

Zur Sicherheit von Acetylenflaschen

G. Marcks

Einleitung

Aufgrund seiner Reaktionsfreudigkeit und seiner hohen molaren Bildungswärme stellt Acetylen für viele chemische und technische Prozesse einen besonders geeigneten Reaktionspartner dar. Beim Umgang mit Acetylen ist aber zu beachten, daß es – insbesondere in verdichteter Form – in vieler Hinsicht zu einem Sprengstoff vergleichbare Eigenschaften hat.

Berthelot und Vieille entdeckten, daß durch Lösen des Acetylen im Aceton die Explosionsgefahren herabgesetzt werden können. Der Vorschlag, Acetylenbehälter mit porösen Materialien auszufüllen, kam von Le Chatelier. Im Jahr 1901 war es Janet, der beide Vorschläge kombinierte und damit den Weg für eine sichere Acetylenhandhabung in Druckgasflaschen wies.

Grundsätzlich sind zwei Anforderungen von den porösen Massen in Acetylenflaschen zu erfüllen:

1. Sie sollen verhindern, daß der Behälter durch einen Acetylenzerfall zum Bersten gebracht wird und
2. sie sollen das Lösemittel möglichst gleichmäßig auf das gesamte Behältervolumen verteilen, um das Füllen und Entleeren zu vereinfachen.

Bild 1 zeigt einen Schnitt durch den Kopfteil einer mit einer Calciumsilikathydratmasse versehenen Acetylenflasche. Der von diesen Massen beanspruchte Volumenanteil liegt zwischen nur 7 und 10%. Aus diesem Grunde werden sie auch als hochporöse Masse bezeichnet. Die hochporösen Massen – und solche werden weltweit im wesentlichen nur noch hergestellt – bestehen aus mit Asbestfasern durchzogenen Calciumsilikathydraten. Zur Herstellung wird eine sorgfältig aufbereitete Mischung von Calciumoxid, Siliziumdioxid, Asbest, Wasser und geringen Mengen von Zuschlagsstoffen in die Flaschen gegeben. Die Hydrothermalsynthese der gewünschten Calciumsilikathydrate erfolgt bei Temperaturen zwischen 150 und 400 °C und Drücken bis zu 40 bar. Der Gesamtvorgang von Härtung und Trocknung nimmt ungefähr eine Woche in Anspruch.

In der folgenden Tabelle sind für einen häufig im Gebrauch befindlichen Acetylenflaschentyp – die 40-l-Flasche – die wichtigsten Volumen und Masseangaben zusammengefaßt.

Dipl.-Phys. G. Marcks,
Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM),
Berlin

