


GEFAHRGUT

GEFAHRGUT

 **Großbrand** in
einem Lager für
organische
Peroxide. Foto:
BF München.

DER
GROSSE

GEFAHRGUT
REPORT

GEFAHRG
REPORT

BLAULICHT 03/2007

2



**Gefahr-
symbol**
für
brand-
fördernde



**Wasser-
stoff-
peroxid** in
der Leiter-
platten-
industrie.



LFR UNIV.-LEKTOR DR. OTTO WIDETSCHKE, Graz

GUT 10 BRANDFÖRDERNDE STOFFE

Tag für Tag müssen unsere Einsatzkräfte Brände und Unfälle mit gefährlichen Stoffen bekämpfen. Die ersten Kräfte vor Ort sind in der Regel keine Spezialisten für radioaktive Stoffe, chemische Substanzen und biologische Agenzien. Es sind Mitglieder von freiwilligen Feuerwehren, die zwar eine gute Basisausbildung besitzen, aber nicht viel über Flammpunkte, chemische Formeln und die Wirkung von Gammastrahlen wissen. Was können sie tun? Gibt es eine Art elementare Einsatztaktik, eine Strategie für jedermann?

Die Voraussetzungen für einen Brand können nach klassischen Überlegungen durch das so genannte Feuerdreieck beschrieben werden. Demnach sind Brennstoff, Sauerstoff und Wärme (Zündenergie) erforderlich, um eine Verbrennung in Gang zu setzen. Der Sauerstoff spielt dabei die Rolle des Oxidationsmittels und kann in der Umgebungsluft oder auch in der Chemikalie selbst gebunden sein. Gerade diese Eigenschaft besitzen nun die hier betrachteten brandfördernden Stoffe, welche gemäß ADR/RID der Klasse 5.1 und 5.2 zugeordnet werden.

SAUERSTOFF IM MOLEKÜL

Schon bei den Explosivstoffen der Klasse 1 des ADR/RID haben wir diese Eigenschaft kennen gelernt. Sie haben den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff im Sprengstoff gespeichert. Diese Besonderheit ist auch bei den brandfördernden Stoffen vorhanden: Sie enthalten das für die Verbrennung notwendige Oxidationsmittel (in der Regel Sauerstoff) im Molekül, wodurch

der Luftsauerstoff für die chemische Umsetzung nicht erforderlich ist. Produkte dieser Art können daher sehr reaktionsfreudig sein, bei der Verbrennung muss mit Stichflammen, Verpuffungen oder sogar Explosionen gerechnet werden.

GEFAHRSYMBOL

Für die Kennzeichnung der brandfördernden Stoffe wird ein kombiniertes Symbol aus einer Flamme und einem Kreis, der auch als Buchstabe „O“ gedeutet werden kann, verwendet. Das chemische Zeichen für Sauerstoff (Oxygenium), der eine Brandförderung (symbolisiert durch die aufgesetzte Flamme) hervorruft, ist aber gerade das „O“. Anmerkung: Neben dem Sauerstoff gibt es noch andere brandfördernde Stoffe. Besondere Bedeutung besitzt in diesem Zusammenhang reaktives Chlor, welches bei der Zersetzung (z. B. Kaliumchlorat) frei wird.

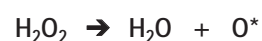
WASSERSTOFFPEROXID

Einer der wichtigsten brandfördernden Stoffe ist das Wasserstoffperoxid, früher Wasserstoffsupper-

oxid genannt. Es ist eine glasklare Flüssigkeit und wird in der Praxis häufig mit Konzentrationen über 10 Prozent verwendet. In dieser Form wirkt es als starkes Oxidationsmittel und wird unter anderem bei der Verpackung von Lebensmitteln (Keimfreimachung von Verpackungsmaterialien), bei Pharmaprodukten (Antiseptikum) und im angewandten Umweltschutz zur Entgiftung von cyanidhaltigen Abwässern, aber auch als Desinfektionsmittel für Trink- und Schwimmbadwasser eingesetzt. In hochprozentiger Form wurde es im Zweiten Weltkrieg als Raketentreibstoff verwendet und diente auch zur Herstellung von U-Boot-Antriebsmitteln. Von früher her kennen wir noch die bekannteste Anwendung von Wasserstoffperoxid in der Kosmetik bzw. beim Friseur als Haarbleichmittel. Der Begriff der „Wasserstoff-Blondine“ hat sich bis heute erhalten.

