

Abgeschlossene Projekte zum Forschungsschwerpunkt Materialien, Prozesse, Mobilität

Auswirkungen neuer Si-haltiger Kraftstoffe auf Komponenten der Abgasnachbehandlung in marinen Anwendungen

Liliane Fuhrländer, Marit Kolb, Hubertus Wichmann

Seit ULSFOs (Ultra Low Sulfur Fuel Oil) als Reaktion auf die 0,1 % Schwefelgrenzwerte in Emissionskontrollgebieten verwendet werden, gab es Rückläufer von SCR-Katalysatoren, die eine dünne SiO₂-Schicht auf der Katalysatoroberfläche aufwiesen. Die Katalysatoraktivität nahm bereits nach 8000 Stunden Motorbetrieb drastisch ab. In diesem Zusammenhang wurden das Vorhandensein verschiedener Siliziumverbindungen in Schiffskraftstoffen und ihre Auswirkungen auf SCR-Katalysatoren untersucht. Für die Analyse von Schiffskraftstoffen wurde eine Methode zur Bestimmung von Gesamt-Si mittels ICP-OES und für die Bestimmung von organischen Si-Verbindungen eine Heartcutting-GC-FID/MSD-Methode einschließlich einer Aufreinigung mit Festphasenextraktion zur Abtrennung von Siloxanen aus den komplexen Kohlenwasserstoffmatrices entwickelt. Bei der Anwendung dieser Methoden auf 64 Kraftstoffproben wurden Siloxane in 30 % der Proben in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,052 mg/L und 40 mg/L nachgewiesen. Experimente mit siliziumdotierten Brennstoffen an einem Brennerprüfstand zeigten eine schnelle Katalysatordeaktivierung aufgrund der organischen Si-Verbindungen in den Brennstoffen. Die Bildung von SiO₂-Ablagerungen wurde durch ATR-FTIR-Messungen nachgewiesen. SEM-EDX-Analysen zeigten mit zunehmender Verbrennungsdauer und steigenden Konzentrationen organischer Si-Verbindungen in den Kraftstoffen steigende Si-Konzentrationen mit Schichten von bis zu 5 µm auf den Katalysatoroberflächen.

Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV), Projekt-Nr. 1341,
Verbundprojekt, 03/2019 – 04/2022

Analytische Bestimmung der Folgeprodukte aus Pyrolyse-, Glimm- und Verbrennungsexperimenten mit Dämmstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen

als Teil des Verbundprojektes

„Mehr als nur Dämmung – Zusatznutzen von Dämmstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen“

Deniz Bulutcu, Marit Kolb, Hubertus Wichmann

Es liegt auf der Hand, dass die Verwendung von Dämmstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen in Gebäuden Vorteile im Hinblick auf Umweltschutz und nachhaltiges Wirtschaften bringen sollte. Dennoch wird ihr Marktanteil in Deutschland 2020 auf ca. 7 % geschätzt, weil es teilweise an Wissen über ihre Eigenschaften mangelt. Mit dieser Arbeit wurde eine Wissenslücke bezüglich der Emissionen bei Pyrolyse, Schmelzbrand und Verbrennung von handelsüblichen Dämmstoffen aus Holz, Zellulose, Wiesengras, Hanf, Jute, Kork und Seegrass sowie Polystyrol zu Vergleichszwecken geschlossen. Es wurden Experimente im Labormaßstab durchgeführt und die Messung der thermischen Zersetzungsprodukte erfolgte mit Gaschromatographie in Kombination mit Massenspektrometrie (GC/MS). Es wurde festgestellt, dass fast alle Produkte den folgenden acht Stoffklassen zugeordnet werden konnten: Kohlenhydrate, Aldehyde/Ketone, Carbonsäuren/Ester, substituierte Phenole, Furane, aliphatische Kohlenwasserstoffe, substituierte Benzole und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. Vergleiche der Summe der Peakflächen in den GC/MS-Chromatogrammen gaben Hinweise auf das relative

Ausmaß der Emissionen von thermischen Zersetzungsprodukten. Berechnungen nach $(\sum \text{Peakflächen nachwachsende Rohstoffe}) / (\sum \text{Peakflächen Polystyrol})$ ergaben Faktoren zwischen 0,18 (Holz, Kork) und 0,028 (Wiesengras). Mit einer toxikologischen Bewertung konnten u. a. Vorteile der Naturprodukte gegenüber Polystyrol nachgewiesen werden.

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR),
im Auftrag des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft, 11/2018 – 10/2020

Entwicklung und Herstellung eines gesamtprozessorientierten, glycerinbasierten, biozidfreien Bearbeitungsmediums in industriellen Zerspanungs- und Umformungsprozessen für verschiedene metallische Werkstoffe

Marcel Callegari, Marit Kolb, Hubertus Wichmann

Das Ziel des Projektes war die Erforschung, Entwicklung und Herstellung eines biozidfreien, Glycerin-basierten Bearbeitungsmediums für die spanende und spanlose Bearbeitung von Aluminiumlegierungen. Dementsprechend wurden Kühlschmierstoff-Formulierungen mit Leistungsadditivierung hergestellt und im Labor chemisch, physikalisch und tribologisch getestet. Für die tribologischen Tests und alle weiteren Untersuchungen wurden eine weiche und eine harte Aluminiumlegierung verwendet. Mit den aus den Laborarbeiten resultierenden Fluidvarianten wurden in der Folge Anwendungstests mittels einer Metallbearbeitungsmaschine im Technikum durchgeführt, wobei industrielle Produktionsbedingungen gut nachgestellt werden konnten. Dabei wurden Aluminiumblöcke gemäß der Prozesskette Tiefbohren, Anfasen und Gewindeformen bearbeitet. Es wurden u. a. Oberflächenrauheiten der Werkstücke, Schaum- und Ablaufverhalten des Kühlschmierstoffs sowie die Werkzeugstandzeit bewertet. Zwischenergebnisse dieser Tests wurden für weitere schrittweise Optimierungen der Fluide durch verbesserte Additivierung verwendet. Bei allen Entwicklungsarbeiten im Labor und im Technikum wurde ein handelsüblicher Emulsionskühlschmierstoff auf Mineralölbasis als Referenz eingesetzt. An der Bearbeitungsmaschine wurden Luftprobenahmen durchgeführt, um sicherzustellen, dass es nicht zu Emissionen toxikologisch relevanter Verbindungen kam. Für alle Komponenten der finalen Kühlschmierstoff-Formulierungen wurden Analysenverfahren entwickelt bzw. angepasst. Im Ergebnis konnten zwei unterschiedlich formulierte, neuartige Mineralöl- und Biozid-freie Kühlschmierstoffe entwickelt werden. Nach allen Bewertungskriterien, resultierend aus Labor- und Technikumsversuchen, erwiesen sich diese gegenüber dem Referenz-Kühlschmierstoff hinsichtlich der spanenden und nicht spanenden Bearbeitung von Aluminiumlegierungen als gleichwertig oder überlegen.

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR),
im Auftrag des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft,
Verbundprojekt, 07/2016 – 06/2019

Entwicklung einer praxisgerechten Analysenmethode für die Umweltschadstoffgruppe der polychlorierten Terphenyle

K. Schäfer, H. Wichmann, M. Bahadir

Polychlorierte Terphenyle (PCT) sind persistente, lipophile, schwerflüchtige und bioakkumulierende Substanzen, die offenbar ein hohes toxikologisches Schadpotential aufweisen. Sie

sind chemisch wie strukturell eng verwandt mit den polychlorierten Biphenylen und werden fortwährend aus zahlreichen Primär- und Sekundärquellen in die Umwelt emittiert.

