

# Selbstentzündungsverhalten von Feststoffen: Validierung der Extrapolation von Labortests mit Hilfe halbtechnischer Versuche bis 1 m<sup>3</sup>

Martin Schmidt<sup>1</sup>, René Erdt<sup>1</sup>, Markus Gödde<sup>2</sup>, Steffen Salg<sup>2</sup>, Lisa Ittemann<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Fachbereich 2.1 „Explosionsschutz Gase, Stäube“, Berlin

<sup>2</sup> BASF SE, Sicherheitstechnik, Ludwigshafen

*Vorgestellt wird ein 2018 gestartetes Projekt zur Überprüfung der Extrapolation von im Labormaßstab ermittelten Selbstentzündungstemperaturen auf technisch relevante Volumina. Für die Ermittlung reaktionskinetischer Daten von Feststoffschüttungen stehen eine Reihe von Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Dies sind thermische Analysen wie z.B. die differential scanning calorimetry DSC sowie Mikrokalorimetrie zur hochgenauen Messung von Wärmeströmen, bei denen sehr geringe Probenmengen zum Einsatz kommen. In der Regel wird das Selbstentzündungsverhalten jedoch mit Hilfe von isoperibolen oder adiabaten Warmlagerungsversuchen beurteilt, hier liegen die Probenvolumina üblicherweise im Bereich von ca. 100 cm<sup>3</sup> bis zu einigen Litern. Die Extrapolation über mehrere Größenordnungen auf technische Volumina birgt Unsicherheiten, da mit Zunahme des Lagervolumens veränderte Start- und Randbedingungen vorliegen können. Zudem besteht die Möglichkeit, dass bei in technischen Lagern vorherrschenden niedrigen Temperaturen Reaktionen ablaufen, die in Standard- Laborversuchen nicht erfasst werden aber einen wesentlichen Einfluss auf das Selbstentzündungsverhalten aufweisen können. Hauptziel des Projektes ist es daher, die im Labormaßstab vorhandenen Prüfeinrichtungen durch einen Versuchsstand zur Untersuchung von Probengrößen von bis zu 1000 dm<sup>3</sup> zu erweitern, die Eignung (oder Nichteignung) der etablierten Methoden nachzuweisen und im Labormaßstab nicht erfassbare Einflussgrößen zu ermitteln. Zudem sollen anhand der kleinskaligen Tests Entscheidungskriterien abgeleitet werden, ob eine Extrapolation nach den derzeit üblichen Methoden zulässig ist.*

## 1 Einleitung

Bei der Lagerung und dem Transport von brennbaren Schüttgütern besteht die Gefahr der Brandentstehung durch Selbstentzündung. Die Gefahr der Selbstentzündung steigt dabei mit Zunahme sowohl der Mengen des gelagerten brennbaren Materials als auch mit der Lagerdauer.

Zur Beurteilung des Selbstentzündungsverhaltens eines Schüttgutes werden nach derzeitigem Kenntnisstand häufig so genannte isoperibole Warmlagerungsversuche nach DIN EN 15188:2007 [1] herangezogen, mit deren Hilfe Selbstentzündungstemperaturen ( $T_{Si}$ ) für verschiedene Probenvolumina im Labormaßstab bestimmt werden. Eine Extrapolation der im Labormaßstab gewonnenen Ergebnisse erfolgt auf Basis der Theorie der Wärmeexplosion. Als Ergebnis dieser Versuche können Bedingungen abgeleitet werden, die eine sichere Lagerung bzw. den sicheren Transport der unterschiedlichen Materialien gewährleisten. Dies kann durch Begrenzung sowohl der Lagertemperaturen und -mengen als auch durch Begrenzung der Lagerdauer erfolgen.

Die Extrapolation auf technisch relevante Volumina birgt jedoch erhebliche Unsicherheiten. Diese beruhen auf:

- Extrapolation über mehrere Größenordnungen,
- Limitierungen der verwendeten Methode zur Extrapolation (enge Start- und Randbedingungen),

- dem unterschiedlichen Temperaturniveau der Laborversuche im Vergleich zu technischen Lagerungen, insbesondere der Einfluss des enthaltenen Wassers,
- nicht eindeutige Kriterien für Zündung/Nichtzündung,
- Einfluss verschiedener Extrapolationsverfahren,
- mit Hilfe von Laborversuchen nicht erfassbarer Reaktionen (Niedertemperaturoxidationen, Zersetzung, Autokatalyse etc.),
- Streuungen der Messergebnisse.

Diese Unsicherheiten zu verringern ist das Ziel des hier vorgestellten Forschungsprojektes.

## 2 Stand der Wissenschaft und Technik

Die Methode, Ergebnisse von Laborversuchen auf praktische Verhältnisse zu übertragen beruht auf der so genannten Theorie der Wärmeexplosion, entwickelt von Frank-Kamenetzki. Basierend auf dieser Theorie ergibt sich eine Korrelation aus der charakteristischen Länge einer Schüttung  $r$  (z.B. Radius eines Zylinders) und seiner kritischen Lagertemperatur  $T_{SI}$ . Dies beschreibt die Abhängigkeit der kritischen Lagertemperatur vom Schüttungsvolumen bzw. vom Volumen/Oberflächen-Verhältnis der Schüttung. Abbildung 1 zeigt die graphische Darstellung der Extrapolation im so genannten Arrhenius Diagramm mit  $\delta_{cr}$  - kritischer Frank-Kamenetzki-Parameter,  $E$  - scheinbare Aktivierungsenergie,  $k_0$  - präexponentieller Faktor,  $\lambda$  - Wärmeleitfähigkeit,  $H_0$  - Brennwert,  $\rho$  - Schüttdichte,  $R$  - universelle Gaskonstante.

