

Chlorgasunfall im Freibad Asperg

Dipl.-Ing. (FH) Harald Fischer, Institut Dr. Lörcher, Ludwigsburg

Es war nur eine Übung, die wenige Tage nach Saisonende im Freibad Asperg (Baden-Württemberg) stattfand. Im Rahmen einer Fortbildungsveranstaltung des Instituts Dr. Lörcher aus Ludwigsburg zum Thema „Sicherheitsaspekte beim Umgang mit Chlor in Schwimmbädern“ führte die Freiwillige Feuerwehr Asperg eine Schauübung durch. Angenommenes Szenario war eine undichte Chlorgasflasche im Chlorgaslagerraum. Dabei kam der bei der Asperger Feuerwehr stationierte Chlorgasergebehälter zum Einsatz. Bevor die Übung stattfand, wurde den Teilnehmern, allesamt Schwimmmeister aus umliegenden Bädern, in einem Experimentalvortrag die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Chlor demonstriert.

Versuch 1) Herstellung von Chlor: In einem Standzylinder werden 5 ml konz. Salzsäure mit 3 ml 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Die Öffnung des Reaktionsgefäßes wird dabei geschlossen (Abb. 1.).

Versuch 2) In ein Reagenzglas gibt man zwei Spatelspitzen Braunstein und 1 ml konz. Salzsäure, schüttelt gut durch und erwärmt.

Versuch 3) Kaliumpermanganat und Salzsäure: Ein Gasentwicklungsapparat (Abb. 2.) wird mit zwei Spatelspitzen Kaliumpermanganat und 20 ml konz. Salzsäure beschickt. Ein Teil des entstandenen Chlorgases wird in einem Standzylinder aufgefangen, ein anderer Teil wird in Wasser geleitet.

Versuch 4) Eigenschaft von Chlorwasser: Mit einem pH-Messgerät wird die wässrige Lösung von Chlorgas aus Versuch 3 geprüft.

Versuch 5) Ammoniak und Chlor: Eine geöffnete Flasche Ammoniaklösung wird dicht neben den mit Chlor gefüllten Standzylinder aus Versuch 3 gehalten.

Versuch 6) Eisen und Chlor: In einen mit Chlor gefüllten Standzylinder wird eine glühende Stahlfeder gebracht.

Chlor kann durch Oxidation von Salzsäure mit atomarem Sauerstoff, der beim Zerfall von Wasserstoffperoxid entsteht, hergestellt werden (Versuch 1).

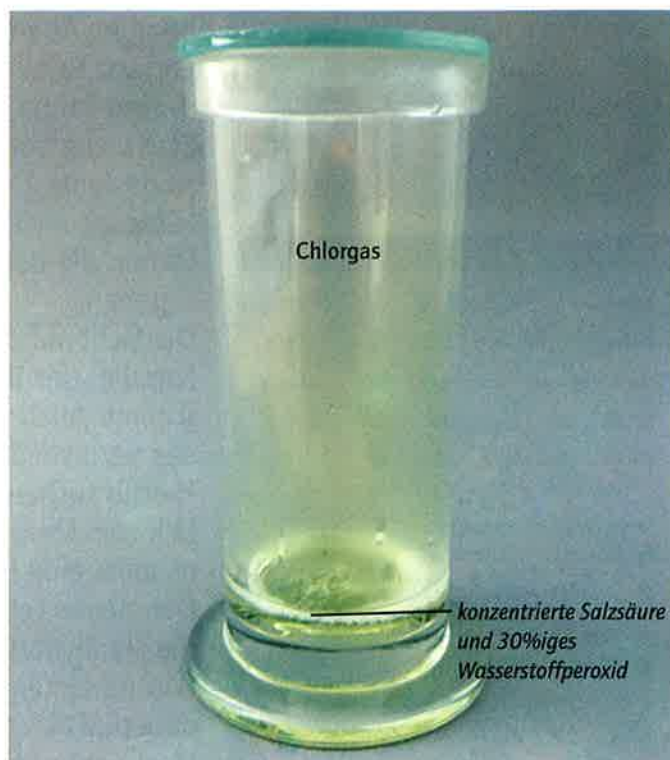
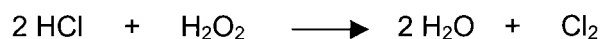
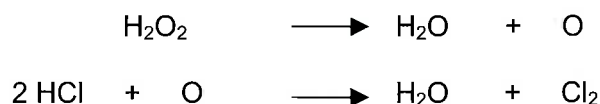


Abb. 1. Herstellung von Chlor

Die ethymologische Herkunft des Wortes Chlor entstammt dem griechischen Wort $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$ (transkribiert: chloros), was hellgrün bedeutet. Entdeckt wurde das Chlor 1774 von Scheele¹, als er Braunstein MnO_2 auf Salzsäure einwirken ließ (Versuch 2).



