

Positionspapier §

IGV-PP-19B-Rev0

Stand 04.02.2025

erstellt von

Expertengruppe Behälter (EG-B)

CO₂-MD-80bar-Behälter Untersuchungen zu zulässigen Füllgraden

Haftungsausschluss: Diese Veröffentlichung entspricht dem Stand des technischen Wissens zum Zeitpunkt der Herausgabe.

Der Verwender muss die Anwendbarkeit auf seinen speziellen Fall und die Aktualität der ihm vorliegenden Fassung in eigener Verantwortung prüfen.

Eine Haftung des IGV und derjenigen, die an der Ausarbeitung beteiligt waren, ist ausgeschlossen.

© Der IGV genehmigt hiermit die Vervielfältigung dieses Dokuments, vorausgesetzt, der Verband wird als Quelle angegeben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung und Historie der Regelwerke	
2. Geltungsbereich.....	
3. Mitgeltende Normen, Vorschriften und Positionspapiere	
4. Begriffsbestimmungen	
5. Thermodynamische Besonderheiten bei der Lagerung von CO ₂ in MD-Behältern	
6. Simulation und praxisnahe Tests	
7. Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Simulation und den praxisnahen Tests	
8. Empfehlungen für den Betrieb von CO ₂ -MD-Behältern	
9. Empfehlungen zur Ergänzung der TRBS 3146	
10. Zusammenfassung	
11. Referenzen	

1. Einführung und Historie der Regelwerke

Kohlenstoffdioxid (kürzer Kohlendioxid, Summenformel CO₂) kann auf verschiedene Arten beim Kunden in ortsfesten Behältern gelagert werden:

- Vakuumisolierte Behälter (Kaltvergaser)
- Niederdruck (ND)-Behälter (20/23 bar)
- Mitteldruck (MD)-Behälter (80 bar)
- Hochdruck (HD)-Behälter (üblicherweise 103 – 130/140 bar)

Die seit mehr als 50 Jahren praktizierten Füllgrade der MD- und HD-Behälter erlauben beim zulässigen Betriebsdruck und der höchstmöglichen Temperatur einen Flüssigkeitsüberdruck ohne Gasraum im Behälter gemäß den im Laufe der Jahre zugrundegelegten Zustandsgleichungen von CO₂ (Plank und Kuprianoff, Span und Wagner). „Die Festlegung des zulässigen Betriebsdruckes nach dem Flüssigkeitsdruck ist nur bei Gasen mit einer kritischen Temperatur zwischen -10 °C und +70 °C zulässig, da bei diesen Gasen, z.B. Kohlensäure, aus physikalischen Gründen ein Flüssigkeitsdruck auftreten kann“ (UVV Druckbehälter VBG 17 vom 01.04.1966, Fassung vom 01.04.1974).

Dieses Positionspapier soll Empfehlungen liefern, um für ortsfeste Mitteldruckbehälter (MD) hinsichtlich der Befüllung den Stand der Technik in Deutschland zu definieren.

Insbesondere lässt sich anhand der geltenden Regelwerke nicht mehr nachvollziehen, warum ein Füllfaktor von z.B. 0,75 kg/l in den 80bar-MD-Behältern verwendet wird, wenn gemäß der Zustandsgleichung maximal 0,29 kg/l (bei der höchstmöglichen Temperatur 40°C des Beschickungsgutes) zulässig wären. Die Wirksamkeit der in der Vergangenheit angewendeten Schutzmaßnahmen (Wasserberieselung/Isolierung etc.) konnten nicht mehr zweifelsfrei nachvollzogen werden.

Daher sollten in Simulationen und praxisnahen Tests die verschiedenen Möglichkeiten dargestellt werden, mit deren Hilfe die in der Regel verwendeten Füllfaktoren für 80bar-MD-Behälter weiterhin Bestand haben:

- 0,75 kg/l für Behälter ohne Isolierung mit Wasserberieselung
- 0,75 kg/l für Behälter mit Schaumisolierung
- 0,66 kg/l für Behälter ohne Isolierung, mit Schutz gegen Erwärmung. Gemäß TRBS 3146 reicht gegen Sonneneinstrahlung hierzu in der Regel ein heller Anstrich aus (bei der höchstmöglichen Temperatur von +40 °C des Beschickungsgutes).

Historie der Regelwerke – zulässige Füllgrade für CO₂-MD-Behälter

1.1. In der alten Ausgabe der UVV Gase (VBG 61) aus 1974 (1977) ist für einen ortsfesten CO₂-HD-Behälter ein Beispiel für die Ermittlung des zulässigen Füllgrades angeführt:

- CO₂-HD-Behälter 130 bar

- Tageshöchsttemperatur +40 °C

- **Zulässiger Füllgrad 0,745 kg/l gemäß den damalig angewendeten Zustandsdiagrammen der PTB**

Hinweis in dieser alten UVV Gase:

“Die Inanspruchnahme einer niedrigeren Temperatur ... für die Festlegung des zulässigen Betriebsüberdruckes setzt voraus, daß die Einhaltung dieser Temperatur sichergestellt ist (z. B. automatische Einschaltung einer Wasserberieselung, Alarminrichtung bei Ausfall der Kühlung, Verdampfung, Wärmeisolierung).”

Hierunter fielen damals die 80bar-Behälter mit Wasserberieselung oder Schaumisolierung mit einem Füllgrad von 0.75 kg/l

1.2. In der jüngsten Ausgabe der UVV Gase BGV B6 (VBG 61) aus 1999 finden sich die obigen Festlegungen in abgewandelter Form wieder:

1.2.1. Als **höchstmögliche Temperatur** des Gases durch Witterungseinflüsse gelten:

...

„- bei oberirdischen Anlagenteilen, die in Räumen aufgestellt sind oder einen **besonderen Schutz gegen Erwärmung besitzen, 40 °C,**

...

Als Schutz gegen Erwärmung durch Sonnenstrahlung reicht in der Regel ein Anstrich mit wärmestrahlungsreflektierender Oberfläche aus. Wird das Gas in Anlagenteilen auf einer niedrigen oder höheren Temperatur gehalten oder auf eine höhere Temperatur erwärmt, gilt diese Temperatur als höchstmögliche Temperatur. Der zulässige Füllgrad ist der Volumenanteil der Flüssigphase bei der höchstmöglichen Temperatur.“

1.2.2. Durchführungsanweisung zu §36:

„Um z.B. eine **Drucküberschreitung durch Flüssigkeitsdruck zu verhindern**

- müssen die **Anlagenteile für den Flüssigkeitsdruck bei der höchstmöglichen Temperatur ausgelegt sein”**

“Hinsichtlich der Anlagenteile, die für Flüssigkeitsdruck ausgelegt sind, siehe auch BG Information

„Füllen von Druckbehältern mit Gasen“ (BGI 618)“.

Allerdings ist in diesem Merkblatt kein Hinweis enthalten, welcher die Ermittlung des zulässigen Füllgrades entsprechend den Zustandsgleichungen von Span und Wagner vorsieht, sondern im Abschnitt 6.3.2.2

“Höchstmögliche Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur” wird mit der Realgasgleichung und Realgasfaktoren aus dem alten Messer Griesheim Gasehandbuch gerechnet. **Dies entspricht an dieser Stelle nicht mehr dem Stand der Technik.**

Auch die UVV Gase aus 1999 enthält noch alle in allgemeiner Form formulierten Regelungen für die Ermittlung des Füllgrades. Allerdings führt der Verweis auf das BG-Merkblatt BGI 618 (T029) in eine Sackgasse.

1.3. TRB 801 Nr.27 Druckbehälter für Gase oder Gasgemische in flüssigem Zustand

“3.5 Als höchstmögliche Temperatur des Beschickungsgutes im Sinne des Abschnittes 3.4 gelten: ...

b) 40 °C bei oberirdischen Behältern, die in Räumen aufgestellt sind oder einen besonderen Schutz gegen Erwärmung besitzen, gegen Sonneneinstrahlung reicht in der Regel ein heller Anstrich aus,

Wird das Beschickungsgut der Druckbehälter auf einer niedrigeren Temperatur gehalten oder auf eine höhere Temperatur erwärmt, gilt diese Temperatur als höchstmögliche Temperatur.”

1.4. TRBS 3146 Ortsfeste Druckanlagen für Gase

In TRBS 3146 fehlen gänzlich die Hinweise wie in den o.a. alten UVV und TRB:

- andere höchstmögliche Temperaturen des Beschickungsgutes als +50°C oder +40°C für oberirdische Behälter
- Behälter ausgelegt für einen zulässigen Flüssigkeitsüberdruck.

Die betreffenden Abschnitte der TRBS 3146, 4.2 (4) und 4.8.3 sollten entsprechend ergänzt werden. Formulierungsvorschläge für diese Ergänzungen stehen in Abschnitt 9 dieses Dokumentes.