CHEMISCHER AUFBAU

Chemisch gesehen besteht ein Molekül Wasserstoffperoxid aus zwei Wasserstoff- und zwei Sauerstoffatomen (H₂O₂). Durch Wärmezufuhr oder durch Katalysatoren (z. B. Verunreinigungen, in welchen sich immer Reste von Schwermetallen befinden) kann sich Wasserstoffperoxid gemäß der Reaktion



in Wasser (H₂O) und Aktivsauerstoff (O*) zerlegen. Dieser atomare Sauerstoff (durch ein Sternchen gekennzeichnet) wirkt nun stark oxidierend.

Totale Zerstörungen im Peroxidlager:
Eine geballte Ladung an Energie wurde frei.



Wasserstoffperoxid ist also nicht brennbar, erzeugt aber bei seiner Zersetzung Sauerstoff, welcher im Augenblick des Entstehens (statu nascendi) sehr reaktionsfreudig ist. Der große Vorteil von H₂O₂ ist aber, dass nach der Zersetzung ein chemisch harmloses Wassermolekül übrig bleibt.

AUCH CHLOR KANN OXIDIEREN!

Sauerstoff ist zwar das wichtigste Oxidationsmittel, aber ähnliche Reaktionen sind auch mit anderen Substanzen möglich. Sehr wichtig ist in diesem Zusammenhang das Chlor. Vor allem als Chlorate und Perchlorate sind sie nicht ungefährlich und werden ebenso der Klasse 5.1 zugeordnet. Merkgel: Alle Chemikalien mit der Vorsilbe Per sind mit Vorsicht zu behandeln! Daneben gibt es in dieser Gruppe noch die Chlorite, Hypochlorite, Bromate, Permanganate, Persulfate, Nitrate und Nitrite. Ein speziel-

ler Fall sind hier Ammoniumnitrat und ammoniumnitrat-haltige Düngemittel. Diese können nicht nur die chemische Zersetzung selbst weiterleiten, sondern erzeugen dabei auch die gefürchteten gelbbraunen, nitrosen Gase.

ORGANISCHE PEROXIDE

Die organischen Peroxide sind chemisch mit dem Wasserstoffperoxid verwandt und auch von ihm abgeleitet. Sie werden heute in zunehmendem Maße vor allem in der Kunststoffindustrie verwendet.

Die chemische Formel von Wasserstoffperoxid ist – wie bereits dargestellt – H₂O₂ oder H-O-O-H. Ersetzt man die beiden Wasserstoffatome durch organische Reste R₁ und R₂ (z. B. CH₃ und C₂H₅), so kommt man zu den Hydroperoxiden R₁-O-O-H und schließlich zu den eigentlichen organischen Peroxiden R₁-O-O-R₂. Beispiel: Cyclohexanonperoxid (siehe Strukturformel).

ZWEI ATOME SAUERSTOFF

Die Gemeinsamkeit dieser Verbindungen besteht in der -O-O-Gruppe, d.h. Peroxidgruppe. Anmerkung: Eine strukturelle Ähnlichkeit ist auch bei vielen Blähmitteln zu finden. Sie besitzen die Gruppierung -N-N- und werden bei der Erzeugung von Kunststoffschäumen

verwendet. Peroxide und Blähmittel weisen eine labile chemische Struktur auf. Gerade diese Eigenschaft wird bei der Polymerisation bzw. der Verschäumung von Kunststoffen ausgenutzt. Bei der Polymerisation brechen die zerfallenden Peroxidmoleküle – sie geben dabei atomaren Sauerstoff (Aktivsauerstoff) ab – die chemische Bindung der Monomere an bestimmten Stellen auf. Dadurch ist eine Vernetzung vieler Moleküle untereinander möglich, Riesenmoleküle entstehen. Beim Zerfall von Blähmitteln entsteht Stickstoff (N), wodurch geschmolzene Kunststoffe ausgeschäumt werden können.

