

Elastomerbrände - Modellbrandversuche, Analytik und Bewertung

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Nicholas Bütke
geboren am 29.9.1969 in Hannover

Hannover 1999

Referent:	Prof. Dr. G. Wunsch
Korreferent:	Prof. Dr. R. H. Schuster
Tag der Promotion:	19.11.1999
Datum der Veröffentlichung:	02.12.1999

Zusammenfassung

Büthe, Nicholas

Elastomerbrände – Modellbrandversuche, Analytik und Bewertung

Elastomerbrände sind extrem heiß, außerordentlich schwer zu löschen und entwickeln große Mengen an Brandgasen und Ruß. Vor dem Hintergrund brandgefährdeter Reifendeponien, der thermischen Verwertung von Altgummi und gesetzlicher Regelwerke für die Lagerung von Stoffen ist die Vorhersage der Brandgaszusammensetzung in Abhängigkeit vom brennenden Stoff und der Brandbedingungen sowie das daraus resultierenden Gefährdungspotential von hohem Interesse.

Aus diesem Grund wurden Brandsimulationsverfahren entwickelt, bei denen Modellbrandapparaturen im Labormaßstab und verschiedene Probennahmetechniken und Analysenmethoden zum Einsatz kommen. Das Zersetzungsverhalten und die Brandemissionen von ausgewählten praxisrelevanten Elastomeren wurden damit qualitativ und quantitativ unter systematischer Variation des Brandguts und der Brandparameter Temperatur, Ventilation und dem Oberfläche/Masse-Verhältnis der Proben analysiert.

Mit Hilfe der Untersuchungsergebnisse und publizierter Studien wurden Brandemissionsspektren und Emissionspotentiale ausgewählter Brandgaskomponenten bei Gummibränden abgeschätzt und auf Literaturbasis toxikologisch bewertet.

Schlagworte: *Brandgase · Gummi · chemische Analyse*

Abstract

Büthe, Nicholas

Rubber Fires – Fire Tests, Analysis and Assessment

Rubber fires are extremely hot, difficult to extinguish and large amounts of fire effluents and smoke are emitted. Being able to predict the composition of fire effluents as a function of burning material and fire conditions is of great interest. Estimation of the hazard potential in the event of a fire and a judgement of compliance with statutes governing the storage of these materials would be possible.

Thus, fire tests had been developed using laboratory scale apparatuses and fires of select common rubber materials were simulated. The composition of the combustion effluents of these materials were analysed qualitatively and quantitatively as function of combustion parameters (ventilation, temperature and surface/mass ratio).

The fire gas composition and emission potentials of selected constituents in rubber fires were estimated and assessed toxicologically based on the results and published studies.

Keywords: *fire effluents · rubber · chemical analysis*

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	IX
1 EINLEITUNG	1
1.1 Brände in Elastomerlagern und -deponien.....	1
1.2 Problemstellung	2
2 THEORETISCHE ASPEKTE	4
2.1 Elastomere	4
2.1.1 Begriffe.....	4
2.1.2 Historie	4
2.1.3 Grundlegendes.....	6
2.1.4 Inhaltsstoffe.....	8
2.1.5 Lagerhaltung	15
2.1.6 Deponierung und Recyclingansätze.....	17
2.2 Brand	20
2.2.1 Historie	20
2.2.2 Begriffe.....	21
2.2.3 Grundlegendes.....	23
2.2.4 Verbrennungsprozesse bei Polymeren	28
2.3 Brandgase.....	42
2.3.1 Allgemeines.....	42
2.3.2 Toxikologie	43
2.3.3 Probennahme.....	51
2.3.4 Analysenmethoden.....	55
2.4 Realbranduntersuchungen.....	56
2.5 Brandprüfungen und -simulationen	58
2.5.1 Allgemeines.....	58
2.5.2 Brandprüfungen im Labormaßstab.....	58
2.5.3 Großbrandversuche	61
2.5.4 Brandsimulationsapparaturen für Brandgasanalysen.....	61

2.6	Elastomerbrände	68
2.6.1	Historie	68
2.6.2	Brandbekämpfung.....	72
2.6.3	Brandverhalten.....	73
2.6.4	EPA-Reifenbranduntersuchungen.....	77
3	METHODIK	82
3.1	Untersuchte Elastomere	82
3.2	Strukturierung der Vorgehensweise	87
3.3	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	88
3.3.1	Meßprinzip.....	88
3.3.2	Verwendung der TGA zur Brandsimulation	89
3.4	Kopplung von thermogravimetrischer Analyse und Infrarotspektrometrie (TGA-FTIR)	90
3.5	Modellbrandversuche in der VCI-Apparatur	92
3.5.1	Durchführung	92
3.5.2	Probennahme.....	93
3.5.3	Analytik.....	95
4	ERGEBNISSE	101
4.1	Makroskopisches Zersetzungsverhalten	101
4.1.1	Rohkautschuke.....	101
4.1.2	Zuschlagstoffe, Mischungen und Vulkanisate	103
4.2	Niedermolekulare Brandgasemissionen	104
4.2.1	Identifizierte Komponenten.....	104
4.2.2	Zeit-/temperaturabhängige Emissionsentwicklung von CO, CO ₂ und Kohlenwasserstoffen, HCN und NH ₃	105
4.2.3	Brandparametereinfluß auf Emissionspotentiale	108
4.2.4	Chlorwasserstoffemission.....	112
4.2.5	Cyanwasserstoffemission.....	114
4.3	Halbflüchtige Brandgasemissionen	116
4.3.1	Allgemeines.....	116
4.3.2	Brandparametereinfluß.....	117