Fazit – Historie der Regelwerke

In den alten Ausgaben der UVV Gase aus den 1960/70er Jahren waren alle Regelungen für die Befüllung von CO₂-MD-Behältern enthalten. Im Laufe der Jahre wurden die konkreten Anweisungen immer weiter reduziert bis zur TRBS 3146, welche unbedingt bei der nächsten Revision mit den Regelungen für die Befüllung von MD-Behältern ergänzt werden sollte.

Druckgasflaschen gemäß ADR-Regelwerk werden hier nicht näher betrachtet.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass ab ADR 2009 für die Füllfaktoren für CO₂-Flaschen unter Mitwirkung der BAM und der PTB die Zustandsgleichungen von Span und Wagner zugrundegelegt werden /1/ /2/ /3/:

ADR 2007: 0,66 kg/l (Prüfdruck 190 bar); 0,75 kg/l (Prüfdruck 250 bar). Tmax = 65 °C

ADR 2009: 0,68 kg/l (Prüfdruck 190 bar); 0,76 kg/l (Prüfdruck 250 bar). Tmax = 65 °C

2. Geltungsbereich

Dieses Dokument gilt im Rahmen der Betriebssicherheitsverordnung als Empfehlung für die ordnungsmäßige Befüllung ortsfester CO₂-MD-Behälter.

3. Mitgeltende Normen, Vorschriften und Positionspapiere

- Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV)
- TRBS 3146 Ortsfeste Druckanlagen für Gase
- BGV B6 UVV Gase VBG 61 Unfallverhütungsvorschrift Gase
- TRB 801 Nr.27 Druckbehälter für Gase oder Gasgemische in flüssigem Zustand
- BG-Merkblatt T029 „Füllen von Druckbehältern mit Gasen“ (bisher BGI 618, ZH 1/308)
- Thermodynamische Zustandsdiagramme für CO₂, basierend auf den Zustandsgleichungen von Span und Wagner, hinterlegt z.B. im NIST Chemistry WebBook und im VDI Wärmeatlas

4. Begriffsbestimmungen

CO₂-MD-Behälter

CO₂-MD-Behälter werden üblicherweise wie folgt ausgerüstet und betrieben:

- Behälter mit und ohne Isolierung
- Behälter mit und ohne Kühlmaschine
- Behälter mit und ohne Wasserberieselung
- Behälter mit und ohne Sonnenschutz
- Behälter mit und ohne Heizung

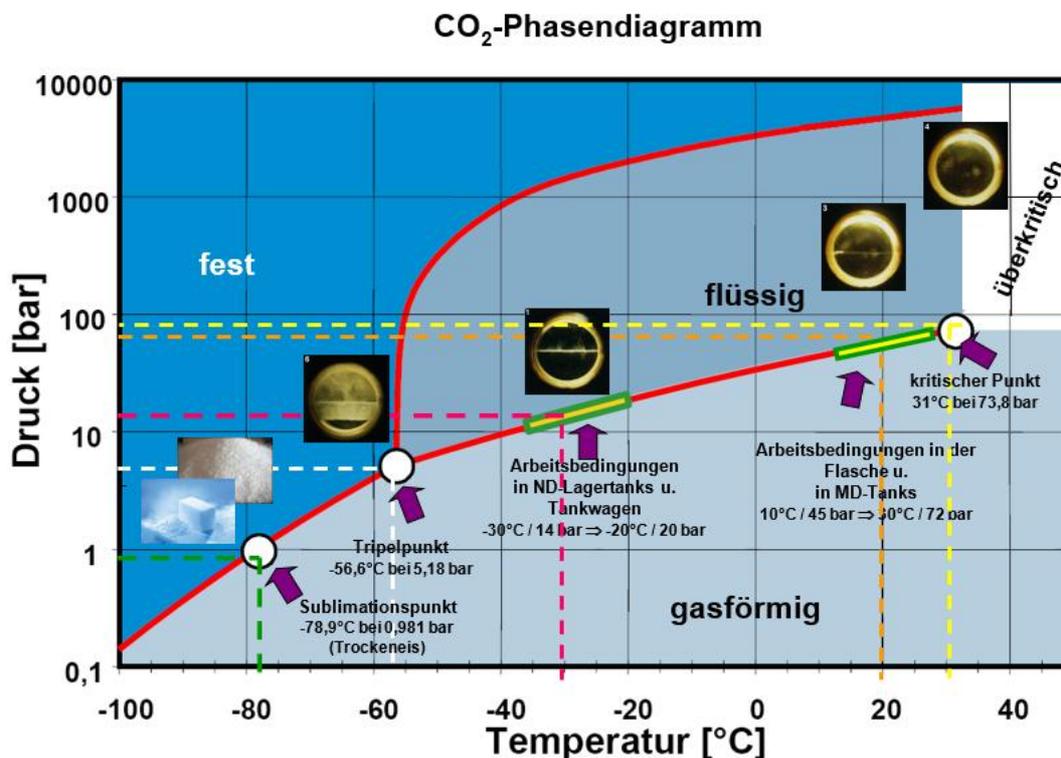
Es sind alle Formen einzeln oder in Kombination möglich. In der Regel wird folgende Kombination angewendet: Behälter mit Isolierung, Heizung und Kühlmaschine oder Behälter ohne Isolierung mit Wasserberieselung.

5. Thermodynamische Besonderheiten bei der Lagerung von CO₂ in Mitteldruck-Behältern

5.1. Grundsätzliches zu Aggregatzuständen eines Fluids

Ein Fluid zeichnet sich unter anderem dadurch aus, dass es verschiedene Aggregatzustände annehmen kann. Unterschieden wird dabei zwischen festem, flüssigem und gasförmigem Zustand. Grundsätzlich hat jedes Fluid, sei es nun Stickstoff, Sauerstoff oder eben Kohlendioxid, diese drei Aggregatzustände. Wann der jeweilige Zustand eingenommen wird, hängt vom Druck und der Temperatur ab. In Phasendiagrammen ist dargestellt, unter welchen Bedingungen welcher Zustand vorliegt.

Ein typisches Phasendiagramm zeigt folgendes Bild:



Die Abgrenzung von fest zu flüssig ist die Schmelzlinie, die Abgrenzung von fest zu gasförmig ist die Sublimationskurve, und die Abgrenzung von flüssig zu gasförmig ist die Siedelinie oder Dampfdruckkurve. Alle drei Kurven treffen sich im Tripelpunkt. Das Ende der Dampfdruckkurve ist der kritische Punkt.

Einige Beispiele zur Verdeutlichung:

Wasser schmilzt bei einem Druck von 1013 mbar bei 0 °C und siedet bei gleichem Druck bei 100 °C. Der kritische Punkt liegt bei 220,64 bar und 373,95 °C.

Stickstoff schmilzt bei 1013 mbar bei -210 °C und siedet bei gleichem Druck bei -195,8 °C. Der kritische Punkt liegt bei 33,96 bar und -146,96 °C.

5.2. Besonderheiten bei Kohlendioxid

An sich verhält sich Kohlendioxid nicht anders als unter 5.1 beschrieben. Das Besondere ist, dass die Temperatur- und Druckwerte, bei denen sich Phasenumwandlungen ergeben, in einem Bereich sind, den wir als „normale“ Umgebungsbedingungen bezeichnen.

So liegt der Tripelpunkt von CO₂ bei -56,6 °C und 5,2 bar, der kritische Punkt bei 31 °C und 73,8 bar. Das bedeutet, dass unterhalb von 5,2 bar CO₂ direkt von der festen in die gasförmige Phase übergeht, also den flüssigen Zustand „überspringt“. Wenn man es direkt aus der flüssigen Phase in die Atmosphäre entlässt, bildet es sofort die feste Phase, das sogenannte „Trockeneis“.

Unterhalb des kritischen Punktes liegt das CO₂ im Behälter als Zwei-Phasen-Gemisch mit Flüssig- und Gasphase vor. Wenn man sich mit Druck und Temperatur weit genug vom kritischen Punkt entfernt, nähert sich das Fluid immer mehr einem „richtigen“ Gas an. Da laut Regelwerk Temperaturen bis zu 50 °C betrachtet werden sollen, können in einem unisolierten Behälter aber im Sommer durchaus Temperaturen von 31 °C und somit ein Druck von 73,8 bar im Behälter entstehen (kritischer Punkt). Im Behälter wird sich ein überkritisches Fluid bilden, das nicht richtig Gas und nicht richtig Flüssigkeit ist. Es gibt auch keine Phasengrenze mehr und der Druck im Behälter könnte sehr schnell über den Absicherungsdruck der Sicherheitsventile von 80 bar hinaus ansteigen.

Diesen Zustand gilt es zu verhindern, da eine Erwärmung im Sommer keine außergewöhnliche Erscheinung ist.

Weiterhin ist zu beachten, dass sich eine Flüssigkeit unter Wärmeeinwirkung ausdehnt. Also können auch Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes dafür sorgen, dass sich die Flüssigkeit so weit ausdehnt, dass sie den kompletten Behälter füllt. Es entsteht ein Flüssigkeitsdruck, der sehr schnell sehr hohe Werte annehmen kann. Bei einem Füllgrad von 0,75 kg/l ist das bereits bei Drücken und Temperaturen ab ca. 59 bar und 22 °C gegeben, also noch unterhalb des kritischen Punktes.

