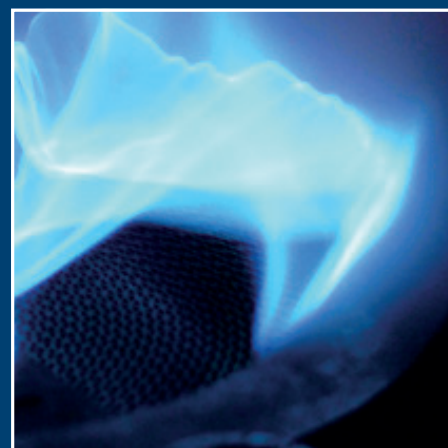
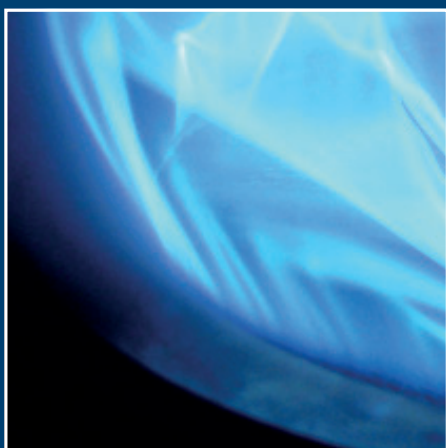


15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik



**Fachorgan für Wirtschaft und Wissenschaft, Amts- und
Mitteilungsblatt der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt
Braunschweig und Berlin**

130. Jahrgang, Heft 1, März 2020

15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik

Inhalt

15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik

- Das 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik 2019. 03
Michael Beyer, Thomas Schendler
- Selbstentzündungsverhalten von Feststoffen: Validierung der Extrapolation von Labortests
mithilfe halbtechnischer Versuche bis 1 m³ 09
Martin Schmidt, René Erdt, Markus Gödde, Steffen Salg, Lisa Ittemann
- Untersuchungen von Kontaktöffnungs-Entladungen in einem zündfähigen H₂-Luft-Gemisch
im Bereich niedriger Spannungen 19
Carsten Uber, Michael Hilbert
- Berechnung der Explosionsbereiche von Alkoholen, Ketonen und halogenierten Kohlenwasserstoffen
im Gemisch mit Inertgasen 25
Enis Askar, Aksam Abdelkhalik, Detlev Markus, Thomas Stolz, Elisabeth Brandes
- Ringversuche im Bereich des Explosionsschutzes – Ergebnisse und Erkenntnisse
aus dem Programm „Explosion Pressure“ 31
Tim Krause, Jia Wu, Detlev Markus
- CEQAT-DGHS Ringversuchsprogramm für die Chemikaliensicherheit – Entwicklung von Verfahren
zur Verifizierung der Prüfapparatur am Beispiel der Prüfmethode UN Test N.5 39
*Peter Lüth, Kirstin Frost, Lutz Kurth, Marcus Malow, Martin Schmidt, Heike Michael-Schulz, Steffen Uhlig,
Sabine Zakel*
- Experimentelle Untersuchung der Zündung durch elektrische Entladungen geringer Energie..... 47
Stefan Essmann, Stefanie Spörhase, Holger Grosshans, Detlev Markus, Ulrich Maas
- Druckgasbehälter im Feuer – Auswirkungen im Versagensfall 55
Rico Tschirschwitz, Daniel Krentel, Martin Kluge

Das 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik 2019

Michael Beyer¹, Thomas Schendler²

Seit über 30 Jahren veranstalten PTB und BAM gemeinsam die Kolloquien zu Fragen der chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik. Die Veranstaltung führt die interessierten Kreise auf dem Gebiet des Explosionsschutzes zusammen, insbesondere die Hersteller explosionsgeschützter Geräte und Schutzsysteme, die Betreiber von Anlagen in explosionsgefährdeten Bereichen sowie die Behördenvertreter, Sachverständigen und Forschungspartner. In teils wissenschaftlichen, teils anwendungsorientierten Beiträgen präsentierten beide Bundesanstalten wieder Berichte zu aktuellen Entwicklungen und Forschungsergebnisse aus ihrem gemeinsamen Arbeitsbereich. Schwerpunkte der Fachvorträge bilden traditionell die Themengebiete „Stoffeigenschaften“, „Zündquellen“ und „Explosionsvorgänge“. Ein besonderer Blick gilt bei diesem Kolloquium den Ringvergleichen zwischen Laboratorien auf nationaler und internationaler Ebene. Abgerundet wurde das Programm durch eine Poster-Ausstellung.

Die Tagung

Am 21. Und 22. Mai 2019 richtete die PTB das 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik in Braunschweig aus. An der im dreijährigen Rhythmus im Wechsel in Berlin und Braunschweig stattfindenden Tagung nahmen rund 140 Explosionsschutz-Experten überwiegend aus dem nationalen Umfeld teil (Bild 1). Erfreulicherweise kamen aber auch einzelne Teilnehmer aus Österreich, Schweden, Rumänien und China zu der Tagung. Der Teilnehmerkreis aus wissenschaftlichen und sicherheitstechnischen Institutionen, aus Behörden, aber auch von Herstellern und Betreibern explosionsgeschützter Geräte und sicherheitsrelevanter Ausrüstung nutzt diese Gelegenheit, sich über den Stand der Wissenschaft und aktuelle Erkenntnisse aus der Praxis der Sicherheitstechnik zu informieren und mit den Mitarbeitern von BAM und PTB sicherheitstechnische Praxisfragen zu diskutieren.

¹ Michael Beyer, Fachbereich "Grundlagen des Explosionsschutzes", PTB Braunschweig, ORCID: 0000-0001-9189-3948, E-Mail: michael.beyer@ptb.de

² Thomas Schendler, „Abteilung "Chemische Sicherheitstechnik", Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, E-Mail: Thomas.Schendler@bam.de



Bild 1:
Teilnehmer des
15. BAM-PTB-
Kolloquiums zur
chemischen und
physikalischen
Sicherheitstechnik
2019 in der PTB in
Braunschweig

Durch 12 Fachvorträge und weitere 11 Posterbeiträge wurde wieder einmal die große Bandbreite und die damit verbundene technisch-wissenschaftliche Expertise von BAM und PTB auf dem Gebiet der physikalisch-chemischen Sicherheitstechnik deutlich. Es wurden intensive wissenschaftliche und sicherheitstechnische Diskussionen angeregt, die abends bei einem Empfang der Stadt Braunschweig noch vertieft werden konnten. Die Beiträge zur Tagung sind der Allgemeinheit über das Open Access Repository der PTB frei zugänglich. Ausgewählte Beiträge des Kolloquiums werden darüber hinaus in diesem Heft der PTB-Mitteilungen präsentiert.

Der Stadt Braunschweig gilt an dieser Stelle ein großer Dank dafür, dass sie die Tagungsreihe schon seit vielen Jahren im Rahmen der Abendveranstaltung unterstützt, und Frau Bürgermeisterin Kaphamel danken die Autoren für die einführenden Worte und die Würdigung der sicherheitstechnischen Arbeiten (Bild 2). Sie hob außerdem hervor, wie stolz die Stadt Braunschweig auf die Dichte und Vielfalt der beheimateten wissenschaftlichen Einrichtungen ist.

Die Beiträge

Schwerpunkte der Fachvorträge bilden traditionell die Arbeitsergebnisse auf den Kerngebieten „Stoffeigenschaften“, „Zündquellen“ und „Explosionsvorgänge“. Ein besonderer Blick gilt in diesem Kolloquium den Ringvergleichen zwischen Laboratorien auf nationaler und internationaler Ebene. Hier wäre zunächst das von der PTB initiierte internati-

onale „*Ex Proficiency Testing Scheme*“ für Vergleiche zwischen Explosionsschutz-Prüflaboratorien zu nennen, das im internationalen IECEx Scheme die Grundlage für die weltweite Anerkennung der Prüfergebnisse bildet. Krause erläutert in seinem Beitrag „Ringversuche im Bereich des Explosionsschutzes“ am Beispiel des Programms „Explosion Pressure“ wie die Ergebnisse und daraus folgenden Erkenntnisse bereits zu einer deutlichen Verbesserung der messtechnischen Kompetenz der Laboratorien und der weltweiten Vergleichbarkeit der Ergebnisse geführt haben [1, in diesem Heft].

Weiterhin engagieren sich BAM und PTB im CEQAT-DGHS Ringversuchsprogramm für die Chemikaliensicherheit, das in mehreren Beiträgen behandelt wird. Neben den allgemeinen Schlussfolgerungen zum Programm [2] wird die „Entwicklung von Verfahren zur Verifizierung der Prüfapparatur am Beispiel der Prüfmethode UN Test N.5“ näher beleuchtet [3, in diesem Heft]. Außerdem zeigen Schmidt und Lüth am Beispiel „Sichere Klassifizierung selbstentzündlicher Feststoffe“ die Bedeutung von Ringversuchen bei der Methodenvalidierung [4].

Auf dem Gebiet der Stoffeigenschaften gibt es eine Arbeitsteilung zwischen BAM und PTB. Während die BAM für die Gase und Feststoffe zuständig ist, bearbeitet die PTB das Gebiet der brennbaren Flüssigkeiten. Die Kenntnis der Stoffeigenschaften bildet die Grundlage für die Beurteilung der Gemiscentstehung und damit der Explosionsgefahren, aber auch der Empfindlichkeit gegenüber bestimmten Zündquellen oder von bestimmten Ausbreitungseigenschaften und

Bild 2:
Beim Empfang der Stadt Braunschweig in der Dornse des Altstadttrathauses (v.l.): Dr. Bernd Güttler (Leiter der Abteilung 3 der PTB), Frau Anke Kaphamel (Bürgermeisterin der Stadt Braunschweig), Dr. Thomas Schendler (Leiter der Abteilung 2 der BAM) und Dr. Michael Beyer (Leiter des Fachbereiches 3.7 der PTB und federführender Organisator des Kolloquiums)



damit der möglichen Folgen einer anlaufenden Explosion. Neu bestimmte sicherheitstechnische Kenngrößen fließen, wenn von BAM und PTB als valide bewertet, in die CHEMSAFE-Datenbank ein, die von der PTB in Kooperation mit der BAM und Unterstützung durch die DECHEMA für den internationalen Gebrauch zur Verfügung gestellt wird [5]. Die Beiträge behandeln das „Selbstentzündungsverhalten von Feststoffen“ [6, in diesem Heft], die „Untere Explosionsgrenze von Dämpfen bei erhöhten Ausgangsdrücken“ [7] und die „CFD-Simulation von Schwergasausbreitungen“ [8]. Trotz der arbeitsteiligen Zuständigkeiten der beiden Bundesanstalten gibt es eine Reihe von Fragestellungen, die sich nur in Kooperation lösen lassen. Ein Beispiel dafür ist die „Berechnung der Explosionsbereiche von Alkoholen, Ketonen und halogenierten Kohlenwasserstoffen im Gemisch mit Inertgasen“ [9, in diesem Heft].

Das Vorhandensein von explosionsgefährdeten Bereichen bedeutet, dass es nicht vermeidbar ist, mit brennbaren Stoffen umzugehen. In diesem Fall gilt das Hauptaugenmerk dem Vermeiden von wirksamen Zündquellen, ein Hauptarbeitsgebiet der PTB. Eine wichtige zu beherrschende Zündgefahr ist hier die elektrische Gasentladung (Funken, Büschelentladung), die auch bei geringen elektrostatischen Aufladungen oder kleinen, in Stromkreisen gespeicherten Energien, in der Praxis in Größenordnungen von wenigen mJ und teilweise auch μJ , zündwirksam werden können. Die Zündung durch elektrische Entladungen wird in den Beiträgen „Experimentelle Untersuchung der Zündung durch elektrische Entladungen geringer Energie“ [10, in diesem Heft], „Untersuchungen von Kontaktöffnungs-Entladungen in einem zündfähigen H_2 -Luft-Gemisch im Bereich niedriger Spannungen“ [11, in diesem Heft] und „Explosionsschutz als Herausforderung für portable IT-Endgeräte“ [12] behandelt.

Die Zündgefahren durch elektrostatische Aufladung sind in der Regel schwerer zu beherrschen, da die sich die Gefahren auch auf Wechselwirkungen mit Personen und betrieblichen Prozessen ausdehnen, z. B. die pneumatische Förderung von Stäuben oder das Pumpen von aufladbaren Flüssigkeiten. Dies wird in den Beiträgen „Zündgefahren bei Annäherung elektrostatisch aufgeladener Flüssigkeitsoberflächen an metallische geerdete Einbauten im leitfähigen Behälter“ [13] und „Simulation of Explosion Hazards in Powder Flows“ [14] betrachtet. Teilweise müssen erst spezielle Messtechniken für den Einsatz bei Zündversuchen entwickelt bzw. für den Einsatz in explosionsfähigen Gemischen qualifiziert werden, auch eine für die PTB typische Aufgabe. Beispiel dafür sind „Neueste Erkenntnisse bei der Charakterisierung der berührungslosen Messung elektrostatischer Aufladung mittels Feldmühlen“ [15].

Energetische Anwendungen wie Elektromotoren erfordern grundsätzlich Überwachungseinrichtungen, um in einem Fehlerzustand den notwendigen Schutz sicherzustellen. „Ein Ansatz zur Festlegung der Sperrzeiten nach einer Motorschutzauslösung bei explosionsgeschützten Antrieben“ macht deutlich, wie lange ein, z. B. bei einer Blockierung heiß gelaufener, Elektromotor abzukühlen ist, bevor er wieder eingeschaltet werden darf [16]. Permanent erregte Synchronmaschinen, die heutzutage wegen ihrer besonderen Energieeffizienz geschätzt sind, rufen darüber hinaus spezielle, zu beherrschende Zündgefahren hervor, da sie aufgrund der Permanentmagneten auch im Falle einer Abschaltung nicht spannungslos sind, solange sie sich drehen. Dies wird im Beitrag „Analysis of a permanent magnet synchronous machine used in hazardous location“ thematisiert [17].

Können in besonderen technischen Situationen weder die Explosionsgefahren noch die Zündquellen mit hinreichender Sicherheit vermieden werden, ist es notwendig, die anlaufenden Explosionsvorgänge zu beherrschen, z. B. mit flammenlöschenden Einrichtungen oder mit autonomen Schutzsystemen, die die Explosionsauswirkungen auf ein unbedenkliches Maß begrenzen. Im Themenblock „Explosionsvorgänge“ berichten Schmidt und Heidermann über „Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Visualisierung der Wirksamkeit von Deflagrationsrohrsicherungen in einer PVC-U-Rohrleitung“ [18]. In diesem Beitrag werden die visuellen Beobachtungen des Reaktionsverlaufes sowie die Belastungen von Flammendurchschlagsicherungen in einer gerade verlaufenden und einer verzweigten Rohrleitung gegenübergestellt. Die Ergebnisse bestätigen sehr eindrucksvoll, dass sich die Belastungssituation der Deflagrationsrohrsicherung in Abhängigkeit von der Konfiguration der Rohrleitung entscheidend ändert. Dies ist in den Anwendungen geeignet zu berücksichtigen, um den beabsichtigten Schutz zu erreichen.

Um solche, sehr schnell ablaufende Explosionsvorgänge in geschlossenen Apparaturen und Prüfeinrichtungen erfassen zu können, sind Sensoren für die Detektion der sehr dünnen Flammenfronten erforderlich: „Vergleichende Versuche an optischen Flammensensoren zum Einsatz in Mess- und Prüfvorrichtungen für den Explosionsschutz“ [19]. Die sicherheitstechnische Prüfung von Druckbehältern ist eine wesentliche Aufgabe der BAM. Das Verhalten von Druckgasbehältern im Feuer ist hier ein sehr wichtiger Punkt, da er sich auch schwerwiegend auf die Sicherheit von Feuerwehrleuten bei Löscharbeiten auswirken kann. Tschirschwitz, Krentel und Kluge berichten über die „Auswirkungen im Versagensfall“ [20, in diesem Heft].

Über die reinen Forschungsarbeiten und Dienstleistungsaufgaben hinaus ist es eine wichtige Aufgabe von BAM und PTB, die Umsetzung der neuen Erkenntnisse aus Forschungsprojekten und Unfalluntersuchungen in anwendbares Wissen für die Fachkreise zu begleiten. Daher engagieren sich beide Bundesanstalten traditionell sehr stark in den Gremien, die das Regelwerk weiterentwickeln, denn die gesetzlichen Vorschriften und Normen bilden die Grundlage für den Explosionsschutz und damit den Arbeitsschutz im Umgang mit brennbaren Stoffen, den sicheren Transport von Gefahrstoffen, den Schutz der Gesellschaft und der Umwelt vor den Auswirkungen ungewollter Explosionen. Dies war in vorangegangenen Kolloquien oft ein Schwerpunkt. Doch nicht nur das reine Umsetzen in technisches Regelwerk, auch die anwendungsorientierte Beratung der beiden Bundesanstalten zur Ausgestaltung und Umsetzung der Anforderungen sind in den Fachkreisen sehr geschätzt.

In diesem Kolloquium informieren Grätz und Froese über „Neue Technische Regeln zum Explosionsschutz“ [21]. Es wird aufgezeigt, wie sich die Neufassungen der Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV) und der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) auf die nachgeordneten Technischen Regeln für Betriebssicherheit (TRBS) und Gefahrstoffe (TRGS) ausgewirkt haben. Im Beitrag „Normevolution unter Berücksichtigung von Ergebnissen aus Forschung und Entwicklung“ zeigt Thedens, in welchen Phasen der Normerstellung Forschungsergebnisse eingebracht werden müssen, damit sie geeignet berücksichtigt werden können [22]. Passend dazu werden auch einige noch in der Bearbeitung befindliche Forschungsprojekte vorgestellt, deren Ergebnisse in das Regelwerk einfließen sollen: „Normative Anpassung zur statischen und dynamischen Beanspruchung von Ex-„d“-Gehäusen“ [23] und „Sicherheitstechnische Kenngrößen des Explosionsschutzes für hybride Stoffgemische – Das Verbundvorhaben „NEX-HYS“ [24].

Schlussworte und Danksagung

Den beiden Bundesanstalten ist auch in diesem Kolloquium wieder gelungen, zusammen mit ihren Partnern aus Industrie und Wissenschaft, den Teilnehmern ein interessantes und hochwertiges Programm zu bieten, das die technisch-wissenschaftliche Expertise von BAM und PTB auf dem Gebiet der physikalisch-chemischen Sicherheitstechnik belegt.

Das Kolloquium war gleichzeitig ein organisatorischer Probelauf für die internationale wissenschaftliche Explosionsschutz-Konferenz „13th International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions“ (ishpmie2020.ptb.de), die

vom 27.–31. Juli 2020 in der PTB stattfinden wird und in Kooperation mit der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg und der BAM ausgerichtet wird.

Allen Autoren und Vortragenden, die durch ihre Beiträge wesentlich zum Gelingen der Veranstaltung beigetragen haben, gilt ein herzlicher Dank, ebenso allen an der Organisation Beteiligten, insbesondere Carola Lotz-Förster, Christine Werner, Tanja Eckert, Thomas Stolz, Dr. Arnas Lucassen und Dr. Christian Lehrmann. Dem Helmholtz-Fond e.V. gilt der Dank für die finanzielle Absicherung der Veranstaltung und der Stadt Braunschweig für die Einladung zum abendlichen Empfang.

Quellen

- [1] Krause, Tim; Wu, Jia; Markus, Detlev: Ringversuche im Bereich des Explosionsschutzes – Ergebnisse und Erkenntnisse aus dem Programm „Explosion Pressure“. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521D (in diesem Heft)
- [2] Lüth, Peter; Frost, Kirstin; Kurth, Lutz; Malow, Marcus; Schmidt, Martin; Michael-Schulz, Heike; Uhlig, Steffen; Zakel, Sabine: CEQAT-DGHS Ringversuchsprogramm für die Chemikaliensicherheit – Schlussfolgerungen. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521M
- [3] Lüth, Peter; Frost, Kirstin; Kurth, Lutz; Malow, Marcus; Schmidt, Martin; Michael-Schulz, Heike; Uhlig, Steffen; Zakel, Sabine: CEQAT-DGHS Ringversuchsprogramm für die Chemikaliensicherheit – Entwicklung von Verfahren zur Verifizierung der Prüfapparatur am Beispiel der Prüfmethode UN Test N.5. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521E (in diesem Heft)
- [4] Schmidt, Martin, Lüth, Peter: Sichere Klassifizierung selbstentzündlicher Feststoffe – Die Bedeutung von Ringversuchen zur Methodvalidierung. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, Posterbeitrag
- [5] CHEMSAFE: Datenbank für bewertete sicherheitstechnische Kenngrößen. BAM, PTB, DECHEMA, <https://www.chemsafe.ptb.de>

- [6] Schmidt, Martin; Erdt, René; Gösde, Markus; Salg, Steffen; Ittemann, Lisa: Selbstentzündungsverhalten von Feststoffen: Validierung der Extrapolation von Labortests mit Hilfe halbertechnischer Versuche bis 1 m³. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521B (in diesem Heft)
- [7] Hirsch, Werner; Stolz, Thomas; Zakel, Sabine: Untere Explosionsgrenze von Dämpfen bei erhöhten Ausgangsdrücken. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521H
- [8] Schalau, Sebastian; Habib, Karim; Krause, Ulrich: CFD-Simulation von Schwergasausbreitungen. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521G
- [9] Askar, Enis; Abdelkhalik, Aksam; Markus, Detlev; Stolz, Thomas; Brandes, Elisabeth: Berechnung der Explosionsbereiche von Alkoholen, Ketonen und halogenierten Kohlenwasserstoffen im Gemisch mit Inertgasen. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521J (in diesem Heft)
- [10] Essmann, Stefan; Spörhase, Stefanie; Großhans, Holger; Markus, Detlev; Maas, Ulrich: Experimentelle Untersuchung der Zündung durch elektrische Entladungen geringer Energie. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521F (in diesem Heft)
- [11] Über, Carsten; Hilbert, Michael: Untersuchungen von Kontaktöffnungs-Entladungen in einem zündfähigen H₂-Luft-Gemisch im Bereich niedriger Spannungen. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521I (in diesem Heft)
- [12] Losch, Marius; Stein, Annika; Horn, Thomas; Lienesch, Frank: Explosionsschutz als Herausforderung für portable IT-Endgeräte. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521Q
- [13] Baumann, Florian; Himstedt, Matthias; Möckel, Dieter; Renken, Malte; Thedens, Martin: Zündgefahren bei Annäherung elektrostatisch aufgeladener Flüssigkeitsoberflächen an metallische geerdete Einbauten im leitfähigen Behälter. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521O
- [14] Großhans, Holger: Simulation of Explosion Hazards in Powder Flows. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521P
- [15] Schierding, Carola; Möckel, Dieter; Thedens, Martin; Beyer, Michael: Neueste Erkenntnisse bei der Charakterisierung der berührungslosen Messung elektrostatischer Aufladung mittels Feldmühlen. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521C
- [16] Lehrmann, Christian; Dreger, Uwe: Ein Ansatz zur Festlegung der Sperrzeiten nach einer Motorschutzauslösung bei explosionsgeschützten Antrieben. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521R
- [17] Yogal, Nijan; Lehrmann, Christian: Analysis of a permanent magnet synchronous machine used in hazardous location. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521K
- [18] Schmidt, Dirk; Heidermann, Thomas: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Visualisierung der Wirksamkeit von Deflagrationsrohrsicherungen in einer PVC-U Rohrleitung. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521A
- [19] Stolpe, Frank: Vergleichende Versuche an optischen Flammensensoren zum Einsatz in Mess- und Prüfvorrichtungen für den Explosionsschutz. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, Posterbeitrag
- [20] Tschirschwitz, Rico; Krentel, Daniel; Kluge, Martin: Druckgasbehälter im Feuer – Auswirkungen im Versagensfall. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521L (in diesem Heft)
- [21] Grätz, Rainer; Frobese, Dirk-Hans: Neue Technische Regeln zum Explosionsschutz. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, Posterbeitrag
- [22] Thedens, Martin: Normevolution unter Berücksichtigung von Ergebnissen aus Forschung und Entwicklung. 15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019, DOI: 10.7795/210.20190521N

- [23] Spörhase, Stefanie; Brombach, Falk Marian;
Krause, Tim: Normative Anpassung zur
statischen und dynamischen Beanspruchung
von Ex „d“- Gehäusen. 15. BAM-PTB-
Kolloquium zur chemischen und physikalischen
Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2019,
Posterbeitrag
- [24] Schröder, Volkmar; Zakel, Sabine:
Sicherheitstechnische Kenngrößen des
Explosionsschutzes für hybride Stoffgemische –
Das Verbundvorhaben „NEX-HYS“.
15. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und
physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig,
2019, Posterbeitrag

Selbstentzündungsverhalten von Feststoffen: Validierung der Extrapolation von Labortests mithilfe halbtechnischer Versuche bis 1 m³

Martin Schmidt¹, René Erdt², Markus Gödde³, Steffen Salg⁴,
Lisa Ittemann⁵

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 Mikrokolorimetrie zur hochgenauen Messung von Wärmeströmen, bei denen sehr geringe Probenmengen zum Einsatz kommen. In der Regel wird das Selbstentzündungsverhalten jedoch mithilfe von isoperibolen oder adiabaten Warmlagerungsversuchen beurteilt, hier liegen die Probenvolumina üblicherweise im Bereich von ca. 100 cm³ 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 dm³ 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 Selbstentzündungsverhal-

tens eines Schüttgutes werden nach derzeitigem Kenntnisstand häufig sogenannte 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 eindeutigen Kriterien für Zündung/Nichtzündung,
- dem Einfluss verschiedener Extrapolationsverfahren,
- mithilfe von Laborversuchen nicht erfassbarer Reaktionen (Niedertemperaturoxidationen, Zersetzung, Autokatalyse etc.),
- Streuungen der Messergebnisse.

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

¹ Martin Schmidt, Fachbereich „Explosionsschutz Gase, Stäube“, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, E-Mail: martin.schmidt@bam.de

² René Erdt, Fachbereich „Explosionsschutz Gase, Stäube“, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

³ Markus Gödde, Sicherheitstechnik, BASF SE, Ludwigshafen

⁴ Steffen Salg, Sicherheitstechnik, BASF SE, Ludwigshafen

⁵ Lisa Ittemann, Sicherheitstechnik, BASF SE, Ludwigshafen

2. Stand der Wissenschaft und Technik

Die Methode, Ergebnisse von Laborversuchen auf praktische Verhältnisse zu übertragen, beruht auf der sogenannten 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. Bild 1 zeigt die grafische Darstellung der Extrapolation im sogenannten Arrhenius-Diagramm mit δ_{cr} - kritischer Frank-Kamenetzki-Parameter, E - scheinbare Aktivierungsenergie, k_0 - präexponentieller Faktor, λ - Wärmeleitfähigkeit, H_0 - Brennwert, ρ - Schüttdichte, R - universelle Gaskonstante.

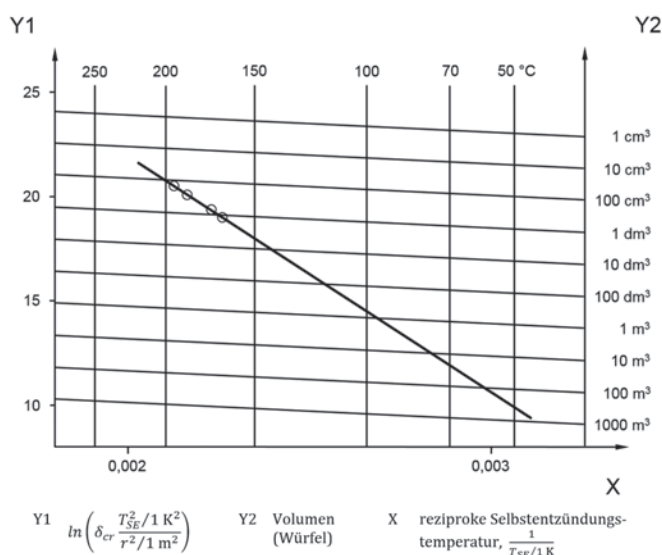


Bild 1:
Arrhenius-
Diagramm
(nach [1])

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 mithilfe von Großversuchen im halbertechnischen 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 mithilfe 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 dm³ Probenvolumen
2. Bestimmung der Selbstentzündungstemperaturen ausgewählter Materialien (Energieträger, chemische Produkte, landwirtschaftliche Produkte) im Bereich bis zu 1000 dm³
→ Schaffung eines Datenpools
3. Bestimmung reaktionskinetischer Parameter mithilfe 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 m³, ausgelegt für die Aufnahme von vier 200-Liter-Fässern bzw. Behältern bis zu einem Volumen von 1 m³, vgl. Bild 2. Die Wärmekammern verfügen über eine 12-kW-Elektroheizung. Mithilfe 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 dm³ und 1000 dm³ zur Verfügung, vgl. Bild 3. Pro Ofen ist es vorgesehen, die Temperaturen an bis zu 16 Punkten in der Probe und 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.



Bild 2:
Wetterschutztunnel
mit 4 Versuchsöfen
(Wärmekammern)



Bild 3:
Instrumentierter Pro-
benbehälter (125 dm³)
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), sodass 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 mithilfe 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.

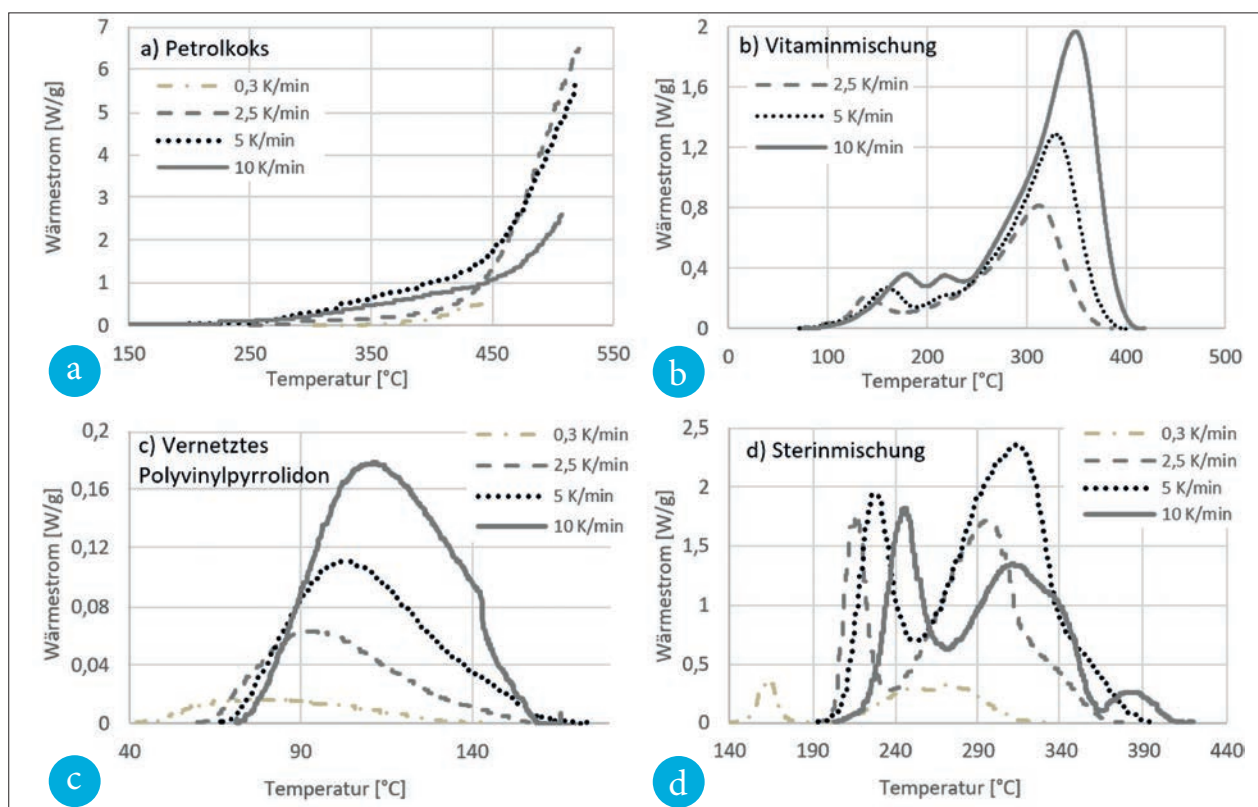
Petrolkoks

Petrolkoks zeigt in Laborversuchen (bis zu Proben volumina von ca. 1 dm³) ein ausgeprägtes Selbst-erhitzungsverhalten. 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 nicht zu eindeutigen Ergebnissen, was eine Extrapolation unmöglich macht. Versuche mit größeren Probenvolumina bis 10 dm³ 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. Mithilfe der Ergebnisse mit Probenvolumina bis 1000 dm³ 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 Probenzusammen-

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



setzung 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 Bild 4 dargestellt.

4.3 Warmlagerungsversuche Petrolkoks

Bild 5 zeigt die Versuche mit 137 cm³ Proben Petrolkoks bei Ofentemperaturen von 206 °C bis 279 °C.

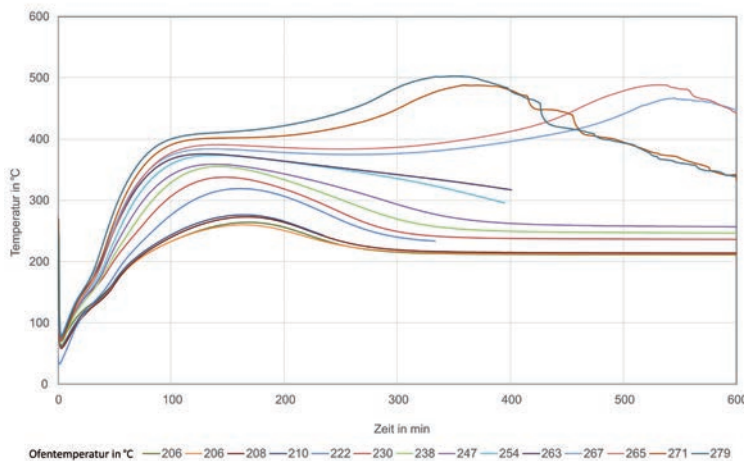
Gemäß [1] sind Versuche als Zündung zu werten, bei denen

- 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.

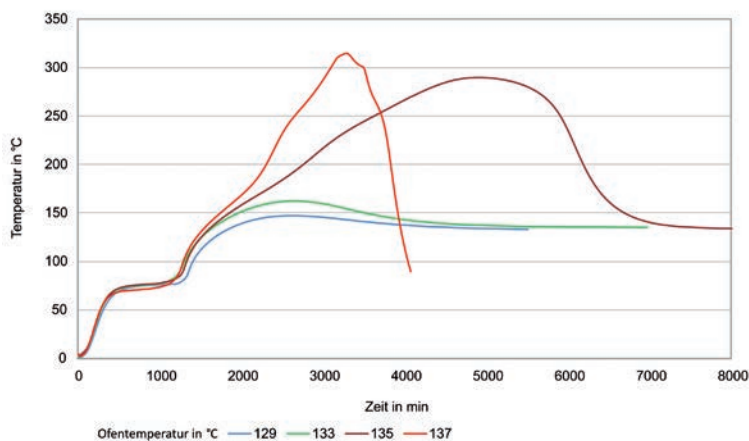
Im Fall des Petrolkoks stieg die Temperatur im Zentrum der Probe bei allen Ofentemperaturen größer als 206 °C um mehr als 60 K, die im Zentrum erreichte Maximaltemperatur stieg sukzessive mit Zunahme der Ofentemperatur. Ein

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.



Die Untersuchung eines Probenvolumens von 10,8 dm³ ergab bereits ein völlig anderes Bild. Während bei Versuchen mit Ofentemperaturen von 129 °C und 133 °C die Temperatur im Zentrum der Probe nur um 18,3 °C bzw. 29,5 °C anstieg, trat bei den Versuchen bei 135 °C und 137 °C ein Wendepunkt auf sowie deutlich höhere Maximaltemperaturen, vgl. Bild 6.

Bild 5:
Zeitliche Temperaturverläufe Warmlagerungsversuche Petrolkoks,
V = 137 cm³



Versuche mit Volumina von 125 dm³ und 1000 dm³ sollen eine Extrapolation der Versuche mit eindeutigem Zündverhalten auf die Laborversuche ermöglichen.

Bild 6:
Zeitliche Temperaturverläufe Warmlagerungsversuche Petrolkoks,
V = 10,8 dm³

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 Probedarft für eine Messung aus und liefern erste Ergebnisse zur Beurteilung des Gefahrenpotenzials von chemischen Reaktionen. Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) wird eine Probe einem definierten Temperaturprogramm unterzogen und währenddessen wird 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 β 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 α , 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 α 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]:

Formel (6)

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

Formel (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:

Formel (8)

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

Formel (9)

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

Formel (10)

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

Formel (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:

Formel (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]:

Formel (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

$$E_{corr} = \frac{E_a}{H(x_m)}.$$

Formeln 6 bis 13

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

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

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

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

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

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

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

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

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:

Formel (14) / Formel (15)

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

Formel (16)

Für $f'(\alpha)$ gilt: $f'(\alpha) = \frac{d f(\alpha)}{d \alpha}$. Aus Gleichung (16) ist ersichtlich, dass α_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:

Formel (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:

Formel (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.

Formeln 14 bis 18

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

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

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

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

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

Auf diese Weise kann die Wärmeproduktionsrate eines Selbsterhitzungsvorgangs im Temperaturbereich, der für das Verhalten im halbertechnischen Maßstab relevant ist, direkt gemessen werden. Zur Messung von oxidativen Selbsterhitzungsvorgängen im Mikrokalorimeter 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.

