

ZÜNDTEMPERATUREN BINÄRER GEMISCHE BEI ERHÖHTEN AUSGANGSDRÜCKEN

Viele chemische Verfahren und technische Prozesse erfordern für ihre Durchführung erhöhte Drücke und auch erhöhte Temperaturen. Sind dabei explosionsfähige Gemische vorhanden oder können solche zumindest bei Betriebsstörungen entstehen, so können vor allem heiße Oberflächen eine wirksame Zündquelle darstellen. Bei Umgebungsdruck ist die Zündquelle ‚heiße Oberfläche‘ charakterisiert durch die sicherheitstechnische Kenngröße Zündtemperatur nach DIN 51794 (gleichwertig mit IEC 60079-4). Die Zündtemperatur sinkt jedoch mit steigendem Druck. Da sich für die Substanzen keine allgemeingültige Druckabhängigkeit zeigt, ist die Kenntnis der substanzspezifischen Druckabhängigkeit der Zündtemperatur eine notwendige Voraussetzung, um Art und Umfang der erforderlichen Explosionsschutzmaßnahmen systemgerecht festlegen zu können. Hinzu kommt, daß in der ‚Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen‘ vom 23. Dezember 2004 explizit darauf hingewiesen wird, daß auch bei nichtatmosphärischen Bedingungen die jeweiligen relevanten sicherheitstechnischen Kenngrößen heranzuziehen sind.

Deshalb wurden im Rahmen eines vom Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG) geförderten Forschungsvorhabens für praxisrelevante binäre Gemische Versuchsreihen zur Bestimmung der Zündtemperatur bei erhöhten Ausgangsdrücken mit dem Ziel durchgeführt, aus diesen Messreihen Abschätzverfahren abzuleiten. Dafür wurden für 11 binäre Gemische aus brennbaren Komponenten, vier wässrige Gemische und die entsprechenden Reinstoffe die folgenden experimentellen Untersuchungen durchgeführt:

Bestimmung der Zündtemperatur bei Umgebungsdruck bei mindestens drei unterschiedlichen Zusammensetzungen der binären Gemische.

Bestimmung der Zündtemperatur der Einzelkomponenten für erhöhte Drücke bis 15 bar, sofern noch nicht bekannt.

Bestimmung der Zündtemperatur der binären Gemische bei erhöhten Drücken bis 15 bar bei mindestens drei unterschiedlichen Zusammensetzungen.

Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Zündtemperatur bei erhöhten Drücken bis 15 bar für exemplarische Reinstoffe und Gemische.

Bestimmung der oberen Explosionsgrenze bei erhöhten Drücken bis 15 bar für exemplarische Reinstoffe.

Die Messungen bei Umgebungsdruck wurden in einer vollautomatisierten Apparatur durchgeführt, die in ihrem Aufbau und der Durchführung DIN 51794 entsprach. Die Detektion der Entzündung erfolgte jedoch abweichend von DIN 51794 mit Hilfe eines

Thermoelementes. Als Zündkriterium bei der vollautomatisierten Durchführung der Bestimmung gilt ein Temperaturanstieg um mindestens 20 K.

Die Messungen bei erhöhten Drücken wurden nach einem von der PTB entwickelten Verfahren durchgeführt, da kein genormtes Bestimmungsverfahren für erhöhte Drücke existiert. Dieses Verfahren benutzt einen 500ml-Edelstahlautoklaven als Zündgefäß. Zunächst wird die Luft bis zu einem Druck vorgelegt, der sich aus dem gewünschten Gesamtdruck und der Brennstoffkonzentration ergibt. Anschließend wird die entsprechende Brennstoffmenge mit einer HPLC-Pumpe dosiert. Nach Beendigung des Dosiervorganges wird für maximal 35 min. beobachtet, ob eine Entzündung auftritt oder nicht. Diese lange Beobachtungszeit ist notwendig, da die Zündverzugszeiten mit steigendem Ausgangsdruck deutlich steigen können. Als Kriterium für eine Zündung gilt ein steiler Temperaturanstieg von mindestens 20K oder ein steiler Druckerhöhung um mindestens 5 % des Ausgangsdruckes. Obwohl die Durchführung so weit wie möglich an die Durchführung nach DIN 51794 angelehnt, ist liegen hierbei aufgrund des geschlossenen Behälter isochore Bedingungen vor, während die Messungen beim Verfahren nach DIN 51794 unter isobaren Bedingungen stattfinden.

Bezieht man die von weiteren Reinstoffen vorliegenden Messwerte mit ein, lassen sich aus den durchgeführten Messreihen folgende Ergebnisse ableiten:

Die Zündtemperaturen der untersuchten Reinstoffe und Gemische fallen mit steigendem Ausgangsdruck. Ein besonders starker Abfall ist häufig zwischen der Normzündtemperatur und der Zündtemperatur bei 2 bar zu beobachten. Für Drücke größer 5 bar ist der Abfall in der Regel nur noch gering.

