

Flaschenvorbereitung für Spezial-Gase

Dr. Helmut Schön, Unterschleißheim

1. Einführung

Bevor eine Gasflasche gefüllt werden kann ist eine Reihe von Arbeitsschritten erforderlich, die wesentlich die Qualität des Endprodukts beeinflussen. Ganz allgemein gilt, daß die Füllung und die mit ihr verbundenen Merkmale, z.B. Reinheit, Herstellgenauigkeit und Stabilität, nur so gut ausgeführt bzw. eingehalten werden können, wie die Flasche vorbereitet wurde. Dabei richten sich die Arbeitsschritte entscheidend nach der Fragestellung „Was war in der Flasche — was soll in die Flasche gefüllt werden?“ Die Antworten führen unter Berücksichtigung unserer erschöpfenden Palette an möglichen Gasfüllungen zu einer komplizierten Matrix von Ausgangsdaten und Zielvorgaben, die parallel oder nacheinander zu tätige Abläufe bedingen.

Am 17.07.97 wurden im Linde-Werk Unterschleißheim zwei neue Hallen zur Sortierung und Vorbehandlung der Gasflaschen

für Prüf- und Reinstgase in Betrieb genommen. Der nachfolgende Beitrag stellt die organisatorischen Abläufe und die verwendeten Technologien in kurzer Form vor.

2. Sortierung

Die ankommenden Gasflaschen bieten ein Bild der Vielfalt: alle Farben und Größen, Leihflaschen und kundeneigene Flaschen, verschiedene Restlaufzeiten bis zur nächsten wiederkehrenden Prüfung (häufig als „TÜV-Prüfung“ bezeichnet), unterschiedliche Entleerungsgrade, differenzierter Erhaltungszustand, Problemfälle. Notwendigerweise muß jede Flasche einzeln identifiziert und begutachtet werden, dazu wird sie aus den Paletten entnommen. Das geschieht in der Sortierhalle, einen Eindruck vermittelt das *Bild 1*. Für die Sortierung werden über 30 Zielpositionen benötigt, d.h. Stellflächen für

Flaschen mit einer gleichartigen Weiterbehandlung. Ein vereinfachtes Schema ist im *Bild 2* dargestellt. Die Hauptgruppen in der 2. Reihe umfassen:

- „Prüfgase mit toxischen und/oder korrosiven Anteilen“. Die Liste der möglichen Komponenten nach unserem Katalog umfaßt mehr als 100 Gase und Flüssigkeiten, die nicht ohne Gefahr und Schädigung der Umwelt ins Freie entspannt werden können. Relativ einfach werden Gasgemische von HCl, Cl₂, NO, NO₂, SO₂ und H₂S als saure Bestandteile und NH₃ sowie Mercaptanen als basische Bestandteile in inerten Gasen, nicht-brennbaren Gasgemischen und Luft behandelt. Sie werden in der Gruppe „Bereitstellung zur Entleerung / Wäscher“ in der 3. Reihe zusammengefaßt. Die übrigen Prüfgase durchlaufen Anlagen mit speziellen Technologien wie Verbrennung, katalytische Umsetzung, Adsorption, Absorption,