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 Bild 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.

Tabelle 1:
Übersicht der nach verschiedenen Methoden bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergie

Probe	E_a nach Friedman	E_a nach Ozawa, Flynn, Wall	E_a nach Kissinger	E_a aus Anfangssteigung	E_a aus adiabaten Warmlagerungsversuchen
	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[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

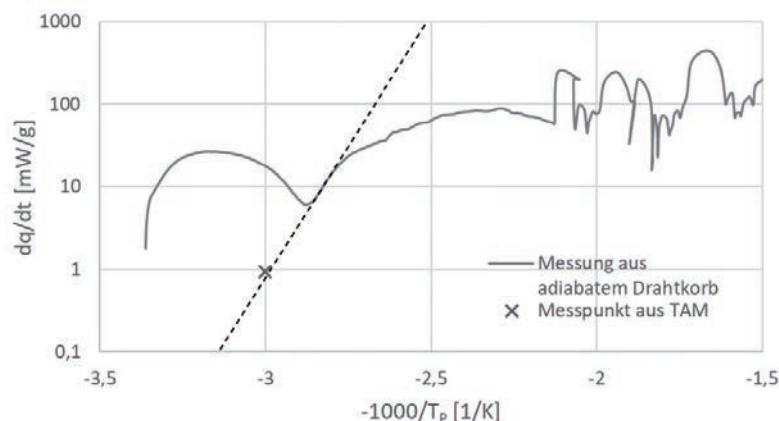


Bild 7:
Vergleich des nach dem Ansatz von Arrhenius extrapolierten Wärmestroms mit einer mikrokolorimetrischen Messung (TAM) bei 60 °C für die Probe Vitaminszubereitung

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 mithilfe 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.

Quellen

- [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): pp. 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*. Thermochimica 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*. Thermochimica 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.

Untersuchungen von Kontaktöffnungs-Entladungen in einem zündfähigen H₂-Luft-Gemisch im Bereich niedriger Spannungen

Carsten Über¹, Michael Hilbert²

Elektrische Entladungen, die bei öffnenden elektrischen Kontakten, wie beispielsweise beim Ziehen einer Steckverbindung, auftreten können, sind eine Zündquelle in explosiven Atmosphären. In der Zulassungspraxis werden solche Entladungen im sogenannten IEC-Funkenprüfgerät zur Prüfung nach dem Zündschutzkonzept „i“ Eigensicherheit erzeugt. Die stark streuenden Ergebnisse dieses Gerätes und die noch nicht vollständig verstandene Physik der Kontaktvorgänge erfordern eine verbesserte Prüfmethode. Diese soll die für die Zündung relevante elektrische Entladung an der Zündgrenze nachbilden, um diese reproduzierbarer bestimmen zu können.

Für die Analyse der physikalischen Vorgänge, die zur Zündung führen, ist eine spezielle Kontaktvorrichtung entwickelt worden. Damit können die Entladungen > 200 µm Länge und mit einer Dauer von > 500 µs an einer bestimmaren Position erzeugt und untersucht werden.

Für die Entladungen an der Zündgrenze bei niedrigen Spannungs- und Stromwerten (max. 30 V, 30 bis 100 mA Konstantstrombegrenzung) sind die Bedingungen für die Erzeugung ermittelt worden. Das sind die Rauheit auf der Kontaktoberfläche, die langsame Kontaktöffnungsbewegung und eine geeignet regelnde Spannungsquelle mit Konstantstrombegrenzung. Damit sind für diese Entladungen an der Zündgrenze die Strom-Spannungs-Kennlinie, das Spektrum mit dominierenden Linien von Cadmium-Metalldampf sowie die Temperaturverläufe ermittelt worden.

1. Einleitung

Die Bewertung von elektrischen Entladungen für die Zündfähigkeit von explosionsfähigen Atmosphären hat eine wesentliche Bedeutung im Explosionsschutz. Im Bereich der Prozess- und Automationstechnologie können solche Entladungen bei niedrigen Spannungen beispielsweise in Störfällen, wie einen Drahtbruch oder beim Ziehen eines Steckers von Baugruppen, auftreten [1].

Zum Explosionsschutz wird in diesem Anwendungsgebiet bevorzugt das Zündschutzkonzept Eigensicherheit „i“ gemäß IEC 60079-11 [2]

angewendet. Die hier aufgeführten Spezifikationen basieren auf dem IEC-Funkenprüfgerät, in dem eine Vielzahl von Kontaktöffnungen und -schließungen stattfinden und mit dem ermittelt werden kann, ob ein Prüfstromkreis „eigensicher“ ist oder ein Gasgemisch zündet. Jedoch streuen die Ergebnisse mit dem IEC-Funkenprüfgerät und sind schlecht reproduzierbar [3]. Für die Entwicklung einer Alternative mit reproduzierbareren Ergebnissen und geringerer Streuung werden die physikalischen Zusammenhänge untersucht [4]. Entladungen bei Kontaktschließungen hat Johannsmeyer [5] untersucht. Mit Untersuchungen solcher Entladungen über einen mehr statistischen Ansatz befassten sich Zborovszky und Cotugno [6]. Für die Anwendung von Methan gibt es Arbeiten von Faerstein [7] und Vogt [8]. Die Arbeit von Shekhar [9] befasst sich mit der Simulation solcher Vorgänge.

Von den vielfältigen Entladungen im IEC-Funkenprüfgerät konzentrieren sich diese ersten Untersuchungen [4] auf Entladungen von Kontaktöffnungen mit Konstantstrombegrenzung (einstellbar von 0 bis 100 mA, Spannungsquelle max. 30 V, rechteckförmige Kennlinie). Der Ansatz dabei ist die gezielte Analyse der relevanten Entladungen an der Zündgrenze des Wasserstoff-Luft-Gemisches. Entladungen an der Zündgrenze, d.h. mit niedrigsten Strom- und Spannungsdaten, sind in dieser Arbeit mit einer Zündwahrscheinlichkeit von $< 10^{-3}$ in Anlehnung an die Norm IEC 60079-11 [2] definiert. Dafür wurde hier eine experimentelle Kontaktvorrichtung entwickelt und gefertigt, um damit gezielt die relevanten Entladungen an der Zündgrenze zu erzeugen und untersuchen zu können [4]. Die speziellen Bedingungen für die Erzeugung dieser Entladungen (Worst-Case-Bedingungen) sind im Abschnitt 3 beschrieben. Die Charakteristiken dieser Metaldampfentladungen mit der quasistatischen Strom-Spannungs-Kennlinie, das Spektrum der Strahlung, eine Abschätzung der Temperatur sowie das zugehörige Zündkriterium sind in Abschnitt 4 dargestellt. Weitere Erläuterungen und weiterführende Untersuchungen sind bei Über [4] zu finden. Die Ergebnisse sollen dann eine Nachbildung

¹ Carsten Über, Fachbereich "Explosionsschutz Sensorik und Messtechnik", PTB Braunschweig, ORCID: 0000-0001-8724-5008, E-Mail: carsten.uber@ptb.de

² Michael Hilbert, Fachbereich "Explosionsschutz Sensorik und Messtechnik", PTB Braunschweig, ORCID: 0000-0003-3496-0133

in einer Simulation ermöglichen und eine erste Grundlage für eine Alternative zum IEC-Funkenprüfgerät bilden.

2. Experimenteller Aufbau

Da die Entladungen im IEC-Funkenprüfgerät nach IEC 60079-11 [2] an verschiedenen Positionen auftreten, wurden für die Untersuchungen mehrere experimentelle Kontaktvorrichtungen entwickelt und gefertigt. Damit können die Entladungstypen der verschiedenen Positionen im IEC-Funkenprüfgerät für die Untersuchungen im optischen Fokusbereich der Versuchseinrichtung nachgebildet werden. Mit diesen Kontaktvorrichtungen werden die relevanten Kontaktöffnungsbewegungen für den untersuchten Stromkreis nachgebildet, wie diese im Funkenprüfgerät auftreten. Für die Untersuchungen sind diese Kontaktvorrichtungen in einer Explosionskammer platziert, die mit Wasserstoff-Luft-Gemisch ($\varphi(\text{H}_2) = 21\%$) gefüllt wird. Der Versuchsaufbau mit der Messtechnik ist in der folgenden Bild 1 dargestellt.

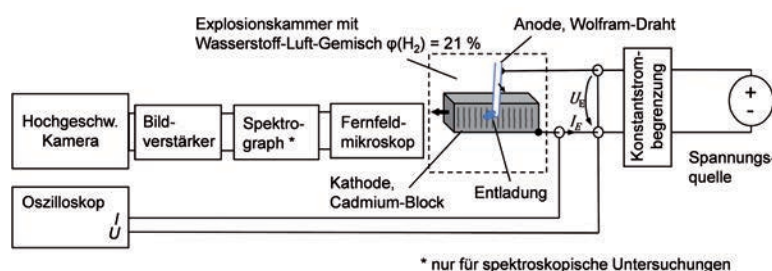
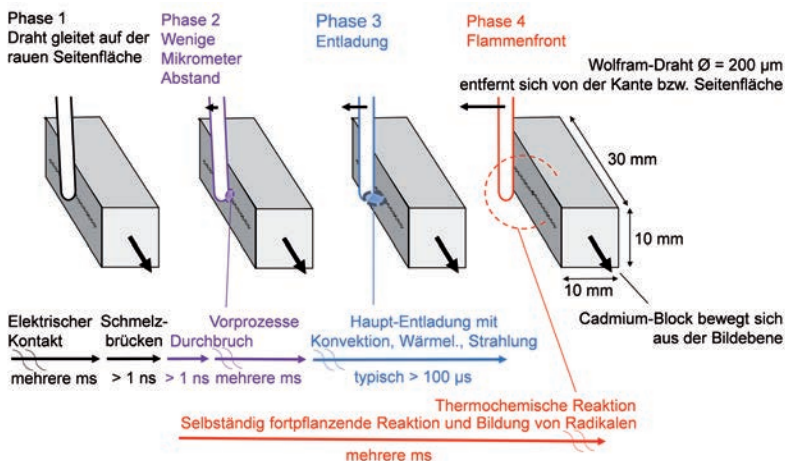


Bild 1:
Versuchsaufbau mit der Kontaktvorrichtung, vgl. [4]

Bild 2:
Ablauf der Kontaktöffnung mit einer Worst-Case-Entladung, vgl. [4]

Die Kontaktvorrichtung wird über eine Spannungsquelle und eine Konstantstrombegrenzung (rechteckförmige Kennlinie) mit definierten Strömen versorgt. Die Strom- und Spannungswerte werden über das Oszilloskop Yokogawa DL9040L gemessen. Die Länge der Entladung wird über die Aufzeichnungen mit der Hochgeschwindigkeitskamera Photron Fastcam SA5, mit einem Bildverstärker Hamamatsu C10880 sowie



einem Fernfeldmikroskop Questar QM1 ermittelt. Für die spektroskopischen Untersuchungen wird zusätzlich der Spektrograph *Acton Research Cooperation* Typ 300 i mit einem Gitter mit $150\text{ Linien mm}^{-1}$ genutzt.

3. Bedingungen für die Worst-Case-Entladung

Eine Worst-Case-Entladung wird hier definiert als eine Entladung, die bei minimalen Strom- und Spannungswerten noch eine Zündung des Gasgemisches an der Zündgrenze ermöglicht. Für die Untersuchungen wird in der experimentellen Kontaktvorrichtung eine Kontaktöffnungs-Bewegung nachgebildet, die vergleichbar mit der Bewegung im IEC-Funkenprüfgerät ist. Bei dem Vorgang treten folgende relevanten Phasen auf (siehe Bild 2): In der Phase 1 gleitet der Draht über die raue Oberfläche. Wenn sich anschließend der Draht in Phase 2 in einem Abstand von wenigen Mikrometern über die Oberfläche bewegt, finden Vorprozesse mit vielen kleinen und kurzen Entladungen statt. Die relevante Hauptentladung erfolgt, wenn sich der Abstand zwischen dem Draht und dem Cadmium-Block weiter vergrößert. Dadurch findet eine thermochemische Reaktion im Gasgemisch statt, die zu einer selbstständig fortschreitenden Zündung führen kann. Um die Entladungen mit Zündungen bei der Kontaktöffnung in der experimentellen Kontaktvorrichtung zu erzeugen sind zusätzlich folgende Bedingungen erforderlich.

Es ist eine bestimmte **Beschaffenheit der Cadmium-Oberfläche (Rauheit, Oxide etc.)** erforderlich, die durch eine Vorkonditionierung mit Kontaktvorgängen erzeugt wird. Mit einer längeren Vorkonditionierung mit mehr Kontaktvorgängen ändern sich die Rahmenbedingungen für die Entladung, sodass die Dauer der Haupt-Entladung ansteigt. Ab einer Vorkonditionierung von 10000 Kontaktvorgängen entstehen Worst-Case-Entladungen, die vergleichbar mit den Entladungen im IEC-Funkenprüfgerät sind. Daher erfolgte vor jeder Messreihe immer eine Vorkonditionierung von 10000 Kontaktvorgängen. Auf der Cadmium-Oberfläche zeigte sich dann eine ca. $50\text{ }\mu\text{m}$ tiefe Rille mit Partikelablagerungen. Auf dem Wolfram-Draht bildete sich eine Cadmium-Schicht mit bis zu $100\text{ }\mu\text{m}$ langen Whiskern, die ebenfalls aus Cadmium bestehen.

Zusätzlich ist für Worst-Case-Entladungen eine Kontakt-Öffnungsbewegung erforderlich, bei der Vorprozesse stattfinden wobei anschließend eine **langsame Kontaktöffnungs-Bewegung** (ca. $0,13 - 0,2\text{ m s}^{-1}$) erfolgt, die vergleichbar mit den Vorgängen im IEC-Funkenprüfgerät ist. Bei diesen Vorgängen muss die **Konstantstrombegrenzung** geeignet sein, den Strom entsprechend der sich ändernden Spannung konstant zu halten.

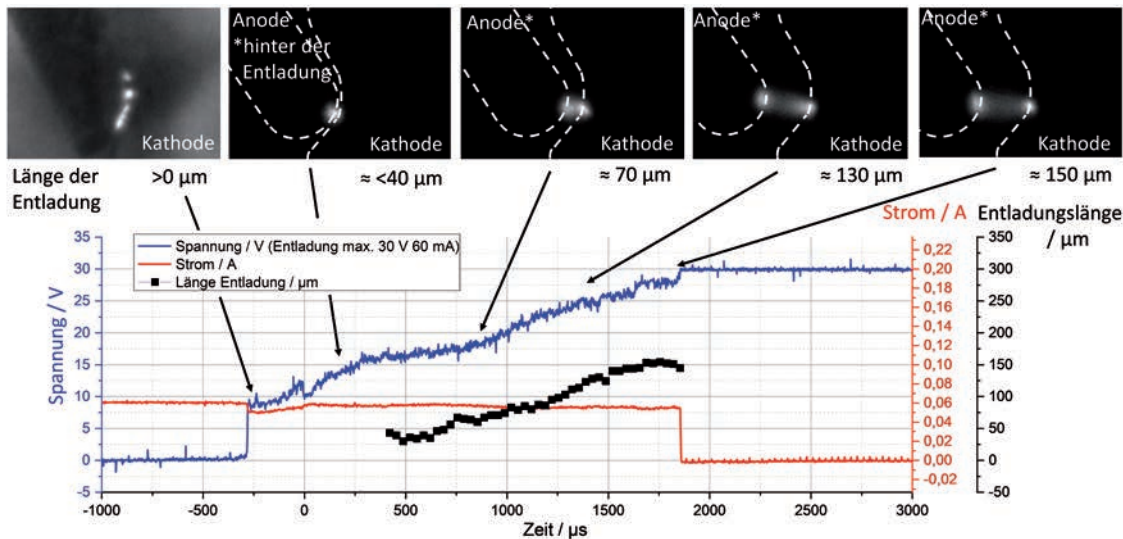


Bild 3: Bildfolge und Stromverlauf (rot), Spannungsverlauf (blau) und Entladungslänge (schwarz) einer typischen Entladung, vgl. [4]

Dabei treten im Spannungsverlauf am Anfang ein markanter Peak [10] und beim Übergang von den Vorprozessen zu den Hauptprozessen schnelle aperiodische Spannungsschwankungen [11] auf, die für stabile Entladungen charakteristisch sind. Diese sind bei einer hohen Bandbreite zu erkennen und von Hochspannungsentladungen bekannt [10, 11].

4. Eigenschaften der Entladung

Die in dieser Arbeit untersuchten Entladungen sind sehr klein, lichtschwach und zeitlich kurz und werden als Kompromiss zwischen zeitlicher Auflösung und Lichtstärke mit einer Bildrate von 33000 fps aufgenommen. Die folgende typische Bildfolge in Bild 3 zeigt eine Entladung mit 60 mA zu relevanten Zeitpunkten.

Zu Beginn der Entladung sind viele kurzlebige Vorentladungen nebeneinander zu erkennen (Aufnahme oben links, mit zus. Beleuchtung in einer anderen Messung aufgenommen). Die weiteren Aufnahmen zeigen die mit der Zeit länger werdende Entladung. Der Verlauf der Entladungslänge (schwarz) ist in Bild 3 unten dargestellt. Der zugehörige Verlauf der Spannung (blau) weist eine gute Korrelation mit der Entladungslänge auf. Im Stromverlauf (rot) ist zu erkennen, wie stabil die die Konstantstrombegrenzung den Strom regeln kann.

Die Korrelation der Spannung mit der Entladungslänge ist beispielhaft über 600 Messpunkte von 15 Entladungen mit 60 mA in Bild 4 dargestellt.

Aus den Ergebnissen der Entladungen von verschiedenen Strömen ergibt sich folgende Strom-Spannungs-Kennlinie (siehe Bild 5)

In Bild 5 links sind die Lichtbogen-Kennlinien der Entladungen von Kontaktöffnungsvorgängen in Wasserstoff-Luft-Gemisch mit Konstantstrombegrenzung für 30 mA, 40 mA, 60 mA und 100 mA (rot) dargestellt. Für Entladungen mit 30 mA

konnten keine Zündungen (rot, offene Symbole) ermittelt werden. Für den Vergleich sind die Werte für eine schnelle Kontaktöffnung (blau) von Über [12] sowie von Faerstein [07] für Entladungen in Methan (grün) eingefügt. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung.

In den Untersuchungen mit den Bedingungen für die Worst-Case-Entladung und einer Spannungsquelle mit Konstantstrombegrenzung (Rechteckförmige Kennlinie) zündete das Wasserstoff-Luft-Gemisch ab einer sogenannten maximalen Netto-Leistungsaufnahme der Entladung von 520 mW und die Entladung hatte dabei eine Länge von min. 140 µm [4]. Auf Basis dieser Längen sind die elektrischen Parameter von Entladungen mit Zündungen dem Zündkurvendiagramm von Johannsmeyer [13] in Bild 5 rechts zugeordnet. Die Zündkurven basieren auf der Ermittlung von Viertel-Umdrehungen des Drahtalters bzw. der Dauer bis zu einer Zündung im IEC-Funkenprüfgerät. Dabei treten viele Kontaktvorgänge mit unterschiedlichen Bedingungen und Entladungen auf, die wesentlich von der sich verändernden Oberfläche bestimmt werden.

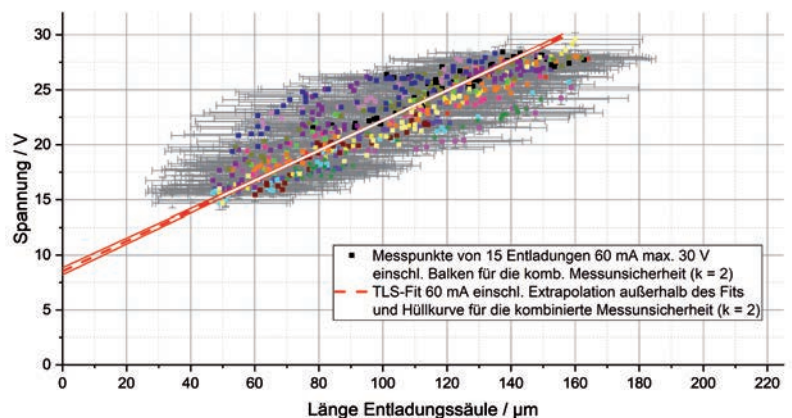


Bild 4: Messwerte von Entladungen mit 60 mA einschl. Fit, vgl. [4]

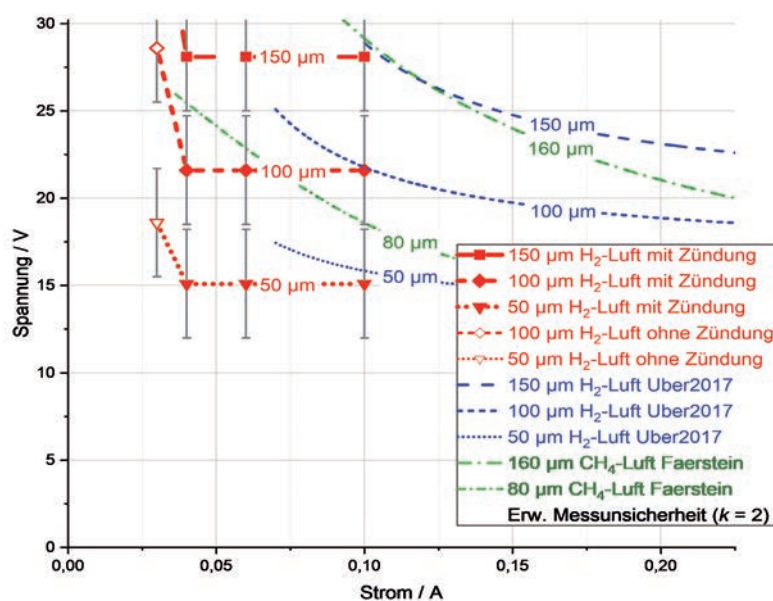
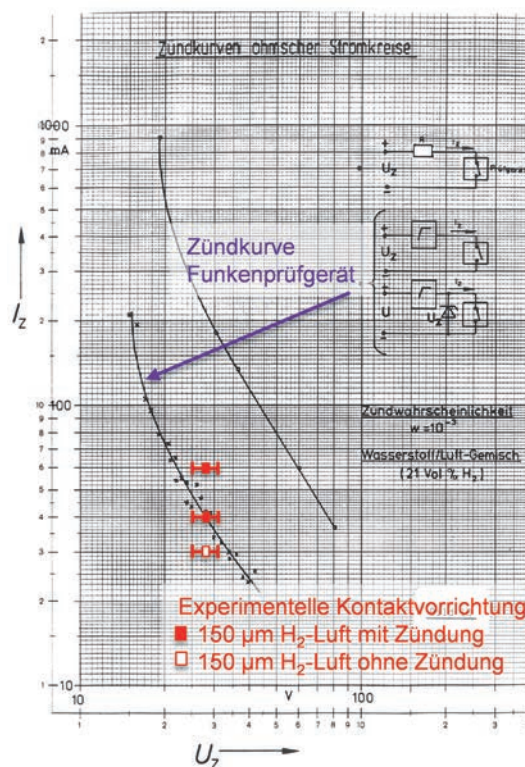


Bild 5:
links: Ermittelte
Strom-Span-
nungs-Kennlinie
mit Vergleichs-
daten Über [12],
Faerstein [7], vgl.
[4]; rechts: Zünd-
kurvendiagramm
mit übertragenen
Werten, vgl. [13]

Die Zündkurven basieren auf dem statistischen Mittelwert der Viertel-Umdrehungen des Drahtalters bis zur Zündung. Die ergänzend eingetragenen Werte der experimentellen Kontaktvorrichtung basieren auf der Physik der relevanten Entladung dieser Untersuchungen. Die angegebenen Werte zeigen, in welchem Bereich die Ergebnisse der Untersuchungen zuzuordnen sind.

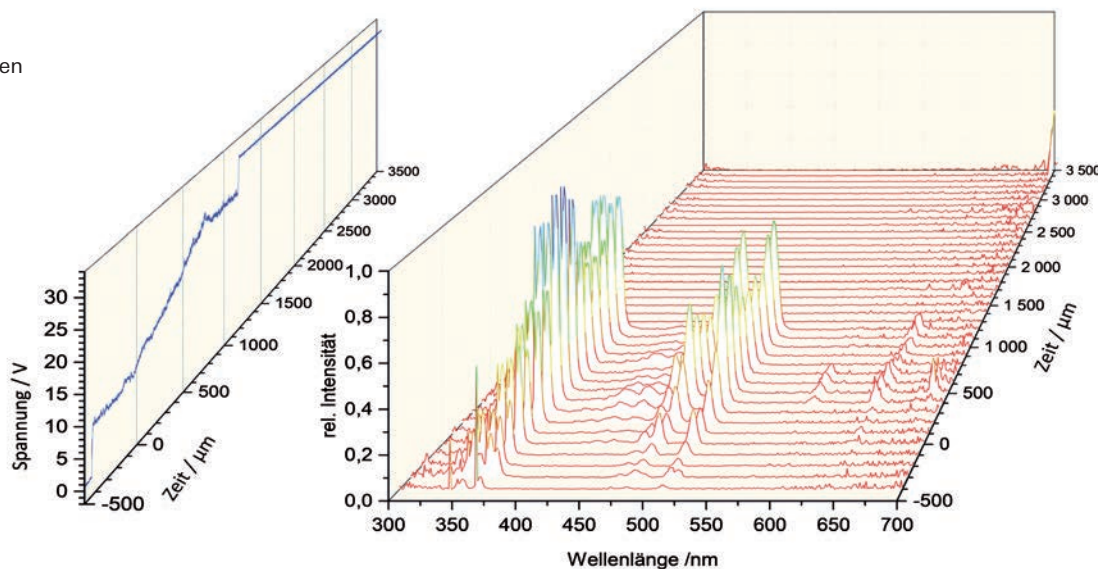
Die mithilfe von optischer Emissionsspektroskopie ermittelte Strahlung dieser Entladungen (siehe Bild 6) zeigt eine Dominanz der spektralen Linien von Cadmium-Metaldampf. Linien von Wasserstoff oder Wolfram waren im untersuchten Bereich von 320 nm bis 670 nm nicht sichtbar. Im spektralen Verlauf in Bild 6 ist die Proportionalität zwischen der Intensität und der Spannung zu erkennen, die aufgrund des Konstantstromes der Leistung entspricht.



Die Temperatur ist für das Verständnis dieses Entladungstyps und des Zündvorganges eine relevante Größe. Im Rahmen dieser Untersuchungen werden die Anregungstemperatur (Elektronenbewegung, Rotation, Schwingung und Translation) sowie eine leitfähigkeitsbezogene Temperatur dieser Entladungen abgeschätzt.

Die Anregungstemperatur entspricht hier der Elektronentemperatur und kann aus dem vorgenannten Spektrum über einen Boltzmann-Plot ermittelt werden. Dafür werden die relativen Intensitäten, d.h. die Strahldichte, von Linien unterschiedlicher Anregungsenergien genutzt. Mithilfe

Bild 6:
Beispiel für einen zeitlichen
Verlauf des Spektrums
und der Spannung einer
Entladung mit Zündung
(60 mA, Konstantstrom-
begrenzung), vgl. [4]



bekannter Plasmaparameter von Cadmium kann diese Anregungstemperatur ermittelt werden [14]. Die Methode basiert auf einem Plasma im Gleichgewichtszustand. Der zeitliche Verlauf für ausgewählte Entladungen ist in Bild 7 dargestellt.

Ergänzend wird die leitfähigkeitsbezogene Temperatur aus der elektrischen Leitfähigkeit des Cadmium-Metallampfes ermittelt, die aus den elektrischen Werten sowie der vereinfachten Geometrie der Entladung resultiert. Dabei wird die Geometrie einem Zylinder angenähert. Diese Methode setzt ebenfalls ein Plasma im Gleichgewichtszustand voraus [15]. Zum Vergleich ist diese Temperatur ebenfalls in Bild 7 für ausgewählte Entladungen dargestellt.

Bei den dargestellten Entladungen sind im Verlauf überwiegend typische Temperaturen von ca. 5 000 K bis 10 000 K zu erkennen. Zu Beginn der Entladung zeigt der Verlauf der Anregungstemperatur signifikant höhere Werte als die leitfähigkeitsbezogene Temperatur, was auf Nichtgleichgewichtsplasma hinweist. Anzumerken ist die hier relativ große Messunsicherheit aufgrund der kleinen Dimensionen im Mikrometerbereich. Diese Temperaturen sind zu Beginn ähnlich den Temperaturen von Glimmentladungen ($T_{\text{Rotation}} = 600 \text{ K}$, $T_{\text{Anregung}} = 20\,000 \text{ K}$) [16, 17] und am Ende ähnlich den Temperaturen von Bogenentladungen mit $> 5\,000 \text{ K}$ [16, 17]. Ein Nichtgleichgewichtsplasma hier ist besonders relevant, da durch die Bildung freier Radikale der Prozessverlauf in Richtung Zündung beeinflusst werden kann [18].

Im zeitlichen Verlauf ist auch eine ungefähre gleiche Temperatur der verschiedenen Entladungen mit und ohne Zündung zu erkennen. Damit ein ausreichendes Temperaturfeld für eine Zündung entsteht, sind für eine erfolgreiche Zündung jedoch weitere Parameter wie die

örtliche Verteilung oder die Entladungsdauer ausschlaggebend.

5. Zusammenfassung

Die dargestellten Untersuchungen sind erste grundlegende Ergebnisse zur Schaffung einer alternativen Prüfmethode zum IEC-Funkenprüfgerät. Der Lösungsansatz basiert auf der physikalischen Nachbildung der elektrischen Entladungen an der Zündgrenze, die vergleichbar mit den Entladungen im IEC-Funkenprüfgerät mit einer Zündwahrscheinlichkeit von $< 10^{-3}$ sind. Für die Untersuchungen dieser Entladung von Kontaktöffnungsvorgängen in Verbindung mit einer Kontaktstrombegrenzung ist eine spezielle Kontaktvorrichtung entwickelt worden. Zusätzlich sind die Bedingungen sowie die Charakteristiken ermittelt worden.

- Zur Erzeugung solcher Entladungen sind als Bedingungen erforderlich:
- Eine langsame Kontaktöffnungs-Bewegung mit erst einem gleitenden Kontaktvorgang und anschließendem Öffnungsvorgang ($< 0,2 \text{ m s}^{-1}$).
- Eine Phase mit Vorprozessen zwischen dem gleitenden Kontaktvorgang und der Hauptentladung.
- Eine Rauheit auf der Oberfläche durch entsprechende Vorbehandlung, wie diese vergleichbar bei der Vorkonditionierung im IEC-Funkenprüfgerät auftritt. Diese ist gekennzeichnet durch Mikropartikel und Whisker auf der Cadmium-Oberfläche sowie einer Cadmium-Schicht auf der Wolfram-Anode.

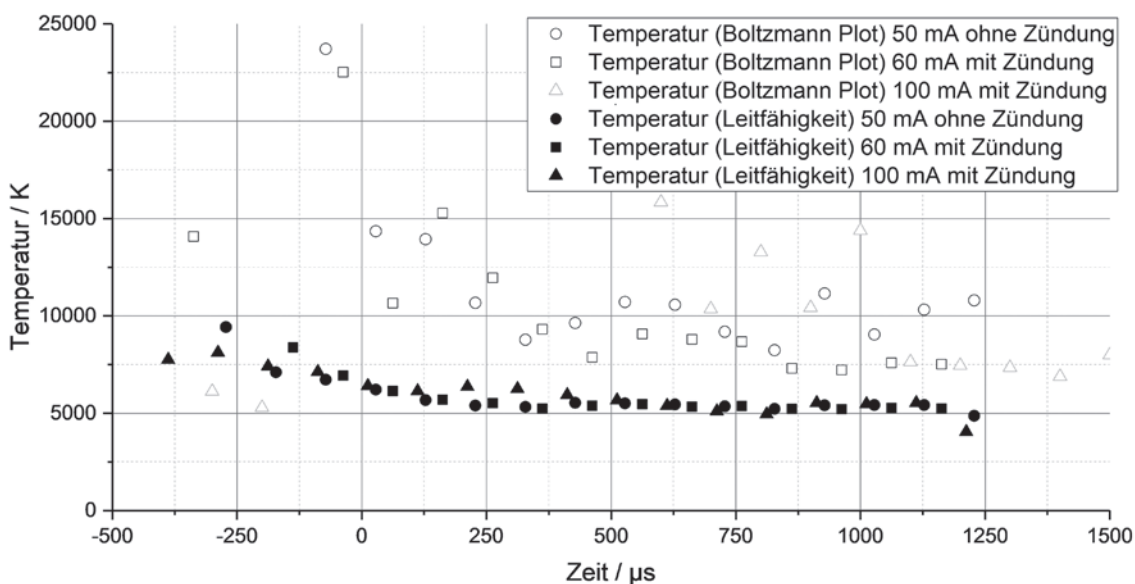


Bild 7:
Verläufe der abgeschätzten Temperaturen (Leitfähigkeit & Boltzmann-Plot) von ausgewählten Entladungen, vgl. [4]

- Eine Spannungsquelle mit Konstantstrombegrenzung, die den Strom geeignet nachregelt.

Für diese Entladungen im Spannungsbereich kleiner als 30 V und im Strombereich von 30 bis 60 mA ist die quasistatische Strom-Spannungs-Kennlinie ermittelt. Entladungen mit 30 mA zündeten ein Wasserstoff-Luftgemisch ($\varphi(\text{H}_2) = 21\%$) nicht.

Die Cadmium-Metaldampf-Entladungen haben typische Temperaturen im Bereich von ca. 5000 K bis 10 000 K. Die signifikant höheren Anregungstemperaturen zum Entladungsbeginn weisen auf ein Nichtgleichgewichtsplasma hin.

Offene Fragestellungen sind die Anoden- und Kathodenvorgänge mit dem Ziel einer physikalischen Verallgemeinerung sowie die Ermittlung des dynamischen Verhaltens der Metaldampfentladung und der Vorgänge bei einer Zündung. Ergänzend sind die weiteren Kontakt-Situationen (Kontaktschließ-Vorgänge etc.) und Stromkreistypen zu untersuchen. Die Ergebnisse sollen neben dem Gewinn eines tiefergehenden Verständnisses eine erste Grundlage für die Schaffung der Alternative zum IEC-Funkenprüfgerät ermöglichen.

6. Danksagung

Die Autoren danken Thomas Uehlken (PTB AG 3.62) für die Unterstützung bei den Versuchsaufbauten und der experimentellen Durchführung. Weiterhin gilt Franko Schmähling (PTB FB 8.4) Dank für die Unterstützung bei der mathematischen Auswertung.

Quellen

- [1] **Steen, H. Hrsg.:** *Handbuch des Explosionsschutzes*. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [2] **International Electrotechnical Commission:** *IEC 60079-11 Explosive atmospheres - Part 11: Equipment protection by intrinsic safety "i"*. IEC, Genf (CH), 2011.
- [3] **Klausmeyer, U. et al.:** *Einführung des internationalen „PTB Ex Proficiency Testing Scheme“ für Vergleiche zwischen Ex-Laboratorien*. 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, 2013.
- [4] **Über, C.:** *Zündung Charakterisierung elektrischer Kontakt-Entladungen im Bereich niedriger Spannungen im Zündgrenzbereich von Wasserstoff-Luft-Gemisch*, eingereichte Dissertation, TU Ilmenau, 2019. urn:nbn:de:gbv:ilm1-2019000239
- [5] **Johannsmeyer, U.:** *Zündung explosionsfähiger Gemische durch kurzzeitige Schließfunken in kapazitiven Stromkreisen für die Zündschutzart Eigensicherheit*, Dissertation, TU Braunschweig, 1984.
- [6] **Zborovszky, Z.; Cotugno, L. A.:** *Evaluation of the Cadmium Disc Breakflash in testing Electrical Circuits*. A Comprehensive Study of Intrinsic Safety Criteria, Denver Research Institute - University of Denver. Bureau of Mines Open File Report 68-76, 1974.
- [7] **Faerstein, L. B.:** *Vlijanje uslovij kommutacij na vosplamenjajuščuju sposobnost' šachtnych slabotočnyh cepej i razrabotka sposobov ocenki ich iskrobezopasnosti*. Dissertation, Moskau, 1986.
- [8] **Vogt, G.:** *Untersuchungen der Zündung von explosionsfähigen Methan/Luft-Gemischen durch elektrische Entladungen in induktiven Stromkreisen von eigensicheren Betriebsmitteln für den Steinkohlebergbau*. Dissertation, TH Aachen. Mitteilungen der Westfälischen Berggewerkschaftskasse, Herne, 1980.
- [9] **Shekhar, R.:** *Modelling of ignition by low voltage electrical discharges in explosion protection applications*. Dissertation, The University of Queensland, Brisbane, 2018, DOI: 10.14264/uql.2019.16.
- [10] **Cernak, M. et al.:** *Effect of cathode surface properties on glow-to-arc transition in a short positive corona gap in ambient air*. Journal of Physics D Applied Physics, 1995, Vol. 28 (6), S. 1126, DOI: 10.1088/0022-3727/28/6/015.
- [11] **Lippmann, H.-J.:** *Schalten im Vakuum*. Physik und Technik der Vakuumschalter. VDE-Verlag GmbH, Berlin, Offenbach, 2003.
- [12] **Über, C. et al.:** *Experimental investigation of low-voltage spark ignition caused by separating electrodes*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2017, Vol. 49, S. 822-831, DOI: 10.1016/j.jlp.2017.03.015.
- [13] **Johannsmeyer, U.:** *Zusammenschaltung nichtlinearer und linearer eigensicherer Stromkreise Zündverhalten von Netzwerken eigensicherer Stromkreise mit elektronischen Strombegrenzungseinrichtungen*. PTB-Bericht PTB-W-16, 1979.
- [14] **Fantz, U.:** *Basics of plasma spectroscopy*. Plasma Sources Science and Technology, 2006, Vol. 15 (4), S. 137-147, DOI: 10.1088/0963-0252/15/4/s01.
- [15] **Runge, T.; Kopp, T. H.; Kurat, M.:** *Experimental Investigations on Electrical Plasma Conductivity in a Model Spark Gap for Surge Currents*. Plasma Physics and Technology Journal, 2017, Vol. 4 (1), S. 24-27, DOI: 10.14311/ppt.2017.1.24.
- [16] **Babrauskas, V.:** *Ignition handbook*. Fire Science Publishers, Issaquah (WA, USA), 2003.
- [17] **Broekaert, J. A. C.:** *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002, DOI: 10.1002/3527606653.
- [18] **Langer, T.:** *Zündung von Wasserstoff/Luft-Gemischen durch repetierende Teilentladungen*, Dissertation, KIT Karlsruhe, 2013.

