

**Kurzzeitbelastungen der Arbeitsplatzatmosphäre durch
organische Lösemittel in der chemischen und
pharmazeutischen Industrie – Messung, Modellierung,
Einflussfaktoren und Bewertung**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
- Fachbereich Ingenieurwissenschaften -
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von André Ritter

geboren am 06.Februar 1973 in Leipzig

Dekan der Fakultät: Prof. Dr.-Ing. habil. H. Altenbach

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. H. Köser
Prof. Dr. rer. nat. B. Reimer
Prof. Dr. H. Schnitzer

Merseburg, den 11. April 2002

Beiträge zum Umweltschutz

Band 1/2003

André Ritter

**Kurzzeitbelastungen der Arbeitsplatzatmosphäre
durch organische Lösemittel in der chemischen
und pharmazeutischen Industrie -
Messung, Modellierung, Einflussfaktoren
und Bewertung**

Shaker Verlag
Aachen 2003

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Ritter, André:

Kurzzeitbelastungen der Arbeitsplatzatmosphäre durch organische Lösemittel
in der chemischen und pharmazeutischen Industrie - Messung, Modellierung,
Einflussfaktoren und Bewertung / André Ritter.

Aachen : Shaker, 2003

(Beiträge zum Umweltschutz ; Bd. 2003,1)

Zugl.: Halle, Univ., Diss., 2002

ISBN3-8322-1357-0

Copyright Shaker Verlag 2003

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-1357-0

ISSN 1611-8057

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Juli 1997 bis Mai 2001 in der Abteilung Umweltschutz, Sicherheit und Infrastruktur der Boehringer Ingelheim Pharma KG und wurde durch ein Stipendium der Boehringer Ingelheim Pharma KG gefördert.

Für die Betreuung dieser Arbeit und die immer gewährte Unterstützung bedanke ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Heinz Köser.

Für zahlreiche Hinweise und Diskussionen bedanke ich mich sehr herzlich bei Herrn Dr. Stefan Gries.

Für die freundliche Übernahme des Korreferates bedanke ich mich ganz herzlich bei den Herren Prof. Dr. rer. nat. Bernd Reimer und Prof. Dr. Hans Schnitzer.

Für die praktische Unterstützung und die entgegengebrachte Hilfsbereitschaft möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Ausbildungstechnikums und des Betriebes für Sonderprodukte der Boehringer Ingelheim Pharma KG recht herzlich bedanken.

In guter Erinnerung werde ich die angenehme Atmosphäre in der Gruppe UWS behalten, die erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Inhaltsverzeichnis

Formelverzeichnis	IV
1 Einleitung	1
2 Verwendete Apparaturen	4
2.1 FTIR-Messsystem, Prüfgasherstellung, Vergleichsmessverfahren	4
2.2 Versuchsaufbau	4
2.2.1 Bestimmung der Emissionsquellenstärke im Labormaßstab	4
2.2.2 Bestimmung der Emissionsquellenstärke und Konzentrationsverteilung im Technikumsmaßstab	5
2.2.3 Arbeitsplatzmessungen an geöffneten Mannlöchern unter Betriebsbedingungen	7
3 Einsatz eines FTIR-Messsystems zur Messung von Kurzzeitemissionen durch organische Lösemittel	9
3.1 Auswahlkriterien	9
3.2 Beschreibung des FTIR-Messsystems	11
3.2.1 Aufbau	11
3.2.2 Auswahlkriterien wichtiger Messparameter	12
3.2.2.1 Auflösung	12
3.2.2.2 Wellenzahlbereich	13
3.2.2.3 Küvette (Gasmesszelle)	14
3.2.2.4 Hintergrund	15
3.3 Kalibrierung des FTIR-Messsystems	16
3.3.1 Grundlagen der Kalibrierung	16
3.3.2 Auswirkungen der Nichtberücksichtigung von Komponenten in der Kali- brierung bei der quantitativen Auswertung von FTIR-Messergebnissen	19
3.3.3 Vorgehensweise	23
3.3.3.1 Generierung der Prüfgase	24
3.3.3.2 Fehlerabschätzung bei der Herstellung der Prüfgase	24
3.3.3.4 Aufnahme der IR-Spektren der Kalibriergase	26
3.3.3.5 Berechnung der Kalibrierfunktion	27
3.4 Validierung des FTIR-Messsystem	28
3.4.1 Bestimmung des Zeitverhaltens (Mittelungsdauer)	28
3.4.2 Nachweisgrenze und Messbereich	29
3.4.3 Bestimmung der Messunsicherheit anhand von Mehrkomponentenprüf- gasen im Labormaßstab	30
3.4.3.1 Analyse eines Zweikomponentenprüfgases	30

