

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

Abhängigkeit sicherheitstechnischer Kenngrößen vom Druck unterhalb des atmosphärischen Druckes

D. Pawel, E. Brandes, PTB, September 1998

Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig und Berlin

Das Forschungsvorhaben wurde finanziell gefördert durch den Hauptverband der Berufsgenossenschaften, Berufsgenossenschaftliche Zentrale für Sicherheit und Gesundheit – BGZ, St. Augustin

Die Verfasser danken dem Forschungsbeirat

Dr. B. Dyrba, BG-Chemie,

Dr. A. Grimmeis, BG-Chemie

Dr. Teichert, BG-Chemie

Dr. Schulz, BG Druck u. Papierverarbeitung

Dipl.-Ing. Mönkemeier, Textil-BG

Dr. S. Hohmann, Nordd. Metall-BG

Kehler, Feinmechanik u. Elektrotechnik-BG

für die wissenschaftliche Begleitung und die anregenden Diskussionen,

sowie

J. Alpers, J. Scheffler, M. Gödde, G. Riesner und H. Klaus
für die Durchführung von Messungen

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung	1
1. Einleitung	5
2. Kenngrößen des Explosionsschutzes und untersuchte Produkte	7
2.1 Kenngrößen des Explosionsschutzes	7
2.2 Untersuchte Produkte	8
3. Versuche	10
3.1 Untere Explosionsgrenze	11
3.1.1 Apparatur	11
3.1.2 Durchführung	12
3.1.3 Messergebnisse	13
3.2 Obere Explosionsgrenze	22
3.2.1 Apparatur	22
3.2.2 Durchführung	23
3.2.3 Messergebnisse	23
3.3 Sauerstoffgrenzkonzentration	31
3.3.1 Apparatur	31
3.3.2 Durchführung	31
3.3.3 Messergebnisse	31
3.4 Flammendurchschlagsichere Spaltweite	37
3.4.1 Apparatur	37
3.4.2 Durchführung	38
3.4.3 Messergebnisse	38

3.5	Maximaler Explosionsdruck	46
3.5.1	Apparatur	46
3.5.2	Durchführung	47
3.5.3	Messergebnisse	47
4.	Diskussion	55
4.1	Druckabhängigkeit des Explosionsbereiches bei unterschiedlichen Temperaturen	55
4.2	Druckabhängigkeit der Explosionswirkung bei unterschiedlichen Temperaturen	65
5.	Sicherheitstechnische Auswirkungen und Folgerungen	68
	Literaturverzeichnis	71

Anhang A: Umrechnung der Werte für die Explosionsgrenzen

Anhang B: Informationsblatt:

Explosionsgrenzen von Lösemitteln bei Vakuum

Kurzfassung

Als Folge staatlicher Vorschriften, die den Einsatz nicht brennbarer oder schwer brennbarer halogenierter Lösemittel insbesondere wegen ihrer Umweltschädlichkeit stark einschränken und z. T. sogar verbieten (2. BImSchV, Halon- Verbots-V) werden zum Reinigen und Entfetten in verstärktem Maße wieder nichthalogenierte brennbare Lösemittel eingesetzt. Dabei kann durch die Wahl von Lösemitteln mit einem Flammpunkt über 55 °C (Gefahrklasse AIII gemäß VbF) in vielen Fällen beim Umgang bei Umgebungsbedingungen auf Maßnahmen des Explosionsschutzes verzichtet werden, sofern das Lösemittel nicht verspritzt oder versprüht wird.

Die Effizienz von Trocknungs- und Destillationsprozessen (wirtschaftlich, schnell und schonend) läßt sich bei der Anwendung von AIII-Lösemitteln erhöhen, wenn bei Drücken unterhalb des atmosphärischen Druckes und gleichzeitig erhöhter Temperatur gearbeitet wird. Um dabei einen systemgerechten Explosionsschutz zu gewährleisten, sind detaillierte Kenntnisse der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Kenngrößen des Explosionsschutzes erforderlich.

Da sich der bisherige Kenntnisstand als unzureichend erwiesen hatte, sollten im Rahmen eines Forschungsvorhabens die Druckabhängigkeit für Drücke ≤ 1013 mbar der unteren Explosionsgrenze (UEG), der oberen Explosionsgrenze (OEG), der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK), der flammendruckschlagsicheren Spaltweite (SW) und des maximalen Explosionsdruckes (P_{max}) bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht werden. Für die Messungen wurden national bzw. international genormte Bestimmungsverfahren so modifiziert, dass ihr problemloser Einsatz bei Drücken unterhalb des atmosphärischen Druckes möglich war. Gleichzeitig war der Anschluss an die genormten Verfahren gewährleistet.

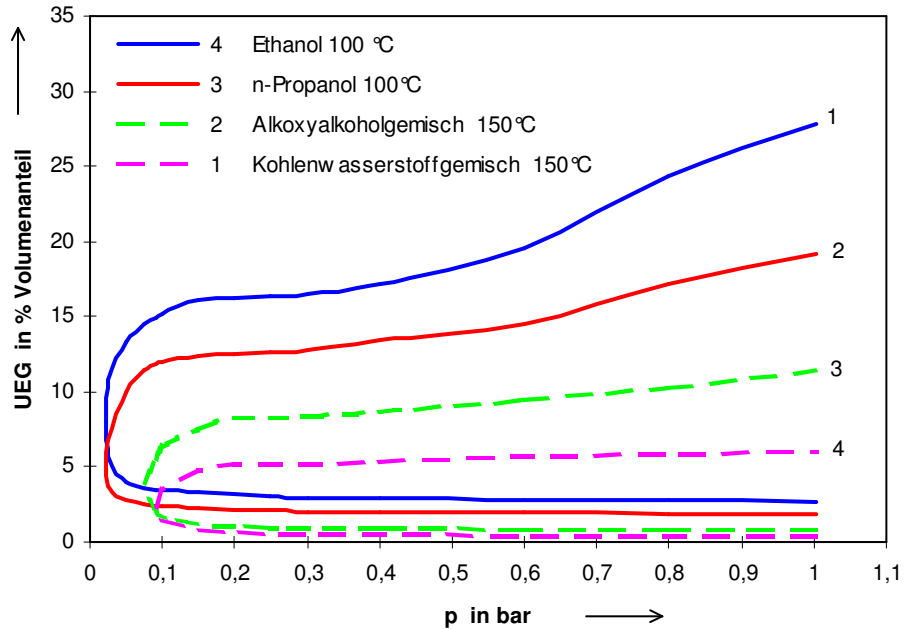
Die Untersuchungen wurden an 10 Reinstoffen mit technischer Bedeutung und 8 technischen Gemischen (AIII-Flüssigkeiten) durchgeführt. Für alle untersuchten Lösemittel ergaben sich folgende Abhängigkeiten:

Die Verringerung des Druckes vom atmosphärischen Druck auf etwa 200 mbar bleibt auf UEG und SGK - angegeben in Volumenanteilen - ohne nennenswerten Einfluss. Erst unterhalb 200 mbar steigen UEG und SGK an, Für die OEG können derartig allgemeine Aussagen nicht getroffen werden. Ab 200 mbar sinkt sie jedoch deutlich, bis sie beim Mindestzünddruck mit der UEG zusammenfällt.

Der Mindestzünddruck (Druck unterhalb dessen keine explosionsfähigen Dampf/Luft-Gemische möglich sind) sinkt mit steigender Temperatur. So sind z.B. bei 20 °C explosionsfähige Gemische je nach Lösemittel bis hinab zu Drücken zwischen 50 und 100 mbar

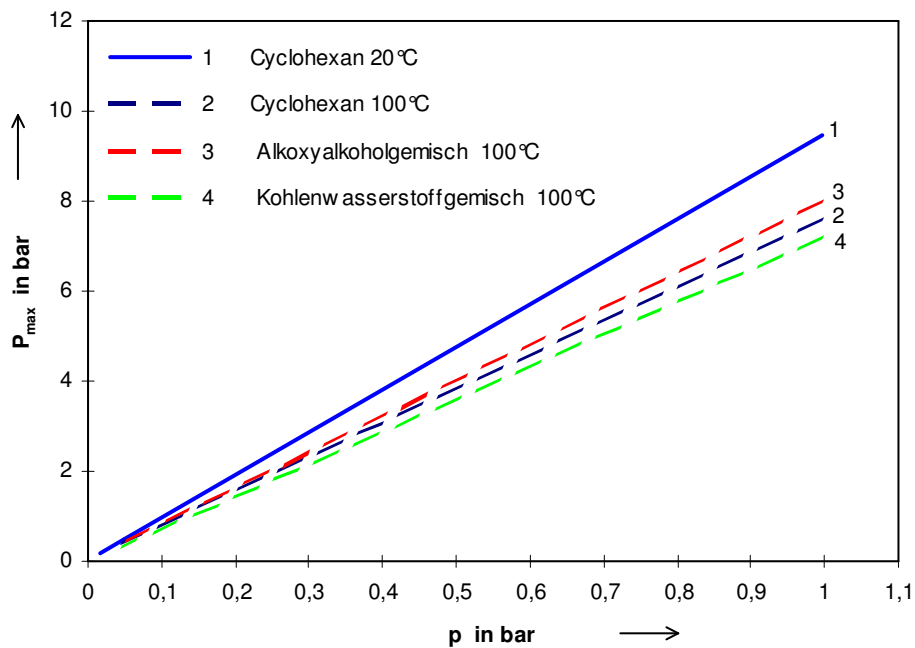
möglich, bei 150 °C bis hinab zu 25 mbar. Damit liegt der Mindestzünddruck erheblich tiefer als der noch vor Kurzem von anderer Seite veröffentlichte Wert von 300 mbar.

UEG und OEG einiger untersuchter Lösemittel bei Drücken unterhalb des atmosphärischen Druckes



Der maximale Explosionsdruck verhält sich proportional zum Ausgangsdruck. Erst unterhalb ca. 100 mbar bleibt P_{max} unter 1 bar.

P_{max} einiger untersuchter Lösemittel bei Drücken unterhalb des atmosphärischen Druckes



Die flammendurchschlagsichere Spaltweite zeigt oberhalb ca. 300 mbar eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit vom Ausgangsdruck.

Die in diesem Forschungsvorhaben gewonnenen Versuchsergebnisse haben u. a. folgende sicherheitstechnischen Konsequenzen:

Erst unterhalb des Mindestzünddruckes, der abhängig vom Lösemittel und von der Temperatur etwa zwischen 25 und 100 mbar liegt, kann Vakuum ohne weitere Randbedingungen als Maßnahme zur Vermeidung von Explosionen eingesetzt werden.

Die sicherheitstechnische Maßnahme 'Unterschreiten der UEG' wird mit abnehmendem Druck schwieriger, da die UEG (angegeben in Volumenanteilen) über einen weiten Druckbereich nahezu unverändert bleibt. Es kann sich bei entsprechend niedrigem Gesamtdruck eine Konzentration ergeben, die über der jeweiligen UEG liegt, da der Partialdruck solange konstant bleibt bis der Gesamtdruck dem Partialdruck entspricht.

Der sicherheitstechnischen Maßnahme 'Überschreiten der OEG' sollte im allgemeinen der Wert der OEG bei atmosphärischem Druck zugrunde gelegt werden, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass bei großem Durchmesser der Anlage die OEG erst bei sehr niedrigen Drücken absinkt.

Bei Anwendung der Schutzmaßnahme 'Inertisierung' sollte der Anstieg der SGK bei Drücken unterhalb 300 mbar nur dann berücksichtigt werden, wenn diese niedrigen Drücke sicher eingehalten werden können oder ein Lufteintritt ausgeschlossen werden kann.

Sofern eine der genannten Maßnahmen zur Vermeidung explosionsfähiger Gemische konsequent eingehalten werden kann, kann auf die Maßnahme Vermeidung von Zündquellen und auf Maßnahmen zur Begrenzung der Auswirkungen einer Explosion verzichtet werden.

Kann eine Explosion bei Drücken unterhalb des atmosphärischen Druckes nicht sicher ausgeschlossen werden, muss die Anlage für den zu erwartenden Druck P_{\max} ausgelegt werden, der um einen Faktor zwischen etwa 7,5 und 10 höher als der Ausgangsdruck des Gemisches liegt. Dieser Faktor hängt vom Lösemittel und von der Temperatur ab. Dies bedeutet, dass in einer Apparatur oder Anlage, die nicht für Druckbelastungen ausgelegt ist, schädliche Auswirkungen einer Explosion erst bei Drücken von etwa 100 mbar und darunter sicher vermieden werden.

Bei Drücken unterhalb des atmosphärischen Druckes besteht das besondere Problem, dass im Falle eines Lufteinbruchs (Leckage) nicht nur eine Änderung der Gemischzusammensetzung erfolgt sondern auch mit einem Druckanstieg (Abhängig von Leckrate und Pumpenleistung) gerechnet werden muss. Die Auswirkungen eines Lufteinbruchs auf

die erforderlichen Maßnahmen des Explosionsschutzes müssen im Einzelfall diskutiert werden.

Erfolgt ein Lufteinbruch bei Gemischzusammensetzungen, bei denen der Anteil der brennbaren Komponente oberhalb der OEG oder der Sauerstoffanteil unterhalb der SGK liegt, so muss mit der Bildung gefährlicher explosionsfähiger Gemische gerechnet werden. Im Falle einer Entzündung der so gebildeten Gemische muss für die Abschätzung des P_{\max} der Druck zugrunde gelegt werden, der sich nach dem Lufteinbruch eingestellt hat. Dies kann zu erheblich höheren Drücken führen als bei einer Explosion beim Druck vor dem Lufteinbruch.

Das Forschungsvorhaben wurde finanziell gefördert durch die Berufsgenossenschaftliche Zentrale für Sicherheit und Gesundheit - BGZ - des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften.

1. Einleitung

Reinigungs- und Entfettungsarbeiten sind in vielen Bereichen von Handwerk und Industrie erforderlich: bei der Reinigung von Textilien, bei der Herstellung technischer Erzeugnisse, wie z.B. Metallteile für den Fahrzeug- oder Maschinenbau, Platinen für die elektronische Industrie, sowie bei Wartung und Instandhaltung. Zu all diesen Arbeiten wurden in den zurückliegenden Jahrzehnten in zunächst ständig steigendem Umfang halogenierte Lösemittel eingesetzt, so z.B. die Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) Dichlormethan, Trichlorethan oder Perchlorethen. Diese chlorierten Lösemittel haben eine gute Reinigungswirkung, und die damit gereinigten Werkstücke lassen sich leicht trocknen. Ein weiterer entscheidender Vorteil dieser Lösemittel liegt darin, daß sie in Luft unbrennbar oder nur schwer brennbar sind. Sie weisen deshalb keinen Flammpunkt auf und fallen somit nicht unter die Verordnung über brennbare Flüssigkeiten (VbF) [1]. Soweit sie schwerbrennbar sind, ist eine deutlich höhere Mindestzündenergie als z.B. bei Kohlenwasserstoffen für ihre Entzündung erforderlich.

Als Nachteile stellten sich im Laufe der Zeit heraus: Suchtgefahr („Schnüffler“), toxische Wirkungen bis hin zur Karzinogenität und schließlich auch umweltgefährdende Eigenschaften (wassergefährdend, ozonabbauend). Dies führte dazu, dass der Einsatz halogenerter Lösemittel ab 1986 mehr und mehr durch gesetzliche Auflagen (2. BImSchV, [2], Halon-Verbots-V, [3]) eingeschränkt bzw. für viele Anwendungszwecke verboten wurde.

Als Ausweg wurden zunächst wässrige Systeme angeboten. Diese konnten die halogenierten Lösemittel in einigen Fällen ersetzen. Häufig erwiesen sich jedoch Probleme wie mangelnde Reinigungswirkung, Korrosion, großer Energieaufwand beim Trocknen oder Abwasserbelastung unter wirtschaftlichen oder technischen Gesichtspunkten als nicht lösbar.

Als weitere Alternative kam der Einsatz brennbarer Lösemittel in Frage. Damit stellten sich sofort die Fragen des Brand- und des Explosionsschutzes mit der Konsequenz, daß Niedrigsieder mit einem Flammpunkt bis 21 °C (A I oder B nach VbF [1]) nur selten eingesetzt werden, obwohl sie hinsichtlich Dampfdruck und Trocknungseigenschaften den CKW recht nahe kommen. Auch Lösemittel mit einem Flammpunkt bis etwa 40 °C konnten sich wegen des Umfangs der erforderlichen Maßnahmen des Explosionsschutzes nur bedingt behaupten. Gelegentlich werden Lösemittel mit

einem Flammpunkt zwischen 40 °C und 55 °C eingesetzt, der Schwerpunkt liegt jedoch bei Lösemitteln mit Flammpunkt über 55 °C (A III nach VbF [1]), für die bei der Handhabung unter Umgebungsbedingungen kein Explosionsschutz erforderlich ist, sofern diese Lösemittel nicht versprüht werden [4, 5]. Beim Einsatz von A III Lösemitteln reduziert sich der Explosionsschutz auf die Anwendungsfälle bzw. Arbeitsphasen, in denen das Lösemittel verspritzt oder versprüht wird oder bei denen mit Temperaturen über dem unteren Explosionspunkt (UEP) gearbeitet wird. Typische Vertreter der heute eingesetzten A III Lösemittel haben einen Siedebereich von etwa 180 °C bis 210 °C. Dadurch werden bei den heute allgemein bei Trocknungsprozessen geforderten kurzen Taktzeiten hohe Trocknungstemperaturen erforderlich. Dies bedeutet hohen Energieaufwand, Arbeiten in der Nähe der Zündtemperatur, Temperaturen, die bei empfindlichen Werkstücken (z.B. bestückten Elektronik-Platinen, vielen Kunststoffen) zu Schäden führen, und die Gefahr der thermischen Zersetzung (Cracken) des Lösemittels. Diese Schwierigkeiten (mit Ausnahme der Schädigung der Werkstücke) treten auch bei der destillativen Aufarbeitung der gebrauchten Lösemittel auf. Als Ausweg bietet sich für diese Probleme sowohl beim Trocknen als auch beim Destillieren das Arbeiten bei Drücken deutlich unterhalb des atmosphärischen Druckes an.

Die Auffassung, dass der Einsatz von A III Lösemitteln - noch dazu in Kombination mit „Vakuum“ - automatisch sicher sei, ließ sich qualitativ leicht widerlegen, es fehlten jedoch quantitative Aussagen über die Abhängigkeit der Kenngrößen des Explosionsschutzes vom Druck unterhalb des atmosphärischen Druckes. Zunächst wurden auch in diesem Druckbereich die gleichen Maßnahmen des Explosionsschutzes gefordert wie bei atmosphärischem Druck. Die rapide zunehmende Zahl der Anwendungsfälle machte jedoch recht schnell die systematische Untersuchung der Kenngrößen des Explosionsschutzes bei Drücken unterhalb des atmosphärischen Druckes erforderlich.

Nach Befürwortung durch vier betroffene berufsgenossenschaftliche Fachausschüsse (Oberflächenbehandlung - Sachgebiet Reinigen und Entfetten von Metallen, Chemie, Textil und Bekleidung sowie Druck und Papierverarbeitung) wurde das vorliegende Forschungsvorhaben mit finanzieller Unterstützung durch den Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften in der PTB durchgeführt. Einzelergebnisse dieses Forschungsvorhabens sind mit Zustimmung des Geldgebers in die laufende Beratungstätigkeit der PTB eingeflossen, so z.B. in den deutschen Vor-

schlag für den Entwurf einer Europa-Norm über Destillieranlagen, wie sie üblicherweise als Komponente von Reinigungs- und Entfettungsanlagen eingesetzt werden. Dieser deutsche Vorschlag liegt als Merkblatt T 001 („Kleindestillationsanlagen“) der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie vor und wird inzwischen auch von Herstellern dieser Destillationsanlagen akzeptiert.

2. Kenngrößen des Explosionsschutzes und untersuchte Produkte

2.1 Kenngrößen des Explosionsschutzes

Eine ausreichend verlässliche Aussage zu den sicherheitstechnischen Randbedingungen für technische Prozesse, die bei reduzierten Drücken (mit p bezeichnet) und z.T. auch bei erhöhter Temperatur ablaufen, erfordert die Kenntnis der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Kenngrößen des Explosionsschutzes. In diesem Forschungsvorhaben wurde die Druck- und z.T. auch Temperaturabhängigkeit folgender Kenngrößen des Explosionsschutzes untersucht:

- Untere Explosionsgrenze (UEG)
- Obere Explosionsgrenze (OEG)
- Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK)
- maximaler Explosionsdruck (P_{max})
- flammendurchschlagsichere Spaltweite (SW)

Die Druckabhängigkeit ($p \leq$ atmosphärischer Druck) der UEG wurde untersucht, da das Unterschreiten der UEG eine bedeutende sicherheitstechnische Maßnahme des primären Explosionsschutzes ist.

Die Druckabhängigkeit ($p \leq$ atmosphärischer Druck) der Sauerstoffgrenzkonzentration wurde in das Untersuchungsprogramm aufgenommen, da vielfach inertisierte oder teilinertisierte Anlagen in der Praxis betrieben werden. Inertisierte Anlagen bieten den Vorteil, dass sich für den Prozessablauf aus Explosionsschutzerwägungen keine Einschränkungen hinsichtlich Temperatur, Druck und Lösemitteldampfkonzentration ergeben.

Untersuchungen zur Druckabhängigkeit ($p \leq$ atmosphärischer Druck) des maximalen Explosionsdruckes wurden durchgeführt, um zu klären, unterhalb welchen Ausgangsdruckes der maximale Explosionsdruck unterhalb 1 bar bleibt. Dies ist von Be-

deutung, da im allgemeinen Trockner, z. T. auch Destillationsanlagen, nicht in druckfester Bauweise ausgeführt sind.

Hinsichtlich OEG und SW wurden nur orientierende Untersuchungen durchgeführt. Die Explosionsschutzmaßnahme „Überschreiten der OEG“ ist für die Praxis nicht von großer Bedeutung, da durch Lecks und somit Luftzutritt immer das Risiko einer unkontrollierten Absenkung der Brennstoffgrenzkonzentration gegeben ist. Auch das Brechen des Vakuums (Belüften) bedeutet einen Luftzutritt, so dass diese Explosionsschutzmaßnahme dann nicht mehr gewährleistet ist.

Flammendurchschlagsichere Spaltweiten sind u.a. die Grundlage für das Auslegen von flammendurchschlagsicheren Armaturen zur Absicherung von Betriebsmitteln. Da die SW zwar mit sinkendem Druck steigt [18], der Einsatzbereich der abzusichernden Betriebsmittel (Pumpen etc.) jedoch bei Umgebungsdruck beginnt, wurden nur orientierende Messungen durchgeführt.

Die sicherheitstechnische Kenngröße Zündtemperatur wurde nicht in die Untersuchungen mit einbezogen, da die Zündtemperatur mit sinkendem Druck steigt, die in der Praxis bislang angewandten Temperaturen jedoch unterhalb der niedrigsten Zündtemperaturen für organische Substanzen bei Umgebungsbedingungen liegen. Außerdem sind im Falle des Brechens des Vakuums wieder die Zündtemperaturen bei Umgebungsdruck entscheidend.

Die Untersuchungen zur Druckabhängigkeit wurden über einen

- Druckbereich von $25 \text{ mbar} \leq p \leq \text{atmosphärischem Druck}$ und einen
- Temperaturbereich von $20 \text{ °C} \leq \theta \leq 150 \text{ °C}$ durchgeführt.

2.2 Untersuchte Produkte

Es wurden 2 Gruppen von Produkten in die Untersuchungen einbezogen:

- Reinstoffe mit Flammpunkt $< 21 \text{ °C}$, außerdem n-Propanol und Undecan
- technische Produkte mit Flammpunkt $> 55 \text{ °C}$.

Reinstoffe mit Flammpunkt $< 21 \text{ °C}$ wurden gewählt, da aufgrund ihres hohen Dampfdruckes Messungen der sicherheitstechnischen Kenngrößen bei mehreren Temperaturen möglich waren und so die Untersuchung systematischer Abhängigkeiten möglich wurde. Tabelle 1 enthält die untersuchten Reinstoffe und die jeweiligen

in die Untersuchungen einbezogenen sicherheitstechnischen Kenngrößen. Es wurden Stoffe ausgewählt, die auch technische Bedeutung haben.

Tabelle 1: Untersuchte Reinstoffe und untersuchte Kenngrößen des Explosionsschutzes

Reinstoff	Flammpunkt °C [6]	Untersuchte Kenngrößen des Explosionsschutzes										
		UEG bei °C				OEG bei °C	SGK bei °C		P _{max} bei °C		SW bei °C	
		20	50	100	150	100	20	100	20	100	50	100
Methanol	9	+	+	+		+	+	+	+		+	+
Ethanol	12	+	+	+	+	+			+	+	+	+
n-Propanol	22					+					+	
i-Propanol	12	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Aceton	-25	+		+		+			+	+	+	+
Butanon-2	-10	+		+		+	+	+	+		+	+
Ethylacetat	-4	+		+		+			+		+	+
n-Hexan	-25	+		+		+	+	+	+		+	+
Cyclohexan	-18	+		+		+	+	+	+	+	+	+
n-Undecan	66			+	+							

Die untersuchten technischen Produkte (Kohlenwasserstoffgemische (KW-Gemische) und Alkoxyalkohol (AA)) stellen einen repräsentativen Querschnitt der in der Praxis zum Reinigen und Entfetten eingesetzten Produkte dar. Tabelle 2 enthält die untersuchten technischen Produkte und die in die Untersuchungen einbezogenen sicherheitstechnischen Kenngrößen.

Für einige technische Produkte waren Messungen zur OEG, SW, P_{max} und SGK aufgrund ihres niedrigen Dampfdruckes bei 150 °C nicht möglich.

Tabelle 2: Untersuchte technische Produkte und untersuchte Kenngrößen des Explosionsschutzes

Technisches Produkt	Siedebereich °C	Flammpunkt °C	Untersuchte Kenngrößen des Explosionsschutzes							
			UEG			OEG	SGK		P _{max}	SW
			bei °C							
			80	100	150	150	100	150	100	100
KW-Gemisch 1	182-192	56	+	+	+	+	+	+	+	+
KW-Gemisch 2	185-195	57		+	+	+	+	+	+	+
KW-Gemisch 3	170-210	>62		+	+	+		+		
KW-Gemisch 4	>235	>100		+	+					
AA 1	170	58		+	+	+		+	+	+
AA 2	175	65		+	+	+		+	+	+
AA-Gemisch 1				+	+	+		+	+	+
AA-Gemisch 2	162-228	73		+						

3. Versuche

Für die nachfolgend beschriebenen Versuchsreihen wurden, soweit möglich existierende (für Umgebungsbedingungen genormte) Apparaturen und Verfahren eingesetzt um die Anbindung der ermittelten Daten an tabellierte Werte zu gewährleisten. Sofern Veränderungen der Apparaturen und Verfahrensweisen notwendig wurden, wurden sie auf ein Minimum beschränkt. Sie sind in den jeweiligen Kapiteln näher erläutert. In allen Versuchsreihen unverändert blieb die Brutto-Zündenergie der Induktionsfunkenstrecke.

Die tabellarischen und graphischen Darstellungen der Ergebnisse beziehen sich auf den Ausgangsdruck, d.h. auf den Druck vor Zündung im Explosionsgefäß.

3.1 Untere Explosionsgrenze

Die untere Explosionsgrenze (UEG) ist die untere (brennstoffarme) Grenze des Konzentrationsbereiches eines brennbaren Stoffes in Luft, in dem eine Explosion auftreten kann.