Bild 1 — Blick in die Sortierhalle

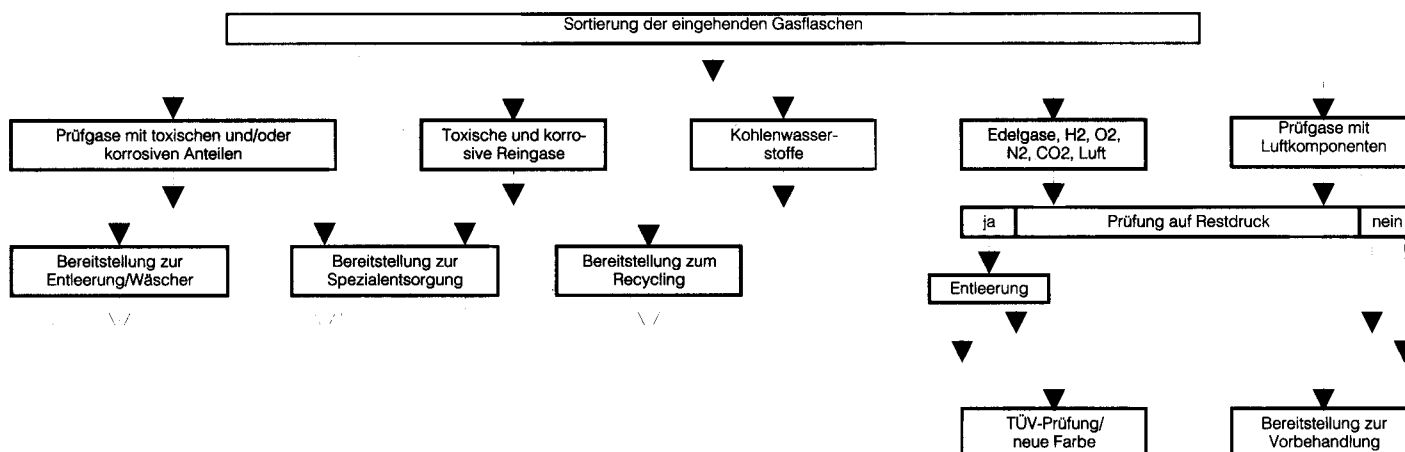


Bild 2 — Vereinfachtes Schema für die Sortierung der Prüf- und Reinstgase

Oxidation und Kombinationen dieser. Nicht selten ist der Fall gegeben, daß die exotische Gaszusammensetzung eine Einzelbehandlung der Flasche mit mehreren Schritten erfordert. Dazu gehören auch die Problemfälle, z.B. Druckgasbehälter, deren Absperrventile sich nicht mehr öffnen lassen. Diese Prüfgase sind in der Gruppe „Spezialentsorgung“ zusammengefaßt.

Ein Teil der Gasflaschen wird nach erfolgter Entleerung und Entsorgung wieder an den Eingang der Sortierung zurückgeführt, nach Sortierkriterien selektiert und über den gestrichelten Weg in die Gruppen „TÜV-Prüfung / neue Farbe“ und „Bereitstellung zur Vorbehandlung“ der 4. Reihe eingefügt.

- „Toxische und korrosive Reingase“ und „Kohlenwasserstoffe“. Für beide Hauptgruppen gilt, daß dem Recycling der Vorrang vor der Entsorgung zu geben ist. Dieses besteht in der Überführung des Inhalts der Gasflasche in eine andere mit dem Ziel der Weiterverwendung. Hierzu gehört auch die direkte Wiederbefüllung. In den Fällen, in denen das nicht möglich ist, z.B. aus Qualitätsgründen, ist die Spezialentsorgung erforderlich. Die Behälter können nach Entleerung und / oder Entsorgung wieder am Sortiereingang erscheinen und über den gestrichelten Weg der TÜV-Prüfung oder der Vorbehandlung zugeführt werden.
- „Edelgase, H₂, O₂, N₂, CO₂, Luft“ und „Prüfgase mit Luftkomponenten“. Die Hauptgruppen zeichnen sich dadurch aus, daß die Entleerung an die Atmosphäre zugelassen ist. Folgerichtig ist

der nächste Schritt die Prüfung auf Restdruck, die an den Entleerungsanlagen erfolgt. Wenn kein Druck nachweisbar ist, muß damit gerechnet werden, daß die Gasflasche für die atmosphärische Luft geöffnet war und damit Feuchte eindringen konnte. Das bestimmt den weiteren Weg in der Vorbehandlung, bei der die Entfernung der Feuchtigkeit im Mittelpunkt steht.

