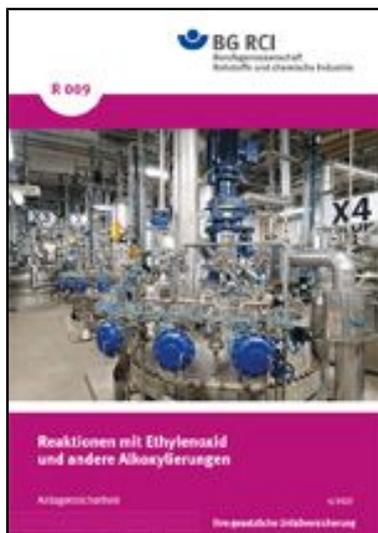


Anlagensicherheit

Reaktionen mit Ethylenoxid und andere Alkoxylierungen



R 009
Stand: April 2022

Inhaltsverzeichnis dieses Ausdrucks

Titel	3
VISION ZERO	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Grundlagen	5
3 Sicherheitsrelevante Eigenschaften von EO und PO	6
3.1 Selbstzerfall von EO	7
3.2 Explosionsgefahren	8
3.3 Polymerisation	11
4 Gefährdungsbezogene Maßnahmen	12
4.1 Maßnahmen gegen den Selbstzerfall von EO	12
4.2 Maßnahmen des Explosionsschutzes	14
4.3 Maßnahmen gegen eine unbeabsichtigte Polymerisation	15
5 Spezifische Maßnahmen bei Entladung, Förderung mittels Pumpen und Lagerung	16
5.1 Entladung von Kesselwagen	16
5.1.1 Gestaltung des Entladebereiches	17
5.1.2 Ausführung der Entladeeinrichtungen	17
5.1.3 Organisatorische Aspekte bei der Entladung	18
5.2 Förderung mittels Pumpen	18
5.3 Lagerung in Gebinden und Tankbehältern	19
6 Alkoxylierungsreaktionen	20
6.1 Sicherheitstechnische Aspekte der Synthesereaktionen	20
6.2 Absicherung von Reaktoren	22
6.3 Behandlung der Prozessabgase	24
6.4 Behandlung der Prozessabwässer	24
6.5 Behandlung von Restmonomeren im Produkt	24
7 Sonstige Hinweise zum Umgang mit EO und PO	25
7.1 Werkstoffe	25
7.2 Stickstoffversorgung	25
7.3 Verwendung von EO und PO in Laboratorien	26
7.4 Bewertung von Freisetzungsszenarien	26
Anhang 1: EO und PO als Gefahrstoffe	26
Einstufung nach CLP, Gesundheits- und Umweltgefahren	26
Toxikologische Eigenschaften von EO	27
Umweltgefahren	30
Persönliche Schutzausrüstungen	31
Erste Hilfe	31
Arbeitsmedizin	32
Anhang 2: Literaturverzeichnis	32
Bildnachweis	38
Sonstiges	39

Die vorliegende Schrift konzentriert sich auf wesentliche Punkte einzelner Vorschriften und Regeln. Sie nennt deswegen nicht alle im Einzelfall erforderlichen Maßnahmen. Seit Erscheinen der Schrift können sich darüber hinaus der Stand der Technik und die Rechtsgrundlagen geändert haben.

Diese Schrift 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 Unfallversicherungsträger 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.

VISION ZERO



Die **VISION ZERO** ist die Vision einer Welt ohne Arbeitsunfälle und arbeitsbedingte Erkrankungen. Höchste Priorität hat dabei die Vermeidung tödlicher und schwerer Arbeitsunfälle sowie Berufskrankheiten. Eine umfassende Präventionskultur hat die VISION ZERO zum Ziel.



Nähere Informationen zur VISION ZERO-Präventionsstrategie finden Sie unter www.bgrci.de/praevention/vision-zero.

In dieser Schrift besonders angesprochener Erfolgsfaktor:

„**Maschinen, Technik, Anlagen – sicher und gesund**“

1 Anwendungsbereich

Alkoxylierungen – so der Überbegriff von Synthesereaktionen auf Basis von Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO) – stellen aufgrund der Reaktionsfreudigkeit der Moleküle, der großen Wärmeentwicklung bei der Umsetzung sowie der Instabilität von Edukten und Produkten erhebliche Herausforderungen an die Reaktions- und Verfahrenstechnik. Hieraus resultieren einige sicherheitstechnische Besonderheiten, die für den Umgang mit EO und PO charakteristisch sind und die nicht zuletzt aufgrund etlicher Ereignisse eine herausgehobene Betrachtung sinnvoll erscheinen lassen. Der Fokus dieser Schrift liegt dabei auf dem Umgang mit EO und PO sowie auf Umsetzungen, die dosierkontrolliert in Semi-Batch-Fahrweise durchgeführt werden.

Zielgruppe

Diese Schrift richtet sich insbesondere an Verantwortliche aus Produktion, Forschung, Projektierung und Anwendungstechnik sowie an Personen, die mit der Überwachung von Anlagen zur Umsetzung von EO oder PO betraut sind.

Die Schrift richtet sich insbesondere an kleine und mittlere Unternehmen, die gegebenenfalls keine eigene Expertise zur sicherheitstechnischen Bewertung haben.

Ziel

Diese Schrift will insbesondere auf Gefahren hinweisen, die durch Selbstzerfall, Explosion, Polymerisation und unkontrollierte Reaktionen bei Lagerung und Handhabung von EO und PO entstehen können. In erster Linie soll sie unterstützen bei der

- Ermittlung stoffspezifischer Gefahren und ihrer Ursachen,
- Festlegung technischer und organisatorischer Maßnahmen im Rahmen eines Sicherheitskonzeptes,
- Durchführung von Unterweisungen und Aus- und Weiterbildungsmaßnahmen.

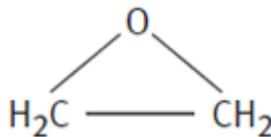
Hinweise

Diese Schrift geht nur auf Teilaspekte einer umfassenden Gefährdungsbeurteilung¹ ein. Gesundheitsgefährdende und umweltgefährdende Eigenschaften der Stoffe werden in dieser Schrift nicht vertieft behandelt, sind aber im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung mit zu berücksichtigen. Gleiches gilt für Gefährdungsfaktoren, die sich aus den Tätigkeiten mit Maschinen und Anlagen sowie der Arbeitsorganisation ergeben.

Für die Verwendung von EO in Sterilisations- und Desinfektionsanlagen gilt die Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 513 „Tätigkeiten an Sterilisatoren mit Ethylenoxid und Formaldehyd“. Bauliche Anforderungen, Betrieb und Prüfung von EO-Sterilisationsanlagen sind beschrieben in der Norm DIN 58948-7:2017-03 „Sterilisation – Niedertemperatur-Sterilisatoren – Teil 7: Bauliche Anforderungen und Anforderungen an die Betriebsmittel sowie den Betrieb von Ethylenoxid-Sterilisatoren“.

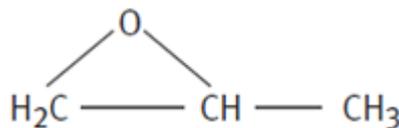
2 Grundlagen

Ethylenoxid (Synonyme: EO, Oxiran, 1,2-Epoxyethan, Dimethylenoxid, Ethanepoxid, Ethanoxid, Summenformel C_2H_4O) ist ein farbloses, extrem entzündbares, chemisch instabiles Gas mit einem süßlichen, etherischen Geruch. EO ist giftig bei Einatmen, reizt Haut, Augen und Atemwege und kann Krebs und genetische Defekte verursachen.



Propylenoxid (Synonyme: PO, Methyloxiran, 1,2-Epoxypropan, 1,2-Propylenoxid, Propenoxid, Summenformel C_3H_6O) ist eine farblose, leicht flüchtige (niedrig siedende), extrem entzündbare Flüssigkeit mit etherischem Geruch. PO ist giftig bei Einatmen und bei Hautkontakt, reizt Haut, Augen und Atemwege und kann Krebs und genetische Defekte verursachen.

[Anmerkung: Aufgrund der Struktur kommt PO in zwei Stereoisomeren vor. Die beschriebenen Eigenschaften beziehen sich auf das üblicherweise verwendete racemische Gemisch.]



In Tabelle 1 sind Schmelz- und Siedepunkt sowie die Dampfdichte von EO und PO gegenübergestellt.

1 Informationen zur Gefährdungsbeurteilung allgemein bieten die Merkblätter A 016 „Gefährdungsbeurteilung „ Sieben Schritte zum Ziel“ und A 017 „Gefährdungsbeurteilung „ Gefährdungskatalog“ der BG RCI (siehe Anhang 2 Nr. (34) und (35)). Auf die Besonderheiten der Gefährdungsbeurteilung mit Gefahrstoffen geht das Merkblatt M 053 „Arbeitsschutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen“ (DGUV Information 213-080) ein (siehe Anhang 2 Nr. (41)).

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von EO und PO
(Quelle: GESTIS-Stoffdatenbank, siehe Anhang 2 Nr. (81))

Eigenschaft	EO	PO
Schmelzpunkt	-112,5 °C	-112 °C
Siedepunkt	10,5 °C	34 °C
Dampfdichte (Luft=1)	1,56	2,00

EO und PO sind aufgrund ihres charakteristischen Strukturelements, einem Epoxi-Dreiring mit hoher Ringspannung, sowohl gegenüber elektrophilen als auch nukleophilen Molekülen sehr reaktionsfreudig und haben eine große Bedeutung als Zwischenprodukte in der chemischen Industrie. Bevorzugt setzen sie sich mit Verbindungen um, die aktive Wasserstoffatome besitzen (Beispiele siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Beispiele für Umsetzungsprodukte mit EO und PO

Reaktanden	Alkenoxid	Umsetzungsprodukte
Wasser	EO	Ethylenglykole
	PO	Propylenglykole
Alkohole und Phenole	EO	(Alkyl- oder Aryl-)Polyethylenglykole
	PO	(Alkyl- oder Aryl-)Polypropylenglykole
Ammoniak	EO	Ethanolamine
	PO	Isopropanolamine

EO und PO werden weiterhin eingesetzt bei der Herstellung von Fettalkoholpolyglykoethern, Fettsäurepolyglykolestern und Ethylenchlorhydrin. Die gebildeten Produkte werden unter anderem verwendet als:

- Frostschutzmittel,
- Textil-, Leder- und Papierhilfsmittel,
- Lacke und Polymere,
- Emulgatoren,
- Wasch- und Körperpflegemittel,
- Fotochemikalien,
- Pharmaka,
- Flammenschutzmittel.

3 Sicherheitsrelevante Eigenschaften von EO und PO

Eine umfassende Übersicht der sicherheitstechnischen Kenngrößen von EO und PO findet sich im Anhang sowie in einschlägigen Datenbanken, insbesondere bei:

- CHEMSAFE (Datenbank für sicherheitstechnische Kenngrößen im Explosionsschutz der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), www.chemsafe.ptb.de) und
- GESTIS (Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV), gestis.dguv.de).

Weiterführende Informationen können auch den „Richtlinien für die Distribution von Ethylenoxid“ der Cefic Arbeitsgruppe Ethylenoxid und Derivate² entnommen werden. Aus diesen Quellen stammen auch die nachfolgenden Informationen, soweit nicht anders gekennzeichnet.

3.1 Selbstzerfall von EO

EO kann auch in Abwesenheit von Luft explosionsartig zerfallen, wenn ein Zündinitial ausreichender Energie vorliegt. Bei diesem Selbstzerfall, der mit einem starken Temperatur- und Druckanstieg verbunden ist, entstehen Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff (sowie in geringen Mengen Ethan, Ethen und Ruß). Die Art und das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte ist stark abhängig vom Ausgangsdruck. Die Mindestzündenergie für den Selbstzerfall von EO-Dämpfen wird von Druck und Temperatur erheblich beeinflusst (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Mindestzündenergie für den Selbstzerfall von EO bei verschiedenen Temperaturen und Drücken (Quelle: nach Medard, L. A.: Accidental Explosions: Types of Explosive Substances. Vol. 2, siehe Anhang 2 Nr. (74))

Druck [atm]	Mindestzündenergie [J]		
	bei 25 °C	bei 100 °C	bei 175 °C
0,125	225	225	225
0,75	2	1,3	0,2
1	1,5	0,6	0,08
1,5	keine Angabe	keine Angabe	0,015
2,75	keine Angabe	keine Angabe	0,007
4	keine Angabe	keine Angabe	0,004

Die beim Zerfall von EO freigesetzte Wärme beträgt rund -3000 J g^{-1} . Bei einer reinen Gasphase kann es zu einem schlagartigen Druckanstieg bis etwa zum Zwölffachen des Ausgangsdrucks kommen. Das Vorliegen einer zusätzlichen Flüssigphase führt in geschlossenen Behältern zu einem deutlich höheren Druckanstieg.

² Siehe Anhang 2 Nr. (73)

Wird die so genannte Zündtemperatur für den Selbstzerfall erreicht oder überschritten, zerfällt EO spontan auch ohne weiteres Zündinitial. Diese Zündtemperatur ist stark druckabhängig, sie sinkt von rund 570 °C (bei 1 bar) auf etwa 450 °C (bei 10 bar) – je höher der Druck, desto niedriger die Zündtemperatur³.

Wird der sogenannte Deflagrationsgrenzdruck überschritten, kann sich flüssiges EO nach einer lokalen Initiierung fortschreitend zersetzen („deflagrieren“). Der Deflagrationsgrenzdruck ist stark temperaturabhängig, er sinkt von rund 80 bar (bei 25 °C) auf unter 10 bar (bei 50 °C) – je höher die Temperatur, desto geringer der Deflagrationsgrenzdruck. Ein weiterer Parameter für den Deflagrationsgrenzdruck ist der Durchmesser der Rohrleitung⁴.

Unter bestimmten Umständen (beispielsweise bei sehr starken Zündquellen und Verdampfen einer Flüssigphase oder bei langen Anlaufstrecken in Rohrleitungen) ist bei gasförmigem EO der Übergang in einen detonativen Explosionsverlauf möglich. Bei EO in flüssiger Phase konnte dagegen bei Detonationsversuchen im 2"-Stahlrohr bei Initiierung mit einem Booster selbst im kavitierten Zustand keine Detonationsweiterleitung beobachtet werden⁵. Gleichwohl kann bei der Deflagration von flüssigem EO unter Druck je nach Füllgrad des Behälters ein Druck von mehr als 1000 bar erreicht werden.

Der Selbstzerfall von EO wird durch Kupfer, Silber, Quecksilber und deren Legierungen sowie durch Metallacetylide und Metalloxide katalysiert. In Anwesenheit von Rost kann der Zerfall schon bei niedrigeren Temperaturen einsetzen, weil zunächst eine exotherme Polymerisationsreaktion initiiert wird, die zu lokalen Überhitzungen führen kann.

3.2 Explosionsgefahren

Als brennbares Gas (EO) bzw. brennbare Flüssigkeit (PO) bilden die Alkenoxide mit Luftsauerstoff innerhalb der Explosionsgrenzen explosionsfähige Gemische, die bei Vorliegen einer wirksamen Zündquelle eine Gasphasenexplosion verursachen. Aufgrund der niedrigen Flammpunkte ist bei der Handhabung grundsätzlich von einer Explosionsgefahr auszugehen.

Bei Überschreiten der Zündtemperatur braucht es keine weitere Zündquelle, da die hohe Temperatur das Zündinitial darstellt. In Anwesenheit von Verunreinigungen wie Rost kann die Zündtemperatur erheblich tiefer liegen.

