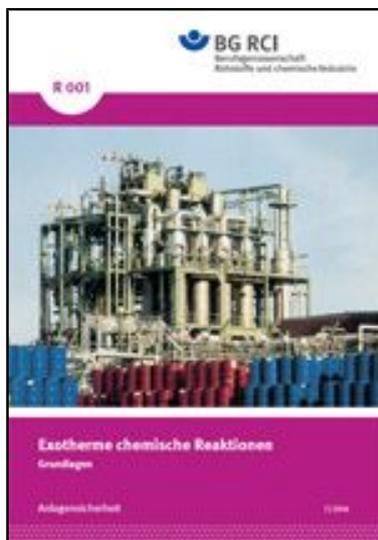


Anlagensicherheit

Exotherme chemische Reaktionen Grundlagen



R 001
DGUV Information 213-063
Stand: Juli 2014

Inhaltsverzeichnis dieses Ausdrucks

Titel	3
1 Anwendungsbereich	3
2 Problemstellung	3
3 Begriffsbestimmungen	9
4 Ermitteln und Bewerten von Gefahrenquellen	12
4.1 Allgemeines	12
4.2 Iterative Untersuchungsstrategie	13
4.3 Stabilität von Stoffen und Reaktionsgemischen	16
4.4 Exothermie der gewünschten Reaktion	18
4.5 Beurteilung von Störungen	20
4.6 Endotherme Reaktionen	20
4.7 Gasbildende Reaktionen	20
5 Gefährdungsmöglichkeiten	23
5.1 Allgemeines	23
5.2 Stoffe und Reaktionsgemische	24
5.2.1 Thermisch instabile Stoffe	24
5.2.2 Exotherme Reaktionen	25
5.3 Verfahrensbedingte Störungen	26
5.3.1 Erhöhung der Wärmeproduktionsrate	27
5.3.2 Akkumulation des Reaktionspotentials	27
5.4 Anlagenbedingte Störungen	27
5.4.1 Verminderung der Kühlleistung	27
5.4.2 Erhöhung der Temperatur	28
Anhang 1: - Mögliche Ursachen für Abweichungen	28
Anhang 2: Literaturverzeichnis	33
Bildnachweis	36
Sonstiges	36

Das vorliegende Merkblatt konzentriert sich auf wesentliche Punkte einzelner Vorschriften und Regeln. Es nennt deswegen nicht alle im Einzelfall erforderlichen Maßnahmen. Seit Erscheinen des Merkblatts können sich darüber hinaus der Stand der Technik und die Rechtsgrundlagen geändert haben.

Das Merkblatt wurde sorgfältig erstellt. Dies befreit nicht von der Pflicht und Verantwortung, die Angaben auf Vollständigkeit, Aktualität und Richtigkeit selbst zu überprüfen.

Das Arbeitsschutzgesetz spricht vom Arbeitgeber, das Sozialgesetzbuch VII und die Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaften vom Unternehmer. Beide Begriffe sind nicht völlig identisch, weil Unternehmer/innen nicht notwendigerweise Beschäftigte haben. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Thematik ergeben sich daraus keine relevanten Unterschiede, sodass „die Unternehmerin/der Unternehmer“ verwendet wird.

1 Anwendungsbereich

In den Betrieben der chemischen Industrie werden zur Herstellung von Produkten Stoffumwandlungen durchgeführt, die zu einem großen Teil unter Freisetzung von Reaktionswärme, in einigen Fällen auch unter Freisetzung gasförmiger Reaktionsprodukte ablaufen.

Darüber hinaus werden teilweise Stoffe und Stoffgemische verwendet oder aufgearbeitet, die sich bei thermischer Belastung (z. B. beim Destillieren oder Trocknen) unter Freisetzung von Wärme und/oder gasförmigen Produkten zersetzen.

Ziel dieses Merkblattes und der gesamten Merkblattreihe ist es,

- auf mögliche Gefahren durch exotherme Reaktionen hinzuweisen, die im Normalbetrieb oder bei Abweichungen hiervon auftreten können und
- geeignete Maßnahmen zum Schutz von Beschäftigten, Nachbarschaft, Umwelt und Sachgütern vor diesen Gefahren aufzuzeigen.

Die Merkblattreihe richtet sich an Betreiber und Planer chemischer Anlagen sowie an den Personenkreis, der mit der sicherheitstechnischen Überwachung von Chemieanlagen beauftragt ist.

In erster Linie soll sie unterstützen bei der

- Bewertung des Normalbetriebs und möglicher Auswirkungen bei Abweichungen,
- Ermittlung von Gefahren und ihrer Ursachen,
- Festlegung der erforderlichen Maßnahmen und Verhaltensregeln,
- Ausarbeitung von Betriebsvorschriften und Betriebsanweisungen,
- Durchführung von Unterweisungen und Aus- und Weiterbildungsmaßnahmen.

2 Problemstellung

Bei den meisten chemischen Umsetzungen wird im Normalbetrieb oder bei Abweichungen hiervon Energie in Form von (Reaktions-)Wärme freigesetzt. Wird diese Wärme nicht kontrolliert abgeführt, führt die steigende Temperatur des Reaktionsgemisches zu einer exponentiellen Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei einer hohen Konzentration von Reaktanden besteht dann die Gefahr, dass bei der immer schneller ablaufenden

Reaktion die Auslegungsgrenzen von Anlageteilen durch Temperatur- und Druckanstieg überschritten werden und es zu einer unkontrollierten Freisetzung der Inhaltsstoffe, ggf. sogar zum Bersten des Apparates kommt.

Dieser Vorgang wird als durchgehende Reaktion, Runaway Reaction oder thermische Explosion bezeichnet. Die theoretischen Grundlagen werden im Kapitel „Thermische Explosion, Runaway Reaction, durchgehende Reaktion“ erläutert.

Bei einer ausgeglichenen Wärmebilanz fließt die bei einer Reaktion freigesetzte Wärmemenge als Wärmestrom über die Behälterwandung zur Umgebung (z. B. der Doppelmantel eines Reaktors) ab. Die abgeführte Wärmemenge bzw. der Wärmestrom hängen ab

- von den thermodynamischen und kinetischen Größen der Reaktionsmasse (z. B. Reaktionswärme, Reaktionsgeschwindigkeit, Wärmekapazität),
- von anlagenspezifischen Parametern (z. B. Wärmedurchgangskoeffizienten, Größe der effektiven Wärmeaustauschfläche, Wärmekapazität der Behälterwandung) sowie
- von der Rezeptur, der Größe des Reaktionsansatzes und der Reaktionsführung (z. B. Dosiergeschwindigkeit, Konzentration und Menge der Komponenten des Reaktionsgemisches sowie Art, Menge und Temperatur des Kühlmittels).

Während die thermodynamischen und kinetischen Daten der Reaktionsmasse (sowie im Falle von Verfahrensübernahmen in bestehende Anlagen auch die anlagenspezifischen Parameter) durch den gewünschten Prozess vorgegeben sind, sind die Prozessbedingungen hinsichtlich Sicherheit und Wirtschaftlichkeit im Rahmen der Verfahrensentwicklung zu optimieren. Dabei ist beim scale-up von Verfahren zu berücksichtigen, dass die Wärmeproduktionsrate und die Wärmeabfuhrleistung bei Maßstabvergrößerungen nicht in gleichem Maße ansteigen (Abbildung 1).

Abbildung 1: Thermische Daten beim scale-up – ein Beispiel

Reaktorgröße	1 l	1 m ³	6,4 m ³
Kühlfläche	0,046 m ²	4,4 m ²	15 m ²
Spezifische Kühlfläche	46 m ² m ⁻³	4,4 m ² m ⁻³	2,3 m ² m ⁻³
Wärmeverlustkoeffizient	1,1 W kg ⁻¹ K ⁻¹	0,1 W kg ⁻¹ K ⁻¹	0,02 W kg ⁻¹ K ⁻¹
Spezifischer Wärmeverlust	60 W kg ⁻¹	6 W kg ⁻¹	1,2 W kg ⁻¹
Spezifische Kühlleistung	15 kW m ⁻²	15 kW m ⁻²	15 kW m ⁻²
Kühlleistung	0,69 kW	66 kW	225 kW
Wärmeproduktionsrate bei 3 Stunden Dosierzeit	0,03 kW Heizen erforderlich	33 kW Kühlung ausreichend	221 kW Kühlung ausreichend
Wärmeproduktionsrate bei 100 Minuten Dosierzeit	0,06 kW keine Kühlung	60 kW Kühlung ausreichend	384 kW Kühlung unzureichend

Bei der Übertragung einer dosierkontrollierten Reaktion vom Labor bis in den Betriebsmaßstab können sich die Wärmeverhältnisse für die Reaktorauslegung grundlegend ändern. Im Beispiel beträgt die

Reaktionstemperatur 80 °C, die Brutto-Reaktionswärme 360 kJ kg⁻¹. Vereinfachend wird angenommen, dass die Reaktionsmasse das Reaktor-Nennvolumen einnimmt und die Dichte 1 g cm⁻³ hat. Die Rührkesselreaktoren haben eine Mantelkühlung (Wärmedurchgangszahl 500 W m⁻² K⁻¹) und ein Höhe/Durchmesser-Verhältnis von 1. Die wirksame Temperaturdifferenz für die Kühlung beträgt 30 °C.

Ist der Reaktionsbehälter wärmetechnisch isoliert oder ist die Geschwindigkeit der Umsetzung so hoch, dass die freiwerdende Reaktionswärme nicht schnell genug abgeführt werden kann, so bleibt die Wärme im System erhalten.

In erster Näherung verdoppelt bis verdreifacht sich dabei die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion bei einer Temperaturerhöhung um 10 K (Regel nach Van 't Hoff). Diese Regel gilt jeweils für eine chemische Reaktion. Setzen bei höheren Temperaturen Folgereaktionen ein, kann sich eine noch größere Steigerung der Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit ergeben.

Die durchgehende Reaktion verläuft typischerweise in ihrer Anfangsphase langsam, sodass bei frühzeitiger Erkennung Zeit für Gegenmaßnahmen zur Verfügung bleiben kann. In der Endphase läuft eine stark exotherme Reaktion derartig beschleunigt ab, dass praktisch ihr gesamtes Energiepotential in kürzester Zeit freigesetzt wird und ein regulierender Eingriff ausgeschlossen ist.

Die Auswirkungen einer durchgehenden Reaktion sind im Wesentlichen Folge einer Druckerhöhung, die bedingt ist durch

- die Erhöhung des Dampfdruckes des Reaktionsgemisches infolge des Temperaturanstieges,
- die Entwicklung nicht kondensierbarer Zersetzungsgase,
- die Wärmeausdehnung der flüssigen Phase.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die exponentielle Steigerung der Zersetzungsgeschwindigkeit zu hohen Druckerhöhungsgeschwindigkeiten führen kann. In der Regel ist daher eine Absicherung über Druckentlastungseinrichtungen nur bei energiearmen Reaktionen möglich. Bei der Auslegung der Druckentlastungseinrichtungen ist darüber hinaus zu berücksichtigen, dass die Zersetzung unter Umständen mit einer Gasentwicklung verbunden ist. Dies kann zum Aufschäumen des Reaktionsansatzes führen. In diesem Fall kommt es zu einer Zwei-Phasen-Strömung, die die Druckentlastung behindert. Die Folge könnte ein unzulässiger Überdruck im Reaktor sein. Druckentlastungseinrichtungen für unkontrollierte Reaktionsverläufe sind daher sorgfältig auszulegen. Im Zweifelsfall sind alternative Schutzkonzepte zu entwickeln, die einen unzulässigen Druckaufbau verhindern.

