

Stoffgeschichte **Carbon Black**

von Simon Meißner

Was ist Carbon Black?

Dieser Begriff dürfte so manchem unbekannt sein. Carbon Black, ein pulveriger schwarzer „Stoff“, wird heute in einer Vielzahl genau festgelegter „Konfektionsgrößen“ und „Modelle“ verkauft. Deren Namen, wie etwa NEROX 505, CORAX N 650 oder CORASOL B 400, erinnern zum Teil an die Bezeichnung von pharmazeutischen Produkten, die in der Apotheke nebenan gegen Rezept erhältlich sind. Aber was ist eigentlich Carbon Black? Dieser Stoff ist unser ständiger Begleiter und in vielen alltäglichen Produkten zu finden: im Autoreifen, in der Zeitung, in Textilien, es steckt sogar in Metallen und Computern und ist aus unserem Alltag eigentlich nicht mehr wegzudenken. Und obwohl es durch und durch eine gar „schmutzige“ Angelegenheit ist, verwenden wir Carbon Black *en masse*. Schmutzig deshalb, weil Carbon Black nichts anderes ist, als industriell und in großen Mengen hergestellter Ruß. Industrieruß eben.

Und jeder weiß, was Ruß ist! Sind wir doch im Alltag häufig mit ihm konfrontiert. Ruß - ein Begriff, bei dem man unwillkürlich an einen schwarzen, schmutzigen, unvermeidbar stinkenden Verbrennungsrückstand denkt. Qualmende Schornsteine, dunkle Auspuffgase oder schlecht brennende Feuer: Ruß scheint im Allgemeinen nichts Gutes an sich zu haben. Und doch kann die Nachfrage nach dem schwarzen Stoff weltweit kaum gestillt werden.

Im Gegensatz zum normalen Ruß, der etwas „unordentlichen“ Ansammlung von Kohlenstoffatomen, ist Carbon Black ein industriell gefertigter Ruß, der unter wohl definierten Prozeßbedingungen mit genau bekannten und gezielt herbeigeführten physikalischen und chemischen Eigenschaften großtechnisch hergestellt wird. Sozusagen ein Hightechruß, der viele moderne Werkstoffe und Gebrauchsgegenstände erst so richtig alltagstauglich machen soll. Vom normalen Ruß bis zum Hightechruß war es aber ein langer Weg, auf dem die beiden unterschiedlichen Gesichter des Ruß deutlich zu Tage treten: Ein oft gar schmutziges Übel, das sich einerseits nicht vermeiden lässt und das andererseits überaus nützlich, ja sogar heiß begehrt sein kann.

Eine kurze Geschichte des Ruß - von der Höhlenmalerei zum Industrieprodukt

Ruß begleitet die Menschen seit jeher, als sie nämlich damit begannen Höhlen zu besiedeln und darin Holz zum Heizen und Kochen zu verbrennen. So weisen die Wände vieler seit Jahrtausenden bewohnter Höhlen eine Rußschicht auf und man vermutet, dass unsere Vorfahren aufgrund der starken Rauchentwicklung in ihren natürlichen Unterkünften schon damals an Lungen- und Augenbeschwerden litten. Tatsächlich sind geschwärzte Lungen bei mumifizierten Körpern aus der Steinzeit keine Seltenheit. Und als die Menschen begannen, sich eigene

Unterkünfte zu bauen, verzichteten sie oft auf entsprechende Lüftungsmöglichkeiten und lebten im Innern von Rauch- und Rußwolken. Zum Teil wohl auch um lästige Insekten loszuwerden.

Einen Nutzeffekt hatte der schwarze, unliebsame Stoffe aber schon damals: Er wurde seit Jahrtausenden als Pigment bei der Herstellung von schwarzen Farben verwendet. Viele Höhlenmalereien unserer frühen Vorfahren bestehen bereits aus kleinsten Rußpartikeln bis hin zum Nanometerbereich. Diese Partikel hatten in mancher Hinsicht schon gewisse Ähnlichkeiten mit dem heute industriell hergestellten Carbon Black.

Ruß wurde aber auch als Körperschmuck und Heilmittel verwendet. Schon lange vor unserer Zeit schmückten die Menschen ihre Körper mit Farben. James Cook, der britische Seefahrer, hatte auf Tahiti die Tätowierkunst kennengelernt: "tatau". Das bedeutete ursprünglich "kunstvoll hämmern". Im Englischen wurde daraus "tattoo" und im Deutschen heißt es heute "Tätowierung". Der Ursprung, die älteste Form der Tätowierung ist die Tatauierung. Die Tatauierung ist ein Verfahren des Hautschmucks, bei dem mit Pflanzensäften gebundener Ruß und zum Teil auch andere Farbstoffe in die Haut eingeritzt, gehämmert oder gestochen werden.

Die wohl ältesten bekannten Tattoos auf einem menschlichen Körper besitzt Ötzi, der weltbekannte Leichnam eines Steinzeitmenschen, der 1991 in einem Gletscher in fast 3.300 m Höhe nahe des Ötztals in Italien gefunden wurde. Der 5.300 Jahre alte Mann trägt 15 Tätowierungen über den ganzen Körper verteilt, vor allem auf dem Rücken aber auch an den Fußknöcheln und am Knie. Man vermutet jedoch, dass diese Tätowierungen weniger als modischer Hautschmuck dienten, sondern vielmehr therapeutische Bedeutung hatten. Nämlich um an Stellen starker Abnutzung von Knochen und Gelenken eine „magische“ Schmerzlinderung herbeizuführen. Diese Vermutung leiteten Wissenschaftler u. a. von den Befunden einer radiologischen Untersuchung Ötzis ab, wonach dieser starke Arthrose an der Wirbelsäule, den Beinen und Knien besaß. Zudem befinden sich die Tätowierungen an Stellen, die normalerweise von Kleidung bedeckt sind, und vor allem sind es eher einfache Linienmuster anstatt aufwendig gefertigte schmückende und ornamentale Zeichen (siehe Abbildung 1).