Tabelle 4: Daten zu Explosionseigenschaften von EO und PO (Quelle: GESTIS-Stoffdatenbank, siehe Anhang 2 Nr. (81))

Eigenschaft	EO	PO
Flammpunkt	-57 °C	-38 °C
Zündtemperatur	435 °C	430 °C
Mindestzündenergie (MZE)	0,06 mJ	0,13 mJ
Explosionsgruppe	IIB	IIB

3 Angaben der BASF SE

4 Angaben der BASF SE

5 Angaben der BASF SE

Untere Explosionsgrenze (UEG)	2,6 Vol.-%	1,9 Vol.-%
Obere Explosionsgrenze (OEG)	100 Vol.-% ⁶	38,8 Vol.-%
Maximaler Explosionsdruck	10,7 bar ^{7, 8}	9,1 bar ⁷

Aufgrund des Siedepunktes von 10,5 °C und der Entflammbarkeit verhält sich EO in mancher Hinsicht ähnlich wie Flüssiggas. Im Gegensatz zu diesem ist EO jedoch mit Wasser vollkommen mischbar. Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass EO eine sehr niedrige Mindestzündenergie besitzt.

Auch wässrige Lösungen von EO und PO sind entzündlich, Tabelle 5 zeigt den Flammpunkt von EO-Lösungen unterschiedlicher Konzentration.

Tabelle 5: Konzentrationsabhängigkeit des Flammpunkts von EO
(Quelle: Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, siehe Anhang 2 Nr. (77))

Konzentration EO [Gew.-%]	0,5	1	2	5	20	40
Flammpunkt [°C]	41,5	31	3	-2	-21	-35

Abbildungen 1, 2 und 3 zeigen den Explosionsbereich ternärer Gemische von EO, Inertgas und Luft in Abhängigkeit des Inertgases, des Druckes und der Temperatur.

- 6 Gemische aus entzündlichen Gasen und Luft haben in der Regel eine obere Explosionsgrenze (OEG). Oberhalb dieser Grenze ist die Konzentration des Gasgemisches zu „fett“: Es kommt nicht zur Zündung, da die erforderliche Sauerstoffmenge fehlt. EO besitzt keine obere Explosionsgrenze, da es bei höheren Konzentrationen bis hin zu 100 % von der Verbrennung in den exothermen Zerfall übergeht.
- 7 Der maximale Explosionsdruck bezieht sich auf atmosphärische Ausgangsbedingungen. Liegt der Ausgangsdruck über 1 bar, so ist der Wert als Multiplikationsfaktor zu betrachten.
- 8 Der maximale Explosionsdruck kann bei Weitem übertroffen werden, wenn neben der Gasphase flüssiges EO anwesend ist, da dieses in Folge der Temperaturerhöhung zusätzlich verdampft und sich zersetzt.

Abbildung 1: Explosionsbereich von EO/Inertgas/Luft-Systemen

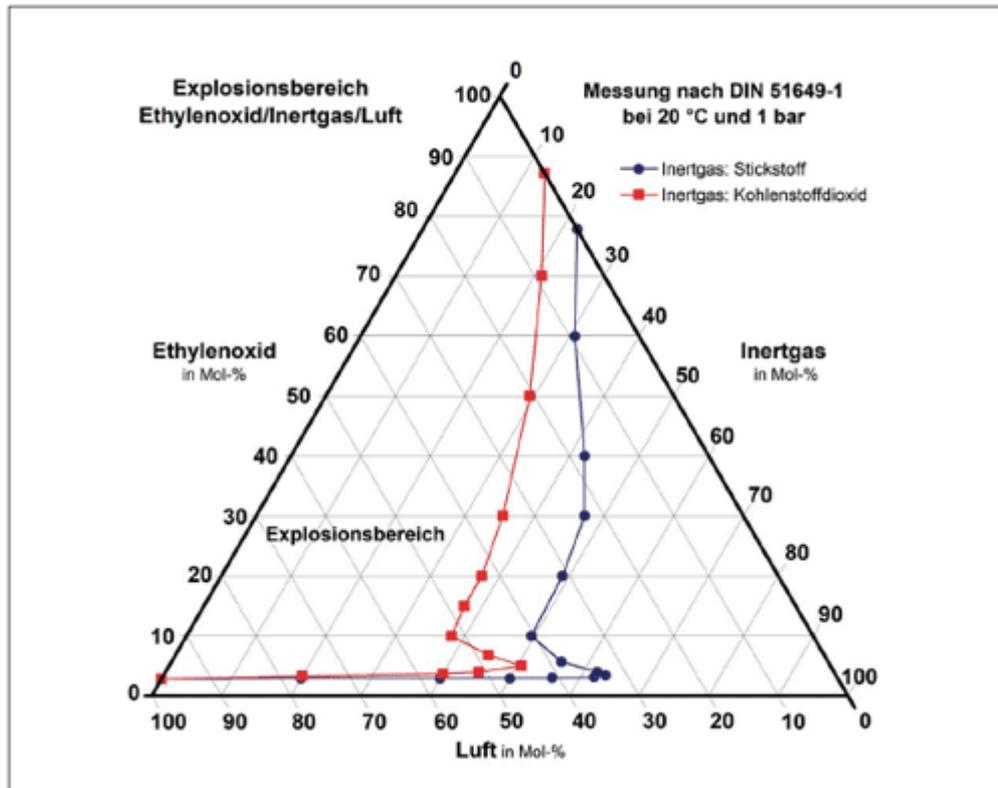


Abbildung 2: Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO mit Stickstoff als Inertgas bei 100 °C und verschiedenen Ausgangsdrücken

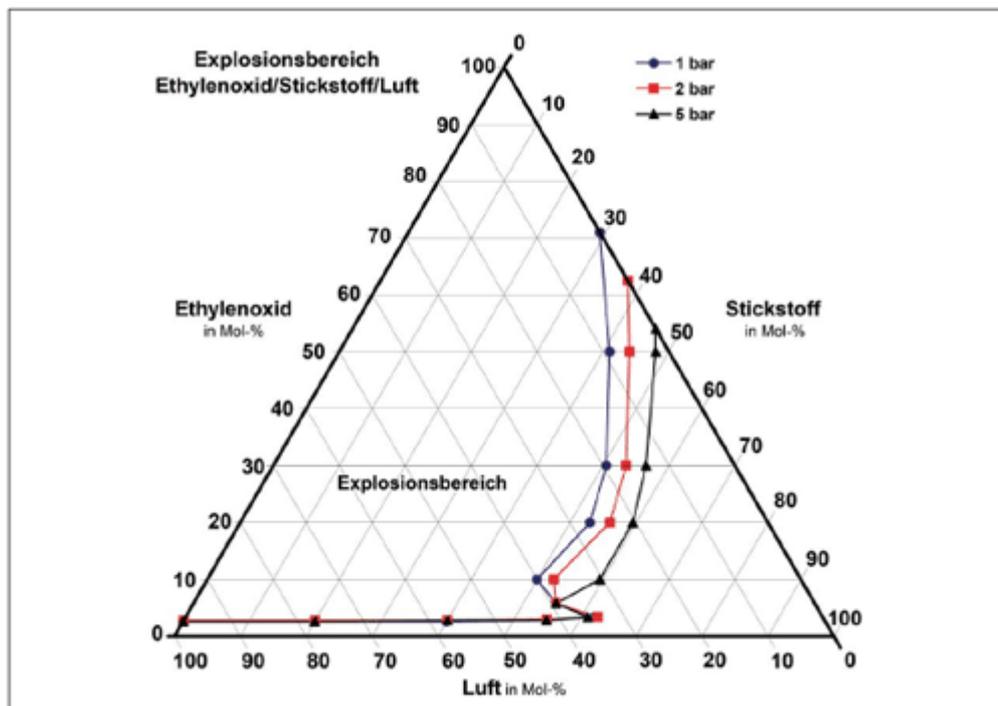
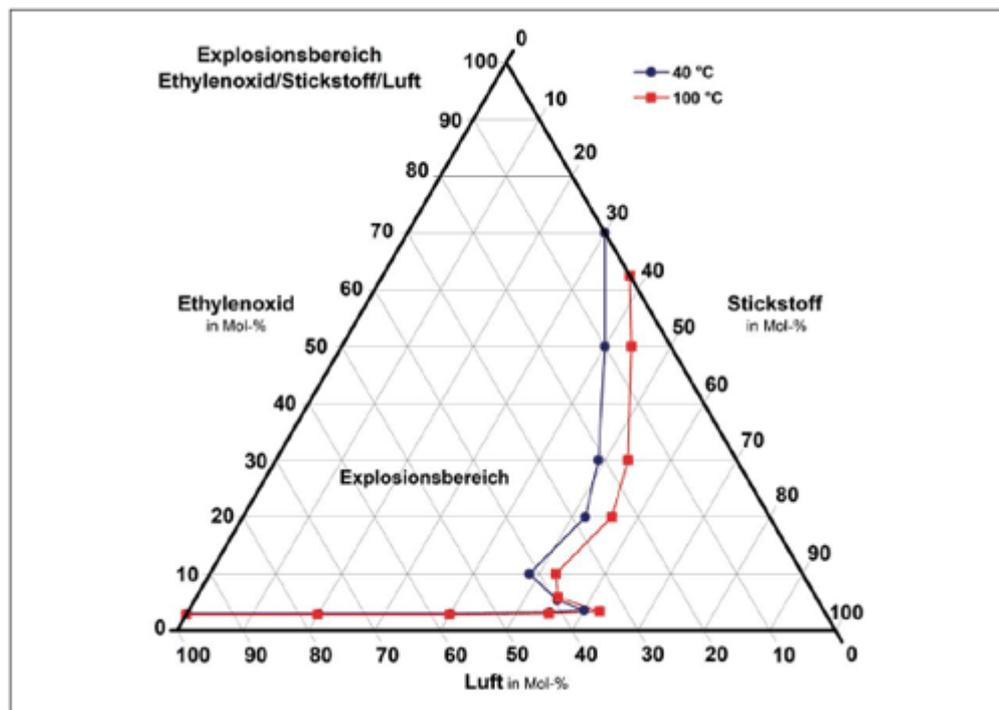


Abbildung 3: Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO mit Stickstoff als Inertgas bei 2 bar und verschiedenen Ausgangstemperaturen



3.3 Polymerisation

Die Polymerisationsreaktion der Alkenoxide verläuft stark exotherm. Die Polymerisationswärme beträgt rund -2100 J g^{-1} bei EO bzw. -1500 J g^{-1} bei PO.

EO und PO können bereits bei Temperaturen unterhalb $+5 \text{ °C}$ polymerisieren. Wenn der damit einhergehende Temperaturanstieg nicht frühzeitig erkannt und unter Kontrolle gebracht wird, beschleunigt sich die Reaktion derart, dass es zur Verdampfung der Monomere, bei EO möglicherweise auch zum explosionsartigen Selbsterfall der Dämpfe kommen kann.

Bei einer langsam ablaufenden Polymerisation entsteht zunächst ein viskoses, bei fortschreitender Reaktion festes Polymer, das als Ablagerung in Befüll- und Entleerungsleitungen sowie Filtern gefunden werden kann. Bei Temperaturen über 50 °C kommt es unter der Einwirkung von Wasser zur Entstehung von Polyethylenglykol, einer klebrigen Masse, die nur schwer wieder entfernt werden kann.

Unter dem Einfluss katalytisch wirkender Stoffe kann die Polymerisation stark beschleunigt ablaufen. Inkompatible, also katalytisch wirkende Stoffe sind insbesondere:

- Aluminium- und Eisenoxide,
- Aluminium-, Eisen-, Zinnchloride,
- Alkalimetalle,
- basische Stoffe wie Alkalihydroxide, Ammoniak, Amine sowie Lewis-Basen (Elektronendonatoren),
- saure Stoffe wie Mineralsäuren oder Lewis-Säuren (Elektronenakzeptoren).

Heftige Reaktionen bzw. die Initiierung einer Polymerisation sind weiterhin möglich mit:

- Oxidationsmitteln,

- Quecksilber,
- Dimethylsilan,
- Eisen,
- Kohlendioxid,
- Kupfer,
- Magnesium,
- Mercaptanen,
- Metallphosphaten,
- Natriumnitrit,
- Silber,
- Stickoxiden,
- Zink.

4 Gefährdungsbezogene Maßnahmen

4.1 Maßnahmen gegen den Selbstzerfall von EO

EO zerfällt durch Einwirkung eines Zündinitials ausreichender Energie (siehe Abschnitt 3.1 dieser Schrift). Da die Mindestzündenergie durch Druck und Temperatur beeinflusst wird, kann bei typischen Prozessbedingungen eine deutlich veränderte Zündempfindlichkeit von reinem EO vorliegen. In der betrieblichen Praxis lassen sich Strategien zur Vermeidung eines Selbstzerfalls in der Gasphase umsetzen durch:

- Sicherstellen der Phlegmatisierung⁹ (siehe Abbildungen 4, 5 und 6). Hierzu ist vor Befüllung das gesamte System mit einem Inertgas (beispielsweise Stickstoff) luftfrei zu spülen, alternativ ist auch ein Entfernen der Luft durch Evakuieren des Systems und anschließenden Druckausgleich mit Inertgas möglich.
- Gesicherte Überwachung der Phlegmatisierung (beispielsweise Überwachung des Inertgasstroms oder des Drucks der Gasphase).
- Vermeiden des Eindringens von Luft.
- Verhindern von heißen Stellen in Folge von Reibungswärme durch
 - Temperaturüberwachung rotierender Teile, bei Wellendurchführungen beispielsweise der Sperrdruckflüssigkeit,
 - Auswahl geeigneter Werkstoffpaarungen,
 - periodische Kontrollen potenzieller Reib- und Schleifstellen.
- Begrenzen der Heizmitteltemperatur und Vermeiden heißer Oberflächen.
- Vermeiden katalytisch wirkender Verbindungen in der Gasphase (beispielsweise Katalysatoranbackungen, Rost).
- Verhindern elektrostatischer Aufladung durch
 - zuverlässige Erdung der (leitfähigen!) Flüssigkeit und aller leitfähigen Anlagenteile,

9 In dieser Schrift wird für das Zumischen eines inerten Gases zur Vermeidung des Selbstzerfalls von EO der Begriff „Phlegmatisierung“ anstelle von „Inertisierung“ verwendet, da es sich nicht um die Vermeidung einer explosionsfähigen Atmosphäre durch Ausschluss von Luftsauerstoff handelt.

- Ausschluss von Bedingungen in Rohrleitungen und Behältern, die das Auftreten von Gleitstielbüschelentladungen ermöglichen,
- Vermeiden von Partikeln (Staub und Tröpfchen) in Gasleitungen,
- bei höheren Temperaturen und Drücken Absenkung der Mindestzündenergie beachten, ggf. Vermeiden von isolierenden Teilen und Beschichtungen.

Mit einem thermisch initiierten Zerfall ist insbesondere beim Erhitzen nicht isolierter Apparate oder Rohrleitungen durch Brandeinwirkung zu rechnen (beispielsweise bei Unterfeuerung). Alle fest installierten Systeme, die EO oder PO enthalten können, müssen daher mit einer Brandschutzisolierung zur Vermeidung einer Aufheizung von außen versehen sein.

Bei der Wahl der Brandschutzisolierung ist auf die Eignung der Dämmmaterialien zu achten. In offenporigen Isolierungen kann aus Mikroleckagen austretendes EO mit Luftfeuchtigkeit zu Polyethern reagieren. Die Wärmetönung dieser Reaktion kann bei entsprechender Akkumulation und Luftzutritt bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zu einem Glimmbrand führen. Die durch einen Brand in der Isolierung resultierende lokale Überhitzung der Reaktorwand kann als Zündquelle den Zerfall von EO im Inneren des Reaktors auslösen. Als Dämmmaterial wird daher geschlossporiges Schaumglas (Foamglas) empfohlen, Flansche sind nach Möglichkeit zu vermeiden.