Die mit dem Durchgehen einer chemischen Reaktion verbundenen Gefahren werden im Wesentlichen von der entstehenden und freigesetzten Energiemenge sowie von der Art und Menge der Einsatzstoffe und gebildeten Produkte bestimmt. Für ein sicherheits- und umweltgerechtes Verfahrenskonzept müssen die mit einem Verfahren verbundenen Gefahren zunächst identifiziert und bewertet werden. Anhand der Bewertung folgt, in welchem Maße durch Gestaltung des Verfahrens, technische Einrichtungen und Vorkehrungen, Organisation des Betriebes, persönliche Schutzausrüstungen, Betriebsanweisungen und intensive Unterweisung der Beschäftigten Maßnahmen zur Verhütung von Unfällen durch diese Gefahren getroffen werden müssen.

Thermische Explosion, Runaway Reaction, durchgehende Reaktion: Theoretische Grundlagen

Voraussetzung für eine durchgehende Reaktion ist immer eine im Vergleich zur Wärmeproduktion ungenügende Wärmeabfuhr. Es empfiehlt sich deshalb, diese beiden Größen der Wärmebilanz des Reaktors näher anzusehen.

Die **Wärmeproduktionsgeschwindigkeit** oder Reaktionsleistung ($dQ_R dt^{-1}$) ist proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit, zum Volumen des Reaktionsgemisches und zur molaren Reaktionswärme:

$$dQ_R dt^{-1} = r \cdot V \cdot (-\Delta H_R)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r ist eine **exponentielle Funktion** der Temperatur und folgt dem Gesetz von Arrhenius:

$$r = k \cdot \exp(-E/RT) \cdot C_{A0}^n \cdot (1 - X)^n$$

$dQ_R dt^{-1}$	Wärmeproduktionsgeschwindigkeit	[J s ⁻¹ = W]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol m ⁻³ s ⁻¹]
V	Volumen des Reaktionsgemisches	[m ³]
ΔH_R	molare Reaktionswärme	[J mol ⁻¹]
k	Häufigkeitsfaktor	[Einheit abhängig von n]
E	Aktivierungsenergie	[J mol ⁻¹]
R	Allgemeine Gaskonstante	[8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹]
T	Temperatur des Reaktionsgemisches	[K]
C_{A0}	Anfangskonzentration	[mol m ⁻³]
n	Reaktionsordnung	[Zahlenwert ≥ 0]
X	Umsatz	[Zahlenwert ≤ 1]

Im Gegensatz dazu ist die **Wärmeabfuhrleistung** ($dQ_K dt^{-1}$) proportional zur Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsgemisch und Kühlsystem, zur Wärmeaustauschfläche und zum Wärmeaustauschkoeffizienten. Somit ist die Kühlleistung eine **lineare Funktion** der Temperatur:

$$dQ_K dt^{-1} = U \cdot A \cdot (T - T_C)$$

$dQ_K dt^{-1}$	zeitliche Wärmeabfuhr (Leistung des Kühlsystems)	[W]
U	Gesamt-Wärmedurchgangskoeffizient des Reaktors	[W m ⁻² K ⁻¹]
A	Wärmeaustauschfläche	[m ²]
T	Temperatur des Reaktionsgemisches	[K]
T_C	Temperatur des Kühlsystems	[K]

Da die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit exponentiell mit der Temperatur steigt, die Wärmeabfuhrleistung dagegen linear, ergeben sich für beide Parameter unterschiedliche Kurvenverläufe als Funktion der Temperatur.

Die Wärmebilanz ist im Gleichgewicht, wenn Reaktionsleistung und Wärmeabfuhrleistung gleich groß sind. An Hand des Semenov-Diagramms (Abbildung 3) lässt sich leicht zeigen, wie ein Ungleichgewicht der Wärmebilanz

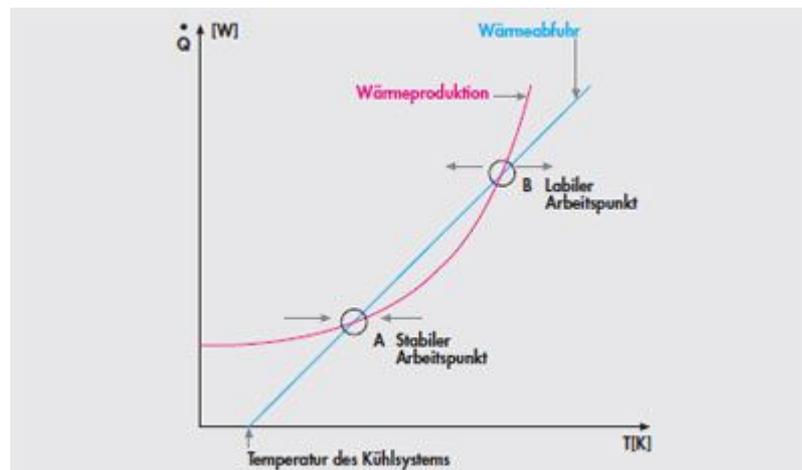
zu einer durchgehenden Reaktion führen kann. Die Wärmeproduktion einer chemischen Reaktion und die Wärmeabfuhrleistung eines Behälters sind hier schematisch gegen die Temperatur aufgetragen. Beide Kurven schneiden sich an zwei Punkten. Das Regelverhalten am unteren Schnittpunkt (A) ist unkritisch. Bei einer Abweichung von der Solltemperatur zu höheren Temperaturen wächst die Kühlleistung des Systems stärker als die Reaktionsleistung, und das System kehrt zum Schnittpunkt zurück.

Der obere Schnittpunkt (B) dagegen ist instabil; bei einem Temperaturanstieg überwiegt die Wärmeproduktion, die Temperatur steigt unaufhaltsam weiter an, und es kommt zu einer Wärmeexplosion.

Abbildung 2: Durchgehende Reaktion mit zerstörender Wirkung



Abbildung 3: Semenov-Diagramm



Erhöht sich die Temperatur des Kühlsystems, so verschiebt sich die Gerade, die der Kühlleistung entspricht, parallel nach rechts. Die beiden Schnittpunkte nähern sich einander, bis die Gerade zur Tangente wird. Die Temperatur, bei welcher dies der Fall ist, nennt man die kritische Temperatur des Kühlsystems. Steigt die Reaktionsleistung an diesem Punkt nur minimal an oder wird die Kühlleistung geringfügig schwächer, so ist die Reaktion nicht mehr beherrschbar und „geht durch“ (Abbildung 4).

Abbildung 4: Temperaturerhöhung im Kühlsystem

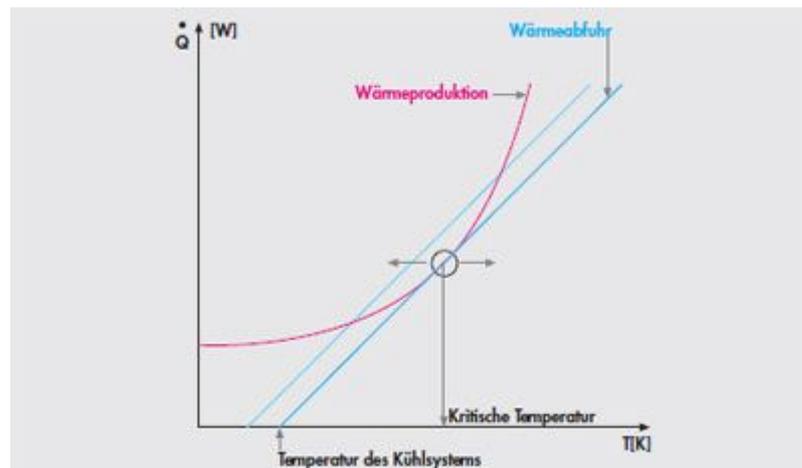
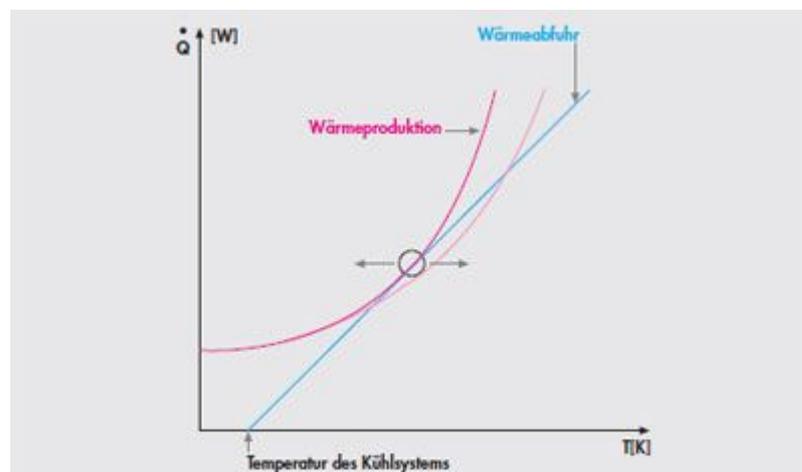


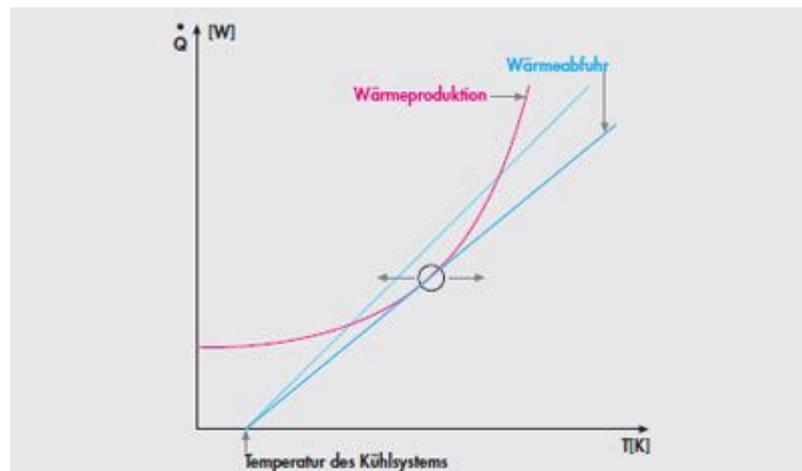
Abbildung 5: Steigende Reaktionsleistung



Bei steigender Reaktionsleistung nimmt die Wärmeproduktion zu: Die Exponentialkurve wird stärker gekrümmt und die beiden Schnittpunkte rutschen näher zusammen, bis ggf. die kritische Temperatur des Kühlsystems erreicht wird (Abbildung 5).

Ein weiteres gefährliches Szenario ergibt sich, wenn der Wärmeübergang schlechter wird: In diesem Fall wird die Gerade der Kühlleistung flacher, sodass auch bei gleichbleibender Reaktionsleistung ggf. eine Wärmeexplosion folgt (Abbildung 6).

Abbildung 6: Verschlechterter Wärmeübergang



3 Begriffsbestimmungen

Adiabatische Induktionszeit

Die adiabatische Induktionszeit (t_{ad}) ist hier die Zeitspanne, innerhalb der ein verfahrenstechnisches Reaktionssystem ohne Wärme- und Stoffaustausch mit der Umgebung das Maximum der Temperaturanstiegsgeschwindigkeit erreicht (z. B. durch den völligen Ausfall der Kühlung in einem geschlossenen Reaktor).

