

Ermittlung und Berechnung der Sauerstoffgrenzkonzentration von brennbaren Gasen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

des Fachbereichs Chemie

der Universität Duisburg - Essen

vorgelegt von

Oliver Fuß

aus Berlin

Essen, Mai 2004

Tag der mündlichen Prüfung: 19.08.2004

Referent: Prof. Dr. A. Schönbacher

Korreferent: Prof. Dr. T. Redeker

Für 晓虎

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter im Rahmen des Doktorandenprogramms der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in der Zeit von November 2000 bis Januar 2004 in Berlin.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Axel Schönbacher, Universität Duisburg-Essen, Institut für technische Chemie I, für die Überlassung des Themas, die fachliche Betreuung und der dabei gewährten wissenschaftlichen Betätigungsfreiheit sowie für die Förderung dieser Arbeit durch viele wissenschaftliche Diskussionen und Anregungen.

Herrn Prof. Dr. Tammo Redeker, IBExU Freiberg, Institut für Sicherheitstechnik GmbH, an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Frau Dr. Maria Molnarne danke ich für die durch Ihren Einsatz erst möglich gemachte Anstellung bei der BAM und die fachliche Betreuung während der gesamten Zeit.

Bei Herrn Dr. Volkmar Schröder möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, den experimentellen Teil dieser Arbeit in dem von ihm geleiteten Laboratorium durchführen zu können sowie die konstruktiven fachlichen Gespräche.

Herrn Dr. habil. Ulrich Krause, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, danke ich für die Anregungen und wichtige Hinweise, die zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

Allen Mitarbeitern der BAM, die mir bei der Entstehung der Arbeit geholfen haben möchte ich meinen Dank aussprechen, insbesondere Herrn Dr. Kai Holtappels für zahlreiche Anregungen und Hilfestellungen und Herrn Michael Bulin für seine Hilfe bei der Programmierung.

Für die Finanzierung meiner Stelle bei der BAM danke ich allen dafür Verantwortlichen für die Bereitstellung entsprechender finanzieller Mittel.

Meinen Eltern danke ich für Ihre Unterstützung in allen Lebenslagen.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Ermittlung und Berechnung der Sauerstoffgrenzkonzentration (LOC) von brennbaren Gasen. Sie gibt einen Überblick über empirische Rechenansätze für diese wichtige sicherheitstechnische Kenngröße, sowie der Bedeutung der LOC im Bereich des primären Explosionsschutzes.

Im experimentellen Teil wird die Weiterentwicklung eines standardisierten Bestimmungsverfahrens für die Sauerstoffgrenzkonzentration beschrieben, welches Eingang in den europäischen Normentwurf prEN 14756 gefunden hat. Für die Anwendung des Bestimmungsverfahrens ist die Kenntnis der unteren und oberen Explosionsgrenze des zu untersuchenden Gassystems erforderlich, welche nach EN 1839 bestimmt werden. Die Ermittlung der Sauerstoffgrenzkonzentration erfolgt für die meisten Gase über eine verkürzte Methode, in der nur der Bereich des maximalen Inertgasanteils des Explosionsbereichs untersucht wird, oder bei Gasen mit stark aufgeweiteten Explosionsbereichen über eine erweiterte Methode, die den gesamten Verlauf der oberen Explosionsgrenzlinie bei der Bestimmung berücksichtigt.

Um die Anwendbarkeit der prEN 14756 zu überprüfen, wurden Vergleichsmessungen durchgeführt. Untersucht wurden die Brenngase Ammoniak, Methan, Ethen und Wasserstoff in Luft und Stickstoff als zusätzlichem Inertgas. Die Versuche wurden unter atmosphärischen Bedingungen in den vier am häufigsten eingesetzten Zündgefäßen zur Bestimmung von Explosionsgrenzen durchgeführt. Die Zündgefäße sind in jeweiligen Normen genau beschrieben. In der DIN 51649-1 wird ein Glasrohr mit 60 mm Durchmesser verwendet. In der EN 1839 werden ein Glasrohr mit 80 mm Durchmesser und ein Kugelautoklav beschrieben, der in den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen ein Innenvolumen von 14 dm^3 besitzt. Nach der amerikanischen Norm ASTM E 681-01 werden Explosionsgrenzen in einem 5 dm^3 Glasrundkolben bestimmt. Die Prüfvorschriften der jeweiligen Normen zur Bestimmung der Explosionsgrenzen wurden zur Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration eingehalten, wie z. B. Zünderart, Zünddauer, Zündkriterium, Gemischaufbereitung, Anzahl der Wiederholungsversuche.

Es zeigte sich, dass die im 5 dm³ Glasrundkolben ermittelten Sauerstoffgrenzkonzentrationen im Vergleich zu den anderen Zündgefäßen am kleinsten waren. Experimente in den beiden Glasrohr-Zündgefäßen zeigten weitgehend identische Zahlenwerte der Sauerstoffgrenzkonzentration. Die ermittelten LOC-Werte im 14 dm³ Kugelautoklaven waren am größten. Das normierte Bestimmungsverfahren nach prEN 14756 lieferte bei einer deutlichen Verringerung des experimentellen Aufwandes stets zuverlässige Sauerstoffgrenzkonzentrationen.

Eine der wenigen Inkrementenmethoden, nach Subramaniam und Cangelosi liefert im Vergleich zu neueren Messergebnissen nach DIN 51649 deutlich zu große LOC-Werte. Da dies aus sicherheitstechnischer Sicht nicht zufriedenstellend war, wurde diese Inkrementenmethode modifiziert, indem den Inkrementen neue Zahlenwerte zugeordnet wurden die auf Messergebnissen der Datenbank CHEMSAFE basieren. Die modifizierte Inkrementenmethode ermöglicht genauere Vorhersagen der LOC.

Das zur Abschätzung der Sauerstoffgrenzkonzentration verschiedener Brenngas/Inertgas/Oxidator-Systeme verwendete Paderborner Rechenprogramm „ellis“, berechnet die Inertgasabhängigkeit auf Explosionsgrenzen nach dem „Modell der konstanten Flammentemperatur“. Vergleichsrechnungen zeigen jedoch, dass das Rechenprogramm „ellis“ die LOC der experimentellen Explosionsbereiche meist zu ungenau wiedergibt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das erweiterte Paderborner Simulationsmodell „EPSIM“ vollständig neu erarbeitet und das neue Rechenprogramm „EPSIM 2“ erstellt. Dieses Programm basiert weiterhin auf dem „Ansatz der konstanten Flammentemperatur“. Es setzt für die Berechnung der Inertgasabhängigkeit der Explosionsgrenzen die Kenntnis der unteren und oberen Explosionsgrenze des zu berechnenden Brenngas/Inertgas/Oxidator-Systems voraus. Erstmals wird eine Auswahl der möglichen Brutto-Reaktionsgleichungen vorgenommen. Es wird stets die stöchiometrische, irreversible Brutto-Verbrennungsreaktion des jeweiligen Brenngases, sowie bei Alkanen die jeweilige Brutto-Gleichgewichtsreaktion mit Wasserdampf berücksichtigt.

So zeigen Berechnungen für die Brenngase Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Ethen und Methanol im System mit Luft und Stickstoff sehr gut wiedergegebene, experimentelle Explosionsbereiche. Für die Alkane Methan und Ethan im System mit Luft und Stickstoff ergeben sich ebenfalls beste Übereinstimmungen zwischen berechneten und experimentellen Explosionsbereichen. Daraus ergeben sich stets hinreichend genau berechnete Sauerstoffgrenzkonzentrationen.

Weiterhin wurden für die Brenngase Methan und Wasserstoff mit „EPSIM 2“ Explosionsbereiche bei höheren Anfangstemperaturen von bis zu 200 °C, anderen Inertgasen wie Kohlenstoffdioxid oder Argon, sowie Sauerstoff als anderem Oxidator, berechnet. In allen Fällen zeigen die berechneten Explosionsbereiche gute Übereinstimmungen mit experimentellen Explosionsbereichen aus der Datenbank CHEMSAFE. Die Abweichungen der berechneten Sauerstoffgrenzkonzentrationen im Vergleich zu experimentellen Zahlenwerten sind gering.

Mit Hilfe des neuen Rechenprogramms „EPSIM 2“ sind somit verlässliche Berechnungen der Explosionsbereiche sowie der Sauerstoffgrenzkonzentration verschiedener Brenngas/Inertgas/Oxidator-Systeme bei guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten möglich.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	XI
Formelzeichen	XII
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Grundlagen	3
2.1 Explosionsgrenzen und Explosionsbereiche	3
2.2 Inertisierung als Explosionsschutzmaßnahme	6
2.3 Sauerstoffgrenzkonzentration (LOC).....	7
2.4 Berechnungmodelle für Explosionsgrenzen	9
2.5 Berechnungmodelle für die Sauerstoffgrenzkonzentration.....	12
3. Verfahren zur Bestimmung von Explosionsgrenzen.....	15
3.1 DIN 51649-1 und das 60 mm Glasrohr	15
3.2 EN 1839 „Tube“ und das 80 mm Glasrohr	17
3.3 EN 1839 „Bomb“ und die 14 dm ³ Kugel	19
3.4 ASTM E 681-01 und der 5 dm ³ Glaskolben	22
4. Verfahren zur Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration.....	25
4.1 europäische Norm prEN 14756.....	25
4.1.1 prEN 14756 „short procedure“	27
4.1.2 prEN 14756 „extended procedure“	28
4.2 Vergleichsmessungen zur prEN 14756.....	30
4.2.1 Sauerstoffgrenzkonzentration von Methan	30
4.2.2 Sauerstoffgrenzkonzentration von Ammoniak	32
4.2.3 Sauerstoffgrenzkonzentration von Ethen.....	34
4.2.4 Sauerstoffgrenzkonzentration von Wasserstoff	36

5. Empirische Berechnungsmethode für die Sauerstoffgrenz konzentration von Gasen	40
5.1 Inkrementenmethode von Subramaniam und Cangelosi	40
5.1.1 Theorie der Inkrementenmethode	40
5.1.2 Experimentelle Basis der Inkrementenmethode	42
5.1.3 Ergebnisse der Inkrementenmethode im Vergleich mit experimentellen Werten (Reinstoffe)	42
5.1.4 Ergebnisse der Inkrementenmethode im Vergleich mit experimentellen Werten (Brenngasgemische).....	47
6. Das neu erarbeitete Simulationsmodell „EPSIM 2“	51
6.1 Probleme des alten Rechenprogramms „ellis“	51
6.2 Das neue Rechenprogramm „EPSIM 2“	57
6.3 Berechnung der Stoffwerte in „EPSIM 2“	61
6.4 Vorgehensweise der Berechnung in „EPSIM 2“	69
6.5 Zur Auswahl von Gleichgewichtsreaktionen in „EPSIM 2“	71
6.6 Berücksichtigung von heterogenen Reaktionen und Dissoziationsreaktionen	75
7. Ergebnisse des Rechenprogramms „EPSIM 2“	77
7.1 Berechnungen der Explosionsbereiche für Brenngase im System mit Luft und Stickstoff.....	77
7.1.1 Berechnungen des Explosionsbereichs des Systems Methan/Luft/Stickstoff	77
7.1.2 Berechnungen des Explosionsbereichs des Systems Ethan/Luft/Stickstoff.....	80
7.1.3 Berechnungen des Explosionsbereichs des Systems Ethen/Luft/Stickstoff.....	81
7.1.4 Berechnungen des Explosionsbereichs des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff	84
7.1.5 Berechnungen des Explosionsbereichs des Systems Kohlenstoffmonoxid/Luft/Stickstoff.....	87
7.1.6 Berechnungen des Explosionsbereichs des Systems Methanol/Luft/Stickstoff	88

7.2 Berechnungen von Explosionsgrenzen mit anderen Anfangsbedingungen	90
7.2.1 Berechnungen von Explosionsbereichen bei erhöhten Anfangstemperaturen	90
7.2.2 Berechnungen von Explosionsbereichen mit den Inertgasen Kohlenstoffdioxid und Argon	93
7.2.3 Berechnungen von Explosionsbereichen mit Sauerstoff als Oxidator	98
7.3 Die Auswirkung von Änderungen der Einflussgrößen auf berechnete Explosionsbereiche	100
8. Folgerungen und Ausblick	106
9. Literaturverzeichnis	108

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Darstellung eines Explosionsbereichs in kartesischen Koordinaten.....	4
Abb. 2.2: Darstellung eines Explosionsbereichs im Dreiecksdiagramm	6
Abb. 2.3: Partielle und vollständige Inertisierung in einem Dreiecksdiagramm.....	7
Abb. 2.4: Sauerstoffgrenzkonzentration in einem Dreiecksdiagramm	8
Abb. 3.1: Zündgefäß nach DIN 51649-1	16
Abb. 3.2: Zündgefäß nach EN 1839 „T“	18
Abb. 3.3: Zündgefäß nach EN 1839 „B“ (Seitenansicht und Draufsicht).....	21
Abb. 3.4: Zündgefäß nach ASTM E 681-01	23
Abb. 4.1: Dreiecksdiagramm zur Verdeutlichung der „short procedure“	28
Abb. 4.2: Dreiecksdiagramm zur Verdeutlichung der „extended procedure“	29
Abb. 4.3: Ausschnitt der Explosionsbereiche des Systems Methan/Luft/Stickstoff, gemessen in verschiedenen Zündgefäßen.....	31
Abb. 4.4: Explosionsbereiche des Systems Ammoniak/Luft/Stickstoff, gemessen in verschiedenen Zündgefäßen.....	33
Abb. 4.5: Ausschnitt der Explosionsbereiche des Systems Ethen/Luft/Stickstoff, gemessen in verschiedenen Zündgefäßen.....	35
Abb. 4.6: Ausschnitt der Explosionsbereiche des Systems Ethen/Luft/Stickstoff, gemessen in verschiedenen Zündgefäßen.....	37
Abb. 6.1: Vergleich zwischen mit „ellis“ berechneten und experimentellen Werten für das System $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{Luft}$ unter atmosphärischen Bedingungen.....	52
Abb. 6.2: Vergleich zwischen mit „ellis“ berechneten und experimentellen Werten für das System $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2/\text{Luft}$ unter atmosphärischen Bedingungen.....	54
Abb. 6.3: Vergleich zwischen mit „ellis“ berechneten und experimentellen Werten für das System $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}_2/\text{Luft}$ unter atmosphärischen Bedingungen.....	55
Abb. 6.4: Angenommene Temperatur- und Konzentrationsverläufe zur Lösung der Differentialgleichung (6.9) im Rechenprogramm „EPSIM 2“ im Vergleich zu realen Temperatur- und Konzentrationsverläufen	60
Abb. 6.5: Schematische Vorgehensweise der Berechnung des Explosionsbereiches im neuen Rechenprogramm „EPSIM 2“.....	70

Abb. 7.1: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche des Systems Methan/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen	78
Abb. 7.2: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche des Systems Ethan/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen	80
Abb. 7.3: Vergleich des experimentellen und berechneten Explosionsbereichs des Systems Ethen/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen	82
Abb. 7.4: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen	85
Abb. 7.5: Vergleich des experimentellen und berechneten Explosionsbereichs des Systems Kohlenstoffmonoxid/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen	88
Abb. 7.6: Vergleich des experimentellen und berechneten Explosionsbereichs des Systems Methanol/Luft/Stickstoff bei 100 °C und 1 bar.....	89
Abb. 7.7: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche des Systems Methan/Luft/Stickstoff bei erhöhten Anfangstemperaturen	91
Abb. 7.8: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff bei erhöhten Anfangstemperaturen	92
Abb. 7.9: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche der Brenngase Methan und Wasserstoff im System mit Luft und Kohlenstoffdioxid	93
Abb. 7.10: Vergleich des experimentellen und berechneten Explosionsbereichs des Systems Ethen/Luft/Kohlenstoffdioxid unter atmosphärischen Bedingungen	96
Abb. 7.11: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche der Brenngase Methan und Wasserstoff im System mit Luft und Argon.....	97
Abb. 7.12: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche der Brenngase Methan und Wasserstoff im System mit Sauerstoff und Stickstoff.....	99
Abb. 7.13: Der Einfluss der Variation der Explosionsgrenzen auf berechnete Explosionsbereiche des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen	101

Abb. 7.14: Der Einfluss verschiedener Anfangstemperaturen auf berechnete Explosionsbereiche des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff.....	102
Abb. 7.15: Der Einfluss der Lewis-Zahl auf berechnete Explosionsbereiche des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen	103
Abb. 7.16: Der Einfluss der Flammentemperatur auf die berechneten Explosionsgrenzlinien des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen	104
Abb. 7.17: Der Einfluss der Flammentemperatur auf die berechneten Explosionsgrenzlinien des Systems Methan/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen	105

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1: Gegenüberstellung der angewendeten Normverfahren	24
Tab. 4.1: Kenngrößen der Explosionsbereiche im System Methan/Luft/Stickstoff	31
Tab. 4.2: Kenngrößen der Explosionsbereiche im System Ammoniak/Luft/Stickstoff.....	34
Tab. 4.3: Kenngrößen der Explosionsbereiche im System Ethen/Luft/Stickstoff	36
Tab. 4.4: Kenngrößen der Explosionsbereiche im System Wasserstoff/Luft/Stickstoff.....	36
Tab. 4.5: Explosionsbereich Wasserstoff/Luft/Stickstoff in 14 dm ³ Stahlkugel	38
Tab. 5.1: Inkremente und der dazugehörige maximale Stickstoffbedarf N _T	41
Tab. 5.2: Vergleich der Inkrementenmethode mit empfohlenen Werten aus der Datenbank CHEMSAFE.....	43
Tab. 5.3: Gegenüberstellung alter und neuer Zahlenwerte der Inkremente	45
Tab. 5.4: Ergebnisse der Inkrementenmethode mit neuen Zahlenwerten der Inkremente im Vergleich zu experimentellen Werten aus CHEMSAFE	46
Tab. 5.5: Ergebnisse der Inkrementenmethode für Brenngasgemische im Vergleich zu experimentellen Werten	49
Tab. 6.1: Koeffizienten C ₀ , C ₁ , C ₂ , C ₃ und K zur Berechnung des reduzierten Stoßintegrals $\Omega^{(2,2)}$	64
Tab. 6.2: Koeffizienten C ₀ , C ₁ , C ₂ , C ₃ und K zur Berechnung des reduzierten Stoßintegrals $\Omega^{(1,1)}$	66
Tab. 7.1: Gegenüberstellung der maximalen Inertgasanteile von Brenngas/Luft/ Stickstoff und Brenngas/Luft/Kohlenstoffdioxid-Systemen	95

Formelzeichen

c_p	(in J/(kg K))	spezifische isobare Wärmekapazität
c_v	(in J/(kg K))	spezifische isochore Wärmekapazität
C_p	(in J/(mol K))	molare isobare Wärmekapazität
C_v	(in J/(mol K))	molare isochore Wärmekapazität
$D_{i,k}$	(in m ² /s)	binärer Diffusionskoeffizient der Mangelkomponente
$D_{k,m}$	(in m ² /s)	Diffusionskoeffizient der Mangelkomponente im Gasgemisch
E	(-)	Eucken-Korrektur
Δg_B	(in J/mol)	Gibbsche Bildungsenthalpie
Δg_R	(in J/mol)	Gibbsche Standardreaktionsenthalpie
$\tilde{\Delta h}_B$	(in J/mol)	molare Bildungsenthalpie
$\tilde{\Delta h}_C$	(in J/mol)	molare Verbrennungsenthalpie
$\tilde{\Delta h}_R$	(in J/mol)	molare Reaktionsenthalpie
$\tilde{\Delta h}_{R,Ges}$	(in J/mol)	gesamte Reaktionsenthalpie des Gleichungssystems
k_B	(in J/K)	Boltzmann-Konstante ($k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ J/K)
K_T	(-)	Gleichgewichtskonstante der Reaktion
LAC	(in Mol-%)	maximal zulässiger Luftanteil
LOC	(in Mol-%)	Sauerstoffgrenzkonzentration
\dot{m}	(in kg/(m ² s))	Massenstromdichte
M	(in g/mol)	molare Masse
n	(in mol)	Stoffmenge
OEG	(in Mol-%)	obere Explosionsgrenze
p	(in bar)	Druck

p_r	(-)	reduzierter Druck
P^+	(in bar)	Bezugsdruck
r	(in kmol/(m ³ s))	Reaktionsgeschwindigkeit
\bar{r}	(in kmol/(m ³ s))	mittlere Reaktionsgeschwindigkeit
R	(in J/(mol K))	ideale Gaskonstante (R = 8,3141 J/(mol K))
t	(in s)	Zeit
T	(in K)	Temperatur
\bar{T}	(in K)	mittlere Temperatur
T^*	(-)	reduzierte Temperatur
U_C	(in J/mol)	Reaktionsenergie der Verbrennung
UEG	(in Mol-%)	untere Explosionsgrenze
v	(in m ³ /kg)	spezifisches Volumen
V	(in m ³)	Volumen
w	(in kg/kg)	Massenanteil
x	(in Mol-%)	Stoffmengenanteil
x_{St}	(in Mol-%)	stöchiometrischer Brenngasanteil

Griechische Formelzeichen

η	(in kg/(m s))	dynamischer Viskositätskoeffizient
λ	(in W/(m K))	Wärmeleitfähigkeit
ν	(-)	stöchiometrischer Koeffizient
ξ	(in kmol)	Reaktionslaufzahl
$\bar{\xi}$	(in kmol)	mittlere Reaktionslaufzahl aller Reaktionen
ρ	(in kg/m ³)	Dichte
σ	(nm)	Atomdurchmesser

Φ_{ik}	(-)	Korrekturfaktor zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit
$\Omega^{(1,1)}$	(-)	reduziertes Stoßintegral für die Diffusion
$\Omega^{(2,2)}$	(-)	reduziertes Stoßintegral für die Viskosität und Wärmeleitung

Indices

<i>0</i>	Anfang
<i>BG</i>	Brenngas
<i>F</i>	Flamme
<i>ges</i>	gesamt
<i>i</i>	Komponente
<i>IN</i>	Inertgas
<i>j</i>	Reaktion
<i>k</i>	Mangelkomponente
<i>krit</i>	kritisch
<i>LAC</i>	maximal zulässiger Luftanteil
<i>LOC</i>	Sauerstoffgrenzkonzentration
<i>m</i>	Gemisch
<i>max</i>	maximal
<i>O₂</i>	Sauerstoff
<i>OEG</i>	obere Explosionsgrenze
<i>OX</i>	Oxidator
<i>UEG</i>	untere Explosionsgrenze

1. Einleitung und Zielsetzung

In vielen Bereichen der chemischen Industrie fallen explosionsfähige Prozess- und/oder Abgase an. Um Explosionen zu vermeiden, die unter Umständen schwerwiegende Personen- oder Sachschäden nach sich ziehen könnten, müssen entsprechende Sicherheitskonzepte entwickelt und umgesetzt werden. Diese müssen alle Aspekte des Explosionsschutzes enthalten und sind unterteilt in den:

- primären Explosionsschutz, d. h. der Verhinderung der Bildung und Ausbreitung explosionsfähiger Atmosphären
- sekundären Explosionsschutz, d. h. der Vermeidung von Zündquellen
- tertiären Explosionsschutz, d. h. der technischen Begrenzung von Auswirkungen von Explosionen

Zum primären Explosionsschutz gehört beispielsweise die Inertisierung der vorhandenen Gasgemische. Zu diesem Zweck ist zunächst die Charakterisierung des Gasgemischs notwendig. Ist die Zusammensetzung bekannt, können experimentelle Untersuchungen sicherheitstechnische Kenngrößen liefern, wie z. B. die Explosionsgrenzen der explosionsfähigen Gase in Luft. Durch Nichtüberschreiten der unteren Explosionsgrenze lässt sich die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre verhindern.

Eine andere Möglichkeit das Entstehen von explosionsfähigen Atmosphären zu verhindern, liegt darin den Anteil des Oxidators, in den meisten Fällen des Luftsauerstoffs, im Gesamtgemisch unterhalb der sogenannten Sauerstoffgrenzkonzentration zu halten. Diese sicherheitstechnische Kenngröße gibt für ein Gasgemisch, bestehend aus Brenngas, Inertgas und Luft bei einer bestimmten Anfangstemperatur und einem bestimmten Anfangsdruck einen Sauerstoffanteil an, unterhalb dessen das Gesamtgemisch nicht mehr explosionsfähig ist. Diese Kenngröße erhält zunehmend Bedeutung, da sie sich im laufenden Betrieb relativ einfach durch die Überwachung des Sauerstoffanteils einhalten lässt.

Zur Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration gab es in der Vergangenheit kein normiertes Bestimmungsverfahren. Dies hatte zur Folge, dass eine kosten- und zeitaufwändige experimentelle Bestimmung erforderlich war. Das europäische Komitee für Normung erteilte daher das Mandat zur Entwicklung eines standardisierten Bestimmungsverfahrens. Im Rahmen dieser Arbeit sollen durch experimentelle Untersuchungen der Normentwurf vorangetrieben und dessen Praktikabilität untersucht werden. Weiterhin sollen die gewonnenen Ergebnisse auf Ihre Richtigkeit untersucht werden. Durch Untersuchungen in verschiedenen Prüfgefäßen soll der Einfluss der Behältergeometrie auf den Zahlenwert der Kenngröße bestimmt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen insbesondere verschiedene Berechnungsverfahren entwickelt werden, die der zuverlässigen Abschätzung der Sauerstoffgrenzkonzentration dienen. Da diese Kenngröße von vielen Parametern beeinflusst wird, sollen möglichst Simulationsmodelle entwickelt werden, die verschiedene Einflussgrößen berücksichtigen können.

Das bisher existierende, halbempirische Rechenprogramm „ellis“, welches den Inertgaseinfluss auf Explosionsgrenzen berechnen kann, soll auf dessen Fähigkeit überprüft werden die Sauerstoffgrenzkonzentration verschiedener Brenngas/Inertgas/Oxidator-Systeme zu berechnen. Gegebenenfalls soll dieses Programm modifiziert und erweitert werden, um diese Kenngröße genauer berechnen zu können.

2. Grundlagen

Im Folgenden sollen verschiedene Begrifflichkeiten des Explosionsschutzes definiert werden. Grundlegende Standardwerke zu diesem Thema sind [1,2]. Standardwerke für sicherheitstechnische Kenngrößen sind [3,4].

2.1 Explosionsgrenzen und Explosionsbereiche

In der europäischen Norm EN 1127 Teil 1 in der Fassung von 1997 sind verschiedene Begrifflichkeiten des Explosionsschutzes definiert [5]. Als eine der wichtigsten sicherheitstechnischen Kenngrößen ist zunächst die Explosionsgrenze zu nennen. Sie stellt im deutschen Sprachraum den Brenngasanteil in einem Gesamtgemisch mit Luft oder einem anderen Oxidator dar, bei der gerade keine selbstständig erhaltende Verbrennungsreaktion mehr auftritt. Zu unterscheiden sind hier die untere Explosionsgrenze (UEG), bei der das Brenngas die Mangelkomponente darstellt und die obere Explosionsgrenze (OEG), bei der der Oxidator als Mangelkomponente vorliegt.

Liegen ternäre Gasgemische bestehend aus Brenngas/Inertgas/Oxidator vor, so existieren auch hier im erweiterten Sinne Explosionsgrenzen. Alle Explosionsgrenzen zusammen bilden eine Explosionsgrenzlinie. Diese Linie umschließt den Bereich der explosionsfähigen ternären Gasgemische (Explosionsbereich). Entlang der Explosionsgrenzlinie gibt es einen Punkt an dem der Inertgasanteil maximal ist. Dieser Punkt wird hier als Umkehrpunkt bezeichnet. Im Folgenden werden alle Explosionsgrenzen, angefangen von der OEG bis zu diesem Punkt unter dem Begriff obere Explosionsgrenzlinie zusammengefasst. Die Grenzen ausgehend von der UEG bis zum Umkehrpunkt werden als untere Explosionsgrenzlinie bezeichnet.

Zur exakteren sprachlichen Unterscheidung wird in dieser Arbeit in Fällen eines ternären Gasgemischs daher nicht von oberer oder unterer Explosionsgrenze gesprochen, sondern von einer Explosionsgrenze auf der oberen oder unteren Explosionsgrenzlinie bei einem bestimmten Inertgasanteil. Somit soll deutlich gemacht werden, dass der Begriff der unteren oder oberen Explosionsgrenze

ausschließlich bei einem binären Gasmisch, bestehend aus Brenngas und Oxidator verwendet wird.

Explosionsbereiche werden oft zur besseren Veranschaulichung in Diagrammen dargestellt. Es bietet sich zunächst die Darstellung in kartesischen Koordinaten an. Auf der Abszisse werden die Inertgasanteile des Gesamtgemisches aufgetragen und auf der Ordinate die Anteile des Brenngases am Gesamtgemisch. Abbildung 2.1 zeigt die Darstellung eines typischen Explosionsbereiches im kartesischen Koordinatensystem [4].

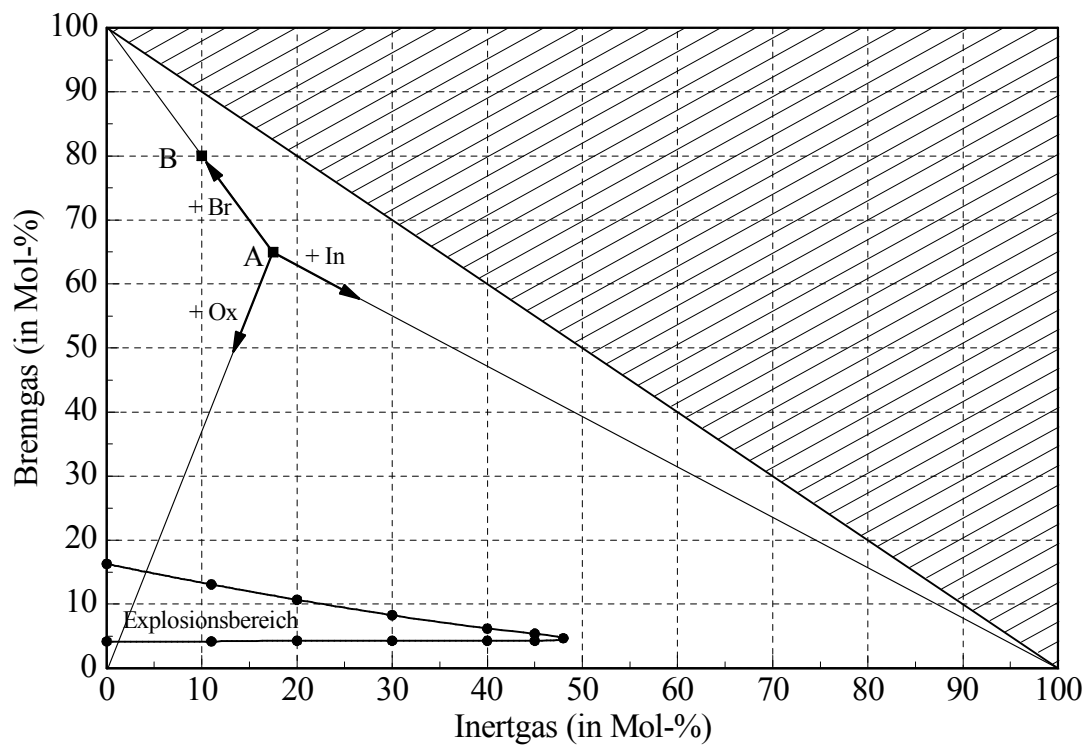


Abb. 2.1: Darstellung eines Explosionsbereiches in kartesischen Koordinaten

Der schraffierte Bereich bedeutet, dass hier keine Gemische existent sind, da die Summe der Anteile der Einzelkomponenten im Gesamtgemisch größer als 100 Mol-% wäre. Nachteilig ist bei dieser Darstellungsweise, dass die dritte Komponente, hier der Oxidator, keine eigene Achse besitzt, an der man die Anteile am Gesamtgemisch ablesen kann. Diese ergeben sich rein rechnerisch durch:

$$x_{\text{Oxidator}} = 100 - x_{\text{Brenngas}} - x_{\text{Inertgas}} \quad (2.1)$$

Bei der Verwendung von Luft als Oxidator ist zu beachten, dass diese im Explosionsschutz als eine Pseudokomponente betrachtet wird, obwohl sie aus hauptsächlich Stickstoff, Sauerstoff, Edelgasen und Kohlendioxid besteht. Daher ist auch zu beachten, dass in ternären Gemischen aus Brenngas, Luft und Stickstoff auf der Inertgasachse nur der Anteil des zusätzlich zur Luft ins System gebrachten Stickstoffs gemeint ist. Für die Angabe des Gesamtanteils des Stickstoffs im Gasgemisch muss daher noch der Anteil des Stickstoffs in der Luft hinzu addiert werden.

Mit Hilfe der grafischen Darstellung von Explosionsbereichen ist es weiterhin möglich eine neue Gemischzusammensetzung abzulesen, wenn weitere Anteile einer der drei Komponenten hinzugegeben wurden. Ausgehend von der Gemischzusammensetzung A ermittelt man so unter der Voraussetzung der vollständigen Homogenisierung bei einer Zugabe des Brenngases die Gemischzusammensetzung B.

Für ternäre Gasgemische bietet sich im Gegensatz zur Darstellung in kartesischen Koordinaten eine Abbildung in Dreieckskoordinaten eines gleichseitigen Dreiecks an. Diese Diagramme haben den Vorteil dass man die Stoffmengenanteile aller Einzelkomponenten direkt ablesen kann. Alle Seiten des Diagramms stellen dabei binäre Gasgemische dar, die Eckpunkte des Dreiecks sind Reinstoffe. Abbildung 2.2 stellt einen typischen Explosionsbereich in einem Dreiecksdiagramm dar [4].

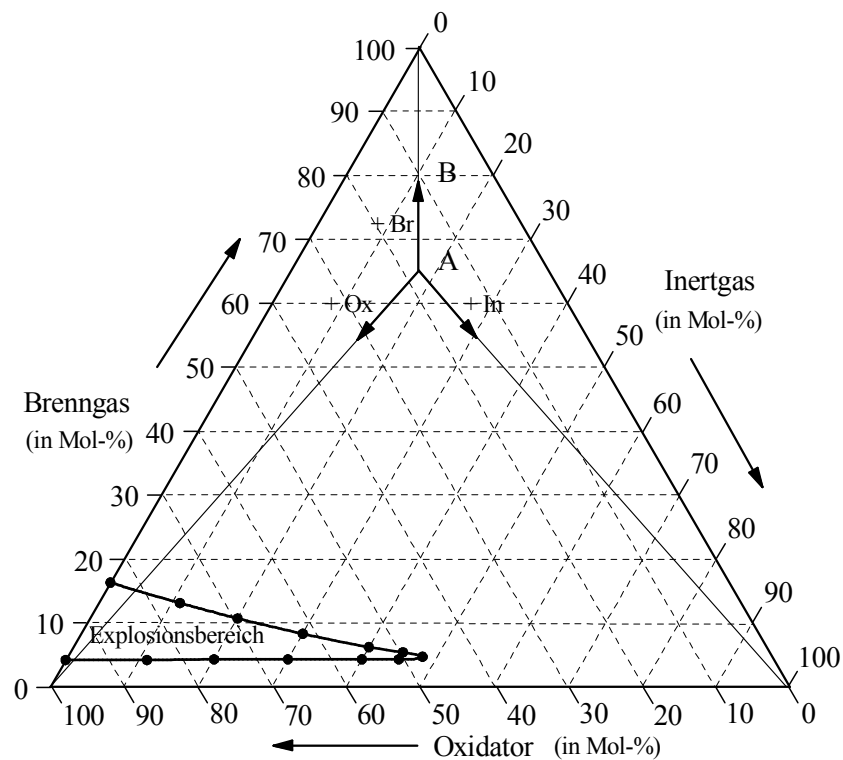


Abb. 2.2: Darstellung eines Explosionsbereichs im Dreiecksdiagramm

2.2 Inertisierung als Explosionsschutzmaßnahme

Der primäre Explosionsschutz, als Teil eines Sicherheitskonzeptes für den Anlagenbau, beschreibt Möglichkeiten der Verhinderung der Bildung und Ausbreitung explosionsfähiger Atmosphären. Hierzu zählt die Möglichkeit der Inertisierung des bestehenden Gasgemisches durch Zugabe eines Schutzgases (Inertgas). Bei der Art der Inertisierung unterscheidet man zwischen partieller und vollständiger Inertisierung. Bei vollständig inertisierten Gasgemischen ist auch bei beliebiger Zugabe des Brenngases oder Oxidators das daraus resultierende, homogenisierte Gasgemisch nicht explosionsfähig. Bei partiell oder teilinertisierten Gasgemischen kann die Zugabe von Brenngas oder Oxidator dagegen ein explosionsfähiges Gasgemisch zur Folge haben.

Die Unterschiede zwischen den beiden Inertisierungsarten lassen sich anhand der Abbildung 2.3 besser deutlich machen. Die grün markierte Fläche stellt den vollständig inertisierten Bereich dar. Die beiden orange eingefärbten Flächen sind nur partiell inertisierte Gasgemischzusammensetzungen. Dies ist nachzuvollziehen,

wenn man aus der kleineren, unterhalb des Explosionsbereichs liegenden orangen Fläche eine Gerade auf den 100 Mol-% Punkt des Brenngases zieht, so durchläuft diese Gerade den Explosionsbereich. Diese Gerade entspricht der Zugabe von Brenngas. Gemische im orange eingefärbten Bereich am rechten Rand der Grafik können durch Zugabe des Oxidators in den Explosionsbereich gebracht werden.

