

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

**SICHERHEITSTECHNISCHE KENNGRÖSSEN BEI
NICHTATMOSPHERISCHEN BEDINGUNGEN**

Gase und Dämpfe

W. Hirsch, E. Brandes

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig

2014



Physikalisch-Technische Bundesanstalt
Braunschweig und Berlin

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	4
1.1	Kenngößen, die explosionsfähige Gemische beschreiben:	4
1.2	Kenngößen, die Zündquellen beschreiben	6
1.3	Kenngößen, die die Auswirkung einer Explosion beschreiben:	8
1.4	Tabellarische Zusammenfassung.....	9
1.4.1	Abschätzbare Einflussparameter sicherheitstechnischer Kenngößen organischer Substanzen	9
1.4.2	Nichtabschätzbare Einflussparameter sicherheitstechnischer Kenngößen	11
1.4.3	Tabellarische Zusammenfassung nach Einflussparametern geordnet	13
1.4.4	Forschungsbedarf: geringer experimenteller Aufwand.....	16
2	Einleitung.....	17
3	Kenngößen, die explosionsfähige Gemische charakterisieren.....	19
3.1	Explosionsgrenzen und Oxidationsmittelgrenzkonzentration	19
3.1.1.1	Untere Explosionsgrenze	20
3.1.1.2	Obere Explosionsgrenze	28
3.1.1.3	Sauerstoffgrenzkonzentration	33
3.1.1.4	Zusammenfassung Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen und der Sauerstoffgrenzkonzentration	36
3.1.2	Druckabhängigkeit.....	37
3.1.2.1	Untere Explosionsgrenze	37
3.1.2.2	Obere Explosionsgrenze	41
3.1.2.3	Druckabhängigkeit der Sauerstoffgrenzkonzentration	47
3.1.2.4	Mindestzünddruck.....	49
3.1.2.5	Zusammenfassung Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen und der Sauerstoffgrenzkonzentration	49
3.1.3	Explosionsbereiche in anderen Oxidationsmitteln als Luft	50
3.1.3.1	Explosionsbereiche in Sauerstoff	50
3.1.3.2	Druck- und Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen in Sauerstoff	52
3.1.3.3	Explosionsbereiche in Stickoxiden	53
3.1.3.4	Explosionsbereiche in Chlor und Halogenverbindungen	55
3.1.4	Oxidationsmittelgrenzkonzentration anderer Oxidationsmittel.....	58
3.1.4.1	Oxidationsmittelgrenzkonzentrationen in Distickstoffoxid	58
3.1.4.2	Oxidationsmittelgrenzkonzentrationen weiterer Oxidationsmittel; Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizient.....	59
3.1.5	Zusammenfassung Explosionsbereiche in anderen Oxidationsmitteln.....	59
3.2	Flammpunkt und unterer Explosionspunkt.....	60

4	Kenngrossen, die Zündquellen charakterisieren	61
4.1	Zündtemperaturen.....	61
4.1.1	Druckabhängigkeit der Zündtemperatur.....	61
4.1.2	Zündtemperaturen in anderen Oxidationsmitteln als Luft.....	63
4.1.2.1	Oxidationsmittel: Sauerstoff	63
4.1.2.2	Weitere Oxidationsmittel	67
4.1.2.3	Zündtemperaturen in anderen Oxidationsmitteln bei abweichenden Drücken	69
4.1.3	Zusammenfassung.....	70
4.2	Normspaltweite	70
4.2.1	Temperaturabhängigkeit der Grenzspaltweite	71
4.2.2	Druckabhängigkeit der Grenzspaltweite	72
4.2.3	Abhängigkeit der Spaltweiten vom Oxidationsmittel.....	74
4.2.3.1	Oxidationsmittel Sauerstoff	74
4.2.3.2	Oxidationsmittel: Distickstoffoxid.....	78
4.3	Mindestzündenergie.....	79
4.4	Mindestzündstrom.....	80
4.4.1	Druck- und Temperaturabhängigkeit:	80
4.4.2	Zündgrenzkurven	80
4.4.3	Zusammenfassung: Grenzspaltweite.....	81
5	Sicherheitstechnische Kenngrossen, die die Auswirkungen einer Explosion beschreiben ...	82
5.1	Maximaler Explosionsdruck.....	82
5.1.1	Temperaturabhängigkeit des Explosionsdrucks.....	82
5.1.2	Druckabhängigkeit des Explosionsdrucks.....	84
5.1.3	Explosionsdrücke in Sauerstoff und Distickstoffoxid	85
5.1.4	Zusammenfassung: Maximaler Explosionsdruck.....	87
5.2	Zeitlicher Druckanstieg.....	88
5.2.1	Temperaturabhängigkeit.....	89
5.2.2	Druckabhängigkeit.....	89
5.2.3	Zusammenfassung: zeitlicher Druckanstieg (K_g).....	90
6	Literaturverzeichnis.....	91

1 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es mittels Literaturrecherche zu klären, inwieweit für die sicherheitstechnischen Kenngrößen von Gasen/Dämpfen und Flüssigkeiten Verfahren vorhanden sind oder abgeleitet werden können, die es erlauben, Kenngrößen für nichtatmosphärische Bedingungen verlässlich abzuschätzen, wenn man von den mit ge-normten Bestimmungsverfahren bei Umgebungsbedingungen bestimmten Werten ausgeht.

Die Ergebnisse dieser Recherche sind nachfolgend zusammengefasst. In einigen Fällen kann nach Ansicht der Autoren durch geringen experimentellen Messaufwand eine zusätzliche Absicherung der Abschätzverfahren erreicht werden. Dadurch könnte zum Beispiel der in einigen Fällen vorgeschlagene zusätzliche Sicherheitszuschlag verringert werden oder entfallen, oder es könnten die Ausnahmen stärker präzisiert werden. Dies ist in der Tabelle ‚**Forschungsbedarf – geringer Aufwand**‘ zusammengefasst. Außerdem enthält die Tabelle ‚**Abschätzbare Einflussparameter für sicherheitstechnische Kenngrößen organischer Substanzen-**‘ in solchen Fällen in der Spalte ‚Bemerkung‘ dann den Eintrag ‚Klärung durch exemplarische Versuchsreihen‘. Die in der Tabelle ‚**Nicht abschätzbar**‘ zusammengefassten Einflussparameter lassen sich nur durch größeren Forschungs-aufwand klären.