3.1.1 Apparatur

Der Messaufbau nach DIN 51649 [7] bzw. prEN 1839^{*)} [8] wurde so modifiziert, dass er auch bei Drücken unterhalb des atmosphärischen Druckes sinnvoll eingesetzt werden kann (Abb. 1).

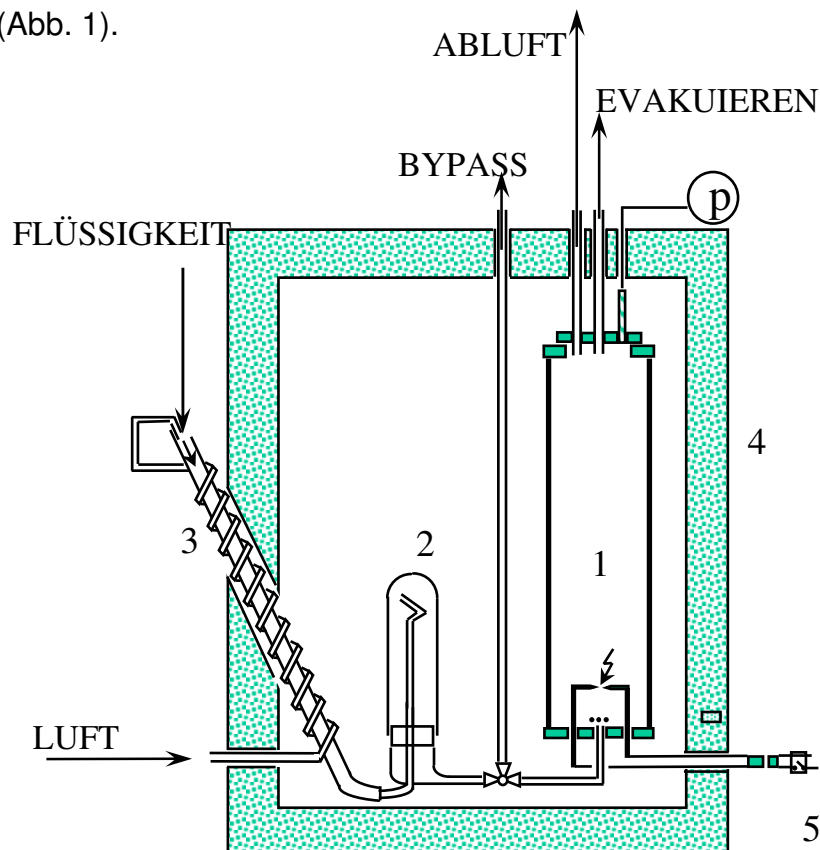


Abbildung 1: Prinzipskizze der Apparatur zur Bestimmung der Explosionsgrenzen und der Sauerstoffgrenzkonzentration für $p \leq 1013$ mbar

- 1: Explosionsgefäß mit Zündelektroden
- 2: Mischgefäß
- 3: Verdampferstrecke
- 4: Temperiereinrichtung (Wärmeschrank)
- 5: Zündtrafo

^{*)} 2004 publiziert als DIN EN 1839

Dazu wurden die Abmessungen des Zündgefäßes (Höhe und Durchmesser) vergrößert, um den mit sinkendem Ausgangsdruck zunehmenden Löscheffekten durch die Gefäßwand entgegenzuwirken. Im Vergleich zur Normapparatur (Höhe 300 mm, Durchmesser 60 mm) wurde die Höhe auf 600 mm und der Durchmesser auf 80 mm vergrößert.

Die Druckentlastung wurde so modifiziert, dass das Explosionsgefäß auch bei Drücken unter 10 mbar noch dicht ist.

Die modifizierten und die unveränderten Parameter dieser Apparatur sind in Tabelle 3 zusammengestellt:

Tabelle 3: Unveränderte und modifizierte Parameter der Apparatur zur Messung der UEG, OEG und SGK

Parameter	unverändert	modifiziert
Kriterium (Abheben einer Flamme von den Elektroden spitzen)	+	
Zündenergie (~ 10 Ws)	+	
Gemischherstellung (entspr. prEN 1839)	+	
Zündgefäßabmessung		+ (DIN EN 1839: Ø 80 mm)
Druckentlastung		+
Dichtheit bei reduzierten Drücken		+

Der gesamte Versuchsaufbau (mit Ausnahme der Dosiereinheiten für Luft und Brennstoff) ist in einem Wärmeschrank untergebracht und kann bis 150 °C temperiert werden.

3.1.2 Durchführung

Die Dampf/Luft-Gemische der jeweils gewünschten Konzentration werden nach einem in der PTB entwickelten Verfahren hergestellt [9]. Dabei werden die brennbare Flüssigkeit und die Luft im Gleichstrom in ein Verdampferrohr dosiert. Das Verdampferrohr wird so beheizt, dass die Flüssigkeit vor dem Austritt aus dem Verdampfer-

rohr vollständig verdampft wird. Anschließend wird das Dampf/Luft-Gemisch mit Hilfe eines Mischgefäßes homogenisiert und von dort in das Explosionsgefäß geleitet. Das Explosionsgefäß wird mit dem Zehnfachen seines Volumens gespült. Für die Versuche bei Umgebungsdruck wird dann im ruhenden Gemisch gezündet. Für die Versuche bei reduzierten Drücken wird das Explosionsgefäß auf den gewünschten Druck evakuiert; danach wird ebenfalls im ruhenden Gemisch gezündet. Während des Evakuierens und während des Zündversuches läuft die Gemischerzeugung weiter; der Volumenstrom wird dann im Bypass am Explosionsgefäß vorbeigeführt. Um den Anschluss dieses modifizierten Bestimmungsverfahrens an das genormte Verfahren nachzuweisen, wurde für einige Reinstoffe die UEG bei Umgebungsdruck in beiden Apparaturen bestimmt (Tabelle 4):

Tabelle 4: UEG bestimmt in der Apparatur nach DIN 51649^{*)} und in der modifizierten Apparatur ($\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $p = 1013 \text{ mbar}$)

Substanz	UEG % Volumenanteil	
	Normmethode	modifizierte Methode
Methanol	6,0	6,0
Ethanol	3,1	3,1
i-Propanol	2,1	2,2
Aceton	2,5	2,4
Butanon-2	1,8	1,7
Ethylacetat	1,8	1,9
n-Hexan	1,0	1,0

3.1.3 Messergebnisse

Die Messergebnisse für Reinstoffe sind in den Tabellen 5 und 6 und den Abbildungen 2 bis 4 zusammengestellt, die Ergebnisse der untersuchten technischen Produkte in den Tabellen 7 und 8 und in den Abbildungen 5 bis 12. Die in Tabelle 7 bzw. Tabelle 9 angegebenen Massenkonzentrationen unter atmosphärischen Bedingungen in g/m^3 sind aus den Volumenanteilen (Tab. 5 bzw. Tab. 7) mit dem Molvolumen bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1013 mbar berechnet (s. Anhang A „Umrechnung“).

^{*)} DIN 51649 ist seit 2003 ersetzt durch DIN EN 1839

Tabelle 5: UEG der untersuchten Reinstoffe als Volumenanteil φ in %^{*)} bei Drücken unterhalb Umgebungsdruck

Ausgangsdruck mbar	Methanol			Ethanol				Isopropanol			Aceton		Butanon		Ethylacetat		n-Hexan		Cyclohexan		n-Undecan		
	T in °C			T in °C				T in °C			T in °C		T in °C		T in °C		T in °C		T in °C		T in °C		
	20	50	100	20	50	100	150	20	100	150	20	100	20	100	20	100	20	100	20	100	20	100	100
1013	6,0	5,7	5,4	3,1	2,9	2,7	2,3	2,2	1,9	1,6	2,4	2,2	1,7	1,5	1,9	1,7	1,0	0,9	1,0	0,9	0,5	0,4	
800	6,1	5,9	5,6	3,2	3,0	2,8	2,3	2,2	1,9	1,6	2,4	2,2	1,7	1,5	1,9	1,8	1,0	0,9	1,0	0,9	0,5		
600	6,3	6,1	5,7	3,2	3,0	2,8	2,4	2,2	2,0	1,7	2,4	2,3	1,8	1,5	1,9	1,8	1,1	0,9	1,1	0,9	0,5	0,4	
400	6,5	6,3	6,0	3,3	3,1	2,9	2,5	2,3	2,0	1,8	2,5	2,3	1,8	1,6	2,0	1,8	1,2	0,9	1,1	1,0	0,5	0,4	
300	6,8	6,5	6,2	3,3	3,2	2,9	2,6	2,3	2,1	1,8	2,5	2,4	1,9	1,6	2,0	1,9	1,3	1,0	1,1	1,0	0,5		
250	7,1	6,7	6,4	3,4	3,2	3,0	2,6	2,3	2,1	1,9	2,6	2,4	2,0	1,6	2,1	1,9	1,3	1,0	1,2	1,1	0,6		
200	7,4	7,0	6,6	3,4	3,3	3,2	2,7	2,5	2,2	1,9	2,8	2,5	2,1	1,7	2,2	2,0	1,4	1,0	1,3	1,1	0,6	0,5	
150	8,2	7,5	6,8	3,5	3,4	3,3	2,9	2,6	2,3	2,0	3,0	2,6		1,8	2,5	2,1	1,7	1,1	1,4	1,1	0,7		
100			7,3	3,8		3,5	2,9	3,5	2,4	2,1		2,7		1,9		2,2	2,0	1,2	2,1	1,3	0,7	0,9	
50			7,9			3,9	3,6		3,1	3,0		3,6		2,4		2,8		1,6		1,7	1,0		
25			9,8			6,3	5,5		3,7	3,8		5,0				3,5				3,3			

^{*)}gerundet auf 0,1 Volumenanteile in %

Tabelle 6: UEG der untersuchten Reinstoffe in g/m³ bei Drücken unterhalb Umgebungsdruck

Ausgangsdruck	Methanol			Ethanol			i-Propanol			Aceton		Butanon		Ethylacetat		n-Hexan		Cyclohexan		n-Undecan	
	T in °C			T in °C			T in °C			T in °C		T in °C		T in °C		T in °C		T in °C		T in °C	
mbar	20	50	100	20	100	150	20	100	150	20	100	20	100	20	100	20	100	20	100	100	150
1013	80	76	72	58	51	43	54	47	39	57	53	50	44	68	62	37	30	34	31	30	23
800	81	78	75	59	52	43	54	47	39	57	53	51	44	69	63	37	31	36	32	31	
600	84	81	76	60	53	45	55	49	42	57	53	53	45	70	64	38	32	37	32	32	26
400	87	83	79	61	54	47	56	50	44	58	55	54	47	71	65	41	33	39	34	33	27
300	91	87	82	63	55	48	57	51	45	60	57	57	47	73	67	45	34	39	35	35	
250	95	89	85	63	57	49	58	52	45	62	58	60	48	76	69	47	35	41	37	37	
200	99	93	87	64	59	51	60	54	47	66	59	63	50	81	71	50	37	45	39	39	33
150	109	100	91	66	62	54	64	56	48	72	61		53	89	74	59	39	50	40	42	
100			97	72	66	55	87	59	52		63		55		79	71	43	75	45	46	55
50			106		74	68		76	74		86		70		102		58		60	66	
25			130		118	104		92	93		119				126		125		116		

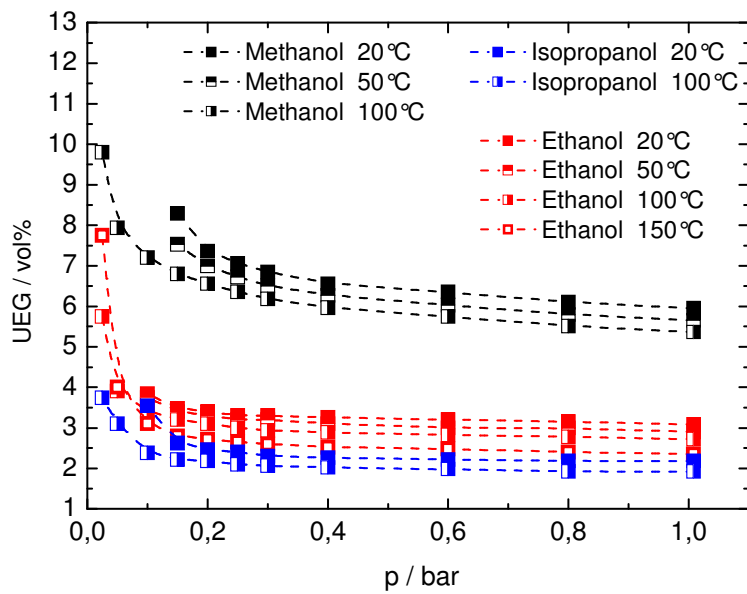


Abb. 2:
UEG der untersuchten Alkohole bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

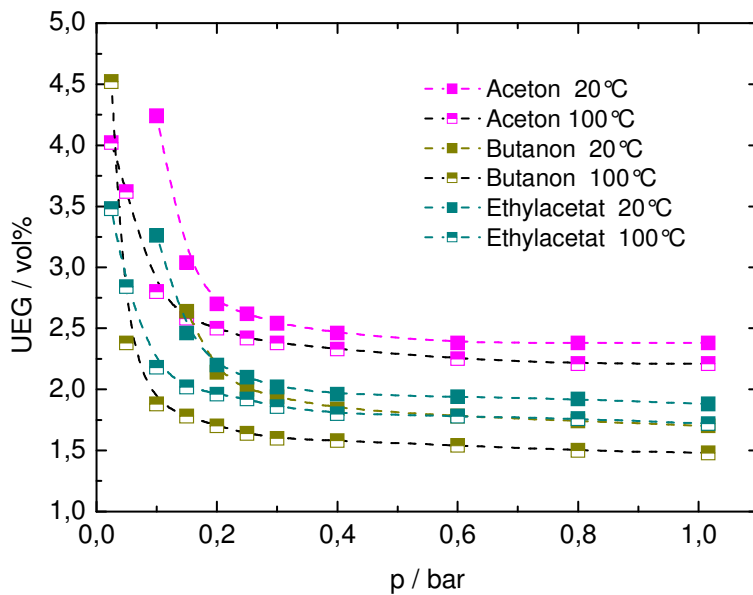


Abb. 3:
UEG der untersuchten Ketone und Ester bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

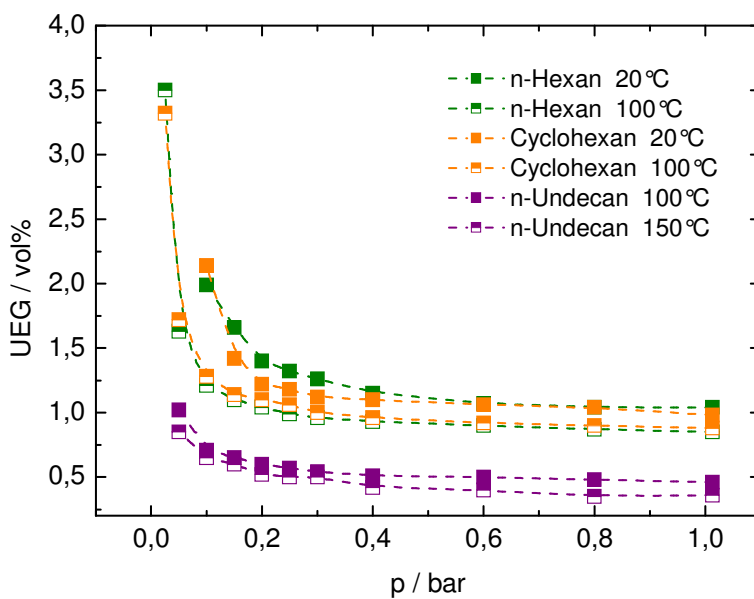


Abb. 4:
UEG der untersuchten Kohlenwasserstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

Tabelle 7:

UEG der untersuchten technischen Produkte als Volumenanteil φ in %^{*)} bei Drücken unterhalb Umgebungsdruck

Ausgangsdruck	Kohlenwasserstoffgemisch 1			Kohlenwasserstoffgemisch 2		Kohlenwasserstoffgemisch 3		Kohlenwasserstoffgemisch 4		Alkoxyalkohol 1		Alkoxyalkohol 2		Alkoxyalkohol gemisch 1		Alkoxyalkohol gemisch 2
	T in °C			T in °C		T in °C		T in °C		T in °C		T in °C		T in °C		T in °C
mbar	80	100	150	100	150	100	150°	100	150	100	150	100	150	100	150	100°C
1013	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,3	0,8	0,8	0,7	0,6	0,7	0,6	0,7
600	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,3	0,9	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
400	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,9	0,9	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8
300														0,8	0,8	
200	0,7	0,7	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7	0,6	0,5	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,8
120																
100	1,2	1,1	1,1	1,3	1,1	1,0	9,0	0,9	0,8	1,5	1,4	1,3	1,3	1,0	1,0	0,9
75														1,0	1,1	
50														1,1	1,5	1,1
25														1,4	3,2	1,3

^{*)} gerundet auf 0,1 Volumenanteilen in %

Tabelle 8: UEG der untersuchten technischen Produkte in g/m³ bei Drücken unterhalb Umgebungsdruck

Ausgangsdruck	Kohlenwasserstoffgemisch 1			Kohlenwasserstoffgemisch 2		Kohlenwasserstoffgemisch 3		Kohlenwasserstoffgemisch 4		Alkoxyalkohol 1		Alkoxyalkohol 2		Alkoxyalkoholgemisch 1		Alkoxyalkoholgemisch 2
	T in °C			T in °C		T in °C		T in °C		T in °C		T in °C		T in °C		T in °C
mbar	80	100	150	100	150	100	150	100	150	100	150	100	150	100	150	100
1013	34	32	28	30	27	31	28	31	28	44	43	44	42	40	36	44
600	35	33	29	34	30	33	30	32	30	49	46	48	47	43	42	47
400	37	34	32	35	31	34	31	34	32	51	48	53	49	46	45	49
200	47	43	41	46	39	42	39	44	40	60	58	64	58	52	50	54
120						51										
100	76	73	71	78	71	74	72	65	61	84	81	90	89	56	58	61
75														60	63	
50														65	86	69
25														80	188	84

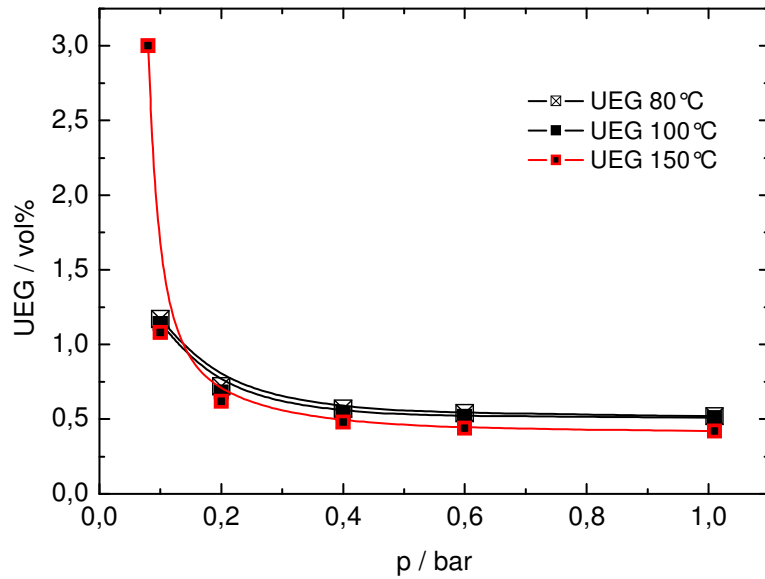


Abb. 5:
UEG des Kohlenwasserstoffgemisches 1 bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

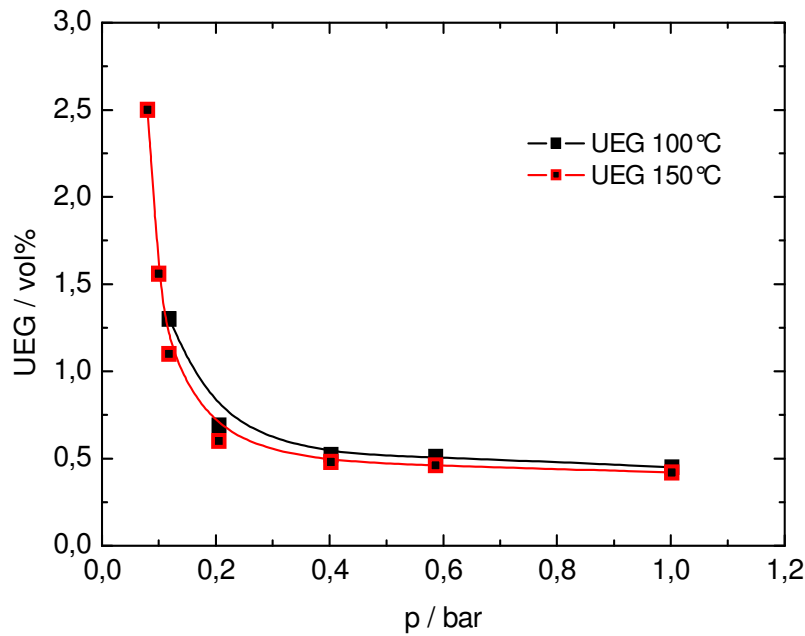


Abb. 6:
UEG des Kohlenwasserstoffgemisches 2 bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

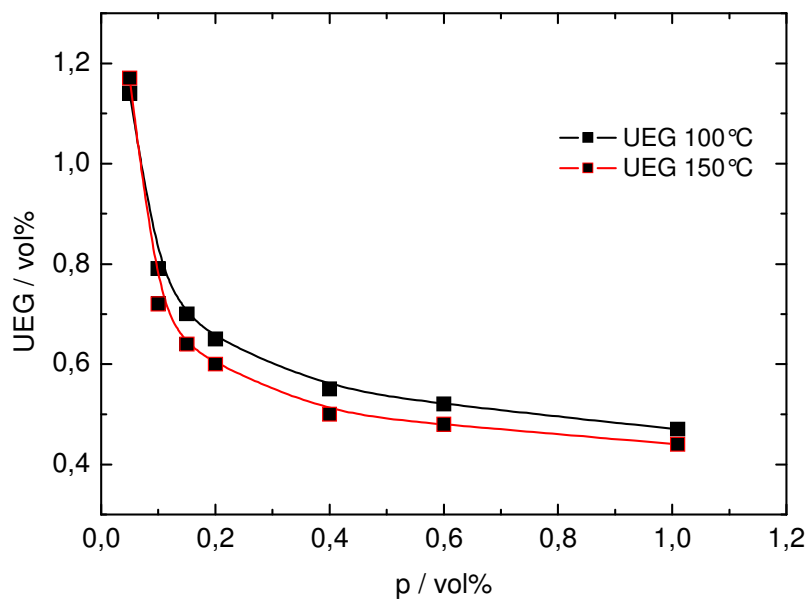


Abb. 7:
UEG des Kohlenwasserstoffgemisches 3 bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

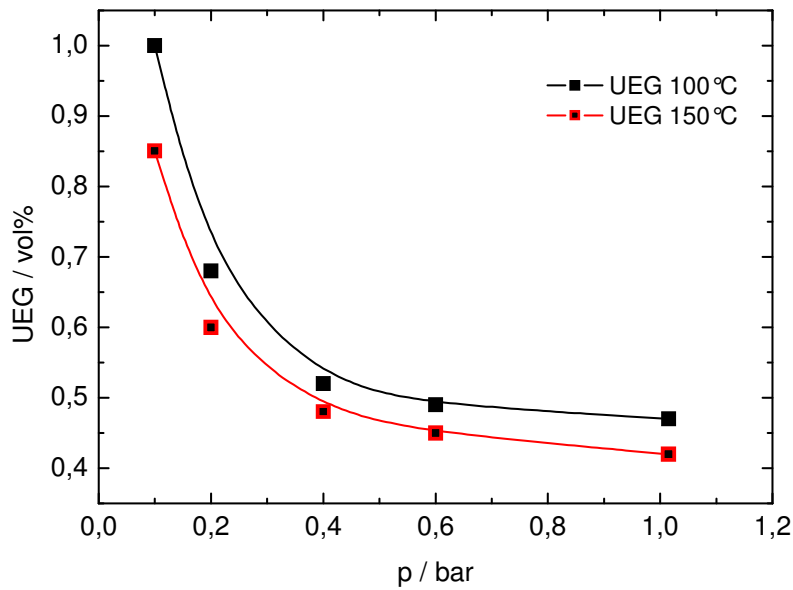


Abb. 8:
UEG des Kohlenwasserstoffgemisches 4 bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

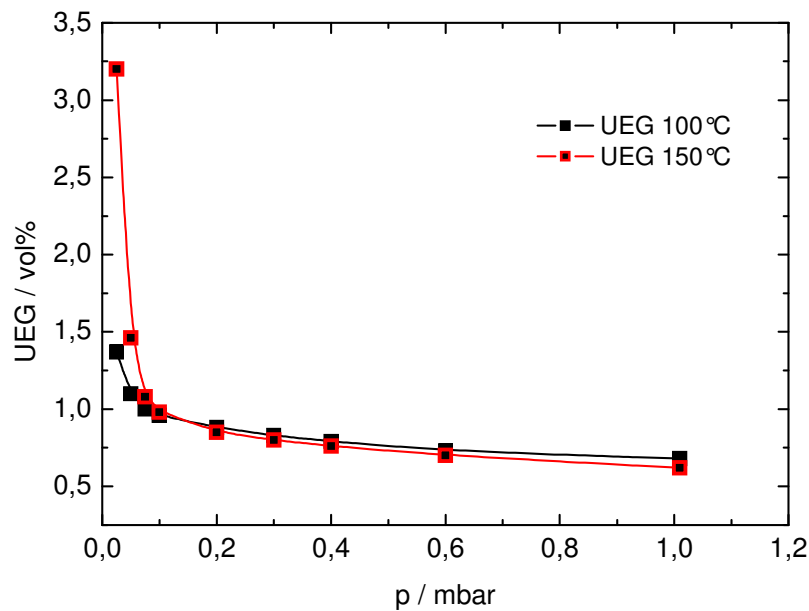


Abb. 9:
UEG des technischen Alkoxyalkohols 1 bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

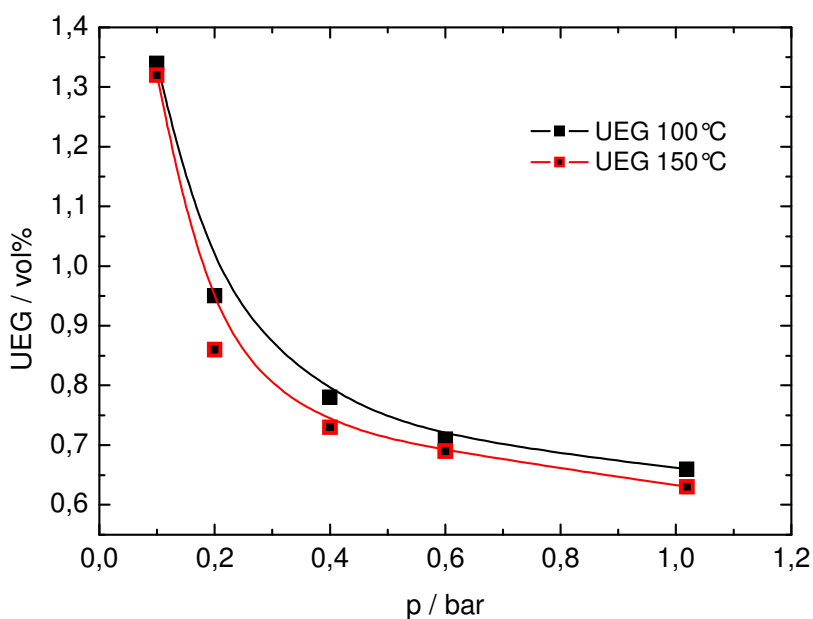


Abb. 10:
UEG des technischen Alkoxyalkohols 2 bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