WIE PEROXIDE ZERFALLEN

Wie setzt man aber den Peroxidzerfall in Gang? In der Praxis geschieht dies durch Wärmezufuhr. Allerdings kann durch die Zugabe katalytisch wirkender Stoffe die Geschwindigkeit des Peroxidzerfalls wesentlich erhöht werden. Stoffe dieser Art nennt man Beschleuniger. Es sind meist Schwermetallverbindungen (z. B. Kobaltsalze), durch welche Polymerisationsprozesse schneller, vollständiger und bei niedriger Temperatur verlaufen. Anwendungstechnisch ergibt dies eine ausgezeichnete Methode zur Aushärtung bestimmter Kunststofftypen.

DIE KEHRSEITE DER MEDAILLE

„Rosen ohne Dornen“ gibt es aber nicht! Oder anders ausgedrückt: Jede Medaille hat auch eine Kehrseite, welche oft nicht so ansehnlich ist. Diese Überlegungen gelten auch für die industrielle Verwendung der entzündend wirkenden Stoffe und organischen Peroxide. Was einerseits erwünscht ist, kann auf der anderen Seite zur Katastrophe führen: Schon die Zufuhr einer geringen Energiemenge, beispielsweise durch Schlag, Reibung oder Wärme, kann zur Zersetzung des Produktes führen. Da diese Reaktion exotherm verläuft, ist in der Folge eine Selbstentzündung, Verpuffung und Explosion möglich. Aber auch die ungewollte und unkontrollierte Zersetzung, etwa durch gewöhnlichen Schmutz, der immer Schwermetallspuren enthält, stellt eine große Gefahr dar. Ein Beispiel dazu stellt der Zerknall eines Peroxid-Behälters im Jahre 1996 in Fehring, Oststeiermark, dar.

KOMPLEXES BRANDVERHALTEN

Wie bei allen brennbaren Substanzen hängt auch das Brandverhalten der organischen Peroxide von mehreren Komponenten ab. Neben den Stoffeigenschaften, wie Aggregatzustand, Aktivsauerstoffgehalt, Siedepunkt und Flammpunkt, spielt beispielsweise auch die Art der Verpackung eine wichtige Rolle. Die Folge: Über das Brandverhalten lassen sich lediglich allgemeine Angaben machen.

Wie schon festgestellt wurde, enthalten alle Peroxide zumindest einen Teil des zu ihrer Verbrennung notwendigen Sauerstoffs schon in gebundener Form und sind damit grundsätzlich in die Kategorie der leicht brennbaren Substanzen einzureihen. Der Zerfall der Peroxide ist – wie bereits erwähnt – exotherm, das heißt, er setzt Wärme frei. Sehr wichtig ist dabei, dass die Zerfallsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur rasch zunimmt. Faustformel: bei einer Steigerung um 10 °C um das Zwei- bis Vierfache!

WAS IST SADT?

Aus diesem speziellen Verhalten der organischen Peroxide ergibt sich aber eine wesentliche Folgerung: Oberhalb einer bestimmten Temperatur, der Selbstzersetzungs-

Organische Peroxide

Abgeleitet vom H₂O₂:

Wasserstoffperoxid **H-O-O-H**

Hydroperoxide **R₁-O-O-H**

Organische Peroxide **R₁-O-O-R₂**

R₁ und R₂: Organische Reste

Eigenschaften:

- ▶ Verstärkte Brennbarkeit (Selbstentzündung, Stichflammen, Verpuffung und Explosion)
- ▶ Ätzende Wirkung (Augen- bzw. Körperschutz)

Organische Peroxide und ihre Eigenschaften.

