

Cellulose ethers

Safe handling and processing - burning behaviour and explosion risk



Inhalt

Inhalt	1
1. Einleitung	2
2. Rechtliche Grundlagen.....	3
3. Vorgehensweise bei der Gefährdungsbeurteilung.....	5
4. Zoneneinteilung.....	8
5. Stoffdaten, Zusammenfassung und Bedeutung	11
5.1 Abgelagerte Stäube	12
5.2 Aufgewirbelte Stäube	13
6. Gängige Zündquellen für Stäube	15
7. Auswahl von Geräten und Schutzsystemen nach der Richtlinie 94/9/EG	17
8. Allgemeine Staubexplosionsschutzmaßnahmen	18
8.1 Lagerung und Transport	18
8.2 Lagerung in Silos	19
8.3 Sackentleerstation, Big Bag Entleerstation	19
8.4 Lagerung in FIBC.....	19
8.5 Mischer	20
8.6 Abscheider.....	20
8.7 Siebe	21
8.8 Handhabung im gasexplosionsgefährdeten Bereich.....	21
8.9 Handhabung von Cellulose-Ether bei Anwesenheit von explosionsfähigen Dampf/ oder Gas/Luft-Gemischen.....	21
Anhang I Literatur	22
Anhang II Normenzuordnung standardisierter Untersuchungen.....	23



1. Einleitung

Viele pulverförmige Stoffe, die industriell verarbeitet werden, sind brennbar und können im aufgewirbelten Zustand, unter bestimmten Umständen, zu Staubexplosionen führen. Auch Celluloseether sind organische Stäube, die brennbar und staubexplosionsfähig sind. Bei Beachtung einiger grundlegender Prinzipien des Brand- und Explosionsschutzes können Celluloseether, im Folgenden CE genannt, jedoch sicher gehandhabt werden.

Diese Broschüre wurde von der CEFIC Cellulose Ether Sector Group unter Mitarbeit aller darin vertretenen europäischen Celluloseether Hersteller und der EXAM BBG Prüf- und Zertifizier GmbH erstellt. Sie dient dazu, grundlegende Brenn- und Explosionskenndaten von Celluloseethern und deren Interpretation für eine Gefährdungsbeurteilung bereitzustellen, mit dem Ziel eine sichere Handhabung und Verarbeitung dieser Produkte zu ermöglichen.

Zur Ermittlung der Kenndaten wurden kommerziell verfügbare Produkte herangezogen und ausschließlich die Fraktion kleiner 63 µm verwendet, obwohl diese Produkte in der Regel auch erhebliche Mengen gröberer Fraktionen enthalten. Diese Produktfraktion ist jedoch repräsentativ für die Beurteilung des Risikos einer Staubexplosion.

Der Feuchtigkeitsgehalt hat einen Einfluss auf das Brennverhalten und die Explosionsfähigkeit. Die marktüblichen Produkte wurden wie zuvor aufgeführt, untersucht. Die Ergebnisse der Explosionskenndaten erhöhen sich, hin zu ungünstigeren Werten, mit abnehmendem Wassergehalt. Produkte, bei denen während der Weiterverarbeitung relevante Produktparameter verändert werden (z. B. durch Mischen, Mahlen oder Trocknen), können hiervon erheblich abweichen und müssen gesondert untersucht werden.

Die hier dargestellten Beispiele und Hinweise ersetzen nicht eine detaillierte Gefährdungsbeurteilung des Betreibers.



2. Rechtliche Grundlagen

Die Betreiber von Anlagen und Arbeitsstätten mit explosionsgefährdeten Bereichen sind aufgrund der europäischen Harmonisierung einzelstaatlicher Vorschriften gefordert einheitliche und verbindliche Mindestanforderungen an den betrieblichen Explosionsschutz zu erfüllen. In dieser Broschüre werden Beispiele aufgezeigt, wie der Umgang mit Celluloseethern verschiedener Produktgruppen aus explosionsschutztechnischer Sicht bewertet werden kann und wie sich verantwortungsbewusste und praktikable Lösungen zur nationalen Umsetzung der „Betreiberrichtlinie“ 1999/92/EG¹ finden lassen.

Ergänzend zur Richtlinie hat die Kommission in einem unverbindlichen Leitfaden für bewährte Verfahren praktische Leitlinien aufgestellt. Der Leitfaden gibt weitere Hinweise insbesondere für kleine- und mittelständischen Unternehmen zur Umsetzung der Anforderungen der Richtlinie 1999/92/EG.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Europäische Rechtsstruktur des Arbeits- und Gesundheitsschutzes in explosionsgefährdeten Bereichen und die Regelung der Beschaffenheitsanforderungen für Geräte und Schutzsysteme in explosionsgefährdeten Bereichen.

¹ Richtlinie 1999/92/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 16. Dezember 1999 über die Mindestvorschriften zur Verbesserung des Gesundheitsschutzes und der Sicherheit der Arbeitnehmer, die durch explosionsfähigen Atmosphären gefährdet werden können (Abl. L 23 vom 28.01.2000, S. 57)



Tabelle 1: Europäische Rechtsstruktur zum Arbeits- und Gesundheitsschutz und Produktsicherheit

Richtlinie 1999/92/EG² mit ATEX-Leitfaden (veröffentlicht als Mitteilung KOM /2003/0515 endg.[3])	Richtlinie 1994/9/EG³ Inverkehrbringen und Inbetriebnahme einschließlich der Beschaffenheit von Geräten und Schutzsystemen zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen
Regelungsgegenstand Arbeitsumwelt (Gesundheitsschutz bei der Arbeit in explosionsgefährdeten Bereichen)	Regelungsgegenstand Produkte (Beschaffensanforderungen von Maschinen, Anlagen,...)
Zielstellung Schutz der Arbeitnehmer	Zielstellung Produktsicherheit
Harmonisierungsziel Mindestregelungen zur schrittweisen Verbesserung der Arbeits- und Gesundheitsschutzes	Harmonisierungsziel Vollständige Rechtsangleichung zur Beseitigung technischer Handelshemmnisse
Nationale Umsetzung in den Mitgliedsstaaten in Form von Mindestanforderungen	Konkretisiert durch harmonisierte EN-Normen Die nationale Umsetzung in den Mitgliedsstaaten erfolgt 1:1

² Mindestvorschriften zur Verbesserung des Gesundheitsschutzes und der Sicherheit der Arbeitnehmer, die durch explosionsfähige Atmosphäre gefährdet werden können

³ Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen



3. Vorgehensweise bei der Gefährdungsbeurteilung

Auf Basis der Anforderungen der 1999/92/EG und den entsprechenden nationalen Umsetzungen muss eine Gefährdungsbeurteilung durchgeführt werden. In Abhängigkeit des Ergebnisses der Gefährdungsbeurteilung kann es notwendig sein, eine sog. Zoneneinteilung vorzunehmen und geeignete Explosionsschutzmaßnahmen durchzuführen.