Die adiabatische Induktionszeit ist abhängig von der Starttemperatur und der Konzentration der Reaktanden und muss daher zusammen mit diesen Parametern angegeben werden.

Adiabatische Temperaturerhöhung

Die adiabatische Temperaturerhöhung (ΔT_{ad}) ist hier die Temperaturerhöhung, die sich in einem Reaktionssystem rechnerisch ergibt, wenn das Verfahren ohne Wärme- und Stoffaustausch mit der Umgebung abläuft (z. B. durch den völligen Ausfall der Kühlung in einem geschlossenen Reaktor).

Autokatalyse (Selbstbeschleunigung)

Bei der Autokatalyse wirkt ein während der Reaktion gebildetes Reaktionsprodukt als Katalysator, wodurch auch bei konstanter Temperatur der Fortlauf der Reaktion beschleunigt wird. Neben der Autokatalyse gibt es noch weitere Mechanismen, die zu einer solchen Reaktionsbeschleunigung führen (z. B. der Abbau eines Inhibitors).

Deflagration

Eine Deflagration ist eine Reaktion, die an einer vorgegebenen Stoffmenge örtlich begrenzt auslösbar ist und die sich von dort selbstständig durch die gesamte Stoffmenge hindurch in Form einer Reaktionsfront fortpflanzt. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reaktionsfront ist niedriger als die Schallgeschwindigkeit im Stoff. Bei einer Deflagration können große Mengen an heißen Gasen freigesetzt werden, die unter Umständen auch brennbar sind. Die Deflagrationsgeschwindigkeit nimmt mit der Temperatur und in der Regel auch mit dem Druck zu.

Detonation

Eine Detonation ist hier ein örtlich auslösbarer und den Stoff in Form einer Reaktionsfront durchlaufender exothermer Zerfall, der nur unbedeutend über Wärmetransport und maßgeblich über eine Stoßwelle weitergeleitet

wird, die von der freigesetzten Wärme unterhalten wird. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reaktions- oder Detonationsfront ist höher als die Schallgeschwindigkeit im Stoff.

Reaktionsenthalpie (molare Reaktionswärme)

Die Reaktionsenthalpie (ΔH_R) ist die auf den jeweiligen Formelumsatz einer chemischen Reaktion bezogene Wärmemenge, die bei konstantem Druck vom System

- aufgenommen (endotherme Reaktion, $\Delta H_R > 0$) oder
- abgegeben (exotherme Reaktion, $\Delta H_R < 0$) wird.

Die Reaktionsenthalpie wird mit der Einheit J mol^{-1} angegeben.

Brutto-Reaktionswärme

Die Brutto-Reaktionswärme ist die Summe aller Wärmen, die mit der Durchführung der chemischen Reaktion verbunden sind. Dies sind zusätzlich zur Reaktionsenthalpie insbesondere Mischungswärmen, Lösungs- und Kristallisationswärmen sowie Phasenumwandlungswärmen. Die Brutto-Reaktionswärme wird zumeist als spezifische Brutto-Reaktionswärme mit der Einheit J g^{-1} angegeben.

Wärmeabfuhrleistung

Die Wärmeabfuhrleistung ($dQ_K dt^{-1}$) beschreibt die insgesamt pro Zeiteinheit aus einem System abführbare Wärmemenge. Sie kann sich zusammensetzen aus Kühlleistung, Verdampfungsleistung und anderen Formen der Wärmeabfuhr. Die Wärmeabfuhrleistung wird mit der Einheit W angegeben.

Wärmeproduktionsgeschwindigkeit (Wärmeproduktionsrate, Reaktionsleistung)

Die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit ($dQ_R dt^{-1}$) beschreibt die pro Zeiteinheit in einem System freigesetzte Wärmemenge und ist eine Funktion von Konzentration und Temperatur. Zur Wärmeproduktion tragen z. B. die erwünschten und nicht erwünschten Reaktionen sowie Kristallisationsprozesse bei.

Die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit wird mit der Einheit W angegeben.

Grenztemperatur

Die Grenztemperatur (T_{EXO}) bezeichnet die maximal zulässige Temperatur, bei der ein Stoff oder Reaktionsgemisch gerade noch gefahrlos gehandhabt werden kann. Sie wird unter Berücksichtigung der Verfahrens- und Anlagenparameter und der Messverfahren, die bei der Ermittlung der Stoffkenngrößen angewendet wurden, festgelegt.

Zersetzungstemperatur

Diese Temperatur hat keine wissenschaftlich fundierte Existenz, da eine Reaktionsgeschwindigkeit eine exponentielle Funktion der Temperatur ist und somit keinen „Beginn“ aufweist.

Stattdessen verwendet man zweckmäßigerweise die **Temperatur des messbaren Zersetzungsbeginns**. Diese Temperatur ist die (z. B. mit einem temperaturprogrammierten, differenzthermoanalytischen Verfahren bestimmbare) Temperatur der Prüfsubstanz, bei der eine Temperaturerhöhung gegenüber einer Referenz registriert wird.

Die so bestimmte Temperatur ist eine Funktion der Aufheizgeschwindigkeit sowie der Empfindlichkeit des Messgerätes; weitere Einflussparameter sind die Zusammensetzung und Reinheit der Substanz sowie das Tiegelmaterial des Gerätes. Alle Parameter sind zusammen mit der Temperatur im Prüfprotokoll anzugeben und bei der Festlegung der Grenztemperatur zu berücksichtigen.

Abbildung 7: Reaktoren um das Jahr 1900



Abbildung 8: Reaktoren um das Jahr 1950



Abbildung 9: Reaktoren um das Jahr 2000



4 Ermitteln und Bewerten von Gefahrenquellen

4.1 Allgemeines

Die sichere Führung exothermer Reaktionen ist im Wesentlichen durch Berücksichtigung der folgenden Bedingungen zu gewährleisten:

- Die eingesetzten und entstehenden Stoffe müssen – bezogen auf die Prozessbedingungen – ausreichend stabil sein.
- Wärme- und Gasentwicklung erwünschter und nicht erwünschter Reaktionen, einschließlich Zersetzungsreaktionen, müssen im Normalbetrieb, aber auch bei Abweichungen hiervon, ausreichend bekannt sein und sicher beherrscht werden können. Hierzu müssen Reaktions- und Anlagentechnik auf die möglichen Wärme- und Gasentwicklungen abgestimmt sein.

Messverfahren zur Bestimmung der Stoffkenngrößen sowie ihre Einsatzmöglichkeiten und Anwendungen sind ausführlich im Merkblatt R 003¹ beschrieben.

Zur sicherheitstechnischen Beurteilung von Stoffen und Reaktionen ist es nicht erforderlich, immer alle denkbaren Untersuchungsmethoden anzuwenden. Andererseits darf und kann man sich nicht auf eine einzelne Messung verlassen, um daraus Aussagen über das Gefahrenpotential eines gesamten Verfahrens abzuleiten.

Die Auswahl geeigneter Untersuchungsmethoden hängt von der jeweiligen Fragestellung und den jeweiligen apparativen Gegebenheiten und Randbedingungen ab. So ist stets darauf zu achten, dass die angewandten Methoden die betrieblichen Bedingungen so gut wie möglich widerspiegeln bzw. die Kombination verschiedener Methoden die Beantwortung der gestellten Fragen ermöglicht.

Die Untersuchungen müssen letztlich so vollständig sein, dass sie die Festlegung von Sicherheitsgrenzen erlauben und die Möglichkeit bieten, Hinweise auf Vorkehrungen und Maßnahmen zu geben, um kritische Zustände ausschließen zu können. Hierzu gehören insbesondere auch Untersuchungen möglicher Abweichungen vom Normalbetrieb.

Eine praxisgerechte Anleitung zur systematischen Ermittlung und Bewertung der bei chemischen Reaktionen möglicherweise auftretenden Gefahren bietet die Technische Regel für Anlagensicherheit „Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen“ (TRAS 410)². Diese Technische Regel gibt auch Hinweise zur Auswahl und zum Umfang von Maßnahmen zur Verhinderung von Störungen des bestimmungsgemäßen Betriebes. Dabei stehen vorbeugende Maßnahmen im Vordergrund.

Die TRAS 410 ist anzuwenden auf die fabrikmäßige Herstellung von Stoffen durch chemische Umwandlung. Die Ausführungen können sinngemäß auch auf andere verfahrenstechnische Operationen angewandt werden, bei denen Stoffe thermisch belastet werden.

Die TRAS 410 wurde von der Kommission für Anlagensicherheit gemäß § 51a des Bundes-Immissionsschutzgesetzes unter Berücksichtigung der für andere Schutzziele vorhandenen Regeln erarbeitet und dem Stand der Sicherheitstechnik angepasst.

Eine Sonderstellung nehmen Stoffe und Stoffgemische ein, die explosionsfähig sind. Hierunter fallen auch energiereiche Stoffe, die nach den Prüfkriterien des Sprengstoffgesetzes zwar nicht als explosionsfähig eingestuft werden, jedoch nach lokaler Überhitzung sich in Form einer fortschreitenden Reaktionsfront zersetzen können (deflagrierende Stoffe). Werden diese Stoffe oder Stoffgemische im geschlossenen System gehandhabt und

1 Anhang 2, Nr. (14)

2 Anhang 2, Nr. (7)

können die Zersetzungsgase nicht entweichen, baut sich ein Druck auf, der die Zersetzungsgeschwindigkeit erheblich beschleunigt. Somit ist die Wärme- und Gasproduktionsrate nicht mehr allein eine Funktion der Prozesstemperatur, sodass z. B. auf einer solchen Funktionalität aufbauende Maßnahmen zur Beherrschung exothermer Prozesse wirkungslos bleiben³.

Für die Gefährdungsbeurteilung zum Umgang mit instabilen Stoffen sollten Experten hinzugezogen werden. Als Erkenntnisquelle für den sicheren Umgang mit diesen Stoffen sind auch die Schriften der Hersteller heranzuziehen. Dort finden sich häufig Hinweise für die technische Gestaltung entsprechender verfahrenstechnischer Anlagen.

Umgang, Verkehr und Handel mit festen oder flüssigen Stoffen und Zubereitungen, die durch eine thermische, mechanische oder andere Beanspruchung zur Explosion gebracht werden können, sind im Gesetz über explosionsgefährliche Stoffe⁴ geregelt.

Wer mit explosionsgefährlichen Stoffen umgehen oder handeln will, braucht dazu eine Erlaubnis der zuständigen Landesbehörde. Befähigungsscheine zum Herstellen von Sprengstoffen sowie Erlaubnisse für den Erwerb und den Umgang z. B. mit Feuerwerksraketen, Modellraketenreitsätzen, Sportschützenmunition mit mehr als 20 Gramm Nettoexplosivstoffmasse werden nur ausgestellt, wenn die Zuverlässigkeit überprüft (Unbedenklichkeitsbescheinigung) und die entsprechende Fachkenntnis nachgewiesen wurde.

Neben den personenbezogenen Erlaubnissen bzw. Befähigungen sind für Umgang, Verkehr und Handel gegebenenfalls auch Anzeigen (z. B. beim Umgang mit Airbags oder Gurtstraffern) und Genehmigungen (z. B. für die Lagerung explosionsgefährlicher Stoffe) erforderlich.

Für Explosivstoffe, pyrotechnische Gegenstände und sonstige explosionsgefährliche Stoffe werden von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Zulassungsbescheide, EG-Baumusterprüfbescheinigungen, Feststellungsbescheide und Lagergruppenzuordnungsbescheide erlassen.