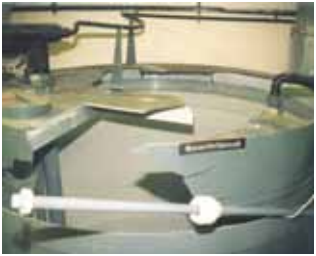
Cyclohexanonperoxid

Wichtige Daten:

- ▶ Aktivsauerstoff.....6,3 %
- ▶ Flammpunkt.....95-100 °C
- ▶ Spontanzerfall....80-90 °C

Strukturformel:

Chemische Struktur für Cyclohexanonperoxid.



Leiterplattenwerk in Fehring: Zerstörter Behälter, wobei über 1.500 Liter Wasserstoffperoxid freigesetzt wurden.

temperatur (Self-Accelerating Decomposition Temperature = SADT) kann die frei werdende Zerfallswärme nicht mehr abgeführt werden, die Zerfallsgeschwindigkeit steigt steil an und es kommt schließlich zur Selbstentzündung bzw. Verpuffung. Bei entsprechender Verdämmung, beispielsweise durch Metallbehälter, kann es sogar zu Explosionen kommen.

KONTROLL- UND NOTFALLTEMPERATUR

Die SADT sollte bei organischen Peroxiden im Betrieb und beim Transport nie erreicht werden. Bestimmte dieser Substanzen dürfen daher nur unter Temperaturkontrolle verarbeitet oder transportiert werden. Man definiert in diesem Zusammenhang auch die so ge-

nannte Kontroll- bzw. Notfalltemperatur. Die Notfalltemperatur liegt dabei 5 bis 10 °C unter der SADT und die Kontrolltemperatur zwischen 10 und 20 °C. Wenn die Notfalltemperatur erreicht wird, sind so rasch als möglich die in den Unfallmerk- oder Sicherheitsdatenblättern angegebenen Maßnahmen einzuleiten.

ÄTZENDE WIRKUNG

Aufgrund der labilen chemischen Struktur werden fast alle Peroxide im Handel nicht in konzentrierter Form angeboten. Ihre Gefährlichkeit wird durch geeignete Zusatzstoffe, wie Lösungs- und Phlegmatisierungsmittel, Weichmacher und feste inerte Stoffe, herabgesetzt. Sie werden in festem oder flüssigem Aggregatzustand bzw. als Pasten vertrieben.

Neben ihren unangenehmen Zerfallseigenschaften besitzen Peroxide noch ein für den Einsatzfall wichtiges Merkmal: Sie üben gegenüber menschlicher Haut und Schleimhäuten eine mehr oder weniger große ätzende Wirkung aus. Verätzungen und schlecht heilende Ekzeme sowie schwerste Augenschäden, die unter Umständen völlige Erblindung hervorrufen, können die Folge sein.

TRANSPORT VON ORGANISCHEN PEROXIDEN

Beim Transport von organischen Peroxiden gibt es im Rahmen des ADR/RID eigene Regelungen. Man unterscheidet dabei sieben Typen dieser Stoffgruppe (Typ A bis G). Typ A ist besonders gefährlich und darf nicht transportiert werden. Derartige Produkte müssen also am Ort ihrer Herstellung direkt weiterverarbeitet werden. Die Zuordnung zu den Typen B bis



Neutralisationsarbeiten nach einem Austritt organischer Peroxide.

F (kann mit Hilfe eines Entscheidungs-Flussdiagramms im ADR/RID erfolgen) steht in unmittelbarer Beziehung zu der zulässigen Höchstmenge in einer Verpackung. Bemerkenswert ist, dass bestimmte gefährliche Peroxide nur unter Temperaturkontrolle befördert werden dürfen. Typ G unterliegt nicht den Transportvorschriften.