Im Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie wurde ein Konzept für ein PCT-Analysenverfahren entwickelt, das den Einsatz von 29 Referenzsubstanzen vorsieht. Nach einem gründlichen säulenchromatographischen Clean-Up können diese durch den Einsatz einer Florisil-Säule abgetrennt und mittels GC/MS gemessen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die fehlenden PCT-Referenzsubstanzen mittels Suzuki-Kupplung synthetisiert und mittels GC/MS, ATR-FTIR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im Anschluss erfolgte eine umfangreiche Methodvalidierung. Die neuartige Analysenmethode ist nun für weiterführende umweltchemische, toxikologische und ökotoxikologische Untersuchungen einsatzfähig.

IÖNC-Eigenfinanzierung, 2014 - 2017

Entwicklung einer chromat- und quecksilberfreien Methode zur Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) als Ersatz für die DIN 38409-H41

M. Kolb, M. Bahadir

Die Oxidation mit Kaliumdichromat hat sich als Methode für die Bestimmung des CSB von Abwasser etabliert und wurde unter Zusatz von Quecksilbersulfat zur Behebung von Interferenzen durch Chlorid in der DIN 38409-H41 standardisiert. Laut AbwAG ist die Methode zur CSB-Bestimmung für Veranlagung und Qualitätssicherung vorgeschrieben. Quecksilber wurde jedoch durch die EU-Wasserrahmenrichtlinie als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft und daraus ein „phasing out“ abgeleitet. Für Kaliumdichromat wurde von der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) empfohlen, die Substanz in die Liste der SVHC (substances of very high concern) für die Autorisierung im Rahmen von REACH aufzunehmen. Eine Überarbeitung der derzeitigen DIN-Methode für den CSB ist daher geboten. Der ohne toxische Chemikalien zu bestimmende Summenparameter TOC (total organic carbon) kommt als Alternativparameter nicht in Frage, da sich CSB und TOC bis zum Faktor 8 unterscheiden können. Ausgehend von Vorarbeiten wurden zum Ersatz von Dichromat potentiell geeignete alternative Oxidationsmittel experimentell getestet. Die Optimierung der Reagenzienzusammensetzung und der Reaktionsbedingungen waren ein Aspekt des Vorhabens. Als zweiter Aspekt wurde eine Alternativmethode zur Handhabung der Chloridinterferenzen entwickelt, um auf Quecksilbersulfat verzichten zu können. Weiteres Ergebnis des Projektes war die Kombination der Methoden zur Oxidation und zur Eliminierung der Chloridinterferenzen, die Erstellung einer Standardarbeitsanweisung und Validierung des am besten geeigneten Verfahrens anhand von Abwasserproben möglichst unterschiedlicher Herkunft. Kritisch begleitet und unterstützt wurde das Vorhaben durch einen Projektbeirat von einschlägigen Fachleuten. Eine Zusammenstellung der Verwendung von Gefahrstoffen und prioritären Stoffen in DIN/EN/ISO-Normen zur Wasser- Luft- und Bodenanalytik erfolgte in Ergänzung zur Entwicklung der alternativen CSB-Methode. Die entwickelte Methode wurde in Water Research publiziert (M. Kolb, M. Bahadir, B. Teichgräber (2017): Determination of chemical oxygen demand (COD) using an alternative wet chemical method free of mercury and dichromate. Water Res. 122, 645-654., DOI: 10.1016/j.watres.2017.06.034).

Deutsche Bundesstiftung Umwelt AZ. 32317, 10/2014 – 12/2016

Entwicklung eines biozidfreien Glycerin/Chitosan-basierten Hydraulikfluids

S. Gelinski, H. Wichmann, M. Bahadir

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich ein Basisfluid bestehend aus Wasser, Glycerin und Carboxymethylchitosan sehr gut für die Formulierung von Hydraulikfluiden eignet. Bereits ohne Additivierung stellt sich ein pH Wert im basischen Bereich zwischen 7,5 und 9,0 ein, eine deutliche Korrosionsschutzwirkung ist festzustellen, relevante Viskositäten bis 46 mm²/s bei 40 °C sind problemlos einstellbar und ab einem Glyceringehalt von 35 % ist das Fluid ohne Biozid-Zugabe vor mikrobiellem Befall geschützt.

Bedingt durch die genannten positiven Eigenschaften des Basisfluids ist eine Leistungsadditivierung in vergleichsweise geringem Maß erforderlich. Es resultieren Hydraulikfluid-Varianten, die als Lösungen polarer Komponenten zu bezeichnen sind. Sie basieren auf Wasser und nachwachsenden Rohstoffen, gelten bei einem Wasseranteil von ≥ 35 % als nicht brennbar, sollten ein sehr geringes humantoxikologisches Potential aufweisen und sind nach Verdünnung mit Wasser biologisch abbaubar. Die Fluideigenschaften legen, nach Gebrauch, eine stoffliche Verwertung in Biogasanlagen nahe.

Die technische Leistungsfähigkeit der Fluidvarianten ist offensichtlich hoch. Eine Testhydraulikanlage, deren zentrales Element eine Flügelzellenpumpe bzw. eine Zahnradpumpe war, konnte bei Drücken von 130 bis 140 bar und Dauertemperaturen bis 40 °C mehrfach über mehrere Wochen störungsfrei betrieben werden. Materialverträglichkeitsprüfungen ergaben sehr gute Verträglichkeiten gegenüber allen getesteten Dichtungskomponenten. Insgesamt wurde das Ziel erreicht, ein umweltschonendes und leistungsstarkes Hydraulikfluid auf Basis der Rohstoffe Glycerin, Carboxymethylchitosan und Wasser zu entwickeln.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 11/2011 – 04/2014

Schadstoffbelastung durch Langzeitbewässerung mit unbehandelten Abwässern im landwirtschaftlichen Gebiet von Konya, Türkei

M. Kolb, M. Bahadir

Abwasser der türkischen Stadt Konya (ca. 1,1 Mio Einwohner) wurde und wird von 1974 bis 2010 unbehandelt und seit 2010 gereinigt (Kläranlage mit biologischer Reinigungsstufe), in den Drainagekanal abgeleitet, der von der Stadt Konya über 3 Pumpstationen über 120 km durch Ackerland läuft und schließlich in den Salzsee (Tuz Gölü) mündet, aus dem ca. 85% des Speisesalzbedarfs des Landes gewonnen wird. Während der Trockenzeit wird das Abwasser von Landwirten für die Bewässerung ihrer Felder verwendet. Im Rahmen der Kooperation der TU Braunschweig mit der Selçuk Universität, aus der später die Necmettin Erbakan Universität in Konya hervorging, wurde die Belastung mit Schwermetallen und persistenten organischen Schadstoffen in den mit Abwässern aus dem Drainagekanal bewässerten Feldern bestimmt und mit denen verglichen, die in den seit vielen Jahrzehnten mit gereinigtem Abwasser der Stadt Braunschweig beregneten Braunschweiger Böden auftreten. Außerdem wurden für die Bewertung der Bewässerungspraxis geogene Hintergrundwerte für die Ackerböden in Konya, Sedimentproben aus dem Drainagekanal und von Baggergut des Drainagekanals untersucht. Weiterhin wurde die Belastung in auf den Flächen geernteten Getreideproben bestimmt.