Dabei wird wie in Versuch 1 die Salzsäure oxidiert. Braunstein dient als Sauerstofflieferant. Chlor kann auch durch Oxidation von Salzsäure mit anderen Oxidationsmitteln wie Kaliumpermanganat KMnO_4 (Versuch 3) und Chlorkalk CaOCl_2 hergestellt werden. Die technische Herstellung von Chlor erfolgt durch Elektrolyse der Alkalichloride. Dabei bildet sich an der Anode Chlor.

¹ Karl Wilhelm Scheele, 1742 – 1786, schwedischer Chemiker

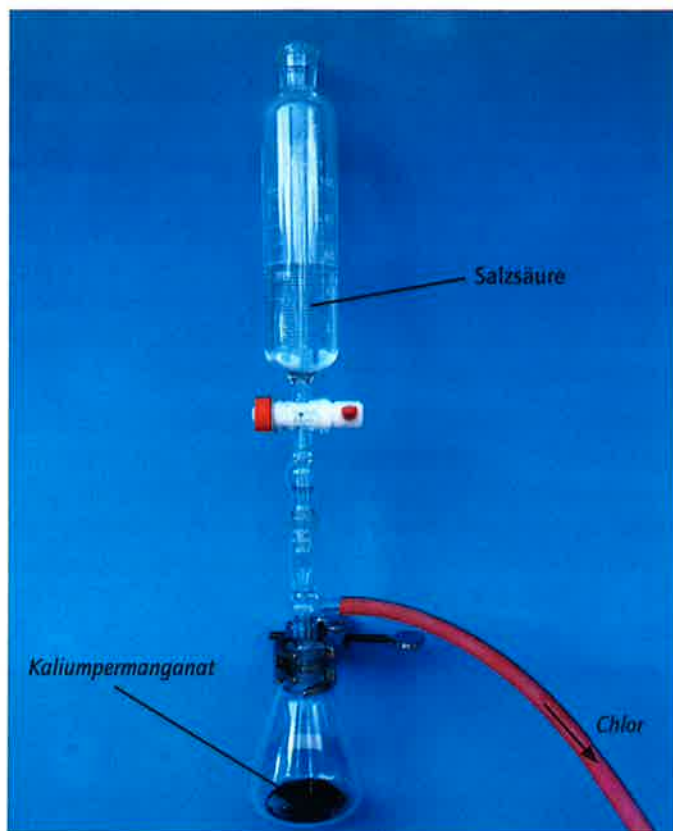
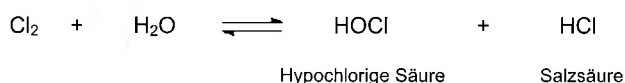
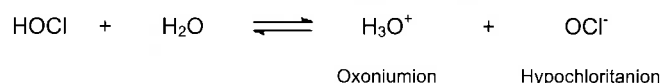


Abb. 2. Gasentwicklungsapparat zur Herstellung von Chlor

Die Lösung von Chlor in Wasser reagiert sauer (Versuch 4). Deshalb wirkt Chlorgas in feuchtem Zustand auf viele Metalle korrodierend. Chlor ist mäßig wasserlöslich. Unter Standardbedingungen lösen sich 6,3 g Chlor in 1 Liter Wasser. Chlor reagiert mit Wasser

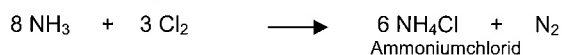


zu Hypochloriger Säure und Salzsäure, die der Lösung den sauren Charakter verleiht. Die Hypochlorige Säure dissoziiert



zum Oxoniumion und zum Hypochloritanion. Beide Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, die vom pH-Wert und der Temperatur abhängen.