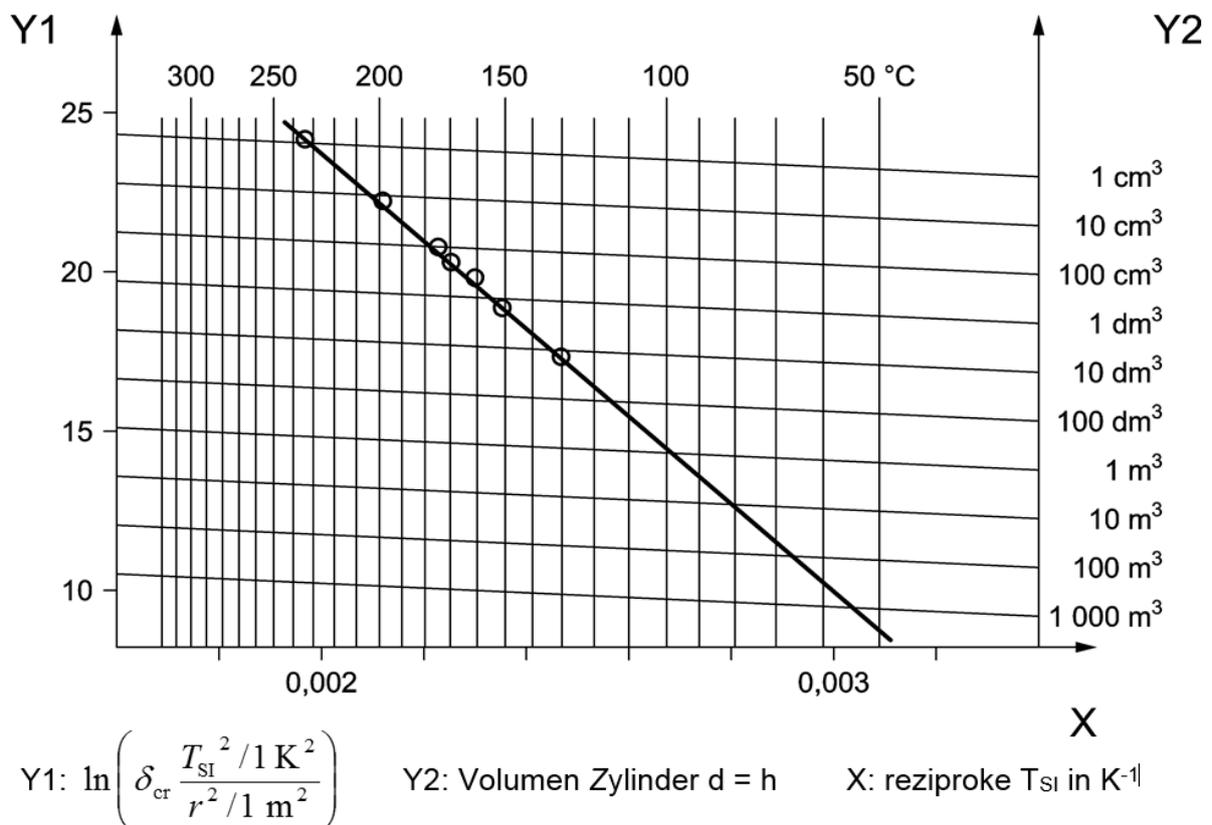


Abbildung 1: Arrhenius Diagramm (aus [1])

Diese Vorgehensweise stellt den Stand der Technik dar. Erfahrungen aus Schadensereignissen haben jedoch gezeigt, dass die im kleinen Maßstab im Labor gewonnenen Daten häufig nur eingeschränkt und mit einer nicht zu quantifizierenden Unsicherheit auf Prozesse im Realmaßstab übertragbar sind. Gelingt die Berücksichtigung bei dieser Methode nicht erfasster Reaktionsvorgänge, insbesondere durch detaillierte mathematische Modelle, können Selbstentzündungsprozesse im Realmaßstab wesentlich genauer vorhergesagt und bessere Parameter für einen sichereren Betrieb betreffender verfahrenstechnischer Anlagen, Verfahren und bei Lagerung und Transport abgeleitet werden. Dazu müssen die Laborversuche sowie numerische Methoden mit Hilfe von Großversuchen im halbtechnischen Maßstab überprüft werden. Systematische Großversuche mit Volumina weit oberhalb der bisher üblichen Laborvolumina wurden bislang nicht durchgeführt.

Selbstentzündungen brennbarer Materialien können sowohl bei Prozessen in der Verfahrenstechnik als auch beim Transport oder der Lagerung von Schüttgütern auftreten. Eine Übersicht der Methoden zur Bestimmung des Selbstentzündungsverhaltens wird beispielsweise von Fei und Liang [2] gegeben. Verschiedene Parameter (z.B. Materialeigenschaften, Lagerungsbedingungen und die Geometrie der Schüttung) beeinflussen den Selbstentzündungsvorgang.

In der Vergangenheit wurden deshalb bereits Bemühungen unternommen, diese Prozesse durch gezielte Laborversuche in Kombination mit geeigneten Modellansätzen besser zu beschreiben und die Ergebnisse der Laborversuche mit Hilfe numerischer Methoden auf Realmaßstäbe zu übertragen [3] - [11]. Teilweise beinhalten die bislang durchgeführten Arbeiten auch Versuche im größeren Maßstab. Dabei wurden Untersuchungen der Selbstentzündungsprozesse an Schüttungen im Realmaßstab von bis zu mehreren tausend Tonnen durchgeführt, wie z.B. Kohlehalden [11] und Holzschnitzelhalden [5]. Hierbei handelte es sich allerdings nicht um die systematische Ermittlung kritischer Lagerbedingungen, wie es für eine Überprüfung der Extrapolation notwendig wäre, sondern um die Untersuchung ausgewählter Szenarien.

Grundvoraussetzung für den erfolgreichen Einsatz numerischer Berechnungsmethoden ist jedoch die Kenntnis reaktionskinetischer Daten der bei den Selbstentzündungsprozessen ablaufenden Prozessen. Diese Daten werden wiederum aus den bereits beschriebenen Laborversuchen ermittelt und unterliegen somit den aufgeführten Unsicherheiten.

### 3 Projektziele

Die Erweiterung des Untersuchungsmaßstabes um 3 Größenordnungen ist der erste Kernpunkt des geplanten Vorhabens. Ermöglicht werden soll hierdurch:

- eine generelle Überprüfung der in [1] aufgeführten Methoden der Extrapolation,
- die Überprüfung der Eignung bzw. Nichteignung von Extrapolationsverfahren bei Materialien mit komplexen Reaktionskinetiken und/oder –mechanismen, z. B. autokatalytische Prozesse, inhibierte Systeme, mehrstufige Reaktionssysteme oder stofftransportlimitierte Vorgänge,
- Ableitung von Entscheidungskriterien für die Anwendbarkeit von Extrapolationsmethoden,
- Prüfung der Anwendbarkeit neuer Screening-Methoden auf Basis mikrokolorimetrischer Methoden
- die Verbesserung der Messunsicherheit durch Untersuchungen im Volumenbereich zwischen Laborversuchen und praktischen Bedingungen,
- die Überprüfung von weiteren Einflüssen wie z.B. der Produktfeuchte oder der Reaktion hochreaktiver Komponenten auf den Selbstentzündungsvorgang (nicht möglich bei vorliegenden hohen Testtemperaturen im Labormaßstab),

- Einfluss konvektiv dominierter Transportvorgänge in großen Schüttungen mit dem Ziel der Verifizierung und Validierung von Untersuchungs- und Berechnungsmodellen.

Die Projektziele gliedern sich in folgende zu erreichende Meilensteine:

- 1 Erweiterung des Versuchsstandes zur Durchführung von Warmlagerungsversuchen im halbtechnischen Maßstab bis zu 1000 dm<sup>3</sup> Probenvolumen
- 2 Bestimmung der Selbstentzündungstemperaturen ausgewählter Materialien (Energieträger, chemische Produkte, landwirtschaftliche Produkte) im Bereich bis zu 1000 dm<sup>3</sup>  
→ Schaffung eines Datenpools
- 3 Bestimmung reaktionskinetischer Parameter mit Hilfe verschiedener Methoden (thermoanalytische Methoden, Warmlagerungsversuche), Bewertung der Eignung der Methoden
- 4 Erstellung und Validierung von Simulationsmodellen zur Berücksichtigung weiterer Einflüsse auf das Selbstentzündungsverhalten (Grundlage: Großversuche, Laborversuche, thermoanalytische Untersuchungen)  
→ Entwicklung mehrstufiger Reaktionsmodelle
- 5 Identifizierung von Reaktionsmechanismen und Materialien, für die die Extrapolation gemäß DIN EN 15188 nicht anwendbar ist. Ausarbeitung einer Methode zur Erkennung für die Extrapolation ungeeigneter Stoffe  
→ Etablierung eines Screeningtests
- 6 Ableiten von Empfehlungen für die Ermittlung des Selbstentzündungsverhaltens brennbarer Feststoffe.

