



**Physikalisch-Technische Bundesanstalt
Braunschweig und Berlin**
Nationales Metrologieinstitut



Bericht

Report

Aufladbarkeit von Lösemitteln mittlerer und hoher Leitfähigkeit beim Rühren in Behältern

FV 37029

Anzahl der Seiten: 11
Number of pages:

Geschäftszeichen: FV 37029
Reference No.:

Im Auftrag
On behalf of PTB

Braunschweig, 2016-04-12

Siegel
Seal

Dr. Ulrich von Pidoll
Oberregierungsrat

Berichte ohne Unterschrift und Siegel haben keine Gültigkeit. Dieser Bericht darf nur unverändert weiterverbreitet werden.
Auszüge bedürfen der Genehmigung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt.
*Reports without signature and seal are not valid. This Report may not be reproduced other than in full.
Extracts may be taken only with the permission of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt.*

1. Einleitung

Ende der 1990er Jahre wurden elektrostatisch geschützte Container entwickelt, die es erlauben, brennbare organische Lösemittel statt in Metallcontainern in viel preiswerteren antistatischen Plastikcontainern (RIBC) zu lagern und zu transportieren. Diese sind wegen ihrer hohen Sicherheit in Kombination mit ihrer stapelbaren Ausführung und geringem Anschaffungspreis weit verbreitet und haben sich als Großpackmittel für Flüssigkeiten durchgesetzt.

Sie bestehen üblicherweise aus einer stabilen Palette aus Stahlrohr, Holz oder Kunststoff, auf der sich, geschützt durch einen äußeren Gitterkäfig, ein Kunststoffinnenbehälter von 1 m³ Volumen aus HDPE (High Density PolyEthylen), welches eine hervorragende chemische Beständigkeit gegenüber fast allen Flüssigkeiten aufweist, befindet.

Unbehandeltes HDPE ist jedoch ein elektrischer Isolierstoff, der sich leicht in Folge von Reibungs- und Strömungsvorgängen elektrostatisch aufladen kann. Aus diesem Grund ist die innere Blase bei elektrostatisch geschützten RIBC auf ihrer Außenseite mit einer geerdeten antistatischen Schicht versehen, welche auf der Blaseninnenseite durch Strömungsvorgänge entstehende elektrostatische Aufladungen binden und damit neutralisieren kann. Diese Schicht kann elektrostatisch leitfähig (Behälterfarbe typischerweise schwarz) oder ableitfähig (Behälterfarbe typischerweise transparent) sein. Auch eine vollständige, möglichst dicht anliegende Blechummantelung der Blase wirkt ladungsbindend im Behälterinneren.

Bis heute ist noch kein antistatisches Material bekannt geworden, welches die gleiche chemische Beständigkeit wie reines HDPE aufweist und auf der Innenseite einer Kunststoffblase in Kontakt mit dem flüssigen Inhalt eingesetzt werden könnte. Aus diesem Grund sind bisher stark ladungserzeugende Prozesse, z.B. Rühren, in solchen RIBC nicht zulässig, sofern keine weiteren Schutzmaßnahmen (z.B. Inertisieren) getroffen werden.

In der industriellen Praxis besteht jedoch immer mehr die Notwendigkeit, RIBC für die Bereitstellung entzündbarer Gemische und Suspensionen, die ein kontinuierliches Rühren erfordern, einzusetzen. Die beim Rühren auftretenden Strömungsvorgänge sind jedoch sehr viel intensiver als die beim Befüllen, Entleeren und Transport auftretenden Flüssigkeitsströmungen. Es wurde daher erwartet, dass die hierbei entstehenden hohen elektrostatischen Aufladungen nicht mehr durch eine antistatische Außenschicht gebunden werden können.

Die BG RCI hat deshalb in einem Forschungsvorhaben von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt experimentell untersuchen lassen, wie groß die beim Rühren in Behältern entstehenden elektrostatischen Zündgefahren tatsächlich sind.

2. Derzeitiger Kenntnisstand

Aus der Literatur ist bekannt, dass Brände und Explosionen bei der Handhabung von Flüssigkeiten hauptsächlich mit Toluol, Ethylacetat, n-Propylacetat und t-Butylacetat auftreten [1 - 8].

Ferner weiß man, dass elektrostatisch verursachte Brände bevorzugt mit Suspensionen auftreten [4, 5, 7 - 9]. Darüber hinaus ist bekannt, dass Testbenzin 145-200 in Kombination mit 0,2 Gew% Aerosil 200 ® ideale Komponenten sind, um die elektrostatische Aufladung von Flüssigkeiten und Suspensionen unter kritischsten Bedingungen zu untersuchen [9,10].

