

## Kapitel 2

# GEFAHREN FLÜSSIGER MASSENGÜTER

Um die Gründe für die Praktiken verstehen zu können, die zur Gewährleistung der Sicherheit des Schiffs- und Terminalbetriebes angewendet werden, sollte das gesamte Personal die Brenneigenschaften der Produkte, die Wirkung der Dichte von Gasen und deren toxischen Eigenschaften kennen. Diese werden in diesem Kapitel beschrieben.

Ferner werden spezifische Fragen erörtert, wie z. B. der Umschlag von Ladungen mit hohem Dampfdruck und die besonderen Gefahren in Verbindung mit Umschlag, der Lagerung und Beförderung von Rückstandsheizölen.

In dem Kapitel werden auch die Grundsätze, Einsatzmöglichkeiten und Beschränkungen von Gasspürgeräten beschrieben und Fragen bezüglich der Gasentwicklung und Gasausbreitung angesprochen.

### 2.1 Entflammbarkeit

Die Volatilität (d.h. Tendenz eines Produkts zur Gasbildung) wird durch den Dampfdruck bestimmt. Wird ein Produkt an einen gasfreien Tank oder Container übergeben, beginnt es zu verdampfen, d.h. es setzt Gas in den darüber liegenden Raum frei.

Die Entflammbarkeit ist ein Hauptrisiko beim Umschlag von Mineralöl; sie stellt eine ständige Gefahr dar.

Ausführliche Informationen zur Entflammbarkeit sind in Abschnitt 1.2 enthalten.

### 2.2 Dichte

Gase aus flüssigem Massengut können schwerer als Luft sein und beim Ladungsumschlag sollte dieser Gefahr, die diese Eigenschaft mit sich bringt, Rechnung getragen werden.

Informationen zur Dichte dieser Gase sind in Abschnitt 1.3 enthalten.

### 2.3 Toxizität

#### 2.3.1 Einleitung

Die Toxizität ist die Dosis einer Substanz oder eines Stoffgemisches, die für den Menschen schädlich sein kann. Toxisch bedeutet giftig.

Toxische Stoffe können auf drei verschiedenen Wegen in den menschlichen Organismus gelangen: durch Schlucken (Einnehmen), über die Haut (Absorbieren) und über die Lungen (Inhalieren). Toxische Stoffe können lokale Wirkungen zeigen, wie z. B. Haut- oder Augenirritationen; sie können aber auch andere, weiter entfernte Bereiche des Körpers betreffen (systemische Wirkungen). Zweck dieses Abschnitts ist es, die negativen Wirkungen von toxischen Stoffen, denen das Schiffpersonal mit großer Wahrscheinlichkeit ausgesetzt ist, zu beschreiben, die Konzentrationen aufzuzeigen, die voraussichtlich nach ein- oder mehrmaligem Kontakt mit diesen Stoffen zu solchen Schäden für den Menschen führen, und die Verfahren zur Verringerung des Gefährdungspotentials zu beschreiben. Die Wirkungen von Sauerstoffmangel werden ebenfalls beschrieben, obgleich dies nicht direkt eine Frage der Toxizität ist.

Produkte und Produktdämpfe können unterschiedliche Wirkungen haben. Sie können krebserregend und fortpflanzungsgefährdend sein und chemische Verbrennungen, Ekzeme, Asthma, organische Schäden usw. hervorrufen. Diese Wirkungen werden in dem Sicherheitsdatenblatt für das jeweilige Produkt beschrieben.

## 2.3.2 Flüssiges Produkt

### 2.3.2.1 Einnahme

Die orale Toxizität von chemischen Produkten variiert in starkem Maße; genaue Informationen zum Produkt und zu den Maßnahmen, die nach Verschlucken einer toxischen Substanz ergriffen werden müssen, sind in dem Sicherheitsdatenblatt (SDB) enthalten. Darin ist auch die erforderliche persönliche Schutzausrüstung (PSA) beschrieben.

Mineralöl hat eine geringe orale Toxizität, verursacht aber akutes Unwohlsein und Brechreiz, wenn es geschluckt wird. Dabei kann es vorkommen, dass das flüssige Mineralöl während des Erbrechens in die Lungen gelangt, was ernsthafte Folgen, insbesondere bei Produkten mit einer höheren Volatilität, wie z. B. Benzin und Kerosin, nach sich ziehen kann.

### 2.3.2.2 Absorption

Die Absorptionseffekte können bei den chemischen Produkten stark variieren. Die Produkte können akute Wirkungen (Bewusstlosigkeit, Benommenheit, chemische Verbrennungen, Organversagen, Tod) oder chronische Wirkungen (Krebs, Organschaden, Gefährdung der Fortpflanzung) auslösen.

Das Sicherheitsdatenblatt sollte auf spezifische Informationen zu dem betreffenden Produkt und den erforderlichen Maßnahmen bei Hautkontakt mit dem toxischen Stoff geprüft werden.

Viele Mineralölprodukte, insbesondere mit höherer Volatilität, verursachen Irritationen und bauen ätherische Öle ab, was zu Dermatitis führen kann, wenn sie mit der Haut in Berührung kommen. Sie können auch Irritationen am Auge auslösen. Bestimmte schwerere Öle können nach mehrmaligem und längerem Kontakt ernsthafte Hauterkrankungen verursachen. Der direkte Kontakt mit Mineralöl sollte immer vermieden werden, indem eine angemessene Schutzausrüstung getragen wird, insbesondere undurchlässige Handschuhe und Brillen.

Informationen zur angemessenen PSA sind dem jeweiligen MSDB zu entnehmen.

### 2.3.3 Produktdämpfe

#### 2.3.3.1 Inhalieren

Das Inhalieren von Produktgasen kann sehr unterschiedliche Wirkungen haben. Die Wirkungen von Gasen können akuter Natur (Bewusstlosigkeit, Benommenheit, chemische Verbrennungen, Organversagen) oder chronischer Natur (Krebs, Organschaden, Gefährdung der Fortpflanzung) sein. Ein bedeutendes Problem stellt das Risiko eines Lungenödems dar. Flüssigkeit in den Lungen kann zu einer schweren Atemnot führen und oft erst Stunden nach Inhalieren auftreten.

In dem Sicherheitsdatenblatt sind genaue Informationen enthalten und Maßnahmen genannt, die ergriffen werden müssen, wenn eine Person den Produktdampf inhaliert hat. Es enthält außerdem Angaben zur persönlichen PSA.

**Geruchlosigkeit sollte nie als Indiz für Gasfreiheit gesehen werden.**

Generell steigt die Gefahr durch das Produkt, wenn der Dampfdruck hoch und die höchstzulässige Konzentration (TLV) niedrig ist.

Relativ geringe Mengen Produktgas können, wenn sie inhaliert werden, Symptome einer verminderten Zurechnungsfähigkeit und Benommenheit, ähnlich wie bei der Vergiftung, mit Kopfschmerzen und Irritationen am Auge hervorrufen. Das Inhalieren übermäßiger Mengen kann tödlich sein. Das hängt hauptsächlich von dem Produkt selbst ab, zu dem Informationen aus dem SDB eingeholt werden sollten.

Diese Symptome können bei Konzentrationen weit unter der unteren Explosionsgrenze auftreten. Die physiologischen Einwirkungen von Erdölgasen sind jedoch unterschiedlich, und die Toleranz des Menschen gegenüber diesen Einwirkungen variiert auch stark. Man sollte nicht davon ausgehen, dass, wenn die Bedingungen toleriert werden können, die Gaskonzentration in einem sicheren Grenzbereich liegt.

Der Geruch des Produktgasgemischs variiert stark; in einigen Fällen können die Gase den Geruchssinn trüben. Die Beeinträchtigung des Geruchssinns ist besonders wahrscheinlich und stark, wenn das Gemisch Schwefelwasserstoff enthält.

#### 2.3.3.2 Expositionsgrenzwerte

Die Expositionsgrenzwerte sind jeweils in den SDB beschrieben.

Die Expositionsgrenzwerte, die von internationalen Organisationen, nationalen Behörden oder nationalen Regelwerken vorgegeben werden, sollten nicht überschritten werden.

Industrieverbände und Ölgesellschaften verweisen oft auf die American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), die Richtlinien zu Grenzwerten aufgestellt hat, deren Einhaltung gewährleisten soll, dass das Personal vor schädlichen Dämpfen im Arbeitsumfeld geschützt ist. Die genannten Werte werden als höchstzulässige Konzentrationen (TLV) in ppm (Teile pro Million) auf das Gasvolumen in Luft bezogen angegeben.

Der beste Schutz besteht darin, die Konzentrationen aller atmosphärischen Schadstoffe so niedrig wie möglich zu halten.

Im folgenden Text wird der Begriff TLV- bzw. Schwellengrenzwert der zeitgewichteten mittleren Konzentration verwendet. Da es sich hierbei um Mittelwerte handelt, geht man bei einem zeitgewichteten Durchschnitt von Kurzzeitbelastungen oberhalb des TLV-Werts des zeitgewichteten Durchschnitts davon aus, dass die Belastungen nicht so hoch sind, dass sie zu gesundheitlichen Schäden führen und dass sie durch gleichwertige Kurzzeitwerte unterhalb des TLV-Werts des zeitgewichteten Durchschnitts im Laufe eines normalen 8-Stunden-Arbeitstages ausgeglichen werden können.

Zur Vermeidung von Gesundheitsschäden sollten Expositionsspitzenwerte begrenzt werden (siehe SDB o.ä.).

### 2.3.3.3 Auswirkungen

Die Auswirkungen der Belastung durch Dämpfe können je nach Art des Produkts variieren und Informationen darüber sollten dem Sicherheitsdatenblatt des Produkts entnommen werden.

### 2.3.4 Sicherheitsdatenblätter (SDB)

Um die Schiffsbesatzung zu unterstützen, sich auf toxische Ladungen vorbereiten zu können, hat die IMO die Regierungen aufgefordert, dafür zu sorgen, dass den Seeschiffen die Sicherheitsdatenblätter für signifikante Ladungen bereitgestellt werden, die an Board mitzuführen sind. Die Sicherheitsdatenblätter sollten Angaben zur Art und den wahrscheinlichen Konzentrationen an gefährlichen oder toxischen Komponenten in der umzuschlagenden Ladung, insbesondere H<sub>2</sub>S und Benzol, enthalten. In der Verordnung der UN-Wirtschaftskommission für Europa (UNECE) und der EU werden diese Dokumente Sicherheitsdatenblätter (SDB) genannt. Die SDB müssen dem Standardformat entsprechen, das das geltende Recht vorschreibt.

Der Lieferant sollte dem Tankschiff die einschlägigen SDB übergeben, bevor mit dem Beladen der Produkte begonnen wird. Das Tankschiff sollte dem Empfänger das SDB für die zu löschende Ladung übergeben. Das Tankschiff sollte auch das Terminal und die Tankinspektoren oder Sachverständigen informieren, ob die vorhergehende Ladung toxische Substanzen enthalten hat.

Die Vorlage eines SDB ist keine Garantie dafür, dass alle gefährlichen oder toxischen Komponenten der speziellen Ladung oder Bunker, die beladen werden, festgestellt oder dokumentiert wurden. Liegt kein SDB vor, sollte das nicht als Hinweis verstanden werden, dass keine gefährlichen oder toxischen Substanzen vorhanden sind. Das Bedienpersonal sollte über Verfahren verfügen, mit denen festgestellt werden kann, ob die Ladungen toxische Komponenten enthalten, die sie für möglich halten.

Laut UNECE- und EU-Vorschriften sind die Tankschiffe nicht verpflichtet, SDB mit sich zu führen. Stattdessen brauchen diese 'Schriftliche Weisungen'. Da diese Weisungen jedoch weniger und mehr allgemeine Informationen enthalten, wird dringend empfohlen, Sicherheitsdatenblätter für alle Produkte, die an Bord befördert werden, mitzuführen, da diese bei eventuellen ladungsbedingten Notsituationen eine Hilfe sein werden.

### 2.3.5 Benzole, andere CMR-Produkte und andere aromatische Kohlenwasserstoffe

#### 2.3.5.1 Aromatische Kohlenwasserstoffe

Zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen gehören Benzol, Toluol und Xylol. Bei diesen Substanzen handelt es sich um Komponenten, die in unterschiedlichen Mengen in vielen Mineralölladungen vorkommen, z. B. Benzin, Benzinbeimischungen, Reformate, Naphtha, Speziallösungsmittel, Terpentin, Terpentinersatz und Erdöl.

Der Lieferant sollte dem Tankschiff mitteilen, wie hoch der Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen in dem zu ladenden Beförderungsgut ist (siehe Abschnitt 2.3.4 oben).

#### 2.3.5.2 Benzole und andere CMR-Produkte

Die Belastung durch Konzentrationen von Benzoldämpfen von nur wenigen ppm in der Luft kann das Knochenmark angreifen und zu Anämie (Blutarmut) und Leukämie führen.

Benzol stellt in erster Linie eine Gefahr durch Einatmen dar. Es verfügt über geringe Warneigenschaften, da seine Geruchsschwelle weit über dem Schwellengrenzwert des zeitgewichteten Durchschnitts (TLV-TWA) liegt.

## Expositionsgrenzwerte

Die IMO gibt den Schwellengrenzwert des zeitgewichteten Durchschnitts für Benzol mit 1 ppm für einen 8-Stunden-Zeitraum an. In der Praxis sollte jedoch angestrebt werden, dass die Gaskonzentrationen an den Arbeitsplätzen so niedrig wie möglich sind.

## Persönliche Schutzausrüstung (PSA)

Das Personal sollte angehalten werden, unter den folgenden Bedingungen Atemschutz zu tragen:

- Wenn eine Gefahr durch Benzoldämpfe über dem Schwellengrenzwert des zeitgewichteten Durchschnitts besteht.
- Wenn die Wahrscheinlichkeit besteht, dass die von den nationalen und internationalen Behörden vorgegebenen Schwellengrenzwerte des zeitgewichteten Durchschnitts überschritten werden.
- Wenn eine Überwachung nicht möglich ist.

## Betreten des Tanks

Vor Betreten des Tanks, der zuvor benzolhaltige und/oder andere CMR-Produkte enthalten hat, sollte der Tank auf diese Konzentrationen hin untersucht werden. Diese Bestimmung gilt zusätzlich zu den Vorgaben für das Betreten von geschlossenen Räumen, die ausführlich in Kapitel 10 beschrieben sind.

### 2.3.6 Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S)

Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) ist ein sehr giftiges, ätzendes und brennbares Gas. Es hat eine sehr niedrige Geruchsschwelle und riecht stark nach faulen Eiern. H<sub>2</sub>S ist farblos, schwerer als Luft, hat eine relative Dampfdichte von 1.189 und ist in Wasser löslich.

#### 2.3.6.1 Schwefelwasserstoffquellen (H<sub>2</sub>S)

Viele Rohöle kommen aus den Quellen mit hohem H<sub>2</sub>S-Gehalt, durch einen Stabilisierungsprozess kann dieser Gehalt jedoch normalerweise reduziert werden, bevor das Rohöl zum Tankschiff befördert wird. Die Höhe der Stabilisierung kann allerdings zeitweilig verringert werden, was dazu führen kann, dass das Tankschiff eine Ladung mit einem H<sub>2</sub>S-Gehalt erhält, der höher ist als üblich oder erwartet. Außerdem werden einige Rohöle nie stabilisiert und enthalten immer hohe H<sub>2</sub>S-Konzentrationen.

H<sub>2</sub>S kann auch in veredelten Produkten wie Naphtha, Heizöl, Bunkeröle, Bitumen und Gasöl vorkommen.

Ladungen und Bunkeröle (als Ladung) sollten so behandelt werden, als enthielten sie H<sub>2</sub>S, ehe der Ladevorgang nicht abgeschlossen ist und durch die Überwachungsergebnisse und die einschlägigen Angaben aus dem Sicherheitsdatenblatt bestätigt worden ist, dass sie keinen Schwefelwasserstoff enthalten.

### 2.3.6.2 Erwartete Konzentrationen

Es ist wichtig, zwischen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen in der Atmosphäre, angegeben in ppm auf Volumen bezogen, und Konzentrationen in einer Flüssigkeit, angegeben in ppm auf Gewicht bezogen, zu unterscheiden.

Es ist nicht möglich, wahrscheinliche Dampfkonzentrationen aus einer bestimmten Flüssigkeitskonzentration vorauszusagen, aber ein Rohöl mit einem H<sub>2</sub>S-Gehalt von 70 ppm (bezogen auf das Gewicht) hat beispielsweise eine Konzentration von 7000 ppm (bezogen auf das Volumen) in dem durch das Tankentlüftungsventil ausgetretenen Gasstrom ergeben.

Während des Transports kann sich die Konzentration der H<sub>2</sub>S-Dämpfe wesentlich erhöhen und muss daher überwacht werden.

