

Untere Explosionsgrenze von Dämpfen bei erhöhten Ausgangsdrücken

Werner Hirsch, Thomas Stolz und Sabine Zakel

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig

Die Abhängigkeit der unteren Explosionsgrenze (UEG) vom Ausgangsdruck wurde für Dampf/Luft-Gemische von 1 bar bis 20 bar bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Aus der Literatur war bereits bekannt, dass im Unterdruckbereich die untere Explosionsgrenze von Gasen und Dämpfen mit abnehmendem Druck ansteigt, bis sie am Mindestzünddruck mit der oberen Explosionsgrenze zusammenfällt. Die Veränderung der UEG im Überdruckbereich ist dagegen wie erwartet nur gering. Die untere Explosionsgrenze bis zu 20 bar liegt maximal 0,1 Mol-% unterhalb des Wertes bei Normaldruck.

Danksagung: Die Autoren danken der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und Chemische Industrie (BG RCI) in Heidelberg für die finanzielle Unterstützung.

1. Einleitung

Ein wichtiges explosionsschutztechnisches Konzept ist die Vermeidung des Auftretens explosionsfähiger Atmosphäre. Eine der Kenngrößen, die hierzu herangezogen werden, ist die untere Explosionsgrenze (UEG). Da chemisch-technische Verfahren oftmals bei erhöhten Temperaturen und Drücken arbeiten, sollte zur Beurteilung der Gefahr auch der Wert der UEG bei den jeweiligen Prozessbedingungen bekannt sein. Zur Temperaturabhängigkeit der UEG existiert bereits umfangreiches Datenmaterial [1], nach dem die UEG mit steigender Temperatur nahezu linear abnimmt. Die bereits 1911 von Burgess und Wheeler [2] abgeleitete Gleichung gibt die Temperaturabhängigkeit der UEG zumindest qualitativ richtig wieder.

Für die Druckabhängigkeit der UEG sind die bisherigen Ergebnisse weniger einheitlich. Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen ergaben für den Überdruckbereich eine mit zunehmendem Druck abnehmende UEG, wobei im Bereich von 10 bar - 20 bar in einigen Fällen lokale Maxima auftraten [3]. Die Druckabhängigkeit der UEG von Ethanol und Propanol wurde von Gibbon u.a. [4] als mit dem Druck bis 6,9 bar ansteigend gefunden. Auch für Wasserstoff steigt die UEG im untersuchten Druckbereich bis 150 bar [5]. Im Rahmen des SAFEKINEX-Projektes [6] ergab sich für Ammoniak ebenfalls ein Anstieg der UEG mit dem Druck, während die untere Explosionsgrenze von Kohlenmonoxid ein Minimum durchläuft. Die Autoren bezeichnen den Druckeinfluss auf die untersuchten organischen Stoffe im mit ansteigendem Druck insgesamt jedoch als "marginal". Für den Überdruckbereich existiert bisher weder ein theoretisches Modell noch eine empirische Regel für die Druckabhängigkeit.

Für den Unterdruckbereich wurde eine umfangreiche Untersuchung von Brandes u.a. [7] durchgeführt, nach der für die Kohlenwasserstoffe vom Mindestzünddruck (25 mbar - 50 mbar) ausgehend, die UEG mit ansteigendem Druck monoton abnimmt. Bei 0,5 bar bis 0,6 bar erreicht sie bereits den gleichen Wert wie bei Normaldruck. Der Verlauf für Wasserstoff weist bei ca. 0,3 bar ein Minimum auf und steigt dann wieder an [8]. Auch die UEG von Methan steigt bereits im Unterdruckbereich mit steigendem Druck [9]. Eine theoretische Herleitung der Abhängigkeit im Unterdruckbereich, die das Verhalten zumindest organischer Stoffe qualitativ beschreibt, wurde von Arnaldos u.a. [10] angegeben.

Um einen möglichen funktionalen Zusammenhang zwischen UEG und Druck zu ermitteln, wurden in dieser Untersuchung im Rahmen eines BGRCI-Vorhabens die unteren Explosionsgrenzen verschiedener Kohlenwasserstoffe im Druckbereich von 1 bar bis 20 bar und Temperaturen von 100 °C oder 150 °C experimentell bestimmt.