Folgende Kriterien spielen bei der Gefährdungsbeurteilung eine maßgebliche Rolle:

- Anlagen- und Verfahrenstechnik, Betriebsparameter
- Stoffeigenschaften,
- Häufigkeit und Dauer des Auftretens explosionsfähiger Atmosphäre,
- Auftreten wirksamer Zündquellen,
- Wechselwirkungen von Anlagenteilen miteinander sowie mit dem Arbeitsumfeld.

Neben dem Normalbetrieb sind auch Instandhaltungsarbeiten, In- und Außerbetriebnahme, mögliche Betriebsstörungen und voraussehbare Fehlzustände zu berücksichtigen.

Die Gefährdungsbeurteilung kann in vielen Fällen anhand einer einfachen Abfragesystematik erfolgen (siehe Abbildung 1). Bei sehr komplexen Anlagen können unter Umständen auch andere Verfahren zu Hilfe genommen werden [3].

Folgende Fragen müssen grundsätzlich immer beantwortet werden:

Sind brennbare Stoffe vorhanden?

Vorraussetzung für die Entstehung einer Explosion ist, dass brennbare Stoffe im Arbeits- bzw. Produktionsprozess vorhanden sind. Das heißt, mindestens eine brennbare Substanz als Ausgangs- bzw. Hilfsstoff eingesetzt wird, als Rest-, Zwischen- oder Endprodukt entsteht oder bei einer betriebsüblichen Störung gebildet werden kann [Kap. 2.2.1 des Leitfadens [3]].

Bemerkung: Celluloseether-Stäube sind brennbar, so dass diese Frage mit ja beantwortet werden muss, wenn Celluloseether gehandhabt werden.

Kann durch ausreichende Verteilung in Luft explosionsfähige Atmosphäre entstehen?

Ob sich bei Vorhandensein brennbarer Substanzen eine explosionsfähige Atmosphäre bilden kann, ist von der Zündwilligkeit des in Verbindung mit Luft gebildeten Gemisches abhängig. Wird dabei der notwendige Dispersionsgrad erreicht und liegt die Konzentration der brennbaren Substanzen in der Luft innerhalb der Explosionsgrenzen, dann ist eine explosionsfähige Atmosphäre vorhanden. [Kap.2.2.2 des Leitfadens [3]].

Bemerkung: Aufgewirbelte Celluloseether-Stäube sind explosionsfähig.



Ist die Bildung von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre möglich?

Ist die Bildung **explosionsfähiger Atmosphäre möglich**, so ist zu ermitteln wo sie am Arbeitsplatz bzw. in der Anlage auftritt, um das Gefährdungspotenzial eingrenzen zu können. Für diese Ermittlung sind wiederum die Eigenschaften der Stoffe und die anlagen-, prozesstechnisch- und umgebungsspezifischen Gegebenheiten zu beachten [Kap.2.2.3 des Leitfadens [3]].

Kann explosionsfähige Atmosphäre in bestimmten Bereichen in solchen Mengen auftreten, dass besondere Schutzmaßnahmen für die Aufrechterhaltung des Schutzes von Sicherheit und Gesundheit der betroffenen Arbeitnehmern erforderlich werden, so wird die explosionsfähige Atmosphäre als **gefährliche explosionsfähige Atmosphäre** bezeichnet und die Bereiche werden als explosionsgefährdete Bereiche eingestuft [Kap.2.2.4 des Leitfadens [3]].

Bemerkung: Celluloseether-Stäube sind explosionsfähig und können in ausreichender Menge mit einem Oxidationsmittel, z.B. Luft, gefährliche explosionsfähige Atmosphäre bilden. Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre kann sich z .B. im Inneren von Anlagen (z. B. Mischer, Rotationssieb, Abscheider...) aber auch durch Undichtigkeiten, Ablagerungen (z. B. Sackentleerstellen, Übergabestellen, Zufuhrsysteme...), bilden.

Ist die Bildung von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre zuverlässig verhindert?

Ist die Bildung einer gefährlichen explosionsfähigen Atmosphäre möglich, so sind technische und /oder organisatorische Explosionsschutzmaßnahmen notwendig. Dabei sollte zunächst versucht werden, das Auftreten explosionsfähiger Atmosphäre zu vermeiden. [Kap. 2.2.5 des Leitfadens [3]].

Bemerkung: Die Bildung gefährlicher explosionsfähiger Celluloseether-Staub/Luft-Gemische kann durch vorbeugende Explosionsschutzmaßnahmen verhindert werden, z. B. durch Inertisierung mit einem Inertgas wie Stickstoff. Dabei ist jedoch auf die korrekte Auslegung und funktionssichere Betriebsweise zu achten.

Ist die Entzündung von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre zuverlässig verhindert?

