



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Methylglykolsubstitution

Miljøprojekt Nr. 1404, 2012



Titel:

Methylglykolsubstitution

Redaktion:

Maryna Hansen, Alfa Laval Nakskov A/S

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

Foto:**Illustration:****År:**

2012

Kort:**ISBN nr.**

978-87-92779-74-8

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

FORORD	4
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	5
SUMMARY AND CONCLUSIONS	7
1 INDLEDNING OG FORMÅL	9
1.1 BAGGRUND	9
1.2 FORMÅL	9
2 SCREENING AF ALTERNATIVE OPLØSNINGSMIDLER	10
2.1 TEORETISK SCREENING, MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING	10
3 LABORATORIE OG PILOT FORSØG (FASE 2)	12
3.1 INDLEDENDE LABORATORIEFORSØG	12
3.2 FULDSKALAFORSØG	12
4 KVALIFICERINGSTEST (FASE 3)	14
5 REFERENCER	16

Forord

Denne rapport redegør for resultatet af projektet Methylglycol substitution. Projektet er gennemført i perioden august 2009 til januar 2011. Projektet er støttet af tilskudsordningen for miljøeffektiv teknologi, Miljøstyrelsen.

I projektet deltog:

Maryna Hansen, projektleder, Alfa Laval Nakskov A/S, R&D

Anna Erenbjerg, Alfa Laval Nakskov A/S, R&D

Jiang Wei, Alfa Laval Nakskov A/S, R&D

Steen Kristensen, Alfa Laval Nakskov A/S, R&D (til og med marts 2010)

Sammenfatning og konklusioner

Baggrund og formål.

Polymer membraner fremstilles typisk af en eller flere forskellige polymer typer samt organiske opløsningsmidler og additiver. Opløsningsmidler er de væsentligste ingredienser i membranfremstillingsprocessen og har afgørende rolle for at få den ønskede membranstruktur med bestemte separationsegenskaber. Methylglycol (2-methoxyethanol) er et af disse meget vigtige opløsningsmidler, der indgår i fremstillingsprocessen for forskellige membranprodukter.

Methylglycol (EGME, CAS nr.:109-86-4) er klassificeret reproduktionstoksisk (kategori 1B) ifølge Forordning (EC) nr. 1272/2008. EGME er på Miljøstyrelsens Effektlister. Denne Glycolether har tidligere optrådt på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer men er fjernet pga. faldende forbrug og anvendelse under 100 tons.

EGME anvendes til fremstilling af 5 forskellige membranprodukter, der tilsammen tegner sig for en betydelig del af virksomhedens samlede membranproduktion og samtidig den del, hvor der forventes vækst i de kommende år.

Projektets formål var at afprøve mindre skadelige og mindre miljøbelastende stoffer som alternativer til methylglycol (EGME) med henblik på 100 % substitution af EGME ved fremstilling af 5 relevante kommercielle produkter. Projektet startede med en miljøvurdering af potentielle alternativer, og det blev sikret, at de ikke er CMR-stoffer eller PBT-stoffer.

Undersøgelsen.

Alfa Laval Nakskov har udarbejdet dette projekt om substitution af methylglycol ved fremstilling af membraner.

På baggrund af fysiske og kemiske egenskaber af opløsningsmidler blev der foretaget teoretisk screening med henblik på at finde potentielle alternativer til EGME. Der blev kontaktet en række leverandører af organiske opløsningsmidler med henblik på at skaffe oplysninger om mulige alternativer.

Efter miljø- og sundhedsvurdering blev der udvalgt potentielle kandidater til laboratorieforsøg, som var fundet mere miljørigtige end EGME.

På baggrund af test i laboratorieskala blev de bedste polymerblandinger afprøvet i fuldskala maskinforsøg i produktionen. Fremstillede membranprodukter blev testet intern og eksternt. Kvalificeringstestene blev udført af Alfa Laval Nakskov A/S og udvalgte eksterne membranslutbrugere.

Hovedkonklusioner.

Projektet har vist, at der kan fremstilles membraner med alternativer stoffer til EGME, som er mindre miljø- og sundhedsskadelige. Projektets resultater har dannet basis for udvikling af nye produkter (membraner) med alternativer stoffer. Disse stoffer vil bruges fremover for udvikling af nye produkter (membraner).

Resultater.

Methylglycol er substitueret succesfuldt med mindre skadelig glycolether **B** for 3 produkter (membraner) og med alifatisk alkohol **A** for 2 produkter (membraner), som ikke er vurderet til at være CMR-stoffer eller PBT-stoffer og fundet mere miljørigtige. Methylglycol er fuldt substitueret for alle vores produkter.

Emission MG til luften vil elimineres til 0 % og virksomhedens spildevand vil ikke fremover indeholde MG og bliver derfor mindre problematisk.