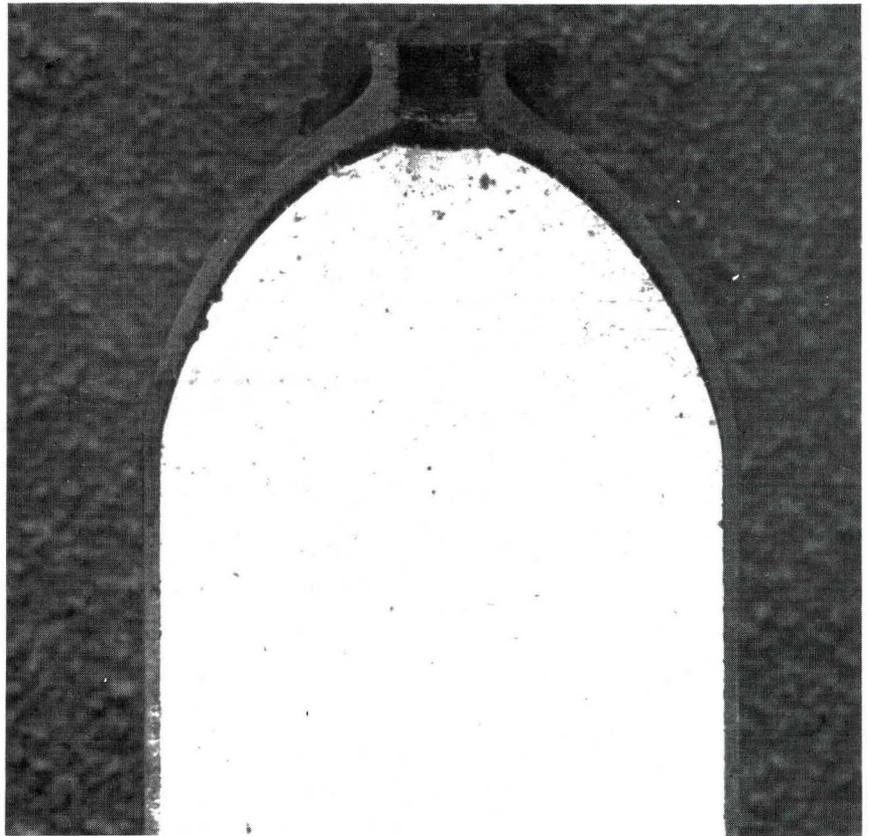


Bild 1. Schnitt durch eine Acetylenflasche mit einer Calciumsilikathydratmasse

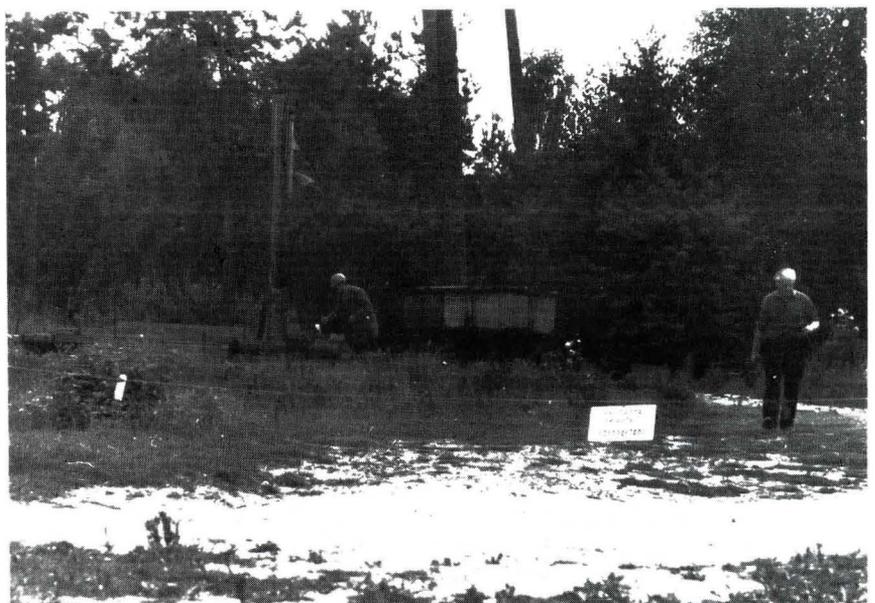


Bild 2. Zündversuch mit Acetylenflasche, BAM-Versuchsgelände

Füllwerte für eine 40-l-Flasche mit hochporöser Masse

	Masse	Volumen
Flaschenmantel	39 kg	40 l (1)
poröse Masse	10 kg	3,6 l (2)
Aceton	12,5 kg	15,7 l (3)
Acetylen	8,0 kg	31,4 l (4)

- (1): vom Flaschenmantel eingeschlossenes Volumen
 (2): Volumen der Masse ohne Porenvolumen
 (3): Volumen bei 15 °C
 (4): Volumen der Lösung bei 15 °C
 Druck \leq 19 bar
 8 kg Acetylen entsprechen 7200 l bei 15 °C und 1013 mbar.

Explosionsgefahren

Hinsichtlich der beim Zerfall freigesetzten Energie entsprechen 8 kg Acetylen ungefähr 16 kg des Sprengstoffes TNT. Um eine Acetylenflasche zum Bersten zu bringen, muß nur ein geringer Anteil der Füllung zum Zerfall gebracht werden.

Die Bilder 2 bis 5 veranschaulichen die Auswirkungen einer Flaschenexplosion.

Bild 2 zeigt auf dem Versuchsgelände der BAM im Grunewald den beschwerten Wagen zur Abdeckung des Versuchsrohres.