Wird flüssiges EO lokal erhitzt und verdampft, so können die unter Druck stehenden Dampfblasen durch äußeren Wärmeeintrag entzündet werden. Dies kann Ursache für einen Flammendurchschlag in andere Anlagenteile sein. Eine Phlegmatisierung der Gasphase kann den Selbstzerfall unterdrücken, es ist dabei allerdings zu berücksichtigen, dass sich beim Verdampfen von flüssigem EO die Dampfdruckverhältnisse in der Gasphase verändern können.

Zu beachten ist weiterhin, dass durch lokale Polymerisation in einem Anlagenteil ein Wärmestau durch das Polymerisat verursacht werden kann, der letztendlich zum Erreichen der Zündtemperatur führen kann.

Abbildung 4: Mindestgesamtdruck in Transport- und Lagerbehältern zur Vermeidung eines Selbstzerfalls von flüssigem EO in Abhängigkeit von der Temperatur (blaue Linie: Dampfdruck von EO, rote Linie: empfohlener Mindestgesamtdruck durch Beimischen von Inertgas)

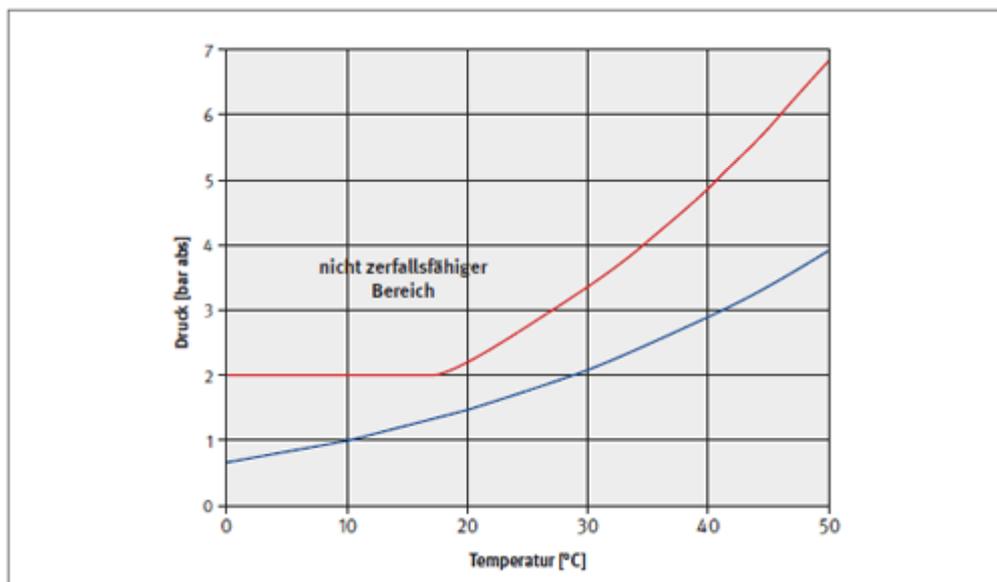


Abbildung 5: Erforderlicher Stickstoffanteil in der Gasphase zur sicheren Phlegmatisierung in Abhängigkeit vom EO-Partialdruck bei erhöhten Temperaturen (blaue Linie: 120 °C, grüne Linie: 150 °C, rote Linie: 180 °C)

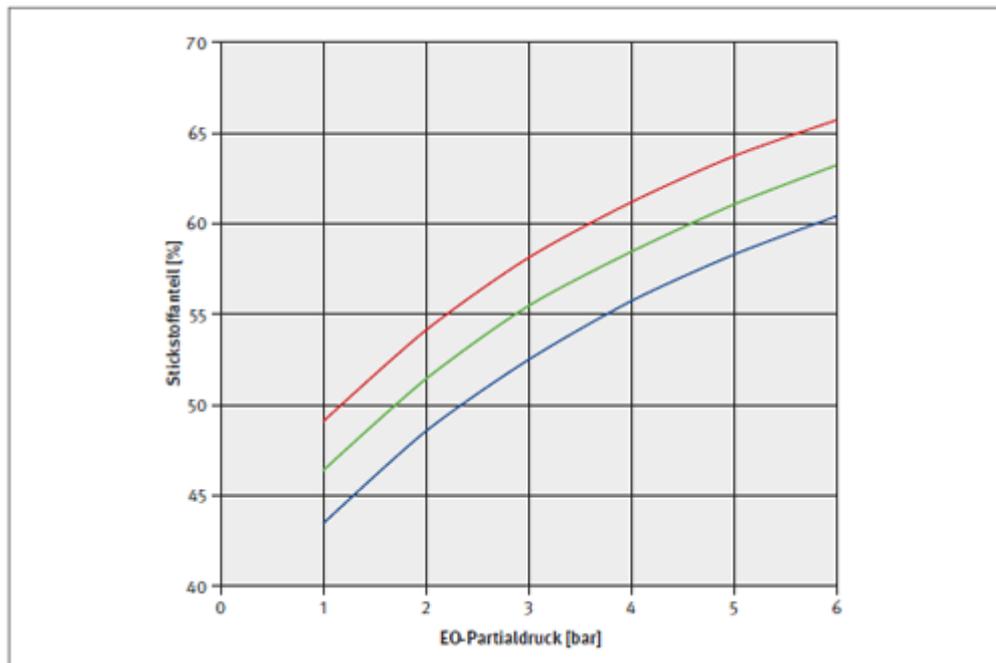
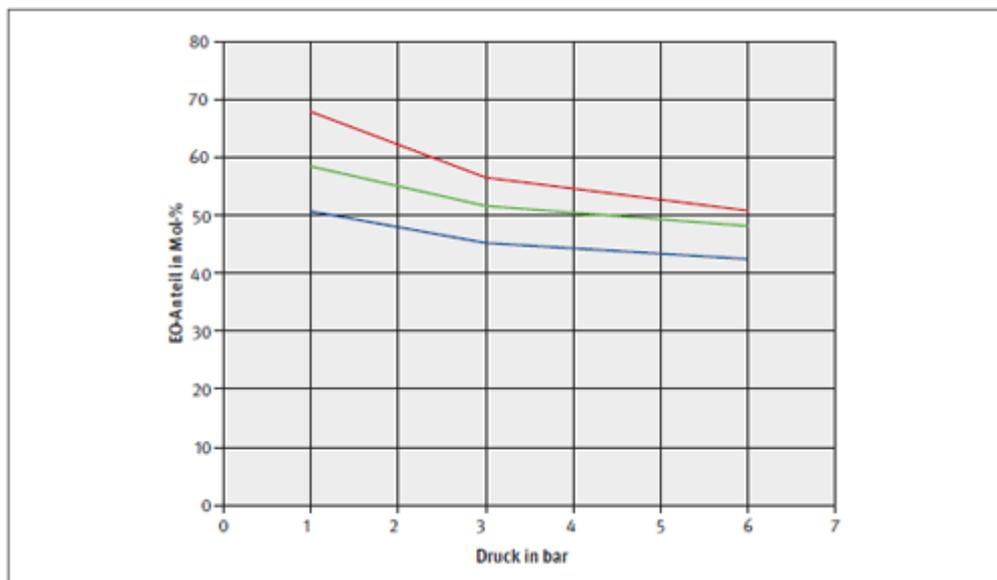


Abbildung 6: Stabilitätsgrenzkonzentration von EO in Stickstoff in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (blaue Linie: 100 °C, grüne Linie: 150 °C, rote Linie: 200 °C)



4.2 Maßnahmen des Explosionsschutzes

Alkenoxide können explosionsfähige Gemische bilden (siehe Abschnitt 3.2 dieser Schrift). Für die Beurteilung und Vermeidung von Explosionsgefährdungen können insbesondere die Technischen Regeln für Gefahrstoffe TRGS 720 „Gefährliche explosionsfähige Gemische – Allgemeines“, TRGS 721 „Gefährliche explosionsfähige Gemische – Beurteilung der Explosionsgefährdung“, TRGS 722 „Vermeidung oder Einschränkung gefährlicher

explosionsfähiger Gemische“ und TRGS 723 „Gefährliche explosionsfähige Gemische – Vermeidung der Entzündung gefährlicher explosionsfähiger Gemische“ herangezogen werden.

Die im Abschnitt 4.1 dieser Schrift aufgezeigten Maßnahmen gegen den Selbstzerfall des EO entsprechen zugleich auch Maßnahmen für den Explosionsschutz im Innern der Behälter, um die Bildung eines explosionsfähigen Gemisches sowie das Auftreten von Zündquellen zu vermeiden.

In der Umgebung der Apparate ergeben sich aus der Einteilung in explosionsgefährdete Bereiche Anforderungen zur Vermeidung von Zündquellen, beispielsweise an die Vermeidung heißer Oberflächen und offener Flammen, Einsatz explosionsgeschützter Geräte sowie die Beschaffenheit elektrischer Anlagen¹⁰.

Die Ergebnisse der Gefährdungsbeurteilung sind in einem Explosionsschutzdokument zu dokumentieren und fortzuschreiben. Für überwachungsbedürftige Anlagen bestehen Prüfpflichten nach Anhang 2 Abschnitt 3 Betriebssicherheitsverordnung.

4.3 Maßnahmen gegen eine unbeabsichtigte Polymerisation

In Anwesenheit katalytisch wirkender Verunreinigungen und Substanzen kann eine spontane Polymerisation einsetzen (siehe Abschnitt 3.3 dieser Schrift). Kurzkettige Polymere mit niedrigem Molekulargewicht bilden zunächst eine viskose Flüssigkeit, die im Monomer löslich ist. Mit steigender Kettenlänge nimmt die Löslichkeit ab und es bilden sich schließlich Feststoffe, die zur Verstopfung von Filtern, Leitungen und Druckentlastungseinrichtungen führen können.

Die Polymerisation von EO und PO verläuft stark exotherm und – wenn die Polymerisationswärme nicht ausreichend abgeführt wird – selbstbeschleunigend. Dies kann zur Verdampfung von nicht abreagiertem EO bzw. PO und in der Folge zum Druckaufbau führen. Die Temperatur kann schließlich so stark ansteigen, dass die Zerfallstemperatur von EO erreicht wird (siehe Abschnitte 3.1 und 4.1 dieser Schrift).

Bei niedrigen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch gering, so dass EO und PO in reiner Form über längere Zeiträume sicher gelagert werden können.

Um die Gefahr einer unbeabsichtigten Polymerisation zu verringern, ist es erforderlich, alle Polymerisationsinitiatoren und -katalysatoren von EO und PO fernzuhalten. Geeignete Maßnahmen hierzu sind:

- Verwenden nicht rostender Ausrüstungsteile (möglichst Edelstahl),
- vollständiges Trocknen der gesamten EO bzw. PO führenden Anlagenteile vor der Befüllung,
- Verwenden von Stickstoff mit hohem Reinheitsgrad für die Phlegmatisierung (Ausschluss von katalytisch wirksamen Verunreinigungen),
- Verwenden stoffspezifischer Schlauch- und Rohrleitungen,
- Verhindern des Rückströmens aus Reaktionsbehältern in EO- bzw. PO-Vorratsbehälter und in die verbindenden Rohrleitungen.

Produktverwechslungen bei der Befüllung von Behältern sowie unbeabsichtigtes Vermischen mit anderen Chemikalien, beispielsweise bei Reinigungsarbeiten, sind zu vermeiden. Bei Tanks und Behältern aus unlegiertem Stahl sind vor der Erstbefüllung (sowie nach Revisionen) alle losen und porösen Rostablagerungen zu entfernen, darüber hinaus sind die Verweilzeiten von EO bzw. PO möglichst kurz zu halten.

Um die Gefahr einer Polymerisation zu verringern, sind weiterhin folgende Maßnahmen sinnvoll:

- Bei der Befüllung des EO- bzw. PO-Transportbehälters sollte durch die versendende Stelle die Temperatur notiert werden. Ein Temperaturanstieg während des Transports kann auf eine einsetzende Polymerisation hindeuten, wodurch bei einer Entladung des Transportbehälters in den Lagertank Polymerisationskeime

10 Siehe hierzu auch DIN EN 60079-14:2014 „Explosionsgefährdete Bereiche – Teil 14: Projektierung, Auswahl und Errichtung elektrischer Anlagen“ (siehe Anhang 2 Nr. (62))

eingetragen würden. Daher sind die möglichen Ursachen für einen Anstieg der Temperatur während des Transports zu hinterfragen, ebenso das Vorgehen mit dem erwärmten Kesselwagen.

- Die Lagerung von EO und PO sollte in einem überwachten Temperaturfenster erfolgen. Bei EO liegen die empfohlenen Temperaturen zwischen dem Gefrierpunkt von Wasser bei 0 °C und dem Siedepunkt von EO bei Umgebungsdruck von +10 °C. Die Temperatur der Flüssigphase ist zu überwachen, wobei sich die Zahl und die Anordnung von Sensoren nach der Größe des Lagerbehälters richten. Darüber hinaus ist es zweckmäßig, die Temperaturanstiegsgeschwindigkeit zu ermitteln.
- „Toträume“, also Leitungen und Leitungsabschnitte ohne regelmäßigen Medienaustausch (beispielsweise auch Anschlussstutzen von Messfühlern), sollten möglichst reduziert werden.
- Gasführende Leitungen sollten so geführt werden, dass das sich bei niedrigen Umgebungstemperaturen bildende Kondensat gezielt abgeleitet wird und sich nicht ansammeln kann.
- Eine Temperaturerhöhung in Pumpen oder Leitungen durch Fördern gegen geschlossene Armaturen sollte mittels Überwachung eines Mindeststroms ausgeschlossen werden. Rohrleitungen und Behälter sollten gegen äußere Erwärmung durch Sonne oder Brand geschützt sein.
- Rohrleitungen sollten mit definiertem Gefälle selbstentleerend (zurück in den Vorratsbehälter) verlegt sein.
- In Lagerbehältern sollten Zu- und Abläufe räumlich möglichst weit voneinander entfernt sein, um eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten und einen „Kurzschluss“ zu verhindern.

Für den Fall, dass es dennoch zu einer gefährlichen Polymerisation von EO und PO kommen sollte, was durch den Anstieg der Temperatur und der Temperaturanstiegsgeschwindigkeit detektiert werden kann, sind folgende Maßnahmen zweckmäßig:

- Im frühen Stadium der anlaufenden Polymerisation (gekennzeichnet durch niedrige Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten) sollte das EO bzw. PO, sofern in den Alkoxylierungsreaktoren entsprechende Kapazitäten frei sind, kontrolliert bei zügiger Reaktionsführung zu den bestimmungsgemäßen Produkten verarbeitet werden.
- Ab einem zuvor festgelegten Punkt (beispielsweise Überschreiten einer bestimmten Grenztemperatur) ist ein Notablass in geeignete Medien einzuleiten, beispielsweise in ein Becken mit ausreichender Menge an vorgelegtem Wasser. Gegebenenfalls kann durch Zugabe von Lauge oder Säure die Hydrolyse beschleunigt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass EO
 - durch den Kontakt mit wenig Wasser bei Temperaturen oberhalb 11 °C zunächst verdampft und eine explosionsfähige Atmosphäre bildet (daher muss die wässrige Phase vorgelegt sein),
 - auch als verdünnte Lösung noch einen Flammpunkt hat (siehe Abschnitt 3.2 dieser Schrift, Tabelle 5); es wird eine Verdünnung mit mindestens der 25-fachen Menge Wasser empfohlen,
 - bei Temperaturen unter 11 °C mit Wasser feste Hydrate bilden kann, die zur Verstopfung von Leitungen führen können.
- Zusätzlich, falls möglich, Temperaturabsenkung mittels Entspannungskühlung durch Druckabbau der Gasphase zu einem geeigneten Entsorgungssystem.