## 4 Durchgeführte Arbeiten

### 4.1 Aufbau des Versuchsstandes im halbtechnischen Maßstab

Für die Durchführung von Warmlagerungsversuchen im halbtechnischen Maßstab wurde ein neuer Versuchsstand aufgebaut. Dieser besteht aus vier Wärmekammern mit einem Innenvolumen von etwa 3 m<sup>3</sup>, ausgelegt für die Aufnahme von vier 200 L Fässern bzw. Behältern bis zu einem Volumen von 1 m<sup>3</sup>, vgl. Abbildung 2. Die Wärmekammern verfügen über eine 12 kW Elektro-Heizung. Mit Hilfe eines Ventilators wird die Luft in der Wärmekammer dauerhaft zirkuliert. Durch in die Rückwand eingebrachte Bohrungen wird ein vier- bis fünffacher Luftwechsel pro Stunde gewährleistet.

Aus Sicherheitsgründen ist es vorgesehen, die Versuche zu einem Zeitpunkt abzubrechen, am dem eine Zündung eindeutig festgestellt werden konnte. Hierzu wurde eine Vorrichtung installiert, die eine automatische Abschaltung des Ofens (Heizung, Lüfter) sowie die Spülung der Ofenkammer mit Stickstoff erlaubt.

Als Probenbehälter stehen Drahtnetzkörbe mit Volumina von 125 dm<sup>3</sup> und 1000 dm<sup>3</sup> zur Verfügung, vgl. Abbildung 3. Pro Ofen ist es vorgesehen, die Temperaturen an bis zu 16 Punkten in und in der Umgebung der Probe zu messen. Bei Bedarf besteht die Möglichkeit, während des Versuches entstehende Brandgase zu detektieren. Hierzu stehen ein mobiles FT-IR Spektrometer sowie Sauerstoffanalysatoren zur Verfügung.



Abbildung 2: Wetterschutztunnel mit 4 Versuchsöfen (Wärmekammern)



Abbildung 3: Instrumentierter Probenbehälter (125 dm<sup>3</sup>) mit Koksprobe

## 4.2 Auswahl der Versuchsmaterialien

Folgende Materialien wurden bislang für die unter 3 beschriebenen Untersuchungen ausgewählt:

### Holzpellets

Holzpellets wurden in der Vergangenheit eingehend auf ihr Selbstentzündungsverhalten untersucht. Auch nach längerer Lagerung ändert sich das Selbstentzündungsverhalten nur geringfügig (Alterung), so dass hier kein Einfluss auch lang andauernder Versuchsreihen auf

die Ergebnisse zu erwarten ist. Dies lässt Holzpellets als geeignet erscheinen, verschiedene Extrapolationsmethoden zu überprüfen.

In der Praxis führten, insbesondere in frisch produziertem Material, Niedertemperatur-Reaktionen zu Brandfällen. Hierbei wurden, ausgehend von normalen Umgebungstemperaturen, innerhalb von wenigen Tagen Temperaturerhöhungen um mehrere 10 K beobachtet. Diese in kurzer Zeit stattfindenden Temperaturerhöhungen, vergleichbar mit mikrobiellen Zersetzungsprozessen frischer Hackschnitzel, sind untypisch für einen klassischen Selbstentzündungsprozess. Diese Niedertemperatur-Reaktionen können mit Hilfe der Labortests nicht erfasst werden, da diese bei wesentlich höheren Temperaturen durchgeführt werden. Thermoanalytische Methoden sowie Versuche im größeren Maßstab können geeignet sein, die reaktionskinetischen Daten dieser Reaktionen zu bestimmen.

### Petrolkoks

Petrolkoks zeigt in Laborversuchen (bis zu Probenvolumina von ca. 1 dm<sup>3</sup>) ein ausgeprägtes Selbsterhitzungsverhalten. Hierbei wurde festgestellt, dass die Temperaturen im Zentrum der Proben die Ofentemperatur um mehr als 100 K übersteigen können, ohne dass es zu einem Abbrand der Proben kommt. Ein solches Verhalten wurde in der Vergangenheit auch für eine Reihe von weiteren Kohlen beobachtet. Die in [1] aufgeführten Zündkriterien (Unterscheidung Zündung/Nichtzündung) sind auf diese Materialien im Labormaßstab nicht anwendbar bzw. führen zu keinen eindeutigen Ergebnissen, was eine Extrapolation unmöglich macht. Versuche mit größeren Probenvolumina bis 10 dm<sup>3</sup> zeigten, dass hier eindeutig zwischen Nichtzündung (Temperatur im Probenzentrum übersteigt die Ofentemperatur um wenige K) und Zündung (Abbrand der Probe) unterschieden werden konnte, vgl. Abschnitt 4.3. Mit Hilfe der Ergebnisse mit Probenvolumina bis 1000 dm<sup>3</sup> soll eine Festlegung sinnvoller Zündkriterien auch im Labormaßstab ermöglicht werden.

### Vitaminzubereitung

Die Vitaminzubereitung ist eine Zubereitung auf Basis von Retinylacetat, Colecalciferol und Vitamin D3 in einer Matrix aus Kohlenhydraten und Gelatinen. In DSC- und Warmlagerungsversuchen wurde ein komplexes, mehrstufiges Reaktionsverhalten beobachtet. Je nach Probenzusammensetzung ist die in adiabaten Warmlagerungsversuchen bestimmte Aktivierungsenergie mit 50 kJ/mol ungewöhnlich niedrig.

### Vernetztes Polyvinylpyrrolidon

Bei vernetztem Polyvinylpyrrolidon verläuft die Reaktion scheinbar nach einem autokatalytischen Mechanismus, welcher beispielsweise durch eine Verschiebung der Onsettemperatur von 5 K bis 10 K bei Verdopplung der Heizrate in DSC-Messungen zu erkennen ist. In Warmlagerungsversuchen wurde kein außergewöhnliches Selbstentzündungsverhalten festgestellt.

### Sterinzubereitung

Die Sterinzubereitung ist eine Mischung auf Basis von Fettsäuren, Pflanzenöl-, Ester mit Sterolen, gemischt mit Pflanzenöl-Glyceriden. Sie zeigt bei isoperibolen Warmlagerungsversuchen ungewöhnlich lange Induktionszeiten. Darüber hinaus erhält man je nach Versuchsbedingungen in adiabaten Experimenten stark unterschiedliche scheinbare Aktivierungsenergien und damit sehr stark streuende Extrapolationsergebnisse.

Die Thermogramme der vier Versuchsmaterialien, für die eine kinetische Analyse durchgeführt wurde, werden in Abbildung 4 dargestellt.