KENNZEICHNUNG

Die Gefahrzettel zur Kennzeichnung von Verpackungen beim Transport von Stoffen der Klasse 5.1 und 5.2, die Tafeln im Rahmen der Unfallverhütung und die Kennzeichnung von Behältern nach dem Chemikaliengesetz sind dargestellt worden (siehe Abbildung). Bemerkenswert ist, dass gemäß ADR/RID 2007 die Gruppe der organischen Peroxide mit einem neuen Gefahrzettel gekennzeichnet wird. Dieser ist – im Gegensatz zu früher – in der oberen Hälfte rot und mit dem Flammensymbol (schwarz oder weiß) versehen, was auf die grundsätzliche Brennbarkeit dieser Stoffgruppe hindeutet. Allerdings wird das „O“, welches auf eine mögliche Sauerstofffreisetzung hinweist, nicht mehr verwendet. Etwas unlogisch, da organische Peroxide derzeit gemäß Chemikaliengesetz nach wie vor mit diesem Flammensymbol gekennzeichnet werden.

EINSATZGRUNDSÄTZE

Bei Unfällen und Bränden mit brandfördernden Stoffen (Klasse 5.1 und 5.2) ist mit der Freisetzung von Aktivsauerstoff bzw. eines anderen oxidierend wirkenden Stoffes zu rechnen. Es können dabei Stichflammen und Verpuffungen auftreten. Bei Organischen Peroxiden des Typs A und B ist sogar Explosionsgefahr gegeben. Dämpfe und Brandgase können sehr giftig

und ätzend sein. Es ist eine Verätzung der Haut und der Augen möglich!

Auf einen weiteren wichtigen Einsatzaspekt soll hier hingewiesen werden: Falls es zu einer stillen Oxidation in Form einer flammenlosen Peroxidzerersetzung kommt, können sich brennbare und explosive Gase und Dämpfe bilden. Es ist dann, vor allem in Gebäuden, stets die Gefahr einer Raumexplosion gegeben.

Bei Einsätzen mit Stoffen der Klasse 5.1 und 5.2 ist schwerer Atemschutz und entsprechende Einsatzbekleidung zu tragen. Beim Löschen derartiger Brände genügt es nicht, nur die Flammen zu ersticken, es ist vielmehr erforderlich, das Produkt unter seine Selbstzerersetzungstemperatur abzukühlen. Als Löschmittel kommt daher nur Wasser (und zwar in großen Mengen) in Frage.

Es sollten große Wassermassen aus sicherer Entfernung, wenn möglich mit Wasserwerfern, verwendet werden.

Brandfördernde Stoffe sollen nicht mit brennbaren Substanzen in Kontakt gebracht werden, weil es dabei zu Bränden kommen kann. Bestimmte organische Peroxide werden sogar nur unter Einhaltung bestimmter Temperaturen (Temperaturkontrolle) transportiert. Die Kontroll- bzw. Notfalltemperatur kann bei Unfällen dem Frachtbrief entnommen werden!

EPILOG

Brandfördernde Stoffe werden in verstärktem Maße in der chemischen Industrie und vor allem in der

Kennzeichnung

TRANSPORT

Oxidierend wirkender Stoff (5.1) / Organisches Peroxid (5.2)

VERPACKUNG (ChemG)

O (Brandfördernd)

UNFALLVERHÜTUNG

Brandfördernde Stoffe

copyright by Dr. Otto Wöltschik, Graz owid

Kennzeichnung von brandfördernden Stoffen.

DER GROSSE

Kunststoffherstellung verwendet. Es muss daher immer häufiger mit Unfällen und Bränden im industriellen und gewerblichen Bereich, aber auch auf den Verkehrswegen gerechnet werden. Die größte Gefahr geht dabei von bestimmten organischen Peroxiden (Klasse 5.2) aus, welche nicht nur brandfördernd, brennbar und explosiv sein können, sondern auch giftig und ätzend. Der einzige Vorteil bei dieser Produktklasse: Man kann Wasser als Löschmittel sehr gut einsetzen!

