

Thermische Risiken: Erkennen, bewerten, beherrschen...

Teil I: Schnelles Screening mit Kleinstmengen – Schnelle Hilfe auch für F&E

In der chemischen Industrie kommt es bei zahlreichen Prozessen zu Energiefreisetzen in Form von Wärme, welche im Falle unkontrollierter Freisetzung zu einer sich selbst beschleunigenden Reaktion führen kann. Die hierbei häufig akkumulierte Wärme ist ein möglicher Auslöser für weitere energiereiche Neben- und Folgereaktionen bzw. die schlichte thermische Zersetzung des Stoffes. Dieser sogenannte thermische „runaway“ ist durch (Gegen-)Kühlen oftmals nicht beherrschbar. Die auftretenden Zersetzungsprodukte können letztlich zu einem unkontrollierten Druckaufbau mit weitreichenden Folgen führen.

Einen ersten Hinweis hinsichtlich des Gefahrenpotentials von Stoffen und Gemischen gibt die Differenz-Thermoanalyse (Differential Scanning Calorimetry = DSC). Hierbei wird eine geringe Probenmenge von ca. 10 mg im Vergleich zu einer inerten Referenz aufgeheizt. Endotherme oder exotherme Prozesse werden dabei als Unterschiede in der Wärmefreisetzung von Probe zu Referenz gemessen, gegen die Temperatur aufgetragen („Thermogramm“) und erlauben Rückschlüsse auf das thermische Potential der Substanz. Aus dem Thermogramm lässt sich der Beginn der Effekte, die sogenannte „Onset-Temperatur“ ableiten. In Abbildung 1 ist ein beispielhaftes Thermogramm zu sehen. Auf Basis der bestimmten „Onset-Temperatur“ ist die Festlegung einer Grenztemperatur „ T_{exo} “ möglich, bis zu der ein Stoff oder Stoffgemisch im Regelfall sicher zu handhaben ist. Entsprechend der TRAS410 (Technische Regel für Anlagensicherheit) wird diese Grenztemperatur 100 K unter der „Onset-Temperatur“ der ersten Exothermie gewählt.

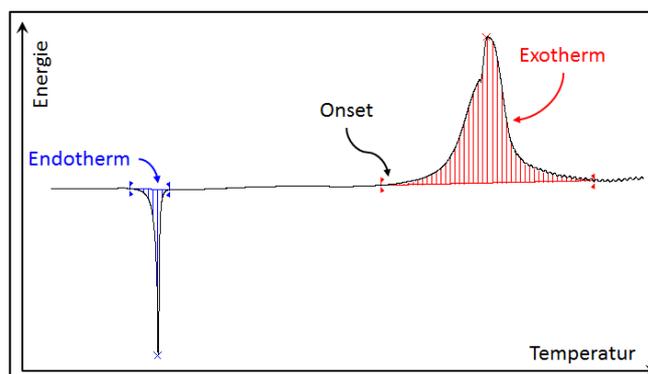


Abbildung 1: Thermogramm

Anhand des Thermogramms lässt sich durch Integration der Signale weiterhin der Energiegehalt bestimmen. Diese Kenngröße ist ein wichtiger Parameter für die REACH-Verordnung, das Transportrecht (ADR) und die Beurteilung von chemischen Verfahren (TRAS410). In diesen Regelwerken sind jeweils Grenzwerte für die Energiefreisetzung angegeben, ab deren Überschreitung einem Stoff oder Stoffgemisch bestimmte thermische Potentiale unterstellt werden müssen. So sind z.B. einem Stoff mit einer Energiefreisetzung von weniger als 500 J/g bis zu 500 °C keine explosionsgefährlichen Eigenschaften zu unterstellen. Aus unserer Erfahrung kann für die meisten der untersuchten Proben anhand dieser einfachen und schnellen Methode eine Beurteilung des thermischen Risikopotentials durchgeführt werden - und dies mit einem Minimum an Probemenge. Es ist also die Methode der Wahl, insbesondere auch in einem frühen Stadium der chemischen Entwicklung und der Laborsynthese.

Abbildung 2 zeigt beispielhaft die DSC von handelsüblichem Zucker. Zunächst wird das endotherme Karamellisieren beobachtet (blauer Bereich). Ab einer Temperatur von etwa 220 °C ist die exotherme Zersetzung zu sehen (roter Bereich). Die T_{exo} ergibt sich also zu 120 °C. Somit kann Zucker bis zur Temperatur von 120 °C ohne ein thermisches Risiko gehandhabt werden. Als weitere sicherheitstechnische Einstufung ist Zucker mit einer Energiefreisetzung von etwa 450 J/g nicht als explosionsgefährlicher Stoff anzusehen. Wie an diesem einfachen Beispiel gezeigt, können mit ca. 10 mg Substanz die wesentlichen Kenngrößen zur thermischen Stabilität und zusätzlich weitere Informationen, wie Schmelz- und Siedebereich, erhalten werden.

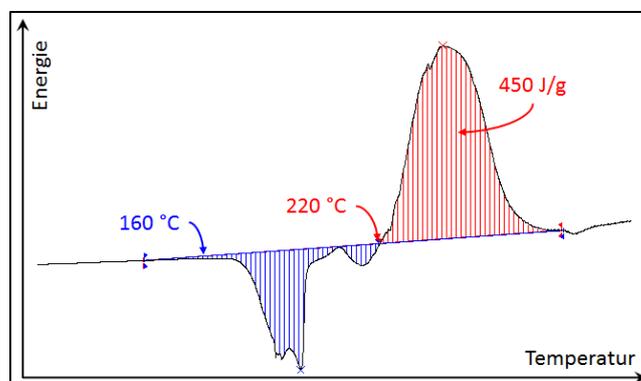


Abbildung 2: DSC von Zucker

In den nächsten Ausgaben empfehlen wir, was Sie tun können, wenn die aus der DSC ermittelte Grenztemperatur T_{exo} im chemischen Verfahren überschritten werden könnte.

Falls wir Sie bei einer ähnlichen Fragestellung unterstützen können, sprechen Sie uns an. Unsere Experten helfen Ihnen gerne.