



> innenraum systeme

Abschlußbericht

Forschungsprojekt
Reduktion von Emissionen aus Naturfaserbauteilen

Förderkennzeichen 22001601

Faurecia Innenraumsysteme
Research Wood Fibre
Am Brodberg 7

36205 Sontra

Dr. J. Gassan
Dr. P. Günther (Bearbeiter)

Sontra, 07. April 2005

Der vorliegende Bericht beinhaltet die Zusammenstellung der Überlegungen und experimentell erarbeiteten Ergebnisse für das Projekt „Reduktion von Emissionen aus Naturfaserbauteilen“. Der hiermit vorgestellte Abschlußbericht ist eine Zusammenfassung aller bisherigen, detaillierten Arbeitsberichte.

1. Aufgabenstellung

Die Innenbauteile von Fahrzeugen bestehen überwiegend aus Natur- und Holzfasern als Verstärkungs- und Füllstoffkomponente. Holzfasern sind in diesem Zusammenhang bezüglich ihrer Eigenschaften sowie ökonomisch besonders vorteilhaft. Ein Nachteil besteht im Geruchs- und C-Emissionsverhalten. Die Automobilindustrie fordert z. B. ein C-Emissionsniveau von max. 35µgC/g.

Vor diesem Hintergrund bestand das Ziel des Forschungsprojektes darin, Möglichkeiten zur Reduktion der Emission von Natur- und Holzfasern zu finden.

2. Schlussfolgerungen aus der Literaturstudie

Die Auswertung der Literatur ergab, dass die Emission der Innenbauteile bereits durch die optimierte Auswahl der jeweils verwendeten Naturfasern beeinflusst werden kann. Das Ausmaß der damit erzielbaren Reduktion der Emission ist jedoch nicht ausreichend.

Weiterhin wurden in der Literatur die in Abb. 1 (oben) zusammengestellten Methoden als erfolgversprechend zur Verminderung der Emission gefunden. Im unteren Teil der Abb. 1 sind die für das Forschungsprojekt ausgewählten und experimentell zum Einsatz gekommenen Methoden mit einer kurzen Bewertung aufgeführt.

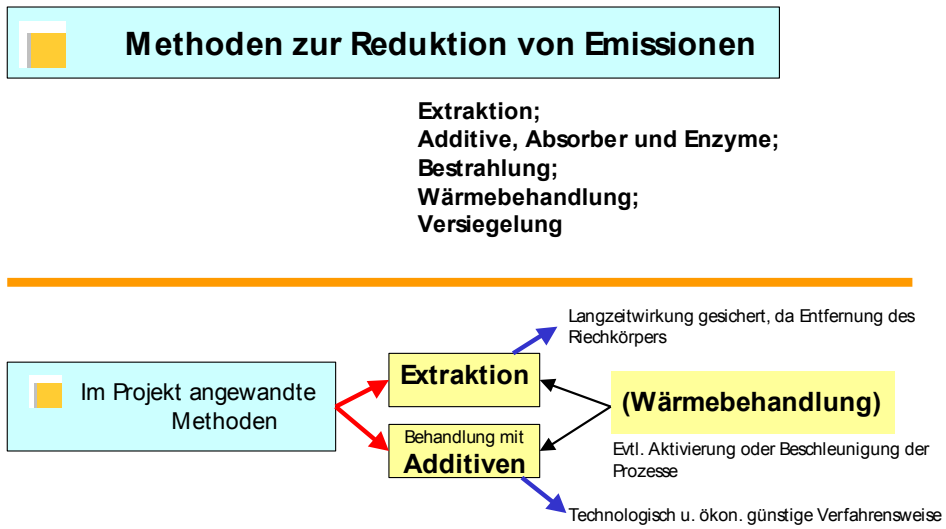


Abb. 1 Im Forschungsprojekt angewandte Methoden zur Reduktion der Emission

Für die zum Experimentieren ausgewählten Methoden der Extraktion und der Behandlung mit Chemikalien, die in den Naturfasern verbleiben, sind geeignete Reagenzien erforderlich. In Abb. 2 sind im oberen Teil derartige in der Literatur erwähnte Substanzen aufgelistet. Die für die durchgeführten Experimente eingesetzten Chemikalien sind im unteren Teil der Abbildung zusammengestellt, und ihr Wirkmechanismus ist kurz angegeben.