2. Material und Methoden

2.1. Versuchsaufbau

Die Experimente wurden in einem druckfesten Kugelautoklav mit 9,1 Litern Innenvolumen durchgeführt (Abbildung 1). Der Autoklav verfügte über einen Heizmantel und eine Thermalölheizung. Zusätzlich existieren zwei verschiedene Anschlüsse für die Zuleitung der Spülluft aus der Druckluft-Ringleitung und die zur Gemischbereitung verwendete Druckluft aus einer 200 bar-Druckgasflasche. Als Druckluft wurde "Luft für Atemschutzgeräte" nach DIN 12021 verwendet. Der Autoklav konnte über einen Ausgang entlüftet werden. Die Flüssigkeit wurde mittels einer HPLC-Pumpe mit einer maximalen Förderrate von 10 ml/min in den Autoklaven dosiert. Das Vorratsgefäß der untersuchten Flüssigkeit stand auf einer elektrischen Waage mit einer Auflösung von 0,01 g, so dass die eingespritzte Brennstoffmenge aus dem Gewichtsverlust des Vorratsgefäßes beim Dosieren ermittelt werden konnte.

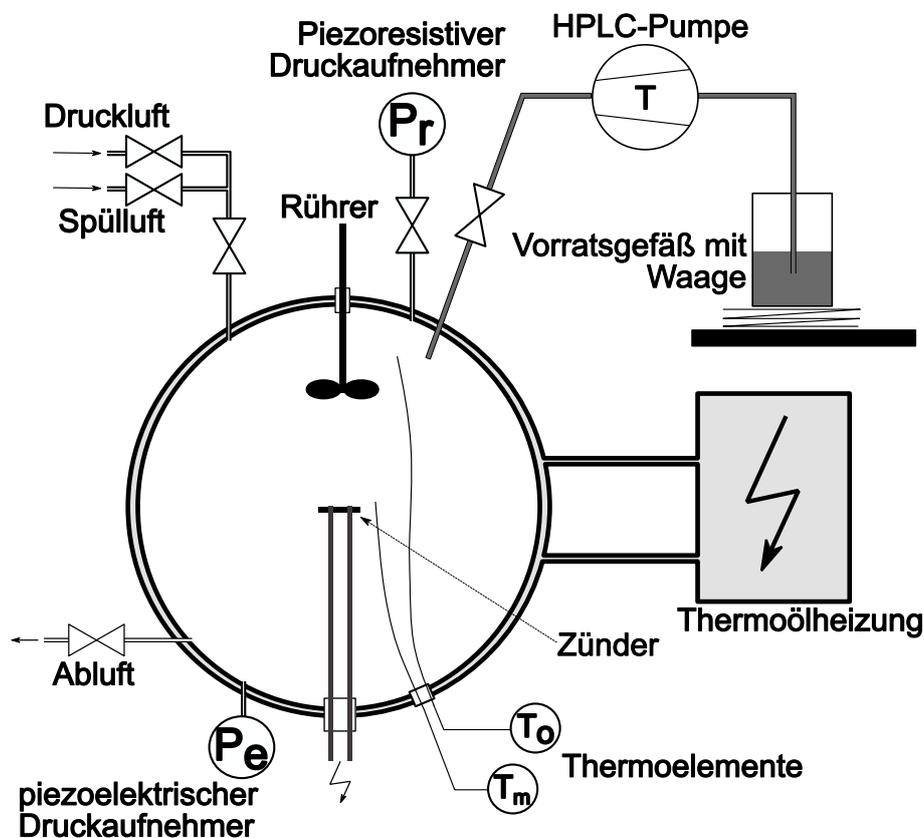


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Zur Bestimmung des Ausgangsdrucks vor der Zündung wurde ein piezoresistiver Druckaufnehmer verwendet. Bei niedrigen Ausgangsdrücken diente dieser Druckaufnehmer auch zur Beobachtung des Druckverlaufs bei der Zündung. Bei Ausgangsdrücken von 10 bar oder mehr wurde dieser Aufnehmer vor der Zündung vom Autoklaven abgesperrt, da sonst im Falle einer heftigen Explosion mit seiner Zerstörung zu rechnen gewesen wäre. Der Druckverlauf während der Zündung wurde dann mit einem piezoelektrischen Druckaufnehmer mit einem Messbereich bis 250 bar aufgezeichnet. Der Temperaturverlauf wurde mit zwei Thermoelementen in der Mitte und im oberen Teil des Autoklavs verfolgt. Die von beiden Thermoelementen gemessenen Temperaturen wichen vor Beginn des Versuches um nicht mehr als 4 K voneinander ab. Bei höheren Drücken war der Unterschied noch geringer. Als Zünder diente der Gleitfunke auf einer Bleistiftmine, die zwischen zwei Elektroden mit einem

Abstand von 8 mm eingespannt war. Ausgelöst wurde der Funke durch eine Kondensatorentladung. Die nominelle Funkenenergie betrug 60 J, eine Bestimmung der effektiven Funkenenergie wurde nicht durchgeführt.