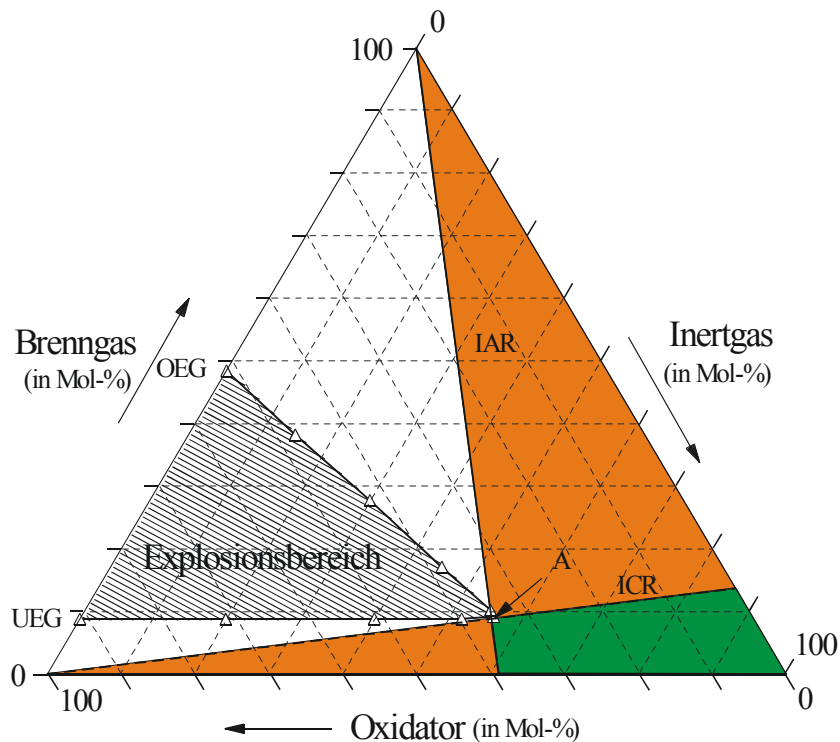


Abb. 2.3: Partielle und vollständige Inertisierung in einem Dreiecksdiagramm

Begrenzt werden die Bereiche der Inertisierung durch die Geraden des maximal zulässigen Inertgas-Luft-Verhältnisses (IAR) und des maximal zulässigen Inertgas-Brenngas-Verhältnisses (ICR). Der Schnittpunkt beider Geraden im Dreiecksdiagramm ist als Punkt A markiert.

2.3 Sauerstoffgrenzkonzentration (LOC)

In der EN 1127-1 ist diese sicherheitstechnische Kenngröße definiert als die „maximale Sauerstoffkonzentration in einem Gemisch eines brennbaren Stoffes mit Luft und inertem Gas, in dem eine Explosion nicht auftritt, bestimmt unter festgelegten Versuchsbedingungen“.

Grafisch kann man sich diese Kenngröße in einem Dreiecksdiagramm herleiten, indem ausgehend von der 0 Mol-% Achse der Luft eine Parallelverschiebung auf den Explosionsbereich hin durchgeführt wird. Berührt die Gerade an einer Stelle den Explosionsbereich, so kann an der Luft-Achse der Anteil des maximal zulässigen Luftanteils (LAC, limiting air concentration) abgelesen werden. Über die Gleichung:

$$LOC = 0,209 LAC \quad (2.2)$$

kann die Sauerstoffgrenzkonzentration (LOC, limiting oxygen concentration) berechnet werden. Dabei stellt der Faktor 0,209 den Sauerstoffanteil in Luft dar. Abbildung 2.4 veranschaulicht die grafische Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration.

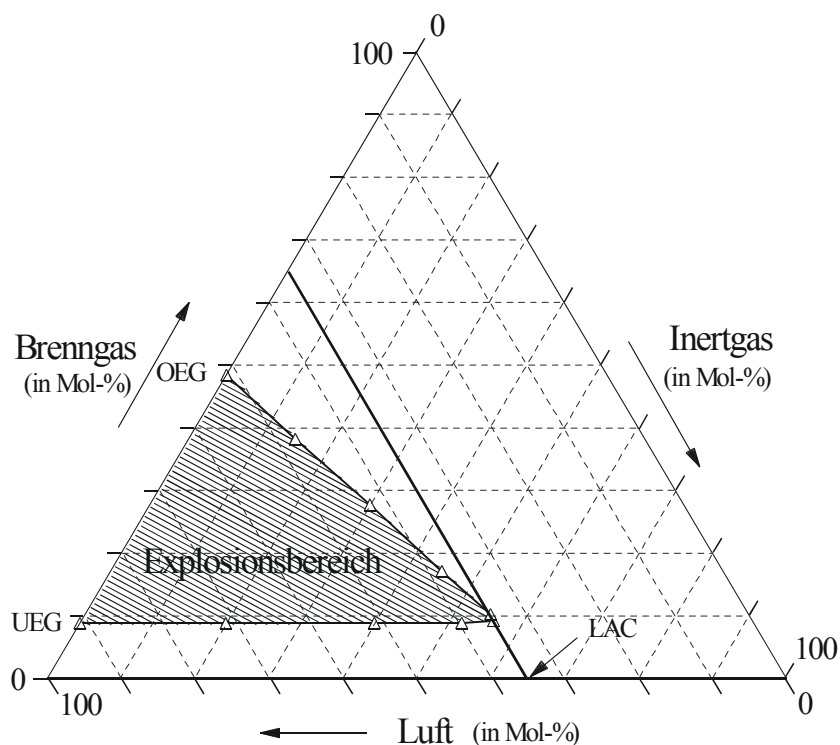


Abb. 2.4: Sauerstoffgrenzkonzentration in einem Dreiecksdiagramm

Das Bedeute der Sauerstoffgrenzkonzentration liegt darin, dass unterhalb dieser Sauerstoffkonzentration keine Gemischzusammensetzung existiert, die explosionsfähig ist. Dies ist in geschlossenen Systemen leicht durch die Überwachung des Sauerstoffgehaltes mit Hilfe von Sauerstoffdetektoren zu

erreichen. Somit entfällt die zum Teil aufwändige Überwachung der Brenngas- oder Brenngasgemischanteile.

Die Sauerstoffgrenzkonzentration sagt dagegen nichts über die Art der Inertisierung aus. Auch wenn die LOC eingehalten wird, kann es sich bei dem Gemisch um ein teilinertisiertes Gasgemisch handeln, welches nach Zugabe von Luft, z. B. bei einer Leckage und einem Austreten in die Umgebung durchaus explosionsfähig werden kann.

Bei der Sauerstoffgrenzkonzentration handelt es sich ebenfalls um eine Explosionsgrenze. Anders als bei der oberen und unteren Explosionsgrenze gibt es bisher für diese Kenngröße keine spezielle, experimentelle Bestimmungsmethode.

In der englischsprachigen Literatur ist die Bezeichnung der Sauerstoffgrenzkonzentration nicht einheitlich. So wird beispielsweise die Bezeichnung LOC nicht nur bei Gasen und Dämpfen, sondern auch bei Stäuben verwendet. Dieser Begriff wurde auch im europäischen Komitee für Normung (CEN) übernommen. Es sind aber auch weiterhin die Begriffe „maximum allowable oxygen concentration“, „maximum safe percentage oxygen concentration“ und „minimum oxygen concentration“ gebräuchlich. Gerade im Hinblick auf die Sicherheitstechnik kann der letzte Begriff für Verwirrung sorgen, da er auf den ersten Blick das genaue Gegenteil suggeriert.

2.4 Berechnungsmodelle für Explosionsgrenzen

Erste Berechnungsmodelle für Explosionsgrenzen stehen in [6,7]. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Verfahren sind überwiegend empirische Modelle.

Methode nach Funk und modifizierte Methode nach Funk

Als erstes Verfahren sei an dieser Stelle das Berechnungsverfahren nach Funk genannt [8]. Das Verfahren nach Funk stellt einen Zusammenhang zwischen der Anzahl der zur stöchiometrischen Verbrennung eines Moleküls notwendigen

Sauerstoffmoleküle (Sauerstoffequivalent) und der unteren Explosionsgrenze (UEG) her:

$$\log UEG = a - b \log n_{O_2} . \quad (2.3)$$

Die Koeffizienten a und b sind stoffgruppenspezifische Konstanten und wurden von Funk tabelliert. Der Zahlenwert n_{O_2} gibt die Anzahl der zur vollständigen Verbrennung notwendigen Sauerstoffmoleküle wieder.

Diese Methode wurde anhand von in der Datenbank CHEMSAFE enthaltenen experimentellen Werten auf Ihre Gültigkeit überprüft. Durch lineare Regression wurden die Koeffizienten a und b neu bestimmt und somit auf neuere Messwerte angepasst [9]. Dadurch ergaben sich deutliche Verringerungen der Abweichungen zu den experimentellen Werten.

Methode von Oehley

Einen ähnlichen Ansatz der Berechnung der unteren Explosionsgrenze bietet das Modell von Oehley [10]. Die für eine vollständige Verbrennung theoretisch notwendige Sauerstoffmenge fließt über einen Kennwert k in die Berechnung ein. Dieser ergibt sich durch:

$$k = 4c + h + 4s - 2o - n - 2cl - 3f - 5br . \quad (2.4)$$

Die Koeffizienten c bis br stellen die Anzahl der Atome des jeweils vorhandenen Elements im Brenngasmolekül dar. Die untere Explosionsgrenze ergibt sich anschließend durch:

$$UEG = \frac{44}{k} . \quad (2.5)$$

Methode von Zabetakis et al.

Weiterhin kommt die Methode von Zabetakis zur Berechnung der unteren Explosionsgrenze zum Einsatz [11]. Hier wird zunächst nach Gleichung (2.4) der Kennwert k bestimmt. Dieser wird jedoch dazu verwendet den Koeffizienten x_{St} , der den stöchiometrischen Stoffmengenanteil des Brenngases darstellt zu berechnen:

$$x_{St} = \frac{100}{1 + 1,193k} \quad (2.6)$$

Anschließend wird über

$$UEG = 0,55x_{St} \quad (2.7)$$

die untere Explosionsgrenze berechnet.

Auf Grundlage neuerer experimenteller Daten erweiterten verschiedene Autoren dieses Verfahren (Hilado [12], Redeker [13], Monachow [14]).

Methode von Shebeko et al.

Eine Inkrementenmethode zur Berechnung der unteren Explosionsgrenze wurde von Shebeko et al. entwickelt [15]. Auf der Grundlage von 70 brennbaren Stoffen wurden einzelne Strukturfragmente h_i festgelegt und diesen spezifische Zahlenwerte zugeordnet. Durch die Gleichung:

$$UEG = \frac{100}{\sum_i n_i h_i} \quad (2.8)$$

mit n_i als der Anzahl des i -ten Strukturfragments im Brenngasmolekül kann somit die untere Explosionsgrenze ermittelt werden.

Methode von Danner

Für eine Abschätzung der oberen Explosionsgrenze brennbarer Gase kann die Methode nach Danner verwendet werden [16]. Sie stellt einen Zusammenhang zwischen den im Brenngasmolekül vorhandenen Kohlenstoffatomen und Kenngrößeninkrementen von Strukturfragmenten und der oberen Explosionsgrenze her:

$$OEG = \exp(a - b n_c + c n_c^2 + \sum h_i m_i). \quad (2.9)$$

Die Koeffizienten a , b und c und das Kenngrößeninkrement h_i sind tabelliert. Der Koeffizient m_i gibt den Anteil des Strukturfragments i bezogen auf die Zahl aller Strukturfragmente im Molekül wieder. Der Koeffizient n_c stellt die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül dar.

Auch für diese Methode erfolgte auf Basis der Datenbank CHEMSAFE eine Modifizierung, indem die Koeffizienten neu bestimmt wurden. Dadurch konnten ebenfalls bessere Vorhersagen getroffen werden [9].

2.5 Berechnungsmodelle für die Sauerstoffgrenzkonzentration

Berechnungsverfahren für die Sauerstoffgrenzkonzentration sind in der Literatur weniger zahlreich vertreten. Zu unterscheiden ist an dieser Stelle bei den Berechnungsverfahren für die Sauerstoffgrenzkonzentration noch zwischen Methoden für Staub/Luft-Gemische und Gas/Luft-Gemische.

Methode von Roslowski und Brandt

Als erstes Verfahren sei an dieser Stelle die Methode nach Roslowski und Brandt [17] erwähnt. Die Berechnung setzt die Sauerstoffgrenzkonzentration in einen Zusammenhang mit der stöchiometrisch benötigten Konzentration des Sauerstoffs bei der Brennstoffkonzentration an der unteren Explosionsgrenze:

$$LOC = n_{O_2} UEG . \quad (2.10)$$

n_{O_2} ist die Molmenge des zur vollständigen Verbrennung benötigten Sauerstoffs. Diese Gleichung gilt für Brenngase. Eine Verwendung für Stäube ist ebenfalls möglich, jedoch muss die Konzentration der unteren Explosionsgrenze in g/m^3 umgerechnet werden.

Methode von Krause et al.

Krause et al. entwickelten eine Berechnungsmethode, die hauptsächlich für Stäube Anwendung findet, aber auch prinzipiell für Gase angewendet werden kann [17]. Hierzu ist die Kenntniss der genauen Zusammensetzung des Brennstoffs erforderlich. Die Kenntniss der wichtigsten i Elementarreaktionen der Verbrennung ist eine zweite Voraussetzung. Der gesamte Sauerstoffbedarf für das Brenngas wird über diese Elementarreaktionen definiert. Die Sauerstoffgrenzkonzentration wird berechnet durch:

$$LOC = 100 \left(\sum_i v_{O_2,i} \frac{w_i}{M_i} - \frac{w_{O_2}}{M_{O_2}} \right) M_{O_2} UEG \quad (2.11)$$

mit $v_{O_2,i}$ als der auf ein Mol Brenngas normierte stöchiometrische Koeffizient des Sauerstoffs der i -ten Elementarreaktion. M stellt die molekulare Masse dar und w den Massenanteil des betrachteten Elements. Die UEG wird für Brenngase in Vol.-% angegeben.

Diese Methode wurde für Staub/Luft-Gemische angewendet und angegeben, dass damit die LOC mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann.

Methode von Razus et al.

Diese Methode verwendet einen anderen Ansatz, als die bisher vorgestellten Methoden [18]. Hier wird mit Hilfe kommerzieller thermodynamischer Rechenprogramme, z. B. ECHIMAD [19] eine Flammentemperatur an der zuvor bestimmten

unteren Explosionsgrenze berechnet. Literaturvergleiche zeigen dabei eine hohe Übereinstimmung dieses Wertes verschiedener Autoren und Rechenprogramme. Diese Flammentemperatur wird über eine lineare Gleichung mit der Flammentemperatur an der LOC korreliert. Unter der Annahme eines für alle kohlenwasserstoffhaltigen Brenngase als gleich angenommenen Brenngas/Sauerstoff-Verhältnisses an der Sauerstoffgrenzkonzentration ist anschließend eine Rückrechnung der gesamten Gemischzusammensetzung möglich.

Diese Methode gilt für Umgebungsbedingungen und einem Brenngas/Luft/Stickstoff-System. Für Vergleichsrechnungen standen nur wenige Daten zur Verfügung, da es für die Aufstellung der Korrelationsgleichung notwendig war empfohlene Daten aus CHEMSAFE zu verwenden. Die berechneten Beispiele zeigten jedoch eine ausreichend hohe Genauigkeit des berechneten Zahlenwertes der LOC. Die Entwicklung dieses Verfahrens basiert auf Daten aus [20-24, 33].

3. Verfahren zur Bestimmung von Explosionsgrenzen

Der Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen kommt aus der Sicht des primären Explosionsschutzes eine große Bedeutung zu. Da diese sicherheitstechnische Kenngröße aber keine Stoffkonstante ist, haben Einflüsse der Prüfapparaturen sehr unterschiedliche Zahlenwerte zur Folge. Im deutschen Raum findet für die Bestimmung von Explosionsgrenzen derzeit die DIN 51649, Teil 1 Anwendung [25]. Diese wird auf europäischer Ebene zukünftig von der EN 1839 abgelöst [26]. In der europäischen Norm werden zwei Verfahren beschrieben: Die Rohrmethode oder Methode „T“ (Tube) und die Bombenmethode oder Methode „B“ (Bomb). In den Vereinigten Staaten von Amerika werden Explosionsgrenzen nach der ASTM E 681-01 bestimmt [27]. Diese international am häufigsten Anwendung findenden Verfahren werden im Folgenden in ihrem apparativen Aufbau und Bestimmungsverfahren mit den wichtigsten Details vorgestellt, da diese Apparaturen auch für die Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration verwendet werden.

3.1 DIN 51649-1 und das 60 mm Glasrohr

Seit 1986 gibt es in Deutschland für die Bestimmung von Explosionsgrenzen von Gasen die DIN 51649-1. Sie kann für Brenngase im Gemisch mit Luft unter Atmosphärendruck und Temperaturen bis 200 °C angewendet werden.

Das Zündgefäß besteht aus einem senkrecht stehenden Glaszylinder von 60 mm Durchmesser und einer Länge von 300 mm. Zum Schutz vor Splittern bei einem möglichen Bersten des Glaszylinders während der Prüfung, befindet sich dieser in einem Laborabzug o. ä. mit bruchsicherer Scheibe. Ein zweiter, äußerer Glaszylinder von 120 mm Durchmesser ermöglicht in Kombination mit einem Heißluftgebläse das Beheizen der Prüfapparatur. Mittig an der Unterseite des inneren Zylinders wird das Prüfgemisch eingeleitet. Durch eine Öffnung im locker aufliegenden Deckel wird das ausströmende Abgas abgeführt.

Gezündet wird das Gasgemisch durch 60 mm über dem Apparaturboden befindliche Elektroden. Diese haben einen Abstand von 5 mm zueinander. Eine Serie von Zündfunken wird durch einen 15 kV Hochspannungstransformator mit einem Kurzschlussstrom von 20 mA bis 30 mA initiiert. Die Elektroden sollen aus nichtrostendem Stahl oder Wolfram bestehen, einen Durchmesser von 3 mm besitzen und an ihren Enden in einem Winkel von 60° angespitzt sein. Die Zünddauer soll zwischen 0,2 s und 0,5 s betragen. Die Abbildung 3.1 stellt schematisch das Zündgefäß dar.

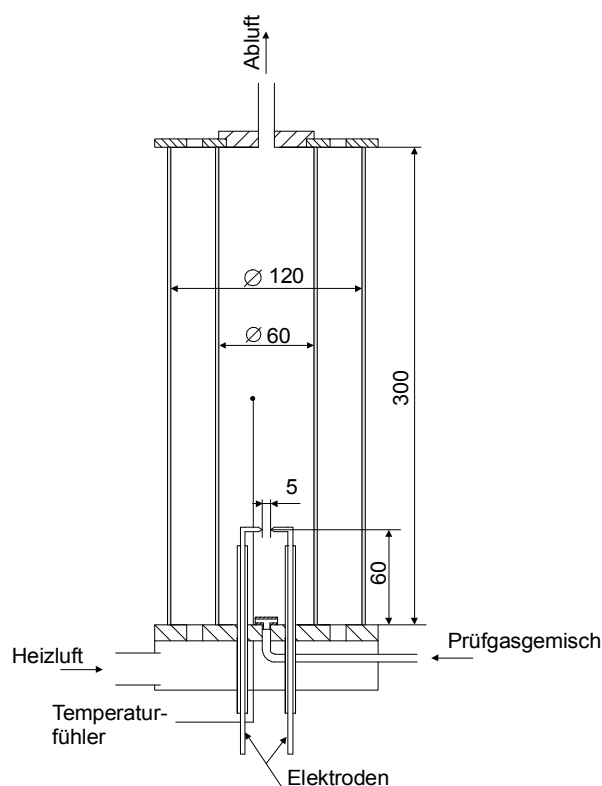


Abb. 3.1: Zündgefäß nach DIN 51649-1

Die Herstellung des Prüfgemisches kann auf verschiedene Arten erfolgen. Die während der durchgeführten Versuche gewählte Methode war die der Gemischerstellung mit Hilfe von Massendurchflussreglern. Die bei der BAM eingesetzte Apparatur gewährleistet die geforderten absoluten, maximalen Abweichungen von $\pm 0,06$ Vol.-% bei einem Gasgehalt ≤ 5 Vol.-%, $\pm 0,1$ Vol.-% bei Gasanteilen zwischen 5 Vol.-% und 10 Vol.-% sowie $\pm 0,2$ Vol.-% bei Anteilen ≥ 10 Vol.-%.

Bei Versuchen mit Temperaturen oberhalb der Umgebungstemperatur kann der innere Zylinder durch vorbeiströmende Heißluft beheizt werden. Um Abgase der vorangegangenen Versuche aus dem Glaszylinder zu verdrängen, wird vor jeder neuen Zündung das Prüfgefäß mit dem 10-fachen seines Eigenvolumens mit neuem Prüfgemisch gespült. Danach wird die Gaszufuhr gestoppt und kurz gewartet bis das Gemisch zur Ruhe gekommen ist. Mit Hilfe des Funkenzünders wird anschließend versucht das Prüfgemisch zu entzünden. Kriterium für eine Reaktion ist eine vollständige Ablösung der Flamme von den Elektroden. Sie wird als Explosion bezeichnet.

Die Explosionsgrenze, d. h. die Gemischzusammensetzung bei der gerade keine Explosion mehr auftritt, wird auf eine Genauigkeit von 0,1 Vol.-% bei einem Brenngasgehalt von ≤ 10 Vol.-% bzw. 0,2 Vol.-% bei einem höheren Brenngasgehalt ermittelt. Sie wird durch insgesamt sechs Versuche bei gleicher Gemischzusammensetzung verifiziert.

3.2 EN 1839 „Tube“ und das 80 mm Glasrohr

Im Rahmen der Überführung deutscher in europäische Normen wird demnächst die DIN 51649–1 von der EN 1839 abgelöst. In dieser Norm sind zwei unterschiedliche Verfahren zur Ermittlung von Explosionsgrenzen beschrieben. Beide Verfahren wurden vom europäischen Normungsgremium CEN/TC 305 neu entwickelt. Das Rohrverfahren oder Methode „T“ (Tube) ist der deutschen Norm sehr ähnlich. Es handelt sich um ein Bestimmungsverfahren unter Atmosphärendruck und Temperaturen bis zu 200 °C.

Das Zündgefäß besteht aus einem Glaszylinder mit lose aufliegendem Deckel. Der Zylinder muss einen Durchmesser von 80 mm und eine Mindesthöhe von 300 mm besitzen. Der größere Rohrdurchmesser wurde gewählt, um bei einigen Brenngasen die beim DIN-Verfahren beobachteten Löscheffekte der Rohrwand zu verringern. Auf dem Zylinder muss sich eine Vorrichtung zur Ableitung des Abgases befinden. Die Zündelektroden sind in der Mitte des Zylinders in einer Höhe von 60 mm vom Boden angebracht. Sie sollen einen Durchmesser von maximal 4 mm besitzen und einen

Abstand von 5 mm zueinander haben. Die Spitzen haben einen Winkel von 60° . Das Prüfgemisch wird ebenfalls am Boden des Gefäßes eingeleitet. Die Zündvorrichtung besteht aus einem Hochspannungstransformator von 13 kV bis 16 kV. Die Funkendauer soll 0,2 s bis 0,5 s betragen. Abbildung 3.2 zeigt das Zündgefäß.

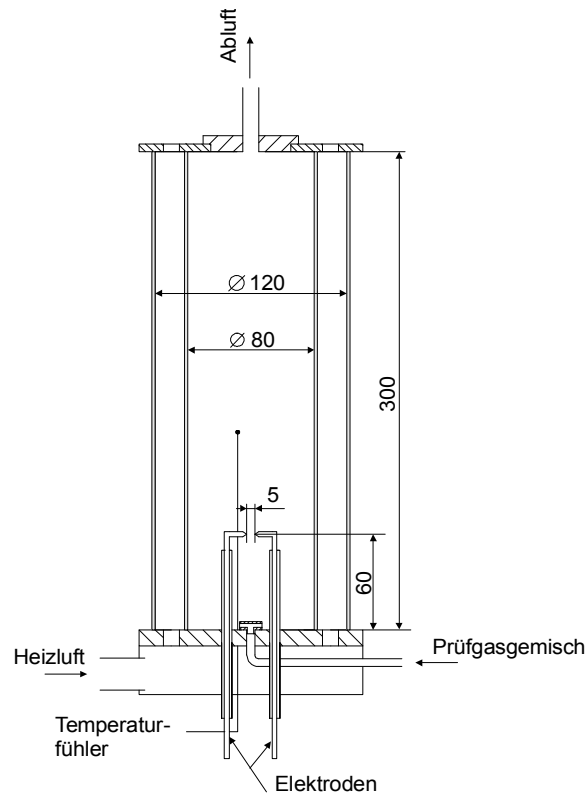


Abb. 3.2: Zündgefäß nach EN 1839 „T“

Die Herstellung der Prüfgemische kann auch hier entweder über das Partialdruckverfahren oder über Massendurchflussregler erfolgen. Dabei müssen Toleranzen von $\pm 10\%$ (relativ) bei einem Brenngasanteil von $\leq 2\text{ Mol-\%}$ bzw. $\pm 0,2\text{ Mol-\%}$ bei einem Anteil der Testsubstanz von mehr als 2 Mol-\% eingehalten werden. Vor einem Versuch muss das Zündgefäß mindestens mit dem zehnfachen seines Eigenvolumens gespült werden. Nach dem Spülen lässt man das Gemisch zur Ruhe kommen, bevor die Zündung ausgelöst wird.

Eine Explosion stellt die Ablösung der Flamme von den Elektroden um mindestens 10 cm dar, oder wenn die Flammerscheinung mindestens eine Höhe von 240 mm besitzt. Das Prüfgemisch wird solange bei einem festgelegten Inertgasanteil variiert,

bis in insgesamt fünf Versuchen das Zündkriterium nicht erfüllt wird. Die so gefundene Gemischzusammensetzung stellt die Explosionsgrenze dar.

3.3 EN 1839 „Bomb“ und die 14 dm³ Kugel

Das zweite in der EN 1839 beschriebene Verfahren wird als Bombenverfahren oder Methode „B“ (Bomb) bezeichnet. Bei der verwendeten Apparatur handelt es sich um ein geschlossenes Zündgefäß. Die Norm ist zwar auf die Bestimmung von Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen bis 200 °C und Umgebungsdruck begrenzt, jedoch lässt sich die Bombenmethode auch bei höheren Anfangsdrücken anwenden.

Die Form des Zündgefäßes kann kugelförmig oder aufrecht stehend zylindrisch sein. Bei letzterem muss das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser zwischen 1 und 1,5 liegen. Das Innenvolumen der verwendeten Gefäße muss mindestens 5 dm³ betragen. Die bei der BAM verwendete Apparatur besitzt ein Volumen von 13,7 dm³. Das verwendete Zündgefäß muss bis 15 bar druckfest und gegen Korrosion beständig sein und darf keine katalytischen Effekte auf das Prüfgemisch ausüben.

Üblicherweise wird das Prüfgemisch bei diesem Verfahren durch das Partialdruckverfahren direkt im Zündgefäß hergestellt. Um die vollständige Homogenität des Prüfgemisches zu gewährleisten, ist im Inneren des Gefäßes ein Rührer angebracht. Dieser wird nach der vollständigen Befüllung mit dem Prüfgemisch ausgeschaltet, so dass die Zündung im ruhenden Gemisch erfolgt. Die erforderliche Genauigkeit der Gemischzusammensetzung ist identisch mit der EN 1839 „T“.

Die Zündquelle soll sich im Zentrum des Explosionsgefäßes befinden. Hier kann entweder ein Funkenzünder zum Einsatz kommen oder versucht werden, das Gemisch durch einen Schmelzdrahtzünder zur Explosion zu bringen. Der während der Versuche verwendete Schmelzdrahtzünder besteht aus einem zwischen zwei Elektroden aufgelötetem Ni-Cr-Draht von 0,05 mm bis 0,2 mm Durchmesser. Die Elektroden sollen einen Durchmesser von 1,5 mm bis 5 mm besitzen und in einem Abstand von 5 mm zueinander angebracht sein.

Ein Trenntransformator von 0,7 kVA bis 3,5 kVA dient als Energiequelle. Mit Hilfe eines speziellen Zündgerätes wird ein Teil der Halbwelle der Sekundärspannung an die Elektroden durchgeschaltet. Der Draht schmilzt explosionsartig und durch den Metaldampf entsteht ein Lichtbogen. Die somit freigesetzte Energie soll zwischen 10 J und 20 J betragen. Beim Nulldurchgang der Sekundärspannung erlischt der Lichtbogen.

Das Zündkriterium ist hierbei die Druckerhöhung im Explosionsgefäß nach der Zündung. Ist der Explosionsdruck um mindestens 5 % (relativ) plus dem Zünddruck in reiner Luft größer als der Anfangsdruck, so spricht man von einer Explosion. Für die Druckmessung muss eine Abtastrate von mindestens 1 kHz gewährleistet sein.

Für die Messungen wurden in der BAM Drucksensoren der Firma Keller verwendet. Dabei handelt es sich um piezoresistive Druckaufnehmer, bestehend aus einer homogenen einkristallinen Siliziumdruckmesszelle, eingebettet in ein Stahlgehäuse. Nach außen ist der Sensor mit einer Stahlmembran abgeschlossen. Diese muss bündig mit der inneren Wand des Behälters abschließen. Die Druckmessung erfolgt über eine Wheatstone-Brückenschaltung, die unter Druckeinwirkung ihren Widerstandswert ändert. Vor den Messungen werden die Druckaufnehmer kalibriert.

Abbildung 3.3 zeigt das bei der BAM verwendete Zündgefäß für dieses Verfahren.

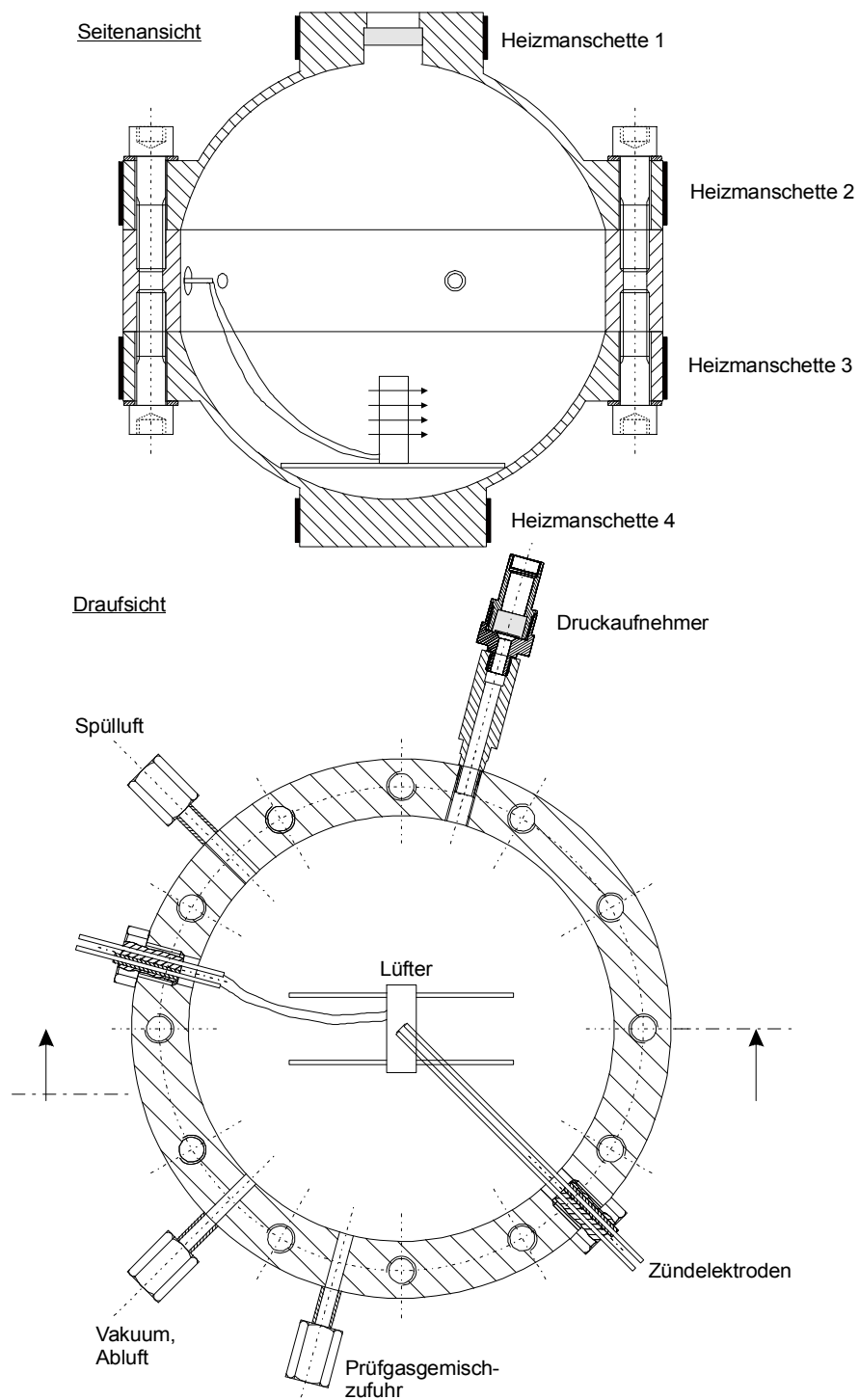


Abb. 3.3: Zündgefäß nach EN 1839 „B“ (Seitenansicht und Draufsicht)

3.4 ASTM E 681-01 und der 5 dm³ Glaskolben

Das US-amerikanische Verfahren zur Bestimmung von Explosionsgrenzen wurde erstmals 1979 veröffentlicht und 2001 überarbeitet. Es findet Anwendung zwischen 13,3 kPa und 101 kPa und bei Temperaturen bis 150 °C.

Das Zündgefäß ist ein Glaskolben mit einem Innenvolumen von 5 dm³, bei einem Durchmesser von etwa 222 mm und einer Höhe von ca. 305 mm. Er ist in einer beheizbaren, isolierten Kammer aufgestellt. In seinem Inneren ist ein Magnetrührer eingebaut, der zur Homogenisierung des Prüfgemisches dient. Ein Deckel mit Dichtring schließt den Innenraum zur Umgebung ab. Durch Federn wird dieser auf den Hals des Kolbens gedrückt. Eine Vakuumpumpe muss den Glaskolben mindestens auf einen Druck von 13 mbar evakuieren können.

Das Prüfgemisch wird von oben in das Prüfgefäß eingeleitet, welches zuvor evakuiert wurde. Die Prüfgemischerzeugung erfolgt mit Hilfe des Partialdruckverfahrens direkt im Zündgefäß. Gezündet wird das Gemisch durch zwei Elektroden im Innenraum. Ihre Spitzen liegen bei einem Drittel der Kolbenhöhe oberhalb des Kolbenbodens. Der Abstand der Elektroden zueinander beträgt 6,4 mm. Als Energiequelle dient ein Hochspannungstransformator mit 15 kV und 30 mA. Anders als bei den europäischen Normen beträgt die Zünddauer hier zwischen 0,2 s und 0,4 s.

Als Explosion wird eine Flammenerscheinung gewertet, die sich in horizontaler oder vertikaler Richtung auf mindestens 13 mm der Kolbenwand genähert hat. Die Nichterfüllung dieses Kriteriums wird nur durch einen Versuch nachgewiesen. Die Explosionsgrenze wird anschließend aus dem arithmetischen Mittelwert der Brenngasanteile von Zündungs- und Nichtzündungspunkt berechnet. Eine definierte Schrittweite existiert hierbei nicht, jedoch muss in den Ergebnissen die gewählte Schrittweite erwähnt werden. Abbildung 3.4 zeigt das Zündgefäß nach ASTM E 681-01.

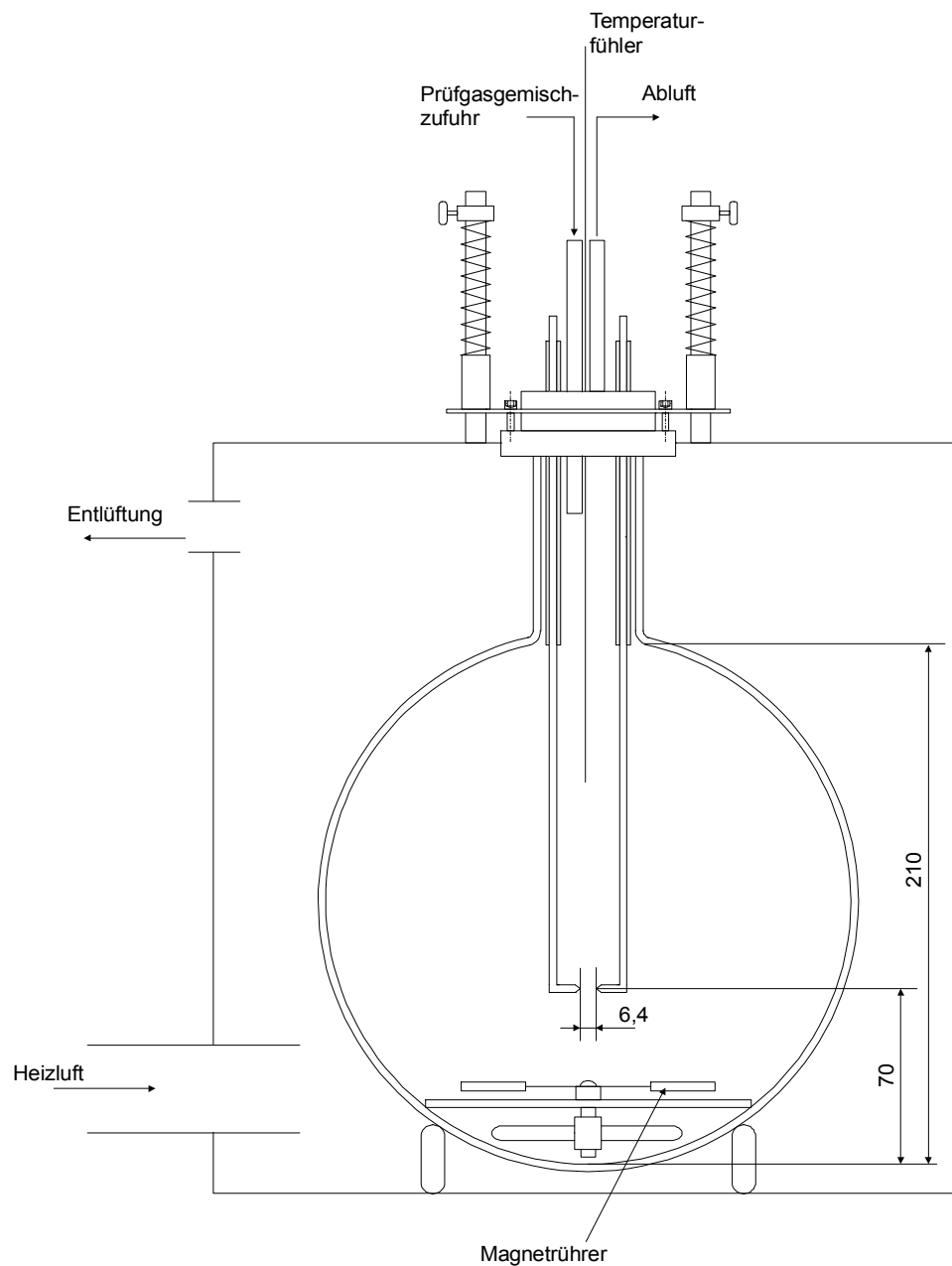


Abb. 3.4: Zündgefäß nach ASTM E 681-01

In der folgenden Tabelle sind die Unterschiede der hier vorgestellten Normverfahren zur Bestimmung von Explosionsgrenzen gegenübergestellt. Angegeben sind die Eigenschaften der Apparaturen, die für die Versuche zum Einsatz kamen.