5 Spezifische Maßnahmen bei Entladung, Förderung mittels Pumpen und Lagerung

5.1 Entladung von Kesselwagen¹¹

Die Anlieferung von EO und PO erfolgt in Deutschland grundsätzlich mittels Eisenbahnkesselwagen. Zur Vermeidung von Gefahrensituationen ist eine ordnungsgemäße Konstruktion und Ausführung der Entladeeinrichtungen sowie ihre sachgemäße Verwendung und Instandhaltung erforderlich.

In dem Leitfaden „Richtlinien für die Distribution von Ethylenoxid“ der Cefic Arbeitsgruppe Ethylenoxid und Derivate findet sich eine Checkliste, die zum Prüfen der sicherheitstechnischen Aspekte bei der Entladung und Lagerung von EO herangezogen werden kann.

5.1.1 Gestaltung des Entladebereiches

Der Entladebereich sollte für Hilfs- und Rettungsfahrzeuge leicht zugänglich sein und ausreichend Platz für das Aufstellen der Einsatzfahrzeuge bieten.

Sofern der Kesselwagen nicht mit den Entladeeinrichtungen verbunden ist, sollte er in Notfällen rasch aus dem Entladebereich entfernt werden können.

Während des Entladevorgangs ist der Gleisbereich zu sperren und abzusichern, beispielsweise durch Verschließen der Zugangsweiche in abweisender Stellung, durch Verschließen aufgelegter Gleissperren oder durch umlegbare Prellböcke. Auch dürfen keine Rangierarbeiten in der Nähe des Entladebereichs erfolgen.

Wenn der Kesselwagen mit den Entladeeinrichtungen verbunden ist, muss die Entladestation möglichst automatisiert alle notwendigen Sofortmaßnahmen für den Notfall übernehmen können bzw. es muss sichergestellt sein, dass die Entladeeinrichtung auch in Notfallsituationen betrieben werden kann.

Für den Fall eines Produktaustrittes oder eines Brandes ist ein Wassersprühsystem vorzusehen. Dieses sollte vorzugsweise automatisch durch Gasdetektoren ausgelöst werden, alternativ kann eine manuelle Auslösung vorgesehen werden. Idealerweise ist das Berieselungssystem oberhalb und rund um den Entladebereich fest installiert, alternativ sind strategisch platzierte Wasserwerfer und Feuerlöschanschlüsse möglich. Die Wasserberieselung sollte in der Lage sein, Gase in ihrer Verbreitung einzudämmen und niederzuschlagen. Die austretende Flüssigkeit muss mit einer vielfachen Wassermenge verdünnt werden. Bei EO ist zu beachten, dass auch verdünnte Lösungen noch einen Flammpunkt haben können (siehe Abschnitt 3.2 dieser Schrift). Bei PO ist zu beachten, dass es mit Wasser eine Mischungslücke bildet (siehe Abschnitt 6.4 dieser Schrift). Das Wasser der Berieselung muss aufgefangen und nach den Vorgaben abgeleitet bzw. behandelt werden.

Zur Vermeidung von Produktverwechslungen ist bei mehreren Abfüllstellen eine räumliche Trennung der Anschlussstutzen zu bevorzugen und eine eindeutige Kennzeichnung erforderlich.

Der Entladebereich muss angemessen beleuchtet sein. Weiterhin müssen in der Nähe des Entladebereichs eine Notdusche und eine Augendusche vorhanden sein.

5.1.2 Ausführung der Entladeeinrichtungen

Für die Entladung der Kesselwagen sind flüssigkeits- und gaseitig Trockenkupplungssysteme einzusetzen. Diese gewährleisten durch ihre beidseitig selbstschließende Konstruktion, dass der Produktstrom auch im Falle eines Verschiebens des Kesselwagens während des Abfüllvorgangs weitgehend leakagefrei unterbrochen werden kann. Die Trennung kann mittels Reißleinen ausgelöst werden.

11 Weitere Hinweise zu Entladestellen gibt das Merkblatt T 015 „Befüllen und Entleeren von Transporttanks für Flüssigkeiten – Eisenbahnkesselwagen, Tankfahrzeuge, Tankcontainer und Aufsetztanks“, siehe Anhang 2 Nr. (53).

Schläuche oder Entladearme sollten vorzugsweise aus Edelstahl bestehen. Sie müssen für EO bzw. PO zugelassen und mit passenden Dichtungen ausgestattet sein (Spiralgraphitdichtungen oder vergleichbar, beispielsweise Dichtung Typ Chemraz 505¹²).

Zur Vermeidung von Produktverwechslungen sind produktspezifische Anschlussstücke bzw. codierte Kupplungssysteme vorzusehen, bei EO vorzugsweise mit EO-Schlüsselanschluss („Selectivity key“). Verbreitet sind bei EO codierte Trockenkupplungen¹³:

- Flüssigkeitsphase: 3 Zoll, Selektivitätskodierung 3–4,
- Gasphase: 2 Zoll, Selektivitätskodierung V.

Um beim Entladen der Kesselwagen gefährliche elektrische Potenzialunterschiede zwischen dem betankten Behälter, dem Kesselwagen selbst, den Rohrleitungen und dem Boden zu vermeiden, müssen Erdanschlüsse vorhanden sein. Diese sind an jedem Ende des Kesselwagens und in der Nähe der Absauganschlüsse vorzusehen. Um sicherzustellen, dass eine Erdungszange während des Entladevorgangs nicht abgefallen ist, kann beispielsweise eine Erdungsüberwachung installiert werden, die eine Unterbrechung des Entladevorgangs bewirkt.

Für die Dichtheitsprüfung der Entladeeinrichtungen sind auf Basis der betrieblichen Erfahrungen und der Betriebssicherheitsverordnung entsprechende Fristen festzulegen (in der Regel alle 12 Monate, je nach Beanspruchung auch häufiger). Der Prüfdruck für den Abfüllarm sollte mindestens das 1,5-Fache des maximalen Betriebsdrucks betragen. Auch der Erdungspunkt muss regelmäßig überprüft werden. Das Ergebnis der Prüfungen ist schriftlich zu dokumentieren. Schlauchleitungen sind so zu lagern, dass eine Verunreinigung verhindert wird.

5.1.3 Organisatorische Aspekte bei der Entladung

Der Entladevorgang muss durch eine fachkundige Person des Betriebes überwacht werden, entweder direkt vor Ort oder durch eine Monitorüberwachung bzw. das Prozessleitsystem. Es muss sichergestellt sein, dass bei Störungen des Normalbetriebs unverzüglich in den Entladevorgang eingegriffen und die erforderlichen Maßnahmen eingeleitet werden können. Damit auch bei Krankheit und Urlaub die Anwesenheit von qualifiziertem Personal gesichert ist, muss es eine geschulte und unterwiesene Stellvertretung geben.

Zum Entladen müssen schriftliche Anweisungen (insbesondere eine tätigkeits- oder stoffbezogene Betriebsanweisung) vorliegen sowie alle erforderlichen persönlichen Schutzausrüstungen (siehe Anhang 1 dieser Schrift) und Notausrüstungen verfügbar sein. Die beteiligten Personen müssen umfassend in den Tätigkeiten unterwiesen sowie in der sachgemäßen Verwendung der Schutzkleidung und -ausrüstung geschult sein. Die Einbeziehung der zuständigen Feuerwehr in die Schulung wird empfohlen.

Zur Vermeidung von Produktverwechslungen sind zusätzlich zu den genannten technischen Maßnahmen auch organisatorische Maßnahmen vorzusehen, neben der Kontrolle von Lieferpapieren und Kennzeichnung ist eine Analytik vor der Entladung der Kesselwagen bzw. Befüllung der Tankbehälter zur Identitätskontrolle sinnvoll.

Behälter, Rohrleitungen und Armaturen, die mit EO oder PO beaufschlagt werden, müssen vor der Inbetriebnahme wasserfrei sein. EO kann bei Temperaturen unter 11 °C mit Wasser feste Hydrate bilden, die zur Verstopfung von Leitungen führen. Schlauchleitungen müssen vor der Entladung mit Stickstoff gespült und anschließend auf Dichtheit geprüft werden.

12 Leitfaden „Richtlinien für die Distribution von Ethylenoxid“, siehe Anhang 2 Nr. (73)

13 Leitfaden „Richtlinien für die Distribution von Ethylenoxid“, siehe Anhang 2 Nr. (73)

5.2 Förderung mittels Pumpen

Zum Fördern von EO und PO können Kreiselpumpen (beispielsweise Spaltrohrmotorpumpen) oder Verdrängerpumpen verwendet werden. Als Gehäusematerial sollte stets ein zäher Werkstoff verwendet werden, vorzugsweise Edelstahlguss.

Kreiselpumpen mit doppelt wirkender Gleitringdichtung sollten zur Verringerung der Gefahr einer Leckage oder eines Brandes mit einer Überwachung des Sperrdrucksystems ausgestattet sein.

Bei Spaltrohrmotorpumpen sollten zur Verhinderung einer produktseitigen Überhitzung bzw. eines Trockenlaufs folgende Parameter als Sicherheitseinrichtung redundant (und sofern möglich mit diversitärer Sensorik) überwacht werden und bei Über- bzw. Unterschreitung der Grenzwerte eine Abschaltung der Pumpe bewirken sowie eine Alarmierung des Betriebspersonals auslösen:

- Temperatur (hoch), möglichst direkt im Pumpengehäuse,
- Füllstand (tief), möglichst direkt an der Pumpensaugseite,
- Mengenstrom (tief), dabei ist die erforderliche Anfahrüberbrückungszeit zu beachten.

Weiterhin ist durch zuverlässige organisatorische oder prozessleittechnische (PLT-)Maßnahmen sicherzustellen, dass Pumpen nicht im eingeblockten Zustand gestartet werden können.

Rohrleitungen für EO und PO, die in geschlossene Gebäude führen, müssen von ungefährdeter Stelle aus absperrbar sein. Können in Anlagenteilen EO bzw. PO in flüssigem Zustand eingeschlossen werden, so sind Maßnahmen zu ergreifen, die unzulässig hohe Betriebsüberdrücke infolge Wärmeausdehnung verhindern.

5.3 Lagerung in Gebinden und Tankbehältern

Allgemeine Anforderungen an die Lagerung von EO und PO in Kleingebinden sind in der TRGS 510 „Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern“ beschrieben. Bei der Lagerung in Tankbehältern kann die TRGS 509 „Lagern von flüssigen und festen Gefahrstoffen in ortsfesten Behältern sowie Füll- und Entleerstellen für ortsbewegliche Behälter“ als Erkenntnisquelle herangezogen werden. Für EO ist darüber hinaus die TRBS 3146/TRGS 746 „Ortsfeste Druckanlagen für Gase“ zu berücksichtigen.

Für die Lagerung sind vorzugsweise wärmeisolierte und gekühlte Behälter vorzusehen, es können auch erdgedeckte Tanks oder – insbesondere in kälteren Klimazonen – nicht isolierte Tankbehälter mit einer Wasserkühlung verwendet werden.

Bei der Lagerung von EO muss eine Phlegmatisierung im nicht explosionsfähigen Bereich aufrechterhalten werden (siehe Abschnitt 4.1 dieser Schrift).

Die Temperatur und der Druck des Lagerguts müssen dauerhaft überwacht und bei Über- bzw. Unterschreiten der Grenzwerte Alarm ausgelöst werden.

Damit keine unkontrollierbaren exothermen Reaktionen ausgelöst werden, muss durch technische Einrichtungen verhindert werden, dass

- EO bzw. PO in Leitungen gelangen, die andere Stoffe führen,
- Stoffe, die mit EO oder PO reagieren bzw. Polymerisation auslösen können, in EO- bzw. PO-führende Leitungen oder Behälter eindringen können,
- Reaktionsgemische in Lager- oder Transportbehälter für EO bzw. PO zurückströmen.

Bei einer Verwendung von Flammensperren sollte in den Wartungsplänen eine regelmäßige Prüfung vorgesehen werden, da durch (schleichend) austretendes EO eine Verstopfung durch Polymerisat möglich ist.

Bei der Verwendung von Druckentlastungseinrichtungen muss das Austreten von EO bzw. PO hinsichtlich der entstehenden Gesundheits- und Explosionsgefahr in der Gefährdungsbeurteilung berücksichtigt werden. Daher sollte eine Absicherung mit Mitteln der Prozessleittechnik bei neu errichteten Anlagen stets in Betracht gezogen werden.

Erfolgt die Absicherung eines (brandbedingten) Druckanstiegs mittels Sicherheitsventilen, müssen diese entsprechend ausgelegt und dimensioniert sein.

Weitere Maßnahmen der Anlagensicherheit und des Brandschutzes sind (abhängig von der Ausführung der Tankbehälter):

- Lagerbereiche von übrigen Anlagenteilen trennen (angemessene Entfernung von der Produktion, von innerbetrieblichen Verkehrswegen und der Werksgrenze),
- Kühlung des Tankbehälters durch nicht-reaktive Medien, beispielsweise Glykol-/Wasser-Gemische (keinesfalls Ammoniak). Der Druck auf der Alkenoxid-Seite sollte den Kühlmitteldruck übersteigen, damit im Falle einer Leckage ein Eindringen von Kühlmittel in den Tankbehälter verhindert wird,
- Drainagesystem zum Verhindern einer Unterfeuerung des Tankbehälters,
- brandbeständige Dämmungen (F 90) mit geschlossenporigem Schaumglas,
- Wassersprühsystem (vorzugsweise durch eine Gasdetektion automatisch ausgelöst, alternativ manuell betätigt),
- ausreichend dimensioniertes Auffangbecken für Lösch- und Verdünnungswasser mit der Möglichkeit einer gezielten Entsorgung (hierbei ist zu beachten, dass auch bei großer Verdünnung noch Ex-Atmosphäre vorhanden ist).

Bei Anlagen im Freien müssen gut sichtbare Windrichtungsanzeiger aufgestellt werden.

6 Alkoxylierungsreaktionen

6.1 Sicherheitstechnische Aspekte der Synthesereaktionen

Reaktionen mit EO und PO laufen häufig spontan und mit starker Wärmeentwicklung ab. Wird die Reaktionswärme bei der Umsetzung mit anderen Stoffen nicht in ausreichendem Maße abgeführt, kommt es zu einem exponentiellen Temperatur- und Druckanstieg, der zu einer durchgehenden Reaktion führen kann. Bei EO kann dies unter Umständen das Erreichen der Zerfallstemperatur mit erheblichen Auswirkungen bedeuten.

Daher kommt der Kenntnis des thermischen Potenzials, also der freigesetzten Wärmemenge und des Wärmestroms der bestimmungsgemäßen sowie möglicher nichtbestimmungsgemäßer Reaktionen eine besondere Bedeutung zu. Entsprechende Daten sollten durch qualifizierte Stellen ermittelt und bewertet werden.

Bei Reaktionen in der Flüssigphase besteht bei Umsetzungen mit EO und PO prinzipiell die Gefahr einer Akkumulation des Alkenoxids. Zu beachten sind daher die Mindesttemperatur des Reaktionsgemisches, die Dosierreihenfolge und die Dosiergeschwindigkeit bezogen auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei katalytisch initiierten Reaktionen ist weiterhin die Zugabe

- des richtigen Katalysators
- in ausreichender Menge
- zum richtigen Zeitpunkt (in der Regel vor der Zugabe des Alkenoxids)

entscheidend für die Verhinderung einer unerwünschten Akkumulation und somit für die Sicherheit des Prozesses. Die kinetischen Daten der Reaktion sollten bekannt sein bzw. experimentell bestimmt werden.

Die maximal akkumulierte Menge im Reaktionssystem kann auch über eine Druck- und Temperaturkontrolle gesteuert werden (siehe auch Abschnitt 6.2). Die in der flüssigen Phase lösliche Menge an EO bzw. PO ist begrenzt, sie lässt sich in erster Näherung über die in der Gasphase befindende Menge von EO bzw. PO mit Hilfe des idealen Gasgesetzes abschätzen. Für eine genaue Kenntnis sind experimentelle Untersuchungen oder modellbasierte Berechnungen angezeigt.

Für die Beherrschung des Szenarios „Ausfall der Kühlung“ muss zusätzlich auch die Stabilität der gebildeten Reaktionsprodukte in die Betrachtung einbezogen werden. Neben der hohen Polymerisationswärme bei der Alkoxylierung muss auch berücksichtigt werden, dass die gebildeten Polyole eine erhebliche Zersetzungsenergie beinhalten. Die Zersetzung erfolgt gasbildend und führt letztendlich zu den gleichen Zersetzungsprodukten wie der Zerfall des Ethylenoxids (siehe Abschnitt 3.1 dieser Schrift).

Je nach der in der Synthese eingesetzten Katalysatormenge und dem Anlagerungsgrad kann die Stabilität der gebildeten Polyole sehr unterschiedlich ausfallen (siehe Abbildungen 7 und 8).

Bei PO ist zu beachten, dass aufgrund der höheren Siedetemperatur bei vergleichbaren Temperatur-Partialdruck-Verhältnissen sich deutlich größere Mengen PO im Reaktionsmedium lösen als EO. Daher sollten Umsetzungen mit PO bei geringeren Partialdrücken als bei EO durchgeführt werden.

Erschwerend kommt hinzu, dass der Partialdruck des PO weniger sensibel auf Temperatur- bzw. Konzentrationsänderungen reagiert und dass PO reaktionsträger als EO ist. Letzteres wirkt sich besonders signifikant bei den häufig aus Qualitätsgründen verhältnismäßig niedrig gehaltenen Reaktionstemperaturen aus, so dass es bei PO unter gleichen Dosier- und Reaktionsbedingungen gegenüber Reaktionen mit EO zu einer vermehrten Akkumulation kommen kann.

Zur Beurteilung der thermischen Sicherheit ist weiterhin die Technische Regel für Anlagensicherheit TRAS 410 „Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen“ zu berücksichtigen.

Abbildung 7: Thermogramm eines Polyethers ausgehend von Fettalkoholen mit ca. 32 EO-Einheiten und 1 Gewichts-% KOH. Messung mittels Differential Scanning Calorimetry (Screening-DSC) im geschlossenen Hochdrucktiegel, exotherme Effekte sind nach oben dargestellt.

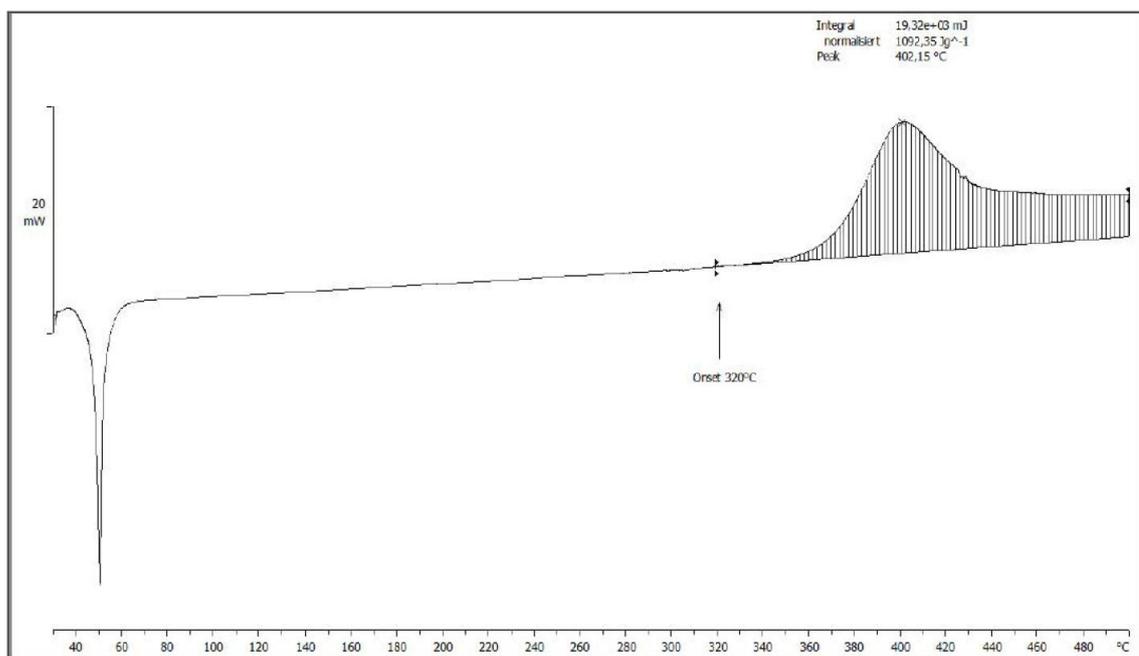
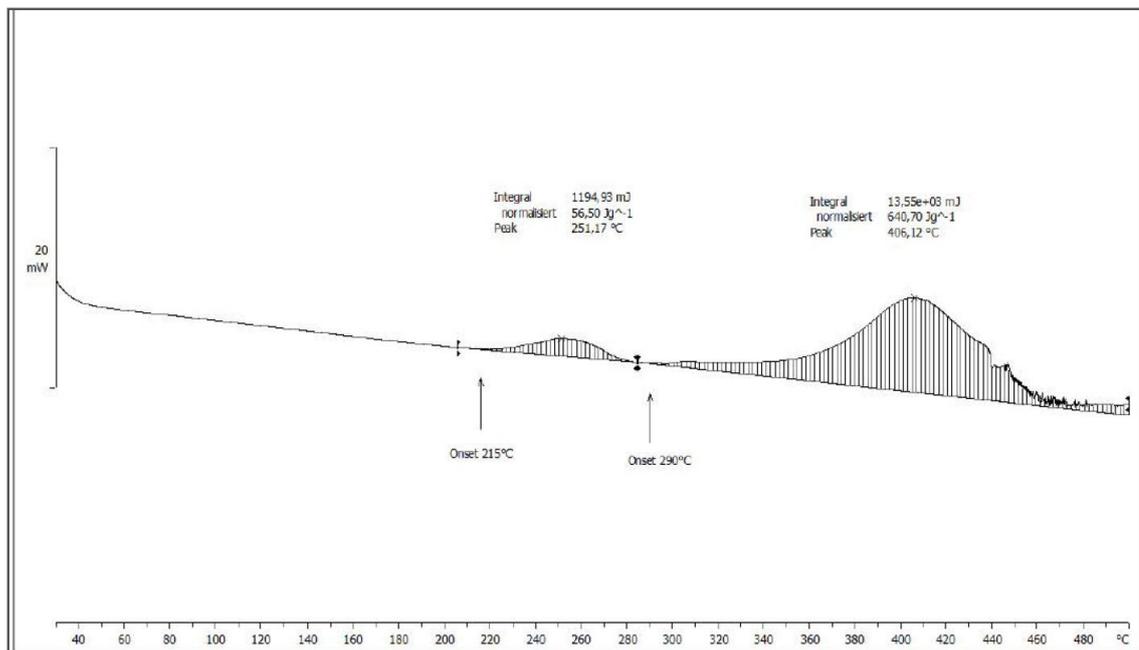


Abbildung 8: Thermogramm eines Polyethers ausgehend von Fettalkoholen mit ca. 8 EO-Einheiten und 6 Gewichts-% KOH. Messung mittels Differential Scanning Calorimetry (Screening-DSC) im geschlossenen Hochdrucktiegel, exotherme Effekte sind nach oben dargestellt.



6.2 Absicherung von Reaktoren

Die Strategie zur Beherrschung der Reaktionen von EO und PO beruht neben dem Ausschluss einer zerfallsfähigen bzw. explosionsfähigen Behälteratmosphäre auf Maßnahmen der sicheren Prozessführung gegen Durchgehen der Reaktion und Zersetzung der Reaktionsprodukte, insbesondere durch Einhaltung eines sicheren Alkenoxidpartialdrucks und der Temperatur.

In der betrieblichen Praxis lässt sich diese Strategie umsetzen durch:

- Berechnung, Messung und Regelung der aktuellen EO- bzw. PO-Konzentration im Reaktor,
- Sicherstellung eines Mindestdrucks des Phlegmatisierungsgases vor Beginn der EO- bzw. PO-Dosierung,
- Partialdruckabhängige EO- bzw. PO-Dosierung,
- Einhaltung eines Temperaturbereiches zwischen einer definierten Unter- und Obergrenze,
- Sicherstellung der erforderlichen Wärmeabfuhr, einschließlich eines Konzeptes für das Szenario „Ausfall des Kühlmittelsystems“,
- ausreichende Durchmischung des Reaktionsmediums,
- Sicherstellung, dass der Druck im EO- bzw. PO-fördernden und bevorratenden System immer größer ist als im Reaktor (kein Zurückdrücken von Reaktionsmedium in das Alkenoxid durch Aufbau einer Druckkaskade),
- Stellungsüberwachung aller Armaturen.

Für die Reaktoren hat sich folgende Ausrüstung bewährt:

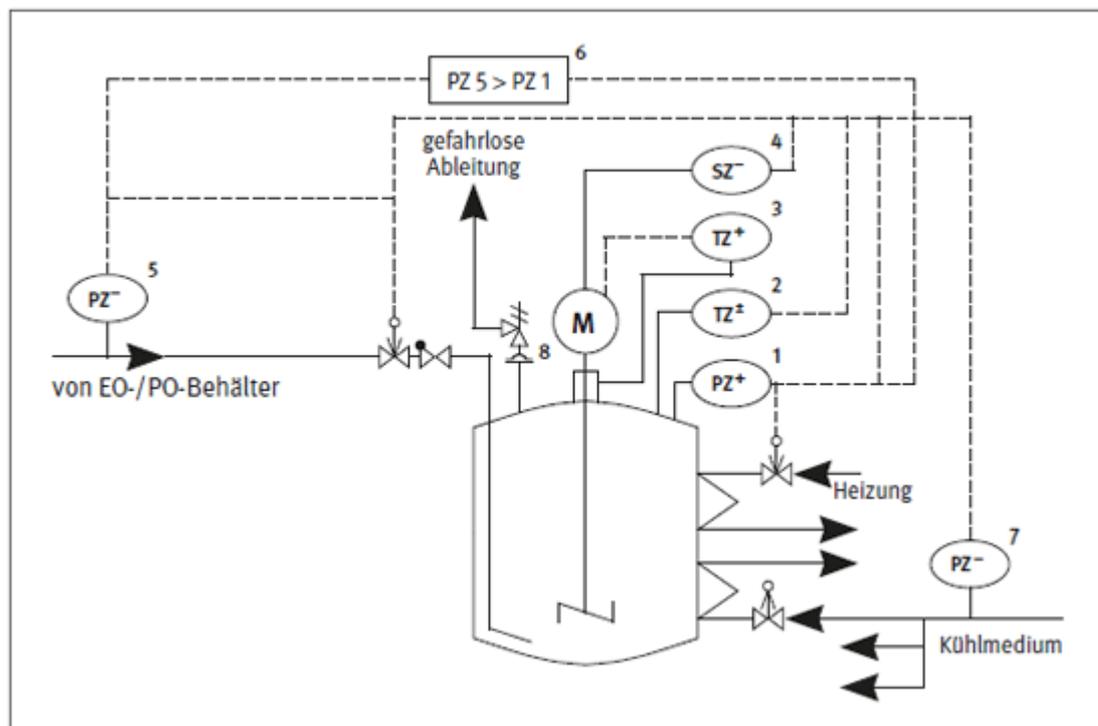
- Einrichtung für eine intensive Produktdurchmischung, beispielsweise ein Rührer mit angemessener Rührwirkung und sicherheitsgerichteter Verriegelung des EO- bzw. PO-Zulaufs bei Ausfall. Zur Vermeidung einer heiß laufenden Welle als Zündquelle ist die Rührwellendurchführung mit doppelt wirkender Gleitringdichtung und Überwachung des Sperrmediums auszuführen.
- Von der Innentemperatur geregelter Heiz-/Kühlkreislauf.

- Dosierleitung möglichst als Unter-Spiegel-Zugabe ausgeführt.
- Mess- und Regeleinrichtungen zur Überwachung des Zulaufs hinsichtlich Menge und Mengenstrom.
- Mess- und Regeleinrichtungen zur Überwachung von Druck, Temperatur und Füllstand mit sicherheitsgerichteter Verriegelung des EO- bzw. PO-Zulaufs bei Überschreitung der definierten Grenzwerte von Druck, Temperatur oder Füllstand sowie bei Unterschreiten der Reaktionstemperatur.
- Anschluss eines Gases zur Phlegmatisierung, Gewährleistung eines Mindeststartdruckes, Überwachung des Phlegmatisierungsgrades und automatische Unterbrechung bei Unterschreiten des Sollwertes,
- Explosionstechnische Entkopplung von Verbundsystemen, beispielsweise Flammenrückschlagsicherungen im Abgassystem.
- Werden Sicherheitsventile verwendet, sind diese möglichst nah am Behälter zu montieren, vorzugsweise als Kombinationen aus Sicherheitsventil mit vorgeschalteter Berstscheibe. Der Auslegungsfall einschließlich der sicheren Ableitung der austretenden Medien ist zu definieren.

Abbildung 9 zeigt eine schematische Darstellung wichtiger Sicherheitseinrichtungen an einem Alkoxylierungsreaktor. Die Darstellung erhebt allerdings keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Abweichungen und Ergänzungen können aus der konkreten Anlagenkonfiguration sowie dem betriebenen Alkoxylierungsverfahren resultieren, auch lassen sich dargestellte Wirkungen zum Teil durch andere technische Lösungen realisieren. Nicht dargestellt sind Verriegelungen, die in Abhängigkeit von der Stellung von Armaturen wirken, wie beispielsweise die gegenseitige Verriegelung von Abgasweg und EO- bzw. PO-Zulaufarmatur. Weiterhin ist zu beachten, dass die Grenzwerte insbesondere für den Druck produkt- und apparatespezifisch sein können, da die Akkumulation von der Löslichkeit in unterschiedlichen Reaktionsmedien abhängt.

Inwieweit die beschriebenen Einrichtungen und Maßnahmen zur Beherrschung des Gefahrenpotenzials als Sicherheitseinrichtungen nach VDI/VDE 2180 bzw. DIN EN 61511 auszugestaltet sind, hängt vom Gefahrenpotenzial ab. Prinzipiell gibt es verschiedene Maßnahmen, durch die das vorgegebene Schutzziel erreicht werden kann.

Abbildung 9: Schematische Darstellung wichtiger Sicherheitseinrichtungen an einem Alkoxylierungsreaktor (beispielhaft). Dargestellte Verriegelungen:



1. PZ⁺: Schließen des EO-/PO-Zulaufs und der Reaktorheizung bei Druck „Hoch“ im Reaktor
2. TZ[±]: Schließen des EO-/PO-Zulaufs bei Temperatur „Hoch“ sowie bei Temperatur „Tief“ im Reaktor
3. TZ⁺: Abschaltung des Rührermotors bei Überhitzung der Wellendurchführung (analog dazu Überwachung einer heiß laufenden Pumpe bei Chargenbetrieb mit Umlauf)
4. SZ⁻: Schließen des EO-/PO-Zulaufs bei Ausfall des Rührers (analog dazu Überwachung eines Pumpenausfalls bei Chargenbetrieb mit Umlauf)
5. PZ⁻: Schließen des EO-/PO-Zulaufs bei Druck „Tief“ in der EO-/PO-Bereitstellung
6. PZ 5 > PZ 1: Schließen des EO-/PO-Zulaufs bei Unterschreitung des erforderlichen Differenzdruckes zwischen EO-/PO-Bereitstellung und Alkoxylierungsreaktor
7. PZ⁻: Schließen des EO-/PO-Zulaufs bei Ausfall der Kühlmittelversorgung (beispielsweise bei Druck „Tief“ im Kühlmittelsystem, alternativ Durchflussüberwachung)
8. Sicherheitsventil-Berstscheiben-Kombination mit gefahrloser Ableitung

6.3 Behandlung der Prozessabgase

Bei der Lagerung und Umsetzung von EO und PO befinden sich entsprechend des Dampfdrucks immer Monomere in der Gasphase. Über das Abgassystem können somit EO und PO in nachgeschaltete Anlagenteile gelangen und dort Gefährdungen auslösen.

Die Reinigung der Prozessabgase kann mittels eines Abgaswäschers mit saurer Waschlösung (beispielsweise Schwefelsäure mit pH < 1,6) erfolgen. Das Waschmedium muss aufgrund der Anreicherung mit Glykol regelmäßig überprüft und gegebenenfalls ausgetauscht werden. Um die vorgegebenen Emissionsgrenzwerte einhalten zu können (insbesondere anderer Stoffe als EO und PO, wie beispielsweise 1,4-Dioxan als Nebenkomponente bei sauer-katalysierten Alkoxylierungen), ist gegebenenfalls zusätzlich eine nachgeschaltete thermische Abluftreinigung erforderlich.

6.4 Behandlung der Prozessabwässer

In Prozessabwässern befinden sich bei ordnungsgemäß durchgeführten Alkoxylierungen in der Regel nur sehr geringe Mengen EO bzw. PO. Allerdings kann es infolge von Störungen oder bei Reinigungsarbeiten zu einem Austrag von Alkenoxiden in das Abwasser kommen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich EO vollständig in Wasser löst und bei Temperaturen unter etwa 11 °C feste Hydrate bildet. PO bildet mit Wasser eine Mischungslücke: bei 20 °C lösen sich 39,5 % PO in Wasser und 12,5 % Wasser in PO.

Die Prozessabwässer sollten daher angesäuert werden. Je niedriger der pH-Wert, desto schneller erfolgt die Hydrolyse. Gegebenenfalls kann die Abwasserbehandlung bei leicht erhöhten Temperaturen erfolgen, wobei dann das Ausgasen berücksichtigt werden muss.

Je nach wasserrechtlichen Vorgaben müssen darüber hinaus auch andere Stoffe als EO und PO wie beispielsweise 1,4-Dioxan (siehe hierzu auch Abschnitt 6.3 dieser Schrift) im Abwasser analytisch erfasst werden.

6.5 Behandlung von Restmonomeren im Produkt

Bei der Umsetzung von EO und PO können entsprechend der Prozessbedingungen nicht umgesetzte Monomere in dem Produkt verbleiben. Diese Restmonomere können in nachgeschaltete Anlagenteile gelangen und dort Gefährdungen auslösen.

Gegebenenfalls können bei dem Prozess die Nachrührzeiten und -bedingungen so gestaltet werden, dass Monomere vollständig abreagieren. Eine alternative und verbreitete Methode zur Entfernung von Restmonomeren ist das Strippen mit Wasserdampf. In beiden Fällen sollte standardmäßig eine analytische Kontrolle erfolgen, ob die vorgegebenen Grenzwerte (bei technischen Produkten in der Regel < 10 ppm) eingehalten werden. Bei der Verwendung der Produkte in der Kosmetik-, Futtermittel- und Nahrungsmittelindustrie sind die rechtlich vorgegebenen Grenzwerte (in der Regel < 1 ppm) zu beachten.

7 Sonstige Hinweise zum Umgang mit EO und PO

7.1 Werkstoffe

Beim Umgang mit EO und PO eignen sich als Werkstoffe für Behälter, Rohrleitungen, Armaturen etc. insbesondere nichtrostende Stähle.

Metalle, die explosionsgefährliche Acetylide bilden, vor allem Kupfer und dessen Legierungen, müssen als Werkstoffe ausgeschlossen werden, wenn mit Spuren von Acetylen im EO zu rechnen ist. Es empfiehlt sich, Buntmetalle auch wegen der geringeren Hitzebeständigkeit im Brandfall nicht einzusetzen.

Die meisten der für nichtaggressive Medien oder Dampf üblichen Dichtungen, auch Gummi, sind für flüssiges oder aus der Gasphase kondensierendes EO bzw. PO ungeeignet. Sicher in der Anwendung und bis zu höheren Temperaturen bei flüssigem EO verwendbar sind Nut- und Federflansche mit geeigneter Dichtungseinlage (beispielsweise Graphitdichtungen mit Spießblech) bzw. Flachflansche in Kombination mit nicht herausdrückbaren Dichtungen (beispielsweise kammprofilierte Graphitdichtungen). Die Anzahl an Flanschen sollte möglichst minimiert werden.

Bei der Auswahl von Werkstoffen für Schlauchleitungen und Dichtungen sind die Hinweise der Hersteller zu berücksichtigen. Hinweise für die Auswahl und Benutzung von Schlauchleitungen gibt darüber hinaus auch das Merkblatt T 002 „Schlauchleitungen – Sicherer Einsatz“ (DGUV Information 213-053).

7.2 Stickstoffversorgung

Stickstoff ist eine mögliche Quelle für Verunreinigungen. Die Reinheit des Stickstoffs muss gewährleistet sein. Auf Sauerstofffreiheit ist dabei besonders zu achten.

Der Stickstoff sollte vorzugsweise durch ein getrenntes und unabhängiges spezielles Versorgungssystem geliefert werden. Die Stickstoffzufuhr für EO darf nicht mit der Versorgung von Aminen, Säuren oder anderen Stoffen kombiniert werden, die als Katalysatoren für die EO-Polymerisation wirken.

Idealerweise erfolgt die Versorgung des Lagers und der Produktion durch zwei voneinander unabhängige Quellen. Wenn dies nicht möglich ist oder ein System gemeinsam genutzt wird, muss die Integrität der Stickstoffversorgungsanlage geschützt werden. Alle Stickstoffleitungen müssen mit Sicherheitseinrichtungen gegen Rückströmung gesichert sein.

7.3 Verwendung von EO und PO in Laboratorien

In Laboratorien müssen Tätigkeiten mit EO und PO in geeigneten Abzügen und möglichst in geschlossenen Apparaturen durchgeführt werden. Hierbei sind die TRGS 526 „Laboratorien“ und die DGUV Information 213-850 „Sicheres Arbeiten in Laboratorien“ zu beachten. Für EO müssen möglichst kleine Druckgasflaschen verwendet werden, die außerhalb des Labors aufzustellen sind. Ist das technisch nicht möglich, können die Druckgasflaschen auch im Abzug aufgestellt werden.

Treten EO bzw. PO unerwartet und in möglicherweise gefährlicher Konzentration oder Menge aus, so sind der gefährdete Bereich zu räumen und die betroffene Umgebung zu warnen. Die Beseitigung des gefährlichen Zustandes darf nur unter geeigneten Schutzmaßnahmen erfolgen. Die Schutzmaßnahmen sind in der Betriebsanweisung festzulegen.

7.4 Bewertung von Freisetzungsszenarien

Bei der Freisetzung von EO und PO ist neben der entstehenden Explosionsgefahr auch die Gesundheitsgefahr relevant. Als Bewertungskriterium sind hierfür störfallrelevante Beurteilungswerte wie der AEGL 2-Wert oder der ERPG 2-Wert heranzuziehen. Hierdurch können sich auch Abstandsempfehlungen für die Bauleitplanung ergeben.¹⁴

Anhang 1: EO und PO als Gefahrstoffe¹⁵

Einstufung nach CLP, Gesundheits- und Umweltgefahren

	EO	PO
Gefahrenpiktogramme		
Signalwort	Gefahr	Gefahr
Gefahrenklasse und Kategorie	H-Sätze	H-Sätze
Entzündbare Gase, Kategorie 1A	H220: Extrem entzündbares Gas.	

¹⁴ Siehe dazu Anhang 2 Nr. (29)

¹⁵ Für die Einstufung und Kennzeichnung der Stoffe sowie für die Bewertung der Eigenschaften ist die aktuelle Rechtslage maßgeblich. Weitere Stoffinformationen finden sich in den Sicherheitsdatenblättern der Hersteller bzw. Inverkehrbringer sowie in der GESTIS-Stoffdatenbank (siehe Anhang 2 Nr. (81)).

Chemisch instabiles Gas, Kategorie A	H230: Kann auch in Abwesenheit von Luft explosionsartig reagieren.	
Entzündbare Flüssigkeiten, Kategorie 1		H224: Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
Gase unter Druck, verflüssigtes Gas	H280: Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.	
Akute Toxizität, Kategorie 3	H301+H331: Giftig bei Verschlucken oder Einatmen.	H311+H331: Giftig bei Hautkontakt oder Einatmen.
Akute Toxizität, Kategorie 4		H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
Ätzwirkung auf die Haut, Kategorie 1A	H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.	
Reizwirkung auf die Haut, Kategorie 2		H315: Verursacht Hautreizungen.
Schwere Augenschädigung, Kategorie 1	H318: Verursacht schwere Augenschäden.	
Augenreizung, Kategorie 2		H319: Verursacht schwere Augenreizung.
Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kategorie 3	H335: Kann die Atemwege reizen. H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.	H335: Kann die Atemwege reizen.
Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition), Kategorie 1	H372: Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition. Betroffene Organe: Zentrales Nervensystem.	
Keimzellmutagenität, Kategorie 1B	H340: Kann genetische Defekte verursachen.	H340: Kann genetische Defekte verursachen.
Karzinogenität, Kategorie 1B	H350: Kann Krebs erzeugen.	H350: Kann Krebs erzeugen.
Reproduktionstoxizität, Kategorie 1B (RD 2, RF 1B)	H360Fd: Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.	

Toxikologische Eigenschaften von EO¹⁶

Zusammenfassung und Bewertung

EO ist bei Zimmertemperatur ein farbloses Gas von süßlich-ätherischem Geruch und besitzt bei einer mittleren Geruchsschwelle von 700 ml/m³ (ppm; ca. 1300 mg/m³) keine sicheren sensorischen Warneigenschaften. Vergiftungen bei akuten Expositionsbedingungen sind durch lokale Reizungen auf Haut (Erythem, Blasenbildung)

16 Siehe Anhang 2 Nr. (2), (26), (78) und (81) (hier Datenblatt zu Ethylenoxid)

oder Schleimhaut (Rötung, Ödem, Hustenreiz) und durch systemische Wirkungen auf das zentrale Nervensystem (Kopfschmerzen, Übelkeit, periodisches Erbrechen, narkotisches Exzitationsstadium, Bewusstlosigkeit), das Herz und andere Organe gekennzeichnet.

Neben lokalen werden systemische Wirkungen auch infolge ausschließlich resorptiver Aufnahme über die Haut hervorgerufen, wenn gasförmiges EO oder wässrige EO-Lösungen einwirken. Hierbei treten häufig die systemischen Vergiftungssymptome früher als die lokalen Wirkungen auf. Bei Kontakt der Augen oder der Haut mit verdampfendem EO muss infolge der auftretenden Verdunstungskälte mit lokalen Erfrierungen gerechnet werden.

Vergiftungserscheinungen bei chronischen Expositionsbedingungen betreffen insbesondere das zentrale und periphere Nervensystem (Enzephalopathie, Polyneuropathie), aber auch das Auge, wo es zu Linsentrübungen (Katarakt) kommen kann, und innere Organe wie Leber, Lunge, Niere und Hoden. Für EO gibt es einen Binding-Limit-Value der EU von 1 ml/m^3 (ppm) $\triangleq 1,83 \text{ mg/m}^3$ mit dem Hinweis „Haut“ (deutliche Erhöhung der Gesamtbelastung des Körpers durch dermale Exposition möglich).

EO erwies sich in mikrobiologischen, pflanzen- und tierexperimentellen Testsystemen als mutagen und induziert chromosomale Aberrationen. EO besitzt im Tierexperiment ein eindeutig krebserzeugendes Potenzial, das bei inhalativer, subkutaner und intragastraler Einwirkung nachweisbar ist, und es gibt Hinweise auf die Entstehung von Tumoren des hämatopoetischen/-lymphatischen Systems bei Menschen nach Exposition gegenüber EO. Der Wirkungsmechanismus der Entstehung der Tumore basiert auf der direkt alkylierenden Wirkung von EO. Es wurde eine Akzeptanzkonzentration von $0,2 \text{ mg/m}^3$ (entsprechend $0,1 \text{ ml/m}^3$ bzw. $0,1 \text{ ppm}$) und eine Toleranzkonzentration von 2 mg/m^3 (entsprechend 1 ml/m^3 bzw. 1 ppm) abgeleitet.

EO steht im Verdacht, die Fruchtbarkeit zu beeinträchtigen und möglicherweise das Kind im Mutterleib schädigen zu können. Für das Biological Monitoring EO-exponierter Personen wird die Analyse des Hämoglobinadduktes N-(2-Hydroxyethyl)valin, welches durch Alkylierung der N-terminalen Aminosäure Valin mit EO gebildet wird, im Blut (Erythrozytenfraktion des Vollblutes) empfohlen.

Akute Toxizität

Die akute Toxizität von EO kann durch die folgenden 4 Std.-LC50-Werte charakterisiert werden: Ratte 1740 ml/m^3 (ppm); Maus 660 ppm ; Hund 960 ppm . Nicht-letale Konzentrationen lagen bei 1020 , 400 bzw. 600 ppm .

Damit ist EO über die Atemwege aufgenommen als akut toxisch klassifiziert (Kategorie 3).

Da EO bei Raumtemperatur gasförmig ist, liegen keine quantitativen toxikokinetischen Daten zum Ausmaß der Aufnahme über die Haut vor. Gleichwohl kann EO auch über die Haut resorbiert werden und so zu Vergiftungen führen. In diesen Fällen zeigen sich nach einer Latenzzeit von bis zu einigen Stunden etwa zwei Stunden lang anhaltend Übelkeit, Erbrechen, Kopfschmerzen und erst später, nach 12 bis 24 Stunden, lokale Symptome wie ausgeprägte Blasenbildung.

Eine Exposition ist beispielsweise durch Kontakt mit wässrigen Lösungen oder im Fall eines unfallbedingten Austritts möglich. Kommt es zu einer Exposition, kann der dermale Aufnahmepfad signifikant zur Gesamtbelastung beitragen.

Ätz-/Reizwirkung

EO-Lösungen oder -Dämpfe können eine ausgeprägte irritative Wirkung auf die Haut (Erythem und Blasenbildung im Sinne einer Dermatitis bullosa), die Augen (Reizung der Konjunktiven) und die Schleimhäute des Atemtrakts (Rötung, Ödem, Hustenreiz, Atemnot, Halsschmerzen) ausüben. Dabei kann die Latenzzeit bis zur Entwicklung der klinischen Symptome bis zu 48 Stunden betragen. Bei Kontakt der Augen oder der Haut mit verdampfendem EO muss infolge der auftretenden Verdunstungskälte mit lokalen Erfrierungen gerechnet werden.

Bei In-vivo-Tests an Kaninchenhaut wurde sowohl eine Reiz- als auch eine Ätzwirkung von EO auf die Haut festgestellt. Bei einem mehr als 6 Minuten andauernden Hautkontakt kam es zu Hyperämie und Ödemen. Zudem kann der Kontakt mit EO zu schweren Verätzungen und zur Narbenbildung führen.

