutzungsart können bessere oder gleiche Reinigungswirkungen erzielt werden • Die Produkte sind gut emulgierbar • Keine Absaugungseinrichtung am Reinigungsarbeitsplatz nötig. • Brand- und Explosionsschutzmaßnahmen wie bei VOC entfallen • Restfilm bietet temporären Korrosionsschutz
Aus Sicht der Chemie
<ul style="list-style-type: none"> • Konventionelle Vielstoffgemische werden ersetzt durch Einzelsubstanzen (ein bis drei Fettsäureester) • Durch Mischung verschiedener Ester können spezielle Reinigungsprobleme gelöst werden
Aus Sicht der Wirtschaftlichkeit
<ul style="list-style-type: none"> • Die Standzeit der Esterreiniger ist wesentlich länger (keine Verdunstung, hohes Schmutztragevermögen und Ölaufnahmefähigkeit) • Der Verbrauch an Reinigungsmittel reduziert sich um bis zu 80% • Einsparungen über verkürzte Reinigungszeit bei speziellen Anwendungen • Reduzierung der Betriebskosten für Lagerhaltung, Brand- und Explosionsschutz (kein Gefahrstoff) und evtl. Versicherungen möglich • Einsparungen von Personalmitteln da weniger arbeitsbedingte Erkrankungen
Nachteile/Besonderheiten
<ul style="list-style-type: none"> • Verschüttete Reinigungsmittel können eine Rutschgefahr bilden. Sie sollten deshalb mit Sägemehl, – spänen oder anderen geeigneten Mitteln abgestreut werden. • Der Preis pro Liter liegt ca. 2 – 3 x so hoch wie der eines typischen Kaltreinigers. Dies gleicht sich jedoch i.d.R. durch die sehr geringen Verdunstungsverluste und die längere Standzeit aus. • In einigen Fällen muss der verbleibende Restfilm vor nachgeschalteten Prozessen (wie z.B. Lackierung, Galvanisieren) in einem zweiten Reinigungsschritt entfernt werden.

5. NACHHALTIGKEIT DER ERGEBNISSE

Das Projekt hat bewiesen, dass der Ersatz von flüchtigen organischen Lösemitteln durch nicht verdunstende Reinigungsmittel auf Basis von Pflanzenölen in der Metallreinigung möglich ist. Die Vor- und Nachteile und die geeigneten Einsatzbereiche sind identifiziert. Für viele Reinigungsaufgaben in den verschiedenen Bereichen der Metallbranche lohnt es sich, über diese alternative Reinigungstechnologie nachzudenken.

Die Erfahrungen und Ergebnisse aus dem Projekt konnten für eine Reihe von Nachfolgeaktivitäten genutzt werden. Diese werden dazu beitragen, zukünftig die Ziele des Projektes nachhaltig zu sichern. Aus dem Projekt METALVOC sind folgende Aktivitäten entstanden:

1. In Deutschland wurde Anfang 2001 ein Nachfolgeprojekt (*LIFE2*) gestartet. Es wird finanziert und unterstützt von den vereinigten Metall-Berufsgenossenschaften, Behörden, Gewerkschaften und Herstellern. Der Hauptaugenmerk liegt auf neuen Branchen der Metallindustrie und neuen Anwendungen für die Pflanzenölester.
2. Im Juli 2000 wurde eine gemeinsame Brancheninitiative von der IG Metall Bezirk Küste, dem Arbeitgeberverband ‚Nordmetall e.V.‘ und der Norddeutschen Metall-Berufsgenossenschaft unterzeichnet. Ziel ist die Verbesserung des Gesundheits- und Umweltschutzes in der Metallbranche. Die Pflanzenölester werden darin insbesondere für die Bereiche Instandhaltung und Entfernung von Korrosionsschutz-Beschichtungen empfohlen. Flüchtige Reiniger der Gefahrenklasse A1, AII und AIII (entsprechend Flammpunkt nach Verordnung für brennbare Flüssigkeiten = VbF) sollen soweit technisch möglich nicht mehr angewendet werden.
3. Zusammen mit der staatlichen Gewerbeaufsicht wurde mit der Erarbeitung eines LASH-Leitfadens (Länderausschuss für Arbeitsschutz und Sicherheitstechnik) „Ersatzstoffe in der Metallreinigung“ begonnen. Er stützt sich auf die Ergebnisse des METALVOC-Projekts und lehnt sich in den Empfehlungen an die Brancheninitiative an. Der Leitfaden bietet den Aufsichtspersonen Hilfestellung bei der Beratung von Betrieben hinsichtlich Umsetzung der Technischen Regel Gefahrstoffe (TRGS 440 „Ermittlungspflichten“) im Bereich Metallreinigung.
4. Projekt der Kooperationsstelle Hamburg zum Aufbau einer ‚Gute-Praxis-Datenbank‘ für die Oberflächenreinigung in der Metallbranche, finanziert aus dem EU-Innovation-Programm.
5. In den Niederlanden wurde zwei verwandte Projekte begonnen:
 - a) eine Studie zum Auftreten des OPS („Organic Psycho Syndrom“) in der Metallbranche
 - b) Erarbeitung eines Sachstandsberichts und eine Erhebung zum ‚Stand der Technik‘ für den Gebrauch von Lösemitteln im Schiffbau und –reparatur. Neben der Erfassung des Ist-Zustandes umfasst die Studie auch die Möglichkeiten zur Reduzierung von Expositionen gegenüber Lösemitteln, z.B. durch Ersatzstoffe wie die Esterreiniger.
6. In Österreich wurde ein Projekt zusammen mit der Bundesanstalt für Landtechnik initiiert, welches auf dem ‚LIFE‘-Projekt aufbaut. Auf nationaler Ebene soll geprüft werden, wie sich Rapsmethylester (RME) in den Bereichen Instandhaltung von landwirtschaftlichen Maschinen und im Straßenbau einsetzen lassen.

Kontakt und weitere Informationen

Das Projekt wurde koordiniert und durchgeführt von der Kooperationsstelle Hamburg. Branchenpartner waren der Norddeutsche Arbeitgeberverband ‚Nordmetall e.V.‘, die Industriegewerkschaft Metall (IGM) – Bezirk Küste und die Norddeutsche Metallberufsgenossenschaft. Zwei Unternehmen waren als betriebliche Partner direkt beteiligt: die Haltermann GmbH als Hersteller und Produktentwickler und ‚B+V Industrietechnik‘ als Pilot-Anwendungsbetrieb.

Der durchführende Partner in den Niederlanden war Chemiewinkel, eine Beratungs- und Forschungseinrichtung für Chemie, Arbeits- und Umweltschutz der Universität Amsterdam. In Österreich wurde das Projekt bearbeitet von ppm (Linz), einem unabhängigen Forschungs- und Beratungsbüro mit den Arbeitsschwerpunkten Gesundheit und Umwelt im Betrieb.

Die Informationen und Ergebnisse sind auch im Internet verfügbar:

<http://www.uni-hamburg.de/kooperationsstelle-hh>

Kooperationsstelle Hamburg; Besenbinderhof 60, D-20097 Hamburg, ++49 - 40/2858-640

Hier erhalten Sie weitere Informationen über andere Projekte des LIFE-Programms:

<http://europa.eu.int/comm/life/envir/index.htm>