2.2. Versuchsdurchführung

Zu Beginn eines Versuches wurde der Autoklav mindestens dreimal mit der Spülluft gespült. Anschließend wurde die Druckluft aus der Druckgasflasche entsprechend dem gewünschten Partialdruck beaufschlagt (z.B. 9,9 bar für einen späteren Gesamtdruck von 10 bar und einer Brennstoffkonzentration von 1 Mol-%). Anschließend wurde die zuvor berechnete Menge an Flüssigkeit unter Rühren durch eine Düse mit einer Förderrate von 3 ml/min - 10 ml/min in den Autoklaven eingespritzt. Anschließend wurde an der Waage die eingespritzte Flüssigkeitsmenge abgelesen. Sobald der Druck im Autoklaven nicht mehr anstieg, wurde der Rührer abgeschaltet, gegebenenfalls der piezoresistive Druckaufnehmer abgesperrt und eine Minute Wartezeit zur Beruhigung des Gemisches eingehalten. Danach wurde der Zünder aktiviert. In einigen Fällen wurde im Falle einer Nichtzündung des Gemisches nach einigen Sekunden ein zweiter Zündversuch unternommen. Untersucht wurde der Druckbereich zwischen Normaldruck und 20 bar. Um die Verdampfung der Flüssigkeiten sicherzustellen, wurden die Versuche bei einer Temperatur von 100°C, in einigen Fällen bei 150°C durchgeführt.

2.3. Auswertung

Für jeden Versuch wurde die molare Konzentration φ_{Br} des Brennstoffs im Gemisch wie folgt berechnet:

$$\varphi_{Br} = \frac{m_{Br}/M_{Br}}{m_{Br}/M_{Br} + \frac{p_L \cdot V}{R \cdot T}} \quad (1).$$

Hierbei bezeichnen m_{Br} und M_{Br} die eingespritzte Masse und die molare Masse der Flüssigkeit, p_L ist der Druck der vorgelegten Luft im Autoklaven vor Beginn des Einspritzens der Flüssigkeit, V ist das Autoklavenvolumen von 9,1 Litern und T die Versuchstemperatur im Autoklaveninnern. Als Versuchstemperatur wurde der Mittelwert der an den beiden Thermoelementen zu Versuchsbeginn gemessenen Temperaturen gewertet. Der Versuchsdruck ist der am piezoresistiven Aufnehmer abgelesene Druck unmittelbar vor der Zündung. Für die Auswertung wurden im Wesentlichen zwei Parameter herangezogen: der maximale Temperaturanstieg gegenüber der Ausgangstemperatur und der maximale Druckanstieg. Ein Versuch wurde als Zündung gewertet, wenn an einem der beiden Thermoelemente ein Temperaturanstieg von mindestens 50 K beobachtet wurde, oder wenn der Druck um mindestens 2 % (bei den Normaldruckversuchen um 5 %) anstieg. Zur Angabe der unteren Explosionsgrenze wurde zunächst die kleinste molare Konzentration bestimmt, bei der noch eine Zündung stattfand. Diese wurde durch mindestens drei darunterliegende Nichtzündungen abgesichert und auf den nächsten Zehntelwert abgerundet. Die erweiterte Unsicherheit der UEG beträgt mit nach diesem Verfahren 0,1 Mol-%.

2.4. Untersuchte Substanzen und Drücke

Für diese Untersuchung im Überdruckbereich wurden Reinstoffe ausgewählt, deren Druckabhängigkeit der UEG bereits im Unterdruckbereich untersucht worden ist (Tabelle 1/Tabelle 1) [7]. Diese Stoffe wurden bei Normaldruck (zum Vergleich mit früheren Messungen), 2 bar, 5 bar, 10 bar und 20 bar untersucht. Ausnahmen sind ebenfalls angegeben.

Tabelle 1: Versuchsbedingungen

Substanz	Reinheit Mol-%	Testtemperatur °C	Bemerkungen
Hexan	99	40/130	bei 1 bar, 3 bar 10 bar untersucht
Cyclohexan	99,5	100	-
Undecan	99	150	bei 5 bar, 10 bar, 20 bar untersucht
Ethanol	99,8	150	bei 19 bar untersucht
Propanol-2	99,8	150	bei 19 bar untersucht
Aceton	99,5	100	-
Butanon	99	100	-
Ethylacetat	99	100	-