Ausgehend von diesem Kenntnisstand wurde die Ausgangsfragestellung in drei Unteraufgaben geteilt:

- 1) Wie hoch laden sich unterschiedliche Flüssigkeiten, insbesondere Ethylacetat als Vertreter der gefährlichen Acetate, im Vergleich zu Aceton und Testbenzin 145-200 auf?
- 2) Welche Aufladung wird mit der kritischsten Flüssigkeit und der kritischsten Suspension beim Rühren im 1 m³ RIBC unter kritischsten Bedingungen (hohe Rührerumfangsgeschwindigkeit, Trockenklima etc.) erhalten?
- 3) Können bei diesen Aufladungen zündwirksame Entladungen auftreten?

Zur Klärung dieser Fragen wurden die folgenden experimentellen Untersuchungen durchgeführt und sicherheitstechnisch bewertet.

3. Experimenteller Aufbau

Für die Beurteilung der elektrostatischen Aufladbarkeit von Flüssigkeiten durch Rührvorgänge standen drei verschiedene Versuchsaufbauten zur Verfügung:

1. Schnelles Rühren von 100 ml Flüssigkeit in einem 400 ml Becherglas mit einem plastikbeschichteten Magnetrührer und berührungsfreie Messung des entstehenden Oberflächenpotentials;
2. Rühren von 2,5 l Flüssigkeit in einem 5 l Plastikeimer mit einem geerdeten Metallrührer mit 3 m/s Rührerumfangsgeschwindigkeit und berührungsfreie Messung des entstehenden Oberflächenpotentials;
3. Schnelles Rühren von 500 l Flüssigkeit in einem 1 m³ RIBC mit einem leitfähigen geerdeten Rührer mit bis zu 10 m/s Rührerumfangsgeschwindigkeit und berührungsfreie Messung des entstehenden Oberflächenpotentials (Fig. 1).

Die berührungsfreie Messung der Oberflächenpotentiale erfolgte durch eine kalibrierte punktförmig messende Feldmühle (Typ PFM-711A, Fa. Prostat Corporation, Bensenville, Illinois, USA, Messunsicherheit < 3 % bzw. max. 3 digits). Im Falle des 1 m³ RIBC wurde an einigen Stellen die ableitfähige Außenschicht entfernt und durch das so entstandene elektrostatische Fenster das Oberflächenpotential an der Wandinnenseite bestimmt. Hierbei ergab sich eine lineare Korrelation mit dem parallel dazu gemessenen Oberflächenpotential der Flüssigkeit. Hierdurch war eine berührungsfreie Messung des Potentials während des Rührvorgangs möglich.

Um zündfähige elektrostatische Entladungen, welche im Inneren eines Behälters auftreten, von außen detektieren zu können, wurde eine Kreiselektrode gebaut, welche aus einem kreisförmig angeordneten isolierten Kupferdraht bestand, der über einen HF-Überträger 4 : 1 und ein 50 Ohm Koaxialkabel an den 50 Ohm Eingang eines Digital Speicheroszilloskops