6. Simulation und praxisnahe Tests

Unter 1. wurde schon beschrieben, dass in der Praxis Füllfaktoren realisiert werden, die laut den Phasendiagrammen eine Überfüllung des Behälters mit rasantem Druckanstieg zur Folge hätten. Allerdings beobachtete man in den vergangenen 50 Jahren keine „überlaufenden“ Behälter. Daher stellte sich die Frage, wie sich Druck und Temperatur in einem Behälter verhalten, wenn er den Bedingungen im Sommer ausgesetzt ist.

6.1. Modellierung der Umgebungsbedingungen

Es wurden verschiedene Außentemperaturen und Sonneneinstrahlungen modelliert, die in europäischen Breiten realistisch erscheinen.

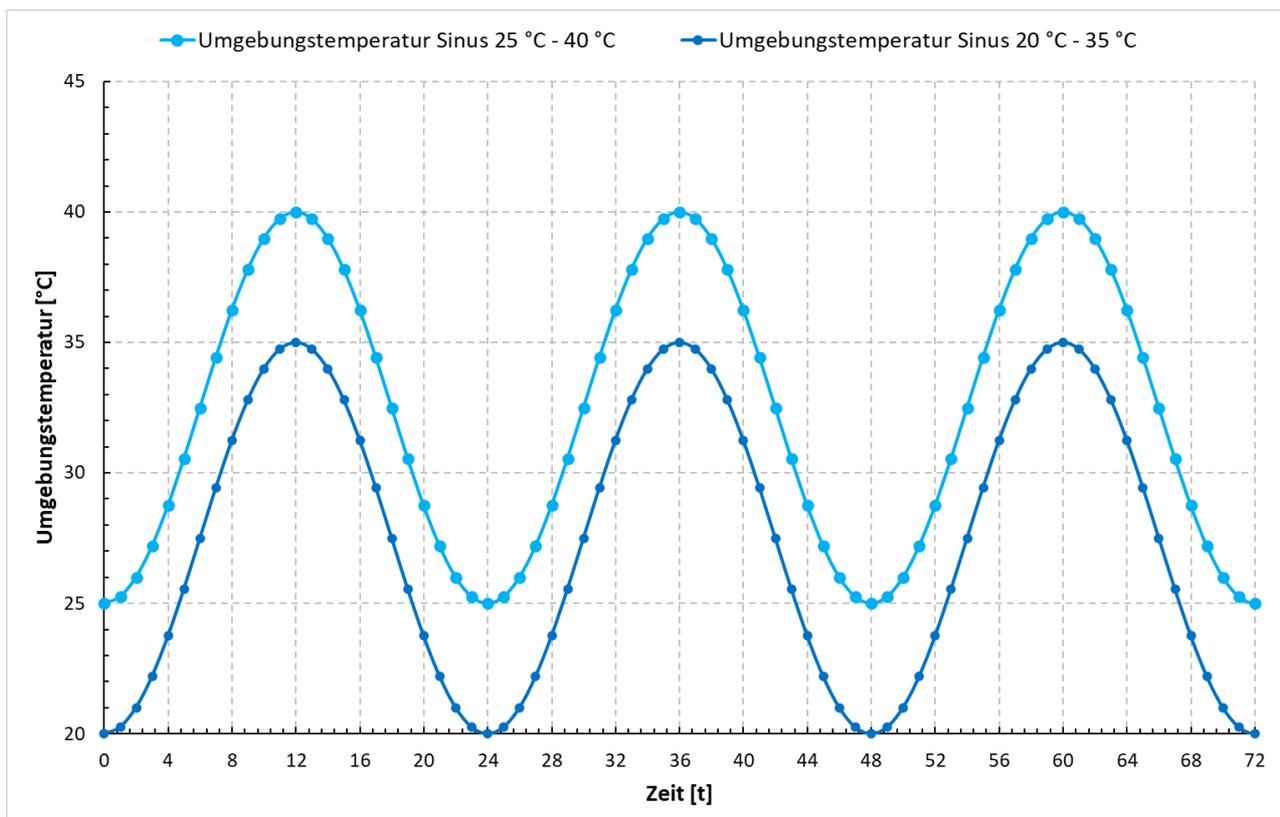


Abbildung 1: Modellierte Kurven der Umgebungstemperatur, dargestellt für 3 Tage (72 Stunden)

Es wurde angenommen, dass in sehr warmen Sommermonaten die Tageshöchsttemperatur 40 °C beträgt und es nachts nur auf 25 °C abkühlt. Da dies eine sehr konservative Annahme ist, wurden auch Berechnungen mit einem moderaterem Temperaturverlauf durchgeführt. Die Tageshöchsttemperatur wurde dabei nur mit 35 °C angenommen und des Nachts wurde von 20 °C (tropische Nacht) ausgegangen.

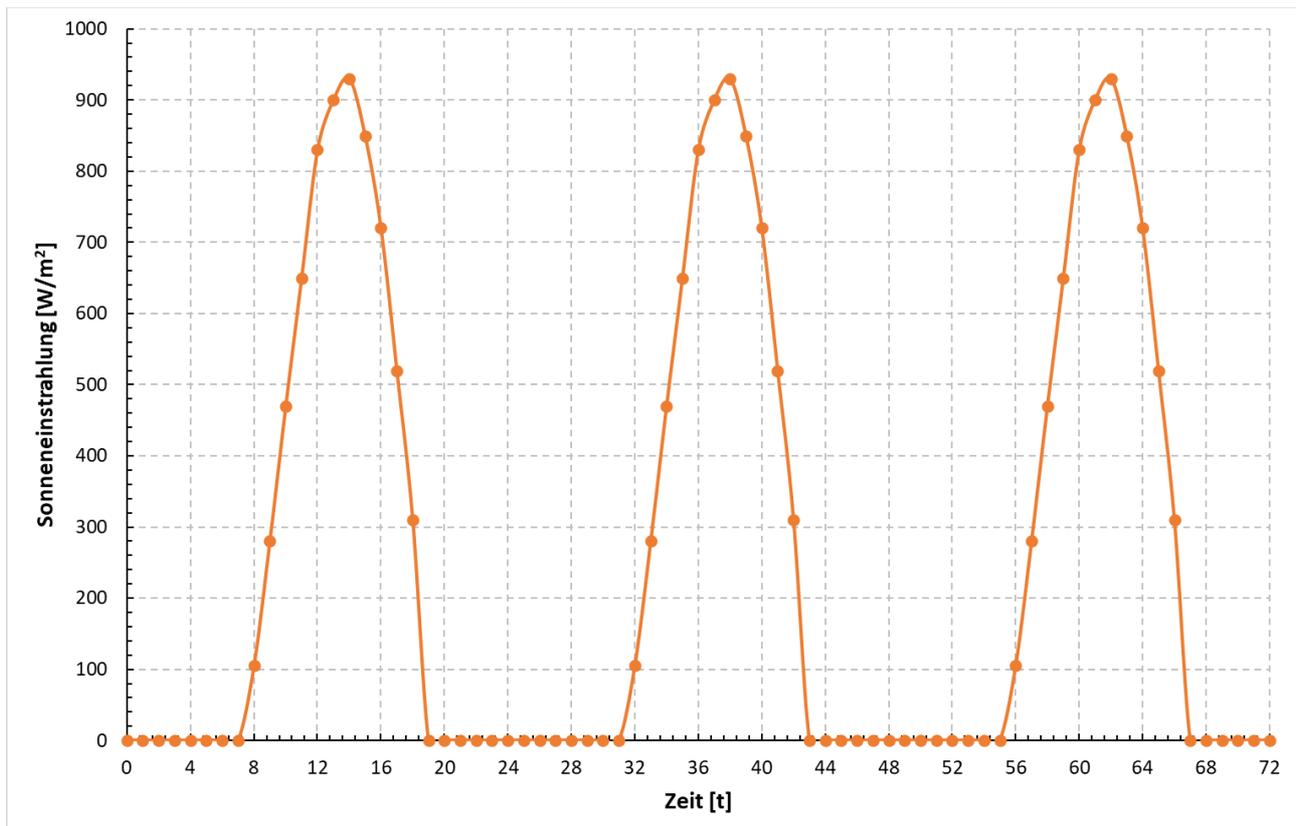


Abbildung 2: Modellierter Verlauf der Sonneneinstrahlung, dargestellt für 3 Tage (72 Stunden). Modellierung erfolgte laut: Verma, V., Ghosh, A. K., and Kushwaha, H. S. (May 27, 2005). "Temperature Distribution and Thermal Stress Analysis of Ball-Tank Subjected to Solar Radiation." ASME. J. Pressure Vessel Technol. May 2005; 127(2): 119–122. <https://doi.org/10.1115/1.1858920>.