Berechnung der Explosionsbereiche von Alkoholen, Ketonen und halogenierten Kohlenwasserstoffen im Gemisch mit Inertgasen

Enis Askar¹, Aksam Abdelkhalik², Detlev Markus³, Thomas Stolz⁴, Elisabeth Brandes⁵

Die Explosionsbereiche für Dreistoffsysteme aus Brennstoff, Inertgas und Luft wurden nach dem Modell der konstanten adiabatischen Flammentemperaturprofile berechnet. Für die Parametrisierung des halbempirischen Modells muss der Explosionsbereich für ein bestimmtes Dreistoffsystem aus Brennstoff, Inertgas und Luft bekannt sein. Dann lassen sich Explosionsbereiche desselben Brennstoffs mit einem beliebigen Inertgas und bei einer beliebigen Temperatur berechnen. Ergänzend zu früheren Arbeiten, in denen die Explosionsbereiche für Brenngase aus der homologen Reihe der Alkane und Alkene berechnet worden sind, wurden nun die Berechnungen für 1-Propanol, Aceton und Difluormethan durchgeführt. Als Inertgase wurden neben Stickstoff und Kohlendioxid auch die Edelgase Argon und Helium berücksichtigt. Für die Berechnung der Explosionsbereiche in Systemen mit Helium, ist das Modell erweitert worden, so dass auch die Transporteigenschaften (d.h. Wärmeleitfähigkeit, Diffusionskoeffizient) der Komponenten berücksichtigt werden. Weiterhin ist eine Möglichkeit zur praxisnahen Berechnung der Spitze des Explosionsbereichs implementiert worden. Die Ergebnisse zeigen insgesamt, dass die Berechnung der Explosionsbereiche für Alkohole, Ketone und halogenierte Kohlenwasserstoffe mit ähnlicher Genauigkeit wie für Alkane und Alkene möglich ist. Die vorgenommenen Modifikationen sind geeignet, um auch eine Berechnung für Gasgemische mit Helium durchzuführen, dessen starke inertisierende Wirkung im Vergleich zu den Inertgasen Argon oder Stickstoff vor allem auf den stark unterschiedlichen Transporteigenschaften beruht.

1. Einleitung

Um den hohen Aufwand für die experimentelle Bestimmung von Explosionsbereichen zu reduzieren, wurden in der Vergangenheit immer wieder Berechnungsmodelle entwickelt bzw. weiterentwickelt. Das halbempirische Modell der konstanten Flammentemperaturen bietet einen Kompromiss zwischen den stark vereinfachenden empirischen Berechnungsmodellen, bei denen ein mathematischer Zusammenhang zwischen Ziel- und

Einflussgrößen approximiert wird, ohne dass die physikalischen Zusammenhänge näher betrachtet werden, und komplexen Simulationsmodellen, die mit einem extrem hohen Rechenaufwand verbunden sind, um neben der Strömungsdynamik und der adäquaten Simulation der Zündquelle, auch die komplexe Reaktionskinetik bzw. eine geeignete vereinfachte Reaktionskinetik zu berücksichtigen. Das Modell der konstanten Flammentemperaturen kommt zwar nicht wie komplexere numerische Simulationsmodelle ohne experimentelle Daten für eine Parametrisierung aus, jedoch hat es deutliche Vorteile in der praktischen Anwendung. Wenn die erforderlichen experimentellen Daten für ein Brenngas vorliegen, ist eine schnelle und einfache Abschätzung von Explosionsgrenzen möglich.

Grundlage dieses Modells ist die Annahme von Burgess/Wheeler [1], dass eine selbstständige Flammenausbreitung dann möglich ist, wenn durch die erzwungene Verbrennung in einem Volumenelement die benachbarten Volumenelemente mindestens auf eine bestimmte Grenzflammentemperatur aufgeheizt werden. Diese Grenzflammentemperatur lässt sich bisher jedoch nicht theoretisch ableiten, sondern sie wird durch thermodynamische Berechnung der adiabatischen Flammentemperatur für ein Gasgemisch an einer experimentell bestimmten Explosionsgrenze ermittelt. Ist die Grenzflammentemperatur auf diese Weise bestimmt worden, lassen sich die Explosionsgrenzen für ähnliche Systeme, z.B. bei unterschiedlicher Temperatur oder unterschiedlichen Beimischungen von Inertgas berechnen, indem Gemischzusammensetzungen gesucht werden, für die sich dieselben adiabatischen Flammentemperaturen ergeben. Die Grenzflammentemperatur ist für unterschiedliche Brenngase unterschiedlich.

Das Modell der konstanten Flammentemperaturen wurde in früheren Arbeiten immer wieder weiterentwickelt und für die Berechnung der Explosionsgrenzen von Brenngasen unterschiedlicher Stoffklassen angewendet [2, 3, 4, 5]. Insbesondere bei den homologen Reihen der Alkane und Alkene konnte gezeigt werden, dass das Modell für die Abschätzung von Explosionsbereichen gut

¹ Enis Askar, Fachbereich „Explosionsschutz Gase, Stäube“, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, E-Mail: enis.askar@bam.de

² Aksam Abdelkhalik, National Institute for Standards (NIS), Giza, Ägypten

³ Detlev Markus, Fachbereich "Explosionsschutz in der Energietechnik", PTB Braunschweig

⁴ Thomas Stolz, Fachbereich "Grundlagen des Explosionsschutzes", PTB Braunschweig

⁵ Elisabeth Brandes, Fachbereich "Grundlagen des Explosionsschutzes", PTB Braunschweig

geeignet ist. Durch die Berechnung mit konstanten brenngasspezifischen Referenzflammentemperaturprofilen entlang der Explosionsgrenzkurve anstelle einer einzelnen konstanten Referenztemperatur konnte zum einen eine höhere Genauigkeit der Berechnung erreicht werden, zum anderen konnten sogar die Explosionsgrenzen von Ethylenoxid berechnet werden, das auch explosionsartig zerfallen kann [6, 7].

In Ergänzung zu früheren Arbeiten [6, 7, 12] wurde in den hier vorgestellten Arbeiten die Anwendbarkeit des Modells der konstanten Flammentemperaturprofile für Brenngase der Stoffklassen der Alkohole, Ketone und halogenierten Kohlenwasserstoffe im Gemisch mit den Inertgasen Stickstoff, Kohlendioxid, Helium und Argon und unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Auf Basis des Modells wurden die Explosionsgrenzen in Dreistoffsystemen aus Brenngas, Inertgas und Luft in Abhängigkeit der Temperatur und der Art des Inertgases berechnet.

2. Berechnungsmodell

Für die Berechnung der Explosionsgrenzen entlang der Begrenzungslinie des Explosionsbereiches wurden adiabatische Flammentemperaturberechnungen für Gemische aus Brenngas, Inertgas und Luft mit der Software „GasEq“ [8] durchgeführt. Die dafür benötigten thermodynamischen Parameter wurden um Daten aus der Datenbank von NASA [9] und NIST [10] erweitert. Folgende Reaktionsprodukte wurden für die Berechnung berücksichtigt:

C, CH₄, CO, C₂H₆, C₃H₈, CH₃, C₂H₄O, CH₂O, H, H₂, OH, O, O₂, CH₃CHO, HCO, CH, CH₂, CO₂, N₂, H₂O, CN, NH₃, N, NO, NH₂, NH, C₈H₂, C₃H₈O, iso-C₃H₈O, C₄H₁₀O, C₃H₆O, Ar, He.

Für die Gemische mit den halogenierten Kohlenwasserstoffen wurden zusätzlich folgende Reaktionsprodukte berücksichtigt, darunter die in der Arbeit von Magnusson et al. [11] als Haupt-Reaktionsprodukte bei der Verbrennung von fluorierten Kohlenwasserstoffen identifizierten Substanzen:

C₃H₂F₄, COF₂, HF, F₂, F, CF₄, CF, CH₂F₂, C₂F₄, C₂F₆, C₂H₂, C₆H₆, FO, FO₂, C₂H₂F₂, C₂H₄.

Für die automatisierte Berechnung der Explosionsgrenzen nach dem Modell der konstanten Flammentemperaturprofile wurde ein Makro für Microsoft Excel® auf Basis des in „Visual Basic for Applications“ (VBA) programmierten Codes aus [7] verwendet. Das Excel-Makro greift über eine Schnittstelle auf die Software „GasEq“ [8] für die Flammentemperaturberechnung zurück. Die Berechnung der Explosionsgrenzen erfolgt mit dem

Excel-Makro in zwei Schritten. Im ersten Schritt werden die Flammentemperaturen entlang der experimentell ermittelten Explosionsgrenzkurve für ein brenngasspezifisches Referenzsystem mit einem bestimmten Inertgas und bei einer bestimmten Temperatur berechnet (siehe Bild 1). Dieses Referenz-Flammentemperaturprofil wird dann im zweiten Schritt verwendet, um die Explosionsgrenzen für ein Zielsystem mit demselben Brenngas, aber im Gemisch mit unterschiedlichen Inertgasen bei beliebigen Temperaturen zu berechnen. Dazu werden für verschiedene Inertgasanteile im Zielsystem, iterativ die Brenngasanteile gesucht, bei denen die Flammentemperatur mit der entsprechenden Flammentemperatur des Referenzprofils übereinstimmt.

Gegenüber dem Algorithmus aus [7] wurden zwei wesentliche Änderungen vorgenommen. Um eine Berechnung der Explosionsgrenzen auch für Stoffsysteme mit Helium zu ermöglichen, wurden auf Grundlage eines von Thiel-Böhm [3] beschriebenen Ansatzes für die Flammentemperaturberechnung, die mit „GasEq“ berechneten Flammentemperaturen gemäß Gleichung 2 korrigiert. Dazu wurden die Transporteigenschaften der Gase über die dimensionslose Lewis-Zahl Le für die Berechnung der Flammentemperatur berücksichtigt (siehe Gleichung 1).

$$Le = \frac{\lambda_m}{D_{k,m} \rho_m c_{p,m}}, \quad (1)$$

mit: λ_m : thermische Wärmeleitfähigkeit des Gasgemischs
 $D_{k,m}$: Diffusionskoeffizient des Brenngases im Gemisch
 ρ_m : Dichte des Gasgemischs
 $c_{p,m}$: molare Wärmekapazität des Gemischs

$$T_{F,corr} = T_0 + (T_F - T_0) * Le^{-0,564}, \quad (2)$$

mit: T_0 : Anfangstemperatur
 T_F : berechnete adiabatische Flammentemperatur
 $T_{F,corr}$: korrigierte Flammentemperatur

Die Transporteigenschaften der Gase wurden gemäß [14, 15, 16, 17, 18, 19] mit Daten aus „GasEq“ [8], NASA [9] und NIST [10] berechnet. Der Exponent der Lewis-Zahl von $-0,564$ in Gleichung 2, wurde durch eine mathematische Anpassung gemäß der Methode der kleinsten Quadrate mit der GRG nichtlinearen Lösungsmethode [20] von Microsoft Excel® ermittelt. Dazu wurde das mit „GasEq“ [8] berechnete Temperaturprofil entlang der experimentell bestimmten Explosionsgrenzkurve im Dreistoffsystem aus 2-Propanol, Helium und Luft bei 130 °C an das mit „GasEq“ [8] berechnete Temperaturprofil

entlang der experimentell bestimmten Explosionsgrenzkurve im Dreistoffsystem aus 2-Propanol, Argon und Luft bei 130 °C mit dem Exponenten der Lewis-Zahl als Parameter angepasst.

Die zweite Änderung, die gegenüber dem Algorithmus aus [7] vorgenommen worden ist, betrifft die Berechnung der Spitze des Explosionsbereichs im Dreiecksdiagramm. Bei der Berechnung der Spitze der Explosionsbereiche wurde angenommen, dass das Verhältnis aus Brenngas und Luft für ein bestimmtes Brenngas an der Spitze unabhängig von der Art des Inertgases oder Temperatur konstant ist. Dieses Verhältnis wurde jeweils aus den experimentellen Daten im Referenzsystem berechnet (Referenzverhältnis) und dann für die Berechnung der Spitzen in den Zielsystemen mit gleichem Brenngas, aber unterschiedlichen Inertgasen bzw. Temperaturen verwendet.

3. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Berechnung der Explosionsbereiche für Dreistoffsysteme aus Brennstoff, Inertgas und Luft mit den Brennstoffen 1-Propanol, Aceton, Difluormethan und Ethan vorgestellt. Für die Berechnungen wurden jeweils experimentelle Ergebnisse für Dreistoffsysteme mit Stickstoff als Inertgas verwendet, um für jeden der betrachteten Brennstoffe ein Referenzflammentemperaturprofil zu ermitteln. Mit diesen Referenzflammentemperaturprofilen wurden dann die Explosionsbereiche für Dreistoffsysteme mit einem der Inertgase Argon, Helium oder Kohlendioxid bei 20 °C bzw. 130 °C berechnet. In Bild 2 bis Bild 5 sind die Ergebnisse der Berechnung sowie experimentelle Ergebnisse für alle untersuchten Brennstoffe in Dreiecksdiagrammen dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse sind in der Datenbank CHEMSAFE [21] zu finden.

In Tabelle 1 sind die maximalen sowie die durchschnittlichen Abweichungen der Berechnungen von den experimentellen Werten zusammengefasst.

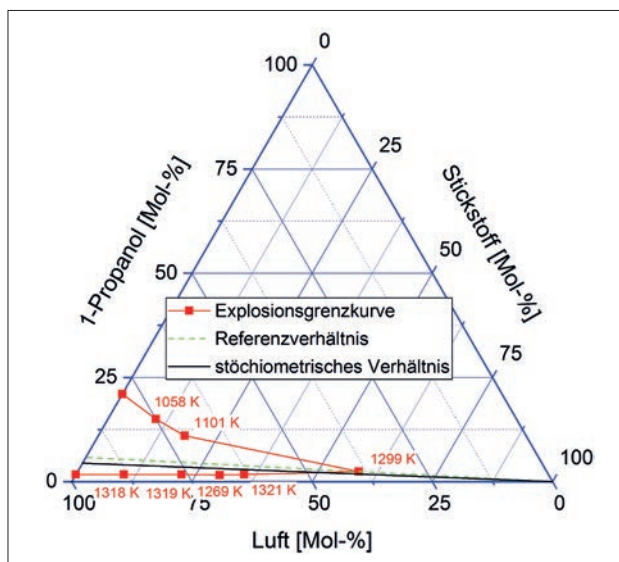


Bild 1:
Referenzflammentemperaturprofil
Referenzsystem:
1-Propanol, Stickstoff und Luft
bei 130 °C

Es ist zu erkennen, dass sich die Explosionsgrenzen mit der angewandten Berechnungsmethode für alle untersuchten Brennstoffe mit ähnlicher Genauigkeit berechnen lassen. In der europäischen Norm EN 1839 [22] werden Toleranzspannen für die Verifizierung von Prüfeinrichtungen mit verschiedenen Kalibriergasen von bis zu 0,2 Mol-% an den unteren Explosionsgrenzen und bis zu 0,7 Mol-% an den oberen Explosionsgrenzen vorgegeben. Unter Berücksichtigung dessen wurde mit der angewandten Berechnungsmethode eine hohe Genauigkeit für die Berechnung der unteren und oberen Explosionsgrenzen erreicht mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0,5 Mol-% über alle untersuchten Systeme. Die Genauigkeit der Berechnung der Spitzen der Explosionsbereiche ist in absoluten Werten zwar deutlich niedriger. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die experimentelle Reproduzierbarkeit für die Bestimmung der Spitze des Explosionsbereichs weitaus schlechter ist als für die Bestimmung der unteren oder oberen Explosionsgrenze in Luft. Bezieht man die Abweichungen an den Spitzen der Explosionsbereiche nicht auf den

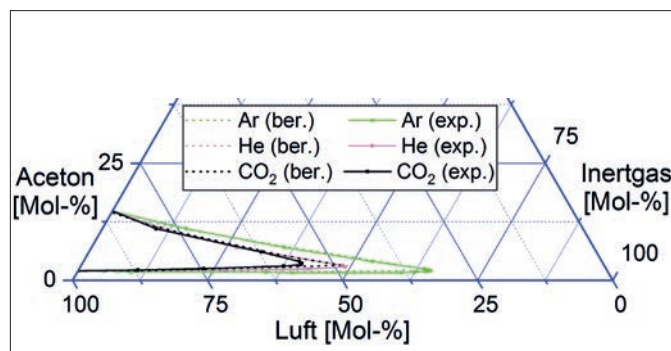


Bild 2:
Experimentell ermittelte und berechnete Explosionsbereiche von Aceton bei 130 °C im Dreistoffsystem mit Luft und verschiedenen Inertgasen

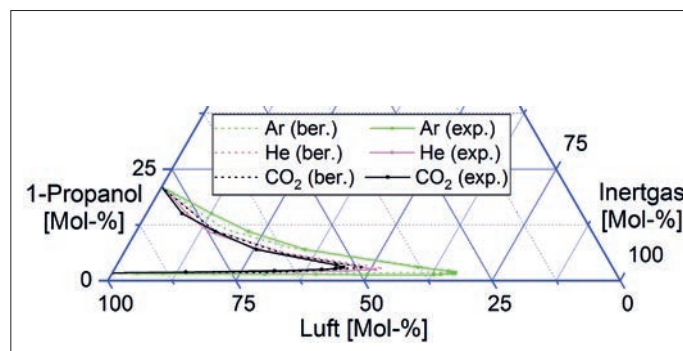


Bild 3:
Experimentell ermittelte und berechnete Explosionsbereiche von 1-Propanol bei 130 °C im Dreistoffsystem mit Luft und verschiedenen Inertgasen

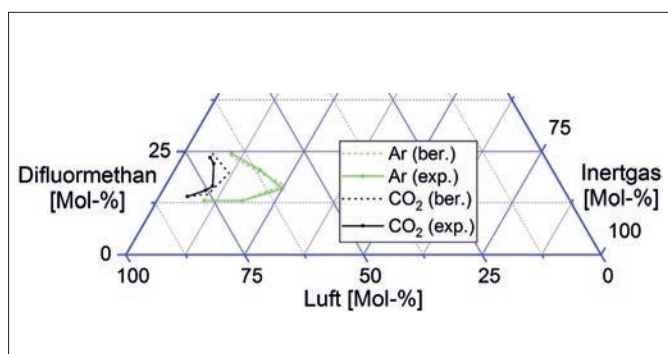


Bild 4:
Experimentell ermittelte und berechnete Explosionsbereiche von Difluormethan bei 40 °C im Dreistoffsystem mit Luft und verschiedenen Inertgasen

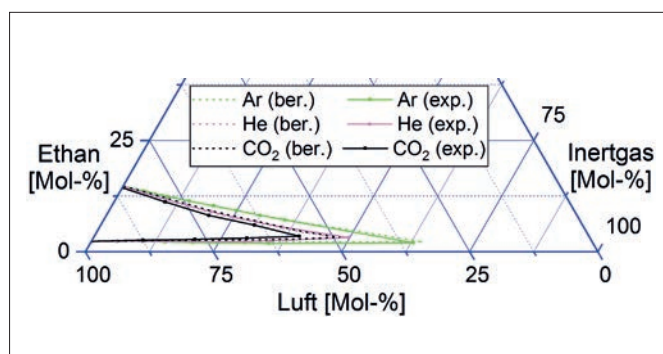


Bild 5:
Experimentell ermittelte und berechnete Explosionsbereiche von Ethan bei 20 °C im Dreistoffsystem mit Luft und verschiedenen Inertgasen

Anteil der „Pseudokomponente“ Luft, sondern auf den Anteil an Sauerstoff, der eigentlichen Mangelkomponente für eine Explosion im Bereich der Spitze, so sind die beobachteten Abweichungen zwischen Berechnungen und Experimenten vergleichbar mit den Abweichungen an den unteren und oberen Explosionsgrenzen. Vor diesem Hintergrund wird auch im Bereich der Spitze eine hohe Genauigkeit mit der angewandten Berechnungsmethode erreicht.

Die Berechnung der Spitzen der Explosionsbereiche mit dem Inertgas Kohlendioxid ist signifikant ungenauer als die Berechnung aller anderen Explosionsgrenzen. Die Explosionsbereiche in den Dreistoffsystemen mit Kohlendioxid werden an den Spitzen offensichtlich systematisch überschätzt. Die Ursache konnte hier nicht abschließend geklärt werden. Die Spitzen der Explosionsbereiche in den Dreistoffsystemen mit Argon und Helium hingegen, konnten mit einer sehr hohen Genauigkeit berechnet werden.

4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Das Modell der konstanten Flammentemperaturprofile wurde in den hier vorgestellten Arbeiten für die Berechnung der Explosionsbereiche von 1-Propanol, Aceton und Difluormethan im

Dreistoffsystem mit einem beliebigen Inertgas und Luft bei einer beliebigen Temperatur eingesetzt. Die Berechnung erfolgte automatisiert mit einem Algorithmus, der in Visual Basic for Applications (VBA) für Microsoft Excel® programmiert worden ist [7]. Für die Berechnung der Flammentemperaturen wurde über eine Schnittstelle auf das frei erhältliche Programm „GasEq“ [8] zurückgegriffen. Der Algorithmus ist für die Berechnungen erweitert worden. Zum einen wurden die Transporteigenschaften der Gase für die Berechnung der Flammentemperaturen berücksichtigt, um auch Explosionsbereiche für Dreistoffsysteme mit Gasen mit stark unterschiedlichen Transporteigenschaften zu berechnen, wie im Falle von Helium. Zum anderen wurde eine praxisnahe Berechnung der Spitze des Explosionsbereichs implementiert.

Insgesamt ist anhand der Ergebnisse zu erkennen, dass die Berechnung der Explosionsbereiche von Ketonen, Alkoholen und halogenierten Kohlenwasserstoffen in Dreistoffsystemen mit verschiedenen Inertgasen und bei verschiedenen Anfangstemperaturen mit dem Modell der konstanten Flammentemperaturprofile grundsätzlich mit ähnlicher Genauigkeit möglich ist, wie für Stoffe der homologen Reihe der Alkane. Allerdings setzt die Anwendung des Berechnungsmodells immer voraus, dass der Explosionsbereich für ein Drei-

Tabelle 1:
Durchschnittliche und maximale Abweichungen der berechneten von den experimentell ermittelten Explosionsgrenzen über alle in Bild 1 bis Bild 4 dargestellten Explosionsbereiche

	Explosionsgrenzen entlang der Begrenzungslinie des Explosionsbereichs ohne Spitze (Brenngasanteil)	Spitze des Explosionsbereichs (Luftanteil)	Spitze des Explosionsbereichs (Sauerstoffanteil)
durchschnittliche Abweichung (absolut)	0,5 Mol-%	2,7 Mol-%	0,6 Mol-%
maximale Abweichung (absolut)	2,6 Mol-%	7,8 Mol-%	1,6 Mol-%

stoffsystem mit dem gleichen Brenngas und einem beliebigen Inertgas bei einer beliebigen Temperatur bereits bekannt ist.

Durch die vorgenommene Modifikation zur Berücksichtigung der Transporteigenschaften der Gase bei der Berechnung der Flammentemperaturen wurde für die Dreistoffsysteme mit Helium als Inertgas eine ähnliche Genauigkeit erreicht wie für die Systeme mit anderen Inertgasen. Mit der vorgenommenen Modifikation für die Berechnung der Spitzen der Explosionsbereiche liefert die Berechnung an den Spitzen bezogen auf den Sauerstoffanteil größtenteils Ergebnisse mit ähnlicher Genauigkeit, wie bei den übrigen Explosionsgrenzen. Nur bei Dreistoffsystemen mit Kohlendioxid als Inertgas ist eine signifikant höhere Ungenauigkeit zu beobachten.

Quellen

- [1] **Burgess, M. J.; Wheeler, R. V.**, "The lower limit of inflammation of mixtures of the paraffin hydrocarbons with air"; *Journal of the Chemical Society* 99, London 1911, S. 2013–2030
- [2] **Linnemann, D.**, Experimentelle und rechnerische Bestimmung der Zündgrenzen des Systems Kohlenmonoxid-Inertgas-Luft, *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 143*; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1987
- [3] **Thiel-Böhm, A.**, Explosionsgrenzen methanhaltiger Brenngasgemische - Experimentelle Bestimmung und Simulation, *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 258*; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1991
- [4] **Stickling, J.**, Einfluss von Inertgasen auf die Explosionsgrenzen organischer Gase und Dämpfe homologer Reihen - Experimentelle Bestimmung und Simulation; *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 663*; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 2000
- [5] **Holtappels, K.**, Chemisch Instabile Gase: Inert- und Brenngaseinfluss auf die Stabilitätsgrenzdrücke von Acetylen und Ethylen; *Vdm Verlag Dr. Müller, Saarbrücken* 2008
- [6] **Askar, E., Schröder, V., Steinbach, J.**, "Calculation of Explosion Regions of Gas Mixtures". *Proceedings of the 13th International Symposium on Loss Prevention*, Brügge, Belgien, Vol. 2, 2010, S. 141–149
- [7] **Askar, E.**, Experimentelle Bestimmung und Berechnung sicherheitstechnischer Kenngrößen ethylenoxidhaltiger Gasphasen, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2011
- [8] **Morley, C. (2015)**, GASEQ - A chemical equilibrium program for windows. Online in <http://www.gaseq.co.uk>. (Stand: 3. Juni, 2015)
- [9] **Gordon, S., & McBride, B. J.**, Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. NASA Reference Publication, 1311, 1994
- [10] **NIST**, Online auf <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser>. (Stand: 3. Juni, 2015)
- [11] **Magnusson, R., Hägglund, L., Gustafsson, A., Bergström, U., Lejon, C.**, Identification and brief toxicological assessment of combustion products of the refrigerant HFO-1234yf. FOI-R--4285--SE, FOI, Swedish Defence Research Agency, 2016
- [12] **Abdelkhalik, A., Askar, E., Markus, D., Brandes, E., El-sayed, I., Hassan, M., Nour, M., Stolz, T.**, "Explosion regions of propane, isopropanol, acetone, and methyl acetate/inert gas/air mixtures", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* Vol. 43, Elsevier Ltd., Amsterdam 2016, S. 669–675, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2016.04.001>
- [13] **Molnár, M., Schendler, T., & Schröder, V.**, Safety characteristic data, Volume 2: explosion regions of gas mixtures. (2nd ed.). Bremerhaven: Wirtschaftsverlag NW, 2008
- [14] **Stiel, L.I., Thodos, G.**, "The Thermal Conductivity of Nonpolar Substances in the Dense Gaseous and Liquid Regions", *AIChE. Journal* Vol. 10, No. 1, American Institute of Chemical Engineers, New York, NY 1964, S. 26–30
- [15] **Chapman, S., and Cowling, T. G.**, *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, Cambridge, New York, 1939
- [16] **Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F., Bird, R.B.**, *Molecular theory of gases and liquids*, 4. Auflage. John Wiley and Sons, New York 1967
- [17] **Touloukian, Y.S., Liley, P.E., Saxena, S.C.**, *Thermophysical Properties of Matter, Vol. 3, Thermal Conductivity*, IFI/Plenum, Washington 1970
- [18] **Blanc, A.**, "Mobility of ions in gases", *Journal de Physique Théorique et Appliquée* Vol. 7/1, 1908, S. 825ff
- [19] **Marrero, T. R., Mason E. A.**, "Gaseous diffusion coefficients", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* Vol. 1 Issue 1, NIST, 1972, S. 3–118
- [20] **Lasden, L. S. et al.**, Nonlinear optimization using the generalized reduced gradient method, Case Western Reserve University prepared for Office of Naval Research. NTIS National Technical Information Service U. S. Department of commerce, 5285 Port Royal Road, Springfield Va. 22151, 1973
- [21] **PTB, BAM, DECHEMA, CHEMSAFE®** - Datenbank für empfohlene sicherheitstechnische Kenngrößen, Inhouse-Version 2014
- [22] **DIN EN 1839:2017**, „Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen und Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) für brennbare Gase und Dämpfe“, deutsche Fassung

Ringversuche im Bereich des Explosionsschutzes – Ergebnisse und Erkenntnisse aus dem Programm „Explosion Pressure“

Tim Krause¹, Jia Wu², Detlev Markus³

Die Teilnahme an Ringvergleichsprogrammen ist eine Anforderung der ISO/IEC 17025 und IECEx für Prüflaboratorien im Bereich des Explosionsschutzes hinsichtlich der Notwendigkeit ihre Kompetenz nachzuweisen. Es ermöglicht eine Leistungsbewertung der Prüflaboratorien für spezifische Prüfungen oder Messungen und hilft Unterschiede zwischen den Laboren zu identifizieren. Darüber hinaus ist es ein wirksames Instrument, um die Vergleichbarkeit von Prüf- und Messverfahren zu untersuchen. Die Bestimmung des Explosionsdruckes ist eine wesentliche Messgröße für die Prüfung und Beurteilung elektrischer Betriebsmittel in der Zündschutzart druckfeste Kapselung. Aufgrund dessen wurde zwischen 2017 und 2018 das Ringvergleichsprogramm „Explosion Pressure – Test Round 2017“ entwickelt und umgesetzt. Während dieses Programms führten 65 internationale Prüflaboratorien Explosionsdruckmessungen an vordefinierten Prüfmusterkonfigurationen nach der IEC 60079-1 durch. Die Analyse und Auswertung der Ergebnisse hat ergeben, dass obwohl die Prüflaboratorien die gleichen technischen Standards verwenden und die Prüfungen nach einer vorgegebenen Verfahrensanweisung durchführten, die resultierenden Explosionsdrücke gewissen Schwankungen unterliegen. Die Gründe dafür sind mannigfaltig und werden in dieser Arbeit betrachtet. Abschließend werden notwendige Konsequenzen diskutiert, um die Vergleichbarkeit der Prüflaboratorien bei der Bestimmung von Explosionsdrücken in Zukunft zu verbessern.

1. Einleitung

Die innerhalb des IECEx-Systems und im Geltungsbereich der ATEX-Richtlinie operierenden Prüflaboratorien und Zertifizierungsstellen arbeiten in Übereinstimmung mit der ISO/IEC 17025 [1], welche die Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien definiert. Für die Sicherung der Qualität von Prüfergebnissen wird hier die Teilnahme an Programmen von Vergleichen zwischen Laboratorien oder von Eignungsprüfungen gefordert. Die technischen Regelwerke, welche die Prüfungen im Bereich des

Explosionsschutzes beschreiben, werden durch die IEC Normen 60079-0 ff. [2] abgebildet. Diese Normen bilden die Grundlage, um eine möglichst vergleichbare und ortsunabhängige Qualität bei den Prüfungen zu gewährleisten. Sie beschreiben die allgemeinen Routineverfahren der im Bereich des Explosionsschutzes definierten Zündschutzarten. Das bedeutet, dass bei der Auswahl, der in den Ringvergleichsprogrammen zu vergleichenden Mess- oder Kenngrößen, auch die Norm der jeweiligen Zündschutzart zugrunde gelegt werden muss. Für das hier betrachtete Ringvergleichsprogramm zum Thema „Explosion Pressure“ sind die Prüfverfahren für die Zündschutzart „Druckfeste Kapselung“ in der IEC 60079-1 [3] beschrieben. Eine der entscheidenden Anforderungen an Gehäuse dieser Zündschutzart ist der Nachweis der Druckfestigkeit. Diese Eigenschaft wird mittels einer Überdruckprüfung, deren Druckhöhe abhängig ist vom gemessenen Explosionsdruck (Bezugsdruck), abgeprüft. Daraus folgt, dass die Zulassung von elektrischen Betriebsmitteln ausgeführt in der Zündschutzart „Druckfeste Kapselung“ direkt von der Bestimmung des Explosionsdruckes abhängig ist. Aus diesem Grund wurde für das Ringvergleichsprogramm „Explosion Pressure“ die Messgröße Explosionsdruck als Vergleichsgröße ausgewählt.

Bei dem Vergleich der von den Teilnehmern gelieferten Ergebnissen hat sich herausgestellt, dass es trotz einheitlicher Anwendung der Prüfanforderungen der IEC 60079-1 und definierter Vorgaben seitens des Organisators eine Streuung der gemessenen Explosionsdrücke gibt. Gerade im Hinblick auf Vergleichbarkeit und gegenseitige Anerkennung ist man bestrebt, diese vorhandenen Streuungen stetig zu minimieren, wobei die Erkenntnisse aus dem Ringvergleichsprogramm von direktem Nutzen sein können.

2. Programmbeschreibung „Explosion Pressure“

Das Programm „Explosion Pressure“ besteht aus mittlerweile zwei Testrunden. Die erste Testrunde

¹ Tim Krause, Fachbereich "Explosionsschutz in der Energietechnik", PTB Braunschweig, E-Mail: Tim.Krause@ptb.de

² Jia Wu, Fachbereich "Explosionsschutz in der Energietechnik", PTB Braunschweig

³ Detlev Markus, Fachbereich "Explosionsschutz in der Energietechnik", PTB Braunschweig

umfasste 45 teilnehmende Ex-Laboratorien und wurde im Jahr 2012 beendet. Die zweite Testrunde wurde von 65 Teilnehmern im Jahr 2018 abgeschlossen und hat eine in Teilen veränderte Programmstruktur. Der Schwerpunkt dieses Berichts liegt in der Analyse der zweiten aktuellen Testrunde.

Die Konzeptentwicklung, Durchführung und Auswertung des Programms erfolgt in Übereinstimmung mit den Vorgaben der ISO/IEC 17043 [4], welche die allgemeinen Anforderungen an Eignungsprüfungen definiert. Die Analyse- und Bewertungsmethoden entsprechen den Anforderungen der ISO 13528 [5], welche die statistischen Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche beschreibt.

2.1 Explosionsdruck

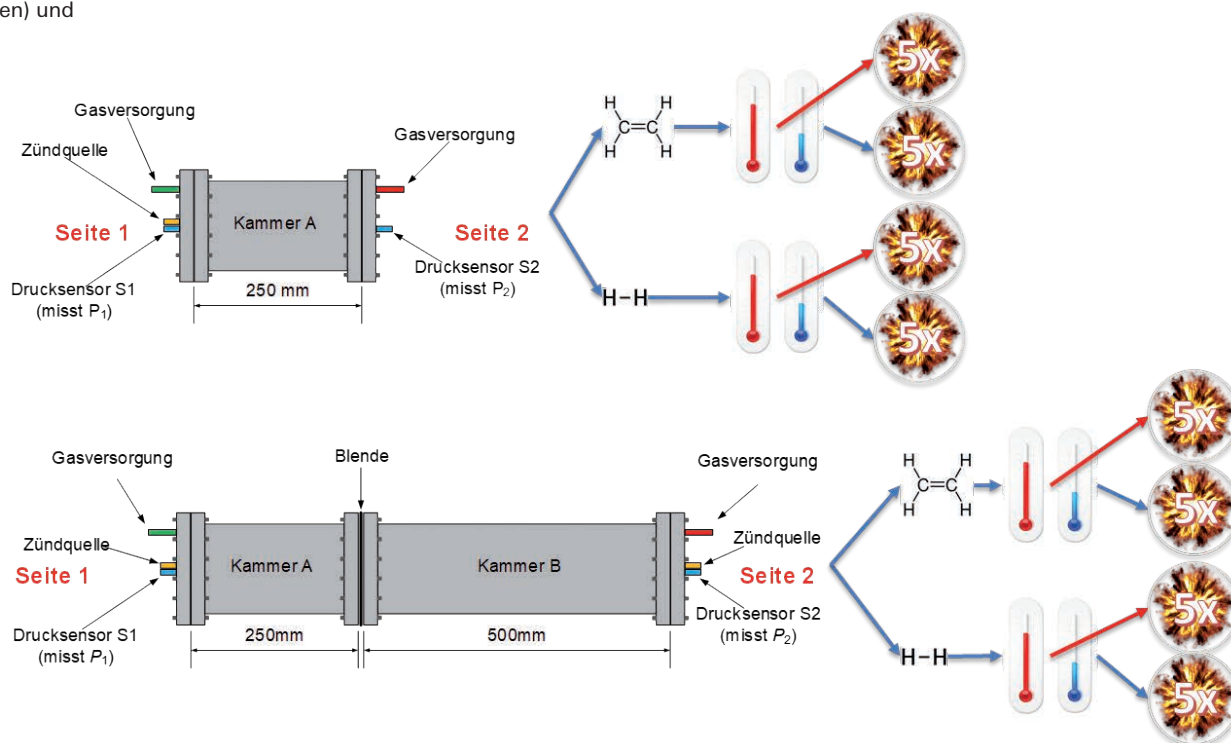
Der bei der Zündung eines ruhenden explosionsfähigen Gemischs bestimmter Zusammensetzung in einem geschlossenen Gehäuse nach festgelegten Testbedingungen maximal auftretende relative Druck wird Explosionsdruck genannt [6]. Da dieser Wert als Bezugswert für eine Überdruckprüfung zur Prüfung der Druckfestigkeit von Gehäusen der druckfesten Kapselung gilt, wird er entsprechend als Bezugsdruck definiert. In der IEC 60079-1 heißt es dazu: „Der Bezugsdruck ist der höchste Wert der geglätteten höchsten Drücke, relativ zum Atmosphärendruck, die bei diesen Prüfungen festgestellt worden sind. Für die Glättung muss ein Tiefpassfilter mit einem 3-dB-Punkt bei $5\text{ kHz} \pm 0,5\text{ kHz}$ verwendet werden.“ Weiter ist beschrieben, dass die Positionierung zwischen

Zündquelle und Druckaufnehmer im Ermessen des Prüflabors liegt. Es wird angestrebt, die Kombination zu finden, die den höchsten Druck ergibt [3]. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erhöhen, sind die Positionen der Zündquelle und der Druckaufnehmer in dem Programm vorgegeben.