Es sollte auch beachtet werden, dass die Möglichkeit besteht, dass frühere H<sub>2</sub>S-haltige Ladungen kontaminierte Dämpfe während des Beladens, insbesondere bei erhitzten Ladungen, freisetzen.

Außerdem sollte auf die potentielle Abweichung von H<sub>2</sub>S-Messgeräten geachtet werden, die in der Größenordnung von 0 bis 3 ppm bezogen auf das Gewicht liegen kann.

Vorkehrungen gegen hohe H<sub>2</sub>S-Konzentrationen werden i.d.R. als notwendig erachtet, wenn der H<sub>2</sub>S-Gehalt in der Dampfphase 5 ppm bezogen auf das Volumen oder mehr beträgt. Die (inter)nationale Gesetzgebung kann jedoch stringenter sein, was den Grad der Konzentration betrifft.

Welche Auswirkungen H<sub>2</sub>S in den unterschiedlichen zunehmenden Konzentrationen in der Luft hat, sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Die H<sub>2</sub>S-Konzentration in Dampf zeigt starke Abweichungen und hängt von Faktoren ab, wie z. B.

- H<sub>2</sub>S-Gehalt in der Flüssigkeit.
- Stärke der Luftzirkulation.
- Temperatur der Luft und Flüssigkeit.
- Füllungsgrad im Tank.
- Anzahl der Umschlagsarbeiten.

### 2.3.6.3 Expositionsgrenzwerte

In vielen Ländern gilt ein Schwellengrenzwert des zeitgewichteten Durchschnitts für H<sub>2</sub>S von 5 ppm über einen Zeitraum von 8 Stunden. Möglicherweise ist die (inter)nationale Gesetzgebung jedoch stringenter. In der Arbeitspraxis sollte man bestrebt sein, dass die Gas-konzentrationen am Arbeitsplatz so gering wie möglich sind.

### 2.3.6.4 Verfahren für den Umschlag von H<sub>2</sub>S-haltigen Ladungen und Bunkern

Die folgenden Sicherheitsmaßnahmen sollten beim Umschlag von Ladungen und Bunkerölen getroffen werden, bei denen man von der Wahrscheinlichkeit ausgeht, dass diese gefährliche H<sub>2</sub>S-Konzentrationen enthalten. Diese Maßnahmen sollten auch getroffen werden, wenn Tanks, die vorher H<sub>2</sub>S-haltige Ladungen enthalten haben, mit Ballast beladen, gereinigt oder entgast werden. Eine praktische Anleitung zu operativen Maßnahmen, die getroffen werden können, um die Risiken in Verbindung mit H<sub>2</sub>S-haltigen Ladungen zu minimieren, wird in Abschnitt 11.1.9 gegeben.

H <sub>2</sub> S-Konzentration (ppm bezogen auf Volumen in der Luft)	Physiologische Wirkungen
0.1 - 0.5 ppm	Zunächst erkennbar durch Geruch.
10 ppm	Kann leichte Übelkeit und minimale Augenreizung hervorrufen.
25 ppm	Reizung der Augen und Atemwege. Starker Geruch.
50 - 100 ppm	Geruchssinn beginnt zu versagen. Längere Belastungen durch Konzentrationen von 100 ppm führen zu einer Verstärkung dieser Symptome und können nach Expositionszeiten von 4-48 Stunden zum Tode führen.
150 ppm	Verlust des Geruchssinns nach 2-5 Minuten.
350 ppm	Könnte nach 30 Minuten Einatmen zum Tode führen.
700 ppm	Führt schnell zu Bewusstlosigkeit (wenige Minuten) und zum Tode. Verursacht Anfälle und Kontrollverlust des Darms und der Blase. Die Atmung kommt zum Stillstand, was zum Tode führt, wenn keine unverzüglichen Rettungsaktionen erfolgen.
700+ ppm	Sofortige Todesfolge.
<p>Hinweis: Personen, die zu lange H<sub>2</sub>S-Dämpfen ausgesetzt waren, sollten so schnell wie möglich an die frische Luft gebracht werden.</p> <p>Durch schnelles Handeln kann den schädlichen Wirkungen von H<sub>2</sub>S entgegen gewirkt und die Wahrscheinlichkeit, das Leben von Personen zu retten, erhöht werden.</p>	

Tabelle 2.1 - Typische Wirkungen von Belastungen durch Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S)

## Überwachung auf Gase

An allen Arbeitsplätzen sollten die Expositionspegel mit Hilfe der entsprechenden Messgeräte zum Aufspüren und Messen der Gaskonzentration überwacht werden.

Hohe Konzentrationen und die korrosive Eigenschaft von Gas kann eine schädliche Wirkung auf viele elektronische Messgeräte haben. Niedrige H<sub>2</sub>S-Konzentrationen über eine bestimmte Zeit können sich auch schädlich auf die elektronischen Geräte auswirken. Die Prüfröhrchen sollten daher zum Einsatz kommen, wenn es erforderlich ist, eine bekannte hohe Konzentration zu überwachen.

Die Verwendung von persönlichen H<sub>2</sub>S-Gasmessgeräten für Personal, das mit den Ladevorgängen befasst ist, wird dringend empfohlen. Diese Geräte geben bei einem vorgegebenen Niveau entweder Alarm oder zeigen den aktuellen H<sub>2</sub>S-Wert an und geben Alarm. Weiterhin wird empfohlen, dass die Alarmgeber auf das Maximum TLV-TWA eingestellt werden. Das Personal wird angehalten, immer persönliche Überwachungsgeräte bei sich zu führen, wenn sie in geschlossenen Räumen arbeiten, Eichungen vornehmen, Proben entnehmen, einen Pumpenraum betreten, Ladeleitungen anschließen oder abkoppeln, Filter reinigen, in offene Sicherheitsbehälter entleeren und Übergelaufenes säubern, falls die H<sub>2</sub>S-Konzentrationen TLV-TWA überschreiten könnten.

Passive Probenahmeplaketten zeigen sofort visuell an, wenn eine bestimmte chemische Gefahr entdeckt oder ein sicherer Expositionspegel für diese Chemikalie überschritten wurde. Die Plaketten sollten nur zu Zwecken der Arbeitshygiene, wie z. B. Flächenstichproben, und zur Ermittlung der Belastung des Personals über einen bestimmten Zeitraum verwendet werden. Sie sind nicht Teil der persönlichen Schutzausrüstung.

## Persönliche Schutzausrüstung (PSA)

Es sollten Verfahrensschritte für den Einsatz von Atemschutzgeräten festgelegt werden, wenn Dampfkonzentrationen TLV-TWA voraussichtlich überschreiten.

Es sollte geprüft werden, Personal, das in gefährdeten Bereichen arbeitet, mit Atemschutzfluchtgeräten auszustatten. Diese sind leicht tragbar und können, wenn Gas festgestellt wird, schnell angelegt werden.

Das Personal sollte unter den folgenden Umständen angehalten werden, Atemschutzgeräte zu tragen:

- Wenn sie dem Risiko der Belastung durch H<sub>2</sub>S-Dämpfe über dem Schwellengrenzwert des zeitgewichteten Durchschnitts ausgesetzt sind.
- Wenn die Schwellengrenzwerte der zeitgewichteten Durchschnittswerte, die von nationalen und internationalen Behörden festgelegt wurden, überschritten oder voraussichtlich überschritten werden.
- Wenn eine Überwachung nicht möglich ist.
- Wenn aus irgendeinem Grund keine geschlossenen Operationen durchgeführt werden können und die H<sub>2</sub>S-Konzentrationen den Schwellengrenzwert des zeitgewichteten Durchschnitts überschreiten könnten.

## Maßnahmen der Unternehmen und der Terminals

Das Sicherheitsmanagementsystem (SMS) des Schiffs und das Betriebshandbuch des Terminals sollten Anleitungen enthalten und Verfahren festlegen, die einen sicheren Betriebsablauf gewährleisten, wenn die Wahrscheinlichkeit besteht, dass die umgeschlagene Ladung H<sub>2</sub>S enthält. Das Pflichtenheft sollte unter Anderem folgenden Anforderungen genügen:

- Schulung der Besatzungsmitglieder in Gefahrensituationen, die mit H<sub>2</sub>S verbunden sind, und Sicherheitsmaßnahmen zur Risikominderung auf ein akzeptables Maß.
- Sichere Arbeitsanweisungen für alle Betriebsabläufe.



- Gasprüfungs-/Atmosphärische Überwachungsverfahren.
- Wartungsvorschriften für umschlagsbezogene Systeme.
- Vorschriften zur persönlichen Schutzausrüstung.
- Kontingentplanung.
- Notfallmaßnahmen.
- Maßnahmen zum Schutz von Besuchern vor Gefährdungen.

#### 2.3.6.5 Zusätzliche Vorschriften zum Umschlag von Ladungen mit sehr hohen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen

Unternehmen und Terminals sollten zusätzliche Bedienungsanleitungen für den Umschlag von Ladungen mit sehr hohen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen geben (100 ppm in den Gasen gelten als angemessener Schwellenwert.)

Um eine Belastung durch hohe Schwefelwasserstoffkonzentrationen zu vermeiden, sollten die Besatzungsmitglieder an Deck persönliche Schwefelwasserstoff-Alarmgeber tragen. Löst dieses Messgerät einen Alarm aus, sollten unverzüglich die folgenden Aktivitäten als Minimum durchgeführt werden:

- Umschlagsbetrieb stoppen.
- Andere Besatzungsmitglieder informieren.
- Terminal-Personal informieren.
- Andere danebenliegende Tankschiffe (insbesondere auf der Leeseite (windabgewandte Seite)) informieren.
- Tankschiffbetreiber informieren.
- Terminal um Durchführung von Messungen bitten.
- In enger Zusammenarbeit mit Terminal und Betreiber besprechen, wie der Umschlag weiter verlaufen soll.

**Möglichst auf der Luvseite bleiben und sich nicht unnötig an Deck aufhalten.**

#### 2.3.6.6 Korrosion

H<sub>2</sub>S ist sehr korrosiv; es sollten verstärkte Inspektions- und Wartungsmaßnahmen getroffen werden, wenn von hohen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen ausgegangen wird.

Die Wahrscheinlichkeit, dass Überdruck-/Unterdruckventilsitze aus Messing ausfallen, ist größer als bei Ventilsitzen aus rostfreiem Stahl.

Mechanische Tankanzeigen sind störanfälliger, weil H<sub>2</sub>S eine schädigende Wirkung auf Federn aus rostfreiem Stahl und Metall wie Messing und Bronze im inneren der Tankuhr hat. Ein größeres Ersatzteillager kann erforderlich sein.

Computer- und Messgerätkomponenten aus Silber und Gold sind selbst bei niedrigen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen stark anfällig. Sie können schnell anlaufen und dadurch die elektrischen Kontakte unterbrechen.

#### 2.3.6.7 Allgemeine Ärgernisse

Neben der gesundheitsschädigenden Wirkung stellt der Geruch von H<sub>2</sub>S auch ein öffentliches Ärgernis dar. In den meisten örtlichen Umweltvorschriften wird die Freisetzung von H<sub>2</sub>S-Konzentrationen in die Atmosphäre begrenzt oder verboten, und das ist auf jeden Fall eine gute Vorgehensweise (good practice). Es ist daher erforderlich, den Druck im Ladetank innerhalb niedriger akzeptabler Grenzen zu halten.

Der Dampfdruck im Tank wird schnell steigen, wenn der Dampfraum Wärme ausgesetzt oder das Produkt bewegt wird.

### 2.3.7 Mercaptane

Mercaptane sind farblose, riechende Gase, die auf natürlichem Wege durch den Abbau natürlicher Organismen gebildet werden. Ihr Geruch ähnelt faulem Kohl. Sie können auch in Wasser- und Ballastwasseraufbereitungsanlagen vorkommen.

Mercaptane kommen außerdem in den Dämpfen von Pentan und Ladungen und in einigen Röhlen vor. Sie werden auch als Odoriemittel in Erdgas eingesetzt.

Mercaptane lassen sich bei Konzentrationen unter 0,5 ppm durch Geruch feststellen, wobei gesundheitlichen Auswirkungen erst bei einem Vielfachen dieses Wertes auftreten.

Die ersten Auswirkungen von Mercaptan auf den Menschen sind mit denen vergleichbar, die durch H<sub>2</sub>S- Belastung hervorgerufen werden, d.h. Reizung der Lunge, Augen, Nase und des Halses. Bei sehr hohen Konzentrationen kann Bewusstlosigkeit eintreten und die Zufuhr von Sauerstoff erforderlich sein.

### 2.3.8 Benzin mit Tetraethylblei- (TEL) oder Tetramethylbleigehalt (TML)

Die Mengen an Tetraethylblei (TEL) oder Tetramethylblei (TML), die dem Benzin normalerweise zugegeben werden, reichen nicht aus, um die Gase von diesen Produkten als wesentlich giftiger einzustufen als die von bleifreiem Benzin. Die Auswirkungen der Gase von bleifreiem Benzin ähneln daher denen, die für Produktgase (siehe Abschnitt 2.3.3) beschrieben wurden.

### 2.3.9 Inertgas

#### 2.3.9.1 Allgemein

Inertgas wird generell zur Kontrolle der Atmosphäre des Ladetanks verwendet und verhindert somit die Bildung von zündfähigen Gemischen. Die Hauptanforderung an ein Inertgas ist ein niedriger Sauerstoffgehalt. Die Zusammensetzung kann jedoch variieren. (Tabelle 7.1, Abschnitt 7.1.3 enthält Hinweise auf typische Inertgaskomponenten, angegeben in Vol.-%).

#### 2.3.9.2 Toxische Bestandteile

Die Hauptgefahr in Verbindung mit Inertgas besteht in dessen niedrigem Sauerstoffanteil. Einige Inertgase könnten jedoch Spuren Mengen von verschiedenen giftigen Gasen enthalten, die zu einer erhöhten Gefahr für das Personal, das ihnen ausgesetzt ist, führen kann.

Die Sicherheitsmaßnahmen, die vor dem Betreten des Tanks zu ergreifen sind, beinhalten keine Anforderungen an die direkte Messung der Konzentration der Spurenbestandteile des Inertgases. Der Grund dafür ist, dass die Entgasungsaktivität, die vor Betreten des Tanks durchgeführt werden muss, ausreicht, um diese toxischen Bestandteile auf ein Niveau unterhalb des Schwellengrenzwerts des zeitgewichteten Durchschnitts zu reduzieren.

#### 2.3.9.3 Nicht zutreffend

#### 2.3.9.4 Nicht zutreffend

#### 2.3.9.5 Nicht zutreffend

### 2.3.10 Sauerstoffmangel

Der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre in geschlossenen Räumen kann aus verschiedenen Gründen niedrig sein. Der offensichtlichste Grund ist der, dass der Sauerstoff durch das Inertgas verdrängt wird, wenn ein Raum sich in einem Inertzustand befindet. Sauerstoff kann auch durch chemische Reaktionen, wie z. B. Rosten oder das Härten von Farb- und Deckschichten, aus der Atmosphäre entfernt werden.

Wenn sich die verfügbare Sauerstoffmenge verringert und die normalen 21 Vol.-% unterschreitet, wird der Atem schneller und tiefer. Symptome, die anzeigen, dass ein Sauerstoffmangel in der Atmosphäre vorherrscht, kann eine unzureichende Gefahrenwahrnehmung geben. Die meisten Menschen wären nicht in der Lage, die Gefahr zu erkennen, bevor sie zu schwach wären, um ohne fremde Hilfe hinauszugelangen. Das ist vor allem dann der Fall, wenn man zur Flucht klettern muss.

Die Menschen sind zwar unterschiedlich empfindlich, aber sie alle werden geschwächt, wenn der Sauerstoffgehalt auf 16 Volumen% fällt.

Ist der Mensch einer Atmosphäre mit weniger als 10 Vol.-% Sauerstoffgehalt ausgesetzt, führt das unweigerlich zur Bewusstlosigkeit. Die Schnelligkeit des Ohnmachtsanfalls steigt mit Verringerung des Sauerstoffgehalts und endet tödlich, wenn das Opfer nicht an die frische Luft gebracht und wiederbelebt wird.

Eine Atmosphäre mit weniger als 5 Vol.-% Sauerstoff führt zur sofortigen Bewusstlosigkeit; hier gibt es nur ein Warnsignal, das hörbare Einatmen. Verzögert sich der Wiederbelebungsversuch um mehrere Minuten, kann das Hirn irreversiblen Schaden nehmen, selbst wenn das Leben gerettet wird.

### 2.3.11 Fettsäuremethylester (FAME)

Fettsäuremethylester wird als Biokomponente zur Beimischung für Mitteldestillate von Biobrennstoffen verwendet. Die Moleküle werden hauptsächlich aus pflanzlichen Ölen durch Umesterung gewonnen (Prozess, beim dem der Alkoholrest einer Esterverbindung durch einen anderen Alkoholrest ersetzt wird). Beim Verschiffen ist darauf zu achten, dass Kontaminierungen mit gesundheitsschädlichen Stoffen, die die Sicherheit des Endprodukts beeinträchtigen und die Fettverarbeitung selbst bewirken könnten, vermieden werden. Methylester im Bereich von C8 – C18 sind praktisch ungiftig.