3.4.3.2	Analyse eines Vierkomponentenprüfgases	31
3.4.4	Vergleich mit anerkannten Messverfahren unter Betriebsbedingungen	33
3.4.4.1	Vergleich mit pumpenbetriebenen Sammlerverfahren	34
3.4.4.2	Vergleich mit Kurzzeitprüfröhrchen	35
3.4.4.3	Vergleich mit einem Flammenionisationsdetektor (FID)	37
3.5	Anwendung des FTIR-Messverfahrens	38
3.5.1	Allgemeine Vorgehensweise bei der Durchführung von Messungen mit dem FTIR-Messverfahren	38
3.5.2	Kostenbewertung	40
4	Einführung in die Arbeitsplatzbeurteilung anhand von Berechnungen	41
4.1	Möglichkeiten und Grenzen von Berechnungen	41
4.2	Anwendungsbeispiele.....	42
4.2.1	Ermittlung von Dieselmotorenemissionen in Hallen (TRGS 554)	42
4.2.2	Beschreibung von Emissionsquellen.....	43
4.2.3	Abschätzung der Gefahrstoffkonzentration	49
5	Modell zur Bestimmung des Emissionsquellenterms durch Verdampfung von Lösemitteln aus nicht vollständig geöffneten, teilweise gefüllten Behältern	54
5.1	Einseitige Diffusion zur Beschreibung der Verdampfungsrate aus vollständig geöffneten Behältern (Dampfdiffusionsmodell).....	54
5.2	Verifizierung des Dampfdiffusionsmodells	57
5.2.1	Versuchsdurchführung	57
5.2.2	Einfluss des Abstandes zwischen Behälteroberkante und Flüssigkeitsoberfläche.....	58
5.2.3	Temperatureinfluss.....	60
5.3	Erweiterung des Dampfdiffusionsmodells auf die Problematik des teilweise geöffneten Behälters	63
5.3.1	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	64
5.3.2	Einfluss des Öffnungsgrades auf die Konstante K_1	65
5.3.3	Einfluss des Öffnungsgrades auf die Konstante K_2	67
5.3.4	Zusammenfassung des Einflusses des Öffnungsgrades.....	68
5.4	Erzwungene Konvektion.....	70
5.4.1	Modelle zur Beschreibung der Verdampfung einer Flüssigkeit in einen Gasstrom.....	70
5.4.2	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	71
5.5	Freie Konvektion	73

5.5.1 Untersuchungen zum Einfluss der Temperaturdifferenz zwischen Flüssigkeit im Behälter und Umgebung bei der Bestimmung der Emissionsquellenstärke	73
5.6 Gesamtmodell für die Bestimmung der Verdampfungsrate aus teilweise geöffneten Apparaten	76
5.7 Fehlerabschätzung	78
6 Überprüfung der Modelle zur Emissionsquellen- und Konzentrationsabschätzung im Technikumsmaßstab	80
6.1 Verifizierung der Emissionsquellenmodellierung	80
6.1.1 Allgemeine Vorgehensweise	80
6.1.2 Voruntersuchungen in der Versuchskammer	82
6.1.3 Verdampfung von Lösemitteln in einem 100 l RWA bei geöffnetem Mannloch	86
6.2 Verifizierung der Konzentrationsmodellierung	89
6.2.1 Ergebnisse und Auswertung	90
6.2.2 Einfluss der Behälterabsaugung	96
6.2.3 Einfluss des Rührers	97
6.3 Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung	98
7 Beispiele für die Modellanwendung	101
7.1 Arbeiten an geöffneten Standardrührwerksapparaturen	101
7.2 Allgemeine Bewertung des Arbeitsplatzes geöffneter Rührwerksbehälter im Hinblick auf die Gefahrstoffbelastung	104
8 Zusammenfassung	109
Literaturverzeichnis	112
Anhang	118
Summary	134

Formelverzeichnis

Hinweis: Verwendete Einheiten soweit im Text nicht anders definiert.