Tab. 3.1: Gegenüberstellung der angewendeten Normverfahren

	DIN 51649-1	EN 1839 „T“	EN 1839 „B“	ASTM E 681-01
Zündgefäß	Glaszylinder (offen), Ø = 60 mm, H = 300 mm	Glaszylinder (offen), Ø = 80 mm, H = 300 mm	Stahlkugel (geschlossen), V = 14 dm ³	Glasrundkolben (quasi offen), V = 5 dm ³
Temperatur- und Druckbereich	T ≤ 200 °C, Umgebungsdruck	T ≤ 200 °C, Umgebungsdruck	T ≤ 200 °C, Umgebungsdruck	T ≤ 150 °C, Umgebungsdruck
Gemischherstellung	Massendurchflussregler	Massendurchflussregler	Partialdruckverfahren	Partialdruckverfahren
Zündquelle	Induktionsfunke, t = 0,5 s	Induktionsfunke, t = 0,5 s	Schmelzdraht, E = 10 J - 20 J	Induktionsfunke, t = 0,4 s
Zündkriterium	Flammenablösung von Elektroden	Flammenablösung von Elektroden oder Flammenhöhe größer als 240 mm	$P_{Ex} \geq$ Anfangsdruck + 5 % (relativ) + Zünddruck in reiner Luft	Flamme dichter als 13 mm an der Wand
Reproduzierbarkeit der Explosionsgrenze	6 Versuche ohne Entzündung	5 Versuche ohne Entzündung	5 Versuche ohne Entzündung	2 Versuche ohne Entzündung
Schrittweite	0,2 Vol.-% Brenngas	0,2 Vol.-% Brenngas	0,2 Vol.-% Brenngas	nicht vorgegeben

4. Verfahren zur Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration

Für die Ermittlung der Sauerstoffgrenzkonzentration gab es bisher kein standardisiertes Bestimmungsverfahren. Es war bisher dem Experimentator überlassen einen geeigneten Weg zu finden, um diese zu ermitteln. Bisher wurde die experimentelle Bestimmung in Anlehnung an die Normen zur Bestimmung von Explosionsgrenzen durchgeführt.

Da die Sauerstoffgrenzkonzentration eine wichtige Kenngröße für den Explosionsschutz durch Inertisieren darstellt, sollte ein einheitliches Verfahren für alle europäischen Länder geschaffen werden. Hierzu erteilte das europäische Komitee für Normung (CEN) ein Mandat zur Normentwicklung. Mittlerweile existiert für dieses Projekt die Nummer prEN 14756 und die Entwicklung befindet sich in der Genehmigungsphase [28]. Im Weiteren wird das Bestimmungsverfahren im Detail erklärt.

4.1 europäische Norm prEN 14756

In der prEN 14756 werden alle Gasgehalte in Mischungen in Stoffmengenanteilen (in Mol-%) angegeben. Anders als z. B. bei der DIN 51649-1, in der die Volumenanteile (in Vol.-%) verwendet werden, hat man sich hierzu entschlossen, um dem physikalisch-chemischen Sachverhalt bei der Kennzeichnung von Gemischen besser gerecht zu werden.

Für alle zu untersuchenden Brenngase wird zunächst die untere und obere Explosionsgrenze in Luft bestimmt, sofern diese unbekannt ist. Hierbei findet die EN 1839 Anwendung. Sofern die genaue Zusammensetzung des Brenngases bekannt ist, wird entlang der Stöchiometrielinie eine weitere Explosionsgrenze ermittelt. Ist die stöchiometrische Linie nicht bekannt, wird eine Explosionsgrenze entlang dem konstanten Brenngasanteil von $x_{BG} = 1,2 x_{BG,UEG}$ bestimmt. Hierbei werden nur der Inertgas- und der Luftanteil variiert. In beiden Fällen wird die Suche

bei einem Inertgasanteil von 50 Mol-% begonnen. Bei einigen Substanzen mit einem stark aufgeweiteten Explosionsbereich (z. B. Wasserstoff) können an diesem Startpunkt heftige Reaktionen auftreten. Die erste Schrittweite beträgt 5 Mol-% Inertgas. Die Explosionsgrenze soll auf eine Schrittweite von 0,5 Mol-% Inertgas genau bestimmt werden. Der auf diese Weise gefundene Luftanteil der Explosionsgrenze wird als $x_{Luft, Limit}$ bezeichnet.

Die weitere Ermittlung der Sauerstoffgrenzkonzentration unterteilt sich in eine verkürzte Methode („short procedure“), in der nur der Teil des Explosionsbereichs mit den höchsten Inertgasanteilen untersucht wird, und in eine erweiterte Methode in der der gesamte Explosionsbereich betrachtet wird („extended procedure“). Das Kriterium welches Verfahren angewendet wird, ergibt sich durch den Wert $(100 - x_{Luft, Limit})$ und der oberen Explosionsgrenze. Beträgt der Zahlenwert der oberen Explosionsgrenze höchstens 80 % des Wertes $(100 - x_{Luft, Limit})$ so ist die „short procedure“ anzuwenden, liegt er darüber ist die „extended procedure“ anzuwenden.

$$OEG \leq 0,8 (100 - x_{Luft, Limit}) \quad \rightarrow \text{„short procedure“} \quad (4.1)$$

$$OEG \geq 0,8 (100 - x_{Luft, Limit}) \quad \rightarrow \text{„extended procedure“} \quad (4.2)$$

Für den Großteil aller zu untersuchenden Gase wird die verkürzte Methode anzuwenden sein, da meistens der Teil des Explosionsbereichs mit dem höchsten Inertgasanteil für die Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration relevant ist. Nur bei stark aufgeweiteten Explosionsbereichen, wie z. B. bei wasserstoffhaltigen Brenngasen oder Brenngasgemischen, muss der gesamte Verlauf des Explosionsbereichs betrachtet werden, da es nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Sauerstoffgrenzkonzentration entlang der oberen Explosionsgrenzlinie zu finden ist oder sogar mit der oberen Explosionsgrenze zusammenfällt.

Bedingt durch die Bestimmung der Kenngröße in Luft als Oxidator bestimmt man zunächst sowohl in der „short procedure“ als auch in der „extended procedure“ den maximal zulässigen Luftanteil (limiting air concentration, LAC). Dieser Wert muss auf

reinen Sauerstoff umgerechnet werden und ergibt dann die Sauerstoffgrenzkonzentration. Die Umrechnung erfolgt durch die Gleichung:

$$LOC = 0,209 LAC. \quad (4.3)$$

Am Punkt der ermittelten LAC wird ebenfalls in beiden Methoden mit Hilfe eines Sauerstoff-Analysegerätes der in diesem Gemisch auftretende Sauerstoffanteil überprüft. Der so ermittelte Wert darf nicht um mehr als $\pm 0,2$ Mol-% von der gemessenen LOC abweichen.

4.1.1 prEN 14756 „short procedure“

Ausgehend von der bereits bestimmten Explosionsgrenze entlang der Stöchiometrielinie oder eine Linie entlang dem konstanten Brenngasanteil von $x_{BG} = 1,2 x_{BG,UEG}$ werden vier weitere, einfache Kontrollversuche bei konstantem Luftanteil durchgeführt. Zwei davon bei höherem Brenngasanteil und zwei bei niedrigerem Brenngasanteil als bei der bereits gefundenen Explosionsgrenze. Die einzuhaltende Schrittweite beträgt dabei 0,2 Mol-% Brenngas bei einem Brenngasanteil von unter 5 Mol-% am Gesamtgemisch und 0,5 Mol-% Brenngas wenn der Brenngasanteil größer oder gleich 5 Mol-% ist.

Falls bei einem dieser Kontrollversuche eine Explosion auftritt, wird eine neue Explosionsgrenze bei einem konstanten Brenngasanteil gesucht. Ist diese bestimmt, werden erneut vier einfache Kontrollversuche durchgeführt. Dies geschieht solange bis bei diesen Versuchen keine Explosion mehr registriert wird. Der Luftanteil der auf diese Art gefundenen Gemischzusammensetzung wird als maximal zulässiger Luftanteil bezeichnet.

Um die Maßgeblichkeit der Spitze des Explosionsbereichs für die Sauerstoffgrenzkonzentration zu unterstreichen werden zwei weitere Explosionsgrenzen bei einem konstanten Inertgasanteil von 80 % der zuerst ermittelten Explosionsgrenze bestimmt ($0,8 x_{IN, Limit}$). Eine dieser Explosionsgrenzen befindet sich auf der unteren

Explosionsgrenzlinie und die andere auf der oberen. Abbildung 4.1 verdeutlicht die „short procedure“.

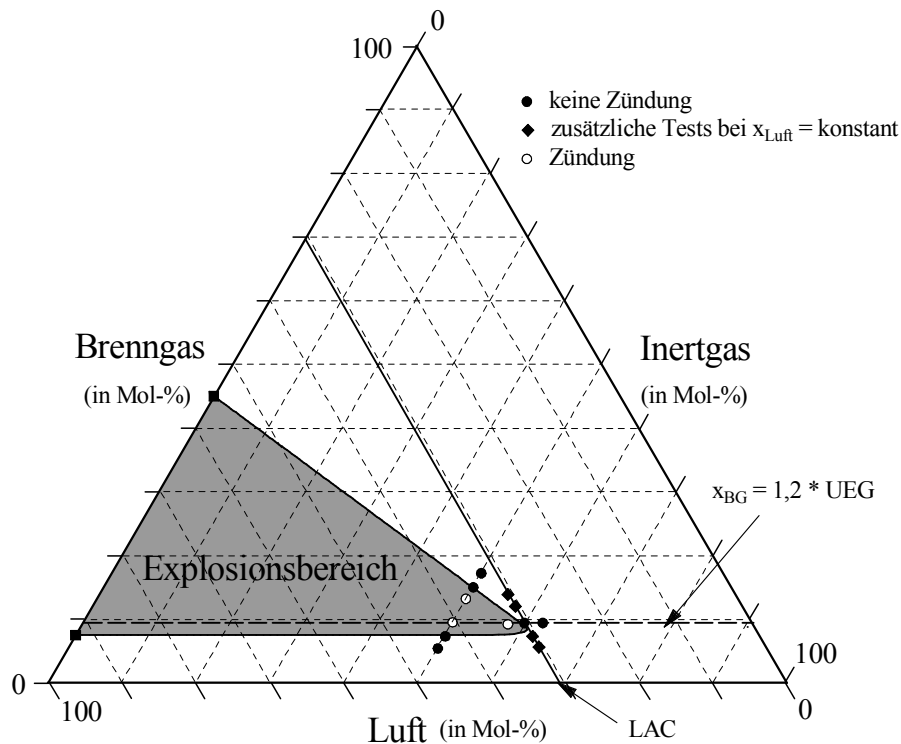


Abb. 4.1: Dreiecksdiagramm zur Veranschaulichung der „short procedure“

4.1.2 prEN 14756 „extended procedure“

Für den Fall dass ein Brenngas vorliegt, welches einen stark aufgeweiteten Explosionsbereich besitzt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Sauerstoffgrenzkonzentration auf der oberen Explosionsgrenzlinie oder gar an der oberen Explosionsgrenze zu finden ist. Für diesen Fall genügt es nicht nur die Spitze des Explosionsbereichs zu betrachten und die „extended procedure“ zur Bestimmung der LOC ist anzuwenden.

In ausgewogenen Abständen entlang der oberen Explosionsgrenzlinie sind vier weitere Explosionsgrenzen zu bestimmen, indem jeweils der Inertgasanteil konstant gehalten wird und der Brenngas- bzw. Luftanteil mit einer Schrittweite von 0,5 Mol-% variiert werden. Die experimentellen Gemischzusammensetzungen werden z. B. mit

Hilfe von Interpolationsverfahren miteinander verbunden. Auf diese Art erhält man den vermutlichen Verlauf der oberen Explosionsgrenzlinie.

Es ist nun möglich den vermutlich wesentlichen Abschnitt der Kurve für die Ermittlung der maximal zulässigen Luftkonzentration zu erkennen. Dies kann beispielsweise durch eine Parallelverschiebung der 0 Mol-% Luft-Achse auf den Explosionsbereich zu erfolgen. Der erste Berührungspunkt dieser Linie mit der oberen Explosionsgrenzlinie stellt die vermutliche Gemischzusammensetzung mit dem geringsten Luftanteil dar. Um diesen Punkt herum werden fünf einfache Kontrollversuche bei konstantem Luftanteil durchgeführt. Dabei soll die Schrittweite des Brenngases 2,5 Mol-% betragen. Die Abbildung 4.2 verdeutlicht die „extended procedure“:

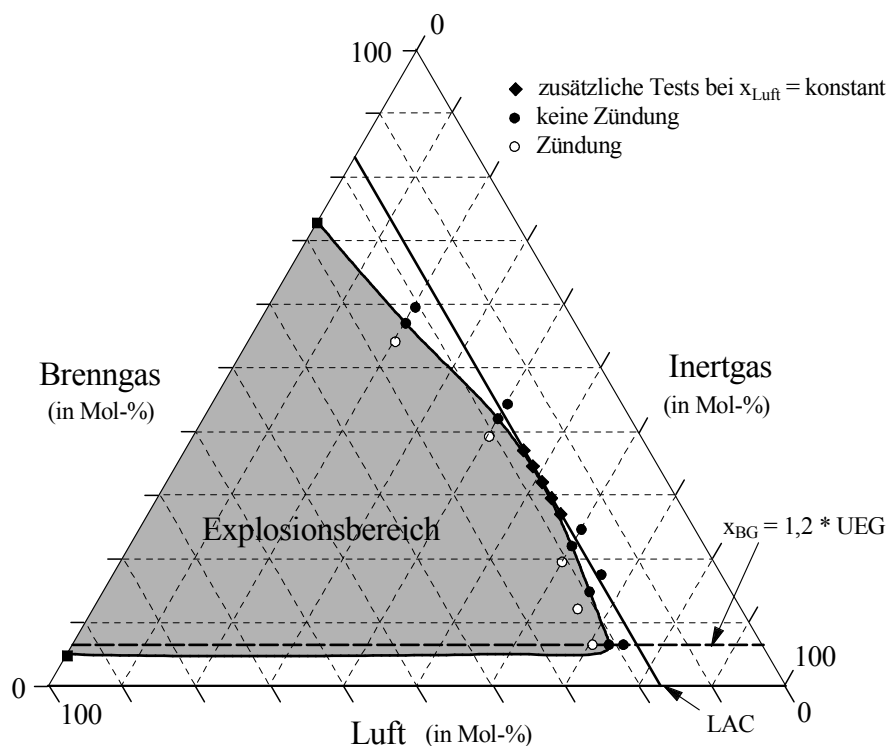


Abb. 4.2: Dreiecksdiagramm zur Veranschaulichung der „extended procedure“

Wenn bei einem der fünf Kontrollversuche eine Explosion auftritt muss eine weitere Explosionsgrenze bei diesem Inertgasanteil bestimmt werden. Anschließend wird erneut durch Interpolationsverfahren ein Verlauf der oberen Explosionsgrenzlinie abgeschätzt und wieder der für den maximal zulässigen Luftanteil relevante

Kurvenabschnitt identifiziert. Um diesen Punkt herum werden wieder fünf Kontrollversuche wie zuvor beschrieben durchgeführt. Sofern bei den fünf einfachen Kontrollversuchen keine Explosion festgestellt wird ist der Punkt des maximal zulässigen Luftanteils ermittelt.

4.2 Vergleichsmessungen zur prEN 14756

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente durchgeführt, durch deren Ergebnisse die Anwendbarkeit des zuvor vorgestellten Bestimmungsverfahrens für die Sauerstoffgrenzkonzentration überprüft werden sollte. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck durchgeführt. Zum Einsatz kamen die Messapparaturen die in Kapitel 3 beschrieben wurden: das 60 mm Rohr, das 80 mm Rohr, der 14 dm³ Kugelautoklav und der 5 dm³ Glasrundkolben.

Als Brenngase wurden vier Gase mit unterschiedlichen Flammengeschwindigkeiten verwendet: Wasserstoff und Ethen als Vertreter für eine hohe Flammengeschwindigkeit, Methan mit einer mittleren und Ammoniak mit einer niedrigen Geschwindigkeit. Diese Brenngase wurden im System mit Luft und Stickstoff als zusätzlichem Inertgas untersucht.

4.2.1 Sauerstoffgrenzkonzentration von Methan

Als ein typischer Vertreter für gesättigte Kohlenwasserstoffe wurde stellvertretend für Brenngase mit einer durchschnittlichen Flammengeschwindigkeit Methan (CH₄) untersucht. Aufgrund des zwar recht großen Explosionsbereiches, aber des trotzdem recht kleinen Abstandes zwischen oberer und unterer Explosionsgrenze ist das Methan ein Kandidat für die „short procedure“. Das Gas hatte eine Reinheit von 99,9995 %.

Die Abbildung 4.3 stellt die ermittelten Explosionsbereiche in den vier verschiedenen Apparaturen dar. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur der Bereich mit den höchsten Inertgasanteilen dargestellt. Weiterhin ist die Stöchiometrielinie in das Diagramm eingezeichnet. Es zeigt sich, dass in den beiden Rohrapparaturen sehr

nahe beieinander liegende Explosionsgrenzlinien ermittelt wurden. Der kleinste Explosionsbereich wurde im 14 dm³ Kugelautoklaven ermittelt und der größte im ASTM-Zündgefäß.

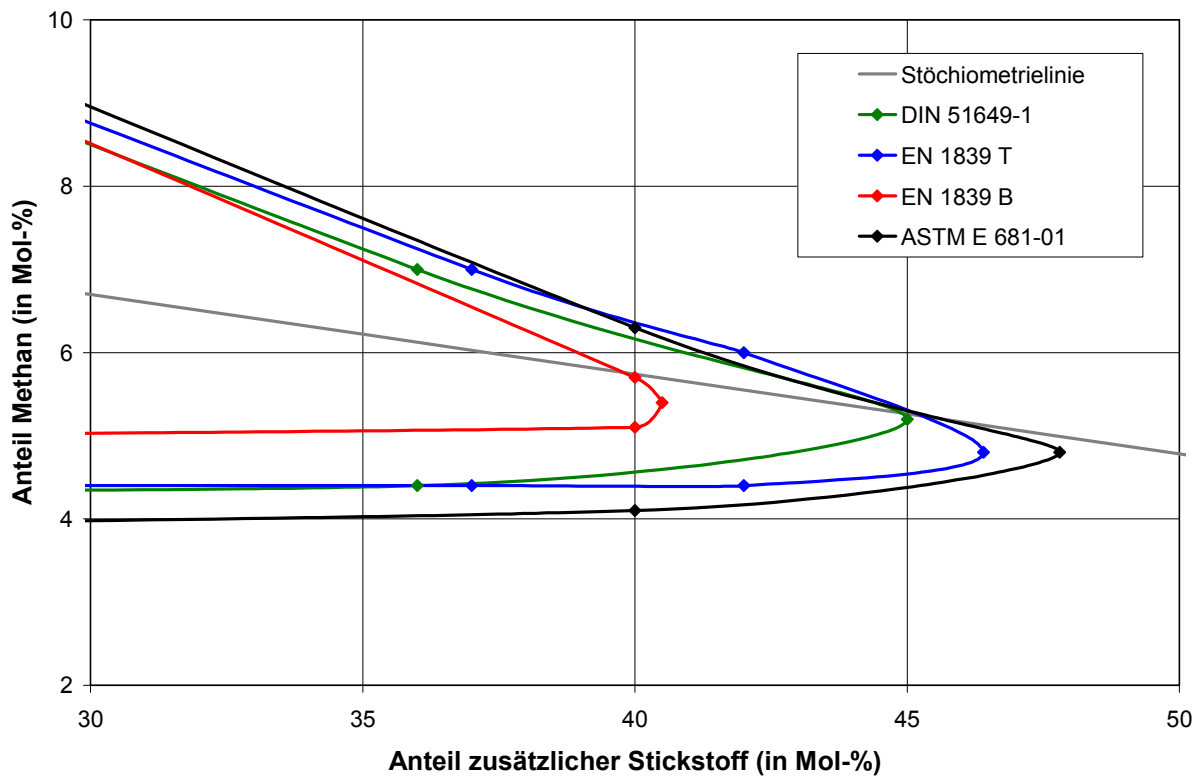


Abb. 4.3: Ausschnitt der Explosionsbereiche des Systems Methan/Luft/Stickstoff, gemessen in verschiedenen Zündgefäßen

Die ermittelte Sauerstoffgrenzkonzentrationen sowie die untere und obere Explosionsgrenze gibt die Tabelle 4.1 wieder:

Tab. 4.1: Kenngrößen der Explosionsbereiche im System Methan/Luft/Stickstoff

	LOC (in Mol-%)	UEG (in Mol-%)	OEG (in Mol-%)
60 mm Glasrohr	10,4	4,4	16,2
80 mm Glasrohr	10,2	4,4	16,4
14 dm ³ Kugelautoklav	11,3	4,9	16,9
5 dm ³ Glasrundkolben	9,9	3,8	17,1

Anhand der Eckpunkte der Explosionsbereiche lässt sich erkennen, dass das System Methan/Luft/Stickstoff in der Apparatur des 5 dm³ Glasrundkolben den größten Explosionsbereich einnimmt. Die beiden Rohrapparaturen unterscheiden sich nur geringfügig. So unterscheidet sich die obere Explosionsgrenze nur um die Schrittweite. Betrachtet man die Werte des maximalen Inertgasanteils der Explosionsbereiche, so besitzt der im Kugelautoklav gemessene Explosionsbereich den kleinsten Wert. Das Kriterium für die Anwendung der vereinfachten Methode zur Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration wird beim Methan bei allen Apparaturen mit 32 % bis 37 % statt der geforderten 80 % deutlich erfüllt.

4.2.2 Sauerstoffgrenzkonzentration von Ammoniak

Als typischer Vertreter eines Brenngases mit langsamer Flammgeschwindigkeit ist das Brenngas Ammoniak (NH₃) gewählt worden. Dieses Brenngas hat von allen für die Vergleichsmessungen gewählten Gasen den flächenmäßig kleinsten Explosionsbereich. Die Reinheit betrug 99,9 % und es kam erneut die vereinfachte Bestimmungsmethode für die Sauerstoffgrenzkonzentration zur Anwendung. Die Abbildung 4.4 zeigt die ermittelten Explosionsbereiche in den verschiedenen Apparaturen.

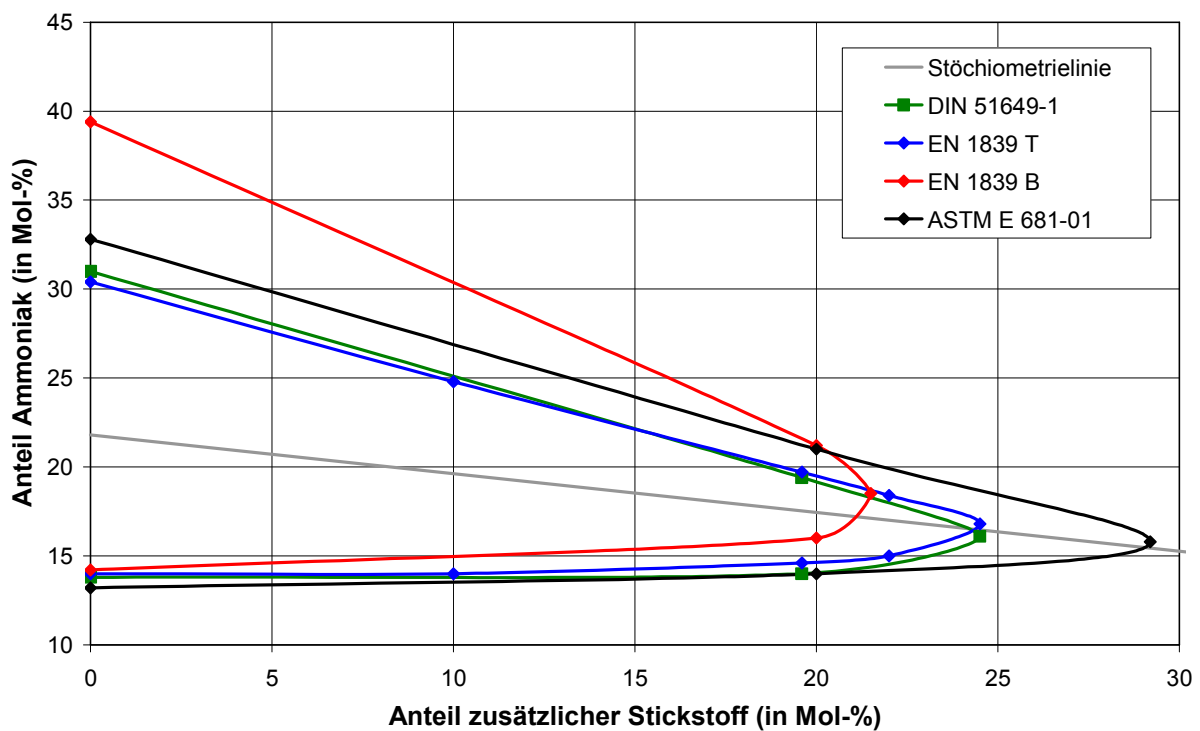


Abb. 4.4: Explosionsbereiche des Systems Ammoniak/Luft/Stickstoff, gemessen in verschiedenen Zündgefäßen

Auch hier zeigt sich ein ähnliches Bild wie beim Methan. Die Unterschiede zwischen den Rohrapparaturen liegen im Bereich der Messgenauigkeit. Der größte Explosionsbereich wird im ASTM-Zündgefäß ermittelt. Ein erstaunliches Ergebnis liefert jedoch die Bestimmung der oberen Explosionsgrenze im 14 dm³ Kugelautoklaven. Die ermittelte OEG liegt deutlich höher als bei den anderen Prüfgefäßen, was durch das in diesem Fall sehr unscharfe Druckschwellenkriterium zu erklären ist. Beim Ammoniak unterscheiden sich an der oberen Explosionsgrenze die Druckanstiege über weite Bereiche kaum. Die folgende Tabelle 4.2 stellt die wichtigsten Punkte des Explosionsbereiches dar:

Tab. 4.2: Kenngrößen der Explosionsbereiche im System Ammoniak/Luft/Stickstoff

	LOC (in Mol-%)	UEG (in Mol-%)	OEG (in Mol-%)
60 mm Glasrohr	12,4	13,8	31,0
80 mm Glasrohr	12,3	14,0	30,4
14 dm ³ Kugelautoklav	12,3	14,2	39,4
5 dm ³ Glasrundkolben	11,5	13,2	32,8

Das Kriterium für die Anwendung der „short procedure“ wird bei diesem Gas in den Glasrohr-Apparaturen sowie im Glasrundkolben erfüllt, es liegt jedoch mit Werten von 73 % bis 76 % deutlich näher am Wert von 80 % als beim Methan. Aufgrund des herausragend hohen Wertes der OEG im Kugelautoklaven würde sich ein Wert von mehr als 80 % ergeben. Somit muss die „extended procedure“ angewendet werden.

Ammoniak hatte bei den Versuchen an der oberen Explosionsgrenze jedoch die Eigenschaft, dass sich selbst bei größeren Veränderungen des Anteils des Ammoniaks die Explosionsdrücke nur unwesentlich unterscheiden. Somit ist das Druckschwellenkriterium bei diesem Gas sehr unscharf.

4.2.3 Sauerstoffgrenzkonzentration von Ethen

Als einer der zwei ausgewählten Gase mit einer hohen Flammgeschwindigkeit wird zunächst das Ethen (C₂H₄) betrachtet. Die Explosionsbereiche haben einen typischen Verlauf, indem sie im Bereich hoher Stickstoffanteile eine äußerst spitz zulaufenden „Nase“ haben. Das Gas lag in einer Reinheit von 99,9 % vor. Die folgende Abbildung 4.5 zeigt als Ausschnitt den Verlauf der Explosionsbereiche mit maximalen Inertgasanteilen.

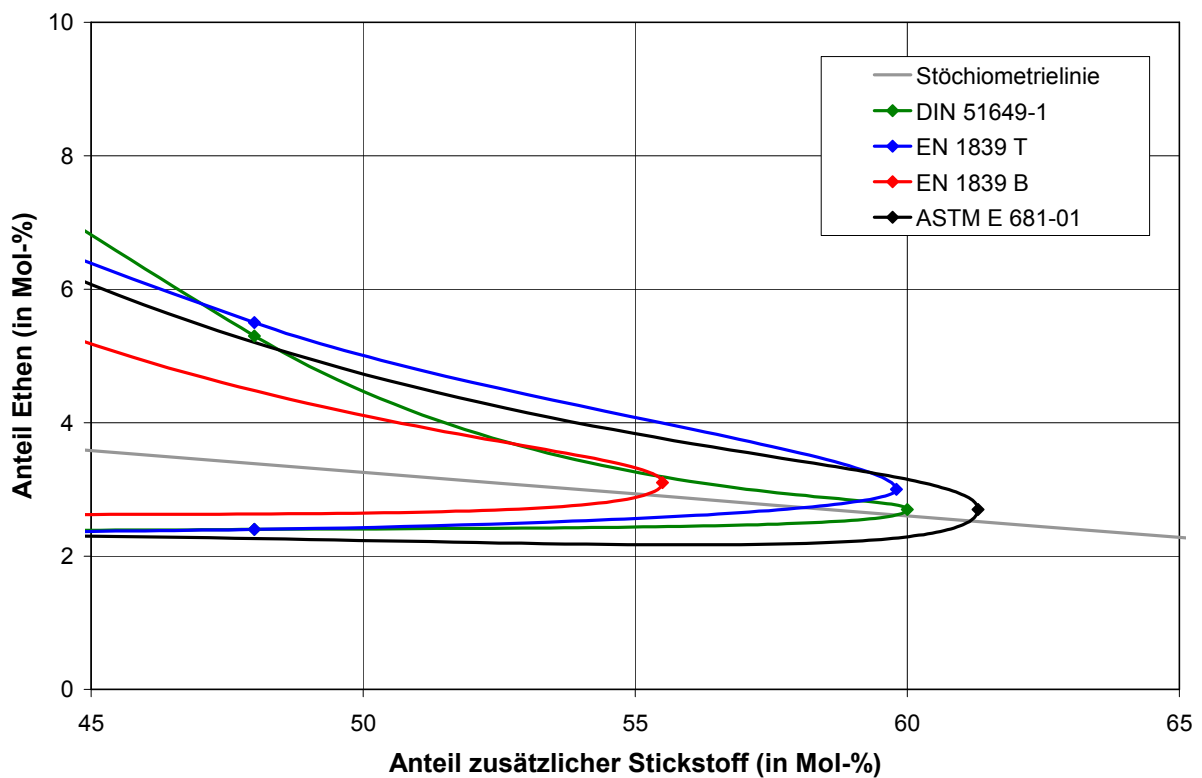


Abb. 4.5: Ausschnitt der Explosionsbereiche des Systems Ethen/Luft/Stickstoff, gemessen in verschiedenen Zündgefäßen

Auch bei diesem Gas zeigt sich die Tendenz, dass die kleinsten Explosionsbereiche im 14 dm^3 Kugelautoklaven ermittelt wurden. Die in beiden Glasrohren bestimmten Sauerstoffgrenzkonzentrationen liegen sehr nahe beieinander. Im 5 dm^3 Glasrundkolben der amerikanischen Norm wurden die größten Explosionsbereiche ermittelt. Die folgende Tabelle stellt die wichtigsten Eckpunkte der Messungen dar.

Tab. 4.3: Kenngrößen der Explosionsbereiche im System Ethen/Luft/Stickstoff

	LOC (in Mol-%)	UEG (in Mol-%)	OEG (in Mol-%)
60 mm Glasrohr	7,8	2,4	32,0
80 mm Glasrohr	7,8	2,3	32,4
14 dm ³ Kugelautoklav	8,7	2,6	27,4
5 dm ³ Glasrundkolben	7,5	2,1	33,4

Das Kriterium für die Anwendung der „short procedure“ ist beim Ethen in allen Apparaturen deutlich erfüllt. Statt der geforderten 80 %, liegen hier die Werte bei 47 % bis 52 %.

4.2.4 Sauerstoffgrenzkonzentration von Wasserstoff

Als erster Kandidat für die Anwendung der „extended procedure“ ist der Wasserstoff (H₂) zu nennen. Er lag in einer Reinheit von 99,9 % vor. Er besitzt von allen hier getesteten Gasen den am stärksten aufgeweiteten Explosionsbereich. Die Abbildung 4.6 zeigt den Ausschnitt des Explosionsbereiches mit den höchsten Inertgasanteilen. Es zeigt sich erneut, dass die Explosionsbereiche die in den beiden Glasrohren ermittelt wurden, nahezu identisch sind. Ebenso wird im 14 dm³ Kugelautoklav der kleinste und im 5 dm³ Glasrundkolben der größte Explosionsbereich ermittelt. Die Tabelle 4.4 zeigt die wichtigsten Eckpunkte der einzelnen Bereiche.

Tab. 4.4: Kenngrößen der Explosionsbereiche im System Wasserstoff/Luft/Stickstoff

	LOC (in Mol-%)	UEG (in Mol-%)	OEG (in Mol-%)
60 mm Glasrohr	4,4	3,5	74,6
80 mm Glasrohr	4,3	3,6	75,4
14 dm ³ Kugelautoklav	4,6	4,2	77,0
5 dm ³ Glasrundkolben	4,1	3,7	75,2

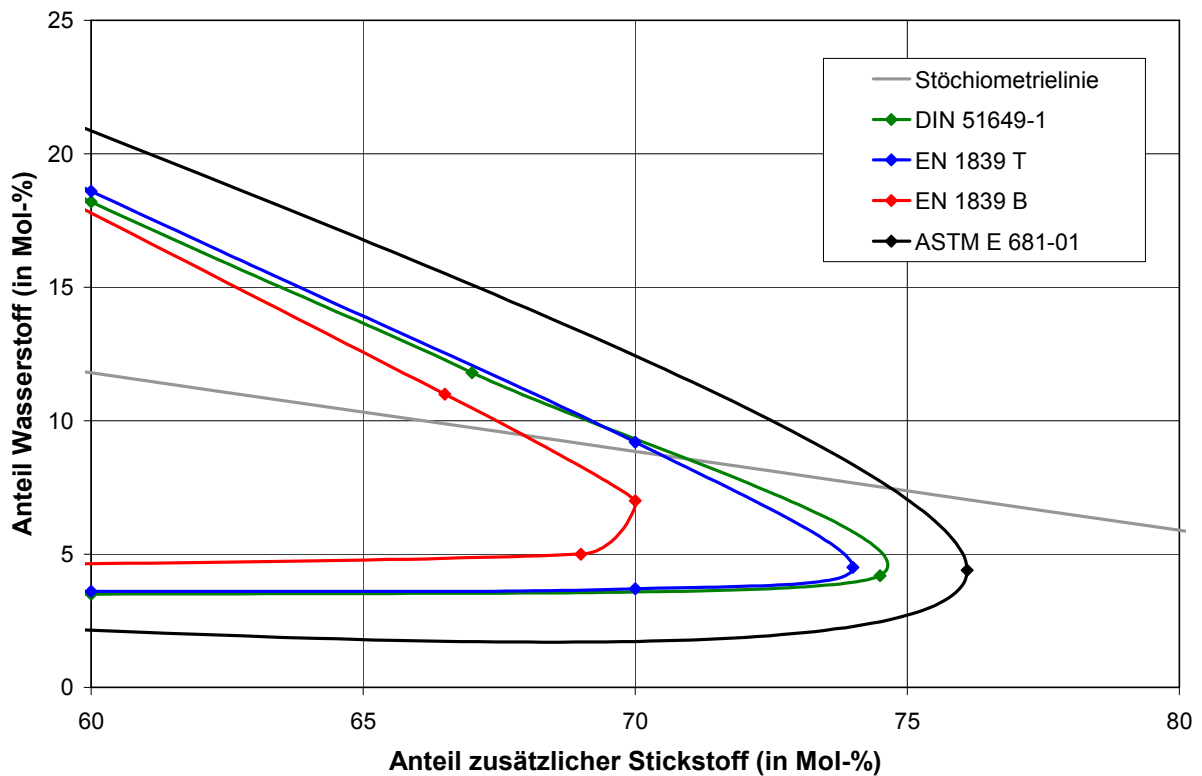


Abb. 4.6: Ausschnitt der Explosionsbereiche des Systems Ethen/Luft/Stickstoff, gemessen in verschiedenen Zündgefäßen

Der Wert für das Kriterium zur Anwendung der „extended procedure“ liegt beim Wasserstoff in den unterschiedlichen Apparaturen zwischen 93 % und 98 %. Um ein Beispiel für die Notwendigkeit der „extended procedure“ zu zeigen, sind in der folgenden Tabelle die Messergebnisse im 14 dm³ Kugelaufklaven separat dargestellt.

Tab. 4.5: Explosionsbereich Wasserstoff/Luft/Stickstoff im 14 dm³ Kugelautoklav

Wasserstoff (in Mol-%)	Stickstoff (in Mol-%)	Luft (in Mol-%)	Sauerstoff im Luftanteil (in Mol-%)	Bemerkungen
4,2*	0,0	95,8	20,0	*UEG
5,0*	69,0	26,0	5,4	*1,2 UEG
7,0	70,0	23,0	4,8	
11,0	66,5	22,5	4,7	
38,2	40,0	21,8	4,6*	*LOC
77,0*	0,0	23,0	4,8	*OEG

Deutlich erkennbar ist, dass der wesentliche Punkt für die Sauerstoffgrenzkonzentration in dieser Apparatur nicht in der Spitze des Explosionsbereiches zu finden ist, sondern auf der oberen Explosionsgrenzlinie bei einem Inertgasanteil von 40 Mol-% Stickstoff. Betrachtet man die Unterschiede des Sauerstoffanteils an der Explosionsgrenze entlang der Geraden $x_{BG} = 1,2 x_{BG,UEG}$ im Vergleich zur ermittelten Sauerstoffgrenzkonzentration, so zeigen sich Unterschiede von 0,8 Mol-% Sauerstoff zwischen diesen beiden Punkten.