4.3.3	Identifizierte Komponenten.....	118
4.3.4	Polychlorierte Biphenyle.....	120
4.4	Rußbildung und Brandrückstände	122
5	DISKUSSION	123
5.1	Rohkautschukzersetzung und Emissionen	123
5.2	Zersetzungsverhalten und Brandgasemissionen aus Mischungen und Vulkanisaten.....	125
5.3	Brandparametereinfluß.....	127
5.4	Emissionsabschätzung toxikologisch relevanter Brandgaskomponenten	131
5.4.1	Allgemeines.....	131
5.4.2	Akut toxische Noxen.....	131
5.4.3	Chronisch toxische Noxen.....	133
5.4.4	Chlorhaltige Noxen.....	134
5.4.5	Ruß, pyrolytisch gebildete Brandöle und Brandrückstände.....	136
5.5	Konsequenzen für Lagerhaltung, Brandfall und thermische Verwertung	138
6	ZUSAMMENFASSUNG	140
7	LITERATUR	142
	Abbildungsverzeichnis	151
	Tabellenverzeichnis	153
	Anhang	154

1 Einleitung

1.1 Brände in Elastomerlagern und -deponien

Für Herstellung und Vertrieb von Elastomeren benötigt die Gummiindustrie aufgrund des zunehmenden und teilweise schwankenden saisonalen Bedarfs gewisse Lagerkapazitäten. Neben der Lagerung von Produkten, zugehörigen Rohstoffen und Mischungen werden Altgummi und Produktionsabfälle aufgrund des bisher nur in Ansätzen gelösten Entsorgungsproblems auf Hausmüll- und Spezialdeponien entsorgt. Diese Lager und Deponien besitzen ein Brand- und Gefährdungspotential, welches oft unterschätzt wird. Verbrennungsenthalpien von Gummi liegen bei bis zu 45 MJ/kg (vgl. Holz 15 MJ/kg, Steinkohle 30 MJ/kg), d. h. solche Lagerbestände und Deponien besitzen enorme Brandlasten*, deren gespeicherte Energie leicht freigesetzt werden kann, wenn eine ausreichend starke Zündquelle vorhanden ist.



Abb. 1. Brand auf einer Reifendeponie in Hagersville, Ontario, Kanada, 1990.

In den USA sind im Zeitraum von 1971 bis 1986 ca. 170 Reifenbrände unterschiedlicher Größe und mit zum Teil verheerenden Auswirkungen dokumentiert. So gerieten in Winchester, Virginia am 5.10.1983 auf dem Gelände der RHINEHART Reifendeponie mehr als fünf Millionen Reifen in Brand [1, 2, 3]. Der Brand dauerte neun Monate und die aus dem Brandherd herauslaufenden, öligen Brandprodukte

* Der Begriff Brandlast ist definiert als die Summe der Verbrennungsenthalpien aller brennbaren Stoffe in einem Raum oder Brandabschnitt in J/m^2 oder J/m^3 . Dazu gehören alle brennbaren Stoffe der Einrichtung, Installationen, Geräte, aber auch dort gelagerte Substanzen.

verunreinigten die benachbarten Gewässer des Potomac Gewässersystems. Für das Jahr 1988 verzeichnete ein verbessertes Brandmeldesystem bereits mehrere Hundert Reifenbrände in insgesamt 25 Bundesstaaten der USA.

Der weltweit bisher größte Reifenbrand ereignete sich 1990 in Hagersville, Ontario, Kanada, (Abb. 1). Am 12. Februar gerieten auf dem Gelände der Fa. TIRE KING RECYCLING 14 Millionen Reifen in Brand, die auf einer Fläche von ca. 50 000 m² in 6 m hohen Stapeln deponiert worden waren. Innerhalb von 17 Tagen verbrannten 99 % der Reifen und lösten damit die größte Umweltkatastrophe in der Geschichte der Provinz aus. Die durch den Brand verursachten Kosten für Löscheinsatz und Aufräumarbeiten wurden von den kanadischen Behörden auf über eine Million kanadischer Dollar geschätzt [4, 5, 6].