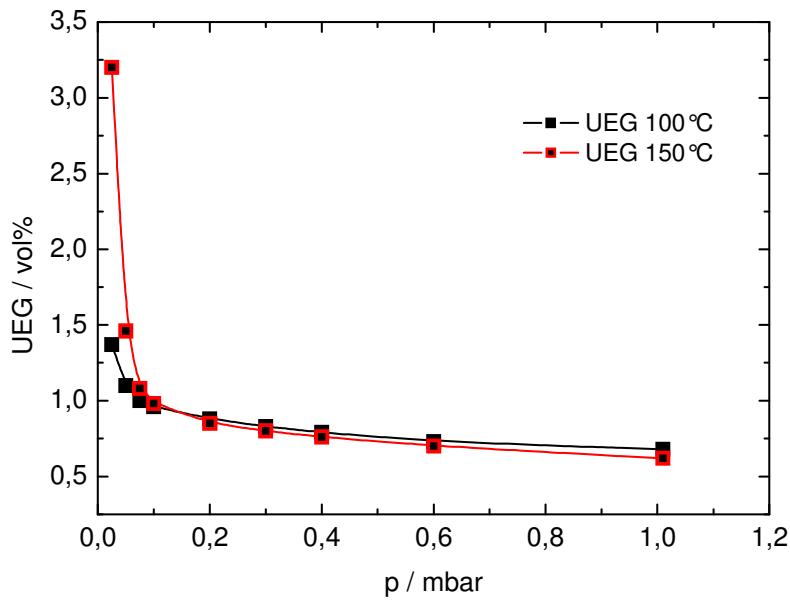


Abb. 11:
UEG des Alkoxyalkohol-
gemisches 1 bei unter-
schiedlichen Temperatu-
ren für Drücke unterhalb
Umgebungsdruck

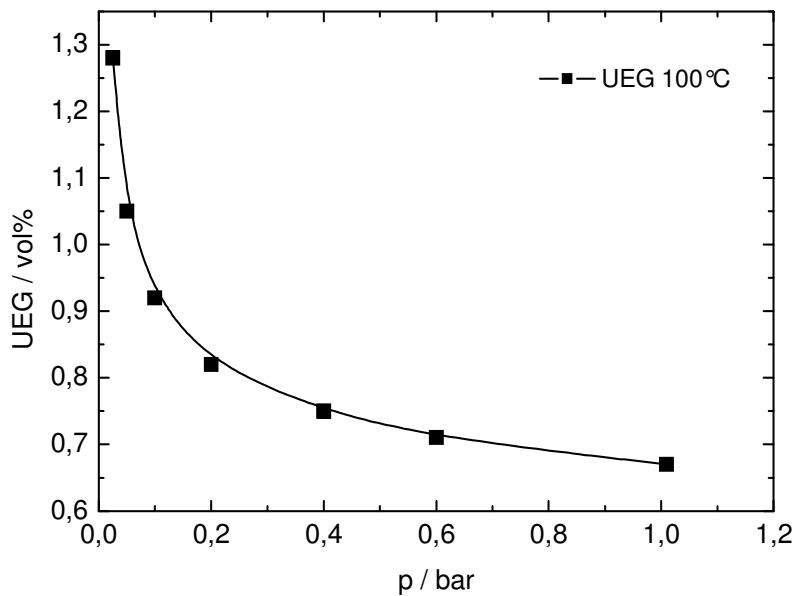


Abb. 12:
UEG des Alkoxyalkohol-
gemisches 2 bei 100°C
für Drücke unterhalb Um-
gebungsdruck

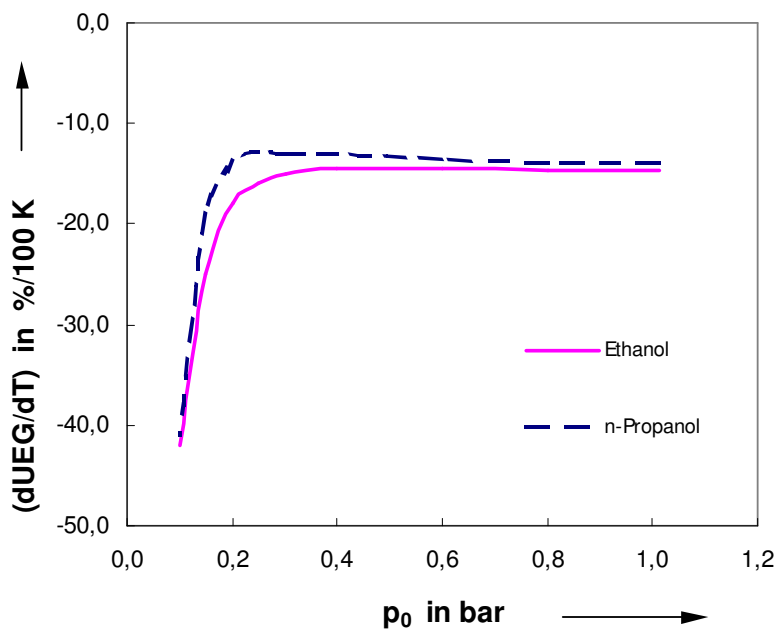


Abb. 13: Temperaturab-
hängigkeit der UEG für
Drücke unterhalb des at-
mosphärischen Druckes

Die so berechneten Konzentrationen geben nicht die aktuellen (tatsächlich bei den jeweiligen Drücken und Temperaturen vorhandenen) Konzentrationen wieder. Sie dienen der Vergleichbarkeit mit anderen tabellierten Werten. In Tab. A1 sind am Beispiel von Methanol die Werte der UEG als Volumenanteil in %, als Massenkonzentration unter atmosphärischen Bedingungen in g/m^3 sowie als aktuelle Konzentration berechnet mit dem Molvolumen beim jeweiligen Druck und der jeweiligen Temperatur in g/m^3 nebeneinander gestellt.

Alle Ergebnisse (Tab. 6 bis 7, Abb. 2 bis 4) zeigen, dass bei 20 °C explosionsfähige Gemische und damit auch Explosionen noch bei Drücken von 100 mbar und weniger möglich sind. Dies bedeutet, der Mindestzünddruck liegt in allen Fällen bei oder unter 100 mbar.

Mit steigender Temperatur sinkt der Mindestzünddruck; bei 150 °C sind in vielen Fällen explosionsfähige Gemische noch bei Drücken von 25 mbar möglich. Die Abbildungen zeigen deutlich, dass die UEG, angegeben als Volumenanteil in %, ausgehend vom atmosphärischen Druck bis zu einem Druck von etwa 400 mbar nahezu unverändert bleibt; unterhalb 400 mbar steigt sie deutlich an. Dieser Anstieg erfolgt für unterschiedliche Temperaturen unterschiedlich steil. Daraus ergibt sich unterhalb etwa 400 mbar mit sinkendem Druck eine zunehmende Temperaturabhängigkeit, der UEG (Abb. 13). Diese Tendenz zeigt sich auch bei den technischen Gemischen. Da hier wegen des niedrigen Dampfdruckes in vielen Fällen lediglich Messungen bei zwei unterschiedliche Temperaturen möglich waren, ist für technische Gemische eine detailliertere Aussage über die Änderung der Temperaturabhängigkeit mit dem Druck nicht möglich. Wird die UEG als aktuelle Konzentration angegeben, so zeigt sie einen zum Ausgangsdruck proportional sinkenden Verlauf.

3.2 Obere Explosionsgrenze

Die obere Explosionsgrenze (OEG) ist die obere (brennstoffreiche) Grenze des Konzentrationsbereiches eines brennbaren Stoffes in Luft, in dem eine Explosion auftreten kann.

3.2.1 Apparatur

Es wurde dieselbe Apparatur wie zum Bestimmen der unteren Explosionsgrenze eingesetzt.

3.2.2 Durchführung

Die Versuchsreihen wurden analog denen zur Messung der unteren Explosionsgrenzen durchgeführt.

Auch im Bereich der oberen Explosionsgrenzen wurden Versuche zum Anschluss des modifizierten an das genormte Verfahren vorgenommen. Wie Tabelle 9 zeigt, ergaben sich dabei für kleinere Moleküle (Methanol, Ethanol) z. T. deutliche Abweichungen.

Tabelle 9: OEG bestimmt in der Apparatur nach DIN 51639 und in der modifizierten Apparatur ($\theta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $p = 1013 \text{ mbar}$)

Substanz	OEG	
	% Volumenanteil	
	DIN 51794	modifizierte Methode
Methanol	45,5	49,8
Ethanol	23,1	27,8
n-Propanol	16,0	19,2
i-Propanol	12,8	13,4
Aceton	13,9	14,3
Butanon-2	11,2	12,6
Ethylacetat	12,5	12,8
n-Hexan	8,1	8,9

Da die Molekülgrößen der hier interessierenden technischen Produkte in dem Bereich liegen, in dem sich keine nennenswerten Unterschiede ergeben, wurde die modifizierte Apparatur ohne weitere Änderungen eingesetzt.

3.2.3 Messergebnisse

Die Messergebnisse für Reinstoffe sind in den Tabellen 10 und 11 (für die Umrechnung siehe 3.1.3 und Anhang) und den Abbildungen 14 bis 16 zusammengestellt. Im Gegensatz zur UEG zeigt sich für die OEG über den untersuchten Druckbereich kein einheitlicher Verlauf. Während vor allem kleinere Moleküle eine deutliche Druckabhängigkeit aufweisen (Abb. 14), ähnelt bei den größeren Molekülen der Verlauf der OEG mehr dem der UEG (Abb. 15, 16). Beginnend bei atmosphärischem Druck bis hinunter zu etwa 400 mbar bleibt die OEG, angegeben als Volumenanteil in %, nahezu unverändert, erst ab etwa 400 mbar sinkt sie deutlich ab.

Die Ergebnisse für die technischen Gemische sind in den Tabellen 12 und 13 und den Abbildungen 17 bis 22 zusammengestellt.

Alle untersuchten Produkte zeigen ein dem Verlauf der UEG vergleichbares Verhalten: Vom atmosphärischen Druck bis hinab zu etwa 400 mbar bleibt die OEG, angegeben als Volumenanteil in %, nahezu unverändert, ab etwa 400 mbar verringert sie sich dann aber deutlich.

Wird die OEG als aktuelle Konzentration angegeben, so zeigt sie einen zum Ausgangsdruck proportional sinkenden Verlauf.

Tabelle 10:
OEG der untersuchten Reinstoffe als Volumenanteil φ in %^{*)} bei Drücken unterhalb Umgebungsdruck

Ausgangsdruck	Methanol	Ethanol	n-Propanol	Isopropanol	Aceton	Butanon	Ethylacetat	n-Hexan	Cyclohexan
mbar	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C
1013	49,8	27,8	19,2	13,4	14,3	12,6	12,8	8,9	9,3
800	44,9	24,2	17,2	12,8	14,0	12,4	12,6	8,7	8,8
600	43,8	19,5	14,5	12,3	13,7	12,0	12,2	8,3	8,4
400	41,3	17,1	13,4	11,8	13,4	11,4	11,8	7,8	8,0
300	38,0	16,5	12,8	11,6	13,2	11,2	11,6	7,6	7,8
250	36,0	16,3	12,7	11,6	13,1	11,1	11,6	7,5	7,6
200	34,0	16,2	12,5	11,7	13,1	11,0	11,6	7,4	7,5
150	31,5	16,1	12,4	11,7	13,1	11,0	11,4	7,3	7,5
100	26,0	15,2	12,0	11,3	12,5	10,7	11,4	7,2	7,4
50	21,3	13,3	10,2	9,5	10,3	8,7	9,9	6,0	6,2
25	15,8	10,7	6,8	6,0	9,0	6,5	8,1	4,7	4,0

^{*)} gerundet auf 0,1 Volumenanteile in %

Tabelle 11:
OEG der untersuchten Reinstoffe als Massenkonzentration unter atmosphärischen Bedingungen
 β_{at} in g/m³ bei Drücken unterhalb Umgebungsdruck

Ausgangsdruck	Methanol	Ethanol	n-Propanol	Isopropanol	Aceton	Butanon	Ethylacetat	n-Hexan	Cyclohexan
mbar	100 °C	100 °C	100 °C	100 °C	100 °C	100 °C	100 °C	100 °C	100 °C
1013	662	532	480	335	345	378	468	319	325
800	597	464	430	320	338	372	461	312	307
600	583	374	362	307	331	360	448	297	293
400	549	328	335	295	324	342	433	279	281
300	505	316	320	287	319	336	426	272	272
250	479	310	317	290	316	333	419	269	266
200	452	312	312	292	316	333	419	265	263
150	419	309	310	292	316	330	426	262	262
100	346	291	300	282	302	321	426	258	258
50	283	254	255	237	249	261	364	215	218
25	210	205	170	150	217	195	295	168	140

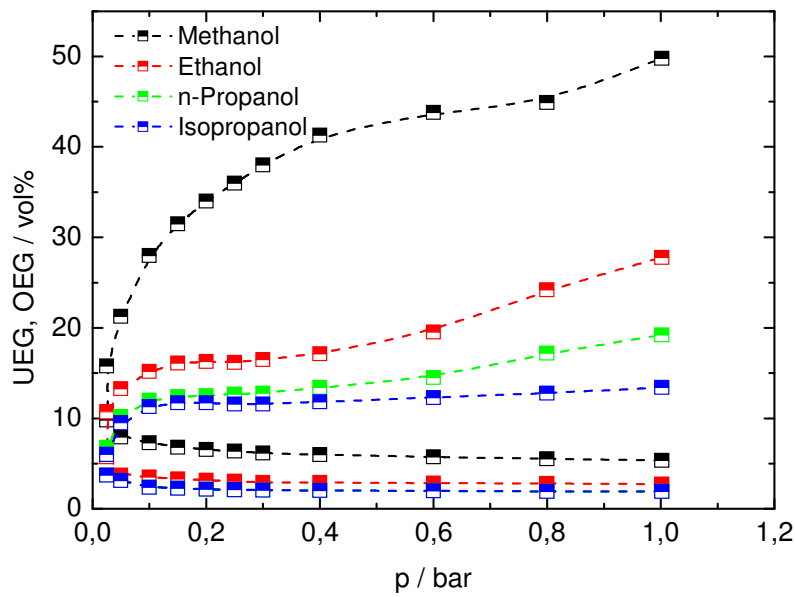


Abb. 14:
UEG und OEG der unter-
suchten Alkohole bei un-
terschiedlichen Tempera-
turen für Drücke unter-
halb Umgebungsdruck

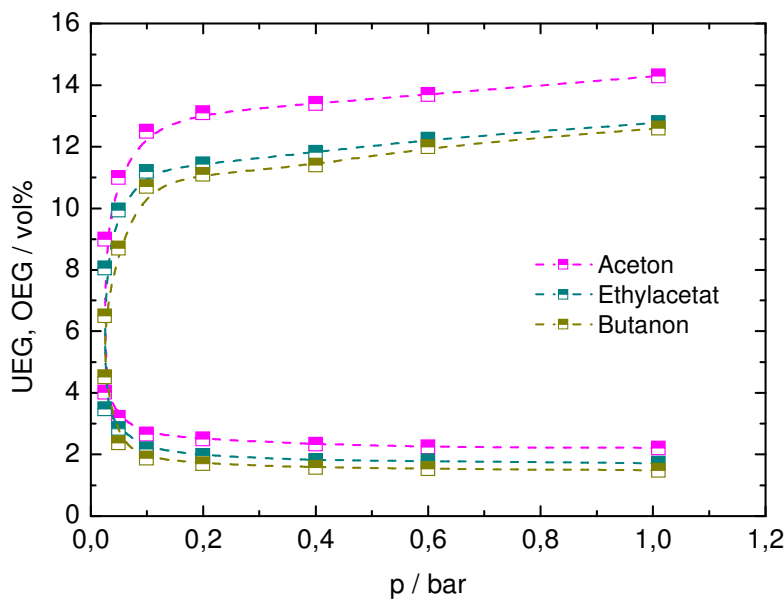


Abb. 15:
UEG und OEG der unter-
suchten Ketone und Es-
ter bei unterschiedlichen
Temperaturen für Drücke
unterhalb Umgebungs-
druck

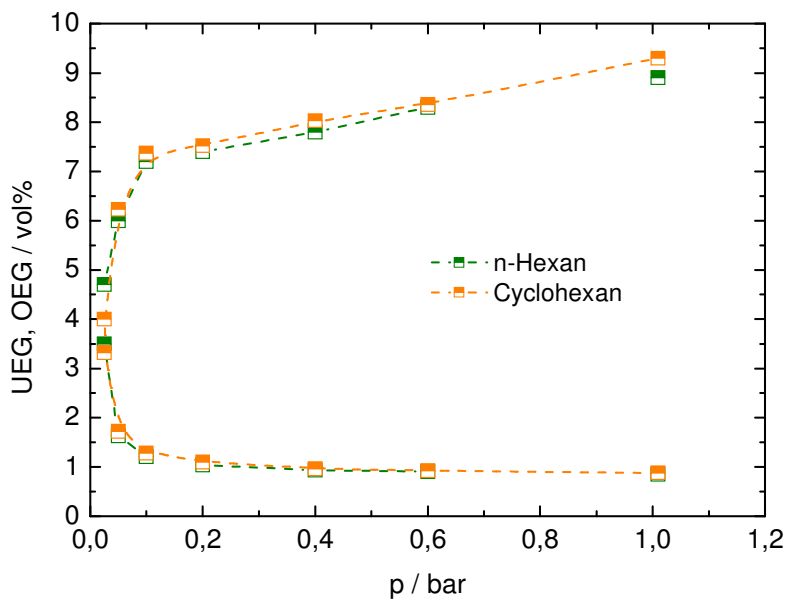


Abb. 16:
UEG und OEG der unter-
suchten Kohlenwasser-
stoffe bei unterschiedli-
chen Temperaturen für
Drücke unterhalb Umge-
bungsdruck

Tabelle 12:

OEG der untersuchten technischen Produkte als Volumenanteil φ in %^{*)} bei Drücken unterhalb Umgebungsdruck

Ausgangsdruck	Kohlenwasserstoffgemisch 1	Kohlenwasserstoffgemisch 2	Kohlenwasserstoffgemisch 3	Kohlenwasserstoffgemisch 4	technischer Alkoxyalkohol 1	Alkoxyalkoholgemisch 1
mbar	150 °C	150 °C	150 °C	150 °C	150 °C	150 °C
1013	5,9	6,0	6,0	5,1	11,4	11,8
600	5,7	5,8		5,0	9,5	9,0
400	5,2	5,3	5,5	4,7	8,6	8,3
200	5,0	5,2	5,2	4,4	8,2	7,8
120						
100	4,2	3,5	4,2	3,8	6,1	6,5
75	3,0	2,5				

^{*)} gerundet auf 0,1 Volumenanteile in %

Tabelle 13: OEG der untersuchten technischen Produkte als Massenkonzentration unter atmosphärischen

Bedingungen β_{at} in g/m³ bei Drücken unterhalb Umgebungsdruck

Ausgangsdruck	Kohlenwasserstoffgemisch 1	Kohlenwasserstoffgemisch 2	Kohlenwasserstoffgemisch 3	Kohlenwasserstoffgemisch 4	technischer Alkoxyalkohol 1	Alkoxyalkoholgemisch 1
mbar	150 °C	150 °C	150 °C	150 °C	150 °C	150 °C
1013	384	390	405	392	627	691
800						
600	372	374		389	522	525
400	335	344	359	360	473	485
200	326	336	337	344	451	460
120						
100	274	228	269	292	335	384
75	194	170				

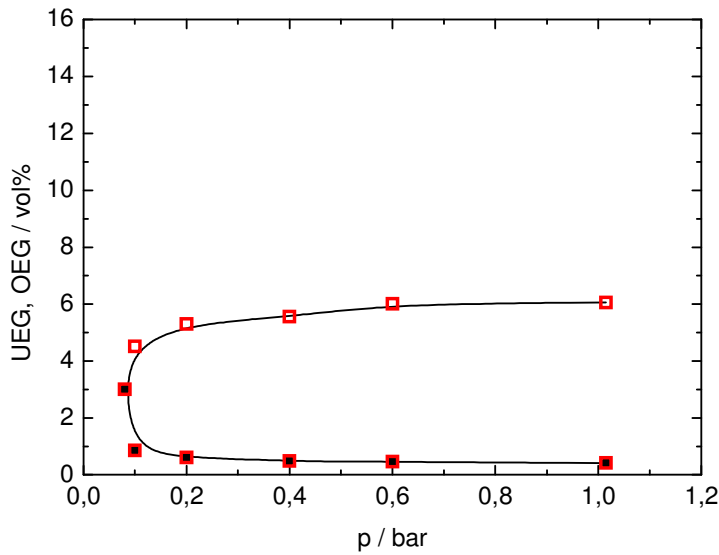


Abb. 17:
UEG und OEG des unter-
suchten Kohlenwasserstoff-
Gemisches 1 bei 100°C und
Drücken unterhalb Umge-
bungsdruk

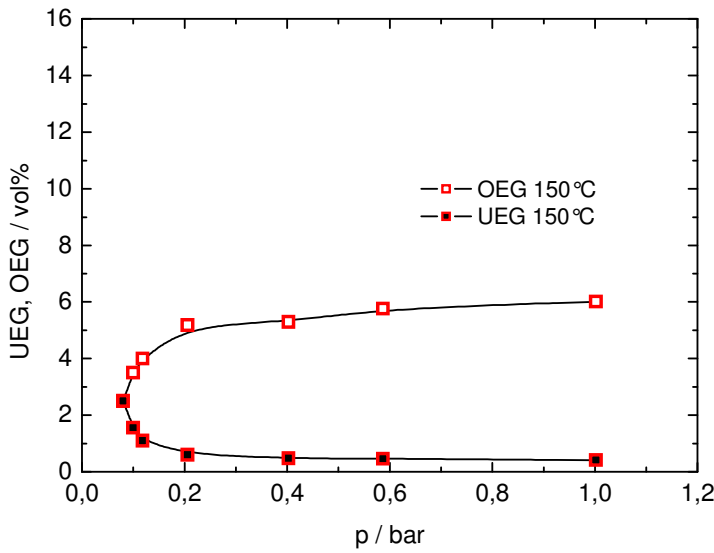


Abb. 18:
UEG und OEG des unter-
suchten Kohlenwasserstoff-
Gemisches 2 bei 100°C und
Drücken unterhalb Umge-
bungsdruk

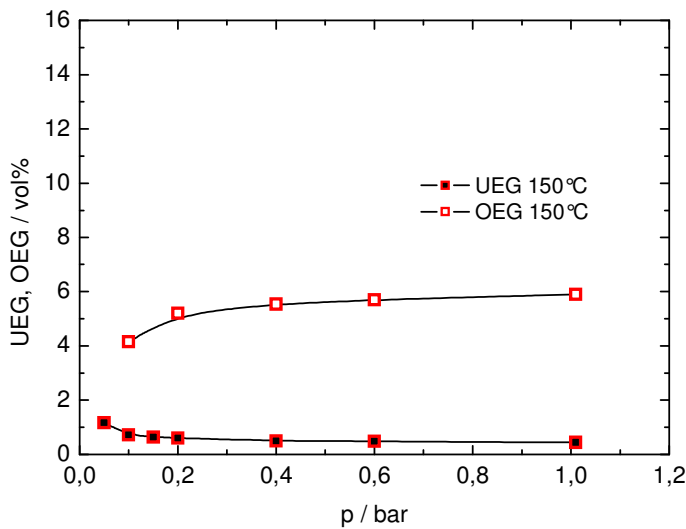


Abb. 19:
UEG und OEG des unter-
suchten Kohlenwasserstoff-
Gemisches 3 bei 100°C und
Drücken unterhalb Umge-
bungsdruk

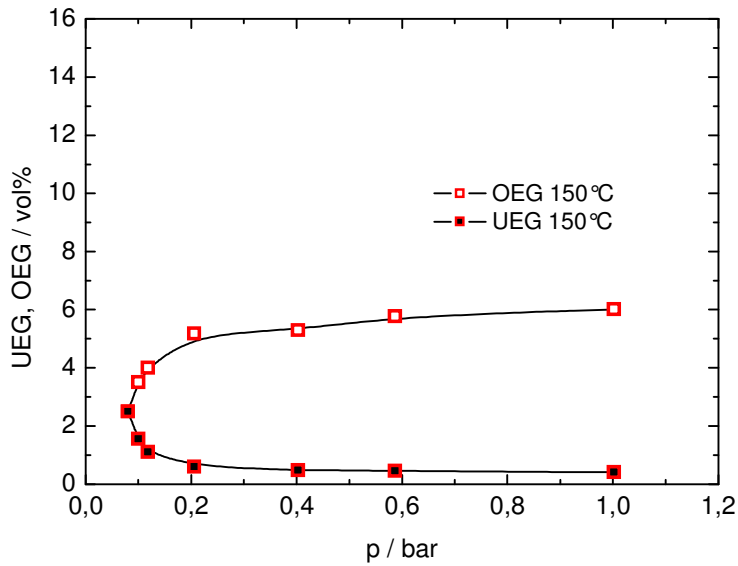


Abb. 20:
UEG und OEG des unter-
suchten Kohlenwasserstoff-
Gemisches 4 bei 150°C und
Drücken unterhalb Umge-
bungsdruk

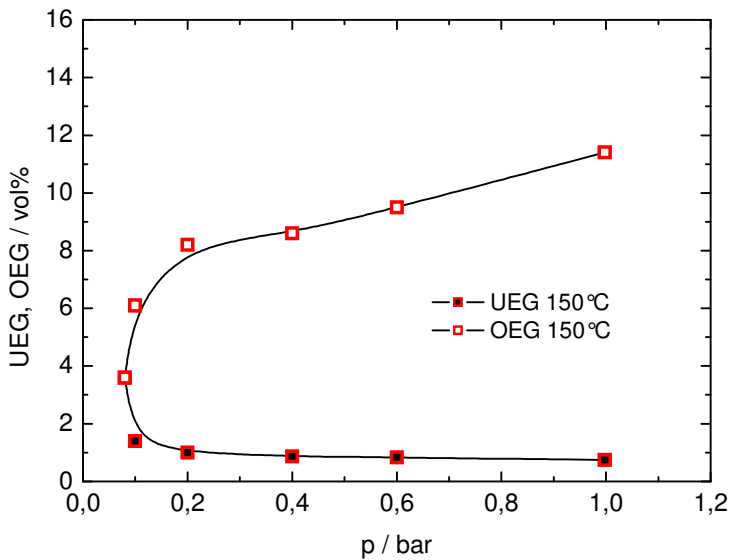


Abb. 21:
UEG und OEG des unter-
suchten Alkoxyalkohols 1 bei
150°C und Drücken unterhalb
Umgebungsdruck

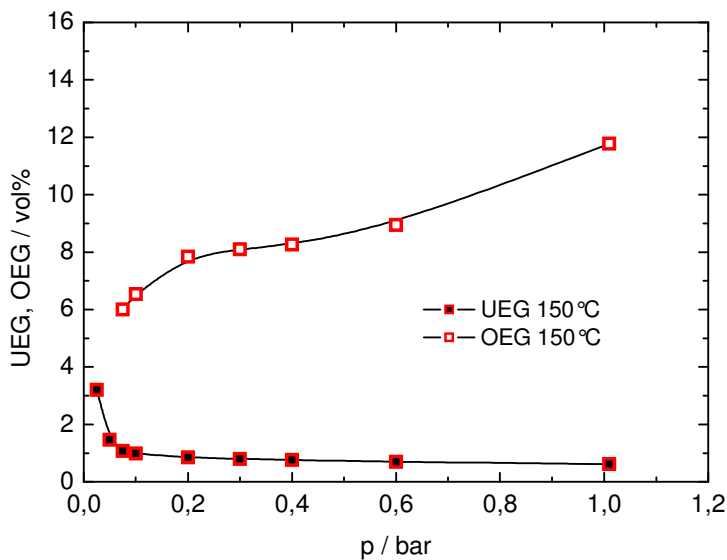


Abb. 22:
UEG und OEG des unter-
suchten Alkoxyalkohol-
Gemisches 1 bei 150°C und
Drücken unterhalb Umge-
bungsdruk

3.3 Sauerstoffgrenzkonzentration

Die Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) ist die maximale Sauerstoffkonzentration in einem Gemisch eines brennbaren Stoffes mit Luft, in dem eine Explosion nicht auftritt.