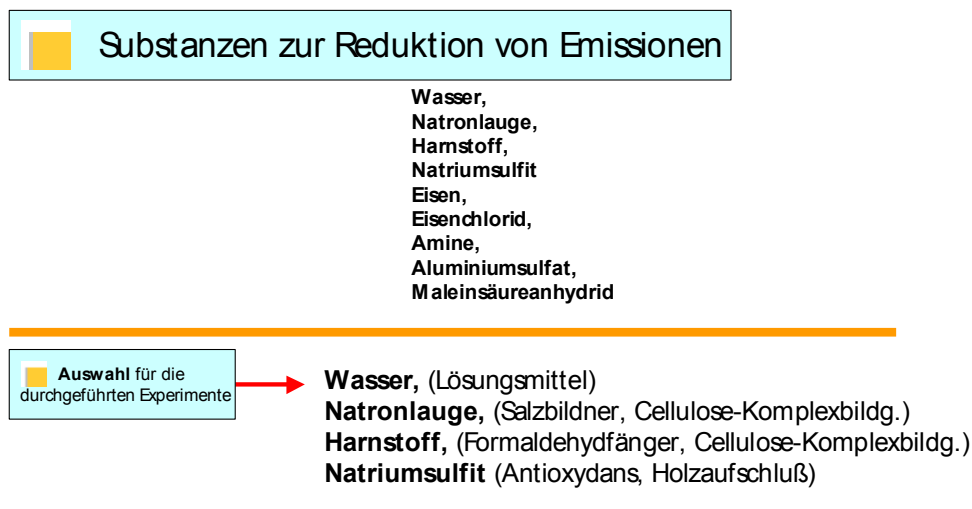


Abb. 2 Im Forschungsprojekt eingesetzte Chemikalien zur Reduktion der Emission

Die Art der gewünschten physikalischen und chemischen Wirkung der zur experimentellen Bearbeitung ausgewählten Substanzen Natriumhydroxid, Harnstoff und Natriumsulfit hängt von der angewandten Methode der Behandlung zur Reduktion der Emission ab. In Abb. 3 sind diese Zusammenhänge dargestellt.

Bei der Extraktion des Riechkörpers ist eine Langzeitwirkung der Reduktion, d. h. eine permanente Geruchsreduzierung gesichert. Als Nachteil steht dem gegenüber ein damit verbundener Masseverlust, der minimiert werden musste.

Außerdem wurden neuere Literaturergebnisse [1], [2] zur gleichen Thematik für die eigenen Untersuchungen berücksichtigt.

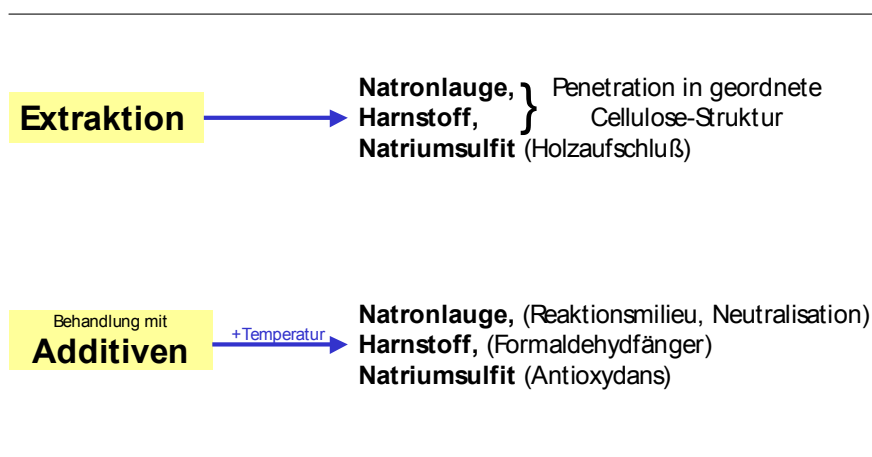


Abb. 3 Wirkung der eingesetzten Chemikalien zur Reduktion der Emission

3. Experimentelles

3.1 Untersuchungsmethoden

3.1.1 Messung des Anteils flüchtiger organischer Substanzen

Die VOC-Messung wurde nach VDA 277 mit einem Headspace-Gerät durchgeführt und diente zur Quantifizierung der C-Emission und damit als Maß der Reduktion von Emissionen.