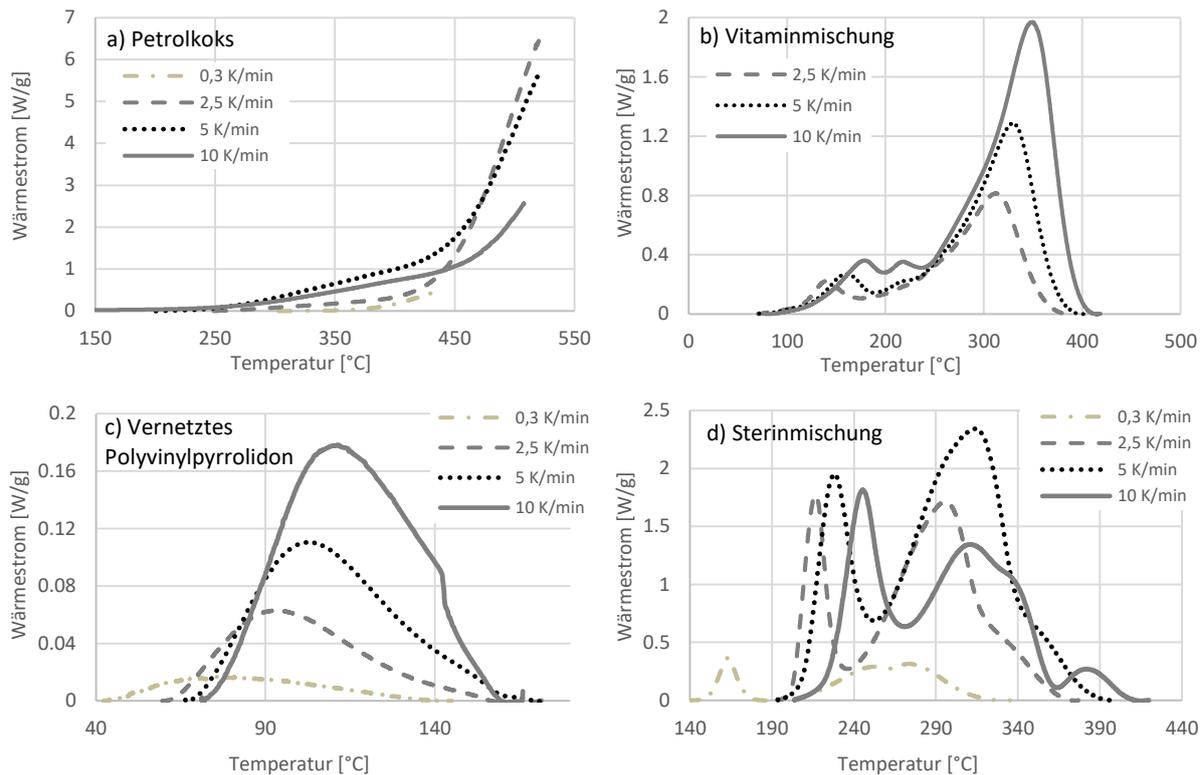


Abbildung 4: Thermogramme von a) Petrolkoks, b) Vitaminmischung, c) Vernetztes Polyvinylpyrrolidon und d) Sterinmischung mit unterschiedlichen Heizraten zur kinetischen Analyse

### 4.3 Warmlagerungsversuche Petrolkoks

Abbildung 5 zeigt die Versuche mit 147 cm<sup>3</sup> Proben Petrolkoks bei Ofentemperaturen von 206 °C bis 279 °C.

Gemäß [1] sind Versuche als Zündung zu werten, bei denen

- der zeitliche Temperaturverlauf im Probenzentrum während des Temperaturanstieges oberhalb der Ofentemperatur einen Wendepunkt aufweist oder
- die Temperatur im Zentrum der Probe die Ofentemperatur um mehr als 60 K übersteigt.

Im Normalfall treten beide Kriterien bei der identischen Ofentemperatur auf, d.h. bei Nichtzündung tritt kein Wendepunkt auf und die Temperaturdifferenz Ofen-Probe ist kleiner als 60 K. Im Fall der Zündung tritt ein Temperaturanstieg von mehr als 60 K auf, verbunden mit einem Wendepunkt und einem deutlichen Massenverlust durch Abbrand.

Im Fall des Petrolkoks stieg die Temperatur im Zentrum der Probe bei allen Ofentemperaturen größer als 206 °C um mehr als 60 K, die im Zentrum erreichte Maximaltemperatur stieg sukzessive mit Zunahme der Ofentemperatur. Ein Wendepunkt sowie ein Abbrand mit erheblichem Massenverlust trat jedoch erst bei Ofentemperaturen größer oder gleich 266 °C auf. Zu klären ist, ob das willkürlich gewählte 60 K- Kriterium ein geeignetes Zündkriterium darstellt.

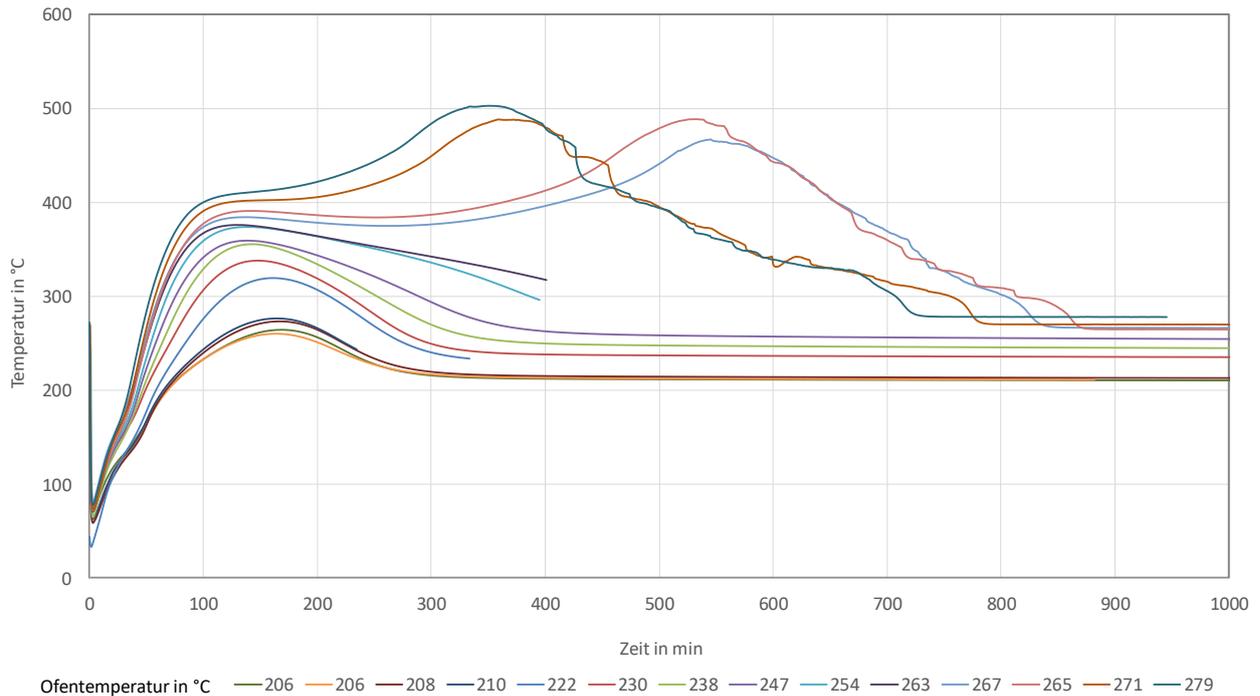


Abbildung 5: Zeitliche Temperaturverläufe Warmlagerungsversuche Petrolkoks,  $V = 137 \text{ cm}^3$