2.2 Programmumfang

Die Bestimmung des Explosionsdruckes wird an einem Prüfmuster für zwei Konfigurationen (Konfiguration A: Einzelkammer; Konfiguration B: Kombination zweier Kammern mit Blende), zwei Umgebungstemperaturen (Normaltemperatur und Umgebungstemperatur von -40 °C) und zwei explosionsfähigen Gemischen (Ethen und Wasserstoff) durchgeführt. Jede Kombination wird fünfmal gezündet was einer Gesamtanzahl von 40 Explosionstests entspricht (siehe Bild 1). Die im Programm verwendeten explosionsfähigen Gemische besitzen eine Volumenkonzentration für Wasserstoff von $31 \pm 1\text{ Vol.-% H}_2$ und für Ethen von $8 \pm 0,5\text{ Vol.-% C}_2\text{H}_4$. Die Bestimmung des Explosionsdruckes bei einer Umgebungstemperatur von -40 °C kann in Übereinstimmung mit der IEC 60079-1 je nach der Beschaffenheit des Prüfmusters nach vier unterschiedlichen Verfahren durchgeführt werden. Bezogen auf das im Programm verwendete Prüfmuster sind zwei der Verfahren anwendbar. Bei dem einen Verfahren wird der Explosionsdruck direkt bei einer Temperatur von -40 °C bestimmt, was das Herunterkühlen des Prüfmusters notwendig macht. Bei dem anderen Verfahren wird der Explosionsdruck bei norma-

Bild 1:
Schema des
Prüfungsumfangs
für die Konfigura-
tionen A) (oben) und
B) (unten)



ler Umgebungstemperatur unter Verwendung des definierten explosionsfähigen Gemischs, aber bei erhöhtem Druck, bestimmt.

Bei der Verwendung des letzteren Verfahrens wird der zu verwendende Absolutdruck des explosionsfähigen Gemischs innerhalb des Prüfmusters unter Verwendung von $T_{a,min}$ in °C wie folgt berechnet [3]

$$P = 100 \times \left[\frac{293}{(T_{a,min} + 273)} \right] \text{ kPa.} \quad (1)$$

Der daraus resultierende Absolutdruck des explosionsfähigen Gemischs für $T_{a,min} = -40$ °C beträgt demnach $P = 125,8$ kPa. Für die Durchführung des Programms ist es den teilnehmenden Prüflaboratorien freigestellt für welches Verfahren Sie sich entscheiden.

2.3 Prüfmuster

Das Prüfmuster besteht aus zwei zylinderförmigen Edelstahlkammern in den Längen 250 mm und 500 mm. Der Innendurchmesser beträgt jeweils 161,5 mm. Die Kammern werden mit vorpräparierten Flanschen versehen. Diese sind ausgestattet mit unterschiedlichen Anschlussbohrungen für die Installation der Druckaufnehmer, Zündung und Gasversorgung durch das Prüflaboratorium. Um verschiedenen Gehäusegeometrien abzubilden, ist das Prüfmuster modular aufgebaut. Je nach Konfiguration wird die kurze Kammer mit der langen Kammer unter Verwendung einer Blende mit einer 15 mm Lochbohrung kombiniert.

Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten werden die Prüfmuster einzeln gemäß ISO/IEC 17043 [4] auf Homogenität und Stabilität überprüft.

2.4 Prüfablauf

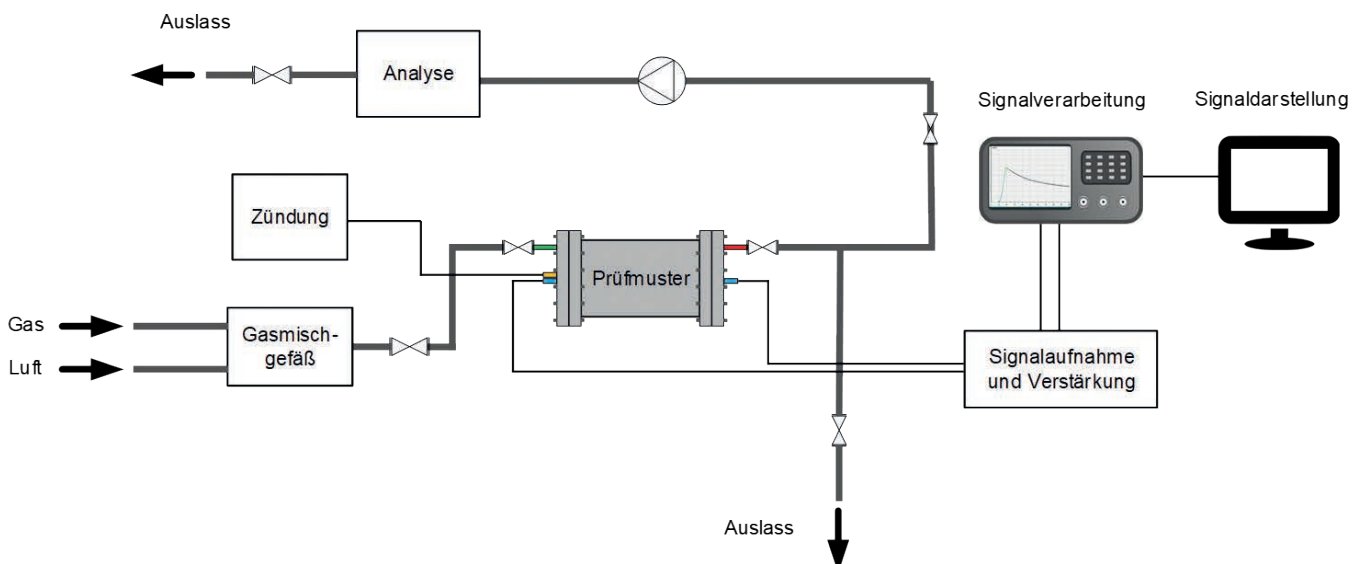
Der Prüfablauf zur Bestimmung des Explosionsdruckes des Prüfmusters besteht im Wesentlichen aus vier Bereichen:

- Erstellung und Analyse eines explosionsfähigen Gemischs,
- Zündung des explosionsfähigen Gemischs,
- Druckerfassung und Signalverstärkung bzw. Signalumwandlung,
- Signalverarbeitung und Darstellung.

Der vereinfachte prinzipielle Prüfaufbau ist anhand Bild 2 dargestellt.

Für die Messung von Bezugsdrücken werden im Bereich des Explosionsschutzes üblicherweise piezoelektrische Druckaufnehmer in Kombination mit Ladungsverstärkern genutzt. Der auftretende Druck, als Folge der Explosion des explosionsfähigen Gemischs innerhalb des Prüflings nach Zündung mittels Zündkerze oder Glühdraht, erzeugt im Druckaufnehmer ein proportionales Ladungssignal hoher Impedanz. Dieses Ladungssignal wird dann über spezielle rauscharme und hochisolierende Verbindungsleitungen an den Ladungsverstärker übertragen, der es in eine Spannung niedriger Impedanz umwandelt. Das Spannungssignal kann mittels Oszilloskops oder geeigneter Software in Kombination mit einem A/D-Wandler erfasst und ausgewertet werden.

Bild 2:
Prinzipieller Aufbau
eines Prüfstands zur
Bezugsdruckmessung



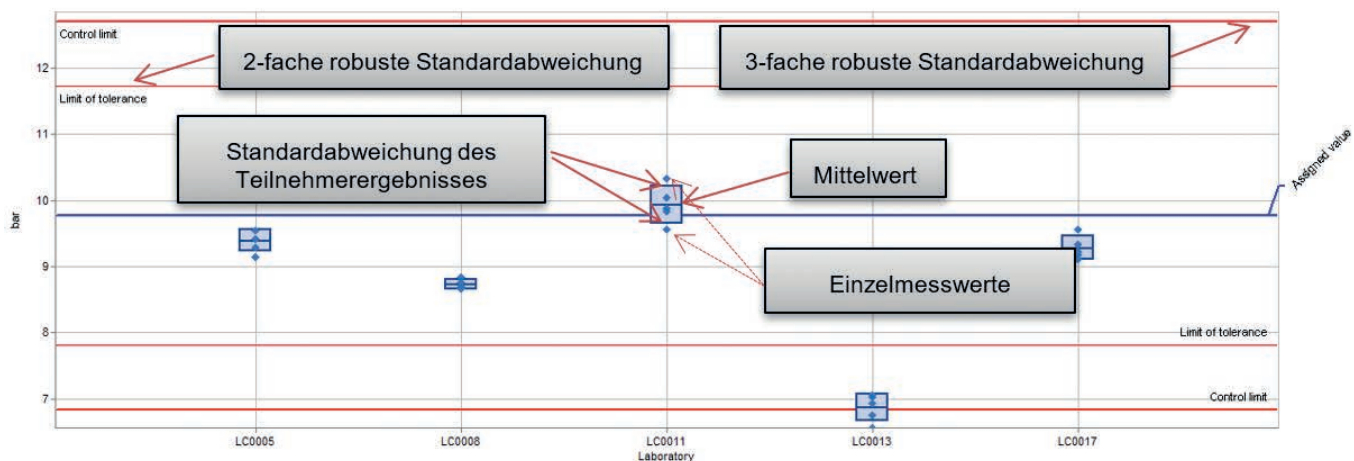


Bild 3:
Beispiel für
Darstellung der
Teilnehmer-
ergebnisse

2.5 Zugewiesener Wert und Standardabweichung

Der zugewiesene Wert stellt den Referenzwert dar, mit dem die Ergebnisse der Teilnehmer verglichen werden. Die Standardabweichung ist dem Referenzwert zugeordnet und bildet die Basis für die Eignungsbeurteilung. Sowohl Referenzwert x^* als auch Standardabweichung s^* werden als Konsenswert aus den Ergebnissen aller Teilnehmer als Schätzwerte der Grundgesamtheit unter Anwendung eines robusten Algorithmus nach ISO 13528 [5] berechnet. Robust meint in diesem Zusammenhang einen iterativen Algorithmus, der den Einfluss von Ausreißern auf den Referenzwert begrenzt.

Bei der Berechnung werden die Werte von x^* und s^* mehrfach aktualisiert, bis der Prozess konvergiert. Konvergenz darf angenommen werden, wenn von einer Iteration zur nächsten in der dritten signifikanten Dezimalstelle der robusten Standardabweichung und der gleichwertigen Dezimalstelle des robusten Mittelwerts keine Änderung mehr eintritt.

Der robuste Mittelwert x^* ist der Median der aufsteigend sortierten Einzeldaten x_i ($i = 1, 2, \dots, n$) aus n Messungen. Die robuste Standardabweichung s^* berechnet sich aus dem Median von $|x_i - x^*|$ ($i = 1, 2, \dots, n$) multipliziert mit dem Faktor 1,483. Anschließend werden die Werte von x^* und s^* aktualisiert (siehe Gleichung 2). Dafür wird zuerst $\delta = 1,5 s^*$ berechnet und anschließend für alle x_i folgende Formel angewendet

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \delta, & \text{wenn } x_i < x^* - \delta \\ x^* + \delta, & \text{wenn } x_i > x^* + \delta \\ x_i, & \text{andernfalls} \end{cases} \quad (2)$$

Die neuen Werte von x^* und s^* werden anschließend berechnet nach

$$x^* = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (3)$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i^* - x^*)^2}{(n-1)}} \quad (4)$$

2.6 Ergebnisdarstellung und Leistungsbewertung

Das Ergebnis eines Teilnehmers x , welches mit dem zugewiesenen Wert verglichen wird, ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel der fünf Einzelmessung. Das Maß der Streuung wird entsprechend als Standardabweichung berechnet. Bild 3 zeigt ein Beispiel für die Ergebnisdarstellung mit einer Erläuterung der für die Leistungsbewertung relevanten Parameter.

Für die Leistungsbewertung wird der z-Wert in Übereinstimmung mit der ISO 13528 [5] nach folgender Gleichung bestimmt:

$$z = \frac{(x - x^*)}{s^*} \quad (5)$$

Wenn ein Teilnehmer ein Ergebnis x liefert, das oberhalb von $3,0 s^*$ oder unterhalb von $-3,0 s^*$ liegt, wird dies als Eingriffssignal betrachtet. Gleichermaßen ist ein Ergebnis oberhalb von $2,0 s^*$ oder unterhalb von $-2,0 s^*$ als Warnsignal zu bewerten. Ein Eingriffssignal ist als Beweis dafür zu sehen, dass eine Anomalie aufgetreten ist, die eine weiterführenden Untersuchung des Prüfvorgang erforderlich macht, der zu dem Ergebnis geführt hat. Ein Warnsignal ist als Hinweis für das Labor zu verstehen, um den Prüfprozess intern zu hinterfragen. Dieses Kriterium ist für z-Werte in dem Sinne äquivalent, dass es die gleichen Eingriffs- und Warnsignale liefert. Bei der Leistungsbewertung ist zu beachten, dass die Eingriffs- und Warnsignale nicht als Sicherheitsgrenzen interpretiert werden dürfen. Die Sicherheitsgrenzwerte liegen aufgrund von in

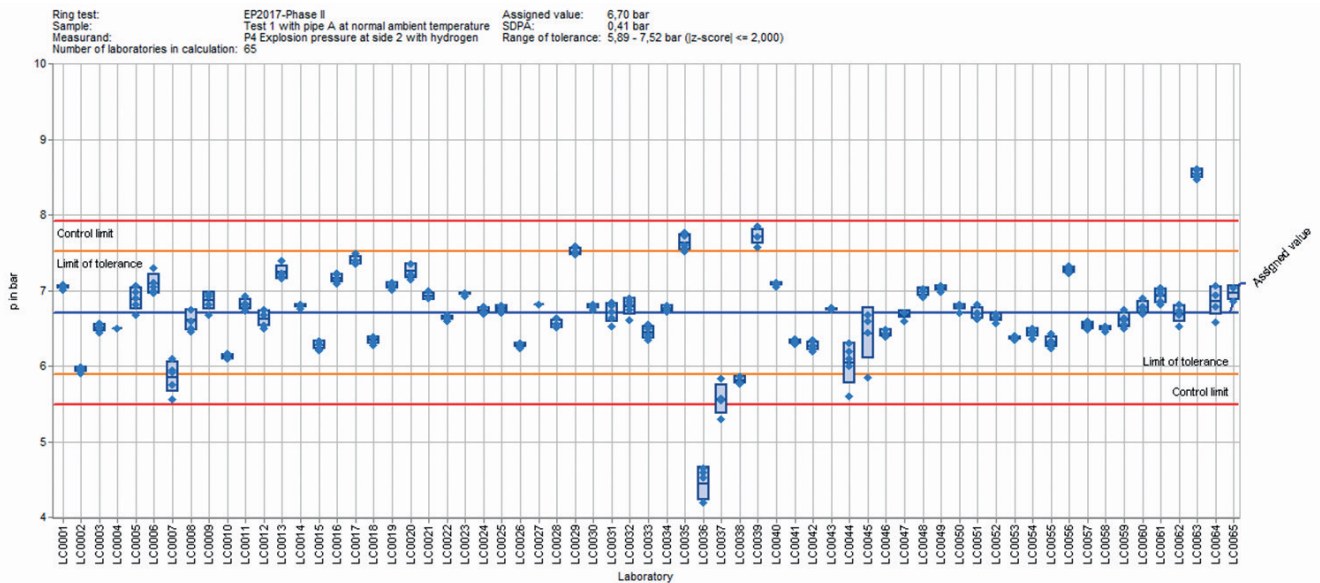


Bild 4:
Teilnehmerergebnisse in anonymisierter Form für die kurze Kammer

der IEC 60079-1 implementierten Sicherheitsfaktoren (stöchiometrische Brennstoff-Luft-Gemische, Sicherheitsfaktor 1,5, etc.) in der Regel weit über den in dem Programm verwendeten statistischen Grenzen.

3. Ergebnisse

Im Folgenden sind beispielhaft die Ergebnisse für die Konfiguration A) (Einzelkammer) bei normaler Umgebungstemperatur mit einem explosionsfähigen Wasserstoff Luft-Gemisch bei einem Volumenanteil von $31 \pm 1 \%$ H_2 dargestellt. Es handelt sich um die Messergebnisse des Druckaufnehmers, der gegenüber der Zündseite installiert ist (Seite 2). Die Ergebnisse und Erkenntnisse aus dieser Konfiguration lassen sich auf die weiteren Konfigurationen übertragen.

Das Diagramm in Bild 4 zeigt die Teilnehmerergebnisse in anonymisierter Form. Der zugewiesene Wert für diese Konfiguration beträgt $x^* = 6,70$ bar. Die Eingriffsgrenzen liegen im Bereich von $P_{Ein, min} = 5,47$ bar bis $P_{Ein, max} = 7,93$ bar. Fünf Teilnehmer liegen mit Ihrem Ergebnis außerhalb von $\pm 2,0 s^*$, was ein Warnsignal zur Folge hat. Zwei Labore liegen außerhalb der Eingriffsgrenzen $\pm 3,0 s^*$ und haben ein Eingriffssignal. Die Streuungen der Einzelwerte innerhalb der Teilnehmerergebnisse sind für den Großteil der Ex-Prüflaboratorien sehr gering. Dies lässt sich mit der einfachen Geometrie des Prüfmusters erklären, welche eine laminare Flammenausbreitung zur Folge hat und eine Vorkompression des explosionsfähigen Gemischs verhindert. Dies wiederum ermöglicht eine hohe Präzision bei der Bestimmung des Bezugsdrucks.

Vergleicht man den zugewiesenen Wert mit einem Vergleichswert aus der DIN EN 15967 [7],

welche die Verfahren zur Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes und des maximalen zeitlichen Druckanstieges für Gase und Dämpfe beschreibt, fällt auf, dass der in der Norm angegebene Referenzwert für die Bestimmung des Explosionsdruckes für eine ähnliche Geometrie (Kugel) und gleichem explosionsfähigem Gemisch vergleichbare Werte liefert. Der maximale Explosionsdruck aus der Norm liegt mit $P_{ex} = 6,9$ bar nur geringfügig über dem zugewiesenen Wert der diskutierten Konfiguration ($\Delta P = 0,2$ bar). Die Differenz kann unter anderem mit dem in dem Programm angewendeten Tiefpassfilter (3-dB-Punkt bei $5 \text{ kHz} \pm 0,5 \text{ kHz}$) begründet werden, der die Druckamplituden leicht reduziert. Vergleicht man aber die in der gleichen Norm als akzeptabel definierte Bandbreite von $P_{Band} = \pm 0,3$ bar mit der Warngrenze der verwendeten Konfiguration von $P_{Warn} = \pm 2,0 s^* = \pm 0,82$ bar, ist eine Abweichung deutlich zu erkennen.

4. Diskussion der Einflussgrößen

Um die Gründe für die erhöhte Streuung in den Programmresultaten zu verstehen, hilft neben der Analyse der reinen Messdaten zusätzlich eine genauere Betrachtung weiterer Parameter wie Druckverlaufskurven, Messequipment sowie Randbedingungen während der Versuchsdurchführung. Diese Daten wurden ebenfalls von den Teilnehmern zur Verfügung gestellt.

Eine detaillierte Betrachtung dieser Informationen und die Diskussionen mit den Prüflaboratorien, deren Ergebnisse außerhalb der Warn- und Eingriffsgrenzen liegen, hat zu einer Liste von Einflussfaktoren geführt, die neben anderen Faktoren, die erhöhten Streuungen im Programm „Explosion Pressure“ mit verursacht haben:

- Fehlende kritische Analyse und Plausibilitätsprüfung aller Messergebnisse (einschließlich Druckverläufe).
- Fehlender Schutz gegen Temperatureinflüsse (Thermoschock) auf die Membran des Druckaufnehmers: Das Auftreffen von Hitze (oder Kälte) auf die Membran eines Drucksensors führt zu dessen lokaler Verformung und entlastet den Sensorkristall, wodurch das eigentliche Drucksignal (Nutzsignal) von einem Thermoschocksignal (ungewolltes Signal) überlagert wird. Da thermoschockoptimierte Sensoren unerwünschte Thermoschocksignale nur reduzieren aber nicht vollständig eliminieren können, hat es sich bewährt, die Aufnehmermembran mit einer dünnen Schicht Silikon gummi (1 mm) zu schützen. Durch diese Schutzmaßnahme wird der negative Einfluss des Thermoschocks verzögert, so dass er dem Nutzsignal nicht mehr überlagert ist.
- Falsche Auswahl der Messbereiche bei Datenerfassung und -verarbeitung: Es sind individuelle Messbereiche (für Zeitbasis und Amplitude) in Abhängigkeit vom Prüfling und dem Brennstoff-Luft-Gemisch zu verwenden. Vordefinierte Einstellungen sind zu vermeiden. Der Schwerpunkt sollte auf der Erfassung der Anstiegszeit und der maximalen Amplitude liegen. Die Genauigkeit der Messung hängt von der Abtastrate, der Speichertiefe und dem Messbereich des Datenerfassungssystems ab. Zu große Messbereiche können zu einer geringeren Genauigkeit und einem niedrigen Detailgrad des Messergebnisses führen. Daraus kann folgen, dass das Datenerfassungssystem nicht den höchsten Messwert erfasst und wichtige Druckspitzen verpasst werden.
- Zu geringe Abtastrate bei der Datenerfassung: Das Datenerfassungssystem sollte eine Abtastrate von min. 50 kps aufweisen. Da der Frequenzbereich der Drucksignale durch die Anforderung der IEC 60079-1 einen 5 kHz Tiefpassfilter zu verwenden begrenzt ist, kann dieser Wert als die höchste Frequenz im System angenähert werden. Für eine angemessene Auflösung wird mindestens der Faktor 10 als Abtastrate empfohlen d. h. bei $\leq 5 \text{ kHz}$ Signal ... $\geq 50 \text{ kps}$ Abtastrate.
- Zu geringe Zeitkonstante der Messkette: Bei Verwendung von IEPE-Sensoren (piezoelektrische Sensoren mit integriertem Verstärker) ist darauf zu achten, dass ein IEPE-Kuppler mit einer größeren Zeitkonstante als die des IEPE-Sensors verwendet wird:
 $\tau_{\text{IEPE-Kuppler}} > \tau_{\text{IEPE-Sensor}}$ Die Zeitkonstante bestimmt die Grenzfrequenz der Hochpasscharakteristik der piezoelektrischen Messkette. Die Gesamtzeitkonstante der Messkette liegt nahe an der kleineren Zeitkonstante von IEPE-Sensor und IEPE-Kuppler. Eine kleine Zeitkonstante hat Einfluss auf statische Teile des Drucksignals. Es filtert im Wesentlichen den niederfrequenten Inhalt des Drucksignals heraus, der einen wesentlichen Einfluss auf den gemessenen Spitzendruck haben kann. Bei Verwendung von piezoelektrischen Druckaufnehmern mit Ladungsverstärker sollte die Zeitkonstante „long“ am Ladungsverstärker ausgewählt werden (falls wählbar).
- Falsche Konfiguration der Messgeräte / Datenerfassung: Bei der Verwendung von Digitaloszilloskopen oder anderen Messgeräten sollte immer die DC-Kopplung gewählt werden. Die AC-Kopplung schaltet einen Koppelkondensator in Reihe zum Messeingang des Messsystems wodurch niederfrequente Signalteile und Gleichspannungsanteile herausgefiltert werden. Dieses kann zu niedrigeren gemessenen Explosionsdrücken führen.
- Fehlerhafter Prüfaufbau: Die Absperrventile der Prüfeinrichtung sollten sich in der unmittelbaren Nähe des Prüflings befinden. Ansonsten kann das Volumen der Gasanschlussleitungen das Volumen des Prüflings beeinflussen, was wiederum zu fehlerhaften Bezugsdrücken führen kann.
- Fehlerhafte Montage der Druckaufnehmer: Druckaufnehmer sollten mit dem vom Hersteller empfohlenen Drehmoment angezogen werden. Ein falsches Drehmoment kann zu einer seitlichen Belastung der Membran des Aufnehmers führen, was wiederum Verzerrungen des Ausgangssignals zur Folge haben kann. Die Druckaufnehmermembran sollten bündig zu der Innenwand des Gehäuses montiert werden, um akustische Schwingungen, Vorkompressionen und Turbulenzen durch das Volumen vor der Membran zu vermeiden.
- Übermäßige Gehäuseerwärmung: Es sind Maßnahmen zu ergreifen, um eine übermäßige Erwärmung (signifikante Überschreitung der Umgebungstemperatur) des Brennstoff-Luft-Gemisches innerhalb des Prüfmusters während einer Prüfsérie zu vermeiden. Dies kann z. B. eine ausreichende Spüldauer zwischen den Zündungen oder die Überwachung der Gemischtemperatur sein. Die

Dichte des Brennstoff-Luft-Gemisches ist temperaturabhängig. Der gemessene Explosionsdruck ist abhängig von der Dichte des Brennstoff-Luft-Gemisches und damit von der Temperatur.

- Vordruck im explosionsfähigen Gemisch innerhalb des Prüflings: Um einen Vordruck im Inneren des Prüfmusters zu vermeiden, sollte eine Verzögerungszeit für die Absperrventile nach dem Spülen mit dem Brennstoff-Luft-Gemisch verwendet werden. Werden die Absperrventile unmittelbar nach dem Spülen mit dem Brennstoff-Luft-Gemisch geschlossen, kann der Druck im Inneren des Prüfmusters höher sein als der Atmosphärendruck, was zu höheren Explosionsdrücken führen kann.

Die hier aufgeführten Faktoren und deren Einfluss auf die Bestimmung des Bezugsdruckes liegen alle im Verantwortungsbereich des einzelnen Ex-Prüflabors und betreffen die korrekte Verwendung von Prüfmuster, Prüfaufbau und Messequipment. Neben diesen individuellen Faktoren hat sich jedoch eine weitere globale Einflussgröße in Form von unterschiedlichen Prüfbedingungen hinsichtlich Temperatur und Vordruck als Ursache für die Streuung ergeben.

Die IEC 60079-1 macht keine explizite Angabe, bei welcher Umgebungstemperatur bzw. bei welchem Umgebungsdruck die Bestimmung des Bezugsdruckes zu erfolgen hat. Implizit ergibt sich aus der Formulierung des Normtextes aber ein Temperaturbereich von -20 °C bis $+60\text{ °C}$ und ein Druckbereich von 80 kPa bis 110 kPa , bei dem die Prüfungen durchgeführt werden können. Berücksichtigt man in diesem Zusammenhang das Verhalten des Explosionsdruckes in Abhängigkeit von Temperatur- und Druck des explosionsfähigen Gemisches nach folgender Gleichung

$$P_{Ex}(T, p) = P_{Ex}(T_0, p_0) \cdot \frac{p \cdot T_0}{T \cdot p_0} \quad (6)$$

mit

T = Temperatur des explosionsfähigen Gemisches vor der Zündung

T_0 = Bezugstemperatur des explosionsfähigen Gemisches

p = Druck des explosionsfähigen Gemisches vor der Zündung

p_0 = Bezugsdruck des explosionsfähigen Gemisches

$P_{\max}(T, p)$ = Explosionsdruck bezogen auf Temperatur und Druck des explosionsfähigen Gemisches vor der Zündung

$P_{\max}(T_0, p_0)$ = Explosionsdruck bezogen auf Bezugstemperatur und -druck

wird deutlich, dass die Gesamtstreuung der Teilnehmerergebnisse nicht nur von den oben genannten individuellen Einflussfaktoren abhängig ist, sondern dass die Freiheitsgrade in den Normvorgaben zu den Randbedingungen bei der Prüfungsdurchführung ebenfalls einen erheblichen Beitrag dazu leisten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt einen Auszug der Analyse der Teilnehmerdaten des Ringvergleichsprogramms „*Explosion Pressure*“.

Es wird dargestellt, dass es trotz der Anwendung einheitlicher technischer Anforderungen in Form von Standards zu Streuungen bei den Ergebnissen bei der Bestimmung des Explosionsdruckes kommen kann. Ein Teil der Einflussfaktoren ergibt sich aus der möglicherweise fehlerhaften Anwendung des Messequipments sowie durch Fehler beim Prüfaufbau und der Prüfmusterpräparation. Die Minimierung dieser Einflussfaktoren ist durch Aufklärung und Trainings für die jeweiligen Prüflaboratorien gut möglich. Die Auswertung zeigt aber ebenfalls deutlich, dass die momentanen Randbedingungen in den technischen Standards zu einer Streuung der Ergebnisse beitragen.

Das in diesem Beitrag beschriebene Ringvergleichsprogramm wurde mit dem Ziel entwickelt, die Vergleichbarkeit zwischen den Ex-Prüflaboratorien weltweit zu erhöhen und die täglich angewendeten Prüfverfahren kritisch zu hinterfragen. Dass das Programm für die Verbesserung der Vergleichbarkeit einen Beitrag leisten kann, zeigen die Ergebnisse von Wiederholungsmessungen innerhalb des Programms nach vorheriger Diskussion der Einflussfaktoren. Die Streuungen konnten dadurch reduziert und Ausreißer minimiert werden. Vorschläge zur Verbesserung der Prüfmethoden wie beispielsweise Korrekturrechnungen bei der Bestimmung des Explosionsdruckes werden mithilfe der Erkenntnisse aus dem Programm aktiv in das entsprechende Normungsgremium mit eingebracht. Eine weitere Maßnahme als Ergebnis des Programms ist ein „*Best Practice Paper*“ welches als offizielles Dokument (*Decision Sheet*) innerhalb des IECEx-Systems veröffentlicht wird, um technische Anforderungen ergänzend zur Norm zu liefern und den Prüflaboratorien Hilfestellung bei der korrekten Durchführung der Prüfung bietet.

Quellen

- [1] ISO / IEC 17025 (2005). General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
- [2] IEC 60079-0 (2017). Explosive atmospheres – Part 0: Equipment – General requirements, Edition 7.0.
- [3] IEC 60079-1 (2014). Explosive atmospheres – Part 1: Equipment protection by flameproof enclosures „d“, Edition 7.0.
- [4] ISO/IEC 17043 (2010) Conformity assessment — General requirements for proficiency testing, Edition 1.0.
- [5] ISO 13528 (2015). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons, Edition 2.0.
- [6] H. Steen (2000). Handbuch des Explosionsschutzes, 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [7] DIN EN 15967 (2011) Verfahren zur Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes und des maximalen zeitlichen Druckanstieges für Gase und Dämpfe.

CEQAT-DGHS Ringversuchsprogramm für die Chemikaliensicherheit – Entwicklung von Verfahren zur Verifizierung der Prüfapparatur am Beispiel der Prüfmethode UN Test N.5

Peter Lüth¹, Kirstin Frost², Lutz Kurth³, Marcus Malow⁴, Martin Schmidt⁵, Heike Michael-Schulz⁶, Steffen Uhlig⁷, Sabine Zakel⁸

Prävention beginnt im Prüflabor, wenn Chemikalien auf ihre gefährlichen Eigenschaften getestet werden. Dazu sind Prüfmethode entwickelt und veröffentlicht worden, die heute weltweit Anwendung finden. Auf die Validität der Prüfmethode und richtige Durchführung der Prüfung im Laboratorium müssen sich Sicherheitsfachkräfte, Transporteure oder Händler verlassen können. Anhand der in den letzten 10 Jahren im Rahmen des CEQAT-DGHS von BAM und PTB durchgeführten Ringversuche (RV) wird gezeigt, dass bei allen bisher untersuchten Prüfmethode ein Verbesserungsbedarf besteht. Die RV müssen daher zunächst auf die Methodenverbesserung und -validierung abzielen und nicht auf Leistungstests. Das Labormanagement und die praktische Durchführung der Prüfung sind in vielen Laboratorien verbesserungsbedürftig. Der Begriff „Erfahrung der Prüfer“ ist kritisch zu sehen: Eine „lange Erfahrung mit vielen Prüfungen“ ist nicht unbedingt ein Garant für richtige Ergebnisse. Bei der Prüfung der gefährlichen Eigenschaften von Chemikalien sind Referenzmaterialien aufgrund der Instabilität in der Regel nicht verfügbar. Für Prüflaboratorien sind RV daher eine Alternative bei der Qualitätssicherung. RV sind jedoch aufwendig und können nur in relativ großen Zeitabständen durchgeführt werden. Es sind deshalb Verfahren zur Verifizierung z.B. der in den Laboratorien verwendeten Prüfapparaturen zu entwickeln. Die Entwicklung von Verifizierungsverfahren wird am Beispiel der Prüfmethode UN Test N.5 demonstriert.

1. Einleitung

Verschiedene, standardisierte Prüfmethode (z. B. gemäß der europäischen Prüfmethodeverordnung (REACH Verordnung (EG) Nr. 440/2008) [1] sowie des UN Handbuchs über Prüfungen und Kriterien [2]) werden im Labormaßstab eingesetzt, um die gefährlichen Eigenschaften von chemischen Stoffen und Gemischen zu prüfen. Die Prüfergebnisse sind die Grundlage für deren korrekte Einstufung und Kennzeichnung als Gefahrstoff

bzw. als Gefahrstoff. Auf die Validität der Prüfmethode und die richtige Durchführung der Prüfung und Bewertung müssen sich Sicherheitsfachkräfte, Transporteure oder Händler verlassen können.

Bei der Bewertung der Verlässlichkeit der Prüfergebnisse spielen Ringversuche eine entscheidende Rolle. RV werden bei der Methodenentwicklung und -validierung eingesetzt und können zur Ermittlung der Messunsicherheit genutzt werden [3, 4].

Die Teilnahme an RV ist ein wichtiges Element der Qualitätssicherung für Laboratorien und wird als solches in DIN EN ISO/IEC 17025, Kapitel 7.7.2 ausdrücklich als Anforderung (wenn solche RV verfügbar sind) empfohlen (z. B. als Eignungsprüfung, Leistungstest) [5]. Im Bereich der Prüfung von Gefahrstoffen und -gütern sind Ringversuche jedoch sehr aufwendig und können nur in relativ großen Zeitabständen durchgeführt werden. RV-Ergebnisse repräsentieren nur einen Momentanzustand und lassen daher nur begrenzt belastbare Aussagen über die gesamte Prüfzeit des Laboratoriums zu. Die Teilnahme an Ringversuchen reicht somit nicht aus, um die Anforderungen an die arbeitstägliche Sicherung der Validität der Prüfergebnisse in der Laborroutine umfänglich zu erfüllen.

Es wird deshalb in den nachfolgenden Kapiteln ein sich derzeit in der BAM in Entwicklung befindliches Verfahren zur Verifizierung der Prüfapparatur nach Methode UN Test N.5 „*Test method for substances which in contact with water emit flammable gases*“, gemäß UN-Handbuch über Prüfungen und Kriterien, Kapitel 33.4.1.4.3.5 [2] vorgestellt.

2. Entwicklung von Verfahren zur Verifizierung der Prüfapparatur

Im Zusammenhang mit diversen Veränderungen im Chemikalienrecht und Fragen zu Unfallursachen und hiermit verbunden Fragen zur Qualität von Prüfergebnissen wurde von der BAM im Jahr

¹ Peter Lüth, Abteilung 2.0 „Chemische Sicherheitstechnik“, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, E-Mail: peter.lueth@bam.de

² Kirstin Frost, Quality & Statistics, QuoData GmbH, Dresden

³ Lutz Kurth, Fachbereich „Prüfung und Bewertung von Explosivstoffen“, Pyrotechnik, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

⁴ Marcus Malow, Fachbereich „Reaktionsfähige Stoffe und Stoffsysteme“, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

⁵ Martin Schmidt, Fachbereich „Explosionsschutz Gase, Stäube“, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

⁶ Heike Michael-Schulz, Fachbereich „Reaktionsfähige Stoffe und Stoffsysteme“, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

⁷ Steffen Uhlig, Quality & Statistics, QuoData GmbH, Dresden

⁸ Sabine Zakel, Fachbereich „Grundlagen des Explosionsschutzes“, PTB Braunschweig

2007 das Kompetenzzentrum zur Qualitätssicherung für Prüfungen von Gefahrgütern und Gefahrstoffen auf physikalische Gefahren (Centre for quality assurance for testing of dangerous goods and hazardous substances, CEQAT-DGHS, www.ceqat-dghs.bam.de) gegründet. Durch die im Rahmen des CEQAT-DGHS seit 2007 für verschiedene Prüfmethode durchgeführten RV konnte ein klares Bild hinsichtlich Zuverlässigkeit der in den Laboratorien eingesetzten Prüfmethode und hier ermittelten Prüfergebnisse gewonnen werden [6–13]. Es konnte gezeigt werden, dass es sowohl Defizite bei den Prüfmethode als auch bei der Durchführung der Prüfung in den Laboratorien gibt. Zur Vermeidung von Unstimmigkeiten bei der Einstufung und Kennzeichnung, bzw. Klassifizierung sollten die Prüfmethode validiert sein, und die Prüfergebnisse sollten durch die Messunsicherheit charakterisiert werden. Die RV des CEQAT-DGHS zielen daher zunächst auf die Methodenentwicklung, -verbesserung und -validierung ab und nicht auf Eignungsprüfungen (Leistungstests). Das Labormanagement und die praktische Durchführung der Prüfung sind in vielen Laboratorien verbesserungsbedürftig. Der Begriff „Erfahrung der Prüfer“ ist kritisch zu betrachten: Eine „lange Erfahrung mit vielen Prüfungen“ ist nicht unbedingt ein Garant für richtige Ergebnisse [8, 9].

