

ELANTAS Technische Präsentation

INDUCTICA Konferenz

Berlin 2008

Sicherheits- und Umweltaspekte bei der Verwendung von Tränkmitteln

von Dr. Majdi Al-Masri, Dr. Günter Hegemann

Inhalt

Sicherheits- und Umweltaspekte bei der Verwendung von Tränkmitteln

Dr. Majdi Al-Masri: Diplom (1995) und Promotion (1998) in Polymerchemie an der Universität Hamburg. Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für technische und Macromolekulare Chemie der Universität. Danach ESTA e. K. in Hamburg. Er trat bei ELANTAS Beck GmbH im August 2008 ein. Dr. Al-Masri ist Leiter des Imprägniermittellabors.

Die Bedeutung des Temperaturindexes und die Beziehung zur Wärmeklasse von Stoffen und Systemen

Gunther Baumgarten: geboren 1960, in Uetersen, Deutschland
1982 – 1986 Hamburg, Fachhochschulstudium, Abschluß Diplomingenieur Chemie
seit 1986 für ELANTAS Beck GmbH tätig, derzeitige Position: Leiter Meß- und Prüflabor,
Normungsaktivitäten national (Mitglied DKE) und international (Mitglied IEC, TC15-WG1)

Fortschritte in der Technologie der monomerenfreien ungesättigten Polyester

Michael Glomp: geboren 1971, Michael Glomp besuchte die Hochschule für angewandte Wissenschaften in Hamburg, Deutschland, Abschluß 2001 als Dipl. Ing. Verfahrenstechnik. In 2008 erreichte er den Abschluß Dipl. Wirtschaftsingenieur an der Hochschule für angewandte Wissenschaften in Magdeburg, Deutschland. Er trat 2001 bei ELANTAS Beck GmbH ein und startete im Bereich Anwendungstechnik. Derzeit ist Michael Glomp als Vertriebsingenieur für das Unternehmen tätig und verantwortlich für verschiedene Kunden in Europa.

BecFluid 9902 – eine neue Isolierflüssigkeit auf Esterbasis

Thomas Jonat: besuchte die Fachhochschule Hamburg, Abschluß 2000 als Dipl. Chemieingenieur. Im Zeitraum von 2000 bis 2003 war er verantwortlich für die technische Beratung von Wasseraufbereitungs- und Warmwasserbereitungsanlagen in Deutschland. Von 2003-2006 arbeitet er im Bereich Vertrieb obiger Anlagen in Niedersachsen. Seit 2006 ist Thomas Jonat für ELANTAS Beck GmbH tätig und ist verantwortlich für den Vertrieb von Imprägnierharzen und -lacken und die Isolier- und Kühlflüssigkeit BecFluid 9902 in Deutschland und Europa.

Alle Vorträge sind einzeln erhältlich und stehen auf unserer Homepage zum Download bereit.

www.elantas.com/beck

Einleitung

Die Sekundärisolation von elektrischen Geräten wie Motoren und Transformatoren ist aus verschiedenen Gründen wichtig, zum Beispiel für die mechanische Stabilität, die elektrische Isolation und den Schutz der Spulenwicklung gegen Staub, Feuchtigkeit und Chemikalien. Dadurch lassen sich Leckströme und Kurzschlüsse vermeiden, so dass sichere und zuverlässige Elektroprodukte hergestellt werden können. Daher verwenden die Hersteller solcher Geräte diese Tränkmittel für die Sekundärisolation (SI) und wandeln sie mit Hilfe eines chemischen Härtingsprozesses um, in dessen Verlauf flüssige Stoffe zu einem festen duroplastischen Kunststoff werden. Die für diesen Zweck vorgesehenen Lacke oder Harze sind mehr oder weniger hoch reaktive Stoffe. Sie sind instabil und haben die Tendenz, sich in einen stabilen Zustand zu verwandeln. Diese Umwandlung kann spontan und heftig ausfallen. Solche Tränkmittel können entweder lösemittelhaltige Lacke oder aber Harze mit weniger Lösemitteln sein.