Auch wenn eine Abschätzung möglich ist, sollte auf einen Abschlag zur sicheren Seite nicht verzichtet werden, da in der Regel die Datenbasis, auf der die Abschätzung beruht, schmal ist.

1.1 Kenngrößen, die explosionsfähige Gemische beschreiben:

Untere Explosionsgrenze (UEG), obere Explosionsgrenze (OEG), Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK), Flammpunkt (Fp), unterer Explosionspunkt (UEP), oberer Explosionspunkt (OEP)

Der Explosionsbereich weitet sich mit steigendem Druck, steigender Temperatur und bei Einsatz von Oxidationsmitteln mit im Vergleich zu Luft erhöhtem Oxidationspotential auf.

1. Temperaturabhängigkeit

- UEG und SGK sinken mit steigender Temperatur, die OEG steigt.
- Damit sind die Werte bei Umgebungstemperatur für
 - erhöhte Temperaturen nicht auf der sicheren Seite,
 - erniedrigte Temperaturen auf der sicheren Seite.
- Die Temperaturabhängigkeit von UEG und SGK kann durch eine lineare Korrelation bis ca. 300°C und für die OEG bis in Nähe der Zündtemperatur ($\Delta T \cong 80 \text{ K}$) beschrieben werden.
- Eine vergleichbare lineare Korrelation mit der Temperatur kann auch bei erhöhten und erniedrigten Drücke angenommen werden. Die entsprechenden Temperaturkoeffizienten können sich jedoch von denen bei Umgebungsdruck unterscheiden.

- Die Temperaturabhängigkeit ist stoffspezifisch:
UEG: bis -27% pro 100 K Temperaturerhöhung
OEG: bis +37% pro 100 K Temperaturerhöhung
SGK: bis -18% pro 100 K Temperaturerhöhung

Früher vorgeschlagene allgemeingültige Werte von 7% pro 100K Temperaturerhöhung oder 14% pro 100K Temperaturerhöhung für die Temperaturabhängigkeit der UEG können nicht aufrecht erhalten werden.
- Der jeweilige Höchstwert der Temperaturabhängigkeit kann zur Abschätzung herangezogen werden. Ein Sicherheitszuschlag ist trotzdem sinnvoll, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich für bisher nicht untersuchte Stoffe höhere Temperaturkoeffizienten ergeben.
- Für UEG und OEG können Werte für andere Temperaturen auch nach einer modifizierten Burgess-Wheeler-Formel abgeschätzt werden. Auch hier ist ein Sicherheitszuschlag sinnvoll.

2. Druckabhängigkeit

- Die UEG sinkt für viele Stoffe geringfügig mit steigendem Druck, die OEG steigt deutlich an.
- Damit sind die Werte bei Umgebungsdruck für
- erhöhte Drücke meist nicht auf der sicheren Seite,
- verringerte Drücke auf der sicheren Seite.
- Lediglich für die Druckabhängigkeit der UEG kann über Druckbereiche von ca. 300 mbar bis 20 bar von einer linearen Korrelation ausgegangen werden.
- Die Druckabhängigkeit der OEG ist nichtlinear und stoffspezifisch, so dass keine Abschätzungen vorgenommen werden können.
- Zur Druckabhängigkeit der SGK liegen nur wenige Messungen vor, die z.Zt. keine belastbare Aussage erlauben.
- UEG und OEG sollten aufgrund theoretischer Überlegungen als Schnittpunkt der Dampfdruckkurve und der Temperaturabhängigkeit der UEG bzw. OEG beim jeweils interessierenden Druck berechnet werden können. Experimentelle Daten zu Absicherung dieser Vorgehensweise liegen jedoch nicht vor.

3. Andere Oxidationsmittel

- Der Explosionsbereich weitet sich in Oxidationsmitteln mit erhöhten Oxidationspotential (im Vergleich zu Luft) auf.
- Der Explosionsbereich verengt sich in Oxidationsmitteln mit niedrigerem Oxidationspotential (im Vergleich zu Luft)

3.1 Oxidationsmittel O₂

- UEG und SGK entsprechen der UEG und SGK in Luft

- Die OEG ist deutlich erhöht. Die vorhandenen Daten erlauben keine belastbare Abschätzung.
- UEG und SGK in O₂ sinken mit steigender Temperatur, die OEG steigt.
- Die Temperaturabhängigkeit scheint für die UEG und SGK durch die gleiche lineare Korrelation, die auch für Luft gilt, bis ca. 300°C beschreibbar. Die Datenlage ist jedoch dünn.
- Die Temperaturkoeffizienten der OEG in O₂ weichen stark von denen in Luft ab.
- Für die Druckabhängigkeit liegen nicht genügend Daten vor.
- Der UEP in O₂ sollte dem UEP in Luft entsprechen, da die UEG in O₂ mit der in Luft identisch ist. Experimentelle Daten liegen jedoch nicht vor.
- Der OEP in O₂ dürfte deutlich höher als in Luft liegen. Experimentelle Daten liegen jedoch nicht vor.

3.2 Oxidationsmittel N₂O

- Verbindungen, die unter atmosphärischen Bedingungen keinen Explosionsbereich aufweisen, können in N₂O einen Explosionsbereich aufweisen.
- UEG und SGK in N₂O sinken mit steigender Temperatur, die OEG steigt.
- UEG, SGK und OEG können mit Hilfe des Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizienten aus den jeweiligen Daten bei Umgebungsbedingungen abgeschätzt werden. Ein Sicherheitszuschlag ist sinnvoll.
- Die Temperaturabhängigkeit kann für die UEG und SGK durch eine lineare Korrelation bis ca. 300°C beschrieben werden. Die Temperaturkoeffizienten sind größer (absolut) als in Luft.
- Für die Temperaturabhängigkeit der OEG sowie die Druckabhängigkeit der Explosionsbereiche liegen keine Daten vor.
- Für UEP und OEP liegen keine Daten vor.