Die Untersuchung eines Probenvolumens von  $10,8 \text{ dm}^3$  ergab bereits ein völlig anderes Bild. Während bei Versuchen mit Ofentemperaturen von  $129 \text{ °C}$  und  $133 \text{ °C}$  die Temperatur im Zentrum der Probe nur um  $18,3 \text{ °C}$  bzw.  $29,5 \text{ °C}$  anstieg, trat bei den Versuchen bei  $135 \text{ °C}$  und  $137 \text{ °C}$  ein Wendepunkt auf sowie deutlich höhere Maximaltemperaturen, vgl. Abbildung 6.

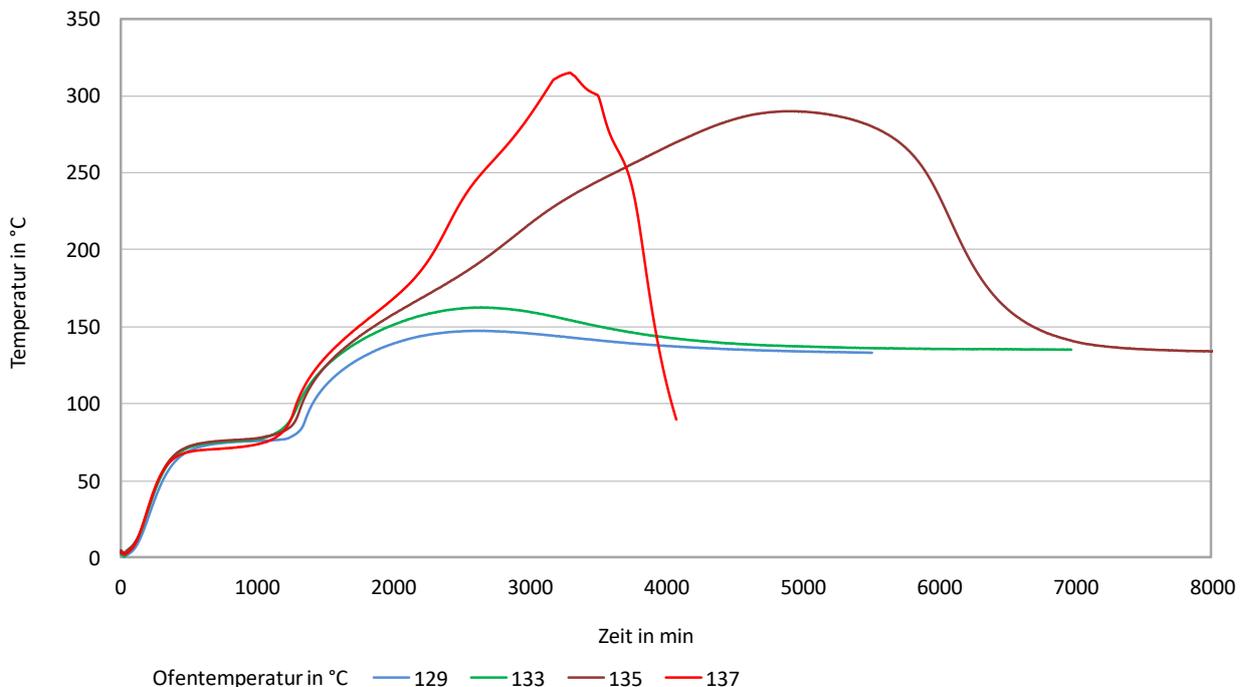


Abbildung 6: Zeitliche Temperaturverläufe Warmlagerungsversuche Petrolkoks,  $V = 10,8 \text{ dm}^3$

Versuche mit Volumina von 125 dm<sup>3</sup> und 1000 dm<sup>3</sup> sollen eine Extrapolation der Versuche mit eindeutigem Zündverhalten auf die Laborversuche ermöglichen.

#### 4.4 Thermoanalytische Untersuchungen

Die Anwendung thermoanalytischer Verfahren erlaubt eine modellfreie Schätzung der Aktivierungsenergie. Sie werden im Rahmen des Projekts angewendet, um zu überprüfen, ob die im Labormaßstab ermittelten Parameter eine Extrapolation auf den halbtechnischen Maßstab zulassen.

Thermoanalytische Messungen sind ein leistungsstarkes Instrument zur Beurteilung chemischer Reaktionen im Milligramm- bzw. Gramm-Maßstab. Sie zeichnen sich durch ihre Schnelligkeit und den geringen Probedbedarf für eine Messung aus und liefern erste Ergebnisse zur Beurteilung des Gefahrenpotentials von chemischen Reaktionen. Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) wird eine Probe einem definierten Temperaturprogramm unterzogen und währenddessen der Differenzwärmestrom zwischen der Probe und einer inerten Referenzprobe gemessen. Neben der Temperatur des Beginns eines exothermen oder endothermen Prozesses (Onsettemperatur) kann die freigesetzte oder konsumierte Wärmemenge des Prozesses bestimmt werden.

Eine kinetische Analyse der Messsignale liefert weitergehende Informationen über den zugrundeliegenden Prozess. So können Messungen bei verschiedenen Temperaturen die Basis für die Anpassung eines formalkinetischen Modells, das die stattfindenden Reaktionen beschreibt, bilden. Dazu finden isotherme Fahrweisen oder dynamische Fahrweisen mit konstanter Heizrate Anwendung. Die Heizrate  $\beta$  ergibt sich aus der Änderung der aufgeprägten Temperatur mit der Zeit:

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \text{const.} \quad (1)$$

Die Grundlage zur Analyse einer differentiellen Messung ist der Umsatzgrad  $\alpha$ , der den Teilumsatz zu einem Zeitpunkt  $t_i$  in Relation zum Gesamtumsatz nach Reaktionsende zum Zeitpunkt  $t_e$  setzt:

$$\alpha(t_i) = \frac{\int_{t_s}^{t_i} [S(t) - B(t)] dt}{\int_{t_s}^{t_e} [S(t) - B(t)] dt} \quad (2)$$

Es gilt  $t_s \leq t_i \leq t_e$ ,  $t_s$  ist der Startzeitpunkt einer Reaktion.  $S(t)$  beschreibt das Messsignal zur Zeit  $t$  und  $B(t)$  die Basislinie zur Zeit  $t$ .