Jedoch ist festzustellen, dass weder die Verbesserung und Validierung der einzelnen Prüfmethode noch die regelmäßige Durchführung von RV ausreichend wären, um die Validität der in der arbeitstäglichen Laborroutine gewonnenen Prüfergebnisse in akzeptabler Weise zu überwachen.

Zur Überwachung der Validität der Prüfergebnisse sind deshalb gemäß DIN EN ISO/IEC 17025, Kapitel 7.7.1 weitere Maßnahmen vom Laboratorium zu planen, und zwar muss diese Überwachung Folgendes beinhalten:

- a. Verwendung von Referenzmaterialien oder anderer Materialien zur Qualitätssicherung;
- b. Nutzung von alternativen Messausrüstungen, die kalibriert wurden, um rückführbare Ergebnisse bereitzustellen;
- c. Funktionsprüfung(en) der Mess- und Prüfeinrichtungen;
- d. wo anwendbar, Einsatz von Prüf- oder Gebrauchsnormen mit Regelkarten;
- e. Zwischenprüfungen der Messeinrichtungen;
- f. Wiederholungsprüfungen oder -kalibrierungen unter Anwendung derselben oder unterschiedlicher Verfahren;

- g. erneute Prüfung oder Kalibrierung von aufbewahrten Gegenständen;
- h. Korrelation von Ergebnissen für verschiedene Merkmale eines Gegenstandes;
- i. Überprüfung berichteter Ergebnisse;
- j. Vergleiche innerhalb des Laboratoriums;
- k. Blindversuch(e). [5]

In dieser Auflistung haben die unter den Punkten a), b), c) und d) genannten Maßnahmen eine besondere Bedeutung, da sie innerhalb der arbeitstäglichen Laborroutine angewendet werden können. Diese Maßnahmen sind jedoch bei den Methoden zur Prüfung der gefährlichen Eigenschaften nach [1] und [2] nur in wenigen Fällen realisierbar, wie z. B. – als Ergänzung zur Methode UN Test L.2 „*Sustained combustibility test*“ [2] – durch Methode DIN EN ISO 9038:2013-12 „Bestimmung der Weiterbrennbarkeit von Flüssigkeiten“, Anhang B „Verifizierung des Prüfgerätes“, bei der die Verifizierung mithilfe von drei Referenzmaterialien erfolgt. Bei den meisten dieser Prüfmethode sind jedoch ausreichende Verfahren zur Funktionsprüfung der Prüfapparatur sowie Referenzmaterialien nicht verfügbar. Hintergrund für den Mangel an Referenzmaterialien ist, dass Stoffe, die die zu prüfenden gefährlichen Eigenschaften aufweisen, in der Regel chemisch reaktiv und deswegen instabil sind und sie wegen der somit nur begrenzten Lagerfähigkeit nicht als Referenzmaterial (oder Kontroll- und Kalibriermaterial usw.) geeignet sind. Die in der Vergangenheit in der BAM mehrfach unternommenen Versuche bezüglich der weiteren Herstellung von Referenzmaterialien mussten in der Regel aus diesem Grunde eingestellt werden. Die zeitlich begrenzte Lagerungsstabilität von Prüfmaterialien erschwert insbesondere auch die Auswahl von geeigneten RV-Materialien.

Nicht nur wegen der bei den Gefahrgut- und Gefahrstoffprüfungen nur ungenügend vorhandenen Referenzmaterialien, sondern insbesondere auch wegen der in der Regel breit streuenden, schief oder multimodal verteilten RV-Ergebnisse der in den nachfolgenden Kapiteln in den letzten 10 Jahren im Rahmen des CEQAT-DGHS Programm von BAM und PTB durchgeführten RV [6–13] ist die Entwicklung von neuen Verfahren mit alternativen Messausrüstungen bzw. zur Funktionsprüfung nach Punkt b) bzw. c) wichtig, damit die einzelnen Prüflaboratorien eine Möglichkeit haben, ihre Prüfapparate zu verifizieren.

Nachfolgend wird als Beispiel das sich derzeit in der BAM in Entwicklung befindliche Verfahren zur Verifizierung der Prüfapparatur für die Prüf-

methode UN Test N.5 „*Test method for substances which in contact with water emit flammable gases*“ gemäß UN Handbuch über Prüfungen und Kriterien, Kapitel 33.4.1.4.3.5 [2] dargestellt und es werden einige der hierbei zu berücksichtigenden Aspekte erläutert.

2.1 Prüfmethode UN Test N.5 und der zu überprüfende Parameter

Bei der Entwicklung eines Verfahrens zur Verifizierung der Prüfapparatur im Sinne von Punkt c) „Funktionsprüfung(en) der Mess- und Prüfeinrichtungen“ DIN EN ISO/IEC 17025, Kapitel 7.7.1 [5] ist zunächst eine Identifizierung des bei der Prüfmethode zu überprüfenden Prüfparameters erforderlich. Der bei der Funktionsüberprüfung zu überprüfende Prüfparameter sollte identisch sein zu dem Parameter, welcher zur entsprechenden Einstufung und Kennzeichnung der Chemikalie genutzt wird.

Bei der Prüfmethode UN Test N.5: „*Test method for substances which in contact with water emit flammable gases*“ nach Kapitel 33.4.1.4 der „*United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria*“ [2] handelt es sich um eine abgestufte Folge von vier unterschiedlichen Versuchen, um unter verschiedenen Bedingungen zu prüfen, ob feste oder flüssige Stoffe oder Gemische in Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickeln.

Im Fokus des momentan in der BAM entwickelten Verfahrens zur Verifizierung der Prüfapparatur steht der Versuch der Prüfmethode UN Test N.5 „*Test method for substances which in contact with water emit flammable gases*“ gemäß Kapitel 33.4.1.4.3.5 [2]. Es geht bei dem Versuch um die Bestimmung der Gasentwicklungsrate mithilfe eines Erlenmeyerkolbens und eines Tropftrichters, bei der in bestimmten Zeitabständen das Volumen des bei Kontakt der Chemikalie mit Wasser entstehenden Gases durch geeignete Maßnahmen gemessen werden soll.



Bild 1:
Foto der in der
BAM verwendeten
gravimetrischen
Prüfapparatur zur
Bestimmung der
Gasentwicklungsra-
te für den Versuch
gemäß Kapitel
33.4.1.4.3.5 der
Prüfmethode UN
Test N.5 (Quelle,
Foto: BAM)

- 1 Erlenmeyerkolben und Tropftrichter
- 2 Gas-Wasser-Verdrängungsbehälter
- 3 Wasserauffangbehälter auf der Prüfwaage
(im Bild hinter dem Erlenmeyerkolben)
- 4 Verbindungsschlauch

Die in der BAM einsetzte gravimetrische Prüfapparatur zur Bestimmung der Gasentwicklungsrate ist in Bild 1 darstellt. Aus den Messergebnissen wird die Geschwindigkeit der Gasentwicklung zwischen benachbarten Zeitpunkten ermittelt und von diesen Werten das Maximum bestimmt. Gemäß Prüfmethode UN Test N.5 ist der Versuch bei

Maximale Gasentwicklungsrate	Gefahrgutklasse	PG
$\geq 10 \text{ l / (kg min)}$	Klasse 4.3	I
$\geq 20 \text{ l / (kg h)}$ und nicht $\geq 10 \text{ l / (kg min)}$	Klasse 4.3	II
$> 1 \text{ l / (kg h)}$ und weder $\geq 20 \text{ l / (kg h)}$ noch $\geq 10 \text{ l / (kg min)}$	Klasse 4.3	III
$\leq 1 \text{ l / (kg h)}$	Nicht Klasse 4.3	Keine

Tabelle 1:
Kriterien zur
Klassifizierung in
Gefahrgutklasse 4.3
anhand der Prüf-
ergebnisse gemäß
Kapitel 33.4.1.4.3.5
der Prüfmethode
UN Test N.5 (maxi-
male Gasentwick-
lungsrate),
[PG] = *Packing
Group*, Ver-
packungsgruppe [2]

Tabelle 2:

Kriterien für die Einordnung der Versuchsergebnisse gemäß Kapitel 33.4.1.4.3.5 der Prüfmethode UN Test N.5 (maximale Gasentwicklungsrate) für die Klasse 4.3 [2] und berechnete Volumenströme für eine Beispielprobenmenge von 20 g, [PG] = *Packing Group*, Verpackungsgruppe, [gelb hinterlegte Felder] = Strömungswerte, die im Rahmen des von der BAM entwickelten Verifizierungsverfahrens mittels Rotameter geprüft werden

PG	Gasentwicklungsrate PG-Entscheidungskriterium	Probenmenge [g]	„Minuten-Flow“ pro Probenmenge [ml/min]	„Stunden-Flow“ pro Probenmenge [ml/h]
I	10 l/(kg min)	20	200,00	12000
II	20 l/(kg h)	20	6,67	400
III	1 l/(kg h)	20	0,33	20

Raumtemperatur (20 °C) und Atmosphärendruck durchzuführen.

Die Prüfung wird deshalb in einem klimatisierten Laborraum in einer zusätzlichen Klimaeinhausung betrieben (siehe Bild 3).

Anhand der ermittelten Gasentwicklungsrate erfolgt die Gefahrgutklassifizierung der Chemikalien gemäß den in Tabelle 1 genannten Kriterien [2].

Anhand der in Tabelle 1 genannten Kriterien kann geschlussfolgert werden, dass bei der Bestimmung der Gasentwicklungsrate ein relativ großer Messbereich durch die Prüfapparatur abgedeckt werden muss. Es ist deshalb davon auszugehen, dass für diesen großen Messbereich auch ein relativ hoher Aufwand zur Kontrolle der mit der jeweiligen Prüfapparatur realisierten Prüfqualität erforderlich ist.

Die im Bereich des jeweiligen PG-Entscheidungskriteriums für die beiden Bewertungsintervalle (1 Minute oder 1 Stunde) resultierenden Volumenströme („Minuten-Flow“ und „Stunden-Flow“ sind in Tabelle 2 am Beispiel für eine typische Probenmenge von 20 g dargestellt.

Bei dem von uns im Jahr 2007 zur Prüfmethode UN Test N.5 durchgeführten RV wurde eine RV-Substanz untersucht, bei der eine Gasentwicklungsrate von ca. 4 l/(kg h) erwartet wurde. Diese Gasentwicklungsrate lag etwas oberhalb des Entscheidungskriteriums für PG III. Die 12 am RV teilnehmenden Laboratorien haben sechs unterschiedliche Messverfahren zur Ermittlung der Gasentwicklungsrate benutzt, wobei eine eindeutige Bewertung der Eignung der jeweiligen Messverfahren nicht möglich war. Der RV zeigte, dass die Messergebnisse zwischen den Laboratorien stark streuten [11].

Das jetzt in der BAM entwickelte Verfahren soll die Verifizierung der im jeweiligen Laboratorium vorhandenen Prüfapparatur ermöglichen und zwar

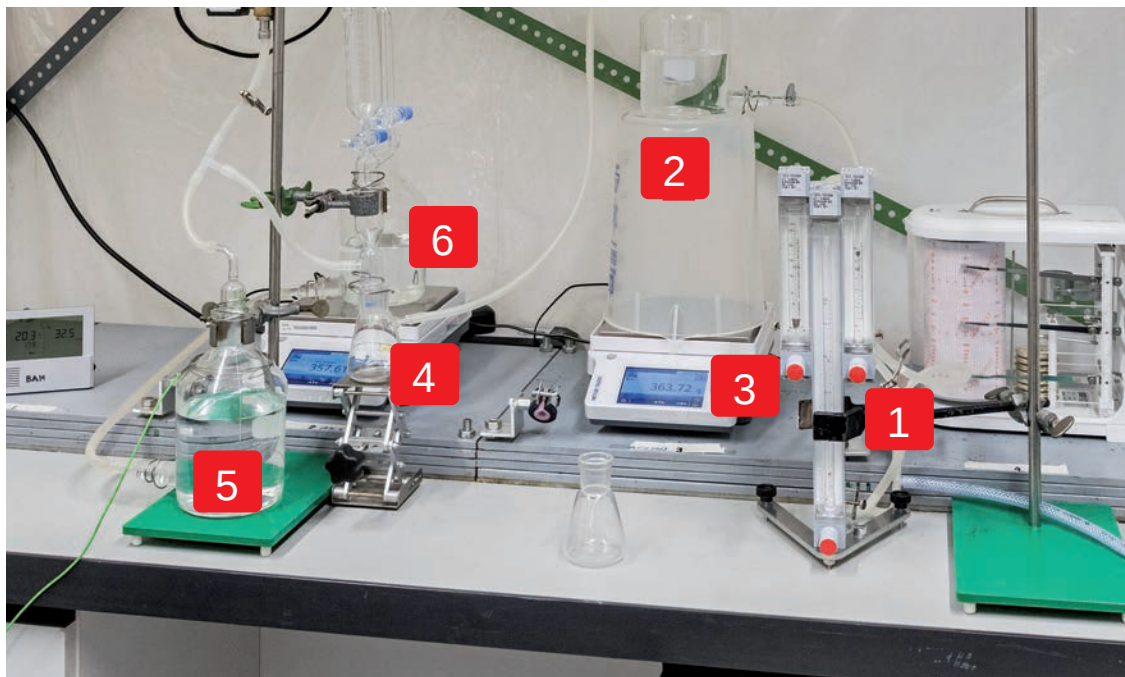
für den gesamten, in Tabelle 2 genannten Messbereich für alle drei hinsichtlich der Verpackungsgruppen relevanten Gasentwicklungsraten.

2.2 Anforderungen an das Verifizierungsverfahren

Vor dem Hintergrund, dass UN-Prüfmethode [2] weltweit angewendet werden, sollten die für das Verifizierungsverfahren notwendigen messtechnischen Ausrüstungsteile folgende Anforderungen erfüllen:

- Das Verifizierungsverfahren und seine messtechnischen Komponenten sollten technisch robust und bzgl. des Versuchsaufbaus relativ einfach und somit möglichst wenig beeinflussbar von äußeren Störfaktoren sein.
- Die messtechnischen Ausrüstungsteile sollten weltweit kommerziell und kostengünstig verfügbar sein.
- Sie sollten – wenn möglich – einer adäquaten Qualitätssicherung durch den Hersteller unterliegen und ein Prüfzertifikat haben.
- Es sollte vom Anbieter/Hersteller die Möglichkeit der regelmäßigen Kalibrierung und Zertifizierung der messtechnischen Ausrüstungsteile gegeben sein.

Vor dem Hintergrund dieser Anforderungen und des in Tabelle 2 demonstrierten großen Messbereichs wurde von der BAM für den UN Test N.5 ein Verifizierungsverfahren auf Basis von Schwabkörper-Durchflussmessern (auch Rotameter genannt) ausgewählt. Das Grundprinzip des Verifizierungsverfahrens besteht darin, dass mithilfe eines Nadelventils am Rotameter ein bestimmter Gasvolumenstrom eingestellt werden kann,



- 1 drei Rotameter
- 2 Wasser-Gas-Verdrängungsbehälter
- 3 Rotameter-Kontrollwaage (zur Kontrolle des am Rotameter eingestellten Volumenstromes)
- 4 Erlenmeyerkolben und Tropftrichter gemäß UN Test N.5
- 5 Gas-Wasser-Verdrängungsbehälter
- 6 Wasser-Auffangbehälter (auf der Prüfwaage)

Bild 2:
Verifizierungsapparat und Prüfapparat in der Klimaeinhausung (Quelle, Foto: BAM)

welcher dann zur Überprüfung der normalerweise im Laboratorium verwendeten Prüfapparat verwendet wird. Rotameter für Gase sind jedoch nicht für alle in Tabelle 2 genannten Messbereiche verfügbar. Alternativ wurden daher Rotameter für Flüssigkeiten (Wasser) eingesetzt, die mittels Nadelventil strömungsgeregelt eine Wassersäule in Bewegung versetzen und auf diese Art und Weise in einem Wasser-Luft-Verdrängungsbehälter eine Luftsäule verdrängen und so einen definierten Gasvolumenstrom (Luft) generieren.

Desweiteren ist bei der Auswahl der Rotameter zur Verifizierung der Prüfapparat zu beachten, dass der in Tabelle 2 relevante Messbereich nicht mit einem einzigen Rotameter abgedeckt werden kann. Hintergrund ist, dass die Messunsicherheit der Rotameter abhängig ist von der Strömungsgeschwindigkeit. Rotameter werden deshalb jeweils für unterschiedliche Bereiche der Strömungsgeschwindigkeit hergestellt und kalibriert. In der Nähe des jeweiligen Strömungsmaximums ist die Messunsicherheit der Rotameter am geringsten und wird in der jeweiligen Produktspezifikation mit z. B. 2,5 % Messunsicherheit angegeben.

Um den in Tabelle 2 relevanten Messbereich abzudecken, hat die BAM für das Verifizierungsverfahren drei Rotameter für drei unterschiedliche Strömungsbereiche ausgewählt und zwar so, dass sie für die drei in Tabelle 2 gelbhinterlegten Strömungsbereiche die geringstmögliche Messunsicherheit (z. B. von 2,5 %) aufweisen.

In Bild 2 sind die Verifizierungsapparat und die Prüfapparat der BAM gemäß UN Test N.5 dargestellt.

In Bild 3 ist zu erkennen, dass sich die Prüfappa-

ratur und die Verifizierungsapparat in einem klimatisierten Laborraum (Solltemperatur: 20° C) bzw. sich hier zusätzlich auch noch in einer sogenannten Klimaeinhausung befinden. Die zusätzliche Klimaeinhausung war notwendig, um die durch die Klimaanlage verursachten Temperaturschwankungen zu reduzieren. Desweiteren ist in Bild 3 der Wasservorratsbehälter zu erkennen, welcher zur Erzeugung des für die Rotameter zur



Bild 3:
Gesamtansicht der im klimatisierten Laborraum in der zusätzlichen Klimaeinhausung befindlichen Prüfapparat gemäß UN Test N.5 sowie der Verifizierungsapparat und dem zur Generierung eines konstanten Wasservorrucks unter der Raumdecke (rechts oben im Bild) aufgehängten Wasservorratsbehälter, der per Schlauch mit dem Rotameter verbunden ist (Quelle, Foto: BAM)

Tabelle 3:

Ergebnisse der mit dem Verifizierungsverfahren durchgeführten Versuche an einer UN-Test-N.5-Prüfapparatur der BAM
 [GER] = Gasentwicklungsrate, [MW] = Mittelwert, [Stabw] = Standardabweichung

Parameter		PG III	PG II	„PG I
Entscheidungskriterium gemäß UN Test N.5 [2]		1 l/(kg h)	20 l/(kg h)	10 l/(kg min)
Soll-GER am Rotameter		1,2 l/(kg h)	18 l/(kg h)	10 l/(kg min)
Soll-Volumenstrom am Rotameter*		0,4 ml/min	6 ml/min	200 ml/min
GER von Kontrollwaage für Rotameter	MW**	1,227 l/(kg h)	16,58 l/(kg h)	9,91 l/(kg min)
	Stabw**	0,001 l/(kg h)	0,01 l/(kg h)	0,41 l/(kg min)
	Abweichung MW** vom Soll-GER [%]	2,25	-7,89	-0,91
GER von Prüfapparatur (Prüfwaage)	MW**	1,204 l/(kg h)	16,10 l/(kg h)	9,51 l/(kg min)
	Stabw**	0,001 l/(kg h)	0,01 l/(kg h)	0,37 l/(kg min)
	Abweichung MW** vom Soll-GER [%]	0,33	-10,56	-4,90
Differenz der Abweichungen MW der GER von Kontrollwaage zu GER von Prüfapparatur [%]		-1,92	-2,67	-3,99

* ... Soll-Volumenstrom am Rotameter, der sich an den in Tabelle 2 am Beispiel für eine typische Probenmenge von 20 g berechneten Soll-Volumenströme orientiert,

**... gemittelt aus vier Serien von Messdaten (jeweils basierend auf ca. 20 Einzelwerten in 12-Sekunden-Zeitabständen (= Messzeit von 4 min)) von einem typischen Verifizierungsversuch

Strömungsregelung notwendigen Vordrucks in ca. 2 m oberhalb der Rotameter positioniert wurde.

2.3 Güte des Verifizierungsverfahrens

Die Frage nach der Güte des Verifizierungsverfahrens richtet sich zunächst nach den in der jeweiligen Prüfmethode für den jeweiligen Prüfparameter angegebenen Qualitätsanforderungen. Im Falle von großen Messbereichen kann die Qualitätsanforderung ggf. auch abhängig sein vom jeweiligen Messbereich.

Bezüglich der Prüfapparatur gemäß Kapitel 33.4.1.4.3.5 werden in der Prüfmethode UN Test N.5 keine konkreten Angaben zu den Qualitätskriterien gemacht. Es wird genannt, dass in bestimmten Zeitabständen das Volumen des bei Kontakt der Chemikalie mit Wasser entstehenden Gases

durch geeignete Maßnahmen gemessen werden soll [2]. Es wird nicht weiter ausgeführt, welche Maßnahmen als geeignet zu bewerten sind.

Bei Verifizierungsverfahren sollte neben den in Kapitel 2.2 genannten Anforderungen (z. B. Einfachheit, Robustheit ...) grundsätzlich eine hochqualitative Messtechnik verwendet werden. Im konkreten Fall des Verifizierungsverfahrens für den UN Test N.5 wurden drei Rotameter für drei unterschiedliche Strömungsbereiche ausgewählt, wobei jedes Rotameter eine Messunsicherheit von 2,5 % für die jeweiligen drei in Tabelle 2 gelb hinterlegten Strömungsbereiche aufweist.

Ergebnisse aus den in der BAM mit dem neu entwickelten Verifizierungsverfahren für den UN Test N.5 durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Versuche orientierten sich hierbei an den in Tabelle 2 am Beispiel für

eine typische Probenmenge von 20 g an den für die jeweiligen Bereiche der PG-Entscheidungskriterien berechneten theoretischen Soll-Volumenströmen.

Anhand der in Tabelle 3 dargestellten Ergebnisse ergibt sich bis auf die Untersuchungsergebnisse für die Gasentwicklungsraten im Bereich der Entscheidungskriteriums von PG II ein klares Bild hinsichtlich der Eignung des in der BAM sich in Entwicklung befindlichen Rotameter-Verifizierungsverfahrens. Die Abweichungen der GER der Prüfapparaturen vom jeweiligen Soll-GER können mit diesem Verifizierungsverfahren für den gesamten gemäß Prüfmethode UN Test N.5 erforderlichen Messbereich ermittelt werden. Die mit der in der BAM vorhandenen Prüfapparatur ermittelte GER liegt je nach Messbereich bis ca. 5 % unterhalb der tatsächlichen GER.

Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Rotameter für den Messbereich von PG III und PG I innerhalb der vom Hersteller angegebenen Grenzen der Produktspezifikation liegen (< 2,5 %). Bei dem für den Messbereich vom PG II eingesetzten Rotameter wurde eine etwas größere Abweichung von der Produktspezifikation festgestellt. Die Ursache hierfür wird derzeit ermittelt.

3. Schlussfolgerungen

Wegen der bei Gefahrgütern und Gefahrstoffen schwierigen Verfügbarkeit von Referenzmaterialien sollte die Entwicklung von Verifizierungsverfahren parallel zur Prüfmethodeentwicklung erfolgen. Im Unterschied zu der Zeit, als Ende des vergangenen Jahrhunderts die Prüfmethode gemäß [2] entwickelt worden sind, scheint bei dem heutigen Stand der Technik für einige der in [1] und [2] genannten Prüfmethode eine nachträgliche, ergänzende Entwicklung von Verfahren gemäß Punkt c) „Funktionsprüfung(en) der Mess- und Prüfeinrichtungen“ möglich zu sein, z. B. für die Prüfmethode UN Test N.5. Eine finale Validierung des Verifizierungsverfahrens für die Prüfmethode UN Test N.5 soll mithilfe eines speziellen Ringversuchs erfolgen. Die für Verifizierungsverfahren eingesetzten Prüfmittel einschließlich der entsprechenden Werkzertifikate der Hersteller sollten kritisch bewertet werden. Vor diesem Hintergrund sind selbst bei validierten Prüfverfahren weiterhin Ringversuche (Eignungsprüfungen, Leistungstests) erforderlich und zwar auch dann, wenn validierte Verifizierungsverfahren verfügbar sind.

Quellen

- [1] Verordnung (EG) Nr. 440/2008 der Kommission vom 30. Mai 2008 zur Festlegung von Prüfmethode gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), Amtsblatt der Europäischen Union, L 142, 31.5.2008
- [2] Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria, Sixth revised edition, United Nations, New York and Geneva, 2015 <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:b43-473792>
- [3] Hässelbarth W (2004) BAM-Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen. Forschungsbericht 266. BAM, Berlin. ISBN 3-86509-212-8
- [4] ISO 21748:2017-04 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation, International Organization for Standardization, Geneva
- [5] DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03 Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2017), Deutsches Institut für Normung, Berlin
- [6] Brandes E, Colson B, Frost K, Lüth P, Simon K, Stolz T, Uhlig S (2017) Evaluation of the interlaboratory test 2015 – 2016 on the method UN Test L.2 “Sustained combustibility test” / EN ISO 9038:2013 “Determination of sustained combustibility of liquids” Final report, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9818270-3-3 <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/41027>
- [7] Frost K, Lüth P, Schmidt M, Simon K, Uhlig S (2016) Evaluation of the interlaboratory test 2015-2016 on the method DIN EN 15188:2007 “Determination of the spontaneous ignition behaviour of dust accumulations” Final report, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9818270-0-2, <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/38734>
- [8] Lüth P, Brandes E, Stolz T (2014) Interlaboratory test 2012-2013 on the method EN 14522:2005 “Determination of the auto ignition temperature of gases and vapours” / IEC 60079-20-1, part 7 “Method of test for auto-ignition temperature” Final report, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9816380-0-4, <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/30686>
- [9] Lüth P, Kurth L (2013) Ringversuch mit dem Fallhammer gemäß Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) der Methode A.14 Explosionsgefahr 2011 - Kurzbericht, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9815748-6-9, <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/28856>

- [10] Kunath K, Lüth P, Schmidt M, Simon K, Uhlig S (2013) Evaluation of the interlaboratory test 2010-2011 on the method DIN EN 15188:2007 "Determination of the spontaneous ignition behaviour of dust accumulations" Final report, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9815748-4-5, <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/28297>
- [11] Kunath K, Lüth P, Uhlig S (2011) Interlaboratory test on the method UN test N.5 / EC A.12 "Substances which, in contact with water, emit flammable gases" 2007 Short report, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9814634-1-5, <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/25094>
- [12] Antoni S, Kunath K, Lüth P, Simon K, Uhlig S (2011) Evaluation of the interlaboratory test on the method UN O.2 / EC A.21 'Test for oxidizing liquids' 2009 - 2010 Final report, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9814634-0-8, <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/25090>
- [13] Antoni S, Kunath K, Lüth P, Schlage R, Simon K, Uhlig S, Wildner W, Zimmermann C (2010) Evaluation of the interlaboratory test on the method UN test O.1 'Test for oxidizing solids' with sodium perborate monohydrate 2005 / 06 Final report, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9814281-2-4 <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/25091>

Experimentelle Untersuchung der Zündung durch elektrische Entladungen geringer Energie

Stefan Essmann¹, Stefanie Spörhase², Holger Grosshans³,
Detlev Markus⁴, Ulrich Maas⁵

Elektrische Entladungen sind im Explosionsschutz häufig als mögliche Zündquellen für brennbare Gasgemische zu bewerten. Bei geringer Entladungsenergie ist der Zündprozess schlecht reproduzierbar. In dieser Arbeit werden die bei einer Zündung auf verschiedenen Zeitskalen ablaufenden Prozesse experimentell untersucht. Mittels optischer Emissionsspektroskopie werden das zeitliche Verhalten und die Temperatur der elektrischen Entladung bestimmt. Die sich an die Entladung anschließenden gasdynamischen Effekte werden mit dem Schlieren-Verfahren analysiert. Anschließend wird für die zündfähigsten Gemische von Wasserstoff, Ethen bzw. Propan mit Luft die Zündung und die Anfangsphase der Flammenausbreitung untersucht. Zeitaufgelöste Schlieren-Messungen zeigen den Einfluss der Entladungsenergie auf den Zündprozess und Einzelschuss-OH-LIF-Messungen legen die Struktur des Flammenkerns in der Frühphase offen. Die Ergebnisse helfen beim Verständnis der Teilprozesse während der Zündung durch elektrische Entladungen. Dadurch wird die Weiterentwicklung detaillierter numerischer Modelle für die Vorhersage von Zündprozessen unterstützt.

1. Einleitung

Elektrische Entladungen sind im Explosionsschutz häufig als mögliche Zündquellen für brennbare Gasgemische zu berücksichtigen. Bei der Bewertung der Gefährdung durch elektrische Entladungen wird die sicherheitstechnische Kenngröße Mindestzündenergie (MZE) herangezogen. Diese wird in einem genormten Verfahren bestimmt [1], ist allerdings kein Schwellwert, oberhalb dessen eine Zündung stets erfolgt. Die Wahrscheinlichkeit einer Zündung bei der MZE beträgt für relevante Gase lediglich 0,1 % bis 1 % [2, 3]. Zündwahrscheinlichkeiten von mehr als 90 % werden erst bei Vielfachen der MZE erreicht [2]. In dem Bereich geringer Energien oberhalb der MZE sind starke Schwankungen bei wiederholten Zündversuchen zu beobachten, einerseits im Hinblick

auf das Ergebnis (Zündung oder keine Zündung) und andererseits auch im Hinblick auf die Flammenausbreitung.

Auf dem Gebiet der ottomotorischen Verbrennung ist die Zündung durch elektrische Entladungen bereits detailliert untersucht worden, sowohl mit experimentellen Methoden als auch mit numerischen Simulationen [4–8]. Allerdings ist hier die durch die Entladung eingebrachte Energie wesentlich größer als 1 mJ (häufig größer als 10 mJ [4]) und damit um Größenordnungen höher als die aus Sicht des Explosionsschutzes relevanten Energien. Der Zündprozess bei geringen Energien ist noch nicht hinreichend genau verstanden, um ihn mithilfe numerischer Modelle vorhersagen zu können. Es besteht daher Forschungsbedarf zu den Teilprozessen, die bei der Zündung durch elektrische Entladungen relevant sind. Dazu gehören insbesondere auch Prozesse, die der Zündung Energie entziehen (z. B. Wärmeübertragung an die Umgebung) und die bei höheren eingebrachten Energien vernachlässigt werden können.

In diesem Übersichtsartikel werden experimentelle Arbeiten dargestellt, die in den letzten Jahren im Fachbereich 3.5 der PTB durchgeführt wurden. Es wurden Teilprozesse über viele Zeitskalen hinweg betrachtet: Die Leuchtdauer der elektrischen Entladung beträgt ca. $5 \cdot 10^{-8}$ s, die anschließenden gasdynamischen Prozesse laufen auf Zeitskalen von 10^{-8} s bis 10^{-5} s ab und die Zündung sowie die Frühphase der Flammenausbreitung wurden für Zeiten bis zu einigen 10^{-3} s untersucht. Ziel der Arbeiten ist es, die Teilprozesse besser zu verstehen und so die detaillierte numerische Modellierung der Zündung durch elektrische Entladungen zu unterstützen.

2. Experimentelle Methoden

Der grundlegende Versuchsaufbau ist in Bild 1 gezeigt. Das zylindrische Versuchsgefäß ist durch Flansche von vier Seiten optisch zugänglich. In

¹ Stefan Essmann, Fachbereich "Explosionsschutz in der Energietechnik", PTB Braunschweig
E-Mail: stefan.essmann@ptb.de

² Stefanie Spörhase, Fachbereich "Explosionsschutz in der Energietechnik", PTB Braunschweig

³ Holger Großhans, Fachbereich "Explosionsschutz in der Energietechnik", PTB Braunschweig

⁴ Detlev Markus, Fachbereich "Explosionsschutz in der Energietechnik", PTB Braunschweig

⁵ Ulrich Maas, Institut für Technische Thermodynamik, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe

der Mitte des Gefäßes befanden sich die Elektroden (Wolfram, 2,4 mm Durchmesser, abgerundete Spitzen) in einem Abstand von 0,5 mm bis 1,7 mm. Die obere Elektrode war an eine Hochspannungsquelle angeschlossen und die untere Elektrode war geerdet. Parallel zur Funkenstrecke wurde ein variabler Kondensator geschaltet, über den die Entladungsenergie eingestellt werden konnte. Zur präzisen Kontrolle des Zeitpunkts der Entladungen wurden diese mithilfe eines Nd:YAG-Lasers bei 266 nm getriggert [9]. Dies war notwendig, um auch sehr frühe Stadien des Zündprozesses untersuchen zu können. Es wurden sowohl Entladungen in getrockneter Luft als auch in den zündfähigsten Gemischen [2] von Luft mit den Brenngasen Wasserstoff, Ethen und Propan betrachtet. Einige wichtige Daten zu den Gemischen und den Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Weitere Einzelheiten zum Aufbau sind in [10, 11] dargestellt.

Mit verschiedenen experimentellen Methoden wurden Teilprozesse der Zündung durch elektrische Entladungen untersucht. Zunächst wurden die von der Entladung hervorgerufenen gasdynamischen Prozesse, d. h. das Wachstum des heißen Gaskerns sowie die Ausbildung und Ausbreitung einer Druckwelle, mit einem Einzelschuss-Schlieren-Verfahren analysiert.

Zweitens wurde die elektrische Entladung in getrockneter Luft mittels optischer Emissions-

spektroskopie (OES) untersucht. Zum einen wurde die Emission der Entladung zeitlich und örtlich aufgelöst gemessen. Zum anderen wurden durch spektrale Zerlegung die Linien des zweiten positiven Systems von Stickstoff im Bereich von 360 nm bis 410 nm dargestellt. Über den Vergleich der gemessenen Spektren mit simulierten Spektren wurden die rotatorische und die vibratorische Temperatur im Plasma bestimmt. Dabei gilt, dass die rotatorische Temperatur bei Atmosphärendruck eine gute Näherung für die Gastemperatur darstellt [14].

Drittens wurden die Zündung und die Frühphase der Flammenausbreitung in den Brenngas-Luft-Gemischen untersucht. Hier kamen zwei Messtechniken zum Einsatz: ein Hochgeschwindigkeits-Schlieren-Aufbau mit einer Bildrate von 62,5 kHz und ein Aufbau zur planaren laserinduzierten Fluoreszenz des OH-Radikals (OH-PLIF) im Einzelschuss-Betrieb. Der Schlieren-Aufbau erlaubte die Untersuchung von einzelnen (erfolgreichen oder gescheiterten) Zündprozessen und die Analyse der Ausbreitung der Flammenfront. Mit dem OH-LIF-Aufbau konnte zusätzlich die Reaktionszone in der Flamme bzw. im Zündkern dargestellt werden. Durch die Wiederholung von OH-LIF-Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Entladung konnten Zeitreihen der Flammenentwicklung erstellt werden.

3. Ergebnisse

3.1 Ausbreitung der Druckwelle und des Kerns

Typische Schlieren-Aufnahmen des heißen Kerns und der Druckwelle sind in Bild 2 gezeigt. Gut zu erkennen ist das schnelle radiale Wachstum des Kerns innerhalb der ersten Mikrosekunde nach der Entladung. Der hohe Druck und die hohe Temperatur im Inneren des Kerns führen zur Ausbildung einer Stoßwelle. Nach 0,75 μ s löst diese vom zylindrischen Kern ab und breitet sich mit Überschallgeschwindigkeit aus.

