



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology



Diplomarbeit

Einstufung der Explosionszonen im Stripp-Prozess

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs (Dipl. Ing oder DI)

eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Maschinenwesen und
Betriebswissenschaften

von

Thomas NANZ

Mat.Nr.: 01225542

unter der Leitung von

Univ. Lektor. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hans-Joachim Rajek

Institut für Konstruktionswissenschaften und Technische Logistik, E307

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, im Juni 2019

Thomas Nanz

Kurzfassung

Bei einer Anlage zur Herstellung von Polymerdispersionen wird der Stripp-Prozess auf Explosionsgefahren untersucht. Ziel des Prozesses ist die Entfernung der nach der Polymerisation noch vorhandenen Restmonomere (Butadien und Styrol) mittels Wasserdampf aus der Dispersion. Durch die Zugabe von Umgebungsluft in einzelnen Prozessschritten kann sich eine explosionsfähige Atmosphäre im Abgasstrom ausbilden. Das Abgas durchläuft einen Kondensator und einen Gassammelbehälter und wird am Ende verbrannt. Für eine Gefährdungsbeurteilung wurde der Prozess ab dem Stripper bis vor die Brennkammer untersucht. Für diese Untersuchung wurde eine kurze Literaturstudie zum Thema Explosionsschutz durchgeführt, anschließend Messungen im Prozess ausgeführt und die Ergebnisse bewertet.

Eine genaue Erfassung der Kohlenwasserstoffe erwies sich als zu aufwändig und nicht zielführend, da prozessbedingt die Überschreitung der unteren Explosionsgrenze bekannt ist. Daher wurde mittels amperometrischer und optischer Sonden der Sauerstoffgehalt im gesamten Prozess erfasst. Die aggressiven Prozessbedingungen machten Messungen mit den zur Verfügung gestandenen Mitteln über mehr als eine Woche unmöglich. Trotzdem konnten Bereiche mit Sauerstoffkonzentrationen, die zur Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre ausreichen, identifiziert werden. Durch die Zündquellenfreiheit des Prozesses ergibt sich dennoch keine Explosionsgefahr im Prozess.

Bei Leckagen ist eine Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre im ersten Prozessabschnitt mit Unterdruck innerhalb der Behälter möglich. Im Bereich nach der Vakuumpumpe kann sich im Störfall eine explosionsfähige Atmosphäre außerhalb der Behälter bilden.

Der Sauerstoffeintrag im Prozess kann durch Einsatz von Prozessdampf statt Umgebungsluft vermindert werden. Durch diese Maßnahme nimmt die Sauerstoffkonzentration ab und die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre wird seltener.

Abstract

This thesis aims to investigate explosion hazards in the stripping process of a production plant of polymer dispersions. During this process the remaining monomers (butadiene and styrene) are removed by water vapour from the dispersion. The addition of ambient air in some process steps can form an explosive atmosphere. The off gas passes a condenser and is finally burned. For a risk assessment the process was examined from the stripper to the combustion chamber. A short literature study on explosion protection was followed by measurements in the process and the results were evaluated.

An accurate detection of the hydrocarbons proved to be too time-consuming and not necessary, because it is known, that the concentration of the hydrocarbons exceeds the lower explosion limit. Therefore the oxygen concentrations in the process were measured via amperometric and optical probes. The aggressive process conditions made measurements lasting more than one week impossible with the equipment utilised. Nevertheless, areas with oxygen concentrations sufficient to create an explosive atmosphere could be identified. Due to the fact that the process is free of ignition sources, there is no danger of explosion.

In the case of leaks the formation of an explosive atmosphere in the first process section with low pressure inside the containers is possible. In the area after the vacuum pump an explosive atmosphere might be formed outside the containers.

The oxygen input in the process can be reduced by using process steam instead of ambient air. Thereby the oxygen concentration decreases and the formation of an explosive atmosphere becomes less likely.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen des Explosionsschutzes	2
2.1	Explosionsvorgänge	2
2.1.1	Wärmeexplosion	3
2.1.2	Kettenexplosion	4
2.2	Explosionsheftigkeit.....	5
2.3	Zündquellen.....	6
2.3.1	Elektrostatische Aufladung	6
2.3.2	Elektrische Anlagen	6
2.3.3	Heiße Oberflächen.....	7
2.3.4	Mechanische Funken.....	9
2.4	Sicherheitstechnische Kenngrößen	9
2.4.1	Explosionsgrenzen.....	10
2.4.2	Sauerstoffgrenzkonzentration	10
2.4.3	Stabilitätsgrenzen	10
2.4.4	Flammpunkt	11
2.4.5	Mindestzündenergie.....	11
2.4.6	Zündtemperatur	11
2.4.7	Flammengeschwindigkeit.....	11
2.4.8	Explosionsdruck.....	12
2.4.9	zeitlicher Explosionsdruckanstieg	12
2.5	Bewertung von Explosionsrisiken	12
2.5.1	Identifikation explosionsfähiger Atmosphären und Zoneneinteilung	12
2.5.2	Potentielle Zündquellen	13
2.5.3	Abschätzung des Ausmaßes einer Explosion	14
2.6	Explosionsschutzmaßnahmen.....	14
2.6.1	Primärer Explosionsschutz	14
2.6.2	Sekundärer Explosionsschutz.....	15
2.6.3	Tertiärer (konstruktiver) Explosionsschutz	16

2.7	Zündschutzarten.....	16
2.7.1	Erhöhte Sicherheit „e“	17
2.7.2	Druckfeste Kapselung „d“	17
2.7.3	Eigensicherheit „i“	17
2.7.4	Vergusskapselung „m“	17
2.7.5	Kennzeichnung der Geräte	18
3	Ausgangssituation.....	19
3.1	Beschreibung der Anlage	19
3.2	Stoffkennzahlen.....	20
3.3	Zoneneinteilung.....	21
4	Messungen	22
4.1	Mögliche Messsysteme	22
4.1.1	Kohlenwasserstoffmessung	23
4.1.2	Sauerstoffmessung	23
4.1.3	Feuchtemessung	24
4.1.4	Druckmessung	24
4.2	Messplan	24
4.3	Ergebnisse	25
4.3.1	Stripper - Sauerstoffmessung	25
4.3.2	Schaumabscheider - Sauerstoffmessung	27
4.3.3	Druckverschlussbehälter - Sauerstoffmessung.....	28
4.3.4	Gassammelbehälter.....	29
4.3.5	Gassammelbehälter - Feuchtemessung	30
5	Fazit und Ausblick.....	32
5.1	Fazit zu den Messungen	32
5.2	Ausblick.....	33
6	Anhang.....	34
6.1	Zündquellen.....	34
6.1.1	Blitzschlag.....	34
6.1.2	Elektromagnetische Wellen.....	34
6.1.3	weitere Zündquellen.....	35

6.2	Messberichte	35
6.2.1	Stripper 22.05.2014	35
6.2.2	Stripper 09.07.2015	36
6.2.3	Stripper 24.08.2015	37
6.2.4	Rohrleitung vor Vakuumpumpe 09.09.2015.....	38
6.2.5	Nach Schaumabscheider 11.09.2015	38
6.3	Datenblätter Messgeräte	40
6.3.1	Inpro6850i G von Mettler Toledo.....	40
6.3.2	VisiPro DO Ex 120 H0 von Hamilton.....	41
6.3.3	PMP 75 von Endress + Hauser.....	42
6.3.4	HC1000 von EplusE - abgesetzter Fühler.....	43
7	Verzeichnisse.....	44
7.1	Literaturverzeichnis	44
7.2	Abbildungsverzeichnis.....	47
7.3	Tabellenverzeichnis.....	47

1 Einleitung

Das oberste Ziel beim Betrieb von Industrieanlagen muss der ausreichende Schutz von Menschen, Umwelt und Vermögen vor spezifischen Gefahren sein. Bei Anlagen, die brennbare Stoffe verarbeiten, können unter anderem Feuer und Explosionen die Sicherheit gefährden und daher sind Brand- und Explosionsschutz zentrale Aspekte, um die Sicherheit zu gewährleisten. In dieser Arbeit wird der Explosionsschutz einer Anlage im Detail diskutiert.

Die Betreiber einer Anlage mit potentieller Explosionsgefahr müssen ein Explosionsschutzdokument erstellen und aktuell halten. Die Ermittlung und Bewertung von Explosionsrisiken sowie Maßnahmen für die kontinuierliche Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Arbeitnehmer werden damit dokumentiert [1]. Auf dieser Grundlage muss der Betreiber technische und organisatorische Maßnahmen ergreifen, um Explosionen zu verhindern und deren mögliche Auswirkungen zu vermindern.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wird der Stripp-Prozess einer Anlage betrachtet, in welcher Polymerdispersionen synthetisiert werden.

Für den Explosionsschutz wird die Gefährdung durch das Abgas des Stripp-Prozesses (vgl. Kapitel 3) bis zur Verbrennung evaluiert. Hierzu bedarf es einer allgemeinen Behandlung der Thematik des Explosionsschutzes (vgl. Kapitel 2) sowie der Auswahl der passenden Messverfahren (vgl. Kapitel 4). Durch Auswertung der Messdaten können die explosionsgefährdeten Bereiche identifiziert werden. Die Ergebnisse fließen in das Explosionsschutzdokument ein und gegebenenfalls werden Maßnahmen und Arbeitsanweisungen abgeleitet, um die Betriebssicherheit weiter zu erhöhen (vgl. Kapitel 5).

2 Grundlagen des Explosionsschutzes

Eine Explosion, so wie sie in der hier beschriebenen Anlage ablaufen könnte, ist eine exotherme Reaktion eines brennbaren Stoffes mit Sauerstoff als Oxidationsmittel. Eine Explosion führt immer zur Freisetzung großer Energiemengen in sehr kurzer Zeit. Es kann sich auch um eine Zerfallsreaktion handeln, wobei in jedem Fall die Reaktion von einem starken Temperatur und/oder Druckanstieg begleitet ist. Eine Explosion, bei der sich die Druckwelle mit Unterschallgeschwindigkeit ausbreitet, wird als Deflagration bezeichnet. Eine Detonation ist eine Explosion, die sich mit Überschallgeschwindigkeit ausbreitet, begleitet von einer Stoßwelle [2]. Der brennbare Stoff kann als Gas oder Staub vorliegen, wobei in dieser Arbeit Staubexplosionen nicht behandelt werden. Damit eine Explosion stattfinden kann, muss eine explosionsfähige Atmosphäre vorhanden sein. Unter einer explosionsfähigen Atmosphäre wird ein „Gemisch aus Luft und brennbaren Stoffen [...], in dem sich der Verbrennungsvorgang nach erfolgter Entzündung auf das gesamte unverbrannte Gemisch überträgt“ [3, p. 5] verstanden.

Die Vermeidung der Entstehung einer explosionsfähigen Atmosphäre wird als primärer Explosionsschutz bezeichnet. Mit dem Verhindern einer Zündung einer explosionsfähigen Atmosphäre beschäftigt sich der sekundäre Explosionsschutz. Tertiäre Explosionsschutzmaßnahmen verringern über konstruktive Maßnahmen die Auswirkungen einer Explosion [4]. Die sicherheitstechnischen Kennzahlen der eingesetzten Stoffe sowie deren Konzentrationen geben Aufschluss über explosionsgefährdete Bereiche. Zur Bewertung des Explosionsrisikos wird eine Zoneneinteilung vorgenommen, wobei in Zone 0 häufig eine explosionsfähige Atmosphäre auftritt und in Zone 2 nur in Ausnahmefällen. Im Rahmen dieser Arbeit wird lediglich die Explosionsgefahr in geschlossenen Behältern betrachtet.

2.1 Explosionsvorgänge

Damit eine chemische Reaktion als Explosion zählt, muss sie exotherm sein und hinreichend schnell ablaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur ab und nimmt im Allgemeinen mit dieser exponentiell stark zu. Desweiteren hängt sie von der Konzentration der Reaktanden ab sowie unter Umständen von reaktiven Zwischenprodukten. Die genaue Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit ist meistens ein sehr komplexes Unterfangen und oft nicht vollständig bekannt.

Bei Explosionen kann zwischen Wärmeexplosionen und Kettenexplosionen unterschieden werden. Oft sind auftretende Explosionen eine Mischung aus diesen beiden Typen. Bei einer Wärmeexplosion wird für die Zündung vor allem die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur berücksichtigt. Bei

einer Kettenexplosion wird dafür in erster Linie die Konzentration der aktiven Teilchen berücksichtigt [5].

2.1.1 Wärmeexplosion

Annahme: In einem Behälter läuft in einem Gasgemisch eine exotherme Reaktion ab. Die Wärme dieser Reaktion erhitzt das Gas und dadurch erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Gleichzeitig wird aufgrund des größeren Temperaturgefälles zur Behälterwand, welche eine konstante Temperatur behält, mehr Wärme abgeführt und der Inhalt des Behälters so gekühlt. Die entscheidende Frage, ob es nun zu einer Explosion kommt oder nicht, ist im Vergleich der Wärmeproduktion mit der Wärmeabgabe zu beantworten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit (RG) ist eine Funktion der Temperatur sowie der Konzentration der Edukte. Die Temperaturabhängigkeit (Temperatur T in Kelvin) wird von der Arrhenius-Gleichung beschrieben.

$$RG \sim \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \quad (1)$$

Aktivierungsenergie E (Einheit: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) und Gaskonstante R ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) sind temperaturunabhängig. Die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die erzeugte Wärme steigen exponentiell mit der Gastemperatur an. Dadurch wird die Reaktion immer weiter beschleunigt, bis ein Mangel an Edukten die Reaktionsgeschwindigkeit wieder bremst.

Gleichzeitig wird über die Außenwände Wärme aus dem Behälter abgeführt. Diese Wärmemenge ist direkt proportional zu Temperaturdifferenz zwischen Behälter und Umgebung.

$$\dot{Q} = k \cdot \Delta T \quad (2)$$

Die Wärmemenge \dot{Q} (Einheit: $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$) steigt mit der Innentemperatur des Behälters, da die Umgebungstemperatur konstant ist. Der Faktor k (Einheit: $\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$) beschreibt den Wärmeübergang zwischen Fluid im Behälterinneren und Innenwand, die Wärmeleitung in der Behälterwand und den Wärmeübergang zwischen Außenwand und Umgebung. Außerdem sind Wandfläche und -dicke in diesem Faktor enthalten. Streng genommen ist dieser Faktor temperaturabhängig, da die Wärmeleitfähigkeit der Wand mit der Wandtemperatur ansteigt. Für unsere Betrachtung reicht die Annahme, dass die abgeführte Wärmemenge linear mit der Innentemperatur des Behälters ansteigt.

Eine Gegenüberstellung der Wärmeproduktion durch die Reaktion sowie die Wärmeabgabe über die Behälterwände ergibt folgendes Diagramm nach Semenov [6].

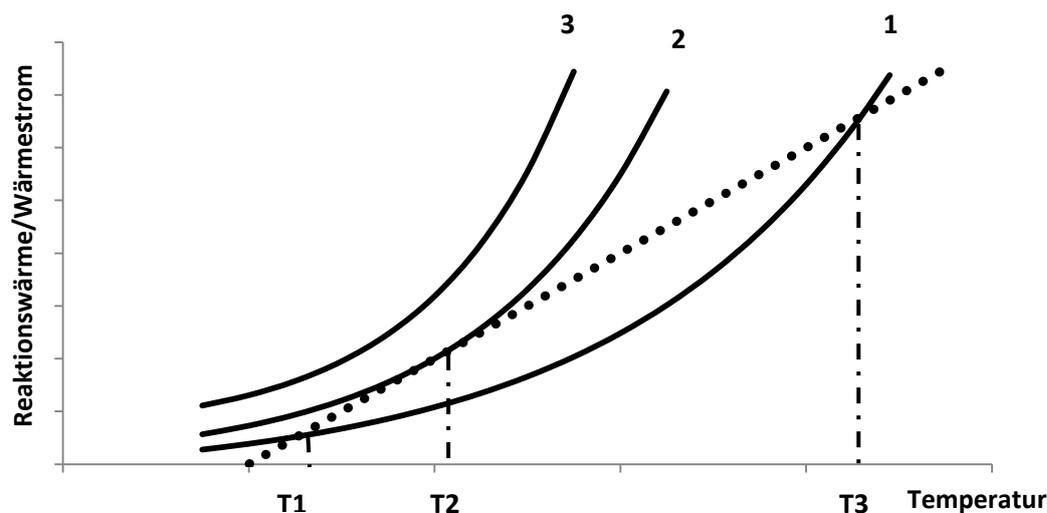


Abbildung 1: Semenov Diagramm

Die lineare Funktion (gepunktet) beschreibt die über die Wände abgeführte Wärmemenge, welche linear mit der Temperatur im Behälter ansteigt. Die anderen Kurven beschreiben die durch die Reaktion erzeugte Energiemenge bei unterschiedlichen Drücken. Die Wärmemenge, welche durch die Reaktion freigesetzt wird, steigt mit dem Druck an. Bei Kurve 1 wird sich das Gas anfangs aufheizen bis zur Temperatur T_1 . Anschließend übersteigt die abgeführte Wärmemenge die durch die Reaktion entstehende, womit keine weitere Erwärmung möglich ist und es zu keiner Wärmeexplosion kommt. Das gilt nur für den Schnittpunkt bei der niedrigeren Temperatur T_1 . Sollte eine Erwärmung durch eine andere Energiequelle stattfinden und die Temperatur über die des zweiten Schnittpunktes bei T_3 steigen, kommt es zu einer Explosion. Kurve 2 beschreibt den Grenzfall. Bei der Temperatur T_2 berührt die Kurve der produzierten Wärme die lineare Funktion der abgegebenen Wärme. Im Berührungspunkt herrscht ein labiles Gleichgewicht zwischen Wärmeproduktion und Abgabe. Eine geringe Energiezufuhr von außen ist für eine Explosion ausreichend. Bei Kurve 3 übersteigt die erzeugte Wärme ständig die abgeführte und führt somit auf jeden Fall zu einer Explosion durch Selbstzündung.

2.1.2 Kettenexplosion

Der Mechanismus einer Kettenreaktion lässt sich in Einleitung, Fortpflanzung und Abbruch unterteilen. Bei der Reaktionseinleitung bilden sich aktive Teilchen, zum Beispiel Radikale, die weiterreagieren. Bei den Fortpflanzungsreaktionen entstehen stets neue aktive Teilchen, wodurch die Reaktion weiterlaufen kann. Teilweise können aus einem aktiven Teilchen nach der Reaktion auch mehrere aktive Teilchen hervorgehen und somit die Reaktionsgeschwindigkeit weiter erhöhen. Kettenabbruchende Reaktionen verringern beispielsweise über Rekombination die Anzahl der aktiven Teilchen. Vor allem die Kettenabbruchreaktionen sind häufig stark

exotherm und führen somit zu einer Temperaturerhöhung des Gasgemisches. Eine Kettenreaktion kann dadurch zu einer Wärmeexplosion führen.