Die Werte für die Sonneneinstrahlung entstammen oben genannter Studie. Es wurden Vergleichswerte für Deutschland betrachtet und im Raum Konstanz am Bodensee wurden ähnliche Strahlungsintensitäten gemessen. Daher kann dieser Verlauf als sehr realistisch angesehen werden.

6.2. Modellierung des thermodynamischen Modells

Auf Basis eines „typischen“ CO₂-Behälters mit ca. 5000 l geometrischem Inhalt („Dreitonner“) wurde ein thermodynamisches Modell entwickelt, anhand dessen man den Druckverlauf im Behälter unter den unter 6.1. gewählten Umgebungsbedingungen errechnen kann.

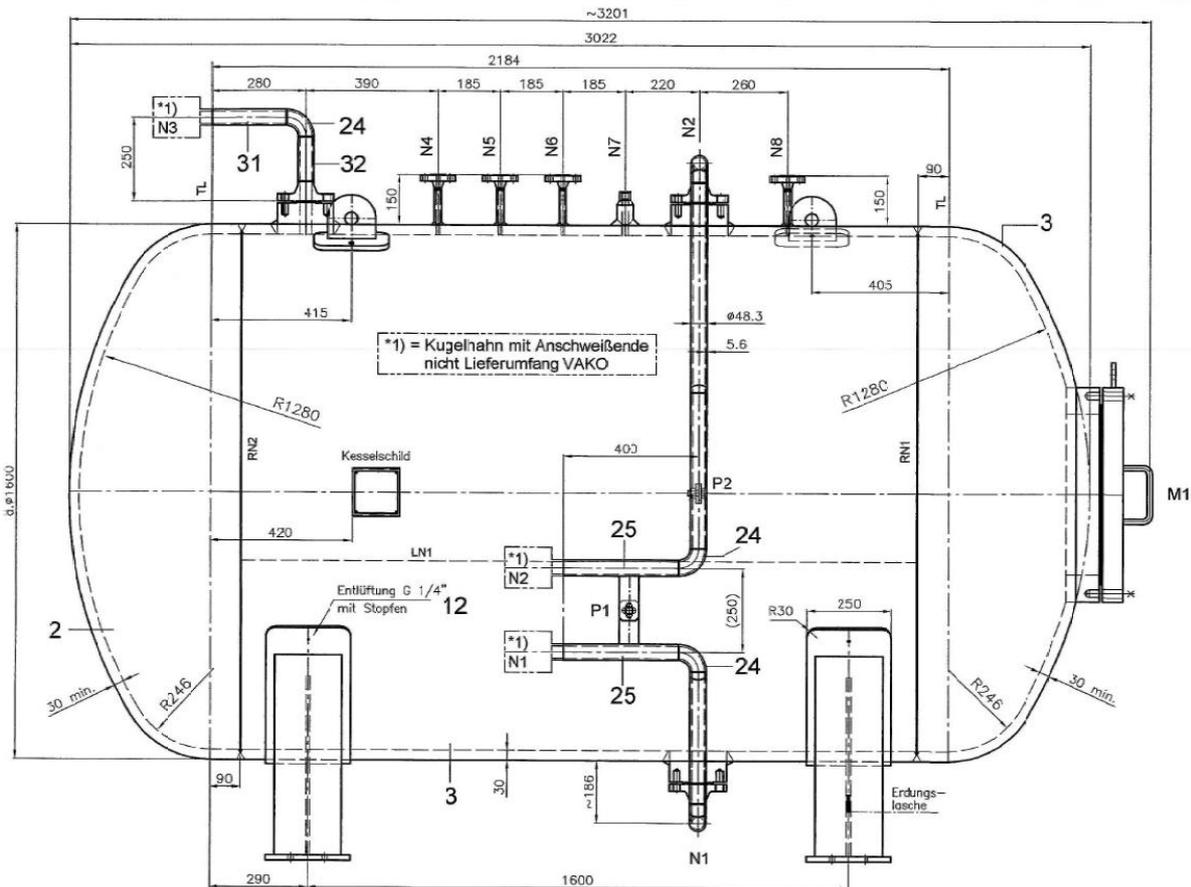


Abbildung 3: Geometrie und generelle Abmaße des untersuchten CO₂-Gasbehälters (Volumen 5060 l).

Für das thermodynamische Modell wurden auch verschiedene Anstriche betrachtet, von neu und richtig weiß bis zu einem alten Anstrich und Verschmutzung auf dem Behälter.

Allerdings berechtigt ein heller Anstrich nur, die höchstmögliche Temperatur des Beschickungsgutes von 40°C anstelle von 50°C zu verwenden.

Emmissionsgrade ϵ von Anstrichen (Behälteroberflächen) variieren von ca. $\epsilon = 0,8 - 1,0$, siehe /5/ und /6/.

Die Beschattung von Behältern ist daher wesentlich effektiver als ein heller Anstrich, um die Temperatur des Beschickungsgutes zu begrenzen (Behälter halb im Schatten $\epsilon = 0,5$; Behälter voll im Schatten $\epsilon = 0$).

Der Füllfaktor für die Berechnungen betrug 0,66 kg/l für Behälter ohne Kühlung oder Isolierung und 0,75 kg/l für Behälter mit Wasserkühlung oder Isolierung. /4/

Das Berechnungsmodell berücksichtigt die Masse des Behälters, die Wanddicken der Behälterwandung, die Wärmeleitung durch den Stahl, die konvektiven Wärmeübergänge an der Behälteroberfläche im Innern und außen, dessen Oberfläche generell und zuletzt auch die aufgenommene Strahlungswärme. Des Weiteren werden die Zustände des CO₂ im Innern mit den Zustandsgleichungen von Span und Wagner ermittelt, die spätestens seit 2009 als Stand der Technik angesehen werden müssen. Wechselwirkungen der CO₂-Moleküle untereinander, also beispielsweise Temperaturschichtungen, Siedenester oder ähnliches, wurden nicht berechnet, da diese Erkenntnisse für die Betrachtung des entstehenden Behälterdrucks nicht notwendig sind.

7. Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Simulation und den praxisnahen Tests

7.1. Simulationsergebnisse für einen Behälter mit Füllgrad 0,66 kg/l, ohne weitere Maßnahmen gegen Umwelteinflüsse

Nachfolgend wurde mit dem in jedem Sommer über mehrere Tage auftretenden Temperaturverlauf 20 °C – 35 °C – 20 °C gerechnet.

Die Berechnung mit den verschiedenen Parametern ergab folgendes Ergebnis:

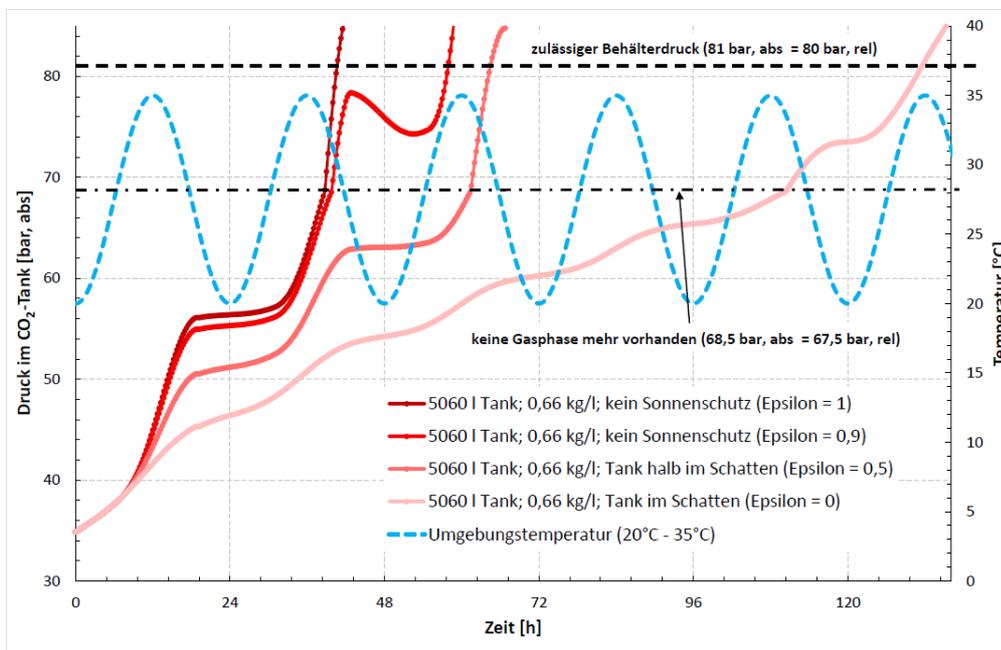


Abbildung 4: Berechneter Behälterdruck für den 5060 l CO₂-Behälter mit einer modellierten Umgebungstemperatur von Tageshöchsttemperatur 35 °C und Nachttemperatur 20 °C. Für die Berechnung wurden 4 Szenarien analysiert: 1. Der Behälter steht in der prallen Sonne: Emissionskoeffizient = 1, 2. Der Behälter steht in der prallen Sonne: Emissionskoeffizient = 0,9, 3. Der Behälter steht in der prallen Sonne: Emissionskoeffizient = 0,5 und 4. Der Behälter steht zu 100% im Schatten: Emissionskoeffizient = 0

Man kann deutlich erkennen, dass die Sonneneinstrahlung einen maßgeblichen Einfluss hat.