Demgegenüber werden Gasflaschen mit Restdruck einzeln und gezielt auf einen Druck von ca. 1,3 bar abs. so entleert, daß keine Feuchte eindringen kann. Dazu sind die nach Gasarten geordneten Entleerungsstände mit Rückschlageinrichtungen versehen, die sowohl die Druckdifferenz von 0,3 bar gegenüber der Atmosphäre einstellen, als auch ein Rückströmen bei Druckanstieg in der Ausblaseleitung verhindern. Für diese entleerten Flaschen kann in Abhängigkeit von der einzufüllenden Gasart und Qualität oft ein vereinfachtes Verfahren der Vorbehandlung angewendet werden.

Die in der 4. Reihe gezeichneten Gruppen teilen sich natürlich in viele einzelne Untergruppen.

- „TÜV-Prüfung / neue Farbe“. Für die Erteilung des Prüfzeichens wird zunehmend mit der Ultraschallprüfung ein Verfahren eingesetzt, bei dem die Öffnung der Flasche und die Füllung mit Wasser vermieden werden. Dadurch kann teilweise auf eine Vorbehandlung verzichtet und die neue Befüllung unmittelbar abgeschlossen werden. Das gilt z.B. für die

toxischen und korrosiven Reingase SO₂ und HCl.

Das neue Farbleid ist anlässlich der TÜV-Prüfung obligatorisch, jedoch sind immer mehrere neue Anstriche zwischen den TÜV-Terminen erforderlich, um für die Flasche stets ein akzeptables äußeres Erscheinungsbild zu gewährleisten.

- „Bereitstellung zur Vorbehandlung“. In dieser Gruppe befindet sich der Hauptteil der vorzubereitenden Gasflaschen. Die Untergruppen gliedern sich nach Gasart, Restdruck ja/nein, Punktnotation, Zusammensetzung bei Prüfgasen und Sonderspezifikationen wie ECD (s. 3.1), alle bezogen auf die letzte Füllung.

3. Vorbehandlung

Unter der Vorbehandlung der Gasflasche werden die Prozesse verstanden, die die im allgemeinen entleerte Flasche durchlaufen muß, um für die neue, qualitätsgerechte Füllung geeignet vorbereitet zu sein.

Wir betreiben eine auftragsgerechte Vorbehandlung, d.h. die Gasflasche wird unter der Zielrichtung eines vorliegenden, internen Fertigungsauftrags ausgewählt und nach dessen Vorgaben behandelt. Diese Art hat sich am besten bewährt, um den sehr unterschiedlichen Kundenwünschen gerecht zu werden.

Außerdem wird immer eine gasartgerechte Zuordnung der Flasche zum Auftrag angestrebt. Diese ist bei den Reingasen

durch die Flaschenprägung gegeben. Eine Verfeinerung tritt insofern ein, als der Reinheitsgrad beachtet werden muß. So bedarf eine Flasche, die mit N₂ 5.3 gefüllt war und für die Füllung von N₂ 6.0 vorgesehen ist, einer anderen Vorbereitung als im Falle einer vorher mit N₂ 6.0 gefüllten Flasche, Restdruck in beiden Fällen vorausgesetzt.

Bei den Prüfgasen kann die Forderung nach einer gasartgerechten Zuordnung infolge der großen Vielfalt der Zusammensetzungen nur in vermindertem Maß erfüllt werden. Dabei konzentriert sich die Auswahl auf Beimengungen wie HCl, SO₂, H₂S, NO_x oder Halogenkohlenwasserstoffe, die zu Reaktionen mit der Flaschenwand neigen. Hier zielen wir auf den Vorteil, daß die Flaschenwand bereits mit diesen Substanzen „gesättigt“ ist.