Bei einer Kettenexplosion erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Linie durch den Konzentrationsanstieg der aktiven Teilchen und nicht durch die Temperaturerhöhung. Die Temperaturerhöhung ist somit nur Konsequenz und nicht Ursache und Konsequenz der Explosion [6].

2.2 Explosionsheftigkeit

Neben einem starken Temperaturanstieg geht eine Explosion auch mit einem starken Druckanstieg einher. Die Druckerhöhung ist einerseits durch eine Erhöhung der Molzahl sowie durch den Temperaturanstieg bedingt. Bei Brennstoff-Luft-Gemischen liegt der Hauptanteil bei der Temperaturerhöhung. Der Explosionsdruck wird von den Anfangsbedingungen (Druck und Temperatur), der Zusammensetzung und Turbulenz des Gasgemisches, den geometrischen Eigenschaften des Behälters und der Zündquelle bestimmt [7]. Hierbei gibt es mit dem maximalen Explosionsdruck und dem maximalen zeitlichen Druckanstieg zwei wichtige Kennwerte [8].

Ein erhöhter Vordruck führt zu einer proportionalen Zunahme des Explosionsdruckes. Ein erniedrigter Druck bewirkt eine Abnahme der Kennwerte, bis eine Explosion nicht mehr möglich ist. Eine Temperaturerhöhung hingegen führt zu einer Erniedrigung des Explosionsdruckes. Einerseits nimmt zwar die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zu, allerdings nimmt die Dichte und damit die Anzahl der Reaktionspartner pro Volumen ab. Hier ist das genaue Verhalten vom betrachteten Brennstoff abhängig. In der hier beschriebenen Analyse wurden bezüglich der Temperatur- und Druckabhängigkeit Veränderungen des Gasgemisches (Cracken, Teiloxidationen) ausgeschlossen.

Die Kennwerte erreichen ihr Maximum bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung des Gasgemisches. Turbulente Bedingungen erhöhen den Explosionsdruck, weil das unverbrannte Gas schneller mit der Flamme in Kontakt tritt, als bei einem ruhenden Gemisch. Außerdem erweitert Turbulenz den zur Zündung fähigen Konzentrationsbereich.

Der Explosionsdruck bleibt vom Behältervolumen weitgehend unbeeinflusst, allerdings nimmt der zeitliche Druckanstieg mit zunehmenden Volumen ab. Langgestreckte Behälter (Verhältnis Länge bzw. Höhe zu Durchmesser > 5) führen im Vergleich zu Behältern mit einem kleineren Verhältnis von Länge zu Durchmesser zu einer heftigeren Explosion. Die anfangs kugelförmige Ausbreitung der Flammenfront trifft bald in einer Ausbreitungsrichtung auf Behälterwände und damit auf bereits durch die Ausbreitung komprimiertes Gas. Wenn sich Explosionen in Rohrleitungen ausbreiten können sie von einem Behälter in den nächsten

übergreifen. Dieser Vorgang kann zu heftigen Druckoszillationen und damit einem stark erhöhten zeitlichen Druckanstieg führen.

Der Druckanstieg ist am größten, wenn das Gemisch in der Behälter Mitte zündet, da die kühlenden Wände maximal entfernt sind. Neben dem Ort der Zündquelle hat auch ihre Energie entscheidenden Einfluss auf die Explosionsheftigkeit [9].

2.3 Zündquellen

Durch eine Zündquelle kann einem explosionsfähigen Gemisch ausreichend Zündenergie zugeführt werden, um dieses zu entzünden. Ob eine Entzündung wirklich stattfindet hängt von Art und Energie der Zündquelle sowie dem betrachteten Gasgemisch ab [7].

Für diese Arbeit sind als Zündquellen elektrische Funken (statische Elektrizität, elektrische Anlagen), heiße Oberflächen und mechanische Funken relevant und im Folgenden näher beschrieben.

Desweiteren können Blitzschlag, Ultraschall, nichtionisierende und ionisierende Strahlung, chemische Reaktionen und adiabatische Kompression zur Zündung einer explosionsfähigen Atmosphäre führen [10] (vgl. 6.1).

2.3.1 Elektrostatische Aufladung

Sobald zwei Oberflächen getrennt werden, kann es zu elektrostatischer Aufladung kommen. Senkrecht zur Berührungsfläche verschieben sich elektrische Ladungen. Bei einer anschließenden Trennung können diese gleich großen, aber mit entgegengesetzten Vorzeichen behafteten Ladungsüberschüsse bestehen bleiben, wodurch es zu einer elektrostatischen Aufladung kommt. Nach dieser Ladungstrennung kann entweder ein Ladungsabfluss in die Erde stattfinden oder eine Entladung (Funke) zu einem geerdeten Anlagenteil, welche zur Zündung einer explosionsfähigen Atmosphäre führen kann [9].

Elektrostatische Aufladungen zwischen zwei Feststoffen können kontinuierlich, wie bei einer Folie, die über eine Walze geführt wird, oder diskontinuierlich, wie beim Aufwirbeln von Stäuben stattfinden. Strömende Flüssigkeiten können sich ebenfalls elektrostatisch aufladen, beispielweise bei Strömungen durch Filter oder beim Zerstäuben von Flüssigkeiten.

2.3.2 Elektrische Anlagen

Aufgrund der Vielzahl an elektrischen Geräten, gibt es eine große Anzahl an potentiellen Zündquellen. Fehlfunktionen einzelner Geräte oder kathodischer Korrosionsschutz können zu elektrischen Gasentladungen führen, deren

Zündfähigkeit je nach explosionsfähigem Gemisch unterschiedlich zu beurteilen ist. Um dieser Gefahr vorzubeugen wurden etliche Schutzmaßnahmen in der Normreihe EN 60079 als Zündschutzarten festgelegt (vgl. 2.7).

Elektrische Geräte können einerseits durch Störungen (zum Beispiel lockere Klemmstellen, Überströme, Kurzschlüsse, Überschläge, Erwärmung) zu potentiellen Zündquellen werden, andererseits kann auch das Ein- oder Ausschalten von Stromkreisen zu Schaltfunken führen. Diese können bei ausreichendem Energiegehalt ein kleines Gasvolumen stark erhitzen und so zur Zündung führen. Durch eigensichere Stromkreise kann diese Zündung verhindert werden (vgl. 2.7.3).

Eine weitere Zündquelle bei elektrischen Geräten ergibt sich durch Ausgleichsströme. Ausgleichsströme entstehen durch Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen Anlagenteilen, die eigentlich nicht für Stromführung bestimmt sind. Neben schadhafte Isolierungen können auch Rückströme von starken Verbrauchern Ausgleichsströme verursachen. Der ungeplant fließende Strom kann zur Erwärmung der Leiter führen. Diese haben meistens ausreichend große Querschnitte, um einer gefährlichen Erwärmung vorzubeugen. Kontaktstellen können hingegen gefährdet sein und zum Glühen oder Schmelzen gebracht werden. Eine weitere Gefahrenquelle ergibt sich durch das Öffnen und Schließen der Ausgleichstromwege. Die dabei entstehenden Funken können eine explosionsfähige Atmosphäre unter Umständen zur Zündung bringen. Zur Vermeidung dieser Zündquellen ist eine ausreichende Isolierung der Kontaktstellen sowie eine Erdung der einzelnen Anlagenteile nötig [5].

2.3.3 Heiße Oberflächen

Heiße Oberflächen kommen in der Verfahrenstechnik häufig vor. Teilweise existieren sie bereits im Normalbetrieb, wie beispielsweise bei Heizvorgängen. Andererseits sind sie auch eine häufige Folge von Störungen, zum Beispiel durch unerwartet erhöhte Reibung bei beweglichen Teilen. Bei heißen Oberflächen ist die verfügbare Energiemenge im Vergleich zu einer Funkenzündung sehr groß. Dafür sind die vorherrschenden Temperaturen geringer. Der Zündvorgang an einer heißen Oberfläche kann vereinfacht mit dem Modell der Wärmeexplosion veranschaulicht werden. Zur Veranschaulichung eignet sich eine abgewandelte Version von Abbildung 1:

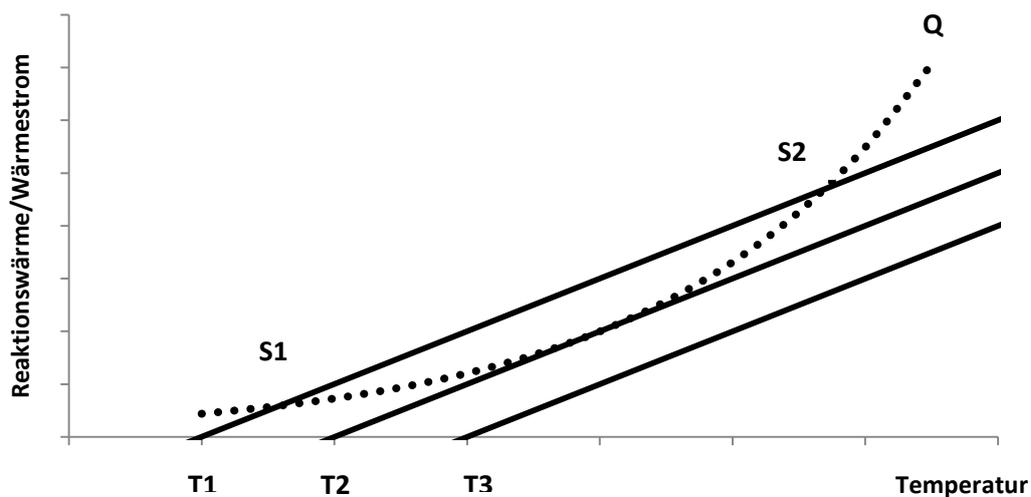


Abbildung 2: Zündung an heißen Oberflächen

Die Kurve Q (gepunktet) beschreibt in diesem Fall die durch die Reaktion entstehende Wärmemenge in Abhängigkeit der Temperatur des Gasgemisches. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt exponentiell (vgl. 2.1.1 - Arrhenius Gleichung) und damit auch die freigesetzte Energie. Die drei Geraden T1, T2 und T3 zeigen die über die Behälterwände abgeführte Wärme wobei die Wandtemperaturen von T1 zu T3 ansteigen. In dieser Betrachtung wird der Wärmeübergangskoeffizient als konstant angenommen. Bei T1 übersteigt ab dem ersten Schnittpunkt S1 die abgeführte Wärmemenge die erzeugte und somit kommt es zu keiner Explosion. Auch bei einer Temperaturerhöhung würde das System durch die erhöhte Wärmeabfuhr über die Wand wieder zurück zum Schnittpunkt geführt werden. Bei dem zweiten Schnittpunkt S2 führt eine Temperaturerhöhung hingegen zu einer Explosion, weil die Wärmeproduktion durch die Reaktion größer als die Wärmeabfuhr ist. Bei T3 ist die entstehende Reaktionswärme immer größer der abgeführten und somit ergibt sich eine Zündung. Die Gerade T2 stellt den Grenzfall dar, in welchem sich die beiden Kurven berühren. Deshalb wird die dazugehörige Wandtemperatur T2 als Zündtemperatur bezeichnet [9].

Die Zündwilligkeit eines Gemisches an einer heißen Oberfläche ist von vielen Faktoren abhängig. Neben dem Zustand des Gasgemisches sowie seiner Zusammensetzung, spielen Oberfläche und Material der heißen Wand eine entscheidende Rolle. Desweiteren haben die Form der Wandflächen und ihre Wärmeleitfähigkeit großen Einfluss auf das Reaktionsverhalten. Bei einem guten Wärmeübergang zwischen Gas und Wand sowie einer hohen Wärmeleitfähigkeit der Wand werden höhere Temperaturen benötigt um das Gasgemisch zu entzünden, weil mehr Wärme abgeführt werden kann. Falls die Wandtemperatur nicht einheitlich ist, ergibt sich innerhalb des Gasgemisches ein Wärmegefälle. An der heißesten Stelle sind zwar Reaktionsgeschwindigkeit und damit Reaktionstemperatur am

höchsten, allerdings muss der Wärmestrom zu den kälteren Stellen durch die Reaktionswärme zusätzlich ersetzt werden. Dadurch ist eine höhere Temperatur zur Zündung nötig, als im Fall einer homogenen Temperaturverteilung über die Wand. Bei längerem Kontakt der explosionsfähigen Atmosphäre mit der heißen Oberfläche kann es zu Vorreaktionen kommen, durch welche die Zusammensetzung verändert wird. Diese Zersetzungsprodukte können leichter entzündlich sein und damit die Zündung der Atmosphäre erleichtern [11].

2.3.4 Mechanische Funken

Durch mechanischen Kontakt zwischen zwei festen Körpern können infolge Reibung heiße Funken entstehen. Diese Partikel stellen aufgrund ihrer hohen Temperatur eine Zündgefahr dar.

Für die Zündwilligkeit spielen neben dem Energiegehalt des Funkens auch dessen Größe, Form, Material und Struktur eine entscheidende Rolle. Kugelförmige Partikel bilden sich erst durch die Oxidation an der Luft und den dadurch einsetzenden Schmelzvorgang. Dafür benötigen die Partikel eine ausreichende Flugweite, um ein hohe Temperatur zu erreichen. Durch die hohe Trennarbeit führen hochfeste Werkstoffe zu kleinen Partikeln mit hoher Anfangstemperatur. Je nach Material haben die Partikel eine unterschiedliche Struktur [9]. Ein Funke kann entweder durch seine Temperatur und Masse oder gegebenenfalls durch seine Verbrennungswärme Energie in die explosionsfähige Atmosphäre einbringen. Zur Oxidation fähige Funken erhöhen die Zündgefahr beträchtlich. Eine genaue Beurteilung erfordert die Betrachtung des Funkens und des Gasgemisches. Überschreiten die entstehenden Funken die Mindestzündenergie der explosionsfähigen Atmosphäre, müssen entsprechende Maßnahmen getroffen werden. Hier kann unter Umständen eine andere Materialauswahl an den funkenbringenden Oberflächen Abhilfe schaffen. Funkenarmes Werkzeug bietet nicht in allen Fällen Sicherheit, so dass bei Gasgemischen mit niedriger Zündenergie die Werkzeuge nass gehalten werden müssen.

2.4 Sicherheitstechnische Kenngrößen

Damit das von brennbaren Medien ausgehende Gefahrenpotenzial quantitativ beschrieben werden kann, werden sicherheitstechnische Kenngrößen ermittelt. Die Werte der Kenngrößen hängen meistens von den Bestimmungsverfahren ab. Somit muss neben dem eigentlichen Wert zusätzliche Angaben über das Verfahren dokumentiert werden oder ein standardisiertes Verfahren verwendet werden. Sicherheitstechnische Kenngrößen müssen in den meisten Fällen experimentell bestimmt werden und können nicht aus anderen Größen berechnet werden. Bei der

praktischen Anwendung muss daher auf die Übertragbarkeit für den spezifischen Fall geachtet werden.

Sicherheitstechnische Kenngrößen lassen sich in Anlehnung an den Ablauf einer möglichen Explosion in vier Kategorien einteilen [9]. Kenngrößen von Explosionsbereichen, Temperatur- und Druckgrenzen für Instabilität und Flammpunkte dienen zur Charakterisierung der Zündfähigkeit. Bei Vorliegen eines explosionsfähigen Gemisches kann dessen Entzündbarkeit bewertet werden. Desweiteren können die Reaktionsausbreitung und die Wirkungen einer Explosion mit Hilfe von sicherheitstechnischen Kenngrößen beurteilt werden.

Nachfolgend werden für diese Arbeit relevante Sicherheitstechnische Kenngrößen beschrieben.

2.4.1 Explosionsgrenzen

Die untere (UEG) und obere Explosionsgrenze (OEG) bestimmen den Konzentrationsbereich eines brennbaren Stoffes (sogenannte Explosionsbereich) in einem Luft- oder Inertgasgemisch, in dem eine Explosion auftreten kann [2]. Ein Gemisch unterhalb der UEG ist „zu mager“, eines oberhalb der OEG „zu fett“ für eine Explosion. Die Explosionsgrenzen sind abhängig von Druck, Temperatur, Strömungsverhältnissen, der Zündquelle sowie vom Anteil des Intergases im Gemisch. Bei Erhöhung des Sauerstoffanteils verschiebt sich die OEG zu Bereichen mit höherer Brennstoffkonzentration. Eine Erhöhung der Anfangstemperatur oder des Anfangsdruckes führt zu einem breiteren Explosionsbereich. Bei sehr geringen Anfangsdrücken (einige mbar) kann sich der Explosionsbereich so weit verengen, dass das Gemisch nicht mehr explosionsfähig ist. Die benötigte Zündenergie erreicht ihr Minimum bei der stöchiometrischen Zusammensetzung des Gemisches und steigt in Richtung der Explosionsgrenzen an [9].

2.4.2 Sauerstoffgrenzkonzentration

Die Sauerstoffgrenzkonzentration ist die maximale Sauerstoffkonzentration in einem Gemisch aus brennbarem Stoff, Sauerstoff oder Luft sowie Inertgas, bei der keine Explosion auftritt. Bei der Bestimmung muss beachtet werden, dass diese Kenngröße auch von dem verwendeten Inertgas abhängig ist [12].

2.4.3 Stabilitätsgrenzen

Ein Stoff wird als instabil bezeichnet, wenn eine Explosion auch ohne Reaktionspartner, wie beispielweise Luft oder Sauerstoff, ablaufen kann. Diese heftige Reaktion ist nur in einem bestimmten Bereich möglich, welcher durch Druck, Temperatur und Zündenergie begrenzt wird. Im Falle eines Gasgemisches muss desweiteren dessen Zusammensetzung betrachtet werden [13].

2.4.4 Flammpunkt

Bei ausreichender Verdunstung bildet sich über einer Flüssigkeitsoberfläche ein brennbares Gasgemisch. Das gilt für eine warme Flüssigkeit an der Luft, nicht für einen Behälter mit Inertgasüberlagerung. Der Flammpunkt ist die niedrigste Flüssigkeitstemperatur, bei der das sich darüber befindliche Dampf-Luft-Gemisch entzündbar ist. Um die Explosionsgefahr beurteilen zu können, erfolgt die Flammpunktbestimmung in einem geschlossenen Tiegel. Wenn eine Flüssigkeit bis in die Nähe ihres Flammpunktes erwärmt wird, herrscht in einem geschlossenen Behälter bei Anwesenheit von Sauerstoff eine explosionsfähige Atmosphäre vor [9].