Fig. 1: Rührversuch im 1m³ IBC

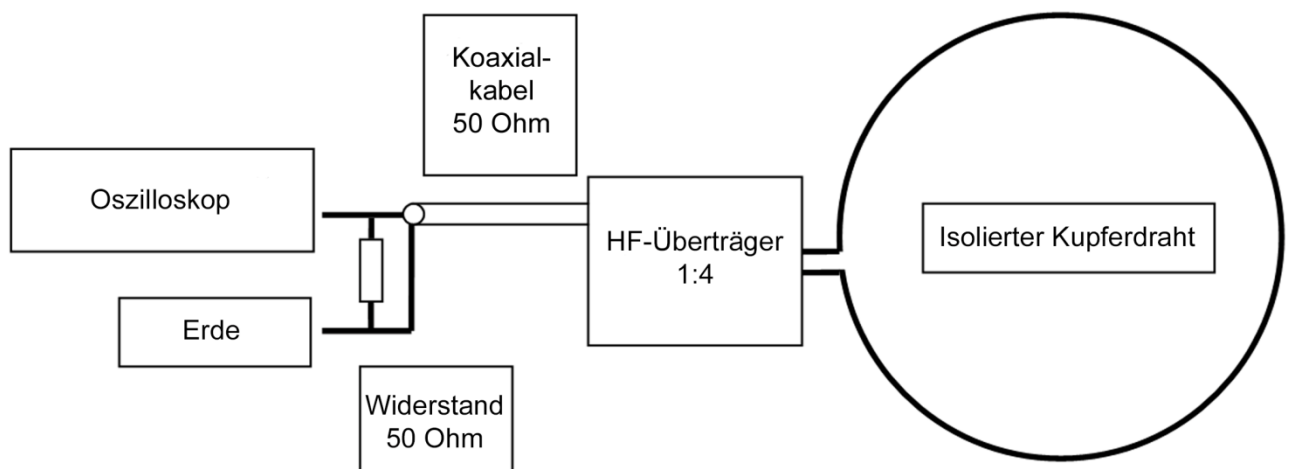


Fig. 2: Antenne, Typ Kreisdipol 240 Ohm, 1200 mm Durchmesser, über einen HF-Überträger 4 : 1 und ein 50 Ohm Koaxialkabel an den 50 Ohm Eingang eines Oszilloskops angeschlossen.

(1 GS/s, Bandbreite 100 MHz) angeschlossen wurde (Fig. 2). Die Antenne kann z.B. im Inneren eines metallenen Rührgefäßes angeordnet werden und das Koaxialkabel durch eine Durchführung nach außen an das Oszilloskop geführt werden.

Alle Versuche wurden im Trockenklima (Raumtemperatur mit < 30 % rel. Luftfeuchte) durchgeführt. Für die Versuche standen verschiedene Flüssigkeiten (leitfähig, ableitfähig, isolierend) in verschiedenen Reinheitsgraden sowie SiO₂ und Aerosil 200® für Suspensionen zur Verfügung.

4. Ergebnisse

In Fig. 3 ist die Aufladung von Aceton und Ethylacetat, jeweils 3 Versuche a b c, für Versuchsaufbau 1, bezogen auf die Aufladung von Aceton a gleich 1, dargestellt. Man erkennt, dass Ethylacetat sich nicht wesentlich höher auflädt als Aceton. Dies wurde bereits in [1] festgestellt.