Summary and conclusions

Background and purpose.

Polymer membranes are typically produced by one or more different types of polymer and organic solvents and additives. Solvents are the main ingredients in the membrane manufacturing process and important factors to obtain the desired membrane structure at specific separation properties. Methylglycol (2-methoxyethanol) is one of these very important organic solvents included in the manufacturing process of various membrane products.

Methylglycol (EGME, CAS No.:109-86-4) are classified toxic for reproduction (category 1B), according to Regulation (EC) No 1272/2008. EGME is on the EPA Power List. The glycol ether previously appeared on the EPA list of undesirable substances, but was removed due to decreased consumption and use less than 100 tons.

EGME used to produce 5 different membrane products, together accounting for a significant portion of its total membrane production and also the part where growth is expected in the coming years.

The project's goal was to test the less harmful and less environmentally damaging substances as alternatives to Methylglycol (EMGE) to 100% substitution of EMGE in the production of 5 commercially relevant products. The Project began with an environmental assessment of potential alternatives and we had to ensure that they are not CMR or PBT compounds.

The project

Alfa Laval Nakskov has developed this project in substitution of Methylglycol. Based on the physical and chemical properties of solvents a theoretical screening was carried out in order to identify potential alternatives to EGME. Several suppliers of organic solvents were contacted in order to obtain information about possible alternatives. On the basis of environmental and health assessments potential candidates were selected for laboratory experiments which were considered more environmentally friendly than EGME.

Based on tests in laboratory scale the best polymer blends was tested in full-scale engine tests in production. Fabricated membrane products were tested internally and externally. Qualifying tests were performed by Alfa Laval Nakskov A/S and at the facilities of selected external membrane end-users.

Conclusions

The project has shown that membranes can be produced with alternative substances to EGME, which are less environmentally harmful and dangerous. The project's findings have formed the basis for developing new products (membranes) with alternative substances.

The substances will be used in future for developing new products (membranes).

Project results

Methylglycol is successfully substituted with less harmful glycol ether **B** for 3 products (membranes) and with aliphatic alcohol **A** for 2 products (membranes), which are assessed not to be CMR or PBT and found more environmentally friendly. Methylglycol is fully substituted for all our products.

MG Emissions to air are eliminated at 0% and the company's wastewater will not contain MG in the future and is therefore less problematic.

1 Indledning og formål

1.1 Baggrund

Polymer membraner fremstilles typisk af en eller flere forskellige polymertyper samt organiske opløsningsmidler og additiver. En eller flere polymer opløses i et eller flere opløsningsmidler og tilsættes et eller flere additiver. Blandingen omrøres til denne er homogen og afluftes herefter. Denne polymer-opløsningsmiddel-additiv-blanding ekstruderes i et tyndt lag på et porøst bære-materiale.

Sammensætningen af polymerblandingen, afdampning af opløsningsmidler og effekten af additiverne er bestemmende for en given membrans separationsegenskaber. Separationsegenskaberne er bestemt dels ud fra membranmaterialet og dels af membranens porestørrelse og porøsitet. Porestørrelse og porøsitet bestemmes oftest ved måling af membranens kapacitet (også kaldet flux) og tilbageholdelse i procent af givent teststof.

Opløsningsmidler er de væsentligste ingredienser i membranfremstillingsprocessen og har afgørende rolle for at få den ønskede membranstruktur med bestemte separationsegenskaber.

Methylglycol (2-methoxyethanol, EGME, CAS nr.:109-86-4) anvendes som opløsningsmiddel eller som hjælpestof i processen til fremstilling af vore polymer membraner, hvor det ender i spildevandsstrømmen fra samme proces. Spildevand indeholdende EGME opsamles og sendes til destruktion. MG anvendes til fremstilling af 5 forskellige membranprodukter, der tilsammen tegner sig for en betydelig del af virksomhedens samlede membranproduktion og samtidig den del, hvor der forventes vækst i de kommende år.

Methylglycol (EGME) er klassificeret reproduktionstoksisk (kategori 1B) ifølge Regulativ (EC) nr. 1272/2008.

I kroppen omdannes EGME for en stor del til methoxyeddikesyre, som virker reproduktionstoksisk. EGME er på Miljøstyrelsens Effektlister. Denne glycolether har tidligere optrådt på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer, hvor brugen på længere sigt bør begrænses eller helt stoppes, men er siden fjernet pga. faldende forbrug og anvendelse under 100 tons.

1.2 Formål

Projektets formål var at afprøve mindre skadelige og mindre miljøbelastende stoffer som alternativer til methylglycol (EGME) med henblik på 100 % substitution af EGME ved fremstilling af 5 relevante kommercielle produkter. Projektet startede med en miljøvurdering af potentielle alternativer, og det blev sikret, at de ikke er CMR-stoffer eller PBT-stoffer.