Abbildung 10: Test zur Klassifizierung von Feuerwerkskörpern



4.2 Iterative Untersuchungsstrategie

Die Vorgehensweise zur Untersuchung kann in Form eines Ablaufdiagrammes dargestellt werden (Abbildung 11). Für die Bewertung der thermischen Sicherheit eines Prozesses sind zunächst Daten zu Stoffen, Verfahren und der betroffenen Anlage zu erheben. Zur Gesamtbeurteilung des Verfahrens sind neben dem Normalbetrieb auch die Auswirkungen möglicher Abweichungen (Störungen) zu bewerten (Abbildung 12). In allen Fällen, bei denen die Fragen im Ablaufdiagramm nicht eindeutig zu beantworten sind, sind entweder weitergehende Untersuchungen erforderlich, oder es sind Modifizierungen an Verfahren oder Anlagen

3 Anhang 2, Nr. (20)

4 Anhang 2, Nr. (10)

vorzunehmen. Resultieren aus der Störungsbeurteilung Anlagen- und Verfahrensmodifizierungen, so ist auch der Normalbetrieb iterativ neu zu überprüfen. Das Ergebnis einer Sicherheitsbetrachtung ist mit der Bewertung des Normalbetriebes sowie der betrachteten Störungen, deren Auswirkungen und den entsprechenden Gegenmaßnahmen zu dokumentieren.

Die Vorgehensweise bei der Betrachtung möglicher Abweichungen soll systematisch erfolgen. Verschiedene Ansätze zu solchen Vorgehensweisen finden sich in der Literatur⁵.

Ein Maßstab zur Beurteilung des thermischen Gefahrenpotentials ist im Merkblatt R 004 beschrieben⁶, Maßnahmen zur Beherrschung im Merkblatt R 002⁷.

5 Anhang 2, Nr. (18), (19), (22)

6 Anhang 2, Nr. (15)

7 Anhang 2, Nr. (13)

Abbildung 11: Iteratives Vorgehen zur Ermittlung und Bewertung von Gefahren durch exotherme Reaktionen in Anlehnung an TRAS 410

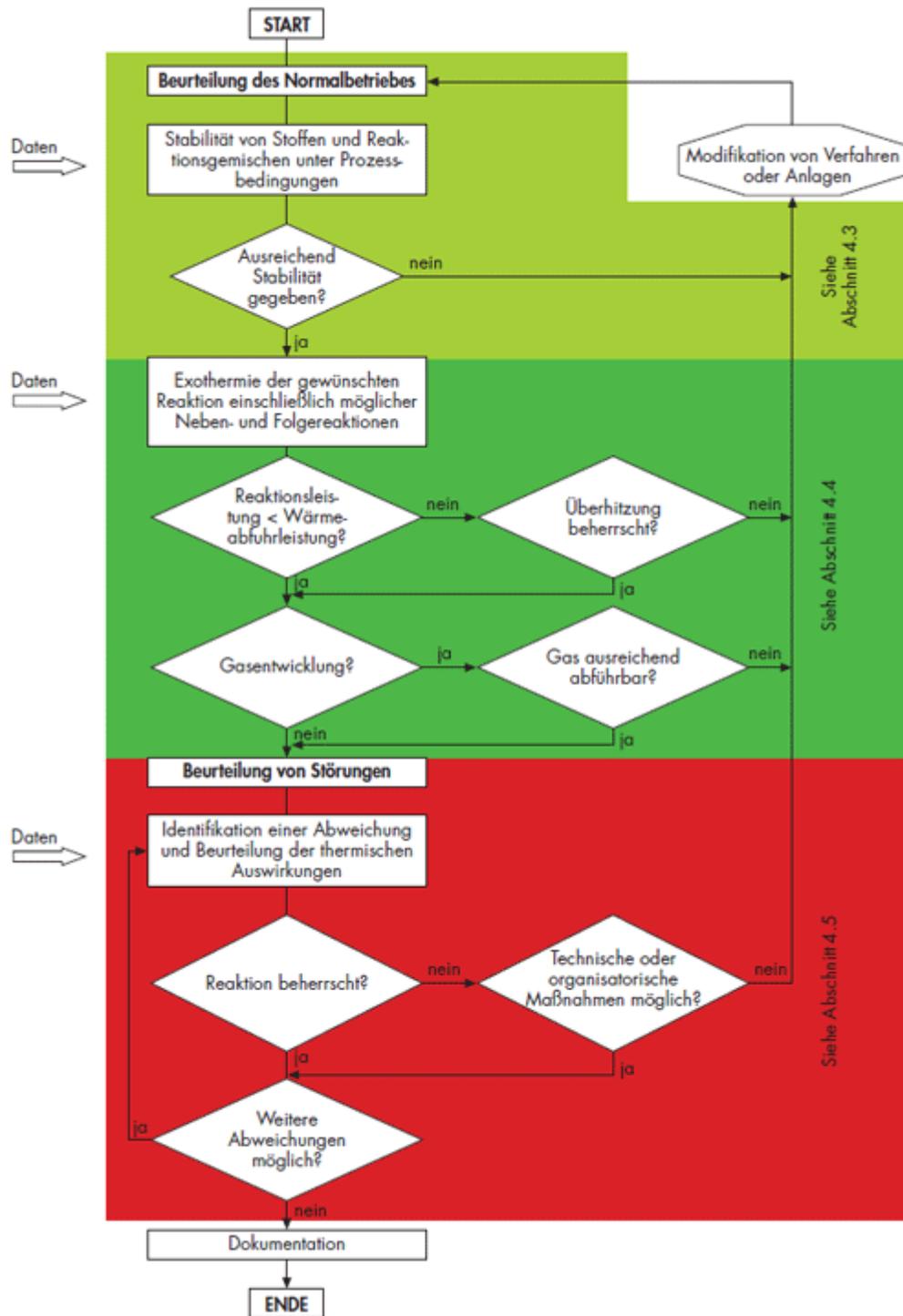


Abbildung 12: Mögliche Abweichungen (Auswahl)

Abweichungen im Stoffsystem		
Chemische Zusammensetzung	Physikalische Parameter	Dosierung

Falscher Stoff	Temperatur zu hoch/zu niedrig	Falsche Menge
Falsche Konzentration	Druck zu hoch/zu niedrig	Falsche Geschwindigkeit
Verunreinigungen im Stoff	Viskosität zu hoch/zu niedrig	Falsche Reihenfolge
Rückstände im Behälter aus vorheriger Nutzung	Dichte zu hoch/zu niedrig	Falscher Zeitpunkt
Anreicherung von Nebenprodukten	pH-Wert zu hoch/zu niedrig	Falsches Verhältnis/falsche Stöchiometrie
...
Abweichungen im Anlagenbetrieb		
Füllstand	Förderung und Durchmischung	Dichtheit
Füllstand zu niedrig	Ausfall des Rührers/der Förderpumpe	Korrosion/Abrasion zum Wärmeträgersystem
Füllstand zu hoch/Überfüllung	Verstopfen von Leitungen oder Armaturen	Korrosion/Abrasion zur Umgebung
Bodenauslauf nicht geschlossen	Fehlschalten von Armaturen	Mechanische Beschädigung
Fluten von Kondensatoren	Rührer dreht zu langsam	Undichte Armatur (im Durchgang)
Rückströmen aus anderen Teilanlagen	Erhöhte Viskosität	Verschlossene/verstopfte Abgasleitung
...
Abweichungen bei Hilfsmedien und der Energiebilanz		
Hilfsmedien	Hilfsenergien	Energiebilanz
Fehlende Lösemittelvorlage	Ausfall der elektrischen Energie	Ausfall des Heizmediums/des Kühlmediums
Verdunsten des Lösemittels	Ausfall der Druckluft oder der Steuerluft	Überhitzen des Heizmediums
Fehlender Katalysator/Inhibitor/Stabilisator	Ausfall des Stickstoffs	Verschlechterter Wärmeübergang/Belag
Abbau des Katalysators/Inhibitors/Stabilisators	Ausfall von MSR-Einrichtungen	Verzögerter Reaktionsstart
Ausfrieren des Inhibitors	Fehlfunktion von MSR-Einrichtungen	Einsetzen von Nebenreaktionen
...

4.3 Stabilität von Stoffen und Reaktionsgemischen

Zu beantworten ist zunächst die Frage, ob Einsatzstoffe⁸, Reaktionsgemische, Zwischen- und Endprodukte im vorgesehenen Temperatur- und Zeitbereich einschließlich ihrer Wechselwirkungen mit den verwendeten Werkstoffen als thermisch stabil anzusehen sind. Informationen über die thermische Stabilität von Stoffen und Gemischen können bereits mit vergleichsweise geringem Aufwand gewonnen werden. Es ist bekannt, dass bei Vorhandensein bestimmter funktioneller Gruppen mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit stark exothermer Zersetzungen zu rechnen ist (siehe auch Abschnitt 5.2).

Über diese rein gedankliche Analyse hinaus sind in der Regel experimentelle Screening-Methoden anzuwenden, die es erlauben, das mit der Handhabung eines Stoffes oder Gemisches verbundene Gefahrenpotential zu ermitteln. Die Anwendung dieser Screening-Methoden erlaubt in erster Linie eine Aussage über die Stabilität im vorgesehenen Temperaturbereich. Werden hierbei thermische Effekte beobachtet, so ist durch weiterführende Überlegungen bzw. Untersuchungen (z. B. adiabatische Versuche oder vergleichbare Techniken) die Frage der zeitlichen Belastbarkeit zu überprüfen.

Zur Identifizierung des möglichen Gefahrenpotentials aus der Zersetzung von Stoffen und Reaktionsgemischen dient eine Reihe sicherheitstechnischer Kenngrößen, z. B.

- Temperatur des messbaren Zersetzungsbeginns,
- Zersetzungswärme,
- adiabatische Temperaturerhöhung,
- Wärmeproduktionsgeschwindigkeit,
- adiabatische Induktionszeit,
- mögliche Gasentwicklung und Gasentwicklungsgeschwindigkeit (oder entsprechende abgeleitete Größen).

Eine wichtige sicherheitstechnische Größe ist die Grenztemperatur T_{EXO} für die thermische Stabilität der beteiligten Stoffe und der Reaktionsgemische unter Verfahrensbedingungen. Diese Grenztemperatur ist nicht allein stoffspezifisch, sondern wird im Wesentlichen von dem Zusammenspiel der Wärmeproduktionsgeschwindigkeit und der Wärmeabfuhrleistung der Anlage bestimmt.

So ist beispielsweise bei einem kontinuierlichen Verfahren, bei dem die Stoffe nur verhältnismäßig kurzzeitig thermisch belastet werden, die Grenztemperatur höher anzusetzen als bei einem Batch-Verfahren, bei dem die Stoffe über längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt sein können. T_{EXO} ist deshalb nicht eindeutig durch ein Messverfahren für einen Stoff definiert, sondern kann auf unterschiedliche Weise, dem Verfahren und der Anlage angepasst, gewonnen werden, wobei sich unterschiedliche Zahlenwerte für T_{EXO} ergeben können. Je nach Einzelfall kommen Messverfahren, die konkrete Anlagenbedingungen simulieren oder dahin extrapolierbar sind, oder adiabatische Messverfahren zur Bestimmung und Festlegung in Betracht.