Neben den Risiken, die aus einer spontanen Reaktion resultieren, haben die Stoffe selbst auch ein bestimmtes Risikopotenzial. Dieses ist in den Material Sicherheitsdatenblättern (MSDS) beschrieben. Dieser Aufsatz soll zeigen, wo die Risiken liegen und wie sie minimiert werden können.

Risiken

Es gibt zwei konventionelle Klassen von SI-Stoffen, die zu Duroplasten gehärtet werden können.

Lacke: Sie enthalten Polymere, die normalerweise frei von Gefahrstoffen sind und die in einem Lösemittel gelöst sind. Lösemittel sind normalerweise die gefährlichen Komponenten von Lacken.

Harze: Harze sind der Definition nach 100%-Systeme, obwohl sie dennoch etwas Lösemittel enthalten. Harze werden sehr häufig für SI aus ungesättigtem Polyester verwendet. Sie bestehen aus einer Lösung aus polymerem ungesättigtem Polyester und einem Comonomer, welches diejenige Komponente ist, die das Gefahrenpotenzial bestimmt. Andere Harze sind Epoxidharze und Polyurethanharze und die zugehörigen Härtingsverbindungen, die häufig beide als Gefahrstoffe zu deklarieren sind.

Außerdem können inerte Füllstoffe weitere Substanzen wie Katalysatoren, Härter, Beschleuniger, Inhibitoren, Stabilisatoren und Additive für verschiedene Wirkungen enthalten. Alle diese Stoffe können möglicherweise ebenfalls als Gefahrstoffe klassifiziert sein. Relevante Informationen dazu sind im Allgemeinen im MSDS zu finden.

Je nach dem aktuellen Zustand der SI-Stoffe kann es verschiedene Arten von Risiken geben.

Herstellung

Risiken während der Herstellung dieser Stoffe sind nicht Gegenstand dieses Aufsatzes, weil sie in dem herstellenden Chemiewerk vermieden werden müssen, und der jeweilige Hersteller ist für die Elimination dieser Risiken verantwortlich. Außerdem ist der Chemikalienhersteller verpflichtet, Informationen über jegliche bekannten und erwarteten Risiken in Bezug auf die Stoffe zu liefern und darauf hinzuweisen, wie diese zu vermeiden sind.

Wie oben erwähnt können sich die Risiken und Gefahren je nach dem Zustand der Stoffe und nach der Art und Weise, wie sie gelagert und verwendet werden, unterscheiden.

Transport

Nach dem Herstellungsprozess muss das Produkt zum Kunden transportiert werden. Das geschieht meistens per Bahn oder Lkw. In diesem Fall entsteht die Hauptgefahr durch Kollisionen bei Verkehrsunfällen, bei denen die flüssigen Isolierstoffe durch Beschädigung der Behälter freigesetzt werden.

Da die meisten flüssigen Isolierstoffe einen Flammpunkt haben, besteht ein hohes Brand- oder sogar Explosionsrisiko. Außerdem besteht ein Gesundheitsrisiko für Menschen, die Hilfe leisten, zum Beispiel Mitglieder der Feuerwehr. Und schließlich gibt es große Risiken für die Umwelt, insbesondere für Oberflächengewässer und deren Bewohner (Mikroorganismen und Fische) sowie für das Grundwasser, insbesondere wenn es zur Wasserversorgung für die Menschen verwendet wird.

Es gibt viele behördliche Regelungen, Vorschriften und Gesetze, die sich mit dem Transport von gefährlichen Gütern befassen. Sie beginnen bei der Art der Behälter, den Begleitdokumenten und der Kennzeichnung von Behältern und dem Lkw und reichen über die Konstruktion und Überwachung des technischen Zustands der Lkws und deren Spezialvorrichtungen, spezielle Schulungen für Fahrer und Überwachung der Fahrzeiten mit Hilfe von speziellen, registrierten Geräten bis hin zu Regelungen zur Lenkung von Routen und Verkehrszeiten, wie z.B. die Vermeidung von Tunneln, die während der Hauptverkehrszeiten nicht durchfahren werden dürfen, hinaus. Bei schlechten Wetterbedingungen kann der Transport von Gefahrgütern sogar verboten werden. Es gibt auch behördliche Auflagen, nach denen bestimmte Substanzen nicht gemeinsam in gleichen Lkw transportiert werden dürfen, da sie bei einem Unfall zusammen reagieren könnten.