2 Screening af alternative opløsningsmidler

2.1 Teoretisk screening, miljø- og sundhedsvurdering

På baggrund af organiske opløsningsmidlers fysiske og kemiske egenskaber blev der udvalgt 7 stoffer som potentielle alternativer til EGME miljø- og sundhedsscreening. Screeningen skulle sikre, at udvalgte alternativer til efterfølgende praktisk screening ikke er problematiske i relation til REACH, altså ikke er CMR-stoffer (cancerogene, mutagene eller reproduktionstoksiske), eller at PBT-stoffer er persistente, bioakkumulerbare og langsomt bionedbrydelige. Miljø og sundhedsscreeningen er foretaget på baggrund af information fra leverandører (oplysninger på sikkerhedsdatabladene), litteratur, søgninger i EU liste over farlige stoffer, Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer, Miljøstyrelsens Effektlister.

Oversigt over potentielle alternativer til EGME

Stof	Stofgruppe	Screening miljø	Screening sundhed
A	alifatiske alkoholer	Hurtigt bionedbrydelig, der forventes ingen bioakkumulation. Hvis stoffet håndteres og anvendes hensigtsmæssigt forventes ingen økologiske problemer	Xi (lokalirriterende), R11/41/67 meget brandfarlig. Risiko for alvorlige øjenskade. Dampe kan give sløvhed og svimmelhed.
B	Glycolethere	Let bionedbrydelig	Xn sundhedsskadelig, R10/21/36,(brandfarlig/ farlig ved hudkontakt/irriterer øjnene)
C	alifatiske alkoholer	Stoffet skal ikke klassificeres for miljøvirkninger	Xn sundhedsskadelig, R10-22-37/38-41-67,(brandfarlig/farlig ved indtagelse. Irriterer åndedrætsorganerne og huden. Risiko for alvorlige øjenskade. Dampe kan give sløvhed og svimmelhed.
D	Glycolethere	Let bionedbrydelig	Xn, R20/21/22, Xi;R37
E	Glycolethere	Letbionedbrydelig; persitens, bioakkumuleringspotential e, mobilitet i jord: ingen oplysninger	R21/22/22(farlig ved indånding, ved hudkontakt og ved indtagelse; R36/38 (irriterer øjnene og huden)
F	Glycolethere	Persitens, bioakkumuleringspotential e, mobilitet i jord: ingen oplysninger Toksicitet: fisk LC50/96 >10.000mg/l dafnier	R10Xn; R20/21/22Rep2;R60Rep2;R61

		EC50/48 1.892,52 mg/l	
G	Glycolether e	Ingen oplysninger	R10Xi;R37/38Xi;R41Rep2;R61

Stofferne A, B, C, D og E har tilsyneladende ikke et gentoksisk potentiale og er ikke fundet reprotoksiske.

Stofferne F og G blev udelukket på grund af deres miljø- og sundhedsmæssige egenskaber. Disse stoffer er reproduktions-skadende og gentoksiske. Begge stoffer er på Miljøstyrelsens Effektlister. Stof F er på Kandidatlisten, listen under REACH over særligt problematiske stoffer.

Stofferne A, B, C, D og E blev vurderet til at være mere miljø- og sundhedsrigtige end EGME og udvalgt til videreafprøvning.

3 Laboratorie og pilot forsøg (fase 2)

3.1 Indledende laboratorieforsøg

Der blev gennemført laboratorieforsøg med 5 udvalgte stoffer, for screening af egnethed til projektets formål.

På baggrund af stoffets fysisk-kemiske egenskaber blev der udarbejdet et testprogram for hvert af de udvalgte stoffer. For at kunne udvikle nye EMGE-fri membranrecepter for alle 5 kommercielle produkter, blev der fremstillet flere forskellige membransammensætninger for hvert alternativt stof for at teste opløsningsproces, membranblandingsens stabilitet og viskositet.

Derefter blev der manuelt fremstillet (håndudstrøget) membraner fra udvalgte blandinger ved brug af forskellige fremstillings-metoder. Håndudstrøgne forsøgsmembraner blev karakteriseret for separationsegenskaber og porøsitet for sammenligning med kommercielle membraner.

Der blev også manuelt fremstillet membraner efter kommercielle opskrifter og fremstillingsmetoder for brug som anden reference i karakterisering af forsøgsmembraner og i efterfølgende opskaleringproces.

Alternativ A og B udviste positive resultater under laboratorieforsøg.

Polymerblandingerne var stabile og homogene. Håndudstrøgne membraner har opnået flux og dextran tilbageholdelse på linje med referencer. Der blev derfor gennemført anden forsøgsrunde for mindre justering af recepter med hensyn af viskositet af membranblandinger.