3.3.1 Apparatur

Für die Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration existiert z. Z. kein genormtes Verfahren.^{*)} Sie kann jedoch problemlos mit der Apparatur bestimmt werden, die zum Bestimmen der Explosionsgrenzen eingesetzt wurde, wenn die Komponenten zur Erzeugung der Dampf/Luft-Gemische um einen Anschluss für das Inertgas erweitert werden.

3.3.2 Durchführung

Erfahrungsgemäß liegt die Brennstoffkonzentration, für die die Sauerstoffgrenzkonzentration gefunden wird, in Nähe des stöchiometrischen Gemisches. Bislang ist jedoch für die SGK noch keine Korrelation mit der UEG, der OEG oder dem stöchiometrischen Gemisch bekannt. Daher müssen bei der Bestimmung der SGK sowohl die Brennstoffkonzentration als auch die Sauerstoffkonzentration im Dampf/Luft-Gemisch variiert werden.

In einem ersten Schritt wird dabei der Sauerstoffgehalt bestimmt, ab dem für das stöchiometrische Gemisch eine Entzündung nicht mehr möglich ist. Ausgehend von diesem Sauerstoffgehalt werden sowohl der Brennstoffgehalt als auch der Sauerstoffgehalt iterativ solange variiert, bis die SGK gefunden ist.

3.3.3 Messergebnisse

Die Ergebnisse für die Reinstoffe sind in Tabelle 14 und den Abbildungen 23 bis 24 zusammengefaßt. Die Ergebnisse für die technischen Produkte enthält Tabelle 15. Die Abbildungen 25 bis 30 zeigen für diese Produkte den Reinstoffen vergleichbare Verläufe. Die SGK bleibt ähnlich der UEG zwischen atmosphärischem Druck und etwa 400 mbar nahezu unverändert, unter etwa 400 mbar steigt sie deutlich an. Das gleiche gilt für die Temperaturabhängigkeit der SGK. Sie steigt ähnlich wie bei der UEG bei Drücken kleiner 400 mbar deutlich an (Abb. 31).

^{*)} Seit 2007 DIN EN 14756

Tabelle 14: SGK der untersuchten Reinstoffe als Volumenanteil φ in % bei Drücken unterhalb Umgebungsdruck

Ausgangsdruck mbar	Methanol		Ethanol		i-Propanol		Butanon		n-Hexan		Cyclohexan	
	20 °C	100 °C	20 °C	100 °C	20 °C	100 °C	20 °C	100 °C	20 °C	100 °C	20 °C	100 °C
1013	8,1	7,4	8,5	7,9	8,7	8,1	9,5	8,5	9,1	8,3	9,3	8,5
600	8,3	7,4	8,6	8,2	9,0	8,1	9,5	8,5	9,5	8,3	9,3	8,4
400	8,3	7,6				8,3	9,9	8,7				
300	8,5	7,7	9,2	8,0					10,1	8,8	10,0	9,0
200	10,4	8,4	9,5	8,3		8,4		9,1	10,8		10,5	9,4
100		14,5	12,0	9,0				12,5			14,0	10,5

Tabelle 15: SGK der untersuchten technischen Produkte als Volumenanteil ϕ in % bei Drücken unterhalb Umgebungsdruck

Ausgangsdruck	KW-Gemisch 1		KW-Gemisch 2		KW-Gemisch 3 100°C	AA 1		AA 2 150°C	AA-Gemisch 1	
	100°C	150°C	100°C	150°C		100°C	150°C		100°C	150°C
mbar										
1013	9,1	8,4	9,1	8,4	8,1	8,0	7,6	7,4	8,0	7,9
800										
600	9,2	8,5	9,1	8,5	8,2	8,1	7,6	7,5	8,1	8,2
400	9,3	8,8	9,4	8,7	8,6	8,5	7,9	7,7	8,4	8,3
200	10,6	10,0	10,7	10	9,9	9,6	9,0	8,9	9,5	9,4
150				11,4						
100	15,3		14,5			14,1	14,6	14,5	14,2	12,3

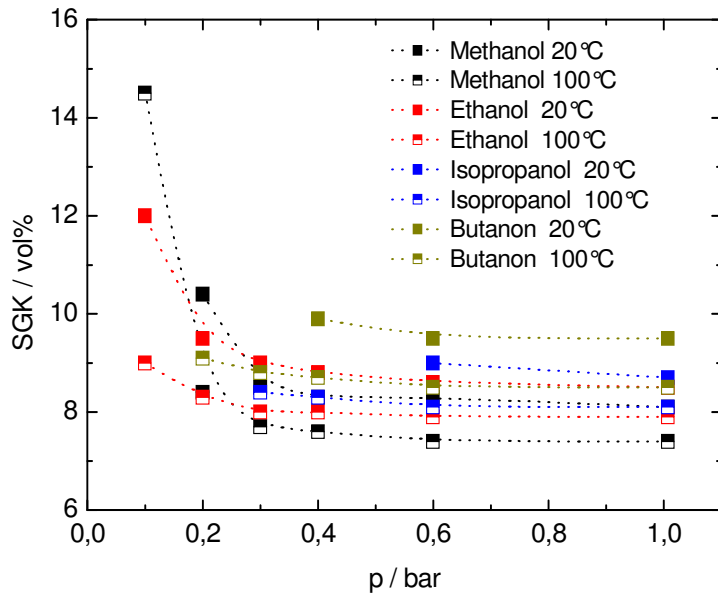


Abb. 23:
SGK der untersuchten Alkohole und von Butanon-2 bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

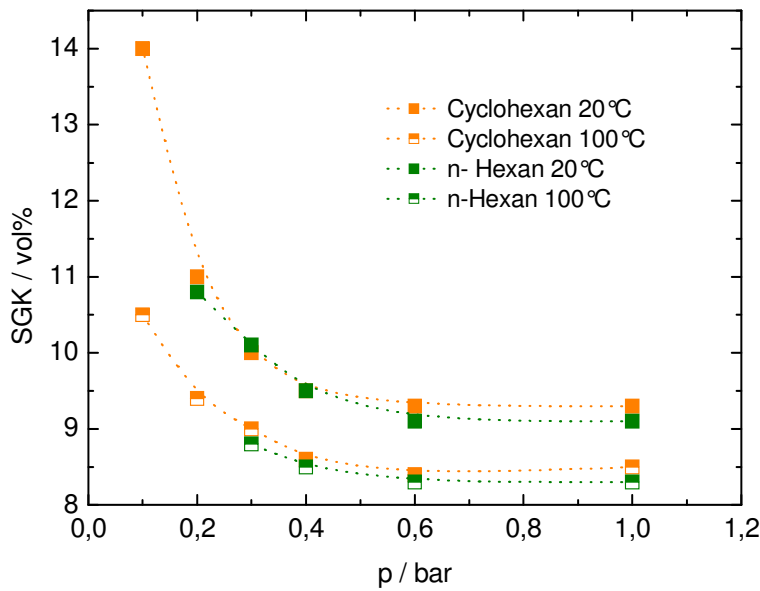


Abb. 24:
SGK der untersuchten Kohlenwasserstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

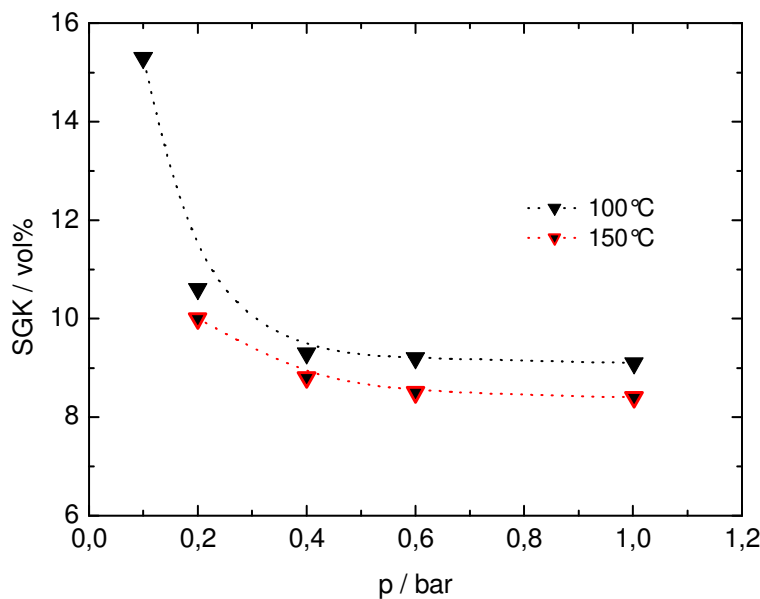


Abb. 25:
SGK des untersuchten KW-Gemisches 1 bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

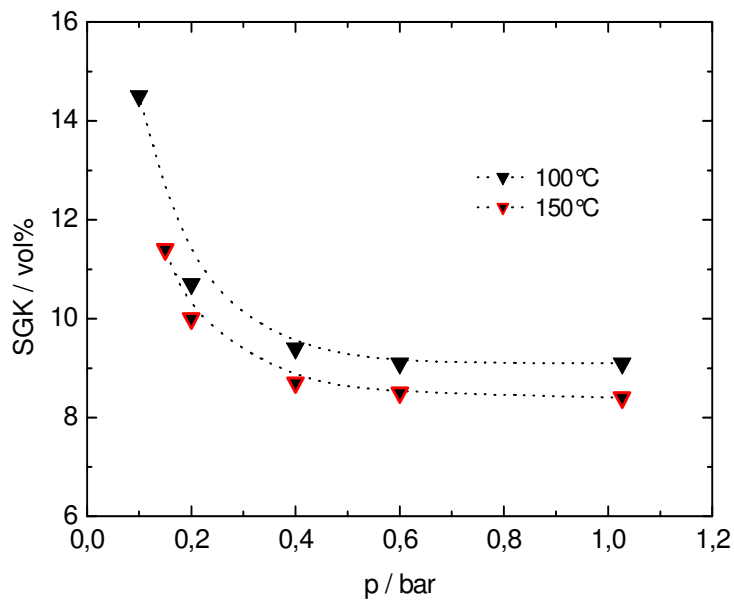


Abb. 26:
SGK des untersuchten KW-Gemisches 2 bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

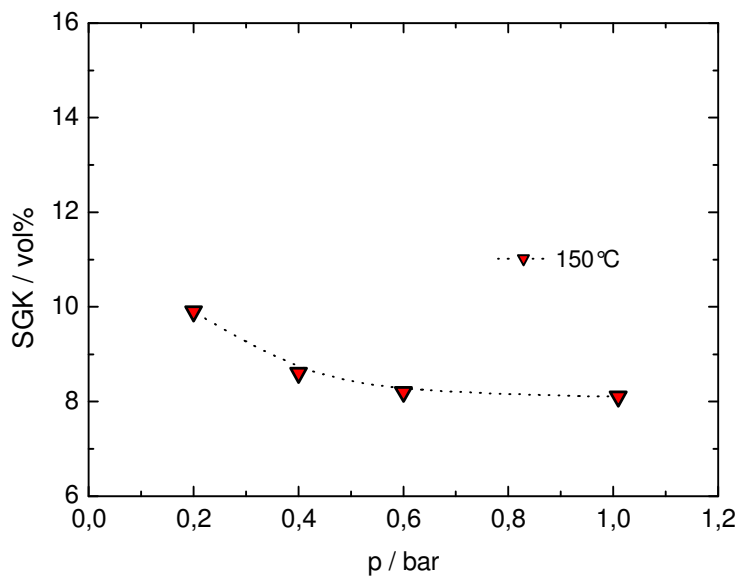


Abb. 27:
SGK des untersuchten KW-Gemisches 3 bei 150°C für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

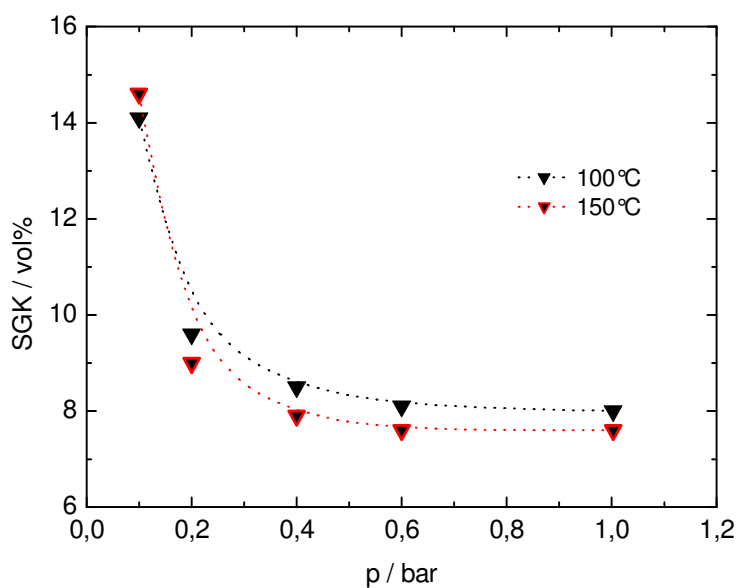


Abb. 28:
SGK des untersuchten Alkoxyalkohols 1 bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

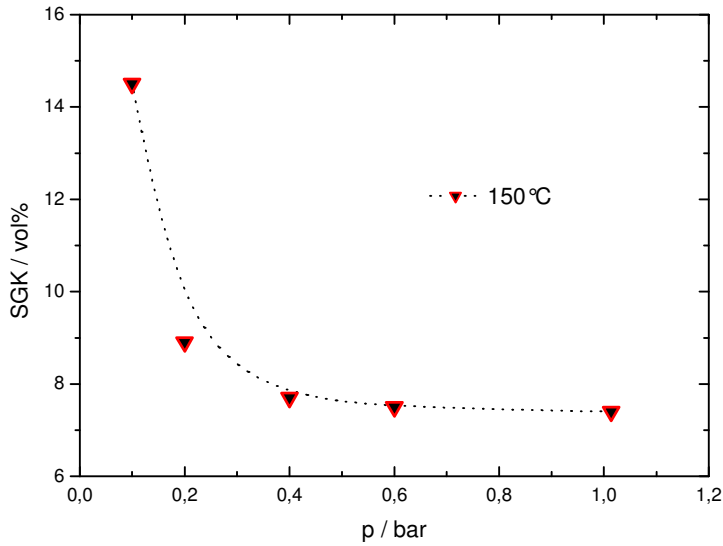


Abb. 29:
SGK des untersuchten Alkoxy-
alkohols 2 bei 150°C für Drü-
cke unterhalb Umgebungs-
druck

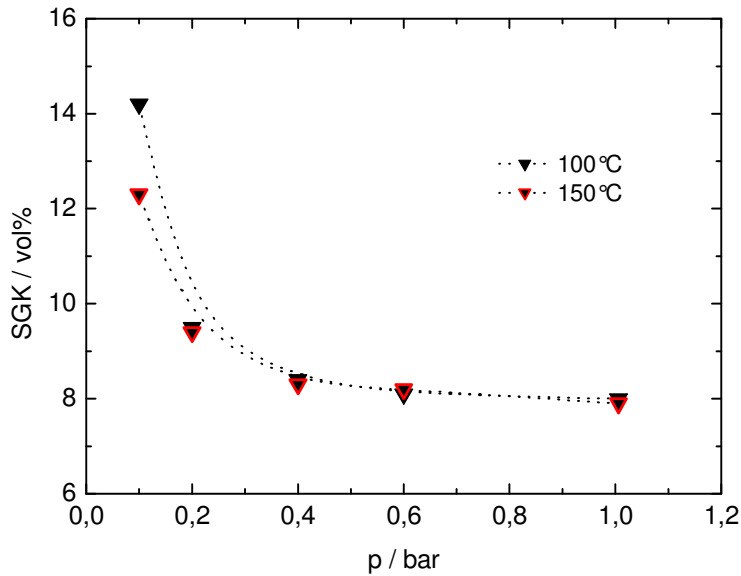


Abb. 30:
SGK des untersuchten
AA-Gemisches 1 bei unter-
schiedlichen Temperaturen für
Drücke unterhalb Umgebungs-
druck

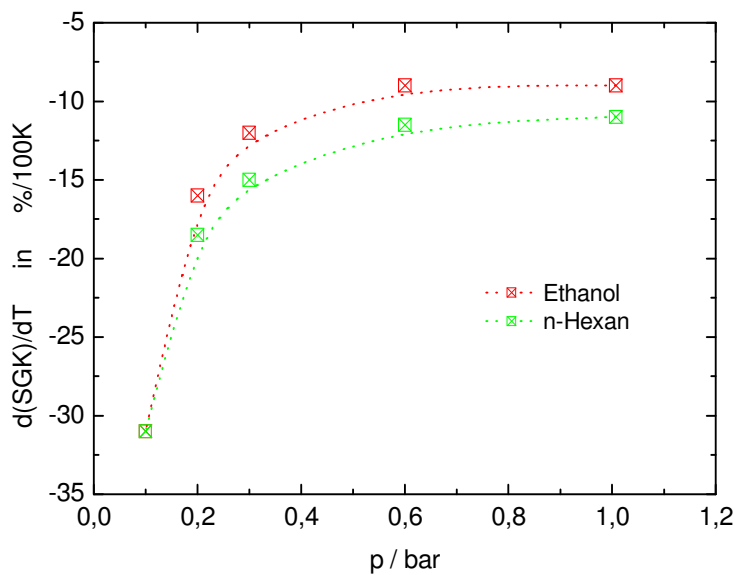


Abb. 31: Temperaturabhängig-
keit der SGK für exemplari-
sche Reinstoffe bei Drücken
unterhalb Umgebungsdruck

3.4 Flammendurchschlagsichere Spaltweite

Die flammendurchschlagsichere Spaltweite (SW) ist der Abstand der Flächen eines planparallelen Ringspaltes um ein Innenvolumen, bei dem unabhängig von der Konzentration des Dampf/Luft-Gemisches ein Flammendurchschlag vom inneren Volumen in das äußere Volumen nicht möglich ist.

3.4.1 Apparatur

Das Bestimmungsverfahren nach IEC 79-1A [10] (jetzt IEC 6009-79-1-1) wurde den Erfordernissen des Forschungsvorhabens angepasst:

Das Spaltweitengerät wurde mit einem Druckaufnehmer und einem zusätzlichen Anschluss für das Evakuieren versehen (Abb. 32). Die Gemischaufbereitung erfolgte entsprechend dem Versuchsaufbau zur Bestimmung der Explosionsgrenzen und der SGK (siehe 3.1).

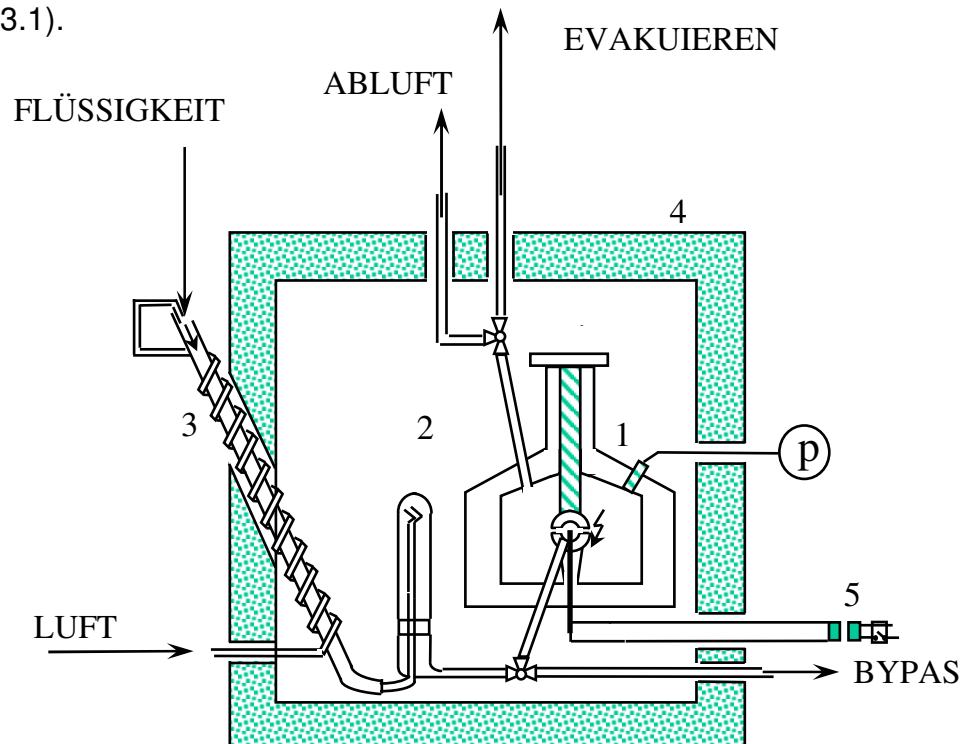


Abb. 32: Prinzipskizze der Apparatur zur Bestimmung der flammendurchschlagsicheren Spaltweite für $p \leq 1013$ mbar

- | | |
|---|---------------|
| 1: Explosionsgefäß mit Zündelektroden | 2: Mischgefäß |
| 3: Verdampferstrecke | 5: Zündtrafo |
| 4: Temperiereinrichtung (z.B. Wärmeschrank) | |

3.4.2 Durchführung

Die Versuchsdurchführung entspricht IEC 79-1A. Für die Messreihen bei reduziertem Druck wird nach dem Spülen der Apparatur auf den gewünschten Druck evakuiert und anschließend im ruhenden Gemisch gezündet. Während des Evakuierens und des Zündens wird das weiterhin gebildete Gemisch im Bypass am Spaltweitengerät vorbeigeführt. Der gesamte Versuchsaufbau (mit Ausnahme der Dosiereinheiten für Luft und Brennstoff) ist in einem Wärmeschrank aufgestellt und kann bis 100 °C temperiert werden.

Da das Bestimmen der SW sehr zeitaufwendig ist, wurde das Bestimmungsverfahren teilautomatisiert: Spülen, Evakuieren, Zünden, Erkennen des Flammendurchtrittes durch den Spalt und die zehnmahlige Bestätigung des gefundenen Grenzwertes laufen automatisch ab, manuell wird weiterhin die Konzentration vorgegeben und der Spaltabstand verändert.

3.4.3 Messergebnisse

Die Ergebnisse für Reinstoffe und für technische Gemische sind in den Tabellen 16 und 17 und den Abbildungen 33 und 34 zusammengefasst. In den Abb. 35 bis 48 sind die Grenzspaltweiten einzelner Stoffe als Funktion des Verhältnisses atmosphärischer Druck zu Ausgangsdruck dargestellt.

Mit sinkendem Druck zeigen die flammendurchschlagsicheren Spaltweiten einen exponentiellen Anstieg. Dabei ergibt sich für Drücke zwischen Umgebungsdruck und 300 mbar folgende Abhängigkeit:

$$SW_p = SW_o \cdot \frac{p_o}{p}$$

wobei SW_p = Grenzspaltweite beim Druck vor Zündung in mm

SW_o = Grenzspaltweite bei Umgebungsdruck in mm

p_o = Umgebungsdruck in bar

p = Ausgangsdruck (Druck vor Zündung) in bar

Dieser Zusammenhang gilt nicht mehr für Drücke unter 300 mbar.