3.3 Weitere Oxidationsmittel

Für weitere Oxidationsmittel (Cl₂, F₂, Stickoxide) liegen nur Einzeldaten vor, die keine Verallgemeinerung erlauben.

1.2 Kenngrößen, die Zündquellen beschreiben

Zündtemperatur (T_z), Grenzspaltweite (SW), Mindestzündenergie (MZE), Mindestzündstromverhältnis (MZS-Verhältnis)

1. Zündtemperatur

1.1 Druckabhängigkeit

- Die Zündtemperatur sinkt mit steigendem Druck.

- Die Druckabhängigkeit ist stoffspezifisch. Für Drücke >50 bar scheint ein (stoffspezifischer) Grenzwert zu existieren.
- Für Substanzen ohne ausgeprägte Neigung zur Bildung kalter Flammen kann die Druckabhängigkeit durch die Semenov-Korrelation beschrieben werden. Dafür ist neben der Normzündtemperatur (Umgebungsdruck) nur ein weiterer Wert bei einem anderen Druck notwendig.
- Für Substanzen mit ausgeprägter Neigung zur Bildung kalter Flammen kann die Druckabhängigkeit ebenfalls durch die Semenov-Korrelation beschrieben werden. Der Normzündtemperatur kann dafür jedoch nicht herangezogen werden, sondern nur Zündtemperaturen in geschlossenen Behältern.
- Die Neigung zur Bildung kalter Flammen kann durch ein Screening-Verfahren bei der Bestimmung der Zündtemperatur nach Norm eingeschätzt werden.

1.2 Andere Oxidationsmittel

- Teilweise liegen die Zündtemperaturen in Sauerstoff deutlich niedriger als in Luft.
- Die Zündtemperaturen dieser Substanzen in Sauerstoff entsprechen weitestgehend der jeweiligen Kaltflammentemperatur in Luft. Für eine hinreichend belastbare Aussage liegen jedoch noch nicht genügend Daten vor.
- Zündtemperaturen in Chlor liegen meist weit (mehr als 200 K) unter denen in Luft. Hierfür, wie auch für andere Oxidationsmittel, liegen jedoch zu wenige Daten vor, um eine belastbare Abschätzung zu erlauben.

2. Grenzspaltweite

2.1 Temperaturabhängigkeit

- Die Grenzspaltweite sinkt mit steigender Temperatur.
- Die Temperaturabhängigkeit ist in geringem Maße stoffspezifisch. Sie kann linear angenähert werden. Der Höchstwert der Temperaturabhängigkeit von -12% pro 100 K Temperaturerhöhung kann zur Abschätzung herangezogen werden. Ein Sicherheitszuschlag ist sinnvoll, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich für bisher nicht untersuchte Stoffe höhere Temperaturkoeffizienten ergeben.

2.2 Druckabhängigkeit

- Die Druckabhängigkeit ist sehr ausgeprägt. In sehr guter Näherung kann eine Proportionalität der Grenzspaltweite zu $1/p$ angenommen werden.

2.3 Andere Oxidationsmittel

- Die Grenzspaltweiten in N_2O sind deutlich niedriger als in Luft. Sie können mit Hilfe des Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizienten aus den jeweiligen Daten bei Umgebungsbedingungen abgeschätzt werden.
- Die Grenzspaltweiten in reinem Sauerstoff sind so klein, dass sie praktisch nicht messbar sind.

- Für gegenüber Luft abweichende Sauerstoffanteile kann die Spaltweite bis in die Nähe der Sauerstoffgrenzkonzentration und in die Nähe von 100% Sauerstoff abgeschätzt werden. Hierfür stehen zwei Korrelationen zur Verfügung. Ein Sicherheitszuschlag ist jedoch sinnvoll, da die Korrelationen nur an wenigen Messreihen überprüft werden konnten.
- Für eine Einschätzung der Grenzspaltweite in weiteren Oxidationsmitteln liegen nicht genügend Daten vor.

3. Mindestzündenergie

Die Mindestzündenergie sinkt mit steigendem Druck, steigender Temperatur und steigendem Oxidationspotential des Oxidationsmittels. Für eine verlässliche quantitative Korrelation liegen jedoch nicht genügend Daten vor.

1.3 Kenngrößen, die die Auswirkung einer Explosion beschreiben:

Explosionsdruck (P_{ex}), zeitlicher Druckanstieg ($(dp/dt)_{ex}$).

1. Temperaturabhängigkeit:

- Der maximale Explosionsdruck und Explosionsdrücke bis in die Nähe der Explosionsgrenzen sind bis zu Temperaturen von 200°C (für höhere Temperaturen liegen keine Werte vor) umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur.
- Der (maximale zeitliche) Druckanstieg ist unterhalb von ca. 200°C nur wenig temperaturabhängig.

2. Druckabhängigkeit:

- Der maximale Explosionsdruck und Explosionsdrücke sind bis in die Nähe der Explosionsgrenzen proportional zum Anfangsdruck (innerhalb der bislang untersuchten Druckbereiche).
- Der zeitliche Druckanstieg ist häufig proportional zum Anfangsdruck.
- Für Drücke, für die sich ein detonativer Ablauf der Explosion ergibt, gilt dies nicht.

3. Andere Oxidationsmittel:

- Maximale Explosionsdrücke in Oxidationsmitteln mit erhöhtem Oxidationspotential liegen deutlich höher als die Explosionsdrücke in Luft.
- Die maximalen Explosionsdrücke können mit thermodynamischen Berechnungsverfahren gut abgeschätzt werden. Einfache Korrelationen existieren jedoch nicht.
- Die vorhandenen Daten lassen eine Temperaturabhängigkeit vergleichbar der in Luft vermuten.
- Mit steigendem Oxidationspotential steigt die Möglichkeit eines detonativen Ablaufs der Explosion auch in kleinen Gefäßen.