2.4.5 Mindestzündenergie

Damit eine explosionsfähige Atmosphäre gezündet wird, muss die Energie der Zündquelle einen gewissen Schwellenwert überschreiten. Für eine fortlaufende Reaktion ist eine ausreichende Energie erforderlich, damit sich die Flamme trotz Energieabgabe in das Nachbarvolumen ausbreiten kann.

Bei Betrachtung eines elektrischen Funkens spielen neben den stofflichen Eigenschaften auch die elektrischen Größen des Stromkreises eine entscheidende Rolle für den Wert dieser Kenngröße. Die Mindestzündenergie ist die „in einem Kondensator gespeicherte niedrigste Energie, die bei einer Entladung ausreichend ist, um unter festgelegten Prüfbedingungen die Zündung der zündfähigsten explosionsfähigen Atmosphäre auszulösen“ [2, p. 18].

2.4.6 Zündtemperatur

Die niedrigste Temperatur einer heißen Oberfläche, die zur Zündung eines explosionsfähigen Gemisches führt, ist die Zündtemperatur des Gemisches (vgl. 2.3.3). Teilweise wird auch der Begriff Selbstentzündungstemperatur verwendet, wobei hier in der Literatur auch unterschiedliche Vorgänge gemeint sein können. Die Zündtemperatur ist von den Eigenschaften des Gemisches, dem Druck, dem Strömungszustand und von Größe, Geometrie und Material des Gefäßes sowie der heißen Oberfläche abhängig [14].

2.4.7 Flammengeschwindigkeit

Mithilfe der Flammengeschwindigkeit, welche die Geschwindigkeit einer Flammenfront bezeichnet, kann die Flammenausbreitung in einem beliebigen System beschrieben werden. Damit lassen sich aktive Entkopplungssysteme auslegen, um eine Ausweitung der Explosion zu verhindern [15].

2.4.8 Explosionsdruck

Der Explosionsdruck ist der höchste Druck, der in einem geschlossenen Behälter bei der Explosion eines Gemisches auftritt. Der maximale Explosionsdruck ist der Höchstwert des Explosionsdruckes in Abhängigkeit der Gemischzusammensetzung. Beide Drücke werden bei Gasen und Dämpfen als absoluter Druck angegeben, bei Stäuben hingegen als Überdruck. Es sind festgelegte Testbedingungen für eine Vergleichbarkeit erforderlich, da diese Werte von der Größe und Form des Behälters, den Eigenschaften der Zündquelle, der Temperatur, dem Druck und den Strömungsverhältnissen abhängen [8]. Der Explosionsdruck beschreibt die Wirkung der Explosion.

2.4.9 zeitlicher Explosionsdruckanstieg

Der zeitliche Explosionsdruckanstieg ist der höchste Wert der Steigung der Druck-Zeit-Kurve bei einer Explosion eines Gemisches in einem geschlossenen Behälter. Der maximale zeitliche Explosionsdruckanstieg ist der Höchstwert des gemessenen zeitlichen Explosionsdruckanstieges in Abhängigkeit der Gemischzusammensetzung. Mit dem zeitlichen Explosionsdruckanstieg kann die Geschwindigkeit dargestellt werden, mit der die Explosion abläuft [8].

2.5 Bewertung von Explosionsrisiken

Für die Beurteilung des Explosionsrisikos sind folgende Aspekte zu berücksichtigen [16]:

1. Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer explosionsfähigen Atmosphäre
2. Identifizierung potentieller Zündquellen
3. Abschätzen des Ausmaßes einer möglichen Explosion
4. Beurteilung des Risikos und gegebenenfalls
5. Setzen von risikobasierten Maßnahmen

1 und 2 beschreiben die Eintrittswahrscheinlichkeit einer Explosion und 3 die Konsequenzen. Für die Beurteilung des Risikos in 4 müssen 1 und 2 mit 3 kombiniert werden. Die Maßnamensetzung ist anschließend entsprechend der Ergebnisse vorzunehmen, um das Risiko unter einem tolerierbaren Niveau zu halten.

2.5.1 Identifikation explosionsfähiger Atmosphären und Zoneneinteilung

Um die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer explosionsfähigen Atmosphäre zu quantifizieren gibt es eine Einteilung in Zonen. Als nichtexplosionsgefährdet (NEx) wird ein Bereich bezeichnet, in dem explosionsfähige Atmosphären nicht in solchen Mengen zu erwarten sind, dass besondere Schutzmaßnahmen erforderlich sind.

Explosionsgefährdete Bereiche können in drei Zonen unterteilt werden [1].

- **Zone 0:** Explosionsfähige Atmosphäre ist ständig, über lange Zeiträume oder häufig vorhanden.
- **Zone 1:** Explosionsfähige Atmosphäre kann sich im Normalbetrieb gelegentlich bilden.
- **Zone 2:** Explosionsfähige Atmosphäre tritt normalerweise nicht oder nur kurzfristig auf.

Eine klassische „Zoneneinteilung“ gilt nur unter atmosphärischen Bedingungen, also bei Temperaturen von -20°C bis 60°C , zwischen 0,8bar und 1,1bar und bei Luft mit einem normalen Sauerstoffgehalt von 21Vol% [17].

2.5.2 Potentielle Zündquellen

Zuerst werden alle möglichen und gerätebedingt vorhandenen Zündquellen aufgelistet und ihre Zündfähigkeit mit den Eigenschaften der explosionsfähigen Atmosphäre verglichen. Hier spielen die Mindestzündenergie und Zündtemperatur entscheidende Rollen. Von all diesen potentiellen Zündquellen wird die Wahrscheinlichkeit ihres Wirksamwerdens abgeschätzt. Die Einstufung erfolgt nach Häufigkeit des Auftretens in drei Kategorien: Kontinuierlich bzw. häufig, bei seltenen Situationen und bei sehr seltenen Situationen. Lässt sich die Wahrscheinlichkeit des Auftretens nicht abschätzen, muss davon ausgegangen werden, dass die Zündquelle immer vorhanden ist [18]. Abbildung 3 gibt einen Überblick über die Einteilung der Zündquellen. Mit entsprechenden Schutzmaßnahmen können Zündquellen unwirksam gemacht werden oder ihre Auftretswahrscheinlichkeit verringert werden.

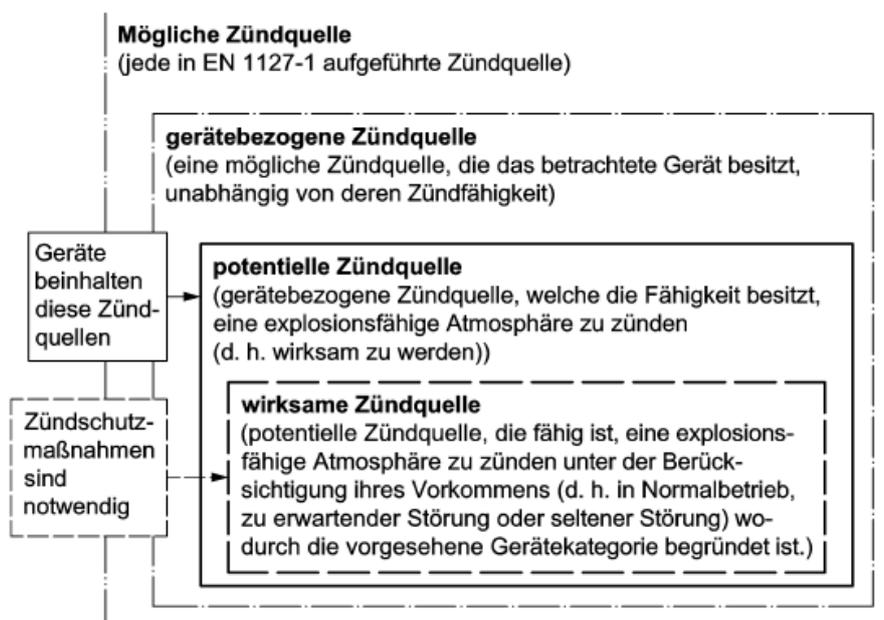


Abbildung 3: Übersicht Zündquellen lt. DIN EN 13237, S.15

2.5.3 Abschätzung des Ausmaßes einer Explosion

Bei einer Explosion gefährden die entstehenden Flammen und Wärmestrahlung, die Druckwelle und weggeschleuderte Teile sowie die Freisetzung von gefährlichen Stoffen die Umgebung. Sehr oft sind auch durch die Explosion entstehende sekundäre Schäden sehr gefährlich, wie beispielweise Freisetzungen giftiger Stoffe oder Zerstörung von Flucht- und Zugangswegen.

Die Explosionsheftigkeit hängt von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der explosionsfähigen Atmosphäre sowie ihrer Menge ab. Die Geometrie und Stabilität der Konstruktionen (z.B. umschließende Behälter) in der betroffenen Umgebung entscheiden über das Ausmaß des Sachschadens. Für den Personenschaden ist die Gefährlichkeit der eingesetzten Stoffe, der Standort und die Schutzausrüstung der Personen entscheidend [19].

2.6 Explosionsschutzmaßnahmen

Grundsätzlich wird nach VEXAT [10] unterschieden in

1. **Primärer Explosionsschutz:** Bildung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre vermeiden
2. **Sekundärer Explosionsschutz:** Zündung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre vermeiden
3. **Tertiärer (konstruktiver) Explosionsschutz:** Auswirkungen einer Explosion beschränken

2.6.1 Primärer Explosionsschutz

Beim primären Explosionsschutz wird die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre verhindert.

Wo immer es möglich ist, sollten Stoffe und Gemische, die eine explosionsfähige Atmosphäre bilden können, vermieden werden. Dieses Vorgehen ist verfahrensbedingt nicht immer möglich. Die Bildung einer gefährlichen explosionsfähigen Atmosphäre lässt sich durch entsprechende Stoffkonzentrationen verhindern. Beim Anfahren und Abschalten der Anlage kann der Explosionsbereich trotzdem durchschritten werden. Wird die Konzentration oberhalb der oberen Explosionsgrenze gehalten, besteht die Gefahr, dass durch austretendes Gas und außerhalb der Anlage folgende Verdünnung eine explosionsfähige Atmosphäre entsteht.

Damit die gewünschten Konzentrationsbereiche erreicht werden, kann eine Inertisierung durchgeführt werden. Dabei wird mittels Hinzufügen eines Inertgases die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre verhindert indem der Sauerstoff-

Anteil im Gemisch reduziert wird. Bei einer totalen Inertisierung wird so viel Inertgas hinzugegeben, dass auch bei Vermischung mit beliebig großen Luftmengen keine Explosion möglich ist. Bei einer partiellen Inertisierung wird nur so viel Inertgas hinzugegeben, dass die Sauerstoffgrenzkonzentration sicher unterschritten wird. Bei Zumischung von Luft wird ein so inertisiertes Gemisch explosionsfähig.

Durch Herabsetzen des Betriebsdruckes sinkt die Explosionsheftigkeit. Bei ausreichend niedrigem Druck ist entweder der maximale Explosionsdruck ungefährlich oder es kann überhaupt keine Explosion mehr stattfinden.

Auch außerhalb der Anlage kann durch Undichtheiten, Befüllen oder Entleeren eine explosionsfähige Atmosphäre entstehen. Mittels Lüftungsmaßnahmen kann die Bildung von explosionsfähigen Atmosphären unter Umständen erfolgreich verhindert werden. Dafür ist eine gute Abschätzung der maximalen Menge an austretenden explosionsfähigen Gasen notwendig [20].

2.6.2 Sekundärer Explosionsschutz

Bei manchen Verfahren ist das Vermeiden einer explosionsfähigen Atmosphäre nicht möglich. Im Rahmen des sekundären Explosionsschutzes wird in solchen Fällen die Zündung der explosionsfähigen Atmosphäre vermieden.

Es dürfen nur unbedingt erforderliche Arbeitsmittel verwendet werden und elektrische Anlagen werden nach Möglichkeit außerhalb des explosionsgefährdeten Bereiches errichtet. Mit Hilfe der Zoneneinteilung kann die Gefährdung beurteilt werden und dementsprechende Maßnahmen getroffen werden. Je nach Zone gibt es unterschiedliche Anforderungen an die (elektrischen) Geräte, welche in Kategorien eingeteilt werden. In Tabelle 1 ist dargestellt, welche Gerätekategorie in welcher Zone erlaubt ist [1].

Zone	Kategorie	keine wirksame Zündquelle vorhanden bei
0	1	Normalbetrieb, vorhersehbaren und seltenen Störungen
1	1 und 2	Normalbetrieb und vorhersehbaren Störungen
2	1 und 2 und 3	Normalbetrieb

Tabelle 1: Erlaubte Gerätekategorien nach Zone

In Zone 0 muss außerdem beim Auftreten von zwei unabhängigen Fehlern oder des Versagens einer apparativen Schutzmaßnahme die Sicherheit durch mindestens eine weitere unabhängige Schutzmaßnahme gewährleistet sein.

Bei Arbeiten in den gefährdeten Bereichen, die Funken oder elektrostatische Entladungen verursachen können, müssen Vorkehrungen getroffen werden, um ein Wirksamwerden dieser Zündquellen zu verhindern. Mittels organisatorischen Maßnahmen, wie Arbeitsfreigaben, Sicherungsposten oder spezielle Einweisungen

aller Beteiligten, muss auch bei Instandhaltungsarbeiten oder Prüfungen eine Zündgefahr ausgeschlossen werden. Gegebenenfalls sind auch nach Abschluss der Arbeiten Kontrollen durchgeführt werden um beispielweise Glimmnester zu beseitigen [10].

2.6.3 Tertiärer (konstruktiver) Explosionsschutz

Wenn nicht alle Zündquellen bei einer vorhanden explosionsgefährlichen Atmosphäre sicher ausgeschlossen werden können, sind konstruktive Maßnahmen notwendig, um die Auswirkungen einer möglichen Explosion auf ein vertretbares Maß zu senken. Als Maßnahmen sind eine explosionsfeste Bauweise, Explosionsdruckentlastung, Explosionsunterdrückung und explosionstechnische Entkopplung möglich [21].

Explosionsfeste Bauweise: Bei explosionsfesten Geräten wird zwischen explosionsdruckfesten und explosionsdruckstoßfesten Geräten unterschieden. Explosionsdruckfeste Geräte halten dem Explosionsdruck stand, ohne sich bleibend zu verformen. Explosionsdruckstoßfeste Geräte dürfen sich bleibend verformen und sind nach einer Explosion auf ihre Funktionstüchtigkeit zu kontrollieren. (EN 14460)

Explosionsdruckentlastung: Durch Druckentlastungsflächen wird verhindert, dass im Falle einer Explosion ein unzulässig hoher Druck im Behälter entsteht. Beispielweise können Berstscheiben ein Ausströmen des Gases ermöglichen und somit den Druck vermindern. Gegebenenfalls kann die Druckentlastung auch flammenlos ausgeführt werden, um eine Gefährdung durch austretende Flammen in die Umgebung auszuschließen. Vorteilhaft sind der geringe Wartungsaufwand und die niedrigen Investitionskosten. Hingegen entsteht durch die Druckentlastung eine Gefährdung der Umgebung. (EN14797 und EN 14994 und EN 16009)

Explosionsunterdrückung: Mit Detektoren wird die Explosion im Anfangsstadium erkannt und anschließend ein Löschmittel in den Behälter eingebracht, welches die Explosion unterdrückt und einen gefährlichen Druckanstieg verhindert. Die Unterdrückung ist erfolgreich, wenn die Anlage dem reduzierten Explosionsdruck standhalten kann. (EN 14373)

Explosionsentkopplung: Bei einer Explosionsentkopplung wird die Ausbreitung der Druckwelle oder der Flamme einer Explosion über Verbindungen in andere Anlagenteile verhindert. (EN 15089)

2.7 Zündschutzarten

Durch den Einsatz verschiedener Zündschutzarten kann verhindert werden, dass Geräte eine explosionsfähige Atmosphäre entzünden. Die angewendete Zündschutzart hängt von Art und Bauweise des Gerätes ab und verhindern, dass die

eingesetzten Geräte als Zündquellen wirksam werden können. Aus der Vielzahl an Zündschutzarten sind im Folgenden die für diese Arbeit relevanten aufgelistet [4][22][23].

2.7.1 Erhöhte Sicherheit „e“

Zusätzliche Maßnahmen werden getroffen, um unzulässig hohe Temperaturen und Funken im Inneren oder an äußeren Teilen der Betriebsmittel zu verhindern. Diese Zündschutzart ist für Betriebsmittel anzuwenden, bei denen unzulässig hohe Temperaturen oder Funken im Normalbetrieb nicht auftreten. Eine explosionsfähige Atmosphäre kann in das Gehäuse, in dem sich die potenzielle Zündquelle befindet, eintreten. Durch verstärkte Isolierungen sowie Maßnahmen für erhöhte Festigkeit des Gehäuses und der Befestigung von Anschlusskabeln werden Funken und hohe Temperaturen verhindert. (EN 60079-7)

2.7.2 Druckfeste Kapselung „d“

Potenzielle Zündquellen befinden sich in einem Gehäuse, das bei Explosion der explosionsfähigen Atmosphäre im Inneren dem Druck standhält und eine Übertragung auf die Umgebung verhindert. Notwendige Spalte sind lang und eng genug, dass austretende Gase ihre Zündfähigkeit verlieren. Diese Zündschutzart wird häufig in Kombination mit der erhöhten Sicherheit für Schaltgeräte eingesetzt. Da Schaltgeräte betriebsmäßig Funken produzieren wäre die erhöhte Sicherheit als Zündschutzart alleine nicht ausreichend. (EN 60079-1)

2.7.3 Eigensicherheit „i“

Bei eigensicheren Stromkreisen treten bei normalem Betrieb und bestimmten Störungen keine Funken oder thermische Effekte auf, die eine bestimmte explosionsfähige Atmosphäre zünden können. Dafür werden Spannung und Strom ausreichend begrenzt, dass keine zu hohen Temperaturen auftreten können und weiteres die Energie von Funken bei Unterbrechung oder Kurzschluss unterhalb der Mindestzündenergie liegt. Sämtliche Energiespeicher wie Spulen und Kondensatoren müssen ebenfalls begrenzt werden und jegliche Energieeinkopplung verhindert werden. (EN 60079-11)

2.7.4 Vergusskapselung „m“

Geräteteile, die eine explosionsfähige Atmosphäre zünden können, sind in eine Vergussmasse eingebettet, die eine Zündung verhindert. Das Eindringen der explosionsfähigen Atmosphäre wird verhindert. Die Vergussmasse ist widerstandsfähig gegen in der Umgebung eingesetzte Stoffe sowie gegen elektrische, thermische und mechanische Einflüsse. (EN 60079-18)

2.7.5 Kennzeichnung der Geräte

 II 2G Ex e IIC T5

Für im explosionsgefährdeten Bereich zugelassenen Geräte werden besonders gekennzeichnet. Nach dem Explosionsschutzkennzeichen folgt die Gerätegruppe, wobei Gruppe I auf den Bergbau und Gruppe II auf die übrigen Bereiche verweist. Die folgende Zahl verweist auf die Gerätekategorie (vgl. 2.5.1) und G steht für gasexplosionsgefährdete Bereiche, D für staubexplosionsgefährdete Bereiche. Nach „Ex“ steht die Zündschutzart und anschließend die Explosionsgruppe. Gase werden nach ihrer Zündfähigkeit in Explosionsgruppen eingeteilt, wobei die Gefährlichkeit von IIA bis IIC ansteigt. Ganz zum Schluss der Kennzeichnung steht die Temperaturklasse. Die Einteilung der brennbaren Gase nach ihrer Zündtemperatur in Temperaturklassen ist in Tabelle 2 ersichtlich [24].