Tabelle 16: SW der untersuchten Reinstoffe in mm bei Drücken unterhalb Umgebungsdruck

Ausgangsdruck mbar	Methanol		Ethanol	i-Propanol		Aceton		Butanon		Ethylacetat		n-Hexan		Cyclohexan	
	50°C	100° C	50°C	50°C	100° C	50°C	100° C	50°C	100° C	50°C	100° C	20°C	100° C	20°C	100° C
1013	0,92	0,85	0,88	0,99	0,94	1,01	0,97	0,87	0,83	0,97	0,95	0,91	0,85	0,89	0,87
800			1,09	1,23		1,25				1,21					
600	1,49	1,40	1,42	1,61		1,62	1,51	1,45	1,36	1,59	1,51	1,47	1,35	1,44	1,06
500						1,93									
400	2,21	2,08	2,17	2,31	2,24	2,42	2,26		2,06	2,30	2,25	2,16	2,05	2,16	1,41
300	3,01	2,92	2,78	3,23	3,06	3,32	3,09	2,92	2,84	3,22	3,06	3,05	2,78	2,88	2,08
250							4,25	3,74			4,90			3,68	5,31
200			4,72	5,03	5,46	4,10			4,81	5,47		5,20	4,81	4,91	
150				8,00		6,63									

Tabelle 17: SW der untersuchten technischen Produkte in mm bei Drücken unterhalb Umgebungsdruck

Ausgangsdruck	Kohlenwasserstoff- Gemisch 1	Kohlenwasserstoff- Gemisch 2	technischer Alkoxyalkohol 1	technischer Alkoxyalkohol 2	Alkoxyalkohol- Gemisch 1
mbar	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C
1013	0,93	0,90	0,87	0,83	0,84
600	1,49	1,52	1,37	1,30	1,35
400	2,24	2,36	2,09	1,91	1,99
300	3,12	3,40	2,89	2,60	2,72
200	6,39	5,59	5,00	4,30	3,56

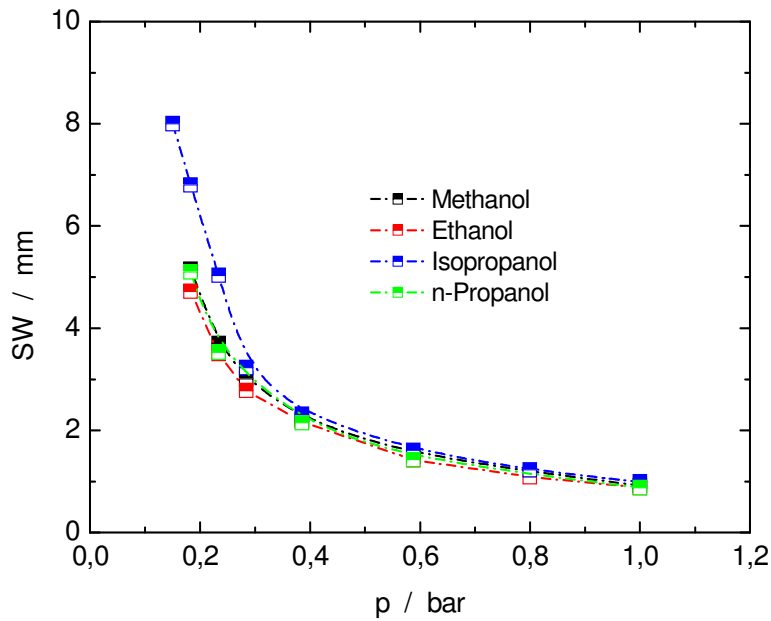


Abb. 33: SW der untersuchten Alkohole bei 50°C für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

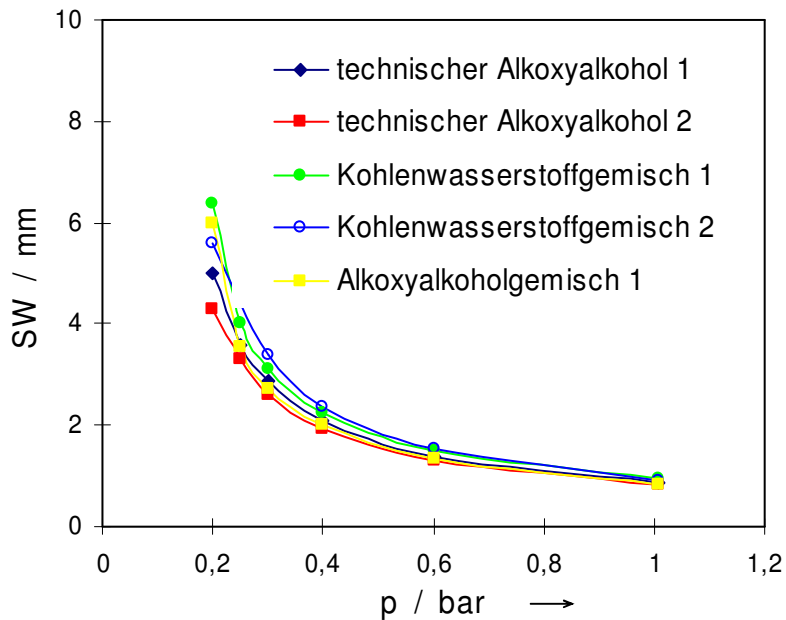


Abb. 34: SW einiger technischer Produkte bei 100°C für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

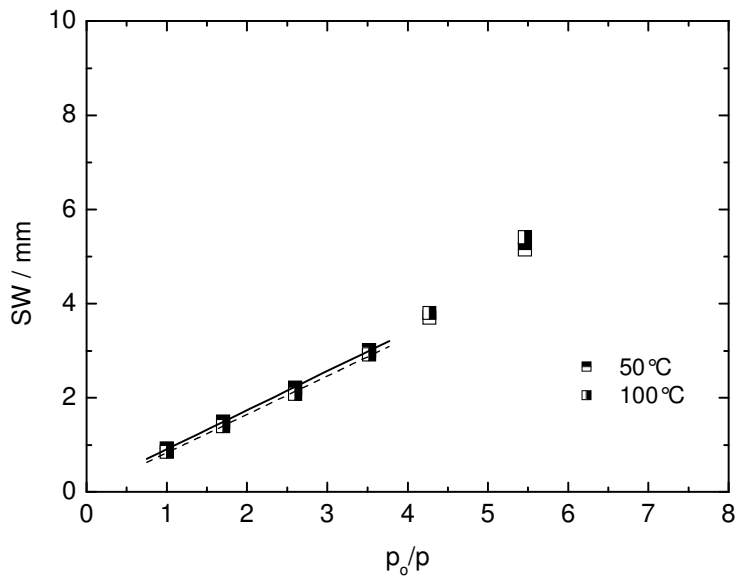


Abb. 35: SW für Methanol bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 300 mbar und Umgebungsdruck

p_0 : Umgebungsdruck

p: Ausgangsdruck

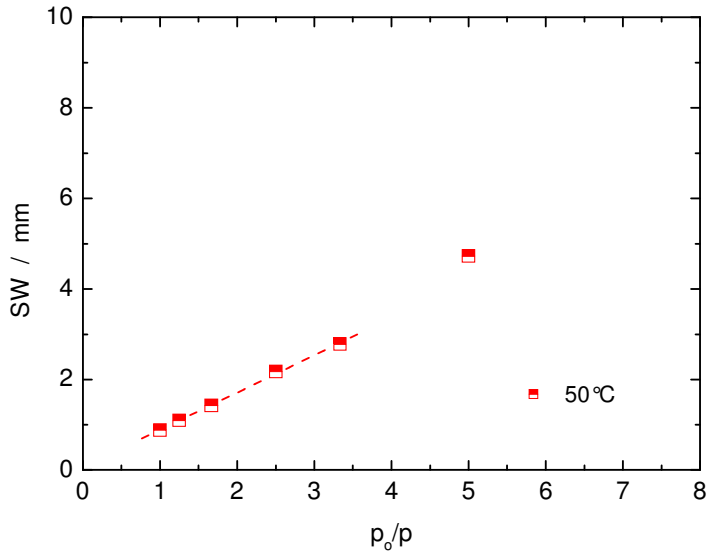


Abb. 36: SW für Ethanol bei 50 °C und Drücken zwischen 300 mbar und Umgebungsdruck

p_0 : Umgebungsdruck

p : Ausgangsdruck

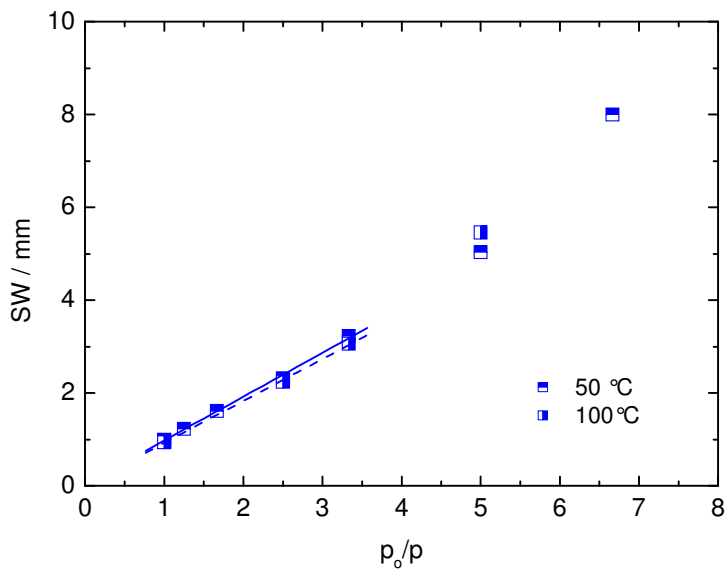


Abb. 37: SW für Isopropanol bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 150 mbar und Umgebungsdruck

p_0 : Umgebungsdruck

p : Ausgangsdruck

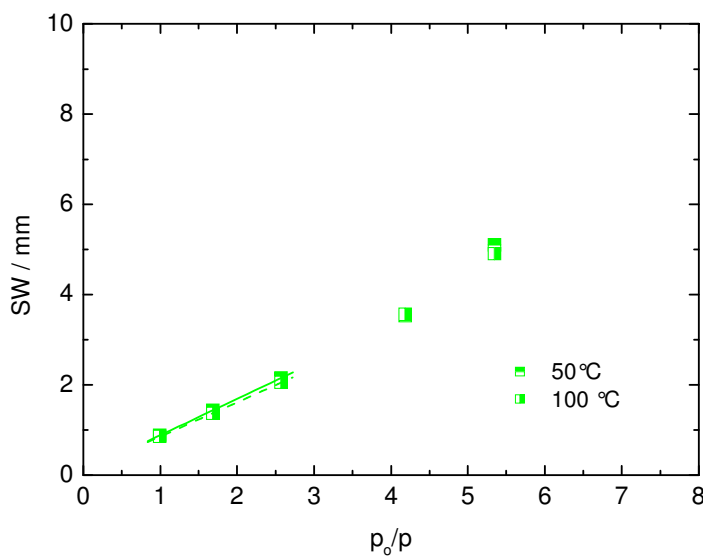


Abb. 38: SW für n-Propanol bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 200 mbar und Umgebungsdruck

p_0 : Umgebungsdruck

p : Ausgangsdruck

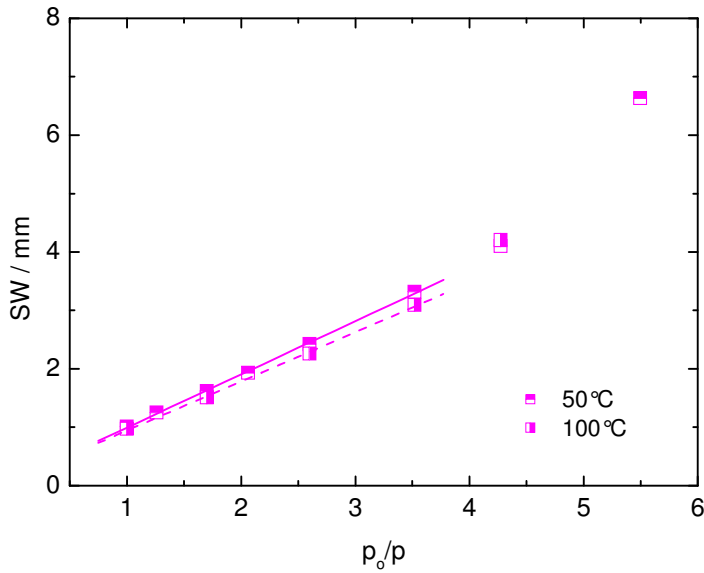


Abb. 39: SW für Aceton bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 150 mbar und Umgebungsdruck

p_0 : Umgebungsdruck

p : Ausgangsdruck

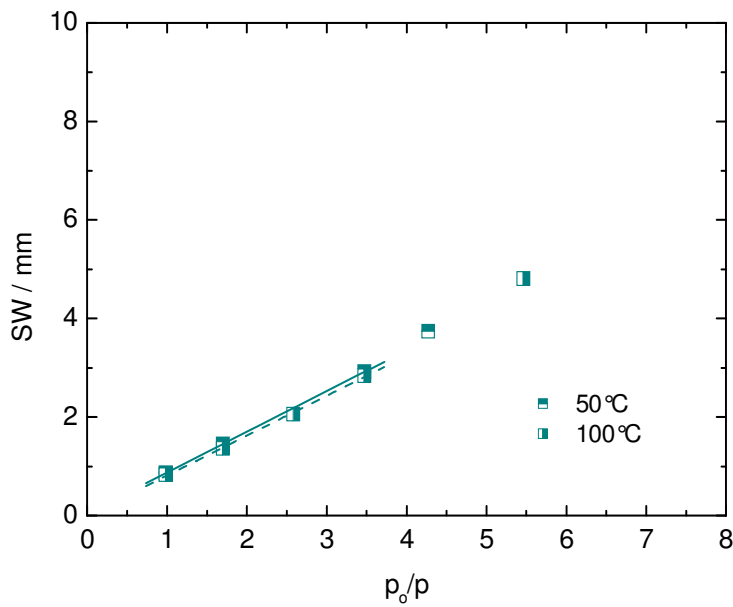


Abb. 40: SW für Butanon-2 bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 200 mbar und Umgebungsdruck

p_0 : Umgebungsdruck

p : Ausgangsdruck

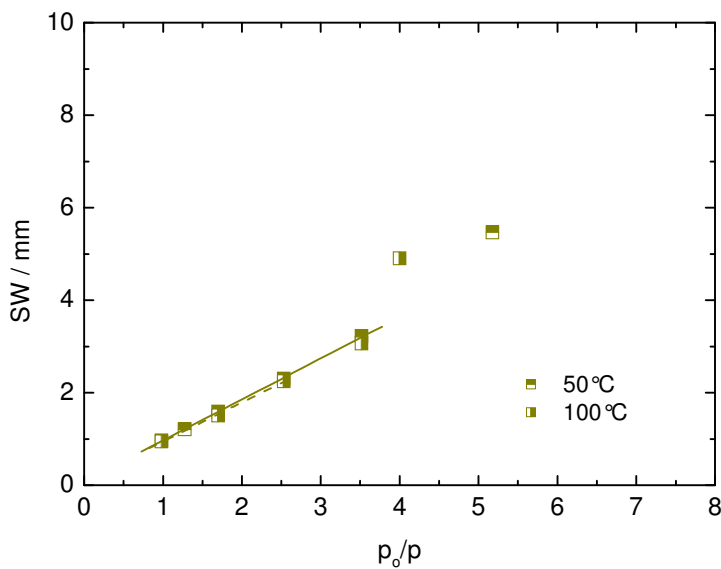


Abb. 41: SW für Ethylacetat bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 200 mbar und Umgebungsdruck

p_0 : Umgebungsdruck

p : Ausgangsdruck

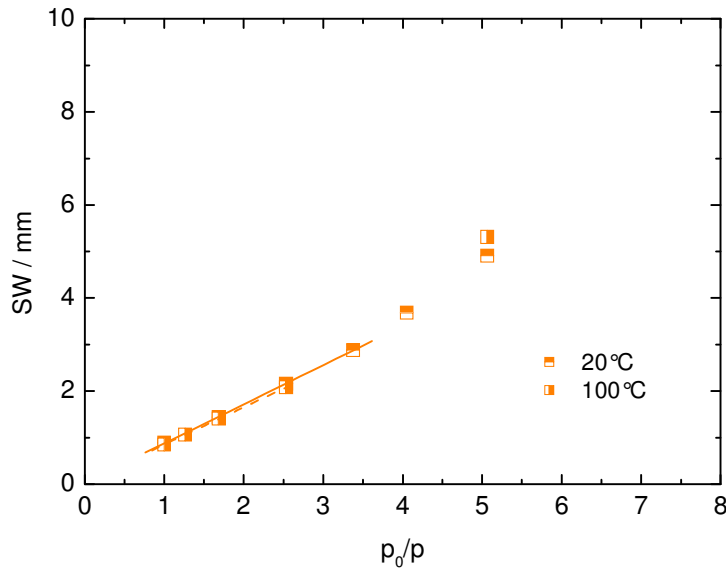


Abb. 42: SW für Cyclohexan bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 200 mbar und Umgebungsdruck

p_0 : Umgebungsdruck

p : Ausgangsdruck

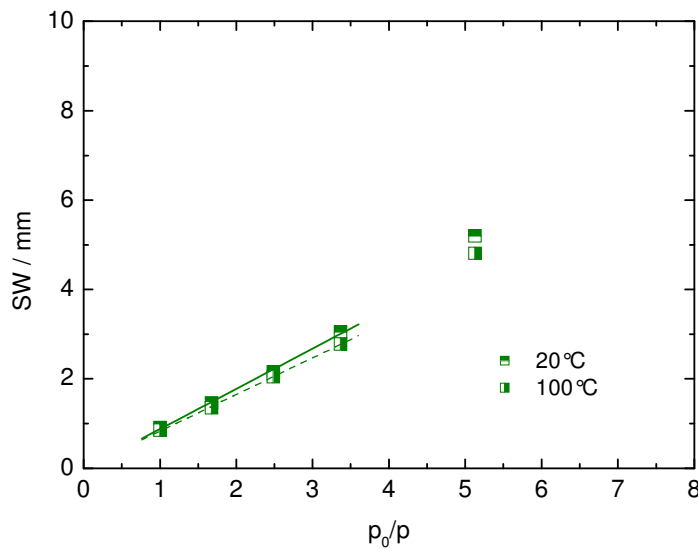


Abb. 43: SW für n-Hexan bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 200 mbar und Umgebungsdruck

p_0 : Umgebungsdruck

p : Ausgangsdruck

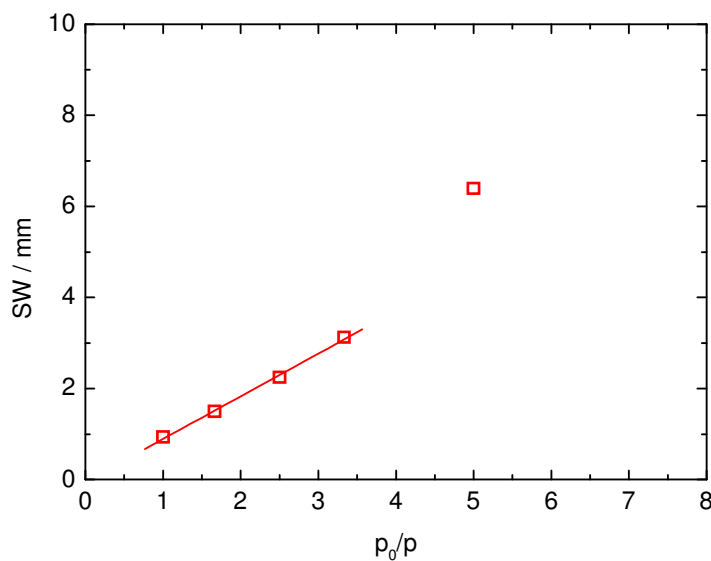


Abb. 44: SW für das KW-Gemisch 1 bei 100°C und Drücken zwischen 200 mbar und Umgebungsdruck

p_0 : Umgebungsdruck

p : Ausgangsdruck

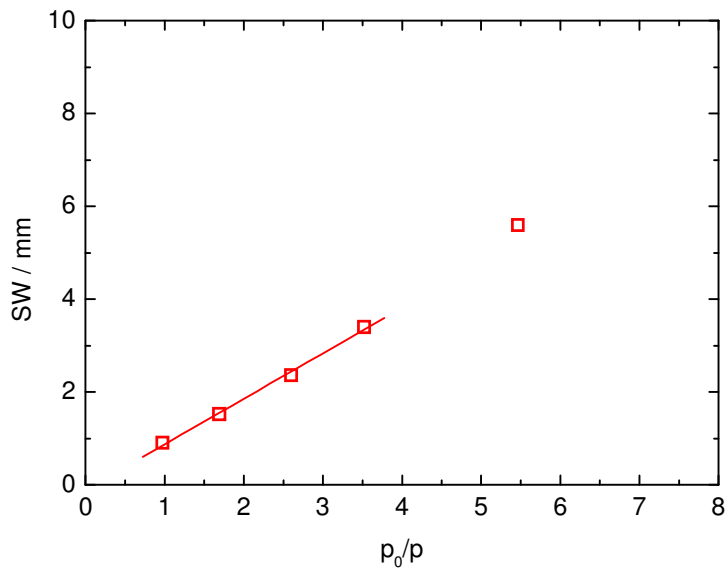


Abb. 45: SW für das KW-Gemisch 2 100°C und Drücken zwischen 200 mbar und Umgebungsdruck

p_0 : Umgebungsdruck
 p : Ausgangsdruck

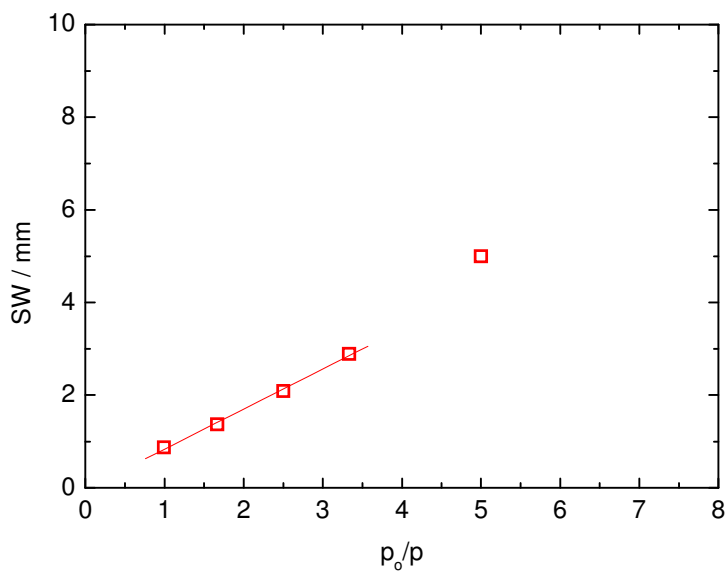


Abb. 46: SW für das AA1 bei 100°C und Drücken zwischen 200 mbar und Umgebungsdruck

p_0 : Umgebungsdruck
 p : Ausgangsdruck

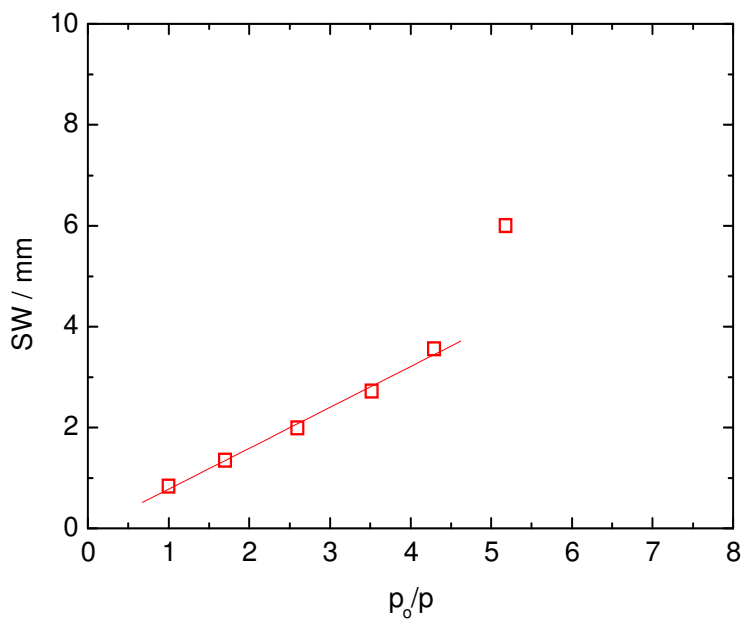


Abb. 47: SW für das AA2 bei 100°C und Drücken zwischen 200 mbar und Umgebungsdruck

p_0 : Umgebungsdruck
 p : Ausgangsdruck

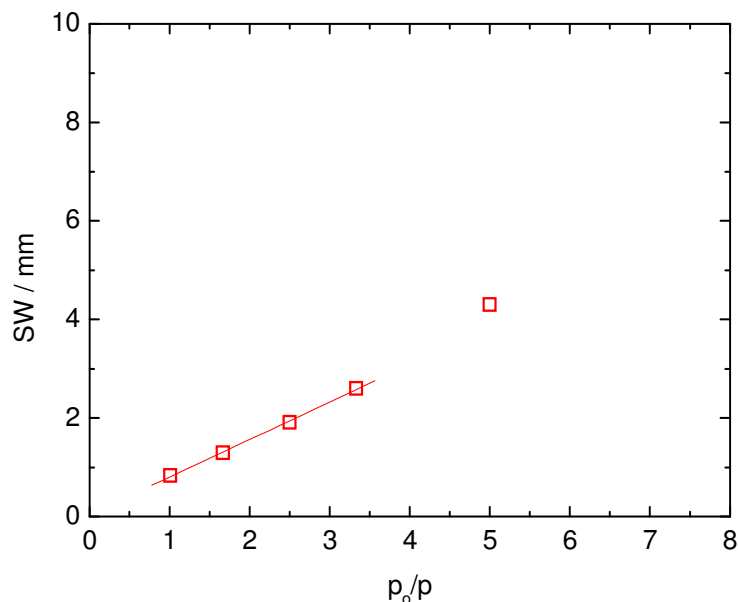


Abb. 48: SW für das Alkoxyalkohol-Gemisches 1 bei 100 °C und Drücken zwischen 200 mbar und Umgebungsdruck

p_0 : Umgebungsdruck

p : Ausgangsdruck

3.5 Maximaler Explosionsdruck

Der maximale Explosionsdruck P_{\max} ist der Höchstwert der Explosionsdrücke, die sich durch Variieren des Brennstoffgehaltes im Brennstoff/Luft-Gemisch ergeben.

3.5.1 Apparatur

Für die Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes existierte während des Versuchszeitraumes noch kein genormtes Verfahren. Innerhalb dieses Zeitraumes wurde auf europäischer Ebene ein entsprechendes Bestimmungsverfahren erarbeitet. Da die PTB in dem zuständigen Normungs-Arbeitskreis vertreten ist, flossen die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens gewonnenen Erfahrungen und Ergebnisse in die Europa-Norm für die Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes ein.

Als Explosionsgefäß wurde ein kugelförmiger, bis 15 bar druckfester Edelstahlbehälter mit einem Innenvolumen von 5 l eingesetzt. Dieses Gefäß hat einen Gemischzuführungs- und zwei Gemischableitungsanschlüsse. Der Messgrößenaufnehmer für die Druckmessungen (Anfangs- und Explosionsdruck) schließt bündig mit der inneren Oberfläche des Explosionsgefäßes ab. Als Zündquelle wird wie beim Bestimmen der Explosionsgrenzen und der SW ein Induktionsfunke mit einer Leistung von etwa 10 Ws eingesetzt. Auch die Gemischaufbereitung erfolgt wie bei den schon beschriebenen Versuchsreihen. Der gesamte Versuchsaufbau (mit Ausnahme der Dosiereinheiten für Luft und Brennstoff) ist in einem Wärmeschrank aufgestellt und kann bis 100 °C thermostatisiert werden (Abb. 49).

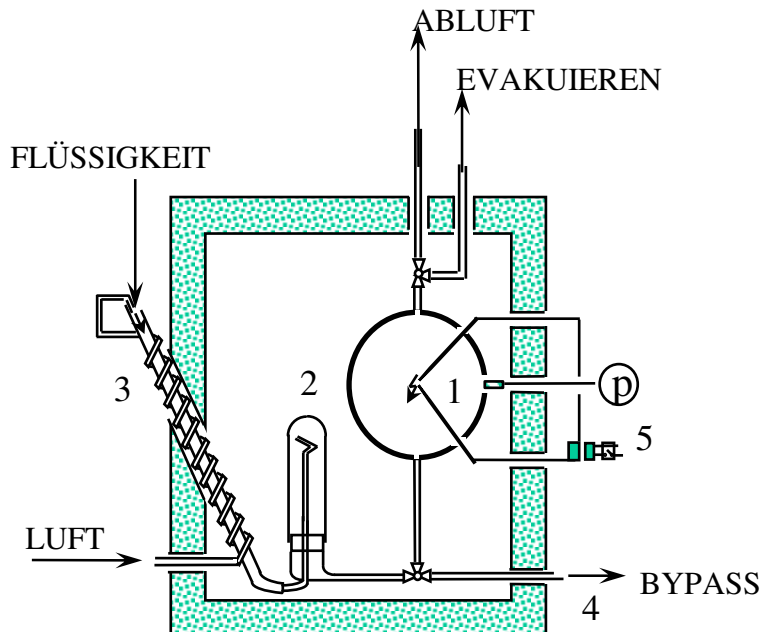


Abb. 49: Prinzipskizze der Apparatur zur Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes für $p \leq 1013 \text{ mbar}$

- | | |
|---|---------------|
| 1: Explosionsgefäß mit Zündelektroden | 2: Mischgefäß |
| 3: Verdampferstrecke | 5: Zündtrafo |
| 4: Temperiereinrichtung (z.B. Wärmeschrank) | |

3.5.2 Durchführung

Den Versuchen wurde der Normvorschlag zugrunde gelegt. Dabei wird die Konzentration des Brennstoffes im Dampf/Luft-Gemisch iterativ so lange variiert, bis der Höchstwert des Explosionsdruckes gefunden ist, wobei zunächst mit dem 1,1fachen der stöchiometrischen Konzentration begonnen wird. Das Explosionsgefäß wird mit dem 10fachen seines Volumens gespült, dann wird auf den gewünschten Versuchsdruck evakuiert und im ruhenden Gemisch gezündet. Der maximale Explosionsdruck wird durch drei Wiederholungsmessungen bestätigt.

3.5.3 Messergebnisse

Die Messergebnisse für Reinstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen sind in der Tabelle 18 und den Abbildungen 50 bis 57 zusammengestellt.