Die Konzentrationen, bei denen die jeweilige Zündtemperatur bei erhöhten Ausgangsdrücken für Reinstoffe und binäre Gemische aus brennbaren Komponenten gefunden wird, sind hoch (Stoffmengenanteile zwischen 25 % – 40 %), die Konzentrationsabhängigkeit der Zündtemperaturen bei erhöhten Ausgangsdrücken ist jedoch nicht sehr ausgeprägt. Die Konzentrationen liegen nahe der OEG innerhalb des Explosionsbereiches für diese Druck- und Temperaturbedingungen.

Sowohl bei Reinstoffen als auch bei Gemischen folgt die Druckabhängigkeit der Zündtemperatur einer SEMENOFF-Korrelation. Daher können Zündtemperaturen interpoliert und (bis zu einem gewissem Grade) extrapoliert werden, sofern mindestens 2 (besser 3) Zündtemperaturen bei erhöhten Drücken vorliegen. Die Normzündtemperatur kann dafür jedoch nicht herangezogen werden .

Die Zündtemperaturen der untersuchten binären Gemische liegen in keinem Fall niedriger als die Zündtemperaturen der Reinstoffe beim jeweiligen Druck. Dies gilt unabhängig vom Ausgangsdruck. Sie zeigen jedoch keine lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Bei erhöhten Ausgangsdrücken steigt die Zündtemperatur erst bei sehr hohen Stoffmengenanteilen (ca. 0,85) der Komponente mit der höheren Zündtemperatur an. Grund dafür ist die nur sehr schwach ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit der Zündtemperatur bei erhöhten Ausgangsdrücken.

Ist die Differenz der Zündtemperaturen der Reinstoffe $<$ ca. 80 K, kann die jeweilige Zündtemperatur der Gemische daher durch lineare Interpolation über den Stoffmengenanteil erhalten werden.

Ist die Differenz der Zündtemperaturen der Reinstoffe $>$ ca. 80 K, kann die Zündtemperatur eines binären Gemisches aus der Zündtemperatur des Reinstoffes mit der niedrigeren Zündtemperatur abgeschätzt werden, wenn für ihn die Korrelation Zündtemperatur/Konzentration bekannt ist. Dies ist auch für wässrige Gemische möglich. Ist die Konzentrationsabhängigkeit der Zündtemperatur des Reinstoffes mit der niedrigeren Zündtemperatur nicht bekannt, kann bis zu Stoffmengenanteilen von ca. 0,85 der Komponente mit der höheren Zündtemperatur die Zündtemperatur des Niedrigzünders zugrunde gelegt werden, wobei die Abweichung zur sicheren Seite innerhalb der Messgenauigkeit liegt.

Ist die Abhängigkeit der Zündtemperatur von der Zusammensetzung des binären Gemisches bei einem erhöhten Druck bekannt, können daraus die Zündtemperaturen des binären Gemisches bei weiteren erhöhten Drücken abgeschätzt werden, wenn auch die Druckabhängigkeit der Zündtemperaturen der Reinstoffe bekannt ist. Die Normzündtemperaturen können dafür ebenfalls nicht herangezogen werden.

Bei wässrigen Gemischen wurden bei erhöhten Drücken Zündtemperaturen oft bis zu einem Masseanteil Wasser von 0,9 gefunden. Dies entspricht im Mittel molaren Wasseranteilen von ca. 0,95. Die Zündtemperaturen liegen etwas höher als die des reinen Brennstoffs. Ihre Druckabhängigkeit folgt ebenfalls einer SEMENOFF-Korrelation.

Flüssigkeiten haben einen endlichen Gleichgewichtsdampfdruck. Ist bei einer Temperatur aufgrund des Dampfdruckes der Komponenten die maximal mögliche Konzentration geringer als die für die Zündung mindestens erforderliche Brennstoffkonzentration, so ist bei dieser Temperatur keine Zündung mehr möglich. Somit kann mit Hilfe der Dampfdruckkurven, der Druckabhängigkeit der Zündtemperatur und der Konzentration der brennbaren Komponente bei der Zündtemperatur sowohl für die binären Gemische als auch für die Reinstoffe eine ‚Mindest-Zündtemperatur‘ abgeschätzt werden. D. h. es ist in den vorliegenden Fällen möglich, eine niedrigste Zündtemperatur ungeachtet des Ausgangsdruckes und der Konzentration anzugeben.

Für keine der erarbeiteten Abschätzungen kann die Normzündtemperatur herangezogen werden. In orientierenden Versuchen ergaben sich in einigen Fällen in geschlossenen Behältern bei 1 bar sogar niedrigere Zündtemperaturen als nach DIN 51794 im offenen Gefäß.