1.4 Tabellarische Zusammenfassung

1.4.1 Abschätzbare Einflussparameter sicherheitstechnischer Kenngrößen organischer Substanzen

Kenngröße	Einflussparameter	Methode	Bemerkung
UEG	Temperatur	Lineare Korrelation: Abschätzbar bis ca. 300°C mittels höchster bekannter Temperaturabhängigkeit	Auch für anorganische Substanzen
	Druck	über Umgebungsdruck: Lineare Korrelation: Abschätzbar bis ca. 20 bar mittels höchster bekannter Druckabhängigkeit unter Umgebungsdruck: Lineare Korrelation: Abschätzbar bis ca. 300 mbar mittels höchster bekannter Druckabhängigkeit	Auch für anorganische Substanzen Kombination der Abhängigkeiten: Klärung durch exemplarische Versuchsreihen
	Andere Oxidationsmittel	In O ₂ identisch mit Luft	Auch für anorganische Substanzen
		In N ₂ O abschätzbar über Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizienten	
OEG	Temperatur	Lineare Korrelation bis in Nähe der Zündtemperatur: abschätzbar mittels höchster bekannter Temperaturabhängigkeit	
	Andere Oxidationsmittel	In N ₂ O abschätzbar über Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizienten	
SGK	Temperatur	Lineare Korrelation: Abschätzbar bis ca. 300°C mittels höchster bekannter Temperaturabhängigkeit	Auch für anorganische Substanzen
	Druck	über Umgebungsdruck: Lineare Korrelation: Abschätzbar bis ca. 10 bar mittels höchster bekannter Druckabhängigkeit unter Umgebungsdruck: Lineare Korrelation: Abschätzbar bis ca. 300 mbar mittels höchster bekannter Druckabhängigkeit	
	Andere Oxidationsmittel	In O ₂ identisch mit Luft	
		In N ₂ O abschätzbar über Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizienten	
UEP	Druck	Theoretischer Zusammenhang (Schnittpunkt $p_s(T)$ und UEG(T) jedoch nicht experimentell bewiesen	Klärung durch exemplarische Versuchsreihen
	Andere Oxidationsmittel	In O ₂ identisch mit Luft	
		In weiteren Oxidationsmitteln: Theoretischer Zusammenhang (Schnittpunkt $p_s(T)$ und UEG _{ox} (T) jedoch nicht experimentell bewiesen	Klärung durch exemplarische Versuchsreihen
OEP	Druck	Theoretischer Zusammenhang (Schnittpunkt $p_s(T)$ und UEG(T) jedoch nicht experimentell bewiesen	Klärung durch exemplarische Versuchsreihen
	Andere Oxidationsmittel	In weiteren Oxidationsmitteln: Theoretischer Zusammenhang (Schnittpunkt $p_s(T)$ und UEG _{ox} (T) jedoch nicht experimentell bewiesen	Klärung durch exemplarische Versuchsreihen

Abschätzbare Einflussparameter sicherheitstechnischer Kenngrößen organischer Substanzen (Fortsetzung)

Kenngröße	Einflußparameter	Methode	Bemerkung	
Tz	Druck	Semenov-Korrelation bei Ausbildung kalter Flammen Einbeziehung der Normzündtemperatur nicht möglich		
	Andere Oxidationsmittel	In O ₂ identisch bei Ausbildung kalter Flammen identisch mit 'Kaltflammentemperatur'	In O ₂ : Absicherung durch exemplarische Versuchsreihen	
SW	Temperatur	Abschätzbar bis ca. 300°C (linear) mittels höchster bekannter Temperaturabhängig- keit (+Sicherheitszuschlag)	Auch für anorganische Substanzen	
	Druck	$SW(p) = SW_0 \cdot \frac{p}{p_0}$	Auch für anorganische Substanzen	
	Andere Oxidationsmittel	In O ₂ unmessbar gering		
		In N ₂ +O ₂ (außer Luft): $SW(c_{O_2}) = NSW \cdot \frac{c_{O_2}^{St} - c_{SGK}}{c_{O_2} - c_{SGK}}$ Oder $SW(c_{O_2}) = \frac{SW(Luft)}{FR^{1,94}}$.Bis in Nähe von SGK und 100% O ₂ Auch für anorganische Substanzen Absicherung durch exemplarische Versuchsreihen	
	In N ₂ O abschätzbar über Oxidationsmitteläquiva- lenzkoeffizienten			
P _{ex} , p _{max}	Temperatur	Abschätzbar bis ca. 300°C und bis in Nähe der Explosionsgrenzen $p_{ex}(T) = \frac{T_0}{T_2} \cdot p_{Ex}^0$	Auch für anorganische Substanzen	
	Druck	$p_{Ex}(p) = p_{Ex}^0 \cdot \frac{p}{p_0}$		
dp/dt (dp/dt) _{max}	Temperatur	bis 100°C geringe Abhängigkeit		
	Druck	$dp/dt_{Ex}(p) = dp/dt_{Ex}^0 \cdot \frac{p}{p_0}$		