Tabelle 18: P_{max} der untersuchten Reinstoffe in bar bei Drücken unterhalb Umgebungsdruck

Ausgangsdruck	Methanol		Ethanol	i-Propanol		Aceton		Butanon		Ethylacetat	n-Hexan	Cyclohexan	
	50 °C	100 °C	50 °C	50 °C	100 °C	20 °C	100 °C	20 °C	100 °C	20 °C	20 °C	20 °C	100 °C
mbar	50 °C	100 °C	50 °C	50 °C	100 °C	20 °C	100 °C	20 °C	100 °C	20 °C	20 °C	20 °C	100 °C
1013	8,5	7,5	8,7	8,6	7,5	9,3	7,4	9,5	7,5	9,2	9,6	9,5	7,6
800	6,8	6,1	6,9	6,8	6,0	7,5				7,1	7,4		
600	5,0	4,5	5,1	5,1	4,5	5,5	4,5	5,7	4,6	5,4	5,6	5,5	4,6
400	3,3	3,0	3,4	3,4	3,0	3,6			3,1		3,7	3,6	3,1
300						2,7		2,7		2,6	2,8		
200	1,6	1,5	1,7	1,7	1,5	1,8		1,8	1,5	1,8	1,8	1,8	1,5
150		1,1						1,4		1,3	1,4	1,3	
100	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8		0,9	0,7	0,8	1,1	0,9	0,8
50													0,4

Tabelle 19: P_{\max} der untersuchten technischen Produkte in bar bei Drücken unterhalb Umgebungsdruck

Ausgangsdruck	Kohlenwasserstoffgemisch 1	Kohlenwasserstoffgemisch 2	technischer Alkoxyalkohol 1	technischer Alkoxyalkohol 2	Alkoxyalkoholgemisch 1
mbar	100 °C	100 °C	100 °C	100 °C	100 °C
1013	7,6	7,5	7,9	7,2	7,7
800	6,1	5,8	6,2	5,6	6,1
600	4,7	4,4	4,7	4,1	4,5
400	3,0	2,7	3,1	2,7	3,0
200	1,5	1,3	1,5	1,3	1,4
150					1,0
100			0,8	0,6	

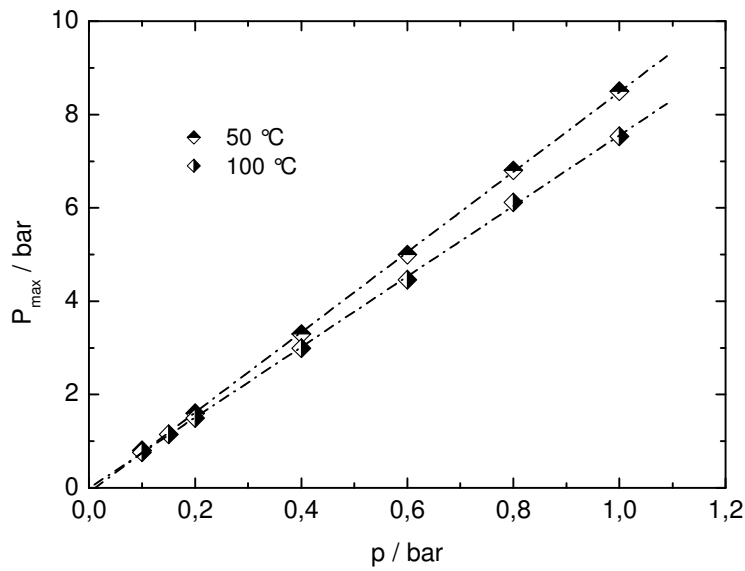


Abb. 50: P_{\max} für Methanol bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 25 mbar und Umgebungsdruck

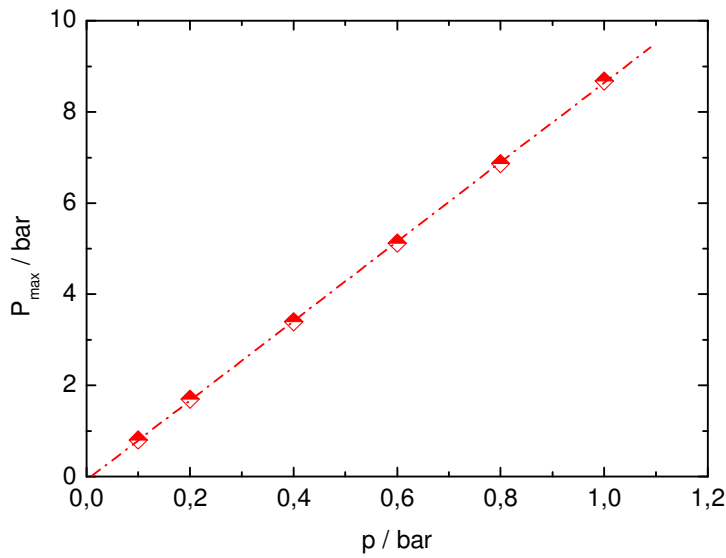


Abb. 51: P_{\max} für Ethanol bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 25 mbar und Umgebungsdruck

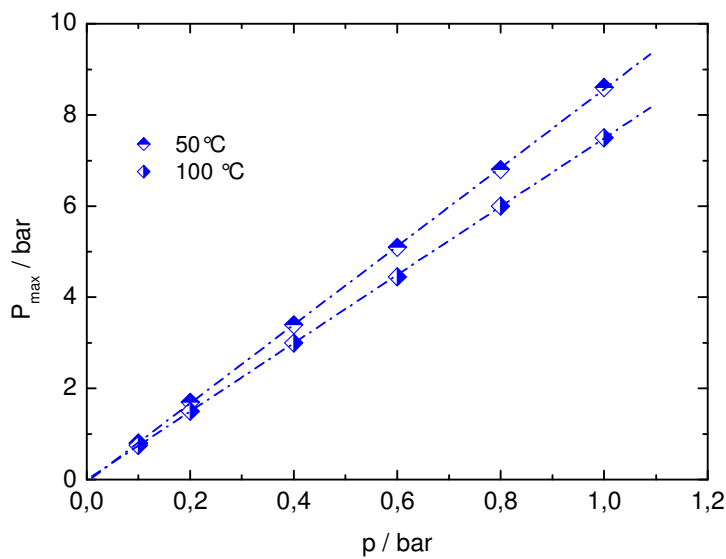


Abb. 52: P_{\max} für i-Propanol bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 25 mbar und Umgebungsdruck

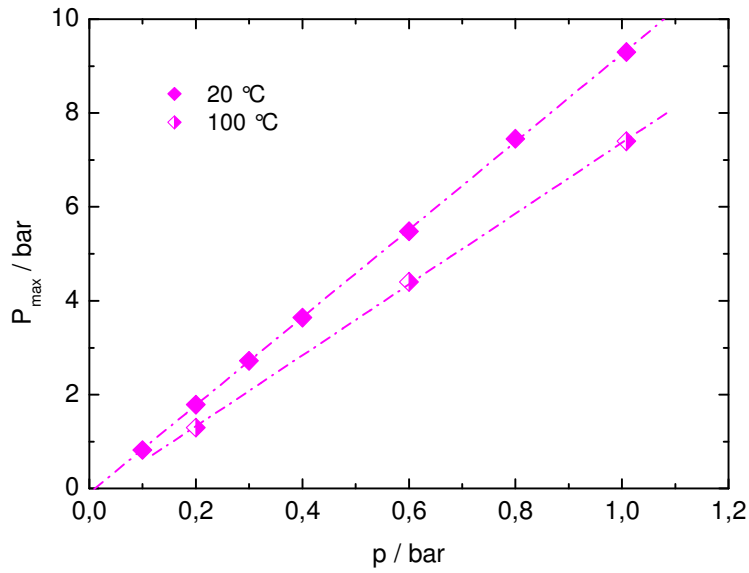


Abb. 53: P_{\max} für Aceton bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 25 mbar und Umgebungsdruck

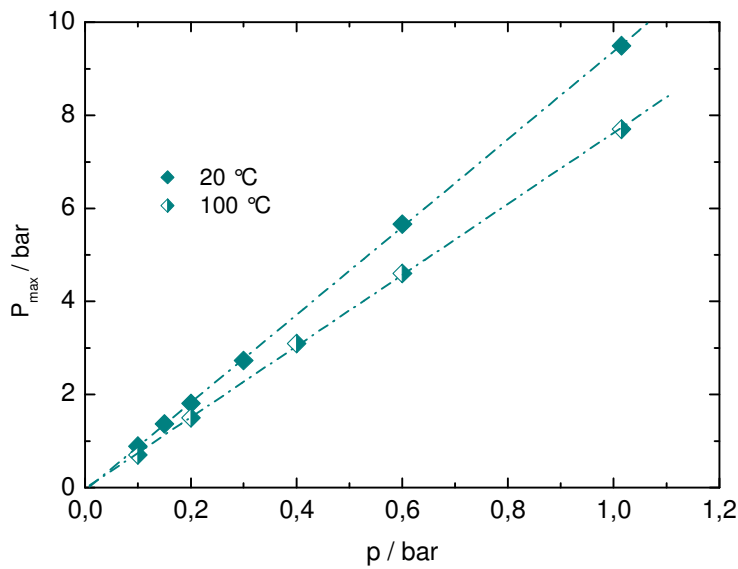


Abb. 54: P_{\max} für Butanon-2 bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 25 mbar und Umgebungsdruck

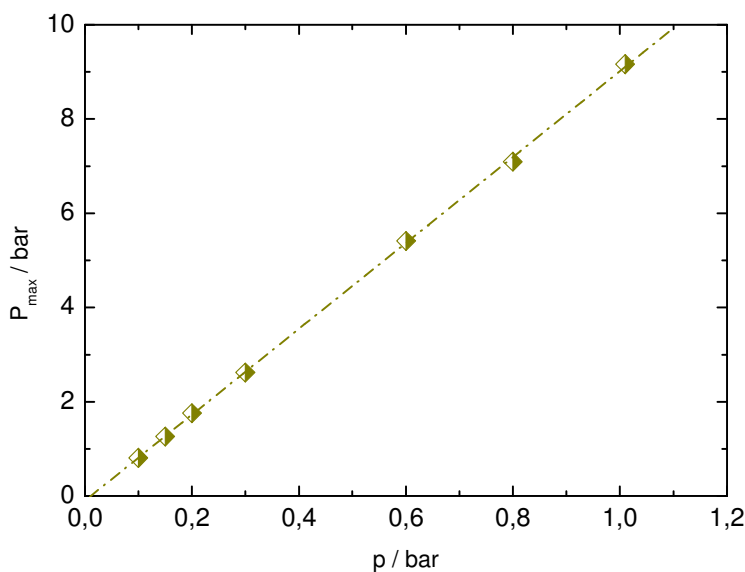


Abb. 55: P_{\max} für Ethylacetat bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 25 mbar und Umgebungsdruck

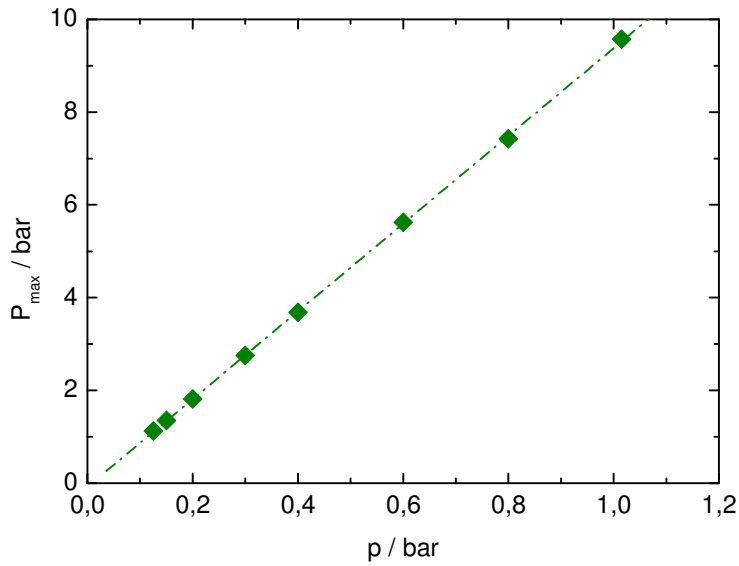


Abb. 56: P_{\max} für n-Hexan bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 25 mbar und Umgebungsdruck

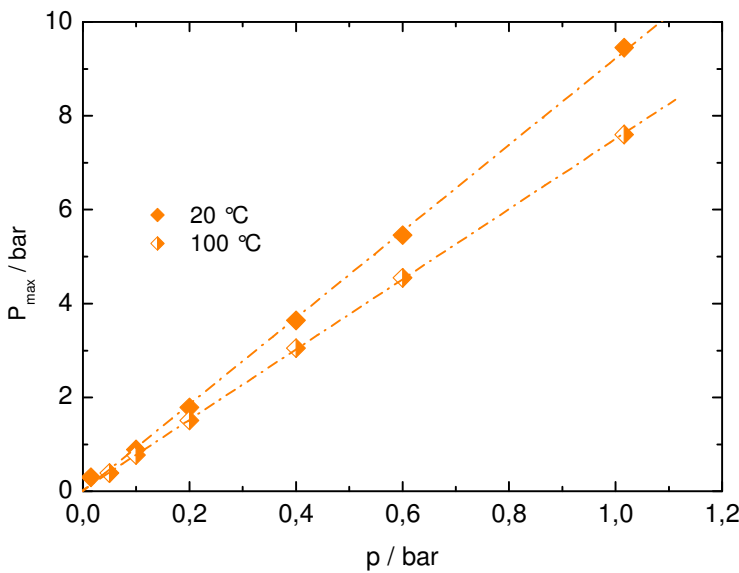


Abb. 57: P_{\max} für Cyclohexan bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 25 mbar und Umgebungsdruck

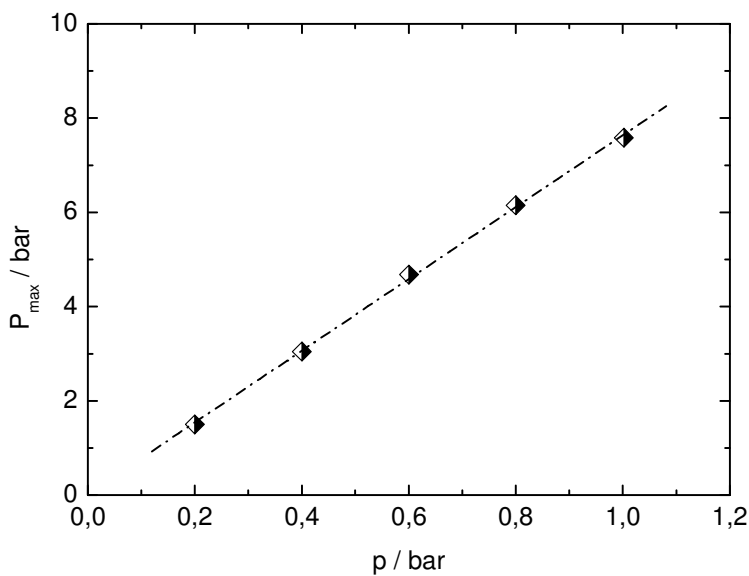


Abb. 58: P_{\max} für KW-Gemisch 1 bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 25 mbar und Umgebungsdruck

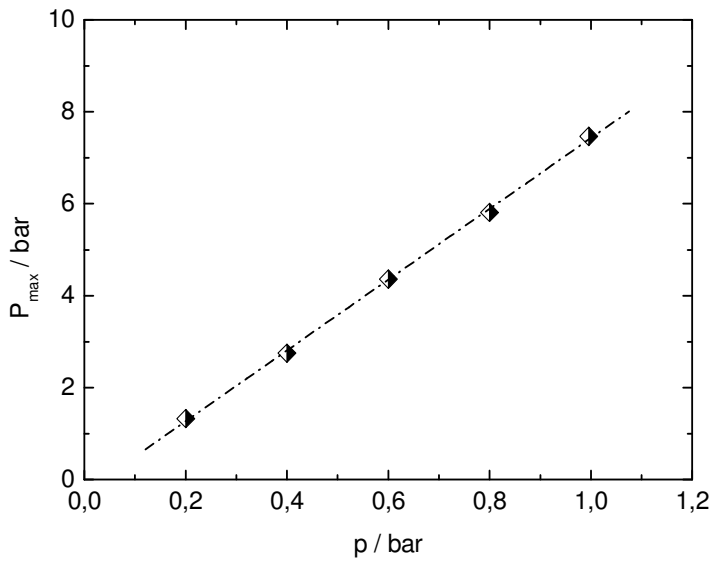


Abb. 59: P_{\max} für KW-Gemisch 2 bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 25 mbar und Umgebungsdruck

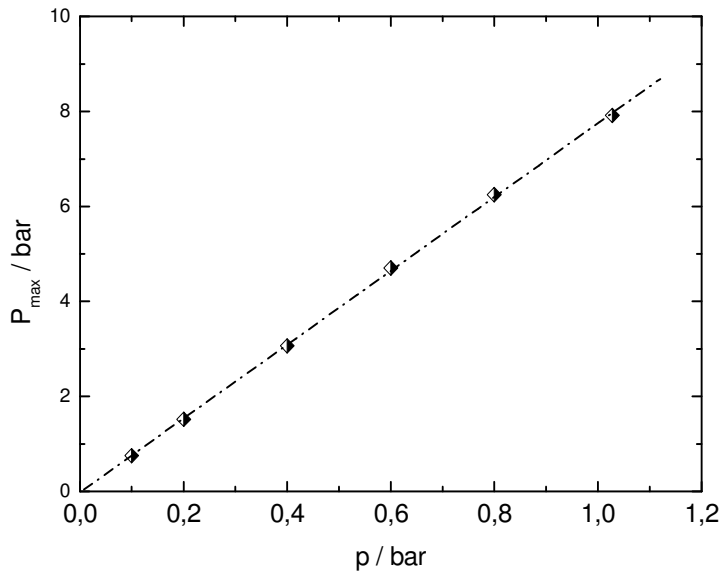


Abb. 60: P_{\max} für AA 1 bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 25 mbar und Umgebungsdruck

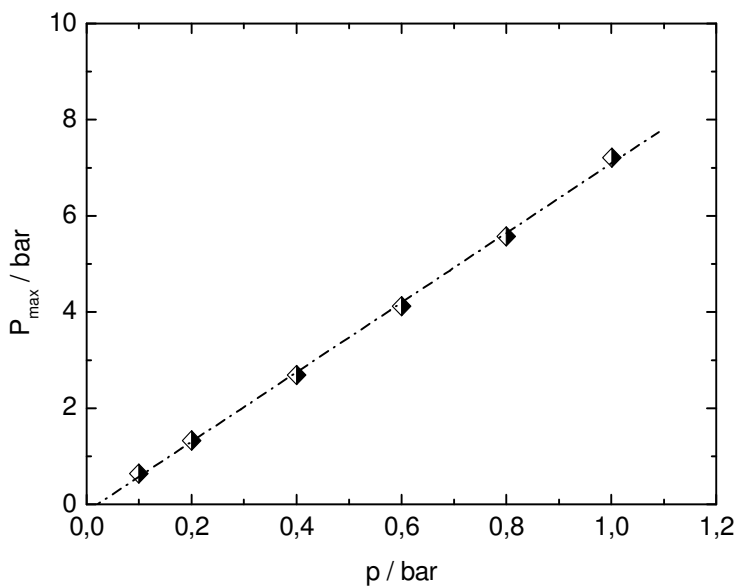


Abb. 61: P_{\max} für AA 2 bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 25 mbar und Umgebungsdruck

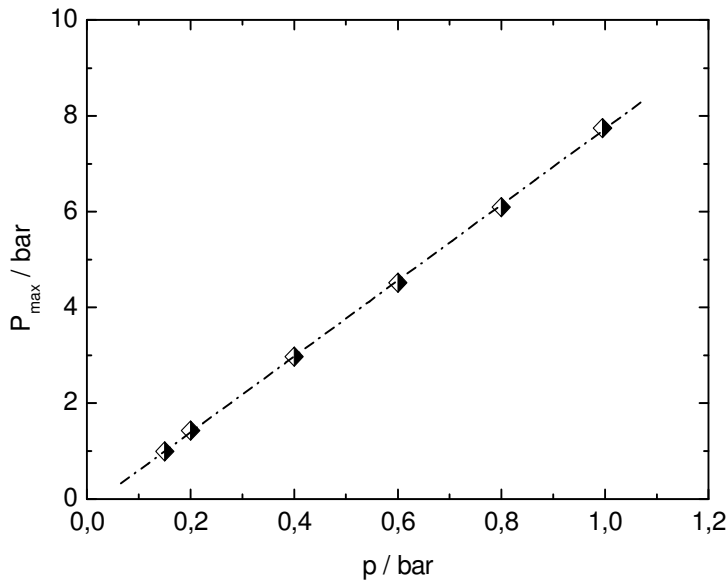


Abb. 62: P_{\max} für AA-Gemisch 1 bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zwischen 25 mbar und Umgebungsdruck

Über den gesamten untersuchten Druckbereich ergibt sich eine proportionale Abhängigkeit vom Ausgangsdruck:

$$P_{\max}(p) = P_{\max, o} \cdot \frac{p}{p_o}$$

wobei: $P_{\max}(p)$ = maximaler Explosionsdruck bei p in bar

$P_{\max, o}$ = maximaler Explosionsdruck bei Umgebungsdruck in bar

p = Ausgangsdruck in bar

p_o = atmosphärischer Druck (Umgebungsdruck) in bar

Ebenso ergibt sich eine proportionale Abhängigkeit von der Temperatur vor der Zündung:

$$P_{\max}(\theta) = P_{\max, o} \cdot \frac{\theta_0}{\theta}$$

wobei: $P_{\max}(\theta)$ = maximaler Explosionsdruck bei θ in bar

$P_{\max, o}$ = maximaler Explosionsdruck bei Umgebungstemperatur in bar

θ_0 = Umgebungstemperatur in K

θ = Ausgangstemperatur (Temperatur vor der Zündung) in K

Die Tabelle 19 und die Abbildungen 58 bis 62 enthalten die Messergebnisse für die technischen Produkte. Wegen des niedrigeren Dampfdruckes dieser Produkte waren Messungen bei Temperaturen unter 100 °C nicht möglich. Es gilt die gleiche Druckabhängigkeit wie bei den Reinstoffen.

4. Diskussion

Die untersuchten sicherheitstechnischen Kenngrößen des Explosionsschutzes - UEG, OEG, SGK, SW, P_{\max} - charakterisieren zwei Aspekte des Explosionsschutzes: UEG, OEG und SGK kennzeichnen den Explosionsbereich; SW und P_{\max} beschreiben neben anderen Kenngrößen die Auswirkungen einer Explosion.

4.1 Druckabhängigkeit des Explosionsbereiches bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Abbildungen 63 bis 73 zeigen für Reinstoffe und technische Gemische die Druckabhängigkeit der Explosionsbereiche.

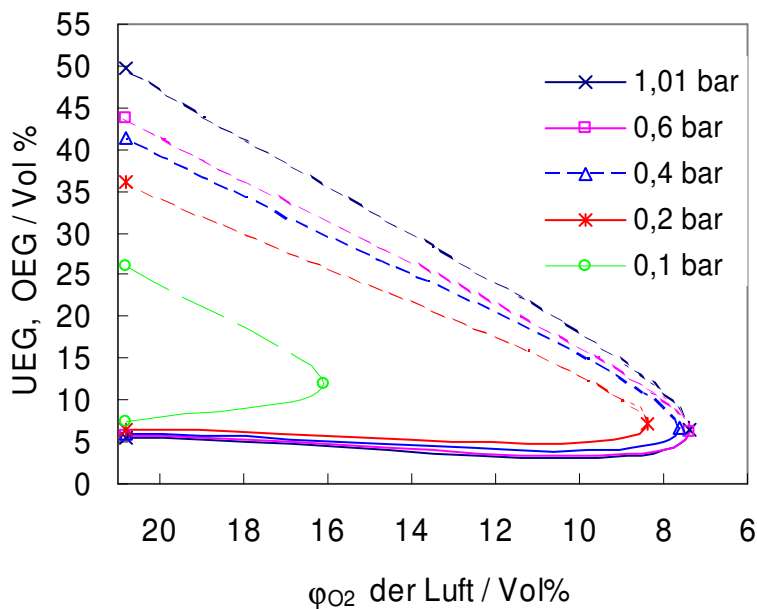


Abb. 63: Explosionsbereich von Methanol bei 100 °C für Drücken zwischen 100 mbar und Umgebungsdruck

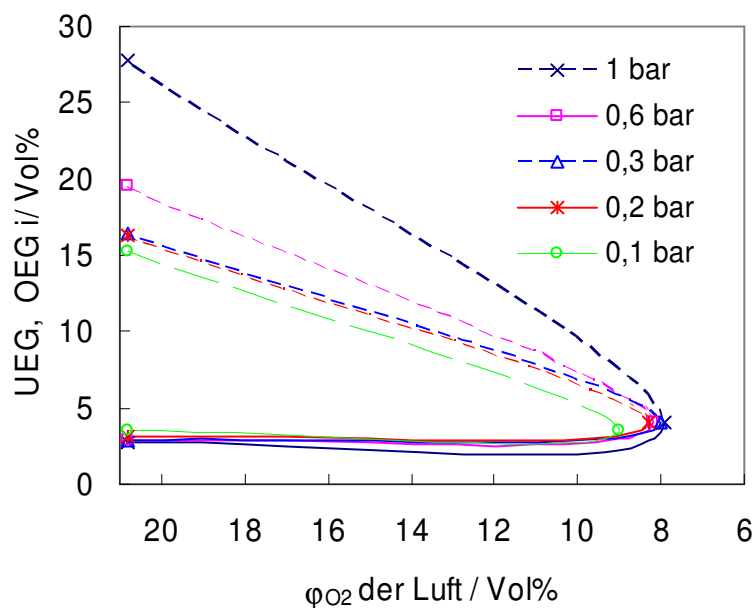


Abb. 64: Explosionsbereich von Ethanol bei 100 °C für Drücken zwischen 100 mbar und Umgebungsdruck

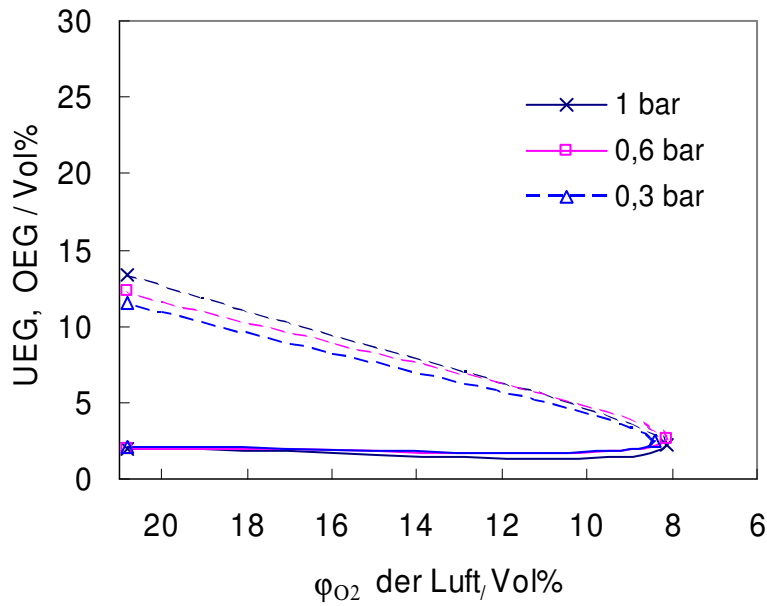


Abb. 65: Explosionsbereich von i-Propanol bei 100 °C für Drücken zwischen 300 mbar und Umgebungsdruck