3.1 Zielvakuum

Die Frage, wie weit muß eine Flasche evakuiert werden, beantwortet sich aus der Gleichung

$$P_{\text{vak}} \leq c_{\text{ppm}} \cdot P_F \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

mit P_{vak} dem zu erzielenden Vakuum in mbar, c_{ppm} als der Konzentration der einzelnen Verunreinigung in ppm und P_F dem Fülldruck in bar. P_{vak} ist der Restdruck in der Flasche ohne Kenntnis der Zusammensetzung nach Gasarten. Diese ist nur mittels Massenspektrometer zu bestimmen. Für $c_{\text{ppm}} = 1$ und $P_F = 200$ bar ergibt sich P_{vak} zu 0,2 mbar. Dieses 1 ppm ist

nicht für alle unsere Gase und Gasgemische ausreichend. Der Limitwert für die Feuchte liegt in den 6.0-Gasen bei 0,3 ppm und bedingt somit einen Partialdruck von $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,067$ mbar in der Flasche, der durch ein geeignetes P_{vak} zu gewährleisten ist. Bei der sog. ECD-Qualität (electron-capture detector = Elektroneneinfangdetektor für die Gas-Chromatographie) ist bereits eine Verunreinigung von 10 ppb störend. Diese Konzentration entspricht einem Partialdruck von $2 \cdot 10^{-3}$ mbar. Ähnliche Verhältnisse liegen beim CO₂ SFC / SFE vor (super fluid chromatography / super fluid extraction).

Dabei ist zu beachten, daß die erforderliche Qualität der inneren Oberfläche des Behälters und seines Absperventils nur teilweise durch die im nachfolgenden Punkt angegebene Vorbehandlung erzielt werden kann. So können Arbeitsschritte wie das Spülen mit Lösungsmitteln oder überkritischem CO₂ hinzukommen.

3.2. Evakuieren, Spülen und Heizen

Die Trocknung von Apparaten, Anlagen und einzelnen Bauteilen sowie der Nachweis der Restfeuchte sind in den Jahren nach 1950 zu einem eigenständigen Arbeitsgebiet geworden. Zusammenfassende Darstellungen sind u. a. bei [1] und [2] zu finden. In der Vorbehandlung steht die Aufgabe, die Restgase und -dämpfe aus den Gasflaschen zu entfernen, dabei kommt dem Wasser eine überragende

Bedeutung zu. Nachfolgend wird eine Übersicht zu den praktizierten Methoden gegeben.

- „Einfaches Spülen“. Das Verfahren besteht in dem kontinuierlichen Durchspülen mit einem trockenen Gas unter geringem Überdruck. Voraussetzung ist eine geeignete Geometrie der zu trocknenden Gebilde. Das Verfahren wird meistens zur Trocknung von ortsfesten Druckgasbehältern oder von Chemieanlagen angewendet. Für eine Entfernung des Wassers ist eine Erwärmung nicht nur hilfreich, sondern wie auch bei den übrigen Verfahren unumgänglich. Dazu wird die Wärme entweder mit dem trockenen Gas, meist N₂, oder seltener durch äußere Aufheizung der Behälter eingebracht. Die Gasflasche ist für diese Art der Trocknung ungeeignet, da sie nur einen Eingang – Ausgang besitzt. Die Ausnahme sind Flaschen, die mit einem Doppelventil und Tauchrohr ausgerüstet sind.
- „Evakuieren“. Das Verfahren, Restgase und Verunreinigungen ausschließlich durch Evakuieren zu entfernen, ist der Ultrahochvakuumtechnik entlehnt. Unter Ausheiztemperaturen von 450°C und mit Turbomolekular- oder Kryopumpen werden Endvakua unter $1 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht. Das Verfahren ist für die Gasflasche nur bedingt anwendbar. Das Gasflaschenventil mit Nennweiten von 3,5 mm ist vakuumtechnisch geradezu eine Sünde, die