Die Beständigkeit von Ladetankbeschichtungen und Kunststoff- oder Gummiteilen der Tank- und Produktleitungsausrüstung gegenüber Methylester ist zu prüfen.

### 2.3.12 MTBE/ETBE

Methyl-Tertiär-Butyl-Ether (MTBE) und Ethyl-Tertiär-Butyl-Ether (ETBE) sind hoch entzündliche Flüssigkeiten mit einem starken unangenehmen Geruch. Sie werden durch die Mischung von Chemikalien wie Isobuten und Methanol hergestellt und wurden als sauerstoffgesättigter Benzinzusatzstoff bei der Benzinherstellung verwendet. MTBE/ETBE verdampft schnell und kann sich in kleinen Mengen in Wasser auflösen. MTBE/ETBE kann an Partikeln im Wasser haften bleiben, was letztendlich dazu führt, dass es sich am Bodensediment absetzt.

Überlegungen sollten hinsichtlich der Umweltgefahren angestellt werden, die mit den Gemischen aus Wasser und MTBE/ETBE in der Ladung und den Schmutzwassertanks verbunden sind. Es wird empfohlen, MTBE/ETBE nur auf Tankschiffen zu befördern, die über ein getrenntes Ballastsystem verfügen.

Es wird empfohlen, dass Tankschiffe, die MTBE/ETBE befördern, mit schadstoffarmen Probenahmestellen ausgerüstet sind.

Ethyl-Tertiär-Butyl-Ether wird allgemein als sauerstoffgesättigter Benzinzusatzstoff verwendet. MTBE- und ETBE-Dämpfe sind schwerer als Luft und wandern damit naturgemäß zur Wasseroberfläche. Deshalb sollten die Dämpfe beim Transport idealerweise nicht ventiliert werden.

Die Ballastaufnahme sollte immer auf eigens dafür bestimmte Ballasttanks beschränkt sein. Das Reinigen von Ladetanks sowie die Entsorgung von Produktrückständen und Waschwasser müssen kontrolliert an den zugelassenen Entsorgungsstellen und nach dem anwendbaren Recht des jeweiligen Landes erfolgen.

### 2.3.13 Ethanol

Ethanol (Ethylalkohol, Kornalkohol) in denaturierter Form ist eine klare, farblose Flüssigkeit mit einem charakteristischen, akzeptablen Geruch; sie wird als Zusatzkomponente in Biotreibstoffen verwendet.

Ethanol wird denaturiert, damit es nicht als Getränk verwendet wird. Denaturiertes Ethanol kann kleine Mengen, jeweils 1 oder 2 %, verschiedener unangenehmer oder giftiger Substanzen enthalten.

Beachtung sollte den Gemischen aus Wasser und Ethanol in Lade- und Schmutzwassertanks und der damit verbundenen Entflammbarkeit gegeben werden. Ein separates Ballastladetanksystem sowie Gaspendelleitungen und effizientes Nachlenzsystem werden bevorzugt. Berücksichtigung sollte der großen Zündbereich (3,4 – 19 Vol.-% in Luft) der Produktdämpfe finden und die Ballastaufnahme sollte stets auf die eigens dafür vorgesehenen Ballasttanks beschränkt werden. Das Reinigen der Ladetanks sowie die Entsorgung von Produktrückständen und Waschwasser müssen kontrolliert an den zugelassenen Entsorgungsstellen und nach dem anwendbaren Recht des jeweiligen Landes erfolgen.

## 2.4 Gasmessung

### 2.4.1 Einleitung

In diesem Abschnitt werden die Grundsätze, Nutzungsmöglichkeiten und Einschränkungen der tragbaren Geräte zur Messung der Konzentrationen an Kohlenwasserstoffgas (in inerter und nicht inerter Atmosphäre) und anderen giftigen Gasen und Sauerstoff beschrieben. Außerdem werden bestimmte ortsfeste Anlagen beschrieben. Ausführliche Informationen zur Nutzung sämtlicher Messgeräte sind stets in den Anleitungen des Herstellers und dem Sicherheitsdatenblatt des Produkts gegeben.

Es ist wichtig, dass die eingesetzten Messgeräte

- für den notwendigen Test geeignet sind;
- für den notwendigen Test genau genug sind;
- einem zugelassenen Gerätetyp entsprechen;
- ordnungsgemäß gewartet werden;
- regelmäßig mit Standardproben geprüft werden.

## 2.4.2 Messung der Produktkonzentration

Es gibt diverse tragbare Geräte, mit denen Produktkonzentrationen und gefährdete Atmosphären, toxische Gase und Sauerstoff festgestellt werden können. Angesichts der Unterschiede in der Geräteempfindlichkeit und den Einschränkungen sei auf die Anleitungen in den Herstellerunterlagen und den Sicherheitsdatenblättern verwiesen, wenn ein Messgerät für einen bestimmten Zweck ausgewählt werden soll.

Die Messung von Kohlenwasserstoffdämpfen auf Tankschiffen und an Terminals lässt sich in zwei Verfahren unterteilen:

1. Messung von Kohlenwasserstoffgas in der Luft bei Konzentrationen unterhalb der unteren Explosionsgrenze (UEG)

Hierbei werden zündfähige (und potenziell explosionsfähige) Dämpfe und Konzentrationen von Kohlenwasserstoffdampf nachgewiesen, die für das Personal schädlich sein können. Die Anzeige der Konzentration erfolgt in Prozent der unteren Explosionsgrenze (UEG) und werden i.d.R. als % UEG aufgezeichnet. Bei den Messgeräten handelt es sich um Brenngas-Anzeigegeräte mit katalytischer Wärmetönung (CFCG), die üblicherweise als Brenngasmessgeräte oder Explosimeter bezeichnet werden. Ein CFCG-Anzeigegerät sollte nicht zum Messen von Kohlenwasserstoffgas in inerter Atmosphäre verwendet werden.

2. Messung des Anteils von Kohlenwasserstoffgas an der gesamten gemessenen Atmosphäre bezogen auf das Volumen

Diese Messung wird i.d.R. an Bord eines Tankschiffs durchgeführt, um den Anteil des Kohlenwasserstoffdampfes an einer sauerstoffarmen (inerten) Atmosphäre zu ermitteln. Die Geräte zur Messung der Kohlenwasserstoffdämpfe in einer inerten Gasatmosphäre wurden speziell zu diesem Zwecke entwickelt. Die Messwerte werden als Anteil des Kohlenwasserstoffdampfes bezogen auf das Volumen angegeben und in Vol.-% aufgezeichnet.

Zur Messung des Anteils an Kohlenwasserstoffdämpfen in Inertgas werden nichtkatalytische Gasanzeigegeräte mit Heizdrähten (im Allgemeinen als Tankscopes bezeichnet) und Refraktometer eingesetzt. Zu den neuesten Entwicklungen in der Gasdetektortechnik gehören elektronische Messgeräte mit Infrarotsensoren, die die gleiche Funktion wie die Tankscopes haben.

## 2.4.3 Brenngasmessgeräte (Explosimeter)

Die modernen Brenngasmessgeräte (Explosimeter) bestehen aus einem zündfähigen Pellistor als Messfühler, der unempfindlich gegenüber giftigen Stoffen ist. Die Pellistoren benötigen Sauerstoff (mindestens 11 Vol.-%), um effektiv zu funktionieren; aus diesem Grund sollten Brenngasmessgeräte nicht zum Messen von Kohlenwasserstoffgas in einer inerten Atmosphäre verwendet werden.

### 2.4.3.1 Funktionsweise

Abbildung 2.1 zeigt eine vereinfachte Darstellung des elektrischen Stromkreises mit Pellistor in einer Wheatstoneschen Brücke.

Anders als bei den früheren Explosimetern, gleicht der Pellistor die Spannung aus und bringt die Anzeige automatisch auf Null, wenn das Gerät an der frischen Luft eingeschaltet wird. Der Pellistor braucht in der Regel 30 Sekunden, um seine Betriebstemperatur zu erreichen. Zum Starten des Vorgangs sollte der Benutzer jedoch immer die Anleitungen des Herstellers beachten.

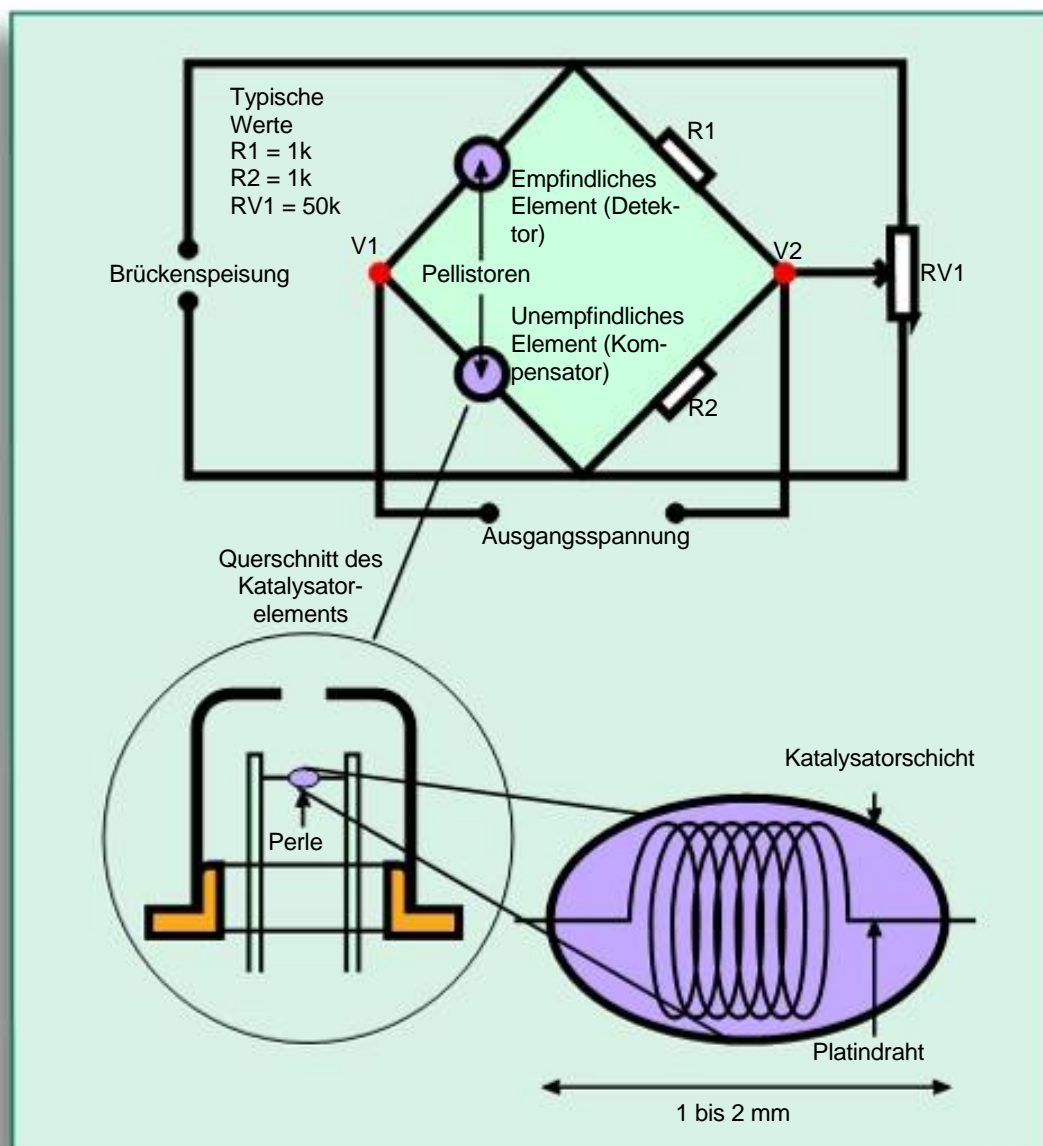
Eine Gasprobe kann auf verschiedene Weise entnommen werden:

- Diffusion.
- Schlauch und Saugbirne (einmal Drücken entspricht ungefähr 1 m Schlauchlänge).
- Motorpumpe (intern oder extern).

Zündfähige Dämpfe gelangen durch ein Sinterfilter (Flammendurchschlagsicherung) in die Verbrennungskammer des Pellistors. In der Kammer befinden sich zwei Elemente, der Detektor und der Kompensator. Diese beiden Elemente werden auf 400 bis 600 °C erhitzt.

Ist kein Gas vorhanden, werden die Widerstände der beiden Elemente ausgeglichen und die Brücke erzeugt ein stabiles Grundliniensignal. Sind brennbare Gase vorhanden, werden diese am Detektorelement katalytisch oxidiert, wodurch ihre Temperatur steigt. Diese Oxidation kann nur stattfinden, wenn genügend Sauerstoff vorhanden ist. Die Temperaturdifferenz im Vergleich zum Kompensatorelement wird in % UEG angegeben.

Der Messwert wird abgelesen, wenn die Anzeige stabil ist. Moderne Geräte zeigen an, wenn die Gasprobe den unteren Explosionsgrenzwert überschritten hat.



**Abbildung 2.1 - Vereinfachte schematische Darstellung eines Gasmonitors mit integriertem Pellistor**

Es ist darauf zu achten, dass keine Flüssigkeit in das Messgerät dringt. Durch die Verwendung eines geraden Wasserabscheiders und einer Schwimmersonde am Ende des Absaugschlauches sollte das verhindert werden. Die meisten Hersteller bieten diese Elemente als Zubehör an.

Beim Messen der Kohlenwasserstoffe sollten zum Entfernen der Feststoffteilchen oder Flüssigkeit aus der Gasprobe nur Baumwollfilter verwendet werden. Wasserabscheider können verwendet werden, um das Gerät an den Stellen zu schützen, an denen das entnommene Gas sehr nass sein kann. Anleitungen zur Verwendung der Filter und Abscheider sind im Bedienungshandbuch für das Gerät enthalten. (Siehe auch Abschnitt 2.4.13.3)

#### 2.4.3.2 Warnhinweise

##### Gifte und Inhibitoren

Einige Verbindungen können die Empfindlichkeit des Pellistors schwächen.

- Gifte sind Verbindungen, die die Funktionstüchtigkeit des Pellistors dauerhaft schädigen können; dazu gehören Silicondämpfe und organische Bleiverbindungen.
- Inhibitoren sind Verbindungen, die ähnlich wie Gifte wirken, außer dass die Reaktion reversibel, also umkehrbar, ist. Inhibitoren sind u.a. Schwefelwasserstoff, Freon und chlorinierte Kohlenwasserstoffe. Besteht der Verdacht auf Vorhandensein von Schwefelwasserstoff, sollte dies geprüft werden, bevor mit den Messungen von Kohlenwasserstoffdämpfen begonnen wird. (Siehe Abschnitt 2.3.6.)

##### Druck

Bei Messgeräten mit Pellistor sollten die Sensoren nicht Druck ausgesetzt werden, da dies zur Beschädigung des Pellistors führt.

Ein derartiger Druckaufbau kann entstehen, wenn der Gastest unter folgenden Bedingungen durchgeführt wird:

- Inertgas unter hohem Druck oder bei hoher Geschwindigkeit, wie z. B. bei einem Spülrohr oder einem Hochgeschwindigkeits-Entlüftungsventil anliegt.
- Kohlenwasserstoffgasgemische mit hoher Geschwindigkeit in den Gasleitungen oder von einem Hochgeschwindigkeits-Entlüftungsventil.

Die vorstehenden Informationen sind auch für den Einsatz von Multigasgeräten wichtig. Wenn z. B. ein Infrarotsensor für die Ablesung eines Gasmesswerts in % Vol verwendet wird, kann der Sensor des Pellistors in dem Gerät beschädigt werden, wenn der eingetretene Gasstrom in dem Gerät druckbeaufschlagt ist oder eine hohe Geschwindigkeit hat.

##### Kondensation

Die Leistung der Pellistoren kann zeitweilig durch Kondensation beeinträchtigt sein. Das kann passieren, wenn das Gerät in feuchter Umgebung eingesetzt wird, nachdem es vorher in einem klimatisierten Raum war. Vor dem Einsatz sollte die Geräte genügend Zeit haben, sich auf die Betriebstemperatur einstellen zu können.

##### Brennbarer Nebel

Die Geräte mit Pellistor zeigen brennbaren Nebel (z. B. Schmieröle) oder Staub nicht an.

### 2.4.3.3 Kalibrierung der Messgeräte und Prüfverfahren

Das Messgerät wird im Werk mit Hilfe eines spezifischen Kohlenwasserstoffgas/Luftgemischs kalibriert. Das Kohlenwasserstoffgas, das zum Kalibrieren und zu Prüfzwecken verwendet wird, sollte auf einem Etikett auf dem Gerät vermerkt werden.