Alle diese Vorschriften dienen dazu, Unfälle zu vermeiden und die Folgen zu minimieren, falls trotz aller Sicherheitsvorkehrungen ein Unfall passiert.

Aber potenzielle Unfälle passieren nicht nur auf der Straße. Es gibt noch eine andere Gefahrenquelle: Das ist der verfrühte Beginn der Gelierung und Härtung des transportierten Stoffes. Unter warmen Wetterbedingungen und in warmen Regionen im Allgemeinen kann die Temperatur im Laderaum eines Lkws leicht 50 bis 60°C erreichen. Die Lagerzeit bei einer solchen Temperatur kann sehr kurz sein, und falls der Transport zu lange dauert, kann die Härtungsreaktion spontan einsetzen, auch ohne dass ein Härtemittel zugesetzt wird. Das ist sehr gefährlich, weil solche Reaktionen große Mengen an Wärme produzieren. Sie führen zu einem Anstieg des Drucks und schließlich dem Bersten des Behälters. Die aufgrund einer hohen Temperatur freigesetzten Dämpfe können toxisch sein und sich entzünden. Außerdem würden auch andere Behälter durch dieses Feuer erhitzt und könnten bersten. Daher müssen manche Produkte in gekühlten Lkws transportiert werden, oder alternativ ist der Transport während der Nacht vorzusehen.

Lagerung

Wenn der Stoff seinen Bestimmungsort erreicht hat, muss er normalerweise gelagert werden. Auch hier ist der verfrühte Beginn des Gelier- und Härteprozesses in den Behältern ein wesentliches Problem zu diesem Zeitpunkt. Die Gründe dafür sind die gleichen wie bei der Reaktion, die im Laufe des Transports eintreten kann. Deshalb sollte die Lagerung an einem kühlen Ort, möglichst weit entfernt von anderen entflammenden Stoffen erfolgen. Die vom Hersteller garantierte Lagerzeit kann durch kühle Lagerung verlängert werden. Eine Reduzierung der Umgebungstemperatur der SI-Stoffe während der Lagerung um 10°C kann die angegebene Haltbarkeitsdauer verdoppeln.

Es sollte immer auf die garantierte Lagerzeit geachtet werden, weil die Wahrscheinlichkeit für einen verfrühten Härtevorgang nach deren Ablauf von Tag zu Tag wächst. Deshalb sollten Stoffe mit abgelaufener garantierter Lagerzeit vom Lagerplatz entfernt und entsorgt werden. Andernfalls besteht die Gefahr, dass die Wahrscheinlichkeit für das oben für den Transport beschriebene Szenario wächst, mit viel schwerwiegenderen Folgen für die gesamte Fabrik. Daher ist die Regel „First in – First out“ konsequent zu befolgen. Da die meisten SI-Stoffe in flüssigem Zustand mehr oder weniger entflammbar sind, sind die Gefahren eines externen Feuers umso stärker, wenn diese Stoffe mit betroffen sind. Deshalb sollten sie an einem Ort gelagert werden, der außer Reichweite eines möglicherweise entstehenden Brandes ist. Das trägt auch dazu bei, die Ausbreitung eines im Harzlager entstandenen Feuers zu verhindern.

Anwendung

Die verfrühte Härtereaktion ist außerdem ein Risiko im Anwendungsstadium, wenn auch aus unterschiedlichen Gründen. Ein Grund kann darin liegen, dass der Flüssigkeitsumschlag des Tränkbades zu gering ist, so dass die Gelierzeit möglicherweise so kurz geworden ist, dass die Topfzeit bei Umgebungstemperatur dadurch so verkürzt ist, so daß das gesamte Harz zu gelieren beginnt. Die Gründe für die Reduzierung der Gelierzeit könnten darin liegen, dass der Gehalt an Inhibitoren und Stabilisatoren stark herabgesetzt ist aufgrund der Tatsache, dass der Inhalt des Bades zu alt ist. Ein weiterer Grund für ein verfrühtes Härten können katalytische Effekte von Substanzen sein, die unabsichtlich in das Bad gelangen, zum Beispiel Blankkupfer, Kupferlegierungen wie z.B. Bronze und Messing, insbesondere in Form von feinen Spänen mit frischen Oberflächen. Außerdem kann Eisenoxid in der Form von Rost die Gelierung eines aktivierten ungesättigten Polyesterharzes beschleunigen.