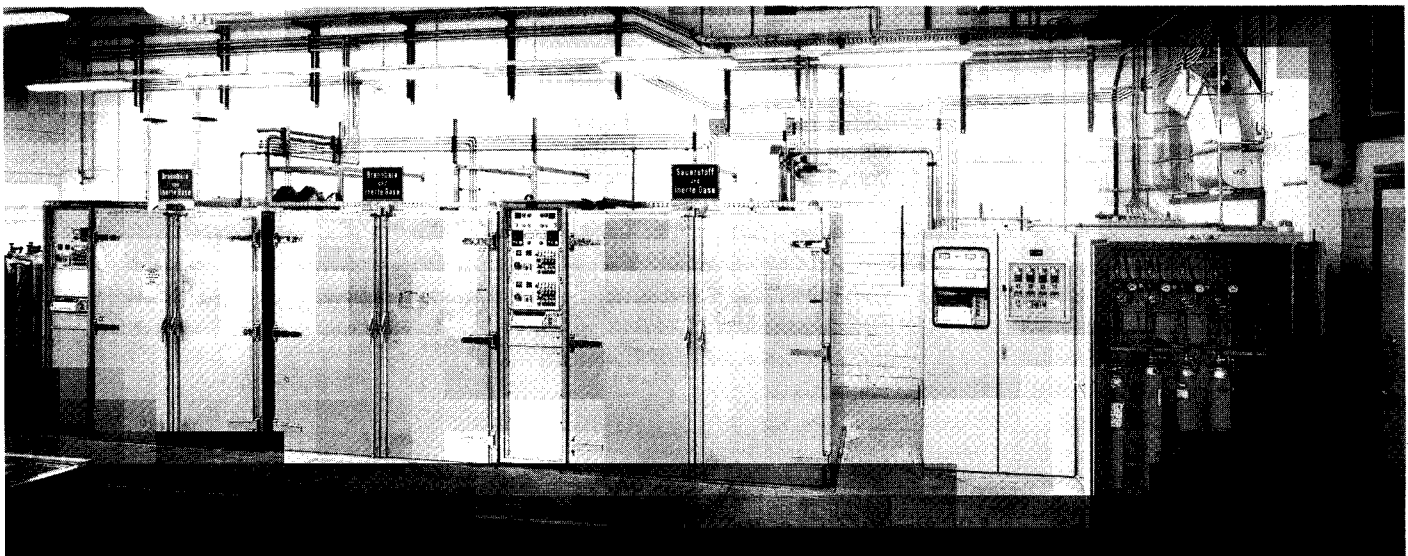


Bild 3 — Ausheizkammern

zulässige Temperaturerhöhung ist nach der TRG [3] auf +70° C beschränkt und die für die Entfernung des Wasserdampfs effektiv arbeitenden Pumpen sind kostenintensiv.

- „Exponentielle Verdünnung“. Dieses Verfahren besteht in dem einmaligen Aufdrücken eines Spülgases auf den Druck P_1 und dem nachfolgenden Absenken auf das Niveau P_0 . Nach idealer Rechnung ergibt sich eine Absenkung der Konzentration der Verunreinigung vom Wert c_0 auf den Wert c_1 durch die Gleichung

$$c_1 = (P_0 / P_1)^n \cdot c_0 \quad (2)$$

Für $P_1 = 100$ bar, $P_0 = 1$ bar (abs.), $c_0 = 10$ ppm und $n = 3$ erhält man $c_1 = 10^{-5}$ ppm. Das Verfahren sollte demnach sehr effektiv sein, es ist aber an eine wichtige Voraussetzung geknüpft: die totale Vermischung mit Hilfe der Diffusion. Diese verhält sich reziprok zum Druck. So kann es in ungünstigen Fällen vorkommen, daß das Restgas durch das einströmende Spülgas an das Ende des Behälters geschoben wird, sich nach Stunden nur gering mit dem Spülgas vermischt hat und nach der Absenkung auf das Druckniveau P_0 kein wesentlicher Fortschritt erzielt wird. Das Verfahren wird gerne bei Hochdruckleitungen angewendet und ist dann besonders sinnvoll, wenn die Druckaufgabe von einer Seite der Leitung erfolgt und die Entspannung an der anderen.