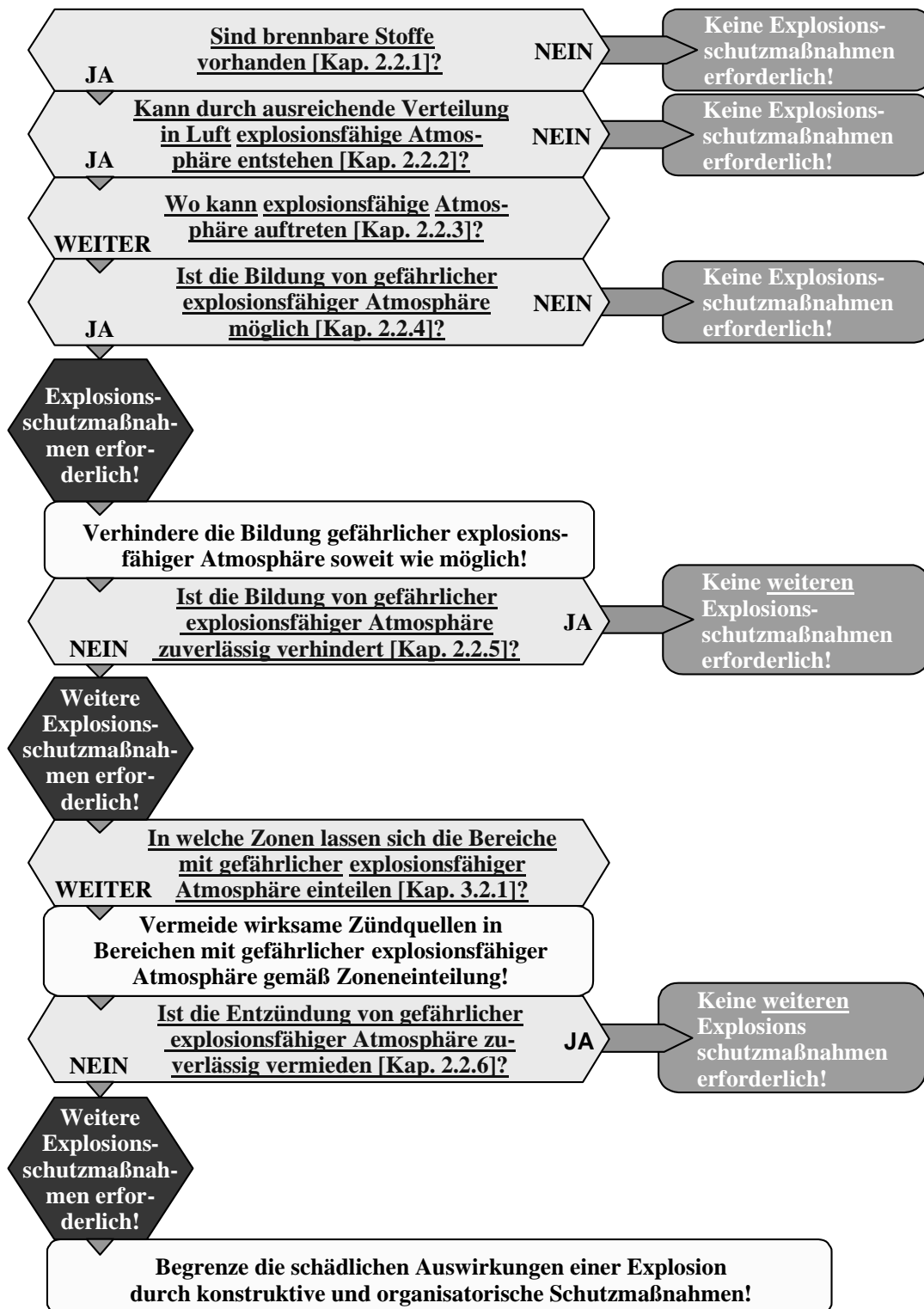
Kann die Bildung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre nicht vollständig ausgeschlossen werden, sind Maßnahmen zur Vermeidung wirksamer Zündquellen erforderlich. Je wahrscheinlicher demnach das Auftreten gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre ist, desto sicherer muss das Vorhandensein von wirksamen Zündquellen vermieden werden [Kap. 2.2.5 des Leitfadens [3]].

Bemerkung: z. B. können heiße Oberflächen in Folge von Lagerschäden durch eine Temperaturüberwachung frühzeitig erkannt werden. Das Erden von leitfähigen Anlagenteilen verhindert das Auftreten von Funkenentladungen.

Zur Erläuterung des Vorgehens bei der Beurteilung möglicher Explosionsgefährdungen an Arbeitsplätzen, wird in folgender Abbildung [3], anhand einer einfachen Abfragesystematik, der Ablauf einer Gefährdungsbeurteilung schematisch dargestellt.



Abbildung 1: Beurteilungsablauf zur Erkennung und Verhinderung von Explosionsgefahren [3]



4. Zoneneinteilung

Ein explosionsgefährdeter Bereich ist ein Bereich, in dem gefährliche explosionsfähige Atmosphäre in solchen Mengen auftreten kann, dass Maßnahmen zum Schutz der Arbeitnehmer vor Explosionsgefährdungen erforderlich werden. Als Grundlage für die Beurteilung des Umfangs der Schutzmaßnahmen sind explosionsgefährdete Bereiche nach der Wahrscheinlichkeit des Auftretens gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre in Zonen zu unterteilen.

Nachfolgend werden die Definitionen der unterschiedlichen Zonen für Stäube angegeben (Tab. 2), analog dazu werden Zonen gasexplosionsgefährdeter Bereiche eingeteilt [3].

Zone 20: Bereich, in dem gefährliche explosionsfähige Atmosphäre in Form einer Staubwolke in Luft ständig oder langfristig oder häufig vorhanden ist.

Zone 21: Bereich, in dem bei normalem Betrieb gefährliche explosionsfähige Atmosphäre in Form einer Staubwolke in Luft gelegentlich auftreten kann. Ablagerungen oder Schichten von brennbarem Staub werden im Allgemeinen vorhanden sein.

Zone 22: Bereich, in dem gefährliche explosionsfähige Atmosphäre in Form einer Staubwolke in Luft nicht oder nur sehr selten und kurzfristig auftreten kann oder in dem Anhäufungen oder Schichten von brennbarem Ablagerungen oder Schichten von brennbarem Staub vorhanden sind.

Tabelle 2: Zoneneinteilung explosionsgefährdeter Bereiche

Auftreten gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre (geA)	Stäube
ständig, häufig, über lange Zeiträume	Zone 20
bei Normalbetrieb gelegentlich	Zone 21
normalerweise nicht oder aber nur kurzzeitig	Zone 22



Für die Zoneneinteilung ist grundlegend zu beachten, dass

- Schichten, Ablagerungen und Aufhäufungen von brennbarem Staub als Ursache für die Bildung explosionsfähiger Atmosphäre zu berücksichtigen sind.
- der Normalbetrieb der Zustand der Anlage ist, indem die Anlage innerhalb ihrer Auslegungsparameter betrieben wird.

Die explosionsgefährdeten Bereiche, die in Zonen einzuteilen sind, können sowohl textlich als auch grafisch in Form eines Zonenplans dargestellt werden. In jedem Fall sollte eindeutig beschrieben werden, wo genau gefährliche explosionsfähige Atmosphäre auftreten kann. Dabei muss unterschieden werden, zwischen:

- dem Inneren von Anlagenteilen
- und der Umgebung von Anlagenteilen

Es sollten folgende Betriebszuständen berücksichtigt werden:

- Normalbetrieb⁴,
- Anfahren und Abfahren,
- Instandhaltung (nach DIN 31051: Wartung, Inspektion, Instandsetzung)
- Betriebsstörungen
- Verfahrens- oder Produktänderungen

Der Umfang der Schutzmaßnahmen richtet sich nach der Wahrscheinlichkeit des Auftretens gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre (Zoneneinteilung). Die nachfolgende Tabelle zeigt den Zusammenhang zwischen der Zoneneinteilung und den Betriebsbedingungen, bei denen Zündquellen sicher vermieden werden müssen.

⁴ Als Normalbetrieb gilt der Zustand, in dem Anlagen innerhalb ihrer Auslegungsparameter verwendet werden.



Tabelle 3: Umfang der Zündquellenvermeidung

Zoneneinteilung	Zündquellen müssen sicher vermieden werden bei:
20	<ul style="list-style-type: none">• Störungsfreiem Betrieb (Normalbetrieb)• Vorhersehbaren Störungen und• Bei selten auftretenden Betriebsstörungen
21	<ul style="list-style-type: none">• Störungsfreiem Betrieb (Normalbetrieb) und• Vorhersehbaren Störungen
22	<ul style="list-style-type: none">• Störungsfreiem Betrieb (Normalbetrieb)



5. Stoffdaten, Zusammenfassung und Bedeutung

Die Ergebnisse der Untersuchung der verschiedenen Produkte, die von dem teilnehmenden Celluloseetherhersteller hierzu zur Verfügung gestellt wurden, sind nachfolgend in tabellarischer Form zusammengefasst. Die Daten sind so ausgewählt, dass sie als repräsentativ für die entsprechende Klasse von Produkten gelten können und deshalb für die Brand- und Explosionstechnische Beurteilung dieser Produkte als allgemein gültig betrachtet werden können. Die Untersuchungen der Celluloseether wurden entsprechend den in Anhang II, angegebenen Normen und Richtlinien durchgeführt. Die Kenngrößen wurden an Stäuben mit einer Korngröße $< 63 \mu\text{m}$ ermittelt, um auch die kritischsten zu erwartenden Zustände zu erfassen. Kritische Zustände können auftreten, wenn im Verarbeitungsprozess der Feinheitsgrad der Celluloseether verändert wird oder wenn es zu Anreicherungen von Feinanteilen kommt (z. B. durch Ablagerungen, Abrieb, Absaugen oder Mahlen). Zu beachten ist, dass es sich bei den in der Tabelle 4 angegebenen sicherheitstechnischen Kennwerten immer um ermittelte maximale Werte bzw. teilweise um den oberen Kennwert einer Klassifizierung handelt. Somit können einzelne Produkte einer Produktgruppe auch davon abweichende niedrigere Kennwerte ausweisen. Es ist auch möglich, dass es einzelne Produkte gibt, die hier nicht gemessen wurden und sogar noch kritischere Werte haben. Daher empfiehlt es sich, als Basis für die Bewertung von Explosionsschutzkonzepten, die Kenndaten des tatsächlich in der jeweiligen Anlage auftretenden Staubes zu nutzen. Die in der Tabelle angegebenen Werte können deshalb nur als orientierende Größen betrachtet werden.

Tabelle 4: Sicherheitstechnische Kennzahlen der Celluloseether [9]

Abkürzung der Celluloseether	Brennzahl	Glimm-Temp.	Selbstentzündungstemperatur	UEG	p_{max}	K_{st}	MZE*	Zünd-Temp.
		°C	°C	g/m^3	bar	$\text{bar}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	mJ	°C
CMC und CMC technisch	5	280	170	60	9	<200	>1000	360
EHEC	5	>450	120	30	10	<200	>10	420
HEC	5	280	120	30	10	<200	>10	460
EC	5	390	130	20	8	<200	>3	380
HPC	5	>450	230	30	10	<200	>3	420
HPMC / HEMC / MEHEC	5	>450	170	30	10	<300	>10	400
MC	5	300	170	30	10	<300	>10	380

* gemessen mit Induktivität



Die verwendeten Abkürzungen der untersuchten Celluloseether sind nachfolgend in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Verwendete Abkürzung

EC	Ethylcellulose
MC	Methylcellulose
CMC	Carboxymethylcellulose
HEC	Hydroxyethylcellulose
EHEC	Ethylhydroxyethylcellulose
MEHEC	Methylethylhydroxyethylcellulose
HPMC = MHPC	Hydroxypropylmethylcellulose
HEMC = MHEC	Hydroxyethylmethylcellulose
HPC	Hydroxypropylcellulose

Die Testergebnisse sind im Nachfolgenden bezüglich ihrer Interpretation und Bedeutung erklärt.

5.1 Abgelagerte Stäube

- Die Brennzahl aller Celluloseether ist 5, dies bedeutet, dass sich ein Brand nach Zündung, z.B. mit einer Schweißperle oder Zigarettenglut, mit offener Flamme ausbreiten kann.

Beim Untersuchen der Brennbarkeit eines Staubes wird geprüft, ob und in welchem Maß sich im abgelagerten Staub ein durch äußeres Entzünden eingeleiteter Brand ausbreiten kann. Die Brennbarkeit wird jeweils durch die Brennzahlen BZ 1 bis BZ 6 entsprechend folgender Einteilung in Tabelle 6 bewertet.

Tabelle 6: Brennverhalten

Keine Ausbreitung eines Brandes	Kein Anbrennen	BZ 1
	Kurzes Anbrennen und rasches Auslöschen	BZ 2
	Örtliches Brennen oder Glimmen ohne Ausbreitung	BZ 3
Ausbreitung eines Brandes	Ausbreitung eines Glimmbrandes	BZ 4
	Ausbreitung eines offenen Brandes	BZ 5
	Sehr heftiges, verpuffungsartiges Abbrennen	BZ 6



- Die Glimmtemperatur liegt zwischen 280 °C und > 450 °C und ist produkttypenabhängig. Diese Temperatur führt zu einem Glimmbrand bei einer dünnen Staubschicht (5 mm) auf einer heißen Oberfläche.
- Zersetzungsgase, die beim Glimmen entstehen, sind generell brennbar.
- Alle Celluloseether neigen bei erhöhter Temperatur zur Selbstentzündung. Die Selbstentzündungstemperatur ist abhängig von der gelagerten Menge und der Lagertemperatur. Die in der Tabelle angegebenen Werte beziehen sich auf ein Probenvolumen von 400 ml. In diesem Fall liegt die Selbstentzündungstemperatur zwischen 120 °C und 230 °C und ist produkttypenabhängig. Der angegebene Wert kann bei der Bewertung von entsprechenden Ablagerungen und Anbackungen z. B. bei Trocknungsprozessen herangezogen werden. Treten größere Ablagerungen auf oder geht es um die Lagerung von größeren Mengen z. B. in FIBCs oder Silos, kann die Selbstentzündungstemperatur deutlich niedriger liegen. Generell empfiehlt es sich, die Produkte unterhalb von 60 °C zu lagern.

5.2 Aufgewirbelte Stäube

Die Staubexplosionskenndaten

- p_{max} ist der maximal auftretende Explosionsüberdruck. Für Celluloseether liegt dieser Wert zwischen 8 und 10 bar.
- Der K_{St} -Wert gibt die maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit normiert auf 1 m³ Volumen an. Für die explosionstechnische Auslegung konstruktiver Explosionsschutzmassnahmen werden Stoffe in Staubexplosionsklassen eingeteilt.
- Celluloseether sind St 1- oder St 2-Produkte

Den Zusammenhang zwischen K_{St} -Wert und Staubexplosionsklassen zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 7: Zusammenhang von K_{St} -Wert und Staubexplosionsklasse

Staubexplosionsklasse	K_{St} -Wert in / bar·m·s ⁻¹
St 1	> 0 bis 200
St 2	> 200 bis 300
St 3	> 300

Die **untere Explosionsgrenze (UEG)** beschreibt die untere Grenze eines Bereiches des Staub/Luft-Gemisches, in dem eine Staubexplosion auftreten kann. Die Werte für die UEG von Celluloseether sind produkttypenabhängig und liegen zwischen 20 g/m³ und 60 g/m³. Diese Werte sind wichtig bei der Beurteilung, ob in einem Bereich die Konzentration der Celluloseether in Luft innerhalb der



Explosionsgrenzen liegt. Die Staubkonzentration kann durch Aufwirbeln von Ablagerungen oder durch Absetzen von aufgewirbeltem Staub stark verändert werden.

Durch Explosionen in benachbarten Arbeitsbereichen können Staubablagerungen aufgewirbelt werden. Dabei besteht die Gefahr der Bildung eines Staub/Luft-Gemisches innerhalb der Explosionsgrenzen, welches gegebenenfalls entzündet werden kann. Die UEG ist zur Beurteilung des Risikos sekundärer Staubexplosionen durch Aufwirbelungen abgelagerter Stäube heran zu ziehen.

Die **Mindestzündenergie MZE** beschreibt die Zündempfindlichkeit von Produkten gegenüber Funken (elektrostatisch, mechanisch etc.). In Abhängigkeit dieses Wertes werden Produkte in Klassen eingeteilt. Celluloseether sind je nach Produkt entweder wenig (> 1000 mJ), normal (≤ 1000 mJ, > 10 mJ) oder besonders zündempfindlich (3 mJ – 10 mJ).

Die MZE kann sowohl ohne als auch mit Induktivität ermittelt werden. Die in Tabelle 4 dargestellten untersuchten Celluloseether wurden in stoffspezifische Gruppen eingeteilt. Innerhalb dieser Gruppen wurden die Mindestzündenergien der Stäube gemäß DIN EN 13821, „Explosionsfähige Atmosphären – Explosionsschutz – Bestimmung der Mindestzündenergie von Staub/Luft-Gemischen“, in einer modifizierten Hartmann-Apparatur bestimmt. Die Zwischenschaltung einer Induktivität in den Entladekreis bewirkt bei vielen Stäuben eine Verminderung der MZE. Die mit Induktivität ermittelte MZE kann zur Einschätzung der Entzündungsgefahr durch Funkenentladung im elektrischen Stromkreis herangezogen werden.

Bei gleichzeitiger Kenntnis der Zündtemperatur des Staub/Luft-Gemisches kann auch die Zündgefahr von mechanisch erzeugten Funken eingeschätzt werden.

Die ohne zwischengeschaltete Induktivität ermittelte MZE dient insbesondere zur Bewertung der Entzündungsgefahr durch elektrostatische Entladung. Beträgt die ermittelte Mindestzündenergie weniger als 10 mJ, wird eine weitere Versuchsreihe ohne Induktivität im Hauptentladekreis durchgeführt. Die hierdurch verkürzte Funkendauer ist elektrostatischen Entladungsvorgängen ähnlicher.

Die **Zündtemperatur** für den aufgewirbelten Staub gibt an, bei welcher Temperatur sich aufgewirbelter Staub an einer heißen Oberfläche entzündet. Die Zündtemperatur der Celluloseether liegt je nach Produktgruppe zwischen 360 °C und 460 °C.



6. Gängige Zündquellen für Stäube

In der Praxis können verschiedene wirksame Zündquellen auftreten. Die häufigsten Zündquellen werden nachfolgend aufgelistet.

- Heiße Oberflächen
- Flammen und heiße Gase
- Mechanisch erzeugte Funken
- Elektrische Anlagen
- Statische Elektrizität
- Blitzschlag
- Exotherme Reaktionen (inkl. Glimmnester und Selbstentzündungstemperaturen)

Weitere Informationen zu den einzelnen Zündquellen können dem Leitfaden [3] oder der EN 1127-1 entnommen werden.

Zum Beispiel können Celluloseether in aufgewirbeltem Zustand durch Kontakt mit **heißen Oberflächen** entzündet werden, wenn die Temperatur einer Oberfläche die Zündtemperatur der explosionsfähigen Atmosphäre nicht sicher unterschreitet. Auch eine Staubablagerung kann gezündet werden, wenn die Glimmtemperatur nicht sicher unterschritten wird. Die Temperaturen sämtlicher Oberflächen dürfen 2/3 der Zündtemperatur in °C nicht überschreiten. An Flächen, auf denen eine gefährliche Ablagerung glimmfähigen Staubes nicht wirksam verhindert werden kann, darf die Oberflächentemperatur die um 75 K verminderte Glimmtemperatur des jeweiligen Staubes nicht überschreiten. Dieser Sicherheitsabstand zwischen der maximal auftretenden Oberflächentemperatur und der Zündtemperatur der explosionsfähigen Atmosphäre sollte gewährleistet werden. Der einzuhaltende Sicherheitsabstand ist in EN 1127-1 festgelegt. **Rauchen, Feuer und offenes Licht** ist in explosionsgefährdeten Bereichen grundsätzlich nicht erlaubt und müssen durch organisatorische Maßnahmen vermieden werden.

Zündwirksame **elektrostatische Entladungen** können bei Schüttvorgängen, beim Rühren, beim Versprühen von Flüssigkeiten oder Reiben, Zerkleinern und Mischen von Feststoffen entstehen. Hohe Aufladungen entstehen auch beim Strömen von Gasen und Dämpfen mit fein verteilten Flüssigkeiten. Bei der Bewertung von elektrostatischen Zündquellen sollten Experten hinzugezogen werden.

Bei manchen Apparaten, z. B. Mischern, Mühlen, Ventilatoren, mechanischen Fördereinrichtungen können so hohe mechanische Belastungen auftreten, dass zumindest bei Betriebsstörungen mit mechanischen Funken oder reibungsbedingten heißen Oberflächen gerechnet werden muss. Wenn die auftretenden Relativgeschwindigkeiten kleiner als 1 m/s sind, ist jedoch normalerweise nicht mit dem Auftreten von Funken zu rechnen, die für Stäube zündwirksam sind. Bei höheren Antriebsleistungen (z. B. Kegelschneckenmischer) können ggf. schon bei niedrigen Relativgeschwindigkeiten bei Störungen an Lagern oder Wellendurchführungen heiße Oberflächen entstehen, die in der Lage sind, Stäube zu zünden. Hier sollten Einzelfallbetrachtungen folgen. Grundsätzlich sollte darauf geachtet



werden, dass die Lager der betreffenden Apparate sich nach Möglichkeit außerhalb der explosionsgefährdeten Bereiche befinden.

Selbsterhitzung und Selbstentzündung können immer dann auftreten, wenn Celluloseether zu heiß gehandhabt werden. Um diese Zündquellen zu vermeiden, ist die Einhaltung sicherer Produkttemperaturen notwendig.



7. Auswahl von Geräten und Schutzsystemen nach der Richtlinie 94/9/EG

In den Bereichen, in denen gefährliche explosionsfähige Atmosphäre auftreten kann, sind Geräte⁵ und Schutzsysteme entsprechend den Kategorien gemäß der Richtlinie 94/9/EG auszuwählen, wenn es nicht anders im Explosionsschutzdokument vorgesehen und durch eine entsprechende Gefährdungsbeurteilung begründet ist. Für den sicheren Betrieb von Geräten in explosionsgefährdeten Bereichen müssen darüber hinaus weitere Kriterien, z. B. Temperaturklasse, Zündschutzart, Explosionsgruppe usw., berücksichtigt werden. Diese Kriterien sind abhängig von den Brenn- und Explosionskenngrößen der eingesetzten Stäube [3].

Tabelle 8: Gerätekategorien für den Einsatz in Staubzonen

Nationale Umsetzung der 1999/92/EG	Richtlinie 94/9/EG
Zone 20	Kategorie 1 D
Zone 21	mindestens Kategorie 2 D
Zone 22	mindestens Kategorie 3 D

Geräte der Kategorien 1 müssen auch bei sehr selten auftretenden Gerätestörungen genügend Sicherheit bieten.

Geräte der Kategorie 2 müssen bei üblicherweise zu erwartenden Gerätestörungen genügend Sicherheit bieten.

Geräte der Kategorie 3 müssen im Normalbetrieb durch Vermeidung bzw. Beherrschung betriebsmäßig auftretender Zündquellen genügend Sicherheit bieten.

⁵ **Geräte** sind Maschinen, Betriebsmittel, stationäre oder ortsbewegliche Vorrichtungen, Steuerungs- und Ausrüstungsteile sowie Warn- und Vorbeugungssysteme, die einzeln oder kombiniert zur Erzeugung, Übertragung, Speicherung, Messung, Regelung und Umwandlung von Energien sowie zur Verarbeitung von Werkstoffen bestimmt sind und die durch eine eigene potenzielle Zündquelle eine Explosion verursachen können.

Beispiele: Mühlen, Zentrifugen, Rührwerke, Hebezeuge, Elevatoren, Pressen, Leuchten.



8. Allgemeine Staubexplosionsschutzmaßnahmen

Generell sollten Betriebsräume, in denen Celluloseether verarbeitet werden, bestimmte Anforderungen erfüllen:

- Die Oberflächen von Böden sollten leicht zu reinigen sein. Horizontale Flächen, auf denen sich Staub ansammeln kann (Kabelbahnen, Lüftungskanäle, etc.), sollten minimiert werden und wenn möglich leicht zu reinigen sein.
- Die Staubbereiche sollten mit einem klaren Rauchverbot gekennzeichnet sein
- Wände sollten so gestaltet sein, dass sich möglichst kein Staub ablagern kann, z. B. geputzt oder gefliest sein. Decken sollten glatt sein.
- Poröse Wandbeschichtungen, z.B. zum Zwecke der Schalldämmung sind nicht zu empfehlen, da sich dort Staub festsetzen kann.
- Durchbrüche in Zwischendecken sollten dicht verschlossen sein, damit Staub nicht in den Deckenzwischenraum eindringen kann.
- Türen und Fenster sollten so eingebaut sein, dass sie im Inneren des Raumes möglichst bündig mit der Mauer abschließen.
- Kontrastfarben erleichtern das Erkennen von Staubablagerungen.
- Alle leitfähigen Anlagenteile sind im elektrostatischen Sinne zu erden (Ableitwiderstand $< 10^6 \Omega$).
- Alle Anlagenteile sind so staubdicht wie möglich auszuführen, um Staubfreisetzungen und Staubablagerungen in der Umgebung zu minimieren.
- Die Reinigung sollte so erfolgen, dass Stäube nicht aufgewirbelt werden. Geeignet sind zum Beispiel für die jeweilige Zone zugelassene Industriestaubsauger.
- Das Abblasen von Staub mit Hilfe von Druckluft zum Zwecke der Reinigung sollte auf jeden Fall unterbleiben.

8.1 Lagerung und Transport

Durch die Lagerung von Celluloseether in verschlossenen, staubdichten Säcken, FIBC oder Fässern wird die Staubfreisetzung wirksam verhindert. Die eingesetzten Packmittel sind auf ihre Eignung bezüglich des Explosionsschutzes zu prüfen. Z. B. können Papiersäcke innen eine Aluminiumschicht als Dampfsperre aufweisen. In diesem Fall sind diese Packmittel zu erden.

Bei Vorhandensein aufladbarer Teile müssen gefährliche elektrostatische Entladungen von nichtleitfähigen Teilen (sog. Gleitstielbüschelentladungen) vermieden werden.



Bei mechanischen Fördersystemen ist insbesondere darauf zu achten, dass keine elektrostatischen und mechanischen Funken oder heiße Oberflächen auftreten können [7].

Bei pneumatischen Fördersystemen ist der Ventilator reingasseitig anzuordnen. Ventilatoren im Produktstrom stellen häufig eine Zündquelle dar, wenn diese nicht nach den Anforderungen an die jeweilige Kategorie gemäß der Richtlinie 94/9/EG entsprechend der Zoneneinteilung ausgewählt werden. Es ist auf eine günstige Leitungsführung zu achten (Vermeiden von Senken und Totzonen, ausreichend hohe Fördergeschwindigkeit). Falls Spiralschläuche eingesetzt werden, sind die Spiralen an beiden Enden zu erden. Es sollten nur ableitfähige Materialien verwendet werden.

8.2 Lagerung in Silos

Bei der Lagerung größerer Mengen an Cellulose-Ether z. B. in Silos ist im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung zu prüfen, ob die Vermeidung von wirksamen Zündquellen vollständig möglich ist. Dabei sind auch ggf. das Auftreten von Glimmnestern, Schüttkegelentladungen⁶ oder die Selbstentzündung als mögliche Zündquellen zu betrachten. In der Regel sollten neben dem Vermeiden möglicher Zündquellen eine Inertisierung oder Maßnahmen des konstruktiven Explosionsschutz (z. B. Explosionsdruckentlastung, Explosionsunterdrückung, Entkopplungsmaßnahmen) durchgeführt werden.

8.3 Sackentleerstation, Big Bag Entleerstation

An Sackentleerstellen sollten Staubbefreiungen in die Umgebung durch Objektabsaugungen an der Entstehungsstelle verringert werden. Staabdichte Anschlüsse zur Entleerung der FIBCs verhindern ein betriebsmäßiges Freiwerden der Stäube. Durch möglichst staubdichte Einhausung der Entleerstationen wird einer Staubbefreiung in andere Betriebsteile vorgebeugt.

8.4 Lagerung in FIBC

Zur Lagerung von Cellulose-Ether oder anderen staubexplosionsfähigen Produkten eignen sich FIBC Typ B (Durchschlagspannung < 4 kV) oder Typ C (ableitfähig). Es ist zu beachten, dass der Typ C

⁶ Wird hoch aufgeladenes Schüttgut in Silos oder große Behälter gefüllt, erzeugt es Bereiche innerhalb der Schüttung mit sehr hoher Ladungsdichte und führt zu starken elektrischen Feldern im oberen Teil des Haufwerks, so dass Schüttkegelentladungen auftreten. Die maximal zu erwartende Energie der Schüttkegelenergie kann berechnet werden. Besonders gefährlich sind Situationen, in denen die Zündenergien für Schüttkegelentladungen durch grobes Korn erzeugt werden und gleichzeitig Feinanteile des Schüttgutes, z. B. durch Abrieb mit niedrigster Zündenergie vorliegen. Schüttkegelentladungen können sowohl brennbare Gas- und Dampf/Luft-Gemische als auch zündempfindliche Staub/Luft-Gemische entzünden [7]



geerdet werden muss. Andernfalls kann er eine wirksame Zündquelle darstellen. Der Typ B darf nur eingesetzt werden, wenn keine extrem zündempfindlichen Stäube (≤ 3 mJ) gehandhabt werden. Auch bei lösungsmittelfeuchten Stäuben oder bei Vorhandensein von Brenngasen (Hybride Gemische) ist der Typ B nicht geeignet. FIBCs der Klasse B dürfen in gasexplosionsgefährlichen Bereichen (Zone 0 / 1 / 2) nicht verwendet werden [8].

8.5 Mischer

Generell kann man unterscheiden zwischen langsam laufenden Mixchern und schnell laufenden Mixchern.

Langsam laufende Mischer

Wenn die Mischer Relativgeschwindigkeiten kleiner 1 m/s aufweisen, sind in der Regel zündwirksame, mechanische Reib- oder Schleiffunken nicht zu erwarten, die für Stäube zündwirksam sind. Bei langsam laufenden Mixchern mit höheren Antriebsleistungen (z. B. Kegelmischer), können ggf. schon bei niedrigen Relativgeschwindigkeiten bei Störungen an Lagern oder Wellendurchführungen heiße Oberflächen entstehen, die in der Lage sind, Stäube zu zünden. Hier sollten Einzelfallbetrachtungen folgen.

Schnell laufende Mischer

Bei schnell laufenden Mixchern ist zu beurteilen, ob mechanische Funken oder reibungsbedingte heiße Oberflächen auftreten können. Dies kann z. B. der Fall sein, wenn das Mischwerkzeug am Gehäuse anlaufen kann und/oder der Eintrag von Fremdkörpern nicht auszuschließen ist. Auch die Möglichkeit des Heißlaufens im Bereich von Lagern oder Wellendurchführungen ist zu bewerten. Falls wirksame Zündquellen nicht sicher ausgeschlossen werden können, sind derartige Mischer unter inerten Bedingungen zu betreiben oder durch konstruktive Explosionsschutzmaßnahmen zu schützen.

8.6 Abscheider

In filternden Abscheidern wie Schlauchfiltern oder Taschenfiltern tritt bei Handhabung von explosionsfähigen Stäuben meist betriebsmäßig gefährliche explosionsfähige Atmosphäre auf. Weiterhin sind in diesen Apparaten häufig die Stäube mit den größten Feinanteilen zu finden. Aufgrund des Gefährdungspotenzials werden diese Apparate daher meist durch konstruktive Explosionsschutzmaßnahmen wie Explosionsdruckentlastung oder Explosionsunterdrückung geschützt. Weiterhin muss verhindert werden, dass sich die Explosion ausgehend vom Filter in die vor- und nach geschalteten Anlagenteilen fortpflanzt. Daher sind explosionsschutztechnische Entkopplungsmaßnahmen vorzusehen (z.B. druckstoßfeste und zünddurchschlagsichere



Zellenradschleuse als Produktaustrag, rohgasseitige Entkopplung z. B. mittels Schnellschlußschieber oder Löschmittelsperre, reingasseitige Entkopplung z. B. über ein Explosionsschutzventil)

8.7 Siebe

Bei Vibrations- oder Schwingsieben ist insbesondere die Erdung der Siebmaschine einschließlich der Siebe zu beachten. Bei der Verwendung von Rotations-Siebmaschinen sind ggf. aufgrund der höheren mechanischen Beanspruchung auch mechanische Funken und reibungsbedingte heiße Oberflächen sowie Fremdkörpereintrag zu berücksichtigen.

8.8 Handhabung im gasexplosionsgefährdeten Bereich

Werden Anlagen, Geräte, Verfahren usw., zur Bearbeitung von Celluloseether, in gasexplosionsgefährdeten Bereichen verwendet, sind weitergehende technische und/oder organisatorische Schutzmaßnahmen notwendig. Die Mindestzündenergie von brennbaren Gasen liegt erheblich unter der der Celluloseether und bestimmt deshalb die nötigen Schutzmassnahmen.

Die Auswahl geeigneter Anlagen und Betriebsmittel in gasexplosionsgefährdeten Bereichen sollte nach dem Einsatzgebiet, nach der Stoffgruppe, der Zoneneinteilung, nach spezifischen Eigenschaften der Gase, Dämpfe, Nebel (wie Explosionsgruppe, Temperaturklasse) und nach den Umgebungsbedingungen erfolgen.

8.9 Handhabung von Cellulose-Ether bei Anwesenheit von explosionsfähigen Dampf/ oder Gas/Luft-Gemischen

Hybride Gemische (z.B. Stäube mit Lösungsmittelresten) können schon dann explosionsfähig sein, wenn die Konzentration der Gase, Dämpfe oder Stäube für sich allein unterhalb ihrer unteren Explosionsgrenze liegen. Wenn explosionsfähige Dampf/Luft- oder Gas/Luft-Gemische nicht vollständig ausgeschlossen werden können, sind zusätzliche technische und organisatorische Maßnahmen zu treffen. Die Zündempfindlichkeit von Dampf/ oder Gas/Luft-Gemischen ist meist sehr viel höher als die von reinen Celluloseether/Luft-Gemischen, so dass die o. g. Maßnahmen in der Regel bei Anwesenheit brennbarer Gase oder Dämpfe nicht mehr ausreichen.



Anhang I Literatur

- [1] Explosionsschutzrichtlinie 94/9/EG (Richtlinie zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen) („ATEX100a/95“) vom 23. März 1994; zuletzt geändert am 26. Januar 2000
- [2] Richtlinie 1999/92/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 1999 über Mindestvorschriften zur Verbesserung des Gesundheitsschutzes und der Sicherheit der Arbeitnehmer, die durch explosionsfähige Atmosphären gefährdet werden können.
- [3] Leitfaden zur Durchführung der Richtlinie 1999/92/EG (ATEX 137), EXAM-Fachstelle für Explosionsschutz – Bergbau-Versuchsstrecke, Bochum, Januar 2003
- [4] W. Bartknecht W.: Explosionsschutz, Grundlagen und Anwendung, Springer-Verlag, Berlin, 1993
- [5] DIN EN 1127 Teil 1 (10.1997), Explosionsschutz – Grundlagen und Methodik
- [6] Staubbrände und Staubexplosion, Gefahren , Beurteilung, Schutzmaßnahmen, Explosionsschutz in Wirbelschichtanlagen, VDI 2263, Blatt 5, März 2005
- [7] BGR 132: Vermeidung von Zündgefahren infolge elektrostatischer Aufladungen, HBVG, Fachausschuss „Chemie“ der BGZ, Carl Heymanns Verlag, Köln, Juli 2004
- [8] CLC/TR 50404: Electrostatics; Code of practice for the avoidance of hazards due to static electricity, Technical Report of CENELEC, June 2003
- [9] Test Results 1100/153/05 BVS-Hes/Pri, Bochum, Januar 2006
- [10] TRBS 2153: Vermeidung von Zündgefahren infolge elektrostatischer Aufladungen, 19.01.2007



Anhang II Normenzuordnung standardisierter Untersuchungen

KenngroÙe	Prüfgrundlage
Siebanalyse	VDI 2031
Brennverhalten	VDI 2263-1
Glimmtemperatur	DIN EN 50281-2-1
Mindestzündenergie	DIN EN 13821
Zündtemperatur	DIN EN 50281-2-1h
maximaler Explosionsdruck	DIN EN 14034-1
maximaler zeitlicher Druckanstieg bzw. K_{st} -Wert	DIN EN 14034-2 (Entwurf)
untere Explosionsgrenze	DIN EN 14034-3
Selbstentzündungstemperatur	VDI 2263-1



Cefic - The European Chemical Industry Council

Chemistry making a world of difference

Cefic is the Brussels-based organisation representing national chemical federations and chemical companies in Europe. Cefic represents, directly or indirectly, around 29,000 large, medium and small companies in Europe, which employ about 2 million people and account for more than 30% of world chemicals production.

© Cefic - June 2002 - Updated July 2006
Dépôt légal D/3158/2006/3



Cefic AISBL
Avenue E. van Nieuwenhuysse 4
B - 1160 Brussels
tel +32 2 676 72 11
fax +32 2 676 73 00
mail@cefic.be
www.cefic.org