Ammoniakdämpfe bilden mit Chlorgas einen weißen Nebel von Ammoniumchlorid NH_4Cl (Versuch 5). Diese Reaktion dient zur Dichtigkeitsprüfung von Chlorgasdruckbehältern. Undichtigkeiten erkennt man an der Bildung von weißem Nebel aus Ammoniumchlorid.



Chlor reagiert mit einer glühenden Stahlfeder unter lebhafter Lichterscheinung (Versuch 6). Mit Eisen kann die Reaktion wie folgt formuliert werden:



Bereits bei Temperaturen größer 140 °C reagiert trockenes Chlorgas mit C-Stählen (Chloreisenbrand). Bei Bränden oder Arbeiten mit Feuer in unmittelbarer Nähe von Chlorgasbehältern ist daher Vorsicht geboten.

Chlor wirkt bereits bei niedrigen Konzentrationen reizend auf die Schleimhäute. Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) beträgt 0,5 ppm. Bei höheren Konzentrationen kommt es zur Bildung von Lungenödemen und zum Atemstillstand. Bei Konzentrationen über 30 ppm besteht schon bei kurzer Einwirkzeit Lebensgefahr. Sofort tödlich wirkt Chlor bei Konzentrationen von mehr als 800 ppm. Im ersten Weltkrieg wurde Chlor als chemischer Kampfstoff eingesetzt.

Tab.1. Physikalische Eigenschaften des Chlors

Farbe im Gaszustand	gelbgrün
Dichte bei 0 °C	3,21 g l ⁻¹
Schmelzpunkt bei Normaldruck	-101 °C
Siedepunkt bei Normaldruck	-34,6 °C
Dichteverhältnis zu Luft $\rho_{\text{Chlor}}/\rho_{\text{Luft}}$	ca. 2,5
Wasserlöslichkeit bei Standardbedingungen	6,3 g l ⁻¹

Tab.2. AEGL-Werte von Chlor in ppm

	10 min	30 min	1 h	4 h	8 h
AEGL-1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
AEGL-2	2,8	2,8	2,0	1,0	0,71
AEGL-3	50	28	20	10	7,1

Die in Tabelle 2 aufgelisteten AEGL-Werte (Acute Exposure Guideline Levels) sind Störfall-Konzentrationsleitwerte, die ihren Ursprung in den USA haben. Es gibt für eine Vielzahl von Stoffen toxikologisch begründete Konzentrationswerte in der Luft für 5 Expositionszeiten (10 min, 30 min, 1 h, 4 h und 8 h) und 3 Schweregrade, für die folgende Charakteristik gilt:

- AEGL-1: Schwelle zum Unwohlsein
- AEGL-2: Schwelle zur Einschränkung
- AEGL-3: Schwelle zur tödlichen Wirkung

Nach § 37 Abs. 2 des Infektionsschutzgesetzes muss Schwimm- und Badebeckenwasser so beschaffen sein, dass durch seinen Gebrauch eine Schädigung der menschlichen Gesundheit durch Krankheitserreger nicht zu besorgen ist. Gemäß DIN 19643 müssen zur Einhaltung von mikrobiologischen Parametern in Schwimm- und Badebeckenwasser Desinfektionsmittel und Verfahren auf Chlorbasis eingesetzt werden. Das in Schwimmbädern am häufigsten angewandte Verfahren ist das Chlorgasverfahren, bei dem das Chlorgas aus Druckbehältern entnommen wird. Es kommt dabei in Flaschen und Fässern unter einem Druck von 6,7 bar (bei 20 °C) verflüssigt in den Handel. Da die kritische Temperatur von 144 °C und der kritische Druck von 77,1 bar relativ hoch sind, lässt sich Chlorgas unter Druck leicht verflüssigen.

Anlagentechnisch dürfen nur noch Chlorgasdosieranlagen betrieben werden, die nach dem Vakuumprinzip arbeiten. Das heißt, vom Ventil des Chlorgasbehälters bis zur Dosierstelle muss ein Unterdruck vorliegen. Bei einem Leck kann kein Chlorgas ausströmen, sondern es strömt Luft in das System ein. Außerdem wird bei einer Leckage das weitere Nachströmen von Chlor aus dem Druckbehälter gestoppt.