Das folgende Bild 3 wurde unmittelbar nach dem Bersten einer Flasche aufgenommen. Acetylenflaschen bersten, wenn der Druck auf 200 bis 300 bar gestiegen ist. Die mit dem Bersten verbundene Druckentlastung läßt den Acetylenzerfall zum Erliegen kommen.

Bild 4 wurde etwa 3 s nach dem Bersten aufgenommen und zeigt die abziehenden Schwaden.

Bild 5: Vermutlich gezündet durch heiße Flaschenteile oder Massenreste erfolgt jetzt noch ein Abbrand von Gas- und Lösemittelresten.

Prüfen von Acetylenflaschen

Anfänglich konnten Acetylenflaschen ohne staatliche Prüfung in den Verkehr gebracht werden. Schwere Unfälle beim Umgang mit den Acetylenflaschen veranlaßten die zuständigen Behörden und die Dissousgasindustrie gemeinsam und in internationaler Zusammenarbeit, nach geeigneten Prüfkriterien für poröse Massen zu suchen. Nach den in der BAM vorliegenden Unterlagen begann man in der Zeit um 1920 in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt (CTR) mit systematischen Untersuchungen zur Sicherheit von Acetylenflaschen.

So einfach das Prüfziel auch zu formulieren war: „Die Acetylenflaschen sollen den betriebsmäßig zu erwartenden



Bild 3. Nach dem Bersten einer Acetylenflasche

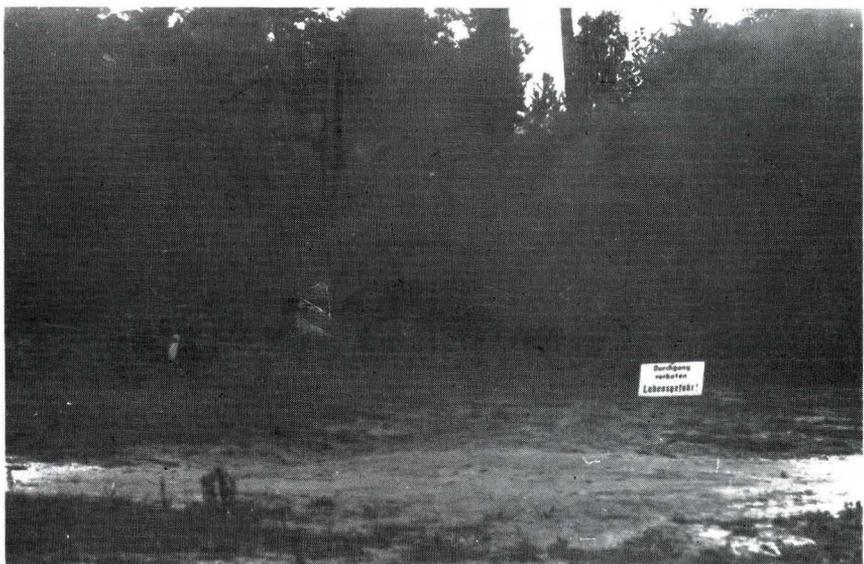


Bild 4. Etwa 3 s nach dem Bersten der Versuchsflasche



Bild 5. Abbrand von Gas- und Lösemittelresten

mechanischen, chemischen und thermischen Beanspruchungen sicher widerstehen können", so unklar war anfänglich, durch welche Prüfungen der entsprechende Nachweis erbracht werden könnte.

Ohne hier auf Einzelfragen der Entwicklung und des Prüfschemas einzugehen, kann gesagt werden, daß es im Verlauf von ungefähr 45 Jahren gelang, ein Prüfverfahren zu entwickeln, das voll befriedigende Ergebnisse bringt. Von seiten der CTR und BAM ist die Ausarbeitung des Prüfschemas mit den Namen Rimarski, Korschak und Möller verbunden.