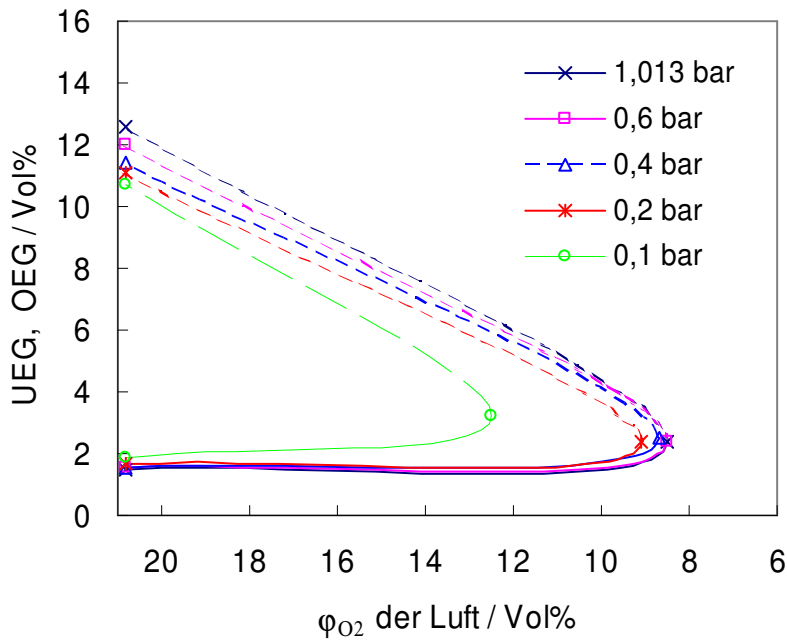


Abb. 66: Explosionsbereich von Butanon-2 bei 100 °C für Drücken zwischen 100 mbar und Umgebungsdruck

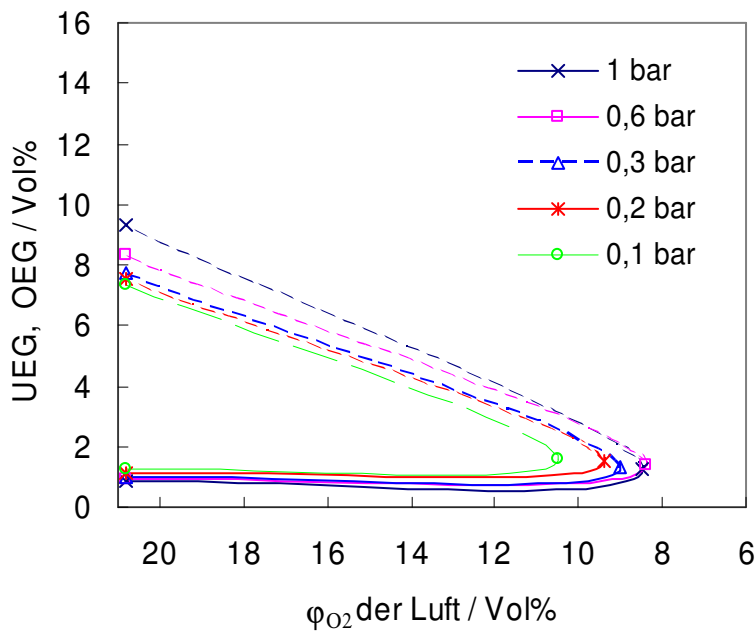


Abb. 67: Explosionsbereich von Cyclohexan bei 100 °C für Drücken zwischen 100 mbar und Umgebungsdruck

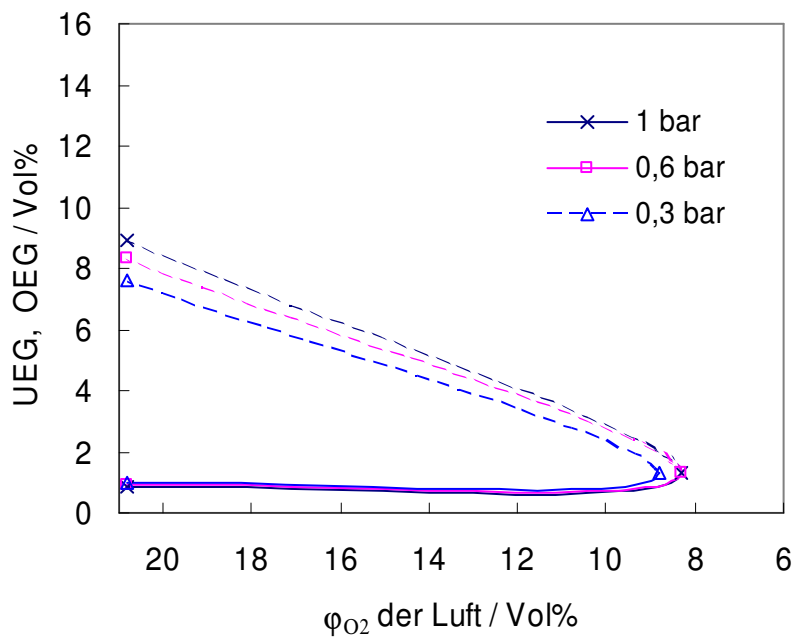


Abb. 68: Explosionsbereich von n-Hexan bei 100 °C für Drücken zwischen 300 mbar und Umgebungsdruck

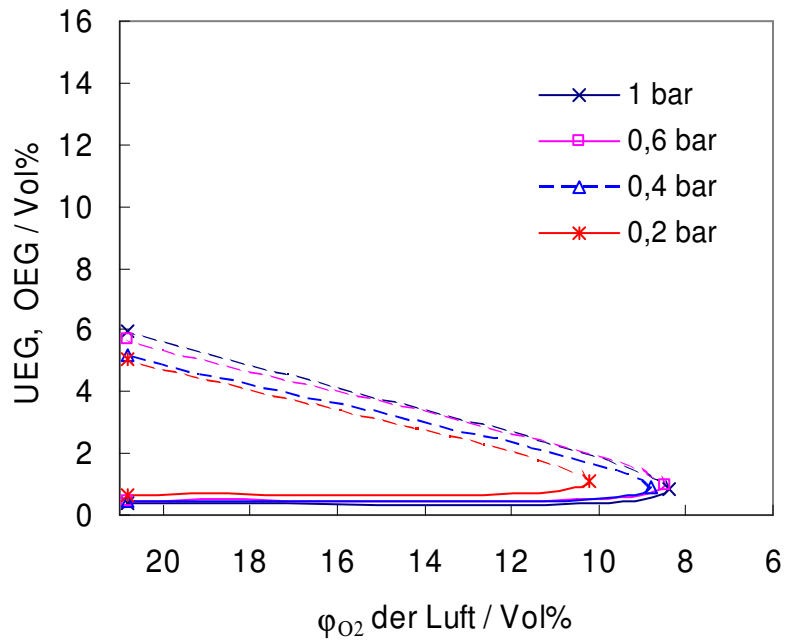


Abb. 69: Explosionsbereich von KW-Gemisch 1 bei 100 °C für Drücken zwischen 200 mbar und Umgebungsdruck

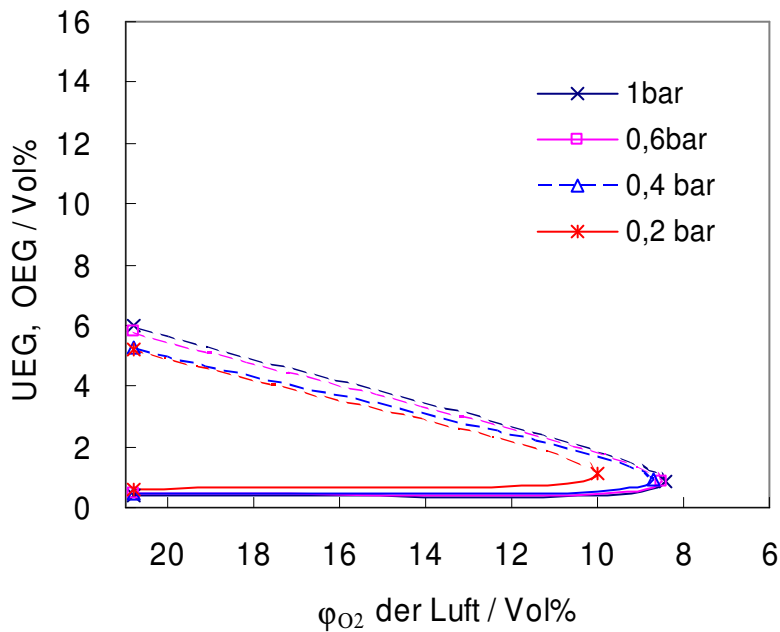


Abb. 70: Explosionsbereich von KW-Gemisch 2 bei 100 °C für Drücken zwischen 200 mbar und Umgebungsdruck

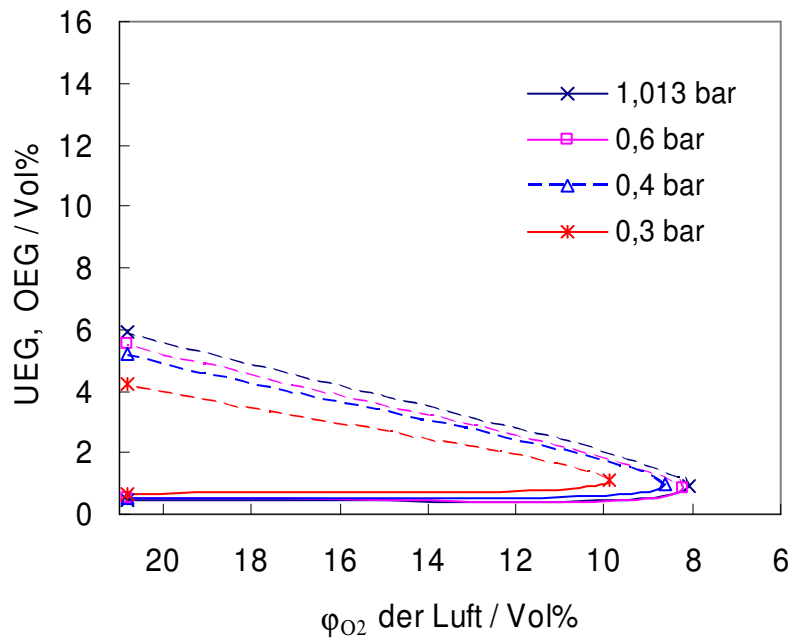


Abb. 71: Explosionsbereich von KW-Gemisch 3 bei 100 °C für Drücken zwischen 300 mbar und Umgebungsdruck

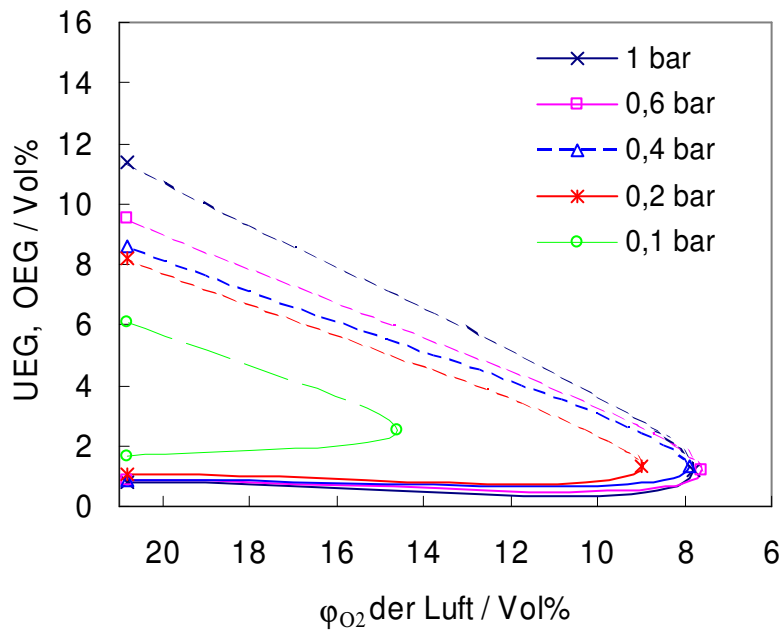


Abb. 72: Explosionsbereich von AA 1 bei 100 °C für Drücken zwischen 100 mbar und Umgebungsdruck

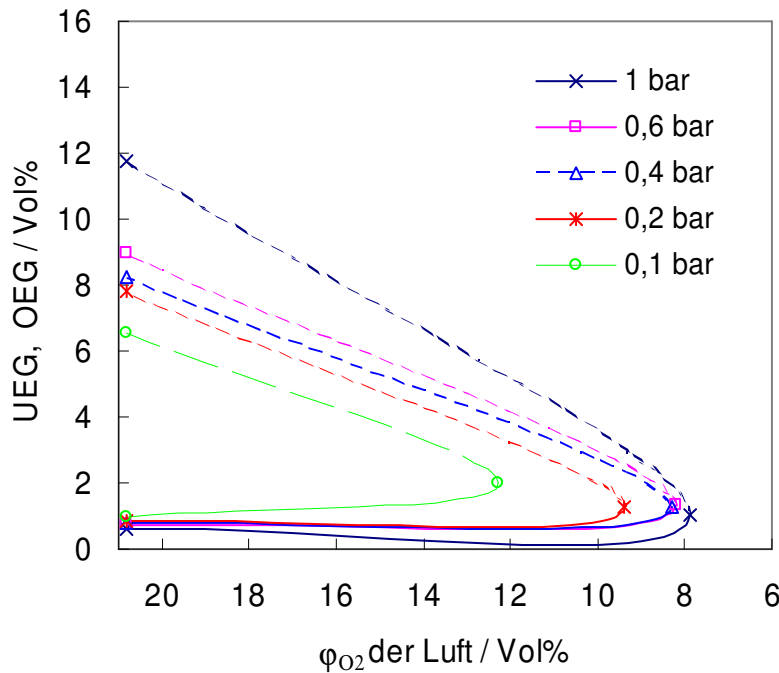


Abb. 73: Explosionsbereich von AA-Gemisch 1 bei 100 °C für Drücken zwischen 100 mbar und Umgebungsdruck

Dabei wurde der Verlauf der OEG (gestrichelt) abgeschätzt. Die Explosionsbereiche verengen sich mit sinkendem Druck, jedoch nicht kontinuierlich. Bis zu einem Druck von ca. 400 mbar zeigen UEG und OEG nur geringe Änderungen. Erst bei Drücken unterhalb 400 mbar ist eine deutliche Verengung des Explosionsbereiches gegeben, wobei für manche Reinstoffe (Abb. 14 bis 16) und technische Produkte (Abb. 17 bis 22) erst ab Drücken kleiner 200 mbar eine deutliche Verengung nachgewiesen wurde

Die Abbildungen 74 bis 80 zeigen die Änderung der Explosionsgrenzen (UEG, OEG) mit dem Ausgangsdruck aufgetragen als aktuelle Konzentration in g/m^3 . Es wird dabei zum einen deutlich, dass der Explosionsbereich bei sehr niedrigen Drücken nur noch einen recht geringen Konzentrationsbereich umfasst, zum anderen zeigt ein Vergleich mit den Messreihen des maximalen Explosionsdruckes (Tab. 18, 19), dass selbst so geringe Mengen noch explosionsfähig sind.

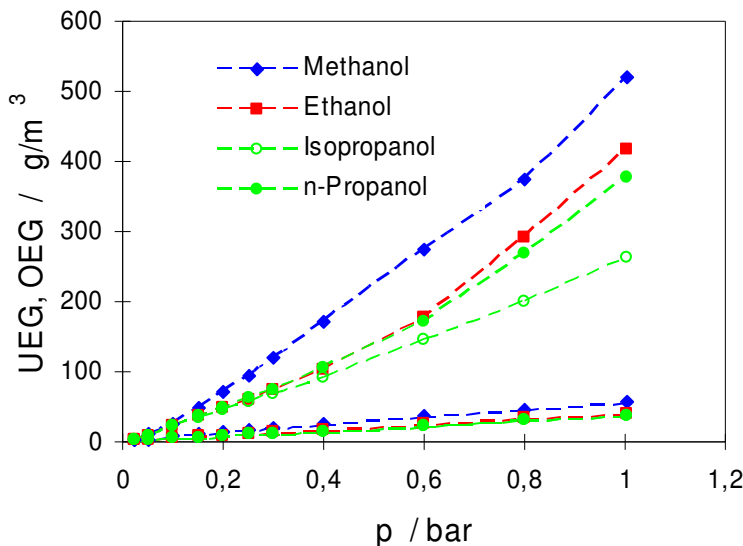


Abb. 74: UEG, OEG der untersuchten Alkohole als aktuelle Konzentration bei 100°C für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

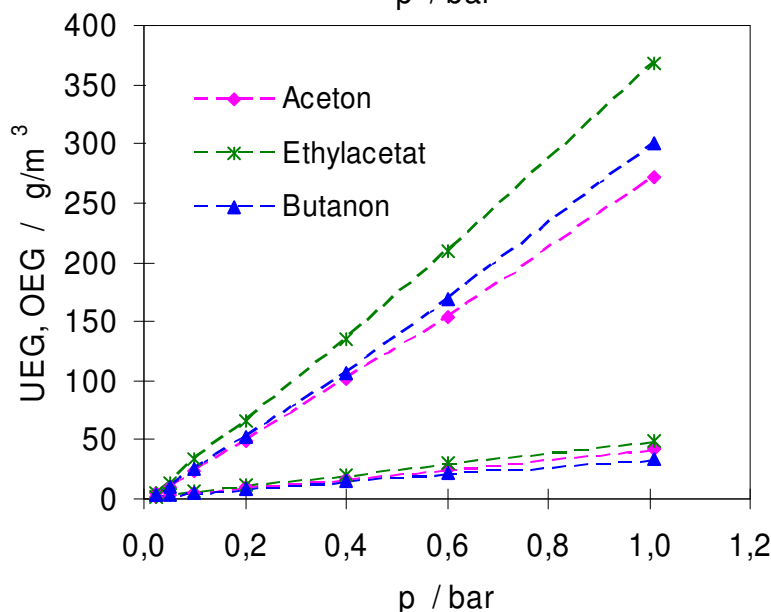


Abb. 75: UEG, OEG der untersuchten Ketone und Ester als aktuelle Konzentration bei 100°C für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

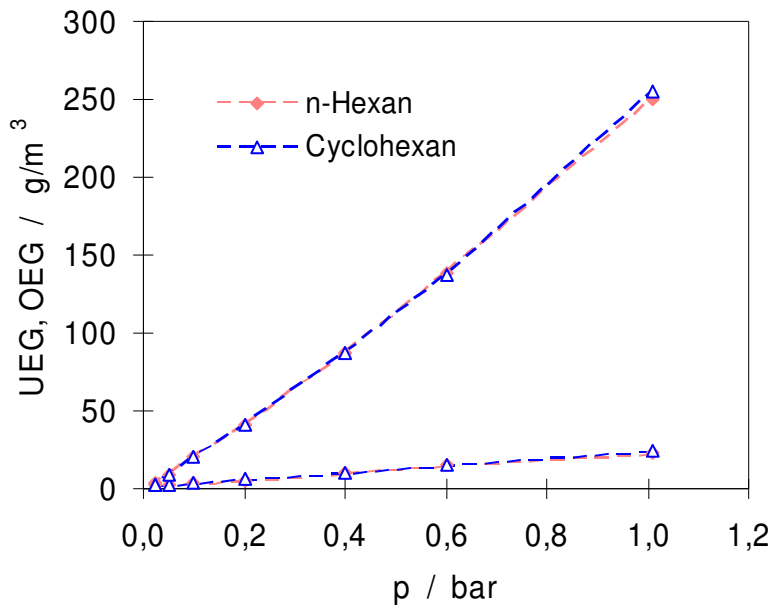


Abb. 76: UEG, OEG der untersuchten Kohlenwasserstoffe als aktuelle Konzentration bei 100°C für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

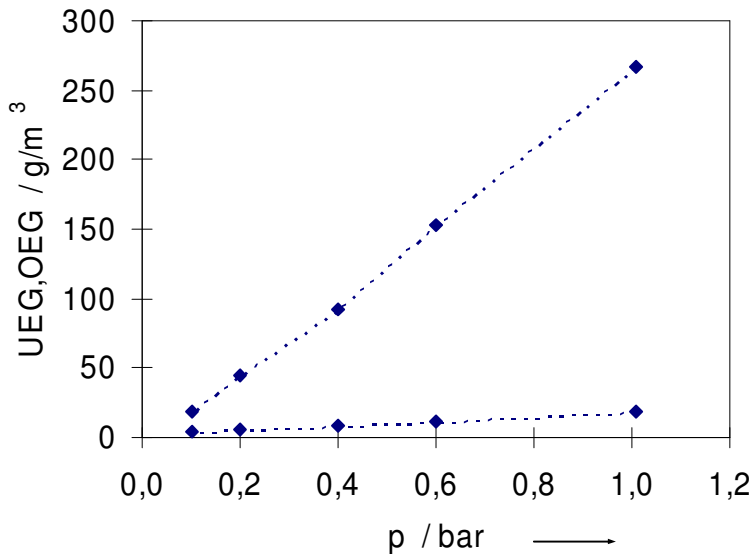


Abb. 77: UEG, OEG des untersuchten Kohlenwasserstoff-Gemisches 1 als aktuelle Konzentration bei 100°C für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

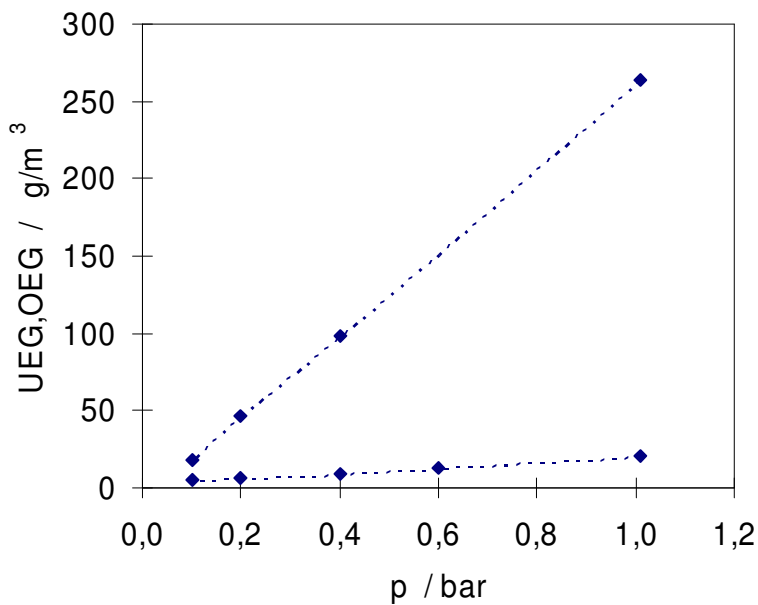


Abb. 78: UEG, OEG des untersuchten Kohlenwasserstoff-Gemisches 2 als aktuelle Konzentration bei 100°C für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

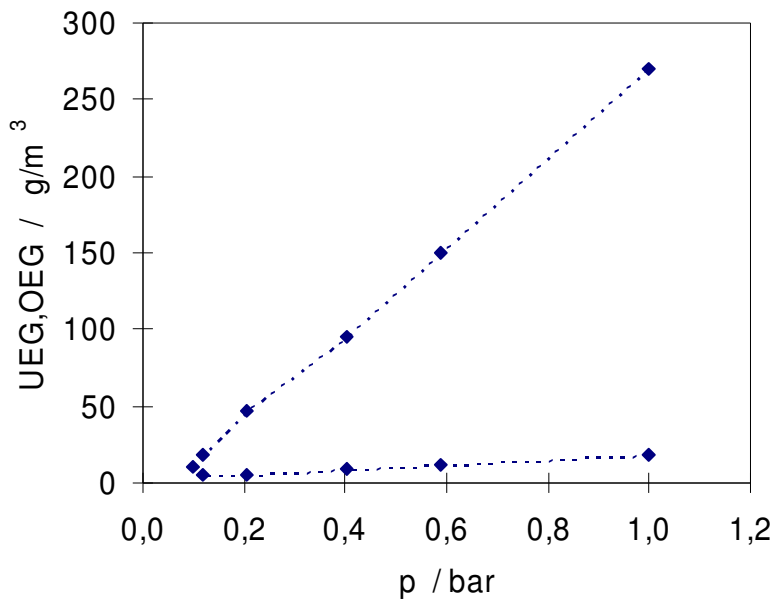


Abb. 79: UEG, OEG des untersuchten Kohlenwasserstoff-Gemisches 3 als aktuelle Konzentration bei 100°C für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

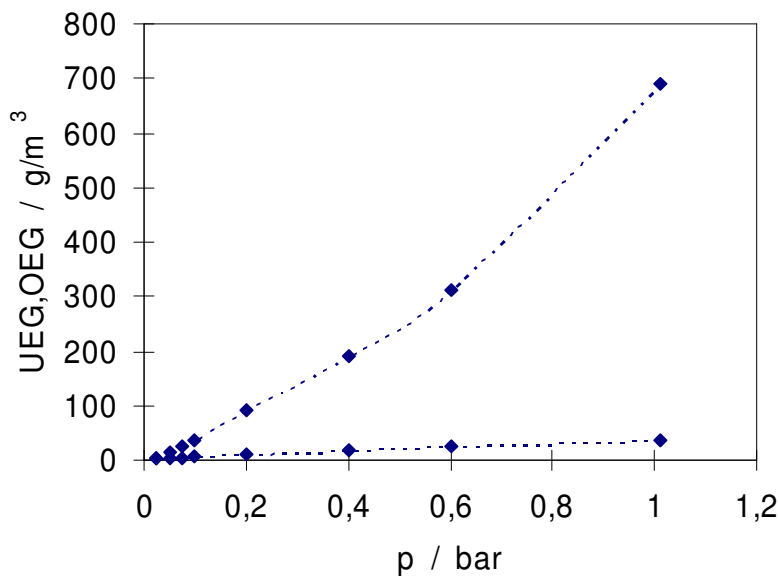


Abb. 80: UEG, OEG des untersuchten Alkoxyalkohol-Gemisches 1 als aktuelle Konzentration bei 150°C für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

Diese Abhängigkeit gilt analog auch bei höheren Temperaturen, wobei die Explosionsbereiche bei gleichen Drücken sich mit Erhöhen der Temperatur aufweiten. Daraus ergibt sich, dass die Temperaturabhängigkeit der UEG für Drücke zwischen atmosphärischem Druck und ca. 300 mbar unverändert bleibt. Sie liegt für diesen Bereich bei 12 % - 14 % pro 100 K und entspricht somit den Werten, die auch für andere Reinstoffe bei Umgebungsdruck ermittelt wurden [11, 12]. Sie steigt jedoch auf über 40 % pro 100 K bei Drücken von 100 mbar und darunter an.

Ähnliches gilt für die Temperaturabhängigkeit der SGK. Für den Bereich atmosphärischen Druck bis 300 mbar liegt sie bei ca. 10 % pro 100 K und entspricht somit den Werten, die für andere Reinstoffe bei atmosphärischem Druck ermittelt wurden [13]. Sie steigt auf über 30 % pro 100 K bei Drücken unter 300 mbar an. Für die OEG lie-

gen z.Z. keine systematischen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit bei atmosphärischem Druck vor.

Da die Temperaturabhängigkeiten von UEG und SGK ausgeprägter sind als die Druckabhängigkeiten, wird der Anstieg der UEG bzw. SGK, der sich bei Absenken des Druckes von 1013 mbar auf unter 300 mbar ergibt, kompensiert durch ein Erhöhen der Gemischtemperatur von 20 °C auf 100 °C. Abb. 81 und 82 zeigt dies am Beispiel einzelner untersuchter Stoffe.