Bei In-vivo-Tests an Kaninchenaugen wurde beim Überschreiten einer Konzentration von 0,1 Gew.-% wässriger EO-Lösung eine Augenreizung festgestellt. Konzentrationen über 1 % führten zu Hornhautschäden, Konzentrationen über 20 % zu Linsen- und Hornhautschäden, die bei höherer Konzentration irreversibel waren. Bei Affen wurden darüber hinaus an den Augen Linsentrübungen (Katarakte) beobachtet, was auch in Arbeitsplatzstudien beim Menschen beschrieben wurde.

Auf Basis dieser Ergebnisse wird die Ätzwirkung von EO auf die Haut mit Kategorie 1A und die schweren Augenschädigungen mit Kategorie 1 klassifiziert.

Sensibilisierung der Atemwege/Haut

Es gibt keine aussagekräftigen Befunde aus Tierversuchen oder verlässliche Untersuchungen am Menschen im Hinblick auf Haut- und Atemwegssensibilisierungen bei beruflich exponierten Personen.

Aspirationsgefahr

Die niedrige Viskosität von EO (0,254 mPa s bei 10 °C), die hohe Wasserlöslichkeit und die Tatsache, dass keine positiven Befunde zum Menschen vorliegen, unterstützen die Annahme, dass EO keine Aspirationsgefahr darstellt. Allerdings können EO-Lösungen oder -Dämpfe eine ausgeprägte irritative Wirkung auf die Schleimhäute des Atemtrakts ausüben. Dabei zeigen nicht selten erste systemische Wirkungen wie Übelkeit, Erbrechen und Kopfschmerzen die Intoxikation an.

Toxizität bei wiederholter Aufnahme

Es wurden mehrere langfristige Inhalationsversuche mit EO an Mäusen, Ratten und Affen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass eine wiederholte EO-Inhalation zu Atemschwierigkeiten führt und das zentrale und periphere Nervensystem schädigen kann. Für männliche und weibliche Mäuse und Ratten wurde eine NOAEC von 10 ppm identifiziert. Bei wiederholter Aufnahme über den Verdauungstrakt kann EO blutbildende Organe schädigen.

EO wurde für die Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition) mit Kategorie 1 klassifiziert. Der Binding-Limit-Value der EU beträgt $1 \text{ ml/m}^3 \text{ (ppm)} \triangleq 1,83 \text{ mg/m}^3$.

Mutagenität – Gentoxizität

EO hat ein alkylierendes Potenzial und reagiert leicht mit Hämoglobin und Glutathion sowie mit anderen Eiweißmolekülen und mit Nukleinsäuren (DNA). Es induziert eine dosisabhängige Erhöhung von Hämoglobinaddukten bei Mensch und Tier. Aufgrund seiner guten systemischen Verfügbarkeit kann EO auch die Gonaden erreichen und vermutlich in allen somatischen Zellen mutagen wirken.

In den meisten Gentoxizitätstests in vitro und in vivo wirkte EO, wenn auch schwach, mutagen und klastogen. In Lymphozyten von exponierten Beschäftigten induzierte EO eine Erhöhung des Schwesterchromatidaustauschs, der chromosomalen Aberrationen und der Mikronuklei. Bei Mäusen und Ratten ist in mehreren Untersuchungen nach inhalativer Exposition mit EO in Keimzellen die Induktion von dominanten Letalmutationen und vererbaren Translokationen nachgewiesen worden.

Vor diesem Hintergrund wurde EO als Keimzellmutagen der Kategorie 1B klassifiziert und kann als solches zu einer Schädigung des Erbguts führen.

Karzinogenität

EO wirkt bei Nagetieren karzinogen. Mehrere In-vivo-Tests an Ratten und Mäusen haben die kanzerogene Wirkung von EO bestätigt, wobei sich diese in unterschiedlichen Geweben manifestierte. Eine Exposition von $\geq 33 \text{ ppm}$ über 2 Jahre führte bei Ratten zum Auftreten von Hirntumoren. Eine NOAEC für die kanzerogene Wirkung von 10 ppm wurde für männliche und weibliche Ratten identifiziert.

Ferner zeigte sich eine Zunahme von Peritonealmesotheliomen mit rattenspezifischer Lokalisation und von bei Fischer-Ratten typischen Leukämien (spleen mononuclear cell leukemia), die beide von geringer Relevanz für den Menschen sind. Bei männlichen und weiblichen Mäusen kam es bei einer Exposition gegenüber einer EO-

Konzentration von ≥ 50 ppm über 2 Jahre zu vermehrtem Auftreten von Lungentumoren. Die Relevanz dieser Tumore für den Menschen ist unklar, da epidemiologische Studien bislang keine Verbindung zwischen einer Exposition gegenüber EO und Lungentumoren beim Menschen haben feststellen können.

Darüber hinaus gab es bei Beschäftigten mit einer sehr hohen EO-Exposition Hinweise auf ein erhöhtes Blutkrebsrisiko bei Männern (Non-Hodgkin- Lymphome, multiple Myelome, chronische lymphozytische Leukämie) und einen schwachen Trend für ein erhöhtes Brustkrebsrisiko bei Frauen. Epidemiologische Daten haben in Expositionsbereichen zwischen 0,1 und 1 ppm keine EO-bedingte Tumoren erkennen lassen. Der Wirkungsmechanismus der Entstehung der Tumoren basiert auf der direkt alkylierenden Wirkung von EO.

EO wurde als Karzinogen der Kategorie 1B klassifiziert. Es wurde eine Akzeptanzkonzentration von $0,2 \text{ mg/m}^3$ ($0,1 \text{ ml/m}^3$) und eine Toleranzkonzentration von 2 mg/m^3 (1 ml/m^3) abgeleitet.

Reproduktionstoxizität – Fertilität

Auf Basis der Ergebnisse einer Ein-Generationen-Studie zur reproduktiven Toxizität einer Exposition, bei der männliche und weibliche Ratten 12 Wochen lang für jeweils 6 Stunden pro Tag und 5 Tage die Woche mit Dosen von 10, 33 bzw. 100 ppm (= ca. 0,018, 0,054 bzw. 0,18 ml/l) vor der Verpaarung, bei weiblichen Tieren bis zum 19. Tag der Gestation und während der Laktation, exponiert wurden, wurde sowohl für die Elterngeneration als auch für die F1-Generation eine NOAEC von 0,054 ml/l (54 mg/m^3 , 33 ppm) identifiziert. Nur bei der 100 ppm-Gruppe kam es zu verlängerten Tragzeiten, einer verminderten Zahl von Implantationen (prä- und postimplantativer Eiverlust) und zu einem verminderten Prozentsatz lebender Feten sowie zu einer Beeinträchtigung der Fertilität bei Männchen und Weibchen; Aufzuchtverluste wurden nicht beobachtet. In einer Zwei-Generationen- Studie an Ratten führten 33 ppm (54 mg/m^3) noch zu einer verminderten Gewichtszunahme bei Elterntieren und Nachkommen sowie zu vermehrten Postimplantationsverlusten (NOAEC 10 ppm, ca. 18 mg/m^3).

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde EO als reproduktionstoxisch (Fertilität) Kategorie 1B klassifiziert (kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen).

Reproduktionstoxizität – Entwicklung

Auf Basis der Ergebnisse einer Entwicklungsstudie, bei der Ratten während des 6. bis 15. Tages der Trächtigkeit für 6 Stunden täglich mit Dosen von 10, 33 bzw. 100 ppm (= ca. 0,018, 0,054 bzw. 0,18 ml/l) exponiert wurden, wurden für die mütterliche Toxizität und die Teratogenizität eine NOAEC von 0,18 ml/l (180 mg/m^3) identifiziert (höchste getestete Konzentration).

In einer weiteren Entwicklungsstudie wurden für Kaninchen NOAECs für die mütterliche Toxizität und die Teratogenizität von 0,27 mg/l (270 mg/m^3) identifiziert. Es gab keine Hinweise auf mütterliche Toxizität, negative Entwicklungswirkungen oder strukturelle Fehlbildungen; bei den meisten Feten wurden überzählige Rippen beobachtet.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde EO als reproduktionstoxisch (Entwicklung) Kategorie 2 klassifiziert (kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen).

Umweltgefahren

In einem OECD 301 C Test waren nach 28 Tagen 96 % des EO abgebaut (TOC-Entfernung) und in einem OECD 301 D entsprechenden Test nach 20 Tagen 69 %. Daher gilt EO als biologisch leicht abbaubar. Der berechnete Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (log Pow) von EO ist niedrig (-0.3), was auf ein geringes Bioakkumulationspotenzial in aquatischen Organismen hindeutet.

Akute (kurzfristige) aquatische Toxizität

EO ist in WGK3 eingestuft. Die akute aquatische Toxizität von EO ist für zwei verschiedene Trophien untersucht worden: Fische und wirbellose Tiere. Fische waren die empfindlichste der getesteten Trophien mit einem 96h LC50 von 84 mg/l, Daphnien waren etwas weniger empfindlich mit einem 48h LC50 von 137–300 mg/l. An aquatischen Algen wurden keine Versuche zur akuten Toxizität durchgeführt. Auf Basis dieser Befunde kann EO eine potenziell akute Gefährdung für aquatische Organismen darstellen.

Persönliche Schutzausrüstungen

In allen Situationen, in denen die Möglichkeit einer Einwirkung von flüssigem und/oder gasförmigem EO besteht, sind geeignete persönliche Schutzausrüstungen zu tragen. Zur Mindestausstattung gehören

- Schutzbrille mit Seitenschutz,
- für EO geeignete Schutzhandschuhe.

Für Notfälle (z. B. unbeabsichtigte Stofffreisetzung) sind Atemschutz (Gasfilter AX, Kennfarbe braun) sowie geeignete Chemieschutzanzüge bereitzuhalten. Bei Konzentrationen über der Anwendungsgrenze von Filtergeräten, bei Sauerstoffgehalten unter 17 Vol.-% oder bei unklaren Bedingungen ist ein Isoliergerät zu verwenden.

Viele der üblicherweise verwendeten Arbeitsschutzmaterialien sind für EO durchlässig oder werden davon angegriffen. Als Schutzkleidung eignet sich am besten Butylkautschuk. Gegebenenfalls kann auch Neopren oder Naturkautschuk zur Anwendung kommen, allerdings sind diese Stoffe nicht dampfdicht, besonders nicht bei längerem Einsatz. Nach Kontakt mit flüssigem oder dampfförmigem EO müssen alle verwendeten Handschuhe entsorgt werden.

Leder wird durch flüssiges EO durchdrungen und PVC und NBR bieten nur wenig Schutz. Diese Materialien sollten also nicht zum Schutz gegen flüssiges EO und gegen EO-Dämpfe verwendet werden. Auch Schuhwerk aus Leder, PVC oder NBR sollte nicht verwendet werden. Wenn EO in diese Materialien eindringt, kann es zu verzögert auftretenden Hautverätzungen kommen.

Vor der Beschaffung von persönlichen Schutzausrüstungen muss eine Bestätigung vom Hersteller eingeholt werden, dass die persönlichen Schutzausrüstungen für EO geeignet sind (mit Angabe der Durchbruchzeit und Degradationszeit).

Notduschen und Augenspülanlagen müssen überall zur Verfügung stehen, wo mit EO gearbeitet wird.

Erste Hilfe

Nach Einwirkung von EO ist stets sofort eine Ärztin oder ein Arzt zu verständigen.

Inhalation

Die Inhalation von EO-Dämpfen führt zur Reizung der Atemorgane und kann zu obstruktiven Atemwegsproblemen und einem auch verzögert auftretenden toxischen Lungenödem führen. Vergiftungserscheinungen treten in der Regel erst nach einigen Stunden auf und verschlimmern sich bei körperlicher Anstrengung.

Erste Hilfe: Verletzte Person unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich an die frische Luft bringen. Verletzte Person ruhig lagern, vor Unterkühlung schützen. Für ärztliche Behandlung sorgen.

Bei Bewusstlosigkeit und vorhandener Atmung stabile Seitenlage. Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen. Bei Atemstillstand Mund-zu-Nase- Beatmung, falls nicht durchführbar Mund-zu-Mund-Beatmung. Atemwege freihalten.

Hautkontakt

Mit verflüssigtem EO kann es durch Verdunstungskälte zu lokalen Erfrierungen kommen.

Wässrige EO-Lösungen können je nach EO-Konzentration und Einwirkungsdauer schwere Hautschäden verursachen. Am gefährlichsten sind etwa 50 %ige Lösungen. Hautverätzungen können aber sogar schon bei Kontakt mit 1 %igen wässrigen Lösungen oder mit EO-Dämpfen entstehen.

Intensiver Hautkontakt kann ein chronisch allergisches Ekzem auslösen.

Erste Hilfe: Verletzte Person unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen. Benetzte Kleidung entfernen, dabei Selbstschutz beachten. Betroffene Hautpartien sofort unter fließendem Wasser gründlich abspülen. Verletzte Person ruhig lagern, vor Unterkühlung schützen. Für ärztliche Behandlung sorgen.

Augenkontakt

EO und EO-Lösungen können schwere Verätzungen verursachen und bleibende Hornhautschäden herbeiführen.

Erste Hilfe: Auge unter Schutz des unverletzten Auges 10 Minuten unter fließendem Wasser bei weitgespreizten Lidern spülen. Anschließend möglichst sofortiger Transport zum Augenarzt bzw. zur Augenärztin/zur Klinik.

Arbeitsmedizin

Eine mögliche individuelle Exposition gegenüber EO kann mit einem Biomonitoring überprüft werden. Hinweise hierzu finden sich in der Technischen Regel für Gefahrstoffe TRGS 910 „Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen“.

Anhang 2: Literaturverzeichnis

1 Veröffentlichungen der Europäischen Union im Amtsblatt der Europäischen Union

Bezugsquelle: Bundesanzeiger-Verlag, Postfach 10 05 34, 50445 Köln, Freier Download unter eur-lex.europa.eu/de/index.htm

- (1) Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

- (2) Richtlinie (EU) 2017/2398 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2017 zur Änderung der Richtlinie 2004/37/EG über den Schutz der Arbeitnehmer gegen Gefährdung durch Karzinogene oder Mutagene bei der Arbeit
- (3) Richtlinie 2014/34/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 26. Februar 2014 zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen (Neufassung)

2 Gesetze, Verordnungen, Technische Regeln

Bezugsquelle: Buchhandel

Freier Download unter www.gesetze-im-internet.de (Gesetze und Verordnungen) bzw. www.baua.de (Technische Regeln und Bekanntmachungen). TRAS (Technische Regeln für Anlagensicherheit) und weitere Publikationen der Kommission für Anlagensicherheit (KAS) sind zu finden unter www.kas-bmu.de.