Temperaturklasse	Zündtemperatur (T _z) in °C
T1	> 450
T2	300 < T _z ≤ 450
T3	200 < T _z ≤ 300
T4	135 < T _z ≤ 200
T5	100 < T _z ≤ 135
T6	85 < T _z ≤ 100

Tabelle 2: Zusammenhang Zündtemperatur und Temperaturklasse

3 Ausgangssituation

3.1 Beschreibung der Anlage

Die Anlage dient zur Herstellung von Polymerdispersionen auf der Basis von Butadien und Styrol. Es gibt vier Produktionslinien, wobei Linie 1 nicht in Betrieb ist. Die Linien 2 und 3 sind baugleich, bei Linie 4 gibt es bezüglich der Volumina der Behälter geringe Abweichungen.

Im Batchbetrieb werden Deionat, Emulgator, Styrol, Butadien sowie bei manchen Produkten auch Acrylnitril in den Reaktor gefüllt. Bei etwa 90°C und zwischen drei und vier bar abs findet die Polymerisation über drei bis sechs Stunden statt. Im Anschluss wird die Suspension mit Hilfe von Wasserdampf in den Stripper überführt und dort werden mit Wasserdampf bei etwa 350mbar abs die übrigen Monomere entfernt, bis die Produktspezifikationen erfüllt sind. Vor der Überführung in den Stripper wird dieser etwa einen Stunde vorher evakuiert. Während des Transfers erhöht sich der Druck im Stripper wieder und erst nachdem das Vakuum erneut aufgebaut wurde, startet der eigentliche Strippprozess mit Dampfeinbringung. In erster Linie sind Butadien und Styrol zu entfernen. Aufgrund des deutlich höheren Dampfdruckes von Butadien ist es zu Beginn des Strippprozesses in der Gasphase vorherrschend.

Der untersuchte Anlagenteil betrifft die Abgasaufbereitung für die thermische Nachverbrennung der entfernten Monomere (vgl. Abbildung 4). Mittels Wasserdampf und Luft werden im Stripper (STR x500, ca. 40m³) die verbleibenden Monomere bei etwa 75°C und 300mbar abs aus dem Produkt entfernt. Das Ventil HV 1 wird zum Vakuumbrechen verwendet. Das Abgas gelangt in den Schaumabscheider (BE x501), in den ebenfalls Frischluft bei Bedarf über Ventil HV 2 zu Standregelung zugeführt werden kann. Über den Kondensator (BE x502) und die Vakuumpumpe wird das Abgas in den Druckverschlussbehälter (BE x505) gebracht. Dieser ist als Tauchbehälter ausgeführt bei etwa 1,5bar abs Betriebsdruck. Als Flüssigkeit dient mit Monomeren beladenes Wasser, welches zwischen dem Druckverschlussbehälter und Kondensator im Kreis geführt wird. Nach dem Kondensator wird ein Teil des Wassers in den Styrolabwasserbehälter überführt. Nach dem Druckverschlussbehälter wird das Abgas aller drei Linien dem Gassammelbehälter (BE 9100, 1,5m³) zugeführt. Dieser ist ebenfalls ein Tauchbehälter. Nach diesem wird das Abgas in zwei Brennkammern verbrannt. Die Styrolbrennkammer ist durchgehend in Betrieb, da hier ständig aus dem Styrolabwasserbehälter über eine Kolonne entferntes Styrol verbrannt wird. Bei größerer Auslastung durch den Strippprozess wird zusätzlich die Butadienbrennkammer aktiviert.

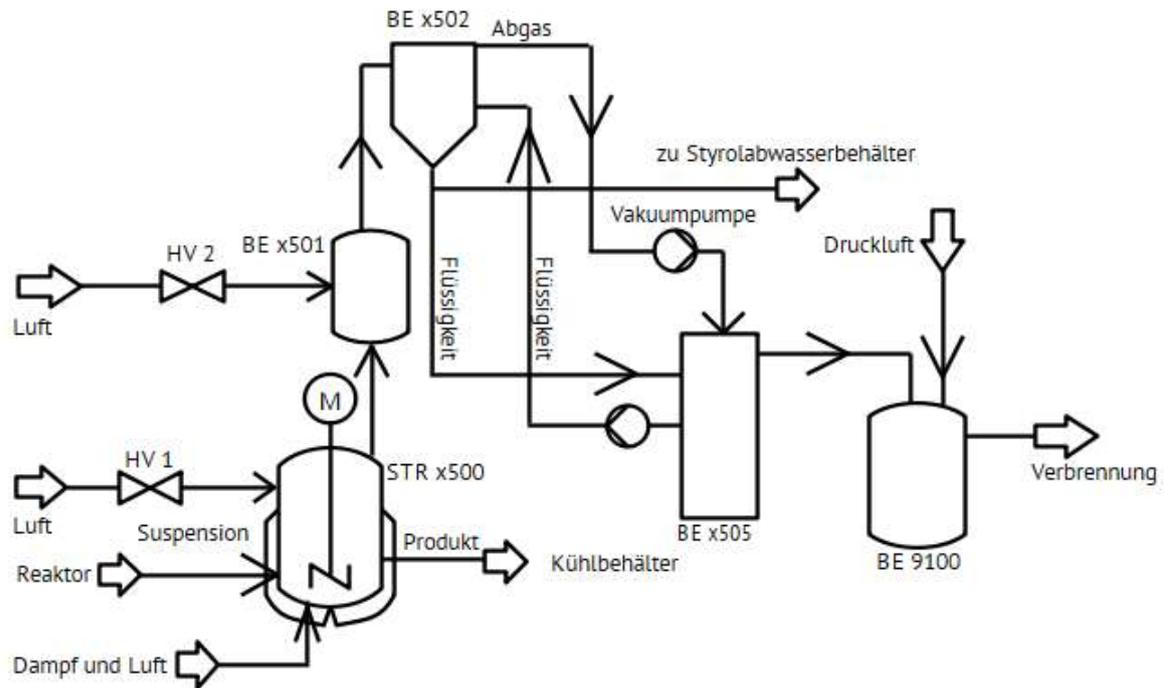


Abbildung 4: Verfahrensfliessbild Abgasaufbereitung

3.2 Stoffkennzahlen

Folgende Kennwerte wurden der GESTIS Stoffdatenbank entnommen [25].

	Acrylnitril	Butadien	Styrol
Aggregatzustand	flüssig	gasförmig	flüssig
Zündtemperatur	480°C (T1)	415°C (T2)	490°C (T1)
Mindestzündenergie	0,16 mJ	0,13 mJ	k.A.
Explosionsgruppe	IIB	IIB	IIA
untere Explosionsgrenze	2,8 Vol% ¹	1,4 Vol%	0,97 Vol%
obere Explosionsgrenze	28 Vol% ¹	16,3 Vol%	7,7 Vol%
Dampfdruck bei 20°C	0,117 bar	2,398 bar	0,00714 bar
Sauerstoffgrenzkonzentration	k.A.	10,8 Vol% ^[26]	k.A.

Tabelle 3: Stoffkennzahlen

Der um Größenordnungen höhere Dampfdruck von Butadien sorgt dafür, dass sich zu Beginn des Strippprozesses in erster Linie Butadien im Abgas befindet. Mit Fortdauer des Strippprozesses wird auch das Styrol aus dem Produkt entfernt. Acrylnitril ist nur bei manchen Produkten im Einsatz und dabei in deutlich geringeren Konzentrationen. Auch die untere Explosionsgrenze ist höher, als bei Styrol und Butadien. Deshalb geht von Acrylnitril im Abgas keine Explosionsgefahr aus.

¹ Acrylnitril wurde mit 30 bis 40 ppm Ammoniak stabilisiert

3.3 Zoneneinteilung

Laut Explosionsschutzdokument der Anlage ist im Stripper zu keinem Zeitpunkt mit einer explosionsfähigen Atmosphäre zu rechnen. Die Rohrleitungen nach dem Kondensator bis zum Druckverschlussbehälter sind als Zone 1 eingestuft. Der Gassammelbehälter BE 9100 ist als Zone 0 klassifiziert. Die Verbrennungsanlage ist mittels Detonationssicherung von der restlichen Anlage abgekoppelt und wird in dieser Arbeit nicht weiter behandelt. Die vorhandenen Prozessbedingungen weichen von den in 2.5.1 angeführten atmosphärischen Bedingungen ab, womit unter Umständen zusätzliche Vorsichtsmaßnahmen notwendig sein können. Sämtliche im Prozess verwendete Geräte sind explosionsgeschützt und kommen somit nicht als wirksame Zündquelle in Frage.

Dem Explosionsschutzdokument sind Messberichte des Laboratoriums für Umweltanalytik GesmbH aus den Jahren von 2014 bis 2015 beigefügt. Bei den Messungen wurden der Sauerstoffgehalt und teilweise auch die Kohlenwasserstoffkonzentration erfasst. Die Messungen starteten jeweils mit dem Produkttransfer von Reaktor in Stripper und wurden danach etwa drei Stunden durchgeführt. Bei zwei Messungen wurde auch der Kohlenstoffgehalt erfasst und dadurch der Volumenanteil von Butadien im Abgas bestimmt. Die Butadienmessung besitzt allerdings laut Messbericht eine Unsicherheit von $\pm 30\%$ rel. In der Tabelle sind die Minimal- und Maximalwerte der Butadienkonzentration angegeben. Im Anhang 6.2 sind die Messberichte detaillierter angeführt.

Datum	Ort	O ₂	Butadien
22.05.2014	Stripper	15 Vol% (max. 19 Vol%)	1,1-1,3 Vol%
09.07.2014	Stripper	12-15 Vol%	1,5-1,9 Vol%
24.08.2015	Stripper	20 Vol% 10:10-10:40: <5Vol%	k.A.
09.09.2015 12:30-15:30	Rohrleitung vor Vakuumpumpe	max. 10,5 Vol% ab 13:15: <5 Vol%	k.A.
11.9.2015	nach Schaumabscheider	4-4,5 Vol%	k.A.

Tabelle 4: Übersicht Messberichte

Für den Druckverschlussbehälter und den Gassammelbehälter sind keine Messberichte vorhanden. Für die gesamte Anlage nach dem Stripper wird laut Explosionsschutzdokument die untere Explosionsgrenze betriebsmäßig überschritten. Die beiden Messberichte im Stripper bestätigen diese Annahme, da der Grenzwert für Butadien bei 1,4 Vol% liegt.

4 Messungen

Für die Bewertung des Explosionsrisikos ist eine Kenntnis der Sauerstoff- und Brennstoffkonzentration erforderlich. Da in dem betrachteten Anlagenteil eine Bildung explosionsgefährlicher Atmosphären nicht sicher ausgeschlossen werden kann, ist eine repräsentative Messung nötig. Damit können Maßnahmen des primären Explosionsschutzes sichergestellt werden [10]. Als brennbare Stoffe kommen Butadien und Styrol in Frage, wobei durch die geringe Styrolkonzentration in der Gasphase vor allem Butadien interessant ist. Nach Begutachtung der Anlage wurden fünf Messpunkte als zweckmäßig erachtet und die Messungen an Linie 4 geplant.

Nr.	1	2	3	4	5
Ort	STR 4500	BE 4501	vor Vakuumpumpe	BE 4505	BE 9100

Tabelle 5: Geplante Messpunkte Linie 4

Damit gute Ergebnisse gewährleistet sind, soll jede Messung über mindestens zehn Tage laufen, um Schwankungen evaluieren zu können.

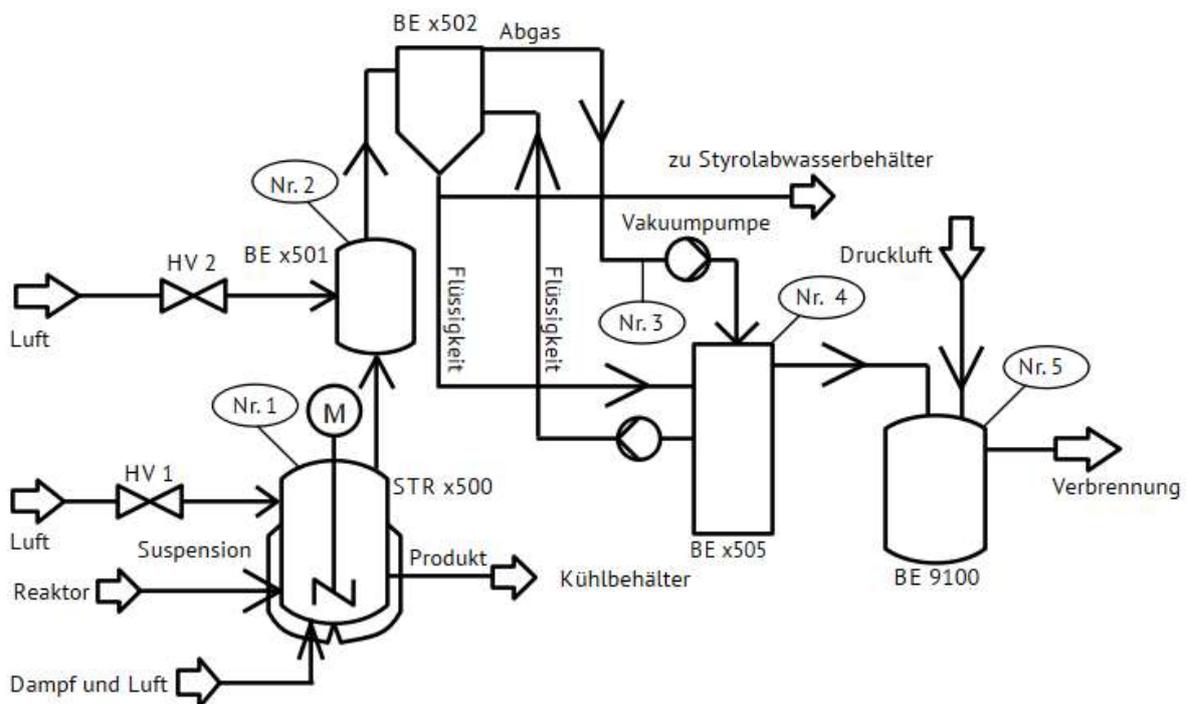


Abbildung 5: Anlagenfließbild mit Messpunkten

4.1 Mögliche Messsysteme

Die Auswahl geeigneter Messmethoden und Geräten war aufgrund der herausfordernden Prozessbedingungen komplex und ist nachfolgend beschrieben.

Die Geräte sollen sowohl im Vakuumbereich (Stripper, 300mbar abs) sowie auch auf der Überdruckseite (Druckverschlussbehälter, 1,6bar abs) einsetzbar sein. Außerdem müssen sie der hohen Temperatur im Stripper (75°C) sowie den Kohlenwasserstoffen standhalten. Weiteres darf es keine Probleme mit dem Dampfgehalt geben.

4.1.1 Kohlenwasserstoffmessung

Eine Messung der Kohlenwasserstoffe mittels Gaschromatographie wurde zuerst evaluiert. Mit dieser Methode können die einzelnen Komponenten des Gases gut erfasst werden und eine quantitative Bestimmung der Gaszusammensetzung ist möglich. Eine aufwändige Messgasaufbereitung wäre nötig gewesen und darum wurde dieser Ansatz aus Kostengründen nicht weiter verfolgt.

Als zweite Möglichkeit bietet sich ein Tunable Diode Laser Spektrometer an. Eine Messgasaufbereitung ist dabei nicht nötig und das Gerät kann sowohl die Kohlenwasserstoffe als auch den Sauerstoff quantitativ erfassen. Ein passendes Messgerät wäre in diesem Fall mit sehr hohen Anschaffungskosten verbunden gewesen.

Prozessbedingt ist bekannt, dass die untere Explosionsgrenze der vorhandenen Kohlenwasserstoffe überschritten wird. Daher steht der Erkenntnisgewinn durch eine genauere Erfassung der Kohlenwasserstoffe nicht im Verhältnis zu den zu erwartenden Kosten und dieser Ansatz wurde nach eingehender Analyse nicht weiterverfolgt.

4.1.2 Sauerstoffmessung

Parallel dazu wurden Möglichkeiten der Sauerstoffmessung evaluiert. Eine Sonde vom Typ VisiPro DO Ex 120 H0 von Hamilton war bereits vorhanden. Mit dieser ist eine On-Line Messung des Sauerstoffgehaltes möglich. Damit ein besseres Verständnis des Gesamtprozesses erreichbar ist, wurde eine weitere Sonde desselben Typs bei Hamilton bestellt sowie zwei Sonden Mettler-Toledo Inpro6850iG zu Testzwecken als Referenz geliehen. Die Datenblätter der Messgeräte sind im Anhang 6.3 zu finden.

Die Sonden von Hamilton sind zur optischen Messung von Sauerstoff geeignet. Auf den Sonden ist eine Kappe mit sauerstoffsensitiven Luminophor. Durch Absorption von Licht wird der Luminophor in einen angeregten Zustand versetzt und gibt Energie durch Fluoreszenz ab. Wenn Sauerstoff anwesend ist, wird die Energie auf den Sauerstoff übertragen und somit verringert sich die Fluoreszenz [27].

Bei den verwendeten Sauerstoffsonden von Mettler-Toledo handelt es sich um eine amperometrische Sonde nach dem Messprinzip nach Clark. Ein Transmitter sorgt bei

diesem Messsystem für eine konstante Spannung zwischen Anode und Kathode, welche durch einen Elektrolyten verbunden sind. Sauerstoffmoleküle diffundieren über eine Membran zu den Elektroden und werden an der Kathode reduziert, während an der Anode eine Oxidation stattfindet. Der daraus resultierende Strom wird gemessen und ist proportional zum Sauerstoffpartialdruck [28].

4.1.3 Feuchtemessung

Zusätzlich zu Butadien, Styrol und Sauerstoff sollte auch die Feuchtigkeit im System erfasst werden. Hierzu wurde bei EplusE der Messumformer EE300EX mit dem Feuchtesensor HC1000 (Variante mit abgesetztem Fühler) bestellt und montiert. Das Messprinzip basiert auf der Änderung der Kapazität eines Kondensators durch die Anwesenheit von Wasser.

4.1.4 Druckmessung

Bei der Sauerstoffmessung wird der Sauerstoffpartialdruck erfasst und dieser in eine Volumenkonzentration umgerechnet. Diese Umrechnung ist nur mit Kenntnis des aktuellen Druckes möglich. Für die Druckmessung wurden die bereits vorhandenen Messgeräte verwendet, die in den Prozess eingebaut waren. Hierbei handelt es sich um den Drucktransmitter PMP75 von Endress + Hauser.

4.2 Messplan

Alle fünf Sensoren können bei denselben Messpunkten eingebaut werden. Ein Austausch der Sauerstoffsensoren soll helfen mögliche systematische Fehler aufgrund des Messsystems zu erkennen. Der Messpunkt Nr. 3 vor der Vakuumpumpe war ursprünglich als Einbauort für das Spektrometer angedacht und wurde daher nicht genutzt. Geplant waren gleichzeitige Sauerstoffmessungen im Stripper, Schaumabscheider, Druckverschlussbehälter und Gassammelbehälter. Damit kann ein besseres Verständnis des Gesamtprozesses erlangt werden sowie der Verlauf von Schwankungen des Sauerstoffgehaltes im Fluid durch das System dokumentiert werden.

Am 21.09.18 wurde eine Sonde von Mettler-Toledo im Schaumabscheider (Nr.1), eine Sonde von Hamilton im Gassammelbehälter (Nr.2) und die Feuchtemessung ebenfalls im Gassammelbehälter (Nr.5) installiert. Die Messungen waren über einen Zeitraum von etwa vier Wochen geplant. Bei der Sonde im Schaumabscheider zeigte sich bereits nach einer Woche ein deutliches Ansteigen der Messwerte und deshalb wurde diese Messung abgebrochen. Bei der Sauerstoffmessung im Gassammelbehälter zeigte sich nach etwa zwei Wochen ein ähnliches Bild.

Die Sonden von Hamilton waren nach den ersten Messungen nicht mehr einsatzbereit und deshalb wurden für die zweiten Messungen die Sonden von Mettler-Toledo verwendet (Nr. 3 und 4). Im Stripper ergaben sich nach wenigen Tagen erneut die Probleme mit steigenden Messwerten. Im Druckverschlussbehälter zeigte sich während der zehntägigen Messung kein Ansteigen der Messwerte.

Nr.	Ort	Start	Ende	Anm.	Sonde
1	Schaumabscheider	21.09.2018 07:00	28.09.2018 16:00	O ₂	MT
2	Gassammelbehälter	21.09.2018 07:00	21.10.2018 22:00	O ₂	Ha
3	Stripper	16.11.2018 10:45	22.11.2018 12:45	O ₂	MT
4	Druckverschlussbehälter	16.11.2018 14:30	27.11.2018 09:45	O ₂	MT
5	Gassammelbehälter	21.09.2018 07:00	10.10.2018 05:30	Feuchte	E+E
6	Gassammelbehälter	04.12.2018 14:00	18.12.2018 12:00	Feuchte	E+E

Tabelle 6: Messzeiträume

Die erste Feuchtigkeitsmessung im Gassammelbehälter musste wegen stark fallender Messwerte abgebrochen werden. Anfang Dezember 2018 wurde nach Überprüfung durch den Hersteller die Feuchtigkeitsmessung im Gassammelbehälter erneut eingebaut. Die Messwerte fielen nach kurzer Zeit erneut stark ab.

Das starke Ansteigen der Messwerte bei den Sauerstoffsonden lässt sich aufgrund der schwierigen Prozessbedingungen erklären. Die Membran der Sonden von Mettler-Toledo wird durch das Prozessgas angegriffen und dadurch steigt die Durchlässigkeit der Membran. Daraus resultiert ein Ansteigen des Messwertes. An der Spitze der Sonden von Hamilton befindet sich eine Kappe, die den Luminophor trägt. Diese Kappe wurde durch das Prozessgas beeinträchtigt und somit stiegen die Messwerte mit der Zeit stark an. Aufgrund dieser technischen Probleme konnten die Sonden nur eine kurze Zeit durchgehend eingesetzt werden, um vertrauenswürdige Messwerte zu erhalten.

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Stripper - Sauerstoffmessung

Bei den Sauerstoffmessungen im Stripper sind die einzelnen Chargen sehr gut zu erkennen. Vor Beginn des Prozesses wird der Stripper von 1 bar abs auf etwa 300mbar abs evakuiert. Beim etwa 15 Minuten dauernden Transfer des Produktes vom Reaktor in den Stripper steigt der Druck wieder durch das austretende Butadien

an. Manche Schwankungen der Sauerstoffkonzentration während des Prozesses lassen sich durch die Öffnung des Ventils HV1 zum Vakuumbrechen erklären. Die Druckspitzen etwa eine Stunde nachdem der Stripper evakuiert wurde werden durch den Transfer des Produktes vom Reaktor verursacht. Erst nachdem der Druck wieder etwa 300mbar abs erreicht hat, wird der Dampf in das System eingebracht.

Obwohl der Stripper zwischen den Chargen zur Atmosphäre entlüftet wird, steigt der Sauerstoffgehalt in diesen Zeiträumen nicht auf 20Vol%. Im Schaumabscheider (vgl. 4.3.2) steigt zwischen den Chargen der Sauerstoffgehalt auf zu erwartende 20Vol%. Da diese beiden Behälter miteinander verbunden sind, sollten die Daten übereinstimmen. Ursprünglich war eine gleichzeitige Messung in Schaumabscheider und Stripper geplant, konnte allerdings aufgrund der technischen Probleme mit den Geräten nicht durchgeführt werden.

Die Messberichte des Labors für Umweltanalytik (vgl. 6.2.1, 6.2.2 und 6.2.3) dokumentieren andere Sauerstoffwerte für den Stripper. Die Sauerstoffkonzentration lagen anfänglich bei den zu erwartenden 21 Vol% und fielen dann mit Transferstart auf etwa 5 Vol% ab. Innerhalb einer Stunde stieg die Konzentration wieder auf 12 bis 20 Vol% an, wobei die drei vorhandenen Berichte deutlich unterschiedliche Werte angaben.

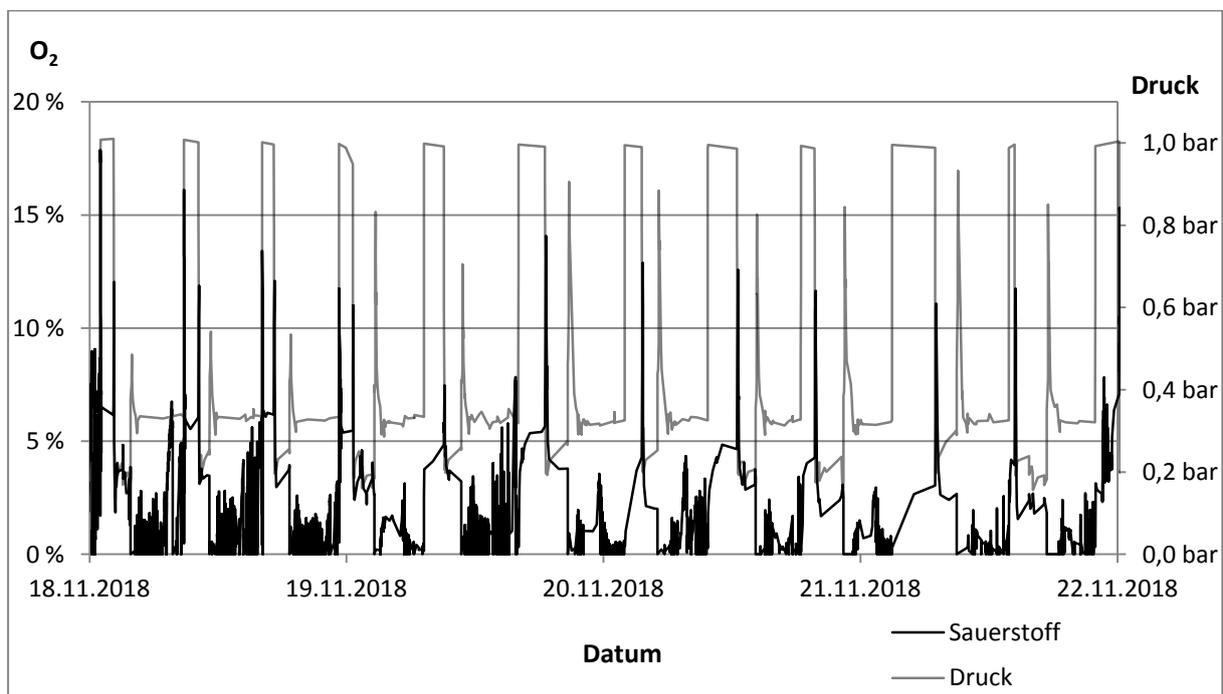


Abbildung 6: Sauerstoffmessung im Stripper

Kritisch ist der Moment nach dem Transfer zu betrachten. Neben dem Druckanstieg führt der Transfer auch zu einem Anstieg der Butadienkonzentration im Gas. Sobald die Suspension in den Stripper überführt wird geht ein Teil des Butadiens in die Gasphase über. Bei ausreichendem Sauerstoffgehalt kann die Bildung einer explosionsgefährlichen Atmosphäre nicht ausgeschlossen werden. Während des

eigentlichen Strippprozesses sorgt das gelegentliche Vakuumbrechen mittels Umgebungsluft für einen kurzzeitigen Anstieg der Sauerstoffkonzentration.

Mit dem Wasserdampf wird zusätzlich noch Luft in den Behälter gebracht. Die Luftmenge von 4-5 Nm³/h ist im Vergleich zu der Dampfmenge von 1,8-2 t/h vernachlässigbar gering. Die Sauerstoffmenge, die durch das Öffnen des Ventils zum Vakuumbrechen eingebracht wird, ist von Charge zu Charge unterschiedlich und kann nicht genau quantifiziert werden.

Zwischen den Chargen ist im Stripper - trotz widersprechender Messergebnisse - mit einem Sauerstoffgehalt von 20Vol% zu rechnen. Allerdings ist während dieser Betriebsphase nicht mit einem Überschreiten der unteren Explosionsgrenze zu rechnen, wodurch keine explosionsfähige Atmosphäre zustande kommt.

Die Messgeräte sowie das Rührwerk im Stripper sind explosionsgeschützt ausgeführt und kommen somit nicht als Zündquelle in Betracht. Die exotherme Polymerisation wird im Reaktor abgeschlossen. Die Restkonzentration an Monomeren kann bei den im Stripper herrschenden Bedingungen keine gefährliche Reaktion hervorrufen.

4.3.2 Schaumabscheider - Sauerstoffmessung

Bei der Messung im Schaumabscheider ist jede einzelne Charge gut zu erkennen. Während des Strippprozesses gibt es Schwankungen im Bereich von 2-7 Vol% Sauerstoff im Schaumabscheider. Dazwischen steigt der Sauerstoffgehalt durch Lufteintrag zum Druckausgleich auf etwa 20 Vol%. Nach dem 24.9.2018 ist der Messwert in der Ruhezeit auf etwa 23 Vol% gestiegen, obwohl im Prozess nur Umgebungsluft verwendet wird. Hier liegt die Vermutung nahe, dass durch einen Schaden der Membran des Sensors der Messwert bereits verfälscht ist. Die Messung wurde nach einer Woche abgebrochen, da die Werte immer weiter anstiegen und somit nicht glaubwürdig waren.

Die Messung des Labors für Umweltanalytik ergab 2015 einen Wert von 4-4,5 Vol% Sauerstoff (vgl. 6.2.5). Im Mittel stimmt dieser Wert gut mit dem während der Betriebszeit gemessenen überein.

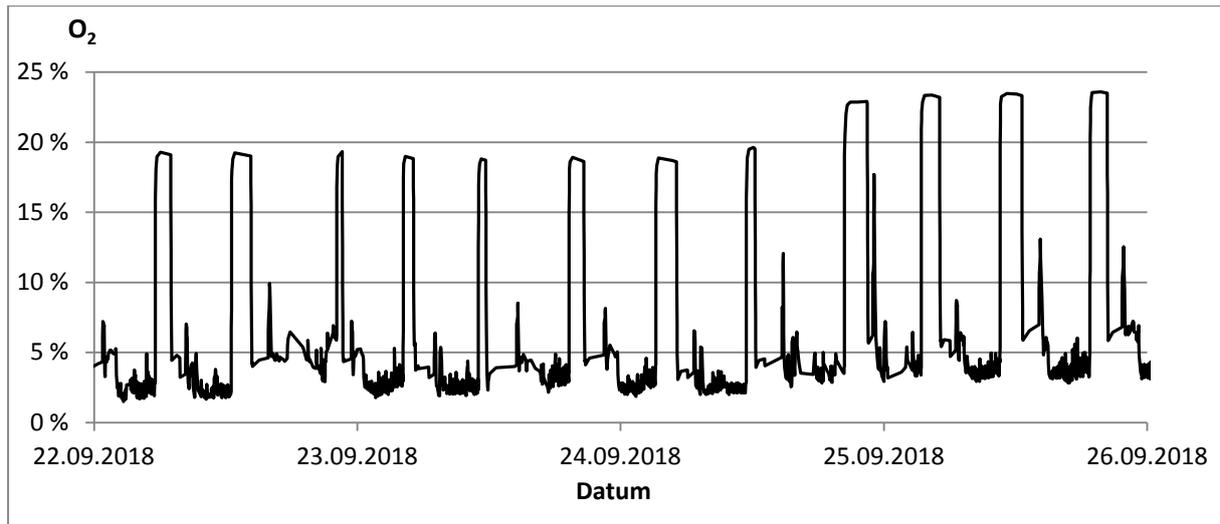


Abbildung 7: Sauerstoffmessung im Schaumabscheider

Es gibt einzelne Spitzenwerte im Bereich von 10 Vol% Sauerstoff, womit für kurze Zeit eine explosionsfähige Atmosphäre gegeben wäre. Während des Strippprozesses wird in den Schaumabscheider über ein Ventil Frischluft zugeführt, um den Stand im Behälter regeln zu können. Auch im Stripper wird Frischluft zum Vakuumbrechen verwendet. Damit lassen sich die Schwankungen während des Betriebes erklären.

Während der einzelnen Chargen ist meistens zu wenig Sauerstoff im System, um eine explosionsfähige Atmosphäre zu bilden. Bei einem Leck in den Rohrleitungen könnte weiterer Sauerstoff eindringen und somit eine explosionsfähige Atmosphäre bilden. Im Schaumabscheider gibt es keine Zündquellen, wodurch selbst bei Anwesenheit einer explosionsfähigen Atmosphäre keine Explosionsgefahr gegeben ist.

4.3.3 Druckverschlussbehälter - Sauerstoffmessung

Im Druckverschlussbehälter sind die Sauerstoffwerte sehr konstant und lagen während der gesamten Messdauer bei 1 bis 1,5 Vol%. Die Sauerstoffspitzen des Schaumabscheiders aufgrund der Entlüftung nach Ende des Strippprozesses wirken nicht auf den Druckverschlussbehälter, da die Vakuumpumpe nicht mehr arbeitet. Bei diesen Sauerstoffwerten ist eine Explosionsgefahr im Druckverschlussbehälter auszuschließen, die sie unterhalb der Sauerstoffgrenzkonzentration liegen. Diese Messung kann mit Einschränkungen mit dem Messbericht bei der Leitung direkt vor der Vakuumpumpe verglichen werden (vgl. 6.2.4). Hier sinken die Sauerstoffwerte nach Transferstart auf etwa 5 Vol% ab.

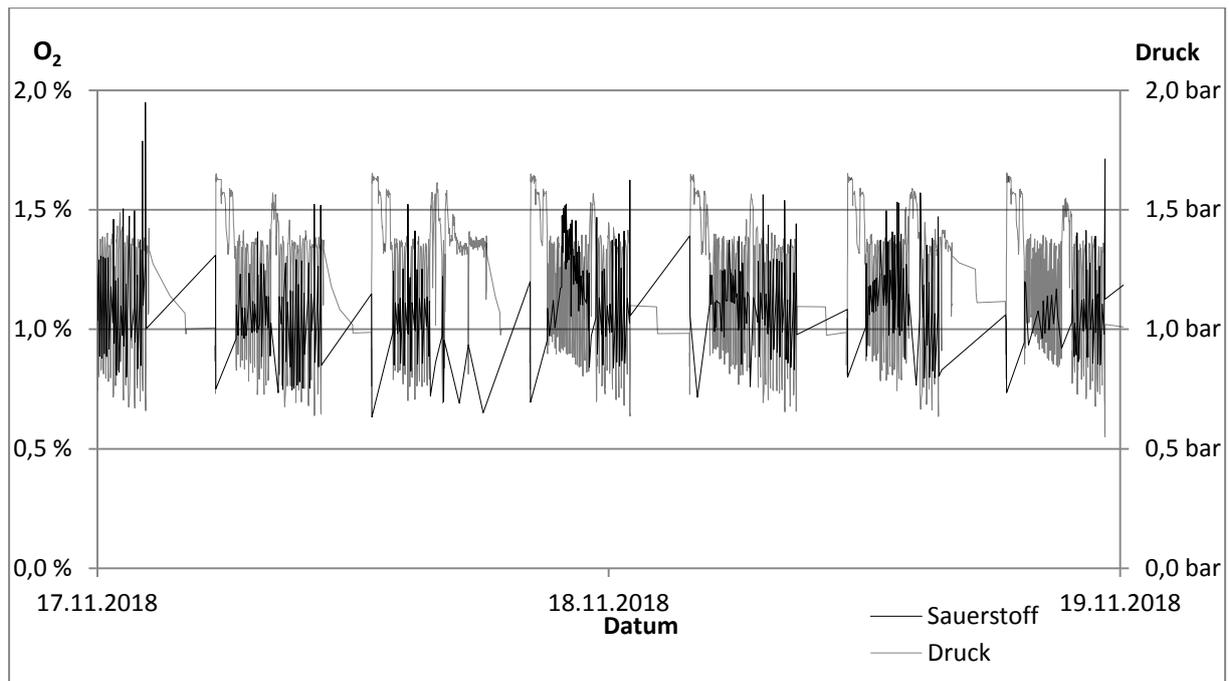


Abbildung 8: Sauerstoffmessung im Druckverschlussbehälter

Die geringe Sauerstoffkonzentration im Verschlussbehälter lässt keine explosionsfähige Atmosphäre zu. Dieser Behälter wird außer bei komplettem Stillstand der Anlage nicht entlüftet und es gibt keinen Sauerstoffeintrag während des Betriebes. Leckagen könnten zum Ausströmen des Gases führen und somit unter Umständen außerhalb des Behälters eine explosionsfähige Atmosphäre bilden. Der Bereich um die Behälter und Rohrleitungen nach der Vakuumpumpe ist als Zone 2 klassifiziert.

4.3.4 Gassammelbehälter

Laut Explosionsschutzdokument ist der Gassammelbehälter mit Zone 0 klassifiziert. Die Messung in diesem Behälter wurde über ein gesamtes Monat durchgeführt und zeigte ebenfalls deutlich die technischen Probleme der Sonde. Anfangs, bis etwa 25.9.2018 zeigte die Sonde sehr geringe Sauerstoffkonzentrationen an und stabilisierte sich dann über etwas mehr als eine Woche bei rund 5 Vol%. Ab dem 3.10.2018 etwa stiegen die Messwerte immer stärker bis die Messung am 19.10.2018 beendet wurde an. Für diesen Behälter steht kein Messbericht zum Vergleich zur Verfügung.

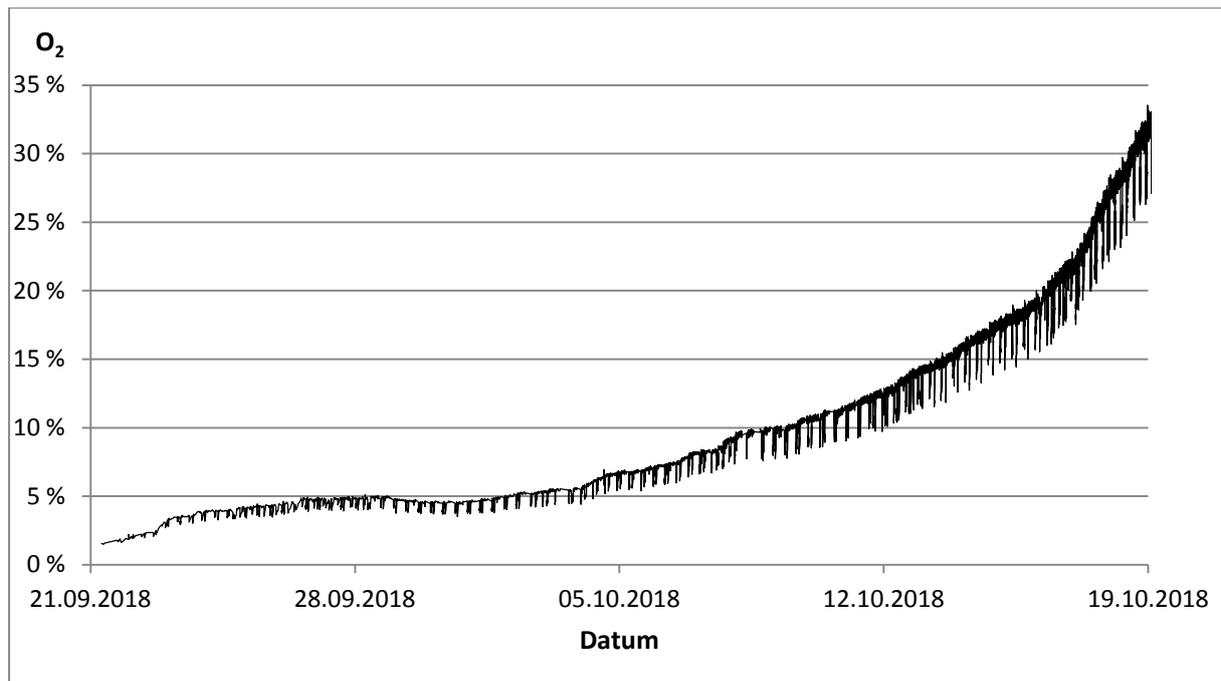


Abbildung 9: Messung im Gassammelbehälter

Ein Problem für die Vermeidung einer explosionsfähigen Atmosphäre stellt im Gassammelbehälter der Sauerstoffeintrag durch die Druckluft dar. Die Druckluft ist nötig, um einen ausreichenden Druck für die Strömung des Abgases zur Verbrennungsanlage aufrechtzuerhalten. Trotzdem wurde in den ersten zwei Wochen nur eine Sauerstoffkonzentration von 5 Vol% gemessen. Dieser Wert ist zu gering für eine explosionsfähige Atmosphäre.

4.3.5 Gassammelbehälter - Feuchtemessung

Als weiteres Kriterium für die Explosionsgefahr wurde die relative Feuchtigkeit im Prozess gemessen. Wasserdampf hemmt Explosionen und erhöht daher die Sicherheit. Bei einer Inertisierung mit Wasserdampf wird die Sauerstoffgrenzkonzentration im Vergleich zu einer Inertisierung mit Stickstoff erhöht [29]. Es wurden zwei Messungen im Gassammelbehälter durchgeführt und beide zeigten das gleiche Bild. Die ersten Messwerte lagen bei 45-50% rel. Feuchte und fielen dann stetig ab. Im Gassammelbehälter laufen alle drei Linien des Prozesses zusammen und somit ist mit stabilen Messwerten zu rechnen. Das stetige Absinken der Messwerte weist auf Probleme mit der Sonde hin und somit kann mittels der Messung keine Aussage getroffen werden.

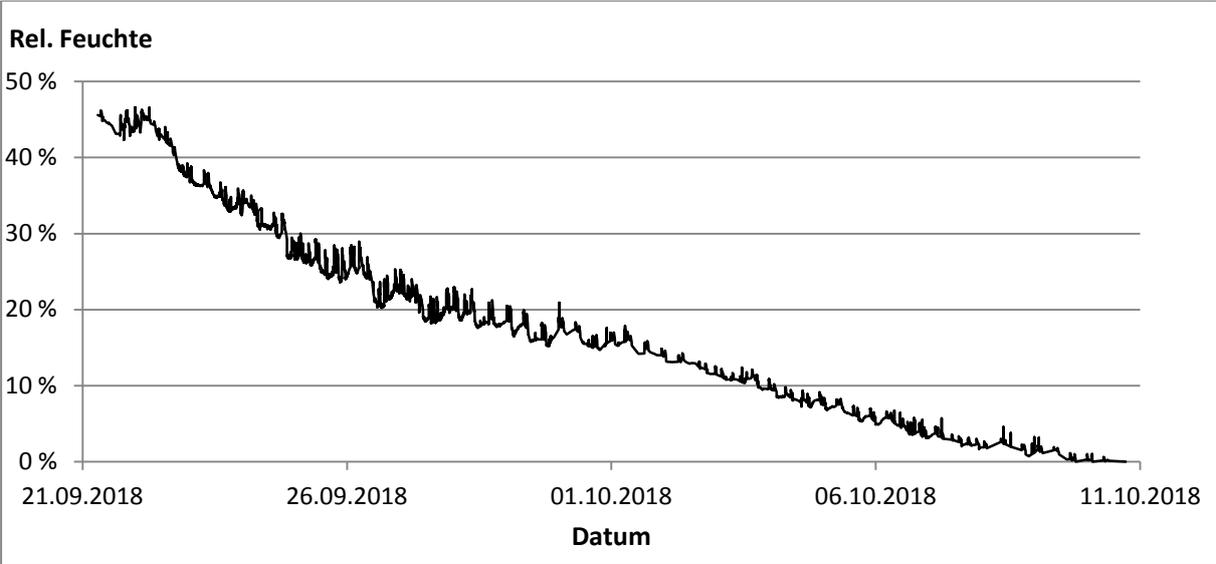


Abbildung 10: Feuchtemessung im Gassammelbehälter

5 Fazit und Ausblick

5.1 Fazit zu den Messungen

Vor der Vakuumpumpe wurden während der einzelnen Chargen nur sehr kurz Sauerstoffkonzentrationen gemessen, die für die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre ausreichend sind. Bei Leckagen in diesem Bereich ist durch den dort herrschenden Unterdruck mit einer explosionsfähigen Atmosphäre im Inneren der Behälter zu rechnen. Zwischen den Chargen erreicht die Sauerstoffkonzentration durch das Entlüften zur Umgebung zwar 20 Vol%, allerdings sind nicht ausreichend Kohlenwasserstoffe zur Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre vorhanden. Die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre in diesem Bereich führt aufgrund der Zündquellenfreiheit zu keiner Explosionsgefahr.

Nach der Vakuumpumpe wurden keine gefährlichen Sauerstoffkonzentrationen gemessen. Bei Leckagen kann sich allerdings außerhalb des Behälters eine explosionsfähige Atmosphäre bilden. Durch ausreichende Lüftung kann die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre auch bei einem Leck verhindert werden. Für eine sichere Aussage ist hier eine genaue Abschätzung der maximal austretenden brennbaren Gasmenge nötig. Die genaue Zusammensetzung des Abgases ist allerdings unbekannt und so ist eine exakte Abschätzung schwierig. Durch organisatorische Maßnahmen muss eine Gefährdung bei Undichtheiten ausgeschlossen werden.

Die Membranen der eingesetzten Sonden wurden durch das aggressive Prozessgas schnell angegriffen und beschädigt. Dadurch stiegen die angezeigten Messwerte nach spätestens einer Woche stark an. Diese wurden klar als Fehlmessung identifiziert. Im Prozess gibt es abgesehen von eingebrachter Umgebungsluft keine weitere Quelle für Sauerstoff und trotzdem zeigten die Sonden über 21Vol% an. Trotz dieser Einschränkungen konnten Messungen durchgeführt werden, um einen Einblick in die Sauerstoffkonzentrationen der einzelnen Prozessabschnitte zu erhalten.

Eine regelmäßige Überprüfung der Sauerstoffwerte lässt sich mit inline Messungen derzeit nicht umsetzen und ein Bypass wäre notwendig. Damit könnten genauere Aussagen über die Widerstandsfähigkeit und Verlässlichkeit der Sonden getroffen werden. Um die Sicherheit der Anlage zu gewährleisten, ist keine dauerhafte Überprüfung des Sauerstoffgehaltes notwendig.

Das in Kapitel 2.5.1 vorgestellte Zonenkonzept ist auf den Prozess nur bedingt anwendbar. Einerseits gibt es die Einschränkung auf atmosphärische Bedingungen und das Konzept ist für stationäre Prozesse ausgelegt. Durch den Batchbetrieb und

die sich damit regelmäßig ändernden Prozessbedingungen ist eine klassische Zoneneinteilung im Inneren der Behälter nicht zielführend. Für den Bereich um die Behälter ist eine Zoneneinteilung möglich und sinnvoll, um das geforderte Sicherheitsniveau zu gewährleisten.

5.2 Ausblick

Um die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre zu verringern, kann der Eintrag von Sauerstoff in den Prozess verringert werden. Die Ventile beim Stripper und beim Schaumabscheider können mit vorhandenem Prozessdampf statt Umgebungsluft beaufschlagt werden. Die Funktionsweise ist von dieser Umstellung nicht beeinträchtigt. Durch diese Maßnahme gibt es vor der Vakuumpumpe nur noch durch die Luft, die mit dem Dampf in den Stripper gebracht wird einen Sauerstoffeintrag. Diese Menge ist nur geringen Schwankungen zwischen den Chargen unterworfen und kann somit gut abgeschätzt werden.

Beim Gassammelbehälter ist ein Ersetzen der Druckluft durch Wasserdampf nicht zielführend. Das Abgas soll verbrannt werden und somit würde eine Zuführung von Wasserdampf den Erdgasbedarf erhöhen. Eine mögliche Abhilfe ergibt sich durch Luftaufbereitung mittels Adsorptionsprozessen durch Kohlenstoffmolekularsiebe. Der Sauerstoff wird über die Aktivkohle gebunden und wird somit nicht in den Prozess eingeleitet (vgl. zB. [30]). Es ist keine vollständige Abtrennung des Sauerstoffes aus der Luft nötig, sondern nur eine ausreichende Verringerung des Sauerstoffgehaltes.

Im Anschluss an diese Maßnahmen können weitere Messungen durchgeführt werden und mit den in dieser Arbeit angeführten verglichen werden. Eine rechnerische Abschätzung des Sauerstoffeintrages wäre durch die vorgeschlagenen Maßnahmen deutlich leichter und könnte zur Ergänzung durchgeführt werden.

6 Anhang

6.1 Zündquellen

6.1.1 Blitzschlag

Bei einem Blitzschlag stellen sowohl die starke Erwärmung der Ableitwege als auch die zu Funken führenden starken Ströme eine Zündgefahr dar. Die großen Ströme, die bei einem Blitzschlag vorkommen, können auch in deutlicher Entfernung zur Einschlagstelle des Blitzes zu einem Risiko werden. Bei Installation von Fangeinrichtungen muss berücksichtigt werden, dass Blitzeinschläge zu Funkenbildung führen können.

In explosionsgefährdeten Bereichen stellt auch die elektromagnetische Wirkung eines Blitzeinschlages eine Gefahr da. In elektrisch leitfähigen Teilen kann eine hohe Spannung induziert werden und damit eine Zündquelle geschaffen werden. Eine besondere Gefährdung ergibt sich bei eigensicheren Kreisen, wie sie oft im explosionsgefährdeten Bereich verwendet werden (vgl. 2.7.3). Dabei müssen Überspannungsableitungen errichtet werden, um gefährliche Überspannungen in Zone 0 zu verhindern [31].

In Zone 2 sind laut EN 1127-1 [18] keine besonderen Schutzmaßnahmen erforderlich, weil die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Zusammentreffen eines Blitzeinschlages mit einer explosionsfähigen Atmosphäre sehr gering ist. Für weitere Details zum Thema Blitzschutz wird auf die EN 62305 Serie verwiesen.

Die betrachtete Anlage steht in einer Halle mit einer Blitzschutzanlage, womit kein direkter Blitzschlag möglich ist. Ein Potentialausgleich verhindert gefährliche Überschläge oder Durchschläge im Falle eines Blitzschlages. Aufgrund dieser Vorkehrungen ist die Betrachtung von Blitzschlägen als Zündquellen im Rahmen dieser Arbeit nicht notwendig.

6.1.2 Elektromagnetische Wellen

Für den Explosionsschutz muss der Frequenzbereich von 10^4 Hz bis $3 \cdot 10^{11}$ Hz betrachtet werden. Diese Wellen gehen von Hochfrequenzanlagen aus, wie zum Beispiel Sender für Mobilfunk oder Hochfrequenzgeneratoren, die zum Erwärmen, Schweißen oder Schneiden eingesetzt werden. Anlagen mit leitfähigen Teilen können als Empfangsantennen wirken. Die empfangenen Wellen können Ströme und Spannungen induzieren und dadurch dünne Drähte erwärmen und zum Glühen bringen oder Funken erzeugen. Vor allem Kräne oder Abfüllanlagen für Straßentankwagen bilden große Empfangskreise. Durch häufige Unterbrechungen

dieser Kreise wird die Funkenbildung unterstützt. Ist das elektromagnetische Feld sehr stark, erwärmen sich auch nicht leitfähige Materialien. Bei einer großen Sendeleistung und geringem Abstand zwischen Sender und Empfänger ist die aufgenommene Energie am größten. Für die Zündung der explosionsfähigen Atmosphäre ist die aufgenommene Leistung ausschlaggebend. Die Maximalwerte sind abhängig von der Explosionsgruppe des Gasgemisches [9][24].

Die Absorption von optischer Strahlung kann ebenfalls zur Zündung führen. Die Strahlung kann entweder vom Gasgemisch selbst oder dem Behälter absorbiert werden und durch die Temperaturerhöhung zur Zündung führen. Bei Lichtwellenleitern kann schon eine geringe Leistung gefährlich werden. Die Querschnitte der Leiter sind sehr klein und dadurch erwärmen sich verschmutzte Enden von gebrochenen Leitern ausreichend stark für eine Zündung. Fokussierte Strahlung kann ein Plasma erzeugen und das Gasgemisch dadurch zünden. Photochemische Reaktionen können ebenfalls eine Gefahr darstellen [9].

6.1.3 weitere Zündquellen

Kompressionsvorgänge können durch die damit eingehende Temperaturerhöhung als Zündquelle in Frage kommen. Offene Flammen stellen ebenfalls eine große Zündgefahr dar, sind aus prozesstechnischen Gründen unter Umständen nötig. Flammendurchschlagssicherungen und weitere konstruktive Schutzmaßnahmen sind nötig, um eine Zündung zu vermeiden. Über sämtliche Verbindungen und Öffnungen ist ein Ausbreiten der Explosion in andere Behälter möglich.

Exotherme Reaktionen sind in der Lage explosionsfähige Atmosphären zu entzünden. Durch Störungen können prozessrelevante Reaktionen durchgehen und durch die starke Wärmeentwicklung Explosionen verursachen. Bei Leckagen oder unvorsichtiger Handhabung können ungewollt exotherme Reaktionen entstehen und zur Katastrophe führen. Es müssen sämtliche Prozessparameter sorgfältig überwacht werden und auch für Störfälle Vorsorge getroffen werden.

6.2 Messberichte

Die Messungen wurden vom Laboratorium für Umweltanalytik GesmbH (www.lua.co.at) unter der Leitung von Dipl.-Ing. R. Ellinger durchgeführt. Hier werden auszugsweise die für die Arbeit relevanten Teile angeführt. Die Messungen von 22.05.2014 und 09.07.2014 sind in einem Bericht zusammengefasst worden.

6.2.1 Stripper 22.05.2014

Eine kontinuierliche Messung der Sauerstoffkonzentration und diskontinuierliche Messung der VOC (flüchtige organische Kohlenstoffverbindungen) im Zeitraum von

11:45 bis 16:30 (Transferstart um 11:00) beim Kugelhahn an der Oberseite des Behälters 4500 (Stripper der Linie 4). Für die O₂ Messung wird die Messunsicherheit auf ± 1Vol% für die VOC-Messung auf ± 30 rel.% geschätzt.