Herstellen von porösen Massen

Auf die porösen Massen wird das Verfahren der Bauartzulassung angewandt. Dies bedeutet, daß die Prüfungen nur an wenigen Prototypen ausgeführt werden. Wesentlich für die Sicherheit der Acetylenflaschen ist eine gleichmäßige Produktion der porösen Massen. Sichergestellt werden soll dies durch die Anwendung gleicher Herstellungsverfahren auf „gleiche“ Ausgangsstoffe. Die Gleichheit des Herstellungsverfahrens kann im allgemeinen problemlos gewährleistet werden. Schwierigkeiten bereitet eine Kontrolle der Ausgangskomponenten. Bild 6

zeigt charakteristische Ausschnitte aus vier Röntgenbeugungsdiagrammen einer unter verfahrenstechnisch gleichen Bedingungen hergestellten porösen Masse. Als Abszisse ist der doppelte Beugungswinkel und als Ordinate die relative Intensität aufgetragen. Bei der Herstellung der porösen Masse kamen zwei verschiedene Kalk- und Sandsorten zum Einsatz. In der für die Diagramme gewählten Anordnung kennzeichnen die Reihen die Kalk- und die Spalten die Sandsorte.

Wie den Diagrammen unmittelbar zu entnehmen ist, bewirkt jeder Wechsel von Kalk- oder Sandsorte mehr oder minder starke Veränderungen in den Röntgenbeugungsdiagrammen. Diesen entsprechenden Änderungen in der kristallinen Struktur der Masse, durch die deren sichernde Eigenschaften entscheidend beeinflußt werden. Hier ausgeführte Fall- und Zündversuche haben beispielsweise gezeigt, daß die Masse gefertigt aus den Komponenten CI SI und CII SI (im Bild links) keine sicherheitstechnischen Mängel aufweisen. CI SII (im Bild oben rechts) führt zu einer porösen Masse, die einen Acetylenzerfall erst bei geringerer Füllung aufzuhalten vermag. Die Kombination CII SII (im Bild unten rechts) führt zu einer porösen Masse mit zu geringer mechanischer Festigkeit.

Das Beispiel zeigt, wie die Sicherheit der Acetylenflaschen durch die Wahl der Rohstoffe beeinflußt werden kann. Beim Herstellen von porösen Massen stellt die Qualitätskontrolle für die Rohstoffe daher das wesentliche Produktionsproblem dar.

Füllen von Acetylenflaschen

Erschwert wird das Füllen der Acetylenflaschen durch die große Lösungswärme des Acetylen. Für die im Einsatz befindlichen Lösemittel liegt sie bei 14 kJ/mol. Dies bedeutet z. B., daß beim Füllen einer 40-l-Flasche etwa 1 kWh als Lösungswärme abzuführen ist. Die geringe Wärmeleitfähigkeit des Systems von poröser Masse und Acetylenlösung setzt damit der Füllgeschwindigkeit sowie der Baugröße von Acetylenbehältern Grenzen. Das Füllen der Flaschen dauert derzeit ungefähr acht Stunden. Die größten in der Bundesrepublik im Einsatz befindlichen Acetylenflaschen haben ein Volumen von 60 l.

Durch Verstärken der Außenkühlung kann die Füllgeschwindigkeit beträchtlich gesteigert werden. Beim sogenannten Schnellfüllen – Füllzeit ca. 1 Stunde – werden die Flaschen mit einer Sole von etwa – 10°C von außen gekühlt.

In sicherheitstechnischer Hinsicht ist von Interesse, daß in den Flaschen während des Füllens keine gleichmäßige Acetylenverteilung vorliegt. Das Flascheninnere wird – da die Wärmeabgabe nur über die Flaschenoberfläche erfolgen kann – stärker erwärmt. Das Acetylen löst sich daher bevorzugt in den kühleren Randzonen. Diese Randzonen können aber gerade von einem Acetylenzerfall erfaßt werden. In der BAM ausgeführte Zündversuche haben nun gezeigt, daß durch Umverteilen der Acetylenfüllung innerhalb der Flasche die sichernde Wirkung der porösen Massen aufgehoben werden kann. Acetylenflaschen können daher nicht als ein in sich geschlossenes System betrachtet werden. Während des Schnellfüllens sind die Flaschen mit Sicherheit nicht immer in der Lage, einen Acetylenzerfall aufzuhalten.