Anleitungen zum Kalibrieren und zur Funktionsprüfung und Inspektion der Gasmessgeräte sind in Abschnitt 8.2.6 bzw. 8.2.7 enthalten.

### 2.4.3.4 Messgenauigkeit

Die Reaktion des Messgeräts hängt von der Zusammensetzung des geprüften Kohlenwasserstoffgases, die praktisch nicht bekannt ist, ab. Durch Verwendung von Propan oder Butan als Kalibriergas für Messgeräte, die auf Tankschiffen verwendet werden, die stabilisiertes Rohöl oder Mineralölprodukte befördern, können die angezeigten Werte leicht fehlerhaft, d.h. etwas zu hoch sein. Das garantiert, dass alle Messwerte darauf hindeuten, dass man "auf der sicheren Seite" ist. (Siehe auch Abschnitt 8.2.6.)

Faktoren, die die Messungen beeinträchtigen können, sind starke Änderungen der Umgebungstemperatur und übermäßiger Druck der getesteten Tankatmosphäre, was zu hohen Durchflussgeschwindigkeiten führt, die sich wiederum negativ auf die Temperatur des Pellistors auswirken.

Die Verwendung von Verdünnungsröhrchen, mit denen die katalytischen Messgeräte mit Heizelementen Konzentrationen in zu fetten Kohlenwasserstoffgas/Luftgemischen messen können, wird nicht empfohlen.

### 2.4.3.5 Funktionsmerkmale

Ältere Geräte sind mit Flammendurchschlagsicherungen am Ein- und Ausgang der Heizelementkammer des Detektors ausgestattet. Die Sicherungen sind wichtig, um die Möglichkeit einer Flammenausbreitung von der Brennkammer zu verhindern; es sollte stets geprüft werden, dass diese sich an der richtigen Stelle befinden und ordnungsgemäß angebracht sind. Moderne Messgeräte mit Pellistor bestehen aus Sinterfiltern, die normalerweise in den Pellistorkörper eingebaut werden.

Einige Behörden verlangen als Bedingung für ihre Genehmigung, dass die Messgeräte mit Aluminiumgehäuse mit PVC-Belägen versehen werden, um das Risiko einer zündgefährlichen Funkenbildung zu vermeiden, wenn das Gehäuse auf rostigen Stahl schlägt.

## 2.4.4 Nichtkatalytische Gasanzeigergeräte mit Heizdrähten (Tankscopes)

### 2.4.4.1 Funktionsweise

Das Sensorelement dieses Geräts ist normalerweise ein nichtkatalytischer Heizdraht. Die Zusammensetzung des Umgebungsgases bestimmt die Wärmeverlustrate des Heizdrahts und damit dessen Temperatur und Widerstand.

Der Sensorheizdraht bildet einen Zweig der Wheatstoneschen Brücke. Durch Nullabgleich zu Beginn wird ein Brückengleichgewicht geschaffen und die richtige Spannung am Heizdraht eingestellt, was wiederum die korrekte Betriebstemperatur gewährleistet. Während des Nullabgleichs wird der Heizdraht des Sensors mit Luft oder kohlenwasserstofffreiem Inertgas gespült. Wie beim Explosimeter gibt es auch hier einen zweiten identischen Heizdraht in dem anderen Zweig der Brücke, der ständig in Kontakt mit Luft bleibt und als Kompensator fungiert.



Das Vorhandensein von Kohlenwasserstoff bewirkt eine Änderung des Widerstands des Heizelements des Sensors, was deutlich wird durch den Ausschlag am Brückenmessgerät. Die Wärmeverlustrate des Heizelements bildet eine nichtlineare Funktion der Kohlenwasserstoffkonzentration, die auf der Skala des Messgeräts sichtbar wird. Das Messgerät zeigt den Kohlenwasserstoffanteil direkt in % Vol an.

Beim Einsatz des Messgeräts sollten stets die ausführlichen Anleitungen des Herstellers beachtet werden. Nachdem das Gerät zu Beginn auf Null gestellt wurde, indem dem Heizelement des Sensors Frischluft zugeführt wurde, wird eine Probe mittels einer Gummisaugbirne in das Gerät gesaugt. Die Birne sollte so lange betätigt werden, bis der Zeiger des Messgeräts auf der Skala zum Stillstand kommt (normalerweise nach 15-20 mal Drücken); dann sollte der Saugvorgang gestoppt werden und die Endablesung erfolgen. Es ist wichtig, dass die Ablesung ohne Durchfluss am Messgerät erfolgt und das Gas dabei einen normalen atmosphärischen Druck aufweist.

Das nichtkatalytische Heizelement wird nicht durch Gaskonzentrationen, die über den Messbereich hinausgehen, beeinträchtigt. Der Messwert verlässt den Anzeigebereich und verharrt in dieser Position, bis das Heizelement mit einem Reichgasgemisch in Berührung kommt.

#### 2.4.4.2 Messgeräteprüfverfahren

Zur Prüfung nichtkatalytischer Messgeräte mit Heizdraht müssen Gasgemische, deren Gesamtkohlenwasserstoffgehalt bekannt ist, bereitgestellt werden.

Als Trägergas kann Luft, Stickstoff oder Kohlendioxid oder eine Mischung aus diesen verwendet werden. Da dieser Messgerätetyp für genaue Messungen von niedrigen Konzentrationen (1 % - 3 % Vol) oder hohen Konzentrationen (über 10 % Vol) zum Einsatz kommen kann, es ist wünschenswert, zwei Prüfgemische von z. B. 2 % und 15 % Vol oder ein Gemisch zwischen diesen Werten, sagen wir 8 % Vol zu haben. Prüfgasgemische können in kleinen Aerosolpackungen oder kleinen Druckgasflaschen gewonnen oder in einem speziellen Testkit hergestellt werden.

#### 2.4.4.3 Messgenauigkeit

Ein genaues Messen dieser Geräte kann nur erreicht werden, wenn Gaskonzentrationen in Gemischen gemessen werden, für das Gerät kalibriert wurde und die bei Gerätetemperatur gasförmig bleiben.

Relativ geringe Abweichungen vom normalen Atmosphärendruck in dem Gerät erzeugen erhebliche Differenzen in der angezeigten Gaskonzentration. Wenn die Probe aus einem Raum mit erhöhtem Druck genommen wird, kann es erforderlich sein, die Probeleitung vom Gerät zu entfernen, damit der Druck der Probe mit dem Atmosphärendruck kompensiert wird.

#### 2.4.4.4 Messgeräte mit Infrarotsensoren

Wird zur Messung des Kohlenwasserstoffanteils an der inerten Gasatmosphäre bezogen auf das Volumen ein Messgerät mit Infrarotsensor verwendet, ist darauf zu achten, dass der Sensor innerhalb des Gasspektrums, das wahrscheinlich in der zu messenden Atmosphäre vorkommt, genaue Messwerte liefert. Vorsichtshalber empfiehlt sich eine Vergleichsmessung mit einem Tankscope, um die Akzeptanz der Messwerte, die das zu prüfende Messgerät anzeigt, zu bestätigen.

## 2.4.5 Interferometer (Refraktometer)

### 2.4.5.1 Funktionsweise

Ein Interferometer ist ein optisches Gerät, das sich die unterschiedlichen Brechungsindizes von Gasproben und Luft zunutze macht.

Bei diesem Gerätetyp wird ein Lichtbündel in zwei Bahnen getrennt, die dann am Okular wieder zusammengeführt werden. Diese vereinigten Bündel bilden ein Interferenzmuster, das dem Betrachter wie eine Anzahl von dunklen Linien im Okular vorkommt.

Ein Strahlengang verläuft über mit Luft gefüllte Kammern. Der andere Strahlengang verläuft über die Kammern, durch die das Messgas gepumpt wird. Zunächst werden die letzten Kammern mit Luft gefüllt und das Gerät wird so eingestellt, dass eine der dunklen Linien mit der Nulllinie auf der Geräteskala identisch ist. Wird dann ein Gasgemisch in die Testkammern gepumpt, werden die dunklen Linien über der Skala proportional zur Änderung des Brechungsindex verschoben.

Die Verschiebung wird durch Ermittlung der neuen Position der Linie auf der Skala, die anfangs zur Nulleinstellung des Geräts verwendet wurde, gemessen. Die Skala kann in Einheiten der Konzentration kalibriert werden; sie kann aber auch willkürlich kalibriert werden, wobei die Messwerte in die gewünschten Einheiten gemäß Tabelle oder Grafik umgerechnet werden.

Das Messgerät zeigt eine lineare Reaktion; die Prüfung an einem Punkt mit einem Standardgemisch mit einer bekannten Konzentration genügt für die Prüfzwecke.

Normalerweise wird das Gerät für ein bestimmtes Kohlenwasserstoffgasgemisch kalibriert. So lange der Einsatz des Geräts auf das Kalibrierungsgemisch beschränkt wird, sind die Messungen der Gaskonzentrationen genau.

Die Messung der Kohlenwasserstoffgaskonzentration in einer inerten Atmosphäre wird durch das Kohlenstoffdioxid, das vorhanden ist, wenn Rauchgas zum Inertisieren verwendet wird, beeinträchtigt. In diesem Fall wird die Verwendung von Natronkalk als Kohlendioxid absorbierendes Mittel empfohlen, vorausgesetzt, dass die Anzeige entsprechend korrigiert wurde.

Das Refraktometer wird durch Gaskonzentrationen, die über den Skalenbereich hinausgehen, nicht beeinträchtigt. Der Anzeigewert verlässt die Skala und verharrt so lange in dieser Position, bis die Gaskammern mit dem Gasgemisch gefüllt sind.

### 2.4.5.2 Messgeräteprüfverfahren

Zur Prüfung des Geräts ist ein Gemisch aus einem bekannten Kohlenwasserstoff, z. B. Propan in Stickstoff mit einer bekannten Konzentration, zu verwenden. Falls das Kohlenwasserstoffprüfgas vom Originalkalibriergas abweicht, wird der angezeigte Messwert mit dem entsprechenden Korrekturfaktor multipliziert, bevor die Genauigkeit und Stabilität des Gerätes bewertet wird.

## 2.4.6 Infrarotmessgeräte

### 2.4.6.1 Funktionsweise

Der Infrarot- bzw. IR-Sensor ist ein Messwertwandler, der zur Messung der Kohlenwasserstoffkonzentrationen in der Atmosphäre durch Absorption der Infrarotstrahlung dient.

Das zu prüfende Gas gelangt durch Diffusion oder mit Hilfe einer Pumpe in die Messkammer. Von der Lichtquelle gelangt Infrarotstrahlung durch ein Fenster in der Kammer. Diese wird durch einen sphärischen Spiegel reflektiert und gebündelt und dann durch ein anderes Fenster geführt, wo sie auf den Strahlteiler trifft. Der Anteil der Strahlung, die durch den Strahlenteiler läuft, läuft durch ein Breitbandfilter (Messfilter) in die Gehäuseummantelung des Messdetektors und wird in ein elektrisches Signal umgewandelt.

Der Anteil der Strahlung, der durch den Strahlenteiler reflektiert wird, läuft durch das Referenzfilter, um zum Referenzdetektor zu gelangen.

Wenn das Gasgemisch in der Kammer Kohlenwasserstoff enthält, wird ein Teil der Strahlung im Wellenlängenbereich des Messfilters absorbiert und ein abgeschwächtes elektrisches Signal übertragen. Das Signal des Referenzdetektors bleibt dabei unverändert. Die Gaskonzentration wird durch Vergleich der relativen Werte des Referenzdetektors und Messdetektors ermittelt.

Die unterschiedliche Lichtleistung der Infrarotlichtquelle, Schmutz auf dem Spiegel und den Fenstern sowie Aerosolstaub in der Luft haben auf beide Detektoren die gleichen Auswirkungen und werden damit kompensiert.

### 2.4.6.2 Messgeräteprüfverfahren

Dieses Gerät wird mit Hilfe eines Prüfgases, dessen Kohlenwasserstoffgemisch bekannt ist, geprüft. Für den Infrarotsensor muss die Gaskonzentration keine Luft und kein Inertgas enthalten, da ihre Zuverlässigkeit allein von den Kohlenwasserstoffmolekülen abhängt. Im Allgemeinen sind diese Geräte sehr stabil und erfordern einen geringen Wartungsaufwand. Die Kalibrierung sollte öfter entsprechend den Anweisungen des Herstellers und nach den Verfahren durchgeführt werden, die das Sicherheitsmanagementsystem an Bord vorsieht. (Siehe auch Abschnitt 2.4.4.4.)

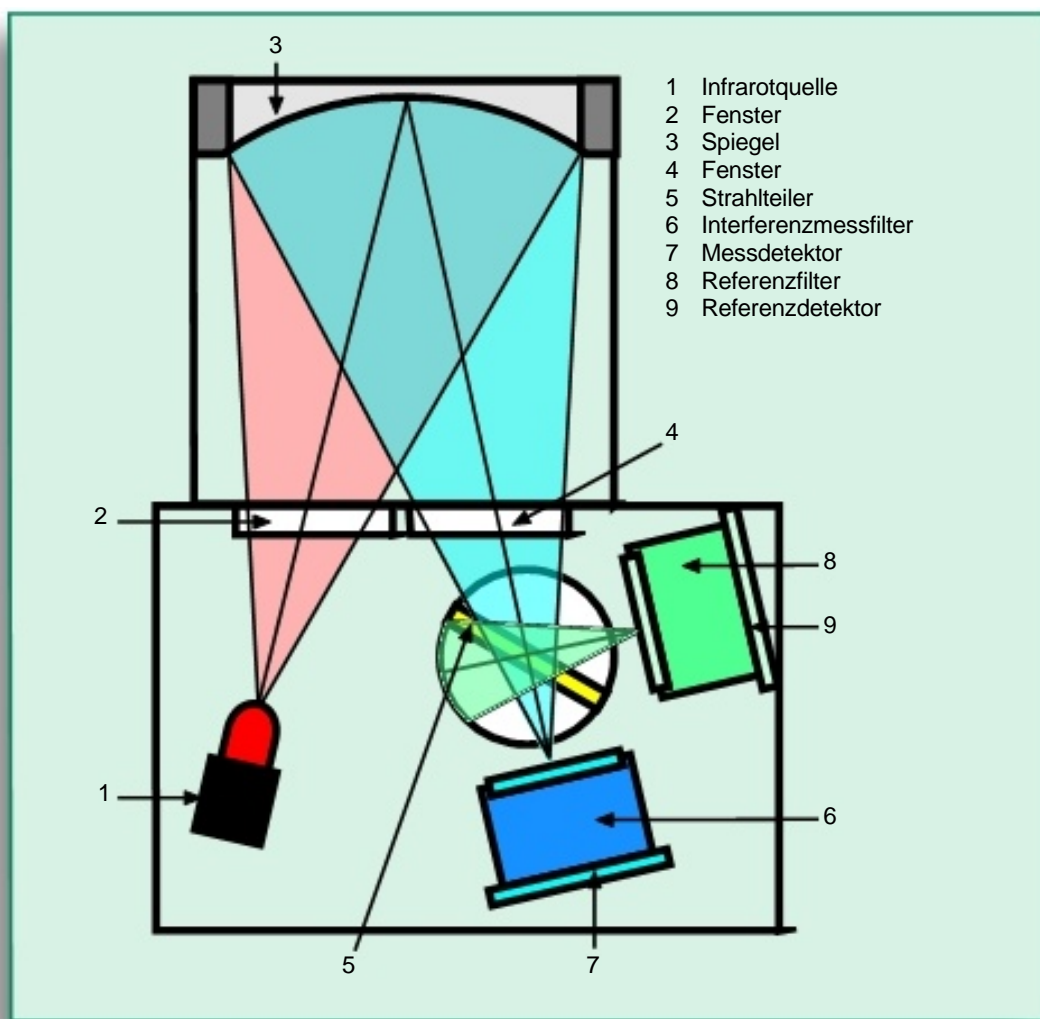


Abbildung 2.2 - Infrarotsensor

## 2.4.7 Messung von niedrigen Konzentrationen von giftigen Gasen

### 2.4.7.1 Chemikalien-Prüfröhrchen

Das wahrscheinlich einfachste und geeignetste Gerät zur Messung von sehr niedrigen Konzentrationen toxischer Gase auf Tankschiffen ist die Verwendung von Prüfröhrchen.

Messfehler können entstehen, wenn gleichzeitig mehrere Gase vorhanden sind, da ein Gas die Messung eines anderen Gases stören kann. Bevor mit der Messung dieser Atmosphären begonnen wird, ist es ratsam, die Bedienungsanleitungen des Geräteherstellers zu lesen.