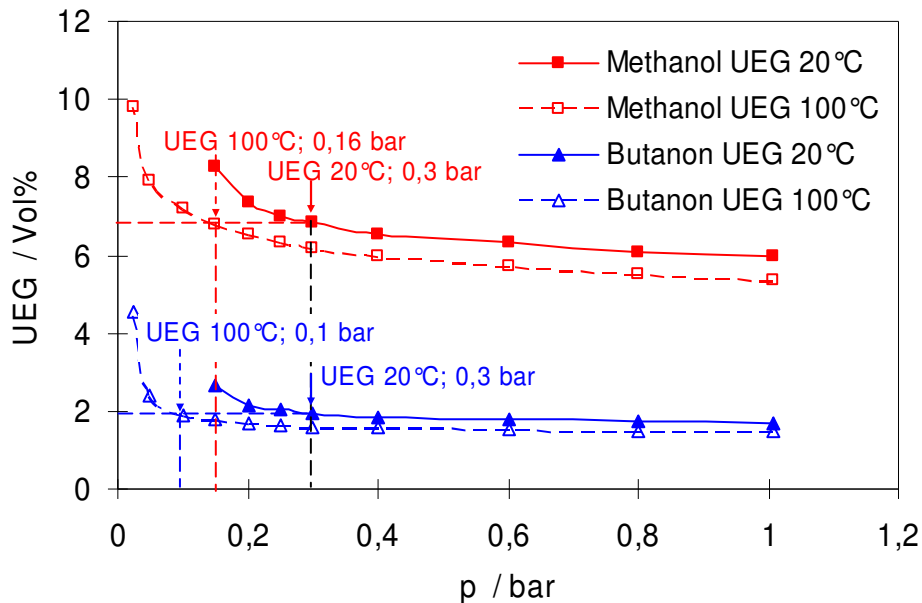


Abb. 81: UEG einiger untersuchter Reinstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

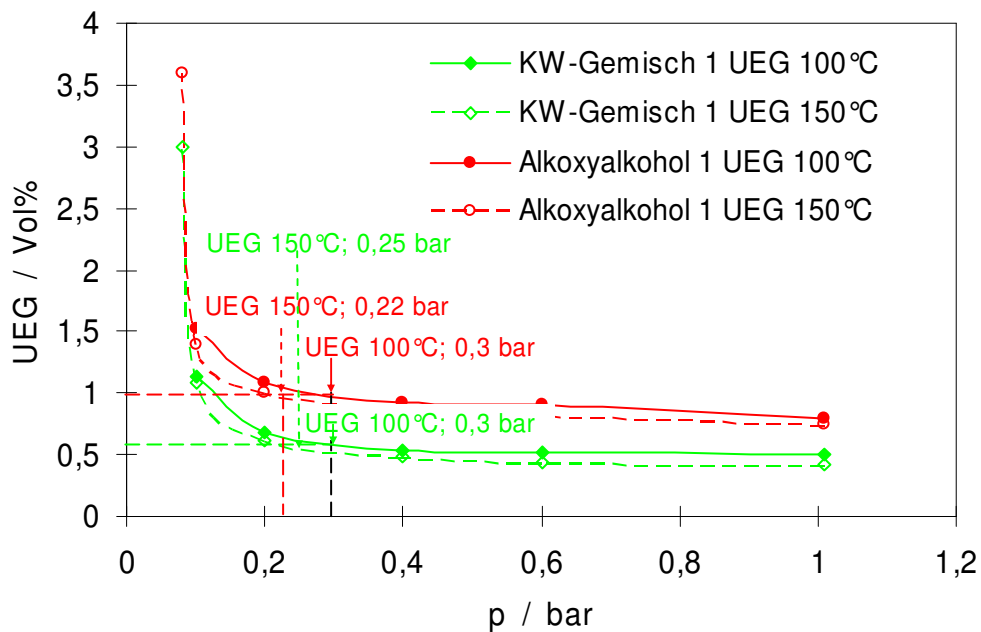


Abb. 82: UEG einiger untersuchter technischer Produkte bei unterschiedlichen Temperaturen für Drücke unterhalb Umgebungsdruck

Der Druck, bis zu dem explosionsfähige Gemische möglich sind (Mindestzünddruck), sinkt mit steigender Temperatur (Tabellen 20 und 21). Die durchgeführten Untersuchungen ergeben allerdings unterschiedliche (stoffabhängige) Mindestzünddrücke bei gleichen Temperaturen. Sie liegen jedoch deutlich niedriger als die aus der Literatur bekannten Werte (200 mbar bis 500 mbar) [14, 15]. Ursache dafür dürften die unterschiedlichen Versuchsanordnungen, vor allem der geringere Durchmesser des dort verwendeten Explosionsgefäßes sein. Da die Löscheffekte der Wand mit sinkendem Druck zunehmen, werden Flammen in engen Röhren (hohes Verhältnis von Wandoberfläche zu Volumen) leichter gelöscht als in weiten Röhren bei gleichem Ausgangsdruck. Vergleichbar niedrige Mindestzünddrücke wurden bislang nur für Gase und Stäube nachgewiesen [16].

Tabelle 20: Mindestzünddrücke in mbar der untersuchten Reinstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen

T °C	Methanol	Ethanol	Iso- propanol	Aceton	Butanon-2	Ethyl- acetat	n- Hexan	Cyclo- hexan	n- Undecan
20	150	100	100	100	150	100	100	100	
50	100	50							
100	50	25	25	25	25	25	25	25	50
150	25	25							

Tabelle 21: Mindestzünddrücke in mbar der untersuchten technischen Produkte bei unterschiedlichen Temperaturen

T °C	KW- Gemisch 1	KW- Gemisch 2	KW- Gemisch 3	KW- Gemisch 4	technischer Alkoxyalkohol 1	technischer Alkoxyalkohol 2	AA-Gemisch 1	AA-Gemisch 2
80	100							
100	100	120	50	100	100	100	25	
150	80	80	50	100	80	100	25	25

4.2 Druckabhängigkeit der Explosionswirkung bei unterschiedlichen Temperaturen

Im Gegensatz zu den Kenngrößen, die den Explosionsbereich beschreiben (UEG, OEG, SGK) zeigen die Kenngrößen, die die Auswirkung einer Explosion beschreiben (P_{\max} , SW) eine deutliche, proportionale Druckabhängigkeit über den gesamten untersuchten Druckbereich.

Der maximale Explosionsdruck wird sowohl mit der Erniedrigung des Ausgangsdruckes als auch mit der Erhöhung der Temperatur kleiner. Diese im Prinzip bekannte Abhängigkeit [17] läßt sich aufgrund der durchgeführten Untersuchungen mathematisch fassen:

$$P_{\max}(p, \theta) = P_{\max,o} \cdot \frac{p \cdot \theta_0}{p_0 \cdot \theta}$$

$P_{\max}(p, \theta)$	= maximaler Explosionsdruck beim Druck p und der Temperatur θ in bar
$P_{\max,o}$	= maximaler Explosionsdruck bei atmosphärischem Druck und Umgebungstemperatur in bar
p	= Ausgangsdruck in bar
p_0	= atmosphärischer Druck in bar
θ_0	= Umgebungstemperatur in K
θ	= Temperatur vor der Zündung in K

Tabelle 22 belegt dies am Beispiel einiger Reinstoffe, Tabelle 23 am Beispiel einiger technischer Produkte.

Der maximale Explosionsdruck ist somit mit einem stoffspezifischen Faktor proportional zum Ausgangsdruck. Da dieser Faktor nach den vorliegenden Untersuchungen bei 7,5 bis 10 liegt, wird der maximale Explosionsdruck erst ab Ausgangsdrücken von 135 mbar bis 100 mbar niedriger als 1 bar.

Für die SW gilt die umgekehrte proportionale Abhängigkeit vom Druck (s. 3.4.3) bis ca. 300 mbar; stoffspezifische Faktoren [5] sind nicht notwendig. Für Drücke kleiner 300 mbar gilt dieser Zusammenhang nicht mehr (Abb. 35 bis 48). Dann erreicht offensichtlich der Löschabstand für stöchiometrische Gemische die Größenordnung des Radius des inneren Zündvolumens der Spaltweitenapparatur.

Tabelle 22: Gemessene und nach $P_{\max}(p, \theta) = P_{\max 0} \frac{p \cdot \theta_0}{p_0 \cdot \theta}$ berechnete maximale Explosionsdrücke in bar der untersuchten Reinstoffe

Ausgangsdruck mbar	Methanol				Ethanol		Isopropanol				Ethylacetat	
	50 °C		100 °C		50 °C		50 °C		100 °C		20 °C	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
1013	8,5	8,5	7,5	7,4	8,7	8,7	8,6	8,6	7,5	7,4	9,2	9,2
800	6,8	6,7	6,1	5,8	6,9	6,9	6,8	6,8	6,0	5,9	7,1	7,3
600	5	5,0	4,5	4,4	5,1	5,2	5,1	5,1	4,5	4,4	5,4	5,4
400	3,3	3,4	3,0	2,9	3,4	3,4	3,4	3,4	3,0	2,9		
300											2,6	2,7
200	1,6	1,7	1,5	1,5	1,7	1,7	1,7	1,7	1,5	1,5	1,8	1,8
150			1,1	1,1							1,3	1,4
100	0,8	0,8	0,8	0,7	0,8	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,8	0,9

Ausgangsdruck mbar	Aceton		Butanon-2				n-Hexan		Cyclohexan			
	20 °C		20 °C		100 °C		20 °C		20 °C		100 °C	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
1013	9,3	9,3	9,5	9,5	7,5	7,5	9,6	9,6	9,5	9,5	7,6	7,5
800	7,5	7,3					7,4	7,6				
600	5,5	5,5	5,7	5,6	4,6	4,4	5,6	5,7	5,5	5,6	4,6	4,4
400	3,6	3,7			3,1	2,9	3,7	3,8	3,6	3,8	3,1	2,9
300	2,7	2,8	2,7	2,8			2,8	2,8			2,8	
200	1,8	1,8	1,8	1,9	1,5	1,5	1,8	1,9	1,8	1,9	1,5	1,5
150			1,4	1,4			1,4	1,4	1,3	1,4		
100	0,8	0,9	0,9	0,9	0,7	0,7			0,9	0,9	0,8	0,7
50							1,12	0,5			0,4	0,4

Tabelle 23: Gemessene und nach $P_{\max}(p, \theta) = P_{\max 0} \frac{p \cdot \theta_0}{p_0 \cdot \theta}$ berechnete maximale Explosionsdrücke in bar der untersuchten technischen Produkte

Ausgangsdruck mbar	KW-emisch 1 100 °C		KW-Gemisch 2 100 °C		Alkoxyalkohol 1 100 °C		Alkoxyalkohol 2 100 °C		AA-Gemisch 1 100 °C	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
1013	7,6	7,6	7,5	7,5	7,9	7,9	7,2	7,2	7,7	7,7
800	6,1	6,0	5,8	5,9	6,2	6,2	5,6	5,7	6,1	6,1
600	4,7	4,5	4,4	4,4	4,7	4,7	4,1	4,3	4,5	4,6
400	3,0	3,0	2,7	3,0	3,1	3,1	2,7	2,8	3,0	3,1
200	1,5	1,5	1,3	1,5	1,5	1,6	1,3	1,4	1,4	1,5
150									1,0	1,1
100					0,8	0,8	0,6	0,7		

Für die Abschätzung des Löschabstandes bei 300 mbar wurde angenommen, daß er mit sinkendem Druck im selben Maße anwächst wie die Flammenfrontdicke. Die dazu notwendigen Daten wurden der Literatur [18, 19, 20] entnommen.

Eine ähnliche Abschätzung gibt es im Zusammenhang mit dem Entzündungsverhalten stöchiometrischer Gemische im Unterdruck [16].

5. Sicherheitstechnische Auswirkungen und Folgerungen

Das Forschungsvorhaben hat die von der PTB und einigen anderen vertretene Auffassung bestätigt, dass Explosionen auch bei Ausgangsdrücken deutlich unterhalb 300 mbar möglich sind. Damit ist bei Unterschreiten dieses Druckes der Explosionsschutz nicht von selbst gegeben.

Ist die Apparatur bzw. Anlage nicht für Druckbelastungen ausgelegt, können schädliche Auswirkungen einer Explosion auf die Umgebung erst bei Drücken von etwa 100 mbar und darunter sicher vermieden werden.

Ein Unterschreiten der UEG wird im Falle einer brennbaren Flüssigkeit mit abnehmendem Druck schwieriger. Man erreicht - je nach Dampfdruck der Flüssigkeit - entsprechend dem Sättigungsdampfdruck früher oder später Konzentrationen oberhalb der UEG, da der Partialdruck solange druckunabhängig ist, bis der Gesamtdruck die Höhe des Partialdruckes erreicht.

An der OEG sollte - sofern nicht die Druckabhängigkeit der OEG einer speziellen brennbaren Flüssigkeit für ein Gefäß mit vergleichbaren Abmessungen wie die zu beurteilende Anlage bekannt ist - der Wert bei atmosphärischem Druck als oberer Grenzwert der OEG zugrunde gelegt werden. Sicherheit bei Arbeiten oberhalb der OEG ist insbesondere bei Drücken unterhalb des atmosphärischen Druckes nur dann gegeben, wenn ein Lufteinbruch (z.B. durch ein Leck im Vakuumsystem) nicht möglich ist, weil z.B. nur Inertgas oder ein brennbares Gas einströmen kann. Die dabei einzuhaltenden Sauerstoffgrenzwerte wurden in dem Forschungsvorhaben ebenfalls ermittelt.

Sofern es nicht möglich ist, explosionsfähige Gemische bei Drücken unterhalb des atmosphärischen Druckes zu vermeiden, muss - wie im Explosionsschutz allgemein üblich - versucht werden, Zündquellen zu vermeiden oder die Anlage muss dem zu erwartenden Explosionsdruck standhalten, d.h. sie muss für den Druck P_{\max} ausge-

legt werden. Der maximale Explosionsdruck ist mit einem stoffspezifischen Faktor proportional zum Ausgangsdruck. Da dieser Faktor nach den vorliegenden Untersuchungen bei 7,5 bis 10 liegt, wird der maximale Explosionsdruck erst ab Ausgangsdrücken von 135 mbar bis 100 mbar niedriger als 1 bar.

Von Anfang an waren die Versuche mit Zustimmung des berufsgenossenschaftlichen Beraterkreises so geplant worden, dass möglichst frühzeitig zumindest qualitative Ergebnisse in die Beratung der Berufsgenossenschaften und damit in Bau und Betrieb entsprechenden Anlagen einfließen konnten. Dies betraf vor allem die Frage nach dem Mindestzünddruck (noch kürzlich erschienene Veröffentlichungen [14] vertreten die Meinung, dass unterhalb 300 mbar eine Explosion nicht möglich ist) und die Erkenntnis, dass beim Reduzieren des Betriebsdruckes unter den atmosphärischen Druck nicht automatisch jede Explosion ohne gefährliche Druckerhöhung abläuft. Diese ersten Ergebnisse sowie Erkenntnisse über die Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen wurden in einem Informationsblatt (s. Anhang B) [22] zusammengefaßt und bei Messen und anderen geeigneten Gelegenheiten den Aufsichtsstellen, Anlagenherstellern und Betreibern frühzeitig mitgeteilt.

Erste Erkenntnisse dieses Forschungsvorhabens konnten in das Merkblatt T 001 „Kleindestillationsanlagen“ der BG Chemie in Form des Abschnittes 5.14 „Zusätzliche Anforderungen für Anlagen mit Vakuum“ [22] eingebracht werden. Dieses Merkblatt ist als Vorschlag für den Entwurf einer Europa-Norm gedacht; es dient dazu, interessierte Hersteller und Anwender zu informieren und ihnen Gelegenheit zur Stellungnahme zu geben. Der Inhalt dieses Merkblattes, insbesondere die Aussagen des Abschn. 5.14, werden inzwischen zunehmend von Herstellern auch außerhalb Deutschlands akzeptiert und angewendet.

Weiterhin sind die Ergebnisse dieses Forschungsvorhabens kontinuierlich in die Arbeiten der berufsgenossenschaftlichen Fachausschüsse eingeflossen, (z.B. FA „Textil u. Bekleidung“ für die Textilreinigungsmaschinen, FA „Oberflächenbehandlung - Sachgebiet Reinigen und Entfetten von Metallen“ für die in vielen Branchen eingesetzten Reinigungsanlagen für Metalle, elektronische Baugruppen und sonstige Werkstücke).

Beeinflusst durch die Ergebnisse dieses Forschungsvorhabens haben sich bei der Vakuumtrocknung von Textilien und sonstigem Reinigungsgut drei Hauptrichtungen herausgebildet:

- Trocknung bei Drücken zwischen etwa 250 und 500 mbar in Anlagen, die für den zehnfachen Wert des Trocknungsdruckes ausgelegt sind.
- Trocknung bei Drücken zwischen 100 und 400 mbar in Anlagen, bei denen auf Grund der Auslegung der Anlage und der Betriebsweise (begrenzte Heizleistung, starkes Umluftsystem, überdimensionierte Kondensation, Kontrolle des Lösemiteldampfanteiles oder der Kondensationsrate) die Bildung gefährlicher explosionsfähiger Gemische vermieden wird.
- Trocknung bis 100 mbar, vor allem bei Anlagen, in denen eine Plasma-Reinigung nachgeschaltet wird.

Vakuum-Destilliereinrichtungen in Verbindung mit Reinigungsanlagen sind im allgemeinen für den zehnfachen Wert des Betriebsdruckes ausgelegt.

Literaturverzeichnis

- 1: Verordnung über Anlagen zur Lagerung, Abfüllung und Beförderung brennbarer Flüssigkeiten zu Lande (Verordnung über brennbare Flüssigkeiten - VbF), zuletzt bekannt gemacht am 13. Dezember 1996 (BGBl I, S. 1937)
- 2: Zweite Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung zur Emissionsbegrenzung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen) 2. - BImSchV - vom 10.12.1990 (BGBl I. S. 2694), Ergänzung am 05.06.1991 (BGBl I, S. 1218)
- 3: Verordnung zum Verbot von bestimmten die Ozonschicht abbauenden Halogenkohlenwasserstoffen (FCKW-Halon-Verbots-Verordnung) vom 06.05.1991 (BGBl I, S. 1090), geändert 24.06.1994 (BGBl I, S. 1416).
- 4: Förster, H.; Hirsch, W.; Hempel, D.: Brand- und Explosionsgefahr beim Versprühen von brennbaren Flüssigkeiten und von deren Gemengen mit Wasser, PTB-W-62, Braunschweig, 1995
- 5: Hirsch, W.; Hempel, D.; Förster, H.: Untersuchungen zum Explosionsschutz beim Einsatz von Kühlschmierstoffen in Werkzeugmaschinen, PTB-ThEx-2, Braunschweig, 1997
- 6: Datenbank „Chemsafe“, Stand 1997
- 7: DIN 51649 Teil 1; Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Gasgemischen in Luft, Beuth, Berlin, 1986
- 8: prEN 1839: Determination of explosion limits of gases, vapours and their mixtures (2004 publiziert als DIN EN 1839)
- 9: Conrad, et al: 7th Int. Symp. Loss Prevention, Taormina 1992, Vol 2, 79-1 bis 79-12.
- 10: IEC 79-1A: Electrical apparatus for explosive atmospheres. Appendix D: Method of test for the ascertainment of maximum experimental safe gap. 1975
- 11: Schrödter, W.: Amts- und Mitteilungsblatt der BAM, 16 (1986) 303-310
- 12: Bothe, H.; Pawel, D.; Redeker, T.: PTB Jahresbericht 1987, S. 154
- 13: Brandes, E.; Scheffler, J.: PTB Jahresbericht 1994, S. 204
- 14: Ripper, L.J.: Vakuum in der Praxis 2, (1994) 91-94
- 15: Berl, E.; Hartmann, E.; Z. phys. Chem. (A) 146, (1930) 281 - 293,
- 16: Horstmann, T.; et al.: VDI-Berichte Nr. 1272, (1996) 149 - 159,
- 17: Bartknecht, W.: Explosionsschutz - Grundlagen und Anwendung: Springer-Verlag, 1993

- 18: Redeker, T.: Anwendung sicherheitstechnischer Kenngrößen für den Explosionsschutz, BBC, Eberbach, 1985
- 19: Lewis, B., v. ELBE, G., Combustion, Flames and Explosion of Gases, Academic Press Inc., 1987
- 20: Kanury, Introduction to Combustion Phenomena, Gordon and Breach Science Publishers, 1977
- 21: Fristrom, R.M., Westenberg, A.A., Flame structure, Mc Graw-Hill Book Company, 1965
- 22: Informationsblatt „Vakuum“, PTB-3.41, 1996 (PTB-3.31, 1998)
- 23: Merkblatt T 001 der BG Chemie: „Kleindestillationsanlagen“, 1995

ANHANG

Anhang A: Umrechnung der Werte für Explosionsgrenzen

Anhang B: Informationsblatt:
EXPLOSIONSGRENZEN VON LÖSEMITTELN BEI VAKUUM

Anhang A

Umrechnung der Werte für Explosionsgrenzen

Die Volumenanteile φ in % wurde wie folgt in die Massenkonzentration für atmosphärische Bedingungen β_{at} in g/m^3 umgerechnet (vgl. Tab. A1):

$$\beta_{at} = \frac{\varphi \cdot M \cdot \theta_0 \cdot 10}{V_{mol} \cdot \theta_{at}} = 0,4156 \cdot M \cdot \varphi$$

Die Volumenanteile φ in % wurden wie folgt in die aktuelle Konzentration für den jeweiligen Druck und die jeweilige Temperatur $\beta(P, \Theta)$ in g/m^3 umgerechnet (vgl. Tab. A1):

$$\beta(P, \Theta) = \beta(p, \theta) = \frac{\varphi \cdot M \cdot \theta_0 \cdot p \cdot 10}{V_{mol} \cdot \theta \cdot p_{at}} = 0,4156 \cdot M \cdot \varphi \cdot \frac{p}{p_{at}}$$

wobei:

φ	Volumenanteil in	%
β_{at}	ideale Massenkonzentration unter atmosph. Bedingungen in	g/m^3
$\beta(P, \theta)$	aktuelle Konzentration beim Ausgangsdruck und der jeweiligen Temperatur in	g/m^3
V_{mol}	molares Volumen unter atmosphärischen Bedingungen	24,04 m^3/kmol
M	molare Masse in	kg/kmol
P_{at}	atmosphärischer Druck in	bar
P	Ausgangsdruck in	bar
θ_0		273 K
θ_{at}		293 K
θ	jeweilige Temperatur in	K

Tabelle A1: Werte der UEG und der OEG als Volumenanteil φ in %, als ideale Massenkonzentration unter atmosphärischen Bedingungen β_{at} in g/m^3 und als aktuelle Konzentration β_{at} in g/m^3 am Beispiel von Methanol

Ausgangsdruck bar	UEG $\Theta=20^\circ\text{C}$			UEG $\Theta=50^\circ\text{C}$			UEG $\Theta=100^\circ\text{C}$			OEG $\Theta=100^\circ\text{C}$		
	φ vol %	β_{at} g/m^3	$\beta(p, \theta)$ g/m^3	φ vol %	β_{at} g/m^3	$\beta(p, \theta)$ g/m^3	φ vol %	β_{at} g/m^3	$\beta(p, \theta)$ g/m^3	φ vol %	β_{at} g/m^3	$\beta(p, \theta)$ g/m^3
1,008	6,0	79	79	5,7	68	68	5,4	56	56	50	521	521
0,8	6,1	81	64	5,8	70	55	5,5	58	45	45	469	373
0,6	6,4	85	50	6,0	73	43	5,7	60	36	44	458	273
0,4	6,6	87	34	6,3	76	30	6,0	62	25	41	432	171
0,3	6,8	91	27	6,5	78	23	6,2	65	19	38	397	118
0,25	7,1	94	23	6,7	81	20	6,4	66	16	36	376	93
0,2	7,4	98	19	7,0	84	17	6,6	68	14	34	355	71
0,15	8,3	110	16	7,5	91	13	6,8	71	11	32	329	49
0,1							7,3	76	8	26	272	27
0,05							7,9	83	4	21	223	11
0,025							9,8	102	3	16	165	4

Für die UEG ist über einen großen Druckbereich kaum eine Veränderung gegenüber dem Wert bei Normaldruck (UEG_{1013}) zu erkennen, bei der OEG ist diese Abhängigkeit etwas größer. Offensichtlich ist die Annahme einer linearen Abhängigkeit der UEG und der OEG vom Druck, wie sie durch die Diagonalen D_u und D_o gegeben wäre, unrealistisch. Nach dem jetzigen Stand der Kenntnisse ähnelt der Verlauf der UEG fast immer dem hier dargestellten. Dagegen gibt es bei der OEG z.T. erhebliche Abweichungen ; sie verläuft jedoch stets zwischen der Geraden G_o und der Diagonalen D_o . Der genaue Verlauf der Explosionsgrenzen, insbesondere der OEG, kann z.Z. nur experimentell ermittelt werden. Bei sehr niedrigen Drücken, etwa bei 25 bis 50 mbar. Laufen die UEG und die OEG zusammen, darunter sind Explosionen nicht mehr möglich.

Im Folgenden sei der durch die fett gezeichnete Kurve beschriebene Verlauf der Explosionsgrenzen zugrunde gelegt: Ein Lösemittel LM1, z.B. eine AIII-Flüssigkeit, hat bei 1013 mbar und 20°C einen so niedrigen Dampfdruck, dass die UEG weit unterschritten ist. Wenn genügend flüssiges Lösemittel vorhanden ist (z.B. beim anfahren einer Destille oder beim Trocknen von gereinigten Werkstücken), dann bleibt der Dampfdruck des LM1 beim Evakuieren wegen des Nachverdampfens aus der flüssigen Phase konstant, während der Gesamtdruck durch das Abpumpen der Luft abnimmt. Die folge ist ein ansteigender Volumenanteil des Lösemittels im Lösemitteldampf-/Luftgemisch, wie es die Kurve LM1 zeigt. Diese Kurve schneidet bei etwa 250 mbar die UEG, d.h. unter 250 mbar befindet man sich (im Falle des Gleichgewichtes) mit diesem AIII-Lösemittel im Explosionsbereich. Erst bei etwa 50 mbar wird der Explosionsbereich verlassen, d.h., damit ist das Gemisch zu fett, es liegt über der OEG. Bei einem anderen Lösemittel, mit einem etwas höheren Dampfdruck, der z.B. der Kurve LM2 folgt, läuft man schon bei etwa 550 mbar in den Explosionsbereich hinein und verlässt ihn bei etwa 100 mbar.

Der maximale Explosionsdruck liegt etwa beim Neunfachen des Druckes vor Beginn einer Explosion. Daraus folgt, dass man bei einem Behälter, der nur für atmosphärischen Druck ausgelegt ist, erst unterhalb von 100 mbar sicher sein kann, dass im Falle einer Explosion durch den Explosionsdruck kein Schaden entsteht.

Durch Temperatursteigerungen weitet sich der Explosionsbereich aus. An der UEG kann man bei 1013 mbar als Mittelwert eine Erweiterung (d.h. Absenkung) um 14% pro 100°C annehmen. Gleichzeitig steigt der Dampfdruck des Lösemittels, z.B. von den durch die Kurve LM1 dargestellten Werten auf die der Kurve LM2. Das bedeutet, dass man beim Anlegen von Vakuum bei höheren Temperaturen wesentlich schneller (d.h. bei höheren Drücken) in den Explosionsbereich hinein kommt als bei niedrigen Temperaturen (z.B. 20°C).