

Zur Beurteilung der Explosions- sicherheit von Produktionsanlagen für organische Peroxide

Dr. P.-A. Wandrey

Nach einem Hinweis auf die Ursachen der häufig anzutreffenden Verkenntung der Explosivität der organischen Peroxide des Handels werden deren sicherheitstechnische Eigenschaften, soweit sie für die Möglichkeit des Eintritts explosiver Reaktionen in Frage kommen, sowie die Mechanismen der explosiven Reaktionen erläutert. Es werden drei charakteristische Explosionsunfälle aus der jüngsten Vergangenheit geschildert und schließlich einige Kriterien für die Beurteilung der Explosionssicherheit von Produktionsanlagen genannt.

1. Einführung

Im vergangenen Jahr haben sich in der organische Peroxide herstellenden bzw. verarbeitenden Industrie mehrere schwere Explosionsunfälle ereignet, die fünf Menschenleben gefordert und Sachschäden von mehreren Millionen Mark hervorgerufen haben. Aber auch im Ausland kam es zu schweren Unfällen, von denen die Explosion eines Lagergebäudes mit 3,6 t eines nur unter Kühlung bestehenden organischen Peroxids in Italien besonders erwähnt sei.

Bei den Gesprächen über die aus den Unfällen für die Fortführung der Produktion organischer Peroxide zu ziehenden sicherheitstechnischen Folgerungen von Vertretern der Staatlichen Gewerbeaufsichtsämter, der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, der Versicherungsgesellschaften und der betroffenen Firmen, zu denen auch die Bundesanstalt für Materialprüfung hinzugebeten wurde, zeigte es sich, daß eine sachgerechte Einschätzung der Gefährlichkeit der organischen Peroxide ein gelegentlich noch unbewältigtes Problem ist. Vermutlich ist dies teilweise auf das bis 1969 geltende Sprengstoffgesetz von 1884 mit den in den Bundesländern erlassenen Folgeverordnungen zurückzuführen, deren Konstruktion zu einer undifferenzierten Behandlungsweise der explosiven Stoffe zwang: Explosive Stoffe unterlagen dem Gesetz entweder völlig, oder, wenn sie nicht zum Sprengen verwendet wurden und einen „geringeren Grad an Empfindlichkeit“ aufwiesen, überhaupt nicht. Für explosionsfähige organische Peroxide z. B. hätte eine Nichtaufnahme in die Stoffliste zur Ausnahme-Verordnung eine gleiche Behandlung wie die von brisanten Sprengstoffen zur Folge gehabt. Im Hinblick auf die damit verbundenen wirtschaftlichen Konsequenzen wurde davon Abstand genommen. Die völlige Freistellung der Peroxide von den Regelungen des Sprengstoff-

gesetzes verführte jedoch weithin zu der Annahme, daß eine Explosionsgefahr ebensowenig bei der Herstellung wie bei der Lagerung, dem Transport und der Verwendung befürchtet werden müsse. Obwohl diese Annahme für eine Anzahl organischer Peroxide gewiß zutreffen mag, wurde dabei übersehen, daß die Frage der Ausnahme oder Nichtausnahme eines bestimmten Peroxids von den Bestimmungen des Sprengstoffgesetzes aufgrund der explosiven Eigenschaften nur des fertigen Endproduktes zu entscheiden war und daß die Gefährlichkeit der bei der Herstellung auftretenden Mischungen und Zwischenprodukte – die sowieso vom Gesetz freigestellt waren – kaum anhand des Endproduktes beurteilt werden kann, zumal da die auftretenden Stoffmengen und die auf sie einwirkenden Beanspruchungen mit denen der in Einzelgebinden verpackten Fertigprodukte kaum vergleichbar sind. Es muß an dieser Stelle nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß diese Situation auch nach Inkrafttreten des neuen Gesetzes über explosionsgefährliche Stoffe grundsätzlich fortbesteht, wenn auch gemildert durch die Tatsache, daß eine größere Zahl organischer Peroxide in der Anlage II zum Gesetz, in der Stoffe aufgeführt werden, die einer teilweisen Anwendung des Gesetzes unterliegen, genannt sind, was für die konzessions-

erteilenden Behörden sicherlich ein Warnsignal darstellt, sich mit dem Herstellungsverfahren für einen solchen Stoff vor der Erteilung einer Erlaubnis nach § 16 der Gewerbeordnung näher zu befassen. Nachfolgend sollen kurz die Gefährlichkeit der organischen Peroxide anhand ihrer verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten dargestellt und dann drei charakteristische Explosionsunfälle, die sich im vergangenen Jahr in der Peroxidindustrie ereignet haben, geschildert werden. Schließlich werden einige wesentliche Punkte erläutert, deren Beachtung erfahrungsgemäß bei der Beurteilung der Sicherheit von Peroxid-Produktionsanlagen erforderlich ist.