Nach 2 μ s bis 4 μ s geht die Stoßwelle (allgemeiner: Druckwelle) von einer zylindrischen in eine sphärische Form über. Sie wird dadurch schwächer

Bild 1:
Versuchsaufbau
(Draufsicht) [11].
a – Elektrodenhalterung,
b – 4 Flansche
für den optischen
Zugang,
c – Gaseinlass mit
Flammensperre,
d – Gasauslass mit
Flammensperre,
e – Kabel von der
Hochspannungs-
quelle,
f – Hochspannungs-
tastkopf

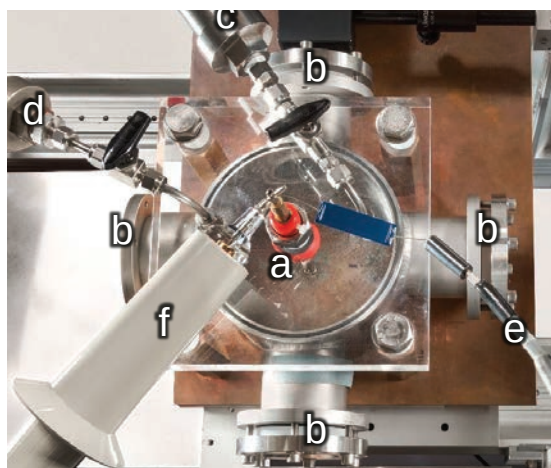


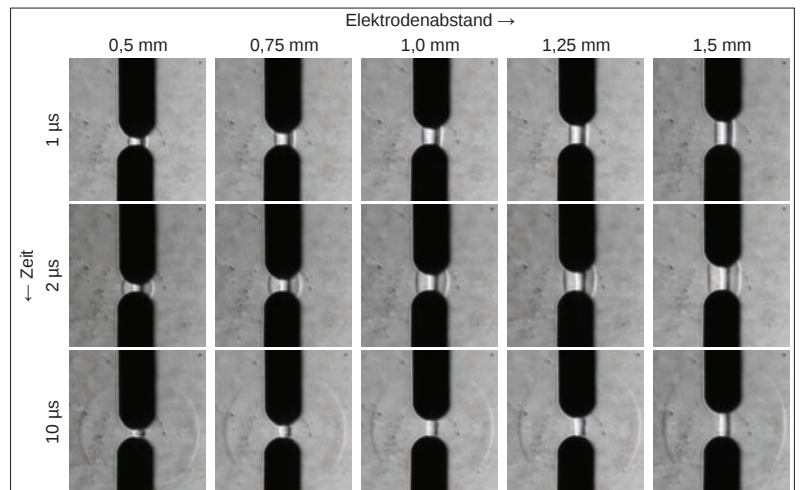
Tabelle 1:
Die zündwilligsten
Gemische von
Wasserstoff, Ethen
und Propan mit
Luft.
 v – Volumenkon-
zentration des
Brenngases in Luft,
 Φ – Äquivalenzver-
hältnis,
 Le_{eff} – effektive
Lewiszahl,
MZE – Mindest-
zündenergie,
 d – Elektrodenab-
stand

Gemisch	$v/\text{Vol.}\%$	Φ	Le_{eff}	MZE/ μ J [12]	d/mm [2, 13]
H ₂ /Luft	23,3	0,7	0,56	17	0,5
C ₂ H ₄ /Luft	8,0	1,24	1,11	82	1,2
C ₃ H ₈ /Luft	5,2	1,31	1,17	240	1,7

und langsamer. Nach wenigen $10\mu\text{s}$ pflanzt sie sich nur noch mit Schallgeschwindigkeit fort. Der anfangs sehr schnell wachsende Kern breitet sich nach Ablösen der Druckwelle deutlich langsamer aus.

Aus den Schlieren-Aufnahmen wurden die radialen Positionen des Kerns und der Druckwelle ermittelt. Bild 3 zeigt diese für den Elektrodenabstand $1,0\text{ mm}$ und vier verschiedene Entladungsenergien. Der linke Teil der Bild zeigt den Kernradius r_K als Funktion der Zeit. Das Kernwachstum gliedert sich in zwei Phasen: In der ersten Phase bis $1\mu\text{s}$ wächst der Kern aufgrund des Überdrucks in seinem Inneren sehr schnell (200 m/s bis 300 m/s). Nach der Ablösung der Druckwelle sinkt der Druck im Inneren des Kerns durch eine Verdünnungswelle und die weitere Ausbreitung des Kerns ist um Größenordnungen langsamer. Hier beginnen Strömungseffekte und Diffusion eine Rolle zu spielen. Das Kernwachstum ist offensichtlich stark von der eingebrachten Energie abhängig. Der Grund dafür ist, dass durch den Eintrag einer größeren Energiemenge innerhalb des gleichen kurzen Zeitraums höhere Temperaturen und Drücke erreicht werden. Auch die zweite Wachstumsphase des Kerns ist von der Energie abhängig.

Auf der rechten Seite von Bild 3 ist nicht direkt der Druckwellenradius r_D dargestellt, sondern der *reduzierte Druckwellenradius*¹ $r_{D,\text{red}}$. Auch die Entwicklung der Druckwelle zeigt eine Abhängigkeit von der eingebrachten Energie. Zum Zeitpunkt, an dem die Druckwelle zum ersten Mal klar erkennbar ist und sich vom Kern abgelöst hat, ist ihr Radius aufgrund der vorangegangenen Expansion des Kerns im Falle einer höheren Energie bereits größer. Danach ist die Ausbreitung der Druckwellen nur noch schwach von der Entladungsenergie abhängig und ihre Geschwindigkeiten nähern sich der Schallgeschwindigkeit an.



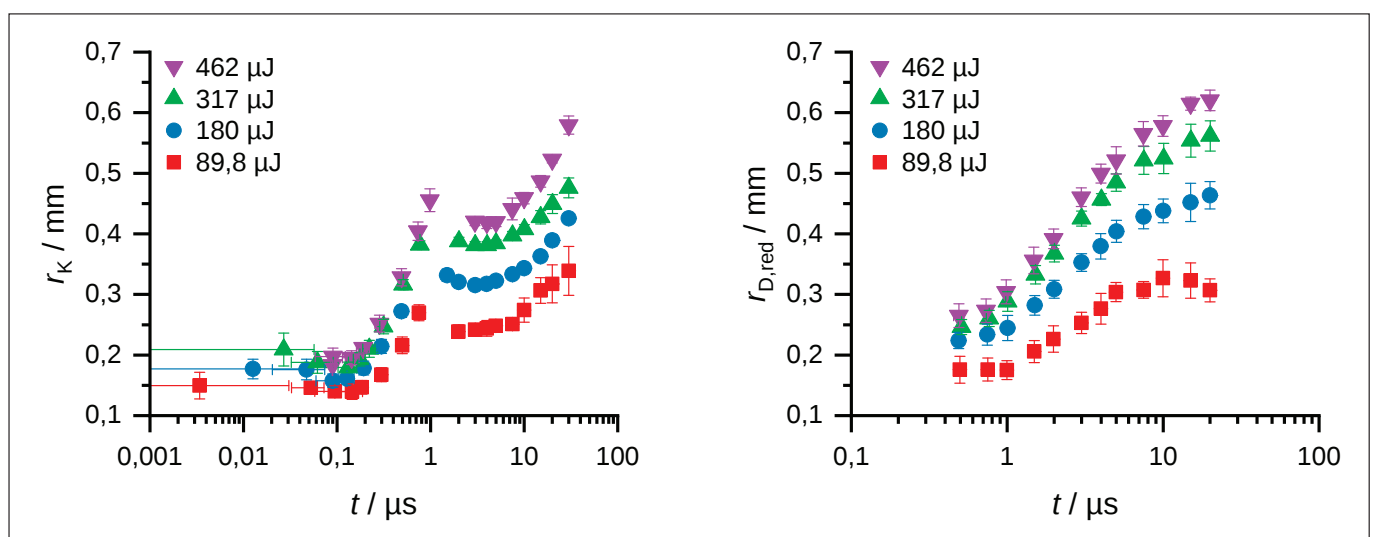
Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Ausbreitung des Kerns und der Druckwelle nicht vom Elektrodenabstand d oder der Energiedichte E/d abhängig ist. Geringe Unterschiede, die sich dabei ergeben, sind einzig auf die Geometrie zurückzuführen. Bei großen Elektrodenabständen dauert es länger, bis die Druckwelle in die Kugelform übergeht, als bei geringem Abstand [11]. Über den Vergleich mit numerischen Simulationen konnte der Wirkungsgrad der Entladung bei Verwendung verschiedener numerischer Modelle näherungsweise mit 40 % [16] bzw. 52 % [15] bestimmt werden.

Bild 2: Schlieren-Bilder der Ausbreitung von Kern und Druckwelle in getrockneter Luft bei $1,0\text{ mm}$ Elektrodenabstand und $180\text{ }\mu\text{J}$ Entladungsenergie [15]

3.2 Charakterisierung der Entladung

Bild 4 zeigt anhand eines Beispiels den zeitlichen Verlauf der Emission der Entladungen. Für jeden gezeigten Zeitpunkt wurde eine repräsentative Entladung gewählt. Die Belichtungszeit betrug jeweils 10 ns . Die Dauer der Leuchterscheinung beträgt 50 ns bis 60 ns . Innerhalb von 10 ns erreicht die Intensität ihr Maximum und fällt nach 20 ns wieder

Bild 3: Kernradius (links) und reduzierter Druckwellenradius (rechts) als Funktion der Zeit nach Entladungen in getrockneter Luft bei $1,0\text{ mm}$ Elektrodenabstand [11]



¹ Um die Unterschiede zwischen den Datenreihen im Diagramm besser sichtbar zu machen, wird von dem Druckwellenradius der Radius einer Schallwelle subtrahiert, die zum Zeitpunkt $t = 0$ beim Radius $r = 0$ mit der Schallgeschwindigkeit c losläuft: $r_{D,\text{red}}(t) = r_D(t) - c \cdot t$ mit $c = 344\text{ m/s}$ für Luft bei $21,5\text{ }^\circ\text{C}$

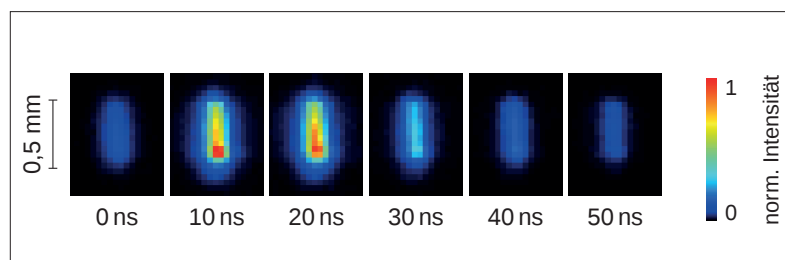
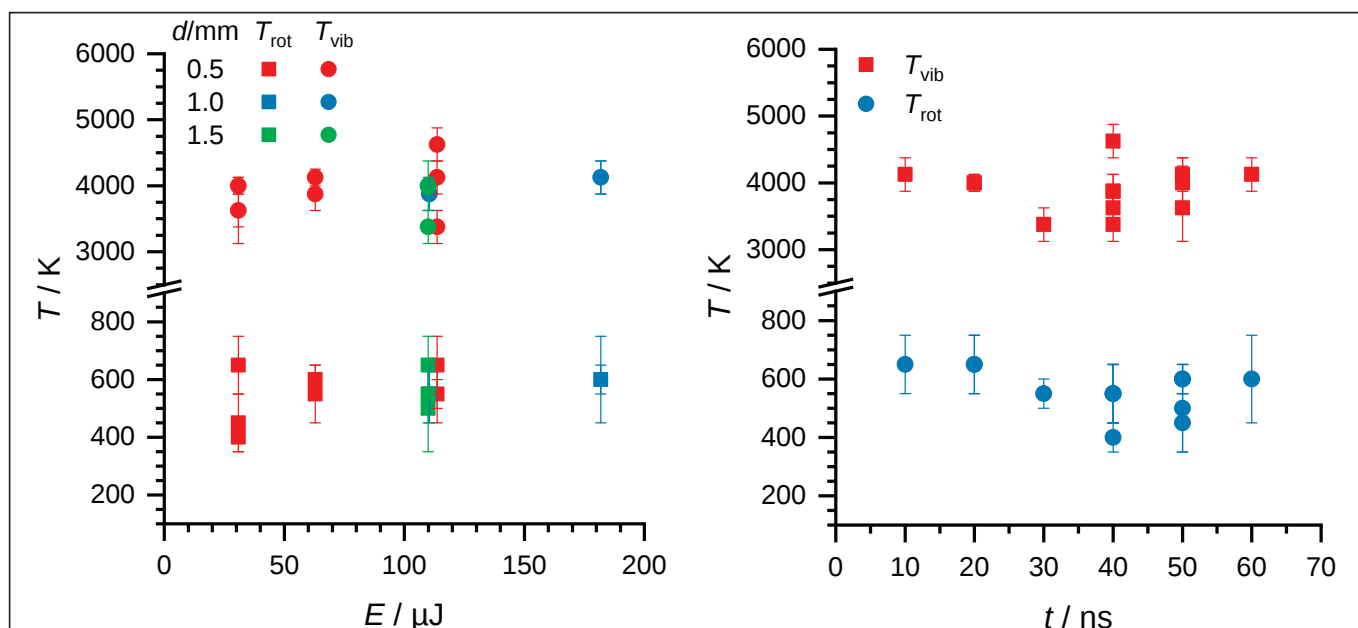


Bild 4:
Zeitlicher Verlauf
des Eigenleuchtens
einer Entladung in
getrockneter Luft
bei 0,5 mm Elek-
trodenabstand und
111 µJ Entladungs-
energie [11]

ab. Es ist zu erkennen, dass die Intensität über die Länge der Entladung nicht konstant ist. Nahe der Kathode (unten im Bild) ist das Signal deutlich stärker als im Rest der Entladung. Dieser Kathodenfleck entsteht durch das schnelle Verdampfen von Kathodenmaterial (hier Wolfram), das im elektrischen Feld angeregt wird und schließlich Strahlung aussendet. Die spektrale Zerlegung des Lichts zeigte in diesem Bereich eine starke Breitbandkomponente der Strahlung. Im restlichen Bereich der Entladung waren nur die interessierenden Linien des zweiten positiven Systems von Stickstoff sichtbar.

Die Temperaturen im Plasma sind in Bild 5 gezeigt. Auf der linken Seite der Bild sind die rotatorische Temperatur T_{rot} , die näherungsweise der Gastemperatur T_{Gas} entspricht, und die vibratorische Temperatur T_{vib} als Funktion der Entladungsenergie für verschiedene Elektrodenabstände aufgetragen. Zunächst ist zu erkennen, dass ein Plasma im Nichtgleichgewicht vorliegt, da die vibratorische Temperatur deutlich größer ist als die rotatorische Temperatur. Die Entladungen führen zu einer Temperaturerhöhung im Gas von wenigen 100 K. Zusätzlich wird ein Teil der Energie der Entladung in der vibratorischen Anregung gespeichert. Im Rahmen der Messunsicherheit hat die Entladungsenergie keinen signifikanten Einfluss auf die Temperaturen. Vergleichbare Ergebnisse hatten bereits Ono u. a. [17] erzielt.

Bild 5:
Temperaturen
der elektrischen
Entladungen in ge-
trockneter Luft für
verschiedene Ener-
gien und Elektroden-
abstände (links)
und zu unterschiedli-
chen Zeitpunkten
(rechts) [11]



Die zusätzlich eingebrachte Energie führt zu einer größeren radialen Ausdehnung des Kerns, so dass ein größeres Gasvolumen aufgeheizt werden muss (vgl. Abschnitt 3.1). Trotz steigender Gesamtenergie bleibt die Temperatur des Kerns daher im betrachteten Bereich nahezu unverändert.

Die rechte Seite von Bild 5 zeigt den Verlauf der Temperaturen über die Dauer der Entladung. Auch hier lassen sich keine signifikanten Tendenzen nachweisen. Die gemessenen Temperaturen sprechen dafür, dass bereits während der Entladung eine radiale Expansion des Kerns stattfindet. Im weiteren Verlauf strebt das aufgeheizte Gasvolumen dem thermodynamischen Gleichgewicht entgegen und die Gastemperatur steigt durch Relaxationsprozesse angeregter Vibrationsniveaus an [18].

3.3 Frühphase der Flammenausbreitung

Die Frühphase der Flammenausbreitung wurde für die drei Brenngas/Luft-Gemische (Tabelle 1) bei verschiedenen Entladungsenergien untersucht. Diese Energien werden im Folgenden dimensionslos auf die jeweilige MZE bezogen angegeben als $E^* = E/MZE$.

3.3.1 Zeitaufgelöstes Schlieren-Verfahren

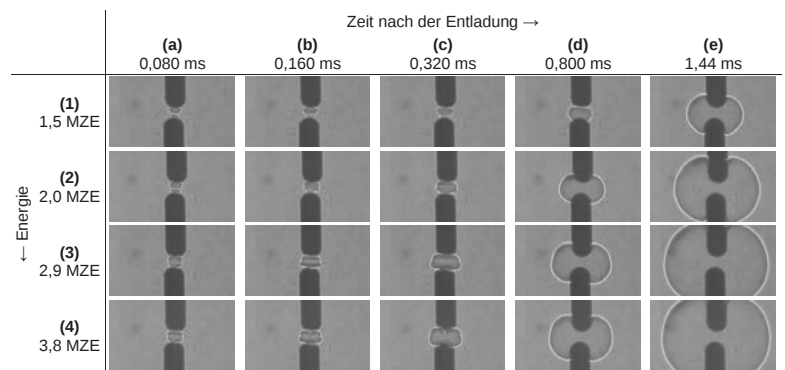
Beispielhaft sind in Bild 6 Bildreihen aus Hochgeschwindigkeits-Schlieren-Videos der Zündung des Ethen-Luft-Gemischs für verschiedene E^* gezeigt. Eine Erhöhung der Energie führt zu einer schnelleren Ausbreitung der Flamme in der Anfangsphase. Es fällt auf, dass bei geringer absoluter Energie eine Änderung der Energie große Auswirkungen hat (vgl. Reihe (1) und (2)), während bei höheren absoluten Energien eine größere Änderung notwendig

ist, um das Zündverhalten signifikant zu beeinflussen (Reihen (3) und (4)). Darüber hinaus ist zu frühen abgebildeten Zeiten (Bilder (a) und (b)) der Kern bei geringen Energien asymmetrisch, während bei höheren Energien eine gleichmäßigere Struktur entsteht.

Aus den Schlieren-Aufnahmen wurde für jedes Bild der Flammenradius r_F extrahiert. Bild 7 stellt r_F als Funktion der Zeit für die drei Brenngas-Luft-Gemische bei verschiedenen E^* dar. Die gestrichelten Linien repräsentieren einzelne Experimente. Durchgezogene Linien stellen den Mittelwert der Experimente bei einer konstanten Energie dar. Beim Wasserstoff-Luft-Gemisch ist die Flammenausbreitung für alle untersuchten Energien sehr gut reproduzierbar.

Die Energie hat nur einen geringen Effekt auf den Flammenradius. Beim Ethen-Luft-Gemisch sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Energien deutlicher. Eine Erhöhung der Energie führt zu einer schnelleren Flammenausbreitung vor allem innerhalb der ersten 100 μ s bis 200 μ s. Nach etwa 1 ms ist kein weiterer Einfluss der Zündquelle auf die weitere Flammenausbreitung vorhanden. Die Steigungen der Kurven nähern sich an. Interessant ist, dass bei geringen Energien ($E^* = 1,5$ und $E^* = 2,0$) teils große Unterschiede zwischen wiederholten Experimenten auftreten. Erst bei den höheren Energien ist der Zündprozess gut reproduzierbar. Ein ähnliches Bild liefern die Versuche im Propan-Luft-Gemisch. Hier sind große Schwankungen bei $E^* = 2,0$ und $E^* = 2,9$ zu beobachten. Eine Erhöhung der Energie führt zur besseren Reproduzierbarkeit einerseits und zu einer schnelleren Flammenausbreitung für Zeiten kleiner 0,5 ms andererseits.

Die gemittelten Flammenradien aus Bild 7 (durchgezogene Linien) wurden nach der Zeit abgeleitet,

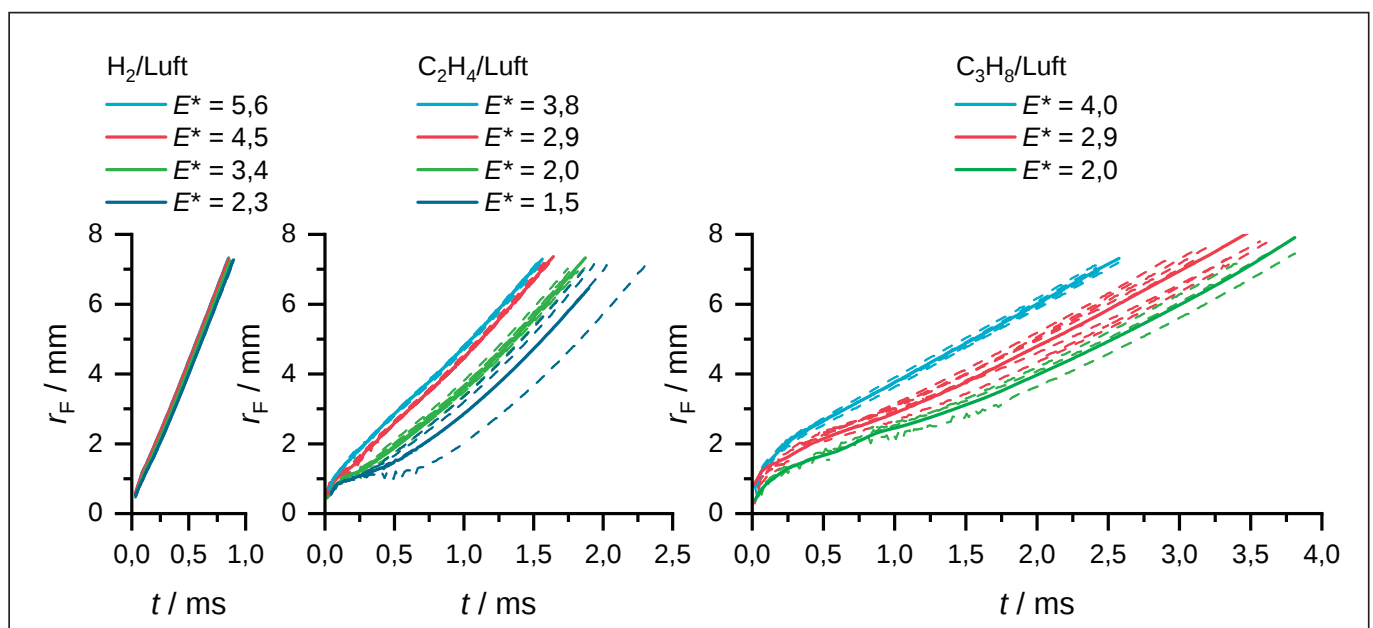


um die Flammenfrontgeschwindigkeit zu erhalten, $u_F = dr_F/dt$. Diese ist als Funktion des Flammenradius in Bild 8 gezeigt. Anhand dieser Darstellung können für alle untersuchten Gemische drei Bereiche der Zündung und der frühen Flammenausbreitung identifiziert werden. Zu Beginn ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit durch den Energieeintrag und die Expansion des heißen Kerns sehr groß. Bradley und Lung [19] nennen diese Phase *spark assisted flame propagation regime*. Im Anschluss an diese erste Phase fällt die Flammenfrontgeschwindigkeit stark ab, im Fall einer Nichtzündung bis auf null. Bei Zündungen durchläuft u_F ein Minimum und nähert sich in einer Übergangsphase dann einem Wert an, der nur von der Chemie und der Geometrie der Flamme bestimmt wird. Zu diesem Zeitpunkt beginnt die dritte Phase, in der die Zündquelle für die Flammenausbreitung keine Rolle mehr spielt.

Die Unterstützung der Flammenausbreitung durch die Entladung ist umso wichtiger, je größer die Lewiszahl des Gemischs ist. Die Lewiszahl Le beschreibt das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit und der molekularen Diffusion in einem Gasgemisch. Bei $Le > 1$ führt positive Streckung (Vergrößerung der Flammenoberfläche) dazu, dass die

Bild 6: Schlieren-Serien der frühen Flammenausbreitung nach Zündung eines 8,0 Vol.-% Ethen-Luft-Gemischs durch eine elektrische Entladung bei unterschiedlichen Energien [11]

Bild 7: Flammenradius als Funktion der Zeit für verschiedene Entladungsenergien [11]. Einzelne Experimente sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet; durchgezogene Linien repräsentieren den Mittelwert mehrerer Experimente. Links: H_2 -Luft-Gemisch. Mitte: C_2H_4 -Luft-Gemisch. Rechts: C_3H_8 -Luft-Gemisch.



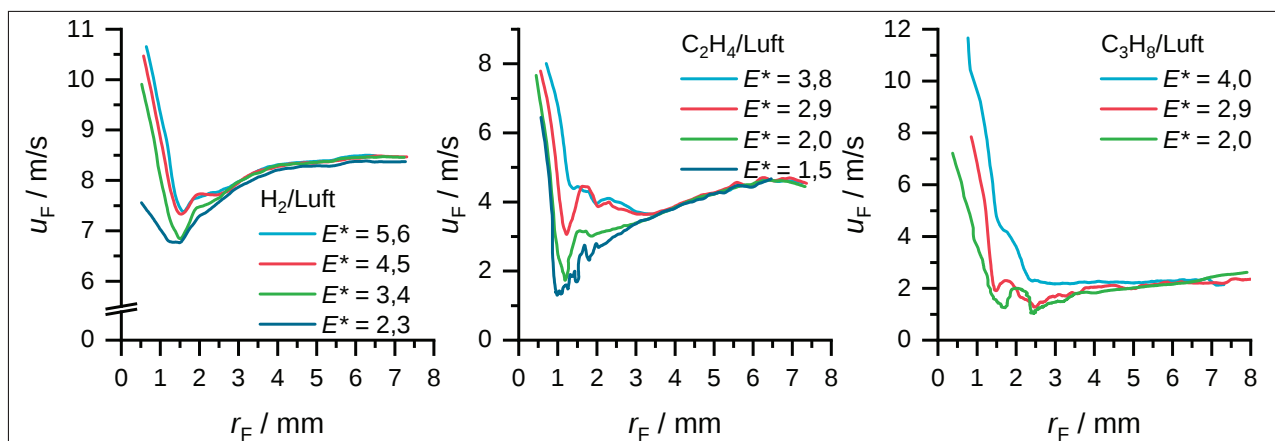


Bild 8:

Flammenfrontgeschwindigkeit als Funktion des Flammenradius für verschiedene Entladungsenergien [11].

Links: H_2 -Luft-Gemisch; Mitte: C_2H_4 -Luft-Gemisch; Rechts: C_3H_8 -Luft-Gemisch.

Flammenfrontgeschwindigkeit absinkt. Genau diese Situation ist beim Ethen-Luft-Gemisch und beim Propan-Luft-Gemisch gegeben (vgl. Tabelle 1). Beim Wasserstoff-Luft-Gemisch hingegen ist $Le < 1$ und die Flamme wird aufgrund der Streckung beschleunigt. Dies trägt dazu bei, dass die Zündungen sehr gut reproduzierbar sind, weil kleine Störungen so weniger Einfluss auf die Flamme nehmen können.

3.3.2 Laserinduzierte Fluoreszenz von OH

Bild 9 zeigt die radiale Verteilung der LIF-Intensität in Flammenkernen im Ethen-Luft-Gemisch zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Entladung für zwei Energien. Das Signal ist proportional zur Konzentration des OH-Radikals. Der Vergleich der beiden Energien zeigt übereinstimmend mit den Ergebnissen der Schlieren-Messungen, dass der Flammenradius zu einem festen Zeitpunkt größer ist, wenn die Entladungsenergie erhöht wurde. Das Wachstum des Flammenkerns im dargestellten Zeitbereich ist wesentlich durch die gasdynamische Expansion geprägt, da der Einfluss der Zündquelle beim Ethen-Luft-Gemisch erst bei Flammenradien größer als 3 mm wegfällt (vgl. Bild 8). Zum letzten gezeigten Zeitpunkt (581 μ s) ist

das radiale Profil der OH-Verteilung in der Flamme bei beiden Energien bereits einem stationären Profil sehr ähnlich. Der Anstieg des OH-Signals ist sehr steil und das Signal im verbrannten Gemisch hängt nur noch von der Temperatur ab.

Ein Vorteil der OH-LIF-Daten liegt darin, dass sie direkt mit Ergebnissen aus numerischen Simulationen verglichen werden können. So können numerische Modelle zur Vorhersage von Zündprozessen überprüft werden.

4. Zusammenfassung

In dieser Übersichtsarbeit wurden experimentelle Ergebnisse zur Zündung von Brenngas-Luft-Gemischen durch elektrische Entladungen bei Energien nahe der MZE vorgestellt. Die zwei Phasen der Expansion des heißen Kerns infolge der elektrischen Entladung sowie die Ausbreitung der Druckwelle wurden mit dem Schlieren-Verfahren analysiert. Es wurde gezeigt, dass die Entladungsenergie der entscheidende Parameter für die Ausbreitung des Kerns und der Druckwelle ist. Die Entladung wurde mittels OES charakterisiert. Es liegt ein Nichtgleichgewichtsplasma vor, dessen Lebensdauer etwa 50 ns beträgt. Die gemessenen

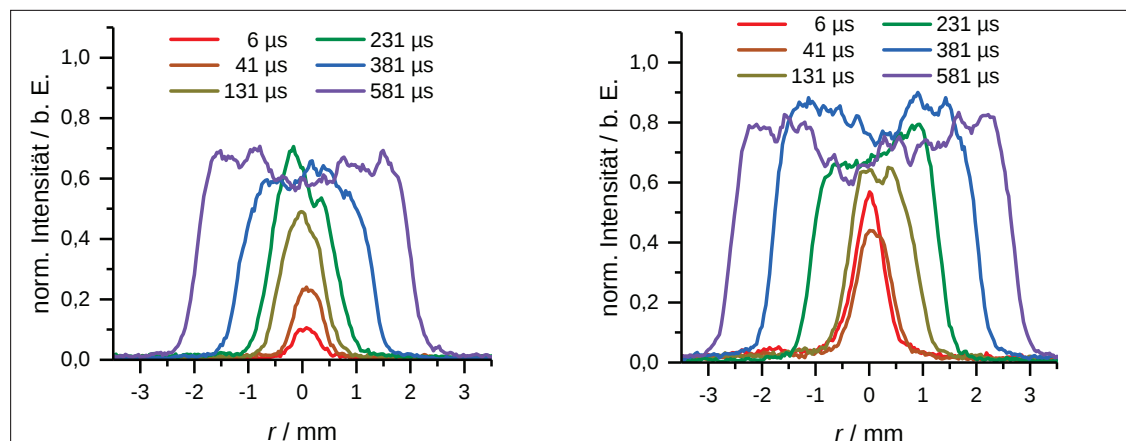


Bild 9:
Radiale OH-Verteilung im Flammenkern in einem 8,0 Vol.-% Ethen-Luft-Gemisch nach Zündung durch eine elektrische Entladung bei unterschiedlichen Energien

Temperaturen stimmen im Rahmen der Messunsicherheit mit Literaturangaben überein, allerdings konnten keine Abhängigkeiten der Temperatur von der Energie der Entladung bzw. über deren Dauer nachgewiesen werden. Schließlich wurde die Frühphase der Flammenausbreitung mit dem Schlieren-Verfahren und OH-LIF untersucht. Durch die Hochgeschwindigkeits-Schlieren-Aufnahmen einzelner Zündprozesse konnten der Einfluss der Entladungsenergie auf die Flammenausbreitung quantifiziert und stochastische Schwankungen bei geringen Energien beobachtet werden. Weiterhin wurde der Einfluss der Streckung der Flamme in Verbindung mit den unterschiedlichen Lewiszahlen der brennbaren Gemische untersucht. Die OH-LIF-Messungen zeigten den Einfluss der Energie auf die Produktion von Radikalen im Flammenkern. Insgesamt leistet die vorliegende Arbeit einen Beitrag zum besseren Verständnis der Zündung durch elektrische Entladungen. Aufbauend auf den vorliegenden Ergebnissen können numerische Modelle zur Vorhersage von Zündprozessen weiterentwickelt werden. Langfristig können diese Modelle unterstützend in der Auslegung und Zulassung von explosionsgeschützten Geräten genutzt werden.

Danksagung

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen der Forschergruppe FOR 1447 finanziell unterstützt.

Quellen

- [1] ASTM International, Hrsg., ASTM E582-07(2013) e1: Standard test method for minimum ignition energy and quenching distance in gaseous mixtures, **2013**.
- [2] A. Wähner, G. Gramse, T. Langer, M. Beyer, „Determination of the minimum ignition energy on the basis of a statistical approach“, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **2013**, 26, 1655–1660.
- [3] R. K. Eckhoff, M. Ngo, W. Olsen, „On the minimum ignition energy (MIE) for propane/air“, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 175, 293–297.
- [4] R. R. Maly, „State of the art and future needs in S.I. engine combustion“, *Symposium (International) on Combustion* **1994**, 25, 111–124.
- [5] T. Berglund, J. Sunner, „The temporal development of OH-concentration profiles in ignition kernels studied by single-pulse laser induced fluorescence“, *Combustion and Flame* **1986**, 63, 279–288.
- [6] S. Pischinger, J. B. Heywood, „A model for flame kernel development in a spark-ignition engine“, *Symposium (International) on Combustion* **1991**, 23, 1033–1040.
- [7] A. Dreizler, S. Lindenmaier, U. Maas, J. Hult, M. Aldén, C. F. Kaminski, „Characterisation of a spark ignition system by planar laser-induced fluorescence of OH at high repetition rates and comparison with chemical kinetic calculations“, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **2000**, 70, 287–294.
- [8] B. Singh, L. K. Rajendran, M. Giarra, P. P. Vlachos, S. P. M. Bane, „Measurement of the flow field induced by a spark plasma using particle image velocimetry“, *Experiments in Fluids* **2018**, 59, 179.
- [9] S. Essmann, S. Spörhase, H. Grosshans, D. Markus, „Precise triggering of electrical discharges by ultraviolet laser radiation for the investigation of ignition processes“, *Journal of Electrostatics* **2018**, 91, 34–40.
- [10] S. Essmann, D. Markus, U. Maas, „Investigation of the spark channel of electrical discharges near the minimum ignition energy“, *Plasma Physics and Technology* **2016**, 3, 116–121.
- [11] S. Essmann, Diss., Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2019**.
- [12] E. Brandes, W. Möller, *Flammable liquids and gases, Brennbare Flüssigkeiten und Gase*, 2. Aufl., Wirtschaftsverl. NW, Bremerhaven, **2008**.
- [13] T. Langer, G. Gramse, D. Möckel, U. von Pidoll, M. Beyer, „MIE experiments and simultaneous measurement of the transferred charge – a verification of the ignition threshold limits“, *Journal of Electrostatics* **2012**, 70, 97–104.
- [14] C. O. Laux, T. G. Spence, C. H. Kruger, R. N. Zare, „Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas“, *Plasma Sources Science and Technology* **2003**, 12, 125–138.
- [15] K. V. Korytchenko, S. Essmann, D. Markus, U. Maas, E. V. Poklonskii, „Numerical and experimental investigation of the channel expansion of a low-energy spark in the air“, *Combustion Science and Technology* **2018**, DOI 10.1080/00102202.2018.1548441.
- [16] D. Markus, S. Essmann, J.-R. Kummer, R. Shekhar, C. Uber, U. Gerlach, U. Maas, „Ignition by electrical discharges“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2017**, 231, 1655–1682.
- [17] R. Ono, M. Nifuku, S. Fujiwara, S. Horiguchi, T. Oda, „Gas temperature of capacitance spark discharge in air“, *Journal of Applied Physics* **2005**, 97, 123307.
- [18] M. Capitelli, C. M. Ferreira, B. F. Gordiets, A. I. Osipov, *Plasma kinetics in atmospheric gases*, Springer, Berlin, **2000**.
- [19] D. Bradley, F. K.-K. Lung, „Spark ignition and the early stages of turbulent flame propagation“, *Combustion and Flame* **1987**, 69, 71–93.

Druckgasbehälter im Feuer – Auswirkungen im Versagensfall

Rico Tschirschwitz¹, Daniel Krentel², Martin Kluge³

Es wurden insgesamt 57 Einzelversuche zum Versagen von Druckgasbehältern durchgeführt. Untersucht wurden dabei 11-kg-Propangasflaschen, PKW-Radmuldentanks für LPG sowie CNG-Tanks vom Typ III (Compositetanks mit Aluminiumliner) und Typ IV (Compositetanks mit Polymerliner). Mit 18 hydraulischen Berstversuchen wurde das Versagensverhalten unter kalten Bedingungen charakterisiert. In 39 Unterfeuerungsversuchen mit den gefüllten LPG- und CNG-Tanks, davon 36 mit Tanks ohne Sicherheitseinrichtung, wurde das Behälterversagen durch Brandbeaufschlagung untersucht. Neben verschiedenen Behältermanteltemperaturen und dem Behälterinnendruck wurde auch die Temperatur des gespeicherten Mediums dokumen-

tiert. Dadurch war es möglich, genau zu dokumentieren, unter welchen Bedingungen und bei welchem Zustand der Behälter versagt hat. In einem Großteil der Unterfeuerungsversuche mit Behältern ohne Sicherheitseinrichtungen kam es zur Bildung eines Feuerballs, einer massiven Druck- und Temperaturwirkung auf den Nahbereich sowie einer Vielzahl von Fragmenten im Nah- und Fernbereich. In einer Entfernung von $l = 7\text{ m}$ wurden Überdrücke von bis zu $p = 0,41\text{ bar}$ gemessen. In 30 Unterfeuerungsversuchen kam es zur Fragmentierung des Behälters. Dabei konnten 159 Fragmente mit Wurfweite und Masse dokumentiert werden. Die dabei maximal festgestellte Wurfweite eines Fragments lag bei $l = 311\text{ m}$.

