consilab
Gesellschaft für Anlagensicherheit
Höchst zuverlässig.

# consiLetter Nr. 19

**Oktober 2020**

## Wann beginnt eigentlich eine Zersetzung?

Wenn für einen Stoff eine Zersetzungstemperatur angegeben ist, heißt das dann, dass die Verwendung der Substanz unterhalb der angegebenen Temperatur auf jeden Fall sicher ist? Nein, leider nicht immer! Denn oft ist unklar, wie diese Temperatur ermittelt wurde und was bei dieser Temperatur genau passiert. Außerdem ist der Begriff der Zersetzungstemperatur im Regelwerk gar nicht definiert.

Die TRAS 410 behandelt das Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen und definiert wichtige Kenngrößen, die aus thermischen Untersuchungen gewonnen werden können. Eine der wichtigsten Größen dabei ist die Grenztemperatur zur sicheren Handhabung, die $T_{exo}$. Sie wird unter Berücksichtigung des Messverfahrens mit einem Sicherheitsabschlag aus den Messwerten von Laborversuchen abgeleitet.

Wie wird diese Grenztemperatur zur sicheren Handhabung festgelegt?

In der DSC (Differential Scanning Calorimetry, siehe consiletter Nr. 5) wird bei Messungen die Onset-Temperatur als die signifikante Anhebung des Messsignals von der Basisline definiert. Diese Onset-Temperatur entspricht jedoch nicht dem tatsächlichen Beginn der Zersetzung. Denn die Empfindlichkeit ist u.a. abhängig von der Heizrate. Je schneller die Heizrate und kleiner die Empfindlichkeit, desto später wird der Beginn der Zersetzung detektiert. Bei Screening-Methoden wie der DSC, mit hohen Heizraten, muss daher ein großer Sicherheitsabschlag von 100 K verwendet werden, um daraus die $T_{exo}$ abzuleiten (Abbildung 1).

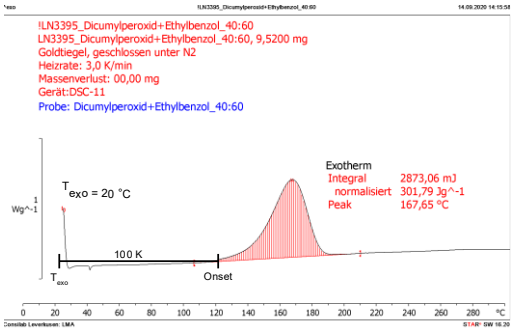



Abbildung 1: $T_{exo}$ anhand einer DSC-Messung

Je nach Messmethode kann die Zersetzung schon unbemerkt weit vor der Onset-Temperatur ablaufen. Daher darf eine Onset-Temperatur nicht mit der sicheren Grenztemperatur $T_{exo}$ gleichgestellt werden. Die Zersetzungsreaktion könnte am DSC-Onset schon im vollen Gange sein und wäre dann im großtechnischen Prozess trotz Kühlung nicht mehr zu kontrollieren. Messmethoden wie die Langzeit-DTA (Abbildung 2) oder die Druck-Wärme-Lagerung (DWL, Abbildung 2, siehe auch consiLetter Nr. 6) sind empfindlicher und die $T_{exo}$ kann mit einem geringeren Sicherheitsabschlag ermittelt werden. Daher können sich durch unterschiedliche Messmethoden unterschiedliche Grenztemperaturen ergeben.

In der TRAS 410 wurden folgende Regeln je nach Messmethode definiert: Die $T_{exo}$ ist die

- um 100 K reduzierte Temperatur des (sichtbaren) Beginns einer exothermen Reaktion in der DSC
- um 10 K reduzierte Temperatur, bei der die Reaktionsleistung des Systems 0,1 W/kg erreicht
- um 10 K reduzierte Temperatur für eine adiabatische Induktionszeit von 24 h (AZT24)

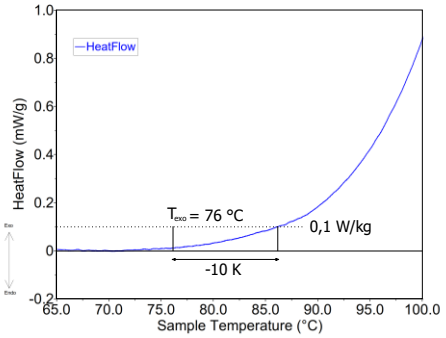



Abbildung 2: Bestimmung der Texo anhand des 0,1 W/kg-Kriterium

Bei einer gegebenen Zersetzungstemperatur sollte immer gefragt werden: Wie wurde sie gemessen? Ist ein Sicherheitsabschlag bereits enthalten?

Eine festgelegte $T_{exo}$ darf nur überschritten werden, wenn Gegenmaßnahmen und Sicherheitseinrichtungen in einer Sicherheitsbetrachtung festgelegt wurden.

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

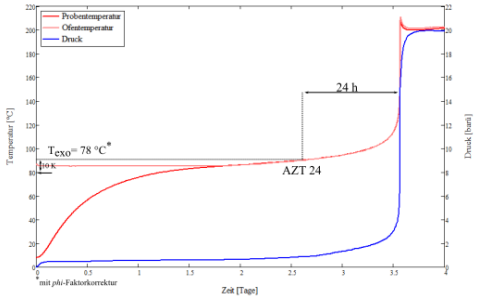



Abbildung 3: Bestimmung der $T_{exo}$ anhand der AZT24

*Ihre Ansprechpartner:* *Frankfurt* *Tel. +49(0)69 305 30013* *E-Mail: kontakt@consilab.de*
*Leverkusen* *Tel. +49(0)214 2605 56458* *E-Mail: kontakt@consilab.de*