Die Reaktionsrate  $\frac{d\alpha}{dt}$  hängt im Wesentlichen von der Temperatur  $T$  und dem Umsatzgrad  $\alpha$  ab. Der Einfluss des Drucks wird hierbei vernachlässigt:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot f(\alpha). \quad (3)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  wird üblicherweise mit dem Ansatz nach Arrhenius beschrieben

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (4)$$

wobei  $A$  der präexponentielle Faktor,  $E_a$  die Aktivierungsenergie und  $R$  die allgemeine Gaskonstante ist.

Die Umsatzfunktion  $f(\alpha)$  hängt vom zugrundeliegenden Reaktionsmodell ab und kann beispielsweise für eine Reaktion n-ter Ordnung mit

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

angegeben werden.

#### 4.4.1 Isoumsatzmethoden

Bei Isoumsatzmethoden wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Reaktionsrate bei gleichem Umsatzgrad nur von der Temperatur abhängt. Dieses Prinzip wird anhand der Ableitung der linearisierten Form von Gleichung (3) nach  $\frac{1}{T}$  deutlich [12]:

$$\left( \frac{\partial \ln \frac{d\alpha}{dt}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{\alpha} = \left( \frac{\partial \ln k(T)}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{\alpha} + \left( \frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{\alpha} \quad (6)$$

Bei konstantem Umsatzgrad  $\alpha = const$  ist  $f(\alpha) = const$  und der zweite Summand auf der rechten Seite von Gleichung (6) entfällt. Durch Einsetzen der linearisierten Form von Gleichung (4) ergibt sich:

$$\left( \frac{\partial \ln \frac{d\alpha}{dt}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{\alpha} = \left( \frac{\partial \left( \ln A - \frac{E_{\alpha}}{R \cdot T} \right)}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \quad (7)$$

Bei dynamischen Messungen mit unterschiedlichen Heizraten treten Stellen gleichen Umsatzes bei unterschiedlichen Temperaturen auf. Es ist zweckdienlich, solche Messungen zur Analyse nach dem Isoumsatzprinzip zu nutzen. Dabei ist es notwendig, mindestens drei oder mehr unterschiedliche, jeweils konstante Heizraten zu wählen. Zur Anwendung dieses Prinzips wurden verschiedene Methoden entwickelt, die sich in differentielle und integrale Methoden unterscheiden lassen. Im Folgenden wird zu jeder Art jeweils eine Methode erläutert.

##### 4.4.1.1 Methode nach Friedman

Bei der Methode nach Friedman [13] handelt es sich um eine differentielle Isoumsatzmethode, welche die linearisierte Form von Gleichung (3) zur Grundlage hat:

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,j} = \ln[f(\alpha) \cdot A_{\alpha}] - \frac{E_{\alpha}}{R \cdot T_{\alpha,j}} \quad (8)$$

Bei Anwendung einer konstanten Heizrate  $\beta_j = const$  kann Gleichung (8) auch folgendermaßen formuliert werden:

$$\ln \left[ \beta_j \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,j} \right] = \ln[f(\alpha) \cdot A_{\alpha}] - \frac{E_{\alpha}}{R \cdot T_{\alpha,j}} \quad (9)$$

Eine Auftragung der experimentellen Werte in einem  $\ln \left( \beta \frac{d\alpha}{dT} \right) - \frac{1}{T}$ -Diagramm ergibt eine Gerade deren Steigung  $m = -\frac{E_{\alpha}}{R}$  entspricht. So lässt sich für jeden Umsatzgrad  $\alpha(t_i)$  die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_{\alpha}$  bestimmen.

#### 4.4.1.2 Methode nach Ozawa, Flynn, Wall

Bei der Methode nach Ozawa, Flynn, Wall handelt es sich um eine integrale Isoumsatzmethode. Integrale Methoden beruhen im Allgemeinen auf der integrierten Form von Gleichung (3):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \cdot \int_0^t \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) dt. \quad (10)$$

Mit einer konstanten Heizrate  $\beta_j = \text{const}$  ergibt sich:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta_j} \cdot \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) dT. \quad (11)$$

Solche Methoden bringen im Allgemeinen die Einschränkung mit sich, dass das Integral in Gleichung (10) nur für isotherme Messungen analytisch lösbar ist. Für  $T \neq \text{const}$  wird zur Lösung des Integrals auf verschiedene Approximationen zurückgegriffen. Das Modell nach Ozawa [14], Flynn, Wall [15] nutzt eine Approximation nach Doyle [16] und lässt sich wie folgt formulieren:

$$\ln \beta_j = \text{Const} - 1,052 \cdot \frac{E_a}{R \cdot T_a}. \quad (12)$$

Die alleinige Nutzung von Gleichung (12) führt zu ungenauen Werten der Aktivierungsenergie  $E_a$ . Daher müssen die im ersten Schritt bestimmten Werte  $E_a$  in einem iterativen Prozess einer Korrektur unterzogen werden. Die Software Netzsch Thermokinetics, die zur Analyse der experimentellen Daten verwendet wurde, nutzt eine auf empirischen Ansätzen beruhende Korrekturfunktion [17]:

$$H(x) = a_0 \cdot \left(1 + \frac{a_1 + x}{a_2 \cdot x + a_3 \cdot x^2}\right) \quad (13)$$

Die Parameter  $a_0$  bis  $a_3$  wurden vom Softwareanbieter durch eine nichtlineare Regression zu  $a_0 = 0,94961$ ,  $a_1 = 7,770439$ ,  $a_2 = 4,56092$  und  $a_3 = 0,48843$  bestimmt. Der Mittelwert  $x_m$  berechnet sich nach  $x_m = \frac{E_a}{R \cdot T_m}$ , wobei die im ersten Schritt bestimmte Aktivierungsenergie  $E_a$  und die mittlere Temperatur  $T_m$  eingesetzt werden. Die korrigierte Aktivierungsenergie  $E_{corr}$  ergibt sich gemäß  $E_{corr} = \frac{E_a}{H(x_m)}$ .

#### 4.4.2 Methode nach Kissinger

Die Methode nach Kissinger [18] geht von der Annahme aus, dass die größte Reaktionsrate an der Stelle des Peakmaximums, das heißt bei der Temperatur  $T_p$ , auftritt. Am Maximum der Reaktionsrate ist ihre erste Ableitung Null:

$$\frac{d^2 \alpha}{dt^2} = \left[ \frac{E_a \cdot \beta}{R \cdot T_p^2} + A \cdot f'(\alpha_p) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_p}\right) \right] \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_p = 0 \quad (14)$$

$$\frac{E_a \cdot \beta}{R \cdot T_p^2} = -A \cdot f'(\alpha_p) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_p}\right) \quad (15)$$

Umstellen und Linearisieren von Gleichung (15) liefert die Kissinger-Gleichung:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \left[ -\frac{A \cdot R}{E_a} \cdot f'(\alpha_p) \right] - \frac{E_a}{R \cdot T_p} \quad (16)$$

Für  $f'(\alpha)$  gilt:  $f'(\alpha) = \frac{df(\alpha)}{d\alpha}$ . Aus Gleichung (16) ist ersichtlich, dass  $\alpha_p$  unabhängig von der Heizrate sein muss, damit  $f'(\alpha) = \text{const}$  und somit  $\ln\left[-\frac{A \cdot R}{E_a} \cdot f'(\alpha_p)\right] = \text{const}$ . Dies ist nur für eine Reaktion 1. Ordnung erfüllt, weshalb die Kissinger-Gleichung nur für ein solches Reaktionsmodell angewendet werden sollte.