Abbildung 1: Tätowierungen im Bereich der Lendenwirbelsäule des mumifizierten Steinzeitmenschen Ötzi

Zur Zeit der alten Hochkulturen der Chinesen und Ägypter stieg dann der Bedarf an kleinen und kleinsten Rußpartikeln kontinuierlich an, um daraus große Mengen an Tuschen und Tinten herstellen zu können. Der dafür benötigte Ruß wurde durch die gezielte Verbrennung von

Harzen, Pflanzenölen oder Asphalt in speziellen Öfen oder flachen Wannen gewonnen. Und so schreibt bereits der römische Bauherr Marcus Vitruvius Pollio (1. Jhdt. v. Chr.) in seinem berühmten Standardwerk der Antike *De Architectura* über die Kunst der Herstellung von Schwarzpigment: „In den Ofen wird nun Kiefernharz eingebracht. Daraus entsteht beim Verbrennen Ruß, der gesammelt wird. Die Hauptmenge davon wird zur Herstellung von Schreibschwärze in arabischen Gummi eingearbeitet. Der verbleibende Rest wird von Stuckhandwerkern mit Leim vermischt und als Wandanstrich verwendet.“ Ein besonders edles Schwarz entstand aus der Verkohlung von Elfenbein, das sog. „Beinschwarz“. Die Herstellung von Beinschwarz soll vom bedeutenden griechischen Maler und Gelehrten Apelles (um 325 v. Chr.) erfunden worden sein. Aufgrund des exotischen Ausgangsmaterials und des horrenden Preises kam es jedoch nur sehr selten zum Einsatz.

Der „normale“ Ruß dagegen wurde bei den Griechen und Römern in eigens dafür ausgestatteten Betrieben hergestellt, deren Wände möglichst glatt, vielfach auch aus poliertem Marmor bestanden. Den sich dort absetzenden Ruß kratzte man einfach ab. Dieser „industrielle“ und „nützliche“ Ruß erfreute sich schon damals einer sehr großen Beliebtheit, da er aufgrund seiner tiefschwarzen Farbe auch zur kunstvollen Ausschmückung der Wände und Gebäude verwendet wurde (siehe Abbildung 2).



Abbildung 2: Römische Wandmalerei aus Pompeji. Für den tiefschwarzen Bildhintergrund wurde eine „Rußfarbe“ verwendet.

Ruß war aber nicht immer und überall ein gern gesehener Gast, denn die meisten antiken Produktionsstätten wie Ziegeleien, Glasereien, Töpfereien, Eisenhütten und Schmieden waren vom Feuer abhängig. Sie verursachten täglich erhebliche Mengen an Rauch und „schmutzigem“, „ungewolltem“ Ruß, der sich über ganze Siedlungen verteilte und den Marmor an den Gebäudefassaden in den Städten schwärzte und für so manchen ein Ärgernis darstellte. So auch für den römischen Dichter Horaz (65 v. Chr.), der daraufhin eine Vielzahl von Gesetzen zur Eindämmung von Rauch und Ruß formulierte.

Auch im Mittelalter und später den industrialisierten Städten war Ruß mehr eine Plage denn ein gesuchter Stoff. Die städtische Luftverschmutzung nahm durch den Anstieg der Bevölkerung und die Ansiedlung industrieller Betriebe beständig zu. Zudem war der Ruß in diesen Zeiten in Form von Ablagerungen häufig auch die Ursache der gefürchteten Kaminbrände. Um den Ruß aus

dem Kamin zu fegen, wurde vor etwa 400 Jahren das Kaminfegerhandwerk im Herzen Italiens gegründet. Von dort aus verbreitete sich der „schwarze Mann“ in ganz Europa. Je nach Region wurden die Kaminfeger auch Schornsteinfeger, Schlotfeger, Kaminkehrer, Essenkehrer oder Rauchfangkehrer genannt. Sie kletterten auf die hohen Dächer und ließen die Besen durch die Kamine hinunter. In den Häusern kratzten sie Ruß und Asche im Innern der Feuerstellen ab. Früher war es eine Katastrophe für den Haushalt, wenn der Kamin verstopft war oder schlecht zog. Denn dann konnten keine Mahlzeiten mehr zubereitet werden, auch Vergiftungen durch Rauchgase konnten eintreten. In dieser Situation brachte der Kaminfeger die Rettung. Er säuberte den Kamin und brachte so das „Glück“ in das betroffene Haus zurück.

Schornsteinfeger wurden mancherorts aber nicht immer als „Glücksbringer“ betrachtet. Der "schwarze Mann" war oft Kinderschreck und Symbol für den Tod. Das rußgeschwärzte Gesicht machte den Kaminfeger dem so genannten „Vegetationsdämon“ ähnlich, einem Geisteswesen, welches das Wild in den Wäldern bewachte und mit unheimlichen Lauten so manchen Wanderer in die Irre führte. Dieses Wesen stellten sich die Leute in vielen Gegenden Europas als ein nicht sichtbares, für menschliche Augen dunkles, unheimliches Wesen, einen Schatten, ein Gespenst vor. Vielfach sind „heilige“ Bäume bezeugt, die nicht gefällt werden durften, weil sie von einem solchen Vegetationsdämon bewohnt waren.

Aber auch die damalige Medizin fand durchaus einen Gefallen an dem schwarzen Stoff, der vor allem im Bereich des Heilzaubers in vielfältiger Weise angewandt wurde. Speziell in der Volksmedizin kam er als Zusatz in Heiltränken und -speisen zum Einsatz. So heißt es in der Zeitschrift für Sprache, Literatur und Volkskunde des Elsasses und Oberrheins „Alemannia“ von 1873: *„Gegen Kolik nimm Ruß vor dem Ofenloch, das glitzert, mach ihn rein, tu denselben in ein Gläßel voll guten Branntwein, und dasselbige ausgetrunken“*. Kleinkindern, die häufig aufwachten, weinten und schrien, gab man Ruß im Brei zu essen oder gar *„Rauchschwärze von einer Lichtscheere“* mit Öl vermengt zu trinken. In Hefebranntwein half es gegen Blähungen und mit Krautwasser eingenommen *„putzt er gar den Darm gründlich aus und ist fast in allen Krankheiten gut“*. Damals wurden aus Ruß *„herrliche Mittel in der Arzney bereitet, als Spiritus, Gel, Essenz, Tinktur und dergleichen“*. So war der schwarze Stoff häufig auch ein wichtiger Bestandteil von Heilsalben für äußerliche Behandlungen. Dabei war der Ruß aus Küchenöfen denen aus normalen Öfen stets vorzuziehen, denn *„weil allerhand Speißen unter denselben pflegen zugerichtet und gekochet zu werden, so muß nothwendig auch der Ruß daraus mit viel und mehrern flüchtigen Theilgen angefüllet seyn, als wie derjenige, der aus solchen Feuermäuern ist genommen worden, darunter man nur Holz und Kohlen hat verbrannt“*, wie im großen Universallexikon aller Wissenschaften und Künste von 1744 nachzulesen ist.