Dem Risiko der Gelierung eines Tränkbades kann mit regelmäßigen Tests der Gelierzeit des Harzes begegnet werden. Es sollte ein Plan vorliegen, wie der Badinhalt durch Zugabe von Inhibitoren zu stabilisieren ist, ohne das Harz unbrauchbar zu machen. Die Hersteller dieser Harze können solche Pläne festlegen und dem Anwender den erforderlichen Inhibitor liefern.

Im Anwendungsstadium beruht das Brandrisiko auf möglichen externen Zündquellen. Da die Tränkmittel meistens einen Flammpunkt haben, ist es notwendig, die Dämpfe von den Lösemitteln oder Comonomeren abzuleiten, so dass in der Umgebung der Tränkanlage nicht die untere Explosionsgrenze erreicht wird. Außerdem sollten alle elektrischen Vorrichtungen der Tränkanlage selbst und in der Umgebung so ausgewählt werden, dass sie die Anforderungen der Vorschriften für Schutzsysteme zur Verwendung in potenziell explosiven Atmosphären einhalten.

Eine weitere Quelle für Funken, welche die Dämpfe eines Tränkmittels entzünden könnten, ist statische Elektrizität. Die Quelle für solche Funken kann unerwartet sein, zum Beispiel isolierende Gummisohlen von Schuhen, aber auch statische Elektrizität, die beim Auffüllen des Bades mit dem Harz erzeugt wird.

Besondere Beachtung ist dem Härteofen zu schenken. Das Lösemittel des Tränklackes oder Teile der Comonomere der ungesättigten Polyesterharze werden herausgezogen. Außerdem ist es hier wichtig, die Konzentration der Dämpfe unter der unteren Explosionsgrenze zu halten, um eine Explosion des Ofens zu verhindern. Das lässt sich durch einen kontinuierlichen Austausch der erwärmten Luft erreichen, so dass die kritische Konzentration der entflammenden Substanzen nicht erreicht werden kann.

Bei der Anwendung von SI-Stoffen muss der Kunde mit dem Harz und auch den Hilfsprodukten wie Härtern und Beschleunigern umgehen. Deshalb sind auch diejenigen Gefahren zu beachten, die mit diesen Stoffen verbunden sind. Bei der Aktivierung eines ungesättigten Polyesterharzes mit einem Härtemittel – in den meisten Fällen ein Peroxid – und einem Beschleuniger – in den meisten Fällen ein Schwermetallsalz – ist es wichtig, diese beiden Komponenten niemals in konzentrierter Form in direkten Kontakt zu bringen. Die Aktivierung muss in der richtigen Reihenfolge erfolgen: Zunächst muss der Beschleuniger gründlich eingemischt werden, dann wird das Härtemittel hinzugefügt. Sollte einer dieser Stoffe verschüttet werden, ist unbedingt darauf zu achten, dass die Anweisungen im MSDS für die Aufnahme und Entsorgung der verschütteten Stoffe befolgt werden.

Außerdem gibt es ein Brandrisiko, wenn luft-trocknender Lack zur Imprägnierung verwendet wird. Wenn ein Stück Stoff mit einem solchen Stoff kontaminiert wird, kann sich dieses durch das oxidative Trocknen des Lackes von selbst entzünden, da es sich hierbei um eine exotherme Reaktion handelt, bei der genügend Energie freigesetzt wird, um das Stück Stoff zu entzünden. Bis zur endgültigen Entsorgung muss es entweder in einem gut verschlossenen Behälter oder sogar unter Wasser von Luft ferngehalten werden.