Steht der Behälter im Schatten, wird der Ansprechdruck der Sicherheitsventile erst nach ca. 135 Stunden (knapp 5,5 Tagen) erreicht. Ohne Sonnenschutz wird der Druck nach ca. 1,5 bis 2,5 Tagen erreicht. Die Qualität des Anstrichs spielt zwar eine Rolle, aber keine herausragende.

Die Sonneneinstrahlung auf den Behälter hat den maßgeblichen Einfluss.

Dies wird auch durch die Simulation für die Tageshöchsttemperatur 40 °C und Nachttemperatur 25 °C belegt. siehe Abschlussbericht mf-Thermodynamics – Abbildungen 7 und 8 /4/. Die Druckanstiegszeiten werden nur unwesentlich verkürzt.

Der entscheidende Faktor bei lang andauernder Nichtentnahme aus dem vollen Behälter ist ein wirksamer Sonnenschutz, eine wirksame Isolierung oder ein Kühlaggregat.

Das Berechnungsmodell zeigte ebenfalls, dass die Behältergröße keinen großen Einfluss auf die Ergebnisse hat. Zwar ist ein größerer Behälter tendenziell „gutmütiger“, aber auch er erreicht den kritischen Zustand, benötigt aber ca. 2 Tage länger.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass eine dauerhafte Entnahme für einen Energieaustrag sorgt, so dass ein Ansprechen der Sicherheitsventile unter Umständen verhindert wird. Allerdings kommt es auf die Entnahmemenge und -dauer an.

Bei einem Druck von 67,5 bar(g) verschwindet die Gasphase, d.h. es liegt nur noch Flüssigkeit im Behälter vor. An die Gasphase des Behälters angeschlossene, nachgeschaltete Verbraucher oder Regeleinrichtungen würden nun bei Entnahme flüssiges oder überkritisches CO₂ erhalten.

Die Berechnungen konnten an einem real existierenden Behälter auf Richtigkeit gegengeprüft werden, so dass das thermodynamische Modell sehr gut die Realität wiedergibt. Die gesamten Ergebnisse sind in einem Bericht beim IGV vorhanden.

7.2. Erweiterung der Simulation um die Maßnahme Wasserberieselung für einen Behälter mit Füllgrad 0,75 kg/l

Wie bereits aus 7.1. ersichtlich ist ein Sonnenschutz für den Behälter eine sehr gute Schutzmaßnahme, wenngleich sie nicht ausreichend ist. Selbst mit Sonnenschutz wird der Ansprechdruck der Sicherheitsventile erreicht. Daher wurde untersucht, wie sich die in der Praxis eingesetzten Wasserberieselungsanlagen auf den Behälterdruck auswirken. Das thermodynamische Modell musste nun noch um den Faktor „Wasserberieselung“ erweitert werden. Da es hierbei viele Einflussfaktoren, wie z.B. Benetzungsgrad der Behälteroberfläche, Wassertemperatur und Wärmeübergangskoeffizient, gibt, wurden diese Faktoren experimentell mit einer praktisch umgesetzten Wasserberieselung ermittelt.

Grundlage war eine bereitgestellte Wasserberieselung mit folgenden Konstruktionsdaten:

- Versorgungsrohr \varnothing 21,3x2 VA
- Düsen Fa. Schlick:
 - Modell 553, G1, R 1/4", AG
 - Kreisförmiger Streukegel 90°
 - Messing
 - Leistung 6 l/min bei 3 bar Versorgungsdruck
- 3 Düsen, verteilt auf 2,5 m bei einem 2300 l -Behälter

Kühlwasser wurde mit 20 °C zur Verfügung gestellt.

Es ergab sich ein Benetzungsgrad von 25 % der Oberfläche und ein Wärmeübergangskoeffizient von 220 W/(m²xK).

Es wurden mehrere Simulationen durchgeführt, deren Ergebnisse dem IGV vorliegen. An dieser Stelle werden exemplarisch die Ergebnisse gezeigt, die den ungünstigsten anzunehmenden Fall darstellen.

Es wurden wieder die Umgebungsbedingungen aus 6.1. angenommen, ebenso ein Füllfaktor von 0,75 kg/l, keine Entnahme aus dem Behälter und ein „schlechter“ Anstrich ohne zusätzlichen Sonnenschutz. Der Einschaltpunkt der Wasserberieselung wurde mit 70 bar und der Abschaltpunkt mit 68 bar angesetzt, also nahe dem kritischen Punkt und einem Ausbilden von Flüssigkeitsdruck.

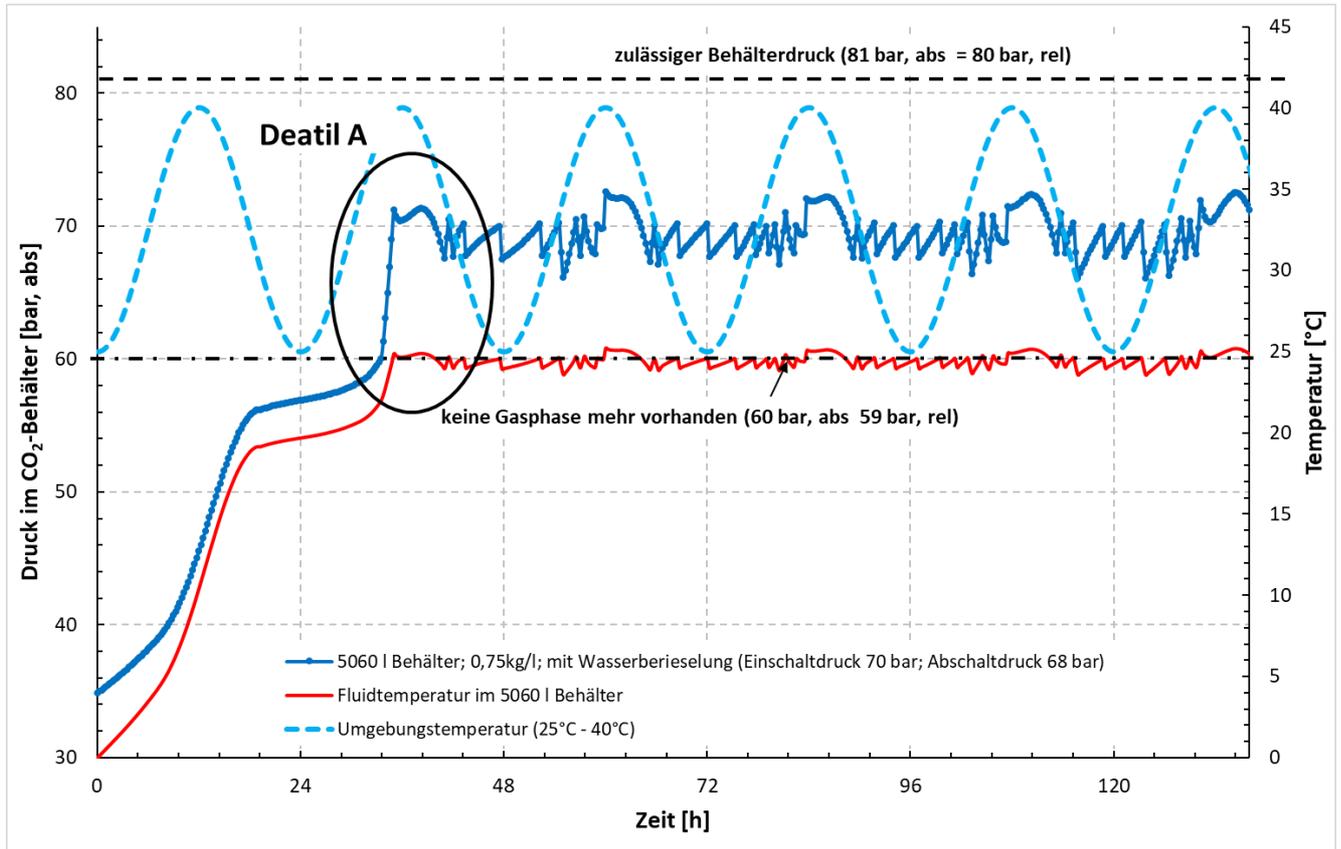


Abbildung 4: Berechneter Druckverlauf für den 5060 l CO₂-Behälter bei einer modellierten Umgebungstemperatur mit einer Tageshöchsttemperatur von 40 °C und einer Nachttemperatur von 25 °C. Für die Berechnung wurde angenommen, dass der CO₂-Behälter in der Sonne steht ($\epsilon = 0,9$). Der Einschaltdruck der Wasserberieselung beträgt 70 bar, der Abschaltdruck der Wasserberieselung beträgt 68 bar.