3. Ergebnisse

3.1. Einzelversuch

Für jeden Versuch wurde ein Diagramm erstellt, das den zeitlichen Verlauf von Druck und Temperatur nach der Auslösung des Zünders darstellt. In Abbildung 2 sind exemplarisch zwei verschiedene Verläufe dargestellt: Bei Zündung deutlich oberhalb der unteren Explosionsgrenze steigt der Druck sehr rasch (das Maximum wurde vom Datenlogger abgeschnitten), die Temperatur steigt an beiden Thermoelementen um mehr als 600 K. Bei einem Gemisch in der Nähe der UEG dagegen beträgt der Druckanstieg nur noch 1 bar, und die Temperatur steigt nur noch am oberen der beiden Thermoelemente nennenswert an. Dies entspricht der in Glasapparaturen gemachten Beobachtung, dass die Flamme nahe der UEG sich zwar von der Zündquelle löst und aufsteigt, aber nicht mehr das gesamte Gasvolumen erfasst. Unterhalb der Unteren Explosionsgrenze sind nach Auslösung des Zünders noch schwache Druck- und Temperaturanstiege nachweisbar, die jedoch nicht mehr die Zündkriterien erfüllen.

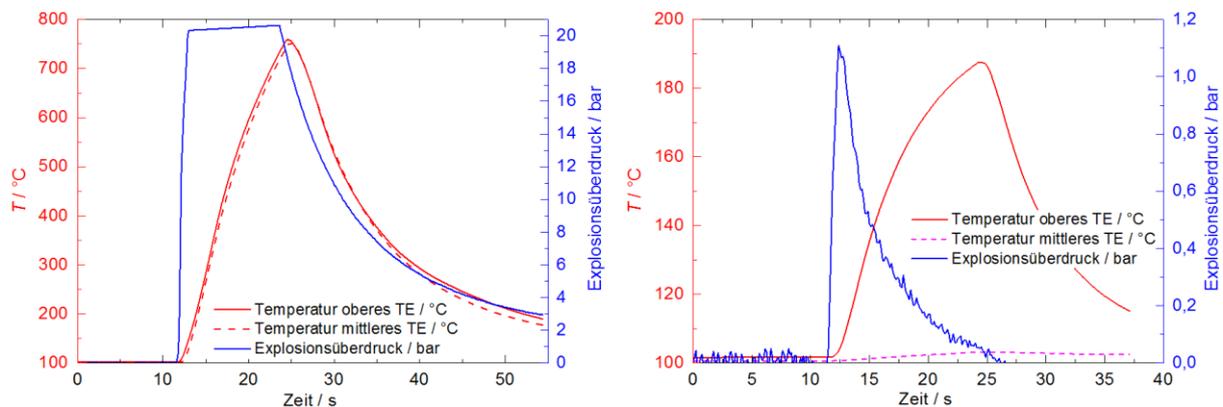


Abbildung 2: Druck- und Temperaturverlauf bei Zündung von Aceton bei 100°C und 20 bar (links: Zündung weit oberhalb der UEG, rechts: Zündung nahe der UEG).

3.2. Zusammenfassung der Versuche bei einer Druckstufe

Für jeden untersuchten Stoff können die bei einem bestimmten Druck erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst werden, indem man sowohl den maximalen Temperaturanstieg als auch den maximalen Druckanstieg gegen die molare Konzentration aufträgt. Wie Abbildung 3 zeigt,

nehmen sowohl der Druck- als auch der Temperaturanstieg¹ mit Annäherung an die UEG allmählich ab. Unter Benutzung der in Abschnitt 2.3 vorgeschlagenen Zündkriterien wichen die mit beiden Parametern ermittelten unteren Explosionsgrenzen maximal um 0,1 Mol-% voneinander ab. In den meisten Fällen ergab sich kein Unterschied.

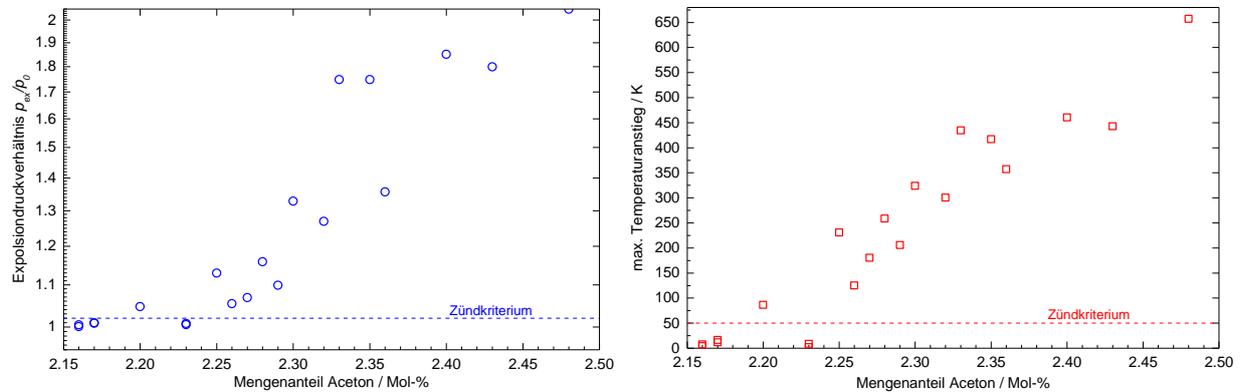


Abbildung 3: Zusammenfassung der Druck- und Temperaturanstiege für Aceton bei 100°C und 20 bar