BMBF/WTZ, 04/2011-03/2014

Entwicklung eines kombinierten Absorptions- und Adsorptionsverfahrens zur Reinigung industrieller Abluft von Lösungsmitteldämpfen

D. Ludgen, H. Wichmann, M. Bahadir

Im Rahmen dieses Verbundprojektes wurde das Konzept für ein kombiniertes Absorptions- und Adsorptionsverfahren zur Reinigung von Abluft von Lösungsmitteldämpfen entwickelt. Für die experimentellen Untersuchungen wurde eine Anlage zur Abluftreinigung im Labormaßstab genutzt, die nach dem Gegenstromprinzip arbeitete. Es wurden Molsiebe in diese Anlage eingeführt. Durch eine Mischung aus Rapsöl, Biodiesel oder Laurinsäuremethylester (LM) mit einem Molsieb wurde mit der Labor-Versuchsanlage ein Reinigungseffekt von mehr als 90% über mindestens 30 Stunden für Ethylacetat erreicht. Für die bei praktischen Anwendungen auftretende Eingangskonzentration von $0,8 \text{ g/m}^3$ wurde die Einhaltung des TA Luft Grenzwertes von 75 mg C/m^3 in der Abluft erzielt. Auch im Fall von iso-Hexan war mit Hilfe des Molsiebs eine deutliche Verbesserung des Reinigungseffektes zu beobachten. Die verwendeten Molsiebe sollten regeneriert und die Lösungsmittel zurückgewonnen werden. Die optimalen Regenerierungstemperaturen für die mit Ethylacetat beladenen Molsiebe wurden mittels Thermogravimetrie-Messungen festgestellt. Diese lagen in den Temperaturbereichen $160 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $310 - 330 \text{ }^\circ\text{C}$ und $450 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Für die Regenerierungsversuche wurde eine Temperatur von $180 \text{ }^\circ\text{C}$ aus dem niedrigeren Temperaturbereich verwendet, bei der eine Rückgewinnung des Lösungsmittels leicht möglich war. Aus den Versuchen ergab sich überraschenderweise, dass die Ethylacetatrückgewinnung im Fall der mit LM dotierten Molsiebe um Faktor 50 größer war als bei den Molsieben ohne LM-Zugabe. Eine Zugabe von LM vergrößerte die Rückgewinnungsrate des Lösungsmittels auch im Fall von Ethanol, iso-Hexan und Wasser. Wegen der zunächst ungenügenden Adsorptionskapazität der regenerierten Molsiebe, die nur 31% der ursprünglichen Adsorptionskapazität erreichte, wurde ein zusätzlicher Schritt zur Molsiebregenerierung bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Luftzufuhr eingeführt. Auf diese Weise regenerierte Molsiebe erreichten über drei Regenerierungszyklen hinweg die Adsorptionskapazität der unbenutzten Molsiebe.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse können als Grundstein für die Übertragung des erarbeiteten Absorptions- Adsorptionsverfahrens in einen technischen Maßstab dienen. Die Reinigung der Absorberflüssigkeiten von Ethylacetat durch Molsieb kann zukünftig auf andere Lösungsmittel und Absorber erweitert werden.

Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF), 07/2008 – 06/2010

Verbundprojekt BIOTA West III: Teilbereich Pestizidanwendungen und Rückstände unter dem Einfluss veränderter Ressourcennutzung

C. Stechert, M. Kolb, M. Bahadir

Eine Folge veränderter Landnutzung in West Afrika von traditionellen „*Parkia Vitellaria*- Parklands“ zum Anbau von „cash crops“ ist der Einsatz von Pestiziden. Im Rahmen dieses Teilprojektes von BIOTA-West wurde untersucht, inwieweit auch Nichtzielorganismen von der Pestizidanwendung betroffen sind. Als Indikatororganismen wurden Arthropoden (Ameisen und Termiten), Amphibien und insektivore Fledermäuse ausgewählt, die im Fokus der Biodiversitätsstudien von BIOTA West stehen. Das Untersuchungsgebiet war der Pendjari Nationalpark mit seiner angrenzenden landwirtschaftlichen Zone mit Baumwolle als wichtigste „cash crop“. Der Park repräsentiert als Teil einer wichtigen Schutzzone im Grenzgebiet zwischen Benin, Burkina Faso und Niger ein Gebiet ohne beabsichtigten Pestizideintrag. Die Jagdzone im

Übergangsbereich von Park und landwirtschaftlicher Zone weist einzelne Anbauaktivitäten von Baumwolle auf. Die beim Baumwollanbau angewendeten Pestizide umfassen Substanzen mit sehr unterschiedlichen chemisch-physikalischen und toxikologischen Eigenschaften wie Organochlorverbindungen (Endosulfan), Organophosphate, Pyrethroide und Nicotinoide. Seit 2008 ist als Ersatz für Endosulfan auch ein Gemisch aus Flubendiamid und Spirotetramat (Tihan®) teilweise eingesetzt worden. In den analysierten Organismenproben wurde neben Endosulfan und Endosulfansulfat auch p,p'-DDT und seine Metabolite nachgewiesen, obwohl DDT in Benin offiziell auch für die Malariabekämpfung nicht zugelassen ist. In Bodenproben von Baumwollfeldern wurden vereinzelt auch die Organophosphate Profenofos und Chlorpyrifos nachgewiesen. Die höchsten Gehalte an Pestiziden wurden in den Fledermäusen festgestellt. Die Gehalte lagen in der Größenordnung von 1 bis 300 µg/kg Frischgewicht (bzw. von 10 bis 12000 µg/kg Fett). Die Konzentrationen von DDT und Metaboliten waren höher als die von Endosulfan, lagen jedoch deutlich unter Konzentrationen, die in der Literatur für tot aufgefundene Fledermäuse angegeben wurden. Subletale Effekte sind laut Literaturangaben jedoch möglich. Untersuchte Amphibienproben zeigten keine Bioakkumulation von Pestiziden. Nur in einzelnen Froschproben wurden geringe Rückstände an Endosulfan und DDT gefunden. Endosulfan verursachte in ökotoxikologischen Experimenten mit Kaulquappen von *Bufo maculatus*, einer im Untersuchungsgebiet häufigen Spezies, schon bei kurzzeitigen Konzentrationen von 100 µg/L letale und subletale Effekte. In Ameisen und Termiten von Baumwollfeldern wurden Endosulfan und Endosulfansulfat in der Größenordnung von 10 bis 1500 µg/kg Fett (eine Ameisenprobe: 9,7 mg/kg Fett) nachgewiesen. In Arthropoden, Amphibien sowie Bodenproben aus dem Nationalpark wurden keine Pestizide nachgewiesen. Fledermäuse wiesen aufgrund ihres wesentlich größeren Einzugsgebietes bei der Nahrungssuche auch im Park Rückstände von Endosulfan auf.

BMBF-Verbundvorhaben, 2007-2010

Entwicklung eines Glycerin-basierten biozidfreien Kühlschmierstoffs für die industrielle Metallbearbeitung

H. Stache, H. Wichmann, M. Bahadir

Kühlschmierstoffe werden bei spanenden Metallbearbeitungsverfahren wie dem Schleifen eingesetzt, um die Kontaktzone zwischen Werkzeug und Werkstück zu kühlen, zu schmieren und die erzeugten Späne wegzuspülen. Bislang basieren sie zu einem großen Teil auf Mineralöl; der Jahresverbrauch in Deutschland beträgt etwa 80 kt. Die Verwendung dieser Schmierstoffe ist nachteilig durch den Verbrauch nicht erneuerbarer Ressourcen, aufgrund von Problemen hinsichtlich der Human- und Umweltverträglichkeit sowie der Entstehung mineralöhlhaltiger Abfälle. Um diese Nachteile zu überwinden, wurde vom Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie und dem Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der TU Braunschweig sowie zweier Firmen ein Schmierstoff auf Basis von Glycerin und Wasser entwickelt. Bei der Biodieselherstellung fällt Glycerin in großer Menge als Nebenprodukt an. Derzeit werden weltweit mindestens 300 kt überschüssiges Glycerin zur Energiegewinnung verbrannt. Im Sinne einer kaskadischen Nutzung soll Glycerin vor dessen energetischer Verwertung nun als wesentlicher Bestandteil neuartiger Kühlschmierstoffe eingesetzt werden. Praxistests zeigten beim Schleifen von Kugellagerstahl eine bessere Leistung des Glycerin-basierten Kühlschmierstoffs, in Bezug auf marktgängige Mineralölprodukte. Durch den Einsatz des Glycerins wurde zudem eine bakterio- und fungistatische Wirkung erzielt, wodurch sich das Hinzufügen der sonst üblichen Biozidadditive erübrigt. Der Glycerin-basierte Kühlschmierstoff weist als

nachhaltiges Produkt ökologische Vorteile gegenüber konventionellen Schmierstoffen auf und ist technisch und ökonomisch konkurrenzfähig.