Man erkennt, dass sich nach ca. 36 Stunden der Druck schlagartig in Richtung des Ansprechdrucks der Sicherheitsventile bewegt, nach Einschalten der Wasserberieselung diese Aufwärtsbewegung jedoch abgefangen wird und der Behälterdruck dauerhaft um die 70 bar pendelt.

Zoomt man nun in die Ergebnisse hinein, ergibt sich ein deutlicheres Bild:

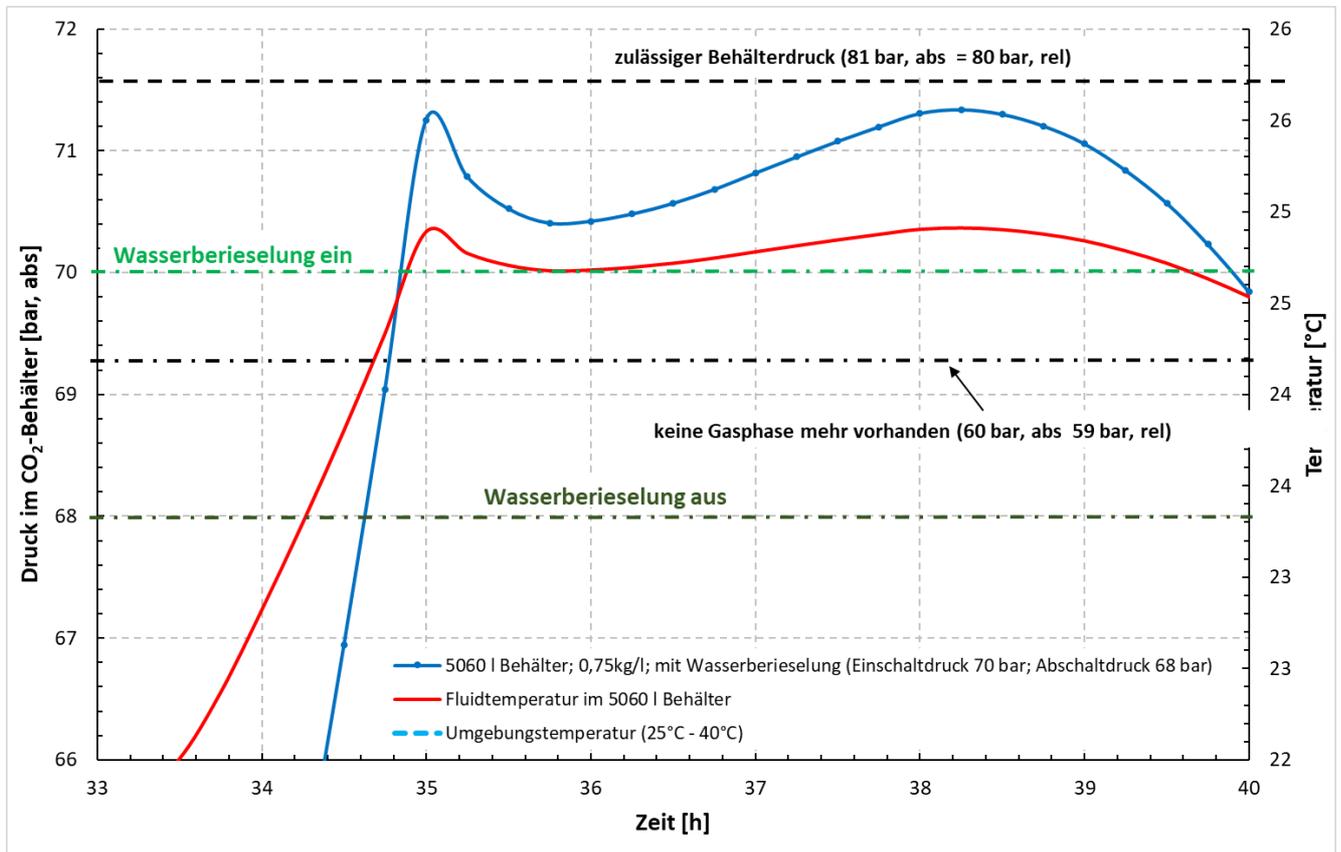


Abbildung 6: Zeitlich feiner aufgelöster Bereich (Detail A) aus Abbildung 5

Man kann erkennen, dass mit dem Einschalten der Wasserberieselung der Druck noch kurz ansteigt, abgefangen wird, nochmals kurz ansteigt, um dann dauerhaft zu fallen, bis der Druck wieder 68 bar erreicht und die Wasserberieselung wieder ausschaltet.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass eine richtig dimensionierte Wasserkühlung den Behälter innerhalb seiner Druckgrenzen hält. Der max. Behälterdruck beträgt 71,3 bar, der zulässige Betriebsdruck von 80 bar wird zu keinem Zeitpunkt erreicht.

Es ist allerdings wichtig zu erwähnen, dass unter den obigen Umständen kein Zwei-Phasen-Gemisch mehr vorhanden ist. Bei einem Druck von 59 bar(g) verschwindet die Gasphase, d.h. es liegt nur noch Flüssigkeit im Behälter vor. An die Gasphase des Behälters angeschlossene, nachgeschaltete Verbraucher oder Regeleinrichtungen würden nun bei Entnahme flüssiges CO₂ erhalten. Nach entsprechender Entnahme und dadurch reduziertem Füllgrad würde überkritisches CO₂ in die Entnahmeleitungen gelangen (siehe Abbildung 8).

7.3. Erweiterung der Simulation um die Maßnahme PU-Schaumisolierung für einen Behälter mit Füllgrad 0,75 kg/l

Nachfolgend wurde mit dem in jedem Sommer über mehrere Tage auftretenden Temperaturverlauf $20\text{ °C} - 35\text{ °C} - 20\text{ °C}$ gerechnet. Der Behälter steht ganztägig in der prallen Sonne ($\epsilon=0,9$), wird den halben Tag beschattet ($\epsilon=0,5$) oder steht immer im vollen Schatten ($\epsilon=0$)

Die Berechnungen mit den verschiedenen Parametern ergaben folgende Ergebnisse:

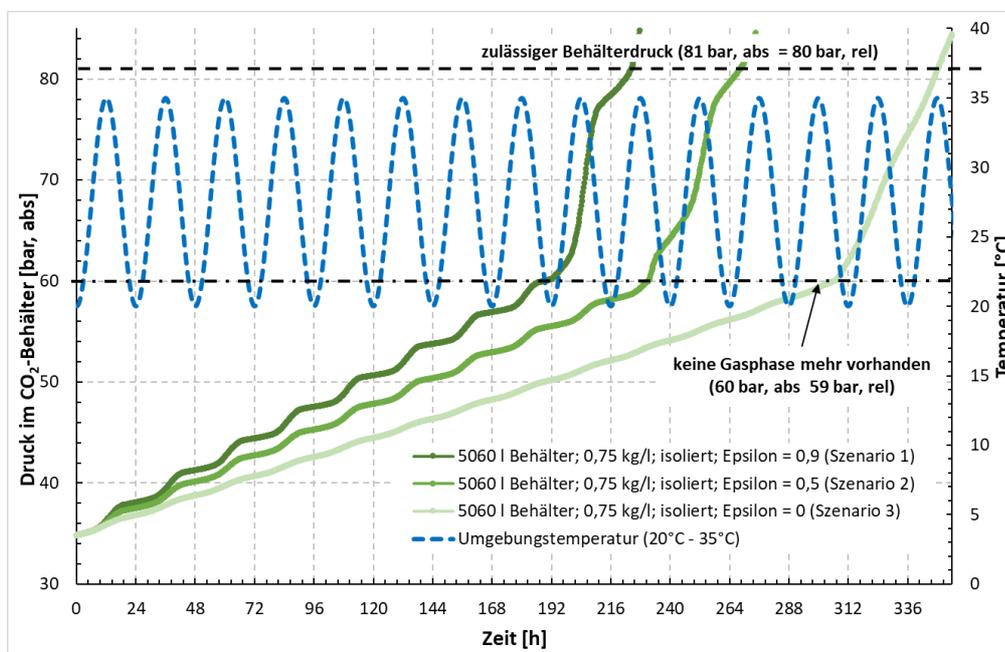


Abbildung 7: Gegenüberstellung der berechneten Drücke (Berechnungsdauer 348 Stunden) für einen 5060 l CO₂-80-bar-MD-Behälter mit einer PU-Isolation (100 mm Isolationsdicke; Wärmeleitfähigkeit: 0,05 W/(m K)) des Behälters. Die Umgebungstemperatur folgt einer Sinuskurve mit einer Tageshöchsttemperatur von 35 °C und einer Nachttemperatur von 20 °C. Szenario 1: Der Behälter steht vollständig in der prallen Sonne (Emissionsgrad $\epsilon = 0,9$), Szenario 2: Der Behälter steht zur Hälfte im Schatten und zur Hälfte in der Sonne (Emissionsgrad $\epsilon = 0,5$) und Szenario 3: Der Behälter ist vollständig beschattet (Emissionsgrad $\epsilon = 0$).