2. Die sicherheitstechnischen Eigenschaften der organischen Peroxide

Im vorliegenden Zusammenhang sollen nur solche sicherheitstechnischen Eigenschaften Berücksichtigung finden, die für die Möglichkeit des Eintritts einer Explosion von Bedeutung sind. Eine Explosion ist zu definieren als eine freiwillig verlaufende chemische Reaktion, die so schnell und unter Freisetzung einer so hohen Reaktionswärme und/oder einer so hohen Menge gas- bzw. dampfförmiger Zersetzungsprodukte verläuft, daß auf die Umgebung durch plötzliche Druckentwicklung eine zerstörende Wirkung ausgeübt wird. Die wesentliche Vorbedingung für einen Stoff, explosiv reagieren zu können, wird von allen organischen Peroxiden erfüllt, nämlich die Fähigkeit zur exothermen Zersetzung. Die organischen Peroxide stellen Derivate des Wasserstoffperoxids $H-O-O-H$ dar; bereits dieses setzt bei seinem leicht einleitbaren Zerfall in Wasser und Sauerstoff Wärme frei. Die beiden Sauerstoffatome sind mit je einer ihrer beiden Valenzen nicht an Wasserstoff, sondern endotherm aneinander gebunden; d. h. aus jeder $-O-O-$ -Gruppe steht ein Sauerstoff-Atom – Aktivsauerstoff genannt – noch für Oxydations- bzw. Verbrennungsreaktionen zur Verfügung. Die organischen Peroxide $R_1-O-O-R_2$ und Hydroperoxide $R-O-O-H$ enthalten in den organischen Resten ihrer Moleküle Kohlenstoff und Wasserstoff, Elemente also, die durch den Aktivsauerstoff in stark exothermer Reaktion oxydiert bzw. verbrannt werden können. Diesbezüglich entsprechen die organischen Peroxide den Nitro- und Nitrosoverbindungen sowie den Salpetersäureestern, in denen der für Verbrennungsreaktionen verfügbare Sauerstoff endotherm an Stickstoff gebunden ist.

Die organischen Peroxide des Handels sind jedoch nicht als Sprengstoffe konzipiert, sondern finden in der Kunststoff-Industrie als Polymerisati-

onsinitiatoren Verwendung, so daß sie bezüglich des Sauerstoffs mehr oder weniger stark unterbilanziert sind und somit ihre Sprengwirkung selbst dann, wenn sie ausgeprägte explosive Eigenschaften aufweisen, diejenige von brisanten Sprengstoffen nicht erreicht. Andererseits sind Peroxide im allgemeinen wesentlich empfindlicher gegenüber Einflüssen, die das explosive Potential auszulösen vermögen. Die Sensibilität organischer Peroxide steigt nicht etwa wie die Sprengwirkung mit ihrem Aktivsauerstoffgehalt, sondern hängt u. a. von der Art der organischen Reste und, wenn auch in weniger durchsichtiger Weise, vom Aggregatzustand ab. Das explosive Potential von Di-(tert. butyl)-peroxid mit einem Aktivsauerstoffgehalt von 10,95 % ist praktisch nicht auslösbar, während reines (unphlegmatisiertes) Benzoylperoxid mit dem viel geringeren AO-Gehalt von 6,61 % ein Stoff ist, der wegen seiner hohen Empfindlichkeit an der Grenze einer industriellen Handhabbarkeit überhaupt liegt. Übermäßige Sprengkraft und Empfindlichkeit werden daher durch Befeuchten mit Wasser, Mischen mit oder Lösen in festen bzw. flüssigen inerten Substanzen auf ein Maß reduziert, daß eine möglichst gefahrlose Handhabung der Peroxide bewirken soll, soweit dem nicht anwendungstechnische Gründe entgegenstehen. Weil dies jedoch gelegentlich der Fall ist, gibt es tatsächlich eine Reihe von Peroxiden, die explosionsfähig und sogar explosionsgefährlich im Sinne des Gesetzes über explosionsgefährliche Stoffe bzw. explosiv im Sinne der Vorschriften über den Transport gefährlicher Güter sind.

Eine Explosion kann nach drei grundsätzlich verschiedenen Mechanismen ablaufen. Es sind die Detonation, die Deflagration und die thermische Explosion oder Wärmeexplosion zu unterscheiden. Die Deflagration ist eine ohne die Gegenwart bzw. die notwendige Beteiligung von Luftsauerstoff verlaufende Verbrennung, die sich mittels Wärmeleitung und -strahlung durch den Stoff fortpflanzt. Die heißen Verbrennungsprodukte strömen dabei entgegen der Deflagrationsrichtung fort. Je stärker diese Verbrennungsprodukte am Abströmen behindert werden, um so intensiver wird in der Verbrennungszone der Wärmeübergang auf das unumgesetzte Material sein und um so höher wird die Deflagrationsgeschwindigkeit werden. Das bedeutet, daß der Grad des Einschusses der Substanz von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf einer Deflagration ist, in manchen Fällen sogar darauf, ob eine Deflagration langsam oder als Explosion abläuft. Der Einschluß kann dabei von Behälterwandungen, aber auch, falls größere Sub-

stanzmengen vorliegen – und dies ist bei industriell gefertigten Stoffen häufig der Fall –, durch die Substanz selbst hervorgerufen werden. Daher kann eine in größerer Menge freiliegende oder in einem Behälter befindliche Substanz, von unten initiiert, sich explosiv umsetzen, während eine Zündung von oben nur eine verhältnismäßig harmlose Reaktion zur Folge hat.

Die Detonation ist, wie die Deflagration, ebenfalls eine chemische Umsetzung, die in Form einer Reaktionsfront den Stoff durchheilt. Doch während die Deflagration Geschwindigkeiten bis zu einigen Hundert m/s erreichen kann, verlaufen Detonationen mit Geschwindigkeiten von etwa 1000 bis zu 9000 m/s. Eine Detonation ist verbunden mit dem Auftreten einer Verdichtungsstoßwelle, die durch die Energie aus der durch sie ausgelösten chemischen Umsetzung aufrechterhalten wird. Die Umsetzungsprodukte der Detonation strömen in gleicher Richtung wie die Stoßwelle, was die intensiven Zerstörungseffekte von Detonationen erklärt, da auf diese Weise Drücke von etwa 10 000 bis 200 000 Atmosphären entstehen.

Eine thermische Explosion verläuft nicht in einer Reaktionszone, sondern in der gesamten jeweils betrachteten Stoffmenge zugleich. Wird in der Substanz durch exotherme Zersetzung pro Zeiteinheit mehr Wärme entwickelt, als in der gleichen Zeit an die Umgebung abgeführt werden kann, kommt es zu einer Selbsterwärmung. Hierdurch steigt gemäß dem Arrheniusschen Gesetz die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit. Zwar steigt mit der Differenz zwischen Substanz- und Umgebungstemperatur auch die Wärmeabgabegeschwindigkeit an die Umgebung, doch ist der Temperaturbereich, in dem eine Gleichgewichtseinstellung möglich ist, gewöhnlich sehr eng. Die Zerfallsreaktion steigert sich sonst selbst, bis sie explosive Geschwindigkeit erreicht hat. Eine thermische Explosion verläuft in Flüssigkeiten – im Gegensatz zu Feststoffen – weitgehend homogen, da die Konvektion die Entstehung eines Temperaturgradienten nicht zuläßt. Dies erklärt die oft beobachtete große Gewalt besonders der sogenannten homogenen Explosionen von Flüssigkeiten. Die Möglichkeit des Eintritts einer Wärmeexplosion hängt für eine gegebene Substanz von deren Temperatur und von der Wärmeabgabemöglichkeit an die Umgebung ab. Letzte wiederum wird bestimmt vom Verhältnis der „wärmeabgebenden Oberfläche zum wärmeproduzierenden Volumen“, da bei Erhöhung der Masse des Stoffes (bei gleichbleibender Gestalt) das Volumen