Stofferne A og B blev udvalgt til fortsatte pilotforsøg. Stof A for 2 typer produkter og stof B for 3 typer produkter.

3.2 Fuldskalaforsøg

Pilotforsøg blev efterfølgende gennemført med disse 2 stoffer for endelig kvalificering og optimering af en "Methylglycol-fri" fremstillingsproces.

På baggrund af resultater fra laboratorieforsøg blev der udarbejdet dokumentation for pilot opskaleringsforsøg.

Der blev gennemført forsøgsrækker for dokumentation af optimal koncentration af opløsningsmidler og fastlæggelse af endelige recepter. Forsøgsrækker blev gennemført med forskellige maskinindstillinger for at optimere kritiske proces-parametre. Der blev derefter gennemført kvalifikationstests af produkt (membran) fremstillet ved den "Methylglycol-fri" fremstillingsproces. Den "Methylglycol-fri" proces er kvalificeret og påvist reproducerbar ved måling af vandflux og dextran tilbageholdelse.

Membranprodukter kan reproducere inden for aktuelt specificeret produktkvalitet. Vi har haft længere ventetid på gennemførelsen af de afsluttende forsøg i produktionen pga. stor ordretilgang. Projektets fase 2 og fase 3 blev derfor afsluttet senere end planlagt (estimeret) ved projektets påbegyndelse.

4 Kvalificeringstest (fase 3)

Intern kvalificeringstest blev gennemført ved brug af HPLC, hvor membraner er blevet karakteriseret med hensyn til cut-off værdier. Cut-off er defineret ved den molekulære vægt af det stof som tilbageholdes 90 % af membranen. Dvs. alle opløste stoffer med en molekulær vægt svarende til cut-off værdien og derover tilbageholdes 90 % af membranen.

Der blev udført bestemmelse af porestørrelse og porestørrelses-fordeling for relevante membraner.

For alle typer membraner blev der udført målinger af separationsegenskaber.

Der er i samarbejde med udvalgte slutbrugere og mellemforhandlere gennemført endelig kvalificeringstest i industrielle anlæg på typiske anvendelsesområder. Der er ved kvalificeringstestene målt og dokumenteret bl.a. acceptabel kapacitet samt separationsegenskaber.

Resultaterne af kvalificeringstestene viste, at produkter som er fremstillet ved EGME-fri proces har eksakt samme ydeevne og separationsegenskaber som eksisterende kommercielle produkter under industriel drift.

5 Referencer

Miljøstyrelsen, 2004. "Listen over uønskede stoffer 2004". Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 8, 2004. Miljøstyrelsen

Miljøstyrelsen, 2010. "Listen over uønskede stoffer 2009". Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 3, 2010. Miljøstyrelsen.

http://www.mst.dk/Virksomhed_og_myndighed/Kemikalier/Stoflister+og+databaser/listen_over_uoenskede_stoffer/

Miljøstyrelsen, 2010. "Effektlisten 2009". Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 4, 2010

www.mst.dk/Publikationer/Publikationer/2010/07/978-87-92668-19-6.htm

EU Forordning 1272, 2008. Europa-parlamentets og Rådets Forordning (EF) Nr. 1272/2008 af 16. december 2008 om klassificering, mærkning og emballering af stoffer og blandinger og om ændring og ophævelse af direktiv 67/548/EØF og 1999/45/EF og om ændring af forordning (EF) nr. 1907/2006. Listen over farlige stoffer indgår som del 3 af bilag VI "Harmoniseret klassificering og mærkning af visse farlige stoffer".

[http://eur-](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:da:PDF)

[lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:da:PDF](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:da:PDF)

Kandidatlisten, listen under REACH over særligt problematiske stoffer. European chemicals agency (ECHA), "Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation".

http://echa.europa.eu/chem_data/authorisation_process/candidate_list_en.asp

Sikkerhedsdatablade modtaget fra leverandører på stofferne A, B, C, D, E, F og G.

Resume

Alfa Laval har gennemført et projekt om substitution af methylglycol ved fremstilling af polymermembraner.

Methylglycol indgår i fremstillingsprocessen for forskellige membranprodukter. Methylglycol er klassificeret reproduktionstoksisk og projektets formål var at afprøve mindre skadelige stoffer med henblik på substitution.

Projektet startede med en miljøvurdering af potentielle alternativer. Herefter blev der gennemført laboratorieforsøg og til slut blev de bedste polymerblandinger afprøvet i fuldskala forsøg i produktionen.

Projektet har vist, at der kan fremstilles membraner med andre stoffer, som er mindre miljø- og sundhedsskadelige, og projektet har dannet basis for udvikling af nye produkter.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
DK - 1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk