

Technisches Merkblatt - Compliance Management 3.1

Fachgruppe Fluorkunststoffe

PTFE-KUNSTSTOFFE FÜR DEN EINSATZ IN SAUERSTOFFANLAGEN

Vorwort

Polytetrafluorethylen (PTFE) ist ein Hochleistungskunststoff. Aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften hat sich PTFE als unverzichtbarer Werkstoff in der modernen Industriegesellschaft etabliert. Von den außergewöhnlichen Eigenschaften des PTFE sind die hervorragende und breite Chemikalienbeständigkeit, der breiteste Temperatureinsatzbereich, die exzellenten dielektrischen Eigenschaften, die Beständigkeit gegen Versprödung, die Alterungsbeständigkeit sowie die hohe Reinheit des Werkstoffes hervorzuheben.

Mittels seiner überragenden Eigenschaftsmerkmale kommen PTFE, chemisch modifiziertes PTFE und PTFE-Compounds bevorzugt bei systemtechnischen Lösungen im Umfeld komplexer Regelwerke mit hohen Kompatibilitäts- bzw. regulativen Anforderungen, z. B. im Sauerstoff-, Lebensmittel- bzw. Trinkwasserkontakt, zur Anwendung.

Neben der geeigneten und passenden Auswahl des Werkstoffes stehen daher bei hochwertigen technischen Anwendungen auch die systemtechnischen und regulativen Anforderungen mit im Vordergrund, die in allen Fällen zu Beginn eines jeden Projektes parallel zur Werkstoffwahl berücksichtigt und umgesetzt werden müssen. Aus diesem Grund stehen die komplexen Regelwerke zunehmend im Mittelpunkt hochwertiger systemtechnischer Anwendungen.

Das vorliegende Merkblatt richtet sich an alle Verarbeiter von PTFE und beinhaltet eine Vielzahl von Informationen rund um den Einsatz von PTFE in Sauerstoffanlagen.

Das Technische Merkblatt wird von der Fachgruppe Fluorkunststoffe im GKV herausgegeben und ist von Herrn Stefan Ebmeyer, Dyneon GmbH & Co. KG, fachlich ausgearbeitet worden.

Das Merkblatt gibt den Wissensstand von April 2006 wieder.

Inhalt

- 1 PTFE und PTFE-Compounds in Sauerstoffanlagen
 - 1.1 Sauerstoff in Druckgassystemen
 - 1.2 Regulierung unter dem Regelwerk BGR 500 der Berufsgenossenschaften
 - 1.3 BAM-Prüfverfahren für Dichtstoffe
 - 1.3.1 Zündtemperatur in verdichtetem Sauerstoff
 - 1.3.2 Alterungsbeständigkeit in verdichtetem Sauerstoff
 - 1.3.3 Einwirkung von Sauerstoff-Druckstößen
 - 1.3.4 Prüfung von Flachdichtungen für Flanschverbindungen
 - 1.3.5 Reaktionsfähigkeit mit flüssigem Sauerstoff bei Schlagbeanspruchung
 - 1.3.6 Beurteilung der Werkstoffe
 - 1.4 PTFE und PTFE-Compounds für die Anwendung im Sauerstoffkontakt
 - 1.5 Liste der nichtmetallischen Materialien
 - 1.6 Sicherheitstechnische Bewertung von Fertigartikeln für Anwendungen im Sauerstoffkontakt
 - 1.7 Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Anhang

1 PTFE und PTFE-Compounds in Sauerstoffanlagen

PTFE, chemisch modifiziertes PTFE und PTFE-Compounds werden auf Grund ihrer positiven Eigenschaften im Sauerstoffkontakt vielseitig als Dichtwerkstoffe in sauerstoffgeführten Anlagen, unter anderem als Dichtungselemente für Armaturen (Ventile und Druckregler) und für Rohrleitungen in Flanschverbindungen und Verschraubungen eingesetzt.

Werkstoffe, Materialien und Bauteile, die für den Einsatz in sauerstoffgeführten Anlagen bestimmt sind, müssen sicherheitstechnisch geeignet sein und werden daher speziellen Prüfungen unterzogen.

1.1 Sauerstoff in Druckgassystemen

Sauerstoff ist nicht brennbar, jedoch brandfördernd, und kann mit brennbaren Stoffen in Form eines heftigen Feuers reagieren. Normale Luftatmosphäre enthält 21 % Sauerstoff, eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration über 21 % hinaus erhöht die Brandgefahr brennbarer Stoffe erheblich.

Viele Werkstoffe, die in der Atmosphäre nicht brennbar sind, brennen in einer mit Sauerstoff angereicherten Atmosphäre: nicht nur leicht brennbares Öl und Fett, Gummi und Kunststoff, sondern auch Aluminium, Stahl und Messing können in Sauerstoff brennen.

Diese Gefahr besteht vor allem in Anlagen mit komprimiertem Sauerstoff, wo dieser mit hohem Druck stoßartig in einen Bereich niedrigen Druckes einströmen kann und dabei verdichtet wird. Die entstehende Verdichtungswärme kann zu einer Entzündung brennbarer Stoffe führen. Brennbar Werkstoffe lassen sich in Sauerstoff leichter entzünden und brennen schneller und heißer. Feuer breitet sich schneller aus. Zündquellen, die in normaler Luft keine Auswirkung haben, können in Sauerstoffsystemen einen Brand verursachen.

Drei Elemente sind erforderlich, einen Brand in Sauerstoffsystemen auszulösen: Der Sauerstoffträger, der Brennstoff und die Zündquelle: Der Sauerstoff ist in Sauerstoffsystemen (= Sauerstoffträger) eingeschlossen. Ventile, Druckregler, Rohrleitungen, Dichtungen, Verschraubungen und andere Bauteile sind der Brennstoff. Die Zündenergie kann aus dem System, z. B. durch Druckstöße oder durch Schlagbeanspruchung in der Sauerstoffanlage kommen.

Die Brandgefahr kann in Sauerstoffsystemen nicht eliminiert, jedoch durch ein Risikomanagement auf der Grundlage einer sorgfältigen Analyse der Gefahren und Risiken vermindert werden. Systemauslegung, Bauteilwahl, Werkstoffwahl, Herstellmethoden sowie Betrieb und Wartung der Anlage müssen sorgfältig für jeden speziellen Anwendungszweck entwickelt bzw. gewählt werden.

1.2 Regulierung unter dem Regelwerk BGR 500 der Berufsgenossenschaften

Die ehemalige Unfallverhütungsvorschrift (UVV) "Sauerstoff" BGV B7 (bisherige VBG 62) der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie hat alle jene Sicherheitsmaßnahmen aufgeführt, die erforderlich sind, um den durch spezifische Eigenschaften des Sauerstoffs bedingten Gefahren erfolgreich begegnen zu können.

Die UVV "Sauerstoff" BGV B7 war rechtsverbindlich. Sie wurde zum 01.01.2005 aus formaljuristischen Gründen zurückgezogen und außer Kraft gesetzt, da der Betrieb von Anlagen übergeordnet in der Betriebssicherheitsverordnung geregelt wird und die Beschaffenheitsanforderungen z. B. über EN-Normen definiert werden können. Der erhaltenswerte Inhalt der zurückgezogenen UVV "Sauerstoff" wurde hinsichtlich Betrieb unter dem BG-Regelwerk BGR 500 "Betreiben von Arbeitsmitteln" in Teil 2, Abschnitt 2.32, "Betreiben von Sauerstoffanlagen", zusammengefasst.

Die BGR 500 ist mit den einzelnen Kapiteln als PDF-Datei auf der Webseite des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften unter dem Register "Prävention" gelistet.

Der Arbeitskreis „Sauerstoff“ beim Fachausschuss „Chemie“ hat zusätzlich Sorge getragen, die wesentlichen Inhalte aus der UVV "Sauerstoff" als Erkenntnisquelle zu „konservieren“ und diese ebenso dem aktualisierten BG-Merkblatt für Gefahrstoffe M 034 "Sauerstoff" als Anlage 1 „Betreiben von Sauerstoffanlagen“ und als Anlage 2 „Empfehlungen für die Beschaffenheit von Sauerstoffanlagen“ angefügt. Im Gegensatz zur zurückgezogenen UVV "Sauerstoff" sind diese Anlagen jedoch nicht rechtsverbindlich. Sie können aber dennoch als Informationsgrundlage z. B. bei der Erstellung einer Gefährdungsbeurteilung herangezogen werden.

Reaktionsauslösende Vorgänge für Brände und Explosionen in Sauerstoffanlagen sind vielfältig. Dies sind z. B. die Wärmezündung bei betriebsüblichen oder auch außergewöhnlichen Temperaturen, zum Beispiel in trocken laufenden Hubkolbenverdichtern; Reibung von Maschinenteilen, zum Beispiel in Turboverdichtern.

tern und Kreiselpumpen; Reibung zwischen Anlageteilen und Fremdkörpern, zum Beispiel in Rohrleitungen, Armaturen, Kreiselpumpen; thermodynamische Erscheinungen in schnellen Gasströmungen, zum Beispiel bei Armaturen in Drosselstellen; Druckstöße in Rohrleitungen, zum Beispiel beim schnellen Öffnen von Armaturen; Schlagenergie, zum Beispiel in Anlageteilen für flüssigen Sauerstoff.

Für die Betriebssicherheit von Sauerstoffanlagen wäre die größte Sicherheit gegeben, wenn man die Betriebsbedingungen so festlegen würde, dass die o. g. Vorgänge nicht zur Wirkung kommen könnten. Das ist aber oft nicht möglich.

Wird z. B. der Sauerstoff nach der letzten Verdichterstufe aus wirtschaftlichen Gründen nicht gekühlt, sondern noch heiß zum Reaktor geführt, so sind auch sämtliche Dichtungen in nachgeschalteten Armaturen und in den Flanschverbindungen der Rohrleitungen dem heißen Sauerstoff ausgesetzt.

Als Konsequenz aus o. g. Beispielen schreibt die BGR 500 in Kapitel 2.32 "Betreiben von Sauerstoffanlagen" für Gleitmittel und Dichtwerkstoffe (Abschnitt 3.17) vor, dass Gleitmittel nur verwendet werden dürfen, wenn sie für Sauerstoff bei den vorliegenden Betriebsbedingungen sicherheitstechnisch geeignet sind. Geeignet sind Gleitmittel und Dichtwerkstoffe, die von einem Prüflabor mit dem Ergebnis geprüft worden sind, dass sie sich für die Verwendung bei der jeweiligen Druckhöhe, der Einbauweise und Betriebstemperatur sicherheitstechnisch eignen.

Der gleiche Hinweis findet sich im BG-Merkblatt M 034 "Sauerstoff", Anlage 2, Abschnitt 3 „Dichtwerkstoffe für Anlagen und Anlagenteile“.

In Ergänzung zum BG-Merkblatt M 034 "Sauerstoff" erscheint daher jährlich, nun neu als BG-Merkblatt M 034-1, die „Liste der nichtmetallischen Materialien“, die von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) zum Einsatz in Anlageteilen für Sauerstoff als geeignet befunden worden sind (siehe Abschnitt 1.5).

1.3 BAM-Prüfverfahren für Dichtwerkstoffe

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) hat als ein von der Berufsgenossenschaft anerkanntes Prüfinstitut in den letzten fünf Jahrzehnten Prüfverfahren und Beurteilungsgrundlagen für den sicheren Betrieb von Sauerstoffanlagen sowie Prüfung und Beurteilung von nichtmetallische Dichtwerkstoffe und Dichtungen entwickelt:

1. Zündtemperatur in verdichtetem Sauerstoff
2. Alterungsbeständigkeit in verdichtetem Sauerstoff
3. Einwirkung von Sauerstoffdruckstößen
4. Prüfung von Flachdichtungen für Flanschverbindungen
5. Reaktionsfähigkeit mit flüssigem Sauerstoff bei Schlagbeanspruchung

Diese Prüfverfahren und Beurteilungsgrundlagen erlauben, die für den jeweiligen Werkstoff sicherheitstechnisch zulässigen Betriebsbedingungen zu ermitteln.

Im Folgenden werden Hintergrundinformationen und physikalisch relevante Hinweise zu den einzelnen Prüfverfahren gegeben, ohne auf Verfahren und Methode im Detail einzugehen.

1.3.1 Zündtemperatur in verdichtetem Sauerstoff

Die Zündtemperatur als sicherheitstechnische Kenngröße für den Bereich Wärmezündung ist definiert als die niedrigste Temperatur, bei der sich die Reaktion des brennbaren Stoffes mit Sauerstoff (Oxidation) aus eigener Energieentwicklung so stark beschleunigt, dass sie unter Flammerscheinung abläuft.

Da die Geschwindigkeit der Oxidation wie die einer jeden chemischen Reaktion von der Temperatur und der Konzentration der Reaktionspartner abhängig ist, also auch vom Druck des Sauerstoffs, wird auch die Zündtemperatur vom Sauerstoffdruck beeinflusst. Eine Erhöhung des Sauerstoffdrucks hat in der Regel eine Erniedrigung der Zündtemperatur zur Folge. So kann sich die auf Luft von Normaldruck bezogene Zündtemperatur eines Stoffes in Sauerstoff bei Normaldruck um mehr als 200 Grad und in hochverdichtetem Sauerstoff nochmals um mehr als 100 Grad erniedrigen.

Die seitens der BAM vorgenommene Versuchsanordnung zur Bestimmung der Zündtemperatur von nichtmetallischen Dichtwerkstoffen ist u. a. den Fachbeiträgen "Gefahren durch Sauerstoff und ihre Abwen-

dung" beziehungsweise "Tests to Evaluate the Suitability of Materials for Oxygen Service" (siehe Quellenverzeichnis, Anhang) zu entnehmen.

Der genannte Fachbeitrag führt aus, dass die in verdichtetem Sauerstoff ermittelten Zündtemperaturen im Bereich bis 200 °C im allgemeinen mit Abweichungen von ± 5 Grad reproduzierbar sind; bei höheren Temperaturen bis 500 °C betragen die Abweichungen etwa ± 10 Grad, in einigen Fällen allerdings mehr. Es werden jeweils fünf Bestimmungen vorgenommen. Verhältnismäßig niedrige Zündtemperaturen (130 °C bis 200 °C bei 50 bar bis 100 bar Sauerstoffdruck) haben z. B. organische Bindemittel. Sehr hohe Zündtemperaturen, die meist wesentlich höher sind als die bei ihrem Einsatz vorgesehenen Betriebstemperaturen, haben Fluorkohlenstofföle (350 °C bis 450 °C) und reines PTFE (450 °C bis 470 °C), jeweils bei 50 bar bis 150 bar Sauerstoffdruck. Reingraphit mit einer Zündtemperatur von etwa 500 °C bei 130 bar Sauerstoffdruck nimmt eine Mittelstellung zwischen den organischen Stoffen und den Schwermetallen beziehungsweise ihren Legierungen ein.

Die für den Werkstoff zulässige Betriebstemperatur wird seitens der BAM auf einen Wert begrenzt, der 100 °C niedriger ist als die Zündtemperatur beim jeweiligen Sauerstoffdruck. Diese Sicherheitsspanne ist unbedingt einzuhalten, denn sie deckt nicht nur das Risiko unvorhergesehener zufälliger Erhöhungen der Betriebstemperatur ab, sondern berücksichtigt auch den Sachverhalt, dass der Wert der Zündtemperatur bei gegebenen Sauerstoffdruck keine werkstoffspezifische Konstante ist.

Das heißt, dass der ermittelte Wert der Zündtemperatur von der zu seiner Ermittlung verwendeten Versuchsmethode abhängt, die nicht ohne weiteres mit den in der technischen Anlage gegebenen Verhältnissen vergleichbar ist.

Laut dem Fachbeitrag "Gefahren durch Sauerstoff und ihre Abwendung" hat sich die Sicherheitsspanne von 100 Grad zwischen Zündtemperatur und Betriebstemperatur bisher sehr gut bewährt. Bei Flachdichtungen für Flanschverbindungen wird wegen des für ihre Beurteilung maßgebenden besonderen Prüfverfahrens eine Sicherheitsspanne von nur 50 Grad als ausreichend angesehen.

1.3.2 Alterungsbeständigkeit in verdichtetem Sauerstoff

Sollte sich bei Einbeziehung der im vorstehenden Absatz begründeten Sicherheitsspanne eine Temperatur ergeben, bei der der Werkstoff schon einer thermischen Zersetzung unterliegt oder in verdichtetem Sauerstoff nicht alterungsbeständig (beständig gegen Oxidation) ist, so muss die höchstzulässige Betriebstemperatur auf einen noch niedrigeren Wert festgelegt werden. Zu diesem Zweck wird der Werkstoff auf Alterungsbeständigkeit geprüft.

Die Prüfung erfolgt in einem gasdichten Behälter, in dem eine abgewogene Probe des Versuchsmaterials 100 Stunden bei erhöhter Temperatur, die in der Regel 100 Grad niedriger ist als die ermittelte Zündtemperatur, der Einwirkung von verdichtetem Sauerstoff ausgesetzt wird. Der Fülldruck des Sauerstoffs bei 20 °C ist abhängig von dem vorgesehenen Betriebsdruck. Bei dieser künstlichen Alterung wird ermittelt, ob die Probe allmählich mit Sauerstoff reagiert oder sonstige Veränderungen erfährt.

Kriterien für eine Beständigkeit gegen Sauerstoff unter den jeweiligen Versuchsbedingungen sind - unter Berücksichtigung gewisser Toleranzen - die Beibehaltung der äußeren Beschaffenheit der Probe, der Probenmasse und des Wertes der Zündtemperatur nach der Alterung. Sind die mit dem gealterten Werkstoff erhaltenen Ergebnisse nicht zufriedenstellend, so werden die Versuche bei jeweils um 25 Grad abgestuften niedrigeren Temperaturen so lange fortgesetzt, bis Werte vorliegen, die mit denen des Werkstoffs im angelieferten Zustand übereinstimmen.

Damit liegt dann auch die für den Werkstoff höchstzulässige Betriebstemperatur fest.

1.3.1 Einwirkung von Sauerstoff-Druckstößen

Ein weiteres Kriterium zur Beurteilung der Reaktionsfähigkeit organischer Stoffe mit Sauerstoff ist ihr Verhalten bei Einwirkung von Sauerstoffdruckstößen, bei stoßartigem Verdichten von Sauerstoff niedrigen Drucks auf höheren Druck.

Verlaufen solche Druckstöße so rasch, dass der Vorgang adiabatisch¹ ist, so resultieren hieraus beträchtliche Temperaturerhöhungen.

Beispielsweise errechnet sich nach der Poisson'schen Gleichung ein Temperaturanstieg auf 462 °C, wenn Sauerstoff von 20 °C von 1 bar auf 25 bar verdichtet wird. Diese Temperatur ist höher als die Zündtempe-

¹ als adiabatisch bezeichnet man einen Vorgang, wenn bei einer Zustandsänderung eines Gases jede Wärmeaufnahme oder Abgabe aus der Umgebung verhindert wird, d.h. das Gas bildet ein abgeschlossenes System, bei dem sich die Wärmemenge nicht ändert ($dQ = 0$).

ratur der meisten organischen Stoffe, so dass Dichtungen (Sitzdichtungen, Stopfbuchspackungen, Kolbenringe), Gleitmittel, Hydraulikflüssigkeiten und so weiter gezündet werden und nahezu explosionsartig verbrennen können, wenn sie derartigen Sauerstoffdruckstößen ausgesetzt werden.

Druckstöße entstehen zum Beispiel in Leitungen, wenn einseitig unter erhöhtem Druck stehende Absperrarmaturen schnell geöffnet werden, oder in Hubkolbenverdichtern. Allerdings verlaufen solche Verdichtungsvorgänge im allgemeinen nicht adiabatisch, so dass die erreichte Temperaturspitze zwischen der Ausgangstemperatur und der theoretisch errechneten Maximaltemperatur liegt.

Die seitens der BAM zugrunde liegende Versuchsanordnung zur Bestimmung des maximal zulässigen Sauerstoffdruckstoßes in Abhängigkeit von der Temperatur bei nichtmetallischen Dichtwerkstoffen ist u. a. dem Fachbeitrag „Gefahren durch Sauerstoff und ihre Abwendung“ oder „Tests to Evaluate the Suitability of Materials for Oxygen Service“ zu entnehmen.

1.3.4 Prüfung von Flachdichtungen für Flanschverbindungen

Während Innendichtungen von Armaturen, Kolbenringen von Verdichtern, Gleitlager von Messgeräten mit rotierenden Teilen, Membranen von Messgeräten und Druckminderern und so weiter wegen ihrer verschiedenartigen Einbauweisen dem Sauerstoff eine mehr oder weniger große Angriffsfläche bieten, unter Umständen sich sogar als Abrieb an Stellen geringer Gasströmung ablagern, liegen die Verhältnisse bei den nicht dynamisch beanspruchten Dichtungen im Flanschbereich wesentlich günstiger.

Sie bilden einmal keinen Abrieb, zum anderen steht nur ein verhältnismäßig kleiner Teil ihrer Oberfläche mit dem Sauerstoff in Berührung. Darüber hinaus wirken die großen Metallmassen der Flansche bei gleichzeitig guter Wärmeleitfähigkeit einer Entzündung entgegen.

Für diese Art von Dichtungen wurde daher ein besonderes Prüfverfahren ausgearbeitet, das die vorstehend genannten günstigen Einbauverhältnisse voll berücksichtigt.

Die Prüfapparatur besteht im Wesentlichen aus zwei je etwa 1 m langen Stahlrohren mit NW 65 sowie ND 160, die an entsprechende Normflansche angeschweißt sind. Unter Verwendung der zu prüfenden Dichtung werden beide Rohrschnitte gasdicht geflanscht. Die Dichtung ist so bemessen, dass sie in das Rohrinne hineinragt. Diese Prüfapparatur wird von außen auf eine Temperatur erwärmt, die wenigstens 50 Grad niedriger ist als die Zündtemperatur des Dichtwerkstoffes. Nach dem Verschließen wird die Apparatur bis zum vorgesehenen Prüfdruck mit Sauerstoff gefüllt und der ins Rohrinne hineinragende Teil der Dichtung durch einen elektrischen Glühdraht gezündet.

Maßgebend für die Beurteilung der Dichtung ist ihr Verhalten nach Zündeinleitung. Verbrennt die Dichtung mit so heißer Flamme, dass der Brand auf den Stahl übertragen wird (meist wird hier ein Teil der Prüfapparatur zerstört), so gilt die Dichtung von vorneherein als ungeeignet.

Sofern nur die ins Rohrinne hineinragende Teile der Dichtung verbrennen, der Brand jedoch nicht auf die Rohrleitung beziehungsweise auf die Flansche übertragen wird und die Dichtung auch nicht zwischen den Flanschen weiterbrennt, bestehen in sicherheitstechnischer Hinsicht gegen eine Verwendung der Dichtungen bis zu dem angewendeten Prüfdruck und der vorgegebenen Temperatur keine Bedenken.

Sauerstoffdruck und Prüftemperatur werden so lange aufeinander abgestimmt, bis bei fünf Versuchen a) die Flanschverbindung während der Versuche nicht durch Erweichung oder Weiterbrennen der Dichtung zwischen den Flanschen undicht wird und b) die Dichtung auch nicht zwischen den Flanschen weiterbrennt. Erst wenn Sauerstoffdruck und Prüftemperatur die Anforderungen nach a) und b) erfüllen, gilt die Dichtung für diesen Bereich als geeignet.

Die Besonderheit dieses Prüfverfahrens, die darin besteht, dass die unter hohem Sauerstoffdruck stehende Dichtung der Einwirkung einer sehr heißen Flamme ausgesetzt wird, lässt erkennen, dass bei geeigneter Einbauweise der brennbaren Dichtungen Entzündungsgefahren weitgehend eingedämmt werden können.

Die Sicherheitsspanne zwischen Zündtemperatur des Dichtwerkstoffes und zulässiger Betriebstemperatur wird seitens der BAM für diese Prüfmethode auf 50 Grad ermäßigt.

Mit dieser Prüfapparatur wurden It-Platten, Spiraldichtungen mit Füllbändern, Graphitfolien bzw. -bänder geprüft und für Drücke bis 100 bar bzw. 130 bar und Temperaturen bis 200 °C als geeignet befunden.

Dichtringe aus Cr-Ni-Stahl/PTFE mit Innenschutzring erreichen ebenfalls Drücke bis 130 bar und Temperaturen bis 200 °C.

Geeignete Werkstoffe mit Angaben der höchstzulässigen Werte für Sauerstoffdruck und -temperatur können der "Liste der nichtmetallischen Materialien" (Abschnitt 1.5) unter "Punkt 2. Dichtungsmaterialien für Flansche ..." entnommen werden.

1.3.5 Reaktionsfähigkeit mit flüssigem Sauerstoff bei Schlagbeanspruchung

Die Geschwindigkeit heterogener Verbrennungsreaktionen wird wesentlich von der Größe der reaktionsfähigen Oberfläche des brennbaren Stoffes beeinflusst.

Dies bedeutet, dass ein zerkleinerter oder poröser Stoff erheblich schneller verbrennt als der gleiche Stoff in kompakter Form. Liegt gleichzeitig der Sauerstoff in hoher Konzentration vor, etwa durch Aufsaugen flüssigen Sauerstoffs in den zerkleinerten oder porösen Stoff, so kann die Reaktion sehr schnell und durch Initiierung durch eine Sprengkapsel sogar als Detonation ablaufen.

Brände und Explosionen von organischen Stoffen, die mit flüssigem Sauerstoff in Berührung stehen, lassen sich häufig schon durch Schlagbeanspruchung auslösen. Eine solche mechanische Beanspruchung kann von Bedeutung sein bei Stoffen, die in Anlagen für flüssigen Sauerstoff eingesetzt werden. Hier genügen mitunter Schlagbeanspruchungen mit einer Energie von wenigen Nm, um explosionsartige Reaktionen auszulösen.

Auch Pulver, Feil- und Drehspäne von Aluminium, Magnesium, Silizium, Zinn, Titan und deren Legierungen können in Gegenwart von flüssigem Sauerstoff durch Schlagbeanspruchung zur Explosion gebracht werden, während Folien und Stäbe dieser Metalle wegen ihrer geringen spezifischen Oberfläche nur an der Stelle der unmittelbaren Schlageinwirkung reagieren.

Das als Dichtstoff vielseitig verwendete Polytetrafluoräthylen ist in Gegenwart von flüssigem Sauerstoff verhältnismäßig schlagunempfindlich.

Auch verschiedene Metalle und Legierungen wie Kupfer, Zinnbronze, Nickel und Chrom/Nickel-Stähle erweisen sich selbst in feinpulverisierter Form nach Tränkung mit flüssigem Sauerstoff als schlagunempfindlich.

Die Versuchsanordnung und das Verfahren zur Prüfung auf Reaktionsfähigkeit mit flüssigem Sauerstoff bei Schlagbeanspruchung sind den Fachbeiträgen "Gefahren durch Sauerstoff und ihre Abwendung" oder "Tests to Evaluate the Suitability of Materials for Oxygen Service" (siehe Quellenverzeichnis, Anhang) zu entnehmen.

Die Prüfapparatur besteht im Wesentlichen aus einem schalenförmigen Probebehälter aus Kupferblech, in den etwa 0,5 g des zerkleinerten festen Versuchsmaterials gegeben wird. Das Versuchsmaterial wird mit flüssigem Sauerstoff überschüttet und der Schlagwirkung eines Fallhammers (Masse = 76,5 kg) ausgesetzt. Die Fallhöhe des Hammers ist veränderlich.

Eine Reaktion der zu untersuchenden Probe mit dem flüssigen Sauerstoff ist in der Regel an einer Flamm- bildung und einem mehr oder weniger heftigen Explosionsknall erkennbar. Durch Veränderung der Fallhöhe des Hammers wird jene Schlagenergie ermittelt, bei der gerade noch keine Reaktion eintritt. Dieses Ergebnis muss bei zehnmaliger Ausführung des Versuchs unter gleichen Bedingungen bestätigt werden. Die Versuche werden abgebrochen, falls bei einer Schlagenergie von 125 Nm oder weniger (entsprechend einer Fallhöhe des Hammers von 0,17 m oder weniger) Reaktionen beobachtet werden. In diesem Fall gilt der Werkstoff sicherheitstechnisch als ungeeignet für Flüssigsauerstoffanlagen.

1.3.6 Beurteilung der Werkstoffe

Die beschriebenen Prüfverfahren helfen, die sicherheitstechnische Beurteilung von nicht-metallischen Dichtwerkstoffen und Dichtungen zum Einsatz in Anlageteilen für Sauerstoff vornehmen zu können, und zwar sowohl für gasförmigen Sauerstoff bei normalem und insbesondere bei erhöhtem Druck auch für flüssigen Sauerstoff.

Es ist nicht selten, dass auch Werkstoffe, die ihrer Bezeichnung nach unbrennbar sein sollten, geprüft werden müssen, da sie von der Verarbeitung her brennbare Bestandteile enthalten können.

Andererseits ist es nicht erforderlich, jedes einzelne Prüfverfahren anzuwenden, wenn der Einsatz des betreffenden Werkstoffs von vorneherein auf bestimmte Betriebsbedingungen begrenzt werden soll. Ist beispielweise der Einsatz auf Sauerstoff von Normaltemperatur beschränkt (als solcher gilt der Temperaturbereich bis 60 °C), so wird meist auf die Ermittlung der Zündtemperatur und der Alterungsbeständigkeit verzichtet.

Die aus der Summe der Prüfergebnisse abzuleitende Beurteilung der Werkstoffe hat ausschließlich sicherheitstechnischen Charakter. Sie besagt nichts über die praktische Brauchbarkeit der Werkstoffe. So sind zum Beispiel Angaben über die Elastizität der Werkstoffe, ihr Verhalten bei sehr tiefen Temperaturen, ihre Abriebfestigkeit, Härte und sonstigen physikalischen Eigenschaften beim Hersteller zu erfragen.

1.4 PTFE und PTFE-Compounds für Anwendungen im Sauerstoffkontakt

Wie in Abschnitt 1.3 erläutert, bewähren sich Bauteile aus PTFE und PTFE-Compounds als Dichtwerkstoffe und Dichtungen seit Jahrzehnten in Anlageteilen für Sauerstoff.

Von der BAM werden "nichtmetallische Materialien" aus PTFE und PTFE-Compounds für spezifische Anwendungsbereiche entsprechend der Prüfverfahren nach Kapitel 1.3 in Sauerstoffanlagen geprüft. Aus den Prüfergebnissen leitet die BAM eine sicherheitstechnische Bewertung der geprüften Werkstoffe ab und fasst die Ergebnisse in einem Prüfbericht zusammen.

Die auf Seite 9 folgende Tabelle "PTFE und PTFE-Compounds für Anwendungen im Sauerstoffkontakt" vermittelt eine unvollständige und orientierende Übersicht BAM-geprüfter Materialien aus PTFE und PTFE-Compounds einschließlich der angewendeten BAM-Prüfverfahren.

Weiterreichende Informationen zu spezifischen "nichtmetallischen Materialien" aus PTFE und PTFE-Compounds sind bei den Rohstoffherstellern zu erfragen: Die Rohstoffhersteller können detailliertere Auskünfte über ihre BAM-geprüften PTFE-Typen und PTFE-Compounds mit z. B. den oberen Grenzwerten für Druck und Temperatur bei verschiedenen Beanspruchungsfällen ("Zündtemperatur in verdichtetem Sauerstoff", "Einwirkung von Sauerstoff-Druckstößen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur", "Reaktion mit flüssigem Sauerstoff bei Schlagbeanspruchung") erteilen.

Die seitens der Rohstoffhersteller bei der BAM in Auftrag gegebenen Prüfungen sollen in der Regel rein orientierende Versuchsergebnisse liefern.

Wichtig ist, dass sich die heutigen Materialien der Rohstoffhersteller in ihrer Zusammensetzung gegenüber dem Zeitpunkt der damaligen BAM Prüfung nicht geändert haben und die "damals und heute" zugrunde liegenden Referenzmuster hinsichtlich der Inhaltsstoffe und des Rezeptaufbaus identisch sind. Auf Basis dieser Bestätigungen der Rohstoffhersteller können BAM-Prüfergebnisse, jeweils in Abstimmung mit der BAM, über einen längeren Zeitraum als z. B. über 5 bis 10 Jahre aufrechterhalten bleiben.

BAM-Prüfungen sind oft sogenannte Artikelprüfungen, die am speziellen Werkstück (Artikel) durchzuführen sind und in der Regel vom Inverkehrbringer veranlasst werden.

PTFE und PTFE-Compounds für Anwendungen im Sauerstoffkontakt

Nachfolgende Produkte wurden von der BAM als Referenzmuster bzw. Halbzeuge sicherheitstechnisch beurteilt (siehe hierzu auch Abschnitt 1.6: Sicherheitstechnische Bewertung von Halbzeugen und Fertigartikeln für Anwendungen in Sauerstoffanlagen):

Produkt - Beschreibung	BAM - Prüfverfahren					BAM - Listung
	1	2	3	4	5	
virginales PTFE (S-PTFE)	X	X	X	X		✓
virginales PTFE, modifiziert (S-PTFE, modifiziert)	X	X	X	X		✓
Glasfaser-PTFE-Compounds	X	X	X	X	X	✓
Kohle-PTFE-Compounds	X	X	X	X		✓
Kohle-Graphit-PTFE-Compounds	X	X	X	X		✓
Glasfaser-Graphit-Compound	X		X			✓
Leitfähigkeitscompound-PTFE	X	X	X	X		✓
Graphit-PTFE-Compound	X	X	X			✓
Bronze-PTFE-Compound	X	X	X	X		✓
Kohle-Bronze-PTFE-Compound	X	X	X			✓

Erläuterungen

BAM-Prüfverfahren:

- 1) Ermittlung der Zündtemperatur in verdichtetem Sauerstoff
- 2) Prüfung auf Alterungsbeständigkeit in verdichtetem Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur
- 3) Verhalten bei Einwirkung von Sauerstoffdruckstößen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur
- 4) Reaktionsfähigkeit mit flüssigem Sauerstoff bei Schlagbeanspruchung
- 5) Prüfung von Flanschdichtungen für Sauerstoffstahlrohrleitungen

BAM-Listung:

Gelistet auch in der „Liste der nichtmetallischen Materialien“, die von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) zum Einsatz in Anlageteilen für Sauerstoff als geeignet befunden worden sind (BG-Merkblatt M 034-1), Stand vom 31. August 2005

1.5 Liste der nichtmetallischen Materialien²

Neben Hinweisen der Rohstoffhersteller auf BAM-Prüfungen sind nichtmetallische Materialien zum Einsatz in Anlageteilen für Sauerstoff in der "Liste der nichtmetallischen Materialien", die von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) zum Einsatz in Anlageteilen für Sauerstoff als geeignet befunden worden sind, aufgeführt.

In dieser Liste werden die meisten nichtmetallischen Materialien aufgeführt, die von der BAM geprüft und für die angegebenen Betriebsbedingungen als geeignet befunden worden sind. Diese Liste ist als BG-Merkblatt M 034-1 beim Jedermann-Verlag, Heidelberg, zu beziehen, sie wird jährlich zum 31. August aktualisiert und neu aufgelegt.

Im Anhang dieser Liste sind Anschriften der Hersteller und Vertreiber der untersuchten nichtmetallischen Materialien sowie die Untersuchungsmethoden der BAM aufgeführt.

Dem Anwender wird empfohlen, die jeweils aktuelle Liste des BG-Merkblatts M 034-1 als Arbeitsgrundlage zu verwenden.

PTFE und PTFE-Compounds sind in folgenden Anwendungen mit Sauerstoffkontakt gelistet:

- Abschnitt 2: Dichtungsmaterialien für Flansche aus Kupfer, Kupferlegierungen oder Stahl für Flansche an Rohrleitungen und Armaturen, Deckeldichtungen von Armaturen
- Abschnitt 2.2: Nur für Flansche mit Nut und Feder
- Abschnitt 4: Dichtungsmaterialien für Armaturen: Sitz, Stopfbuchsen oder Dichtringe an Kolbenschiebern und Kugelhähnen
- Abschnitt 5: Materialien für Kolbenringe in Verdichtern

1.6 Sicherheitstechnische Bewertung nichtmetallischer Materialien für Anwendungen im Sauerstoffkontakt

Von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) werden nichtmetallische Materialien, die zum Einsatz in Anlageteilen für Sauerstoff vorgesehen sind, sicherheitstechnisch geprüft und beurteilt.

Bei erfolgreicher Prüfung werden die oberen Grenzwerte für Druck und Temperatur der Materialien in der "Liste der nichtmetallischen Materialien" entsprechend aufgeführt.

Nichtmetallische Materialien können bei der PTFE-Verarbeitung sein:

- P₀: unverarbeitetes Pulver des Rohstoffherstellers
- P₁: zu einem Halbzeug verarbeitetes Pulver durch den Rohstoffhersteller (Referenzmuster)
- P₂: zu einem Halbzeug verarbeitetes Pulver durch den berufsmäßigen Verwender
- P₃: mechanisch bearbeitetes Halbzeug des berufsmäßigen Verwenders
- P₄: Fertigartikel (des Systemkunden) aus PTFE, zum Einbau in Sauerstoffanlagen vorgesehen

Unter Systemkunde wird hierbei der berufsmäßige Verwender und Endkunde verstanden, der das bearbeitete Halbzeug P₃ übernimmt und dieses (möglicherweise nach einem letzten Bearbeitungsschritt) als Fertigartikel P₄ zum Einbau in der Sauerstoffanlage vorsieht.

Es wird empfohlen, dass der Systemkunde seinen Fertigartikel P₄ von der BAM sicherheitstechnisch prüfen und beurteilen lässt.