mit der dritten Potenz, die Oberfläche jedoch nur mit der zweiten Potenz des Radius steigt. Es ist besonders darauf hinzuweisen, daß eine Wärmeexplosion nicht nur durch Überschreitung der „kritischen Temperatur“ oder der „kritischen Masse“ eines Stoffes eingeleitet werden kann, sondern auch durch eine Änderung der Kinetik der Zersetzungsreaktion durch Erniedrigung ihrer Aktivierungsenergie. Hierdurch wird die Reaktions- und Wärmeproduktionsgeschwindigkeit erhöht, so daß auch auf diese Weise das thermische Gleichgewicht gestört wird, obwohl die „kritische Temperatur“ nicht erreicht wurde. Organische Peroxide sind gegen Verunreinigung mit solchen „Zersetzungskatalysatoren“ besonders empfindlich; in der angegebenen Weise wirken u. a. besonders Schwermetallverbindungen und Amine.

Bezüglich des Energieinhaltes der zu den verschiedenen explosiven Reaktionen befähigten Stoffe läßt sich sagen, daß die detonationsfähigen Peroxide den höchsten Energieinhalt aufweisen müssen, worauf die nur deflagrationsfähigen Produkte folgen und die nur noch zur Wärmeexplosion kommenden Peroxide am unteren Ende der Energieskala stehen. Selbstverständlich können bei gegebenen Voraussetzungen an den Energieinhalt die Reaktionen ineinander übergehen. Die Auslösung explosiver Reaktionen kann durch recht verschiedenartige Einflüsse erfolgen; besonders sind Schlag und Reibung, thermische Beanspruchung und der Detonationsstoß zu nennen. Es gibt zahlreiche Hinweise dafür, daß die örtliche Einleitung einer Deflagration oder Detonation, z. B. durch Schlag, auch über einen thermischen Mechanismus verläuft.

3. Drei charakteristische Explosionsunfälle

Da es eine wohlbekannte Tatsache ist, daß für die Verhütung künftiger Unfälle nichts so lehrreich ist wie geschehene Unfälle, sollen im folgenden kurz drei charakteristische Explosionen beschrieben werden, wobei weniger der Schadensumfang als der Verlauf und die eigentlichen Ursachen von Interesse sind, soweit sie bisher geklärt werden konnten.

3.1 Beim Abfüllen eines bereits fertigen etwa 53- bis 55prozentigen Methyläthylketonperoxids mit Dimethylphthalat als Phlegmatisierungsmittel aus einem lose abgedeckten, hochgelegenen Edelstahlbehälter hinunter durch eine Edelstahl-Rohrleitung, die durch eine Betonwand führte, in Transportbehälter, kam es in unmittelbarer Nähe der Abfüllstelle zu einem Brand

eines anderen Stoffes. Bald darauf explodierte der Hochbehälter, in dem sich glücklicherweise nur noch ein Anteil von 200 kg der Gesamtmenge befand. Von dem Hochbehälter wurden nur wenige Teile wiedergefunden; auch die Art der Beschädigung der Betonwand, an der der Behälter befestigt war, läßt einwandfrei den Schluß auf eine Detonation zu, freilich eines weit weniger brisanten Stoffes als eines militärischen oder kommerziellen Sprengstoffes. Besonders interessant ist die Art der Beschädigung der Rohrleitung: sie wurde in mehrere, etwa gleich lange Stücke zerlegt, wobei die Verformung der Trennstellen klar das Bersten des Rohres durch Innendruck beweist. Die Ergebnisse von früher vorgenommenen Prüfungen entsprechender Produkte auf explosive Eigenschaften sowie die örtlichen Verhältnisse im Produktionsgebäude lassen folgenden Ablauf als wahrscheinlich erscheinen: Der Fremdband erhitze schnell die im unteren Teil der Rohrleitung unter starkem Einschluß befindliche Substanz, was zur thermischen Explosion führte, die eine Deflagration initiierte, die durch die Rohrleitung hinauf bis zum Behälter weitergeleitet wurde. Dort ging, durch Vergrößerung des Substanzdurchmessers ermöglicht, die Deflagration in eine Detonation über.