Ein weiterer zu beachtender Punkt ist der Verlauf der Stöchiometrielinie im Bereich der Spitze des Explosionsbereichs. Bei den zuerst betrachteten drei Gasen Methan, Ammoniak und Ethen läuft diese Linie nahezu exakt durch die Nasenspitze. Beim Wasserstoff hingegen liegt die Nasenspitze deutlich im fetten Brenngasbereich. Würde nun eine Explosionsgrenze entlang der Stöchiometrielinie ermittelt werden, könnte es unter Umständen sein, dass der wesentliche Bereich der Explosionsgrenzlinie für die LOC deutlich unterhalb der entlang der Stöchiometrielinie ermittelten Explosionsgrenze liegt. Daher sein hier nochmal auf die Notwendigkeit der Kontrollversuche unterhalb der zuerst ermittelten Explosionsgrenze $x_{Luft, Limit}$ hingewiesen.

Bei zusätzlichen Versuchen in denen weitere Explosionsgrenzen entlang der oberen Explosionsgrenzlinie ermittelt wurden, ergab sich in einem Fall eine Gemisch-

zusammensetzung bei der der Sauerstoffanteil unterhalb der zuvor ermittelten Sauerstoffgrenzkonzentration lag. Der Anteil des Sauerstoffs lag in diesem Fall aber nur um 0,1 Mol-% unterhalb der zuvor ermittelten Sauerstoffgrenzkonzentration und liegt damit im Bereich der Messgenauigkeit von Versuchen. Berücksichtigt man die üblicherweise eingehaltenen Sicherheitsabstände, so kann man sagen, dass die „extended procedure“ zuverlässige Ergebnisse für die Sauerstoffgrenzkonzentration bei deutlich verringertem Versuchsaufwand liefert.

5. Empirische Berechnungsmethode für die Sauerstoffgrenzkonzentration von Gasen

Experimentelle Bestimmungen von sicherheitstechnischen Kenngrößen sind aufwändig und unter Umständen sehr kostenintensiv. Insbesondere die Bestimmung von Explosionsgrenzen in ternären Gasgemischen, zu denen auch die Sauerstoffgrenzkonzentration zu zählen ist, können sehr langwierig sein. Die in Kapitel 2 vorgestellten Berechnungsmethoden für Explosionsgrenzen zeigen einen Weg zur Reduzierung des Versuchsaufwands bei der experimentellen Bestimmung durch die vorherige Berechnung der wahrscheinlichen Gemischzusammensetzung.

Für die Berechnung der Sauerstoffgrenzkonzentration gibt es derzeit nur wenige zuverlässige Berechnungsmethoden. In diesem Kapitel wird ein bestehendes Verfahren auf seine Genauigkeit überprüft und weiterentwickelt [29]

5.1 Inkrementenmethode von Subramaniam und Cangelosi

Als eine der ersten Berechnungsmethoden für die Sauerstoffgrenzkonzentration entwickelten Subramaniam und Cangelosi eine Inkrementenmethode für verschiedene Brenngase mit Luft und Stickstoff als zusätzlichem Inertgas [30]. Weitere Bedingungen sind, dass die Berechnungen nur für Systeme unter Atmosphärendruck und Raumtemperatur gelten. Als Grundlage für die Berechnung wurden experimentelle Daten aus dem Bureau of Mines verwendet, welche von Zabetakis zusammengefasst wurden [31,32].

5.1.1 Theorie der Inkrementenmethode

Zuerst wird der molare Sauerstoffanteil der stöchiometrischen Verbrennungsreaktion mit dem gewählten Brenngas ermittelt. Dazu geht man von der allgemeinen Summenformel $C_c H_h O_o Cl_d N_n S_s$ eines Brenngases aus. Die Berechnung des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs (O_s) erfolgt anschließend über die Gleichung:

$$O_s = c + n + s + \frac{h-a}{4} - \frac{o}{2} \quad (5.1)$$

Der Koeffizient a ergibt sich in Relation der Anzahl der Chlor-Atome zu den Wasserstoff-Atomen. Wenn ($h < d$) ist und kein H_2O gebildet wird, gilt ($a = h$). Für den Fall, dass ($h \geq d$) ist und bei der Reaktion kein Cl_2 gebildet wird, ist der Koeffizient a gleich der Anzahl der Chlor-Atome im Brenngas ($a = d$). Für den Fall, dass ($h = d$) ist und bei der Reaktion nur HCl und kein Cl_2 oder H_2O gebildet wird, gilt ebenso ($a = d$).

Im zweiten Schritt wird das Brenngas-Molekül in die in Tabelle 5.1 definierten Inkremente zerlegt. Jedem Inkrement ist ein Zahlenwert zugeordnet. Alle Einzelwerte werden addiert und bilden den als N_T bezeichneten gesamten Stickstoffbedarf.

Tab. 5.1: Inkremente und der dazugehörige maximale Stickstoffbedarf N_T

Inkrement	maximaler Stickstoffbedarf N_T
CH ₃ -	13,1169
CH ₂ --	11,1453
CH---	6,31407
CH ₂ =	13
-CH=	9,11694
--C=	3,76617
HC-	17,7812
-OH	-0,426518
O=C--	4,36966
O=C--O-	1,08435
CH ₄	13,67
H ₂	8,5
CO	7,59

Im letzten Schritt wird die Sauerstoffgrenzkonzentration (in [30] bezeichnet als $O_{max\%}$) durch die Gleichung

$$O_{max\%} = \frac{100 O_s}{1 + O_s + N_T} \quad (5.2)$$

berechnet.

5.1.2 Experimentelle Basis der Inkrementenmethode

Die Experimente, welche zu den in [30] dargestellten Ergebnissen führten, wurden in einer anderen Apparatur als der heute nach ASTM E-681-01 gebräuchlichen und in Kapitel 3 vorgestellten Apparatur durchgeführt [31,32]. Sie unterscheidet sich in ihrem Aufbau sehr deutlich, von dem heute verwendeten Glasrundkolben.

Die im Bureau of Mines verwendete Versuchsapparatur besteht aus einem 1500 mm langen, unten offenen Glaszylinder mit einem inneren Durchmesser von 50 mm. Der Glaszylinder wird am unteren Ende durch eine vorgehaltene Glasplatte oder durch eintauchen in ein Quecksilberbad verschlossen. Durch eine Vakuumpumpe wird der Prüfzylinder evakuiert.

Anschließend wird das zu testende Gasgemisch eingefüllt und mehrere Minuten durch Zirkulation gemischt. Nach dem Mischen wird die Glasplatte entfernt. Die Zündung erfolgt direkt danach entweder über einen Funkenkanal am unteren Ende des Zylinders oder über eine vorbeigeführte Flamme am nun offenen, unteren Ende des Zylinders. Über die Zeitdauer der Zündung wurden keine Angaben gemacht.

Eine Reaktion wird als Explosion bewertet, wenn die Flamme bis zum oberen Ende des Rohres steigt. Die Explosionsgrenze wird als arithmetischer Mittelwert zwischen dem entflammbar und nichtentflammbar Gasgemisch definiert. Angaben zur Schrittweite bei der Bestimmung der Explosionsgrenze existieren, ebenso wie in der ASTM E-681-01, nicht.

5.1.3 Ergebnisse der Inkrementenmethode im Vergleich mit experimentellen Werten (Reinstoffe)

Die Datenbank CHEMSAFE [33] enthält bewertete, sicherheitstechnische Kenngrößen verschiedener Stoffsysteme [34]. Es wurde überprüft, ob die mit Hilfe der Inkrementenmethode berechneten Werte der Sauerstoffgrenzkonzentration mit

den in CHEMSAFE enthaltenen Werten übereinstimmen. Die Tabelle 5.2 zeigt die Zahlenwerte mit ihren relativen Abweichungen. Die relative Abweichung errechnet sich durch:

$$\text{rel. Abweichung} = \frac{(LOC_{\text{Inkrementenmethode}} - LOC_{\text{CHEMSAFE}})}{LOC_{\text{CHEMSAFE}}} \cdot 100. \quad (5.3)$$

Tab. 5.2: Vergleich der Inkrementenmethode mit empfohlenen Werten aus der Datenbank CHEMSAFE

Stoffname	Summenformel	LOC (Inkrementenmethode) (in Mol-%)	LOC (CHEMSAFE, Version 1.4) (in Mol-%)	rel. Abweichung der Inkrementenmethode (in %)
ALKANE				
Methan	CH ₄	12,0	9,9	+21,2
Ethan	C ₂ H ₆	11,4	8,8	+29,5
Propan	C ₃ H ₈	11,5	9,8	+17,3
i-Butan	C ₄ H ₁₀	12,2	10,3	+18,4
n-Butan	C ₄ H ₁₀	11,6	9,6	+20,8
n-Hexan	C ₆ H ₁₄	11,7	9,3	+25,8
ALKENE				
Ethen	C ₂ H ₄	10,0	7,6	+31,6
Propen	C ₃ H ₆	11,0	9,3	+18,3
i-Buten	C ₄ H ₈	12,0	10,7	+12,1
n-Buten	C ₄ H ₈	11,2	9,8	+14,3
ALKINE				
Ethin	C ₂ H ₂	6,4	6,3	+1,6
ALKOHOLE				
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	10,8	8,6	+25,6
1-Propanol	C ₃ H ₇ OH	11,1	9,3	+19,6
2-Propanol	C ₃ H ₇ OH	12,0	8,7	+37,9
SONSTIGE STOFFE				
Wasserstoff	H ₂	5,0	4,3	+16,3
Kohlenstoffmonoxid	CO	5,5	6,2	-11,3
1,3-Butadien	C ₄ H ₆	10,8	10,4	+3,8
Cyclopropan	C ₃ H ₆	11,6	11,7	-0,9
Ethylacetat	C ₄ H ₈ O ₂	11,2	9,8	+14,3
2-Butanon	C ₄ H ₈ O	11,4	9,5	+20,0

Betrachtet man die Tabelle 5.2, so sind deutliche Abweichungen der berechneten Werte von den experimentell bestimmten Werten nach DIN 51649-1 in CHEMSAFE zu erkennen. Bei den Alkanen ergeben sich Abweichungen zwischen 15 % und 30 %. Die Abweichungen bei den Alkenen sind insgesamt ähnlich hoch wie bei den Alkanen und liegen zwischen 12 % und 31 %. Als einziger Vertreter der Alkine ist in CHEMSAFE das Ethin mit einem Wert für die Sauerstoffgrenzkonzentration vorhanden. Der Vergleich mit dem berechneten Wert zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Für die in der Datenbank vertretenen Alkohole zeigen sich Abweichungen von knapp 20 % bis 38 %. Auch bei den technisch wichtigen Gasen Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid sind die relativen Abweichungen größer als 10 %.

Bei den weniger verbreiteten Gasen 1,3-Butadien und Cyclopropan liegen die Abweichungen unter 5 %. Bei diesen Gasen stammen die empfohlenen LOC-Werte in der Datenbank CHEMSAFE von Zabetakis. Da diese Werte als Datenbasis bei der Entwicklung der Inkrementenmethode zugrunde lagen, sind die geringeren Abweichungen erklärbar. Die Werte für i-Butan und i-Buten stammen aus Arbeiten von Stickling [35], bei denen u. a. Sauerstoffgrenzkonzentrationen von Alkanen und Alkenen ermittelt wurden. Die Abweichungen der berechneten LOC-Werte liegen dabei um 11 % bis 30 % über den experimentellen Werten von Stickling.

Während in fast allen Fällen die berechneten Werte zu hoch liegen, sind die Werte für Kohlenstoffmonoxid und Cyclopropan als einzige niedriger als die experimentell ermittelten und liegen somit auf der sicherheitstechnisch unbedenklichen Seite.

Die oben genannte Berechnungsmethode wird in der chemischen Industrie häufig verwendet. Aufgrund der teilweise sehr großen Abweichungen wurden die Zahlenwerte der Inkremente einiger Stoffgruppen bzw. Einzelsubstanzen aus den schon in CHEMSAFE vorhandenen empfohlenen Werten für die Sauerstoffgrenzkonzentration neu bestimmt [36]. Die Tabelle 5.3 zeigt die ermittelten neuen Werte für jedes Inkrement im Vergleich zu den bisherigen Zahlenwerten nach Subramaniam und Cangelosi.

Tab. 5.3: Gegenüberstellung alter und neuer Zahlenwerte der Inkremente

Inkremente	Zahlenwert N _T (alt)	Zahlenwert N _T (neu)
CH ₃ -	13,1169	17,636
CH ₂ --	11,1453	9,75
CH---	6,31407	5,2
CH ₂ =	13	17,756
-CH=	9,11694	7,5
--C=	3,76617	-3,955
HC-	17,7812	18,092
-OH	-0,426518	5,75
O=C--	4,36966	6,4
O=C--O-	1,08435	0
SONSTIGE STOFFE		
CH ₄	13,67	17,202
H ₂	8,5	10,127
CO	7,59	6,564

Die Ergebnisse der Berechnungen mit den neuen Zahlenwerten der Inkremente sind in der Tabelle 5.4 zusammengefasst:

Tab. 5.4: Ergebnisse der Inkrementenmethode mit neuen Zahlenwerten der Inkremente im Vergleich zu experimentellen Werten aus CHEMSAFE

Stoffname	Summenformel	Berechnete LOC [neue Inkremente] (in Mol-%)	LOC (CHEMSAFE, Version 1.4) (in Mol-%)	relative Abweichung (in %)	Bemerkung
ALKANE					
Methan	CH ₄	9,9	9,9	0,0	
Ethan	C ₂ H ₆	8,8	8,8	0,0	
Propan	C ₃ H ₈	9,8	9,8	0,0	
i-Butan	C ₄ H ₁₀	9,9	10,3	-3,8	(1)
n-Butan	C ₄ H ₁₀	10,4	9,6	+8,7	(1)
n-Hexan	C ₆ H ₁₄	11,2	9,3	+20,5	(1)
ALKENE					
Ethen	C ₂ H ₄	7,6	7,6	0,0	
1-Propen	C ₃ H ₆	9,3	9,3	0,0	
i-Buten	C ₄ H ₈	10,7	10,7	0,0	
n-Buten	C ₄ H ₈	10,0	9,8	+2,6	(1)
ALKINE					
Ethin	C ₂ H ₂	6,3	6,3	0,0	
ALKOHOLE					
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	8,0	8,6	-6,0	
1-Propanol	C ₃ H ₇ OH	9,3	9,3	0,0	
2-Propanol	C ₃ H ₇ OH	8,7	8,7	0,0	
SONSTIGE STOFFE					
Wasserstoff	H ₂	4,3	4,3	0,0	
Kohlenstoffmonoxid	CO	6,2	6,2	0,0	
1,3-Butadien	C ₄ H ₆	9,6	10,4	-7,2	(1), (2)
Cyclopropan	C ₃ H ₆	12,9	11,7	+10,6	(1), (2)
Ethylacetat	C ₄ H ₈ O ₂	9,8	9,8	0,0	
2-Butanon	C ₄ H ₈ O	9,5	9,5	0,0	

- (1) Bei der Bestimmung der neuen Inkremente wurde dieser Stoff nicht berücksichtigt. Die berechnete Werte sind deshalb eine Vorhersage.
- (2) Die gemessene Sauerstoffgrenzkonzentration stammt nicht aus der Messungen nach DIN 51649, sondern aus [32]

Die relativen Abweichungen der zur Bestimmung der Inkremente verwendeten Stoffe ist naturgemäß sehr gering, weil für bestimmte Strukturgruppen nur wenige Systeme zur Verfügung standen. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die berechneten Werte, die nicht in die Bestimmung der neuen Inkremente einbezogen wurden, zum Teil nur geringe Abweichungen von den gemessenen Werten besitzen. Es zeigen sich aber

insbesondere bei längerkettigen Alkanen zunehmend schlechtere Vorhersagen, die auf der „sicherheitstechnisch unsicheren Seite“ liegen.

5.1.4 Ergebnisse der Inkrementenmethode im Vergleich mit experimentellen Werten (Brenngasgemische)

Die Inkrementenmethode wurde erweitert, um mit ihr neben den Reinstoffen auch Sauerstoffgrenzkonzentrationen von Brenngasgemischen abschätzen zu können. Diese Erweiterung ist durch die Regel von Le Chatelier möglich [37,38].

Diese empirische Rechenvorschrift besagt, dass eine unbekannte Explosionsgrenze eines Brenngasgemisches aus den bekannten Explosionsgrenzen der Einzelsubstanzen in Abhängigkeit ihrer jeweiligen Molanteile berechnet werden kann. Diese Regel gilt hauptsächlich für chemisch ähnliche Brenngase für die untere Explosionsgrenze. Für die Berechnung der oberen Explosionsgrenze ist die Regel von Le Chatelier nicht geeignet, da die Ergebnisse teilweise große Abweichungen aufweisen.

$$EG_{Gesamt} = \frac{1}{\sum_i \left(\frac{x_i}{EG_i} \right)} \quad (5.4)$$

Die Abwandlung dieser Regel für die vorgestellte Inkrementenmethode besteht darin, dass die Koeffizienten $N_{T,Gesamt}$ und $O_{s,Gesamt}$ des Brenngasgemisches wie folgt berechnet werden:

$$O_{s,Gesamt} = \frac{1}{\sum_i \left(\frac{x_i}{O_{s,i}} \right)} \quad (5.5)$$

und

$$N_{T,Gesamt} = \frac{1}{\sum_i \left(\frac{x_i}{N_{T,i}} \right)}. \quad (5.6)$$

Als Datenbasis für Vergleichsmessungen wurden experimentelle Daten von Klaubert herangezogen [39]. In dieser Arbeit wurden u. a. Explosionsbereiche verschiedener Brenngasgemische in Luft und Stickstoff ermittelt. Aus den experimentellen Daten wurden jeweils die Gemischzusammensetzungen herausgesucht, die die geringsten Luftanteile besaßen. Bei den Messungen von Klaubert wurden nicht explizit die Sauerstoffgrenzkonzentrationen bestimmt. Vielmehr wurden an einem gewählten maximalen Inertgasanteil eine Explosionsgrenze bestimmt. Dieser Messwert bildet die Spitze des Explosionsbereiches. Bei den hier betrachteten Systemen, stellt dieser Punkt gleichzeitig die Gemischzusammensetzung mit dem geringsten Sauerstoffanteil dar. Es handelt sich somit nicht um eine exakt bestimmte LOC. In der Literatur findet man für Brenngasgemische in Luft und Stickstoff jedoch kaum neuere experimentelle Daten für die Sauerstoffgrenzkonzentration. Daher wurden die Daten von Klaubert trotzdem für Vergleichsrechnungen herangezogen.

Es wurden die drei Brenngase Methan, Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid jeweils in verschiedenen Gemischzusammensetzungen untersucht. Der Nachteil für diesen Vergleich mit den drei Brenngasen besteht darin, dass jedem Brenngas ein eigener Inkrementen-Zahlenwert zugeordnet ist (Tab. 5.3). Für die jeweiligen Reinstoffe gibt es zwischen den experimentellen Werten nach CHEMSAFE und den Berechnungen keine Abweichungen. Somit kann eigentlich nur eine Aussage über die Gültigkeit der Regel von Le Chatelier für diesen Anwendungsfall gemacht werden. Für den Fall, dass mindestens ein Brenngas im Brenngasgemisch aus mehr als einem Inkrement zusammengesetzt werden muss, fand sich in der Literatur nur ein Beispiel [40]. Die Berechnungsergebnisse im Vergleich mit experimentellen Werten sind in Tabelle 5.5 aufgeführt:

Tab. 5.5: Ergebnisse der Inkrementenmethode für Brenngasgemische im Vergleich zu experimentellen Werten

Brenngasgemisch	Berechnete LOC (in Mol-%)	minimaler Sauerstoffanteil Experiment (in Mol-%)	relative Abweichung (in %)	Quelle Experiment
CO/H ₂ (25/75)	4,7	4,1	14,6	[39]
CO/H ₂ (50/50)	5,1	4,1	24,4	[39]
CO/H ₂ (75/25)	5,6	3,8	47,4	[39]
H ₂ /CH ₄ (25/75)	9,0	9,4	-9,8	[39]
H ₂ /CH ₄ (50/50)	7,9	8,3	-4,8	[39]
H ₂ /CH ₄ (75/25)	6,4	6,4	0,0	[39]
CH ₄ /CO (25/75)	7,9	7,7	2,6	[39]
CH ₄ /CO (25/75)	8,8	9,2	-4,3	[39]
CH ₄ /CO (25/75)	9,5	10,0	-5,0	[39]
CH ₄ /C ₃ H ₈ /H ₂ /CO (9,2/5,3/59,2/26,3)	6,5	6,1	6,6	[40]

Die Brenngasgemische mit den Komponenten Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff besitzen die größten Abweichungen zwischen Berechnung und Experiment. Die experimentellen Werte dieser Brenngasgemische zeigen nahezu konstante Werte des minimalen Sauerstoffanteils. Sowohl die Sauerstoffgrenzkonzentration von reinem Wasserstoff als auch von reinem, trockenem Kohlenstoffmonoxid liegen mit 4,3 Mol-% bzw. 6,2 Mol-% höher. Dies ist ein deutliches Zeichen, dass bei der Verbrennung Wechselwirkungen dieser Brenngase bestehen, die nicht mit dem einfachen Ansatz der Inkrementenmethode nachzuvollziehen sind.

Somit sind auch die hohen Abweichungen der Werte der Inkrementenmethode zu den experimentellen Werten zu erklären. Offensichtlich ist die Regel von Le Chatelier besonders für dieses Brenngasgemisch ungeeignet. Dies macht auch der Vergleich experimenteller Werte der Sauerstoffgrenzkonzentration eines Brenngasgemisches bestehend aus 99 % Kohlenstoffmonoxid und 1 % Wasserstoff in Luft und Stickstoff deutlich. Die gemessene Sauerstoffgrenzkonzentration liegt bei diesem System bei 4,3 Mol-%, im Vergleich zu 6,2 Mol-% bei reinem, trockenem Kohlenstoffmonoxid. Bereits die geringste Verunreinigung mit Wasserstoff führt zu einer drastisch verringerten LOC. Die Inkrementenmethode hingegen liefert für dieses System

aufgrund der einfachen Mischungsregel nach Le Chatelier den gleichen Wert für die Sauerstoffgrenzkonzentration, wie bei reinem CO und ist damit nicht geeignet.

Bessere Übereinstimmungen zwischen den Ergebnissen der Inkrementenmethode und den experimentellen Werten liefern die Brenngasgemische Wasserstoff/Methan und Methan/Kohlenstoffmonoxid. Die relativen Abweichungen liegen in allen Fällen zwischen - 10 % und + 2,6 %. Da bis auf das System CH₄/CO (25/75) alle berechneten Sauerstoffgrenzkonzentrationen kleiner als die experimentellen Werte sind, liefert die Berechnungsmethode in diesen Fällen Werte, die auf der sicherheitstechnisch sicheren Seite liegen. Für diese Systeme scheint daher die Regel von Le Chatelier besser anwendbar zu sein.

Das letzte in der Tabelle 5.5 aufgeführte Brenngasgemisch bestehend aus vier Brenngasen [40], besitzt eine geringfügig niedriger gemessene als die mit Hilfe der Inkrementenmethode berechnete Sauerstoffgrenzkonzentration. Die relative Abweichung von 6,6 % ist als gut anzusehen, liegt jedoch auf der sicherheitstechnisch unsicheren Seite.

6. Das neu erarbeitete Simulationsmodell „EPSIM 2“

Die bisher in der Literatur verwendeten Berechnungsmodelle [17, 18, 29, 30] zur Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration, haben einen eingeschränkten Anwendungsbereich. So existieren oftmals die Beschränkungen, dass als Oxidator Luft vorhanden sein muss oder die Methoden sind nur gültig bei der Verwendung von Stickstoff als zusätzlichem Inertgas. Ebenso sind diese Modelle auf bestimmte Anfangsbedingungen festgelegt.

Auch im Sinne einer kostensparenden experimentellen Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration ist die Vorausberechnung des Explosionsbereiches wichtig. Hierfür wurde bisher das Paderborner Simulationsmodell mit dem daraus hervorgegangenen Rechenprogramm „ellis“ verwendet [41-53]. Dieses Simulationsmodell stammt von der Universität Paderborn und wurde im Laufe der Jahre an der Universität Duisburg/Essen weiterentwickelt und verbessert [54-58].

6.1 Probleme des alten Rechenprogramms „ellis“

Umfangreiche Ergebnisse aus Simulationsrechnungen mit dem alten Rechenprogramm „ellis“ finden sich in [6]. Hier werden berechnete Explosionsbereiche homologer Reihen von Alkanen, Alkenen, Alkoholen sowie anderer Brenngase unter verschiedenen Anfangsbedingungen und mit verschiedenen Inertgasen gezeigt.

Mit Hilfe eines ebenfalls in [6] vorgestellten Brutto-Reaktionsgleichungssystems für Kohlenwasserstoffe wurden für einzelne Brenngas/Inertgas/Luft-Systeme neue Berechnungen mit „ellis“ durchgeführt. Als erstes technisch wichtiges Brenngas wurde Methan im Gemisch mit Luft und Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen untersucht.

Bei allen Berechnungen, auch mit anderen als dem in [6] vorgestellten Brutto-Reaktionsgleichungssystem, traten Probleme bei der Berechnung der oberen Explosionsgrenzlinie auf. Diese wurde stets unvollständig und zu stark abfallend berechnet. Die Berechnung war nur bis zu einem Inertgasanteil von 25 Mol-% bis 30 Mol-% je nach gewähltem Brutto-Reaktionsgleichungssystem möglich. Die Berechnung der unteren Explosionsgrenzlinie erfolgte bis zum maximalen Inertgasanteil. Je nach gewähltem Brutto-Reaktionsgleichungssystem wurde der höchste ermittelte Inertgasanteil der unteren Explosionsgrenzlinie bei einer Schrittweite von 5 Mol-% Inertgas zu 50 Mol-% bzw. 55 Mol-% berechnet. Trägt man die berechneten Werte im Vergleich zu experimentellen Werten nach CHEMSAFE (ermittelt nach DIN 51649-1) auf, so ergibt sich Abbildung 6.1:

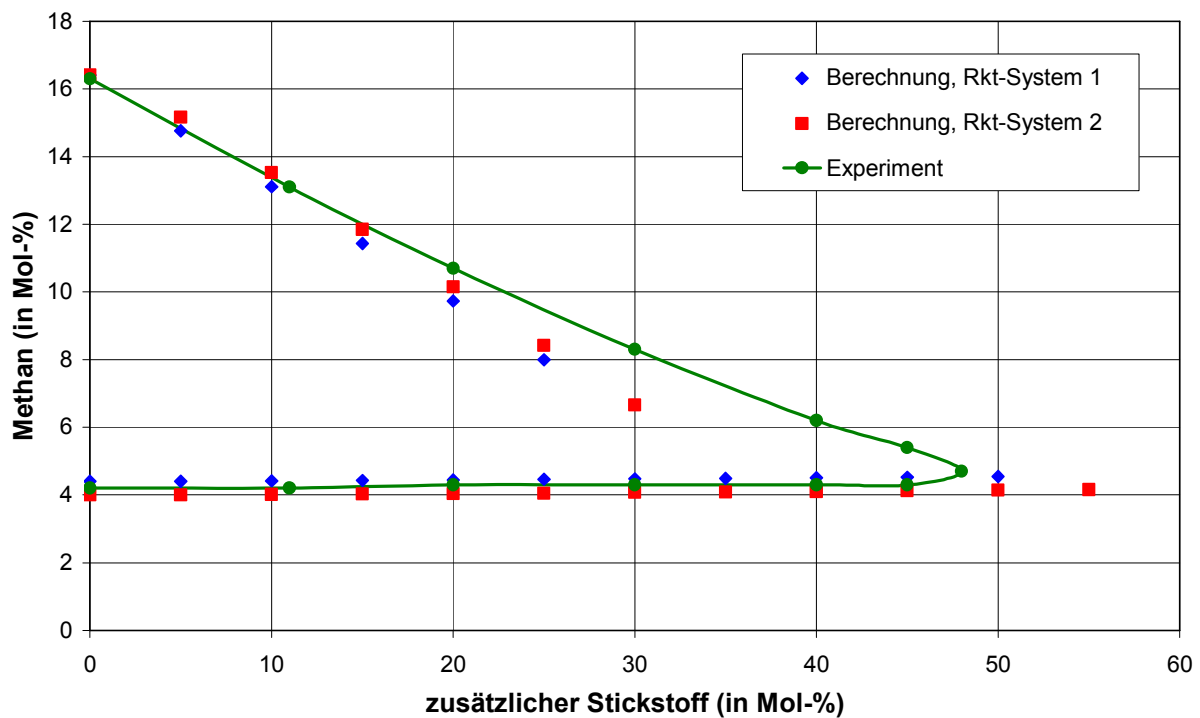
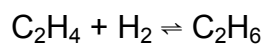
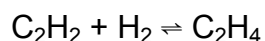
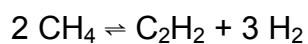
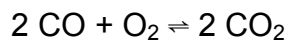
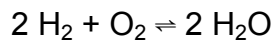
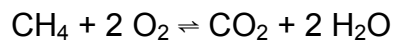


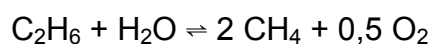
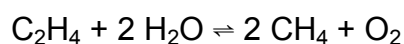
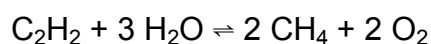
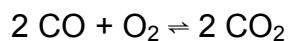
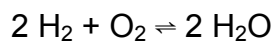
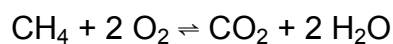
Abb. 6.1: Vergleich zwischen mit „ellis“ berechneten und experimentellen Werten für das System $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{Luft}$ unter atmosphärischen Bedingungen

Zu den Ergebnissen in Abb. 6.1 gehören folgende Brutto-Reaktionsgleichungssysteme:

Brutto-Reaktionsgleichungssystem 1 (Rkt-System 1):



Brutto-Reaktionsgleichungssystem 2 (Rkt-System 2):



Im Vergleich zu experimentellen Werten ist der Verlauf der unteren Explosionsgrenzlinie gut abgebildet, jedoch ist die obere Explosionsgrenzlinie unvollständig berechnet. Auch ist der berechnete Verlauf der oberen Explosionsgrenzlinie zu stark abfallend, so dass man mit den Berechnungen bei zusätzlichem Stickstoff im experimentellen Explosionsbereich liegt. Die Sauerstoffgrenzkonzentration die sich in diesem Fall im Bereich des höchsten Inertgasanteils befindet, kann somit nur ungenau berechnet werden.

Die Wahl weiterer Brutto-Reaktionsgleichungssysteme führte zu keiner Verbesserung. Auch mit dem in [6] vorgeschlagenen Gleichungssystem konnte keine zufriedenstellendere Berechnung durchgeführt werden. Die beiden in Abb. 6.1 vorgestellten Berechnungen zeigen die besten Rechenergebnisse. Der Benutzer findet keine Hinweise auf bestimmte Auswahlkriterien für die Brutto-Reaktionsgleichungen.

In Abbildung 6.2 ist der mit „ellis“ berechnete Explosionsbereich für das System Ethen/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen aus der Datenbank CHEMSAFE dargestellt. Der experimentelle Explosionsbereich wurde im 14 dm³ Kugelautoklaven bestimmt. Bei der Berechnung des Explosionsbereichs dieses Brenngases erfolgt die Berechnung der oberen Explosionsgrenze vollständig bis zum maximalen Inertgasanteil.

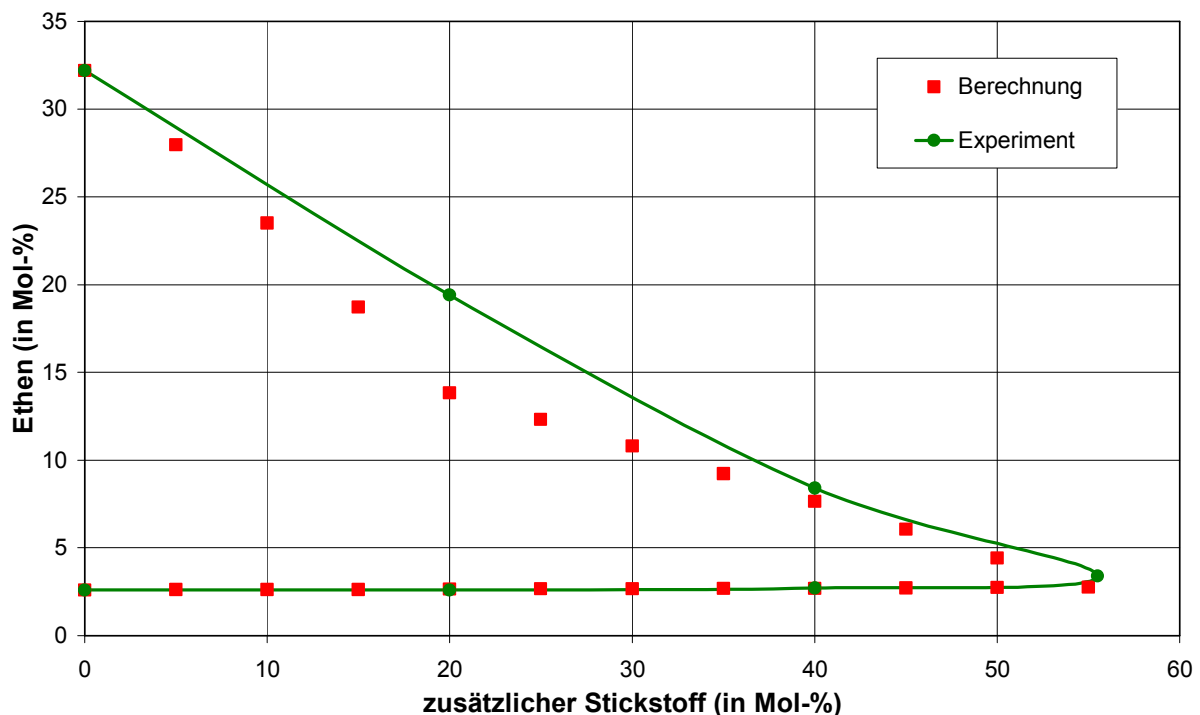


Abb. 6.2: Vergleich zwischen mit „ellis“ berechneten und experimentellen Werten für das System C₂H₄/N₂/Luft unter atmosphärischen Bedingungen

Charakteristisch ist hierbei allerdings bei Inertgasanteilen von bis zu 20 Mol-% Stickstoff ein zu starker, geradliniger Abfall der berechneten Explosionsgrenzlinie. Bei Inertgasanteilen größer als 20 Mol-% verläuft die Kurve ebenfalls in Form einer Geraden bis zu Ihrem Schnittpunkt bei 55 Mol-% Stickstoff mit der unteren Explosionsgrenzlinie. Der Abfall dieses Abschnitts erfolgt jedoch deutlich flacher, so dass in der Spitze des Explosionsbereiches berechnete und experimentelle Werte gut übereinstimmen. Aufgrund des beschriebenen Verlaufs der berechneten oberen Explosionsgrenzlinie liegen deren Werte überwiegend im experimentellen Explosionsbereich.

Eine weitere Berechnung mit dem Brenngas Ethen wurde durchgeführt, diesmal aber mit dem Inertgas Kohlenstoffdioxid und Luft unter atmosphärischen Bedingungen. Die Abbildung 6.3 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu experimentellen Werten nach DIN 51649–1 aus der Datenbank CHEMSAFE:

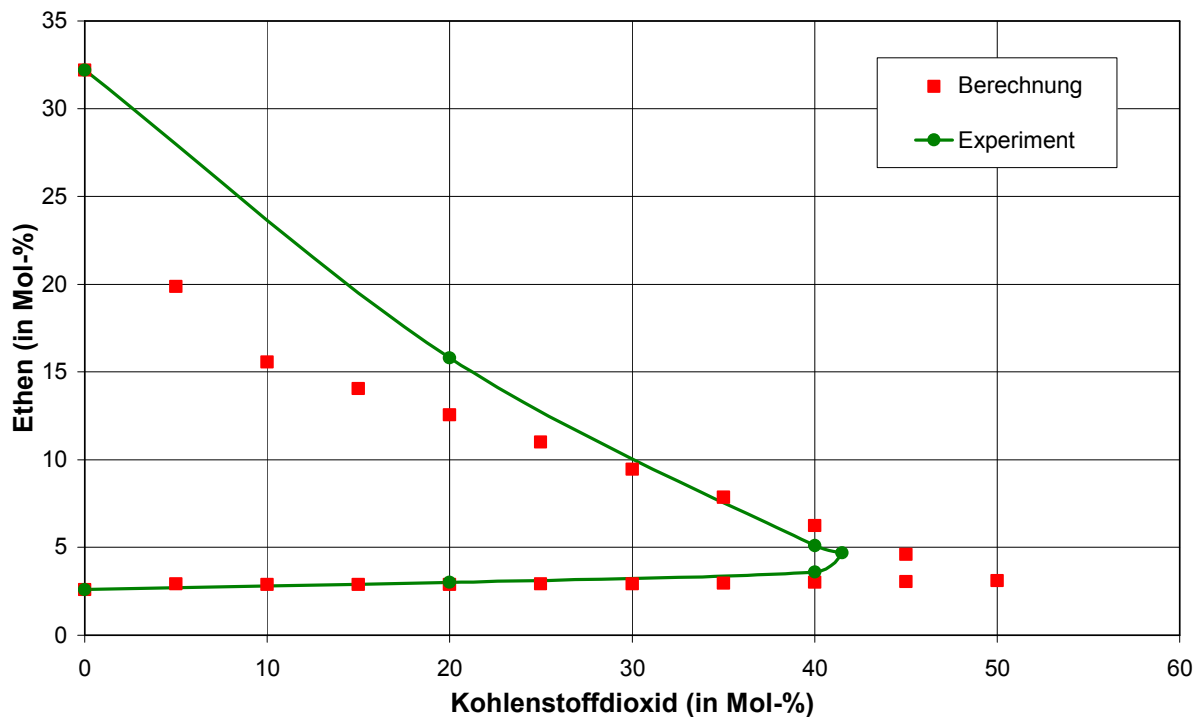
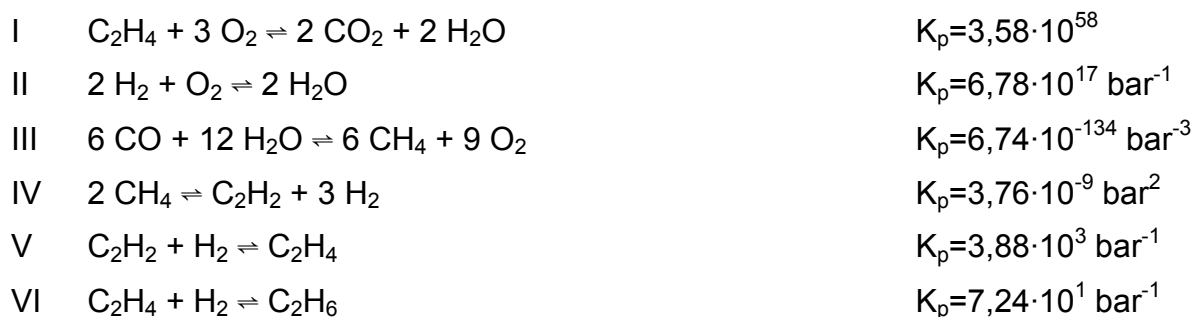


Abb. 6.3: Vergleich zwischen mit „ellis“ berechneten und experimentellen Werten für das System $C_2H_4/CO_2/Luft$ unter atmosphärischen Bedingungen

Die Berechnung bildet den Explosionsbereich des Experiments nicht ausreichend ab. Auch hier ist wieder ein berechneter „Knick“ im Verlauf der oberen Explosionsgrenze bei 10 Mol-% Inertgas zu sehen. Ab diesem Inertgasanteil verläuft die obere Explosionsgrenzkurve sehr flach abfallend und führt zu einem zu hoch berechnetem maximalen Inertgasanteil des Explosionsbereichs im Vergleich zum Experiment.