LITERATUR

JACH W.: Exotherme Reaktionen zwischen Hilfsstoffen bei der Kunstharzverarbeitung, dargestellt an Brandfällen; VFDB-Zeitschrift, Heft 2/1972.

MAYER G. und STOLZ W.: ADR-Handbuch 2007; Porter Press-Verlag, Wien.


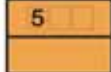
RÖMPP Chemie Lexikon, CD-Version 1.0; Georg Thieme Verlag 1995.

ÖSTERREICHISCHE CHEMISCHE WERKE: Wasserstoffperoxid, Produktinformations-Broschüre, Wien.



WANDREY P. A.: Über die Brand- und Explosionsgefährlichkeit der als Hilfsstoffe bei der Kunststoffherstellung verwendeten organischen Peroxide und Blähmittel; VFDB-Zeitschrift, Heft 2/1972.

WIDETSCHKE O.: Die Brand- und Explosionsgefährlichkeit von organischen Peroxiden; BLAULICHT Heft 12/1996.

WIDETSCHKE O.: Zerknall eines Peroxid-Behälters; BLAULICHT Heft 2/1997.

Gefahrklasse	Gefahrzettel Codes	Warntafel	Besondere Maßnahmen	Zusätzliche Hinweise
5.1 Entzündend (oxidierend) wirkende Stoffe	 Weitere Gefahren möglich! ▶ Code O1 bis O3, OF, OS, OW, OT1, OT2, OC1, OC2 und OTC (siehe Seite 109)	 Owid	▶ Atem- und Körperschutz. ▶ Im Brandfall Löschangriff mit großen Mengen Wasser aus sicherer Entfernung (z. B. Wasserwerfer) durchführen.	Achtung! ▶ Nicht mit brennbaren Substanzen in Kontakt bringen. ▶ Bestimmte Stoffe sind selbsterhitzungsfähig!
			GEFAHREN: ▶ Feisetzung von Aktivsauerstoff! ▶ Reaktionsfreudige Stoffe (Stichflammen und Verpuffungen können auftreten!) ▶ Dämpfe und Brandgase können sehr giftig und ätzend sein! ▶ Reiz- und Ätzgefahr für Haut und Augen möglich!	

Merblätter für den Einsatz beim Freiwerden von brandfördernden Stoffen (Quelle: „Der kleine Gefahrgut-Helfer – Richtiges Verhalten bei Unfällen“, Stocker-Verlag, Graz).

Gefahrklasse	Gefahrzettel Codes	Warntafel Gefahren	Besondere Maßnahmen	Zusätzliche Hinweise
5.2 Organische Peroxide	 Weitere Gefahren möglich! ▶ Code P1 und P2, bei P2 ist Temperaturkontrolle erforderlich! (siehe Seite 110) Einteilung: Typ A bis F	 Hinweis! Die Kontroll- bzw. Notfalltemperatur ist im Frachtbrief angegeben!	▶ Atem- und Körperschutz. ▶ Im Brandfall Löschangriff mit großen Mengen Wasser aus sicherer Entfernung (z. B. Wasserwerfer) durchführen.	Achtung! ▶ Nicht mit brennbaren Substanzen in Kontakt bringen. ▶ Bestimmte organische Peroxide werden nur unter Temperaturkontrolle transportiert (Code P2). ▶ Bei Ausfall der Temperaturkontrolle und bei Erreichen der Notfalltemperatur Sicherungsmaßnahmen (siehe Unfallmerkblatt bzw. Sicherheitsdatenblatt) ergreifen! ▶ Experten beziehen! Owid
			GEFAHREN: ▶ Feisetzung von Aktivsauerstoff! ▶ Reaktionsfreudige Stoffe (Stichflammen und Verpuffungen sind möglich!) ▶ Explosionsgefahr bei Typ A und B (durch Erhitzung, aber auch durch Druck, Stoß und Erschütterung!) ▶ Dämpfe und Brandgase können sehr giftig und ätzend sein! ▶ Verätzungsgefahr für Haut und Augen möglich!	