T_{EXO} gewährleistet unter den gewählten Verfahrensbedingungen einen ausreichenden Abstand zum Beginn von Zersetzungs- bzw. Nebenreaktionen und ergibt sich

- aus der um 100 K reduzierten Temperatur, bei der bei einer Screening-DTA-Messung eine exotherme Reaktion beobachtet wurde,
- aus der um 10 K reduzierten Temperatur für eine adiabatische Induktionszeit von 24 Stunden (AZT 24) oder
- aus der um 10 K reduzierten Temperatur, bei der ein Reaktionswärmestrom von $0,1 \text{ W kg}^{-1}$ erreicht wird.

⁸ Für eine praxisgerechte Aussage sind die im Betrieb tatsächlich verwendeten Einsatzstoffe heranzuziehen, auch und gerade wenn diese Verunreinigungen enthalten, da diese einen großen Einfluss auf die thermische Stabilität haben können.

Wenn ein Temperaturniveau oberhalb der Grenztemperatur T_{EXO} erreicht werden kann, ohne dass eine Temperaturbarriere durch einen Siedepunkt vorhanden ist, müssen die zu erwartenden Auswirkungen und Konsequenzen diskutiert und entsprechende Maßnahmen zur Vermeidung solcher Szenarien ergriffen werden.

Von den hier genannten Festlegungen für T_{EXO} kann abgewichen werden, wenn ausreichende zusätzliche Informationen über z. B. die Aktivierungsenergie oder die Nachweisempfindlichkeit der benutzten Untersuchungsgeräte vorliegen und nach sachkundiger Einschätzung berücksichtigt werden.

4.4 Exothermie der gewünschten Reaktion

Eine chemische Reaktion lässt sich in der Regel durch Reaktionsgleichungen beschreiben, aus denen die beteiligten Stoffe unmittelbar ersichtlich sind und aus denen auch Hinweise auf entstehende Zwischen- und Nebenprodukte sowie mögliche Gasfreisetzungen erhalten werden können.

Zur Identifizierung des möglichen Gefahrenpotentials aus der Exothermie von chemischen Umsetzungen dient eine Reihe physikalisch-chemischer Kenngrößen, z. B.

- Reaktionsenthalpie bzw. Brutto-Reaktionswärme der erwünschten Reaktion sowie möglicher Folgereaktionen,
- mögliche Gasentwicklung und Gasentwicklungsgeschwindigkeit (oder entsprechende abgeleitete Größen) der Reaktion,
- Wärmeproduktionsgeschwindigkeit, ggf. als Funktion der Temperatur.

Kernstück der Beurteilung der Reaktion ist die thermische Einschätzung. Eine Vorentscheidung für die Beurteilung der Sicherheit des Normalbetriebes kann bereits aus der Kenntnis der Reaktionsenthalpie bzw. Brutto-Reaktionswärme abgeleitet werden. Hieraus kann die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{Ad} abgeschätzt werden:

$$\Delta T_{\text{Ad}} = \frac{\text{(Brutto-)Reaktionswärme}}{\text{Wärmekapazität des Systems}}$$

Falls keine experimentellen Möglichkeiten bestehen, können in manchen Fällen Reaktionswärmen aus tabellierten Daten der Standardbildungsenthalpien abgeschätzt werden⁹. Danach ist die Reaktionswärme näherungsweise die Differenz aus den Summen der Bildungswärmen der Produkte und Edukte.

Abgesehen davon, dass für viele Stoffe Bildungsenthalpien nicht zur Verfügung stehen, liegt eine Begrenzung der Methode darin, dass zunächst eine bestimmte Reaktion definiert werden muss. Lösungswärmen, Neben- und Zersetzungsreaktionen können hier nur schwer berücksichtigt werden.

Bei Kenntnis der adiabatischen Temperaturerhöhung gilt für den vorgesehenen Prozess folgende Abschätzung:

- Beträgt die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{Ad} der im Normalbetrieb ablaufenden Reaktion weniger als 50 K und werden keine thermischen Instabilitäten der Ausgangsstoffe, der Reaktionsmischungen oder Produkte in einem Temperaturbereich ($T_{\text{Prozess}} + \Delta T_{\text{Ad}}$) festgestellt, so kann der Normalbetrieb als thermisch sicher beurteilt werden.
Gleiches gilt, wenn die Wärmetönung von Zersetzungsreaktionen so gering ist, dass sie auch zusammen mit der Reaktionswärme keinen adiabatischen Temperaturanstieg über 50 K verursacht.
- Liegt der Siedepunkt des Systems weniger als 50 K über der Prozesstemperatur und ist aufgrund der Systemeigenschaften und der Auslegung der Anlage gewährleistet, dass Siedetemperatur und Wärmeproduktionsgeschwindigkeit am Siedepunkt nicht in unzulässiger Weise ansteigen können, kann ein

9 Datenbank DETHERM (www.dechema.de/detherm) oder NIST Standard Reference Database <http://webbook.nist.gov/chemistry>

System auch für adiabate Temperaturerhöhungen von mehr als 50 K als ausreichend sicher angesehen werden.

- Werden thermische Instabilitäten von Ausgangsstoffen, Reaktionsmischungen oder Produkten im Bereich ($T_{\text{Prozess}} + \Delta T_{\text{ad}}$) festgestellt, die zusammen mit der Reaktionswärme zu einer adiabatischen Temperaturerhöhung von über 50 K führen, so ist der zeitliche Verlauf der Wärmeproduktionsgeschwindigkeit insbesondere der gewünschten Reaktion zur Beurteilung heranzuziehen.

Abbildung 13: Messung von Reaktionskenndaten in einem Kalorimeter



Entstehen bei der Reaktion gasförmige Produkte, so ist auf deren gefahrlose Ableitung zu achten.

Wesentliche Voraussetzung für die sicherheitstechnische Bewertung exothermer Reaktionen ist außerdem die Kenntnis der Randbedingungen, unter denen die Reaktion ablaufen soll. Dazu gehören insbesondere Informationen zu:

- Reaktionsführung, beispielsweise
 - kontinuierlich oder diskontinuierlich,
 - vorgelegte Komponenten und Dosiergeschwindigkeit,
 - Temperatur- und Druckbereich,
 - Phasenverhältnisse bei der Reaktion.
- Anlagentechnische Gegebenheiten, beispielsweise
 - Reaktorgröße,
 - technische Ausrüstung,
 - Wärmeabfuhrleistung der Apparate

Vorteilhaft für die Beurteilung der Reaktionsleistung einer exothermen Reaktion ist es, wenn der Zeitverlauf der Wärmefreisetzung unmittelbar experimentell ermittelt wurde (z. B. mit Hilfe der Reaktionskalorimetrie). Ersatzweise kann als Orientierungswert bei dosierkontrollierter Fahrweise die Reaktionsleistung aus dem Quotienten von Reaktionsenthalpie und Dosierzeit berechnet werden. Voraussetzung hierzu ist eine hinreichend

hohe Reaktionsgeschwindigkeit, die eine Akkumulation von Reaktanden verhindert. Eine weitere Voraussetzung für eine derartige Abschätzung ist die Kenntnis des ungefähren Reaktionsmechanismus. So darf diese Methode beispielsweise bei autokatalytischem Verhalten nicht angewandt werden. Bei heterogenen Systemen ist zusätzlich der Einfluss der Phasenverhältnisse zu berücksichtigen.

Ein kritischer Punkt eines chemischen Verfahrens liegt zum Zeitpunkt der maximalen Reaktionsleistung vor. Dieser Maximalwert ist mit der maximalen Wärmeabfuhrleistung zu vergleichen. Wenn im Normalbetrieb die maximale Reaktionsleistung die maximale Wärmeabfuhrleistung nicht übersteigt, kann der Prozess für diesen Zustand als sicher bezeichnet werden.

4.5 Beurteilung von Störungen

Die Kenngrößen sind nicht nur zu betrachten für den Normalbetrieb, sondern auch für mögliche Störungen. Die häufigsten Störungen der Wärmebilanz sind in Abschnitt 5 und in Anhang 1 zusammengestellt. Diese erheben jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Die möglichen Auswirkungen der Störungen sind in Bezug auf ihr thermisches Gefahrenpotential zunächst analog der Bewertung des Normalbetriebes abzuschätzen.

Gilt im Besonderen, dass

- ausgehend von der Prozesstemperatur die Temperaturerhöhung infolge einer Störung unterhalb der zulässigen Auslegungstemperatur bleibt und
- ausgehend von dem Mengenstrom der Gasfreisetzung aus dem Prozess eine erhöhte Gasfreisetzung im Falle einer Störung unterhalb der maximalen Auslegung der Gasableitung bleibt,

d. h. werden auch unter Störungsbedingungen die Auslegungsgrenzen der verfahrenstechnischen Anlage nicht überschritten, so wird die chemische Reaktion in dem vorliegenden Verfahren mit der bestehenden Ausrüstung auch unter den betrachteten Störungsbedingungen als ausreichend sicher beherrscht angesehen.

Wenn die Betrachtung der Störung zeigt, dass die Auslegungsgrenzen überschritten werden können, sind zusätzliche Maßnahmen so festzulegen, dass eine ernste Gefahr vernünftigerweise ausgeschlossen werden kann.

4.6 Endotherme Reaktionen

Im Gegensatz zu exothermen Reaktionen wird nach thermodynamischer Definition bei endothermen Reaktionen keine Energie bzw. Wärme freigesetzt. Daher ist nicht mit einer ungewollten Temperaturerhöhung durch die Reaktion selbst zu rechnen.

Ist die Reaktion allerdings mit einer Gasentwicklung verbunden, ist prinzipiell ein Druckaufbau möglich, der gefährlich werden kann.

Achtung:

Wenn im Labormaßstab keine Wärmeentwicklung zu erkennen ist, bedeutet dies nicht zwangsläufig, dass sich die Reaktion auch im größeren Maßstab endotherm bzw. thermisch neutral (weder endo- noch exotherm) verhält. Im Labormaßstab ist die Kühleffizienz aufgrund des günstigen Verhältnisses von Wärmeaustauschfläche zu Volumen deutlich höher als im größeren Maßstab (siehe hierzu auch Kapitel 2 dieses Merkblatts). Dieser Umstand führt bei nicht beobachteter Wärmeentwicklung hin und wieder zu der Fehleinschätzung, dass eine endotherme Reaktion vorliegt.