Man kann deutlich erkennen, dass die PU- Schaumisolierung einen maßgeblichen Einfluss hat.

Nach einer Wiederbefüllung wird der zulässige Betriebsdruck unter ungünstigsten Randbedingungen – ohne Entnahme und in praller Sonne stehend, und bei einer Tageshöchsttemperatur von 35 °C und einer Nachttemperatur von 20 °C – erst nach mehr als 9,5 Tagen erreicht (Abbildung 7).

Mit einem vollständigen Sonnenschutz wird der zulässige Betriebsdruck erst nach mehr als 14 Tagen erreicht.

Bei einem Druck von 59bar(g) verschwindet die Gasphase, d.h. es liegt nur noch Flüssigkeit im Behälter vor. An die Gasphase des Behälters angeschlossene, nachgeschaltete Verbraucher oder Regeleinrichtungen würden nun bei Entnahme flüssiges CO₂ erhalten. Nach entsprechender Entnahme und dadurch reduziertem Füllgrad würde überkritisches CO₂ in die Entnahmeleitungen gelangen (siehe Abbildung 8).

Zusätzlich wurde der Druckanstieg auch für den über mehrere Tage auftretenden Temperaturverlauf 25 °C – 40 °C – 25 °C und in der prallen Sonne stehend berechnet (Extremfall - Grenzwertbetrachtung) /4/ Die Druckanstiegszeiten verkürzen sich dann nur unwesentlich.

Anzumerken ist, dass diese Berechnungen, insbesondere hinsichtlich der in der Berechnung zugrunde gelegten Wärmeleitfähigkeit 0,05 W/(mxK) der Isolation, bisher nicht mit realen Behälter-Betriebsdaten abgeglichen werden konnten. Es können sich somit bei günstigeren Berechnungs-Daten zur Isolierung auch größere Druckanstiegszeiten ergeben.

Üblicherweise wird die Isolierung wie folgt ausgeführt:

- Korrosionsschutz auf Rohbehälter
- 100 mm Polyurethan-Ortschaum als Dämmmaterial
- Alufolie als teilentkoppeltes System
- 1 mm Blechmantel mit Nahtabdichtung (verzinktes Blech)
- Lackierung

Die 100mm-Dicke der Isolierschicht hat sich seit sehr langer Zeit als technisch sinnvolle Größe herausgestellt. Aber natürlich kann durch Vergrößerung der Isolierschicht die Druckanstiegszeit vergrößert werden.

Ein Nachlassen der Isolierwirkung, d.h. eine Verkleinerung der Druckanstiegszeit, kann insbesondere nach längerem Betrieb wegen Eintritt von Feuchtigkeit in die Isolierung entstehen.

7.4. Entwicklung eines praxisgerechten Druck-Dichte-Diagramms aus den Ergebnissen

Für den praktischen Einsatz erscheinen die verwendeten Gleichungen und gewonnenen Diagramme wenig hilfreich. Deshalb wurden die Eckdaten in ein Druck-Dichte Diagramm eingezeichnet, das auf der Zustandsgleichung von Span und Wagner beruht und dem Praktiker eine schnelle Beurteilung der Zustände im Behälter ermöglicht.

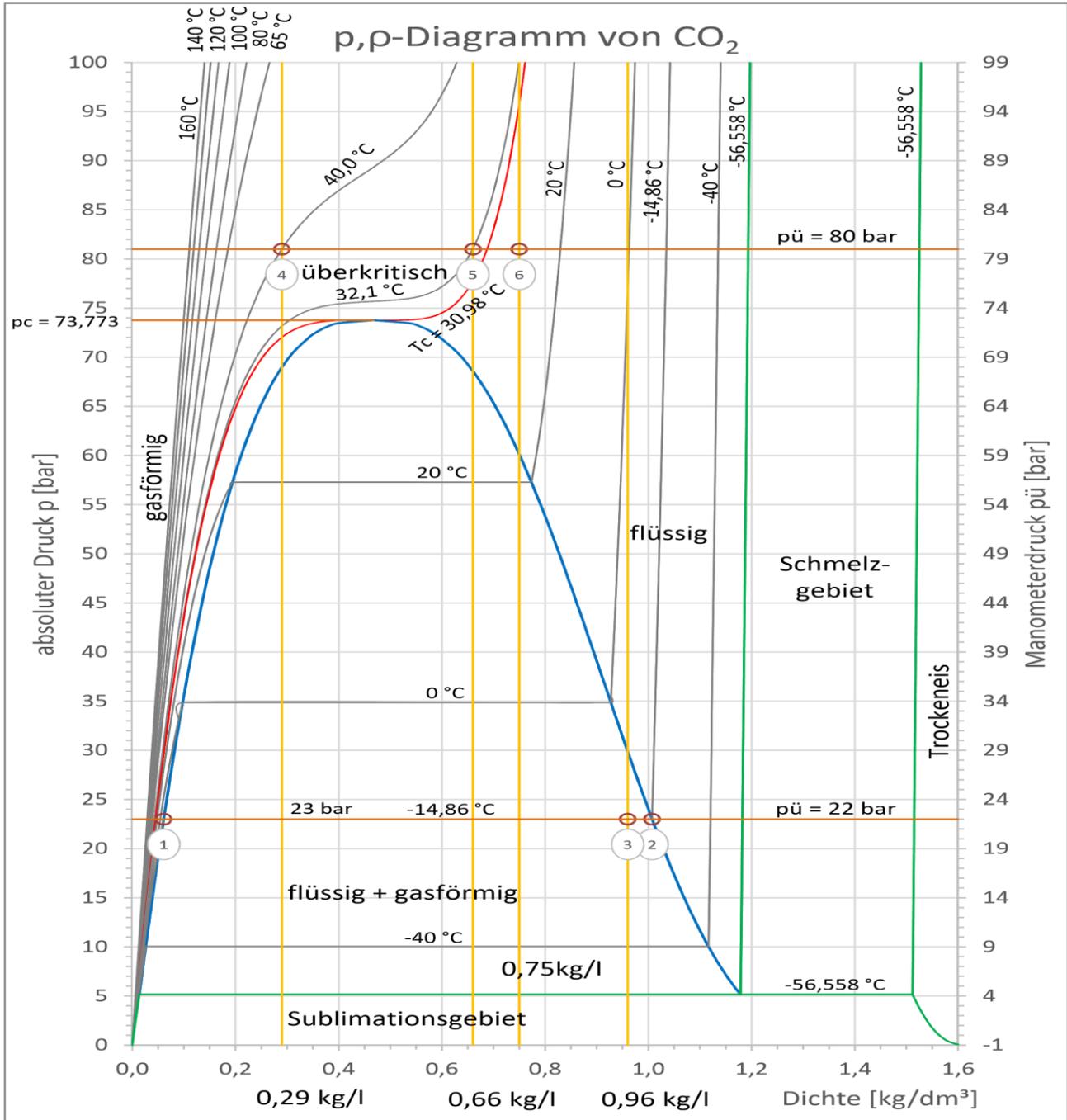


Abbildung 8: Druck-Dichte-Diagramm nach Stoffdaten von Span und Wagner zur übersichtlichen Abschätzung der Verhältnisse im CO₂-Behälter

Hiermit kann nun anhand des praktizierten Füllfaktors (Dichte) abgelesen werden, welcher Zustand wann im Behälter erreicht wird:

Drei Beispiele sollen das verdeutlichen.

- Der Füllfaktor beträgt 0,29 kg/l. Der Ansprechdruck von 80 bar der Sicherheitsventile wird bei einer Temperatur von 40 °C erreicht (Punkt 4). Bis zu einer Temperatur von ca. 28 °C liegt noch ein Zwei-Phasen-Gemisch und bis ca. 32 °C ein Gas vor, darüber liegt die überkritische Phase vor. Ein Gasaustritt würde eher der Gasphase gleichen, wenngleich es überkritisches CO₂ ist.
- Der Füllfaktor beträgt 0,66 kg/l. Der Ansprechdruck von 80 bar der Sicherheitsventile wird bereits bei einer Temperatur von 32,1 °C erreicht (Punkt 5). Bis zu einer Temperatur von ca. 27 °C liegt noch ein Zwei-Phasen-Gemisch vor, danach entsteht ein Flüssigkeitsdruck, der Ansprechdruck von 80 bar wird im überkritischen Zustand erreicht. Aus dem Behälter würde überkritisches CO₂ austreten.
- Der Füllfaktor beträgt 0,75 kg/l. Der Ansprechdruck von 80 bar der Sicherheitsventile wird bereits bei einer Temperatur von ca. 27 °C erreicht (Punkt 6). Der Behälter ist ab ca. 59 bar und einer Temperatur von 22 °C komplett mit Flüssigkeit ausgefüllt, es entsteht ein Flüssigkeitsdruck. Der Ansprechdruck von 80 bar wird also im flüssigen Zustand erreicht, da man sich noch unterhalb der kritischen Temperatur befindet. Aus dem Behälter würde flüssiges CO₂ austreten. Ein Zwei-Phasen-Gemisch liegt nur bis zu einer Temperatur von ca. 22 °C vor. Danach ist der Behälter komplett mit Flüssigkeit ausgefüllt.