¹ Rico Tschirschwitz, Fachbereich „Konstruktiver Brand- und Explosionsschutz Gase“, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, ORCID: 0000-0001-5766-4906, [E-Mail: rico.tschirschwitz@bam.de](mailto:rico.tschirschwitz@bam.de)

² Daniel Krentel, Fachbereich „Konstruktiver Brand- und Explosionsschutz Gase“, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

³ Martin Kluge, Fachbereich „Konstruktiver Brand- und Explosionsschutz Gase“, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Nomenklatur

Symbole

A	Fläche (m ²)
d	Durchmesser (mm, µm)
f	Frequenz (Hz, fps)
h	Höhe (cm)
l	Länge (cm, m)
m	Massenstrom (g/min)
p	Druck (bar)
t	Zeit (s, min)
T	Temperatur (Abs. °C, Diff.: K)
V	Volumen (dm ³)

Griechische Symbole

Δ	Differenz
ρ	Dichte (kg/dm ³)

Indices

B	Berst
P	Prüf

Abkürzungen

FG	Füllgrad (%)
UAV	Unmanned Air Vehicle

1. Einleitung und Voruntersuchungen

Das Projekt CoFi-ABV (*Complex Fires – Auswirkung von Behälterversagen*) ist ein BAM-interne Forschungsvorhaben aus dem Themenfeld Infrastruktur.

Seit 2015 wurden in diesem Projekt umfangreiche Untersuchungen zu den Auswirkungen des unfallbedingten Versagens von Treibstoffbehältern für alternative, gasbasierte Antriebe (CNG*, LPG**, H2***) durchgeführt.

Details zum Projekt wurden bereits in [1–2] beschrieben. Im Wesentlichen werden zwei verschiedene Szenarien betrachtet:

- Durch ein externes Feuer wird der Treibstoffbehälter wärmebeaufschlagt, die Sicherheitseinrichtung ist defekt/spricht nicht an, der Behälter versagt.
- Der Treibstoffbehälter hat eine Leckage, der brennbare, gasförmige Treibstoff strömt aus, dieser bildet mit dem umgebenden Luftsauerstoff ein explosionsfähiges Gemisch, welches durch eine externe Zündquelle zur Umsetzung gebracht wird.

*CNG – Compressed Natural Gas, Erdgas,
**LPG – Liquefied Petroleum Gas, Propan/Butan,
***H2 – Wasserstoff

Dieser Beitrag stellt im Weiteren die experimentellen Untersuchungen und Ergebnisse des unter a) beschriebenen Szenarios vor. Wesentliche Ergebnisse wurden bereits einzeln in [3–6] publiziert. Die meisten Kraftfahrzeuge in Deutschland nutzen Ottokraftstoff und Diesel als Treibstoff. Darüber hinaus gibt es einen gewissen Anteil an Fahrzeugen in Deutschland, welche LPG (2018 ca. 420.000 bzw. 0,9 %) oder CNG (2018 ca. 75.000 bzw. 0,16 %) als Treibstoff nutzen [7]. Global betrachtet gibt es auch Länder mit einem deutlich höheren Anteil an gasförmigen Treibstoffen. So ist der Anteil an LPG-Fahrzeugen am Gesamtbestand an Kraftfahrzeugen in Südkorea (2017: 2.12 Mio. bzw. 10 %), der Türkei (2017: 4.6 Mio. bzw. 40 %) und in Polen (2017: 3.1 Mio. bzw. 12 %) deutlich größer [8]. Die meisten CNG-Fahrzeuge weltweit gab es 2017 in China (5.4 Mio.), im Iran (4 Mio.) sowie in Indien und Pakistan (je 3 Mio.) [9]. Immer wieder gibt es auch Unfälle, bei denen es zu einem Versagen des Gastanks kommt. Die Häufigkeit dieser Unfälle hängt hauptsächlich vom Anteil der mit gasförmigem Treibstoff betriebenen Fahrzeuge ab. So gibt es z. B. eine Vielzahl von dokumentierten Unfällen mit CNG-Fahrzeugen in Pakistan [10]. Aber auch in Deutschland bzw. Ländern mit einem vergleichbar hohen Sicherheitsstandard kommt es immer wieder zu Zwischenfällen mit dem Versa-

gen von Tanks für alternative, gasförmige Treibstoffe (vgl. Tabelle 1).

Die in Tabelle 1 aufgeführten Unfallbeispiele zeigen, dass von wärmebeaufschlagten Behältern für alternative Treibstoffe erhebliche Gefahren ausgehen, wenn der sich aufbauende Überdruck im Behälter nicht ausreichend abgebaut werden kann, wie es etwa in komplexen Unfallszenarien durch Beschädigungen oder Deformationen der Fall sein kann. Einsatzkräfte von Feuerwehr und Rettungsdienst sind in solchen Fällen erheblichen zusätzlichen Risiken ausgesetzt. Zur Quantifizierung dieser Gefahren wurden im Rahmen von CoFi-ABV verschiedene Behälter ohne Sicherheitseinrichtung unter vergleichbaren Bedingungen unterfeuert und zum Versagen gebracht. Sowohl die Bedingungen zum Versagenszeitpunkt als auch die Konsequenzen durch das Versagen wurden betrachtet. Das übergeordnete Ziel dieser Untersuchungen ist es, die potenziellen Auswirkungen bei einem Behälterversagen in Handlungshilfen und Ausbildungsunterlagen für Feuerwehr- und Rettungskräfte einfließen zu lassen. Dadurch soll deren Risiko im Einsatzfall verringert und das Sicherheitsniveau insgesamt erhöht werden.

Tabelle 1:
Beispiel für Unfälle,
bei denen es durch
externe Wärmeein-
wirkung zu einem
Versagen des CNG-/
LPG-Tanks kam

Unfallbeschreibung	Abbildung	Quelle
- 08/2014, Rohlstorf (SH), Deutschland - PKW mit LPG-Radmuldentank (Typ I) kollidiert mit einem Baum, PKW beginnt zu brennen - nach dem Eintreffen der Feuerwehr und zu Beginn der Löschmaßnahmen kommt es zum Tankversagen - fünf Feuerwehrleute erleiden schwere und fünf weitere leichte Verletzungen		[11]
- 01/2015, Indianapolis (IN), USA - Brand eines mit CNG (Behälter Typ IV) angetriebenen Müllfahrzeuges - t = 33 min nach der Meldung des Feuers versagt ein Tank - ein Feuerwehrmann leicht verletzt - Trümmerwurfweiten von l = 1200 m		[12]
- 03/2007, Seattle (WA), USA - Brand eines mit CNG (Behälter Typ III) angetriebenen PKW - bei Eintreffen der Feuerwehr versagt der Behälter - keine Verletzten, insgesamt zwölf PKW zerstört oder beschädigt		[13]
- 06/2012, Warburg (NW), Deutschland - PKW mit LPG-Radmuldentank (Typ I) in Vollbrand - kurz vor Eintreffen der Feuerwehr kommt es zum Behälterversagen - keine Verletzten, das Dach des PKW wird vollständig abgerissen		[14]



2. Experimentelles

2.1 Versuche

In Tabelle 2 sind alle durchgeführten Versuche aufgeführt. Insgesamt wurden 36 Versuche mit Behältern vom Typ I, 13 Versuche mit Behältern vom Typ III und 8 Versuche mit Behältern vom Typ IV durchgeführt. Mit dem Typ wird der prinzipielle Aufbau des Behälters beschrieben. Für CNG-Behälter sind die einzelnen Typen in der ISO 11439 festgelegt. Ein Typ-1-Behälter besteht demnach vollständig aus Metall. Ein Behälter des Typs II besteht ebenfalls vollständig aus Metall, ist jedoch am zylindrischen Teil des Mantels mit Composite verstärkt. Tanks der Typen III und IV sind vollständig mit Compositematerial umwickelt, wobei bei einem Tank des Typ III der Liner (innenlie-

gende Schicht des Behälters für die Gasdichtheit) aus Metall besteht und bei einem Typ-IV-Tank der Liner aus Kunststoff besteht [15].

2.2 Aufbau

2.2.1 Vorversuche zur Unterfeuerungsart

Vor den eigentlichen Versuchen zur Behälterunterfeuerung wurden in einer Versuchsreihe drei verschiedene Unterfeuerungsverfahren hinsichtlich des effektiven Wärmeeintrages miteinander verglichen. Dazu wurde ein wasserdurchströmter Flaschendummy ($V = 94 \text{ dm}^3$) über der Feuerquelle positioniert. Neben dem Massenstrom des durchströmenden Wassers wurde die Temperatur am Ein- und Austritt des Flaschendummys aufge-

Bild 1:
Quantifizierung verschiedener Unterfeuerungsverfahren, Holzfeuer (links), Benzinpoolfeuer (mittig), Gasfeuer (rechts), je mittig hängend im Feuer der wasserdurchströmte Flaschendummy

Nr. der Versuchsreihe	1	2	3	4
Behälter	11-kg-Propan- gasflasche (Typ I)	LPG-Rad- muldentank (Typ I)	CNG-Tank Typ III	CNG-Tank Typ IV
Abmessungen [cm]	$h = 60,0$ $d = 30,0$	$d = 65,4$ (außen) $h = 24,5$	$l = 82,0$ $d = 40,0$	$l = 80,5$ $d = 31,1$
Bruttovolumen [dm^3]	27,2	63,8	49,0	46,0
Nettogewicht Tank [kg]	11,5	26,4	20,5	15,0
Maximale Füllmenge	11 kg C_3H_8	25,5 kg C_3H_8	12,2 Nm^3 CH_4	11,2 Nm^3 CH_4
Hydraulische Berstversuche [Anzahl]	5	3	5	5
Versuche Unterfeuerung mit Sicherheitseinrichtung [Anzahl x Füllgrad in %]	-	1 × 100 % 1 × 60 % 1 × 20 %	-	-
Versuche Unterfeuerung ohne Sicherheitseinrichtung [Anzahl x Füllgrad in %]	15 × 100 % ¹	5 × 100 % ¹ 5 × 20 % ¹	5 × 100 % 3 × 20 %	3 × 100 %
Σ Versuche	20	16	13	8
	57			

Tabelle 2:
Durchgeführte Versuche zum Versagen von Behältern für alternative Treibstoffe durch Brandbeaufschlagung mit und ohne Sicherheitseinrichtung

¹ 100 % Füllgrad bei Flüssiggas: Das Volumen des Tanks ist real zu 80 % gefüllt.

zeichnet. Die zu vergleichenden Unterfeuerungsarten waren dabei ein Holzfeuer in Anlehnung an den UN-6-(c)-Test [16] ($A = 2 \text{ m} \times 2 \text{ m}$, Volumen Holz $V = 0,85 \text{ m}^3$, Bild 1, links), ein Poolfeuer ($A = 1,5 \text{ m} \times 1,5 \text{ m}$, $V = 100 \text{ dm}^3$ Benzin, Bild 1, mittig) und ein Gasfeuer (20 Brennerdüsen, Propanmassenstrom pro Düse $\dot{m} = 180 \text{ g/min}$, Bild 1, rechts).

Wesentliche Erkenntnisse dieser Vorversuche sind, dass das Holzfeuer einen ca. doppelt so hohen Energieeintrag in den Flaschendummy liefert gegenüber dem gewählten Pool. Die Leistung des Gasfeuers liegt etwas oberhalb des Poolfeuers, jedoch auch noch deutlich geringer als die des Holzfeuers. Ein weiterer wichtiger Punkt im Vergleich der verschiedenen Unterfeuerungsarten ist der Beginn der eigentlichen Unterfeuerung. Sowohl beim Pool- als auch beim Gasfeuer ist direkt nach der Entzündung eine homogene Wärmequelle über die gesamte Feuerungsfläche vorhanden. Hingegen ist beim Holzfeuer eine gewisse, auch von den Umgebungsbedingungen abhängende Ausbreitungszeit notwendig, bis der gesamte Holzstapel entzündet ist und die Wärmeabgabe über die volle Fläche erfolgen kann.

Um die in dieser Vorversuchsreihe gewonnenen Erkenntnisse zu verifizieren, wurden in der Versuchsreihe 1 (vgl. Tabelle 2) je 5 Versuche mit den drei verschiedenen Methoden unter ansonsten identischen Versuchen durchgeführt. Um die Entwicklungszeit des Holzfeuers nach der Entzündung

zu berücksichtigen, wurde für die Auswertung als Beginn der Unterfeuerung ein Temperaturschwellenkriterium von $\Delta T = 5 \text{ K}$ an der Unterseite des Behälters definiert. Unter diesem Aspekt war kein signifikanter Einfluss der Unterfeuerungsart auf das Tankversagen feststellbar. Daher wurde für die Versuchsserien 2–4 (vgl. Tabelle 2) als Unterfeuerungsart der Benzinpool gewählt. Gerade bei einem Szenario eines Verkehrsunfalles bei dem ein Fahrzeug mit Gasantrieb mit einem Fahrzeug mit konventionellem Antrieb (z. B. Benzin, Diesel) zusammenstößt und der flüssige Treibstoff sich entzündet, stellt das Poolfeuer die realistischste Unterfeuerungsalternative dar.

2.2.2 Hydraulische Berstversuche

Neben den Unterfeuerungsversuchen wurden in jeder der vier Versuchsserien auch hydraulische Berstversuche durchgeführt. Ziel war es hier zum einen, im Nachgang der Versuche den Einfluss des Wärmeeintrages bei der Unterfeuerung näher zu betrachten (Vergleich warmes und kaltes Versagen). Zum anderen soll mit diesen Versuchen nachgewiesen werden, dass die in den Versuchsserien verwendeten LPG-Tanks den Vorgaben der Regelung UN-ECE R67 entsprechen. Demnach müssen die Tanks einem Prüfdruck von $p_P = 30 \text{ bar}$ Stand halten, ohne dass es zu einer dauerhaften Verformung oder Leckagen kommt. Der Berstdruck darf nicht geringer als das 2,25-fache des Prüfdrucks sein, also $p_B = 2,25 \times 30 \text{ bar} = 67,5 \text{ bar}$ [17]. Die Regelungen der ECE-R67 betreffen eigentlich nur LPG-Fahrzeugtanks (Versuchsreihe 2, vgl. Tabelle 2). Jedoch wurden die Berstdrucke der Propangasflaschen (Versuchsreihe 1, vgl. Tabelle 2) auf die gleiche Weise bestimmt. Dabei wird der zu prüfende Behälter mit Wasser gefüllt, entlüftet und mit einer kontinuierlich arbeitenden Druckerzeugungsanlage verbunden. Der Druck wird an der Zuleitung zum Behälter gemessen (Messbereich Druckaufnehmer $p = 500 \text{ bar}$, Genauigkeit 0,13 % bezogen auf den Messbereichsendwert). Die Druckanstiegsgeschwindigkeit während der Versuche lag bei $dp/dt = 10 \text{ bar/min}$.

Für die CNG-Tanks in den Versuchsreihe 3 und 4 (vgl. Tabelle 2) wurden die hydraulischen Berstversuche auf Grundlage der UN-ECE R110 durchgeführt [18]. Der prinzipielle Versuchsablauf stimmt mit dem bereits beschriebenen Versuchsablauf überein. Jedoch wurde ein Druckaufnehmer mit einem Messbereichsendwert von $p = 3000 \text{ bar}$ und einer Genauigkeit von 0,23 % bezogen auf den Messbereichsendwert verwendet. Die Druckanstiegsgeschwindigkeit in diesen Versuchen lag bei $dp/dt = 1 \text{ bar/min}$. Sämtliche Versuche wurden bei einer Temperatur von $T = 20 \pm 5 \text{ °C}$ durchgeführt.

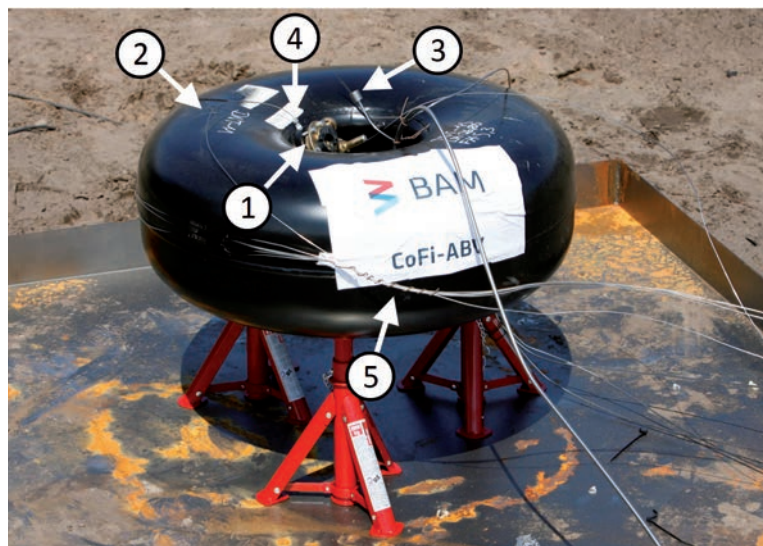


Bild 2: Versuchsaufbau im Detail mit einem vorbereiteten LPG-Radmuldentank (Versuchsserie 2, vgl. Tabelle 2), positioniert in einer Stahlwanne für die Unterfeuerung mit einem Benzinpool, am Radmuldentank: Adapterplatte (1) für das Ventil (nicht installiert), Thermoelement Behältermanteltemperatur Oberseite (2), Thermoelement Flammentemperatur Oberseite (3), Thermoelement Flüssigphasentemperatur im Tank (4) sowie die weiteren Thermoelementleitungen für die Behältermanteltemperaturen mittig und unten sowie die Flammentemperaturen mittig und unten

Nr. Versuchsserie (Behältertyp)	1 (11-kg-Propangasflasche)	2 (LPG-Radmuldentank)	3 (CNG Typ III)	4 (CNG Typ IV)
Berstdrücke der Einzelversuche [bar]	107	90	1028	586
	111	94	1008	586
	109	89	975	576
	107		841	564
	107		992	577

Tabelle 3:
Berstdrücke der einzelnen hydraulischen Berstversuche je Versuchsreihe

2.2.3 Unterfeuerungsversuche

Für alle 39 Unterfeuerungsversuche sah der prinzipielle Versuchsaufbau gleich aus. Die zu unterfeuern Tanks hatten keine Sicherheitseinrichtung, welche dem Aufbau eines Überdrucks bis zum Versagen entgegenwirkte.

Die Tanks wurden auf Achsstützen in eine Stahlwanne ($A = 1,5 \text{ m} \times 1,5 \text{ m}$) positioniert, welche im Weiteren mit $V = 100 \text{ dm}^3$ Benzin gefüllt wurde. Der jeweilige Tank befand sich in einer Höhe von $h \approx 25 \text{ cm}$ über dem Flüssigkeitslevel. An jedem Tank wurden 3 Thermoelemente (unten, mittig, oben, je Typ K, je $d = 1,5 \text{ mm}$) schweißtechnisch auf der Oberfläche angebracht, um die Behältermanteltemperatur zu messen (vgl. Bild 3, Nr. 2). Weitere drei Thermoelemente wurden jeweils in einem Abstand von $l = 3 \text{ cm}$ von der Behälteroberfläche angebracht (unten, mittig, oben, je Typ K, je $d = 3 \text{ mm}$), um die Flammentemperatur aufzuzeichnen (vgl. Bild 3, Nr. 3). In jeden Behälter wurde ein Thermoelement (Typ K, $d = 1,5 \text{ mm}$) in den Behälter eingebracht, um die Innentemperatur während des Versuches zu messen (vgl. Bild 3, Nr. 4). In den Versuchsreihen 1 und 2 wurde das Thermoelement so positioniert, dass zu Beginn des Versuches die Temperatur der Flüssigphase gemessen wurde. Weiterhin wurde während der Versuche der Behälterinnendruck aufgezeichnet (piezoresistiver Druckaufnehmer, Versuchsserie 1 und 2 Messbereich $p = 100 \text{ bar}$, Genauigkeit $0,5 \%$ bezogen auf Messbereichsendwert, Versuchsserie 3 und 4 Messbereich $p = 400 \text{ bar}$, Genauigkeit $0,5 \%$ bezogen auf Messbereichsendwert).

Um die Auswirkungen des Behälterversagens auf die Umgebung zu quantifizieren, wurden in Abständen von $l = (7; 9; 11) \text{ m}$ sowohl der auftretende Überdruck als auch die Temperaturwirkung gemessen (vgl. Bild 3). Für die Druckmessung wurden piezoresistive Druckaufnehmer (Messbereichsendwert $p = 2 \text{ bar}$, Genauigkeit $0,25 \%$ bezogen auf den Messbereichsendwert) verwendet. Die Membranen dieser Druckaufnehmer haben einen Durchmesser von $d = 15 \text{ mm}$ und waren in den Versuchen orthogonal zu einer auftretenden Druckwelle orientiert. Für die Temperaturmessung

wurden Thermoelemente (Typ K, $d = 1,5 \text{ mm}$) verwendet, deren Messspitzen entmantelt wurden, wodurch die effektive Messspitze einen Durchmesser von $d = 160 \mu\text{m}$ hatte. Sämtliche verwendeten Thermoelemente hatten eine Genauigkeit entsprechend der EN 60584 [18]. Für die Messwertaufzeichnung wurden zwei identische Messkarten (Agilent U2355A) verwendet. Mit einer Messkarte wurden mit einer Abtastrate von $f = 100 \text{ Hz}$ die Temperaturen des Behältermantels und der Flammen um den Behälter sowie die Temperatur im Behälter gemessen. Mit der zweiten Messkarte und $f = 1000 \text{ Hz}$ wurden die Drücke und die Temperaturen in der Umgebung (entmantelte Thermoelemente) aufgezeichnet. Jeder Versuch wurde mit 7 verschiedenen Kameras aufgezeichnet. Neben Kameras im Nahbereich ($l = (9; 11) \text{ m}$) wurden weitere Kameras in $l = 100 \text{ m}$ sowie zwei Kameras in $l = 200 \text{ m}$ positioniert. Ebenfalls in



Bild 3:
Genereller Aufbau der Unterfeuerungsversuche, im Hintergrund eine 11-kg-Propangasflasche mit einem vorbereiteten Holzfeuer (Versuchsserie 1, vgl. Tabelle 2), im Vordergrund 3 Stative mit Druck- und Temperatursensoren für die Messung der Wirkung des Behälterversagens auf die Umgebung

einer Entfernung von $l = 200$ m wurde eine High-Speed-Kamera mit $f = 1000$ fps verwendet. Für die Gesamtübersicht kam eine weitere Kamera an einem UAV zum Einsatz.

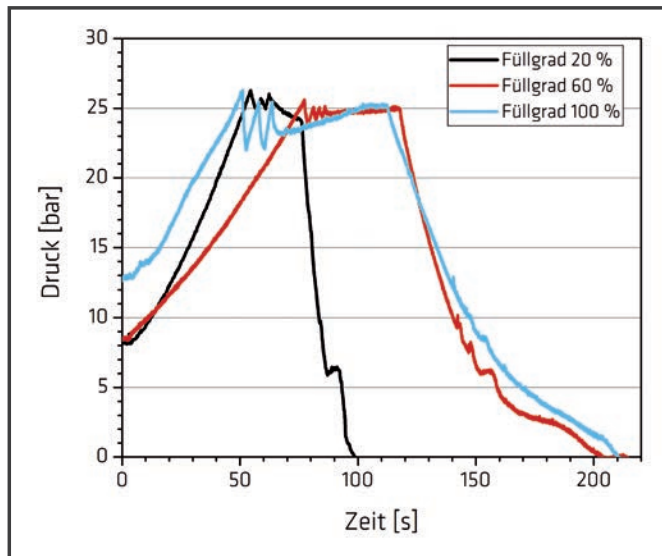


Bild 4:
LPG-Radmuldentanks im Feuer, Tanks ausgestattet mit Mehrfachventilen als Sicherheitseinrichtung (PRD und PRV), Tankinnendruck über der Zeit

Abweichend von dem bisher beschriebenen experimentellen Aufbau wurden in einigen Versuchen Teile des Versuchsaufbaus abgeändert. Dies waren:

- In der Versuchsserie 1 wurden nur 5 Behälter mit einem Poolfeuer unterfeuert. Je 5 weitere Versuche wurden mit einem Holzfeuer (vgl. Bild 3) und je 5 Versuche mit Gasfeuer durchgeführt (vgl. auch Abschnitt 2.2.1).
- In der Versuchsserie 2 wurde 3 Versuche mit LPG-Radmuldentanks mit Sicherheitseinrichtung durchgeführt.
- In der Versuchsserie 1 betrugen die Abstände der Stative für die Druck- und Temperaturmessung in der Umgebung $l = (5; 7; 9)$ m anstatt $l = (7; 9; 11)$ m.

3. Ergebnisse

3.1 Hydraulische Berstversuche

Es wurden insgesamt 18 hydraulische Berstversuche durchgeführt. In der Tabelle 3 sind die Berstdrücke für die Einzelversuche je nach Versuchsreihe aufgeführt. Die Behälter der Versuchsserien 1 und 2 weisen deutlich geringere hydraulische Berstdrücke auf, als

Tabelle 4:
Dauer bis zum Versagen sowie durchschnittliche Dauer bis zum Versagen für alle Versuche einer Serie unter den gleichen Bedingungen (Unterfeuerungsart, Füllgrad (FG))

Serie 1 (11-kg-Propangasflaschen)			Serie 2 (LPG-Radmuldentanks)			Serie 3 (CNG Typ III)			Serie 4 (CNG Typ IV)		
Feuer/ FG	t [s]	Ø t [s]	Feuer/ FG	t [s]	Ø t [s]	Feuer/ FG	t [s]	Ø t [s]	Feuer/ FG	t [s]	Ø t [s]
Holz / 100 %	152	115	Pool/ 100%	293	210	Pool/ 100%	202	229	Pool/ 20%	- ¹	-
	123			168			257			- ¹	
	101			246			228			- ¹	
	97			191			232				
	100			152			224				
Pool / 100 %	148	120	Pool/ 20%	219	238	Pool/ 20%	- ¹	-			
	138			250			759				
	70			252			817				
	108			223							
	138			246							
Gas / 100 %	107	131									
	142										
	143										
	146										
	115										

¹ kein klassisches Behälterversagen

¹ kein klassisches Behälterversagen

die Behälter der Serien 3 und 4. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass es sich bei den Behältern der Serien 1 und 2 um Behälter für Flüssiggas handelt. Propan, als Hauptkomponente von LPG [20], hat bei $T = 20\text{ °C}$ einen Dampfdruck von $p = 8,4\text{ bar}$ [21]. Hingegen sind die CNG-Tanks der Versuchsserien 3 und 4 für einen Fülldruck von $p = 200\text{ bar}$ ausgelegt.

3.2 LPG-Radmuldentanks mit Sicherheitseinrichtung

Im Rahmen der Versuchsserie 2 wurden drei Einzelversuche mit LPG-Radmuldentanks, die mit Mehrfachventilen als Sicherheitseinrichtung ausgestattet waren, durchgeführt (vgl. Tabelle 2). Diese Mehrfachventile besitzen sowohl ein TPRD (thermal pressure relief device, dt.: Druckentlastungseinrichtung) als auch ein PRV (pressure relief valve, dt.: Druckentlastungsventil). Der Ansprechdruck des PRD wird mit $p = 27\text{ bar}$ angegeben. Das TPRD soll bei einer Temperatur von $T = 120\text{ °C} \pm 10\text{ K}$ öffnen. In Bild 4 sind die Druck-Zeit-Kurven der drei Versuche aufgeführt. In allen drei Versuchen hat das Mehrfachventil den durch den Wärmeeintrag generierten Überdruck zuverlässig abgeführt. Es ist gut zu sehen, dass in allen drei Versuchen zunächst das PRV anspricht (bei ca. $p = 25\text{ bar}$) und zunächst mehrfach öffnet und schließt und dadurch den Druckanstieg begrenzt. Im weiteren Verlauf öffnet die das TPRD durch die weitere Erwärmung und führt zu einer Entleerung des Behälters auf Umgebungsdruck. Es wurden Versuche mit drei unterschiedlichen Füllgrade (20 %, 60 %, 100 %) durchgeführt. Erwartungsgemäß öffnen die PRV in allen drei Fällen nahezu beim identischen Druck. Die Bildasedauer nach Öffnen des TPRD nimmt mit steigendem Füllgrad entsprechend zu.

3.3 Behälterversagen

3.3.1 Zeit bis zum Versagen

In der Serie 1 wurden 15 Propangasbehälter auf drei verschiedene Arten unterfeuert. Die Zeit bis zum Versagen liegt dabei in einem Bereich von $t = (70-152)\text{ s}$. Für die Startzeit bei der Holzunterfeuerung wurde nicht der eigentliche Entzündungszeitpunkt verwendet, sondern ein Temperaturkriterium, ab dem die Unterfeuerung vergleichbar zu den anderen Feuerarten entwickelt war, vgl. Abschnitt 2.2.1. In dieser Serie ist eine Abhängigkeit der Versagensdauer von der Art der Unterfeuerung nicht feststellbar. Daraufhin wurden die weiteren Untersuchungen mit einem Benzin-Poolfeuer durchgeführt.

Sowohl für die Radmuldentanks in der Serie 2 als auch die zu 100 % gefüllten CNG-Tanks vom Typ III der Serie 3 liegen die Versagenszeiten im Bereich $t = (152-293)\text{ s}$. Die zu 20 % gefüllten Typ-3-Tanks haben nicht auf die gleiche Art und Weise versagt. In zwei Fällen hat in einer Zeit von $t = (759-817)\text{ s}$ ein Gewindeverschluss an einer der Endkappen versagt und den Behälter entlastet. Beim dritten Versuch unter diesen Bedingungen kam es im Verlaufe der Unterfeuerung zu einer geringen Undichtigkeit an einem der Gewindeverschlüsse mit einem latenten Druckabfall. Dieser Versuch wurde im weiteren Verlauf abgebrochen. In der Serie 4 haben die drei untersuchten Behälter nicht im klassischen Sinne versagt. Durch das Wegschmelzen des Polymerliners kam es hingegen zu einer großflächigen Undichtigkeit mit einem Austritt des Behälterinhaltes über einen längeren Zeitraum.

Tabelle 5:
Temperatur des Behälters zum Versagenszeitpunkt an drei verschiedenen Positionen (oben, mittig, unten), Durchschnitt für alle Versuche einer Serie unter den gleichen Bedingungen (Unterfeuerungsart, Füllgrad (FG))

Serie	Feuer/ FG	Ø T [°C] oben	Ø T [°C] mittig	Ø T [°C] unten
Serie 1 (11-kg-Propangasflaschen)	Holz / 100 %	393	164	141
	Pool / 100 %	308	192	258
	Gas / 100 %	379	166	166
Serie 2 (LPG-Rad-muldentanks)	Pool / 100 %	391	243	249
	Pool / 20 %	400	456	496
Serie 3 (CNG Typ III)	Pool / 100 %	485	704	710
	Pool / 20 % ¹	501	688	740
Serie 4 (CNG Typ IV)	Pool / 100 %	– ²	– ²	– ²

¹ Drei Versuche, davon einer ohne Versagen, für den Durchschnitt die Temperatur beim Versuchsabbruch

² Kein Versagen im klassischen Sinne

Tabelle 6:

Druck beim Versagen sowie durchschnittlicher Druck beim Versagen für alle Versuche einer Serie unter den gleichen Bedingungen (Unterfeuerungsart, Füllgrad (FG))

Serie 1 (11-kg-Propangasflaschen)			Serie 2 (LPG-Radmuldentanks)			Serie 3 (CNG Typ III)			Serie 4 (CNG Typ IV)		
Feuer/FG	p [bar]	Ø p [bar]	Feuer/FG	p [bar]	Ø p [bar]	Feuer/FG	p [bar]	Ø p [bar]	Feuer/FG	t [s]	Ø t [s]
Holz / 100 %	80,0	79,3	Pool/ 100%	- ¹	74,5	Pool / 100 %	291	317	Pool / 20 %	- ²	-
	86,5			75,9			305			- ²	
	79,7			75,1			330			- ²	
	75,7			69,3			325			- ²	
	74,6			77,6			333			- ²	
Pool / 100 %	86,2	81,4	Pool/ 20%	78,5	79,2	Pool / 20 %	- ²	61,0			
	82,1			78,1			68,4				
	70,7			79,8			53,6				
	86,9			81,0							
	80,4			78,4							
Gas / 100 %	90,9	88,7									
	81,1										
	86,8										
	98,2										
	86,4										

¹ Ausfall Drucksensor

² kein klassisches Behälterversagen

¹ Ausfall Drucksensor² kein klassisches Behälterversagen

3.3.2 Zustand zum Zeitpunkt des Versagens

In Tabelle 5 sind die durchschnittlichen Temperaturen an der Behälterunterseite, an der Behälterflanke (mittig) und an der Behälteroberseite zum Versagenszeitpunkt dargestellt. In den Versuchen der Serie 1 sowie den zu 100 % gefüllten Radmuldentanks der Serie 2 ist die Behälterwandung an der Oberseite deutlich heißer als an der Flanke oder der Unterseite. Bei den übrigen Versuchen ist der Temperaturgradient umgekehrt, mit einer teilweise deutlich heißeren Unterseite im Vergleich zur Oberseite.

Dass die Unterseite kälter ist als der obere Teil des Behälters, obgleich die Beflammung an der Unterseite deutlich intensiver ist, liegt am Zustand

des Propan/LPG als druckverflüssigtes Gas.

Während im oberen Teil des Behälters der Inhalt als Gasphase vorliegt, befindet sich im unteren Teil Flüssigphase. Die Flüssigphase weist eine deutlich höhere Wärmekapazität im Vergleich zur Gasphase auf. Zudem erwärmt sie sich zunächst nur bis zur Siedetemperatur entsprechend dem jeweiligen Innendruck. Die zugeführte Energie (Flamme) wird jetzt für die Verdampfung benötigt, wodurch die Wandung im Bereich der Flüssigphase deutlich kühler bleibt als der Gasraum. Die Flüssigphase im unteren Behälterteil kühlt somit die Wandung.

Lediglich bei den zu 20 % gefüllten Radmuldentanks der Serie 2, obwohl mit LPG gefüllt, ist die Unterseite heißer. Dies lässt sich jedoch mit dem geringen Füllgrad erklären. Die 20 % Füllmenge

Tabelle 7:
Durchschnitt des maximal gemessenen Drucks nach Behälterversagen in einer Entfernung von l = (5; 7; 9) m bzw. l = (7; 9; 11) m für alle Versuche einer Serie unter den gleichen Bedingungen (Unterfeuerungsart, Füllgrad (FG))

Serie	Feuer/ FG	l = 5 m Ø p [bar]	l = 7 m Ø p [bar]	l = 9 m Ø p [bar]	l = 11 m Ø p [bar]
Serie 1 (11-kg-Propangasflaschen)	Holz / 100 %	0,07	0,06	0,05	–
	Pool / 100 %	0,16	0,11	0,07	–
	Gas / 100 %	0,11	0,09	0,06	–
Serie 2 (LPG-Rad-muldentanks)	Pool / 100 %	–	0,10	0,05	0,04
	Pool / 20 %	–	0,20	0,12	0,09
Serie 3 (CNG Typ III)	Pool / 100 %	–	0,30 ¹	0,20 ¹	0,12 ¹
	Pool / 20 %	–	– ²	– ²	– ²
Serie 4 (CNG Typ IV)	Pool / 100 %	–	– ²	– ²	– ²

¹ Durchschnitt aus 4 Versuchen, beim 5. Versuch abweichender Abstand² Kein Druckpeak feststellbar

Serie	Anzahl der Unterfeuerungsversuche	Anzahl der dokumentierten Fragmente	Anteil der dokumentierten Fragmente an der Gesamtmasse	max. Wurfweite [m] (Gewicht des Fragments [kg])
Serie 1 (11-kg-Propangasflaschen)	15	60	90,0 %	238 (1,4)
Serie 2 (LPG-Radmuldentanks)	10	50	88,7 %	255 (26,0)
Serie 3 (CNG Typ III)	5 (FG 100 %)	49	65,4 %	311 (1,3)
	3 (FG 20 %)			
Serie 4 (CNG Typ IV)	3	- ¹		

¹ Behälter nach Versuch nicht fragmentiert

Tabelle 8:
Anzahl der Fragmente einer jeden Versuchsserie, Anteil der dokumentierten Fragmente an der ursprünglichen Masse der Behälter, max. Wurfweite je Serie sowie Gewicht des Fragments mit der max. Wurfweite

ist bereits nach kurzer Zeit verdampft, sodass nur noch Gasphase vorhanden ist. Eine „Kühlung“ der Wandung durch die Flüssigphase entfällt folglich. Bei den CNG-Behältern ist der Behälterinhalt von vornherein gasförmig. Daher ist der Temperaturgradient der Wandung auch proportional zur Intensität der Beflammung (unten intensivere Beflammung, daher Behälterwandung auch heißer als oben).

Neben der Temperatur der Behälterwandung wurde auch der Innendruck der unterfeuerten Behälter aufgezeichnet. In der Tabelle 6 sind die Werte für die einzelnen Versuchsserien dargestellt. Sowohl die 11-kg-Propangasflaschen als auch die LPG-Radmuldentanks haben einen Berstdruck im Bereich von $p \approx 80$ bar ($p = (69-91)$ bar).

Der Ausgangsdruck vor der Unterfeuerung (Dampfdruck Propan bei $T = 20^\circ\text{C}$) lag bei $p \approx 8,4$ bar.

Der Startdruck der zu 100 % gefüllten CNG-Tanks vom Typ III lag bei $p = 200$ bar. Der Versagensdruck hingegen lag in einem Bereich von $p = (291-333)$ bar. Der Anfangsdruck der zu 20 % gefüllten Tanks lag bei $p = 40$ bar, der Versagensdruck im Mittel bei $p = 61$ bar.