Gesundheitsrisiken

Beim Umgang mit Lacken oder Harzen und deren Hilfskomponenten kann es auch ein Gesundheitsrisiko durch direkten Kontakt mit diesen Substanzen geben. Diese sind ebenfalls im MSDS beschrieben. Die Substanzen können von der Haut absorbiert werden, ohne dass sie Schaden nehmen, während die Substanzen jedoch die Haut schädigen können. Es kann zu direkten toxischen Wirkungen oder toxischen Wirkungen nach Ansammlung durch langfristigen Kontakt kommen. Die Aufnahme kann durch Einatmen oder durch direktes Verschlucken erfolgen. Der erste Fall kann beim Rauchen einer Zigarette passieren, die mit kontaminierten Fingern gehalten wird, letzterer Fall kann vorkommen, wenn an dem Ort, wo diese Stoffe gehandhabt und verwendet werden, gegessen oder getrunken wird. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, solche Stoffe niemals in Flaschen oder Behälter zu füllen, die normalerweise für Getränke verwendet werden. Und jeder Behälter, jedes Fass und jede Flasche muss unverzüglich richtig etikettiert werden. Ein Vertauschen solcher Substanzen kann katastrophale Folgen haben.

Ein Gesundheitsrisiko, das durch viele Substanzen verursacht wird, - gut bekannt dafür sind Epoxidharze – ist die Sensibilisierung und Allergieauslösung. Deshalb ist ein direkter Kontakt mit solchen Substanzen zu vermeiden.

Risiko für die Umwelt

Das Risiko einer Kontamination der Umwelt existiert nicht nur während des Transports und der Lagerung, sondern auch während des Handhabungsprozesses, zum Beispiel durch Verschütten des Produkts. Das kann sowohl zu einer Kontamination des Bodens als auch des Grundwassers führen. In dieser Hinsicht müssen wasserlösliche Lacke mit besonderer Vorsicht behandelt werden. Sie können leicht in den Boden eindringen, bis sie das Grundwasser erreichen, weil sie in Wasser löslich sind. Von dort aus werden sie möglicherweise über lange Entfernungen weiter getragen. Regen trägt dazu bei, den Stoff in das Grundwasser zu waschen, aber auch in Oberflächengewässer wie Flüsse und Seen. Von großer Bedeutung ist, ob die Stoffe toxische Wirkungen auf die Organismen im Wasser haben oder ob sie biologisch abbaubar sind.

Eine weitere Möglichkeit der Kontamination betrifft die Atmosphäre. Lacke enthalten etwa 50% flüchtige organische Substanzen (VOC). Diese VOCs sind normalerweise entflammbar und toxische Verbindungen. Der weltweite Verbrauch von Lacken für sekundäre elektrische Isolationen beträgt etwa 40.000 t/Jahr. Das bedeutet, dass 20.000 Tonnen VOC während des Tränkvorgangs freigesetzt werden. Ungesättigte Polyesterharze, die im Erwärmungsprozess erhitzt werden müssen, emittieren etwa 20% an Comonomeren durch Verdampfung. Bei einer jährlichen Verwendung von 20.000 Tonnen weltweit für elektrische Isolationszwecke werden pro Jahr 4.000 Tonnen VOCs freigesetzt. Insgesamt können pro Jahr potenziell 24.000 Tonnen VOCs weltweit freigesetzt werden. Um die Kontamination der Atmosphäre mit diesen VOCs zu verhindern, müssen die beim Tränkvorgang erzeugten Emissionen dekontaminiert werden, entweder durch thermische oder durch katalytische Oxidation zu Kohlendioxid und Wasser.

Zukünftige Möglichkeiten zur Reduzierung von Risiken

Es gibt Möglichkeiten, die Risiken, die mit der Imprägnierung von elektrischen Maschinen zur Bildung einer SI verbunden sind, zu reduzieren. Einige SI-Hersteller haben erfolgreich ungesättigte Polyester entwickelt, die keine Comonomere für die Bildung von Duroplasten benötigen. Diese monomerenfreien (MF) ungesättigten Polyester sind gering viskose Polymere ohne jegliche Monomere oder VOCs. Sie sind als nicht gefährliche Stoffe deklariert, mit umfangreichen Folgen. Es gibt keine Transport- und Lagerprobleme. Es gibt keine Brandgefahr, weil sie keinen Flammpunkt haben, der unter der Zersetzungstemperatur liegt. Deshalb muss kein Explosionsgrenzwert beachtet werden. Aufgrund der besonderen Härtungsmechanismen gibt es praktisch kein Risiko einer verfrühten Gelierung und Härtung, auch bei Temperaturen bis zu 50 und 60°C. Und es gibt keine signifikanten Gesundheitsrisiken bei der richtigen Handhabung dieser Harze.