1.4.2 Nichtabschätzbare Einflussparameter sicherheitstechnischer Kenngrößen

Organische und anorganische Komponenten

Kenngröße	Einflussparameter – Parameterkombination
UEG	<p>Organische Substanzen: In anderen Oxidationsmitteln außer O₂, N₂+O₂ und N₂O Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln außer O₂, N₂+O₂, N₂O Druckabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln außer O₂, N₂+O₂ und N₂O Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln außer O₂, N₂+O₂ und N₂O</p> <p>Anorganische Substanzen: In anderen Oxidationsmitteln außer O₂, N₂+O₂ Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln außer O₂, N₂+O₂, N₂O Druckabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln außer O₂, N₂+O₂ und N₂O Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln außer O₂, N₂+O₂</p>
OEG	<p>Organische Substanzen: In anderen Oxidationsmitteln außer N₂O Druckabhängigkeit Druckabhängigkeit + Temperaturabhängigkeit Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln außer N₂O</p> <p>Anorganische Substanzen: In anderen Oxidationsmitteln Druckabhängigkeit Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln</p>
SGK	<p>Organische Substanzen: Druckabhängigkeit + Temperaturabhängigkeit In anderen Oxidationsmitteln außer O₂, N₂+O₂ und N₂O Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln außer O₂, N₂+O₂, N₂O Druckabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln außer O₂, N₂+O₂ und N₂O Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln außer O₂, N₂+ O₂ und N₂O</p> <p>Anorganische Substanzen: In anderen Oxidationsmitteln Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln Druckabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit</p>
Tz	In anderen Oxidationsmitteln außer O ₂ , Druckabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln
MZE	In anderen Oxidationsmitteln Druckabhängigkeit Temperaturabhängigkeit Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln

Nichtabschätzbare Einflussparameter sicherheitstechnischer Kenngrößen
Organische und anorganische Komponenten(Fortsetzung)

Kenngröße	Parameter - Parameterkombination
SW	<p>Organische Substanzen In anderen Oxidationsmitteln außer O₂, N₂+O₂ und N₂O Druckabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln</p> <p>Anorganische Substanzen In anderen Oxidationsmitteln außer O₂, N₂+O₂ Druckabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln</p>
Mindestzündstrom- verhältnis	In anderen Oxidationsmitteln Druckabhängigkeit Temperaturabhängigkeit Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln
P _{ex} , p _{max}	In anderen Oxidationsmitteln Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln
dp/dt ((dp/dt) _{max})	In anderen Oxidationsmitteln Kombination von Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit in anderen Oxidationsmitteln

1.4.3 Tabellarische Zusammenfassung nach Einflussparametern geordnet

Temperatur (p = const., gleiches Oxidationsmittel)

Kenngröße	Abschätzung möglich	Bemerkung
UEG	ja, bis ca. 300°C (Nähe Tz)	Individuell, (Burgess-Wheeler) oder mittels höchster bekannter Temperaturabhängigkeit
OEG	ja, bis Nähe Tz	Individuell, (Burgess-Wheeler) oder mittels höchster bekannter Temperaturabhängigkeit
SGK	ja, bis ca. 300°C (Nähe Tz)	individuell bzgl. Inertgas und Substanz oder mittels höchster bekannter Temperaturabhängigkeit
SW	ja, bis ca. 300°C (Nähe Tz)	individuell oder mittels höchster bekannter Temperaturabhängigkeit
MZE	nein	
P_{ex}, P_{max}	ja, (bis ca. 100°C)	proportional T_0/T
$dp/dt, (dp/dt)_{max}$	(ja, bis ca. 100°C)	unabhängig

Druck (T = const., gleiches Oxidationsmittel)

Kenngröße	Abschätzung möglich	Bemerkung
UEG	(ja), bis ca. 10 bar	mittels höchster bekannter Druckabhängigkeit
OEG	nein	
SGK	(ja, bis ca. 10 bar)	individuell oder mittels höchster bekannter Druckabhängigkeit
UEP	(nein)	theoretisch ja ($UEG_p(T)/(Vol.-%) = ps_p(T)/kPa$); noch nicht experimentell bewiesen
OEP	(nein)	theoretisch ja ($OEG_p(T)/(Vol.-%) = ps_p(T)/kPa$); noch nicht experimentell bewiesen
Tz	ja, bis 30 bar	Semenoffkorrelation (Kaltflammentemperatur berücksichtigen)
SW	ja, 300 mbar < p < 3 bar	proportional p_0/p
MZE	nein	
P_{ex}, P_{max}	ja, (bis ca. 10 bar)	proportional p/p_0
$dp/dt, (dp/dt)_{max}$	(nein)	proportional p/p_0 ?

Parameterkombination: Temperaturabhängigkeit + Druckabhängigkeit (gleiches Oxidationsmittel)

Kenngröße	Abschätzung möglich	Bemerkung
UEG	ja, bis ca. 300°C (Nähe Tz) und 10 bar	mittels höchster bekannter Temperatur- (und Druck)abhängigkeit
OEG	nein	
SGK	nein	
SW	nein	
MZE	nein	
P_{ex}, P_{max}	ja, (bis ca. 100°C) und 10 bar	proportional zu $(T_0/T) * (p/p_0)$
$dp/dt, (dp/dt)_{max}$	(ja, bis ca. 100°C) und 10 bar	proportional zu (p/p_0)

Andere Oxidationsmittel: $SGK \leq \varphi(O_2) \leq 100\%$ (T = const. p = const.)

Kenngröße	Abschätzung möglich	Bemerkung
UEG	ja	identisch
OEG	nein	
SGK	ja	identisch
UEP	nein	theoretisch ja ($UEG(T)/(Vol.-%) = p_s(T)/kPa$); noch nicht experimentell bewiesen
OEP	nein	theoretisch ja ($OEG(T)/(Vol.-%) = p_s(T) /kPa$); noch nicht experimentell bewiesen
Tz	ja	Weitestgehend identisch (Kaltflammentemperatur berücksichtigen)
SW	ja, bis in Nähe SGK und 100%	$SW = NSW * (c_{st} - c_{SGK}) / (c_{O_2} - c_{SGK})$ oder $SW = NSW / FR^2$
MZE	nein	
P_{ex}, P_{max}	nein	
$dp/dt (dp/dt)_{max}$	nein	

Andere Oxidationsmittel: $N_2O = 100\%$ (T = const. p = const.)