3.3. Druckabhängigkeit der UEG der verschiedenen Substanzen

In den Abbildungen 5 bis 8 sind die gemessenen Kurvenverläufe einiger Substanzen exemplarisch wiedergegeben. Die gemessenen Werte schließen sich gut an die im Unterdruckbereich gemessenen Literaturwerte [7] an. Die weitere Erhöhung des Ausgangsdruckes führt jedoch zunächst nicht zu einer weiteren Abnahme der UEG. Diese steigt vielmehr leicht an und sinkt erst bei Drücken oberhalb von 5 bar wieder ab. Dieser Effekt ist im Hinblick auf die Messunsicherheit jedoch nur sehr schwach ausgeprägt.

In Tabelle 3 sind die UEG bei Normaldruck und bei 20 bar gegenübergestellt. Die UEG bei hohem Druck liegt höchstens 0,1 Mol-% unter der unteren Explosionsgrenze bei Normalbedingungen. Diese Differenz ist im Vergleich mit der von der DIN EN 1839 vorgegebenen Messunsicherheit von 0,2 % absolut oder 10 % relativ [13] kaum signifikant.

4. Diskussion

Bei allen untersuchten Stoffen ist die Druckabhängigkeit der UEG zwischen 1 bar und 20 bar nur gering ausgeprägt. Die Messwerte zeigen einen charakteristischen Kurvenverlauf, der bei allen untersuchten Substanzen auftritt: für die meisten untersuchten Stoffe zeigt der Kurvenverlauf bei Drücken zwischen 2 bar und 10 bar ein flaches Maximum (Abbildung 9). Die Abhängigkeit der UEG im untersuchten Druckbereich kann deshalb nicht durch einen linearen Zusammenhang angenähert werden.

Dieses Verhalten ist nicht völlig unbekannt. Gibbon u.a. [4] fanden für Ethanol bei 180°C und Propanol-1 bei 200°C einen Anstieg der unteren Explosionsgrenze beim Übergang von 1 bar auf 6,9 bar. Im höheren Druckbereich konnte bei der Bestimmung der UEG von Gasen zwischen 1 bar und 150 bar für Methan, Propan und Butan (nicht aber für Ethan) ein Maximum der UEG im Bereich von 10 bar - 20 bar beobachtet werden [3] (Abbildung 10). Bei Methan beginnt der Anstieg der UEG mit dem Druck nach Ronney und Wachman [9] bereits unterhalb von 1 bar. Bei sehr hohen Drücken sinkt die UEG unter den Wert bei Normaldruck, ein Verhalten, das viele der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stoffe bereits bei 20 bar zeigen.

¹ an dem Thermoelement, das die stärkere Reaktion zeigt; das ist in fast allen Fällen das obere Thermoelement

Eine Erklärung für diese Beobachtungen durch thermodynamische Effekte ist nicht möglich, da die adiabatische Flammentemperatur bei Druckerhöhung praktisch unverändert bleibt. Es ist jedoch bekannt, dass bei vielen Brennstoffen die Verbrennungsgeschwindigkeit mit dem Druck schwach abnimmt [12]. Demgegenüber sollte die mit dem Druck abnehmende Temperaturleitfähigkeit des Gasgemisches die Bildung eines Flammenkerns begünstigen. Der genaue Verlauf der Explosionsgrenze wäre dann davon abhängig, welcher der beiden Effekte überwiegt und nur durch eine detaillierte Betrachtung des jeweiligen Systems vorhersagbar.