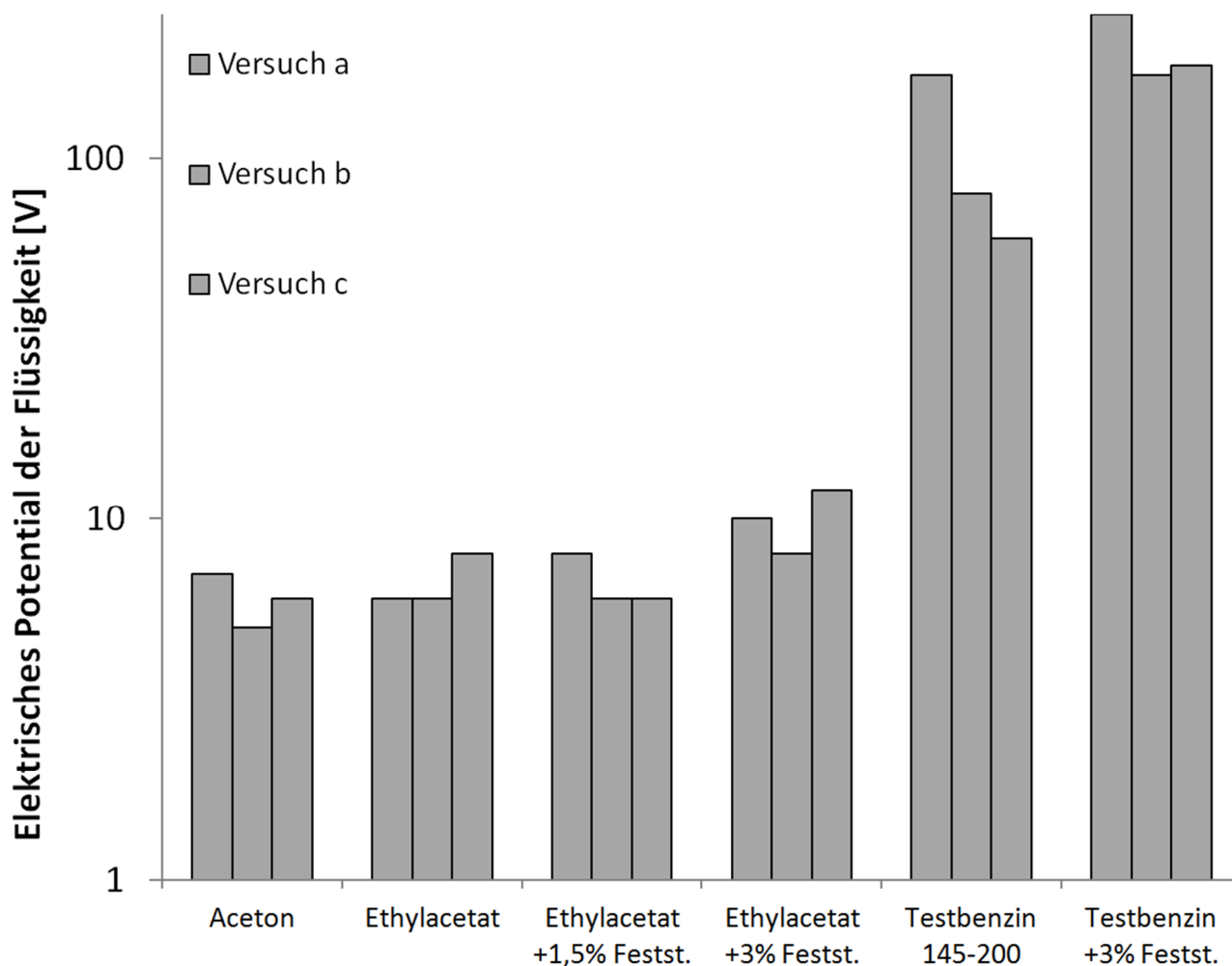


Fig. 3: Gemessene Aufladungen bei Versuchsaufbau 1 (400 ml Becherglas)

Dieser Unterschied kann durch die deutlich niedrigere elektrische Leitfähigkeit von Ethylacetat ($0,03 \mu\text{S/m}$) im Vergleich zu Aceton ($30 \mu\text{S/m}$) plausibel erklärt werden. Unter Berücksichtigung der auftretenden Streuungen ist dieser Unterschied jedoch nicht so groß, dass er für die drastisch höheren Unfallzahlen von Ethylacetat im Vergleich zu Aceton verantwortlich gemacht werden kann.

Im Einklang damit lud sich der noch leitfähigere Bio Ethanol ($240 \mu\text{S/m}$) nur 70 % so hoch auf wie Aceton, während sich das isolierende Testbenzin 145-200 (20 pS/m) deutlich am höchsten von allen untersuchten organischen Flüssigkeiten auflud. Dessen Aufladung erhöhte sich sogar um einen weiteren Faktor 10, wenn man etwas SiO_2 Feststoff hinzufügt.

Fig. 4 zeigt das gemessene elektrische Potential an der Flüssigkeitsoberfläche beim schnellen Rühren in Versuchsaufbau 2. Wegen des leitfähigen geerdeten Rührers waren die Potentiale der leitfähigen Flüssigkeiten hart an der Nachweisgrenze von knapp 10 V. Auch hier war das Testbenzin 145-200 die sich am höchsten aufladende Flüssigkeit. Durch die Zugabe von Feststoff erhöhte sich das Potential drastisch und bei den höchsten Aufladungen traten elektrostatische Entladungen auf, die sich in einem plötzlichen Abfall mit langsamem Wiederanstieg zeigten.

