

Sicherere Einlagerung von Natriumhypochloritlösung

Um die unbeabsichtigte Freisetzung von Chlorgas zu verhindern, haben ein Galvanikbetrieb und ein Textilbetrieb ein mehrstufiges Konzept zur sichereren Einlagerung von Natriumhypochloritlösung entwickelt.

MARTIN RINDERER



Ein Galvanikbetrieb, der Anlagen zur Abscheidung von Kupfer aus cyanidischen Elektrolyten betreibt, benötigt Natriumhypochloritlösung zur Entgiftung des cyanidhaltigen Abwassers. Zur Lagerung von Natriumhypochloritlösung wurde bisher ein Tank mit Auffangwanne, mit einer manuell absperrenbaren Befüllleitung

mit Linksgewindestutzen, einer Entlüftung über Dach und einer Füllstandsmessung herangezogen. Bevor der Tankwagen an die Befüllleitung angeschlossen wurde, nahm man eine chemisch-analytische Eingangskontrolle vor.

Nach Anschluss des Tankwagens wurde die Chemikalie durch Drücken in den Tank gefördert. Ein Signallicht zeigte dem Tankwagenfahrer den maximalen Füllstand an.

Ein Textilbetrieb wiederum übernahm von einem anderen Textilbetrieb eine Anlage zur Filzfreiausrüstung von Wolle; ein Behandlungsschritt erfolgt mit Chlor, das im Behandlungsbad mit Säure aus Natriumhypochloritlösung freigesetzt wird. Die übernommenen Anlagenteile zur Lagerung der Einsatzstoffe bestanden aus doppelwandigen Tanks mit Leckwarneinrichtung und Füllstandsmessung. Weitere Details zur Einlagerung am vorigen Standort sind nicht bekannt.

Beide Tanklager galt es nun neu

zu errichten. Die Anforderung: Ein Chlorgasunfall mit schädlichen Auswirkungen auf die Beschäftigten, die Menschen in der Nachbarschaft und die Umwelt müsse ausgeschlossen werden können. Als Kriterien zum Ausschluss galten Sicherheitseinrichtungen, die bestimmte Anforderungen erfüllen:

- Passive Sicherheitseinrichtungen, das sind u. a. Auffangwannen und ähnliche Rückhaltesysteme, druckstoßfeste Ausführungen von Umschließungen, Einhausungen.
- Aktive Sicherheitseinrichtungen, das sind technische Einrichtungen, die Schutzaktionen ausführen. Eine ausreichende Verfügbarkeit muss nachgewiesen werden. Das ist dann der Fall, wenn mindestens eine redundante Ausführung bzw. eine Fail-Safe-Ausführung der Begrenzungseinrichtung vorliegt.

Bekanntlich ist es bei der Einlagerung von Natriumhypochloritlösung aufgrund von Verwechslungen immer wieder zu Unfällen gekommen, bei denen giftiges Chlorgas freigesetzt wurde. Ein Unfall im Jahr 2007 hat dazu geführt, dass zur TRGS 500 eine eigene Anlage 4 herausgegeben wurde, welche die

technischen und organisatorischen Maßnahmen für das Umfüllen von Natriumhypochloritlösung behandelt (GMBL 2008 Nr 26. S. 528). Laut Kapitel 3 der Anlage 4 gilt es für die Befüllung von Lagertanks folgende Anforderungen zu erfüllen:

(1) Die für die Befüllung mit Natriumhypochloritlösung verwendeten Schläuche, Kupplungsstücke etc. werden ausschließlich für dieses Produkt verwendet. Die dabei verwendeten Schläuche und Rohrleitungen werden mit dem Begriff „Chlorbleichlauge“ gekennzeichnet.

(2) Zur Absicherung des Lagertanks gegen Fehlbefüllungen wird in der Befüllleitung eine pH-Elektrode oder eine Temperaturüberwachung installiert. Bei der pH-Elektrode ist zu bedenken, dass nur saure Medien erfasst werden. Die Temperaturüberwachung muss so konstruiert sein, dass Füllgut und Lagergut außerhalb des Lagertanks reagieren können, bevor das Füllgut in den Lagertank gelangt. Über eine Auswertelektronik wird der Befüllvorgang gegebenenfalls automatisch gestoppt.

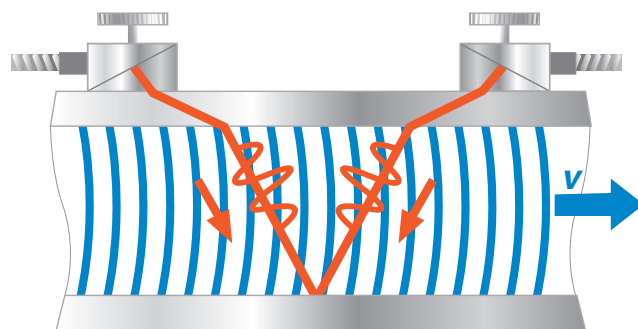
(3) Ist eine solche Installation technisch oder wirtschaftlich nicht machbar, wird durch technische/organisatorische Maßnahmen (vorzugsweise Linksgewinde, Ventil, verschließbarer Anschlussstutzen, Identitätsprüfung) sichergestellt, dass die Befüllleitung nur während des Befüllvorganges offen ist. Dabei gilt für Fahrzeugführer und Lagerpersonal das Vier-Augen-Prinzip.

Die in Absatz 1 und Absatz 3 beschriebenen Maßnahmen sind einfach zu realisieren – da deren Wirkung von der Verlässlichkeit der handelnden Personen abhängt, stellen sie jedoch keine aktiven oder passiven Sicherheitseinrichtungen dar. In Absatz 2 werden technische Maßnahmen beschrieben, die ei-

ner aktiven Sicherheitseinrichtung entsprechen. Eine passive Sicherheitseinrichtung wurde nicht beschrieben. Um die Anforderungen der Kriterien zu erfüllen, durch die sich ein Chlorgasunfall ausschließen lässt, sollte im Sinne von Absatz 2 eine pH-Wert-Messung oder eine Temperaturmessung installiert werden, durch die bei einer Fehlbefüllung mit einer Auswertelektronik automatisch der Befüllvorgang gestoppt wird. Diese Einrichtungen sollten redundant ausgeführt werden. Gegenüber dem Einsatz einer pH-Wert-Messung und einer Temperaturmessung bestanden große Vorbehalte. Jeder, der mit pH-Wert-Messungen zu tun hat, weiß, welche Probleme und welchen Wartungsaufwand es dabei geben kann, insbesondere wenn die Messung nicht dauernd in Betrieb ist und überwacht wird. Bei einem großen Chemikalienhändler bestand die Möglichkeit, ein System zu besichtigen, das mit der pH-Wert-Messung arbeitet. Vor jedem Befüllvorgang wird dort die in einer Konservierungslösung aufbewahrte pH-Elektrode in die Befüllleitung vor dem Ventil eingebaut. Ab pH 9 und größer öffnet sich das Ventil zur Befüllung des Lagertanks. Die Elektrode wird anschließend wieder ausgebaut und konserviert. Sie wird regelmäßig kalibriert und etwa vierteljährlich ausgetauscht.

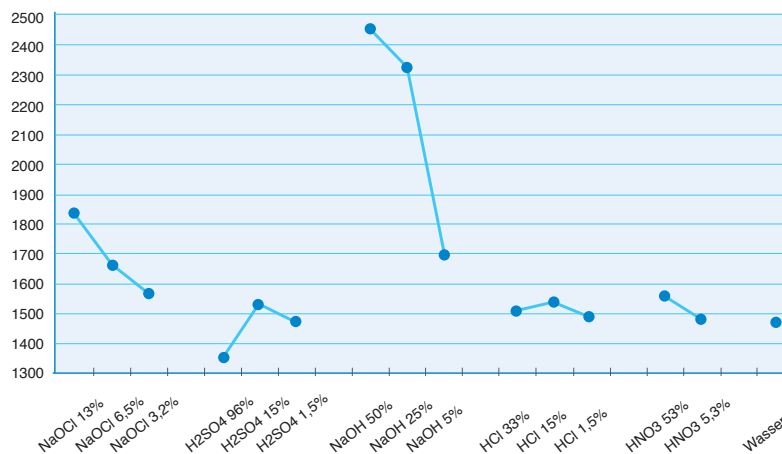
Ein System, das die Temperaturänderung misst, wenn Natriumhypochloritlösung mit Säure reagiert, ist nicht bekannt. In einem einfachen Laborversuch wurde die Freisetzung von Chlorgas aus Natriumhypochloritlösung mit Säure nachgestellt und die Temperaturänderung gemessen. Letztere betrug lediglich zwölf Grad, was im Hinblick auf eine praktische Ausnützung des Effektes für eine Medienerkennung als viel zu gering beurteilt wurde.

Aufgrund der bestätigten Vorbehalte gegenüber der pH-Wert-Messung und der Ausnutzung des Temperatureffekts ergab sich die Notwendigkeit, nach einem alternativen Messprinzip zu suchen. So wie Dichte, Leitfähigkeit und Brechungsindex ist auch die Geschwindigkeit von Ultraschall eine charakteristische physikalische Eigenschaft einer Chemikalie, sie lässt sich daher zur Medienerkennung und zur Vermeidung der Verwechslung heranziehen. Gemessen wird die Schallgeschwindigkeit abwechselnd in beide Richtungen zwischen einem Sender und einem Empfänger, die außen an die mediumführende Leitung geklemmt werden. Das Medium im Rohr beeinflusst die Laufzeit des Ultraschallsignals charakteristisch. Die Selektivität der Messung zur Unterscheidung einer Natriumhypochloritlösung von möglicherweise zu verwechselnden Säuren wurde im Experiment bestimmt. Der große Vorteil dieser Messung besteht darin, dass man keinen direkten Kontakt zum Medium benötigt und sie völlig wartungsfrei ist. Anstatt die Medienerkennung redundant auszuführen, sollte für den Fall, dass die Medienerkennung versagt und es zu einer Freisetzung von Chlorgas kommt, dieses im Tanklagerraum aufgefangen



Sender und Empfänger werden außen am Rohr angeklemt. Das Ultraschallsignal wird durch das Rohr und dann das Medium gesandt. Die Messung erfolgt in beiden Richtungen. Die Schallgeschwindigkeit des Mediums ergibt sich aus der Wegstrecke im Medium und der Laufzeit.

Schallgeschwindigkeiten von Chemikalien



Bei Schwefelsäure, Natronlauge, Salzsäure, Salpetersäure und Wasser wurden die Schallgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Konzentrationen gemessen. Natriumhypochloritlösung 13-prozentig entspricht einer handelsüblichen Konzentration. Eine Überlappung ist nur mit verdünnter Natronlauge gegeben, die unbedenklich ist.

werden. Ein Lagerraum stellt – mit einigen Einschränkungen – eine passive Sicherheitseinrichtung dar. Lagerräume sind meistens nicht vollständig gasdicht. Der Raum muss aber eine Dichtheit aufweisen, die in Abhängigkeit von der Umgebung festgelegt wird; sie erfolgt durch Berechnung der Immissionen in der Nachbarschaft, wobei das in den Lagerraum ausgetretene Chlorgas den Emittenten darstellt. Falls der Raum im Normalfall aktiv oder passiv belüftet wird, muss sichergestellt sein, dass diese Lüftungen inaktiviert werden.

Die Freisetzung von Chlorgas kann sehr heftig erfolgen und zu einem Druckanstieg im Lagerraum führen, der eine Beschädigung des Lagertanks und des Lagerraumes zur Folge haben könnte. Diesen Punkt gilt es besonders bei Lagerräumen mit kleinem Raumvolumen zu beachten. Als Gegenmaßnahmen sind sowohl bei den Tanks als auch für den Lagerraum wiederverschließbare Druckentlastungen vorzusehen. Es wird davon ausgegangen, dass während der Druckentlastung nur wenig Chlorgas freigesetzt wird.

Zusätzlich sollte durch die Installation von Chlorgassensoren im Lagerraum der Austritt von Chlorgas sehr früh erkannt werden und durch automatisches Schließen des Befüllventils dazu beitragen, die Menge der Freisetzung von Chlorgas zu beschränken. Das Signal des Chlorgassensors lässt sich noch für weitere Maßnahmen verwenden, wie etwa für eine Notfallalkalisierung, für die Inaktivierung der Lüftung des Lagerraums und zur Auslösung des Alarms. Damit ist eine weitere aktive Sicherheitseinrichtung gegeben, die man als redundante Einrichtung zur Medienerkennung ansehen kann. Letztlich soll die Summe der beschriebenen Maßnahmen eine stabile Situation entstehen lassen und ausreichend Zeit sowie Möglichkeit bieten, frei werdendes Chlorgas auf einfache Weise zu beherrschen. Alle Maßnahmen zusammen ergaben ein akzeptables Konzept, das sich im Wesentlichen auf die Einhausung, die Medienerkennung und die Überwachung mit Chlorgassensoren stützt.

Bei der Errichtung der neuen Lager wurde nach folgendem Konzept vorgegangen:

1. Vorkehrungen zur Vermeidung der Verwechslung

- 1.1 Chemisch-analytische Eingangskontrolle
- 1.2 Befüllanschluss mit Linksgewinde
- 1.3 Selbsttätige messtechnische Medienerkennung mit Ultraschalltechnik und Wirkung auf das Befüllventil

2. Vorkehrungen bei Versagen von Punkt 1

- 2.1 Aufstellung der Tanks in Lageraum (als geschlossener Baukörper ausgeführt)
- 2.2 Überwachung des Lagerraums mit Chlorgassensoren mit Wirkung auf das Befüllventil und andere Noteinrichtungen
- 2.3 Vorkehrungen zur Bekämpfung des in den Lagerraum ausgetretenen Chlorgases

3. Zusätzliche Vorkehrungen

- 3.1 Anwesenheitsüberwachung für den Tankwagenfahrer
- 3.2 Druckentlastungen beim Tank und beim Lagerraum
- 3.3 Automatisches Abdichten des Lagerraums bei Detektion eines Chlorgasaustrittes (Stoppen der mechanischen Be- und Entlüftung, Schließen von Fenstern)
- 3.4 Alarmierungen des Betriebspersonals und der Einsatzkräfte

Realisierung des Konzeptes durch die beiden Betriebe

Galvanikbetrieb

Das Tanklager, bestehend aus zwei kommunizierend miteinander verbundenen Tanks mit einem Fassungsvermögen von jeweils 17 m³, befindet sich in einem Lagerraum mit zirka 3000 m³ Raumvolumen, der als geschlossener Baukörper ausgeführt wurde und über Fenster natürlich be- und entlüftet wird. Derzeit lagert man in diesem Raum nur Natriumhypochloritlösung. Die

Tanks stehen in einer Auffangwanne mit Leckagewarkeinrichtung und sind mit Füllstandsmessung, Überfüllsicherung, Überlauf, Beatmung und Druckentlastung ausgestattet. Die Entlüftung erfolgt über einen Gaswäscher ins Freie.

Für die chemisch-analytische Eingangskontrolle wird eine Probe aus dem Tankwagen gezogen und auf Aussehen, Geruch und Dichte untersucht. Die Befüllstation hat einen Anfahrerschutz, der Zugang zum Befüllstutzen ist abgesperrt und wird nach positivem Befund der Eingangskontrolle für die Befüllung geöffnet. Der Tankwagen wird an den Befüllstutzen mit Linksgewinde angeschlossen, die Medienerkennung mit Ultraschalltechnik aktiviert. Diese öffnet kurzzeitig das Befüllventil, sodass das Ladegut



Probenahme für die chemisch-analytische Eingangskontrolle, im Hintergrund Befüllstutzen mit Linksgewinde



Sender und Empfänger der Ultraschallmessung an der Befüllleitung

in den Bereich der Messstrecke der Medienerkennung strömen kann. Die Medienerkennung öffnet das Befüllventil, wenn der Messwert im Sollbereich liegt. Das Befüllventil schließt im stromlosen Zustand selbständig.

Für den Fall, dass die Medienerkennung nicht funktioniert und es zur Freisetzung von Chlorgas kommt, wird dieses durch einen Chlorgassensor erkannt. Das Chlorgassensystem schließt bei Überschreiten des Grenzwerts von zirka 5 ppm das Befüllventil sowie die Fenster und löst die Notfallalkalisierung ebenso wie den internen und externen Alarm aus. Für die Notfallalkalisierung gibt es Behälter, die jeweils auf den Lagertanks aufgebaut und mit 100 Litern 50-prozentiger Natronlauge gefüllt sind. Über ansteuerbare Ventile wird die Natronlauge in die Tanks abgelassen. Die Temperatur in den Lagertanks wird ebenfalls überwacht. Bei Temperaturen über 30° C wird das Befüllventil geschlossen und die Notfallalkalisierung ausgelöst. Das in den Lagerraum austretende Chlorgas lässt sich mit dem vorhandenen Gaswäscher absaugen und binden. Sollte dies, z. B. wegen eines Defektes, nicht möglich sein, kann über einen Absaugstutzen, der sich in der Außenwand des Lagerraumes befindet, ein externer Abluftwäscher angeschlossen werden. Einen externen Abluftwäscher kann man über das Transport-Unfall-Informationssystem (TUIS) anfordern.

Im Übrigen gibt es an mehreren Stellen Not-Aus-Taster und eine Anwesenheitsüberprüfung für den Tankwagenfahrer. Sämtliche automatischen Notfallsteuerungen sind auch im Handbetrieb bedienbar.

Textilbetrieb

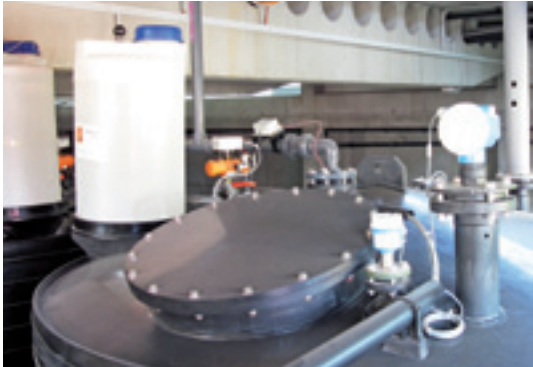
Das Tanklager, bestehend aus zwei über die Befüllleitungen mitein-

ander verbundenen Tanks mit einem Fassungsvermögen von jeweils 19 m³, befindet sich in einem Lagerraum von zirka 500 m³ Raummolumen, der als geschlossener Baukörper ausgeführt wurde. Er wird mechanisch be- und entlüftet. Für große Druckanstiege ist der Raum mit einer Druckentlastung ausgestattet. In diesem Raum werden, ebenfalls in Tanks, neben Natriumhypochloritlösung auch ein Netzmittel und das Harz für die Filzfreiausrüstung gelagert. Die Tanks sind doppelwandig mit Leckagewarkeinrichtung ausgeführt und mit Füllstandsmessung, Überfüllsicherung, Überlauf, Beatmung sowie Druckentlastung ausgestattet. Die Entlüftung der Tanks für die Natriumhypochloritlösung erfolgt über ein Adsorptionsmaterial in den Lagerraum und anschließend über die mechanische Entlüftungsanlage ins Freie.

Für die chemisch-analytische Eingangskontrolle wird eine Probe aus dem Tankwagen gezogen und auf Aussehen, Geruch sowie den Gehalt an Natriumhypochloritlösung untersucht. Die Befüllstation hat einen Anfahrerschutz, der Zugang zum Befüllstutzen ist abgesperrt und wird nach positivem Befund der Eingangskontrolle für die Befüllung geöffnet. Der Tankwagen wird an den Befüllstutzen mit Linksgewinde angeschlossen, die Medienerkennung mit Ultraschalltechnik aktiviert. Diese öffnet kurzzeitig das Befüllventil, somit kann das Ladegut in den Bereich der Messstrecke der Medienerkennung strömen. Die Medienerkennung öffnet das Befüllventil, wenn der Messwert im Sollbereich liegt. Das Befüllventil schließt im stromlosen Zustand selbständig. Für den Fall, dass die Medienerkennung nicht funktioniert und Chlorgas in den Lagerraum freigesetzt wird, erkennt ein Chlorgassensor dies.



Chlorgassensor, im Hintergrund Absaugrohr für einen externen Abluftwäscher



Behälter mit Natronlauge auf den Lagertanks für die Notfallalkalisierung

Das Chlorgaswarnsystem schließt bei Überschreiten des Grenzwerts von zirka 5 ppm das Befüllventil und schaltet die mechanische Be- und Entlüftungsanlage aus. Dies geschieht, indem es zur Abschaltung des Ventilators und zum Verschließen des Zuluft- und des Fortluftkanals kommt. Der interne Alarm wird ausgelöst. Falls dieser nach Ablauf einer Erkundungszeit nicht storniert wird, schaltet sich automatisch eine Sprinkleranlage mit Natriumsulfit zur Bekämpfung

des Chlorgases ein. Gleichzeitig wird auch der externe Alarm ausgelöst. Sollte die Sprinkleranlage nicht funktionieren, kann über einen Absaugstutzen, der sich in der Außenwand des Lagerraumes befindet, ein externer Abluftwäscher angeschlossen werden.

LITERATUR:

- Joachim Sommer, „Gefährliche Verwechslung“, Technische Überwachung Bd. 49 (2008), Nr. 11/12
- „Verwechslung von Chemikalien“, ISSA Prevention Series No. 2047 (G)

Dr. Martin Rinderer
 Institut für Umwelt- und Lebensmittelsicherheit des Landes
 Vorarlberg
 6901 Bregenz, Montfortstraße 4
 Tel.: +43 5574 511-42310
 E-Mail: martin.rinderer@vorarlberg.at



ZUSAMMENFASSUNG



Zwei Betriebe haben beim Neubau ihrer Tanklager ein mehrstufiges Konzept zur sicheren Einlagerung von Natriumhypochloritlösung umgesetzt, um die unbeabsichtigte Freisetzung von Chlorgas zu verhindern und im „Dennoch-Fall“ die Auswirkungen zu beschränken. Das Konzept stützt sich im Wesentlichen auf die Aufstellung der Lagertanks in einem geschlossenen Lagerraum, eine Medienerkennung zur Vermeidung der Verwechslung mit einer anderen Chemikalie und auf die Überwachung des Lagerraums mit einem Chlorgassensor. Für die Medienerkennung kommt als Messtechnik die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit zum Einsatz. Sollte die Medienerkennung versagen, wird das austretende Chlorgas im geschlossenen Lagerraum zurückgehalten und durch Gassensoren frühzeitig erkannt. Das Chlorgas im Lagerraum kann auf verschiedene Arten bekämpft werden. ■

SUMMARY



In rebuilding their tank depots, two plants have realized a multi-level concept for a safer storage of sodium hypochlorite in order to prevent chloric gas from leaking unintentionally, or limit the negative effects in case of emergency. The concept essentially consists of locating the tanks in a closed storeroom, of a substance identification device so as to avoid confusion with other chemicals, and of a chlorine sensor to keep the storeroom under surveillance. For substance identification, acoustical logging is applied as a measuring technique. If the substance identification fails, the leaking chloric gas is retained by the closed storeroom and identified by gas sensors at an early stage. It can then be dealt with within the storeroom in various ways. ■

RÉSUMÉ



Deux entreprises ont réalisé un concept à plusieurs niveaux pour le stockage fiable d'hypochlorite de sodium lors de la nouvelle construction de leur dépôt de carburant, afin d'empêcher la libération involontaire de gaz de chlore et, « au cas où cela se produise », d'en limiter les effets. Le concept s'appuie essentiellement sur l'installation du dépôt de carburant dans un entrepôt fermé, sur une identification du milieu afin d'éviter la confusion avec d'autres produits chimiques, et sur la surveillance de l'espace de l'entrepôt avec un détecteur de gaz de chlore. Pour l'identification du milieu, la technique de mesure employée est la détermination de la vitesse du son. En cas de défaut de l'identification du milieu, le gaz de chlore sortant est retenu dans le dépôt fermé et reconnu rapidement par des détecteurs de gaz. Le gaz de chlore contenu dans le dépôt peut être maîtrisé par divers moyens. ■