#### 4.4.3 Bestimmung der Anfangssteigung

Der Wärmestrom  $\dot{q}$  einer Reaktion kann aus der insgesamt freigesetzten Wärmemenge  $q$  und der Reaktionsrate  $r$  berechnet werden:

$$\dot{q} = r \cdot q = k(T) \cdot f(\alpha) \cdot q = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \cdot q \quad (17)$$

Die Linearisierung von Gleichung (14) und Auswertung der jeweiligen Wärmestromsignale  $\dot{q}_1$  und  $\dot{q}_2$  bei verschiedenen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  liefert:

$$\ln \frac{\dot{q}_2}{\dot{q}_1} = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (18)$$

Bei dieser Umformung wird eine Reaktion nullter Ordnung unterstellt, das heißt  $f(\alpha) = 1$ . Für kleine Umsätze und Reaktionen n-ter Ordnung kann näherungsweise angenommen werden, dass  $f(\alpha_1) \approx f(\alpha_2)$ . Für solche Reaktionsmodelle kann die scheinbare Aktivierungsenergie aus der Anfangssteigung in einem  $\ln \dot{q} - \frac{1}{T}$ -Diagramm abgeschätzt werden. Für andere Reaktionsmodelle ist die vorgenommene Umformung nicht zulässig und die Methode nicht anwendbar. In diesem Beitrag wird die Methode angewendet, um aus DSC-Messungen mit einer Heizrate von 5 K/min die Aktivierungsenergie abzuschätzen.

#### 4.4.4 Mikrokolorimetrie

Mikrokolorimetrische Messungen beruhen wie DSC-Messungen auf dem Differenzwärmestromprinzip, zeichnen sich jedoch im Vergleich zu DSC-Untersuchungen durch sehr hohe Empfindlichkeiten im Bereich von 0,001 W/kg bis 0,01 W/kg aus. Dies ermöglicht die Messung geringer Wärmeströme und somit eine Beurteilung von Reaktionen bei niedrigen Temperaturen. Auf diese Weise kann die Wärmeproduktionsrate eines Selbsterhitzungsvorgangs im Temperaturbereich, der für das Verhalten im halbtechnischen Maßstab relevant ist, direkt gemessen werden. Zur Messung von oxidativen Selbsterhitzungsvorgängen im Mikrokolorimeter wird eine sogenannte Perfusionszelle verwendet. Diese ermöglicht, die Probe während der Messung mit Luft zu durchströmen, um ein ausreichendes Sauerstoffangebot zu gewährleisten.

#### 4.4.5 Ergebnisse und Diskussion

Für das Petrolkoks, die Vitaminzubereitung, das vernetzte Polyvinylpyrrolidon und die Sterinzubereitung wurde eine kinetische Analyse nach den zuvor erläuterten Methoden durchgeführt. Die nach den Schätzmethode ermittelten Werte der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_a$  werden in Tabelle 1 den Werten, die in adiabaten Warmlagerungsversuchen ermittelt wurden, gegenübergestellt. Aus den Analysen nach Friedman und Ozawa, Flynn, Wall wurde jeweils der Wert bei einem Umsatzgrad von  $\alpha \approx 0,1$  herangezogen, da die Temperaturabhängigkeit zu Beginn einer Reaktion am ehesten relevant für die Extrapolation zu anderen Temperaturen ist.

Tabelle 1: Übersicht der nach verschiedenen Methoden bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergie

Probe	$E_a$ nach Friedman [kJ/mol]	$E_a$ nach Ozawa, Flynn, Wall [kJ/mol]	$E_a$ nach Kissinger [kJ/mol]	$E_a$ aus Anfangssteigung [kJ/mol]	$E_a$ aus adiabaten Warmlagerungsversuchen [kJ/mol]
Petrolkoks				88	67
Vitaminzubereitung	49 ± 2	52 ± 2	68 ± 3	60	101
Vernetztes Polyvinylpyrrolidon	104 ± 4	101 ± 3	99 ± 5	126	99
Sterinzubereitung	72 ± 1	76 ± 9	74 ± 6	371	132

Für Petrolkoks fällt das exotherme Signal zum Ende des Messbereichs bei 500 °C nicht auf die Basislinie zurück, das heißt es war nicht die gesamte Reaktion beobachtbar. Daher ist eine Analyse nach Friedman, Ozawa, Flynn, Wall und Kissinger für Petrolkoks nicht möglich. Die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie aus der Anfangssteigung lieferte unter Berücksichtigung der Unsicherheit der Methode eine relativ gute Übereinstimmung mit dem im adiabaten Warmlagerungsversuch ermittelten Wert.

Bei der Vitaminzubereitung schwanken die geschätzten Werte zwischen 49 kJ/mol und 68 kJ/mol, wobei der experimentelle Wert bei 101 kJ/mol liegt. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion wird durch die Vorhersagen unterschätzt.

Bei vernetztem Polyvinylpyrrolidon ist eine gute Übereinstimmung der nach den Schätzmethode bestimmten Werte mit dem im Warmlagerungsversuch gemessenen Wert gegeben. Obwohl die Reaktion scheinbar nach einem autokatalytischen Mechanismus verläuft, liefern die Schätzmethode sehr gute Vorhersagen der scheinbaren Aktivierungsenergie.

Bei der Sterinzubereitung liefern die Analysen nach Friedman, Ozawa, Flynn, Wall und Kissinger eine gute Übereinstimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie. Die aus der Anfangssteigung ermittelte scheinbare Aktivierungsenergie ist mit  $E_a = 371$  kJ/mol unrealistisch hoch. Im adiabaten Warmlagerungsversuch wurde eine scheinbare Aktivierungsenergie von  $E_a = 132$  kJ/mol bestimmt. Die Reaktion der Sterinzubereitung ist scheinbar autokatalytisch aktiviert und verläuft in mehreren Stufen. Die Differenz der bestimmten Werte ist vermutlich auf den komplexen Reaktionsmechanismus zurückzuführen.

Die Vitaminzubereitung wurde zusätzlich im Mikrokalorimeter bei 60 °C isotherm gelagert. Der während der Lagerung maximal gemessene Wärmestrom wird zusammen mit dem aus einem adiabaten Warmlagerungsversuch bestimmten Wärmestrom in Abbildung 7 gegen die reziproke Proben temperatur aufgetragen. Der Wärmestrom des Warmlagerungsversuchs wurde aus dem gemessenen Temperaturgradienten und mit einer spezifischen Wärmekapazität von  $c_p = 1,71$  J/(g\*K) berechnet. Unter Annahme einer Reaktion nullter Ordnung wird der bei 80 °C bestimmte Wärmestrom hin zu niedrigeren Temperaturen extrapoliert. Der Vergleich des extrapolierten Wertes von  $\dot{q} = 0,8$  mW/g mit dem im Mikrokalorimeter gemessenen Wert von  $\dot{q} = 0,9$  mW/g zeigt, dass die Vorhersage den tatsächlichen Wert mit hinreichender Genauigkeit trifft.