Um besonders feinen Ruß für spezielle Anwendungen herzustellen, wurden vor allem Baumharze unter begrenzter Luftzufuhr verbrannt. Bis in das 16. Jahrhundert war dies das einzige bekannte Verfahren zur Rußherstellung mit kleinsten Partikelgrößen, die mit heutigem Carbon Black vergleichbar sind. Auch heute noch kommt dieses Verfahren unter dem Namen

Flammrußverfahren zum Einsatz. Die Verwendung von Materialien mit Nanodimensionen ist für die Menschen somit an sich nichts Neues. Nur wie klein diese Partikel zum Teil waren, das war den Menschen damals noch nicht bekannt. Ohne es zu wissen, produzierten sie schon sehr früh mit einfachsten Mitteln nanometergroße Rußpartikel für deren alltäglichen Gebrauch. Und wer weiß, wenn ein findiger Geschäftsmann schon damals die heute mittlerweile zum Hype gewordene Bezeichnung „Nano“ gekannt hätte, vielleicht hätte sich so manche Rußanwendung damals genauso gut verkauft, wie moderne Schuhcreme oder neueste Imprägniermittel, deren verbesserte Wirkung durch „Nano“teilchen beworben werden und die Regale der großen Supermärkte füllen.

Im Laufe der letzten Jahrhunderte blieb die Anwendung von Ruß jedoch nicht nur auf den Einsatz als Heilmittel oder als schwarzes Farbpigment beschränkt. Es wurden zahlreiche Anwendungsgebiete erschlossen und die Methoden zur gezielten Herstellung von Ruß kleinster Partikelgrößen bis hin zum Carbon Black kontinuierlich verfeinert.

Die wirkliche Massenfertigung von Rußen setzte jedoch erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts in Folge der expandierenden Reifenindustrie ein. Als Verstärkerfüllstoff optimieren Ruße die mechanischen Eigenschaften der Reifen und fördern ihre Langlebigkeit. Allein für Autoreifen gibt es mittlerweile über 40 verschiedene Rußtypen, die dem Gummi jeweils spezifische Eigenschaften verleihen. Viele Formel 1-Rennen werden erst durch die richtige Reifenmischung entschieden und nur die ständige Weiterentwicklung von Geheimrezepturen, mit Carbon Black als wesentlichem Bestandteil für neue und noch bessere Reifen, garantiert am Ende die schnellste Rundenzeit.

Heute werden weltweit etwa 5 Millionen Tonnen Carbon Black pro Jahr hergestellt. Und die Nachfrage wird in Zukunft vermutlich weiter steigen. Aus dem unliebsamen Ruß wurde mittlerweile ein überaus wichtiger Rohstoff für die moderne industrielle Produktion.

Ruß ist nicht gleich Ruß!

Die englische Sprache unterscheidet - im Gegensatz zur deutschen - zwischen „soot“, dem unerwünschten Nebenprodukt von Kohle- und Ölheizungen sowie Verbrennungsmotoren, und „Carbon Black“, dem Industrieruß.

Untersuchungen zeigen, dass Ruß hauptsächlich aus dem Element Kohlenstoff besteht. Das alleine sagt aber noch nicht viel über das Aussehen und die Form von Ruß aus. Graphit und Diamant bestehen schließlich ebenfalls fast ausschließlich aus reinem Kohlenstoff und zwischen diesen drei Substanzen bestehen deutlich sichtbare Unterschiede.

Die Vergrößerung einer Rußflocke unter dem Elektronenmikroskop zeigt, dass Ruß aus kleinsten, meist kugelförmigen Teilchen besteht, auch Primärpartikel genannt. Diese haben meist eine Größe von 10 - 300 nm und sind zum Teil 1.000mal kleiner als der Durchmesser eines Haares. Die Primärpartikel sind in der Regel zu kettenförmigen, teilweise klumpenartigen Knäuel

zusammengewachsen. Viele dieser Knäuel lagern sich wiederum zusammen und bilden so genannte Agglomerate (siehe Abbildung 3). Im Gegensatz zum eher knäuelartigen und beliebige Kettengrößen bildenden Ruß des Alltags zeichnet sich Carbon Black durch eine viel homogenere und im Durchschnitt geringere Partikelgröße aus, die sich für industrielle Anwendungen wesentlich besser eignen. Durch Variation der Herstellungsbedingungen können sowohl die Größe der Primärpartikel als auch deren Aggregation gezielt beeinflusst und gesteuert werden. Dadurch entstehen auf nanoskopischer Skala enorme Oberflächen von 10 - 1.000 m² pro Gramm hergestelltem Industrieruß. Genug Platz, um sich locker mit der Wohnfläche eines großzügig ausgelegten Einfamilienhauses zu messen!

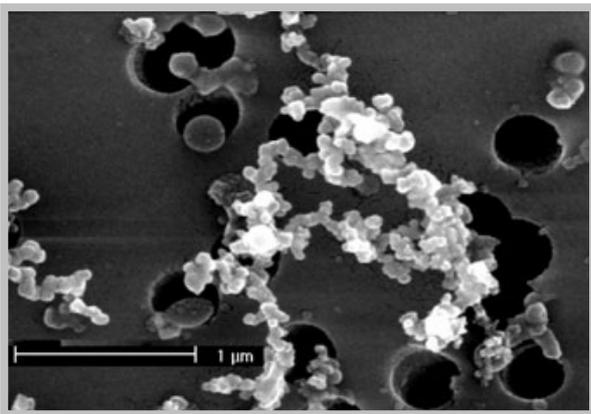


Abbildung 3: Nanoskopische Rußpartikel unter dem Elektronenmikroskop betrachtet. Ruß kommt meist als kettenförmiges Agglomerat von einzelnen Kügelchen mit ca. 10 Nanometer Durchmesser vor.