Kenngröße	Abschätzung möglich	Bemerkung
UEG	ja	Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizient
OEG	ja	Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizient
OGK	ja	Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizient
UEP	nein	theoretisch ja ($UEG_{N_2O}(T)/(Vol.-%) = p_s(T)/kPa$); noch nicht experimentell bewiesen
OEP	nein	theoretisch ja ($OEG_{N_2O}(T)/(Vol.-%) = p_s(T)/kPa$); noch nicht experimentell bewiesen
Tz	nein	
SW	ja	Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizient
MZE	nein	
P_{ex}, P_{max}	nein	
$dp/dt (dp/dt)_{max}$	nein	

Andere Oxidationsmittel: Cl_2, NO, F_2 etc. (T = const. p = const.)

Kenngröße	Abschätzung möglich	Bemerkung
UEG	nein	
OEG	nein	
OGK	nein	
UEP	nein	theoretisch ja ($UEG(T)/(Vol.-%) = p_s(T)/kPa$); noch nicht experimentell bewiesen
OEP	nein	theoretisch ja ($OEG(T)/(Vol.-%) = p_s(T)/kPa$); noch nicht experimentell bewiesen
Tz	nein	
SW	nein	
MZE	nein	
P_{ex}, P_{max}	nein	
$dp/dt (dp/dt)_{max}$	nein	

Parameterkombination: Oxidator + Temperaturabhängigkeit (p= const.)

Kenngröße	Abschätzung möglich	Bemerkung
UEG	ja, bis ca. 300°C (Nähe Tz) und 10 bar	Für $\varphi_{O_2} \neq 100\%$ und N_2O : mittels höchster bekannter Temperaturabhängigkeit
OEG	nein	
OGK	nein	
SW	nein	
Tz	nein	
MZE	nein	
P_{ex}, P_{max}	nein	
$dp/dt (dp/dt)_{max}$	nein	

Parameterkombination: Oxidator + Druckabhängigkeit (T = const.)

Kenngröße	Abschätzung möglich	Bemerkung
UEG	nein	
OEG	nein	
OGK	nein	
SW	nein	
UEP	nein	theoretisch ja ($UEG(T)/(Vol.\%) = ps_p(T)/kPa$); noch nicht experimentell bewiesen
OEP	nein	theoretisch ja ($OEG(T)/(Vol.\%) = ps_p(T)/kPa$); noch nicht experimentell bewiesen
Tz	nein	
MZE	nein	
P_{ex}, P_{max}	nein	
$dp/dt (dp/dt)_{max}$	nein	

Parameterkombination: Oxidator + Temperaturabhängigkeit + Druckabhängigkeit

Kenngröße	Abschätzung möglich	Bemerkung
UEG	nein	
OEG	nein	
OGK	nein	
SW	nein	
Tz	nein	
MZE	nein	
P_{ex}, P_{max}	nein	
$dp/dt (dp/dt)_{max}$	nein	

1.4.4 Forschungsbedarf: geringer experimenteller Aufwand

Kenngroße	Einflußparameter	
UEG	Druck:	Kombination Unterdruck / Überdruck
UEP	Druckabhängigkeit	Überprüfen des theoretischen Zusammenhangs (Schnittpunkt $p_s(T)$ und UEG(T))
	Andere Oxidationsmittel	Überprüfen des theoretischen Zusammenhangs (Schnittpunkt $p_s(T)$ und UEG _{Ox} (T))
OEP	Druckabhängigkeit	Überprüfen des theoretischen Zusammenhang (Schnittpunkt $p_s(T)$ und UEG(T))
	Andere Oxidationsmittel	Überprüfen des theoretischen Zusammenhang: (Schnittpunkt $p_s(T)$ und UEG _{Ox} (T))
T_z	Andere Oxidationsmittel	In O ₂ identisch bei Ausbildung kalter Flammen identisch mit ‚Kaltflammentemperatur‘
SW	Inertgas(N ₂)einfluß bei Oxidationsmittel O ₂	In O ₂ unmessbar gering
		Überprüfen des Zusammenhangs: $SW(c_{O_2}) = NSW \cdot \frac{c_{O_2}^{St} - c_{SGK}}{c_{O_2} - c_{SGK}}$ Oder $SW(c_{O_2}) = \frac{SW(Luft)}{FR^{1,94}}$
dp/dt; dp/dt _{max}	Temperaturabhängigkeit	bis 100°C geringe Abhängigkeit
	Druckabhängigkeit	$dp / dt_{Ex}(p) = dp / dt_{Ex}^0 \cdot \frac{p}{p_0}$

2 EINLEITUNG

Viele chemische Verfahren und technische Prozesse erfordern für ihre Durchführung erhöhte Drücke und auch erhöhte Temperaturen. Um zu beurteilen ob und in welchem Umfang dabei explosionsfähige Gemische vorhanden sind oder bei Betriebsstörung entstehen können, ist die Kenntnis der sicherheitstechnischen Kenngrößen unter diesen Bedingungen erforderlich. Gleiches gilt für Prozesse mit anderen Oxidationsmitteln als Luft.

Auch in der Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen wird explizit darauf hingewiesen, dass auch bei nichtatmosphärischen Bedingungen die jeweiligen relevanten sicherheitstechnischen Kenngrößen heranzuziehen sind. Im Bereich des Explosionsschutzes gelten als atmosphärische Bedingungen Umgebungsdrücke zwischen 800 mbar und 1100 mbar, Umgebungstemperaturen zwischen -20°C und 60°C und als Oxidationsmittel Luft.

Mit genormten Bestimmungsverfahren können die sicherheitstechnischen Kenngrößen

- Flammpunkt (FP)
- Untere / obere Explosionsgrenze (UEG / OEG)
- Unterer / oberer Explosionspunkt (UEP / OEP)
- Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK)
- Normspaltweite (NSW)
- Mindestzündenergie (MZE)
- Zündtemperatur / Mindestzündtemperatur (T_z)
- Maximaler Explosionsdruck (P_{max})
- Maximaler zeitlicher Druckanstieg ($(dp/dt)_{max}$)

in der Regel nur bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur mit Luft als Oxidationsmittel bestimmt werden.