DBU, 2008 – 2010, Az.: 25368-31

Anwendung einfacher und kostengünstiger Toxizitäts-Tests für die ökotoxikologische Bewertung von Industrieabwässern

M. Kolb, C. Meier, M. Bahadir

Als Alternative und Ergänzung zum bisher in der Türkei für die ökotoxikologische Bewertung von Abwassereinleitungen gesetzlich vorgeschriebenen relativ aufwändig durchzuführenden, teuren und aus Gründen des Tierschutzes problematischen Fischtest wurden eine Reihe einfacher handhabbare und kostengünstige Biotests evaluiert. Am Beispiel von Abwässern und Deponiesickerwässern der zentralanatolischen Stadt Konya, die gegenwärtig noch ungeklärt in Oberflächengewässer abgeleitet werden, wurde der Fischtest mit *Poecilia reticulata* mit Biotests verschiedener Trophiestufen, den Microbiotests Daphtox (*Daphnia magna*), Thamnotox (*Thamnocephalus platyurus*), Algaltox (*Pseudokirchneriella subcapitata*), Protox (*Tetrahymena thermophila*) und Lumistox (*Vibrio fischeri*), dem Wasserlinsen- (*Lemna minor*) und dem Keimtest mit Kresse (*Lepidium sativum*) verglichen. Dabei waren die mit den Daphtox- und Thamnotox-Microbiotests (beides Crustaceae) erhaltenen Ergebnisse mit denen des Fischtests gut vergleichbar. *Thamnocephalus platyurus* reagierte bei allen Abwasserproben bis auf eine sogar etwas empfindlicher als *Poecilia reticulata*. Beide Crustaceae-Tests können daher für umfangreiche Probenserien als Kosten, Zeit und Probenvolumen sparende Alternativen zum Fischtest sinnvoll eingesetzt werden. Die Toxkits Algaltox und Protox erwiesen sich dagegen aufgrund von Schwierigkeiten bei der praktischen Anwendung als weniger geeignet. Der Wasserlinsen- und der Leuchtbakterientest reagierten auf einige Wasserproben empfindlicher als die übrigen Biotests und können damit den Daphtox- oder Thamnotox-Test gut ergänzen, um ein möglichst realistisches Bild des ökotoxikologischen Gefahrenpotentials zu erlangen. Die untersuchten Deponiesickerwässer waren um ein vielfaches toxischer als die Abwässer. Bei diesen Proben zeigte sich der Kressetest als ähnlich empfindlich wie die anderen Tests. Da dieser Test besonders einfach handhabbar, kostengünstig und apparativ am wenigsten Aufwand bedarf, ist er für umfangreiche Reihenuntersuchungen der Deponiesickerwässer z.B. im Rahmen der Deponiesanierung sinnvoll einsetzbar.

DFG/BMZ Projekt Nr. 003/04, 2005 – 2008

Methodenentwicklung zur chemisch-analytischen Charakterisierung von Brandgeruch für eine umweltgerechte Anwendung in der Brandschadensanierung

K. Heitmann, H. Wichmann, M. Bahadir

Im Verlauf dieses Forschungsprojektes wurden die Substanzen identifiziert, die für den typischen Brandgeruch verantwortlich sind, wie er z. B. nach Gebäudebränden auftritt. Zu diesem Zweck wurden geruchlich auffällige Materialproben an verschiedenen erkalteten Brandstellen genommen. Die Fraktionen der flüchtigen Substanzen wurden mittels Thermodesorption, Headspace-Analytik und Festphasenmikroextraktion (SPME) gekoppelt mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) analysiert. Die Messungen mit SPME-Anreicherung erga-

ben die höchste Anzahl an Analyten sowie die höchsten Signalintensitäten. Eine Divinylbenzol/Carboxen/Polydimethylsiloxan-SPME-Faser erwies sich als bestgeeignet für diese Anwendung. Um die geruchsaktiven Verbindungen von den insgesamt ca. 1.400 identifizierten flüchtigen Substanzen zu unterscheiden, wurde ein sogenannter Olfactory Detection Port (ODP) mit dem GC/MS-System gekoppelt, der ein Abriechnen der von der GC-Trennsäule eluierenden Substanzen durch Probanden ermöglichte. So wurden elf geruchsaktive Substanzen gefunden, die in nahezu allen untersuchten Proben vorkamen: Acetophenon, Benzylalkohol, 4-Ethyl-2-methoxyphenol, 2-Hydroxybenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd, 2-Methoxyphenol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 2-Methylphenol, 3-Methylphenol, 4-Methylphenol und Naphthalin. Ihre Geruchsaktivität wurde durch Zusatzexperimente am Olfaktometer bestätigt. Weiterhin wurden die relativen Konzentrationsverhältnisse der elf Substanzen bestimmt. Auf dieser Basis konnten Standardmischungen erfolgreich hergestellt werden, die intensiv den typischen Brandgeruch aufwiesen.

Stipendium – Deutsche Bundesstiftung Umwelt; 2006 – 2009

Additivanalytik in Schmierstoffen

M. Ohnesorge, H. Wichmann, R. Vogt, M. Bahadir

Die fortwährende Weiterentwicklung von tribologischen Systemen verlangt von den Schmierstoffen die Anpassung an den neuesten technischen Stand. Tatsächlich sind die Schmierstoffe zu einem eigenen Konstruktionselement bei Neuentwicklungen geworden. Sehr hilfreich sowohl in der Entwicklung als auch in der Anwendung ist es, wenn die Komponenten der Fluide qualitativ und quantitativ analytisch charakterisiert werden können. Als Beitrag hierzu wurde für einen Modellschmierstoff ein Methodenkatalog entwickelt, der neben Screening-Analysen einen Trennungsgang enthält. So wurden die verwendeten Additive und das Grundöl zunächst analytisch charakterisiert und Möglichkeiten zur Durchführung von Übersichtsanalysen vorgestellt. Im Verlauf des Trennungsgangs wurden anschließend Dialyse, Säulenchromatographie und Ionenaustausch zum Einsatz gebracht. Es wurde gezeigt, dass somit die Quantifizierung der Komponenten des Modellfluids möglich war.

Industrieförderung; 2004 – 2008

Kongenerspezifische Analyse polychlorierter Terphenyle

A. Wibowo, H. Wichmann, R. Vogt, D. Pontaka, M. Bahadir

Das chromatographische Verhalten coplanarer und nicht coplanarer polychlorierter Terphenyle (PCT) wurde untersucht, um diese Substanzen in Umweltproben qualitativ und quantitativ nachzuweisen. Für die analytische Methodenentwicklung wurde ein Mischstandard verwendet, der 16 PCT Kongenere enthielt. Vier dieser Kongenere wurden erstmals mittels SUZUKI-Kupplung synthetisiert. Dies waren *p*-PCT (2,2'',6,6''-Tetrachlor-, 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor- und 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-) sowie *m*-PCT (2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-). Sie wurden NMR-spektroskopisch (¹H, ¹³C) charakterisiert. Mit Hilfe eines neuen säulenchromatographischen Clean-ups wurden eine gute Matrixabtrennung und die Separierung der coplanaren von den nicht coplanaren PCT erreicht. Der Trennungsgang wurde auf verschiedene Testmatrizes wie Fett, Holzkohle und Boden angewendet, wobei die Wiederfindungsraten für die coplanaren PCT-Kongenere durchweg gut waren. The Qualität der Probenaufreinigung und der Trennung

sowie die Wiederfindungsraten wurden per GC/MS-Messtechnik bestimmt. Die Analysenmethode wurde erstmals auf eine Realprobe, die aus einem Brandunglück stammte, angewendet. Dabei wurden verschiedene PCT gefunden, die offenbar während des Verbrennungsprozesses gebildet worden waren. Es wurde festgestellt, dass diese Methode für die Analytik von PCT in verschiedenen Umweltmatrizes einsetzbar ist.