22.05.2014 Zeit	Ges C		Butadien	
	mg/m ³	ppm	Vol%	g/m ³
11:50 - 15:45	22700	42400	1,1	26
	28000	52300	1,3	32

Tabelle 7: Kohlenwasserstoffmessung vom 22.05.2014

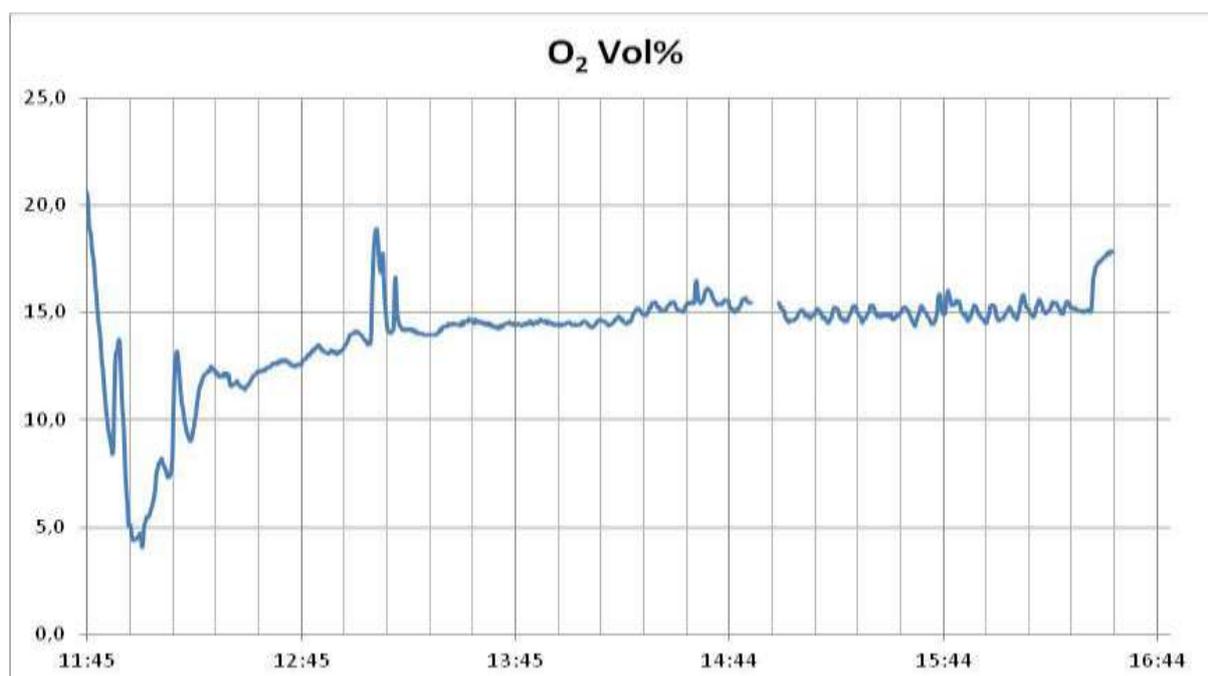


Abbildung 11: Sauerstoffmessung vom 22.05.2014

6.2.2 Stripper 09.07.2015

Eine kontinuierliche Messung der Sauerstoffkonzentration und diskontinuierliche Messung der VOC im Zeitraum von 18:00 bis 20:00 (Transferstart um 18:09) beim Kugelhahn an der Oberseite des Behälters 4500 (Stripper der Linie 4). Für die O₂ Messung wird die Messunsicherheit auf ± 1Vol% für die VOC-Messung auf ± 30 rel.% geschätzt.

09.07.2014 Zeit	Ges C (min-max)		Butadien	
	mg/m ³	ppm	Vol%	g/m ³
19:20-19:50	32000	5980	1,5	36
	40300	75300	1,9	45

Tabelle 8: Kohlenwasserstoffmessung vom 09.07.2015

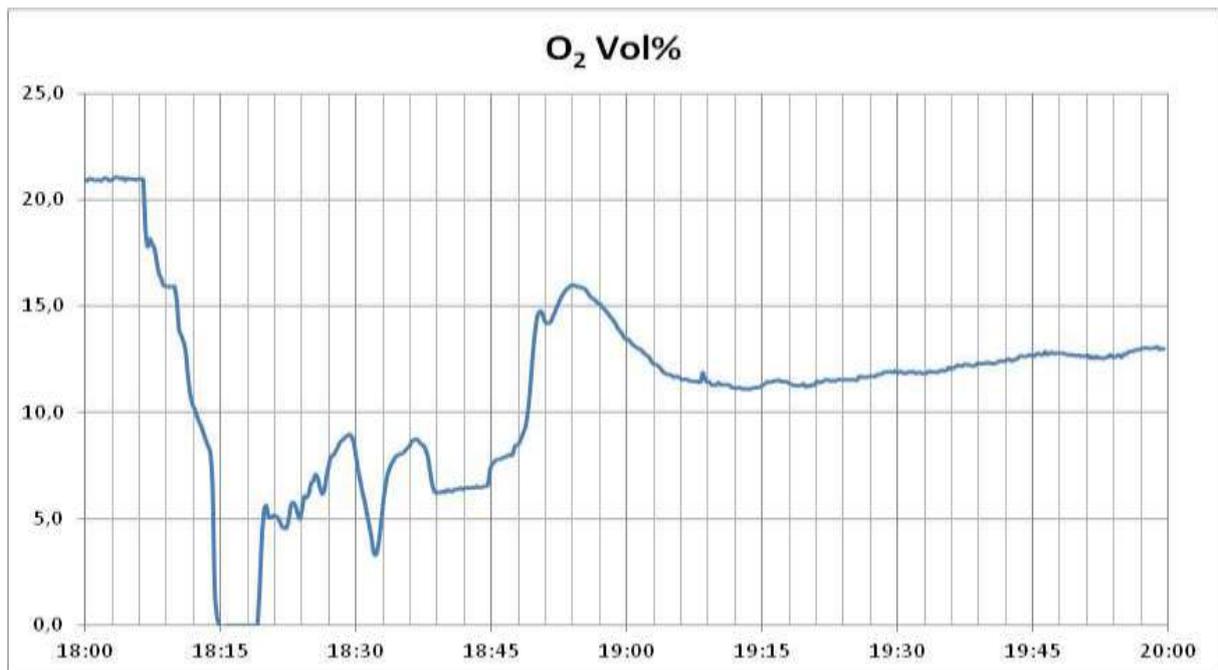


Abbildung 12: Sauerstoffmessung vom 09.07.2015

6.2.3 Stripper 24.08.2015

Eine kontinuierliche Messung der Sauerstoffkonzentration im Zeitraum von 10:00 bis 12:00 (Transferstart um 10:18) beim Kugelhahn an der Oberseite des Behälters 4500 (Stripper der Linie 4). Für die O₂ Messung wird die Messunsicherheit auf ± 1 Vol% geschätzt.

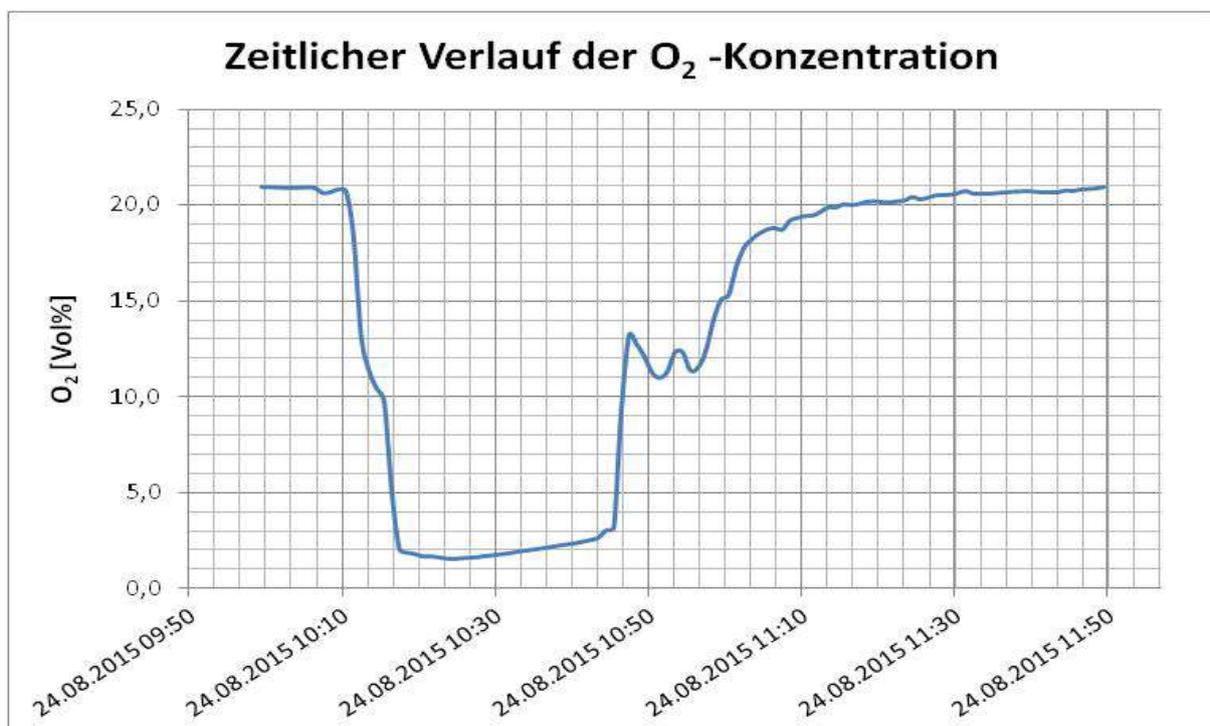


Abbildung 13: Sauerstoffmessung vom 24.08.2015

6.2.4 Rohrleitung vor Vakuumpumpe 09.09.2015

Eine kontinuierliche Messung der Sauerstoffkonzentration im Zeitraum von 12:30 bis 15:30 (Transferstart um 12:30) in der Rohrleitung der Vakuumpumpe bei Linie 2. Für die O₂ Messung wird die Messunsicherheit auf $\pm 1\text{Vol}\%$ geschätzt. Die Sauerstoffkonzentration wurde nach der Gasaufbereitung gemessen. Die Konzentration davor beträgt etwa die Hälfte der dargestellten Konzentration.

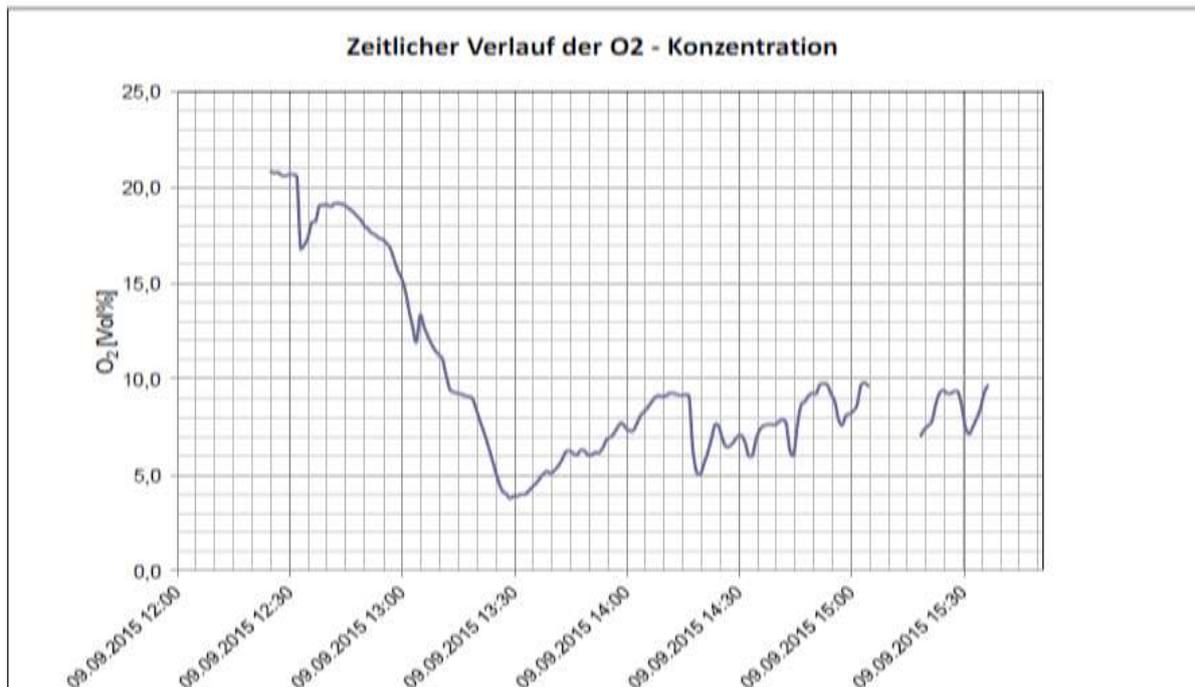


Abbildung 14: Sauerstoffmessung vom 09.09.2015

6.2.5 Nach Schaumabscheider 11.09.2015

Eine kontinuierliche Messung der Sauerstoffkonzentration im Zeitraum von 10:00 bis 13:00 (Transferstart um 10:15) in der Rohrleitung nach dem Schaumabscheider bei Linie 2. Für die O₂ Messung wird die Messunsicherheit auf $\pm 1\text{Vol}\%$ geschätzt. Die Sauerstoffkonzentration wurde nach der Gasaufbereitung gemessen. Die Konzentration davor beträgt etwa ein Fünftel der dargestellten Konzentration.

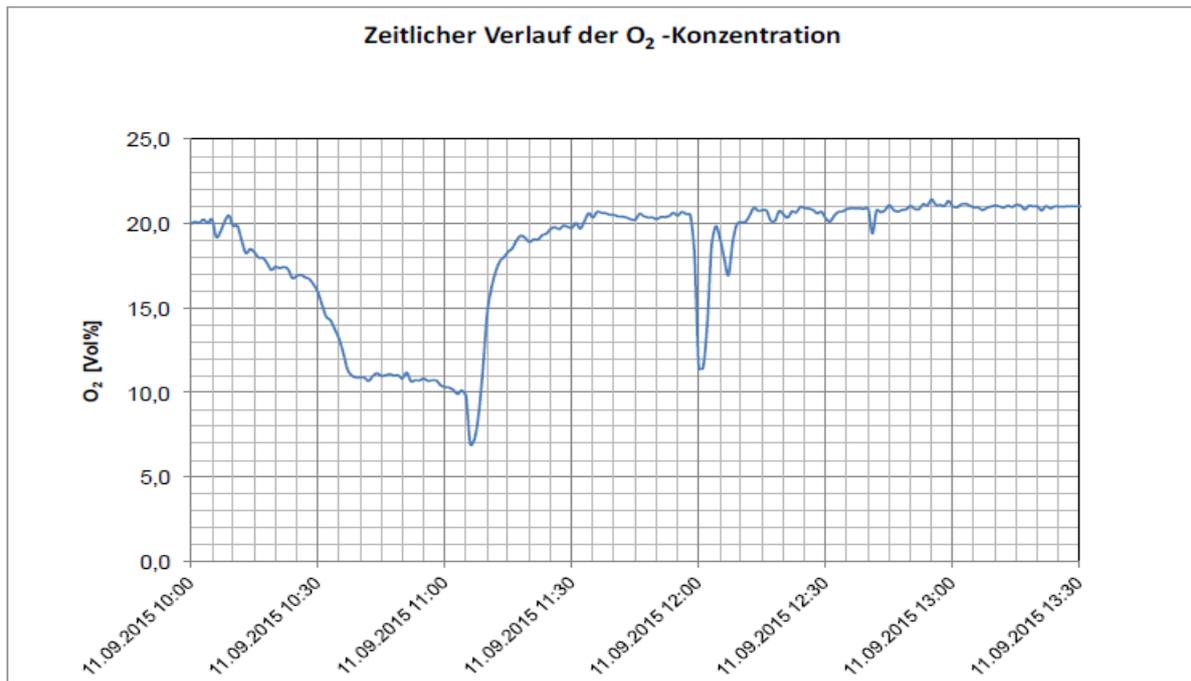


Abbildung 15: Sauerstoffmessung vom 11.09.2015

6.3 Datenblätter Messgeräte

6.3.1 Inpro6850i G von Mettler Toledo

Spezifikationen	InPro 6800 G	InPro 6850 i G	InPro 6900 i G	InPro 6950 i G
Messprinzip	amperometrisch/polarografisch (entspricht den Anforderungen von ISO 5814 und EN 25 814)			
Arbeitsbedingungen				
Zulässiger Druckbereich während Messung	0.2 ... 9 bar abs.	0.2 ... 9 bar abs.	0.2 ... 9 bar abs.	0.2 ... 9 bar abs.
Mechanische Druckfestigkeit	max. 12 bar abs.	max. 12 bar abs.	max. 12 bar abs.	max. 12 bar abs.
Zulässiger Temperaturber. während Messung	0 ... 70 °C	0 ... 70 °C	0 ... 70 °C	0 ... 40 °C
Mechanisch	-5 ... 121 °C (23 ... 250 °F)	-5 ... 121 °C (23 ... 250 °F)	-5 ... 121 °C (23 ... 250 °F)	-5 ... 121 °C (23 ... 250 °F)
Temperaturbeständigkeit	(dampfsterilisierbar)	(dampfsterilisierbar)	(dampfsterilisierbar)	(dampfsterilisierbar)
Sensorleistung				
Nachweisgrenze	0.03 Vol.-% O ₂ 300 ppm Gas	0.03 Vol.-% O ₂ 300 ppm Gas	0.005 Vol.-% O ₂ 50 ppm Gas	0.0005 Vol.-% O ₂ 5 ppm Gas
Genauigkeit	≤±[1%+0.03Vol.-%]	≤±[1%+0.03Vol.-%]	≤±[1%+0.005Vol.-%]	≤±[1%+0.0005Vol.-%]
Ansprechzeit bei 25 °C	t _{90%} ≤ 20 s	t _{90%} ≤ 20 s	t _{90%} ≤ 20 s	t _{90%} ≤ 20 s
Sensorsignal in Umgebungsluft bei 25 °C	50 ... 110 nA	50 ... 110 nA	250 ... 500 nA	2500 ... 6000 nA
Restsignal in N ₂ bei 25 °C (in % des Signals in Umgebungsluft)	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,03	≤ 0,025