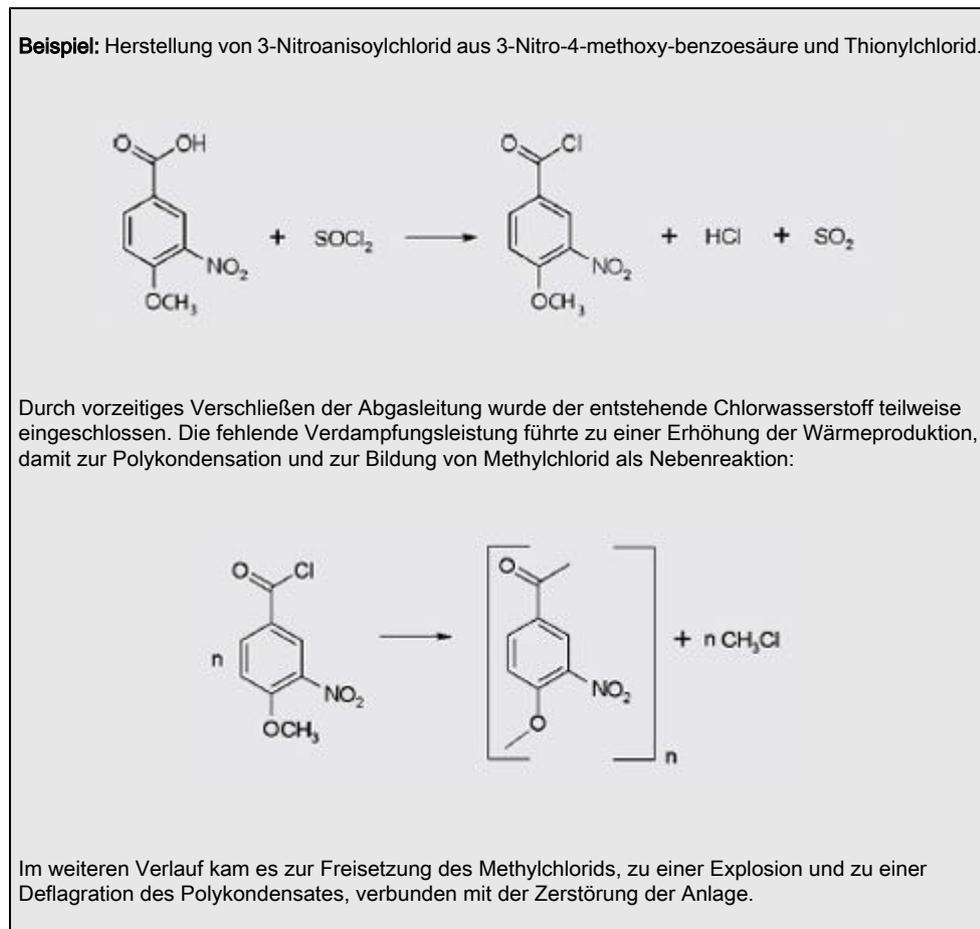
Dies gilt auch für Prozesse, in denen physikalische Effekte (z. B. Verdampfung oder Gasfreisetzung) die Wärmetönung überlagern und somit unter Sollbedingungen eine insgesamt endotherme Brutto-Reaktionswärme bewirken. Kommt die Verdampfung oder Gasfreisetzung zum Erliegen, wird ein solcher Prozess exotherm!

4.7 Gasbildende Reaktionen

Ist eine Reaktion mit einer Gasentwicklung verbunden, ist prinzipiell ein Druckaufbau im Reaktor möglich, der gefährlich werden kann, wenn der Gasstrom nicht ausreichend über Entlüftungs- oder Notentspannungssysteme abgeleitet werden kann.

Durch den Druckaufbau kann es darüber hinaus zu einer Erhöhung des Siedepunktes des Reaktionsgemisches kommen, wodurch die Temperatur im Reaktor ansteigt und eine erhöhte Wärmeproduktion die Folge ist. Dies kann – evtl. unter Beteiligung der nicht abgeführten Gase – gefährliche Nebenreaktionen einleiten und zu einer Überschreitung der Auslegungsdaten der Anlage führen.

Abbildung 14: Ereignisbeispiel



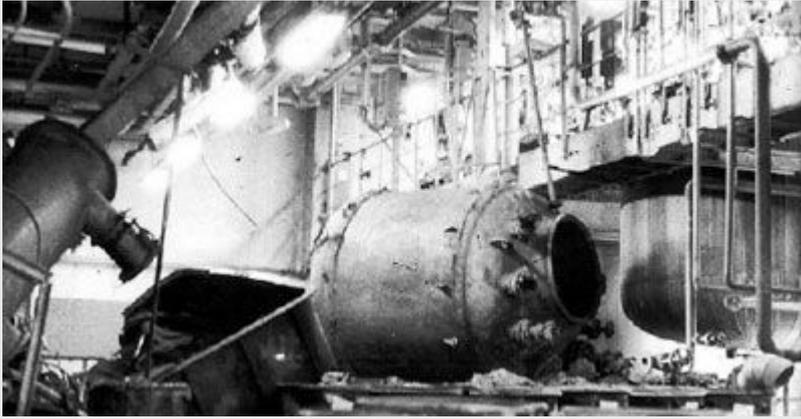


Abbildung 15: Komplexe Chemieanlage



5 Gefährdungsmöglichkeiten

5.1 Allgemeines

Durch eine Störung der Wärmebilanz kann es zu einer durchgehenden Reaktion kommen. Diese Gefahr besteht insbesondere dann, wenn

- thermisch instabile Stoffe (siehe Abschnitt 5.2.1) oder
- stark exotherme Reaktionen (siehe Abschnitt 5.2.2)

unter (Verfahrens-)Bedingungen gehandhabt werden, die

- eine unzulässige Erhöhung der Wärmeproduktionsrate (siehe Abschnitt 5.3.1) oder
 - eine unzulässige Akkumulation von Reaktionspotential (siehe Abschnitt 5.3.2)
- zur Folge haben können oder in Anlagen oder Behältnissen gehandhabt werden, die
- eine Abführung der Reaktionswärme nicht in ausreichendem Maße gewährleisten (siehe Abschnitt 5.4.1) oder
 - zusätzliche Energie in das System eintragen (siehe Abschnitt 5.4.2)

5.2 Stoffe und Reaktionsgemische

Eine umfassende Auflistung thermisch instabiler Stoffe und Reaktionsgemische findet sich in der Literatur¹⁰. Die nachfolgenden Abschnitte stellen nur eine Zusammenfassung der wesentlichsten Stoff- und Reaktionsgruppen dar.

5.2.1 Thermisch instabile Stoffe

Selbstersetzliche Stoffe können ohne einen zweiten Reaktionspartner durch Einwirkung von Energie (z. B. Wärme, Licht, mechanische Beanspruchung) oder durch die Anwesenheit eines Katalysators in kleinere Moleküle zerfallen. Zumeist ist dieser Zerfall mit der Freisetzung erheblicher Wärmemengen verbunden. Für die Instabilität der Verbindung sind oft typische funktionelle Gruppen die Ursache.

- Verbindungen mit Stickstoff und Sauerstoff können nichtkondensierbare Gase als Reaktionsprodukte abspalten. Beispiele:

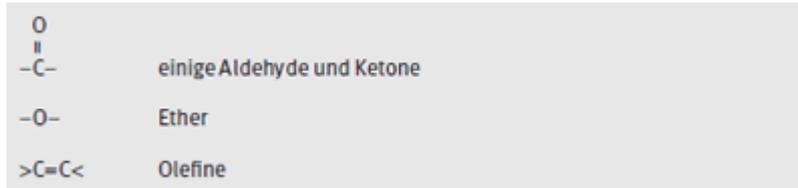
-N ₃	Azide und Stickstoffwasserstoffsäure
-N=N-	Azoverbindungen, Triazene, Tetrazene
-N≡N ⁺	Diazoniumsalze
-CNO	Fulminate
>N-X	Halogenstickstoffverbindungen
-NO _x	Nitrite, Nitrate, Nitro- und Nitrosoverbindungen
>C=N-OH	Oxime
-O-O-	Peroxide und Persäuren, Ozonide
-O-ClO _x	(Per-)Chlorate, (Hypo-)Chlorite

- Verbindungen mit ungesättigten (Kohlenstoff-)Verbindungen und gespannten Ringsystemen können durch Bindungsspaltung mit sich selbst reagieren und polymerisieren. Beispiele:

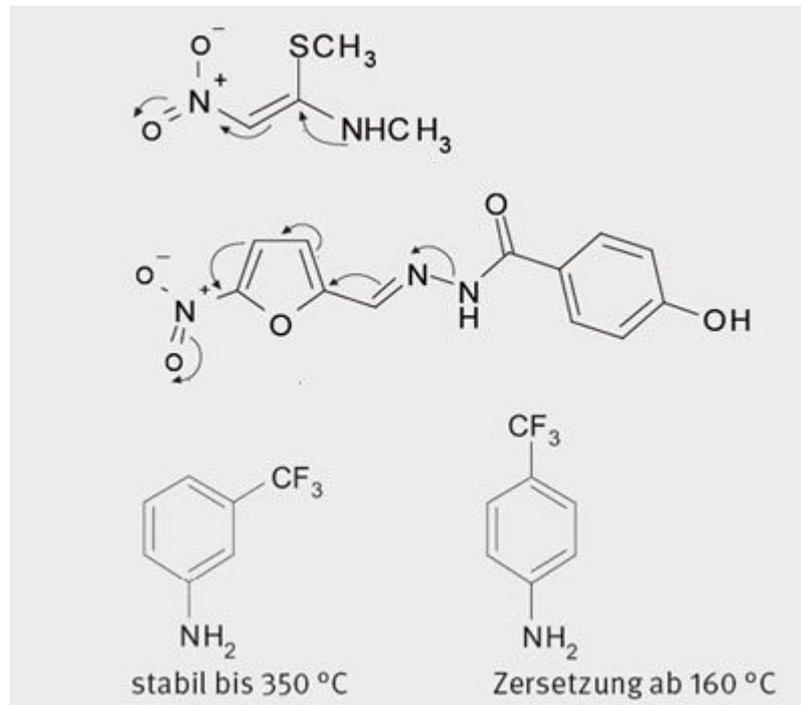
-C≡C-	Acetylen und Acetylide
	Aziridine
	Epoxide
>C=N-	Imine
>C=C<	Olefine und vinyloge Verbindungen

- Bei etlichen Verbindungsklassen besteht die Gefahr, dass sie bei längerem Stehen unter Luft Peroxide bilden, die sich explosionsartig zersetzen können. Beispiele:

10 Anhang 2, Nr. (21), (23), (25)



- Verbindungen, die eine Konjugation von Heteroatomen in unterschiedlichen Oxidationsstufen aufweisen (so genannte Push-Pull-Systeme) oder eine Konjugation von Heteroatomen mit unterschiedlichen Elektronegativitäten ermöglichen, sind ebenfalls thermisch instabil. Beispiele:



- Besonders zu beachten sind Stoffe oder Reaktionssysteme, die einen autokatalytischen Zersetzungsverlauf aufweisen. Beispiele:
 - Ammoniumbisulfit
 - Cyanurchlorid
 - Halogenaniline
 - Nitrile und Nitroverbindungen (besonders Nitroaromaten)
 - Oxime
 - Sulfoverbindungen (besonders DMSO)
 - Thiophosphorsäure-Ester

Bleiben die Zersetzungsprodukte im Reaktor eingeschlossen und können nicht entweichen, kann deren Anwesenheit auch bei gleichbleibender Temperatur zu einer drastischen Beschleunigung der durchgehenden Reaktion führen.

5.2.2 Exotherme Reaktionen

Eine chemische Reaktion verläuft exotherm, wenn (unter Berücksichtigung der Stöchiometrie) die Summe der Standardbildungsenthalpien der Produkte kleiner ist als die Summe der Standardbildungsenthalpien der Edukte. Generell lässt sich sagen, dass die Reaktionswärme umso größer ist, je energiereicher die Ausgangsprodukte

(z. B. gespannte Ringsysteme, Mehrfachbindungen) und je stabiler die gebildeten Produkte (z. B. Wasser, Stickstoff, Kohlendioxid, aber auch Aromaten) sind.