Eine Ausnahme bilden bei Gasen und Dämpfen die Bestimmungsverfahren für die Explosionsgrenzen, die Sauerstoffgrenzkonzentration, die Explosionspunkte sowie die Normspaltweite. Diese Bestimmungsverfahren gelten auch für Temperaturen bis zu 200°C.

Die genormten Bestimmungsverfahren für Gase und Dämpfe erlauben in der Regel auch die Verwendung von Luft/Inertgas-Gemischen als Oxidationsmittel. Sie sind jedoch nicht für Oxidationsmittel mit im Vergleich zu Luft erhöhtem Oxidationspotential geeignet.

Mit Ausnahme der Norm zur Bestimmung der Mindestzündenergie (ASTM E 582) und DIN 51755 T1 sind alle genormten Bestimmungsverfahren im Rahmen der ATEX (*Richtlinie 94/9/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. März 1994 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen*) harmonisiert.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens soll für Gase/Dämpfe und Flüssigkeiten mittels Literaturrecherche geklärt werden, ob für die einzelnen Kenngrößen Verfahren vorhanden

sind, die es erlauben, Kenngrößen für nicht-atmosphärische Bedingungen verlässlich abzuschätzen, wenn von den mit genormten Bestimmungsverfahren bei Umgebungsbedingungen bestimmten Kenngrößen ausgegangen wird.

Tab. 1 fasst die Gültigkeitsbereiche der genormten Bestimmungsverfahren zusammen.

Tab. 1: Randbedingungen der genormten Bestimmungsverfahren für sicherheitstechnische Kenngrößen für Gase/Dämpfe und Flüssigkeiten

Gase / Flüssigkeiten				
Kenngröße	genormtes Bestimmungsverfahren	Anwendungsbereich		
		Druck	Temperatur	Oxidationsmittel
UEG / OEG	EN 1839 /1/	Umgebungsdruck	Umgebungstemperatur < T < 200°C	Luft Luft/Inertgas-Gemisch
SGK	EN 14756 /2/	Umgebungsdruck	Umgebungstemperatur < T < 200°C	Luft Luft/Inertgas-Gemisch
UEP / OEP	EN 15794 /3/	Umgebungsdruck	-50°C < T < 300°C	Luft Luft/Inertgas-Gemisch
FP	ISO 2719 /4/ ISO 3679 /4/ ISO 13736 /4/ DIN 51755 T1 /4/	Umgebungsdruck	[Umgebungstemperatur]	Luft
P_{max} (dp/dt) $_{max}$	EN 15967 /5/	Umgebungsdruck	Umgebungstemperatur	Luft Luft/Inertgas-Gemisch
NSW	IEC 60079-20-1 /6/	Umgebungsdruck	Umgebungstemperatur < T < ca. 200°C	Luft
T_z	EN 14522; /7/ IEC 60079-20-1 /6/	Umgebungsdruck	[Umgebungstemperatur]	Luft Luft/Inertgas-Gemisch
MZE	ASTM E 582 /8/	Umgebungsdruck	Umgebungstemperatur	Luft

3 KENNGRÖSSEN, DIE EXPLOSIONSFÄHIGE GEMISCHTE CHARAKTERISIEREN

3.1 Explosionsgrenzen und Oxidationsmittelkonzentration

Die Explosionsgrenzen gehören zu den wichtigsten sicherheitstechnischen Kenngrößen, entsprechend zahlreich sind die zu ihrer Ermittlung durchgeführten Untersuchungen. Daher ist für viele Stoffe auch die Temperatur- und Druckabhängigkeit dieser Kenngrößen ermittelt worden. Diese Messungen wurden in Gefäßen unterschiedlicher Form und Größe und mit unterschiedlichen Zündquellen und Zündkriterien durchgeführt. Dies kann zu erheblichen Diskrepanzen in den Absolutwerten der Grenzen führen. Für die Bestimmung der Temperatur- oder Druckabhängigkeit sind daher meist nur die in einer gemeinsamen Messreihe ermittelten Werte geeignet.

Genormte Bestimmungsverfahren sind für die Explosionsgrenzen in EN 1839 /1/ (Umgebungsdruck, Temperaturen bis 200°C), ASTM E 681 /11/ (Umgebungsdruck, Umgebungstemperatur) und ASTM E 918 /9/ (erhöhte Drücke, erhöhte Temperaturen) sowie für die Sauerstoffkonzentration in EN 14756 (Umgebungsdruck, Temperaturen bis 200°C) /2/ beschrieben.

Tab. 2 fasst die entscheidenden Faktoren der unterschiedlichen Bestimmungsverfahren zusammen.

Tab. 2: Genormte Verfahren zur Bestimmung der Explosionsgrenzen

	DIN 51649-1 /10/ zurückgezogen 2004	EN 1839-T /1/ (EN 14756) ^{*)}	EN 1839-B /1/ (EN 14756) ^{*)}	ASTM E 681 /11/	ASTM E 918 /9/
Geltungsbereich	Umgebungsdruck T bis 200°C			Umgebungsdruck, Umgebungs- temperatur	p bis 1,38 MPa, T bis 200°C
Zündgefäß	Glaszylinder, offen Ø = 60 mm, h = 300 mm	Glaszylinder, offen Ø = 80 mm, h = 300 mm	Kugel / Zylinder aus Metall; H/D = 1 bis 1,5, geschlossen V > 5 dm ³	Kugel aus Glas, offen V = 5 dm ³ (V = 12 dm ³)	Zylinder: Ø > 7,6 mm geschlossen Metall V ≥ 1 dm ³
Zündquelle	Induktionsfunken typisch 0,5 s, min. 0,2 s	Induktionsfunken typisch 0,2 s, max. 0,5 s	Induktionsfunken oder Schmelzdraht, E = 10 J bis 20 J	Induktionsfunken oder Schmelzdraht	Schmelzdraht
Kriterium für eine Entzündung	optisch, Flammenablösung	optisch, Flammenablösung l > 0,1 m oder Aureole h > 0,24 m	Druckanstieg ≥ 5 % + Zünddruck in Luft	optisch, Flammenablösung bis 13 mm vor die Gefäßwandung (horizontal oder vertikal)	Druckanstieg ≥ 7 %
Schrittweite	(0,1 bis 0,2) Mol-%, abhängig vom Prüfsubstanzanteil	10 % (rel.) bis 0,2 Mol-% (abs.), abhängig vom Prüfsubstanzanteil	10 % (rel.) bis 0,2 Mol-% (abs.), abhängig vom Prüfsubstanzanteil	Frei wählbar, im Report anzugeben	Frei wählbar, im Report anzugeben
Anzahl Kontroll- versuche	5	4	4	1	1
Explosions- grenze	letzte Nichtzündung	letzte Nichtzündung	letzte Nichtzündung	Mittelwert zwischen letzer Nichtzündung und erster Zündung	Mittelwert zwischen letzer Nichtzündung und erster Zündung