Aufgrund seiner großen spezifischen Oberfläche und seines bis zu 99,5 %igen Kohlenstoffgehaltes besitzt Carbon Black besondere Eigenschaften, die ihn ungemein attraktiv für viele tägliche Anwendungen machen: Er leitet elektrischen Strom; seine schwarze Farbe ist lichtecht und besitzt eine hohe Farbtiefe und Farbstärke; wegen der schwarzen Farbe absorbiert Ruß verstärkt Licht und nimmt daher mehr Wärme auf als andere Stoffe; zudem ist Ruß unlöslich in allen Lösungsmitteln und nicht zuletzt verbessert er die mechanischen Eigenschaften vieler Funktionsmaterialien.

Dadurch eröffnen sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten! Somit ist es nicht verwunderlich, dass der Bedarf nach gezielt hergestelltem Industrieruß mit speziellen Eigenschaftsprofilen über die letzten zwei Jahrhunderte stetig zugenommen hat. Die Herstellungsverfahren wurden dabei nur unwesentlich verändert, lediglich die Produktvielfalt von Carbon Black ist durch die vielen Anforderungen und Einsatzgebiete enorm gewachsen.

Wo wird Carbon Black gebraucht, wo ist es überall drin?

Industrieruß ist mittlerweile zu einem wichtigen Grundstoff für die industrielle Produktion geworden und findet sich somit in überraschend vielen Gegenständen des täglichen Lebens wieder. Besonders wegen seiner schwarzen Farbe trägt es zur Verschönerung unseres Alltags

bei. Denn Carbon Black kommt sehr oft als Schwarzpigment oder so genanntes Pigment Black in der Lack-, Kunststoff- und Druckfarbenindustrie zum Einsatz. Über 90 % der Weltproduktion gehen jedoch in die Kautschukverarbeitung, um Autotreifen zu verstärken, sie gleichzeitig geschmeidiger und haftender zu machen, aber auch um deren Lebensdauer zu verlängern. Das sind dann die Rubber Blacks.

Carbon Black sorgt also dafür, „*dass das Automobil trotz hochbelasteter Reifen sicher durch die Kurven fährt, die Zeitung rechtzeitig informieren kann, Gedrucktes durch Kopieren beliebig zu vervielfältigen ist, Bücher noch nach Jahrhunderten lesbar sind und in der Mode das „Schwarz“ den Ton angeben kann*“, wie es in der Werbebroschüre eines namhaften Rußherstellers heißt. Sogar für eine nachträgliche Färbung von Blumenerde werden mittlerweile spezielle Carbon Blacks auf dem Markt angeboten. Ein Versuch, um dem Verbraucher durch die dunkle Farbe der Blumenerde eine besonders hohe Fruchtbarkeit für die heimischen grünen Lieblinge zu suggerieren - das sollte sogar jeder Pflanze zu denken geben!

Wo kommt Carbon Black her, wie wird es gemacht?

Die Rohstoffe für die Herstellung von Carbon Black sind schnell genannt: Aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Öle auf der Basis von Steinkohle, Erdöl und Erdgas sowie jede Menge Luft und Hitze (800 bis 1.900 Grad Celsius). Das wussten auch schon die Chinesen, Griechen und Römer vor rund 2.000 Jahren. Damals wurden die Ruße noch über halboffenen Feuern gewonnen. Ein mühsames Verfahren, das in jener Zeit zu einem Produkt mit entsprechendem Kaufwert veredelt wurde.

Heutzutage haben Carbon Blacks als Produkte der Spezialchemie mit dem herkömmlichen Begriff von Ruß kaum noch etwas gemeinsam. Auch bei der Auswahl der Rohstoffe ist man mittlerweile sehr wählerisch geworden. Nicht nur der Preis spielt dabei eine wichtige Rolle, auch verschiedene Qualitätskriterien wie etwa die Dichte, der Kohlenstoffgehalt und der Gehalt an Asphaltene. Vor allem der Asphaltengehalt sollte so niedrig wie möglich sein, da dieser Stoff bei der Rußherstellung kleine und besonders feste Partikel bildet, die sich u. U. negativ auf die Rußqualität auswirken können. Zu den besonders wichtigen Kriterien zählt auch der Schwefelgehalt der Ausgangsstoffe, da die Grenzwerte der mit der Rußherstellung freiwerdenden Schwefelemissionen in vielen Ländern gesetzlich festgeschrieben sind. Speziell in Deutschland müssen deutlich niedrigere Richtwerte eingehalten werden als in den meisten anderen Ländern.

Für die Herstellung von Industrierußen kommen mittlerweile verschiedene Verfahren zum Einsatz. Das mit Abstand wichtigste Herstellungsverfahren ist jedoch das so genannte Furnaceverfahren. Rund 98 % aller Carbon Blacks entstehen durch dieses Verfahren, in dem ein Öl-Luftgemisch sowie Erdgas als zusätzlicher Brennstoff in einer einzigen großen Flamme verbrannt werden. Dabei werden die zumeist aus langkettigen und aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehenden Rußöle zusammen mit gasförmigen Kohlenwasserstoffen

thermisch gespalten. Pyrolisiert, wie der Fachmann sagt. Wegen der hohen Temperaturen von bis zu 1.900 Grad Celsius findet die Rußherstellung in einem mit besonders widerstandsfähiger und hitzebeständiger Keramik ausgekleideten Ofen (zu engl. = furnace) von mehreren Metern Länge statt (siehe Abbildung 4). Ein Abschrecken der rußhaltigen Abgase durch Wassereindüsung bewirkt schließlich ein Ausflocken des Rußes auf speziell konstruierten Transportvorrichtungen, die das frische Carbon Black kontinuierlich aus dem Ofen befördern. Die Qualität des entstehenden Carbon Black wird ständig durch Probenahmen an verschiedenen Stellen des Ofens und durch die Überwachung der Flamme kontrolliert, so dass bei Bedarf jederzeit gegengesteuert werden kann.