3.2 Während der Produktion einer Charge von mehreren Hundert kg eines anderen, etwa 50prozentigen Methyläthylketonperoxids mit Dimethylphthalat (DMP) aus Wasserstoffperoxid und Methyläthylketon in Gegenwart von Schwefelsäure und DMP in einem emaillierten geschlossenen Doppelmantel-Pfandlerkessel, der mit einer über Dach gezogenen 12''-Entlüftungsröhre versehen war, kam es zu einer folgenschweren Explosion. Da hierbei die Bedienungsmannschaft getötet und die Anlage restlos zerstört wurde, müssen Aussagen über Ursache und Hergang des Unfalles naturgemäß mit einem Unsicherheitsfaktor behaftet bleiben. Aus dem vorherigen Verhalten der Beschäftigten kann gefolgert werden, daß ein Feuer als auslösendes Moment außer Betracht bleiben kann. Zwar hatten die Beschäftigten zuvor irgendeine Unregelmäßigkeit bemerkt, die jedoch solcherart gewesen sein muß, daß sie nicht zur Flucht veranlaßt wurden. Aus zeitlichen Gründen mußte die eigentliche, exotherm verlaufende Umsetzung bereits beendet gewesen sein. Alle Umstände deuten darauf hin, daß es sich hier um eine typische homogene Wärmeexplosion gehandelt hat. Diese Annahme wird gestützt durch die Art der Zerlegung des Kessels. An ein und demselben Bruch-

stück sind zwei völlig verschiedene Bruchstrukturen festzustellen, und zwar ein Dehnungsbruch nach vorhergehendem starkem Fließen des Stahles sowie ein Bruch ohne jede Dehnung des Materials, wie er nur durch eine sehr schnelle starke Beanspruchung des Stahles hervorgerufen worden sein kann. Da beim Unfall die Beanspruchungen in der gleichen Reihenfolge wie hier genannt aufgetreten sein müssen, ergibt sich so zwangsläufig der Schluß auf eine zunächst langsamer verlaufende Zersetzung mit sich schnell steigender Geschwindigkeit. Der Temperatur- und somit der Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf bei einer Wärmeexplosion läßt sich durch eine e-Funktion darstellen, deren letzter Teil bei energiereichen Stoffen sehr steil ist. Die zwei verschiedenen Splitterbilder deuten folglich keineswegs auf einen Wechsel des Reaktionsmechanismus hin. Unklarer ist dagegen die auslösende Ursache der Wärmeexplosion, da eine thermische Beanspruchung nahezu mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann und eine Verunreinigung des Produktes mit einem zersetzungskatalytisch wirksamen Stoff zwar nicht unmöglich, jedoch wenig wahrscheinlich ist. Übrig bleibt somit die Annahme eines verspäteten Auftretens von Reaktionswärme nach Abstellung der Kühlung infolge fehlerhafter Reaktionsführung oder falscher Dosierung der Reaktionspartner.

3.3 Beim Befüllen eines Waage-Doppelbehälters aus Edelstahl mit 70prozentigem Wasserstoffperoxid und Ameisensäure kam es infolge Versagens der füllstandsgesteuerten Abstellautomatik der Förderpumpe zu einem Überlaufen des Wasserstoffperoxids. Im Bereich der Waage entstand ein Brand, der jedoch ohne besondere Schwierigkeiten gelöscht werden konnte. Anschließend wurde der Füllstand des Waagebehälters wieder auf die Sollmenge reduziert. Etwa zwei Stunden später fand eine verheerende Explosion statt. Das Splitterbild der wiedergefundenen Waagebehälterteile sowie das Ausmaß der anderen angerichteten Schäden weisen auf den Eintritt einer Detonation des Inhaltes des Waagebehälters hin. Nach Lage der Dinge ist anzunehmen, daß das Wasserstoffperoxid nicht nur nach außerhalb, sondern auch in den anderen, bereits Ameisensäure enthaltenden Teil des Doppelbehälters übergelauften ist. Somit war die Möglichkeit für die von selbst verlaufende, allmähliche Bildung von Perameisensäure gegeben, einer Verbindung, die als explosiv und als so sehr sensibel bekannt ist, daß der Eintritt der Explosion auch ohne nennenswerte Beanspruchung durchaus glaubhaft ist.