A	[cm ²]	Oberfläche
AI	[-]	Apparateindex
c	[mg/m ³]	Konzentration
\bar{c}	[mol/cm ³]	Konzentration (molar)
c _s	[mg/m ³]	Sättigungsdampfkonzentration
\bar{c}_s	[mol/cm ³]	Sättigungsdampfkonzentration (molar)
C	[-]	Dimensionslose Konzentration
d	[cm]	Durchmesser
D	[cm ² /min]	Diffusionskoeffizient
E	[Au]	Spektrale Absorption
f	[-]	Durchmischungsfaktor
F _{rel}	[%]	Relativer Fehler
GI	[-]	Gesamtgefährdungsindex
GZ	[-]	Gefährdungszahl
Δh	[cm]	Abstand zwischen Behälteröffnung und Flüssigkeitsoberfläche
H	[cm]	Füllhöhe
j	[-]	Anzahl der Messwerte
j _d	[mol/(cm ² min)]	Diffusionsstromdichte
J	[-]	Intensität des zusätzlich durch die Probe geschwächten Lichtes
J ₀	[-]	Intensität des durch die leere Messzelle tretenden Lichtes (Background)
k	[cm/min]	Stoffübergangskoeffizient
k ₁	[mg/(min cm)]	Flächenbezogener K ₁ -Faktor
K ₁	[(mg cm)/min]	K ₁ -Faktor
K ₂	[-]	K ₂ -Faktor
l	[m]	Weglänge in Gasmesszelle
L	[cm]	Länge der überströmten Flüssigkeit
m	[mg]	Masse
Δm	[mg]	Masseverlust
M	[mg/mol]	Molare Masse

MAK	[mg/m ³]	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MU	[%]	Messunsicherheit
n	[min ⁻¹]	Luftwechselzahl
\dot{N}	[mol/(cm ² min)]	spezifische Verdampfungsrate
NWG	[mg/m ³]	Nachweisgrenze
ÖG	[-]	Öffnungsgrad
p	[Pa]	Luftdruck
p _A	[Pa]	Dampfdruck der Komponente A
p _{H₂O}	[Pa]	Wasserdampfpartialdruck
p _m	[Pa]	logarithmischer Partialdruckmittelwert
Q	[m ³ /min]	Volumenstrom
R	[Pa cm ³ /(mol K)]	Allgemeine Gaskonstante
R ²	[-]	Korrelationskoeffizient
r _A	[mg/(min cm)]	Flächenbezogener Emissionsquellenterm der Komponente A
R _A	[mg/min]	Emissionsquellenterm der Komponente A
RAI	[-]	Relativer Apparateindex
RMS	[Au]	Root Mean Square
s		Standardabweichung (Einheit entsprechend den eingesetzten Messwerten)
s _{rel}	[%]	Relative Standardabweichung
St	[-]	Studentfaktor
t	[min]	Zeit
t _m	[min]	Verweilzeit
T	[K]	Temperatur
u	[cm/min]	Mittlere molare Geschwindigkeit
v	[m/s]	Luftgeschwindigkeit
V	[l]	Volumen
V _i	[μl]	Lösemittelvolumen
V _K	[l]	Volumen des Gasprobenbeutels
V _R	[m ³]	Raumvolumen
VB	[%]	Vertrauensbereich
w	[cm/min]	Mittlere Teilchengeschwindigkeit
x	[-]	Molfraktion

\bar{x}		Mittelwert (Einheit entsprechend den eingesetzten Messwerten)
x_i		Messwerte (Einheit entsprechend den eingesetzten Messwerten)
x_{ref}		Referenzwert (Einheit entsprechend den eingesetzten Messwerten)
x_{max}	[cm]	Maximaler optischer Wegunterschied

Griechische Buchstaben

β	[mg/(m ³ Au)]	Anstieg der Kalibrierfunktion (FTIR-Spektrometer)
ϵ	[(Au m ²)/mg]	Absorptionskoeffizient
ν	[cm ⁻¹]	Wellenzahl
$\Delta\nu$	[cm ⁻¹]	Spektrale Auflösung
μ	[cm ² /min]	Kinematische Viskosität
ρ	[mg/cm ³]	Dichte
γ	[-]	Aktivitätskoeffizient

Tiefgestellt

0	Zeitpunkt Null
1	Bedingungen an der Flüssigkeitsoberfläche
2	Bedingungen an der Behälteröffnung
∞	Bedingungen in der Umgebung/ Arbeitsraum
A	Komponente A
D	Diffusion
Fl	Flüssigkeit
G	Gesamt
K	Konvektion
kr	kritisch
Nenn	Nennvolumen
QZ	Quellenzone
R	Raumzone
SF ₆	Schwefelhexafluorid
Soll	Soll
t	Zeitpunkt t
zu	Zuluft