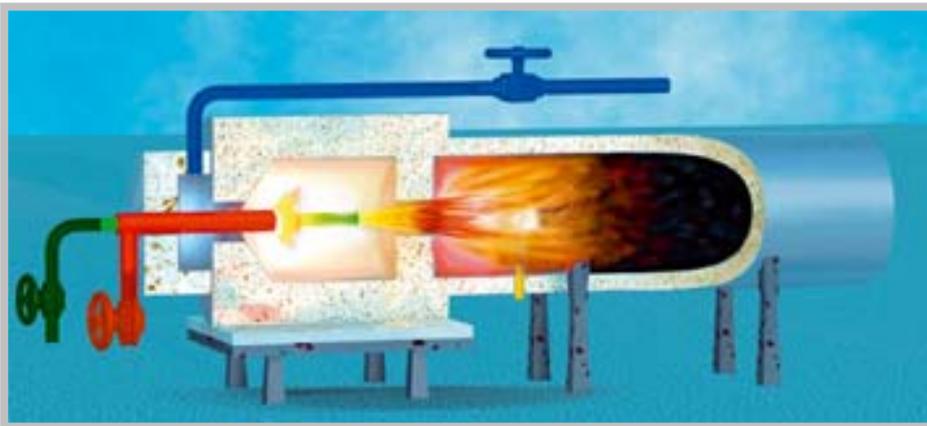


Abbildung 4:
Schematische Darstellung
des Furnaceverfahrens

Die Vorteile dieses Verfahrens sind sein vergleichsweise hoher Wirkungsgrad von 40 - 60 % der theoretisch erreichbaren Maximalmenge an entstehendem Ruß und die große Variationsmöglichkeit der Teilchengröße von 10 bis 80 nm. Dies wird sowohl durch die Konstruktion von Ofen bzw. Brennkammer als auch durch die Zusammensetzung des Öl-Gas-Gemisches bestimmt.

Neben dem Furnaceverfahren gibt es noch das Gasruß-, Thermalruß-, Flammruß- und Acetylrußverfahren, die dem Ruß seine ganz besondere Note verleihen, je nachdem wie sie der Abnehmer für die Weiterverarbeitung benötigt. Im Ofen maßgeschneidert sozusagen. Allen Herstellungsverfahren ist gemein, dass für die Rußherstellung aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, die durch eine gezielt unvollständige Verbrennung in den heiß begehrten Industrierohstoff umgewandelt werden. Ob als Pulver oder als Emulsion, das frisch gefertigte Carbon Black wird anschließend in speziell dafür bereitgestellten Stahlbehältern mit Füllgewichten bis zu 1.200 kg oder aber in handlich kleinen 5 - 25 kg Säcken auf Paletten zu Wasser, zu Lande und in der Luft in alle Himmelsrichtungen verschickt, um fortan viele Alltagsprodukte zu veredeln.

Wie sieht es mit Nebenwirkungen aus?

An dieser Stelle sei nochmals die Anspielung auf die vermeintlich ähnliche Namensgebung bei verschiedensten Sorten von Carbon Black und Medikamenten - wie schon zu Beginn unserer Geschichte - erlaubt: Die besten Antibiotika haben zwar viele Vorteile, aber auch zum Teil erhebliche Nebenwirkungen! Und das betrifft auch unser nanoskopisch kleines, schwarzes Gold! Denn im Mittelpunkt der Diskussion über mögliche negative Folgen für Gesundheit und Umwelt durch Nanopartikel steht derzeit vor allem das Problem der unkontrollierten Freisetzung dieser winzigsten der winzigen Teilchen. Und zwar nicht nur bei der Herstellung, sondern auch bei deren Gebrauch - ob pur als Pulver oder in Verbindung mit anderen Materialien. Ihre enorme Reaktivität und der drastische Anstieg in Herstellung und Anwendung ist also nicht nur ein Segen, sondern öffnet u. U. auch ein breites Spektrum an möglichen Gefahren für Mensch und Umwelt. Und gerade in Zusammenhang mit synthetisch hergestellten Nanopartikeln - und das gilt in gleicher Weise für Carbon Black - gibt es noch viele offene Fragen: Wie gelangen Nanopartikel in die Umwelt und wie verhalten sie sich dort? Wer ist besonders davon betroffen? Sind damit gesundheitliche Risiken verbunden, wie z. B. die Bildung von Krebs? Können die kleinen Partikel als Transportmittel für andere schädliche Stoffe dienen, die sich an die Kleinsten der Kleinen anlagern? Und wie lange verweilen diese Partikel in der Umwelt?

Speziell zu Carbon Black wurden schon seit Jahrzehnten umfangreiche Tests und Untersuchungen durchgeführt. Diese Teilchen, so die Befürchtung, werden vom menschlichen Körper potenziell über die Atemluft, durch Verschlucken oder über die Haut aufgenommen, sofern sie zunächst einmal frei und ungebunden vorliegen. Vermutungen über mögliche negative Folgen von Carbon Black basieren bisher aber im Wesentlichen auf Analogieschlüssen zu Ergebnissen vorliegender Tieruntersuchungen. Dabei beziehen sich gesundheitliche Bedenken vor allem auf die potentielle Fähigkeit der schwarzen Winzlinge, sogar in Zellen einzudringen. Und besonders dann, wenn sie auch als Träger schädlicher Substanzen in Frage kommen - auch wenn sie selbst kein schädliches Wirkungspotenzial besitzen. So gibt es die Vermutung, dass polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, die bei der Herstellung von Industrieruß entstehen und sich an diesen anlagern, in den menschlichen Körper gelangen und im ungünstigsten Fall Krebs auslösen können.

Letztlich muß man aber immer unterscheiden: Hat man es im täglichen Umgang mit dem reinen Pulver oder einer hochprozentigen Emulsion zu tun oder nur mit Produkten, die diesen Stoff in irgendeiner Art und Weise in sich tragen, also Carbon Black in gebundener Form? Für die meisten von uns trifft wohl letzteres zu, aber speziell bei der Herstellung von Industrieruß ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Erzeuger mit dem schwarzen Stoff in Berührung kommen besonders hoch.