Durch die Inhomogenität der Faser-Materialien ist die Reproduzierbarkeit derartiger

Messungen nicht sehr hoch. Es wurde z. B. an zehn Proben von Holzfasern die Reproduzierbarkeit zu $97 \pm 18 \mu\text{g/g}$ bestimmt.

3.1.2 Extraktion des Anteils flüchtiger organischer Substanzen

3.1.2.1 Extraktion mit NaOH- und Harnstofflösung und deren Kombinationen

Bei Raumtemperatur und z.T. bei 50°C wurden Kombinationen aus Wasser, NaOH und Harnstoff eingesetzt.

- Natronlauge: 0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 3%, 4%, 6% und 7%
- Wässrige Harnstofflösung: 10%, 20%, 30% und 40%
- Kombinationen aus NaOH, Harnstoff und Wasser

3.1.2.2 Extraktion mit Lösung von Natriumsulfit

Die Untersuchungen bildeten die Fortsetzung bzw. Ergänzung der bereits durchgeführten Extraktionen. Erweitert wurden die Versuche mittels Extraktion durch eine Vorbehandlung mit Aceton, Zusatz von Natriumsulfit bzw. Einsatz von Natriumsulfit als Extraktionsmittel sowie einer Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 180°C .

3.1.3 Fixierung des Riechkörpers über Additive

Bei unterschiedlichen Bedingungen wurden eingesetzt:

- Kombinationen aus NaOH, Harnstoff und Wasser
- Natriumsulfit als Antioxidans und dritte Komponente zur Fortführung der Versuche mit Additiven

3.1.3.1 Behandlung mit NaOH und Harnstoff

NaOH und Harnstoff dienen zur Bindung geruchsintensiver Carbonsäuren bzw. von Aldehyden und Ketonen. Es wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt:

- die NaOH-Konzentrationen betragen 0,25% und 0,75%
- die Harnstoff-Konzentrationen betragen 1% und 10%

- das Massenverhältnis von Feststoff : Lösung (Flotte) war 1:6
- Temperatur, Zeit und Art der Luftzirkulation während der Behandlung wurden variiert :
 - * Temperaturen: Raumtemperatur, 110°C, 145°C, 180°C
 - * Zeiten: 0,5 bis 2 Stunden
 - * Luftzirkulation: Lufttrocknung, Standard- und Umlufttrockenschrank

3.1.3.2 Behandlung mit Natriumsulfit

Analog zu 3.1.3.1 wurden folgende Versuchsreihen mit Natriumsulfit als Antioxydans durchgeführt:

- die NaOH-Konzentration betrug 0,25%, die Harnstoff-Konzentration betrug 10%
- die Natriumsulfit-Konzentration betrug 5% oder 10%
- Reaktion: 1 h bei 110°C oder 180°C, mit Umluft bei 180°C getrocknet

Als Material für diese Versuche wurden ausschließlich Holzfasern verwendet (Gemisch vom Sept. 2002 und Fichte vom März 2003), da die Emission von Flachs bereits mittels Extraktion erfolgreich reduziert werden konnte.

3.1.4 Verwendung unterschiedlicher Holzarten

Untersucht wurden jeweils in gleicher Art und Weise hergestellte Holzfasern aus Fichte, Kiefer, Eukalyptus und Pinienholz. Außerdem wurde der Einfluß von Rindenanteilen im Holzrohstoff auf den VOC-Wert von Holzfasern geprüft.