Das Prüfröhrchen besteht aus einem versiegelten Glasröhrchen mit einer geschützten Füllung, die auf ein bestimmtes Gas reagiert und die Konzentration des geprüften Gases visuell anzeigt. Zur Messung werden die Plomben an beiden Enden des Glasröhrchens entfernt. Dann wird das Röhrchen in eine balgartige, manuell bediente Konstantpumpe gesteckt und das vorgegebene Volumen des Gasgemischs wird durch das Röhrchen geleitet; dabei wird die Durchflussgeschwindigkeit durch die Ausdehnungsrate der Bälge festgelegt. Über die Rohrlänge wird eine Farbänderung sichtbar; die Länge der Verfärbung, die ein Maß der Gaskonzentration ist, wird über den Vollanschlag der in dem Röhrchen integrierten Skala hinaus abgelesen.

Bei manchen Varianten dieser Geräte wird anstelle der Balgpumpe eine manuelle Injektionsspritze verwendet.

Wichtig ist, dass alle Komponenten, die für die Messung verwendet werden, vom gleichen Hersteller stammen. Nicht zulässig ist, das Röhrchen von einem Hersteller mit der Handpumpe eines anderen Herstellers zu verwenden. Wichtig ist auch, dass die Bedienungsanleitungen des Herstellers sorgfältig beachtet werden.

Da die Messungen von dem Durchsatz eines bestimmten Gasvolumens durch das Glasröhrchen abhängen, ist unbedingt darauf zu achten, dass die Verlängerungsschläuche den Vorschriften des Herstellers entsprechen.

Die Röhrchen sind für die Messung von Gaskonzentrationen in der Luft bestimmt und ausgelegt. Folglich sollten die Messungen, die in belüfteten Tanks zur Vorbereitung der Tankbegehung durchgeführt werden, zuverlässig sein.

Die Hersteller sind verpflichtet, sich bei jedem Rohrtyp an die Genauigkeitsstandards, die in den nationalen Standards festgelegt sind, zu halten. Tankschiffbetreibern wird empfohlen, sich an die Verwaltung des Flaggenstaats wegen der Richtlinien für zulässige Geräte zu wenden.

### 2.4.7.2 Elektrochemische Sensoren

Elektrochemische Sensoren basieren auf der Tatsache, dass Zellen so ausgelegt sein können, dass sie auf das gemessene Gas reagieren und elektrischen Strom erzeugen. Dieser Strom kann gemessen und darüber die Gasmenge bestimmt werden. Die Sensoren sind kostengünstig und klein genug, so dass mehrere in einem Gerät installiert werden können, was sie auch einsetzbar in Multigasdetektoren macht.

Es gibt eine Vielzahl von elektrochemischen Sensoren, die eine Vielzahl von Gasen abdecken, die in der Umgebung an Bord eines Schiffes vorkommen können, wie z. B. Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Schwefeldioxid.

Elektrochemische Sensoren können in eigenständigen Geräten eingesetzt werden, die bei einer vorgegebenen Dampfkonzentration ein Warnsignal geben; sie können auch in Multi-sensorgeräten eingesetzt werden, um ein Ablesen von Dampfkonzentrationen, i.d.R. in ppm (Teile pro Million), zu ermöglichen.

Aufgrund der Querempfindlichkeit können diese Sensoren fehlerhafte Werte anzeigen. Das passiert beispielsweise bei Messung toxischer Gase mit vorhandenen Kohlenwasserstoffgasen, z. B. H<sub>2</sub>S, wenn Stickstoffoxid und Schwefeloxid vorhanden sind.

#### 2.4.8 Stationäre Gaswarnsysteme

Stationäre Gaswarnsysteme werden auf einigen Tankschiffen verwendet, um die Entflammbarkeit der Atmosphäre in Räumen wie Wallgängen, Doppelböden von Pumpenräumen, Maschinenräume, Kesselräume, Ruderhaus und Unterkünfte zu überwachen.

Für stationäre Gaswarnsysteme wurden die folgenden drei allgemeinen Einrichtungen entwickelt:

- Sensorgeräte, die in den zu überwachenden Räumen verteilt sind. Die Signale werden nacheinander von jedem Sensor über die Steuerzentrale aufgenommen.
- Gasmesssystem, das in der Hauptschalttafel installiert ist.
- Infrarotsensoren, die sich an einem sicheren Standort in einem Raum befinden, der mit der für die Verarbeitung der Signale erforderlichen Elektronik ausgestattet ist.

Stationäre Gaswarnanlagen werden i.d.R. zum Aufspüren von Leckagen und nicht für Gasprüfungen vor dem Betreten der entsprechenden Räume installiert. Gasprüfungen zum Zwecke des Betretens sollten nur mit Geräten durchgeführt werden, die kalibriert und getestet wurden und mit entsprechenden Anzeigeskalen versehen sind. Einige stationäre Gaswarnanlagen erfüllen diese Kriterien. (Siehe Abschnitt 10.10.2.)

#### 2.4.9 Messung der Sauerstoffkonzentrationen

Tragbare Sauerstoffanalysegeräte werden normalerweise eingesetzt, um festzustellen, ob die Atmosphäre in einem geschlossenen Raum (z. B. Ladetank) durchgängig intertisiert ist oder sicher betreten werden kann. Stationäre Sauerstoffanalysegeräte werden zur Überwachung des Sauerstoffgehalts in Kesselsteigleitungen und Inertgashauptleitungen eingesetzt.

Die folgenden Typen gehören zu den gängigsten, in der Praxis verwendeten Sauerstoffanalysegeräten:

- Paramagnetische Sensoren.
- Elektrochemische Sensoren.

Beim Einsatz aller Analysegeräte, unabhängig vom Typ, sind unbedingt die Anleitungen des Herstellers zu beachten. Wenn diese so eingesetzt werden, können die Analysegeräte bis auf die unten genannten Einschränkungen als sicher angesehen werden.

## 2.4.10 Einsatz von Sauerstoffanalysegeräten

### 2.4.10.1 Paramagnetische Sensoren

Sauerstoff ist stark paramagnetisch (d.h. es wird durch die Pole eines Magneten angezogen, bleibt aber auf Dauer nicht magnetisch), während sich das bei den meisten anderen üblichen Gasen anders verhalten. Diese Eigenschaft bedeutet, dass der Sauerstoffgehalt bei einer großen Vielfalt von Gasgemischen messbar ist.

Ein allgemein verwendetes Sauerstoffanalysegerät des paramagnetischen Typs ist mit einer Probenküvette versehen, in der sich ein leichter Körper in einem Magnetfeld in der Schwebe befindet. Wenn die Gasprobe durch die Küvette geleitet wird, erfährt der schwebende Körper ein Drehmoment, das proportional zur magnetischen Suszeptibilität des Gases ist. Der elektrische Strom, der durch die sich um den schwebenden Körper windende Spule fließt, erzeugt ein gleiches und ein gegensätzliches Drehmoment. Der Ausgleichstrom ist ein Maß der Magnetkraft und somit auch ein Maß der magnetischen Suszeptibilität der Probe, d.h. bezogen auf dessen Sauerstoffgehalt.

Vor dem Einsatz wird das Analysegerät mit Luft auf einen Referenzpunkt von 21 % Sauerstoff und mit Stickstoff oder Kohlendioxid auf einen Referenzpunkt von 0 % Sauerstoff geprüft.

Die Freisetzung von Stickstoff oder Kohlendioxid in einem geschlossenen, nicht belüfteten Raum kann zu einer Verringerung der Sauerstoffkonzentration auf ein Niveau führen, das eine direkte Gefahr für das Leben oder die Gesundheit darstellt. Die Kalibrierung sollte daher nur in gut belüfteten Räumen durchgeführt werden.

Die Anzeigewerte der Analysegeräte sind direkt proportional zum Druck in der Messküvette. Das Gerät wird auf spezifischen Atmosphärendruck kalibriert; kleine Fehler aufgrund der Schwankungen des atmosphärischen Drucks können, wenn erforderlich, korrigiert werden. Durch Überdruck werden dem Gerät kontinuierlich Proben zugeführt. Sie sollten nicht durch Unterdruck durch das Analysegerät geleitet werden, da dies zu einem unsicheren Messdruck führt.

Das Filter wird gereinigt oder ausgetauscht, wenn ein höherer Probendruck erforderlich ist, um einen angemessenen Gasdurchfluss durch das Analysegerät beizubehalten. Der gleiche Effekt wird erzeugt, wenn das Filter durch ungenügendes Trocknen des Gases nass wird. Es ist regelmäßig zu prüfen, ob das Filter gereinigt oder ausgetauscht werden muss.

### 2.4.10.2 Elektrochemische Sensoren

Analysegeräte dieses Typs dienen zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts eines Gasgemischs durch Messen des Ergebnisses einer elektrochemischen Zelle. Bei einem allgemein verwendeten Analysegerät diffundiert Sauerstoff durch eine Membran in die Zelle und bringt den Strom zwischen zwei Spezialelektroden, die durch eine Flüssigkeit oder eine Gelelektrode getrennt sind, zum Fließen.

Der Stromfluss ist bezogen auf die Sauerstoffkonzentration in der Probe; die Skala ist so ausgelegt, dass sie den Sauerstoff direkt anzeigt. Die Zelle mit den Elektroden kann in einem separaten Sensorkopf untergebracht werden, der über Kabel mit der Ableseeinheit verbunden ist.

Die Anzeigewerte des Analysegeräts sind direkt proportional zum Druck in der Messzelle; durch normale Schwankungen des atmosphärischen Drucks werden aber nur kleine Fehler verursacht.

Bestimmte Gase können sich negativ auf den Sensor auswirken und zu falschen Ablesewerten führen. Schwefeldioxid und Stickstoffoxide interferieren, wenn ihr Anteil in den Konzentrationen über 0,25 % Vol. beträgt. Mercaptan und Schwefelwasserstoff können den Sensor vergiften, wenn ihr Anteil mehr als 1 % Vol. ausmacht. Diese Vergiftung tritt nicht sofort auf, sondern über einen bestimmten Zeitraum; ein vergifteter Sensor driftet ab und kann nicht an der Luft kalibriert werden. In diesen Fällen wird auf die Anleitungen des Herstellers verwiesen.

#### 2.4.10.3 **Wartung, Kalibrierung und Prüfverfahren**

Da diese Sauerstoffanalysegeräte lebensnotwendig sind, es ist wichtig, dass sie mit einem gültigen Kalibrierungszertifikat versehen sind, und dass sie vor Benutzung strikt nach den Anleitungen des Herstellers geprüft werden.

Es ist sehr wichtig, dass jedes Mal, wenn ein Gerät benutzt werden soll, die Batterien (wenn vorhanden) und die Nulleinstellung (21 % Sauerstoff) geprüft werden. Während des Einsatzes empfiehlt es sich, öfter Prüfungen durchzuführen, um sicherzugehen, dass jederzeit genaue Messwerte angezeigt werden.

Der Prüfvorgang ist bei allen Analysegeräten leicht, die atmosphärische Luft zur Prüfung des Referenzpunktes (21 % Sauerstoff) und ein Inertgas (Stickstoff oder Kohlendioxid) zur Prüfung des Nullgehalts von Sauerstoff verwenden. (Siehe auch Abschnitt 8.2.6 und 8.2.7.)

#### 2.4.11 **Multigasgeräte**

Multigasgeräte finden inzwischen breite Anwendung und können im Allgemeinen vier verschiedene Sensoren aufnehmen. Eine typische Konfiguration würde Sensoren für folgenden Messungen umfassen:

- Kohlenwasserstoffdampf als Prozent der unteren Explosionsgrenze (% UEG) (Explosimeterfunktion mit Pellistor-Sensor).
- Kohlenwasserstoffdampf in einem Inertgas als Vol.-% (Tankscopefunktion mit Infrarotsensor).
- Sauerstoff (mit elektrochemischem Sensor).
- Schwefelwasserstoff (mit elektrochemischem Sensor).

Multigasgeräte sollten regelmäßig entsprechend den Anweisungen des Herstellers geprüft werden.

Multigasgeräte können zur Gasmessung verwendet und mit Dataloggingfunktion ausgestattet werden, aber nicht mit Alarmfunktion.

Bei dem Einsatz von Multigasgeräten zur Prüfung des Kohlenwasserstoffgehalts in der inerten Atmosphäre unter Druck ist Vorsicht geboten, da der Pellistor in dem Gerät beschädigt werden könnte, sobald er Druck ausgesetzt wird (siehe Abschnitt 2.4.3.2).

#### 2.4.12 **Persönliche Gasmonitore**

Multigasgeräte gibt es als Kompaktgeräte mit Alarmfunktion für den persönlichen Schutz während der Tankbegehung. Diese persönlichen Überwachungsgeräte eignen sich zur kontinuierlichen Messung des Gehalts der Atmosphäre durch Diffusion. Normalerweise können sie bis zu vier elektrochemische Sensoren aufnehmen und erzeugen ein akustisches und optisches Alarmsignal, wenn die Atmosphäre unsicher wird, wobei die Person, die das Gerät bei sich führt, einen entsprechenden Warnhinweis auf die unsicheren Zustände erhält.



Heute sind Gasüberwachungsgeräte als Einwegartikel verfügbar.. Sie sind i.d.R. als Ein-gasgerät und für niedrige Sauerstoffpegel sowie hohe Konzentrationen von Kohlenwasserstoff und anderen toxischen Dämpfen ausgelegt. Die Geräte geben akustische und visuelle Warnsignale bei bestimmten Pegeln der Dampfkonzentration, die dem Schwellenwert des zeitgewichteten Durchschnitts für den überwachten Dampf entsprechen oder darunter liegen sollten. Diese Monitorgeräte wiegen i.d.R. weniger als 100 g und haben eine Lebensdauer von 2 Jahren.

## 2.4.13 Gasprobenleitungen und Probenahmeverfahren

### 2.4.13.1 Gasprobenleitungen

Material und Zustand der Probenleitungen können sich nachteilig auf die Genauigkeit der Gasmessungen auswirken.

Metallrohre sind für die meisten Ladetank-Gasmessungen ungeeignet; stattdessen sollten flexible Leitungen verwendet werden.

Die Gase aus Mineralölen und vielen Erdölprodukten bestehen im Wesentlichen aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen; es gibt eine Reihe von geeigneten Materialien für flexible Probenleitungen. Das Problem der Materialauswahl ist schwieriger für Gase, die einen beträchtlichen Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Xylen, haben. Es wird empfohlen, in diesen Fällen den Lieferanten der Probeleitungen um die Bereitstellung von Prüfdaten zu bitten, die die Eignung des Produkts für den angedachten Zweck bestätigen.

Probeleitungen sollten beständig gegen heißes Waschwasser sein.

Probenleitungen, die Risse aufweisen oder blockiert sind oder mit Resten der Ladung kontaminiert sind, wirken sich sehr nachteilig auf die Anzeigewerte des Geräts aus. Die Benutzer sollten den Zustand der Rohre regelmäßig prüfen und ggf. defekte Leitungen auswechseln.

Um zu vermeiden, dass Flüssigkeit in die Gasprobenleitung gezogen und die Leitung kontaminiert wird, baut der Hersteller eine Schwimm - oder Probensperre ein, die ein Eindringen der Flüssigkeit verhindert. Die Benutzer können die Verwendung dieser Armaturen in Erwägung ziehen, sollten sich aber der eingeschränkten Nutzung zur Vermeidung statischer Gefahren bewusst sein.

### 2.4.13.2 Probenahmeverfahren

Jeder Tank hat 'tote Punkte', in denen die Änderungsrate der Gaskonzentration während des Belüftungs- oder Spülvorgangs unter dem Durchschnittswert des Großteils des Tanks liegt. Die Lage dieser toten Punkte hängt von der Position des Ein- und Auslasses, durch die Luft oder das Inertgas ein- oder austritt, sowie von der Anordnung der Bauelemente im Tank ab. In der Regel, jedoch nicht ausnahmslos, befinden sich die toten Punkte innerhalb Tankbodenkonstruktion. Die Probenleitung sollte lang genug sein, um eine Probeentnahme vom Boden zu ermöglichen.

Abweichungen in der Gaskonzentration zwischen dem Großteils des Tanks und toten Punkten variieren in Abhängigkeit von der angewendeten Verfahrensweise. Zum Beispiel sind die starken Wasserstrahlen, die durch stationäre Waschanlagen erzeugt werden, ausgezeichnete Mischgeräte, die dazu tendieren, große Unterschiede in der Gaskonzentration zwischen den einzelnen Positionen im Tank auszuschalten. Ähnlich sorgt die Zufuhr von Gebläseluft oder Inertgas als starke Strahlen, die vom Deck direkt nach unten zielen, für eine gute Mischung und minimiert die Schwankungen der Konzentration.

Aufgrund der Gefahren, die mit diesen toten Punkten verbunden sind, ist es wichtig, vor Betreten eines Ladetanks oder eines anderen geschlossenen Raums Kapitel 10 zu lesen.