Stipendium – Deutscher Akademischer Austauschdienst; 2004 – 2008

Schädigung von TFME und AFME bei der Fraktionierung durch Winterisieren

H. Wichmann, H. Dieckmann, P. Jopke, T. Sahlabji, M. Bahadir

Fettsäureester, die aus natürlichen Fetten durch Umesterung mit kurzkettigen einwertigen Alkoholen gewonnen werden, können durch Kristallisation (Winterisierung) in zwei Fraktionen (Stearin- und Oleinfraktion) aufgetrennt werden, in denen die gesättigten bzw. ungesättigten Fettsäureester angereichert vorliegen. Die Oxidationsstabilität der Stearinfraktion, als entscheidendes Kriterium für viele technische Anwendungen, sollte parallel zur Erhöhung des Anteils der gesättigten Fettsäureester ansteigen. In einer früheren Untersuchung wurde bei der Winterisierung von FSME in mehreren Stufen festgestellt, dass die Oxidationsstabilität nach anfänglichem Anstieg im weiteren Verlauf wieder drastisch sank, obwohl der Anteil der gesättigten Fettsäureester weiter anstieg und die Jodzahl sich schrittweise reduzierte. Es konnte nicht erklärt werden, warum beim Winterisieren zwar der Anteil der gesättigten Fettsäureester erhöht und parallel dazu die Jodzahl vermindert wurde, sich aber dennoch die Oxidationsstabilität verschlechterte. Es wurde lediglich angenommen, dass eine Schädigung der Ester bei dem Trennprozess entstand (z.B. beim Filtrieren ohne Schutzgas). Die Zielsetzung dieses Vorhabens war es somit, die Vorgänge der möglichen Produktschädigung während des Winterisierungsprozesses zu untersuchen und aus den gewonnenen Erkenntnissen heraus Vorschläge zur Vermeidung dieser Effekte abzuleiten. Ferner sollte der Bezug zur praktischen Verwertbarkeit der Ergebnisse hergestellt werden. Für die Untersuchungen wurden Fettsäuremethylester bezogen, die großtechnisch aus Pflanzenöl sowie Tier- und Altspisefett hergestellt worden waren und somit das gesamte interessierende Materialspektrum repräsentierten. Im Labor wurden die experimentellen Voraussetzungen geschaffen, um Winterisierungen und Fraktions-trennungen reproduzierbar durchführen zu können und um Ausgangsesteröle wie auch Folgefraktionen analytisch und fettchemisch durch die Bestimmung der Parameter Fettsäuremuster, Jodzahl, Säurezahl, Oxidationsstabilität, Peroxidzahl sowie Elementgehalte charakterisieren zu können. Bei dreistufigen Winterisierungs-experimenten unter Luft konnten im ersten Schritt die in der Literatur beschriebenen, nachteiligen Ergebnisse reproduzierbar nachvollzogen werden. In der Folge wurden Winterisierungen unter Sauerstoffausschluss und unter Einbeziehung des Nachwaschens des Filterkuchens durchgeführt und analytisch begleitet. Die Neigung der Fettsäureester zur Bindung von Luftsauerstoff wurde untersucht. Ebenso wurden das Auftreten flüchtiger Zersetzungsprodukte und der Verbleib von Antioxidantien während der Winterisierung verfolgt. Unter den Bedingungen der Winterisierung (Temperatur, Zeitdauer, Luftkontakt) erwiesen sich die FSME positiverweise als reaktionsträge. Oxidative Schädigungen und andere chemische Veränderungen der Ester konnten erst bei irrelevant hohen Temperaturen und Zeitdauern festgestellt werden. Die Prozessdurchführung unter Schutzgas ist nicht erforderlich. Ein drastisches Absinken der Oxidationsstabilität der Stearinfraktion kann durch die Winterisierung in einem Schritt vermieden werden. Das Waschen des Filtrerrückstands mit Methanol erhöht die Trennleistung deutlich und fügt sich technisch und betriebswirtschaftlich vorteilhaft in einen kombinierten Prozess aus FSME-Produktion, ebenfalls mit

Methanol und anschließender fraktionierter Kristallisation ein. Veränderungen der Oxidationsstabilitäten werden sehr wahrscheinlich durch in den FSME vorhandene antioxidativ wirkende Substanzen hervorgerufen, die sich in flüssigen Oleinphasen anreichern und in kristallinen Stearinphasen abreichern. Diese Effekte sollten in der Praxis durch Nachadditivierung, z.B. mit BHT, ausgeglichen werden.

DBU, 4/2005 – 5/2006

Enzymatische Altfettalkoholyse zur Herstellung von Wertstoffen

R. Sprenger, H. Wichmann, M. Bahadir

In der metallverarbeitenden Industrie werden Mineralölprodukte zum Kühlen und Schmieren der Werkzeuge und Werkstücke eingesetzt. Diese Kühlschmierstoffe (KSS) gelten nach ihrem Standzeitende in der Regel als besonders überwachungsbedürftige Abfälle. Trotz technologischer Vorteile finden biologisch abbaubare Esteröle wegen ihres hohen Preises kaum Verwendung als KSS. Ziel des Projektes war es, mit Hilfe biotechnologischer Verfahren und unter Einsatz von Altfetten preisgünstige Alternativen der Esterölherstellung und des Einsatzes als Kühlschmierstoff zu entwickeln. Die bekannte chemische Reaktion Fett + Alkohol Ester(öl) + Glycerol läuft bei hoher Temperatur um 250 °C, hohem Druck und/oder unter Verwendung von Katalysatoren ab. Mit Hilfe von Enzymen (Lipasen) war es der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) möglich, die Reaktion in einem einstufigen Prozeß bei Temperaturen von 50 – 70 °C mit hohen Umsatzraten durchzuführen. Durch die Kombination unterschiedlicher Modell- und Altfette mit verschiedenen Alkoholen wurden von der BAM über 40 Esteröle hergestellt und Eigenschaften wie Flammpunkte, Dichten, Viskositäten und Pour-Points bestimmt. Anhand dieser Kennzahlen, der Umsatzraten und der Alkoholpreise wurden drei Esteröle aus Altfett, Erdnußfett und Rindertalg ausgewählt und in größeren Mengen im 100 Liter-Reaktor hergestellt. Die Einsatztauglichkeit dieser drei Esteröle als Kühlschmierstoffe wurde durch Metallbearbeitungstests am Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der TU Braunschweig (IWF) ermittelt. In einem nächsten Schritt wurden nach Optimierungsuntersuchungen über den Prozeß der enzymatischen Alkoholyse in einem 3 t-Reaktor 3000 L Esteröl aus Altfett und 2-Ethyl-1-Hexanol hergestellt. Die Testung des Esteröls als Kühlschmierstoff erfolgte in der Serienfertigung von Pkw-Komponenten. Das Ergebnis der Untersuchungen ist, daß die „enzymatisch“ hergestellten Esteröle hinsichtlich ihrer schleif- und kühlspezifischen Eigenschaften den Anforderungen prinzipiell gerecht werden. Technologische Probleme gab es dagegen mit der Filtrierung. Diese Unregelmäßigkeiten hatten ihre Ursache in der Reaktion des Ca-haltigen Filtermaterials mit im Esteröl enthaltenen freien Fettsäuren unter Bildung von Carboxylaten (Ca-Seifen). Parallel zu den technologischen Untersuchungen wurde der gesamte Lebensweg des Produkts „Kühlschmierstoff“ ökobilanziert und es wurden Kostenrechnungen aufgestellt.