Gemeinsames Füllen von Acetylenflaschen

Wie bereits gesagt, sind der Baugröße von Acetylenflaschen aufgrund der großen Lösungswärme des Acetylen und des geringen Wärmeleitvermögens der porösen Massen enge Grenzen gesetzt.

Durch hochdruckseitigen Zusammenschluß von Einzelflaschen zu Bündeln oder anderen Transporteinheiten können dem Gasverbrauch angepaßte Gebinde zusammengestellt werden. Bild 7 zeigt Acetylen-Trailer zur Versorgung von Großabnehmern, auf denen jeweils 256 50-l-Flaschen zusammen-

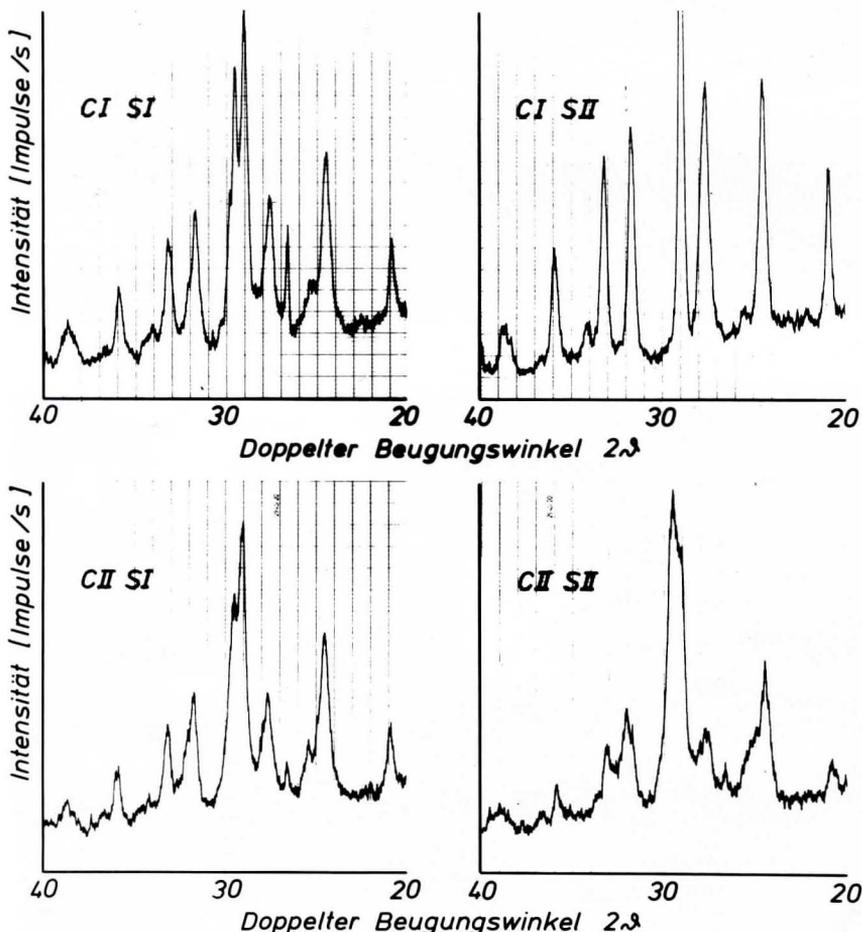


Bild 6. Röntgenbeugungsdiagramm einer porösen Masse, hergestellt aus den Kombinationen zweier Kalk- (C) und Sandsorten (S)

geschlossen sind. Die Acetylenfüllmenge liegt bei 2,5 Tonnen. Um die manuelle Arbeit beim Umgang mit diesen Gebinden herabzusetzen, werden diese auch gemeinsam gefüllt und Lösemittel nur in Intervallen nachgegeben.

Für die gemeinsam zu füllenden Acetylenflaschen sind also Füllbedingungen zu suchen, die betriebsmäßig eine Lösemitteltoleranz zulassen. Das Auffinden von sicheren Füllwerten wird erleichtert, berücksichtigt man die allgemeinen Versuchserfahrungen.