Chlorgasflaschen und -fässer müssen in einem speziellen Raum, dem Chlorgaslagerraum, untergebracht werden. In der Regel „Betrieb von Bädern“ (BGR/GUV-R-108) sind die baulichen Anforderungen und Einrichtungen festgelegt. Leere und volle Chlorgasbehälter sind mit Hinweisschildern zu kennzeichnen. Als Warneinrichtung sind diese Räume mit einem Messgerät ausgestattet, das bei einem Chlorgasaustritt ein optisches und bei einem Chlorgasausbruch zusätzlich ein akustisches Signal anzeigt. Die Regel „Betrieb von Bädern“ unterscheidet zwischen Chlorgasaustritt und -ausbruch. Ein Chlorgasaustritt ist das unbeabsichtigte Freiwerden geringer Chlorgasmengen. Von einem Chlorgasausbruch spricht man, wenn größere Chlorgasmengen aufgrund eines Störfalls freigesetzt werden. Die Regel „Betrieb von Bädern“ empfiehlt dazu zwei Schwellenwerte: maximal 2,5 ppm für einen Chlorgasaustritt und 5 bis 20 ppm für einen Chlorgasausbruch. Gekoppelt ist das Warngerät mit einer Wassersprühanlage zur Berieselung mit Wasser oder einer Natriumthiosulfatlösung, die bei einem Chlorgasausbruch automatisch einschaltet. Die Sprühanlage muss auch manuell von außen betätigt werden können. Die Temperatur im Chlorgaslagerraum sollte mindestens 15 °C betragen, damit es nicht zu einer Vereisung der Chlorgasbehälter kommen kann. Die Oberflächentemperatur auf den Chlorgasbehältern darf 50 °C nicht übersteigen, da es sonst zu einer gefährlichen Druckerhöhung in den Chlorgasbehältern kommt. Zusätzlich wird empfohlen,

dass die Temperatur im Chloranlagenraum höher liegt als im Chlorgaslagerraum. Dadurch wird eine Abkühlung und eine damit verbundene Rückverflüssigung des gasförmigen Chlors verhindert. Ein Wechsel der Chlorgasbehälter darf nur unter Atemschutz (mindestens Filtermaske) erfolgen. Bei einem Chlorgasausbruch darf der Chlorgaslagerraum nur noch von Einsatzkräften wie z.B. Feuerwehr mit umluftunabhängigem Atemschutz und Chemikalienschutzanzug betreten werden. Für diesen Fall hat der Schwimmbadbetreiber einen Chlorgasalarmplan auszuarbeiten. Es wird empfohlen, regelmäßige Unterweisungen und Übungen durchzuführen.

Gemäß DIN EN 1089 Teil 3 ist die Farbcodierung von Chlorgasflaschen und -fässern in gelb gehalten. Die Gefahrgut-Kennzeichnung von Chlorgas nach ADR (Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route, deutsch: Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße) ist in Abbildung 3 dargestellt.



Abb.3. Gelbe Farbcodierung und Kennzeichnung von Chlorgasflaschen nach ADR von links: Klasse 2 (giftiges Gas), Klasse 5.1 (oxidierender Stoff), Klasse 8 (ätzender Stoff), umweltgefährdender Stoff



Abb.4. Notfallkappe mit Zubehör (1:Schutzhülle, 2:Chlornotfallkappe, 3:Ersatzdichtring, 4:Dreikantschaber, 5:Drahtbürste, 6:Hammer, 7:Ringschlüssel)



Abb.5. Der Chlorgasbergebehälter der Feuerwehr Asperg

Eine undichte Chlorgasflasche stellt in einem Schwimmbad eine große Gefahr dar. Zur behelfsmäßigen Abdichtung gibt es eine Notfallkappe (Abb. 4), die unter Atemschutz auf das Flaschengewinde geschraubt wird. Im Chlorgas-Alarmplan sollten Angaben zum Standort der Notfallkappe vorhanden sein. Eine Undichtigkeit kann mit einem Prüfreagenz erkannt werden. Empfohlen wird eine Ammoniaklösung, deren Dämpfe mit austretendem Chlorgas einen weißen Nebel ergeben (siehe Versuch 5). Die Werkstoffe am Chlorflaschenventil bestehen aus Messing, einer Kupfer-Zink-Legierung, und dürfen nicht mit der Ammoniaklösung benetzt werden, da sonst das Messing entzinkt und spröde wird.