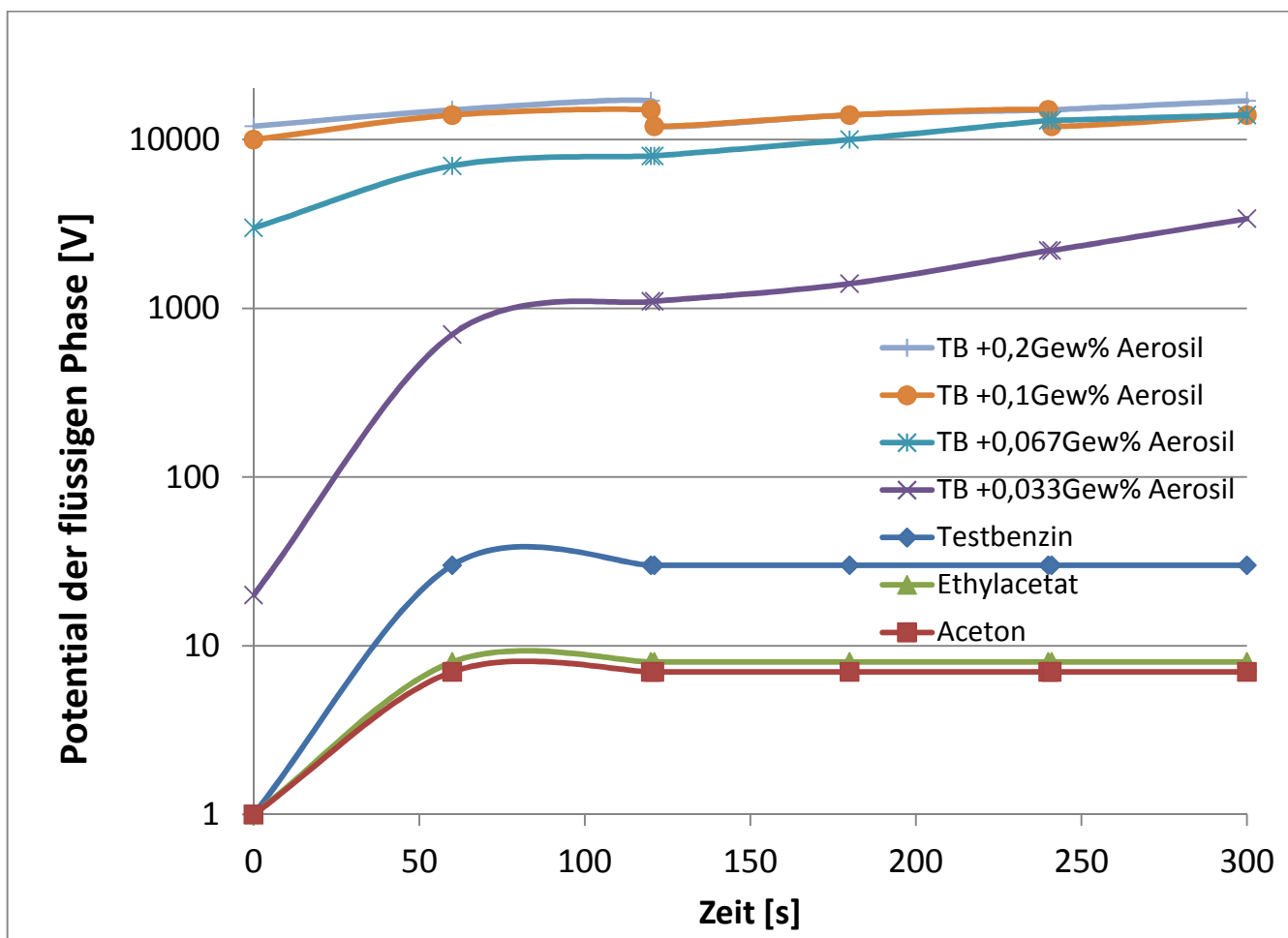


Fig. 4: Gemessene Aufladungen bei Versuchsaufbau 2 (5 l Plastikeimer)

Die höchsten Aufladungen von einem organischen Lösemittel wurden somit, wie bereits aus der Literatur [9-10] zu erwarten war, mit Testbenzin 145-200 mit und ohne Aerosil 200® erhalten. Noch höhere Aufladungen sind auch mit Toluol nicht zu erwarten [9]. Aus diesen Gründen wurden die folgenden Rührversuche im 1 m³ RIBC (Versuchsaufbau 3) im Trockenklima (Raumtemperatur, 35 - 40 % rel. Luftfeuchte) ausschließlich mit Testbenzin 145-200 und Aerosil 200® durchgeführt.

Nach dem Einfüllen von 500 l Testbenzin 145-200 (20 pS/m) in den 1 m³ RIBC mittels Schwerkraft durch ein isolierendes Plastikrohr stellte sich ein Oberflächenpotential der Flüssigkeit von etwa 1.000 V ein. Dieses fiel nach Beginn des Rührvorgangs mit 120 min⁻¹, entsprechend einer Rührerumfangsgeschwindigkeit von 2,5 m/s, durch den Kontakt mit dem geerdeten leitfähigen Rührer innerhalb von 1 - 2 Minuten auf einen stationären Wert von ca. 200 Volt an allen Messstellen ab.