DBU, Az 13078, 07/2002 – 09/2004, IÖCA als Auftragnehmer der Projektpartner IWF und BAM.

Kühlschmierstoffe aus Altfetten und technischen tierischen Fetten

R. Sprenger, P. Jopke, H. Wichmann, M. Bahadir

Insbesondere bei der spanenden Metallbearbeitung werden in großem Umfang Mineralöl-basierte Kühlschmierstoffe eingesetzt, die aus Gründen des Umweltschutzes und der Ressourcenschonung durch nativ basierte Produkte ausgetauscht werden sollten. Nativ basierte Kühlschmierstoffe besitzen zwar hinsichtlich ihrer anwendungsbezogenen Eigenschaften und ihrer Umweltverträglichkeit ein großes Potential, werden aber aus Kostengründen kaum eingesetzt. Die hohen Kosten für diese Produkte sind vor allem im teuren Rohstoff (Pflanzenöl) und im hohen Synthesaufwand bei der Weiterverarbeitung zu Schmierstoffgrundölen begründet. Konkurrenzfähige native Kühlschmierstoffe lassen sich somit nur mit kostengünstigeren Rohstoffen, wie z.B. Fetten aus der Tierkörperbeseitigung, und durch Einsparungen beim Syntheseprozess herstellen. Ziel des Projektes war die Entwicklung eines solchen qualitativ hochwertigen, oxidationsstabilen Kühlschmierstoffgrundöls auf Basis von Estern aus Altspeisefetten und technischen Tierfetten. Analysen zeigten, daß ein 2-Ethylhexylester auf Basis von Altspeisefett am besten als Kühlschmierstoffgrundöl geeignet war. Dieser Ester zeichnete sich vergleichsweise durch den niedrigsten Pourpoint, den höchsten Flammpunkt und die niedrigste Säurezahl sowie durch eine hervorragende kinematische Viskosität aus. Bei Schleifversuchen im Labormaßstab zeigten sich die aus Tier- und Altspeisefett hergestellten 2-Ethylhexylester sowohl bezüglich Oberflächenkennwerten und Prozeßstabilität als auch bezüglich des Verschleißverhaltens als geeignet. Die Verwendung der Fette zur Herstellung von Kühlschmierstoffen ist demnach prinzipiell möglich. Als Voraussetzung für einen vermarktbaren Kühlschmierstoff muss allerdings zum einen die gesicherte Qualität der Rohfette (Definition von Mindestqualitäten) und zum anderen ein weiter optimiertes Herstellungsverfahren sowie ein angepaßtes Filterverfahren angesehen werden.

DBU, Az 17205, 01/2001 – 12/2004 Projektpartner: Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik, TU Braunschweig und Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, TU München

Untersuchung der Umweltsituation in der Umgebung von Hausmülldeponien mit offener Verbrennung in Jordanien

H. Wichmann, P. Jopke, M. Bahadir

In einer Kooperation zwischen der TU Braunschweig und der Jordan University, Amman, wurden zwei unterschiedliche Mülldeponien untersucht, um analytische Daten über die Umweltsituation im Zusammenhang mit den Methoden der Abfallbeseitigung in Jordanien zu ermitteln. Der Betrieb der einen Deponie bei Marka/Amman wurde vor rund 25 Jahren eingestellt, und der Deponiekörper erhielt eine Abdeckung aus Abraummaterial. Hier war der Müll aktiv verbrannt worden, und selbständig entstandene Rauchgasöffnungen zeigten, dass in der in einem ariden Gebiet gelegenen Deponie noch immer Schwelbrandnester vorhanden waren. Die zweite Deponie nahe Ekeeder/Irbid war zur Zeit der Untersuchungen noch in Betrieb. Hier kam es zwar spontan zu kleineren Brandereignissen, der Müll wurde allerdings nicht systematisch verbrannt. Es wurden Abfall-, Boden-, Flugstaub- und Muttermilchproben analysiert. Von den festen Proben bzw. deren Eluat wurden Summenparameter und ökotoxikologische Wirkungen sowie Gehalte an Elementen/Schwermetallen und organischen Spurenschadstoffen, d.h. PAK, PCB, PCDD/F und chlorierten Pestiziden, bestimmt. Die Muttermilchproben wurden auf PCDD/PCDF hin untersucht. Generell waren die Ekeeder-Proben bei kleinen Schwankungsbreiten der Messwerte gering belastet. Aus der Untersuchung der Marka-Proben resultierten besonders im Zentrum der Deponie (350 m Radius) z.T. erhöhte Messwerte für Summenparameter und Spurenschadstoffe, wobei der Einfluss der Verbrennungsprozesse deutlich

wurde. Von einer nennenswerten Kontamination der Umgebung durch Schadstoffemissionen der Deponien konnte anhand der analytischen Daten jedoch nicht ausgegangen werden. Dies wurde auch durch die Analytik von Flugstaub- und Muttermilchproben belegt. Bei den ökotoxikologischen Untersuchungen mit einer Biotestbatterie ergab sich eine Korrelation der Ergebnisse mit den Summenparametern, jedoch nicht mit den Spurenstoffen. So zeigten die Proben der Deponie Marka mit den höchsten Summenparameter-Messwerten deutliche Effekte auf drei der Testspezies, während die meisten anderen Marka-Proben sowie die Proben der Deponie Ekeeder keine oder nur geringe nachteilige Effekte verursachten. Anhand der Untersuchungsergebnisse wurde der Einfluss der Deponietechnik auf die Kontaminationssituation sehr deutlich und die Ergebnisse werden einen nützlichen Beitrag zur Einschätzung der Situation ähnlicher Deponien in dieser Klimazone leisten können.

DFG/BMZ Kooperationsprojekt, 2002 - 2004.

Polychlorierte Terphenyle (PCT) Synthese, Analytik und Verhalten bei thermischer Belastung

A. Pieper, H. Wichmann, M. Bahadir

Aus früheren Anwendungsbereichen (Produktionsmenge: 60.000 t) aber auch aus Abfällen und Verbrennungsprozessen gelangten und gelangen die PCT als persistente und bioakkumulierende Verbindungen in die Umwelt, wo sie inzwischen ubiquitär verbreitet sind. Verglichen mit den PCB mit 209 Einzelsubstanzen resultiert die Anknüpfung eines dritten Phenylrings in ortho-, meta- oder para-Position in 8.557 PCT-Kongeneren, was die chemisch-analytische Untersuchung dieser Stoffgruppe bisher stark erschwert und limitiert hat. Das vorrangige Ziel bestand zunächst darin, mit einer selektiven Methode definierte PCT-Kongeneren in akzeptablen Ausbeuten zu synthetisieren und mit wenigen Syntheseschritten beliebige Chlorsubstitutionen aufzubauen. Dies gelang mit Hilfe der Suzuki-Kupplung, die eine Knüpfung von C-C-Bindungen unter Verwendung aromatischer Verbindungen mit guten Abgangsgruppen (Borsäurerest in der Phenylboronsäure, Brom oder Jod im Halogenaromaten) gestattet. So wurden folgende PCT-Kongeneren synthetisiert: 2,2'',4,4''-Tetrachlor-p-terphenyl, 3,3'',4,4''-Tetrachlor-p-terphenyl, 3,3'',5,5''-Tetrachlor-p-terphenyl, 2',3,3'',5,5''-Pentachlor-p-terphenyl, 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl, 2',3,3'',5,5'',6'-Hexachlor-p-terphenyl, 3,3'',4,4'',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl, 3,3'',5,5''-Tetrachlor-o-terphenyl und 3,3'',5,5''-Tetrachlor-m-terphenyl. Zur Kontrolle der Reinheit der Produkte wurden GC/MS-Analysen im Fullscan-Mode durchgeführt. Von den Produkten wurden NMR-Spektren (400 MHz ¹H und 100 MHz ¹³C) zur Identifizierung aufgenommen. Zusätzlich wurden von allen synthetisierten Kongeneren Gasphasen-FTIR-Spektren registriert und mit berechneten Spektren verglichen. Die Übereinstimmungen waren durchweg sehr hoch. Die Ausgangsverbindungen 1-Brom-3,4,5-trichlorbenzol und 1,4-Dibrom-2,6-dichlorbenzol wurden mittels Sandmeyer-Reaktion hergestellt. Im Anschluss wurden mit einzelnen PCT-Einzelkongeneren sowie mit den unchlorierten Biphenyl- und Terphenyl-Grundstrukturen Thermolyse-Experimente in Quarzampullen bzw. in einem Laborofen durchgeführt, um Reaktionsprodukte dieser Verbindungen nach thermischer Belastung zunächst mit GC/MS-Messtechnik zu studieren. Als interessante Thermolyseprodukte sind zu nennen: Triphenylen und andere PAK, polychlorierte Benzole, Biphenyle, Terphenyle, Quaterphenyle, Dibenzofurane, Dibenzofuranphenyle und Benzobisbenzofurane. Referenzsubstanzen zur Absicherung der Befunde wurden soweit erforderlich vom Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig synthetisiert.