Die Sicherheit einer Acetylenflasche wird erhöht, insbesondere also nicht herabgesetzt, wenn

1. die gleiche Menge an gelöstem Acetylen auf ein größeres Volumen an poröser Masse verteilt wird,
2. bei konstantem Volumen der Lösung Acetylen durch Lösemittel ersetzt wird und
3. Acetylen entnommen wird.

Wie man das Gebiet sicherer Füllwerte abgrenzen kann, sei mit Hilfe des folgenden Bildes 8 erläutert. Die Sicherheit für die Füllkombination m_{AO} und m_{LO} sei durch Versuche nachgewiesen. Alle auf der Geraden $m_A = m_{AO}/m_{LO} \cdot m_L$ unterhalb des Punktes m_{AO} , m_{LO} liegenden Punkte sind damit, weil weniger Lösung auf ein gleiches Volumen an poröser Masse verteilt wird, sicher.

Das Volumen der hier interessierenden Acetylenlösungen ist nach von Höle- mann und Hasselmann ausgeführten Untersuchungen mit hinreichender Genauigkeit als lineare Funktion der Acetylen- und Lösemittelmasse darstellbar (im Bild oben rechts)

$$V = k_1 \cdot m_A + k_2 \cdot m_L$$

Die Koeffizienten k_1 und k_2 sind hier nur vom Lösemittel und der Temperatur abhängig.

Die Geradengleichung

$$m_A = -\frac{k_2}{k_1} \cdot m_L + m_{AO} + \frac{k_2}{k_1} \cdot m_{LO}$$

erhält man, indem man das Volumen der Lösung durch Einsetzen von m_{AO} und m_{LO} bestimmt und diesen Festwert in obige Volumengleichung einsetzt. Auf dieser Geraden liegen damit alle Füllkombinationen gleichen Lösungsvolumens.

Alle unterhalb von m_{AO} und m_{LO} auf der Geraden liegenden Füllwerte sind damit auch sicher, weil sie aus einer geprüften Füllkombination durch Herabsetzen des Acetylenanteils hervorgehen. Berücksichtigt man ferner, daß die Flaschen durch die Entnahme von Acetylen sicherer werden, so sind damit alle im schraffierten Bereich liegenden Füllkombina-



Bild 7. Acetylen-Trailer*)

*) Photo mit freundlicher Genehmigung Linde AG Werksgruppe Technische Gase

tionen sicherheitstechnisch unbedenklich.

Setzt man für die gemeinsam zu füllenden Flaschen den Acetylenfüllwert m_{AB} fest, so könnte prinzipiell die Lösemittelfüllung im Schnittbereich zwischen den Geraden variiert werden. Im Hinblick auf die zu erwartenden Abweichungen der Füllmengen von den Mittelwerten ist eine Beschränkung auf ein kleineres Δm_{LB} geboten. Zur Festlegung der Sicherheitsabstände wurden gemeinsam mit interessierten Betreibern in Acetylenwerken Füllversuche mit Bündeln und anderen Transporteinheiten durchgeführt.

Allgemein kann gesagt werden, daß die zulässige Acetylenfüllung für die gemeinsam zu füllenden Flaschen um etwa 10% herabgesetzt ist. Die Lösemitteltoleranz bei den 40-l-Flaschen beträgt 1,5kg. Wird als Lösemittel Aceton verwendet, können

die Flaschen bis zu 10mal gemeinsam gefüllt werden. Mit Dimethylformamid – kurz DMF genannt – als Lösemittel versehene Acetylenflaschen können bis zu 100mal gemeinsam gefüllt werden. Nach Erreichen dieser Zahlen sind die Bündel zu zerlegen und die Flaschen einzeln auf den vorgeschriebenen Lösemittelsollwert einzustellen.

Acetylenflaschen im Feuer

Hinsichtlich der allgemein an Acetylenflaschen zu stellenden Anforderungen besteht weltweit weitgehende Übereinstimmung. Eine Frage der nationalen Sicherheitsphilosophie ist jedoch, ob Druckgasbehälter gegen durch äußere Feuereinwirkung bedingte gefährliche Druckerhöhungen geschützt werden sollen.