Das Inertgas Kohlenstoffdioxid besitzt eine deutlich bessere Inertisierungswirkung als Stickstoff, welches anhand der experimentellen Explosionsbereiche in Abbildung 6.2 und 6.3 zu erkennen ist. Die maximalen, gemessenen Inertgasanteile differieren in diesen Systemen um ungefähr 15 Mol-%. Dies kann mit dem Rechenprogramm „ellis“ rechnerisch nicht wiedergegeben werden. Die maximalen, berechneten Inertgasanteile unterscheiden sich nur um 5 Mol-%.

Im Folgenden sollen die in [6] aufgeführten Berechnungen für Reaktionssysteme unter erhöhten Anfangsdrücken, die eine bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung zeigen, diskutiert werden. Mit Hilfe des Rechenprogramms „ellis“ wurden für das nachfolgende Brutto-Reaktionsgleichungssystem bei einem Anfangsdruck von 10 bar die Gleichgewichtskonstanten bei der berechneten Flammentemperatur von 1145 K berechnet:



Bei der Berechnung in „ellis“ werden grundsätzlich alle eingegebenen Brutto-Reaktionsgleichungen als Brutto-Gleichgewichtsreaktionen betrachtet. Aufgrund der hohen Gleichgewichtskonstante in Gleichung I und der extrem niedrigen Gleichgewichtskonstante in Gleichung III ist diese Annahme jedoch nicht gültig, da hier eine vollständige Reaktion zu einer Seite vorliegt [59].

Weiterhin gibt das Rechenprogramm „ellis“ ausgehend von den eingegebenen Stoffmengen des Brenngases und der Luft an der oberen Explosionsgrenze die Stoffmengen an, welche nach dem Einstellen des Gleichgewichts auftreten. Für die stöchiometrisch entstehenden Gase Methan und Ethin (Gleichungen III – V) wurden Stoffmengen von 0,148 Mol-% für CH_4 und 0,075 Mol-% für C_2H_2 berechnet.

Berücksichtigt man die berechneten Gleichgewichtskonstanten, so sollte in Gleichung III kein Methan entstehen. Aus Gleichung V geht hervor, dass bei einer Gleichgewichtskonstante von $3,88 \cdot 10^3 \text{ bar}^{-1}$ das Gleichgewicht deutlich auf der rechten Seite beim Ethen liegt und somit kaum Ethin gebildet wird. Somit ist nicht erklärbar, warum mit dem beschriebenen Brutto-Reaktionsgleichungssystem und der Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstanten der angegebene Stoffmengenanteil an Methan und Ethin gebildet werden soll.

Diese Betrachtungen sollen hier nur qualitativer Art sein. Sie zeigen jedoch, dass die Berechnung von Explosionsbereichen mit Hilfe von Brutto-Reaktionsgleichungen ohne Verwendung von Auswahlkriterien, welche grundsätzlich als Brutto-Gleichgewichtsreaktionen aufgefasst werden nicht sinnvoll ist.

6.2 Das neue Rechenprogramm „EPSIM 2“

Die aufgezeigten Probleme des alten Rechenprogramms „ellis“ führten dazu, das gesamte Modell zu überdenken und von Grund auf neu zu gestalten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher ein neues Rechenprogramm in MS Visual Basic 6.0 geschrieben. Das neue Rechenprogramm „EPSIM 2“ ist unter MS Windows XP lauffähig und benötigt MS Office XP für die Ergebnisdarstellung.

Bei der Modifizierung und Richtigstellung sollen bisher auftretende Probleme nach Möglichkeit ausgeräumt werden. Es werden daher nicht mehr die Eingabe und Berücksichtigung von Brutto-Reaktionsgleichungen durch den Benutzer vorgesehen. Weiterhin werden zunächst nur die irreversible Brutto-Verbrennungsreaktion zu Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf berücksichtigt [60].

Das semiempirische Modell der konstanten Flammentemperatur [6] basiert auf der Annahme, dass in einem Volumenelement die freigesetzte Energie durch die Verbrennung so hoch ist, dass in der Aufheizzone ein Volumenelement auf Zündtemperatur erwärmt werden kann, so dass in der anschließenden Reaktionszone eine Verbrennung einsetzt und die Flamme sich selbst erhält. Außerhalb des Explosionsbereiches ist die durch die Verbrennung freigesetzte Energie zu gering, und die Flammenausbreitung findet nicht mehr statt.

Diese minimal benötigte Energiefreisetzung zur Aufrechterhaltung der Flamme wird mit einer sich einstellenden Flammentemperatur korreliert. Ein Brenngas/Oxidator/Inertgas-Gemisch muss daher entlang der Explosionsgrenzlinie diese Flammentemperatur besitzen. Die Flammentemperatur soll dabei nicht vom Inertgasanteil abhängig sein.

In Kapitel 6.1 wurde gezeigt, dass Brutto-Verbrennungsreaktionen zu Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf aufgrund der sehr großen Gleichgewichtskonstanten nicht als Brutto-Gleichgewichtsreaktionen betrachtet werden können. Im neuen Rechenprogramm „EPSIM 2“ wird daher zunächst nur die vollständige, irreversible Brutto-Verbrennungsreaktion des kohlenwasserstoffhaltigen Brenngases mit (Luft-) Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf betrachtet. Insbesondere entlang der unteren Explosionsgrenzlinie, bei der das Brenngas als Mangelkomponente auftritt, ist diese vereinfachende Annahme zutreffend, da hier aufgrund der ablaufenden Verbrennungsreaktion das Brenngas vollständig umgesetzt wird [59, 61].

In dem Modell der konstanten Flammentemperatur wird die Stoffmengenbilanz der Mangelkomponente betrachtet:

$$\rho_m \frac{\partial x_k}{\partial t} = -\dot{m} \frac{\partial x_k}{\partial z} + D_{k,m} \rho_m \frac{\partial^2 x_k}{\partial z^2} + \nu_k r \tilde{M}_m. \quad (6.1)$$

Die Wärmebilanz für eine Reaktion wird wiedergegeben durch:

$$c_{p,m} \rho_m \frac{\partial T}{\partial t} = -\dot{m} c_{p,m} \frac{\partial T}{\partial z} + \lambda_m \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + r (-\Delta \tilde{h}_R). \quad (6.2)$$

Zur Lösung der differentiellen Bilanzgleichungen werden folgende Vereinfachungen angenommen:

1. Die Ausbreitung der Flamme erfolgt stationär. Es treten keine zeitlichen Änderungen auf:

$$\frac{\partial x_k}{\partial t} = 0 \quad (6.3)$$

$$\text{und } \frac{\partial T}{\partial t} = 0. \quad (6.4)$$

2. In der dünnen Schicht der Aufheiz- und Reaktionszone ist die Konvektion im Vergleich zur Diffusion vernachlässigbar. Gleiches gilt für die Wärmekonvektion im Vergleich zur Wärmeleitung. Somit ergeben sich für die Bilanzgleichungen:

$$\dot{m} \frac{\partial x_k}{\partial z} \ll D_{k,m} \rho_m \frac{\partial^2 x_k}{\partial z^2} \quad (6.5)$$

$$\text{und } \dot{m} c_{p,m} \frac{\partial T}{\partial z} \ll \lambda_m \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}. \quad (6.6)$$

Durch die getroffenen Vereinfachungen reduzieren sich die Bilanzgleichungen (6.1) und (6.2) zu:

$$D_{k,m} \rho_m \frac{d^2 x_k}{dz^2} + v_k r \tilde{M}_m = 0 \quad (6.7)$$

$$\text{und } \lambda_m \frac{d^2 T}{dz^2} + r (-\Delta \tilde{h}_R) = 0. \quad (6.8)$$

Durch Umstellen der Gleichungen nach der Reaktionsgeschwindigkeit r und anschließendem Gleichsetzen ergibt sich:

$$\frac{D_{k,m} \rho_m}{v_k \tilde{M}_m} \frac{d^2 x_k}{dz^2} = \left(\frac{\lambda_m}{-\Delta \tilde{h}_R} \right) \frac{d^2 T}{dz^2}. \quad (6.9)$$

Abbildung 6.4 zeigt den angenommenen Temperatur- und Konzentrationsverlauf in der Aufheiz- und Reaktionszone im Vergleich zu den realen Verläufen. Aufgrund der Annahme des vollständigen Umsatzes der Mangelkomponente x_k ergibt sich eine Konzentration von $x_k = 0$ nach der Reaktion.

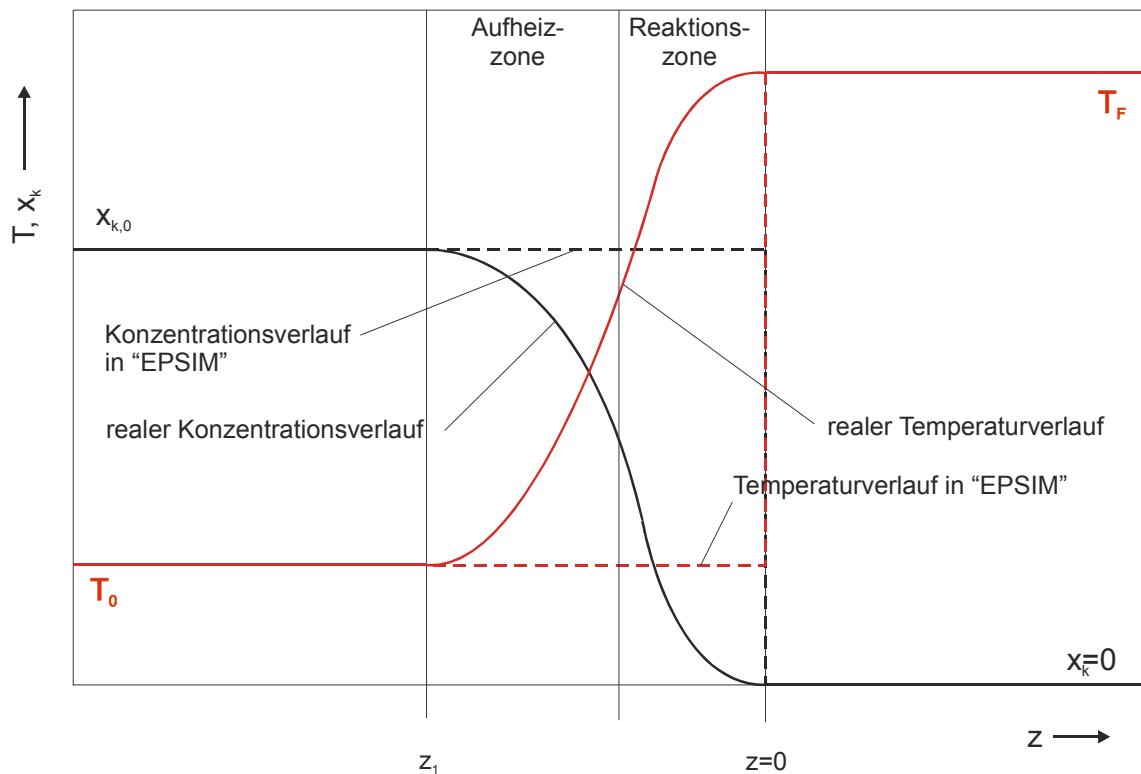


Abb. 6.4: Angenommene Temperatur- und Konzentrationsverläufe zur Lösung der Differentialgleichung (6.9) im Rechenprogramm „EPSIM 2“ im Vergleich zu realen Temperatur- und Konzentrationsverläufen

Zur Lösung der Differentialgleichung (6.9) werden Randbedingungen benötigt. Diese ergeben sich für eine homogene Flamme aus Abbildung 6.4:

$$\text{für } z \leq z_1 \text{ folgt: } x_k = x_{k,0} \quad \text{und} \quad T = T_0$$

$$\text{für } z \geq 0 \text{ folgt: } x_k = 0 \quad \text{und} \quad T = T_F$$

Mit Hilfe dieser Randbedingungen ergibt sich durch Integration der Differentialgleichung (6.9) die Lösung:

$$x_{k,0} = \left(\frac{v_k \tilde{M}_m}{-\Delta \tilde{h}_R} \right) \frac{\lambda_m}{D_{k,m} \rho_m} (T_F - T_0). \quad (6.10)$$

Die Lewis-Zahl (Le), stellt das Verhältnis zwischen dem molekularen Wärmetransport und dem diffusiven Stofftransport her und ergibt sich durch:

$$Le = \frac{a}{D_{k,m}} = \frac{\lambda_m}{D_{k,m} c_{p,m} \rho_m}. \quad (6.11)$$

Erweitert man Gleichung (6.10) mit der spezifischen Wärmekapazität c_p und führt anschließend die Lewis-Zahl ein ergibt sich:

$$x_{k,0} = \frac{v_k \tilde{M}_m c_{p,m}}{(-\Delta \tilde{h}_R)} Le (T_F - T_0). \quad (6.12)$$

Stellt man diese Gleichung nach der zunächst unbekanntem Flammentemperatur T_F um, so ergibt sich:

$$T_F = T_0 + \frac{x_{k,0} (-\Delta \tilde{h}_R)}{v_k} \left(\frac{1}{\tilde{M}_m c_{p,m} Le} \right). \quad (6.13)$$

6.3 Berechnung der Stoffwerte in „EPSIM 2“

Für die Berechnung der Flammentemperatur nach Gleichung (6.13) ist die Berechnung verschiedener Stoffgrößen erforderlich.

Berechnung von \tilde{M}_m und $c_{p,m}$:

Die Berechnung der Gemischmolmasse \tilde{M}_m erfolgt durch:

$$\tilde{M}_m = \sum_{i=1}^N x_i \tilde{M}_i \quad (6.14)$$

bei N beteiligten Komponenten am Gesamtgemisch.

Die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität des Gesamtgemischs ergibt sich aus den Wärmekapazitäten $c_{p,i}$ der beteiligten Substanzen i nach:

$$c_{p,m} = \sum_{i=1}^N c_{p,i} x_i \frac{\tilde{M}_i}{\tilde{M}_m}. \quad (6.15)$$

Die spezifischen Wärmekapazitäten der Einzelsubstanzen $c_{p,i}$ sind in den meisten Fällen temperaturabhängig. Eine Berechnung ist über NASA-Polynome möglich [62]:

$$c_{p,i}(\bar{T}) = a + b\bar{T} + c\bar{T}^2 + d\bar{T}^3 + e\bar{T}^4. \quad (6.16)$$

Die Koeffizienten a , b , c , d und e sind nur in bestimmten Temperaturbereichen gültig und tabelliert. Die gemittelte Temperatur \bar{T} ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel der Anfangstemperatur T_0 und der Flammentemperatur T_F :

$$\bar{T} = \frac{T_0 + T_F}{2}. \quad (6.17)$$

Berechnung der Lewis-Zahl:

Ausgehend von Gleichung (6.11) sind für die Berechnung der Lewis-Zahl vier Gemischgrößen erforderlich, wobei die Berechnung der spezifischen Gemischwärmekapazität nach Gleichung 6.15 erfolgt.

Die Wärmeleitfähigkeit λ_m des Gasmischs ausgehend von den Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Substanzen ergibt sich mit Hilfe des folgenden empirischen Ansatzes [63, 64] nach:

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^N \frac{\lambda_i}{1 + \sum_{k \neq i} 1,065 x_k \Phi_{i,k}}. \quad (6.18)$$

mit dem Korrekturfaktor $\Phi_{i,k}$ und der Wärmeleitfähigkeit λ_i . Die Wärmeleitfähigkeit λ_i der einzelnen Substanzen errechnet sich nach [65] durch:

$$\lambda_i = 8,323 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{\frac{\bar{T}}{\tilde{M}_i}}}{\sigma_i^2 \Omega^{(2,2)}} E. \quad (6.19)$$

mit dem Moleküldurchmesser σ_i der Substanz, dem reduzierten Stoßintegral $\Omega^{(2,2)}(T^*)$ und der Eucken-Korrektur E . Für wichtige Gase, wie z. B. Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid existieren gemessene Werte bei 1 bar Umgebungsdruck in großen Temperaturintervallen bis 1000 °C [66]. Mit Hilfe eines Polynoms 4. Grades lassen sich diese Werte sehr genau beschreiben und sind in das Programm implementiert worden.

Zur theoretischen Beschreibung der Transporteigenschaften nach dem Chapman-Enskog Modell, lassen sich intermolekulare Wechselwirkungen einer Stoffklasse durch eine universelle Zustandsgleichung beschreiben. Dazu wird das reduzierte Stoßintegral $\Omega^{(2,2)}(T^*)$ für die Viskosität und Wärmeleitung in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur verwendet. Die reduzierte Temperatur T^* berechnet sich hierfür nach:

$$T^* = \frac{k_B \bar{T}}{\varepsilon_i} \quad (6.20)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B und dem Potentialminimum des Lennard-Jones-(12,6)-Potentials ε_i der Einzelsubstanz. $\frac{\varepsilon_i}{k_B}$ sind z. B. in [71] tabelliert.

Das Stoßintegral $\Omega^{(2,2)}(T^*)$ kann mit dem folgenden Ansatz berechnet werden [64]:

$$\Omega^{(2,2)}(T^*) = C_0 + C_1(T^* - K) + C_2(T^* - K)^2 + C_3(T^* - K)^3. \quad (6.21)$$

Die Koeffizienten C_0 , C_1 , C_2 , C_3 und K können der Tabelle 6.1 entnommen werden.

Tab. 6.1: Koeffizienten C_0 , C_1 , C_2 , C_3 und K zur Berechnung des reduzierten Stoßintegrals $\Omega^{(2,2)}$

Wertebereich T^*	C_0	C_1	C_2	C_3	K
$0,3 \leq T^* < 0,7$	2,785	-3,106	2,673	-9,722 E-1	0,3
$0,7 \leq T^* < 1,0$	1,908	-1,434	1,506	-9,722 E-1	0,7
$1,0 \leq T^* < 1,5$	1,587	-7,931 E-1	6,314 E-1	-2,745 E-1	1,0
$1,5 \leq T^* < 2,0$	1,314	-3,675 E-1	2,197 E-1	-8,121 E-2	1,5
$2,0 \leq T^* < 3,0$	1,175	-2,088 E-1	9,787 E-2	-2,511 E-2	2,0
$3,0 \leq T^* < 4,0$	1,039	-8,834 E-2	2,255 E-2	-3,205 E-3	3,0
$4,0 \leq T^* < 5,0$	0,970	-5,286 E-2	1,293 E-2	-3,171 E-3	4,0
$5,0 \leq T^* < 10$	0,927	-3,651 E-2	3,419 E-3	-4,508 E-5	5,0
$10 \leq T^* < 70$	0,824	-5,698 E-3	2,743 E-3	-4,508 E-5	10
$70 \leq T^* < 400$	0,619	-4,191 E-4			70

Die Eucken-Korrektur E errechnet sich in Gleichung (6.19) nach [67]:

$$E = 0,115 + 0,354 c_{p,i} \frac{\tilde{M}_i}{\tilde{R}} \quad (6.22)$$

mit der allgemeinen Gaskonstante \tilde{R} .

Der Korrekturfaktor $\Phi_{i,k}$ zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des Gesamtgemischs in Gleichung (6.18) kann durch folgenden Ansatz berechnet werden [68]:

$$\Phi_{i,k} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(1 + \frac{\tilde{M}_i}{\tilde{M}_k} \right)^{-0,5} \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_k} \right)^{0,5} \left(\frac{\tilde{M}_i}{\tilde{M}_k} \right)^{0,25} \right]^2. \quad (6.23)$$

Die in dieser Gleichung benötigten Viskositätskoeffizienten η lassen sich mit dem empirischen Ansatz nach [63-65] unter Berücksichtigung des Realgasverhaltens durch das reduzierte Stoßintegral $\Omega^{(2,2)}$ mit der folgenden Zahlenwertgleichung berechnen:

$$\eta_i = 2,6693 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{T \tilde{M}_i}}{\sigma_i^2 \Omega^{(2,2)}}. \quad (6.24)$$

Für die Ermittlung der Lewis-Zahl ist die Berechnung des Diffusionskoeffizienten $D_{k,m}$ der Mangelkomponente k im Gesamtgemisch erforderlich. Der Diffusionskoeffizient der Mangelkomponente lässt sich berechnen nach [69]:

$$D_{k,m} = \frac{1 - x_k}{\sum_{i \neq k} \frac{x_i}{D_{i,k}}} f(p). \quad (6.25)$$

Die Korrektur-Funktion $f(p)$ berücksichtigt das Realgasverhalten der Diffusion unter erhöhten Anfangsdrücken und lässt sich durch folgende empirische Gleichung ermitteln [70]:

$$f(p) = \frac{101,3 \tilde{M}_m}{\tilde{R} T \rho_m} (1 + 0,053432 \rho_{r,m} - 0,030182 \rho_{r,m}^2 - 0,029725 \rho_{r,m}^3) \quad (6.26)$$

mit der Dichte des Gemischs ρ_m und der reduzierten Dichte des Gemischs $\rho_{r,m}$:

$$\rho_{r,m} = \frac{\rho_m}{\rho_{m,krit}}. \quad (6.27)$$

Die kritische Dichte des Gesamtgemischs $\rho_{m,krit}$ ergibt sich durch:

$$\rho_{m,krit} = \frac{\tilde{M}_m}{\sum_i x_i v_{i,krit}} \quad (6.28)$$

mit dem kritischen Volumen $v_{i,krit}$ der Einzelsubstanz. Werte des kritischen Volumens für verschiedene Substanzen sind z. B. in [71] tabelliert.

Die binären Diffusionskoeffizienten $D_{i,k}$ der Mangelkomponente k in der Substanz i lassen sich mit der folgenden Zahlenwertgleichung aus [63-65] berechnen:

$$D_{i,k} = 2,66355 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{\bar{T}^3 \frac{\tilde{M}_i + \tilde{M}_k}{2 \tilde{M}_i \tilde{M}_k}}{P \sigma_{i,k}^2 \Omega^{(1,1)}}} \quad (6.29)$$

mit dem gemittelten Moleküldurchmesser $\sigma_{i,k}$ der Mangelkomponente k und der Substanz i :

$$\sigma_{i,k} = \frac{\sigma_i + \sigma_k}{2}. \quad (6.30)$$

Durch das reduzierte Stoßintegral $\Omega^{(1,1)}$ für die Diffusion wird das Realgasverhalten berücksichtigt. Es berechnet sich durch die folgende Funktion in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur:

$$\Omega^{(1,1)}(T^*) = C_0 + C_1(T^* - K) + C_2(T^* - K)^2 + C_3(T^* - K)^3. \quad (6.31)$$

Die Koeffizienten C_0 , C_1 , C_2 , C_3 und K sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Tab. 6.2: Koeffizienten C_0 , C_1 , C_2 , C_3 und K zur Berechnung des reduzierten Stoßintegrals $\Omega^{(1,1)}$

Wertebereich T^*	C_0	C_1	C_2	C_3	K
$0,3 \leq T^* < 0,7$	2,662	-3,518	3,542	-1,446	0,3
$0,7 \leq T^* < 1,0$	1,729	-1,378	1,807	-1,446	0,7
$1,0 \leq T^* < 1,5$	1,439	-6,850 E-1	5,049 E-1	-1,977 E-1	1,0
$1,5 \leq T^* < 2,0$	1,198	-3,284 E-1	2,084 E-1	-8,727 E-2	1,5
$2,0 \leq T^* < 3,0$	1,075	-1,854 E-1	7,750 E-2	-1,806 E-2	2,0
$3,0 \leq T^* < 4,0$	0,949	-8,463 E-2	2,331 E-2	-4,074 E-3	3,0
$4,0 \leq T^* < 5,0$	0,884	-5,024 E-2	1,108 E-2	-2,239 E-3	4,0
$5,0 \leq T^* < 10$	0,842	-3,480 E-2	4,366 E-3	-2,798 E-4	5,0
$10 \leq T^* < 70$	0,742	-1,212 E-2	1,691 E-4	-3,594 E-7	10
$70 \leq T^* < 400$	0,546	-4,292 E-3	1,044 E-4	-3,594 E-7	70

Anders als beim reduzierten Stoßintegral $\Omega^{(2,2)}$ muss die reduzierte Temperatur in Gleichung (6.31) in diesem Fall berechnet werden nach:

$$T^* = \frac{k_B \bar{T}}{\varepsilon_{i,k}} \quad (6.32)$$

mit dem Potentialminimum des Lennard-Jones-(12,6)-Potentials der Komponente i in k . Das Potentialminimum berechnet sich durch:

$$\varepsilon_{i,k} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_k} . \quad (6.33)$$

Die Dichte des Gesamtgemisches ergibt sich durch:

$$\rho_m = \frac{\tilde{M}_m}{\sum_i x_i \frac{\tilde{M}_i}{\rho_i}} . \quad (6.34)$$

Die Dichten der Einzelkomponenten lassen sich über Zustandsgleichungen berechnen. Zur Anwendung kommt im neuen Rechenprogramm „EPSIM 2“ erstmals die Redlich-Kwong Gleichung [72]:

$$p = \frac{R_i \bar{T}}{v_i - b} - \frac{a}{\bar{T}^{0.5} (v_i^2 + b v_i)} \quad (6.35)$$

mit den Koeffizienten:

$$a = \frac{R_i^2 T_{krit}^{5/2}}{9 \left(2^{1/3} - 1 \right) p_{krit}} \quad (6.36)$$

$$\text{und } b = \frac{\left(2^{1/3} - 1 \right) R_i T_{krit}}{3 p_{krit}} . \quad (6.37)$$

Die kritische Temperatur T_{krit} und der kritische Druck p_{krit} sind stoffspezifische Größen und können Tabellenwerken entnommen werden [71].

Durch Umstellen der Gleichung (6.35) ergibt sich eine kubische Gleichung für das spezifische Volumen v_i :

$$v_i^3 + cv_i^2 + dv_i + e = 0 \quad (6.38)$$

Die Koeffizienten c , d und e ergeben sich in Gleichung (6.38) zu:

$$c = -\frac{R_i \bar{T}}{p} \quad (6.35)$$

$$d = -b^2 - \frac{R_i \bar{T} b}{p} + \frac{a}{p \bar{T}^{0,5}} \quad (6.36)$$

$$e = -\frac{ab}{p \bar{T}^{0,5}}. \quad (6.37)$$

Die spezifische Gaskonstante R_i einer Einzelsubstanz berechnet sich nach:

$$R_i = \frac{R}{\tilde{M}_i}. \quad (6.38)$$

Numerisch wird die kubische Zustandsgleichung am einfachsten durch das Newton-Raphson Verfahren gelöst [73]:

$$f(x_1) = f(x_0) - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}. \quad (6.39)$$

Dieses Iterationsverfahren konvergiert in der Regel innerhalb weniger Rechenschritte. Als Startwert wird das spezifische Volumen mit Hilfe der idealen Gasgleichung berechnet.

Berechnung der Reaktionsenthalpie $(-\Delta \tilde{h}_R)$:

Im Falle der irreversiblen Verbrennungsreaktion zu Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf lässt sich die Reaktionsenthalpie $(-\Delta \tilde{h}_R)$ in Abhängigkeit der Temperatur berechnen nach [72]:

$$\Delta\tilde{h}_R(T) = \Delta\tilde{h}_R^0 + \Delta a(T - T_0) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{\Delta d}{4}(T^4 - T_0^4) \quad (6.40)$$

mit der Standardreaktionsenthalpie $\Delta\tilde{h}_R^0$ bei 25 °C:

$$\Delta\tilde{h}_R^0 = \sum_i \nu_i \Delta\tilde{h}_{B,i}^0. \quad (6.41)$$

Die Standardbildungsenthalpien $\Delta\tilde{h}_{B,i}^0$ bei 25 °C sind in verschiedenen Tabellenwerken aufgeführt [71]. Die Koeffizienten Δa bis Δd sind die Differenzen der beteiligten Wärmekapazitätskoeffizienten aus Gleichung (6.16) in Abhängigkeit der stöchiometrischen Koeffizienten in der Reaktionsgleichung:

$$\Delta a = \sum_i \nu_i a_i \quad (6.42)$$

wobei die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte negativ und die stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte positiv sind.

6.4 Vorgehensweise der Berechnung in „EPSIM 2“

Die Berechnung im neuen Rechenprogramm „EPSIM 2“ erfolgt für die obere und untere Explosionsgrenzlinie getrennt, aber nach dem gleichen Verfahren. An den bekannten Explosionsgrenzen ohne zugefügtem Inertgas wird zunächst eine Flammentemperatur nach Gleichung (6.13) berechnet. Als Startwert wird bei allen Berechnungen eine Flammentemperatur von 1200 K angenommen. Bei der dazugehörigen gemittelten Temperatur (in Abhängigkeit der Anfangstemperatur) und den durch den Anwender vorgegebenen Gemischkonzentrationen an den Explosionsgrenzen, können alle für die Lösung von Gleichung (6.13) benötigten Stoffdaten nach Kapitel 6.3 berechnet werden. Man erhält somit eine neue Flammentemperatur an der jeweiligen Explosionsgrenze, die normalerweise nicht mit der im ersten Iterationsschritt angenommenen Temperatur von 1200 K übereinstimmt.

Die neu berechnete Flammentemperatur wird in einem weiteren Iterationsschritt dazu verwendet, die benötigten temperaturabhängigen Stoffdaten in Gleichung (6.13) neu zu berechnen und anschließend durch Lösung dieser Gleichung wiederum eine neue Flammentemperatur zu erhalten. Diese Iteration wird solange durchgeführt, bis sich die berechneten Flammentemperaturen zwischen zwei Berechnungsschritten nur noch um $< 0,01$ K unterscheiden.

Die auf diese Weise gefundene Flammentemperatur sagt dabei nichts über die real in einer Apparatur auftretende Flammentemperatur aus, da in der Berechnung z. B. keine Wärmeverluste an die Umgebung berücksichtigt werden, die in einer Versuchsapparatur mit Sicherheit auftreten.

Die weitere Berechnung der Explosionsgrenzlinie erfolgt in festen Schrittweiten von zugefügten Inertgasanteilen. Sinnvolle Schrittweiten liegen üblicherweise zwischen 2 Mol-% und 5 Mol-% Inertgas. Zum besseren Verständnis der Vorgehensweise der Berechnung in „EPSIM 2“ dient die Abbildung 6.5:

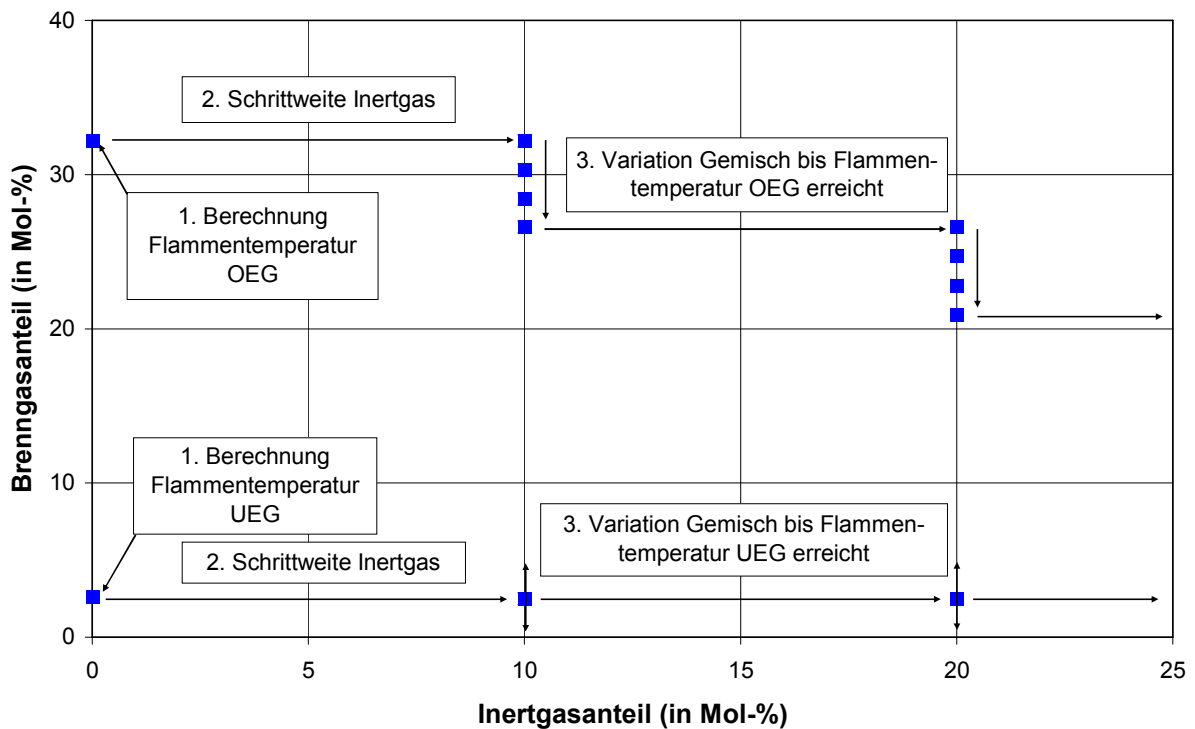


Abb. 6.5: Schematische Vorgehensweise der Berechnung des Explosionsbereiches im neuen Rechenprogramm „EPSIM 2“

Die an den Explosionsgrenzen berechneten Flammentemperaturen werden jeweils entlang der Explosionsgrenzlinie als konstant angenommen. Gesucht wird nunmehr die Gemischzusammensetzung für einen konstant gehaltenen Inertgasanteil.

Generell treten entlang des Verlaufes gemessener Explosionsgrenzlinien zwei gegenläufige Tendenzen auf: Mit zunehmendem Anteil des Inertgases verringert sich die Flammentemperatur, da die freigesetzte Energie zum Aufheizen des an der Reaktion unbeteiligten Inertgases benötigt wird. Andererseits nähert man sich dem stöchiometrischen Brenngas/Oxidator-Verhältnis, wodurch mehr Energie freigesetzt wird und die Flammentemperatur größer wird.

Entlang der unteren Explosionsgrenzlinie muss bei einer zu niedrig berechneten Flammentemperatur der Anteil des Brenngases erhöht werden. Entlang der oberen Explosionsgrenzlinie muss hingegen der Brenngasanteil verringert werden, wenn die Flammentemperatur zu niedrig ist. Unter der Voraussetzung eines konstant gehaltenen Inertgasanteils am jeweiligen Berechnungspunkt nähert man sich so jeweils dem stöchiometrischen Brenngas/Oxidator-Verhältnis.

Die Variation der Gemischzusammensetzung erfolgt solange, bis die an der Explosionsgrenze berechnete Flammentemperatur bei dem konstanten Inertgasanteil durch Gleichung (6.13) erreicht wurde. Anschließend wird der Inertgasanteil erneut um die Schrittweite erhöht und die Iteration startet von neuem. Auf diese Weise werden die obere und die untere Explosionsgrenzlinie ermittelt, bis der gesamte Explosionsbereich berechnet wurde. Der Schnittpunkt der berechneten unteren und oberen Explosionsgrenzlinie in der Spitze des Explosionsbereichs wird nicht gebildet, da für diese Gemischzusammensetzung sonst zwei verschiedene, berechnete Flammentemperaturen existieren würden.

6.5 Zur Auswahl von Gleichgewichtsreaktionen in „EPSIM 2“

Die bei der Entwicklung von „EPSIM 2“ getroffene Annahme, Berechnungen der Inertgasabhängigkeit der Explosionsgrenzen nur mit Hilfe der vollständigen, stöchiometrischen Brutto-Verbrennungsreaktion des Kohlenwasserstoffs zu

Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf durchzuführen, kann in einigen Fällen zu einer weniger guten Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Explosionsbereichen führen.

Es wird daher in diesen Fällen erforderlich sein, Gleichgewichtsreaktionen an der oberen Explosionsgrenze und der oberen Explosionsgrenzlinie zu berücksichtigen, um den Verlauf des berechneten Explosionsbereichs besser wiedergeben zu können. Ausgehend von Gleichung (6.13) liegt der einzige Parameter, der davon beeinflusst wird in der Reaktionsenthalpie. Für die Berechnung wird bei Gleichgewichtsreaktionen angenommen, dass diese nach dem Ablauf der relativ schnellen, irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion einsetzen. Die Stoffmengen der Produkte dieser Brutto-Verbrennungsreaktion dienen als Edukte für die Gleichgewichtsreaktionen.

Ausgehend von der negativen Reaktionsenthalpie der irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion, erhöhen weitere exotherme Brutto-Gleichgewichtsreaktionen den Betrag der Reaktionsenthalpie, während endotherme Reaktionen welche dem Gesamtsystem Energie entziehen, den Betrag der Reaktionsenthalpie verringern. Dies führt im ersten Fall zu einer größeren berechneten Flammentemperatur, während zusätzliche endotherme Reaktionen die Flammentemperatur in „EPSIM 2“ verringern.

Anders als beim bisher verwendeten Rechenprogramm „ellis“ wird die Unsicherheit bei der Auswahl der Brutto-Reaktionsgleichungen stark vermindert. Vielmehr wird das Ergebnis verbessert, indem gezielt experimentell beobachtete Reaktionen berücksichtigt werden. Dies wird erreicht durch die separate Berücksichtigung der irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion und Brutto-Gleichgewichtsreaktionen jeweils anhand ihrer K_p -Werte.