### 2.4.13.3 Filter in Probenleitungen

Baumwollfilter werden eingesetzt, um Wasserdampf in einigen Kohlenwasserstoffgasmessgeräten, z. B. katalytische und nichtkatalytische Typen mit Heizdraht, zu entfernen; weitere Filter sind normalerweise nicht notwendig. Unter extrem nassen Bedingungen, z. B. bei Reinigen der Tanks, kann überschüssiges Wasser aus der Gasprobe durch die Verwendung von Materialien entfernt werden, die Wasser zurückhalten, sich aber auf die Kohlenwasserstoffe nicht negativ auswirken. Als Materialien eignen sich granulares, wasserfreies Calciumchlorid oder Sulfat. Wenn erforderlich, kann Natronasbest Schwefelwasserstoff wahlweise ohne Schädigung der Kohlenwasserstoffe zurückhalten. Es hält allerdings auch Kohlendioxid und Schwefeldioxid zurück und sollte nicht in Tanks verwendet werden, die mit gereinigtem Rauchgas inertisiert wurden.

Wasserabscheider werden oft in modernen Gasmessgeräten eingesetzt. Sie enthalten eine Polytetrafluoroethylen- (PTFE) Membran, die verhindert, dass Flüssigkeit und Feuchtigkeit in die Sensoren gelangen kann.

Die Verwendung von Wasserrückhaltefiltern spielt eine Rolle bei Sauerstoffmessgeräten, insbesondere, bei den paramagnetischen Typen, weil das Vorhandensein von Wasserdampf in der Probe die Messzelle schädigen kann. Es sollten nur vom Hersteller empfohlene Filter verwendet werden.

## 2.5 Produktgasentwicklung und Dispersion

### 2.5.1 Einleitung

Während vieler Ladungsumschlag- und damit verbundener Aktivitäten wird Gas in solchen Mengen aus den Ladetanköffnungen ausgeschieden, die zündfähige Gasgemische in der Atmosphäre außerhalb der Tanks hervorrufen. Hauptanliegen dieses Leitfadens ist es zu verhindern, dass solche zündfähigen Gasgemische in Berührung mit einer Zündquelle kommen. In vielen Fällen wird das durch Entfernen der Zündquelle oder durch die Absicherung mit Barrieren, wie z. B. geschlossene Türen und Öffnungen, zwischen dem Gas und der unvermeidlichen potenziellen Zündquelle erreicht.

Es ist jedoch nicht möglich, alle potenziellen menschlichen Fehler oder jede Kombination von Umständen abzusichern. Zusätzliche Schutzvorrichtungen sind möglich, wenn die Aktivitäten so organisiert werden können, dass das aus den Öffnungen entweichende Gas ausreichend verteilt wird, so dass verhindert wird, dass zündfähige Gasgemische in die Bereiche gelangen, in denen sich potenzielle Zündquellen befinden.

Wenn die Gase eine höhere Dichte als Luft haben, ist das von großer Bedeutung dafür, wie sie sich innerhalb und außerhalb der Tanks verhalten (siehe Abschnitt 1.3).

Das Gas, das entlüftet wird, entwickelt sich innerhalb der Tanks, wobei die Art, wie es sich entwickelt, Einfluss auf die Konzentration beim Ausströmen des Gases und die Zeitdauer, in der hohe Konzentrationen ausströmen, hat. Zu den Situationen, die zur Gasentwicklung führen, gehören das Beladen, das Verweilen der Ladung in vollen oder teilweise gefüllten Tanks (einschließlich Schmutzwassertanks) und das Verdampfen der Tankrückstände nach dem Entladen.

Die ursprüngliche Tankatmosphäre, ob aus Luft oder Inertgas, hat keinen Einfluss auf die Gasentwicklung oder Entgasung

## 2.5.2 Gasentwicklung und Entgasung

### 2.5.2.1 Entwicklung während des Beladens

Wenn eine Ladung mit hohem Dampfdruck in einen leeren, gasfreien Tank gefüllt wird, gibt es eine schnelle Gasentwicklung. Das Gas bildet eine Schicht am Boden des Tanks, die mit der Produktoberfläche beim Befüllen des Tanks steigt. Wurde es einmal gebildet, nimmt die Schichttiefe über den Zeitraum, der normalerweise zum Füllen des Tanks benötigt wird, nur langsam zu, wenn auch letzten Endes ein Gleichgewichtsgasgemisch in dem füllungsfreien Raum des Tanks gebildet wird.

Menge und Konzentration des Gases, das diese Schicht zu Beginn des Ladevorgangs bildet, hängen von vielen Faktoren ab, wie z. B.:

- Echter Dampfdruck der Ladung;
- Spritzmenge beim Einfüllen des Produkts in den Tank;
- Tankladezeit;
- Vorhandensein eines partiellen Unterdrucks in der Ladeleitung.

Die Produktgaskonzentration in der Schicht variiert mit dem Abstand über der Flüssigkeitsoberfläche. Ganz nah zur Oberfläche hat sie einen Wert, der dem echten Dampfdruck der angrenzenden Flüssigkeit nahe kommt. Ist der echte Dampfdruck beispielsweise 0,75 bar, beträgt die Produktgaskonzentration direkt über der Oberfläche ca. 75 Vol.-%. Weit über der Oberfläche ist die Produktgaskonzentration sehr gering; es wird davon ausgegangen, dass der Tank ursprünglich gasfrei war. Um die Auswirkung der Gasschichttiefe weiter prüfen zu können, ist es erforderlich, diese Tiefe in gewisser Weise zu definieren.

Für die Prüfung der Verbreitung der Gase außerhalb der Ladetanks sind nur die hohen Gaskonzentrationen in dem ausgelassenen Gas von Bedeutung. Zu diesem Zweck wird daher die Tiefe der Gasschicht als Abstand zwischen Flüssigkeitsoberfläche und dem darüber liegenden Level, wo die Gaskonzentration 50 Vol.-% beträgt, genommen. Es sei daran erinnert, dass Produktgas in Höhen über der Flüssigkeitsoberfläche, die das Vielfache der hier definierten Schichttiefe ausmachen, aufspürbar ist.

Die meisten Ladungen mit hohem Dampfdruck führen zur Bildung einer Gasschicht, die unter diesen Bedingungen weniger als 1 m tief ist. Die genaue Tiefe hängt von den Faktoren ab, die zuvor genannt wurden, und die meisten Hinweise, die in diesem Leitfaden in Bezug auf das abgeführte Gas gegeben werden, gelten für solche Ladungen. Es ist jedoch möglich, dass die Gasschichten tiefer als 1 m sind, wenn der echte Dampfdruck der Ladung hoch genug ist. Ladungen, die diese tieferen Gasschichten hervorrufen, erfordern besondere Vorsichtsmaßnahmen (siehe Abschnitt 11.1.8).

### 2.5.2.2 Gasaustritt während des Ladevorgangs

Wurde die dichte Produktgasschicht einmal über der Oberfläche der Flüssigkeit gebildet, nimmt sie gemäß Abschnitt 2.5.2.1 nur sehr langsam an Tiefe zu. Mit steigender Flüssigkeit im Tank steigt auch die Schicht des Produktgases. Oberhalb dieser Schicht bleibt die Atmosphäre, die anfangs im Tank vorherrschte, fast unverändert; es ist das Gas, das während der ersten Ladestufen in das Lüftungssystem eindringt. Daher ist das Gas, das in einem anfangs gasfreien Tank zunächst abgelassen wird, meist Luft (oder Inertgas) mit einer Produktgaskonzentration unterhalb der unteren Explosionsgrenze. Mit fortschreitendem Ladevorgang nimmt der Produktanteil in dem abgelassenen Gas zu.

Konzentrationen im Bereich von 30 - 50 Vol.-% des Produktgases in dem ausgelassenen Gas sind nicht selten zum Ende des Ladevorgangs, obwohl die sehr hohe Konzentration direkt über der Flüssigkeitsoberfläche in dem letzten füllungsfreien Raum nach Abschluss des Ladevorgangs verbleibt.

Folglich dauert die Verdampfung an, bis sich ein Gleichgewicht der Kohlenwasserstoffkonzentration in dem füllungsfreien Raum einstellt. Dieses Gas wird nur durch Atmen des Tanks und damit nur stoßweise entgast. Wenn das Produkt gelöscht wird, bewegt sich ein sehr dichtes Gasgemisch zum Tankboden mit der fallenden Flüssigkeitsoberfläche und kann sich in das Gas einbringen, das bei der nächsten Tankoperation entlüftet wird.

Ist der Tank anfangs nicht gasfrei, hängt die Produktgaskonzentration in dem austretenden Gas während des Ladevorgangs von dem vorherigen Zustand des Tanks ab. Bevor ein anderes Produkt geladen wird, muss zur Vermeidung gefährlicher Reaktionen die Verträglichkeit mit den vorhergehenden Produkten geprüft werden.

Im Folgenden werden Beispiele für typische Gaskonzentrationen gegeben:

- Kurz nach dem Löschen einer Vergaserkraftstoff- oder Flugbenzinladung befindet sich eine Schicht am Tankboden, in der Produktgaskonzentrationen von 30- 40 Vol.-% gemessen wurden. Wenn in dieser Phase beladen wird, dringt das Gas sofort in das Entlüftungssystem ein, bevor die nächste Ladung eine angereicherte Schicht bilden kann.
- In Vergaserkraftstoff- und Flugbenzintanks, die nach dem Löschvorgang verschlossen und nicht entgast worden sind, wurden Kohlenwasserstoffgaskonzentrationen von 40 Vol.-% im Tank gemessen. Diese Konzentration wird über die nächste Ladung in das Entlüftungssystem ausgestoßen, bis die angereicherte Schicht über der Flüssigkeitsoberfläche die Tankdecke erreicht.

Es ist zu beachten, dass bei allen Ladevorgängen bis zur Beendigung des Ladevorgangs sehr hohe Konzentrationen in das Entlüftungssystem eindringen, unabhängig davon, ob der Tank zunächst gasfrei war oder nicht.

### 2.5.2.3 Beladen der Ladetanks mit Ballast

Die Atmosphäre in Ladetanks vor dem Beladen mit Ballast wird ähnlich wie vor dem Laden des Beförderungsguts bei ähnlichem Tankzustand sein. Die Gaskonzentration, die erwartungsgemäß in das Entlüftungssystem während des Beladens mit Ballast eindringt, wird daher vergleichbar mit der in den vorstehenden Beispielen sein.

### 2.5.2.4 Inertgasspülung

Erfolgt die Inertgasspülung nach der Verdrängungsmethode (siehe Abschnitt 7.1.4), wird die dichte angereicherte Kohlenwasserstoffschicht am Tankboden in den ersten Phasen abgeführt, und dann folgt der Rest der Tankatmosphäre, da dieser durch das Inertgas nach unten gedrückt wird. Bei gleichmäßig hoher Konzentration im gesamten Tank, z. B. nach der Produktwäsche, bleibt die Produktkonzentration des entlüfteten Gases über den gesamten Spülprozess hindurch hoch, bis das Inertgas den Tankboden erreicht.

Erfolgt die Inertgasspülung nach der Verdünnungsmethode (siehe Abschnitt 7.1.4), ist die Gaskonzentration am Auslass zu Beginn des Vorgangs am höchsten und fällt dann kontinuierlich mit fortschreitendem Prozess ab.

### 2.5.2.5 Entgasung

Beim Entgasen wird Luft in den Tank befördert, wo sie sich mit der vorhandenen Tankatmosphäre vermischt und wo sie auch dazu tendiert, sich mit anderen vorhandenen Schichten zu vermischen. Das entstandene Gemisch wird in die Außenatmosphäre abgeführt. Da es bei diesem Prozess um eine kontinuierliche Verdünnung mit Luft geht, wird die höchste Produktkonzentration zu Beginn der Entgasung abgeführt und dann abgebaut. Bei einem nicht inertisierten Tank z. B. können durch Entgasung eines verschalkten Vergaserkraftstofftanks Anfangskonzentrationen von bis zu 40 % entstehen, jedoch ist die Konzentration in dem abgeführten Gas meistens viel niedriger, selbst zu Beginn der Vorgänge.

Auf einem inertisierten Tankschiff wird die Anfangskonzentration nach dem Spülvorgang, bei dem Produktdampf entfernt wird, bevor mit der Entgasung begonnen wird, 2 Vol.-% oder weniger betragen.

In speziellen Fällen wird die Entgasung gesetzlich geregelt und erfordert die Genehmigung der zuständigen Behörden.

### 2.5.3 Gasausbreitung

Ob das Produktgas sich an der Austrittsöffnung mit Luft oder Inertgas vermischt, hat keine Auswirkung auf die Ausbreitung des Gases, nachdem es die Austrittsöffnung verlassen hat.

Sobald das Produktgas während der Lade-, Ballastfüll-, Entgasungs- oder Spülvorgänge von der oder den Entlüftungsöffnungen des Tankschiffs freigegeben wird, beginnt es sofort sich mit der Atmosphäre zu vermischen.

Die Produktkonzentration wird zunehmend abgebaut, bis sie in einem bestimmten Abstand zur Entlüftungsöffnung die untere Explosionsgrenze unterschreitet. An jedem Punkt unterhalb der unteren Explosionsgrenze stellt sie keine Gefahr mehr durch Entflammbarkeit dar, das sie nicht mehr zündfähig ist. Es gibt jedoch in der Nähe einer jeden Entlüftungsöffnung einen zündfähigen Bereich, in dem die Gaskonzentration die untere Explosionsgrenze überschreitet.

Eine potentielle Brand- und Explosionsgefahr besteht, wenn dieser Zündbereich Stellen erreicht, an denen sich Zündquellen befinden können, wie z. B.:

- Unterkünfte, in die das Gas durch Türen, Luken oder Lüftungszugänge eindringen kann.
- Ladedeck, das einen Arbeits- und Durchgangsbereich darstellt, wenn auch allgemein davon ausgegangen wird, dass dieser Bereich frei von Zündquellen ist.
- Angrenzende Anlegestelle, die einen Arbeits- und Durchgangsbereich darstellt, wenn auch allgemein davon ausgegangen wird, dass dieser Bereich frei von Zündquellen ist.
- Angrenzende Schiffe

### 2.5.4 Dispersionshemmende Variable

#### 2.5.4.1 Dispersionsprozess

Ein Gemisch aus Produktgas und Luft (oder Inertgas), das eine Austrittsöffnung vertikal verlässt, erhebt sich durch seine Eigendynamik wie eine Dampffahne über der Austrittsöffnung. Weht kein Wind, behält die Dampffahne ihre vertikale Lage bei, ansonsten wird sie in Windrichtung mitgerissen. Dem Aufsteigen der Dampffahne infolge der Eigendynamik wirkt die Tendenz zu sinken entgegen, wenn die Dichte der Dampffahne größer ist als die der Umgebungsluft.

Die Strömungsgeschwindigkeit des austretenden Gases hat die Höchstgrenze erreicht, wenn das Gas durch die Austrittsöffnung strömt, und verringert sich, wenn Luft in die Dampffahne tritt. Diese Luft verringert die Produktgaskonzentration und damit die Gasdichte der Dampffahne. Die fortschreitende Abnahme der Geschwindigkeit, Produktkonzentration und Dichte zusammen mit der Windgeschwindigkeit und anderen meteorologischen Faktoren bestimmen die endgültige Form der Dampffahne und damit des Zündbereichs.

Die Art der verwendeten Entlüftung wirkt sich auf die Ausbreitung der Gasdampffahne aus. Während der normalen Ladevorgänge erfolgt die Entlüftung wie folgt:

- Über ein Hochgeschwindigkeits-Entlüftungsventil, das in einer Mindesthöhe von 2 m über Deck angebracht ist und den Dampf bei einer Geschwindigkeit von 30 m/s abführt, unabhängig von der Ladegeschwindigkeit der Ladung, oder
- eine Entlüftungssteigleitung mit einer Mindesthöhe von 6 m über dem Deck.