Spezifikationen	InPro 6800 G	InPro 6850 i G	InPro 6900 i G	InPro 6950 i G
Konstruktionsmerkmale				
Temperaturkompensation	automatisch durch eingebauten RTD			
Kabelanschluss	VarioPin (IP68)	K8S	K8S	K8S
Medienberührte O-Ringe	Silikon FDA & USP Class VI geprüft (andere Werkstoffe auf Anfrage)	Silikon FDA & USP Class VI geprüft (andere Werkstoffe auf Anfrage)	Silikon FDA & USP Class VI geprüft (andere Werkstoffe auf Anfrage)	Silikon FDA & USP Class VI geprüft (andere Werkstoffe auf Anfrage)
O ₂ -selektives Membranmaterial	Teflon/Silikon/Teflon FDA geprüft (mit Stahlnetz armiert)	Teflon/Silikon/Teflon FDA geprüft (mit Stahlnetz armiert)	Teflon/Silikon/Teflon FDA geprüft (mit Stahlnetz armiert)	Silikon/Teflon FDA geprüft (mit Stahlnetz armiert)
Medienberührte Sensorteile	Stahl 1.4404, [AISI 316L] mit Material- bescheinigung 3.1 (andere Werkstoffe auf Anfrage)			
Oberflächenrauigkeit der medienberührenden Stahlteile (EN 1320: 1996)	Ra <0.4 µm	Ra <0.4 µm	Ra <0.4 µm	Ra <0.4 µm
Innenkörper	Standard (austauschbar)	ppm mit Pt-Anode (austauschbar)	ppb mit Schutzring (austauschbar)	Spuren mit Schutz- ring und Pt-Anode (austauschbar)
Kathode	pt	pt	pt	pt
Anode	Ag/AgCl	pt	Ag/AgCl	pt
Schutzring	-	-	pt	pt
Referenz	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl
ATEX-Kompatibilität	- II 1/2G Ex ia IIC T6/T5/T4/T3 - II1/2DEx iaD A20/21 T 69°C/T 81°C/ T 109°C/T 161°C	- II 1/2G Ex ia IIC T6/T5/T4/T3 - II1/2DEx iaD A20/21 T 69°C/T 81°C/ T 109°C/T 161°C	- II 1/2G Ex ia IIC T6/T5/T4/T3 - II1/2DEx iaD A20/21 T 69°C/T 81°C/ T 109°C/T 161°C	-

6.3.2 VisiPro DO Ex 120 H0 von Hamilton

Product Specifications

a-length	120 mm
Electrical Connector	M12
Measurement Principle	Oxygen dependent luminescence quenching
Measuring Range	4 ppb to 25 ppm (DO) 0 to 62.85 %-vol or 0 to 300 %-sat
Accuracy at 25 °C	1 ± 0.05 %-vol; 21 ± 0.2 %-vol; 50 ± 0.5 %-vol
Drift at Room Temperature	< 1 % per week
Sensor Cap	ODO Cap H0
Electrolyte	None
Oxygen Consumption	None
Temperature Sensor	NTC 22 kOhm
Configurable Values	DO: mbar, %-sat, %-vol, µg/l, mg/l; ppb/ppm (gas); ppb/ppm (dissolved oxygen); Temperature: °C
Diameter	12 mm
Process Connection	PG13,5
Wetted Parts	Stainless Steel 1.4435 EPDM (Ethylene propylene elastomer) VMQ (Silicone elastomer) See Compliance Details in Material Specification Document
Surface Quality of Steel	Ra < 0.4 µm (N5)
4-20 mA Current Range	3.5 to 22 mA
Analog Interface 1	Two wire sink 4-20 mA for DO, programmable
4-20 mA Accuracy	< 0.3 % current value + 0.05 mA
Transmitting Power	Max. 4 dBm
Digital Interface	HART Version 7.0 Bluetooth 4.0
Operating Voltage	18 to 30 VDC
Serial Number	Yes
Response Time t98%	< 30 s at 25 °C
Certificate	Yes, with measured current in air
ATEX Approval	II 1G Ex ia IIC T6/T5/T4/T3 Ga; II 1D Ex ia IIIC T135 °C Da
IECEX Approval	II 1G Ex ia IIC T6/T5/T4/T3 Ga; II 1D Ex ia IIIC T135 °C Da
Autoclavable	No
CIP	Yes
Steam Sterilizable	Yes, max. Temperature 140 °C
Operating Temperature Range	-20 to 140 °C; the sensor provides no DO reading above 85 °C
Pressure Range bar g	-1 to 12 bar
Protection Rating	IP 68
Required Flow	None

6.3.3 PMP 75 von Endress + Hauser

Einsatzgebiet

- Relativ- und Absolutdruck
- Füllstand

Prozessanschlüsse

PMC71:

- Gewinde
- EN Flansche DN 25 – DN 80
- ANSI Flansche 1" – 4"
- JIS Flansche 50 A – 100 A

PMP71:

- Gewinde
- DN 25 – DN 80
- ASME 1 1/2" – 4"
- JIS 25 A – 100 A
- Ovalflansch-Adapter
- Vorbereitet für Druckmittleranbau

PMP75:

breites Druckmittlerprogramm

Messbereiche

- PMC71: von -100/0...100 mbar (-1,5/0...1,5 psi) bis -1/0...40 bar (-15/0...600 psi)
- PMP71: von -400/0...400 mbar (-6/0...6 psi) bis -1/0...700 bar (-15/0...10500 psi)
- PMP75: von -400/0...400 mbar (-6/0...6 psi) bis -1/0...400 bar (-15/0...6000 psi)

OPL

- PMC71: max. 60 bar (900 psi)
- PMP71: max. 1050 bar (15750 psi)
- PMP75: max. 600 bar (9000 psi)

Prozesstemperaturbereich (Temperatur am Prozessanschluss)

- PMC71: -25 ... +125 °C (-13 ... +257 °F)
-20 ... +150 °C (-4 ... +302 °F) (Hochtemperaturlösung, siehe Produktkonfigurator Abschnitt "Zusatzausstattung 1" oder 110 "Zusatzausstattung 2", Option "T")
- PMP71: -40 ... +125 °C (-40 ... +257 °F)
- PMP75: -70 ... +400 °C (-94 ... +752 °F)
(abhängig vom Füllöl)

Umgebungstemperaturbereich

- Ohne LCD-Anzeige: bis zu -60 ... +85 °C (-76 ... +185 °F)
- Mit LCD-Anzeige: -20 ... +70 °C (-4 ... +158 °F)
(erweiterter Temperatureinsatzbereich -60 ... +85 °C (-76 ... +185 °F) mit Einschränkungen in den optischen Eigenschaften wie z.B. Anzeigegeschwindigkeit und Kontrast)
- Separatgehäuse: -20 ... +60 °C (-4 ... +140 °F)
- PMP75: Druckmittlersysteme je nach Version

Referenzgenauigkeit

- PMC71: bis zu ±0,05 % der eingestellten Messspanne
PLATINUM-Version: bis zu ±0,025 % von der eingestellten Messspanne
- PMP71: bis zu ±0,05 % der eingestellten Messspanne
PLATINUM-Version: bis zu ±0,025 % von der eingestellten Messspanne
- PMP75: bis zu ±0,075 % der eingestellten Messspanne

Versorgungsspannung

Versorgungsspannung Ex-frei

- 4...20 mA HART: 10,5...45 V DC
- 1-5V DC: 9...35 V DC
- PROFIBUS PA und FOUNDATION Fieldbus: 9...32 V DC

Versorgungsspannung Ex ia

10,5...30 V DC

Versorgungsspannung Ex d (1-5V DC)

9...35 V DC

Ausgang

- 4...20 mA mit überlagertem HART-Protokoll
- 1-5V DC
- PROFIBUS PA
- FOUNDATION Fieldbus

Optionen

- Abnahmeprüfzeugnis 3.1
- HistoROM®/M-DAT Speicherchip
- Separatgehäuse
- PMP75: Gold-beschichtete Prozessmembrane
- PMP71, PMP75: Gold-Rhodium-beschichtete Prozessmembrane
- PMP71, PMP75:NACE-konforme Werkstoffe

6.3.4 HC1000 von EplusE - abgesetzter Fühler

Technische Daten EE300Ex

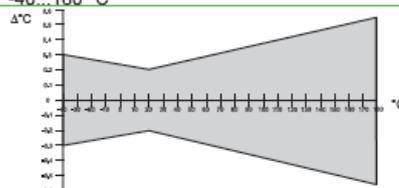
Messwerte

Relative Feuchte

Feuchtesensor ¹⁾	HC1000	
Messbereich	0...100 % rF	
Genauigkeit ²⁾ (inkl. Hysterese, Nichtlinearität und Wiederholgenauigkeit)		
-15...40 °C	≤90 % rF	± (1,3 + 0,3% *MW) % rF
-15...40 °C	>90 % rF	± 2,3 % rF
-25...70 °C		± (1,4 + 1% *MW) % rF
-40...180 °C		± (1,5 + 1,5% *MW) % rF
Temperaturabhängigkeit der Elektronik	typ. 0,03 % rF/°C	
Ansprechzeit mit Filter bei 20 °C / t ₉₀	< 30 sek.	

Temperatur

Temperatursensor	Pt1000 (Toleranz Klasse A, DIN EN 60751)	
Messbereich Fühlerkopf	Wandmontage:	-40...60 °C
	abgesetzter Fühler:	-40...180 °C



Genauigkeit	
Temperaturabhängigkeit der Elektronik	typisch 0,005 °C/°C

Rechenfunktionen

	von	bis	Einheit		
		Wandmontage	abgesetzter Fühler		
Tau-/Frostpunktemperatur	Td/Tf	-40	60	100	°C
Feuchtkugelttemperatur	Tw	0	60	100	°C
Wasserdampfpartialdruck	e	0	200	1100	mbar
Mischungsverhältnis	r	0	425	999	g/kg
absolute Feuchte	dv	0	150	700	g/m ³
spezifische Enthalpie	H	0	400	2800	kJ/kg
Wasseraktivität	aw	0	-	1	[]
Wassergehalt	x	0	-	100000	[ppm]

Ausgänge

frei wähl- und skalierbare Analogausgänge	2 x 4-20 mA (2-Draht) galvanisch getrennt	R _L =(V _{cc} -9 V)/20 mA
	Ausgang 1 (CH1) muss immer angeschlossen werden!	

Allgemein

Versorgungsspannung (Schutzklasse III)	V _{cc min} =(9+R _L *0,02) VDC V _{cc max} =28 VDC	
Stromverbrauch	max 20 mA je Kanal	
Druckbereich für druckdichte Fühler	siehe Bauform	
Serielle Schnittstelle zur Konfiguration ³⁾	RS232	
Systemvoraussetzungen für Software	ab WINDOWS XP	
Gehäuse-Schutzart	IP65 / Nema 4	
Kabeldurchführung	M16 für Kabeldurchmesser 5 - 10 mm	
Elektrischer Anschluss	Schraubklemmen max. 1,5 mm ²	
Temperaturbereich	Fühlerkopf:	siehe Messbereich
	Elektronik	-40...60 °C
	Elektronik mit Display:	-20...60 °C
Lagertemperaturbereich	Elektronik und Fühlerkopf	-20...60 °C
Elektromagnetische Verträglichkeit	EN61326-1 Industrieumgebung EN61326-2-3	
Material	Gehäuse	Edelstahl 1.4404
	Fühlerkabel	PTFE
	Fühler (ohne Filter)	Edelstahl 1.4301



1) Arbeitsbereich des Feuchtesensors beachten!

2) Die Toleranzangaben beinhalten die Unsicherheit der Werkskalibration mit einem Erweiterungsfaktor k=2 (2-fache Standardabweichung). Die Berechnung der Toleranz erfolgte nach EA-4/02 unter Berücksichtigung des GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement).

3) Konfigurationsadapter EE-PCA und Kabel HA011061 erforderlich.

Ex - Zulassung

Europa (ATEX)

Zertifikat: TPS 13 ATEX 38892 003 X von TÜV SÜD Product Service GmbH

Sicherheits Faktoren: U_i = 28V; I_i = 100mA; P_i = 700mW; C_i = 2,2nF; L_i ≈ 0mH

Ex-Kennzeichnung:

Messumformer ohne Display	II 1 G Ex ia IIC T4 Ga	/	II 1 D Ex ia IIIC T80°C Da
Messumformer mit Display	II 2 G Ex ia IIC T4 Gb	/	II 1 G Ex ia IIB T4 Ga
abgesetzter Fühler	II 1 G Ex ia IIC T6-T1 Ga	/	II 1 D Ex ia IIIC T80°C...220°C Da

7 Verzeichnisse

7.1 Literaturverzeichnis

- [1] *Richtlinie 1999/92/EG des Europäischen Parlaments und des Rates*, 1999.
- [2] *DIN EN 13237: Begriffe für Geräte und Schutzsysteme zur Verwednung in explosionsgefährdeten Bereichen*, 2012.
- [3] *DIN EN 14034-1: Bestimmung der Explosionskenngößen von Staub/Luft-Gemischen - Teil 1: Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes von Staub/Luft-Gemischen*, 2011.
- [4] H.-J. Linström und J. Buhn, BARTEC Broschüre Grundlagen Explosionsschutz, 12. Auflage Hrsg., 2016.
- [5] H. Freytag, Hrsg., Handbuch der Raumexplosionen, Weinheim: Verlag Chemie, 1965.
- [6] N. Semenov, *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, Oxford: Clarendon Press, 1935.
- [7] W. Bartknecht, *Explosionen - Ablauf und Schutzmaßnahmen*, 2. Auflage Hrsg., Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1980.
- [8] *DIN EN 15967: Verfahren zu Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes und des maximalen zeitlichen Druckanstieges für Gase und Dämpfe*, 2011.
- [9] H. Steen, Hrsg., Handbuch des Explosionsschutzes, Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2000.
- [10] *Verordnung über explosionsfähige Atmosphären - VEXAT, StF: BGBl. II Nr. 309/2004*, 2018.
- [11] H. Olenik, H. Rentzsch und W. Wettstein, Handbuch für Explosionsschutz, 2. Auflage, Essen: Brown, Boverie & Cie AG Mannheim im Verlag W. Girardet, 1983.
- [12] *DIN EN 1839: Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen und Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) für brennbare Gase und Dämpfe*, 2017.
- [13] United Nations, *Recommendations on the TRANSPORT OF DANBEROUS GOODS*, New York / Genf, 2011.

- [14] *DIN EN 14522: Bestimmung der Zündtemperatur von Gasen und Dämpfen*, 2005.
- [15] *DIN EN 15089: Explosions-Entkopplungssysteme*, 2009.
- [16] Technische Regeln für Betriebssicherheit - TRBS 2152 Teil 1: Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre - Beurteilung der Explosionsgefährdung, Bundesanzeiger Nr. 103a, 2006.
- [17] *DIN EN 60079-14: Explosionsgefährdete Bereiche - Teil 14: Projektierung, Auswahl und Errichtung elektrischer Anlagen*, 2014.
- [18] DIN EN 1127-1: Explosionsfähige Atmosphären – Explosionsschutz - Teil 1: Grundlagen und Methodik, 2017.
- [19] Allgemeine Unfallversicherungsanstalt, *Explosionsgefährdungen*, Wien, 2009.
- [20] *Technische Regeln für Betriebssicherheit/Gefahrschtoffe - TRBS 2152 Teil 2/TRGS 722: Vermeidung oder Einschränkung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre*, GMBI Nr 22, 2012.
- [21] *Technische Regeln für Betriebssicherheit - TRBS 2152 Teil 4: Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre - Maßnahmen des konstruktiven Explosionsschutzes, welche die Auswirkungen einer Explosion auf ein unbedenkliches Maß beschränken*, GMBL. Nr. 21, 2012, p. 387.
- [22] Pepperl+Fuchs, Grundlagen Ex-Schutz: Zündschutzarten für elektrische Betriebsmittel, 2013.
- [23] R. Stahl Aktiengesellschaft, *Grundlagen Explosionsschutz*, 2016.
- [24] *Technische Regeln für Betriebssicherheit - TRBS 2152 Teil 3: Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre - Vermeidung der Entzündung gefährlicher Explosionsfähiger Atmosphäre*, GMBL. Nr. 77, 2009.
- [25] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, „GESTIS Stoffdatenbank,“ [Online]. Available: <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>. [Zugriff am 01 02 2019].
- [26] K. Nabert und G. Schön, Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe, 6. Nachtrag, Braunschweig: Deutscher Eichverlag, 1990.
- [27] Hamilton Bonaduz AG, „VisiPro DO (Ex) Sensoren - Betriebsanleitung,“ 2017. [Online]. Available: <https://www.hamiltoncompany.com/>. [Zugriff am 31 03 2019].

- [28] Mettler Toledo, „InPro 6000G Series Gas Phase Oxygen Sensors - Bedienungsanleitung,“ 02 2017. [Online]. Available: <https://www.mt.com/at/de/home.html>. [Zugriff am 08 01 2019].
- [29] R. Bierbaum, J. Franke und F. Westphal, Explosionsschutz durch Inertisierung mit Wasserdampf bei gleichzeitiger Minimierung der Emissionen, Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2013.
- [30] WAGNER Group GmbH, [Online]. Available: <https://www.wagnergroup.com/systeme/brandvermeidung-oxyreductr/oxyreductr-psa.html>. [Zugriff am 26 02 2019].
- [31] M. Kienlein, „Blitz- und Überspannungsschutz eigensicherer Messkreise,“ *Ex-Zeitschrift*, pp. 44-49, 2011.
- [32] DEHN + SÖHNE GmbH + Co.KG, Blitz- und Überspannungsschutz für explosionsgefährdete Bereiche, Neumarkt, 2015.
- [33] OBO Bettermann GmbH & Co. KG, Leitfaden: Blitz- und Überspannungsschutz für Ex-Bereiche, Menden, 2016.
- [34] J. Wettingfeld, „Blitzschutz für explosionsgefährdete Bereiche,“ *Technische Sicherheit*, Bd. 2, Nr. 3, März 2012.
- [35] W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Berlin: Springer, 1939.

7.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Semenov Diagramm	4
Abbildung 2: Zündung an heißen Oberflächen	8
Abbildung 3: Übersicht Zündquellen lt. DIN EN 13237	13
Abbildung 4: Verfahrensfließbild Abgasaufbereitung.....	20
Abbildung 5: Anlagenfließbild mit Messpunkten	22
Abbildung 6: Sauerstoffmessung im Stripper.....	26
Abbildung 7: Sauerstoffmessung im Schaumabscheider	28
Abbildung 8: Sauerstoffmessung im Druckverschlussbehälter	29
Abbildung 9: Messung im Gassammelbehälter	30
Abbildung 10: Feuchtemessung im Gassammelbehälter	31
Abbildung 11: Sauerstoffmessung vom 22.05.2014	36
Abbildung 12: Sauerstoffmessung vom 09.07.2015	37
Abbildung 13: Sauerstoffmessung vom 24.08.2015	37
Abbildung 14: Sauerstoffmessung vom 09.09.2015	38
Abbildung 15: Sauerstoffmessung vom 11.09.2015	39

7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Erlaubte Gerätekategorien nach Zone	15
Tabelle 2: Zusammenhang Zündtemperatur und Temperaturklasse	18
Tabelle 3: Stoffkennzahlen	20
Tabelle 4: Übersicht Messberichte	21
Tabelle 5: Geplante Messpunkte Linie 4	22
Tabelle 6: Messzeiträume.....	25
Tabelle 7: Kohlenwasserstoffmessung vom 22.05.2014	36
Tabelle 8: Kohlenwasserstoffmessung vom 09.07.2015	36