Es werden ausschließlich Brutto-Gleichgewichtsreaktionen an der oberen Explosionsgrenze und der oberen Explosionsgrenzlinie berücksichtigt. Nach Ablauf der irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion liegt noch hinreichend Brenngas vor, welches als Edukt für weitere Reaktionen dienen kann. An der unteren

Explosionsgrenze und der unteren Explosionsgrenzlinie kann vorausgesetzt werden, dass die Mangelkomponente Brenngas vollständig umgesetzt ist und nach der Verbrennung ausschließlich Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf, das zugefügte Inertgas und im Falle von Luft als Oxidator, Stickstoff vorliegen.

Zur Berechnung des Umsatzes bei j simultanen Gleichgewichtsreaktionen gibt es verschiedene Ansätze [72, 74-76]. Ein einfacher und zuverlässiger Ansatz ist die Relaxationsmethode [72]. Hierzu wird die Gleichgewichtskonstante $K_{p,j}(T)$ der betrachteten Reaktion nach van't Hoff berechnet durch:

$$\ln K_{p,j}(T) = \ln K_{p,j}(T_0) - \frac{\Delta \tilde{h}_{R,j}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right). \quad (6.47)$$

Ist die Standardreaktionsenthalpie $\Delta \tilde{h}_{R,j}^0$ in dem betrachteten Temperaturbereich zwischen T_0 und T nicht konstant, so kann die Temperaturabhängigkeit mit Hilfe der spezifischen Wärmekapazität $c_P(T)$ und der Kirchhoffschen Gleichung beschrieben werden:

$$\Delta \tilde{h}_{R,j}^0(T) = \Delta \tilde{h}_{R,j}^0(T_0) + \int_{T_0}^T \sum_i \nu_{i,j} c_{P,i,j} dT. \quad (6.48)$$

Es ergibt sich dann für die Gleichgewichtskonstante $K_{p,j}(T)$:

$$\begin{aligned} \ln K_{p,j}(T) = \ln K_{p,j}(T_0) &+ \frac{\Delta a}{R} \ln \frac{T}{T_0} + \frac{\Delta b}{2R} (T - T_0) + \frac{\Delta c}{6R} (T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta d}{12R} (T^3 - T_0^3) \\ &+ \frac{1}{R} \left(-\Delta \tilde{h}_{R,j}^0(T_0) + \Delta a T_0 + \frac{\Delta b}{2} T_0^2 + \frac{\Delta c}{3} T_0^3 + \frac{\Delta d}{4} T_0^4 \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right). \end{aligned} \quad (6.49)$$

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten unter Standardbedingungen $K_{p,j}(T_0)$ erfolgt durch:

$$K_{p,j}(T_0) = \exp\left(-\frac{\Delta g_{R,j}^0}{RT_0}\right). \quad (6.50)$$

Die Gibbssche Reaktionsenthalpie $\Delta g_{R,j}^0$ bei 25 °C lässt sich aus den Gibbsschen Bildungsenthalpien $\Delta g_{B,i}^0$ in Abhängigkeit der stöchiometrischen Koeffizienten ν_i berechnen:

$$\Delta g_{R,j}^0 = \sum_i \nu_i \Delta g_{B,i}^0. \quad (6.51)$$

Die Reaktionsenthalpie $\Delta \tilde{h}_{R,j}^0$ berechnet sich nach Gleichung (6.41) aus den Standardbildungsenthalpien $\Delta h_{B,i}^0$ der einzelnen Substanzen i . Die Standardbildungsenthalpien und die Gibbsschen Bildungsenthalpien sind für viele Substanzen in Tabellenwerken zu finden [71].

Nach der Relaxationsmethode wird die folgende Funktion F definiert und gleich null gesetzt:

$$F \equiv K_{p,j}(T) - \prod_i \left(\frac{n_i p}{n_{ges}}\right)^{\nu_i}. \quad (6.52)$$

Mit Hilfe der Reaktionslaufzahl ξ können die Änderungen der Stoffmenge n_i einer Komponente der Reaktionsgleichung berechnet werden:

$$n_i = n_{0,i} + \sum_j \nu_{i,j} \xi_j \quad (6.53)$$

Nach [76] gilt dann für das Gleichgewicht einer Gasphasenreaktion j aus Gleichungen (6.52) und (6.53):

$$K_{p,j}(T) = \left(\frac{P}{P^+}\right)^{\sum_i v_{i,j}} \frac{\prod_i \left(n_{0,i} + \sum_j v_{i,j} \xi_j\right)^{v_{i,j}}}{\left(\sum_i n_{0,i} + \sum_j \xi_j \sum_i v_{i,j}\right)^{\sum_i v_{i,j}}} \quad (6.54)$$

Aus den zuvor in Gleichung (6.47) oder (6.49) berechneten Gleichgewichtskonstanten und den j stöchiometrisch voneinander unabhängigen Gleichungen aus (6.54), lassen sich alle Reaktionslaufzahlen ξ_j berechnen. In Abhängigkeit der Reaktionslaufzahlen bei der gemittelten Temperatur von Anfangs- und Flammentemperatur werden die Reaktionsenthalpien $\Delta \tilde{h}_{R,j}$ der berücksichtigten Brutto-Gleichgewichtsreaktionen zur Reaktionsenthalpie der irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion addiert.

In der Literatur [68] ist zu finden, dass es für die Ergebnisse von Modellierungen von Verbrennungsreaktionen unter Umständen besser ist partielle Gleichgewichte, d. h. noch nicht vollständig eingestellte Gleichgewichte zu berücksichtigen. Diese Annahmen gelten insbesondere für hohe Flammentemperaturen von mehr als 1600 K, wie sie bei Verbrennungsreaktionen von Brenngas/Oxidator-Gemischen auftreten, die in der Nähe der stöchiometrischen Konzentration liegen. Im Falle der hier betrachteten Explosionsgrenzenbestimmung, liegen die Konzentrationen weit unterhalb (UEG) bzw. weit oberhalb (OEG) der stöchiometrischen Konzentration und die Flammentemperaturen liegen deutlich unterhalb der Grenze von 1600 K. Für die Berechnungen in „EPSIM 2“ werden neben der vollständigen, irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion daher nur eingestellte Gleichgewichte angenommen, wenn die Zahlenwerte von K_p zwischen 10^{-3} und 10^3 liegen.

6.6 Berücksichtigung von heterogenen Reaktionen und Dissoziationsreaktionen

Neben den diskutierten, irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktionen und Brutto-Gleichgewichtsreaktionen könnten prinzipiell zusätzlich heterogene Reaktionen und

Dissoziationsreaktionen auftreten. So könnte beispielsweise an der oberen Explosionsgrenze bei fetten Brenngasgemischen Rußbildung eintreten.

Dem entgegen steht jedoch, dass nur bei wenigen Brenngasen bei der Bestimmung von Explosionsgrenzen Rußbildung beobachtet wird. Der Grund hierfür ist trotz des fetten Brenngasgemischs die an den Grenzen auftretende verhältnismäßig niedrige Flammentemperatur. Üblicherweise werden für Explosionsgrenzen in der Literatur Temperaturen von maximal 1300 K bis 1500 K angenommen [1]. Vergleicht man die Gleichgewichtskonstanten verschiedener Reaktionen bei diesen Temperaturen [78], so zeigt sich, dass nur sehr wenige heterogene Reaktionen überhaupt in diesem Temperaturbereich auftreten. Daher wird bei der Berechnung in „EPSIM 2“ eine heterogene Reaktion nur dann berücksichtigt, wenn Explosionsbereiche von Gasen berechnet werden, die im Experiment zu Rußbildung neigen (z. B. Ethen).

Weiterhin ist festzustellen, dass sich mit zunehmendem Inertgasanteil entlang der oberen Explosionsgrenzlinie die Gemischzusammensetzung der Stöchiometrielinie nähert [4]. Somit bleibt bei ungefähr gleich niedriger Temperatur zunehmend weniger unverbranntes Brenngas übrig, das überhaupt an einer heterogenen Reaktion teilnehmen könnte. Da die Sauerstoffgrenzkonzentration in vielen Fällen im Bereich der Spitze des Explosionsbereichs zu finden ist, und dort ein annähernd stöchiometrisches Verhältnis zwischen Brenngas und Oxidator vorliegt, ist für die Berechnung der LOC die Berücksichtigung von heterogenen Reaktionen von untergeordneter Bedeutung.

In der Literatur sind ebenfalls Temperaturbereiche angegeben, in denen bei der Verbrennung Dissoziationsreaktionen, d. h. der Zerfall eines Moleküls in seine Atome auftreten können. Die Temperaturbereiche liegen in diesem Fall sehr hoch (>1800 K) [68, 79]. Bei der Berechnung von Explosionsgrenzen spielen Dissoziationsreaktionen daher keine Rolle, da dort nur deutlich geringere Temperaturen auftreten.

7. Ergebnisse des Rechenprogramms „EPSIM 2“

Die Ergebnisse des neuen Rechenprogramms „EPSIM 2“ werden mit Explosionsbereichen der Datenbank CHEMSAFE verglichen, welche in Ihrer aktuellen Form in [4] übersichtlich zusammengefasst und in Abhängigkeit verschiedener Anfangsbedingungen dargestellt sind.

7.1 Berechnungen der Explosionsbereiche für Brenngase im System mit Luft und Stickstoff

Die wohl umfangreichsten Messdaten von Explosionsbereichen existieren derzeit für Brenngase im System mit Luft und Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen. Im Laufe der letzten Jahre wurde bei der BAM eine große Datenmenge zusammengetragen und in die Datenbank CHEMSAFE aufgenommen. Für eine Auswahl technisch wichtiger Brenngase, die in Industrieprozessen Verwendung finden, werden im Folgenden mit dem Rechenprogramm „EPSIM 2“ berechnete Explosionsbereiche mit experimentellen Explosionsbereichen verglichen und bewertet.

7.1.1 Berechnungen des Explosionsbereichs des Systems Methan/Luft/Stickstoff

Begonnen wird die Auswertung ausgewählter Rechenergebnisse für das technisch wichtige Brenngas Methan unter atmosphärischen Anfangsbedingungen. Als Oxidator wird Luft und als zusätzliches Inertgas Stickstoff verwendet. Als Vergleich des berechneten Explosionsbereichs wurden gemessene Explosionsbereiche nach DIN 51649-1 herangezogen [4].

Zunächst wurde nur die vollständige, irreversible Brutto-Verbrennungsreaktion von Methan zu Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf berücksichtigt:



Die in „EPSIM 2“ berechnete Lewis-Zahl liegt mit 0,99 an der unteren Explosionsgrenze und 1,10 an der oberen Explosionsgrenze sehr nahe am Zahlenwert von $Le = 1$ für ideale Gasgemische.

In Abbildung 7.1 ist der Verlauf des experimentellen Explosionsbereichs, sowie die Berechnung des Explosionsbereichs unter Berücksichtigung der stöchiometrischen, irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion (7.1) dargestellt:

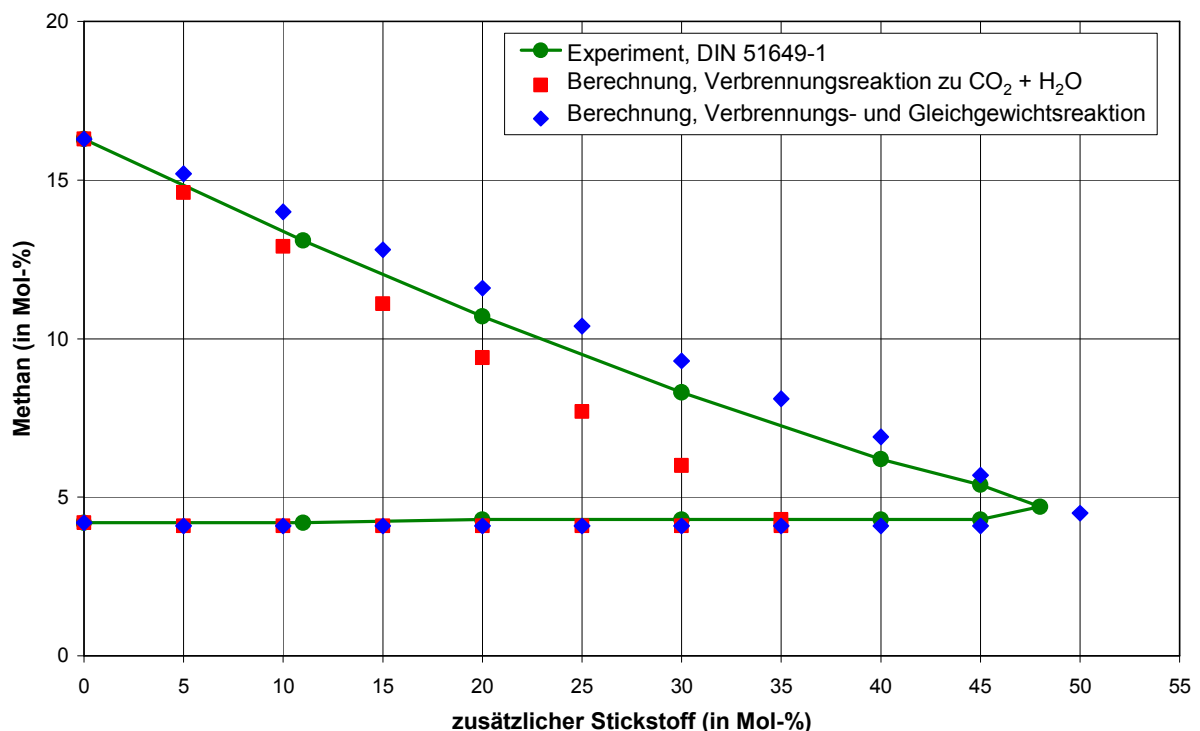


Abb. 7.1: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche des Systems Methan/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen

Es zeigt sich ein deutlich zu klein berechneter Explosionsbereich im Vergleich zum Experiment.

Daraufhin wurde neben der irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion (7.1), noch die Brutto-Gleichgewichtsreaktion von Methan mit Wasserdampf an der oberen Explosionsgrenzlinie berücksichtigt:



Die Berechnung in „EPSIM 2“ zeigt, dass bei der berechneten Flammentemperatur an der oberen Explosionsgrenze von etwa 1300 K diese Brutto-Gleichgewichtsreaktion eine Gleichgewichtskonstante von ungefähr $K_p = 50 \text{ bar}^2$ besitzt. Das Gleichgewicht liegt somit auf der rechten Seite, wobei die Brutto-Gleichgewichtsreaktion (7.2) eine positive Reaktionsenthalpie besitzt. Unter Berücksichtigung der negativen Reaktionsenthalpie der stöchiometrischen Brutto-Verbrennungsreaktion ergibt sich ein geringerer Betrag der Gesamtreaktionsenthalpie, was unter Berücksichtigung der Gleichung (6.13) zu einer geringeren Flammentemperatur führt. Wird nur die vollständige, irreversible Brutto-Verbrennungsreaktion (7.1) berücksichtigt, resultiert an der oberen Explosionsgrenze eine höhere Flammentemperatur von etwa 1600 K.

Die geringere Flammentemperatur bei der Berücksichtigung von Brutto-Reaktionsgleichungen (7.1) und (7.2) hat zur Folge, dass sich ein deutlich aufgeweiteter Explosionsbereich einstellt. Der in Abbildung 7.1 eingezeichnete berechnete Explosionsbereich unter Berücksichtigung der irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion und der Brutto-Gleichgewichtsreaktion (7.2), zeigt im Vergleich zum experimentellen Explosionsbereich nach DIN 51649-1 eine sehr gute Übereinstimmung.

Durch die gute Übereinstimmung des berechneten und experimentellen Explosionsbereichs, ergeben sich ebenfalls gut übereinstimmende berechnete und experimentelle Sauerstoffgrenzkonzentrationen. Die berechnete LOC beträgt 9,5 Mol-% im Vergleich zu 9,9 Mol-% der experimentellen Sauerstoffgrenzkonzentration.

Bei keiner Gemischzusammensetzung des experimentellen Explosionsbereichs liegen die dazugehörigen berechneten Werte im Explosionsbereich, ohne zu weit vom experimentellen Kurvenverlauf abzuweichen. Auch im Hinblick auf das alte Rechenprogramm „ellis“ stellt dieses Ergebnis eine deutliche Verbesserung dar (vgl. Abb. 6.1).

7.1.2 Berechnungen des Explosionsbereichs des Systems

Ethan/Luft/Stickstoff

Im Folgenden wurden Berechnungen des Explosionsbereichs für das System Ethan/Luft/Stickstoff durchgeführt. Die Anfangstemperatur beträgt 20 °C und der Anfangsdruck 1 bar. Als Vergleich wurde der experimentelle Explosionsbereich nach DIN 51649-1 herangezogen [4].

Zunächst wurde die Berechnung des Explosionsbereichs unter Berücksichtigung der vollständigen, irreversiblen Verbrennung von Ethan mit Luftsauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf durchgeführt:



Der berechnete Explosionsbereich ist zusammen mit dem Verlauf des experimentellen Explosionsbereichs nach DIN 51649-1 in Abbildung 7.2 dargestellt.

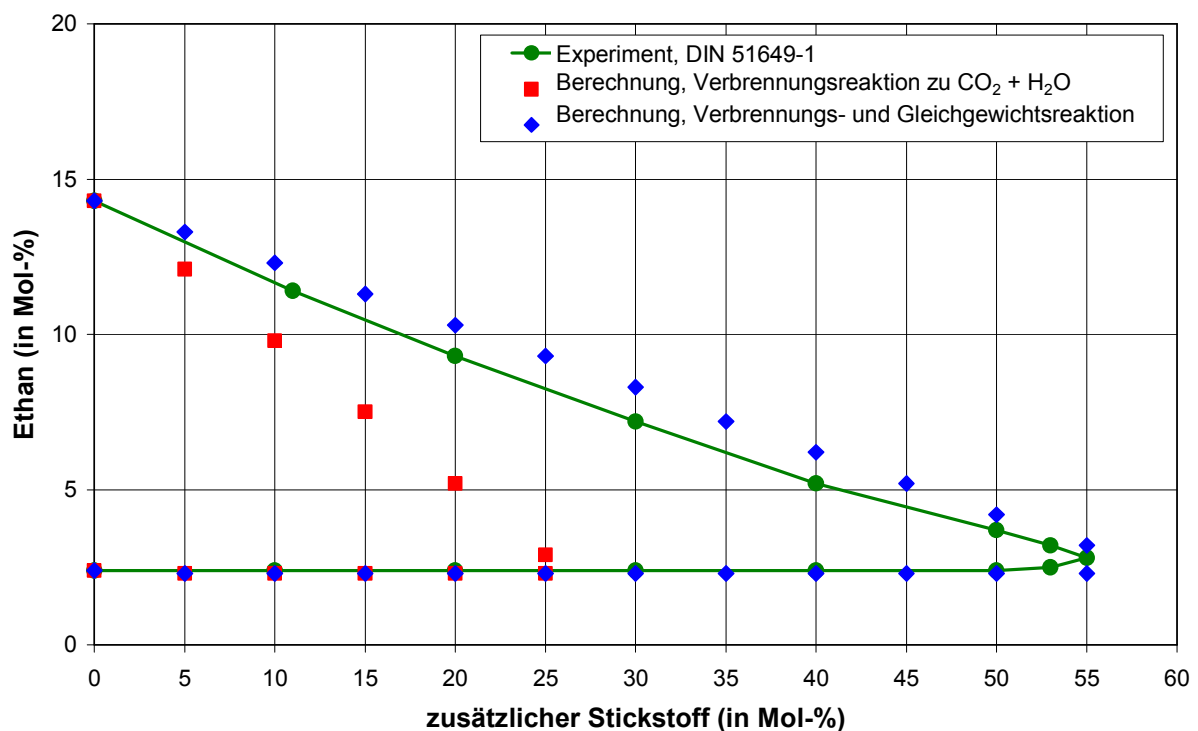


Abb. 7.2: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche des Systems Ethan/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen

Es zeigen sich große Abweichungen zwischen dem unter Berücksichtigung der irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion berechneten Explosionsbereich und dem experimentellen Explosionsbereich.

In Analogie zu Methan wird daraufhin an der oberen Explosionsgrenzlinie die Brutto-Gleichgewichtsreaktion des überschüssigen Ethans mit dem entstandenen Wasserdampf berücksichtigt:



Unter Berücksichtigung der Brutto-Gleichgewichtsreaktion (7.4) wird der in Abbildung 7.2 blau dargestellte Explosionsbereich berechnet.

Das Gleichgewicht der Reaktion (7.4) liegt auf der rechten Seite. Es ergibt sich eine positive Reaktionsenthalpie, welche zu einem geringeren Betrag der Gesamtreaktionsenthalpie führt. Ähnlich wie bei dem System Methan/Luft/Stickstoff wird unter der Berücksichtigung der vollständigen, irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion (7.3) und der Brutto-Gleichgewichtsreaktion (7.4) eine niedrigere Flammentemperatur an der oberen Explosionsgrenze berechnet. Der berechnete Explosionsbereich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Verlauf des experimentellen Explosionsbereichs.

Die berechnete Sauerstoffgrenzkonzentration beträgt 8,7 Mol-% im Vergleich zur gemessenen LOC von 8,8 Mol-%.

7.1.3 Berechnungen des Explosionsbereichs des Systems Ethen/Luft/Stickstoff

Berechnungen von Explosionsbereichen des Systems Ethen/Luft/Stickstoff stellten sich mit dem alten Rechenprogramm „ellis“ als recht schwierig dar. Die gewonnenen Ergebnisse zeigten im Verlauf der oberen Explosionsgrenzlinie Abweichungen im Vergleich zu experimentellen Explosionsbereichen (vgl. Abb. 6.2). Insbesondere im

Vergleich zu experimentellen Explosionsbereichen im System Ethen/Luft/Kohlenstoffdioxid zeigten sich erhebliche Abweichungen der Berechnung (vgl. Abb. 6.3).

Mit dem neuen Rechenprogramm „EPSIM 2“ wurden daher Berechnungen des Explosionsbereichs dieser Systeme durchgeführt. Zunächst wurde nur die vollständige, irreversible Brutto-Verbrennungsreaktion von Ethen mit Luftsauerstoff berücksichtigt:



In Abbildung 7.3 ist der berechnete Explosionsbereich im Vergleich zum experimentellen Explosionsbereich nach [4] unter atmosphärischen Bedingungen dargestellt:

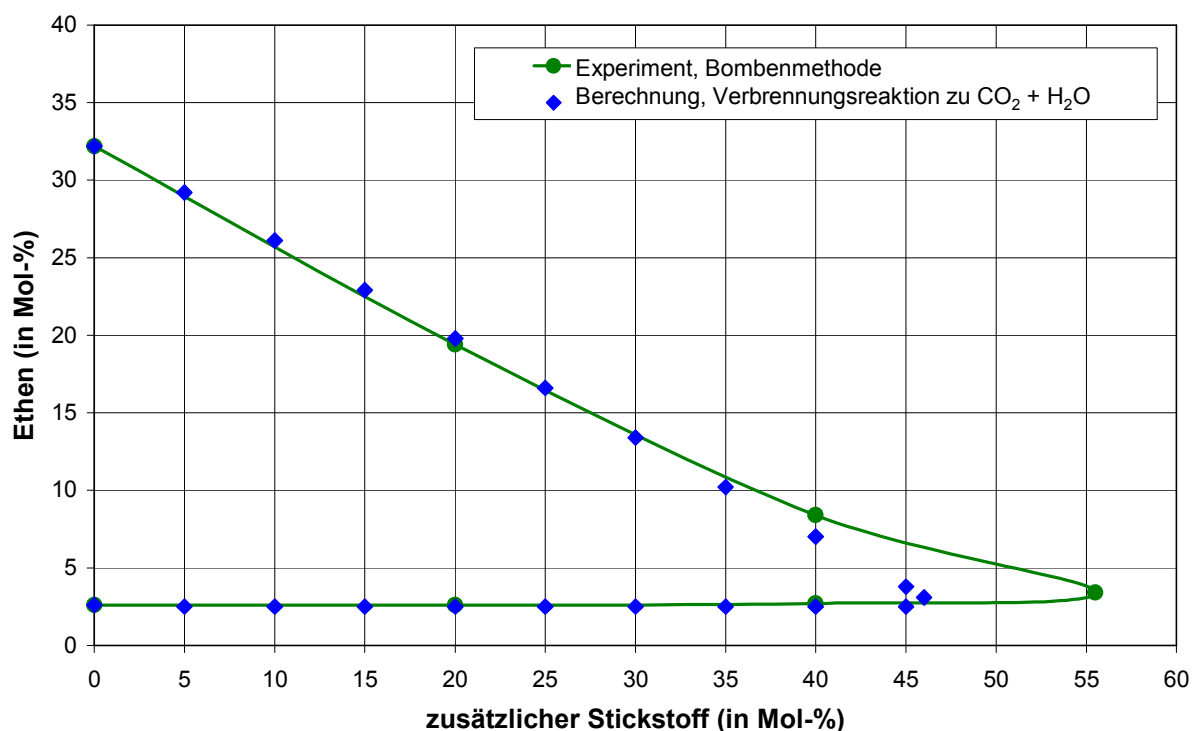


Abb. 7.3: Vergleich des experimentellen und berechneten Explosionsbereichs des Systems Ethen/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen

Im Vergleich zu Abb. 6.2 zeigt sich zunächst ein deutlich besserer Verlauf der oberen Explosionsgrenzlinie bis ca. 35 Mol-% zusätzlichem Stickstoff. Der danach im

Experiment auftretende, deutlich flachere Abfall der Explosionsgrenzlinie kann jedoch mit „EPSIM 2“ nicht wiedergeben werden.

Da Ethen eines der Brenngase ist, welches an der oberen Explosionsgrenze zu Rußbildung neigt, könnte man daher annehmen, dass neben der stöchiometrischen, irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion die heterogene Reaktion von Ethen über mehrere Zwischenstufen zu Methan und Kohlenstoff eine Rolle spielt. Dieses Phänomen tritt jedoch im Experiment bei hohen zusätzlichen Inertgasanteilen nicht mehr auf.

Wie in Kapitel 6.6 beschrieben, liegt dies daran, dass sich mit zunehmendem Inertgasanteil die Explosionsgrenzlinie der Stöchiometrielinie nähert und weniger unverbranntes Ethen zurückbleibt, welches an einer heterogenen Reaktion teilnehmen könnte. Da jedoch der Verlauf des Explosionsbereichs im Bereich geringer zusätzlicher Inertgasanteile mit „EPSIM 2“ ohne die Berücksichtigung heterogener Reaktionen gelingt, sollte ihre Berücksichtigung bei hohen Inertgasanteilen eigentlich keine Rolle spielen.

Es wurden Berechnungen durchgeführt, in denen die folgenden beiden heterogenen Brutto-Gleichgewichtsreaktionen an der oberen Explosionsgrenzlinie neben der irreversiblen Verbrennungsreaktion (7.5) berücksichtigt wurden:



Beide Reaktionen wurden einzeln und zusammen berücksichtigt. Es ergaben sich jedoch keine deutlichen Änderungen der berechneten Explosionsbereiche im Vergleich zum berechneten Explosionsbereich, der nur die vollständige, irreversible Brutto-Verbrennungsreaktion berücksichtigt.

Trotz erwarteter Änderungen der berechneten Flammentemperatur an der oberen Explosionsgrenze zeigten sich kaum Änderungen in den berechneten Explosionsbereichen, weshalb sie nicht noch einmal separat dargestellt werden. Es

gelang auch nicht mit anderen Brutto-Gleichgewichtsreaktionen eine deutliche Verbesserung der Modellrechnungen zu erzielen.

Die Begründung liegt offensichtlich darin, dass beim System Ethen/Luft/Stickstoff eine Änderung der berechneten Flammentemperaturen kaum Einfluss auf den Verlauf und die Größe des Explosionsbereichs hat.

Die beste Vorhersage der Sauerstoffgrenzkonzentration gelang indes mit der Annahme, dass die Lewis-Zahl bei idealen Gasgemischen gleich eins gesetzt werden kann. Mit dieser Annahme wurde eine Sauerstoffgrenzkonzentration von 9,4 Mol-% berechnet, im Vergleich zu 8,6 Mol-% im Experiment.

7.1.4 Berechnungen des Explosionsbereichs des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff

Für das technisch wichtige Brenngas Wasserstoff sind in [4] viele gemessene Explosionsbereiche mit unterschiedlichen Anfangsbedingungen und Inertgasen dargestellt. Mit dem Rechenprogramm „EPSIM 2“ wurden diese Explosionsbereiche nachgerechnet.

Anders als bei den bisher behandelten Kohlenwasserstoffen reagiert bei einer Brutto-Verbrennungsreaktion der Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserdampf:



In Abbildung 7.4 sind neben dem experimentellen Explosionsbereich des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff im 2,7 dm³-Autoklav unter atmosphärischen Anfangsbedingungen auch unter gleichen Bedingungen mit „EPSIM 2“ berechnete Explosionsbereiche dargestellt.

Man erkennt entlang der oberen Explosionsgrenzlinie einen nichtlinearen Verlauf der berechneten Explosionsgrenzlinie. Bis zu einem zusätzlichen Stickstoffanteil von 40 Mol-% liegen die berechneten Gemischzusammensetzungen unterhalb der experimentellen Explosionsgrenzlinie. Ab 40 Mol-% zusätzlichem Stickstoff verläuft

die Berechnung der Explosionsgrenzlinie mit einer deutlich flacheren Steigung im Vergleich zur experimentellen Explosionsgrenzlinie. Die Spitze des Explosionsbereichs wird im Vergleich zum experimentellen Explosionsbereich zu groß berechnet.

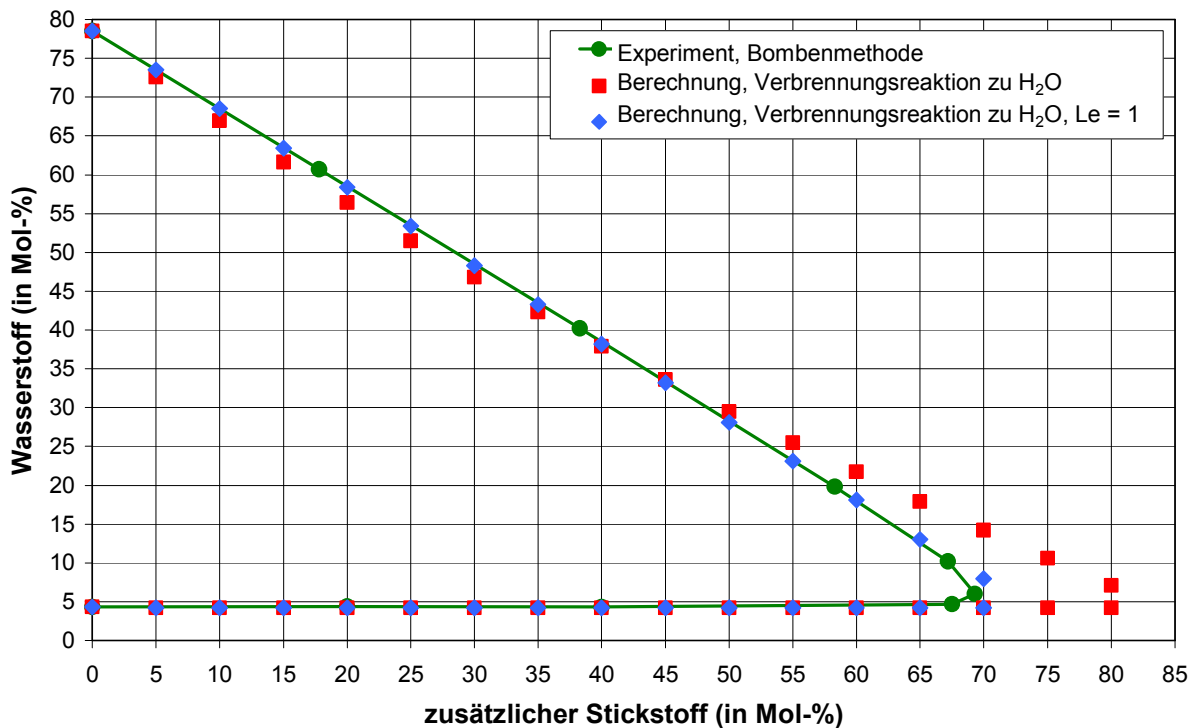


Abb. 7.4: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen

Insbesondere der nichtlineare Verlauf der berechneten oberen Explosionsgrenzlinie hebt sich von den bisher berechneten Verläufen ab. Die Ursache zeigt sich in der Lewis-Zahl, welche mit einem Zahlenwert von 2,4 an der oberen Explosionsgrenze im Vergleich zu den bisher betrachteten Kohlenwasserstoff/Luft/Stickstoff-Systemen sehr hoch berechnet wurde.

Wasserstoff zeigt jedoch in vielen Punkten im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen ein sehr unterschiedliches Verhalten, was auf die geringe Größe des Moleküls und die geringe molare Masse zurückzuführen ist. Ein Vergleich der für die Berechnung der Lewis-Zahl erforderlichen berechneten Stoffwerte des Wasserstoffs mit Angaben aus der Literatur zeigt insbesondere für den binären Diffusionskoeffizienten in Luft große Abweichungen.

Zwar ist der binäre Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Luft gegenüber anderen Kohlenwasserstoffen in Luft groß und wird in der Literatur bei atmosphärischen Bedingungen mit ungefähr $0,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ angegeben. Der mit Hilfe von Gleichung (6.29) berechnete Diffusionskoeffizient für das gleiche System unter atmosphärischen Bedingungen beträgt hingegen $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Somit scheint für die Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Luft die Gleichung (6.29) nicht gut geeignet zu sein.

Eine Erhöhung des binären Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Luft im Rechenprogramm „EPSIM 2“ um den konstanten Faktor 10, führt wie erwartet bei der Berechnung zu einer geringeren Lewis-Zahl. Eine andere Zahlenwertgleichung als Ersatz für (6.29) zur Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Luft, die dessen Temperaturabhängigkeit berücksichtigt und bessere Zahlenwerte liefert, konnte jedoch nicht gefunden werden.

Die Lewis-Zahl für ideale Gase beträgt ungefähr eins [66]. Führt man diese Annahme in das Simulationsmodell „EPSIM 2“ ein, so vereinfacht sich Gleichung (6.13) zu:

$$T_F = T_0 + \frac{x_{k,0} \left(-\Delta \tilde{h}_R \right)}{\nu_k} \left(\frac{1}{\tilde{M}_m c_{p,m}} \right). \quad (7.9)$$

Mit Hilfe von Gleichung (7.9) wurde erneut ein Explosionsbereich des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff berechnet. Dieser ist ebenfalls in Abbildung 7.4 dargestellt und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zum experimentellen Explosionsbereich nach [4]. Die berechnete Sauerstoffgrenzkonzentration beträgt 4,5 Mol-% und ist identisch mit der experimentellen LOC.

7.1.5 Berechnungen des Explosionsbereichs des Systems

Kohlenstoffmonoxid/Luft/Stickstoff

Ein weiteres technisch wichtiges Brenngas ist Kohlenstoffmonoxid das häufig geringe Mengen an Wasserdampf enthält. Der Wasserdampf führt im Vergleich zu trockenem

Kohlenstoffmonoxid zu einem deutlich aufgeweiteten Explosionsbereich und somit zu einer geringeren Sauerstoffgrenzkonzentration [4].

Die Abbildung 7.5 zeigt den experimentell ermittelten Explosionsbereich des Systems Kohlenstoffmonoxid/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Anfangsbedingungen, gemessen nach [4] entsprechend DIN 51649-1. Das Kohlenstoffmonoxid enthält 2 Mol-% Wasserdampf.

Der Berechnung des Explosionsbereichs für das System Kohlenstoffmonoxid/Luft/Stickstoff liegt die vollständige, irreversible Brutto-Verbrennungsreaktion des Kohlenstoffmonoxids mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid zugrunde:



Der berechnete Explosionsbereich ist in Abbildung 7.5 dargestellt.

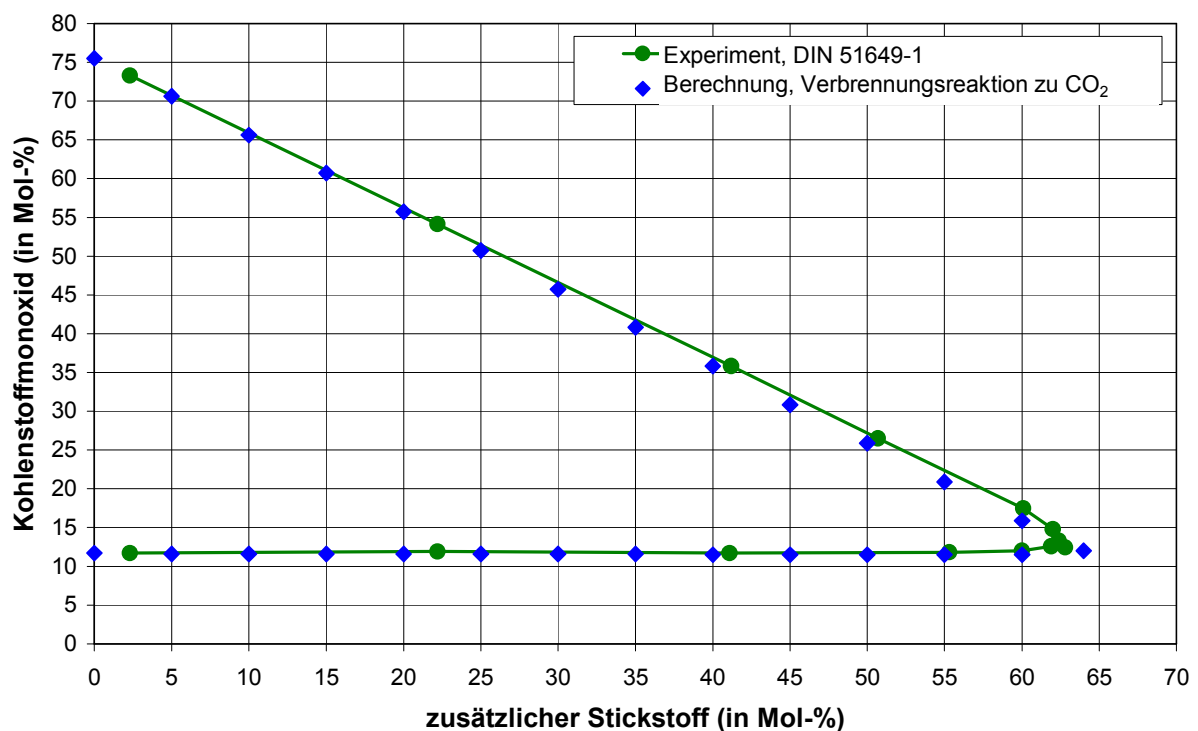


Abb. 7.5: Vergleich des experimentellen und berechneten Explosionsbereichs des Systems Kohlenstoffmonoxid/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Explosionsbereichen. Die berechnete LOC beträgt 5,0 Mol-% im Vergleich zu 4,7 Mol-% im Experiment. Der Verlauf der oberen Explosionsgrenzlinie liegt geringfügig unterhalb des experimentellen Explosionsbereichs, jedoch wird die berechnete Spitze des Explosionsbereichs im Vergleich zum Experiment gut wiedergegeben. Für das System Kohlenstoffmonoxid/Luft/Stickstoff genügt für die Berechnung in „EPSIM 2“ die Berücksichtigung der vollständigen, irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion (7.10).