3.3.3 Behälterversagen: Auswirkungen auf die Umgebung

Schwerpunkt der gesamten Untersuchungen war die Betrachtung der Auswirkungen bei einem Behälterversagen auf die Umgebung. Dazu wurden neben der Druck- und Temperaturwirkung auf die Umgebung auch ein Großteil der Fragmente dokumentiert. In der Tabelle 7 sind die Druckwerte für je drei verschiedene

Abstände aufgeführt. Zum Schutz der Messtechnik wurde nach der Serie 1 der Abstand vom unterfeuerten Behälter zum ersten Stativ um $\Delta l = 2$ m vergrößert. Über alle Versuche ist sehr gut zu erkennen, dass sich die Druckwirkung auf die Umgebung mit Vergrößerung des Abstandes verringert. Ein Vergleich zwischen den unterschiedlichen Unterfeuerungsarten der Serie 1 zeigt auch, dass in geringer Distanz ($l = 5$ m) ein deutlicher Unterschied feststellbar ist, welcher jedoch mit Vergrößerung der Entfernung abnimmt. Es ist auch gut zu erkennen, dass die Druckwerte für die zu 100 % gefüllten Radmuldentanks in der gleichen Größenordnung liegen, wie die Werte der 11-kg-Propangasflaschen. Die mehr als doppelt so große Menge an Brenngas hat also keinen Einfluss auf die Druckwirkungen. Hingegen ist der auftretende Überdruck beim Versagen bei den zu 20 % gefüllten Radmuldentanks mehr als doppelt so groß als der Druck bei den zu 100 % gefüllten Tanks. Die höhere Druckwirkung der zu 20 % gefüllten Radmuldentanks ergibt sich daraus,

Bild 5:
Fragmentierung direkt nach Behälterversagen, Radmuldentank, Füllgrad 20 %



dass zum Versagenszeitpunkt das gesamte flüssige Propan bereits verdampft ist und damit eine größere Menge an komprimiertem Gas gespeichert ist. Gegenüber den Versuchen der mit Flüssiggas gefüllten Behälter ergeben sich deutlich höhere Überdrücke in der Umgebung beim Versagen der Typ-III-CNG-Behälter. Der Maximalwert in einer Entfernung von $l = 7$ m lag bei $p = 0,41$ bar, der Durchschnitt über vier Versuche bei $p = 0,30$ bar. In den übrigen Versuchen mit CNG-Behältern (zu 20 % gefüllte Typ-III-Behälter, zu 100 % gefüllte Typ-IV-Behälter) kam es entweder zu keiner messtechnisch erfassten Überdruckwirkung oder der Behälter hat nicht im klassischen Sinne versagt, sondern wurde über eine Undichtigkeit entlastet.

Neben dem Druck wurde an den gleichen Stellen je auch die instantane Temperatur gemessen. Hierfür wurden Thermoelemente mit einem Durchmesser von $d = 1,5$ mm verwendet, deren Messspitze entmantelt wurde. Die gemessenen Temperaturwerte an diesen drei Punkten streuen sehr stark zwischen den einzelnen Versuchen unter gleichen Bedingungen. Als Beispiel sind hier die Versuche mit den zu 100 % gefüllten Radmuldentanks zu nennen. In einer Entfernung von $l = 9$ m wird zwei Mal ein maximaler Wert von $T < 70$ °C und zwei Mal ein maximaler Wert von $T > 800$ °C erreicht. Diese differierende Temperaturwirkung zeigt sich auch bei den zu 20 % gefüllten Radmuldentanks (z. B. $l = 7$ m: zwei Mal $T > 850$ °C, drei Mal $T < 100$ °C) und den zu 100 % gefüllten CNG-Behältern vom Typ III (z. B. $l = 7$ m: zwei Mal $T > 1000$ °C, drei Mal $T < 110$ °C). Hauptursache für diese uneinheitliche Temperaturwirkung auf die Umgebung ist die Art und Weise wie bzw. die Richtung, in der der Behälter sich öffnet. Dadurch kann es sein, dass der Behälterinhalt genau in die Richtung des Messstative freigesetzt wird bzw. der entstehende Feuerball die Stative erfasst oder aber das die Stative nicht erfasst werden. Jedoch geben die in den Einzelversuchen

teilweise erreichten Temperaturwerte einen Hinweis darauf, welche Temperaturwirkung auf die Umgebung möglich ist.

Eine weitere zentrale Größe zur Bewertung der Auswirkungen sind die Anzahl und Wurfweiten der Fragmente sowie deren Masse. In Bild 5 ist exemplarisch die Fragmentierung direkt nach dem Behälterversagen für einen zu 20 % gefüllten Radmuldentank zu sehen.

In der Tabelle 8 sind als Übersicht dargestellt, wie viele Fragmente aus einer Serie wiedergefunden und dokumentiert wurden. In den Serien, in denen Flüssiggasbehälter unterfeuert wurden, wurden je ca. 90 % der ursprünglichen Masse als Fragment im Nachgang dokumentiert. Diese Quote ist für die 5 Versuche der Serie 3, bei denen der Behälter fragmentierte, mit 65,4 % geringer. Dafür gibt es zwei wesentliche Ursachen. Zum einen besteht ein nicht unerheblicher Anteil der unterfeuerten Behälter aus Compositfasern, welche im Versuchsverlauf verbrannt sind, folglich nach dem Versuch nicht mehr als Masse vorhanden sind. Zum anderen lässt sich anhand von UAV-Aufnahmen vermuten, dass mehr Fragmente eine Wurfweite von $l > 250$ m haben und damit nicht mehr auf dem Sprengplatz, sondern im umgebenden Wald niedergegangen sind. Diese Fragmente wurden dann zum großen Teil nicht wiedergefunden und konnten nicht dokumentiert werden.

Wenn es in einer Versuchsserie zu einer Fragmentierung der unterfeuerten Behälter kam, dann lag die maximal dokumentierte Wurfweite je $l > 200$ m. Besonders erwähnenswert in diesem Zusammenhang ist, dass in einem Versuch der Serie 2 ein Radmuldentank mit einem Füllgrad von 100 % aufgerissen und als Gesamtes (Ausgangsgewicht vor Versuch = Fragmentgewicht = 26 kg) über eine Entfernung von $l = 255$ m befördert wurde.

Tabelle 9:
Verteilung der Fragmente nach Wurfweite und Masse je Versuchsserie

Serie	Anzahl der Unterfeuerungsversuche	Anteil (Anzahl) Fragmente mit Wurfweite			Anteil (Anzahl) Fragmente mit Gewicht		
		$l < 50$ m	$l = (50-100)$ m	$l > 100$ m	$m < 1$ kg	$m = (1-5)$ kg	$m > 5$ kg
Serie 1 (11-kg-Propangasflaschen)	15	55 % (33)	27 % (16)	18 % (11)	25 % (15)	60 % (36)	15 % (9)
Serie 2 (LPG-Radmuldentanks)	10	18 % (9)	44 % (22)	38 % (19)	20 % (10)	58 % (29)	22 % (11)
Serie 3 (CNG Typ III)	5 (FG 100 %)	49 % (24)	33 % (16)	18 % (9)	78 % (38)	14 % (7)	8 % (4)
	3 (FG 20 %)	- ¹			- ¹		
Serie 4 (CNG Typ IV)	3	- ¹			- ¹		

¹ Behälter nach Versuch nicht fragmentiert

In der Tabelle 9 sind noch einmal die Verteilung aller Fragmente nach Wurfweite und nach dem Gewicht aufgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass in den Versuchen mit den LPG-Radmuldentanks deutlich mehr Fragmente über $l > 100$ m geflogen sind (38 %, 19 Fragmente) als in den übrigen Versuchsserien (je 18 %). Bei den Versuchen mit den Flüssiggastanks (Serie 1 und 2) ist eine etwa gleichgroße Verteilung der Fragmente festzustellen. Hingegen gibt es bei den CNG-Versuchen deutlich mehr Fragmente mit $m < 1$ kg, in der Summe 78 % bzw. 38 Fragmente. Ursache dafür ist die große Anzahl an Compositestücken, welche über eine große Fläche verteilt worden sind.

4. Diskussion

4.1 Ergebnisse der hydraulischen Berstversuche

In der Tabelle 3 sind alle Ergebnisse der einzelnen hydraulischen Berstversuche aufgeführt. Für die 11-kg-Propangasflaschen wird der minimale Berstdruck durch die EN 1442 vorgegeben. Demnach müssen diese Behälter einen Berstdruck von mindestens dem 2,25-fachen des Berechnungsdrucks standhalten. Der Berechnungsdruck ist der Dampfdruck des Mediums bei $T = 65$ °C, abzüglich $\Delta p = 1$ bar. Für Propan ist demnach der Berechnungsdruck $p = 22,25$ bar (Dampfdruck Propan bei $T = 65$ °C: $p = 23,25$ bar [21]). Demnach ist der minimal zulässige Berstdruck $p = 2,25 \times 22,25$ bar = 50,1 bar [22]. Dieser Wert wird in allen fünf Einzelversuchen der Serie 1 erreicht (vgl. Tabelle 3). Die für die Unterfeue- rungsversuche verwendeten 11-kg-Propangasflaschen entsprechen somit den Anforderungen der EN 1442.

Für die Radmuldentanks der Serie 2 ergibt sich der zulässige minimale Berstdruck aus der UN-ECE R67. Darin wird der Einstufungsdruck für die LPG-Tanks mit $p = 30$ bar angegeben. Der minimal zulässige Berstdruck entspricht dem 2,25-fachen des Einstufungsdrucks, folglich

$p = 2,25 \times 30$ bar = 67,5 bar [17]. Auch die drei identischen Radmuldentanks in den hydraulischen Berstversuchen haben diesen Mindestwert über- troffen (vgl. Tabelle 3).

Die UN-ECE R110 definiert die Anforderun- gen an die CNG-Automobiltanks. Der minimale Berstdruck muss demnach $p = 450$ bar sein [18]. Diese Anforderung wird ebenfalls durch die ver- wendeten Tanks, sowohl Typ III als auch Typ IV, in den hydraulischen Berstversuchen erfüllt (vgl. Tabelle 3).

4.2 Fragmentwurf

Die Betrachtung der Fragmente ist eine der zentralen Größen bei den Untersuchungen zu den Auswirkun- gen. Bei einem Behälterversagen stellen Fragmente mit das größte Risiko für Menschen dar. Während aus dem Überdruck eher im Nahbereich ($l \approx 10$ m) eine Gefähr- dung resultiert (vgl. Tabelle 7), stellen Fragmente auch noch in einer Entfernung von $l > 200$ m eine Gefahr dar (vgl. Tabelle 8). Sowohl was die maximale Wurf- weite (vgl. Tabelle 8) als auch die Verteilung der Frag- mente über die Wurfweite angeht (vgl. Tabelle 9), lässt sich keine eindeutige Aussage treffen, dass einer der untersuchten Behältertypen der Serien 1–3 bei einem Versagen ein geringeres Gefährdungspotential besitzt.

In den einzelnen Versuchsserien wurden noch verschiedene Beobachtungen bzgl. des Trümmer- wurfs gemacht. In einem Versuch mit einem zu 20 % gefüllten Radmuldentank kam es zu einer massiven Fragmentierung des Behälters in insge- samt 6 Hauptteile mit einer Masse von $m = (6,2; 4,6; 4,6; 2,9; 2,8; 1,1)$ kg. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, dass drei dieser Fragmente eine Wurfweite im Bereich von $l = (50–100)$ m hatten, jedoch durch eine sehr steile Parabelflugbahn Flugzeiten von $t = (7; 9; 17)$ s hatten. Diese sehr langen Zeiten stellen ein zusätzliches Risiko dar, da auch nach dem Bersten eines Behälters noch für einen verhältnismäßig langen Zeitraum eine Gefährdung gegeben ist.

Besonders weite Flugbahnen wurden in den



Bild 6:
"Rocketing" von
Fragmenten, Rad-
muldentanks,
FG 100 %, an-
getrieben durch
verdampfendes
und freigesetztes
Flüssiggas

Versuchen durch Phänomene erreicht, welche mitunter als „rocketing“ und „frisbeeing“ bezeichnet werden. Mit „rocketing“ ist in diesem Zusammenhang gemeint, dass ein mit einem druckverflüssigten Gas gefüllter Tank partiell aufreißt, der Tankinhalt jetförmig austritt und dabei verdampft und dadurch der Tank, oder große Teile des Tanks, als solches beschleunigt. Dieses Phänomen wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben [23; 24; 25]. In zwei von fünf Versuchen mit 100 % gefüllten Radmuldentanks kam es zu einem solchen „rocketing“ (vgl. Bild 6).

Im ersten Fall (Bild 6, links) betrug die Wurfweite $l = 255$ m für einen gesamten Tank mit einer Masse von $m = 26,0$ kg. Im zweiten Fall (Bild 6, rechts) ist der Behälter quer aufgerissen und das Haupttrümmerstück ($m = 17,9$ kg) ist ebenerdig über eine Distanz von $l = 162$ m befördert worden.

Mit „frisbeeing“ ist gemeint, dass ein Trümmerstück sehr stark hinsichtlich der Rotation um die eigene Achse beschleunigt wird und dadurch eine sehr große Flugweite erzielt [23]. Dies war z. B. in einem Versuch der Serie 1 der Fall. Dabei betrug die Wurfweite für das Fragment ($m = 1,4$ kg) $l = 238$ m (vgl. Bild 7).

Bei der Betrachtung der Fragmentierung der LPG-Radmuldentanks sind deutliche Unterschiede zwischen den zu 20 % gefüllten Tanks und den Tanks mit einem Füllgrad von 100 %

festzustellen. In Tabelle 10 sind noch einmal einige Kenngrößen zu den Fragmenten aus den Versuchen mit den LPG-Radmuldentanks, aufgeschlüsselt nach Füllgrad, aufgeführt.

Aus diesen Daten wird klar ersichtlich, dass die Tanks mit einem Füllgrad von 20 % in deutlich mehr Trümmerstücke fragmentieren. Während die zu 100 % gefüllten Tanks im Durchschnitt in 3,2 Fragmente pro Versuch zerlegt werden, kommt es bei den Versuchen mit einem Füllgrad von 20 % im Durchschnitt zu 6,8 Fragmenten. Es muss jedoch angenommen werden, dass der Wert „Fragmente pro Tank“ für die zu 20 % gefüllten Tanks noch größer ist, da 21,2 % der Originaltankmasse nicht wiedergefunden werden konnte. Bei den vollen Tanks wurde hingegen nahezu die gesamte ursprüngliche Tankmasse dokumentiert (98,5 %). Ursache für das unterschiedliche Fragmentierungsverhalten ist die deutlich höhere Temperatur des Behältermantels zum Versagenszeitpunkt bei den zu 20 % gefüllten Tanks. Sowohl mittig als auch an der Unterseite ist die Temperatur um mehr als $\Delta T = 200$ °C größer (vgl. Tabelle 5).

Für Stahl sinkt in diesem Bereich die Zugfestigkeit von $\sigma_M = 167$ N/mm² ($T = 250$ °C) auf $\sigma_M = 133$ N/mm² ($T = 400$ °C) [26], wodurch sich Risse über den Behältermantel deutlich schneller ausbreiten können. Der Druck beim Versagen ist hingegen ähnlich (vgl. Tabelle 6). Wenn man davon

Bild 7:
"Frisbeeing" eines
Fragments, Nr. 1
das Fragment, Nr. 2
Unterfeuerer bzw.
Ort des Behälterver-
sagens.
Bei der Betrachtung
der Fragmentie-
rung der LPG-
Radmuldentanks
sind deutliche
Unterschiede zwi-
schen den zu 20 %
gefüllten Tanks
und den Tanks mit
einem Füllgrad von
100 % festzustellen.
In Tabelle 10 sind
noch einmal einige
Kenngrößen zu den
Fragmenten aus
den Versuchen mit
den LPG-Radmul-
dentanks, aufge-
schlüsselt nach Füll-
grad, aufgeführt.



Tabelle 10:
Fragmentierung der LPG-Radmuldentanks differenziert nach den Versuchen mit einem Füllgrad von 20 % und 100 %

Anzahl Versuche	FG [%]	Σ Fragmente aus allen Versuchen	Ø Fragmente pro Versuch	Σ der wiedergefundenen Masse [kg] (Originalmasse aus 5 Versuchen: 132,0 kg)	Ø Masse pro Fragment [kg]
5	100	16	3,2	130,0 ($\hat{=}$ 98,5 %)	8,1
5	20	34	6,8	102,3 ($\hat{=}$ 78,8 %)	3,0

ausgeht, dass die Hauptgefahr beim Behälterversagen von Fragmenten ausgeht, lässt sich zusammenfassen, dass eine größere Gefährdung von Flüssigastanks aus Stahl mit einem geringeren Füllgrad ausgeht, im Vergleich zu komplett gefüllten Flüssigaststahltanks (im Bereich FG 20–100%).

4.3 Druckwirkung auf die Umgebung

In einer Entfernung von $l = 7$ m liegen die gemittelten Druckwerte für die einzelnen Versuchsserien im Bereich von $p = (0,06–0,30)$ bar (vgl. Tabelle 7). Im Vergleich treten die höchsten Drücke beim Bersten eines Typ-III-Behälters auf. Ursache dafür ist, dass die Überdruckwirkung in erster Linie abhängig sind vom Behältervolumen und dem zum Berstzeitpunkt vorliegenden Druck des gasförmigen Mediums. Die Drücke zum Versagenszeitpunkt liegen bei den Typ-III-CNG-Behältern (FG 100 %) im Bereich von $p \approx 300$ bar, wohingegen in den Versuchen mit den Flüssigastbehältern der Serie 1 und 2 die Drücke zum Versagenszeitpunkt im Bereich $p \approx (70–90)$ bar liegen (vgl. Tabelle 6). Ein Vergleich der Videoaufzeichnung mit den Druckkurven zeigt auch deutlich, dass das nachverdampfende Propan keinen Beitrag zur Überdruckwirkung auf die Umgebung hat. Der Verdampfungsprozess dauert deutlich länger als die gemessenen Überdrücke detektierbar sind.

Drücke im Bereich $p = (0,06–0,30)$ haben das Potential deutliche Schädigungen beim Menschen hervorzurufen (z. B. Trommelfellriss, Umstoßen von Personen) bzw. auch zu signifikanter Beschädigung von Infrastruktur zu führen (z. B. Bruch von Scheiben, Zerstörung von 24er Mauerwerk) [27]. Die in Tabelle 7 aufgeführten Werte sind Durchschnittswerte. In zwei Einzelversuchen der Serie 3 wurden auch noch Werte von $p > 0,30$ bar gemessen, $p = (0,31; 0,41)$ bar. Ein Druck von $p = 0,41$ bar ist ausreichend, um unbewehrte Betonwände mit einer Stärke von $d = (0,2–0,3)$ m zu zerstören [28].

4.4 Versagensmechanismus der LPG-Radmuldentanks

Betrachtet man den Versagensmechanismus der Radmuldentanks, muss man klar zwischen den Versuchen mit einem Füllgrad von 20 % und 100 % unterscheiden. In den Versuchen mit einem Füllgrad von 20 % haben die Tanks zum Zeitpunkt des Versagens eine homogene Behältermanteltemperatur von $T = (400–550)$ °C (vgl. Tabelle 5). Zum Zeitpunkt des Versagens beträgt die durchschnittliche Temperatur im Tank $T = 346$ °C. Die ursprüngliche Messstelle im Tank war in der Flüssigphase. Unter der Berücksichtigung, dass der kritische Punkt für Propan bei $p = 42,5$ bar und $T = 96,75$ °C erreicht ist [29], kann man davon

ausgehen, dass zum Zeitpunkt des Versagens der 20 % gefüllten Radmuldentanks keine Flüssigphase mehr vorhanden ist. Der Behälterinhalt zum Versagenszeitpunkt kann somit als überkritisch angesehen werden. Das Bersten dieser Behälter wird folglich durch zwei gegenläufige Faktoren beeinflusst. Durch die steigende Temperatur des Behältermantels sinkt die Zugfestigkeit des Behälterstahls. Zum anderen steigt der Druck im Behälter durch die fortschreitende Erwärmung des überkritischen Fluids. Dass im Zeitraum direkt vor dem Versagen keine Verdampfung einer potentiell vorhandenen Flüssigphase mehr stattfindet, lässt sich anhand der Drucksteigerungsraten belegen. Während die Drucksteigerungsraten für den gesamten Zeitraum im Bereich $dp/dt = (0,27–0,33)$ bar/s liegen ($\bar{dp/dt} = 0,29$ bar/s), sind die Drucksteigerungswerte in den 10 s vor dem Behälterversagen in einem Bereich von $dp/dt = (0,02–0,15)$ bar/s ($\bar{dp/dt} = 0,08$ bar/s). Es wird als deutlich, dass die Druckanstiegsgeschwindigkeit zu Beginn deutlich größer sind, da es zum einen zu einer Überhitzung der Dampfphase im Vergleich zum Phasengleichgewicht kommt und gleichzeitig ein vermehrter Phasenübergang von flüssig zu gasförmig stattfindet. Gegen Ende ist keine Flüssigphase mehr vorhanden, die Druckanstiegsgeschwindigkeit wird nur noch durch die Erwärmung des homogenen Mediums bestimmt.

Das Volumen der zu 100 % gefüllten Tanks ist real nur zu 80 % gefüllt (vgl. Tabelle 2). Die Füllmasse Propan betrug $m = 25,5$ kg (bei $T = 20$ °C, flüssiges Propan $\rho = 0,501$ kg/dm³ [21]). Bereits eine Temperaturerhöhung auf $T = 73$ °C bewirkt eine Ausdehnung der Flüssigphase auf mehr als $V = 63,8$ dm³, was dem Volumen des Tanks entspricht (bei $T = 73$ °C, flüssiges Propan $\rho = 0,397$ kg/dm³ [21]). Bei dieser Überlegung muss jedoch auch das Phasengleichgewicht berücksichtigt werden, dass entsprechend die Dichte der Gasphase zunimmt. Der dadurch erzeugte zusätzliche Druck führt vermutlich bei drei der fünf Versuche zu einem kleineren, partiellen Riss des Behältermantels und einem geringen Druckverlust im Bereich $\Delta p = (10–15)$ bar, verbunden mit einem Flammenstrahl. Nach kurzer Zeit beginnt der Druck wieder zu steigen und nach einer Zeitspanne von $\Delta t = (60–103)$ s nach dem partiellen Riss kommt es zu einem kompletten Versagen des Tanks. In den anderen zwei Versuchen kam es direkt zu einem Komplettersagen des Tanks. Die drei Versuche mit einem initialen partiellen Riss haben mit $t = (293, 246, 191)$ s auch eine deutlich längere Dauer bis zum Versagen (vgl. $t = 168, 152$ s) und durch diesen Zeitunterschied mit $T = (157, 141, 128)$ °C auch zum Versagenszeitpunkt eine höhere Temperatur der Flüssigphase (vgl. $T = (96, 98)$ °C) zur Folge.

Auch direkt nach dem Tankversagen ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Behältern mit den unterschiedlichen Füllgraden zu erkennen. Der Behälterinhalt der zu 20 % gefüllten Tanks hat keinerlei Flüssigphase mehr und ist thermisch derart aufbereitet, dass dieser nach Durchmischung mit dem Luftsauerstoff direkt in Form des deutlich sichtbaren Feuerballs umgesetzt wird.

Der Behälterinhalt der zu 100 % gefüllten Tanks ist ebenfalls überhitzt, muss aber direkt nach dem Behälterversagen noch verdampft werden. Dies ist dadurch visuell feststellbar, dass in den Versuchen mit den 100 % gefüllten Tanks direkt nach dem Öffnen des Behälters eine weiße Propanwolke zu erkennen ist (vgl. z. B. Bild 6).

Insgesamt läuft die thermische Umsetzung des Behälterinhaltes bei den zu 20 % gefüllten Tanks deutlich schneller ab.

4.5 Versagen der CNG-Tanks

Es wurden sowohl Versuche mit CNG-Tanks vom Typ III (Aluminiumliner) als auch vom Typ IV (Polymerliner) durchgeführt (vgl. Tabelle 2). In den fünf Versuchen mit zu 100 % gefüllten Typ-III-Behältern kam es immer zu einer Fragmentierung des Behältermantels beim Versagen. Auch die zu 20 % gefüllten Typ-III-Tanks haben in zwei von drei Fällen versagt, indem einer der Gewindeanschlüsse herausgedrückt wurde. Im Gegensatz dazu haben die drei Typ-IV-Tanks eher großflächig den Behälterinhalt freigesetzt. Ursache dafür war das Wegschmelzen des Polymerliners bei gleichzeitig thermischem Versagen der Compositematrix. Ausgehend von diesem Versagensmechanismus könnte man die Schlussfolgerung ziehen, dass Typ-IV-Tanks bei einer Wärmebeaufschlagung durch eine Flamme sicherer sind als Typ III Tanks, da diese nicht abrupt mit einer Behälterfragmentierung versagen. Es sind jedoch auch Fälle bekannt, bei denen Behälter des Typs IV auf diese Weise (Druckwelle, massiver Fragmentwurf) versagten. Ein solcher Unfall ist in Tabelle 1, Beispiel Nr. 2 aufgeführt, als bei einem brennenden Müllfahrzeug in Indianapolis einer der Typ-IV-CNG-Tanks versagt [12]. Dass es zu einem solchen Versagen kam, und nicht zu einem Wegschmelzen des Liners, kann z. B. darin begründet liegen, dass die Beflammung des Tanks nicht direkt und großflächig wie in den dargestellten Versuchen, sondern eher indirekt und möglicherweise nur punktuell durch eine etwas weiter entfernte Wärmequelle stattgefunden hat. Dadurch wurde der Behälter zwar erwärmt und der Druck stieg. Die Temperaturerhöhung hat jedoch nicht dazu ausgereicht, dass der Liner an sich schmilzt und die Compositematrix versagt. Dafür spricht auch, dass es bei diesem Unfall mit $t = 33$ min

relativ lange bis zum Versagen gedauert hat (ausgehend von der Meldung des Feuers), verglichen mit den Zeiten der Unterfeuerungsversuche, bei denen es zu einem direkten Behälterversagen kam (vgl. Tabelle 4).

5. Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden insgesamt 57 Einzelversuche durchgeführt, davon 39 Unterfeuerungsversuche. Dabei wurden 11-kg-Propangasflaschen, LPG-Radmuldentanks für PKW sowie CNG-Tanks vom Typ III und Typ IV untersucht. Es wurden eine Vielzahl von experimentellen Daten erhoben, die sowohl das Behälterversagen unter kalten (hydraulische Berstversuche) als auch unter heißen Bedingungen (Unterfeuerungsversuche) charakterisieren. 36 der 39 Unterfeuerungsversuche wurden mit Behältern ohne Sicherheitseinrichtung durchgeführt. In diesen Versuchen wurden der innere Zustand des Behälters und auch die Auswirkungen des Versagens (z. B. Druck-, Temperaturwirkung Nahbereich, Fragmente) dokumentiert. Diese Ergebnisse können dazu dienen, Einsatzkräften von Feuerwehr und Rettungsdienst zu zeigen, welche Auswirkungen ein solches Behälterversagen haben kann. Weiterhin sollen daraus Hinweise für die Einsatztaktik erarbeitet bzw. diese angepasst werden. Mit den Ergebnissen aus den Versuchen zu den 11-kg-Propangasflaschen wurde bereits mit der DGUV (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung) und weiteren Partnern ein Merkblatt erarbeitet [30]. Für die Fahrzeugtanks sollen weitere Einsatzhinweise publiziert werden. Dadurch soll auch das Sicherheitsniveau von Einsatzkräften bei Zwischenfällen mit alternativen gasförmigen Antrieben erhöht werden.

Perspektivisch sind noch weitere Auswertungen der erhobenen Daten und auch weitere Versuche geplant. In allen Unterfeuerungsversuchen wurde die zeitabhängige Wärmestrahlung des Feuerballs nach dem Versagen mit Bolometern gemessen. Diese Daten werden aktuell noch ausgewertet. Weiterhin wurden bereits je drei Versuche mit LPG-Tanks und CNG-Tanks ohne Sicherheitseinrichtung, eingebaut in einem PKW, durchgeführt. Ziel war es hier, die Auswirkungen des Versagens unter noch realistischeren Bedingungen abzubilden. Diese Versuche werden aktuell ebenfalls ausgewertet und im Anschluss publiziert.

Quellen

- [1] D. Krentel, R. Tschirschwitz, M. Kluge et al.: „Auswirkungen von unfallbedingtem Behälterversagen bei alternativen Pkw-Antrieben – Teil 1: Problemstellung, Stand der Technik und Voruntersuchungen“, Technische Sicherheit, Band 6 (2016), Nr. 9, 39–46.

- [2] P. P. Neumann, H. Kohlhoff, D. Hüllmann et al.: „Auswirkungen von Behälterversagen bei alternativen Pkw-Antrieben – Teil 2: UAV-basierte Fernerkundung von Gaswolken“, Technische Sicherheit, Band 6 (2016), Nr. 11/12, 23–28.
- [3] R. Tschirschwitz, D. Krentel, M. Kluge et al.: „*Mobile gas cylinders in fire: consequences in case of failure*“, Fire Safety Journal, Band 91 (2017), 989–996.
- [4] R. Tschirschwitz, D. Krentel, M. Kluge et al.: „Auswirkungen von Behälterversagen bei alternativen Pkw-Antrieben – Teil 3: Auswirkungen des Versagens von 11-kg-Propangasbehältern im Feuer“, Technische Sicherheit, Band 7 (2017), Nr. 11/12, 25–32.
- [5] R. Tschirschwitz, D. Krentel, M. Kluge et al.: „*Experimental investigation of consequences of LPG vehicle tank failure under fire conditions*“, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Band 56 (2018), 278–288.
- [6] R. Tschirschwitz, D. Krentel, M. Kluge et al.: „*Hazards from failure of CNG automotive cylinders in fire*“, Journal of Hazardous Materials, Band 367 (2019), 1–7.
- [7] Kraftfahrt-Bundesamt: „Bestand an Pkw in den Jahren 2009 bis 2018 nach ausgewählten Kraftstoffarten“, https://www.kba.de/DE/Statistik/Fahrzeuge/Bestand/Umwelt/bumwelt_z.html, abgerufen: 30.01.2019.
- [8] WLPGA – World LPG Association: „Autogas Incentive Policies – A country-by-country analysis of why and how governments encourage Autogas & what works“, <https://auto-gas.net/wp-content/uploads/2018/09/Autogas-Incentive-Policies-report-FINAL.pdf>, abgerufen: 30.01.2019.
- [9] Statista: „Global number of natural gas vehicles in operation in 2017, by major country“, <https://www.statista.com/statistics/787068/global-sales-of-natural-gas-vehicles-by-country/>, abgerufen: 30.01.2019.
- [10] M.I. Khan, T. Yasmin, N.B. Khan: „Safety issues associated with the use and operation of natural gas vehicles: learning from accidents in Pakistan“, Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, Band 38 (2016), 2481–2497.
- [11] HFUK, „PKW explodiert nach Verkehrsunfall – Erkenntnisse und Schlussfolgerungen“ Sicherheitsbrief: Gemeinsame Schrift der Hanseatischen Feuerwehr-Unfallkasse Nord (HFUK Nord) und der Feuerwehr-Unfallkasse Mitte (FUK Mitte), Band 36 (2014), pp. 4–6.
- [12] J. Krebsbach, Indianapolis Fire Department: https://www.ctif.org/sites/default/files/2017-10/indianapolis_gas_cylinder_explosion.pdf, abgerufen: 21.02.2019
- [13] R. Hansen: „Firefighter near Miss – Auto Fire with Compressed Natural Gas (CNG) Fuel Tank Explosion“, Seattle Fire Department (2007), Seattle, USA.
- [14] Feuerwehr Warburg: <http://www.feuerwehr-warburg.de/php/einsatzliste.php?eID=852&pic=1>, abgerufen: 21.02.2019.
- [15] ISO 11439: „*Gas cylinders — High pressure cylinders for the on-board storage of natural gas as a fuel for automotive vehicles*“, First ed. (2000).
- [16] Vereinte Nationen: „Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter Handbuch über Prüfungen und Kriterien“, Sechste überarbeitete Ausgabe (2017), ISBN 978-3-9817853-2-6.
- [17] UN-ECE Regulation No. 67: „Uniform provisions concerning the approval of: I. Approval of specific equipment of vehicles of category M and N using liquefied petroleum gases in their propulsion system. II. Approval of vehicles of category M and N fitted with specific equipment for the use of liquefied petroleum gases in their propulsion system with regard to the installation of such equipment“, Revision 3 (2012).
- [18] UN-ECE Regulation No. 110: „Uniform provisions concerning the approval of: I. Specific components of motor vehicles using compressed natural gas (CNG) in their propulsion system; II. Vehicles with regard to the installation of specific components of an approved type for the use of compressed natural gas (CNG) in their propulsion system“, Revision 2 (2013).
- [19] DIN EN 60584: „Thermocouples – Part 2: Tolerances“, Beuth (1994), Berlin, Germany.
- [20] DIN 51622: „*Liquefied Petroleum Gases; Propane, Propene, Butane, Butene and their Mixtures; Requirements.*“ Beuth (1985), Berlin, Germany.
- [21] C.L. Yaws: „*Chemical Properties Handbook – Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health related Properties for organic and inorganic Chemicals*“, Mc-Graw-Hill (1999), New York, USA.
- [22] EN 1442: „Flüssiggas-Geräte und Ausrüstungsteile – Ortsbewegliche, wiederbefüllbare, geschweißte Flaschen aus Stahl für Flüssiggas (LPG) – Gestaltung und Konstruktion“, DIN Deutsches Institut für Normung e. V. (2008), Berlin, Deutschland.
- [23] Center for Chemical Process Safety: „*Guidelines for Evaluating the Characteristics of Vapor Cloud Explosions, Flash Fires, and BLEVEs*“, American Institute of Chemical Engineers (1994), New York, NY, USA.
- [24] W.E. Baker, J.J. Kulesz, R.E. Ricker, P.S. Westine, V.B. Parr, L.M. Vargas, P.K. Moseley: „*Workbook for estimating effects of accidental explosions in propellant ground handling and transport systems*“, Technical Report NASA-CR-3023, REPT-02-4778 (1978), Southwest Research Inst., San Antonio, TX, USA.

- [25] A.M. Birk, M.H. Cunningham: „Liquid temperature stratification and its effect on BLEVEs and their hazards”, *Journal of Hazardous Materials*, Band 48 (1996), 219–237.
- [26] U. Fischer, M. Heinzler: „Tabellenbuch Metall“, Verlag Europa-Lehrmittel, 40. überarbeitete und erweiterte Auflage (1997).
- [27] M. Steidinger, B. Krüning:
„Mustersicherheitsanalyse nach §7 StörfallV für eine Sprengstofffabrik“, Forschungsbericht 104 09 211, UBA-FB 92-026 (1991), Berlin.
- [28] S. Glasstone, P.J. Dolan: „The effects of nuclear weapons”, United States Department of Defence, Third ed. (1977), Washington, USA.
- [29] VDI Gesellschaft: „VDI Wärmeatlas”, Springer (2005), Berlin, Heidelberg, Deutschland.
- [30] DGUV Information 205-030: „Umgang mit ortsbeweglichen Flüssiggasflaschen im Brandeinsatz“, DGUV-Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (2018), Berlin, Deutschland.

Impressum

Die PTB-Mitteilungen sind metrologisches Fachjournal der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig und Berlin. Als Fachjournal veröffentlichen die PTB-Mitteilungen wissenschaftliche Fachaufsätze zu metrologischen Themen aus den Arbeitsgebieten der PTB. Die PTB-Mitteilungen stehen in einer langen Tradition, die bis zu den Anfängen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (gegründet 1887) zurückreicht.

Herausgeber

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)

ISNI: 0000 0001 2186 1887

Postanschrift:

Postfach 33 45,
38023 Braunschweig

Lieferanschrift:

Bundesallee 100,
38116 Braunschweig

Redaktion/Layout

Presse- und Öffentlichkeitsarbeit, PTB

Dr. Arnas Lucassen (wissenschaftlicher Redakteur)

Dr. Dr. Jens Simon (verantwortlich)

Sabine Siems (Layout / Lektorat)

Telefon: (05 31) 592-82 02

Telefax: (05 31) 592-30 08

E-Mail: sabine.siems@ptb.de

Erscheinungsweise und Copyright

Die PTB-Mitteilungen erscheinen viermal jährlich.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages vervielfältigt oder verbreitet werden. Unter dieses Verbot fällt insbesondere die gewerbliche Vervielfältigung per Kopie, die Aufnahme in elektronische Datenbanken und die Vervielfältigung auf CD-ROM und in allen anderen elektronischen Datenträgern.



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Printed in Germany ISSN 0030-834X

Die fachlichen Aufsätze aus dieser Ausgabe der PTB-Mitteilungen sind auch online verfügbar unter:

doi: **10.7795/310.20200199**

Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt, das nationale Metrologieinstitut, ist eine wissenschaftlich-technische Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie.



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt, das nationale Metrologieinstitut, ist eine wissenschaftlich-technische Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie.



Physikalisch-Technische Bundesanstalt
Nationales Metrologieinstitut

Bundesallee 100
38116 Braunschweig

Presse- und Öffentlichkeitsarbeit

Telefon: 0531 592-3006
Fax: 0531 592-3008
E-Mail: presse@ptb.de
www.ptb.de