THEMENKREIS GEFAHRGUT: WOLLEN SIE MITREDEN?

Das Taschenmerkbuch „Der kleine Gefahrgut-Helfer – richtiges Verhalten bei Gefahrgut-Unfällen“ ist das am meisten verwendete Nachschlagewerk im deutschsprachigen Raum. Diese Publikation gibt auf verblüffend einfache Weise wichtige Ratschläge für die Lagerung und den Transport gefährlicher Güter. Im Besonderen werden jedoch die notwendigen Erstmaßnahmen bei Gefahrgut-Unfällen behandelt.

„Diese Unterlage gehört in die Uniformjacke jedes Feuerwehrmannes und jeder Feuerwehrfrau“, das ist das überwältigende Ergebnis einer Umfrage, welche in diesem Zusammenhang vor kurzem durchgeführt wurde. Wenn Sie daher auf dem Sektor des nicht gerade einfachen The-

menkreises Gefährliche Güter mitreden wollen, dann beschaffen Sie sich diese Unterlage so rasch als möglich.

Der kleine Gefahrgut-Helfer: Taschenbuch im DIN-A6-Format, Vierfarbendruck, 126 Seiten.

Bestellungen:

Über www.brandschutzforum.at bzw. Tel. 0316/71 92 11. Fachliche Rückfragen:

Dr. Otto Widetschek, Tel. 0664/21 22 000.

Subskriptionspreis:

Euro 5,00 pro Exemplar zuzüglich Versandkosten. Eine Abholung des Taschenmerkheftes ist auch direkt in der Geschäftsstelle des Brandschutzforums Austria, A-8051 Graz, Fischeraustraße 22 möglich!

PEROXIDE: WENN ES „KNALLT“, DANN ORDENTLICH!

Die stark expandierende Kunststoffindustrie benötigt vor allem im Produktionsbereich eine Reihe von chemischen Hilfsstoffen, welche sicherheitstechnisch nicht unproblematisch sind. In erster Linie handelt es sich dabei um brandfördernde Produkte, welche gemäß ADR/RID der Klasse 5.1 und 5.2 zugeordnet werden.

„SCHWIEGERMÜTTER“ UNTER DEN GEFÄHRLICHEN STOFFEN

Vor allem die so genannten organischen Peroxide können aus der Sicht der Feuerwehr alle nur erdenklich unangenehmen Eigenschaften besitzen. Sie werden von boshafte Menschen auch als die „Schwiegermütter unter den gefährlichen Stoffen“ bezeichnet. Denn sie sind brandfördernd, in der Regel auch brennbar, können aber auch ätzend, giftig und sogar explosiv sein. Wenn es in derartigen Betriebsstätten oder auf den Verkehrswegen einmal „knallt“, dann ordentlich!

1965 IN TOKIO: 19 TOTE FEUERWEHRMÄNNER!

Anfang der Siebzigerjahre ereigneten sich in Deutschland, England und in den USA mehrere Großkatastrophen mit Peroxiden, bei denen es zu gigantischen Sachschäden und auch Todesopfern kam. Eine der wohl größten Tragödien spielte sich jedoch bereits im Jahre 1965 bei einem Lagerhausbrand in Tokio ab: 19 Feuerwehrmänner fanden hier den Tod durch die Explosion von rund 3.000 kg unsachgemäß gelagertem Methylethylketonperoxid. Ab diesem Zeitpunkt diskutierte man deswegen auch über verstärkte Brand- und Katastrophenschutzmaßnahmen in einschlägigen Betrieben. Es wurde sogar eine VFDB-Fachtagung schwerpunktmäßig in Hinblick auf dieses Thema ausgerichtet.

PEROXID-BETRIEBE: STARK GEFÄHRDET!