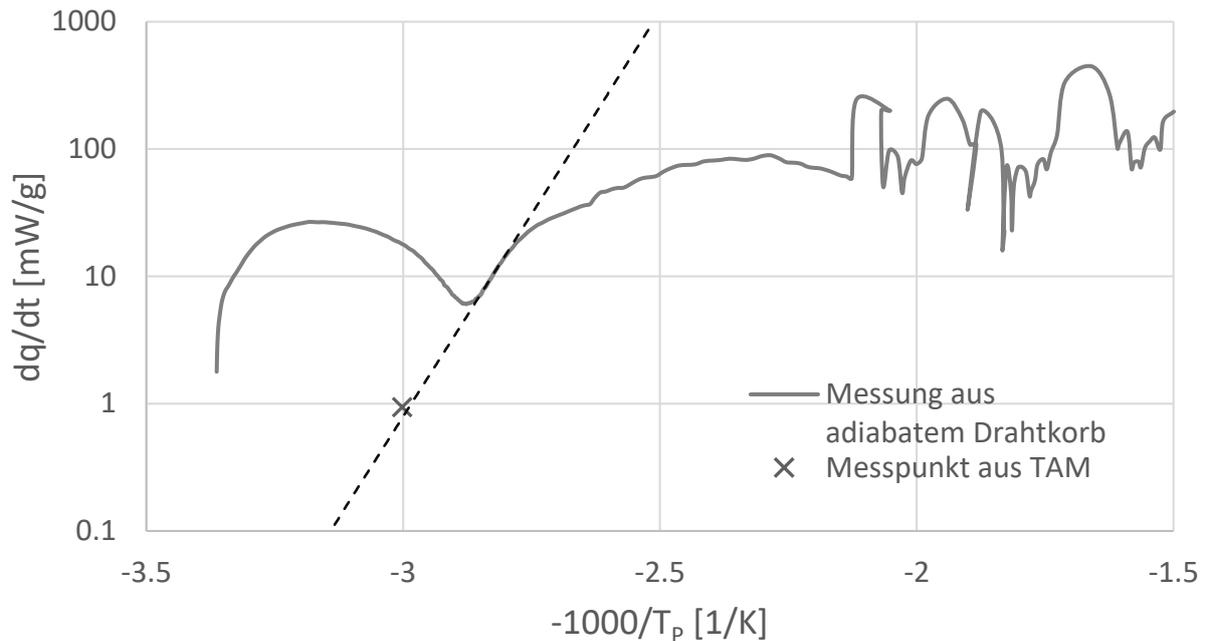


Abbildung 7: Vergleich des nach dem Ansatz von Arrhenius extrapolierten Wärmestroms mit einer mikrokalorimetrischen Messung (TAM) bei 60 °C für die Probe Vitaminzubereitung

## 5 Zusammenfassung, Ausblick

Erste Ergebnisse des vorgestellten Projektes bestätigen, dass die Bestimmung des Selbstentzündungsverhaltens von Stäuben und Schüttgütern und insbesondere die Ermittlung reaktionskinetischer Daten mit erheblichen Unsicherheiten behaftet sind. Sowohl Warmlagerungsversuche im Labormaßstab als auch mit Hilfe verschiedener Methoden ausgewertete thermoanalytische Methoden lassen, insbesondere einzeln betrachtet, zum Teil nur bedingt verlässliche Aussagen über das Selbstentzündungsverhalten großer Schüttungen zu. Im weiteren Verlauf des Projektes sind als nächster Schritt vollständige Versuchsreihen unter Nutzung aller vorgestellten Untersuchungsmethoden durchzuführen und – abhängig vom Probenmaterial – Schlussfolgerungen hinsichtlich der Zulässigkeit der Extrapolationsmethoden zu ziehen.

## Literaturverzeichnis

- [1] DIN EN 15188:2007-11 (2007), *Determination of the spontaneous ignition behaviour of dust accumulations*. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Berlin. Beuth Verlag GmbH.
- [2] Fei F. und Liang D., *Research Progress and Comparison of Methods for Testing Self Ignition Materials*. Procedia Engineering 11 (2011), pp 91-99
- [3] Lohrer, C., M. Schmidt and U. Krause, *A study on the influence of liquid water and water vapour on the self-ignition of lignite coal-experiments and numerical simulations*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 18(3): 167-177.
- [4] Krause U., M. Schmidt, C. Lohrer, *A numerical model to simulate smouldering fires in bulk materials and dust deposits*. Journal of Loss Prevention in the Process industries 19 (2006), pp 218-226.

- [5] Ferrero F. et al., *A mathematical model to predict the heating-up of large-scale wood piles*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 22 (2009), pp 439–448.
- [6] Zhu H. et al., *Numerical investigation and theoretical prediction of self-ignition characteristics of coarse coal stockpiles*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 26 (2013), pp 236-244.
- [7] Degenkolbe S. und Witt W., *Self-ignition in structured packed columns, fundamentals of methodology development*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 40 (2016), pp 437-448.
- [8] Everard C. D., M. Schmidt, K. P. McDonnell and J. Finnan, *Heating processes during storage of Miscanthus chip piles and numerical simulations to predict self-ignition*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 30 (2014), pp 188-196.
- [9] Wu, D., F. Norman, M. Schmidt, M. Vanierschot, F. Verplaetsen, J. Berghmans and E. Van den Bulck., *Numerical investigation on the self-ignition behaviour of coal dust accumulations: The roles of oxygen, diluent gas and dust volume*. Fuel 188 (2017), pp 500-510.
- [10] Wu, D., M. Schmidt, J. Berghmans: *Spontaneous ignition behaviour of coal dust accumulations: A comparison of extrapolation methods from lab-scale to industrial-scale*. Proceedings of the Combustion Institute 37 (2019), pp 4181-4191
- [11] Fierro V. et al., *Prevention of spontaneous combustion in coal stockpiles – Experimental results in coal storage yard*. Fuel Processing Techn. 59 (1999) pp 23–34
- [12] Vyazovkin, S., et al., *ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data*. Thermochemica Acta, 2011. 520(1): p. 1-19.
- [13] Friedman, H.L., *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic*. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1964. 6(1 DOI - 10.1002/polc.5070060121): p. 183.
- [14] Ozawa, T., *A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965. 38(11): p. 1881-1886.
- [15] Flynn, J.H. and L.A. Wall, *General treatment of the thermogravimetry of polymers*. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry, 1966. 70A (6 DOI - 10.6028/jres.070A.043): p. 487-+.
- [16] Doyle, C.D., *Estimating isothermal life from thermogravimetric data*. Journal of Applied Polymer Science, 1962. 6(24 DOI - 10.1002/app.1962.070062406): p. 639-642.
- [17] Opfermann, J. and E. Kaisersberger, *An advantageous variant of the Ozawa-Flynn-Wall analysis*. Thermochemica Acta, 1992. 203: p. 167-175.
- [18] Kissinger, H.E., *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Analytical Chemistry, 1957. 29(11 DOI - 10.1021/ac60131a045): p. 1702-1706.