Weitere Details zur Durchführung der Experimente können den Legenden der jeweiligen Abbildungen (s. Abb. 4 bis 7) entnommen werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Extraktion mit NaOH- und Harnstofflösung und deren Kombinationen

Bei Flachs (s. Abb. 4) bewirken Lösungen mit 6% bis 7% NaOH und 20% bis 40% Harnstoff 5% bis 6% mehr Masseverlust als die Lösungen ohne Harnstoff. Der synergetische Effekt durch Harnstoff ist ebenfalls im VOC-Wert deutlich feststellbar. Es ist naheliegend, dass die Proben bei Masseverlust überproportional Anteile des Riechkörpers verlieren.

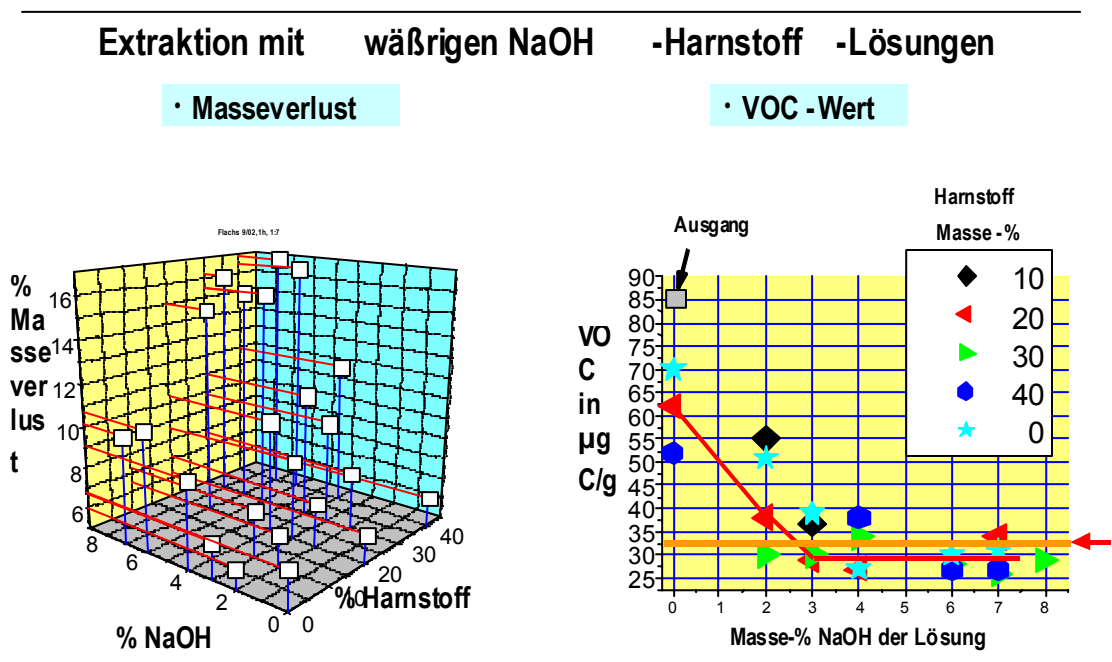


Abb. 4 Wirkung der Extraktion mit wässrigen NaOH-Harnstoff-Lösungen auf Flachs
 Roter Pfeil: Bereich der geforderten maximalen Rest-Emission

Diese Erwartung wird bei Flachs im Intervall von 0% bis 3% NaOH überwiegend erfüllt. So erreicht man einen VOC-Wert von 51 µgC/g mit 2% NaOH ohne Harnstoff und einen VOC-Wert von 30 µgC/g mit 2% NaOH + 30% Harnstoff. Bereits bei 4% NaOH hat allerdings Harnstoff bei einem Anteil von mehr als 20% einen negativen Einfluß auf den VOC-Wert.

Die VOC-Werte von Holzfaserstoff werden zwischen 2% und 6% NaOH von Harnstoff-Zusätzen nicht oder nicht positiv beeinflusst (vergl. Arbeitsbericht v. 15. 4. 2003). Das entspricht dem Gang des Masseverlustes und kann in diesem Zusammenhang verstanden werden. Flachs und Holzfaserstoff werden somit von den jeweiligen Lösungen unterschiedlich extrahiert. Im Gegensatz zu Flachs ist z. B. der synergetische Effekt durch Zusatz von Harnstoff zur Natronlauge bei Holzfaserstoff sehr gering.