Trotzdem enthalten die MSDS Anweisungen, dass ein Verschütten vermieden werden muss. Der Grund dafür ist, dass in Europa jedes Verschütten von flüssigen Chemikalien einen Bodenaustausch als Konsequenz erforderlich macht. Und bei der Handhabung dieser Ersatzstoffe ist es notwendig, die gleichen Handschuhe und Sicherheitsbrillen zu tragen, wie es bei der Handhabung anderer Chemikalien der Fall ist.

Während des Härtevorgangs werden zwischen 1% und 5% dieser Harze als Dämpfe freigesetzt. Diese Dämpfe sind teilweise VOCs. Sie resultieren aus der Tatsache, dass jeder organische Stoff in gewissem Maße beim Erwärmen zersetzt wird, insbesondere, wenn er eine Sauerstoffdonatorkomponente wie Peroxid enthält. Die Menge und die Zusammensetzung dieser Dämpfe sind abhängig von den Härtungsbedingungen und der Konstruktion der elektrischen Maschine. Für Standardbedingungen ist die Zusammensetzung dieser Dämpfe bekannt.

Schlussfolgerung

Die Auflistung der Risiken und Gefahren bei der Verwendung von Stoffen zur Sekundärisolation kann zu dem Eindruck verleiten, dass deren Verwendung sehr gefährlich ist. Wenn die in den MSDS beschriebenen Anweisungen sowie die Vorschriften und Gesetze nicht beachtet werden, kann dieser Eindruck zutreffen. Nichtsdestotrotz arbeiten die Hersteller von Lacken und Harzen hart daran, diese Gefahren zu reduzieren. Bekannte Risiken können vermieden werden. Um die Sicherheit zu verbessern, suchen die Hersteller von Harzen nach neuen Möglichkeiten zur Reduzierung des Risikopotenzials in den heute verwendeten Stoffen und haben unterschiedliche Erfolge bei der Erreichung dieses Ziels.

ELANTAS Beck GmbH

Grossmannstr. 105
20539 Hamburg
Germany

Tel. +49 40 78946 0
Fax +49 40 78946 276

Info.elantas.beck@altana.com
www.elantas.com

Selling organisation
Application laboratories
Production plant
Global R&D centre of competence

ELANTAS Deatech S.r.l.

Via San Martino 6
15028 Quattordio
Italy

Tel. +39 0131 773870
Fax +39 0131 773875

info.elantas.deatech@altana.com
www.elantas.com

Selling organisation
Application laboratories
Production plant
R&D centre of competence

ELANTAS Camattini S.p.A.

Strada Antolini, 1
Fraz. Lemignano
43044 Collecchio (PR)
Italy

Tel. +39 0521 304711
Fax +39 0521 804410

info.elantas.camattini@altana.com
www.elantas.com

Selling organisation
Application laboratories
Production plant
R&D centre of competence

ELANTAS UK Ltd.

Keate House
1 Scholar Green Road
Cobra Court, Manchester
M32 0TR, United Kingdom

Tel. +44 161 864 1689
Fax +44 161 864 6090

sales.elantas.uk@altana.com
www.elantas.com

Selling organisation

Unsere anwendungstechnische Beratung in Wort, Schrift und durch Versuche erfolgt nach bestem Wissen, ist jedoch in jeder Hinsicht, insbesondere auch in Bezug auf etwaige Schutzrechte Dritter unverbindlich, und befreit Sie nicht von der eigenen Prüfung der von uns gelieferten Produkte auf ihre Eignung für die beabsichtigten Verfahren und Zwecke. Anwendung, Verwendung und Verarbeitung der Produkte erfolgen außerhalb unserer Kontrollmöglichkeiten und liegen daher ausschließlich in Ihrem Verantwortungsbereich. Sollte dennoch ein Haftungsfall eintreten, so ist unsere Haftung auf den typischerweise vorhersehbaren Schaden begrenzt. Selbstverständlich gewährleisten wir die einwandfreie Qualität unserer Produkte nach Maßgabe unserer Allgemeinen Verkaufs- und Lieferbedingungen.