- „Kombiniertes Verfahren“. Für die Gasflasche mit ihrer speziellen Geometrie ist eine Kombination aus den vorgestellten Verfahren erfolgreich. Bei der gestatteten Ausheiztemperatur von 70° C wird die exponentielle Verdünnung im Druckbereich von 1300 auf 1 mbar abs. angewendet. Außerdem wird mit dem Enddruck von 1 mbar eine zu hohe Forderung an die Zwischenevakuierung vermieden. Sofern möglich, wird mit dem späteren Füllgas gespült, wenn nicht, dann haben Stickstoff und Helium den Vorrang. Je nach Größe und Feuchtigkeitsgehalt der Gasflasche variiert die Zahl der Spül- und Evakuierungstakte zwischen 10 und 50. *Bild 3* zeigt eine Reihe Ausheizkammern, das Herzstück der Vorbehandlung. Die Gasflaschen werden in palettierter Form und über eine gemeinsame Leitung in der Heizkammer angeschlossen, Vakuumpumpe und Spülgaszuführung



Bild 4 — Automatische Entleerung und Entsorgung

befinden sich an der Rückwand. Die Prozedur der Vorbehandlung wird meßtechnisch durch Vakuummeter und Feuchte-meßgeräte überwacht und gesteuert. So wird der Vorgang Spülen — Evakuieren erst dann beendet, wenn die Feuchte im Spülgas unter 1 ppm liegt. Die Gasflaschen werden nachfolgend wahlweise entweder unter 0,1 mbar evakuiert oder mit einer Vorfüllung von 1,3 bar abs. für die neue Füllung bereitgestellt.

3.3 Entleeren, Entsorgen und Spülen

Die Gruppe „Bereitstellung zur Entleerung/Wäscher“ aus der 3. Reihe im *Bild 2* wurde bereits vorgestellt. In Anbetracht ihres hohen Anteils an den Prüfgasen wurde eine komplexe Lösung für Entleerung und Vorbehandlung entwickelt. Eine automatisierte Anlage senkt zunächst den Druck der einzelnen Gasflasche gleichmäßig ab, sodaß die nachgeschalteten

Wäscher mit einem optimalen Volumenstrom beaufschlagt werden. Bei Erreichen eines Überdrucks von ca. 0,3 bar werden wie oben beschrieben Spül- und Evakuierungstakte angeschlossen. Am Ende des Vorgangs steht eine evakuierte oder vorgefüllte Gasflasche bereit, die entweder der Füllung oder der TÜV-Prüfung zugeleitet wird. Die Flaschen werden einzeln und nacheinander entleert, damit werden Kontaminationen und / oder das Entstehen zündfähiger Gemische verhindert. Die drei Wäscher haben unterschiedliche Aufgaben zu lösen. Neben einer rein basischen und einer rein sauren Füllung muß für die Entfernung von NO_x -haltigen Prüfgasen eine Kombination aus Natriumchlorit und -hydroxid verwendet werden. Das *Bild 4* zeigt die Abzüge, in denen die zu entleerenden Flaschen und die automatischen Anlagen untergebracht sind. Die rechnergestützten Steuerungen befinden sich in 19' Racks neben den Abzügen.

4. Ausblick

Vom Eintreffen der von den Kunden rückgeführten Flaschen bis zu ihrer Neubefüllung liegt ein verzweigter Weg, der einerseits zeitlich so kurz wie möglich gehalten wird, andererseits aber auch alle Besonderheiten der Vorbehandlung einschließt. Die weitere Entwicklung führt zu niedrigeren Konzentrationen, der Erweiterung der Substanzpalette und zur

Verlängerung der Stabilitätszeiträume. Eine sachgerechte Vorbehandlung ist dabei der Schlüssel zum Erfolg.

Den Herren Dr. Kurt Wilde und Norbert Liebetrau danke ich für kritische Hinweise.