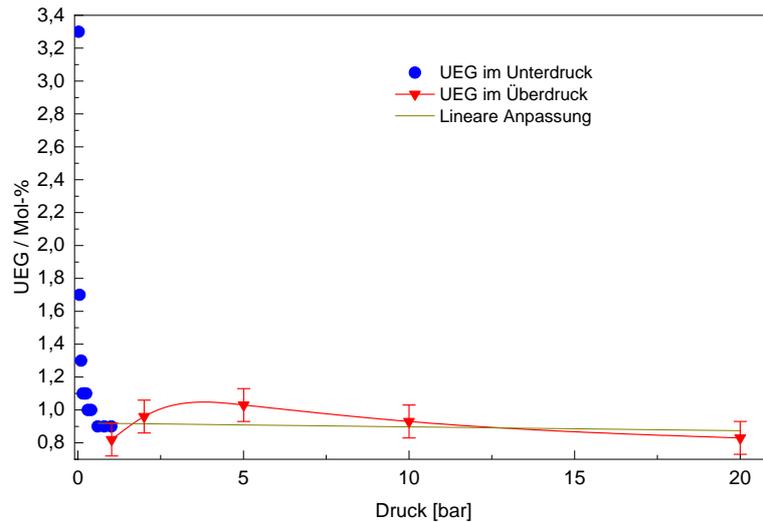


Abbildung 4: Druckabhängigkeit der unteren Explosionsgrenze von Cyclohexan bei 100°C

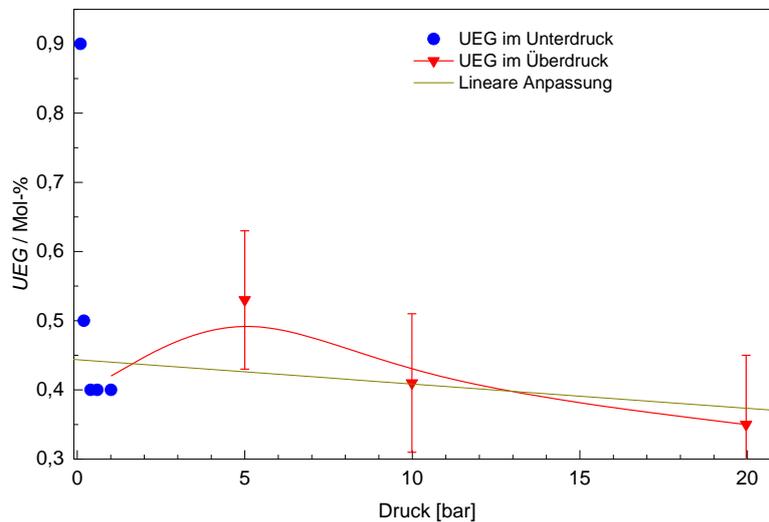


Abbildung 5: Druckabhängigkeit der unteren Explosionsgrenze von n-Undecan bei 150°C

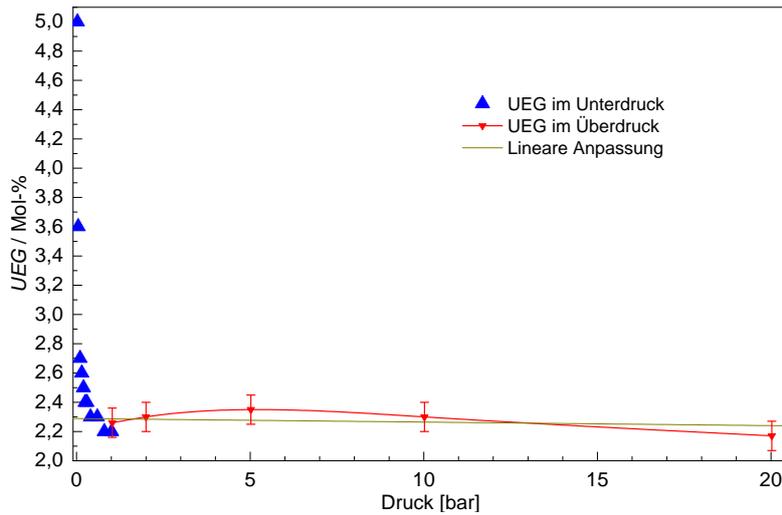


Abbildung 6: Druckabhängigkeit der unteren Explosionsgrenze von Aceton bei 100°C

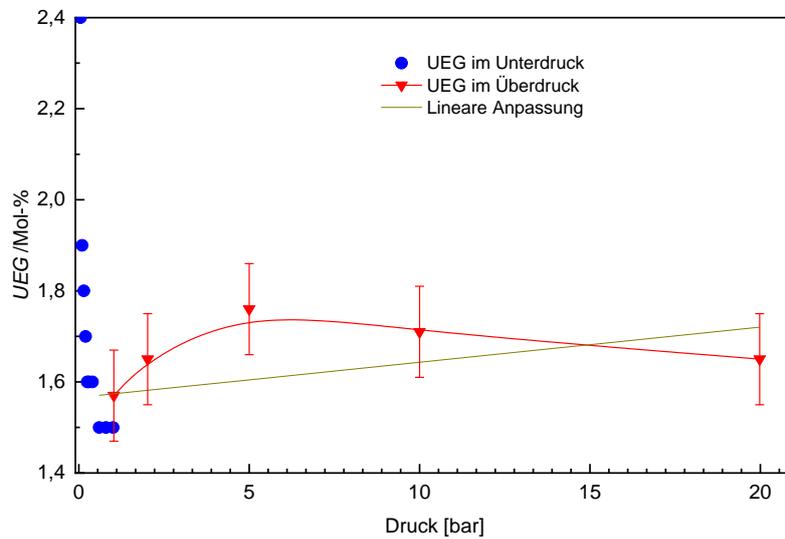


Abbildung 7: Druckabhängigkeit der unteren Explosionsgrenze von Butanon bei 100°C