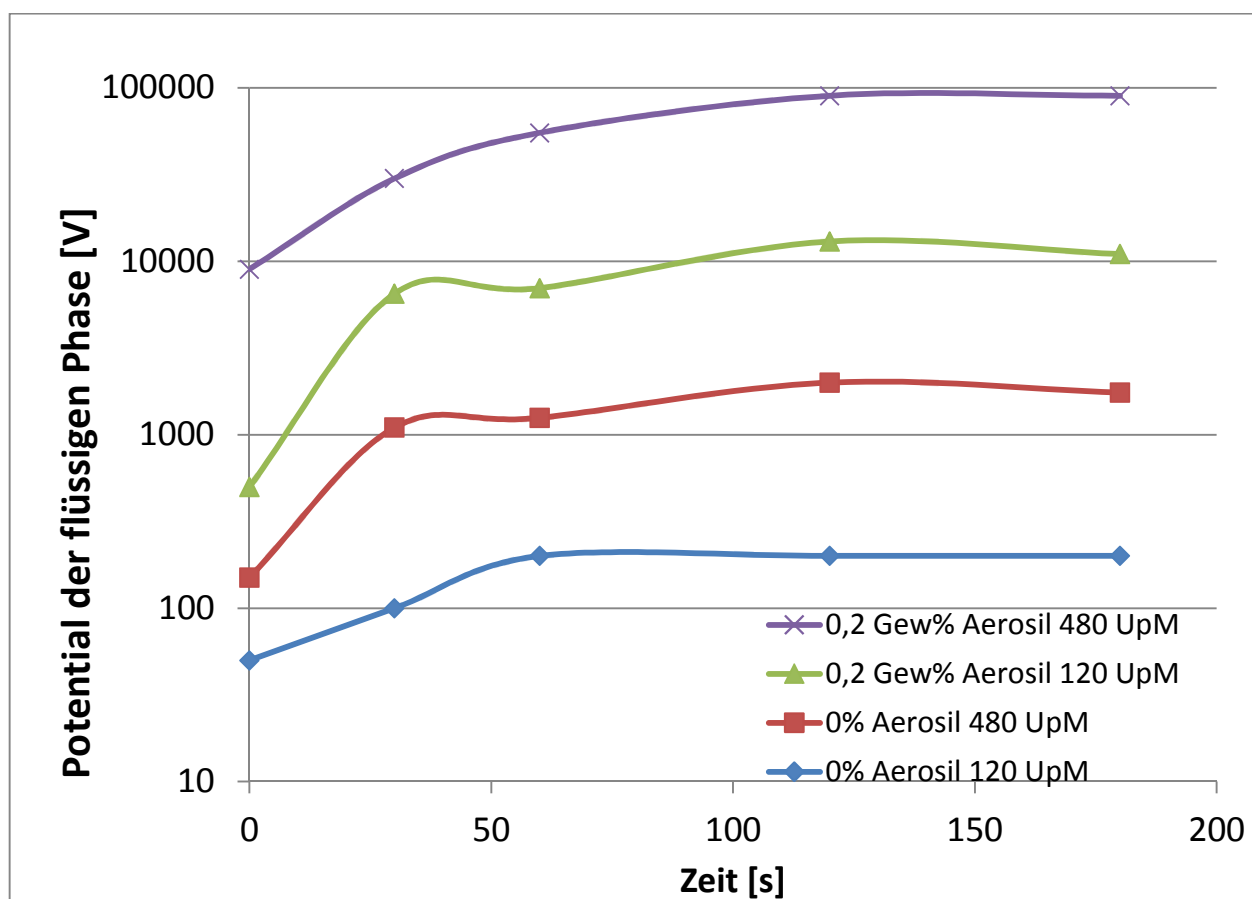


Fig. 5: Gemessene Aufladungen in Versuchsaufbau 3 (1 m³ RIBC)

Eine Erhöhung der Rührerdrehzahl auf 480 min⁻¹, entsprechend einer Rührerumfangsgeschwindigkeit von 10 m/s, führte innerhalb von 1 - 2 Minuten zu einem stationären Wert von ca. 1.000 – 1.100 Volt in der Flüssigkeit, je nach Messstelle. An der Oberkante der Flüssigkeit wurde max. 2.000 V als Stationärwert gemessen.

Nach dem Ausschalten des Rührers stiegen die Potentiale innerhalb von 1 min auf 2.000 V. Nach 7 min wurden sogar 3.000 V erreicht. Aus elektrostatischer Sicht sind diese Potentiale jedoch als ungefährlich zu betrachten (siehe Abschnitt 5).

Gefährliche Potentiale wurden jedoch nach der Zugabe von 0,2 Gew% Aerosil 200® erhalten. Hierbei wurden nach 1 - 2 Minuten Rühren bei 120 min^{-1} stationäre Potentiale von 9.000 – 11.000 V gemessen. Bei 480 min^{-1} erhöhten sich diese Potentiale innerhalb von 2 min sogar auf stationäre 60.000 V für die Flüssigkeit und 90.000 V für die Oberkante der Flüssigkeit. Diese Potentiale sind aus elektrostatischer Sicht eindeutig als gefährlich zu beurteilen.