- (4) Verordnung zur arbeitsmedizinischen Vorsorge (ArbMedVV)
- (5) Gesetz über die Durchführung von Maßnahmen des Arbeitsschutzes zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten bei der Arbeit (Arbeitsschutzgesetz – ArbSchG)
- (6) Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Verwendung von Arbeitsmitteln (Betriebssicherheitsverordnung – BetrSichV) mit Technischen Regeln für Betriebssicherheit (TRBS), insbesondere:
- (7) TRBS 1201: Prüfungen und Kontrollen von Arbeitsmitteln und überwachungsbedürftigen Anlagen
- (8) TRBS 3146/TRGS 746: Ortsfeste Druckanlagen für Gase
- (9) Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) mit Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), insbesondere:
- (10) TRGS 201: Einstufung und Kennzeichnung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen
- (11) TRGS 400: Gefährdungsbeurteilung für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen
- (12) TRGS 500: Schutzmaßnahmen
- (13) TRGS 509: Lagern von flüssigen und festen Gefahrstoffen in ortsfesten Behältern sowie Füll- und Entleerstellen für ortsbewegliche Behälter
- (14) TRGS 510: Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern
- (15) TRGS 513: Tätigkeiten an Sterilisatoren mit Ethylenoxid und Formaldehyd
- (16) TRGS 526: Laboratorien
- (17) TRGS 555: Betriebsanweisung und Information der Beschäftigten

- (18) TRGS 720: Gefährliche explosionsfähige Gemische – Allgemeines
- (19) TRGS 721: Gefährliche explosionsfähige Gemische – Beurteilung der Explosionsgefährdung
- (20) TRGS 722: Vermeidung oder Einschränkung gefährlicher explosionsfähiger Gemische
- (21) TRGS 723: Gefährliche explosionsfähige Gemische – Vermeidung der Entzündung gefährlicher explosionsfähiger Gemische
- (22) TRGS 513: Tätigkeiten an Sterilisatoren mit Ethylenoxid und Formaldehyd
- (23) TRGS 900: Arbeitsplatzgrenzwerte
- (24) TRGS 903: Biologische Grenzwerte (BGW)
- (25) TRGS 910: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen
- (26) Begründung zur ERB (Exposition-Risiko-Beziehung) zu Ethylenoxid in der Bekanntmachung zu Gefahrstoffen BekGS 910 (Ausgabe: April 2011/Stand: Mai 2010)
- (27) Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz – BImSchG) mit Technischen Regeln für Anlagensicherheit (TRAS), insbesondere:
- (28) TRAS 410: Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen – Ermittlung der Gefahren, Bewertung und zusätzliche Maßnahmen
- (29) Leitfaden KAS-18: Empfehlungen für Abstände zwischen Betriebsbereichen nach der Störfall-Verordnung und schutzbedürftigen Gebieten im Rahmen der Bauleitplanung – Umsetzung § 50 BImSchG

3 Unfallverhütungsvorschriften (DGUV Vorschriften), DGUV Regeln, DGUV Informationen, DGUV Grundsätze, Merkblätter und sonstige Schriften der Unfallversicherungsträger

Bezugsquelle: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V., Glinkastraße 40, 10117 Berlin-Mitte
Freier Download unter publikationen.dguv.de

- (30) DGUV Information 213-106: Explosionsschutzdokument
- (31) DGUV Information 213-850: Sicheres Arbeiten in Laboratorien – Grundlagen und Handlungshilfen

Bezugsquellen: Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg, medienshop.bgrci.de oder
Jedermann-Verlag GmbH, Postfach 10 31 40, 69021 Heidelberg, www.jedermann.de, verkauf@jedermann.de
Mitgliedsbetriebe der BG RCI können die folgenden Schriften (bis zur nächsten Bezugsquellenangabe) in einer der Betriebsgröße angemessenen Anzahl kostenlos beziehen.

- (32) Merkblatt A 008: Persönliche Schutzausrüstungen

- (33) Merkblatt A 010: Betriebsanweisungen für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen (DGUV Information 213-051)
 - (34) Merkblatt A 016: Gefährdungsbeurteilung – Sieben Schritte zum Ziel
 - (35) Merkblatt A 017: Gefährdungsbeurteilung – Gefährdungskatalog
 - (36) Merkblatt A 023: Hand- und Hautschutz
 - (37) Merkblatt A 026: Gefährdungsorientiertes Unterweisen – Medien- und Gestaltungsvorschläge nach Gefährdungsfaktoren
 - (38) Merkblatt A 027: Mutterschutz im Betrieb
 - (39) Merkblatt M 004: Säuren und Laugen (DGUV Information 213-070)
 - (40) Merkblatt M 039: Fruchtschädigende Stoffe – Informationen für Mitarbeiterinnen und betriebliche Führungskräfte
 - (41) Merkblatt M 053: Arbeitsschutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen (DGUV Information 213-080)
 - (42) Merkblatt M 060: Gefahrstoffe mit GHS-Kennzeichnung – Was ist zu tun? (DGUV Information 213-082)
 - (43) Merkblatt M 063: Lagerung von Gefahrstoffen – Antworten auf häufig gestellte Fragen (DGUV Information 213-085)
 - (44) Merkblatt R 001: Exotherme chemische Reaktionen – Grundlagen (DGUV Information 213-063)
 - (45) Merkblatt R 002: Maßnahmen der Prozesssicherheit in verfahrenstechnischen Anlagen (DGUV Information 213-064)
 - (46) Merkblatt R 003: Sicherheitstechnische Kenngrößen – Ermitteln und bewerten (DGUV Information 213-065)
 - (47) Merkblatt R 004: Thermische Sicherheit chemischer Prozesse (DGUV Information 213-067)
 - (48) Merkblatt R 005: Übertragung chemischer Synthesen vom Labor bis in den Betrieb (DGUV Information 213-068)
 - (49) Merkblatt R 007: Lehren aus Ereignissen – Sicherheitstechnische Erkenntnisse für die Bewertung chemischer Reaktionen und thermisch sensibler Stoffe
 - (50) Merkblatt R 008: Polyreaktionen und polymerisationsfähige Systeme (DGUV Information 213-097)
 - (51) Merkblatt T 002: Schlauchleitungen – Sicherer Einsatz (DGUV Information 213-053)
 - (52) Merkblatt T 010: Arbeiten in Behältern, Silos und engen Räumen – Zugangs-, Positionierungs- und Rettungsverfahren (DGUV Information 213-055)
 - (53) Merkblatt T 015: Befüllen und Entleeren von Transporttanks für Flüssigkeiten – Eisenbahnkesselwagen, Tankfahrzeuge, Tankcontainer und Aufsetztanks
-

- (54) Merkblatt T 033: Vermeidung von Zündgefahren infolge elektrostatischer Aufladungen (TRGS 727, DGUV Information 213-060)
- (55) Merkblatt T 049: Explosionsschutz – Antworten auf häufig gestellte Fragen
- (56) Merkblatt T 055: Gaswarneinrichtungen und -geräte für den Explosionsschutz – Antworten auf häufig gestellte Fragen
- (57) kurz & bündig KB 023: Tätigkeiten mit Gefahrstoffen – Einführung, Grundpflichten, Gefährdungsbeurteilung
- (58) kurz & bündig KB 024-1: Krebserzeugende, keimzellmutagene und reproduktionstoxische Stoffe – Grundlagen
- (59) kurz & bündig KB 024-2: Expositionsverzeichnis Beschäftigter bei gefährdenden Tätigkeiten mit krebserzeugenden und keimzellmutagenen Stoffen
- (60) kurz & bündig KB 028-2: Rechtlicher Wegweiser im Explosionsschutz

4 DIN-/EN-Normen und VDI-/VDE-Richtlinien

Bezugsquellen: Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, www.beuth.de bzw.
VDE Verlag GmbH, Bismarckstraße 33, 10625 Berlin, www.vde-verlag.de

- (61) DIN 58948-7:2017-03: Sterilisation – Niedertemperatur-Sterilisatoren – Teil 7: Bauliche Anforderungen und Anforderungen an die Betriebsmittel sowie den Betrieb von Ethylenoxid-Sterilisatoren
- (62) DIN EN 60079-14:2014-10: Explosionsgefährdete Bereiche – Teil 14: Projektierung, Auswahl und Errichtung elektrischer Anlagen (IEC 60079-14:2013); Deutsche Fassung EN 60079-14:2014
- (63) VDI/VDE 2180 Blatt 1:2019-04: Funktionale Sicherheit in der Prozessindustrie – Einführung, Begriffe, Konzeption
- (64) VDI/VDE 2180 Blatt 1 Berichtigung:2019-06: Funktionale Sicherheit in der Prozessindustrie – Einführung, Begriffe, Konzeption – Berichtigung zur Richtlinie VDI/VDE 2180 Blatt 1:2019-04
- (65) VDI/VDE 2180 Blatt 2:2019-09: Funktionale Sicherheit in der Prozessindustrie – Planung, Errichtung und Betrieb von PLT-Sicherheitsfunktionen
- (66) VDI/VDE 2180 Blatt 3:2019-09: Funktionale Sicherheit in der Prozessindustrie – Nachweis der Ausfallwahrscheinlichkeit im Anforderungsfall (PFD)
- (67) VDI/VDE 2180 Blatt 4:2021-01: Funktionale Sicherheit in der Prozessindustrie – Mechanische Komponenten in PLT-Sicherheitseinrichtungen
- (68) DIN EN 61511-1:2019-02/VDE 0810-1:2019-02: Funktionale Sicherheit – PLT-Sicherheitseinrichtungen für die Prozessindustrie – Teil 1: Allgemeines, Begriffe, Anforderungen an Systeme, Hardware und Anwendungsprogrammierung (IEC 61511-1:2016 + COR1:2016 + A1:2017); Deutsche Fassung EN 61511-1:2017 + A1:2017

- (69) DIN EN 61511-2:2019-02/VDE 0810-2:2019-02: Funktionale Sicherheit – PLTSicherheitseinrichtungen für die Prozessindustrie – Teil 2: Anleitungen zur Anwendung von IEC 61511-1 (IEC 61511-2:2016); Deutsche Fassung EN 61511- 2:2017
- (70) DIN EN 61511-3:2019-02/VDE 0810-3:2019-02: Funktionale Sicherheit – PLT-Sicherheitseinrichtungen für die Prozessindustrie – Teil 3: Anleitung für die Bestimmung der erforderlichen Sicherheits-Integritätslevel (IEC 61511-3:2016); Deutsche Fassung EN 61511-3:2017
- (71) DIN CLC IEC/TR 61511-4 VDE 0810-4:2021-05: Funktionale Sicherheit – PLTSicherheitseinrichtungen für die Prozessindustrie – Teil 4: Erläuterung und Gründe der Änderungen in der IEC 61511-1 von Edition 1 zu Edition 2 (IEC/TR 61511-4:2020); Deutsche Fassung CLC IEC/TR 61511-4:2020

5 Andere Schriften

Bezugsquelle: Buchhandel

- (72) Askar, E.: Experimentelle Bestimmung und Berechnung sicherheitstechnischer Kenngrößen ethylenoxidhaltiger Gasphasen. BAM-Dissertationsreihe Band 80. 2012. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin. ISBN: 978-3-9814634-2-2
- (73) Leitfaden „Richtlinien für die Distribution von Ethylenoxid“ der Cefic Arbeitsgruppe Ethylenoxid und Derivate, 4. Ausgabe 2013 (freier Download unter www.petrochemistry.eu/wp-content/uploads/2018/01/Guidelines_EO_2014_DE_v6.pdf)
- (74) Medard, Louis A.: Accidental Explosions: Types of Explosive Substances. Vol. 2. Ellis Horwood Limited. Chichester, 1989. ISBN: 978-0745804361
- (75) Molnárné, M., Schendler, T., Schröder, V.: Sicherheitstechnische Kenngrößen, Band 2: Explosionsbereiche von Gasmischungen. Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven. 2003. ISBN: 978-3-89701-746-7
- (76) Schröder, V., Baumeier, A., Franzen, S., Büttgen, F.: Explosionsgrenzen der Zerfallsreaktion von Gemischen aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Stickstoff. Chemie Ingenieur Technik Volume 79, Nr. 8. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2007. S.1241–1245
- (77) Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. komplett überarbeitete Ausgabe. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- Vol. A 10 „Ethanolamines to Fibers, 4. Synthetic Organic“: Gerhartz, W., Yamamoto, Y. S., Kaudy, L., Rounsaville, J. F., Schulz, G.. 1987. ISBN: 3-527- 20110-6 bzw.
 - Vol. A 22 „Poly(vinyl Esters) to Reduction“: Elvers, B., Hawkins, S., Russey, W., Schulz, G.. 1993. ISBN: 3-527-20100-9
- (78) Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte/MAK- und BAT-Werte-Listen der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (auch online unter onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527600418 (bis 2019) bzw. series.publisso.de/pgseries/overview/mak (ab 2020)):
- Mitteilung 20. 1984. Verlag Chemie, Weinheim. ISBN: 3-527-27331-X
 - Mitteilung 32. 1996. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim. ISBN: 3-527-27571-1

- Mitteilung 38. 2002. Wiley-VCH-Verlag GmbH, Weinheim. ISBN: 3-527-27511-8
- Mitteilung 55. 2019. Wiley-VCH-Verlag GmbH, Weinheim. ISBN: 978-3-527-34742-1

6 Datenbanken und Informationen im Internet

- (79) CHEMSAFE Datenbank mit bewerteten sicherheitstechnischen Kenngrößen für den Brand- und Explosionsschutz von brennbaren Gasen, Flüssigkeiten und Stäuben. Sie umfasst derzeit über 3000 Reinstoffe und Gemische. Die Datenbank ist ein Gemeinschaftsprojekt der Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e. V. (DECHEMA e. V.), der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Der Zugriff auf die Daten ist kostenpflichtig und über die Webseite der DECHEMA e. V. unter dechema.de/chemsafe.html möglich.
- (80) Gefahrstoffinformationssystem Chemikalien GisChem unter www.gischem.de der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI) und der Berufsgenossenschaft Holz und Metall (BGHM) mit verschiedenen Modulen, z. B. „GisChem-Interaktiv“ zur Erstellung eigener Betriebsanweisungen und Dokumentation der Gefährdungsbeurteilung Gefahrstoffe, „Gefahrstoffverzeichnis“ oder „Gemischrechner“ zur Einstufung von Gemischen nach der CLP-Verordnung. GisChem unterstützt insbesondere kleine und mittlere Unternehmen beim sicheren Umgang mit Gefahrstoffen und beim Gefahrstoffmanagement.
- (81) GESTIS-Stoffdatenbank, das Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, unter gestis.dguv.de/ mit Informationen für den sicheren Umgang mit Gefahrstoffen und anderen chemischen Stoffen am Arbeitsplatz. Sie informiert über wichtige physikalisch-chemische Daten sowie über spezielle Regelungen zu den einzelnen Stoffen, insbesondere zur Einstufung und Kennzeichnung nach GHS gemäß CLP-Verordnung. Es sind Informationen zu über 8700 Stoffen enthalten.

Bildnachweis

Die in dieser Schrift verwendeten Bilder dienen nur der Veranschaulichung. Eine Produktempfehlung seitens der BG RCI wird damit ausdrücklich nicht beabsichtigt.

Die Abbildungen wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt von:

Titelbild und Abbildung 9:
Pulcra Chemicals GmbH
Isardamm 79-83
82538 Geretsried
www.pulcra-chemicals.com

Abbildung 1:
nach Molnár, M., Schendler, T., Schröder, V.: Sicherheitstechnische Kenngrößen, Band 2: Explosionsbereiche von Gasgemischen. Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven. 2003. ISBN: 978-3-89701-746-7

Abbildungen 2 und 3:
nach Askar, E.: Experimentelle Bestimmung und Berechnung sicherheitstechnischer Kenngrößen ethylenoxidhaltiger Gasphasen. BAM-Dissertationsreihe Band 80. 2012. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin. ISBN: 978-3-9814634-2-2

Abbildungen 4, 7 und 8:
BASF SE
Carl-Bosch-Straße 38
67063 Ludwigshafen am Rhein
www.basf.com

Abbildungen 5 und 6:
BG RCI

Ausgabe 4/2022

Diese Schrift können Sie über den Medienshop
unter medienshop.bgrci.de beziehen.

Haben Sie zu dieser Schrift Fragen, Anregungen, Kritik?
Dann nehmen Sie bitte mit uns Kontakt auf.

- Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie,
Prävention, Grundsatzfragen und Information, Medien
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg
- E-Mail: medien@bgrci.de
- Kontaktformular: www.bgrci.de/kontakt-schriften