Doch wenn es nach den Herstellerangaben geht, so stellt keines der Carbon Black Produkte eine wirkliche Gefahr dar. Keine nachteiligen Wirkungen am Menschen, keine akute Toxizität, kein

mutagenes oder kanzerogenes Potenzial. Selbst unter praxisrelevanten Bedingungen soll Carbon Black angeblich nicht explosionsfähig sein. Dennoch sollte bei Reparaturarbeiten an Produktionsanlagen - beispielweise bei Schweißarbeiten - der Raum frei von Carbon Black sein, um jegliche Unsicherheit von vornherein auszuschließen.

Doch diese Behauptungen sind mit dem derzeitigen Wissen über das chemische und physikalische Verhalten von Nanopartikeln nicht ganz vereinbar. Auch der Deutsche Bundestag ist sich sicher: „Der Stand der Forschung über die mögliche Gesundheits- und Umweltrelevanz von Nanopartikeln ist im Allgemeinen unbefriedigend. Vorliegende Untersuchungsergebnisse erscheinen wenig abgesichert, sind zum Teil widersprüchlich und weisen erhebliche Lücken auf.“ Es herrscht noch immer Uneinigkeit darüber, ob Carbon Black nun wirklich Krebs erregend ist oder nicht.

Einer Studie der International Carbon Black Association (ICBA) zufolge, konnte selbst bei der Produktion von Carbon Black kein direkter Zusammenhang zwischen erhöhter Konzentration an Industrieruß und der Erkrankung von Mitarbeitern an Lungenkrebs festgestellt werden. Trotzdem bleibt die ICBA bei ihrer Meinung: „Verschiedener Tierversuche zufolge gibt es genügend Hinweise dafür, dass Carbon Black Krebs erregend ist“. Dies stützt sich auf mehrere Anfang der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts durchgeführte Langzeitstudien über die Inhalation von Carbon Black. Diese Studien zeigen, dass unter Bedingungen einer „Lungenüberladung“ durch Industrieruß chronische Entzündungen, Lungenfibrose und die Bildung von Tumoren möglich sind. Bei diesen Versuchen wurde jedoch lediglich bei Ratten ein „positives“ Ergebnis diagnostiziert, bei Mäusen und Hamstern wurde dagegen keine Tumorbildung festgestellt. Die Rolle der Tierart, die Zusammensetzung des mit Carbon Black angereicherten Feinstaubes und der Mechanismus der Tumorbildung sind bislang immer noch nicht bekannt. Dementsprechend bewertet auch die deutsche Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe Carbon Black zunächst als „vermutlich kanzerogen“. Dieser Meinung schließen sich u. a. das National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) und das Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA) - beide in den USA - an. Von der American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) hingegen wird Carbon Black als nicht kanzerogen eingestuft, ebenso vom National Toxicology Program (NTP) und der Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Aber „Ohne harte Fakten [...] können wir unmöglich wissen, welche physiologischen Effekte auftreten werden und welche Expositionenlevel empfehlenswert sind“, gibt die Direktorin des Zentrums für biologische und Umwelt-Nanotechnologie der texanischen Rice University, Vicki Colvin, zu.

Bei aller Unsicherheit und kontrovers diskutierten Studien ist also zunächst einmal Prävention und Vorsorge angesagt. Auch die Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) hat sich darüber schon Gedanken gemacht und schlägt zumindest eine deutliche Kennzeichnung von Nanoteilchen emittierenden Zonen bei der Produktion derselben vor (siehe Abbildung 5).

Gerade bei der Herstellung von Carbon Black wäre dies in Kombination mit entsprechender Schutzkleidung und geschlossenen Produktionssystemen im Rahmen eines präventiv verbesserten Arbeitsschutzes sicherlich sehr interessant.



Abbildung 5: Vorschlag der LUBW für ein Warnschild vor synthetischen Nanoteilchen

Auch in der Feinstaubdebatte stellt man sich die Frage nach der Gesundheitsgefährdung durch Ruß. Zahlreichen epidemiologischen Studien zufolge geht eine Verschmutzung der Luft durch Rußteilchen unter anderem mit einer erhöhten Zahl von Lungen- und Herzerkrankungen und sogar von Todesfällen einher. Und inzwischen haben einige Inhalations- und Instillationsexperimente gezeigt, dass ultrafeiner Industrieruß im Vergleich zu Dieselruß etwa um den Faktor zwei stärker kanzerogen ist. Wohl auch davon abhängig, wie groß und filigran die Kohlenstoffketten sind, die sich durch die Anlagerung von Primärrußpartikeln gebildet haben.

Als Zwischenfazit kann man an dieser Stelle wohl festhalten: Derzeit existiert noch ein heilloses Durcheinander an Expertisen und Gegenexpertisen, an Wissen und Halbwissen oder sogar fachlich fundiertem Nichtwissen. Selbst so manche medizinische Studie kann noch keinen gesicherten Zusammenhang zwischen nanoskaligem Industrieruß und einer Erkrankung, z. B. durch Lungenkrebs belegen. Für die Verbraucher ist somit eines klar: Um sie herum wimmelt es nur so von synthetisch hergestellten nanoskaligen Partikeln und kaum einer weiß so richtig, ob wirklich Gefahren von ihnen ausgehen. Und darum wird munter weiter geforscht. Und auch hier müssen wieder - wie immer - erst einmal die armen Nagetiere herhalten.

... und dann wäre da noch die unliebsame Geschichte mit dem Druckertoner!

In der Bundesrepublik surren zurzeit rund 30 Mio. PCs und fast genauso viele Drucker. Ein großer Teil davon steht in Büros (siehe Abbildung 6), viele aber auch in Wohnungen. Laserdrucker mit Tonerkartuschen werden mittlerweile gerne verwendet, denn sie bieten eine gute Druckqualität und sie drucken schnell. Toner befinden sich aber nicht nur in Laserdruckern, auch Kopiergeräte bedienen sich des schwarzen Pulvers, das zusammen mit einem „bunten“ Chemiecocktail dafür sorgt, dass es täglich jede Menge zu lesen gibt.

Prinzipiell können Tonerstäube beim Kartuschenwechsel, bei Wartungsarbeiten und der Beseitigung des Papierstaus in die Raumluft gelangen. Auch das Luftgebläse der Geräte verteilt geringe Mengen des Tonerstaubes fein im Raum (siehe Abbildung 7).