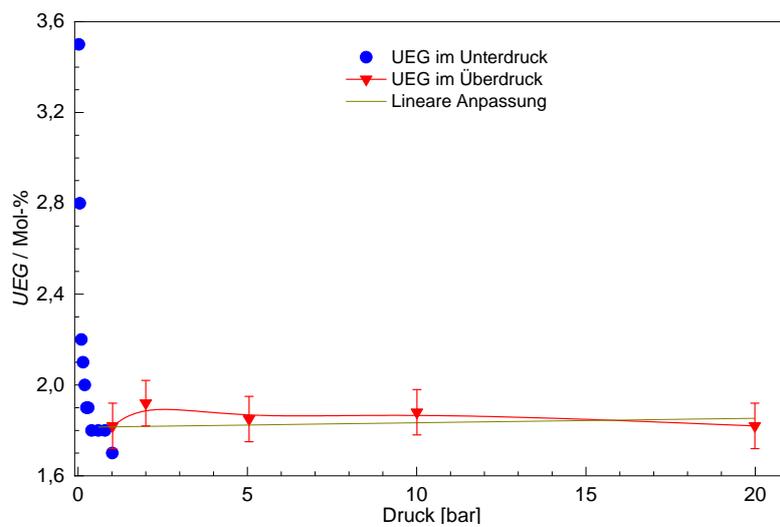


Abbildung 8: Druckabhängigkeit der unteren Explosionsgrenze von Ethylacetat bei 100°C

Tabelle 1: gemessene untere Explosionsgrenzen der untersuchten Stoffe bei 1 bar und bei 20 bar

Substanz	UEG bei 1 bar Mol-%	UEG bei 20 bar Mol-%
Cyclohexan	0,9	0,8
Undecan	0,4	0,3
Ethanol	2,3	2,3
Propanol-2	1,6	1,8
Aceton	2,2	2,1
Butanon	1,5	1,6
Ethylacetat	1,7	1,7

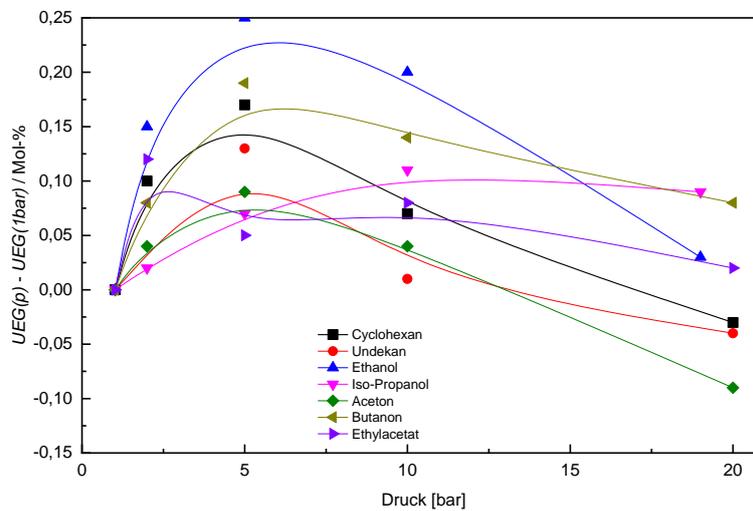


Abbildung 9: Veränderung der im Überdruckbereich gemessenen Unteren Explosionsgrenzen gegenüber der UEG bei 1 bar