Auf Versuche mit der Antenne wurde aus Zeitgründen verzichtet, da die Versuchsergebnisse eindeutig sind und es keiner weiteren Bestätigung von Entladungen bedarf. Die Antenne hat sich jedoch in einem anderen Forschungsvorhaben glänzend bewährt [11].

5. Diskussion der erhaltenen Ergebnisse

Die durchgeführten Aufladeversuche belegen, dass sich Ethylacetat nur unwesentlich höher elektrostatisch auflädt als Aceton. Dies kann durch seine geringere elektrische Leitfähigkeit und dadurch bedingt ein geringerer innerer elektrischer Kurzschluss plausibel erklärt werden. Aus dieser Beobachtung folgt, dass die hohe Unfallbeteiligung von Toluol, Ethylacetat, t-Butylacetat und n-Propylacetat bei ihrer Handhabung dadurch bedingt ist, dass sie bei den üblichen Verfahrenstemperaturen das bestentzündliche Gemisch oberhalb ihrer Flüssigkeitsphase produzieren. Nur ganz wenige weitere Flüssigkeiten, die nur selten gehandhabt werden, haben die gleiche Eigenschaft.

Bei den Rührversuchen mit geerdetem leitfähigem Rührer wurde festgestellt, dass bei den leitfähigen Flüssigkeiten, rein oder als Suspension, keine nennenswerte elektrostatische Aufladung auftrat. Offenbar war der enge Kontakt der Flüssigkeit mit dem geerdeten Rührer ausreichend, um entstehende Spannungen abzuleiten.

Im Gegensatz hierzu wurde beim Rühren einer isolierenden Flüssigkeit in reinem Zustand eine etwa 10mal höhere Aufladung gemessen. Diese beträgt jedoch selbst bei einer nur im Fehlerfall auftretenden Rührerdrehzahl von 480 min^{-1} , entsprechend 10 m/s, nur ca. 1.000 V, bzw. nach dem Abschalten des Rührers bis zu 3.000 V, und ist somit akzeptabel. Denn Entladungen von isolierenden Oberflächen mit einem Potential von bis zu 4.000 V gelten selbst für den extrem leicht entzündbaren Wasserstoff noch als nicht zündwirksam [8].

Nicht akzeptabel sind jedoch die extrem hohen elektrostatischen Aufladungen beim Rühren von isolierenden Flüssigkeiten mit isolierenden Suspensionen. Hier wurden Potentiale von 60.000 V bis 90.000 V beim Rühren nachgewiesen. Das ist im Durchschnitt etwa 50-mal mehr als die vergleichbaren Ergebnisse ohne Suspension. Glor [4] gibt hierfür sogar den Faktor 250, und für 10 Gew% Aerosil den Faktor 1.000 an. Bei Fath [12] erhöht sich das Potential des reinen Lösemittels um den Faktor 80 „nach Zugabe eines feinen Pulvers“.

6. Schlussfolgerungen

Als Fazit bleibt festzustellen:

1. Es besteht kein signifikanter Unterschied hinsichtlich der Höhe der elektrostatischen Aufladung beim Rühren von Aceton und Ethylacetat.
2. Dämpfe von Toluol, Ethylacetat, t-Butylacetat und n-Propylacetat sind sehr wenig „fehlertolerant“ gegenüber Zündquellen. Bei der Handhabung dieser Flüssigkeiten ist daher streng darauf zu achten, dass alle im Umfeld vorhandenen Metallteile und Personen geerdet und schnelles Strömen durch isolierende Rohre und Schläuche vermieden wird.
3. In außen antistatisch beschichteten RIBC konnten keine erhöhten Zündgefahren beobachtet werden, wenn leitfähige Flüssigkeiten, rein oder als Suspension, oder reine isolierende Flüssigkeiten mit einem leitfähigen geerdeten Rührer mit üblichen Rührerdrehzahlen (ca. 150 min^{-1}) gerührt wurden. Selbst im Fehlerfall (max. 480 min^{-1}) bestand im Experiment noch keine Zündgefahr.
4. Zu den erlaubten leitfähigen Flüssigkeiten gehören unter Anderem alle wassermischbaren Flüssigkeiten und Suspensionen sowie alle kohlenwasserstoffbasierten Lacke, wenn ihr Lösemittelanteil zu wenigstens 10 % aus Alkohol besteht oder eine ausreichende Leitfähigkeit der flüssigen Phase auf andere Art und Weise sichergestellt ist.
5. Das Rühren von Suspensionen in isolierenden Flüssigkeiten ist jedoch unbedingt zu unterlassen, es sei denn, es wird mindestens 10 °C unter dem Flammpunkt gerührt oder der RIBC sicher inertisiert.
6. Im Zweifelsfall kann durch einen einfachen Versuch mit einem geerdeten Rührer in einem 5 l Plastikeimer die elektrostatische Aufladung einer beliebigen Suspension bestimmt werden.