Es liegt nun in der Verantwortung der berufsmäßigen Verwender zu entscheiden, ob ihre spezifische Formulierung und Prozessführung für die beabsichtigte Verwendung passend ist: Berufsmäßige Verwender müssen prüfen, ob die für den jeweiligen Anwendungsfall hergestellten nichtmetallischen Materialien mit den Materialien aus der "Liste der nichtmetallischen Materialien" in Bezug auf Rohstoffwahl und Verarbeitungsprozess in Übereinstimmung sind. Denn nur bei Übereinstimmung zwischen dem Prüfmuster, das der BAM vorgelegen hat, und dem späteren Serienmuster für die Sauerstoffanwendung können die seitens der BAM ermittelten Prüfwerte zu Grunde gelegt werden.

² BG-Merkblatt M 034-1 in Ergänzung zum BG-Merkblatt M 034 "Sauerstoff" der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Stand 31. August 2005

Generell müssen die in der "Liste der nichtmetallischen Materialien" zusammengestellten nichtmetallischen Materialien vom berufsmäßigen Verwender dahingehend beurteilt werden, ob sie (1) bereits zum direkten Einsatz in Sauerstoffanlagen geeignete fertig verarbeitete Halbzeuge (wie Dichtmaterialien von Dichtungsherstellern) sind, oder ob es sich (2) um Rohstoffe handelt, die als Referenzmuster bzw. Halbzeuge seitens der Rohstoffhersteller der BAM für orientierende Sauerstoffprüfungen zugeführt wurden.

Bei Rohstoffen können die BAM-Prüfungen nur orientierende Versuchsergebnisse liefern. Die Prüfungen werden an Halbzeugen (Referenzmuster) vom Typ P₁ vorgenommen, die von den Rohstoffherstellern unter Laborbedingungen zum Beispiel im Technikum bzw. in Anlagen der Qualitätsprüfung auf Basis empfohlener Standardprozessbedingungen hergestellt werden. Diese Herstellprozesse laufen nicht unter Industriestandardbedingungen ab.

Berufsmäßige Verwender von Materialien der Rohstoffhersteller sollten eine sicherheitstechnische Bewertung Ihrer Halbzeuge und Fertigartikel für den Einsatz als Dichtwerkstoffe in sauerstoffgeführten Anlagen vornehmen lassen, da das Verhalten von Dichtungselementen für Armaturen (Ventile und Druckregler) und für Rohrleitungen in Flanschverbindungen und Verschraubungen bei PTFE auch von den Verarbeitungsparametern beim Pressen und Sintern sowie von der mechanischen Bearbeitung abhängen können.

Die „Zündtemperatur in verdichtetem Sauerstoff“ eines Materials hängt zum Beispiel auch vom Herstellprozess, von der Sauberkeit der Prozessführung und vom Einsatz entflammbarer Komponenten (Verarbeitungshilfsmittel wie Maschinenöle, Trennmittel und Verschmutzungen) ab.

Diese Einflussgrößen können die zulässigen oberen Grenzwerte für Druck und Temperatur bei dem Prüfverfahren „Zündtemperatur in verdichtetem Sauerstoff“ beeinflussen.

1.7 Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Für Auskünfte und Prüfungen zum Einsatz von PTFE und PTFE-Compounds in Anlageteilen für Sauerstoff ist u. A. die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) qualifiziert:

Dr. Christian Binder
Arbeitsgruppe "Sicherer Umgang mit Sauerstoff"
Fachgruppe II.1, "Gase, Gasanlagen"
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin
Tel. / Fax: 030 - 8104-1211 / -1217
Email: christian.binder@bam.de

Wichtiger Hinweis:

Diese Ausarbeitung dient lediglich Informationszwecken. Die in dieser Ausarbeitung enthaltenen Informationen wurden nach derzeitigem Kenntnisstand und nach bestem Gewissen zusammengestellt. Der Autor und der GKV übernehmen jedoch keine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit der Informationen. Jeder Leser muss sich daher selbst vergewissern, ob die Informationen für seine Zwecke zutreffend und geeignet sind.

Stand: 21. April 2006

ANHANG

Quellenverzeichnis:

"Gefahren durch Sauerstoff und ihre Abwendung", MODERNE UNFALLVERHÜTUNG, Heft 20, Seiten 127 - 131, Vulkan Verlag, Essen

"Tests to Evaluate the Suitability of Materials for Oxygen Service", Flammability and Sensitivity of Materials in Oxygen-Enriched Atmospheres: Third Volume, ASTM STP 986, D. W. Schroll, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1988, pp. 268 - 278

BG-Regelwerk BGR 500 "Betreiben von Arbeitsmitteln", Teil 2, Kapitel 2.32, "Betreiben von Sauerstoffanlagen" (siehe www.hvbg.de, Register "Prävention").

BG-Merkblatt M 034 "Sauerstoff" (Bezugsquelle: Jedermann-Verlag)

BG-Merkblatt M 034-1, "Liste der nichtmetallischen Materialien", in Ergänzung zum BG-Merkblatt M 034 "Sauerstoff" (Bezugsquelle: Jedermann-Verlag)

Jedermann-Verlag Dr. Pfeffer, Postfach 10 31 40, 69021 Heidelberg,
Telefon (0 62 21) 14 51 - 0, Telefax (0 62 21) 2 78 70,
Internet: www.jedermann.de, e-Mail: info@jedermann.de

Internetadressen:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM):
www.bam.de

Arbeitsgruppe "Sicherer Umgang mit Sauerstoff":
www.bam.de/kompetenzen/arbeitsgebiete/abteilung_2/fachgruppe_21/fg_21_ag3.htm

Industriegaseverband e. V.:
www.industriegaseverband.de

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften:
www.hvbg.de

Jedermann Verlag:
www.jedermann.de