Brände von Gummi (s. Kap. 2.6) zeichnen sich allgemein durch extreme Hitzeentwicklung und sehr intensive Rußbildung aus. Durch die hohen Brandtemperaturen wird ein Teil der Elastomere pyrolytisch gespalten. Neben der Emission von Produkten unvollständiger Verbrennung (*engl.* products of incomplete combustion, PIC) kommt es daher zur oben geschilderten Bildung von öligen Zersetzungsprodukten (*engl.* fire runoff oil), die aus dem Brandherd herausfließen und eine zusätzliche Gefahr für Grund- und Oberflächengewässer darstellen.

Durch diese physikalischen Besonderheiten von Elastomerbränden ist es außerordentlich schwierig und ab einem bestimmten Brandmaßstab auch nicht möglich, diese zu löschen. Oft gelingt es der Feuerwehr nur, die Ausbreitung der Flammen zu beschränken und die Auswirkungen auf die Umgebung zu begrenzen. Als Brandursache stellen sich in der Nähe von Produktionsanlagen oft technische Defekte oder lokale Überhitzungen heraus; bei Bränden von externen Lagern oder Altgummi-Deponien wird meist Brandstiftung als Brandursache ermittelt.

1.2 Problemstellung

Die Erfahrungen der Vergangenheit aus Großbränden führten zum einen zu einer Fortentwicklung der Löschtechniken und zum anderen zu der Einsicht, daß zur Verhinderung eines Brandes und der Einschränkung seiner Auswirkungen vor allem vorbeugender Brandschutz betrieben und verstärkt werden muß. Die Gesetzgeber entwickelten dazu eine Vielzahl von nationalen Vorschriften, z. B. für Brandprüfungen an Baustoffen (s. Kap. 2.5). Aufgrund der Bestimmungen und der vorgeschriebenen Brandprüfungen existieren Ergebnisse aus zahlreichen physikalischen Untersuchungen zum Brandverhalten von Materialien, wie z. B. zur Entflammbarkeit, Abbrandgeschwindigkeit oder Rauchgasdichte.

Die chemische Zusammensetzung von Emissionen aus Brandstörfällen und deren toxikologische Wirkung auf Mensch und Umwelt fand in der Vergangenheit dagegen oft nur geringe Beachtung. Die öffentliche Sensibilisierung für das Thema und auch die Störfallverordnung [7] (s. Kap. 2.1.5) machte es erforderlich, die Emissionsmengen einzelner Substanzen und Substanzgruppen in einem (Brand-) Störfall beziffern zu können. Sie zwingt die Betreiber von genehmigungsbedürftigen Anlagen - je nach Emissionspotential der Anlage - zum Einbau kostenintensiver Brandschutzvorrichtungen und zu umfangreichen Gefahrenabwehrmaßnahmen.

Die chemische Industrie untersuchte daraufhin verstärkt die Emissionen einzelner Materialien in Modellbrandversuchen. Für den VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE (VCI) entwickelten *W. Merz et al.* [8] 1986 eine Brandsimulationsapparatur im Labormaßstab für die chemische Analyse von Brandgasen. Neben anderen nutzten *A. Hauk et al.* [9, 10, 11] die Apparatur für systematische Untersuchungen an Brandgasen ausgewählter Polymere.

Erste Untersuchungen zu Bränden von Elastomeren hat die U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) durchgeführt. Ausgelöst durch Umweltkatastrophen infolge von Großbränden auf Reifendeponien gab die Behörde eine Studie in Auftrag. Es wurden Reifenbrände simuliert, die entstehenden Brandgase analysiert [12, 13] und die Mutagenität der Emissionen untersucht [14] (s. Kap. 2.6.4). Die Studien hatten zum Ziel, die Emissionen beim Brand von Reifendeponien und die Auswirkungen auf die Umgebung in Zukunft besser abschätzen zu können.

Systematische Untersuchungen zur qualitativen, quantitativen oder zeitabhängigen Zusammensetzung von Brandgasen als Funktion der Zusammensetzung von Gummimaterialien und Brandzustände existieren bisher jedoch nicht. Für eine Abschätzung des Gefährdungspotentials für Mensch und Umwelt beim Brand von Gummimaterialien in Lagern, Produktionsanlagen und Deponien sowie vor dem Hintergrund gesetzlicher Regularien, wie z. B. der Störfallverordnung, ist es aber notwendig, folgende Fragen beantworten zu können:

- Was für Substanzen entstehen bei Bränden von Elastomeren als Haupt- und Nebenprodukte?
- Was für toxikologisch bedenkliche Komponenten werden gebildet?
- Wie ändert sich die Brandgaszusammensetzung bei unterschiedlichen Elastomeren und Brandbedingungen in qualitativer und quantitativer Hinsicht?