Zum Abtransport undichter Chlorgasbehälter stehen über eine Notfallnummer Chlorgasbergebehälter zur Verfügung. In Asperg ist ein Chlorgasbergebehälter (Abb. 5) fest verbunden auf einem Anhänger bei der Feuerwehr stationiert. Dieser Behälter ist geeignet, um Chlorgasflaschen und -fässer zu bergen. Im Alarmfall rückt ein Fahrzeug der Feuerwehr Asperg mit diesem Anhänger in weniger als fünf Minuten

ab – und zwar rund um die Uhr. Dabei dürfen Sonderrechte (blaues Blinklicht und Einsatzhorn) in Anspruch genommen werden, sodass die Eintreffzeit am Schadensort deutlich verkürzt wird. In der Regel befinden sich zwei Mann Personal auf dem Fahrzeug. Die Unterstützung vor Ort erfolgt durch die örtliche Feuerwehr.

Bei der Fortbildungsveranstaltung wurde ein Chlorgasausbruch im Chlorgaslagerraum als Übungsszenario angenommen. Sechs Minuten nach Absetzen des Notrufs traf der Einsatzleitwagen (ELW) der Freiwilligen Feuerwehr Asperg mit dem Einsatzleiter Thomas Kercher ein, der sich eine Lage über die Situation durch Befragen des anwesenden Schwimmmeisters verschaffte. Zwei Minuten später folgten der Gerätewagen Gefahrgut (GW-G), das Hilfeleistungslöschgruppenfahrzeug (HLF 20/16) sowie der Mannschaftstransportwagen (MTW) mit Anhänger und Chlorgasbergebehälter. Dann ging alles ganz schnell. Ausgerüstet mit Chemikalienschutzanzügen wurde die „undichte“ Chlorgasflasche mit der Chlornotfallkappe abgedichtet. Die so vorbereitete Flasche kam dann in den Chlorgasbergebehälter zum Abtransport.



Abb.6. Bergung der havarierten Chlorgasflasche durch die Feuerwehr Asperg

Mit dieser Fortbildungsveranstaltung sollten die Teilnehmer im Umgang mit Chlorgas in einem Schwimmbad sensibilisiert werden. Die gefährlichen Eigenschaften und der sichere Umgang mit Chlor wurden aufgezeigt. Auf der Homepage der Feuerwehr Asperg kann ein Infoblatt mit einer technischen Beschreibung ihres Chlorgasbergebehälters heruntergeladen werden:

<http://www.feuerwehr-asperg.de/downloads/Druckgas-Bergebehaelter-Feuerwehr-Asperg-06-2015.pdf>

Literatur

- [1] DIN 19643, Teil 1 - 3: Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser, Beuth-Verlag, Berlin (2012).
 - [2] A. Jenette, R. Franik: Chemie Band 1, Bayerischer Schulbuch-Verlag, München (1978).
 - [3] W. Roeske: Schwimm- und Badebeckenwasser, Roeske Verlag, Günzburg (2010).
 - [4] Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung von Infektionskrankheiten beim Menschen (Infektionsschutzgesetz – IfSG) vom 20. Juli 2000 (BGBl. I S. 1045), das durch Artikel 4 Absatz 20 des Gesetzes vom 18. Juli 2016 (BGBl. I S. 1666) geändert worden ist.
 - [5] DGUV (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung): Regel „Betrieb von Bädern“ (BGR/GUV-R-108), Juni 2009, aktualisierte Fassung Juni 2011.
 - [6] DIN EN 1089 Teil 3: Ortsbewegliche Gasflaschen – Gasflaschen-Kennzeichnung (ausgenommen Flüssiggas LPG) Teil 3: Farbcodierung
 - [7] Informationsbroschüre der DGUV (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung): Gefahrstoffe bei der Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser, BGI/GUV-I 8688, Februar 2010.
 - [8] Informationsblatt der Freiwilligen Feuerwehr Asperg: <http://www.feuerwehr-asperg.de/downloads/Druckgas-Bergebehaelter-Feuerwehr-Asperg-06-2015.pdf>
-

Bildnachweis

Freiwillige Feuerwehr Asperg: Abb.5

Jessica Bubeck: Abb.6