7.1.6 Berechnungen des Explosionsbereichs des Systems

Methanol/Luft/Stickstoff

Für ein weiteres Brenngas in der Prozessindustrie wurden Berechnungen des Explosionsbereichs für Methanol im System mit Luft und Stickstoff durchgeführt. Da Methanol unter atmosphärischen Bedingungen als Flüssigkeit vorliegt, wird für die Berechnung als Anfangstemperatur 100 °C angenommen.

Abbildung 7.6 zeigt den Verlauf der experimentellen Bestimmung nach [6] bei 100 °C Anfangstemperatur im Vergleich zum mit „EPSIM 2“ berechneten Explosionsbereich. Grundlage der Berechnung ist die stöchiometrische, irreversible Brutto-Verbrennungsreaktion des Methanols mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf:



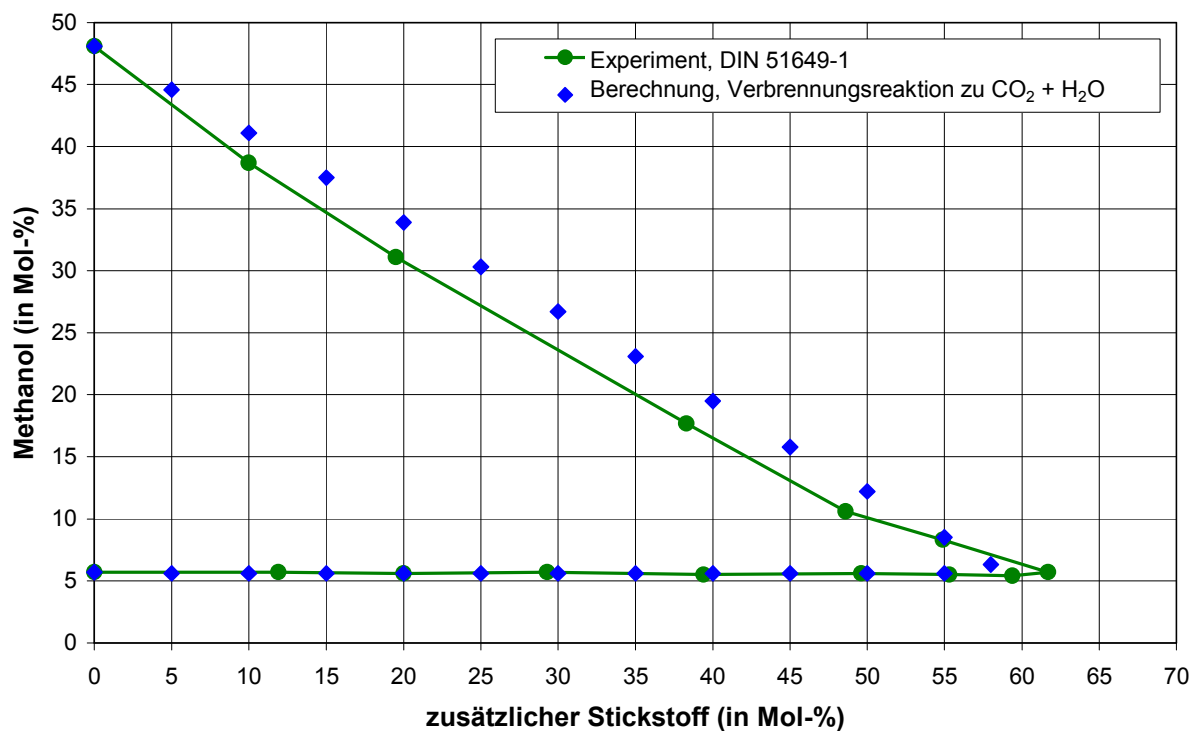


Abb. 7.6: Vergleich des experimentellen und berechneten Explosionsbereichs des Systems Methanol/Luft/Stickstoff bei 100 °C und 1 bar

In Abb. 7.6 zeigen sich Abweichungen des berechneten Explosionsbereichs im Vergleich zum experimentellen Explosionsbereich im Bereich des maximalen Inertgasanteils. Die berechnete, obere Explosionsgrenzlinie liegt etwas oberhalb der experimentellen Explosionsgrenzlinie, während im Bereich der Spitze des Explosionsbereichs die Berechnung einen etwas zu geringen maximalen Inertgasanteil ergibt.

Die experimentell bestimmte Sauerstoffgrenzkonzentration liegt mit 5,5 Mol-% unterhalb der berechneten LOC von 7,6 Mol-%.

7.2 Berechnungen von Explosionsbereichen mit anderen Anfangsbedingungen

Da viele Industrieprozesse üblicherweise nicht unter atmosphärischen Temperaturen von ca. 20 °C durchgeführt werden, interessiert die Gültigkeit des vorgestellten Rechenprogramms „EPSIM 2“ für erhöhte Anfangstemperaturen des Gasgemischs. Des weiteren ist ein Vergleich experimenteller Explosionsbereiche mit berechneten

Explosionsbereichen für andere Inertgase als Stickstoff durchgeführt worden. Teilweise wird in der chemischen Industrie für Prozesse in denen Sauerstoff benötigt wird, aus Effizienzgründen nicht mehr Luft sondern reiner Sauerstoff verwendet. Auch für diese Systeme wurden Berechnungen von Explosionsbereichen durchgeführt.

Um die Berechnungen validieren zu können, werden für die oben erwähnten Beispiele Brenngase herangezogen für die Messdaten existieren. Insbesondere bei der Berücksichtigung von Sauerstoff als Oxidator schränkt sich die Auswahl der Brenngase auf Methan und Wasserstoff ein.

7.2.1 Berechnungen von Explosionsbereichen bei erhöhten Anfangstemperaturen

In Abbildung 7.7 sind experimentelle und mit „EPSIM 2“ berechnete Explosionsbereiche des Systems Methan/Luft/Stickstoff unter erhöhten Anfangstemperaturen von 100 °C bis 300 °C dargestellt. Die Experimente wurden nach [4] gemäß DIN 51649-1 durchgeführt.

Für die Berechnungen der Explosionsbereiche von Methan wurden wie in Kapitel 7.1.1 neben der vollständigen, irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion (7.1) die Brutto-Gleichgewichtsreaktion (7.2) berücksichtigt.

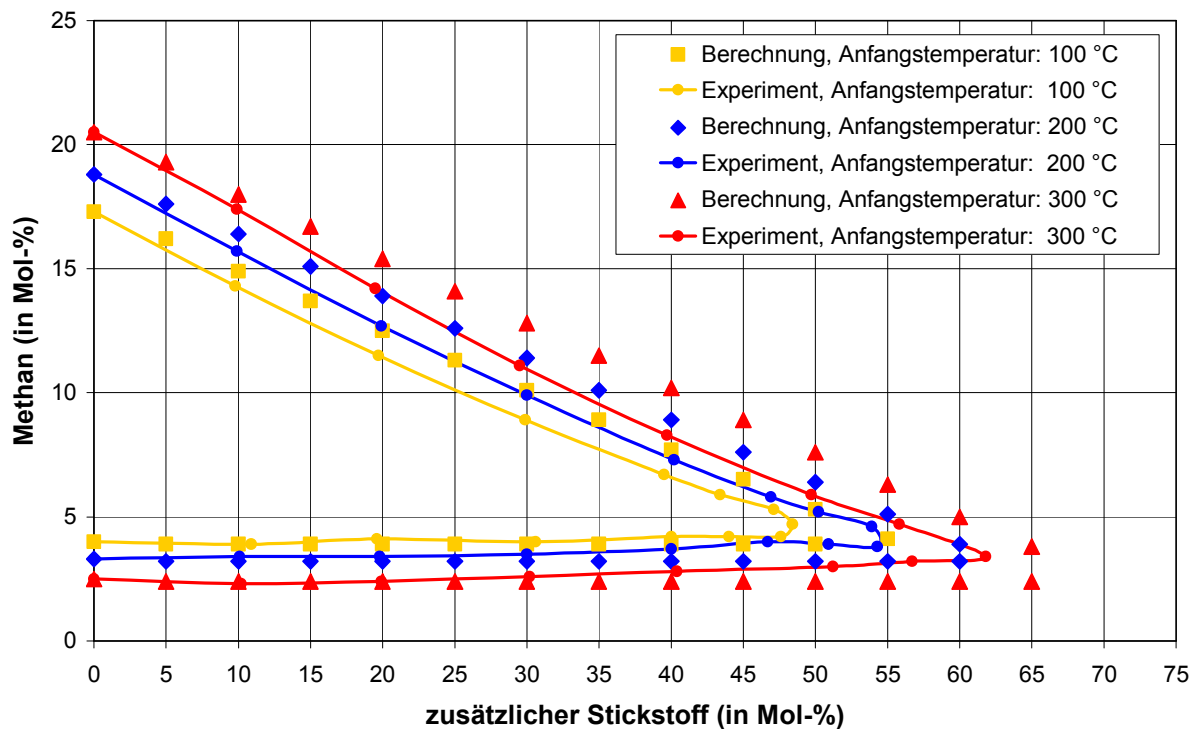


Abb. 7.7: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche des Systems Methan/Luft/Stickstoff bei erhöhten Anfangstemperaturen

Bei den Berechnungen mit erhöhten Anfangstemperaturen zeigen sich größere Abweichungen als bei Berechnungen mit einer Anfangstemperatur von 20 °C. Insgesamt ist die aus den Experimenten zu erkennende Tendenz zu größeren Explosionsbereichen bei zunehmender Anfangstemperatur rechnerisch wieder gegeben. Vergleicht man weiterhin die unterschiedlichen Messergebnisse gemäß DIN 51649-1 und EN 1839-B in [4], so sind die rechnerischen Abweichungen in der Spitze des Explosionsbereichs, welche ebenfalls in der Größenordnung von 5 Mol-% Inertgas liegen tolerabel. Die berechneten Explosionsbereiche liegen stets auf der sicherheitstechnisch sicheren Seite.

In Abbildung 7.8 sind experimentelle und berechnete Explosionsbereiche des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff unter erhöhten Anfangstemperaturen dargestellt. Die experimentellen Explosionsbereiche wurden in [4] gemäß DIN 51649-1 ermittelt. Die Berechnungen der Explosionsbereiche bei erhöhten Anfangstemperaturen sind mit einer festgelegten Lewis-Zahl von eins durchgeführt worden und in Abbildung 7.8 dargestellt.

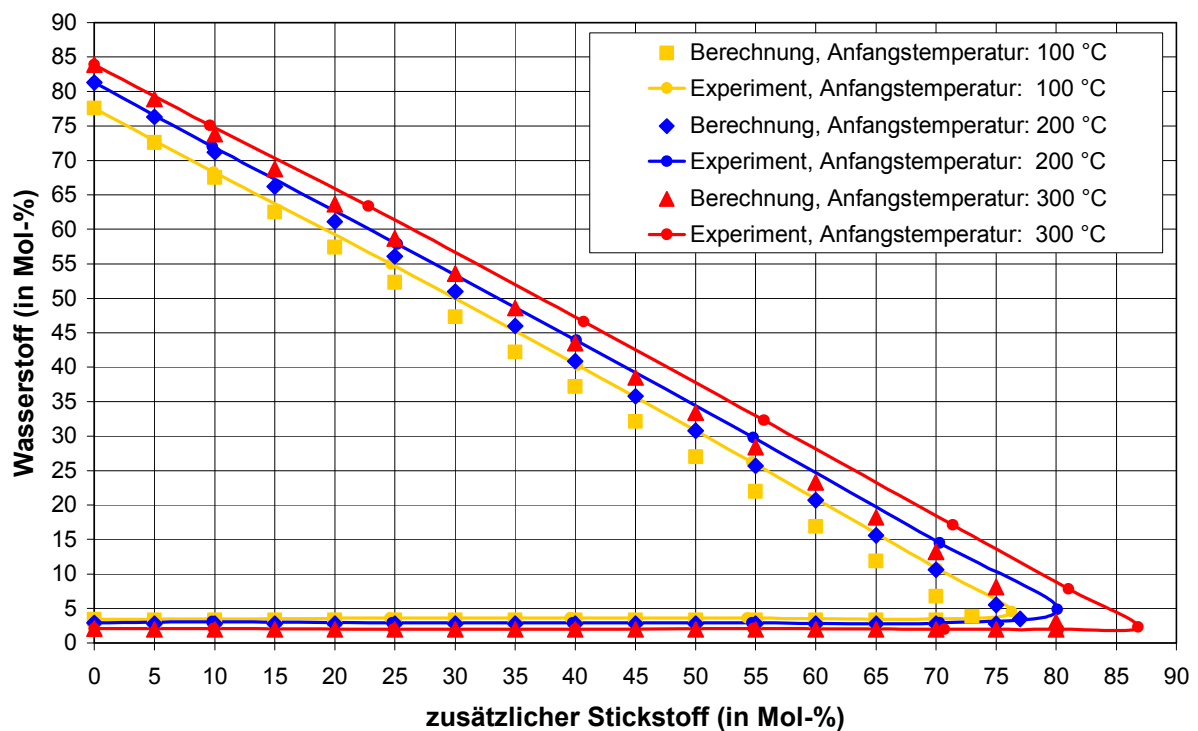


Abb. 7.8: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff bei erhöhten Anfangstemperaturen

Aus Abb. 7.8 lässt sich im Vergleich zu Methan eine gegensätzliche Tendenz erkennen. Die berechneten Explosionsbereiche des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff sind im Vergleich zu den experimentellen Explosionsbereichen etwas zu klein. Der experimentelle, maximale Inertgasanteil bei einer Anfangstemperatur von 100 °C liegt um ca. 3 Mol-% höher als bei der Berechnung. Bei einer Anfangstemperatur von 300 °C liegt der experimentell ermittelte, maximale Inertgasanteil um ca. 7 Mol-% höher als bei der Berechnung.

Die Sauerstoffgrenzkonzentrationen werden im System Wasserstoff/Luft/Stickstoff unter erhöhten Anfangstemperaturen etwas zu groß berechnet. Sie betragen bei 100 °C 4,7 Mol-% im Vergleich zum experimentellen Wert von 3,9 Mol-%. Die Sauerstoffgrenzkonzentrationen betragen bei 300 °C 3,4 Mol-% (berechnet) im Vergleich zu 2,2 Mol-% (experimentell).

7.2.2 Berechnungen von Explosionsbereichen mit den Inertgasen Kohlenstoffdioxid und Argon

Neben Stickstoff wird in der Industrie häufig Kohlenstoffdioxid als Inertgas eingesetzt. Der Vorteil liegt in der besseren Inertisierungswirkung des Kohlenstoffdioxids, wodurch deutlich kleinere Explosionsbereiche im Vergleich zu Systemen mit Stickstoff als Inertgas vorliegen. Abbildung 7.9 zeigt experimentelle und berechnete Explosionsbereiche der Systeme Methan/Luft/Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff/Luft/Kohlenstoffdioxid unter atmosphärischen Bedingungen. Die experimentellen Explosionsbereiche sind aus [4] entnommen.

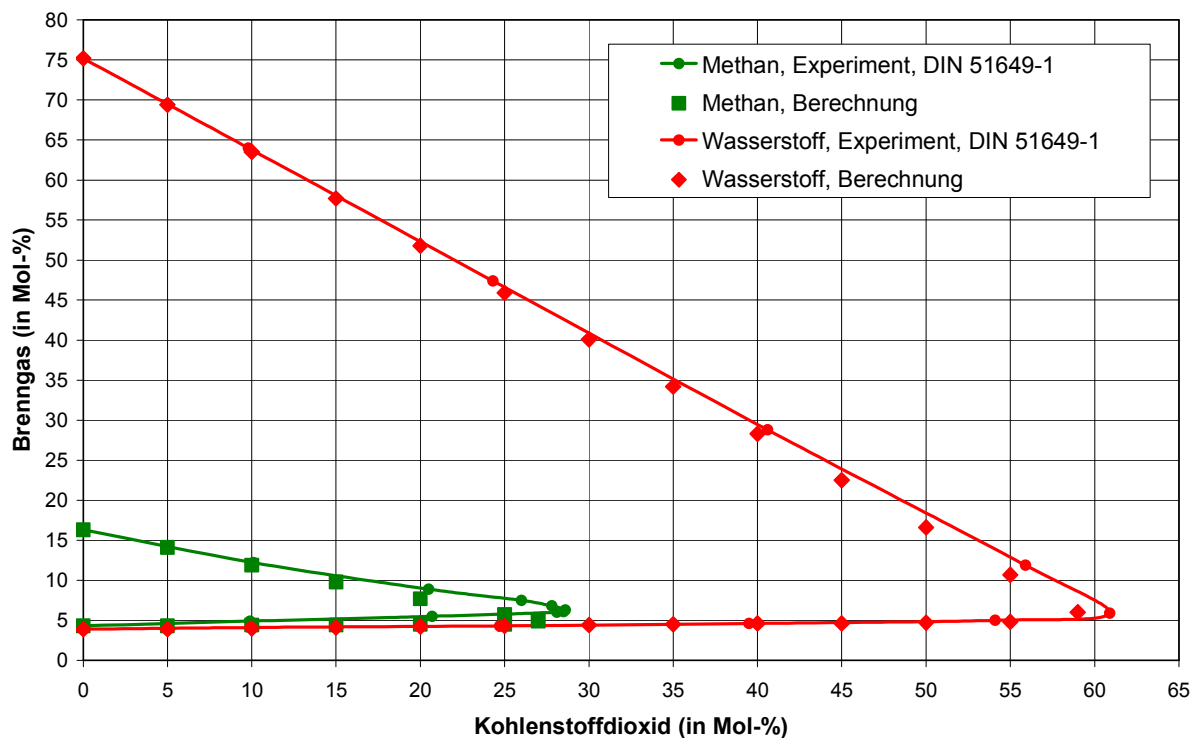


Abb. 7.9: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche der Brenngase Methan und Wasserstoff im System mit Luft und Kohlenstoffdioxid

Die Berechnung des Explosionsbereichs des Systems Wasserstoff/Luft/Kohlenstoffdioxid wird analog zu dem System Wasserstoff/Luft/Stickstoff durchgeführt, d. h. die Lewis-Zahl wird auf den Zahlenwert eins festgelegt. Bei dem berechneten Explosionsbereich zeigt sich, dass der experimentelle Explosionsbereich mit Hilfe des Rechenprogramms „EPSIM 2“ gut wiedergegeben wird. Im Unterschied zum System Wasserstoff/Luft/Stickstoff in Kapitel 7.1.4 stimmen die berechneten

Gemischzusammensetzungen des Explosionsbereichs nicht genau mit dem experimentellen Explosionsbereich überein. Die berechnete Sauerstoffgrenzkonzentration beträgt 5,2 Mol-% und stimmt mit der experimentellen LOC überein. Dies liegt allerdings daran, dass hier die Sauerstoffgrenzkonzentration nicht in der Spitze des Explosionsbereichs, sondern an der vorgegebenen, oberen Explosionsgrenze liegt.

Die Berechnung des Explosionsbereichs des Systems Methan/Luft/Kohlenstoffdioxid erfolgt ausschließlich unter Berücksichtigung der vollständigen irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion (7.1) und ohne die Berücksichtigung der Brutto-Gleichgewichtsreaktion (7.2) und stimmt mit dem Experiment gut überein (Abb. 7.9). Bei Berücksichtigung der Brutto-Gleichgewichtsreaktion (7.2) würde sich ein größerer Explosionsbereich mit einem maximalen Inertgasanteil von ca. 40 Mol-% Inertgas ergeben.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass Methan/Luft/Kohlenstoffdioxid-Systeme im Vergleich zu Methan/Luft/Stickstoff-Systemen einen sehr viel kleineren Explosionsbereich besitzen. Vergleicht man andere Brenngas/Luft-Systeme mit Kohlenstoffdioxid bzw. Stickstoff als Inertgas, so zeigen sich deutlich geringere Unterschiede des maximalen Inertgasanteils, als dies bei Methan der Fall ist. Tabelle 7.1 zeigt eine Gegenüberstellung der relativen Abweichungen:

$$rel.Abweichung = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{max. Inertgasanteil} \\ BG / Luft / N_2 - System \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{max. Inertgasanteil} \\ BG / Luft / CO_2 - System \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} \text{max. Inertgasanteil} \\ BG / Luft / N_2 - System \end{array} \right)} \quad (7.12)$$

Tab. 7.1 Gegenüberstellung der maximalen Inertgasanteile von Brenngas/Luft/Stickstoff und Brenngas/Luft/Kohlenstoffdioxid-Systemen

Brenngas	max. Inertgasanteil BG/Luft/N ₂ -System (in Mol-%)	max. Inertgasanteil BG/Luft/CO ₂ -System (in Mol-%)	relative Abweichung (Gl. 7.12) (in %)
CH ₄	48,0	28,6	40,4
C ₂ H ₆	55,0	40,0	27,3
C ₃ H ₈	51,0	37,0	27,5
C ₂ H ₄	61,0	46,2	24,3
CO	62,8	49,0	22,0

Die größte relative Abweichung der in Tabelle 7.1 aufgeführten Systeme zeigt sich zwischen den Systemen Methan/Luft/Stickstoff und Methan/Luft/Kohlenstoffdioxid. Die relative Abweichung beträgt 40,4 % zwischen diesen Systemen. Die anderen in Tabelle 7.1 aufgeführten Brenngas/Luft/Stickstoff-Systeme weisen hingegen nur relative Abweichungen von ca. 22 % bis 28 % zu den vergleichbaren Brenngas/Luft/Kohlenstoffdioxid-Systemen auf.

Die große relative Abweichung zwischen dem Methan/Luft/Stickstoff- und dem Methan/Luft/Kohlenstoffdioxid-System liegt möglicherweise an der schlechteren Inertisierungswirkung des symmetrischen Stickstoff-Moleküls auf das symmetrische Methan-Molekül im Vergleich zu anderen, weniger symmetrischen Brenngasen.

Der im Vergleich zum Stickstoff-System kleinere Explosionsbereich von Methan/Luft/Kohlenstoffdioxid kann mit dem Rechenprogramm „EPSIM 2“ recht gut berechnet werden, wenn ausschließlich die vollständige irreversible Brutto-Verbrennungsreaktion (7.1) berücksichtigt wird.

An dieser Stelle soll erneut auf die mit „ellis“ nicht sehr gut zu berechnenden Explosionsbereiche des Ethen eingegangen werden. Berechnungen des Explosionsbereichs für das System Ethen/Luft/Kohlenstoffdioxid unter atmosphärischen Bedingungen im Vergleich zu experimentellen Werten sind in Abbildung 7.10 dargestellt.

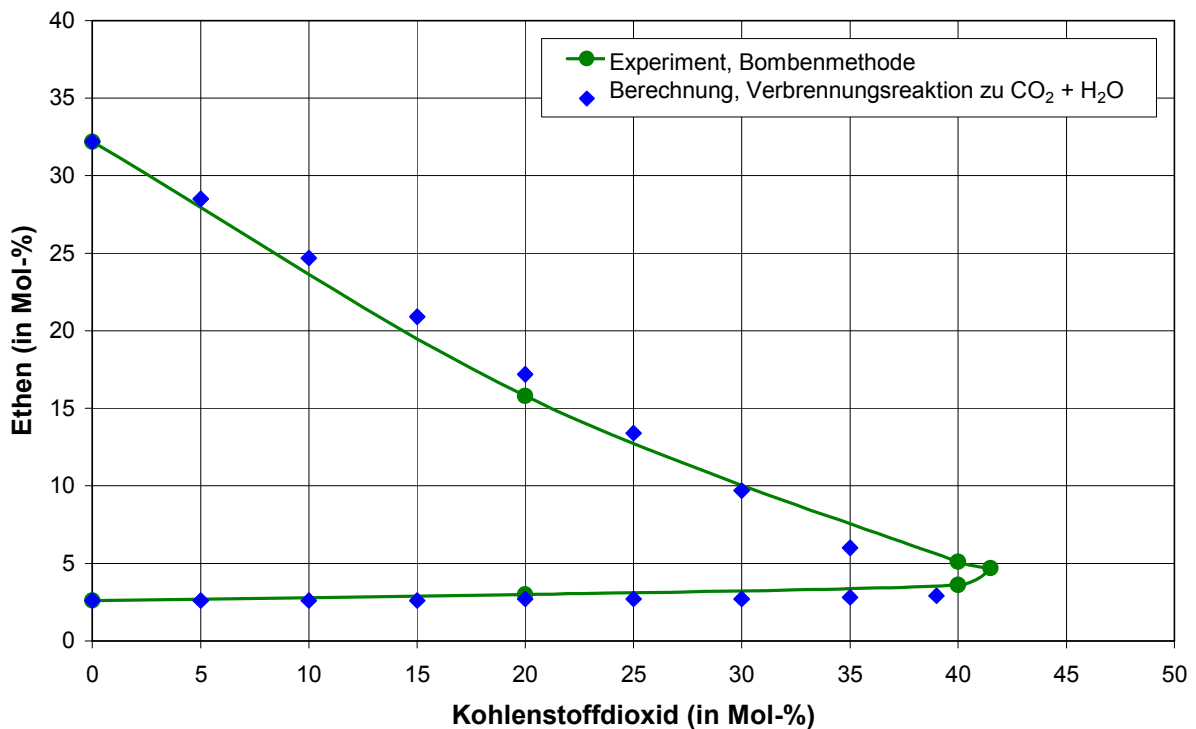


Abb. 7.10: Vergleich des experimentellen und berechneten Explosionsbereichs des Systems Ethen/Luft/Kohlenstoffdioxid unter atmosphärischen Bedingungen

Im Vergleich zu Berechnungen mit dem alten Rechenprogramm „ellis“ (Abb. 6.3) zeigt sich bereits durch die Berücksichtigung der vollständigen, irreversiblen Brutto-Verbrennungsreaktion eine deutlich bessere Vorhersage des Explosionsbereichs. Der Explosionsbereich ist zwar etwas zu klein berechnet, jedoch sind die Abweichungen tolerabel.

Im Vergleich zu Stickstoff und Kohlenstoffdioxid inertisiert Argon aufgrund seiner kleineren Wärmekapazität weniger gut. Im Folgenden werden Berechnungen von Explosionsbereichen für Brenngas/Luft/Argon-Systeme durchgeführt.

In Abbildung 7.11 werden berechnete Explosionsbereiche für Methan/Luft/Argon- und Wasserstoff/Luft/Argon-Systeme unter atmosphärischen Bedingungen mit experimentell ermittelten Explosionsbereichen nach [4] gemäß DIN 51649-1 dargestellt. Die Berechnungen für Methan wurden unter Berücksichtigung der Brutto-Reaktionsgleichungen (7.1) und (7.2) durchgeführt. Der Explosionsbereich des Wasserstoff/Luft/Argon-Systems wurde unter der Berücksichtigung von Brutto-Reaktionsgleichung (7.8) und der Annahme $Le = 1$ durchgeführt.

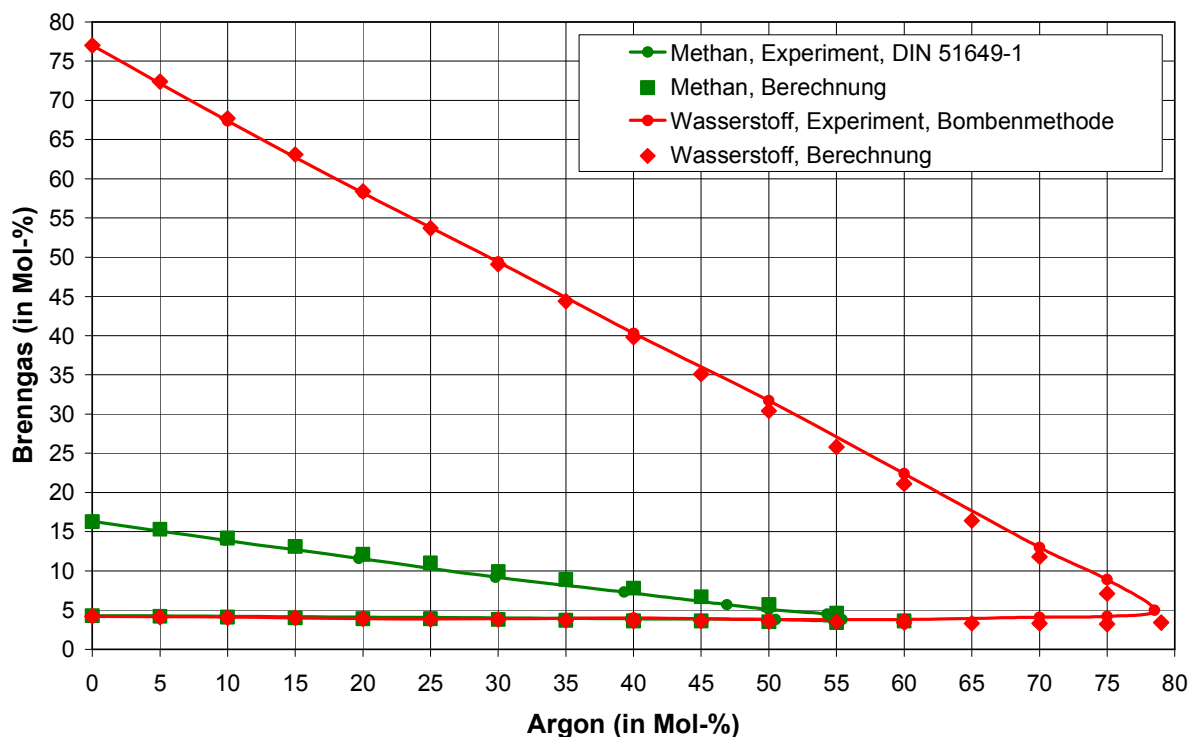


Abb. 7.11: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche der Brenngase Methan und Wasserstoff im System mit Luft und Argon

Es zeigt sich für den Explosionsbereich von Wasserstoff/Luft/Argon eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Berechnung mit „EPSIM 2“ und dem Experiment. Die berechnete Sauerstoffgrenzkonzentration liegt bei 3,7 Mol-% im Vergleich zu 3,3 Mol-% im Experiment.

Auch die Berechnung des Explosionsbereichs für Methan/Luft/Argon zeigt im Vergleich zum experimentellen Explosionsbereich eine relativ gute Übereinstimmung. Die berechnete LOC liegt bei 7,6 Mol-% im Vergleich zur experimentellen Sauerstoffgrenzkonzentration von 8,5 Mol-%.

7.2.3 Berechnungen von Explosionsbereichen mit Sauerstoff als Oxidator

Die Schwierigkeit bei der Berechnung von Brenngas/Inertgas/Sauerstoff-Systemen liegt darin, dass die vorgegebene untere und obere Explosionsgrenze deutlich weiter von der Spitze des Explosionsbereichs entfernt liegen, als bei Systemen mit Luft als Oxidator.

Die vorgegebenen Explosionsgrenzen haben bei der Berechnung in „EPSIM 2“ eine große Bedeutung, da bei dieser Gemischzusammensetzung jeweils eine Flammentemperatur berechnet wird. Sofern die Flammentemperaturen insbesondere an der oberen Explosionsgrenze bei Brenngas/Sauerstoff/Stickstoff-Systemen im Vergleich zur Explosionsgrenze des Brenngas/Luft/Stickstoff-Systems unterschiedlich sind, kann dies einen Einfluss auf die Berechnung des Explosionsbereichs haben, welcher unter Umständen größer oder kleiner berechnet wird.

In Abbildung 7.12 sind mit dem Rechenprogramm „EPSIM 2“ berechnete Explosionsbereiche der Systeme Methan/Sauerstoff/Stickstoff und Wasserstoff/Sauerstoff/Stickstoff im Vergleich mit experimentellen Explosionsbereichen nach [4] dargestellt.

Die Berechnung des Explosionsbereichs für Wasserstoff erfolgte unter der Berücksichtigung der Brutto-Reaktionsgleichung (7.8) sowie der Annahme $Le = 1$. Die Berechnung des Explosionsbereichs für Methan erfolgte unter der Berücksichtigung von Brutto-Reaktionsgleichung (7.1)

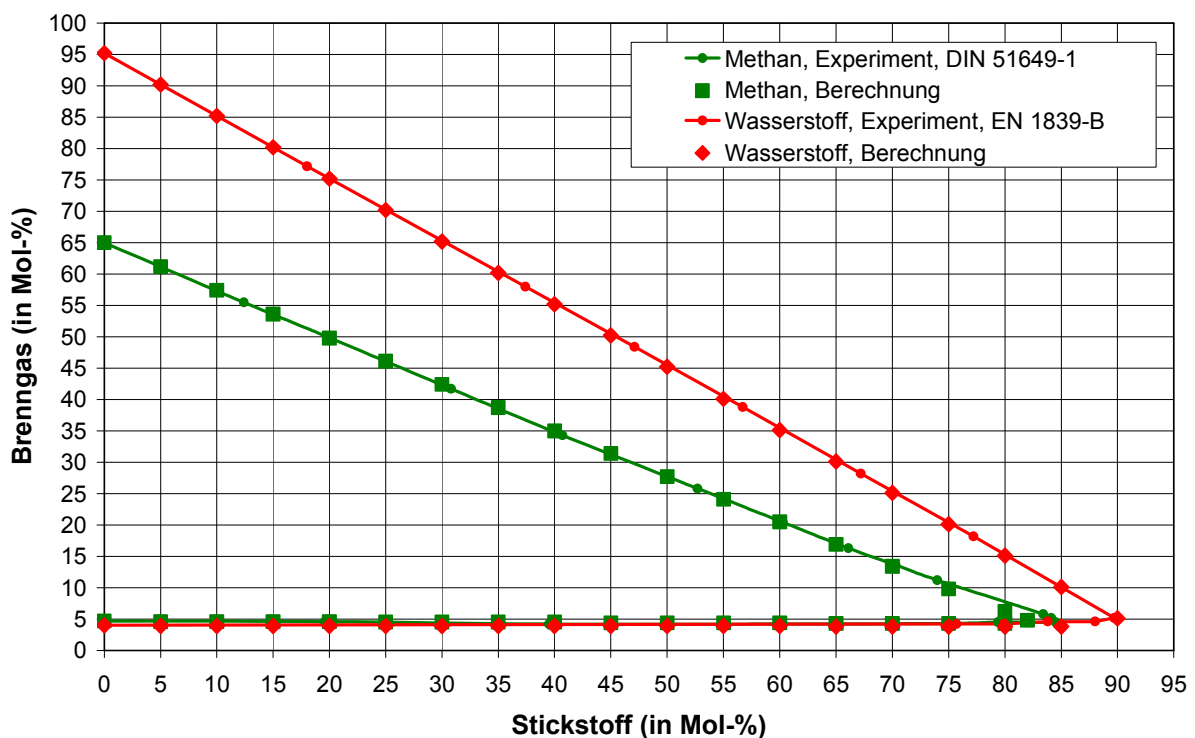


Abb. 7.12: Vergleich experimenteller und berechneter Explosionsbereiche der Brenngase Methan und Wasserstoff im System mit Sauerstoff und Stickstoff

Die Berechnung des Explosionsbereichs des Wasserstoff/Sauerstoff/Stickstoff-Systems bildet den experimentellen Explosionsbereich nach [4] sehr gut ab. Die berechnete Sauerstoffgrenzkonzentration beträgt 4,8 Mol-% im Vergleich zu 4,5 Mol-% im Experiment.

Die Sauerstoffgrenzkonzentration sollte in Systemen mit Luft und zusätzlichem Stickstoff bzw. Sauerstoff und Stickstoff identische Messwerte aufweisen, wenn die Anfangsbedingungen und das Zündgefäß identisch sind. Für das System Wasserstoff/Sauerstoff/Stickstoff hat die gemessene Explosionsgrenze mit 4,5 Mol-% den gleichen Wert wie im System Wasserstoff/Luft/Stickstoff.

Im Unterschied zu Kapitel 7.1.1 liegt die gemessene Sauerstoffgrenzkonzentration von Methan mit Sauerstoff als Oxidator und Stickstoff bei 10,5 Mol-% und damit um 0,6 Mol-% höher als mit Luft als Oxidator, obwohl die Anfangsbedingungen und das Zündgefäß identisch sind. Die Unterschiede sind bei Bestimmungen nach DIN 51649-1 durch das recht ungenaue Zündgrenzkriterium auf Basis der Flammenerscheinung erklärbar, welches von verschiedenen Experimentatoren unterschiedlich ausgelegt werden kann.

Anhand von Abb. 7.12 lässt sich erkennen, dass der Verlauf der experimentellen oberen Explosionsgrenzlinie nicht geradlinig verläuft und im Bereich der Spitze des Explosionsbereichs eine andere Steigung besitzt, als im Bereich von geringen Inertgasanteilen. Dies führt bei der Berechnung im Vergleich zum Experiment zu einem etwas zu klein berechneten Explosionsbereich und einer zu groß berechneten Sauerstoffgrenzkonzentration von 13,2 Mol-%. Die Ursache liegt in den unterschiedlichen Flammentemperaturen an der oberen Explosionsgrenze der Systeme Methan/Sauerstoff/Stickstoff und Methan/Luft/Stickstoff.

7.3 Die Auswirkung von Änderungen der Einflussgrößen auf berechnete Explosionsbereiche

Im Folgenden werden verschiedene Einflussgrößen des neuen Rechenprogramms „EPSIM 2“ variiert, um deren Einfluss auf die berechneten Explosionsbereiche zu erkennen.