7. Danksagung

Der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie sei für die finanzielle Förderung dieses Projektes gedankt.

8. Literatur

- [1] von Pidoll, U., Aufladung von Ethylacetat beim Rühren in leitfähigen Behältern, Abschlussbericht FV37030, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, 2016.
- [2] von Pidoll, U., Gefährliche Ladung!? Techn. Sicherheit, eingereicht 2016.
- [3] Bond, J., Ethyl acetate – is it a static accumulator? Loss Prev. Bull. 119 (1993), 9-12.
- [4] Glor, M., Ignition source static electricity: Incident investigation, J. Electrostat. 67 (2009) 242-246.

- [5] Glor, M., Kubainsky, C., und Suter, G., Charge Build up Associated with the Transfer of Liquids, Tagungsband 13th International Symposium on Loss Prevention, 7.-9.6.2010, Brugge, Belgien, Vortrag 191.
- [6] N. N., Elektrostatische Entladung löst Brand aus, Process Safety Beacon, AIChE, New York, Dez. 2008.
- [7] Lüttgens, G., Blum, C., Emde, S., Lüttgens, S., und Schubert, W., Statische Elektrizität, 7. Aufl., Expert Verlag, Renningen, 2015.
- [8] International Electrotechnical Commission, International Technical Specification IEC/TS 60079-32-1:2013, Explosive atmospheres, Part 32 Electrostatics, Part 1 Guidance.
- [9] von Pidoll, U., Worst case conditions for electrostatic tests of liquid handling systems, J. Electrostat. 71 (2013), 1-5.
- [10] International Electrotechnical Commission, International Standard IEC 60079-32-2:2015, Explosive atmospheres, Part 32 Electrostatics, Part 2 Tests.
- [11] Thulin, A., Molander, A. und von Pidoll, U., Electrostatic Discharges of Droplets of Various Liquids During Splash Filling, Chemical Engineering & Technology 2016, in press.
- [12] Fath, W., Rührversuche mit Xylol und 400 min^{-1} (Rührerdurchmesser 9 cm, Rührerumfangsgeschwindigkeit 1,9 m/s) in einem Behälter von einigen Litern. Persönliche Mitteilung, 2015.

Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig und Berlin ist das nationale Metrologieinstitut und die technische Oberbehörde der Bundesrepublik Deutschland für das Messwesen. Die PTB gehört zum Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie. Sie erfüllt die Anforderungen an Kalibrier- und Prüflaboratorien auf der Grundlage der DIN EN ISO/IEC 17025.

Zentrale Aufgabe der PTB ist es, die gesetzlichen Einheiten in Übereinstimmung mit dem Internationalen Einheitensystem (SI) darzustellen, zu bewahren und weiterzugeben. Die PTB steht damit an oberster Stelle der metrologischen Hierarchie in Deutschland. Die Kalibrierscheine der PTB dokumentieren eine auf nationale Normale rückgeführte Kalibrierung.

Zur Sicherstellung der weltweiten Einheitlichkeit der Maßeinheiten arbeitet die PTB mit anderen nationalen metrologischen Instituten auf regionaler europäischer Ebene in EURAMET und auf internationaler Ebene im Rahmen der Meterkonvention zusammen. Dieses Ziel wird durch einen intensiven Austausch von Forschungsergebnissen und durch umfangreiche internationale Vergleichsmessungen erreicht.

The Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig and Berlin is the National Metrology Institute and the supreme technical authority of the Federal Republic of Germany for metrology. The PTB comes under the auspices of the Federal Ministry of Economics and Energy. It meets the requirements for calibration and testing laboratories as defined in DIN EN ISO/IEC 17025.

The central task of PTB is to realize, to maintain and to disseminate the legal units in compliance with the International System of Units (SI). PTB thus is at the top of the metrological hierarchy in Germany. The calibration certificates issued by PTB document a calibration traceable to national measurement standards.

PTB cooperates with other national metrology institutes - at the regional European level within EURAMET and at the international level within the framework of the Metre Convention - with the aim of ensuring the worldwide coherence of the measurement units. This aim is achieved by an intensive exchange of the results of research work and by comprehensive international comparison measurements.