Abbildung 6: Typische Ausstattung eines Arbeitsplatzes, wie man ihn oft auch im eigenen Büro antrifft



Abbildung 7: Tonerstaub am Lüftungsgitter eines Laserdruckers

In den Körper gelangt dann der Staub durch Einatmen oder über das Essen, beispielsweise wenn mit verschmutzten Händen gegessen wird. Es ist möglich, dass Menschen durch Giftstoffe in tonerhaltigen Geräten Gesundheitsschäden davon tragen. Darauf weist vor allem die Interessengemeinschaft Tonergeschädigter (ITG) seit einiger Zeit hin. Demnach können Tonerstäube schwere Atemwegserkrankungen, Hautprobleme, Reizungen der Schleimhäute, Reizhusten, Dauerschnupfen, Augenbrennen oder auch Abgeschlagenheit, Gliederschmerzen und Fieber auslösen. Auch krebserregende Substanzen werden den Tonerstäuben nachgesagt. Das Verbrauchermagazin ÖKO-TEST warnt schon seit Jahren vor den Gesundheitsgefahren durch Laserdrucker. Den Warnungen gehen regelmäßig aufwändige Untersuchungen von Laserdruck- und Kopiergeräten namhafter Hersteller voraus. Die Ergebnisse dieser Studien zeigen, dass von den freigesetzten Substanzen Gesundheitsgefahren ausgehen können. Die Internationale Agentur für Krebsforschung hat speziell Carbon Black, das in Tonern zum Einsatz kommt, in die Kategorie 2B eingestuft. Darin sind Stoffe enthalten, die im Tierversuch bei hohen Dosen krebserregend sein können, deren Wirkung auf Menschen jedoch noch unklar ist.

Entwarnung dagegen geben die Hersteller und Industrieverbände. Auch die Verwaltungsberufsgenossenschaft, in deren Auftrag regelmäßig verschiedene Geräte am Institut für Arbeitssicherheit (BIA) genauer unter die Lupe genommen werden, schließt sich der Meinung an: „Es bestehen keine Gesundheitsgefährdungen, wenn die Geräte vorschriftsmäßig behandelt und gewartet werden. Die während des Betriebs der Geräte freigesetzten Substanzen liegen meist im Bereich der Nachweisgrenze und unterhalb der zulässigen Grenzwerte.“ Eine aktuelle Pilotstudie im Auftrag des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) kommt im Ergebnis zu der gleichen Aussage. Zu guter Letzt beschwichtigt auch das Umweltbundesamt: „Werden moderne Laserdrucker, Fax- und Kopiergeräte regelmäßig gewartet und ordnungsgemäß behandelt, gelangen nur minimale Mengen an Tonerstaub in die Umgebung.“ Das kann aber schon zu viel sein. Menschen reagieren bekanntlich unterschiedlich.

Und wie ist das mit dem Umweltschutz?

Schwerer kontrollierbar als die Herstellung von Nanoprodukten ist vor allem deren Gebrauch. Nanopartikel können beispielsweise durch Emissionen der industriellen Erzeuger oder schlicht beim täglichen Gebrauch - in seiner Reinform oder im Umgang mit „Nano“ geimpften Produkten -, bei deren Abnutzung und Zerkleinerung zur weiteren Entsorgung freigesetzt werden und schließlich in die Umwelt gelangen. Auch beim Transport kann es schon einmal vorkommen, dass z. B. Industrieruß unfreiwillig über ein Leck in die Umwelt gelangt. Obwohl Carbon Black im Allgemeinen nicht als Gefahrgut gilt, wurden vorsorglich vielerorts umfangreiche Sicherheitsmaßnahmen und -pläne entwickelt, was im Falle eines undicht gewordenen Transportbehälters oder schlicht bei übergelaufenem Carbon Black zu tun ist. Aber erst einmal in die Umwelt gelangt, so die Befürchtung, könnten Nanopartikel eine neue Klasse nicht abbaubarer Verschmutzungen bilden – viele sind Mini-Versionen bereits bekannter Stoffe. Obwohl die großen Brüder und Schwestern bereits ausführlich untersucht wurden, weiß man noch sehr wenig über das Verhalten ihrer Nanoverwandtschaft in Luft, Wasser und Boden. Vor allem ihr Ausbreitungsverhalten und ihre Auswirkungen auf die Umwelt, insbesondere potenzielle Langzeitfolgen, sind bisher kaum bekannt.

Trotz allem ist auch hier der Industrieruß wieder einmal ein Vorreiter in Sachen wissenschaftlicher Untersuchungen: Entgegen der Risiken für den Menschen ist man sich bei den Risiken für die Umwelt schon etwas sicherer. Zumindest meint man auf der sicheren Seite zu sein, was die Entsorgung des schwarzen „Stoffes“ angeht.

Aufgrund seiner Wasserunlöslichkeit ist zunächst einmal die Bioverfügbarkeit und infolgedessen die Toxizität von Carbon Black für aquatische Organismen gering. Bei umfangreichen Prüfungen von Industrierußfiltraten konnten bislang keine negativen oder - was vielleicht auch einmal überraschend wäre - positiven Effekte auf Fische, Daphnien (Wasserflöhe) oder Algen beobachtet werden. Auch von Mikroorganismen wird Industrieruß nach bisherigen Erkenntnissen nicht abgebaut. Jedenfalls wurde dies noch nicht beobachtet. Nach Einstufung der Kommission zur Bewertung wassergefährdender Stoffe gilt Carbon Black derzeit als nicht wassergefährdende Substanz. Trotz allem ist man bemüht, die mit Industrieruß kontaminierten Abwässer gezielt zu reinigen, bevor sie in den Vorfluter gelangen. Da Carbon Black nicht nur wasserunlöslich ist, sondern zudem noch eine höhere spezifische Dichte als Wasser besitzt (Carbon Black = 1,7 - 1,9 und Wasser = 1), verlässt man sich dabei in aller Regel auf effektive Trennverfahren bei denen der ausrangierte schwarze Stoff langsam zu Boden sinkt und anschließend vom Wasser getrennt werden kann. Besonders kleine und leichte Teilchen werden dagegen mittels Chemiecocktail aus Eisen- und Aluminiumsulfaten oder synthetisch hergestellten Polymeren an der Wasseroberfläche ausgeflockt und einfach abgeschöpft. Anschließend führt der Weg in die thermische Verwertung oder auf die (Sonder)deponie. Denn selbst in seiner Reinform wird Carbon Black, sofern es nicht chemisch behandelt wurde, wie jeder andere Hausmüll entweder