4.2 Extraktion mit Lösung von Natriumsulfit

Ökonomischer zum Extrahieren von Holzfaserstoff bei mindestens gleicher Wirkung ist der Einsatz von wässriger Natriumsulfitlösung ohne weitere Zusätze. Die Ergebnisse der VOC-Reduktion durch Behandlung mit Natriumsulfit im Konzentrationsbereich von 5% bis 10% sind in Abb. 5 dargestellt. Die VOC-Reduktion konnte an einer Holzfaserstoffmischung (Fichte/Kiefer) und an reinen Fichten-Holzfasern nachgewiesen werden.

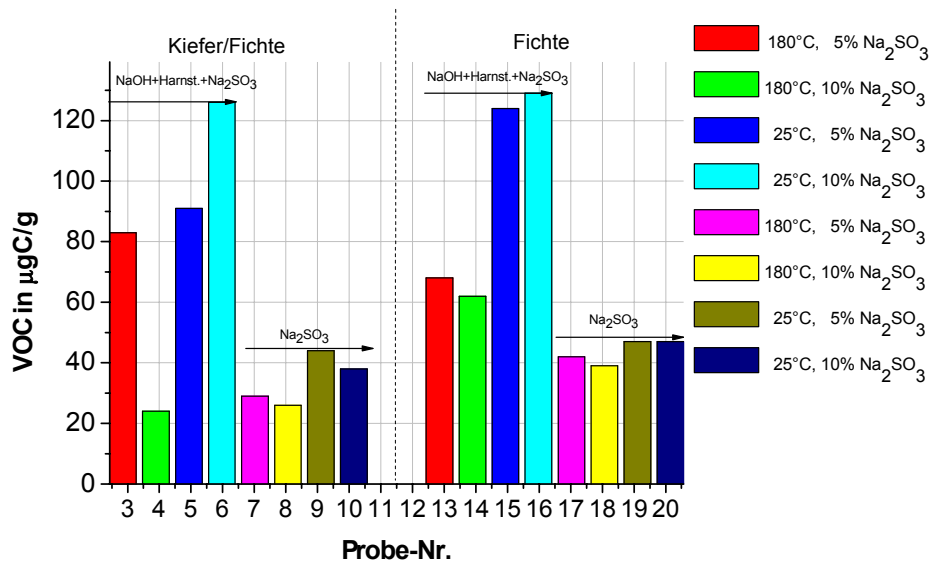


Abb. 5 VOC-Werte [$\mu\text{gC/g}$] von Holzfasern durch unterschiedliche Extraktionsbedingungen

Die Extraktionen des Holzfaserstoffs mit Lösungen, die 0,5% bis 2% NaOH sowie 10% bis 40% Harnstoff enthalten, führen zu VOC-Werten, die einer Extrapolation der bereits existierenden Kurve zwischen 2% und 7% NaOH entsprechen.

Die Zugabe von 5% bzw. 10% Natriumsulfit als dritte Komponente zum Extrahieren bringt nur nach Temperaturerhöhung auf 180°C einen befriedigenden Effekt. Dieser kommt jedoch nicht zustande, wenn vor der Behandlung mit Extraktionslösung eine zusätzliche Wäsche der Holzfasern mit Aceton durchgeführt wird.