4. Die Explosionssicherheit von Produktionsanlagen

4.1 Anlagen, in denen deflagrations- oder detonationsfähige Produkte auftreten.

Wenn man die Explosionssicherheit einer Produktionsanlage für ein organisches Peroxid beurteilen will, so muß man sich zunächst Klarheit über die möglichen explosiven Eigenschaften nicht nur des Endproduktes, sondern auch jeder intermediär auftretenden Mischung und jedes Zwischenproduktes verschaffen. Es ist unerlässlich, die Fähigkeit jedes Produktes zu einer Detonation oder explosiven Deflagration einerseits oder nur zur Wärmeexplosion andererseits zu kennen, da sich die jeweils zu ergreifenden Schutzmaßnahmen wesentlich unterscheiden.

Liegen deflagrations- oder sogar detonationsfähige Verbindungen oder Mischungen vor, so läßt sich kein absolut sicherer Explosionsschutz erreichen; d. h. der Eintritt einer Explosion läßt sich nicht mit Sicherheit ausschließen, und zwar, weil, wie die Erfahrung zeigt, auch durch Aufmerksamkeit Zündquellen nie mit Sicherheit auszuschalten sind. Hierfür ist der unter 3.1 geschilderte Unfall ein prägnantes Beispiel. Ist eine explosive Deflagration oder Detonation erst einmal eingeleitet worden, so bleibt keine Zeit, in ihren Ablauf unterbrechend einzugreifen. Die verbleibende Möglichkeit ist daher, die Beschäftigten und die Umgebung der Anlage mit hohem baulichen Aufwand vor den Folgen einer Explosion zu schützen, worunter der Einbau der Anlagen in massive Betonbauten, vorzugsweise mit Ausblasewand und/oder Ausblasedach zu verstehen ist. Innerhalb der Bauten sind massive Zwischenwände mit druckfesten Türen vorzusehen, die die Beschäftigten von der Anlage trennen. Diese Konzeption hat sich prinzipiell auch bei dem geschilderten Explosionsunfall bewährt. Von Vorteil ist, daß auch detonationsfähige organische Peroxide nicht die Brisanz von Sprengstoffen erreichen und die Stoffmengen meist geringer sind.

4.2 Anlagen, in denen wärmeexplosionsfähige Produkte auftreten.

Der Explosionsschutz in Anlagen, in welchen ausschließlich Stoffe produziert werden, die nur nach dem thermischen Mechanismus explodieren können, ist dagegen grundsätzlich weitaus erfolgversprechender. Hier nämlich können in zwar nicht allen, jedoch in vielen Fällen die stofflichen und apparativen Bedingungen so gewählt werden, daß zwar nicht eine Zersetzung, jedoch deren Steigerung zur Explosion mit Sicherheit unmöglich wird. (Dies stellt in gewisser Hinsicht

eine Parallele zum primären Explosionsschutz auf dem Gebiet der technischen Gase dar.) Allerdings bedarf es hierfür einer detaillierten Stoffkenntnis, wie sie nur durch eingehende Untersuchungen zu erlangen ist. Ferner ist eine ganze Reihe von einflussreichen Faktoren zu berücksichtigen; die erfahrungsgemäß wichtigsten sollen kurz angeführt werden. Es müssen bekannt sein:

4.2.1 die experimentell leicht zugängliche exotherme Zersetzungstemperatur, das ist die Temperatur, bei der in einem gegebenen System (Stoff im Behälter) mehr Wärme erzeugt als aus ihm abgeführt wird. Dabei ist zu beachten, daß auch ideal adiabatische oder sogar „superadiabatische“ Situationen auftreten können, z. B. wenn eine Substanz in einem Kessel mit Heizmantel auf x °C mit einer Heizflüssigkeit der Temperatur $(x + n)$ °C erwärmt werden soll. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß stets gewisse Substanzanteile die Temperatur der Wandung aufweisen, die höher ist als die durchschnittliche Flüssigkeitstemperatur. Dem entspricht gegebenenfalls auch eine höhere Zersetzungsgeschwindigkeit;

4.2.2 der Einfluß bekannter oder möglicher Verunreinigungen auf die exotherme Zersetzungstemperatur;