Literatur

- [1] K. Sattler, „Thermische Trennverfahren“, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1995
- [2] H. Schön, Linde Berichte aus Technik und Wissenschaft, Nr.72, S. 22-32
- [3] TRG 250 „Ausrüstung der Druckgasbehälter“, Ausgabe September 1975

Lachgas in Luftzerlegeranlagen

Dr. Ulrike Wenning, Höllriegelskreuth

1. Einführung

Lachgas (N_2O) stellt ein neues Problem für Luftzerlegeranlagen dar, das in der Vergangenheit oft nicht genügend beachtet wurde. Lachgas kann zu Problemen bei Luftzerlegern führen, z. B. zum Verstopfen von Rohren und Wärmetauschern, zur Anreicherung in den Rektifikationskolonnen und zu steigender Verunreinigung der Produkte.

Auch werden heute höhere Produktreinheiten verlangt, wobei oft nur Verunreinigungen im Vppb-Bereich toleriert werden können. Insbesondere die Halbleiterindustrie benötigt hochreine Gase.

Deshalb ist Lachgas und sein Verhalten in Luftzerlegern ein wichtiges und interessantes Thema. Im folgenden soll der Weg des Lachgases durch die Anlage betrachtet werden.

2. Lachgas in der Atmosphäre

Die gegenwärtige Konzentration von N_2O in der Atmosphäre liegt mit 310 ppb ($0,6 \text{ mg/m}^3$) ein bis zwei Größenordnungen

höher als die Konzentration von NO und NO_2 . Dieser Betrag steigt ständig um 0,2 bis 0,3% pro Jahr, d.h. um ca. 0,7 ppb pro Jahr. So ist von 1960 die Lachgaskonzentration von 292 ppb auf 302 ppb im Jahr 1980 angestiegen [1]. Die Verweilzeit in der Atmosphäre beträgt aufgrund des relativ inerten Verhaltens 130-170 Jahre. Dies verursacht ernsthafte Probleme für die Umwelt. Lachgas steigt in die Stratosphäre auf, wo es die Zerstörung von Ozon katalysiert. Andererseits trägt es in der Troposphäre mit 4-5% zum Treibhauseffekt bei [1-3].

3. Lachgasquellen

Ein Drittel der Lachgasemissionen ist anthropogen, während der größere Rest auf natürliche Ursachen zurückzuführen ist. Hierbei produzieren Nitrifikations- und Denitrifikationsprozesse der Mikroorganismen im Boden, insbesondere in tropischen Böden, und in den Ozeanen den Hauptteil des atmosphärischen Lachgases [1, 3-6]. Ähnliche Reaktionen führen zu erhöhten Lachgaskonzentrationen in der Umgebung von Kläranlagen ebenso wie mikrobiologischer Abbau von Nitratdüngern in der Nähe von landwirtschaftlich genutzten Flächen [1-3, 6, 7].

Auch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen, Biomasse und Müll trägt zur Emission von N_2O bei [1-3, 5].

In verschiedenen industriellen Prozessen fällt N_2O als Nebenprodukt an, z. B. bei der Produktion von Ozon oder von Polyamid [1].

Eine weitere Quelle ist die heutzutage gesetzlich vorgeschriebene NO_x -Reduktion in Abgasen, da SCR- oder SNCR-Prozesse N_2O als Sekundäremission freisetzen, wobei allerdings das Ausmaß und die Entstehungsbedingungen nicht gänzlich geklärt sind [1-3, 8].

Zusätzlich wird erwartet, daß die Verbesserung der Luftreinheit durch die inzwischen weit verbreiteten Katalysatoren in Kraftfahrzeugen zu einer erhöhten N_2O -Konzentration führt [2-4].

Weiterhin bildet sich N_2O in Abgasen, die NO_x , H_2O , SO_2 und O_2 enthalten [2, 6, 8].

Die anthropogenen Quellen sind verantwortlich für den jährlichen Anstieg der Lachgaskonzentration in der Atmosphäre, und das inerte Verhalten hat dazu geführt, daß es nach wie vor keinen Grenzwert für die N_2O -Emission gibt.

In der Umgebung einer Lachgasquelle kann der Durchschnittswert bei weitem überschritten und mit Konzentrationen bis zu einigen Vppm muß gerechnet werden.