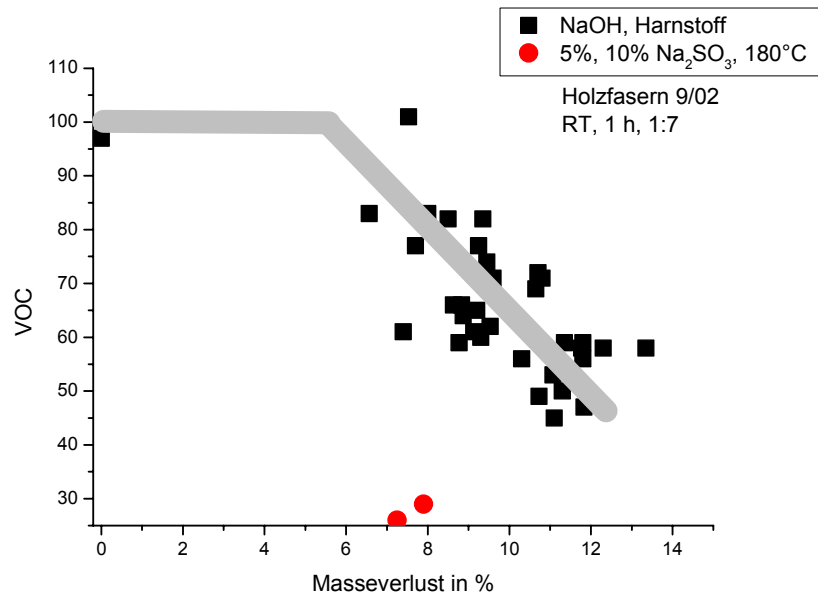


Abb. 6: VOC-Werte [$\mu\text{gC/g}$] als Funktion des Masseverlustes [%] bei der Extraktion für das Holzfasergemisch 9/02

Rot: Extraktion mit 5%iger bzw. 10%iger Na_2SO_3 -Lösung ($180^\circ\text{C}/0.5\text{ h}/1:6$)

Den Zusammenhang zwischen VOC-Wert und Masseverlust für Holzfaserstoff bei verschiedenen Extraktionsmitteln zeigt Abb. 6. In dieser Abbildung sind die mit Natriumsulfitlösung erhaltenen Werte, die im geforderten VOC-Bereich liegen, rot gekennzeichnet.

4.3 Wirkung von Additiven

Die Reaktion von Additiven ist stark von der Prozessführung und von den verwendeten Apparaturen während der Temperierung bzw. Trocknung abhängig. Wenn man Additive einsetzt, ist deshalb eine technologische Optimierung (apparativ und bezüglich der Parameter) besonders notwendig und erfolgversprechend.

Es konnte nur bei einer einzelnen Verfahrensweise (s. Legende von Abb. 7, Proben 3 und 8) reproduzierbar eine brauchbare VOC-Reduzierung erreicht werden. Das resultierende Probenmaterial reagiert neutral.

Der Zusatz von Natriumsulfit (5% bis 10%) zeigte fast keine Wirkung.