Dieses Schutzziel kann beispielsweise durch den Einsatz von Schmelzsicherungen erreicht werden.

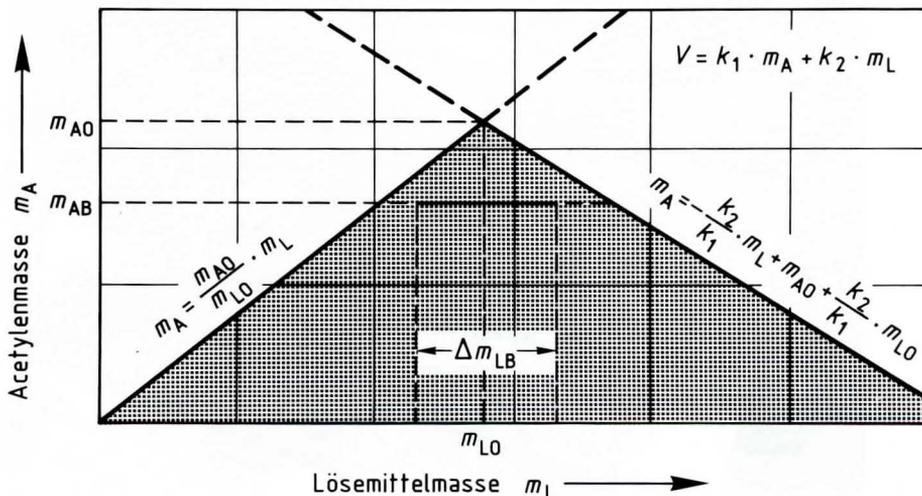


Bild 8. Gebiet sicherer Füllwerte (nach Ermittlung von m_{AO} , m_{LO})



Bild 9. Bonfire-Test

Beim Bonfire-Test Bild 9 werden die Acetylenflaschen unter definierten Bedingungen einem Kerosin-Holz-Feuer ausgesetzt. Das Bild zeigt den die Flasche umgebenden Holzstapel vor dem Versuch. Bei der Versuchsdurchführung nach australischer Norm ist das Feuer nach 10 Minuten Brenndauer oder nach dem Ansprechen der Schmelzsicherung von der Flasche zu entfernen.

Bild 10 zeigt den Versuchsaufbau etwa 10 Minuten nach dem Ansprechen der Schmelzsicherung. Die Reste des noch brennenden herausgezogenen Holzstapels sind rechts im Bild erkennbar.

Durch den Einbau von Schmelzsicherungen läßt sich verhindern, daß dem Feuer ausgesetzte Acetylenflaschen zum Bersten gebracht werden. Abzuwägen ist

jedoch, ob diese Maßnahme wirklich zu einer Erhöhung der Sicherheit im Umgang mit Acetylenflaschen führt. Die Schmelzsicherung stellt eine gewollte Schwachstelle dar. Im Hinblick auf den Einsatz in großen Stückzahlen und die teilweise rauen Betriebsbedingungen muß daher ein Versagen von Schmelzsicherungen einkalkuliert werden.

Wie die Versuche zeigten, ist mit einem Ansprechen der Schmelzsicherungen zu einem Zeitpunkt zu rechnen, an dem noch keine unmittelbare Explosionsgefahr für die Flasche besteht. Hierdurch wird die Zeit für die Einleitung und Durchführung erfolgreicher Löschmaßnahmen erheblich eingeschränkt. Voraussetzung für das Ansprechen der Schmelzsicherungen ist deren direkte Erwärmung.