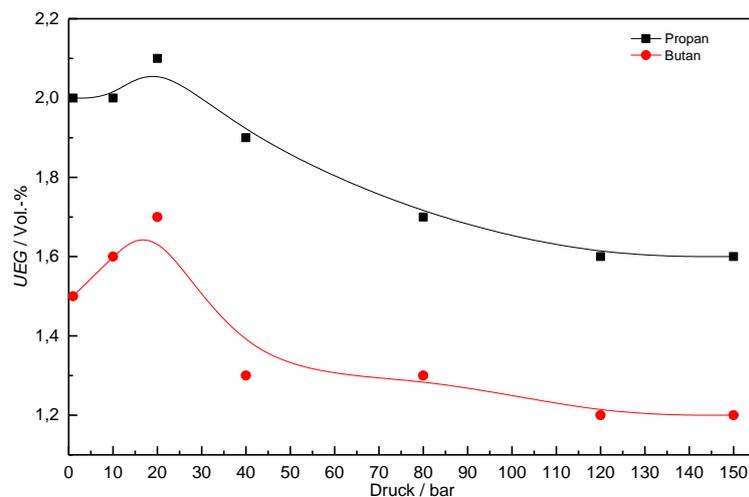


Abbildung 10: Druckabhängigkeit der UEG von Propan und Butan bei 23°C im 14 l- bzw. 6 l-Autoklaven, Quelle: BAM [3]

5. Zusammenfassung

Für sieben Stoffe wurden die unteren Explosionsgrenzen im Druckbereich zwischen 1 bar und 20 bar und bei Temperaturen von 100°C und 150°C bestimmt. Unter Einbeziehung von Literaturwerten für den Unterdruckbereich zeigte sich, dass die unteren Explosionsgrenzen dieser Stoffe oberhalb von ca. 0,6 bar bis 20 bar nur schwach druckabhängig sind. Man kann nicht generell davon ausgehen, dass die UEG mit steigendem Druck fällt. Bei mehreren Substanzen scheint zwischen 2 bar und 10 bar ein flaches Maximum der UEG zu existieren. Die Annäherung des Verhaltens der UEG im untersuchten Druckbereich durch eine lineare Regression ist deshalb nicht sinnvoll. Die untere Explosionsgrenze bis zu 20 bar kann bei den hier gemessenen Stoffklassen zur sicheren Seite abgeschätzt werden, wenn man annimmt, dass sie um 0,1 Mol-% unter dem Wert bei Normaldruck liegt.

6. Literaturverzeichnis

- [1] W. Hirsch, E. Brandes: Sicherheitstechnische Kenngrößen von Gasen und Dämpfen bei nicht atmosphärischen Bedingungen; Tech. Sich. 5 (2015) 29-38
- [2] M.J. Burgess and R.V. Wheeler: The Lower Limit of Inflammation of Mixtures of the Paraffin Hydrocarbons with Air; Trans. Chem. Soc. 99 (1911) 2013
- [3] Interner Report der Bundesanstalt für Materialprüfung: Untere und obere Explosionsgrenze von Methan in Abhängigkeit vom Anfangsdruck bei Raumtemperatur in Luft, 1985; www.chemsafe.ptb.de
- [4] H.J. Gibbon, J. Wainwright and R.L. Rogers: Experimental Determination of Flammability Limits of Solvents at Elevated Temperatures and Pressures; Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 134 (1994) 1
- [5] D. Conrad und R. Kaulbars: Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen von Wasserstoff; Chem. Ing. Tech. 67 (1995) 185
- [6] SAFEKINEX-Project: Report on Experimentally Determined Explosion Limits, Explosion Pressures and Rates of Explosion Pressure Rise, parts 1 & 2, Contractual Deliverables no. 8 & 9; ed. K. Holtappels 2007, www.morechemistry.com/SAFEKINEX/deliverables.html
- [7] E. Brandes, D. Pawel, J. Alpers, J. Scheffler: Safety characteristic data at non-atmospheric conditions - reduced pressures, elevated temperatures, Proc. 9th Int. Symp. Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Ind.; Barcelona 1998, Vol. 2, 590 - 598; Associació d'Enginyers Industrials de Catalunya: Barcelona
- [8] H. Le, Y. Liu and M. Sam Mannan: Lower Flammability Limits of Hydrogen and Light Hydrocarbons at Subatmospheric Pressures; Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 1372
- [9] P.D. Ronney, H.Y. Wachman: Effect of Gravity on Laminar Premixed Gas Combustion I: Flammability Limits and Burning Velocities; Comb. Flame 62 (1985) 107
- [10] J. Arnaldos, J. Casal, E. Planas-Cuchi: Prediction of Flammability Limits at Reduced Pressures; Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 3829
- [11] F. van den Schoor, F. Verplaetsen: The Upper Explosion Limit of Lower Alkanes and Alkenes in Air at Elevated Pressures and Temperatures; J. Haz. Mat. A128 (2006) 1
- [12] M. Metghalchi, J.C. Keck: Burning Velocities of Mixtures of Air with Methanol, Iso-octane, and Indolene at High Pressure and Temperature; Comb. Flame 48 (1982) 191
- [13] DIN EN 1839:2017-04 Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen und Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) für brennbare Gase und Dämpfe