8. Empfehlungen für den Betrieb von CO₂-Mitteldruckanlagen

Aufstellort

Grundsätzlich sollte ein Aufstellort gewählt werden, der nicht unmittelbare Sonneneinstrahlung, insbesondere um die Mittagszeit, hat. Ein Aufstellort, der z.B. in einem Gebäudeschatten liegt, ist zu bevorzugen.

Zusätzliche Maßnahmen gegen Erwärmung

Der Behälter sollte überdacht werden, um Sonneneinstrahlung zu minimieren. Er kann zusätzlich isoliert werden, z.B. mit einer Schaumisolierung, oder mit einem Kühlaggregat ausgestattet werden, das die eingebrachte Energie abführt.

Bei sehr langen Entnahmepausen über mehrere Wochen aber sollte eine Wasserberieselung als Kühlmaßnahme installiert werden. Die Wasserberieselung sollte nachgewiesene Kriterien, wie Benetzungsgrad und Kühlwassermenge und -temperatur sicherstellen. Des Weiteren muss die Funktionsfähigkeit der Wasserberieselung sichergestellt sein.

Entnahmeprofil

Eine Entnahme aus dem Behälter „entschärft“ den Druckanstieg. Behälter mit dauerhafter Entnahme laufen grundsätzlich weniger Gefahr, in einen kritischen Druckbereich zu kommen. Längere Stillstände mit Nichtentnahme von CO₂ bei vollem Behälter sind zu vermeiden. Sind solche Stillstände nicht auszuschließen, sind obige Maßnahmen als zwingend anzusehen.

Ableitung von austretendem Gas

Es ist nicht auszuschließen, dass trotz aller Maßnahmen die Sicherheitsventile ansprechen. Dann ist mit Austreten von CO₂ in großen Mengen zu rechnen. Die Schließdruckdifferenz der Sicherheitsventile beträgt 20%, d.h. sie öffnen bei ca. 80 bar und schließen erst wieder bei ca. 64 bar.

Das Diagramm unter 7.4. zeigt, dass dabei sowohl überkritisches als auch flüssiges CO₂ austreten kann. Es werden erhebliche Mengen freigesetzt, die auch große Mengen von sehr kaltem (-78 °C) Trockeneis erzeugen können. Es ist sicherzustellen, dass diese Ableitung gefahrlos erfolgt.

9. Empfehlungen zur Ergänzung der TRBS 3146

TRBS 3146, Nummer 4.2 Absatz 4 ist mit dem Zusatz zu ergänzen

„Wird das Beschickungsgut der Druckbehälter auf einer niedrigeren Temperatur gehalten oder auf eine höhere Temperatur erwärmt, gilt diese Temperatur als höchstmögliche Temperatur“.

(Aus: TRB 801 Nr.27, UVV Gase VBG 61-1999-04 und BGI 618 T039)

TRBS 3146, 4.8.3 ist mit dem zusätzlichen Absatz (5) zu ergänzen

(5) Die Festlegung des zulässigen Betriebsdruckes nach dem Flüssigkeitsdruck ist nur bei Gasen mit einer kritischen Temperatur zwischen -10 °C und +70 °C zulässig, da bei diesen Gasen, z.B. Kohlendioxid, aus physikalischen Gründen ein Flüssigkeitsdruck auftreten kann.

Die zulässigen Füllgrade sind entsprechend der höchstmöglichen Temperatur den Zustandsdiagrammen* zu entnehmen. Für maximal zu erwartende Betriebstemperaturen bei verflüssigten Gasen siehe Nummer 4.2 Absatz 4.

(Aus: UVV Druckbehälter VBG17 vom 1.4.1974 und UVV Gase VBG61 vom 1.4.1977 und 1.4.1999)

* Zustandsgleichungen hinterlegt in der NIST Datenbank.

Anmerkung

Die Berechnungen zur Bestimmung der maßgeblichen Größen zum Füllen von Anlagenteilen mit Gasen bei verschiedenen Gaszuständen in der BG-Information „Füllen von Druckbehältern mit Gasen“ (T029), Abschnitt 6.3.2.2 „Höchst mögliche Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur“, entsprechen nicht mehr dem Stand der Technik.

10. Zusammenfassung

Die Kenntnisse über die Zulässigkeit der praktizierten Füllgrade bei CO₂-80bar-Mitteldruckbehältern waren im Laufe der letzten 50 Jahre bis heute verlorengegangen. Auch in den geltenden Regelwerken, BetrSichV und TRBS 3146, sind zulässige Füllgrade für Behälter ausgelegt für den Flüssigkeitsüberdruck nicht mehr enthalten. Die erforderlichen Ergänzungsvorschläge zur TRBS 3146 wurden formuliert.

Es wurde rechnerisch nachgewiesen, unterstützt durch reale Betriebsdaten, dass 80bar-Behälter mit Wasserberieselung und bei einem Füllgrad von 0,75 kg/l auch unter ungünstigsten Randbedingungen nach einer Wiederbefüllung – ohne Entnahme und in praller Sonne stehend – den zulässigen Betriebsdruck nicht überschreiten. Die höchstmögliche Temperatur des Beschickungsgutes CO₂ beträgt ca. 25 °C.

Gleichermaßen geeignet sind 80 bar-Behälter mit einer PU-Schaumisolierung und einem Füllgrad von 0,75 kg/l. Nach einer Wiederbefüllung wird der zulässige Betriebsdruck unter ungünstigsten Randbedingungen – ohne Entnahme und in praller Sonne stehend und bei einer Tageshöchsttemperatur von 35 C und einer Nachttemperatur von 20 C – erst nach mehr als 9,5 Tagen erreicht wird (Abbildung 18). Mit einem vollständigen Sonnenschutz wird der zulässige Betriebsdruck erst nach mehr als 14 Tagen erreicht.

Nicht uneingeschränkt geeignet sind 80 bar- Behälter ohne Kühlung und ohne Isolierung mit einem Füllgrad von 0,66 kg/l.

Der Druck steigt an heißen Sommertagen nach einer Befüllung ohne Sonnenschutz sehr schnell an (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

Unter ungünstigsten Randbedingungen – ohne Entnahme und insbesondere ohne Sonnenschutz und bei einer Tageshöchsttemperatur von 35 °C und einer Nachttemperatur von 20 °C – wird der zulässige Betriebsdruck bereits nach ca. 1,5 Tagen erreicht.

Mit einem vollständigen Sonnenschutz wird der zulässige Betriebsdruck nach ca. 5,5 Tagen erreicht.

Bei vorgesehener gasförmiger Entnahme aus dem Kopfraum der Behälter würde bei einem Druck von 67,5bar(g) (Füllgrad 0,66 kg/l) bzw. 59 bar(g) (Füllgrad 0,75 kg/l) Flüssigkeit in die Entnahmeleitung gelangen und dann zu Betriebsstörungen an ggf. vorhandenen Verbrauchern oder Regeleinrichtungen führen.

Eine Entnahme aus dem Behälter „entschärft“ den Druckanstieg. Behälter mit dauerhafter Entnahme laufen grundsätzlich weniger Gefahr, in einen kritischen Druckbereich zu kommen. Längere Stillstände mit Nichtentnahme von CO₂ bei vollem Behälter sind zu vermeiden. Sind solche Stillstände nicht auszuschließen, sind Wasserberieselungen, Kühlungen, Isolierungen oder Sonnenschutz, falls ausreichend, als zwingend anzusehen.

11. Referenzen

/1/ UN-Dokument UN/ST/SG/AC.10/C.3/2006/99: Proposals of amendments to the Recommendations on the Transport of Dangerous Goods.P200 Filling Ratio Amendments

/2/ UN-Dokument UN/SCETDG/30/INF.4: Proposals of amendments to the Recommendations on the Transport of Dangerous Goods.P200 Filling Ratio Amendments – Annexes to document ST/SG/AC.10/C.3/2006/99

/3/ A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa – Span und Wagner - J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 25, No.6, 1996

/4/ mf-thermodynamics - Dr.Manuel Feurhuber - CO2-80bar-MD-Behälter - Zulässige Füllgrade
Analyse der Druckverhältnisse und der Performance von Wasserberieselungen und PU-Schaumisolierungen
Abschlussbericht Dezember 2024

/5/ Technische Überwachung, BD 32 (1991), Nr. 4, S. 142 ff., „Lagerung brennbarer Stoffe – Berechnung von erforderlichen Abständen zu möglichen Brandlasten“.

/6/ VDI e.V. (Hrsg.), *VDI-Wärmeatlas*. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2019