4.2.3 der Verlauf einer Selbsterwärmung unter den gewählten apparativen Bedingungen. Es ist zu ermitteln, ob die Zersetzungsreaktion in einem geschlossenen Gefäß einen heftigeren Verlauf nehmen kann als in einem offenen, was fast stets der Fall sein wird. Experimentell ist diese Frage meist nur schwer zu lösen, doch helfen hier einfache Überlegungen weiter. Oft wird erfahrungsgemäß übersehen, daß die einer maximalen („explosiven“) Zerfallsreaktionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe entsprechende Temperatur auch dann erreicht werden kann, wenn die Siedetemperatur des Lösungsmittels erheblich darunterliegt und der Verbrauch von Reaktionswärme durch Verdampfen des Lösungsmittels eigentlich einen „Haltepunkt“ in der thermischen Selbstbeschleunigung des Zerfalls darstellen müßte. Dies ist selbstverständlich dann nicht der Fall, wenn der Behälter geschlossen oder seine Abströmöffnung zu der bei der Siedetemperatur produzierten Gas- und Dampfmenge nicht in einem angemessenen Verhältnis steht (siehe den unter 3.2 geschilderten Unfall);

4.2.4 ob die Höhe des Siedepunktes eines Lösungsmittels, das als „Wärmeexplosions-Bremse“ dienen soll, einer genügend niedrigen, d. h. nicht-explosiven Zerfallsreaktionsgeschwindigkeit des Peroxids bei der Siedetemperatur entspricht und die Menge

des Lösungsmittels ausreicht, daß durch dessen Verdampfung die gesamte Zersetzungswärme abgeführt wird, so daß es nicht zu einer Anreicherung des Peroxids kommt. An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß die als Phlegmatisierungsmittel häufig gebrauchten Phthalsäureester für diesen Zweck ungeeignet sind, da deren Siedetemperaturen viel höher als die „Explosionstemperaturen“ der Peroxide sind. Die Lösungen von gewissen Peroxiden in Phthalaten können, wenn sie konzentriert und damit energiereich genug sind, auch in offenen Behältern thermisch explodieren. Der günstigste Fall liegt dagegen vor, wenn die Zersetzungswärme nicht ausreicht, das Lösungsmittel auf die Siedetemperatur zu erwärmen.

Auch eine noch so sorgfältige Beachtung aller bisher genannten Punkte ist für den Explosionsschutz unzureichend, wenn nicht mit höchster Zuverlässigkeit dafür Sorge getragen wird, daß

4.2.5 bei der Produktion die richtigen Stoffe, in der richtigen Menge, in der richtigen Reihenfolge, bei der richtigen Temperatur mit der richtigen Dosierungsgeschwindigkeit reagieren. Wird konzentrierteres Wasserstoffperoxid oder eine zu hohe Menge verwendet, gelangt man möglicherweise in detonationsfähige Mischungsbereiche. Können Wasserstoffperoxid und Verbrennliches sich unbeabsichtigt und unkontrolliert vermischen, sind die Folgen kaum abzusehen (s. Beispiel 3.3). Dosierungen sollten grundsätzlich nicht direkt aus den Vorratsbehältern, sondern stets über Zwischendosiergefäße erfolgen, die nicht mehr fassen, als von dem jeweiligen Stoff für die Reaktion benötigt wird.

Die moderne Regelungstechnik bietet jedoch ein reichhaltiges Instrumentarium für sinnvolle Verriegelungen an, mit denen sich praktisch alle diese Probleme bewältigen lassen. Wichtig für die Reaktionsführung ist eine genügend schnelle und genaue Temperaturmessung. Aus gegebenem Anlaß ist darauf hinzuweisen, daß es z. B. beim Vorliegen einer unteren wäßrigen und einer oberen organischen, peroxidhaltigen Phase nicht genügt, die Temperatur nur in der wäßrigen Phase messen zu können, nachdem der Rührer abgestellt worden ist (Unfall 3.2).

4.2.6 Schließlich ist die Aufmerksamkeit nochmals auf den Einfluß von Verunreinigungen zu lenken, die durch das Leitungswasser (Eisen), durch unreine Chemikalien, durch vernachlässigtes Reinigen der Reaktionsgefäße, aber auch durch Wiederverwendung von Mutterlauge, in denen sich Schmutz, aber auch Nebenprodukte anreichern können, in die Reaktion gelangen und sie in unerwünschter Weise beeinflussen können.