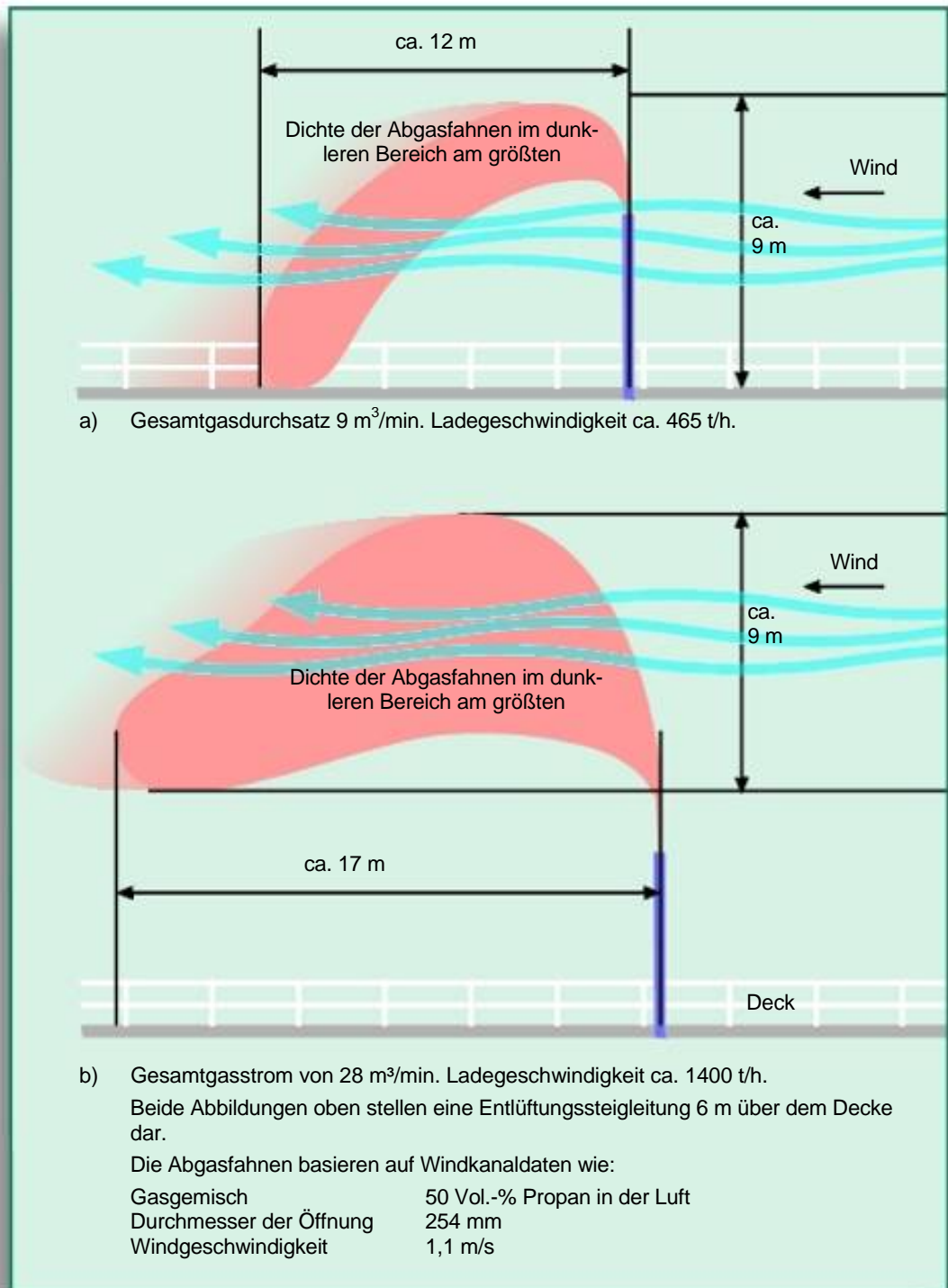
Diese Hochgeschwindigkeits-Entlüftungsventile und Steigleitungen müssen einen Mindestabstand von 10 m zu den Entlüftungsventile der Unterkünfte haben, um zu gewährleisten, dass die Ladungsgase sicher verteilt sind, bevor sie diese Stellen erreichen.

#### 2.5.4.2 Windgeschwindigkeit

Seit vielen Jahren steht fest, dass die Ausbreitung der Produktgas/Luftgemische durch die Windgeschwindigkeit beeinträchtigt wird. Diese Erkenntnis basiert auf der Erfahrung der Tankschiffe; es wurden auch ein paar Experimente durchgeführt, um quantitative Angaben zur Wirkung der Windgeschwindigkeit zu erhalten. Viel hängt von der Gasmenge ab, die abgeführt wird, und wie diese abgeführt wird, die Erfahrung an den Terminals jedoch scheint dazu zu tendieren, dass die bei einer Windgeschwindigkeit von mehr als ca. 5 m/s (10 Knoten) stattfindende Dispersion ausreicht, um das Risiko der Entflammbarkeit auszuschalten.

#### 2.5.4.3 Gasdurchflussmenge

Da die Durchflussmenge eines Produktgas-/Luftgemisches mit einer bestimmten Zusammensetzung durch eine bestimmte Öffnung zunimmt, kommen mehrere Effekte ins Spiel. An erster Stelle nimmt die Emissionsrate des Produktbestandteils proportional zur gesamten Gasdurchflussmenge zu und deshalb sollte der Abstand, den die Dampffahne zurücklegt, bevor sie bis zur unteren Explosionsgrenze verdünnt wird, größer sein. Andererseits nimmt mit zunehmender Geschwindigkeit die Effektivität der Mischung aus Gas mit einem anfänglich hohem Produktgehalt und Luft zu, wodurch dem ersten Effekt entgegengewirkt wird.



Abbildungen 2.3 (a) und (b) - Hinweis der Gasdurchflussgeschwindigkeit auf den Zündbereich

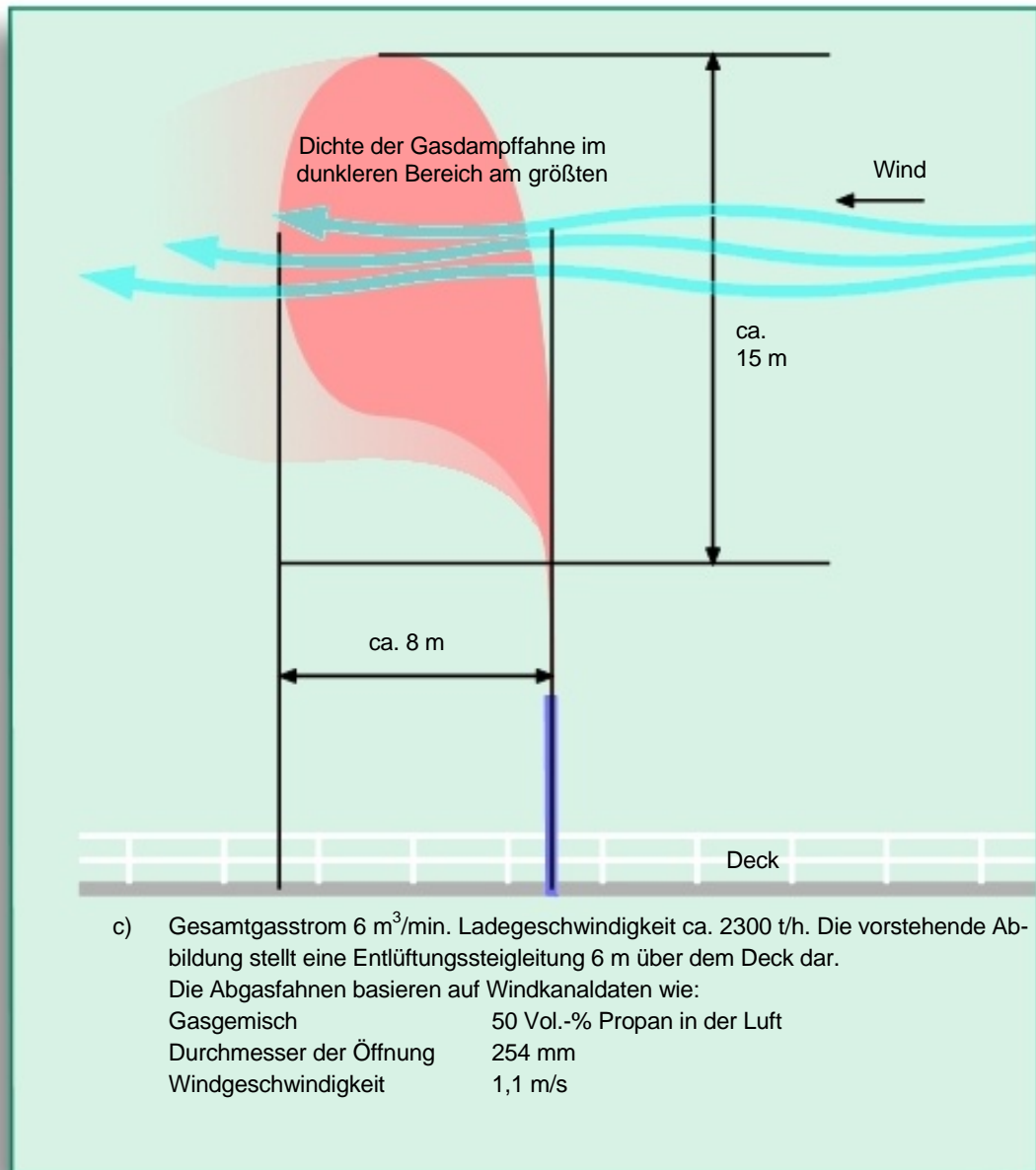


Abbildung 2.3 (c) - Hinweis der Gasdurchflussgeschwindigkeit auf den Zündbereich

Darüber hinaus kann die Eigendynamik der Dampffahne bei niedrigen Gesamtgasdurchflussmengen nicht ausreichen, um dem Abfallen der Dampffahne entgegenzuwirken, wenn diese eine hohe Dichte hat.



Die Ergebnisse der Wechselwirkung dieser unterschiedlichen Prozesse bei niedriger Windgeschwindigkeit sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Das in diesen schematischen Darstellungen verwendete Gasgemisch bestand aus 50 Vol.-% Propan und 50 Vol.-% Luft. Bei der niedrigsten Durchflussgeschwindigkeit (Abbildung 2.3 (a)) dominiert der Dichteeffekt und das Gas sinkt in Richtung Deck zurück. Bei der höchsten Durchflussgeschwindigkeit (Abbildung 2.3 (c)) ist die Mischung viel effektiver und es zeigt sich keine Tendenz, dass die Dampffahne sinkt.

#### 2.5.4.4 Produktgaskonzentration

Bei einer konstanten Gasgesamtdurchflussmenge haben Änderungen der Produktkonzentration zwei Auswirkungen: Die Emissionsrate von Kohlenwasserstoffgas nimmt proportional zur Konzentration zu, so dass das Ausmaß des Zündbereichs größer wird, auch wenn sich die anderen Größen nicht ändern. Die Anfangsdichte des Gasgemischs, das aus der Öffnung tritt, wird ebenfalls größer, so dass eine höhere Tendenz besteht, dass die Dampffahne sinkt.

Bei niedrigen Konzentrationen ist daher ein Zündbereich ähnlich wie in Abbildung 2.3 (c) dargestellt zu erwarten, aber er ist mit aller Wahrscheinlichkeit klein aufgrund der relativ geringen Menge an Kohlenwasserstoffgas. Mit zunehmender Konzentration tendiert der Zündbereich dazu, Formen wie in Abbildung 2.3 (b) und 2.3 (a) dargestellt anzunehmen, da die zunehmende Dichte ihre Wirkung zeigt. Außerdem wird der Bereich aufgrund der höheren Emissionsrate des Kohlenwasserstoffgases insgesamt größer.

#### 2.5.4.5 Querschnittsfläche der Öffnung

Die Fläche der Öffnung, durch das Produktgas/Luftgemisch ausströmt, bestimmt für eine bestimmte Volumendurchflussrate die lineare Strömungsgeschwindigkeit und damit den Grad der Mischung der Dampffahne mit der Atmosphäre. Effekte dieser Art treten z. B. bei der Entgasung auf. Werden stationäre Turbogebläse eingesetzt, wird das Gemisch normalerweise durch ein Standrohr mit einer Querschnittsfläche abgeführt, die klein genug ist, um eine hohe Geschwindigkeit zu bewirken und die Ausbreitung in der Atmosphäre zu fördern. Bei Verwendung kleiner tragbarer Gebläse, die normalerweise bei niedrigem Gegenstand verwendet werden, ist es üblich, das Gas durch eine offene Tankluke abzulassen. Die Ausströmungsgeschwindigkeit ist dann sehr niedrig, wenn sich der Ausgangsöffnung sehr nah zum Deck befindet; das sind Umstände, die dazu führen, dass sich das Gas nahe zum Deck befindet.

#### 2.5.4.6 Ausführung der Entlüftungsöffnung

Ausführung und Position der Entlüftungsöffnung müssen den aktuellen einschlägigen (internationalen) Rechtsvorschriften genügen.

Bei bestimmten Vorgängen, wie z. B. der Entgasung, kann der Dampf aus dem Tank über andere Arbeitsöffnungen als an diesen dafür bestimmten Tankentlüftungsklappen abgeführt werden.

#### 2.5.4.7 Position der Entlüftungsöffnung

Wenn sich die Entlüftungsöffnungen in der Nähe von Aufbauten, wie z. B. den Wohnbereichen, befinden, wird die Form des Zündbereichs durch die Verwirbelung beeinflusst, die in der Luft entsteht, wenn diese über die Aufbauten hinweg strömt. In Abbildung 2.4 ist die Art der Wirbel, die gebildet werden, schematisch dargestellt. Sie zeigt auf der Aufwindseite Abwärtswirbel unter einem Niveau, das durch die X-X-Linie angezeigt wird, und wie über und im Windschatten der Aufbauten eine Tendenz zu Luftturbulenzen, die Wirbel in der Nähe der Aufbauten bilden, besteht.

Diese Bewegungen können sich nachteilig auf eine effiziente Dispersion des Produktgases auswirken.

Wenn die Austrittsgeschwindigkeit an einer Öffnung in der Nähe der Aufbauten hoch ist, kann sie den Einfluss der Wirbel überstehen.

In Abbildung 2.5 (a) wird z. B. ein Zündbereich von einer Tanköffnung gezeigt, die sich nur ca. 1,5 m windwärts von einem Wohnbereich befindet; die Dampffahne ist fast vertikal und berührt den Wohnbereich nur ganz leicht. Ein etwas niedrigere Entlüftungsrate jedoch hätte zu einem starken Aufprall des Bereichs auf dem Wohnbereich geführt.

In Abbildung 2.5 (b) ist der Effekt einer zusätzlichen Öffnung dargestellt, mit der eine Doppelung der freigesetzten Gasmenge bewirkt wird. Teilweise durch die Wirbel und teilweise durch die dichtere Dampffahne bedingt, steht der Zündbereich in engem Kontakt mit der Decke des Wohnbereichs.

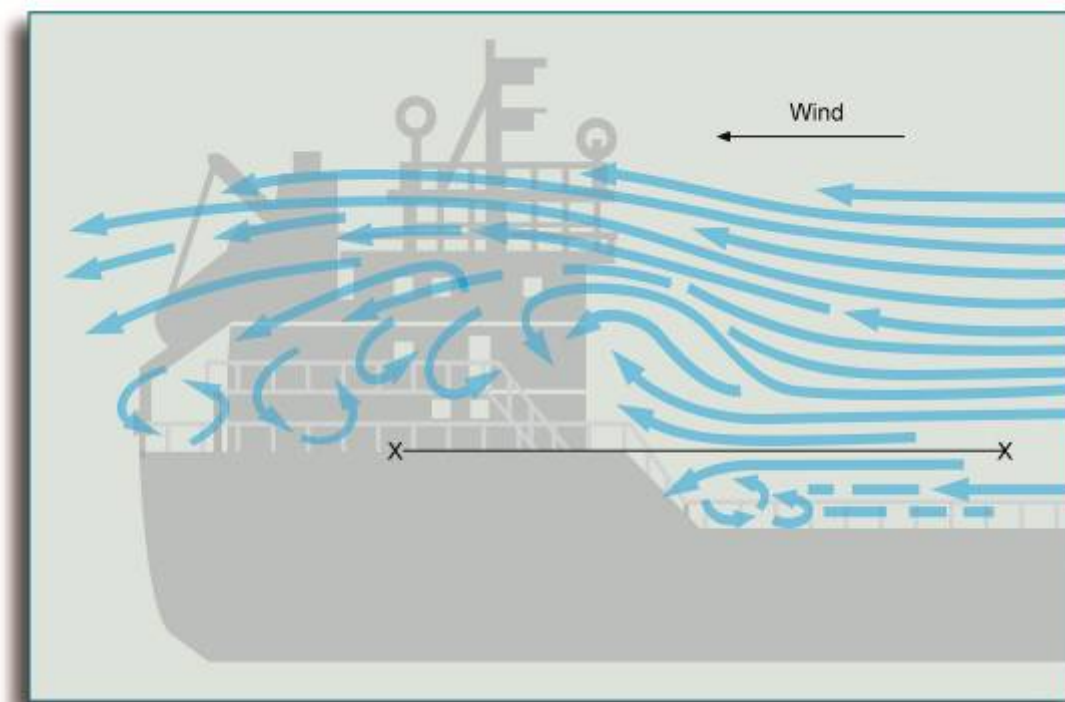


Abbildung 2.4 - Typisches Muster eines Luftstroms um den Wohnbereich

### 2.5.5 Minimierung der Gefahren durch Entlüftungsgase

Das Ziel der Lüftungsanlagen und ihrer Steuerung besteht in der Minimierung der Möglichkeiten, dass zündfähige Gaskonzentrationen in geschlossene Räume eindringen können, die Zündquellen enthalten, oder in Deckbereiche gelangen, wo sich trotz aller Vorsichtsmaßnahmen eine Zündquelle befinden könnten. In vorhergehenden Abschnitten wurden die Mittel beschrieben, mit denen eine schnelle Dispersion von Gas gefördert und dessen Neigung, an Deck zu sinken, minimiert werden kann. Wenn auch in diesem Abschnitt auf die Entflammbarkeit eingegangen wird, so gelten die gleichen Grundsätze für die Dispersion von Gas bis auf Konzentrationen, die für das Personal sicher sind.