Anhand des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff aus Kapitel 7.1.4 und der auf eine festgelegte Lewis-Zahl werden zunächst Berechnungen von Explosionsbereichen bei einer Variation der unteren und der oberen Explosionsgrenze durchgeführt. Die berechneten Explosionsbereiche sind in Abbildung 7.13 dargestellt.

Neben den in der Literatur zu findenden Explosionsgrenzen für das System Wasserstoff/Luft/Stickstoff [4] werden Berechnungen durchgeführt, die die Explosionsgrenzen einmal um 10 % ihres jeweiligen Zahlenwertes hin zur Stöchiometrielinie, und einmal um 10 % weg von der Stöchiometrielinie verschieben. Im ersten Fall ergibt sich in Abb. 7.13 ein geringerer Abstand der unteren und oberen Explosionsgrenze zueinander. Entfernen sich die Explosionsgrenzen von der Stöchiometrielinie des betrachteten Gassystems, wird der Abstand zwischen der unteren und der oberen Explosionsgrenze größer.

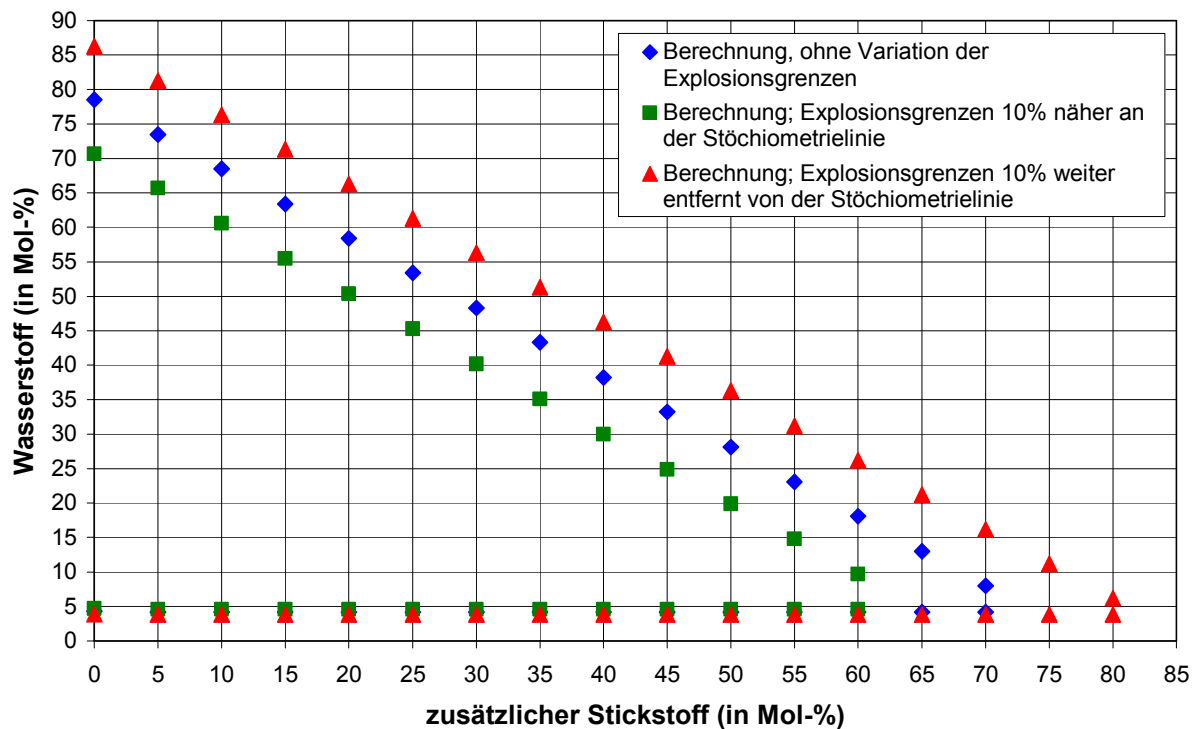


Abb. 7.13: Der Einfluss der Variation der Explosionsgrenzen auf berechnete Explosionsbereiche des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen

In Abbildung 7.13 erkennt man, dass die Verschiebung der Explosionsgrenzen keinen Einfluss auf die berechneten Steigungen der Explosionsgrenzlinien hat. Aufgrund der geänderten Explosionsgrenzen zeigen sich jedoch ein vergrößerter bzw. verkleinerter Explosionsbereich. Die berechneten Steigungen der Explosionsgrenzlinien bleiben auch bei anderen Brenngas/Luft/Stickstoff-Systemen konstant, wenn die Explosionsgrenzen variiert werden.

Bei der Eingabe der Systemparameter vor der Berechnung in „EPSIM 2“ durch den Benutzer, wird eine Anfangstemperatur T_0 des zu untersuchenden Gassystems festgelegt. In Abbildung 7.14 werden berechnete Explosionsbereiche des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen in Abhängigkeit der Variation der Anfangstemperatur T_0 dargestellt.

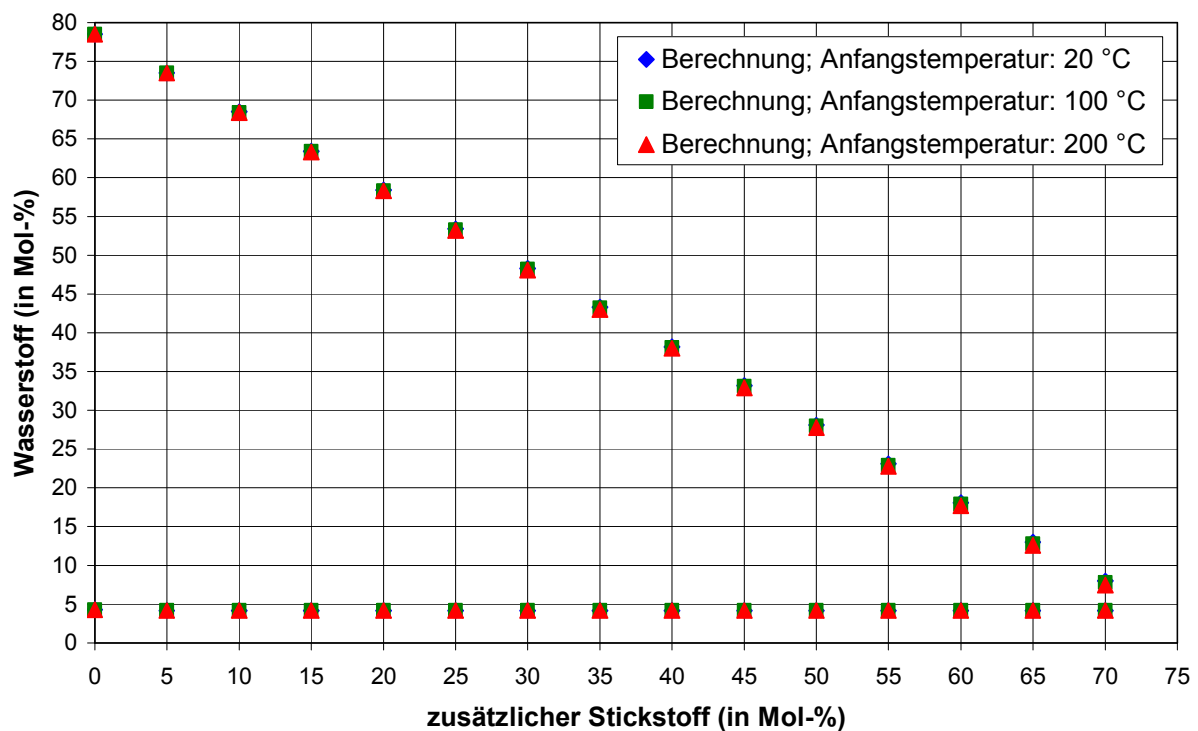


Abb. 7.14: Der Einfluss verschiedener Anfangstemperaturen auf berechnete Explosionsbereiche des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff

Es zeigt sich, dass die Anfangstemperatur T_0 nur einen geringen Einfluss auf die berechneten Explosionsbereiche besitzt. Mit steigender Anfangstemperatur werden etwas kleinere Explosionsbereiche berechnet. Der geringe Einfluss der Anfangstemperatur auf die berechneten Explosionsbereiche zeigt sich auch bei anderen Brenngas/Luft/Stickstoff-Systemen.

Im Folgenden wird überprüft, welchen Einfluss eine Veränderung der Lewis-Zahl auf den berechneten Explosionsbereich besitzt. Die Lewis-Zahl besitzt für ideale Gasgemische einen Zahlenwert von ungefähr eins [66]. In Abbildung 7.15 sind berechnete Explosionsbereiche für das System Wasserstoff/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen dargestellt, wenn die Lewis-Zahl von eins um $\pm 10\%$ variiert wird. Diese relativ kleinen Abweichungen der Lewis-Zahl sollen Einflüsse der verschiedenen Gleichungen zur Berechnung der Stoffwerte für die Lewis-Zahl (Kapitel 6.3) insgesamt berücksichtigen.

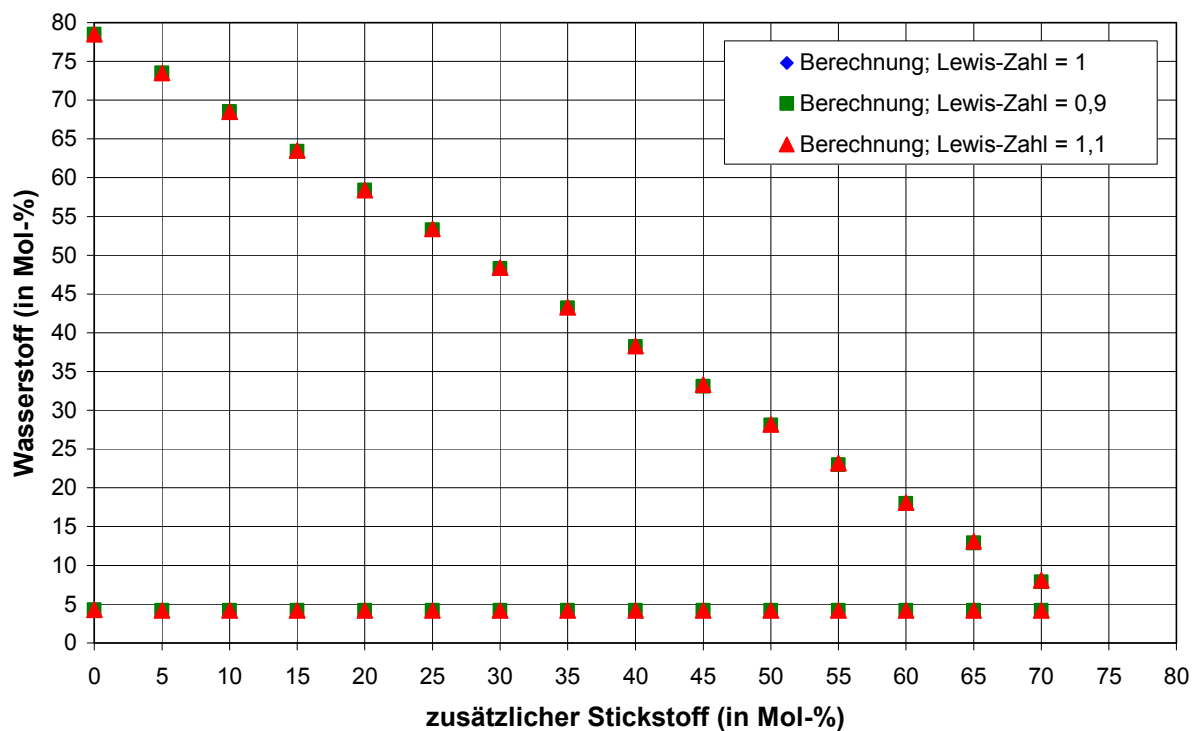


Abb. 7.15: Der Einfluss der Lewis-Zahl auf berechnete Explosionsbereiche des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen

In Abbildung 7.15 ist ersichtlich, dass Abweichungen der Lewis-Zahl um $\pm 10\%$ kaum Einfluss auf die berechneten Explosionsbereiche besitzen. Die berechneten Gemischzusammensetzungen zeigen bei der Variation der Lewis-Zahl kaum Abweichungen zueinander.

Die wichtigste Größe bei Berechnungen mit „EPSIM 2“ stellt die Flammentemperatur dar. Daher wird im Folgenden überprüft, welchen Einfluss eine Veränderung der Flammentemperatur auf die berechneten Explosionsbereiche besitzt. Die an der unteren bzw. oberen Explosionsgrenze berechneten Flammentemperaturen werden für die Berechnung der unteren und oberen Explosionsgrenzlinie um $\pm 10\%$ variiert. Abbildung 7.16 zeigt für das System Wasserstoff/Luft/Stickstoff die mit „EPSIM 2“ berechneten Explosionsbereiche.

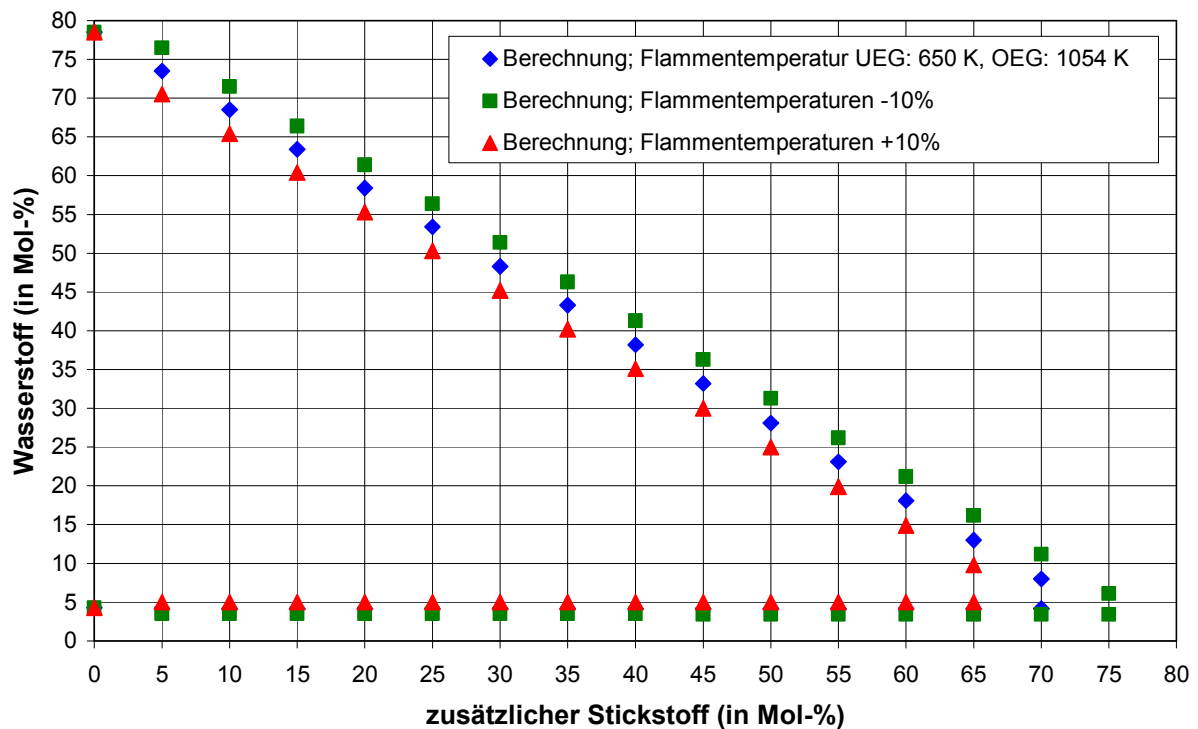


Abb. 7.16: Der Einfluss der Flammentemperatur auf die berechneten Explosionsgrenzlinien des Systems Wasserstoff/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen

Es zeigen sich bei einer Änderung der Flammentemperatur Änderungen der Größe des berechneten Explosionsbereichs. Liegt die Flammentemperatur oberhalb der an den Explosionsgrenzen normalerweise berechneten Flammentemperatur so ergeben sich kleinere Explosionsbereiche. Bei einer kleineren Flammentemperatur werden größere Explosionsbereiche berechnet. Die auftretenden Abweichungen sind je nach betrachtetem Brenngas/Luft/Stickstoff-System unterschiedlich groß.

Abbildung 7.17 zeigt berechnete Explosionsbereiche in Abhängigkeit der Flammentemperatur beim System Methan/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen, wenn die Flammentemperatur für die Berechnung der Explosionsgrenzlinien um $\pm 10\%$ variiert wird.

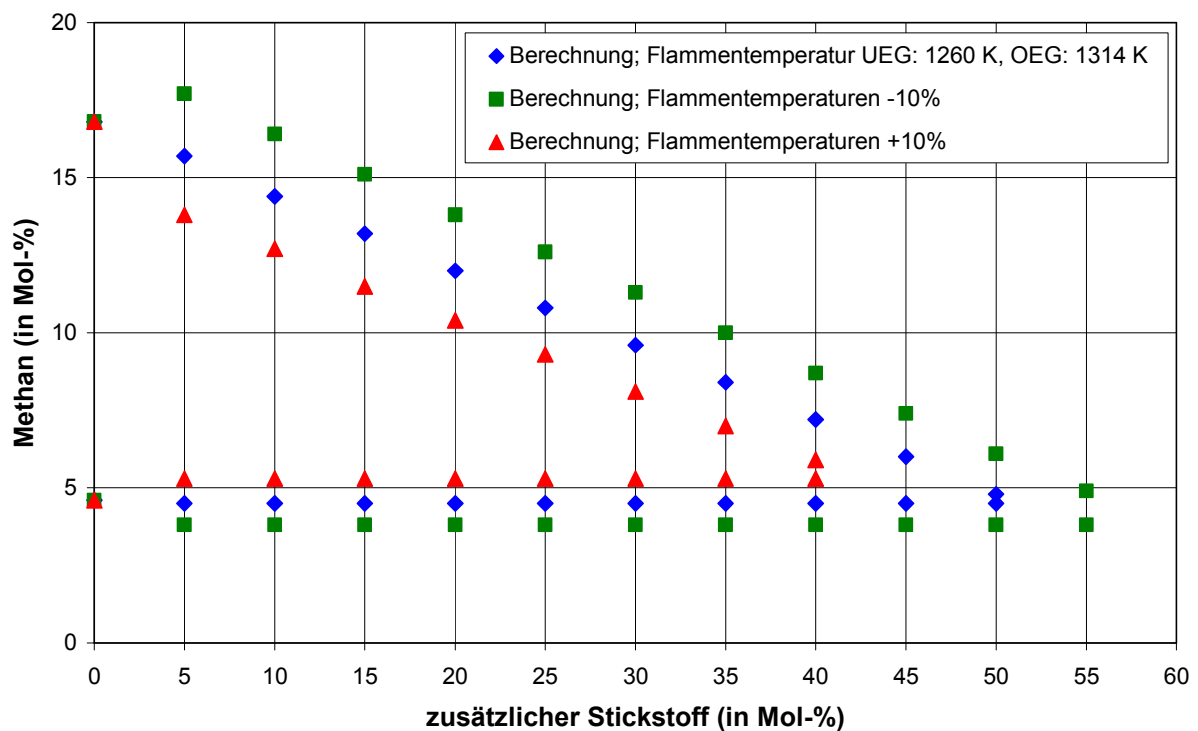


Abb. 7.17: Der Einfluss der Flammentemperatur auf die berechneten Explosionsgrenzlinien des Systems Methan/Luft/Stickstoff unter atmosphärischen Bedingungen

Im Vergleich zu Abbildung 7.16 ergeben sich für das System Methan/Luft/Stickstoff deutlich größere Abweichungen der berechneten Explosionsbereiche.

Änderungen der Flammentemperatur, beispielsweise aufgrund der zusätzlichen Berücksichtigung von Brutto-Gleichgewichtsreaktionen zur irreversiblen, stöchiometrischen Brutto-Verbrennungsreaktion, haben somit in „EPSIM 2“ unterschiedlich starke Auswirkungen auf die berechneten Explosionsbereiche verschiedener Brenngas/Oxidator/Inertgas-Systeme.

8. Folgerungen und Ausblick

Die Sauerstoffgrenzkonzentration (LOC) ist eine zunehmend an Bedeutung gewinnende sicherheitstechnische Kenngröße des primären Explosionsschutzes. In der Praxis lässt sich der Sauerstoffanteil in einem Gasgemisch relativ einfach mit Hilfe von Sauerstoffmessgeräten überwachen. Daher hat die Einhaltung der LOC im Vergleich zur Einhaltung der unteren Explosionsgrenze in der Prozessindustrie einen entscheidenden Vorteil, indem auf die möglicherweise aufwendige Gesamtanalyse des Prozessgases verzichtet werden kann.

Im Rahmen des in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Bestimmungsverfahrens zur Ermittlung der Sauerstoffgrenzkonzentration, lässt sich der bisher notwendige experimentelle Aufwand deutlich verringern, ohne dass dabei die Kenngröße zu ungenau bestimmt wird. Damit lässt sich zukünftig mit geringerem zeitlichen und finanziellen Aufwand in Laboruntersuchungen die Sauerstoffgrenzkonzentration eines Brenngas/Inertgas/Luft-Gemisches ermitteln und die Inertisierung des Prozessgases vornehmen. Das Bestimmungsverfahren für die Sauerstoffgrenzkonzentration durchläuft derzeit das europäische Normungsverfahren und wird mittelfristig in Europa als EN 14756 Anwendung finden.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Berechnungsmethoden können weiterhin eine Verringerung des experimentellen Aufwandes für die Bestimmung der LOC bewirken. Für erste Abschätzungen zeigen sich aus experimentellen Daten abgeleitete Verfahren, wie z. B. Inkrementenmethoden, als gut anwendbar. Der Nachteil liegt bei diesen Methoden in der eingeschränkten Anwendbarkeit bei festgelegten Inertgasen oder Anfangsbedingungen.

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit vollständig neu erarbeitete Simulationsmodell „EPSIM 2“, das aus dem erweiterten Paderborner Simulationsmodell hervorging, kann bei verschiedenen Anfangsbedingungen für die Berechnung der Sauerstoffgrenzkonzentration eingesetzt werden. Es stellte sich heraus, dass einige im alten Rechenprogramm „ellis“ getroffenen Annahmen zu modifizieren sind. So werden beispielsweise die vom Benutzer definierten

chemischen Reaktionen nicht mehr grundsätzlich als Brutto-Gleichgewichtsreaktionen behandelt. Stattdessen wird die stöchiometrische, irreversible Brutto-Verbrennungsreaktion des jeweiligen Brenngases berücksichtigt. Es hat sich gezeigt, dass insbesondere für Alkan/Oxidator/Inertgas-Gemische zusätzliche, im Programm implementierte Brutto-Gleichgewichtsreaktionen zu berücksichtigen sind. Mit Hilfe des neuen Rechenprogramms „EPSIM 2“ können somit die experimentellen Explosionsbereiche genauer wiedergegeben werden.

Es bleibt jedoch festzuhalten, dass derzeit kein Simulationsmodell für die Berechnung von Explosionsbereichen experimentelle Untersuchungen vollständig ersetzen kann. Daran dürfte sich auch mittelfristig nichts ändern. Das in [7] erweiterte theoretische Simulationsmodell versucht bereits ohne vorgegebene experimentelle Parameter Explosionsgrenzen und -bereiche zu berechnen. Ein weiterer richtungsweisender Weg könnte die CFD-Modellierung komplexer Verbrennungsreaktionen in definierten Behältergeometrien sein. Ob solche Modelle für die Berechnung von Explosionsbereichen hinreichend genaue Zahlenwerte liefern können, bleibt jedoch abzuwarten.

9. Literaturverzeichnis

- [1] H. Steen (Hrsg.): Handbuch des Explosionsschutzes; Wiley-VCH Verlag GmbH; Weinheim, New York (2000); ISBN 3-527-29848-7
- [2] W. Bartknecht: Explosionsschutz – Grundlagen und Anwendung; Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York (1993); ISBN 3-540-55464-5
- [3] E. Brandes, W. Möller: Sicherheitstechnische Kenngrößen, Band 1: Brennbare Flüssigkeiten und Gase; Wirtschaftsverlag NW; Bremerhaven (2003); ISBN 3-89701-745-8
- [4] M. Molnarne, Th. Schendler, V. Schröder: Sicherheitstechnische Kenngrößen, Band 2: Explosionsbereiche von Gasgemischen; Wirtschaftsverlag NW; Bremerhaven (2003); ISBN 3-89701-746-6
- [5] Europäische Norm EN 1127-1; Deutsche Fassung; Brüssel (1997)
- [6] J. Stickling: Einfluss von Inertgasen auf die Explosionsgrenzen homologer Gase und Dämpfe homologer Reihen; Dissertation; Universität Paderborn (1999)
- [7] D. Markus: Berechnung von Zündprozessen und Explosionsgrenzen für sicherheitstechnische Fragestellungen; Dissertation; Universität Stuttgart (2002)
- [8] F. Funk: Berechnung der unteren Explosionsgrenze von brennbaren Gasen und Dämpfen; Chem. Techn. Nr. 26 (1974); S. 779-780
- [9] M. Molnarne, T. Schendler: Bericht über die Arbeiten der BAM zum Vorhaben: Schätz- und Berechnungsverfahren für die Datenbank CHEMSAFE; Anlage zum Abschlussbericht; BAM und DECHEMA (1993)
- [10] E. Oehley: Ableitung empirischer Gleichungen für die untere Explosionsgrenze und den Flammpunkt; Chem.-Ing.-Tech. Nr. 25 (1953); S. 399-403
- [11] M. G. Zabetakis: Flammability characteristics of combustible gases and vapours; Bureau of mines bulletin 627; U. S. Government printing office; Washington D. C. (1965)

-
- [12] C. J. Hilado: A Method for estimating Limits of Flammability; J. Fire & Flammability Vol. 6 (1975)
- [13] T. Redeker: Methode zur Bewertung und Abschätzung verlässlicher sicherheitstechnischer Kenngrößen Vortrag; 6. Sicherheitstechnische Vortragsveranstaltung über Fragen des Explosionsschutzes; PTB Braunschweig (1993)
- [14] V. T. Monachow: Brandgefährlichkeit von Stoffen – Untersuchungsmethoden, Staatsverlag der DDR, Berlin (1984)
- [15] M. Molnarne, T. Schendler, W. Möller, P. M. Schulz, T. Redeker: Informationssystem CHEMSAFE, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben: Schätz- und Berechnungsverfahren für die Datenbank CHEMSAFE; BAM und PTB (1993)
- [16] M. S. High, R. P. Danner: Prediction of upper flammability limit by a group contribution method; Ind. Eng. Chem. Res. Nr. 26 (1987); S. 1396-1399
- [17] U. Krause, D. Weinert, P. Wöhrn: Rechnerische und graphische Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration explosionsfähiger Staub/Luft-Gemische, Reinhaltung der Luft, BIA Bd. 52, Düsseldorf (1992), S. 361-368
- [18] D. Razus, M. Molnarne, O. Fuß: Limiting oxygen concentration evaluation in flammable gaseous mixtures by means of calculated adiabatic flame temperatures; Chem. Eng. Proc. in press (2003)
- [19] R. Kohlen, C. Becker, K. Ruppert: Ein Beitrag zur Darstellung der Explosionsgrenzen brennbarer Gase; Chem.-Ing.-Tech. Nr. 64 (1992); S. 376-377
- [20] J. R. Taylor: Fehleranalyse; Wiley-VCH Verlag GmbH; Weinheim (1988); ISBN 3-527-26878-2
- [21] D. Burgess, M. Hertzberg: The Flammability Limits of Lean Fuel-Air Mixtures – Thermochemical and Kinetic Criteria for Explosion Hazards; ISA Trans. (1975)

-
- [22] G. De Smedt, F. de Corte, R. Notele, J. Berghmans: Comparison of two Standard Test Methods for Determining Explosion Limits of Gases at Atmospheric Conditions; J. Hazard. Mater. A70 (1997)
- [23] C. Mashuga, D. Crowl: Flammability Zone Prediction Using Calculated Adiabatic Flame temperatures; Process Safety Progress (1999)
- [24] M. Zabetakis, S. Lambiris, G. Scott: Flame Temperatures of Limit Mixtures; 7-th International Symposium on Combustion; London (1959)
- [25] DIN 51649 Teil 1: Bestimmung von Explosionsgrenzen von Gasen und Gasgemischen in Luft; Beuth Verlag GmbH; Berlin (1987)
- [26] EN 1839; Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen; Deutsche Fassung; Europäisches Komitee für Normung; Brüssel (2003)
- [27] ASTM E 681-01: Standard test method for concentration limits of flammability of chemicals (vapors and gases); American Society for Testing and Materials Committee on Standards; Pennsylvania USA (2001)
- [28] prEN 14756; Determination of the limiting oxygen concentration (LOC) for gases and vapours; Entwurfspapier; CEN/TC 305/WG 1/SG 7 (2003)
- [29] O. Fuß, M. Molnarne, V. Schröder, A. Schönbacher: Sauerstoffgrenzkonzentrationen von brennbaren Gasen und Dämpfen; Chem.-Ing.-Tech. 75 (2003); S. 101-104
- [30] T. K. Subramaniam, J. V. Cangelosi: Predict safe oxygen in combustible gases; Chem. Eng. (1989); S. 108-113
- [31] H. Coward, G. Jones: Limits of Flammability of Gases and Vapors; U.S. Bureau of Mines Bull. Nr. 503 (1952)
- [32] M. G. Zabetakis: Flammability characteristics of combustible gases and vapours; Bureau of mines bulletin 627; U.S. Government printing office; Washington D. C. (1965)
- [33] BAM, PTB, DECHEMA (Hrsg.): CHEMSAFE®, Datenbank für bewertete sicherheitstechnische Kenngrößen; Inhouse-Version 1.4.3 (2002)

-
- [34] W. Möller, M. Molnarne, R. Sturm: Limiting Oxygen Concentration – Recent Results and their Presentation in CHEMSAFE; Proc. 9th Intern. Symp. Loss Prev. Safety Prom. Process Ind.; Barcelona (1998)
- [35] J. Stickling: Einfluß von Inertgasen auf die Explosionsgrenzen organischer Gase und Dämpfe homologer Reihen – Experimentelle Bestimmung und Simulation; VDI-Fortschrittsberichte Reihe 3 Nr. 663; VDI-Verlag GmbH; Düsseldorf (2000)
- [36] O. Fuß, M. Molnarne, V. Schröder, A. Schönbacher: Bestimmung neuer Inkremente zur Berechnung von Sauerstoffgrenzkonzentrationen; Chem.-Ing.-Tech. Nr. 74 (2002); S. 827-832
- [37] B. Le Chatelier: Sur les limites d'inflammabilité des vapeurs combustibles (1898)
- [38] C. V. Mashuga, D. A. Crowl: Derivation of Le Chatelier's Mixing Rule for Flammable Limits; Process Safety Progress Vol. 19, No. 2 (2000)
- [39] M. Klaubert: Explosionsgrenzen von Brenngasgemischen, die mehrere brennbare Komponenten, Inertgase und Luft enthalten; Dissertation; Shaker Verlag; Universität-Gesamthochschule Paderborn (1998)
- [40] BAM-Jahresbericht 1982; Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (1982)
- [41] A. Thiel-Böhm: Explosionsgrenzen methanhaltiger Brenngasgemische; VDI-Fortschrittsberichte Reihe 3 Nr. 258; VDI-Verlag GmbH; Düsseldorf (1991); ISBN 3-18-145803-1
- [42] A. Thiel-Böhm: Explosionsgrenzen methanhaltiger Brenngasgemische; Dissertation; Universität-Gesamthochschule Paderborn (1991)
- [43] R. Rennhack, A. Thiel-Böhm: Die Simulation der Explosionsgrenzen brennfähiger Gasgemische für sicherheitstechnische Analysen; Universität-Gesamthochschule Paderborn (1991)
- [44] A. Thiel-Böhm, M. Breidenbach, M. Klaubert, R. Rennhack: Experimentelle Bestimmung der Explosionsgrenzen der Brenngase CO, CH₄ und H₂ mit den

- Inerten N₂, CO₂, H₂O, Argon und Helium in Luft oder Sauerstoff im Temperaturbereich 20 bis 400 °C bei Umgebungsdruck; Universität-Gesamthochschule Paderborn (1992)
- [45] A. S. Gasse: Experimentelle Bestimmung und Simulation von Explosionsgrenzen, untersucht an wasserstoffhaltigen Brenngasgemischen; Dissertation; Universität-Gesamthochschule Paderborn (1992)
- [46] H. Steenmeyer: Experimentelle Untersuchung des Druckeinflusses auf die Explosionsgrenzen brennfähiger Gasgemische; Diplomarbeit; Universität-Gesamthochschule Paderborn (1992)
- [47] J. Stickling, A. Thiel-Böhm: Der Einfluß des Druckes auf die Explosionsgrenzen gasförmiger Gemische; VDI-Fortschrittsberichte Reihe 3 Nr. 305; VDI-Verlag GmbH; Düsseldorf (1993); ISBN 3-18-140503-5
- [48] H. Knust: Experimentelle Bestimmung von Flammentemperaturen bei erhöhten Vordrücken in der Nähe der Explosionsgrenzen; Studienarbeit H II; Universität-Gesamthochschule Paderborn (1993)
- [49] C. Brinkmann: Der Einfluß des Druckes auf die Explosionsgrenzen im System Methan-Inertgas-Luft bei Raumtemperatur; Diplomarbeit; Universität-Gesamthochschule Paderborn (1994)
- [50] R. Rennhack, A. Thiel-Böhm: Simulationsmodelle zur Berechnung der Explosionsgrenzen brennfähiger Gasgemische; Chem.-Ing.-Tech. Nr. 66 (1994)
- [51] C. Brinkmann: Der Einfluß des Druckes auf die Explosionsgrenzen im System Methan-Inertgas-Luft bei Raumtemperatur; Diplomarbeit; Universität-Gesamthochschule Paderborn (1994)
- [52] J. Stickling: Experimentelle und theoretische Bestimmung des Inertgaseinflusses auf die Explosionsgrenzen organischer Verbindungen; Abschlussbericht Forschungsvorhaben AiF 10144 (1997)
- [53] C. Brinkmann: Benutzerhandbuch Ellis 6.11 (2000)

- [54] K. Holtappels: Inert- und Brenngaseinfluss auf die Stabilitätsgrenzdrücke von Ethen und Ethin – Simulation und experimentelle Bestimmung; Dissertation; Gerhard-Mercator-Universität Duisburg (2001)
- [55] K. Holtappels, C. Brinkmann, S. Dietlen, V. Schröder, J. Stickling, A. Schönbacher: Messung und Simulation des Inertgaseinflusses auf Explosionsgrenzen bei erhöhten Anfangsdrücken; Chem.-Ing.-Tech. 73 (2001)
- [56] K. Holtappels: Untersuchung des Druckeinflusses auf die Explosionsgrenzen der Systeme $C_2H_4/N_2/Luft$ und $C_2H_4/CO_2/Luft$; Diplomarbeit; Gerhard-Mercator-Universität Duisburg (1998)
- [57] K. Holtappels, C. Brinkmann, J. Stickling, A. Schönbacher: Simulation des Inertgaseinflusses auf Explosionsgrenzen am Beispiel von Alkene/Luft-Gasgemischen; Tagungsband der Bunsentagung; Stuttgart (2001)
- [58] O. Fuß, M. Molnarne, V. Schröder, A. Schönbacher: Berechnung der Sauerstoffgrenzkonzentration von Gasen – Weiterentwicklung des Simulationsprogramms „EPSIM“; Vortrag; 39. Sitzung DECHEMA/GVC-Arbeitsausschuss „Sicherheitstechnische Kenngrößen“; Frankfurt/Main (2003)
- [59] K. Hoyer mann: persönliche Mitteilung; Institut für physikalische Chemie; Universität Göttingen (2004)
- [60] I. Glassman: Combustion; Academic Press; 3rd Edition; San Diego, London (1996); ISBN 0-12-285852-2
- [61] R. A. Strehlow: Combustion Fundamentals; McGraw-Hill Book Company; New York (1984); ISBN 0-07-062221-3
- [62] A. Burcat, G. Dixon-Lewis, M. Frenklach, W. C. Gardiner: Combustion Chemistry; Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York (1984); ISBN 3-540-90963-X
- [63] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot: Transport Phenomena; John Wiley & Sons; New York (1960)
- [64] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis, R. B. Bird: Molecular theory of gases and liquids; 4. Auflage; John Wiley & Sons; New York (1967)

-
- [65] A. Schönbacher: Thermische Verfahrenstechnik; Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York (2002); ISBN 3-540-42005-3
- [66] H. D. Baehr, K. Stephan: Wärme- und Stoffübertragung; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1994); ISBN 3-540-55086-0
- [67] A. Eucken: The thermal conductivity, the specific heat and the viscosity of gases; Physik Z Nr. 14 (1913); S. 324-332
- [68] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble: Combustion; 3rd Edition; Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York (2001); ISBN 3-540-67751-8
- [69] C. R. Wilke: A viscosity equation for gas mixtures; J. Chem. Phys. Nr. 18 (1950); S. 517
- [70] VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang; 9. Auflage; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2002); CD-ROM; ISBN 3-540-14923-6
- [71] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell: The Properties of Gases and Liquids, 5th Edition; McGraw-Hill; New York (2001); ISBN 0-07-011682-2
- [72] J. Gmehling, B. Kolbe: Thermodynamik; 2. überarbeitete Auflage; VCH Verlagsgesellschaft mbH; Weinheim, New York, Basel, Cambridge (1992); ISBN 3-527-28547-4
- [73] G. Engeln-Müllges, F. Reutter: Formelsammlung zur numerischen Mathematik mit QuickBASIC-Programmen; 3. Auflage; BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim, Wien, Zürich (1991); ISBN 3-411-14312-6
- [74] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken: Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1; 3. durchgesehene Auflage; Georg Thieme Verlag; Stuttgart, New York (1999); ISBN 3-13-687503-6
- [75] J. Blahous: Übungen zur Physikalischen Chemie; Springer-Verlag; Wien, New York (2001); ISBN 3-211-83573-3
- [76] S. Weiß: Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Teil 5: Chemische Reaktoren – Ausrüstungen und ihre Berechnung; 1. Auflage; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1981)

-
- [77] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew: Taschenbuch der Mathematik; 24. Auflage; verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main (1989); ISBN 3-87144-492-8
- [78] B. Lewis, G. van Elbe: Combustion, Flames and Explosions of Gases, 3rd Edition; Academic Press; London, New York (1987); ISBN 0-124-46751-2
- [79] G. Kortüm, H. Lachmann: Einführung in die chemische Thermodynamik; Wiley-VCH Verlag GmbH; Weinheim, New York (1981)