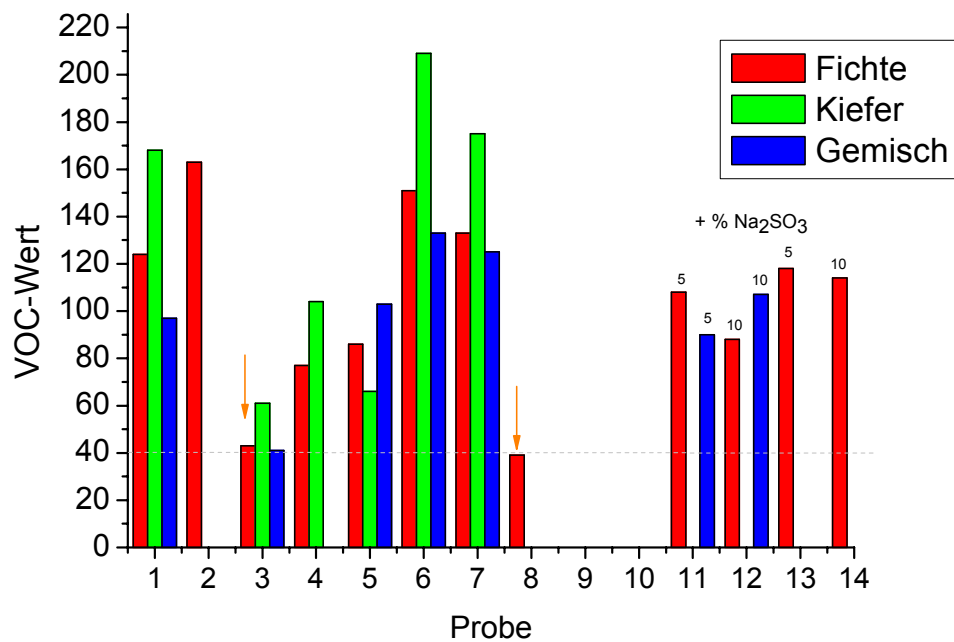


Abb. 7: VOC-Werte [$\mu\text{gC/g}$] von nicht bzw. unterschiedlich mit Additiven behandelten Holzfasern (Probengruppe 1: unbehandelt)

a) Flottenzusammensetzung:

Gruppe 2 - 8: 1:6 / 0,25% NaOH / 10% Harnstoff;

Gruppe 10 - 14: 1:6 / 0,25% NaOH / 10% Harnstoff / 5 bzw. 10% Na_2SO_3

b) Reaktionsbedingungen:

Gruppe 2: 1 h 180°C, anschl. Lufttrocknen;

Gruppen 3+8: 1 h 180°C, anschl. 180°C Umluft;

Gruppen 10 - 14: 1 h 180°C bzw. 110°C, anschl. 180°C Umluft

4.4 Vergleich verschiedener Holzarten

Bei unbehandelten Holzfasern sind bereits deutliche Unterschiede im VOC-Wert zu beobachten. Der VOC-Wert nimmt dabei in der Reihenfolge Eukalyptus, Fichte, Pinie, Kiefer zu. Damit ermöglicht bereits die gezielte Holzfaserstoffauswahl eine gewisse Steuerung des VOC-Wertes der Holzfasermaterialien.

Außerdem bewirken Rindenanteile bei der Faserherstellung eine deutlich schlechtere (höhere) VOC-Charakteristik.

5. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Sowohl bei Flachs als auch bei Holzfasern ist eine erfolgreiche VOC-Reduktion durch Extraktion möglich. Im Gegensatz zu Flachs, der mit einer Lösung von 2% NaOH und 20% bis 30% Harnstoff bei Raumtemperatur extrahiert werden kann, gelingt es bei Holzfasern jedoch nur dann, wenn man 5% bis 10% Natriumsulfitlösung bei 180°C einwirken lässt (Abb. 4 und 5). Den Zusammenhang zwischen VOC-Wert und Masseverlust für Flachs und Holzfasern bei verschiedenen Extraktionsmitteln zeigen die Abbildungen 4 (linker Teil) und 6.

Allein das Auswaschen mit Wasser ergibt einen Masseverlust von 7% bis 8%, ohne die VOC-Werte wesentlich zu beeinflussen. Bei diesem Wert liegt auch der Masseverlust von erfolgreich mit NaOH/Harnstoff- bzw. mit Natriumsulfitlösung extrahierten Flachs- oder Holzfasern.

Die VOC-Werte der Holzfasern können außerdem ohne Extraktion durch die Additivierung einer optimierten Kombination von Natriumhydroxid, Harnstoff, Temperatur und Zeit ausreichend reduziert werden. In Abb. 7 ist u. a. an zwei Proben die geforderte VOC-Reduktion und deren erfolgreiche Reproduzierbarkeit auch mit dieser Methode nachgewiesen (durch Pfeile gekennzeichnet).

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse (VOC-Reduktion, Masseverlust,

Faserschädigung) stellt die Extraktion mit Natriumsulfit die zu bevorzugende Behandlungsvariante für Holzfasernstoffe dar. Zu prüfen ist die technische Umsetzbarkeit und Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens.

6. Literatur

- [1] Manninen, A.-M., Pasanen, P., Holopainen, J. K.:
Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood;
Atmospheric Environment **36** (2002) 1763-1768

- [2] Monte, Amy E.; Williams, Laura S.; McGinnis, Gary D. :
Laboratory study of VOC/HAP reduction during oriented strandboard production using chemical additives
Proc. Air & Waste Management Assoc. Ann. Conf. & Exhibition, 93rd, Salt Lake City, USA, June 18-22, 2000