Die folgenden Bedingungen sollten bei allen Vorgängen berücksichtigt werden, bei denen zündbare Gemische an die Atmosphäre freigegeben oder die Gemische verdrängt werden, die nach Verdünnen mit Luft, wie z. B. auf inertisierten Tankschiffen, zündfähig werden können:

- Ungehinderter vertikaler Ausstoß bei hoher Ausflussgeschwindigkeit.
- Positionierung der Austrittsöffnung in ausreichender Höhe über dem Deck.
- Positionierung der Austrittsöffnung in einem angemessenen Abstand zu den Aufbauten und anderen geschlossenen Räumen.

Wenn eine Entlüftungsöffnung mit einem festen Durchmesser verwendet werden, der üblicherweise für 125 % der maximalen Ladegeschwindigkeit der Ladung ausgelegt ist, wird die Ausflussgeschwindigkeit bei niedrigeren Ladegeschwindigkeiten fallen. Entlüftungsöffnungen mit automatisch einstellbaren Bereichen (Hochgeschwindigkeits-Entlüftungsventile) können angebracht werden, um eine hohe Ausflussgeschwindigkeit unter allen Ladebedingungen beizubehalten.

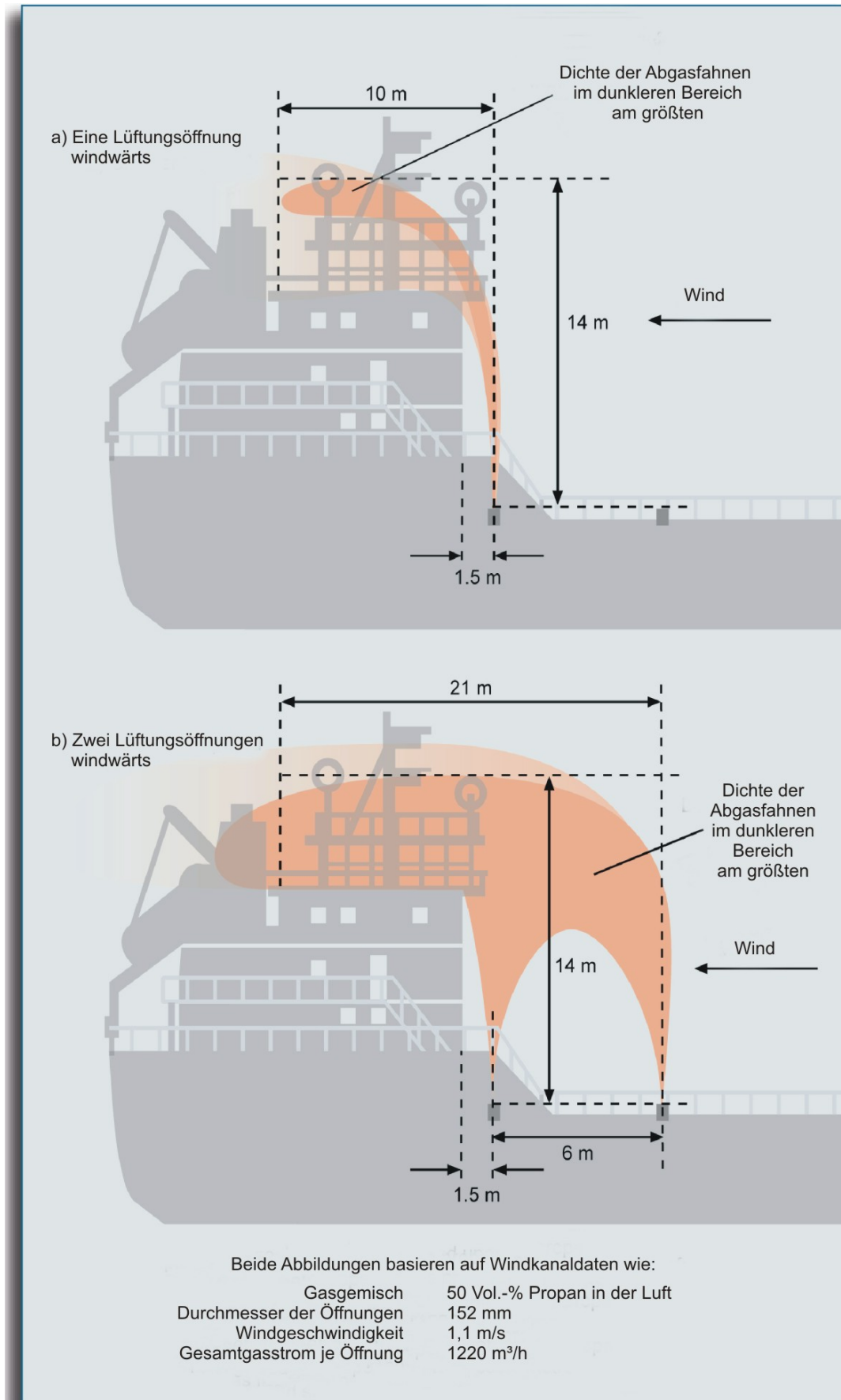


Abbildung 2.5 - Zündbereich von Öffnungen in der Nähe des Wohnbereichs

Beim Beladen und während des Beladens der nicht gasfreien Ladetanks mit Ballast sollten die Lüftungsanlagen immer eingeschaltet sein.

Beim Entgasen mit Hilfe fest eingebauter mechanischer Lüfter oder Spülen mit Inertgas durch Verdrängung oder Verdünnung über die dafür vorgesehen Auslassöffnungen ist darauf zu achten, dass die Ausflussgeschwindigkeiten hoch genug sind, um bei allen Bedingungen eine schnelle Dispersion des Gases zu gewährleisten.

Beim Entgasen mit Hilfe tragbarer Gebläse kann es sein, dass ein Tanklukendeckel geöffnet werden muss, der wie eine Gasauslassöffnung wirkt, wobei die resultierende Gasaustrittsgeschwindigkeit niedrig ist. Wachsamkeit ist dann gefordert, wenn sicherzustellen ist, dass es zu keiner Gasansammlung an Deck kommt. Wenn ein inertisierter Tank über die offene Luke gasfrei gemacht wurde, kann es einzelne Bereiche geben, in denen die Atmosphäre einen Sauerstoffmangel aufweist. Wenn durchführbar wird die Entgasung über eine Öffnung mit kleinem Durchmesser, wie z. B. die Öffnung für die Tankreinigung, mit einem zeitweilig aufgetakelten Standrohr bevorzugt.

Bei allen Abläufen, in denen Gas entlüftet wird, ist hohe Wachsamkeit gefragt, insbesondere wenn die Bedingungen schlecht sind (z. B. wenig oder kein Wind). Unter diesen Bedingungen kann es klug sein, die Operationen zu stoppen, bis die Bedingungen sich verbessert haben.

#### 2.5.6 Nicht zutreffend

#### 2.6 Nicht zutreffend

### 2.7 Gefahren, die mit dem Umschlag, der Speicherung und Beförderung der Restprodukte verbunden sind

#### 2.7.1 Allgemein

Der erste Teil dieses Abschnitts befasst sich mit den Gefahren durch Entflammbarkeit in Verbindung mit den Rückstandsheizölen; er enthält Informationen zur Messung des Flammpunkts und der Dampfzusammensetzung sowie zu Vorsichtsmaßnahmen, die empfohlen werden, wenn es um den Umschlag, die Speicherung und Beförderung von Rückstandsheizölen geht.

Es sei angemerkt, dass dieser Leitfaden nur auf Rückstandsheizöle und nicht auf Destillatöle Bezug nimmt.

Siehe auch die in Abschnitt 11.8.2 beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen, die erforderlich sind, wenn Messungen und Probenahmen in nicht inertisierten Tanks durchgeführt werden und die Möglichkeit besteht, dass ein entflammbares Gas/Luftgemisch vorhanden ist.

Der letzte Teil dieses Abschnitts bezieht sich auf Gefahren durch Schwefelwasserstoff in Verbindung mit Heizöl (siehe auch Abschnitt 2.3.6).

#### 2.7.2 Art der Gefährdung

Rückstandsheizöle können leichte Kohlenwasserstoffe im oberen Bereich des Tanks erzeugen, so dass die Dampfzusammensetzung nahe oder innerhalb des Zündbereichs liegt. Das kann sogar der Fall sein, wenn die Speichertemperatur weit unter dem gemessenen Flammpunkt liegt. Das ist normalerweise keine Frage der Herkunft des Kraftstoffes oder Herstellungsprozesses, obwohl Kraftstoffe, die Krackreste enthalten, eine größere Tendenz aufweisen, leichte Kohlenwasserstoffe zu erzeugen.

Obgleich sich leichte Kohlenwasserstoffe im Gasraum des Restheizöltanks befinden können, ist das damit verbundene Risiko gering, solange die Atmosphäre sich nicht im Zündbereich befindet und keine Zündquelle vorhanden ist. In diesem Fall könnte es zu einem Störfall kommen. Daher wird empfohlen, Gasräume mit Restheizöl als potenziell zündfähig einzustufen.

## 2.7.3 Messung des Flammpunkts und der Entflammbarkeit im Gasraum

### 2.7.3.1 Flammpunkt

Heizöle werden nach ihrer Sicherheit in Bezug auf Lagerung, Umschlag und Beförderung unter Verweis auf ihren Flammpunkt, der mit geschlossenem Tiegel ermittelt wurde, eingestuft (siehe auch Abschnitt 1.2.5). Informationen zur Verknüpfung zwischen rechnerischem Flammpunkt der Gasraumatmosphäre und gemessenen Flammpunkt des Restheizöls haben jedoch gezeigt, dass es keine feste Korrelation gibt. Eine entflammbare Atmosphäre kann daher in einem Tankgasraum sogar dann erzeugt werden, wenn das Restheizöl bei einer Temperatur unterhalb des Flammpunkts gelagert wird.

### 2.7.3.2 Entflammbarkeit des Gasraums

Traditionell wurden Gasdetektoren wie Explosimeter verwendet, um festzustellen, das geschlossene Räume gasfrei sind; sie haben sich für diesen Zweck als absolut geeignet erwiesen (siehe Abschnitt 2.4.3). Sie wurden auch zur Messung der "Entflammbarkeit" von Gasräumen in % UEG (untere Explosionsgrenze) verwendet. Diese Detektoren stützen sich i.d.R. auf die Kalibrierung für einen einzigen Kohlenwasserstoff, wie z. B. Methan, der bzw. die Eigenschaften einer unteren Explosionsgrenze aufweisen, die weit von denen der Kohlenwasserstoffe entfernt sind, die tatsächlich im Gasraum vorkommen. Wenn ein Explosimeter eingesetzt wird, um den Gefährdungsgrad in Gasräumen von nicht inertisierten Restheizöltanks einzuschätzen, empfiehlt es sich, das Geräte mit einem Pentan/Luft- oder Hexan/Luftgemisch zu kalibrieren. Das wird zu konservativeren Schätzungen zum Brennverhalten führen, dennoch sollten die Anzeigewerte nicht als genaue Messung des Dampf-raumzustands angesehen werden.

Bei der Durchführung von Messungen sind die Gerätebedienungsanleitungen des Herstellers unbedingt einzuhalten; die Kalibrierung des Geräts sollte öfter geprüft werden, da ein Detektoren mit Oxidationskatalysator (Pellistoren) dazu neigen, empfindlich gegenüber Gift zu sein, wenn sie den Restheizöldämpfen ausgesetzt werden. Siehe auch Abschnitt 2.4.3.2 zur Vergiftung von Pellistoren.

Angesichts der Probleme, die mit der Messgenauigkeit der Entflammbarkeit in Gasräumen der Restheizöltanks mit Hilfe leicht verfügbarer, tragbarer Geräte verbunden sind, gibt der Messwert in % UEG weitgehend nur über die relative Gefahr der Kraftstoffe Auskunft. Daher ist Vorsicht bei der Interpretation der Messwerte angesagt, die mit Hilfe dieser Gasdetektoren ermittelt wurden.

## 2.7.4 Vorsichtsmaßnahmen

### 2.7.4.1 Lagerungs- und Umschlagtemperaturen

Bei der Beförderung des Kraftstoffs sollten die Temperaturen der Restheizöle in dem Kraftstoffsystem stets dem einschlägigen Praxisleitfaden entsprechen; eine übermäßige lokale Erwärmung sollte vermieden werden.

#### 2.7.4.2 Befüllen und Entlüften

Wenn die Tanks gefüllt werden, wird das Gas im Tankgasraum über die Entlüftungsrohre verdrängt. Es ist besonders darauf zu achten, dass der Flammenschutz oder die Flammrückschlagsicherung sich in einem einwandfreien Zustand befinden und dass sich in unmittelbarer Umgebung des Lüftungssystems keine Zündquellen befindet.

Beim Befüllen von leeren oder fast leeren Tanks sollten die Heizspulen abgeschaltet und abgekühlt werden. Heizöl in Berührung mit Wärme oder Heizspulen könnten schnell eine entflammbare Atmosphäre erzeugen.

#### 2.7.4.3 Gasraumklassifikation

Alle Gasräume von Restheizöltanks sollten als gefährlich eingestuft und geeignete Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden. Es ist darauf zu achten, dass die elektrischen Geräte innerhalb des Raums den einschlägigen Sicherheitsstandards entsprechen.

#### 2.7.4.4 Gefahrenminimierung

Die Entflammbarkeit des Gasraums von Restheizöltanks sollte regelmäßig überwacht werden.

Falls ein Messwert über den empfohlenen Werten (IMO-Resolution A.565(14)) liegt und mehr als 50 % der unteren Explosionsgrenze ausmacht, sollten Maßnahmen ergriffen werden, um die Dampfkonzentration durch Spülen des Gasraums mit Niederdruckluft zu verringern. Die Gase sollten in einen sicheren Bereich entlüftet werden, in dem es keine Zündquelle in der Nähe der Auslassöffnung gibt. Nach Beendigung des Lüftungsvorgangs sollten die Gaskonzentrationen weiterhin überwacht werden und erforderlichenfalls weitere Lüftungsmaßnahmen ergriffen werden.

Beim Befördern von Restheizöl als Ladung an Bord der Tankschiffe, die mit Inertgas ausgestattet sind, empfiehlt es sich, dass das Inertgas eingesetzt und der Gasraum in einem inerten Zustand gehalten wird.

#### 2.7.4.5 Peilen und Probenahme

Alle Abläufe sollten so erfolgen, dass genügend Sorgfalt verwendet wird, um Gefahren in Verbindung mit statische elektrischen Ladungen (siehe Abschnitt 11.8.2) zu vermeiden.

#### 2.7.5 Gefahr durch Schwefelwasserstoff in Rückstandsheizölen

Bunkeröle, die hohe H<sub>2</sub>S-Konzentrationen enthalten, dürfen ohne vorherige Hinweise an die Tankschiffe geliefert werden. Die Besatzung der Tankschiffe sollte, was das mögliche Vorhandensein von H<sub>2</sub>S im Bunkeröl betrifft, stets wachsam und bereit sein, entsprechende Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen, falls welches vorhanden ist.

Vor dem Beladen der Bunker sollte das Tankschiff mit dem Lieferanten sprechen, um sich zu vergewissern, ob das zu ladende Öl voraussichtlich H<sub>2</sub>S enthält.

Die Konstruktion der Entlüftungsöffnungen der Bunkertanks und deren Position erschwert dem Personal das Gefahrenmanagement, da ein Beladen und Entlüften im geschlossenen Raum normalerweise nicht möglich ist.

Wenn das Beladen der Bunker mit Öl, das einen H<sub>2</sub>S-Gehalt über dem Schwellengrenzwert des zeitgewichteten Durchschnitts hat, nicht vermieden werden kann, müssen Maßnahmen zur Überwachung und Kontrolle des Zugangs des Personals zu den gefährdeten Bereichen getroffen werden.

Zum Zwecke der Verringerung der Dampfkonzentration in füllungsfreien Räumen und in bestimmten Bereichen, in denen sich Dampf ansammeln kann, sollte Entlüftungsmaßnahmen so bald als möglich durchgeführt werden.

Selbst wenn der Tank entlüftet wurde, um die Konzentration auf ein akzeptables Niveau zu verringern, kann das Umpumpen, Erwärmen oder Rühren des Kraftstoffs zu einem erneuten Auftreten der Konzentration führen.

Die H<sub>2</sub>S-Konzentration sollte weiterhin überwacht werden, bis der Bunkertank mit einem Heizöl aufgefüllt ist, das kein H<sub>2</sub>S enthält.