Eine ganze Unfallserie ereignete sich



Zerknall eines Stahl tanks bei der Firma Leykam in Gratkorn/Graz.



Verpuffung im Eisenbahnwaggon durch organische Peroxide in Wien.

seit dem Jahre 1975 in der *Peroxid Chemie GmbH*, einem der größten einschlägigen europäischen Erzeugerbetriebe, in Pullach bei München. Dabei gab es Tote, Schwerverletzte (darunter auch mehrere Feuerwehrmänner) und riesige Sachschäden. Man muss erkennen, dass auch bei noch so guten präventiven Maßnahmen beim Umgang mit diesen brisanten Chemikalien Unfälle und Brände auf der Tagesordnung stehen.



Meine erste Erfahrung mit Peroxiden vor über 30 Jahren in Wien (der Autor, in Bildmitte, rüstet sich gerade aus, um die Erkundung vorzunehmen).

BEI UNS IN ÖSTERREICH?

In Österreich sind Großkatastrophen im Zusammenhang mit Peroxiden eher unwahrscheinlich, da keine großen Produktionsbetriebe für diese Substanzen bestehen. Die heimische Kunststoffindustrie muss diese Hilfsstoffe also importieren. Da vor allem in der Kunstharzproduktion organische Peroxide als Katalysatoren (Initiatoren) benötigt werden, muss auch mit zumindest kleineren Unfällen, Zwischenfällen und Bränden gerechnet werden.

VERPUFFUNG IM EISENBAHNWAGGON

Der Verfasser hat selbst in den Jahren 1970 und 1973 Erfahrungen bei zwei Peroxideinsätzen gewonnen. In beiden Fällen handelte es sich um phlegmatisiertes Cyclohexanonperoxid, einer gebräuchlichen Chemikalie in der Kunststoffindustrie. Beim ersten Einsatz kam es zu einer

Zersetzung mit anschließender Verpuffung sowie Brand in einem Eisenbahnwaggon, der jedoch rasch mit größeren Wassermengen gelöscht werden konnte. Schwierigkeiten gab es damals bei der Entsorgung der noch unverbrannten Substanzen. Schließlich wurden 1.300 kg Peroxide samt Verpackung (Kunststoffbehälter) unter Aufsicht auf einer Mülldeponie verbrannt (derartige Aktionen waren anno 1970 noch üblich!).

EXPLOSIONSGEFAHR IN DER KLIMAKAMMER

Der zweite Zwischenfall ereignete sich in einem Wiener Betrieb, der Polyesterharze erzeugte. In einer Klimakammer kam es zur gefährlichen Zersetzung von Cyclohexanonperoxid, wobei rund 500 kg im Spiel waren. Da höchste Explosionsgefahr herrschte, wurde unter allen Vorichtsmaßnahmen eine Flutung der Klimakammer mit Wasser (Verwendung von Gasschutzanzügen) durchgeführt. Bei der anschließenden Entsorgung von den mit Peroxiden kontaminierten Holzpaletten kam es zu zwei Folgebränden.

ZWEI STEIRISCHE EREIGNISSE

Dass Ereignisse mit Stoffen der Klasse 5 keine Seltenheit sind, zeigten zwei Unfälle mit Wasserstoffperoxid aus der Steiermark. Im Jahre 1992 explodierte in der Papierfabrik Leykam in Gratkorn ein Stahltank durch eine spontane Zersetzung des Produktes. Dabei wurde der Tank in eine Vielzahl von Bruchstücken zerrissen und eine Gebäudewand total zerstört. Eine ähnliche Produktzersetzung führte im Leiterplattenwerk der Firma AT & S (Austria Technologie & System) in Fehring im Jahre 1996 zur Zerstörung des Originaltanks und in der Folge des Reservetanks, wobei insgesamt 1.500 Liter Wasserstoffperoxid freigesetzt wurden.

Dr. Otto Widetschek



Der total zerstörte Peroxidbehälter.