über die Mülldeponie entsorgt oder einer wohl temperierten Verbrennung zugeführt. Zumindest bei einer thermischen Entsorgung kann mittlerweile sichergestellt werden, dass Carbon Black nahezu vollständig verbrennt - ohne Ascherückstände. Und das Ganze bei annähernd gleichem Heizwert wie pulverisierte Kohle. Lediglich bei der Entsorgung über die Mülldeponie sollte zumindest sichergestellt sein, dass keine Rußkompartimente in das Grundwasser gelangen. Auch die Feinverteilung und damit die Verbreitung über die Luft scheint nach gängiger Meinung der Experten bei der Deponierung nach wie vor ein Problem darzustellen. Aber dafür sind dann erst einmal die Feinstaubverordnungen verantwortlich, weil es für Industrieruß noch keine eigenen Regelungen gibt. Und über die Feinstaubgeschichte kennt man Carbon Black ja schon als aufgewirbelten Abrieb der Pkw-Reifen. Somit wären wir wieder bei der ungewollten Feinverteilung von Carbon Black und den gesundheitlichen Risiken angelangt.

Carbon Black und Titandioxid - Gegensätze wie schwarz und weiß?

Beide sind Highendprodukte, beide Stoffe kommen mittlerweile in vielen Alltagsprodukten vor, und das oftmals nanoskalig. Trotz ihrer unterschiedlichen stofflichen Zusammensetzung, ihres unterschiedlichen Aussehens und der unterschiedlichen Anwendungsfelder - abgesehen davon, dass der eine Stoff für das tiefe Schwarz und der andere für das strahlende Weiß in der Farbe sorgt (siehe Stoffgeschichte zu Titandioxid) - sind doch immer wieder ähnliche potenzielle Risiken im Gespräch. So bleibt abzuwarten, ob die gut gemeinten Präventionsmaßnahmen mit den rasanten Produktionsverfahren der Industrie Schritt halten können oder ob der vielen wirtschaftlichen Vorteile wegen die Risiken augenzwinkernd ganz beiseite geschoben werden. Den Otto-Normalverbraucher, der beim Frühstück seine mit frischem Ruß gedruckte Tageszeitung blättert, anschließend die Druckerschwärze an den Händen trägt und auch noch auf dem Weg zur Arbeit auf den schwarzen Stoff in den Reifen angewiesen ist, interessiert jedenfalls beides. Und so nützlich Ruß in seiner gezielten Herstellung und Anwendung auch sein mag, seine ungewollte Entstehung ist oft weniger schön - denn schwarz ist Ruß immer.

Literatur:

- BEVER, M. B. (Hrsg.): Encyclopedia of Materials and Engineering. Volume 1. Pergamon Press. Oxford, New York, 1986.
- BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOBEWERTUNG (BfR) (Hrsg.): Können Toner die Gesundheit beeinträchtigen? Presseinformation Nr. 13 / 2005. Berlin.
- BUNDESAMT FÜR RISIKOBEWERTUNG (BfR) (Hrsg.): Gesundheitliche Bewertung Tonerstaub. Presseinformation Nr. 14 / 2008. Berlin.
- DANKERT, W.: Unehrlische Leute. Die verfemten Berufe. Francke Verlag. Bern, München, 1963.

- DEGUSSA AG (Hrsg.): Was ist Carbon Black? Frankfurt a. M.
- DEGUSSA AG (Hrsg.): Pigment Blacks. Technische Daten Europa. Frankfurt a. M.
- BÄCHTOLD-STÄUBLI, H. (Hrsg.): Handwörterbuch des deutschen Aberglaubens. Band VI. De Gruyter Verlag. Berlin, Leipzig, 1935/1936.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC) (Hrsg.): Carbon Black. Summaries & Evaluations Vol. 65. Lyon, 2006.
- INTERNATIONAL CARBON BLACK ASSOCIATION (ICBA) (Hrsg.): Carbon Black User's Guide. Safety, Health & Environmental Information. 2004.
- KRÄTSCHMER, W.; FOSTIROPOULOS, K.: Fullerite - Neue Modifikationen des Kohlenstoffs. In: Physik unserer Zeit. 23. Jahrg. Nr. 3. S. 105 - 110.
- KUHN, J.: Industrieruße nach Maß. In: Physik unserer Zeit. 23. Jahrg. 1992. Nr. 2. S. 84 - 89.
- LÖCHTEFELD, S.: Synthetische Nanopartikel - Blick auf Umwelt und Gesundheitsaspekte. Dortmund, 2005.
- MCNEILL, J. R.: Blue Planet - Die Geschichte der Umwelt im 20. Jahrhundert. Büchergilde Gutenberg. Frankfurt a. M., 2003.
- OTTERBACH, P.; SCHMITZ, CH.; AVERDUNG, J.; HEINRICH, L.; GUTSCH, A.: Von der Höhlenmalerei zur Schlüsseltechnologie. In: Chemie unserer Zeit. Nr. 39 / 2005. S. 54 - 59.
- SCHMIDT, H.: Spektroskopische Untersuchungen an Carbon Black und Graphit. Dissertationsmanuskript der Universität Duisburg-Essen. Duisburg, 2003.
- WELT-ONLINE: Tonerstaub erhöht das Krebsrisiko vom 26.01.2007. URL: http://www.welt.de/wissenschaft/article711555/Tonerstaub_erhoehrt_das_Krebsrisiko.html [06.06.2008]
- WITTIG-GOETZ, U.: Tonerstaub in Bürogeräten. URL: http://www.ergo-online.de/site.aspx?url=html/arbeitsplatz/hardware/tonerstaub_in_buerogeraeten.htm [06.06.2008].
- ZEDLER, J. H. (Hrsg.): Grosses vollständiges Universal-Lexicon Aller Wissenschafften und Künste, Welche bißhero durch menschlichen Verstand und Witz erfunden und verbessert worden. Leipzig, Halle, 1744.