Exotherm sind insbesondere

Umsetzungen mit starken Reduktionsmitteln,

Beispiele:

- Reduktion mit Wasserstoff, Hydriden (z. B. Natriumborhydrid), Ammoniak
- Reduktion mit (Erd-)Alkalimetallen, metallorganischen Verbindungen
- Reduktion mit Silanen

Umsetzungen mit starken Oxidationsmitteln,

Beispiele:

- Oxidation bzw. Nitrierung mit konzentrierter Salpetersäure, Nitraten, Nitriersäuren
- Oxidation bzw. Chlorierung mit Chlor, konzentrierter Perchlorsäure, Perchloraten, Chloraten
- Oxidation mit Chrom-VI-oxid, Chromaten, Kaliumpermanganat
- Oxidation mit Wasserstoffperoxid, Sauerstoff, Ozon
- Sulfonierung mit Schwefeltrioxid, Oleum
- Umsetzung mit Alkylnitriten

sowie **bestimmte Reaktionen.**

Beispiele:

- Polymerisationsreaktionen
- Kondensationsreaktionen
- Ringschlussreaktionen (aromatenbildend)
- metallorganische Reaktionen (z. B. Grignard)

Bei gleicher Ansatzgröße ist die abzuführende Wärmemenge umso größer, je kleiner die Molmassen der beteiligten Moleküle sind.

Beispiel:

Die Polymerisationswärme für eine Doppelbindung beträgt ca. 75 kJ mol^{-1} . Bei der Polymerisation von Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 72 g mol^{-1} werden daher bei 1000 kg Acrylsäure rund 1000 MJ an Reaktionswärme frei. Bei der Polymerisation von Ethylhexylacrylat (Molekulargewicht 184 g mol^{-1}) sind für den gleichen Reaktionsansatz von 1000 kg nur 400 MJ an Reaktionswärme abzuführen.

5.3 Verfahrensbedingte Störungen

Werden thermisch sensible Stoffe gehandhabt oder stark exotherme Reaktionen durchgeführt, so muss darauf geachtet werden, dass es nicht durch eine Störung der Wärmebilanz zu einer durchgehenden Reaktion kommt.

Verfahrensbedingte Störungen können sein:

5.3.1 Erhöhung der Wärmeproduktionsrate

Eine Erhöhung der Wärmeproduktionsrate kann zu einer durchgehenden Reaktion führen, wenn als Folge der stärkeren Wärmeproduktion die Kapazität der Kühlung überschritten wird und es durch die resultierende Temperaturerhöhung zu einer unkontrollierten Beschleunigung der Reaktion oder zur Auslösung von Nebenreaktionen kommt.

Eine Erhöhung der Wärmeproduktionsrate kann z. B. auftreten infolge

- des teilweise oder gänzlich fehlenden Lösemittels, siehe Anhang 1 Nr. 1,
- einer erhöhten Konzentration der Reaktanden, siehe Anhang 1 Nr. 2,
- des teilweise oder gänzlich fehlenden bzw. desaktivierten Inhibitors, siehe Anhang 1 Nr. 1,
- der (übermäßigen) Anwesenheit eines Katalysators/Initiators, siehe Anhang 1 Nr. 2,
- des Auftretens von anderen exothermen Prozessen wie Nebenreaktionen, Autokatalyse, Kristallisation,
- sowie bei einem erhöhten Temperaturniveau im Batch-Reaktor (siehe Abschnitt 5.4.2).

5.3.2 Akkumulation des Reaktionspotentials

Eine Anreicherung von Reaktanden (infolge einer zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit) und damit eine Akkumulation des Reaktionspotentials kann zum Durchgehen der Reaktion führen, wenn nach dem „Anspringen“ der Reaktion die Reaktionswärme innerhalb kurzer Zeit freigesetzt wird, der anfallende Wärmestrom die Kapazität der Kühlung übersteigt und es durch die resultierende Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches zu einer unkontrollierten Beschleunigung der Reaktion oder zur Auslösung von Nebenreaktionen kommt.

Eine Akkumulation von nicht umgesetzten Reaktionspartnern und damit eine Anreicherung des Reaktionspotentials kann z. B. auftreten infolge

- des teilweise oder gänzlich fehlenden bzw. desaktivierten Katalysators/Initiators, siehe Anhang 1 Nr. 1,
- der (übermäßigen) Anwesenheit eines Inhibitors, siehe Anhang 1 Nr. 2,
- einer unzureichenden Durchmischung des Reaktionsgemisches, siehe Anhang 1 Nr. 3,
- einer zu schnellen Dosierung (bezogen auf die Geschwindigkeit der Umsetzung), siehe Anhang 1 Nr. 4,
- einer zu tiefen Temperatur der vorgelegten oder zudosierten Reaktanden, siehe Anhang 1 Nr. 5,
- einer Dosierung in falscher Reihenfolge.

5.4 Anlagenbedingte Störungen

Werden thermisch sensible Stoffe gehandhabt oder stark exotherme Reaktionen durchgeführt, so muss darauf geachtet werden, dass es nicht durch eine Störung der Wärmebilanz zu einer durchgehenden Reaktion kommt.

Anlagenbedingte Störungen können sein:

5.4.1 Verminderung der Kühlleistung

Eine Verminderung der Kühlleistung kann zum Durchgehen der Reaktion führen, wenn es durch die resultierende Temperaturerhöhung im Behälter zu einer unkontrollierten Beschleunigung der Reaktion oder zur Auslösung von Nebenreaktionen kommt.

Eine Verminderung der Kühlleistung kann auftreten infolge

- eines Ausfalls der Kühlung, siehe Anhang 1 Nr. 6,
- einer Behinderung des Wärmeüberganges von der Reaktionsmischung zum Kühlmittel, siehe Anhang 1 Nr. 3 und 7.

5.4.2 Erhöhung der Temperatur

Eine Erhöhung der Temperatur kann zum Durchgehen der Reaktion führen, wenn durch die damit einhergehende Beschleunigung der Reaktion und die Erhöhung der Wärmeproduktionsrate die Kapazität der Kühlung überschritten wird oder es zur Auslösung von Nebenreaktionen kommt.

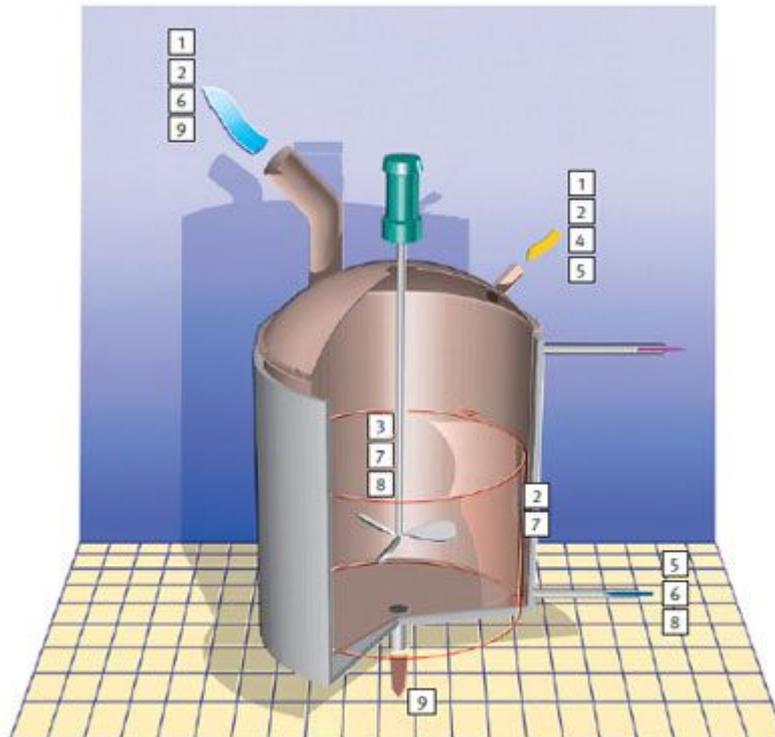
Eine Erhöhung der Temperatur kann auftreten infolge

- eines Energieeintrags von außen, siehe Anhang 1 Nr. 8
- einer vermehrten Energiefreisetzung im Behälter, siehe Anhang 1 Nr. 9.

Anhang 1: Mögliche Ursachen für Abweichungen

In den Abschnitten 5.3 und 5.4 sind verfahrens- und anlagenbedingte Störungen aufgezeigt, die zu einer Störung der Wärmebilanz und zu einer durchgehenden Reaktion führen können.

Abbildung 16: Zuordnung verfahrens- und anlagenbedingter Störungen zu einem Behälter. Die Nummern beziehen sich auf die folgenden Abschnitte.



Die Ziffern in Abbildung 16 weisen auf folgende Störungen hin:

- 1 Fehlende Komponenten im Reaktionsgemisch
- 2 Überschüssige Komponenten im Reaktionsgemisch
- 3 Unzureichende Durchmischung
- 4 Zu schnelle Dosierung
- 5 Zu tiefe Temperatur
- 6 Ausfall der Kühlung
- 7 Behinderung des Wärmeübergangs
- 8 Energieeintrag von außen
- 9 Erhöhte Energiefreisetzung

Die nachfolgenden Tabellen geben in Form von Checklisten Beispiele für die Ursachen derartiger Störungen.

Die Zuordnung der Beispiele ist nicht zwingend und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

1 Fehlende Komponenten im Reaktionsgemisch

Ursache	Beispiele
Bedienungsfehler	- Zugabe vergessen

	<ul style="list-style-type: none"> - Zugabe einer zu geringen Menge - Zugabe in den falschen Behälter
Technischer Fehler	<ul style="list-style-type: none"> - Vorlagebehälter leer - Zähler defekt - Förderorgan oder -medium ausgefallen - Leckage der Förderleitung - Verstopfung der Förderleitung - Armaturen in Förderleitung öffnen nicht - Bodenablauf am Behälter nicht geschlossen
Verfahrensfehler	<ul style="list-style-type: none"> - Verdunsten einer Komponente infolge zu hoher Temperatur - Verdunsten einer Komponente infolge zu starker Absaugung - Fehlende Co-Inhibitoren (z. B. fehlender Luftsauerstoff bei Hydrochinonstabilisation von Monomeren) - Einsatz von gealtertem Inhibitor/Katalysator

Ursachen für fehlende Komponenten unter Siedebedingungen:

- Ausfall der Brüdenkühlung/Abdestillieren einer Komponente
- Kondensatrückführung verschlossen oder verstopft

2 Überschüssige Komponenten im Reaktionsgemisch

Ursache	Beispiele
Bedienungsfehler	<ul style="list-style-type: none"> - Zugabe einer zu großen Menge - Mehrfachzugabe - Zusätzliche Zugabe der Menge für einen anderen Behälter - Zugabe einer zu hoch konzentrierten Komponente - Zugabe falscher Stoffe
Technischer Fehler	<ul style="list-style-type: none"> - Zähler defekt - Armaturen in Förderleitung schließen nicht - Zulauf anderer Produkte durch undichte Armaturen - Leckage zum Wärmeträgersystem - Rückströmen von Stoffen aus anderen Anlageteilen
Verfahrensfehler	<ul style="list-style-type: none"> - Falsche Spezifikation der Einsatzstoffe - Bildung oder Anreicherung thermisch instabiler (Neben-)Produkte - Bildung oder Anreicherung katalytisch oder inhibierend wirkender (Neben-)Produkte - Katalytisch oder inhibierend wirkende Werkstoffe

3 Unzureichende Durchmischung

Ursache	Beispiele
Bedienungsfehler	<ul style="list-style-type: none">- Rührer taucht nicht ein (nicht abgesenkt oder zu geringer Füllstand)- Rührer oder Umwälzpumpe nicht eingeschaltet
Technischer Fehler	<ul style="list-style-type: none">- Energieausfall- Rührer oder Umwälzpumpe ausgefallen- Rührorgan von Welle getrennt
Verfahrensfehler	<ul style="list-style-type: none">- Ungünstige Zulaufposition- Falsche Ansatzgröße- Falsche Rührerauswahl (zu klein oder zu langsam)- Zu hohe Viskosität