DFG-Verbundprojekt, 2001 – 2004, Kooperationspartner: Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig, Prof. Dr. H. Hopf.

Ökologisch und ökonomisch optimierter Trennstoffeinsatz beim Aluminium-Druckguß H. Wichmann, R. Sprenger, M. Bahadir

Trennstoffe für den Einsatz im Aluminium-Druckguß bestehen normalerweise aus Wasser, Ölen, Wachsen, Polysiloxanen sowie einem Additivpaket mit z.B. Emulgatoren, Korrosionsinhibitoren und Bioziden. Während der Sprühauftragung des Trennmittels und dem Produktauswurf werden Gase und Aerosole in die Luft am Arbeitsplatz emittiert. Die chemische Zusammensetzung dieser Emissionen wird von den Komponenten des Trennmittels und deren Reaktionsprodukte nach thermischer Belastung bis 700 °C bestimmt. Im Rahmen dieses Verbundprojektes bestanden die analytischen Aufgaben darin, eine an die Produktionsbedingungen angepasste Probenahmestrategie zu entwickeln, das Auftreten von Schadstoffen im Produktionsprozess und in Laborexperimenten zu untersuchen und die biologische Abbaubarkeit verschiedener marktüblicher Trennmittel festzustellen. Unter realistischen Produktionsbedingungen wurden aktive Luftprobenahmen mit verschiedenen Sammelmedien (Aktivkohle, XAD-2, XAD-7, DNPH-Silica, Glasfaserfilter) durchgeführt. Für Passivprobenahmen wurden Baumwolltücher eingesetzt. Durch diese Arbeitsweise wurde es möglich, Arbeitsplatzgrenzwerte, wie die Gesamtkohlenwasserstoff-Konzentration, zu kontrollieren, ein weites Spektrum emittierter Substanzen zu charakterisieren und relevante Schadstoffe, wie PAK und Nonylphenole, zu identifizieren und zu quantifizieren. Während der Thermolyse-Experimente wurden Substanzkombinationen in Quarzampullen einer Temperatur von 600 °C ausgesetzt. Zumeist konnte ein Einfluss von Wasser und von Fe/Al auf die Zusammensetzung der Thermolyseproduktgemische festgestellt werden. Die PAK-Substanzmuster stimmten gut mit denen überein, die während des Gießprozesses festgestellt wurden. Dies wurde als ein Indiz dafür gewertet, dass es möglich sein sollte, die Bildung von Schadstoffen beim Einsatz von Trennmitteln durch Thermolyseexperimente vorherzusagen. Die biologische Abbaubarkeit verschiedener Trennmittel wurde gemäß DIN 51828 (2000) bestimmt. Die Abbauraten nach 21 Tagen lagen zwischen 21 und 55 %. Dieser Befund deckte ein bis dahin offenbar nicht berücksichtigtes Optimierungspotential auch mit Blick auf die Entsorgungskosten der sogen. Leckage auf.

BMBF Verbundprojekt, 2001 - 2003. Kooperationspartner: Institut für Füge- und Schweißtechnik, TU Braunschweig, Prof. Dr. K. Dilger

Brandinduzierter Schwermetalltransport und Einfluss auf die Bildung und das Ausbreitungsverhalten von PAK und PCDD/F

M. Wobst, H. Wichmann, M. Bahadir

In einer Laborverbrennungsanlage wurden die Ausbreitungscharakteristika ausgewählter Schwermetalle unter verschiedenen Versuchsbedingungen (Temperatur: 600 °C und 800 °C, Atmosphäre: N₂, Luft, N₂ + HCl bzw. Luft + HCl) untersucht. Weiterhin wurde der Matrixeinfluss (Quarz-, Polyethylen-, Polystyrol- und Cellulosepulver) auf das Ausbreitungsverhalten der Schwermetalle betrachtet und es wurde ermittelt, ob die Flüchtigkeit von einzelnen Schwermetallen durch andere beeinflusst wird. In einem zweiten Schritt wurden mit Hilfe weiterer Verbrennungsexperimente die Bildung und Verteilung schwerflüchtiger organischer Schadstoffe (PAK und PCDD/F) untersucht und mit dem Ausbreitungsverhalten der Schwermetalle

korreliert. Alle so ermittelten Ergebnisse wurden mit Analysedaten von Fahrzeugbränden in Verkehrstunneln und realen Brandereignissen verglichen. Der Zusatz von HCl-Gas führte zu einer Erhöhung der Flüchtigkeit aller untersuchten Schwermetalle. Im Vergleich dazu war der Einfluss der Temperatur und der verschiedenen Brandgüter geringer. Ohne Schwermetallzusatz lagen die Gesamtkonzentrationen der PCFF/F bei 4.290 µg/kg und die der EPA-PAK bei 15.200 mg/kg. Der Zusatz von Schwermetalloxiden (CuO, bzw. Cd, Cu, Fe, MO, Pb und Zn als Mischung) zum Brandgut führte zu einer Erhöhung der PCDD/F um den Faktor 7 bis 14 und Erniedrigung der PAK-Bildungsraten um den Faktor 5 bis 10. Der Zusatz von CuO führte zu einem stärkeren Transport der PCDD/F und PAK in der Verbrennungsapparatur, während Oxidgemische eine Erniedrigung des PCDD/F und PAK Transportes bewirkte.

(Eigenmittel: 1998-2000)

Untersuchung zur Schadstoffbildung und Emissionsminderung der energetischen Verwertung von Resthölzern in Kleinf Feuerungsanlagen

A. Pieper, H. Wichmann, M. Bahadir

Die Thermische Verwertung von Resthölzern wurde an zwei Kleinf Feuerungsanlagen untersucht. An einer Unterschubfeuerungsanlage (250 kW) wurden anlagentechnische Maßnahmen zur Emissionsminderung von NO_x, CO, PCDD/F und PAK getestet. Untersucht wurden die Rauchgase und anfallende Aschen. Eingesetzt wurden verschiedene Spanplatten, sowie unbehandeltes und mit Holzschutzmittel (CKB=CrCuB) behandeltes Fichtenholz. Es zeigte sich, dass eine Optimierung der Verbrennung auf niedrige CO- und NO_x-Gehalte nicht zugleich eine geringere Bildung von PCDD/F und PAK zur Folge hat. An der zweiten Anlage, einem Vorofensystem (65 kW), wurden die Auswirkungen von optimiertem und nicht optimiertem Betrieb auf das Schadstoffpotential untersucht. Ohne bauliche Veränderungen am Ofen wurden o.g. Brennmaterialien unter Voll- und Teillast verbrannt. PCDD/F und PAK in Aschen und Rauchgasen stiegen mit sinkender Auslastung an. Der CO-Gehalt war bei Teillastbetrieb aufgrund der niedrigeren Temperaturen im Vorofen höher als im Vollastbetrieb, während die NO_x-Bildung bei Vollast größer war, da diese durch höhere Temperaturen begünstigt wird. Die Untersuchung ausgewählter Siebfraktionen von Spanplattenaschen (< 20 bis 500 µm) zeigte eine Zunahme der Konzentrationen an PAK und toxischen Elementen mit abnehmender Partikelgröße. Der TOC nahm dagegen mit zunehmender Partikelgröße zu, woraus gefolgert werden kann, dass der hohe TOC in großen Teilchen auf unverbrannte Holzbestandteile zurückgeführt werden kann, und nicht auf durch denovo-Synthese gebildete Substanzen. Der Gehalt der Partikelkern-bildenden Makroelemente war dagegen weitgehend unabhängig von der Partikelgröße.