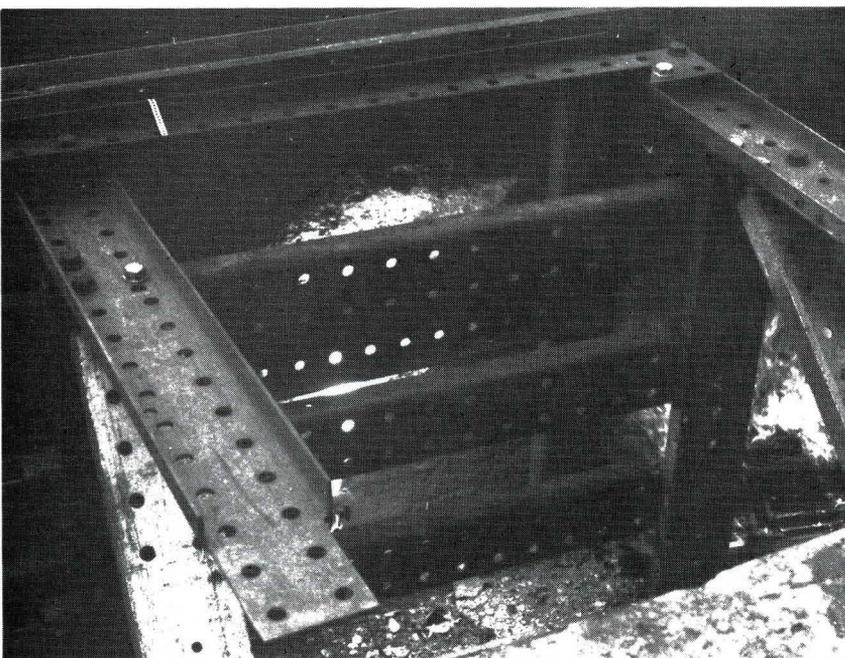


Bild 10. Bonfire-Test

Durch einseitige Feuereinwirkung können auch die mit Schmelzsicherungen versehenen Acetylenflaschen zum Bersten gebracht werden. Insbesondere in Flaschenlagern muß mit stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Flaschen und mit mehr Flaschenexplosionen gerechnet werden.

Die für oder gegen den Einsatz von Schmelzsicherungen in Acetylenflaschen sprechenden Argumente sind hiermit sicher noch nicht vollständig erfaßt. Aufgrund des Dargestellten und der langjährigen Unfallerfahrung meinen wir, daß durch Schmelzsicherungen die Gesamtsicherheit der Acetylenflaschen nicht erhöht werden kann.

Unfallgeschehen

Seit mehr als 15 Jahren ist uns kein Fall mehr bekanntgeworden, bei dem eine im Bereich der Bundesrepublik Deutschland im Betrieb befindliche Acetylenflasche nach einem Flammenrückschlag oder nach einer lokalen Erhitzung geborsten ist. Im Hinblick auf die große Zahl der im Verkehr befindlichen Acetylenflaschen können damit die auf der Zerfallsfähigkeit des Acetylen beruhenden Explosionsgefahren als beherrscht angesehen werden.

Auf drei wesentliche Gründe für das Erreichen und Halten dieses Sicherheitsniveaus sei hingewiesen:

1. Die Bemühungen der Dissousgasindustrie, die Acetylenflaschen richtig zu warten, zu füllen und leichtsinniger Handhabung entgegenzuwirken.
2. Die gemeinsame Ausarbeitung eines auf die speziellen Gefahren beim Umgang mit Acetylen ausgerichteten technischen Regelwerkes.
3. Regelmäßige Nachprüfung der im Verkehr befindlichen Acetylenflaschen.

Auf Grund der in der BAM auszuführenden Nachprüfungen mußten im Verlaufe der letzten 15 Jahre vier poröse Massen entweder aus dem Verkehr gezogen oder wesentlich geändert werden.

Betroffen von solch einschneidenden Maßnahmen waren fast 10% der im Einsatz befindlichen porösen Massen.

Es mag nun überraschen, daß die Acetylenflaschen nach den in der Industrie geführten Unfallstatistiken ein recht unfallträchtiges Arbeitsmittel darstellen. Diese Unfälle sind jedoch nicht durch die explosiven Eigenschaften des Acetylen bedingt. Sie beruhen „nur“ auf der schlechten Handhabbarkeit und dem hohen Gewicht der Acetylenflaschen. Wie häufig zu beobachten, werden die Alltagsgefahren im Vergleich zu spektakulären Explosions-, Vergiftungs- oder Strahlengefahren stark unterschätzt.