4 Zu schnelle Dosierung

Ursache	Beispiele
Bedienungsfehler	<ul style="list-style-type: none">- Zu schnelle Zugabe reaktiver Komponenten
Technischer Fehler	<ul style="list-style-type: none">- Mengenstromregelung defekt- Lochblende defekt
Verfahrensfehler	<ul style="list-style-type: none">- Pumpe mit zu großem Laufrad oder zu großem Hub

5 Zu tiefe Temperatur

Ursache	Beispiele
Bedienungsfehler	<ul style="list-style-type: none">- Zu starke Kühlung der vorgelegten und/oder zugegebenen Stoffe- ungenügendes Anwärmen der vorgelegten Stoffe vor Reaktionsbeginn

Technischer Fehler	<ul style="list-style-type: none"> - Energieausfall - Temperaturregelung defekt
Verfahrensfehler	<ul style="list-style-type: none"> - Witterungs- oder umgebungsbedingte Abkühlung (Freileitungen im Winter)

6 Ausfall der Kühlung

Ursache	Beispiele
Bedienungsfehler	<ul style="list-style-type: none"> - Kühlsystem nicht aktiviert - Armaturen im Kühlsystem geschlossen - Heizen statt Kühlen
Technischer Fehler	<ul style="list-style-type: none"> - Kühlmittelvorlage leer - Temperaturregelung defekt - Förderorgan ausgefallen - Ausfall des Kühlmittels - Leckage der Kühlmittleitung - Verstopfung der Kühlmittleitung - Armaturen in Kühlmittleitung öffnen nicht
Verfahrensfehler	<ul style="list-style-type: none"> - Zu hohe Kühlmitteltemperatur (witterungs- oder umgebungsbedingte Aufheizung nicht berücksichtigt) - Kühlfläche unterdimensioniert

Ursachen für Ausfall der Kühlung bei Reaktionen unter Siedebedingungen:

- Ausfall der Siedekühlung durch verschlossenes oder verstopftes Abluftsystem

7 Behinderung des Wärmeüberganges

Ursache	Beispiele
Verfahrensfehler	<ul style="list-style-type: none"> - Produktseitig Anbackungen an der Kühlfläche (z. B. infolge zu starker Kühlung) - Produktseitig Filmbildung an der Kühlfläche (z. B. infolge Polymerisation) - Kühlmittelseitig Anbackungen an der Kühlfläche (z. B. Algenbelag)

Siehe auch Anhang 1, Abschnitt 3 „Unzureichende Durchmischung“.

8 Energieeintrag von außen

Ursache	Beispiele
Bedienungsfehler	<ul style="list-style-type: none">- Zu schnelles Rühren- Zu starkes Heizen- Zu langes Heizen- Heizen statt Kühlen
Technischer Fehler	<ul style="list-style-type: none">- Temperaturregelung defekt- Undichte Armaturen im Heizsystem
Verfahrensfehler	<ul style="list-style-type: none">- Zu hohe Heizmitteltemperatur- Energieeintrag durch nicht angemessene Rührer- oder Pumpenleistung- Witterungs- oder umgebungsbedingte Aufheizung

9 Erhöhte Energiefreisetzung

Ursache	Beispiele
Verfahrensfehler	<ul style="list-style-type: none">- Falsche Reaktorauslegung beim scale-up- Es findet eine Reaktion an einem nicht bedachten Ort statt (z. B. Abluftsystem, im Abwassersystem, in einem Notablassbehälter oder Catchtank)- Verschleppen der unvollständig ausreagierten Reaktionsmischung in nachgeschaltete, nicht für eine Kühlung ausgelegte Behälter (z. B. infolge einer zu großen Strömungsgeschwindigkeit bei einer kontinuierlich betriebenen Anlage)

Anhang 2: Literaturverzeichnis

Verbindliche Rechtsnormen sind Gesetze, Verordnungen und der Normtext von Unfallverhütungsvorschriften. Abweichungen sind nur mit einer Genehmigung der zuständigen Behörde bzw. des zuständigen Unfallversicherungsträgers (z. B. Berufsgenossenschaft) erlaubt. Voraussetzung für die Erteilung einer Ausnahmegenehmigung ist, dass die Ersatzmaßnahme ein mindestens ebenso hohes Sicherheitsniveau gewährleistet.

Keine verbindlichen Rechtsnormen sind Technische Regeln zu Verordnungen, Durchführungsanweisungen von Unfallverhütungsvorschriften (DGUV Vorschriften), DGUV Regeln, DGUV Informationen, Merkblätter, DIN-/VDE-

Normen. Sie gelten als wichtige Bewertungsmaßstäbe und Regeln der Technik, von denen abgewichen werden kann, wenn die gleiche Sicherheit auf andere Weise erreicht wird.

Fundstellen im Internet

Die Merkblattreihen der BG RCI sowie ein umfangreicher Teil des staatlichen Vorschriften- und Regelwerkes und dem der gesetzlichen Unfallversicherungsträger (rund 1 750 Titel) sind im Kompendium Arbeitsschutz der BG RCI verfügbar. Die Nutzung des Kompendiums im Internet ist kostenpflichtig. Ein kostenfreier, zeitlich begrenzter Probezugang wird angeboten.

Weitere Informationen unter www.kompendium-as.de.

Zahlreiche aktuelle Informationen bietet die Homepage der BG RCI unter www.bgrci.de/praevention und fachwissen.bgrci.de.

Detaillinformationen zu Schriften und Medien der BG RCI sowie Bestellung unter medienshop.bgrci.de.

Ausgewählte Merkblätter, Anhänge und Vordrucke aus Merkblättern und DGUV Regeln sowie ergänzende Arbeitshilfen werden im Downloadcenter Prävention unter downloadcenter.bgrci.de zur Verfügung gestellt.

Unfallverhütungsvorschriften, DGUV Regeln, DGUV Grundsätze und viele DGUV Informationen sind auf der Homepage der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) unter publikationen.dguv.de zu finden.

Seit dem 1. Mai 2014 gilt für das Vorschriften- und Regelwerk der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) eine neue Systematik und Nummerierung.

1. Gesetze, Verordnungen und Technische Regeln, Veröffentlichungen der Europäischen Gemeinschaften im Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften

Bezugsquelle: Buchhandel oder Carl Heymanns Verlag KG, Luxemburger Straße 449, 50939 Köln,
Internet: www.heymanns.com

- (1) Sozialgesetzbuch VII (SGB VII)
- (2) Gesetz über die Durchführung von Maßnahmen des Arbeitsschutzes zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten bei der Arbeit (Arbeitsschutzgesetz – ArbSchG)
- (3) Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Bereitstellung von Arbeitsmitteln und deren Benutzung bei der Arbeit, über Sicherheit beim Betrieb überwachungsbedürftiger Anlagen und über die Organisation des betrieblichen Arbeitsschutzes (Betriebssicherheitsverordnung – BetrSichV) mit Technischen Regeln Betriebssicherheit (TRBS)
- (4) Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz – ChemG)
- (5) Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) mit Technischen Regeln Gefahrstoffe (TRGS),
- (6) Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz – BImSchG) mit Technischen Regeln Anlagensicherheit (TRAS), insbesondere:
- (7) TRAS 410: Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen

- (8) Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen) – 4. BImSchV
- (9) Zwölfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Störfall- Verordnung) – 12. BImSchV
- (10) Gesetz über explosionsgefährliche Stoffe (Sprengstoffgesetz – SprengG)

2. Unfallverhütungsvorschriften (DGUV Vorschriften), DGUV Regeln, DGUV Grundsätze, Merkblätter und sonstige Schriften der Unfallversicherungsträger

Bezugsquellen: Jedermann-Verlag GmbH, Postfach 10 31 40, 69021 Heidelberg und Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg, medienshop.bgrci.de und Carl Heymanns Verlag KG, Luxemburger Straße 449, 50939 Köln, Internet: www.heymanns.com

Mitgliedsbetriebe der BG RCI können die folgenden Schriften (bis zur nächsten Bezugsquellenangabe) bei der BG RCI in einer der Betriebsgröße angemessenen Anzahl kostenlos beziehen.

- (11) Merkblatt A 001: Verzeichnis von Schriften und Medien zur Arbeitssicherheit
- (12) Merkblatt A 010: Betriebsanweisungen für den Umgang mit Gefahrstoffen
- (13) Merkblatt R 002: Maßnahmen der Prozesssicherheit in verfahrenstechnischen Anlagen
- (14) Merkblatt R 003: Sicherheitstechnische Kenngrößen – Ermitteln und bewerten
- (15) Merkblatt R 004: Thermische Sicherheit chemischer Prozesse
- (16) Merkblatt R 005: Übertragung chemischer Synthesen vom Labor bis in den Betrieb
- (17) Merkblatt R 007: Lehren aus Ereignissen – Sicherheitstechnische Erkenntnisse für die Bewertung chemischer Reaktionen und thermisch sensibler Stoffe

3. Andere Schriften und Medien

Bezugsquelle: Medienshop der BG RCI, medienshop.bgrci.de, Schriften der IVSS

- (18) ISSA-01: Das PAAG-Verfahren
- (19) ISSA-02: Gefahrenermittlung und Gefahrenbewertung in der Anlagensicherheit

Bezugsquelle: Buchhandel

- (20) J. Barton, R. Rogers: „Chemical Reaction Hazards“, IChemE, (1997), ISBN 0-85295-341-0
- (21) „Bretherick’s Handbook of reactive chemical hazards“ (2007), ISBN 0-12-372563-1

- (22) „Ratgeber Anlagensicherheit“, Hrsg. BG RCI und VDSI,
www.ratgeber-anlagensicherheit.de
- (23) Th. Grewer et al.: „Ermittlung und Bewertung von Kenngrößen zur Beurteilung der thermischen Sicherheit chemischer Prozesse“, DECHEMA-Monographien Band 111 (1987), ISBN 3-527-10204-3
- (24) Th. Grewer: „Thermal hazards of chemical reactions“, Industrial Safety Series, Vol. 4 (1994), ISBN 0-444-89722-4
- (25) Roth, Weller: „Gefährliche chemische Reaktionen“, CD-ROM: ISBN 978-3-609-48040-4
- (26) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B8: „Environmental Protection and Industrial Safety II“, ISBN 3-527-20138-6

Bildnachweis

Die im Merkblatt verwendeten Bilder dienen nur der Veranschaulichung. Eine Produktempfehlung seitens der BG RCI wird damit ausdrücklich nicht beabsichtigt.

Abbildungen wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt von:

Titelbild:

Bayer AG, 51368 Leverkusen

Abbildungen 7, 8, 15:

BASF Unternehmensarchiv, 67056 Ludwigshafen

Abbildung 9:

Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG, 55216 Ingelheim

Abbildungen 10, 13:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), 12205 Berlin

Die übrigen Abbildungen entstammen Unterlagen der BG RCI.

Ausgabe 7/2014

Dieses Merkblatt können Sie über den Medienshop unter medienshop.bgrci.de beziehen.

Haben Sie zu diesem Merkblatt Fragen, Anregungen, Kritik?

Dann nehmen Sie bitte mit uns Kontakt auf.

- Schriftlich:
Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie,
Prävention, Wissens- und Informationsmanagement
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg
- Kontaktformular im Internet: www.bgrci.de/kontakt-schriften
- E-Mail: praevention@bgrci.de