(Deutsche Bundesstiftung Umwelt 1998-2000)

Verbundprojekt: Analyse des Schadstoffpotentials von bestückten Leiterplatten und Ableitung geeigneter Sortierkonzepte

H. Wichmann, M. Bahadir

Im Rahmen des Recyclings von Elektronikschrott stellt die Demontage der bestückten Leiterplatten einen wichtigen Zerlegeschritt dar. Die häufig praktizierte Verwertung mit dem Ziel der Wiedergewinnung der enthaltenen Metalle (Kupfer, NE-Metalle) erfordert eine vorherige

Schadstoffentfrachtung um eine Kontamination der wiedergewonnenen Materialien zu vermeiden. Die z.Zt. praktizierte manuelle Entstückung der Leiterplatten ist zum einen teuer und zum anderen durch erhebliche Unschärfe gekennzeichnet. Gründe hierfür liegen zum einen in dem ungenügenden Wissen über die Schadstoffpotentiale der Bauteile, zum anderen in der großen Abhängigkeit vom Erfahrungswissen der Zerleger. Als sinnvoller Lösungsweg wird eine automatisierte Komplettentstückung der Leiterplatten und einer nachgeschalteten sensorgestützten Sortierung der Bauteile angesehen. Bei diesem interdisziplinären Verbundforschungsprojekt bearbeitete das Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der TU Braunschweig die verfahrenstechnischen Aspekte der automatisierten Zerlegung und Separierung mit Hilfe von Bilderkennungsalgorithmen. Die Aufgaben des Instituts für Ökologische Chemie und Abfallanalytik bestanden darin, die Bauelemente bestückter Leiterplatten mittels organischer und anorganischer Analytik auf ihren Schadstoff- und Wertstoffgehalt hin zu untersuchen. Mit ausgewählten Bauteil- und Kunststofffraktionen wurden Brandversuche in einer Laborverbrennungsapparatur durchgeführt, um Schadstoffpotentiale zu ermitteln. Die Ergebnisse wurden für den Aufbau einer Schadstoffgestützten Datenbank zur Steuerung von Zerlegemaschinen eingesetzt. Ferner wurden Möglichkeiten der Debromierung der relevanten Kunststofffraktionen exemplarisch im Laboratoriumsmaßstab untersucht.

(Deutsche Forschungsgemeinschaft Umwelt 1996-1997)

Verbundprojekt: Umweltverträglichere Produktion durch betriebsinterne Rückführung von Kühlschmierstoffen aus Schleifschlämmen

S. Liedtke, H. Wichmann, M. Bahadir

Kühlschmierstoffbehaftete Schleifschlämme fallen als Abfälle in der metallverarbeitenden Industrie überwiegend bei der spanenden Bearbeitung mit geometrisch unbestimmter Schneide an. Entsorgungswege sind in der Regel zu einen die thermische Verwertung in Sonderabfall-Verbrennungsanlagen und zum anderen die Endlagerung in Deponien. Im Sinne einer umweltverträglichen und ressourcenschonenden Produktion (Kreislaufwirtschaftsgesetz) sollten für diese Abfälle allerdings Verwertungsverfahren unterstützt werden. Das Ziel dieses Vorhabens war es, ein Verfahren zu entwickeln, welches für die spanende Fertigung mit Kühlschmierstoffen (KSS) ein Schließen des Stoffkreislaufes direkt am Ort der Entstehung und die Rückführung des an den Spänen haftenden KSS in den Bearbeitungskreislauf ermöglicht. Entölungsversuche mittels Lösungsmittelextraktion wurden in einer Anlage der Firma Hoffmann Maschinen- und Apparatebau GmbH am Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik (IWF) sowie in den Anlagen zweier weiterer Systemanbieter durchgeführt. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf nichtwassermischbare mineralöl- und nativbasierte KSS, für die eine Aufarbeitung wissenschaftlich sinnvoll erschienen. Der Aufgabenbereich des Instituts für Ökologische Chemie und Abfallanalytik umfasste zunächst die Durchführung von Entölungsversuchen im Labormaßstab. Dabei wurden sowohl verschiedene Lösungsmittel, als auch verschiedene Extraktionssysteme getestet. Optimierte Extraktionsverfahren wurden anschließend am IWF im technischen Maßstab realisiert. Desweiteren wurde die stoffliche Zusammensetzung der Eingangs- und Endprodukte möglichst vollständig analytisch bestimmt. Prozessbegleitende Analysen lieferten Informationen zur Effektivität der Verfahren sowie zur Qualität der recycelten KSS. Eine Erfassung von eventuellen Veränderungen der zurückgewonnenen KSS sollte es ermöglichen, durch spätere Zugabe fehlender Bestandteile ihre ursprünglichen Eigenschaften wiederherzustellen. An einem industriellen Produktionsstandort

wurden schließlich in einer Pilotanlage Schleifschlammfällungen im Rahmen der Serienfertigung vorgenommen und analytisch überwacht, um damit die technologische Anwendbarkeit und Verwendbarkeit der recycelten KSS nachzuweisen.

(Deutsche Bundesstiftung Umwelt 1997-1998)

Eureka Projekt - Brandschutz in Verkehrstunnelanlagen

H. Wichmann, V. Zilinski, M. Bahadir

Zur Untersuchung der Auswirkungen von Fahrzeugbränden in Tunnelanlagen wurden in einem norwegischen Tunnel bei Hammerfest verschiedenen Fahrzeugarten wie z.B. Eisenbahnwaggons der DB, U- und S-Bahnen, Reisebusse sowie PKW und LKW verbrannt und dabei die brandspezifischen Probleme analysiert. Neben dem Temperaturverlauf und der Bildung toxischer Schadgase wurden möglicherweise ebenfalls gebildete toxische Kohlenwasserstoffe, insbesondere halogenierte Dibenz-p-dioxine und -furane (PCDD/F) sowie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) mitbestimmt. Ziel des Projekts war es, die Möglichkeiten des optimalen Personenschutzes sowie der weitergehenden Erhaltung von Sachwerten bei Bränden in unterirdischen Verkehrsanlagen und die Einsatzmöglichkeiten der Feuerwehr im Zusammenhang mit Personenrettung und Brandbekämpfung zu untersuchen. In 1991 bis 1993 wurden die rückstandsanalytischen Bestimmungen der Schadstoffgehalte der gewonnenen Brandrückstands- und Rußproben durchgeführt. Nachdem die Untersuchungen der Brandversuchsserie von 1991 (Holzstoß, PKW, U- Bahn) erfolgreich abgeschlossen werden konnten, stand nun die Brandversuchsserie von 1991 (PKW und Eisenbahnwaggon) zur Untersuchung an. Das umfangreiche spurenanalytische Untersuchungsprogramm wurde bis Ende 1993 abgeschlossen. Der Einsatz der angewandten Probenahmestrategien während der Brandversuche in Norwegen erwies sich als erfolgreich.

(BMFT 1990-1992)