^{*)} Apparat entspricht EN 1839

Viele der tabellierten Werte sind nach DIN 51649 /10/ bestimmt. Diese Norm ist mit Erscheinen der EN 1839 zurückgezogen worden, ergibt aber für die UEG bis zu Temperaturen von ca. 150°C identische Werte. Für untere Explosionsgrenzen bei höheren Temperaturen und obere Explosionsgrenzen können sich deutliche Unterschiede ergeben. Temperaturabhängigkeit

Wegen ihrer Bedeutung für den Explosionsschutz ist die Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur besonders intensiv untersucht worden. Temperaturerhöhung führt ausnahmslos zu einer Aufweitung des Explosionsbereiches, wobei UEG und SGK sinken, während die OEG steigt.

3.1.1.1 Untere Explosionsgrenze

Im Vergleich zu anderen sicherheitstechnischen Kenngrößen sind die experimentellen Daten zur Temperaturabhängigkeit der UEG erstaunlich umfangreich /12, 13 - 19 21 - 24/, /33 - 44/. Die Auswertung der Datensätze ergibt bis zu Temperaturen von mindestens 300°C stets eine lineare Beziehung der Form:

$$UEG(T) = UEG(T_0) \cdot (1 + k_u [T - T_0]) \quad \text{Gl. 1.}$$

Dabei ist $UEG(T)$ der Stoffmengenanteil der brennbaren Komponente (in Vol.-%) bei der Temperatur T (in °C), $UEG(T_0)$ (in Vol.-%) der entsprechende Wert bei der Bezugstemperatur T_0 (in °C) und k_u die Änderung der UEG pro K (Temperaturkoeffizient in K^{-1}). Abb. 1 und Abb. 2 zeigen dies exemplarisch für Kohlenwasserstoffe.

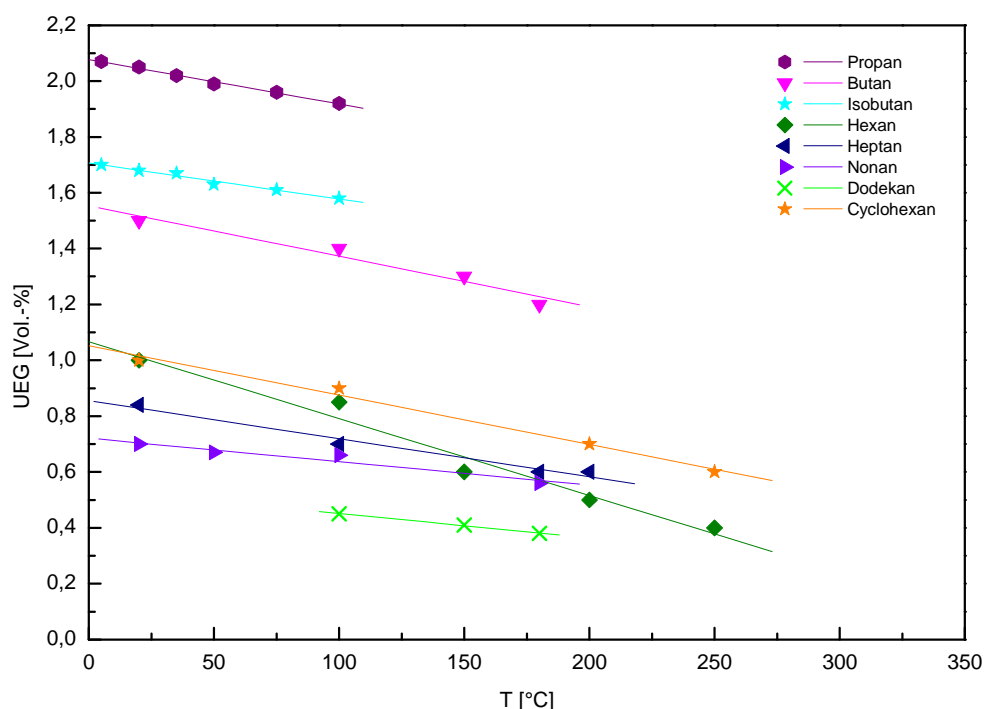


Abb. 1: Temperaturabhängigkeit der UEG aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Daten aus CHEMSAFE)

Abb. 3 und Abb. 4 sowie Tab. 3 machen jedoch deutlich, dass sowohl die Werte der Kenngröße selbst als auch die Temperaturkoeffizienten k_u vom Bestimmungsverfahren beeinflusst sind. So führt nach /14/ insbesondere das verwendete Zündkriterium zu

systematischen Unterschieden, und nach Brandes, Mitu und Pawel /15/ kann selbst die Erweiterung des Durchmessers des Explosionsgefäßes von 6 cm (DIN 51649 /10/) auf 8 cm (EN 1839-T /1/) k_u beeinflussen. Abb. 4 vergleicht beispielhaft Ergebnisse /16/, die nach DIN 51649 /10/ erhalten wurden, mit nach anderen Verfahren ermittelten Werten. Während bei der UEG bei 20°C eine gute Übereinstimmung herrscht, stimmt bei k_u oft nur die Größenordnung überein.

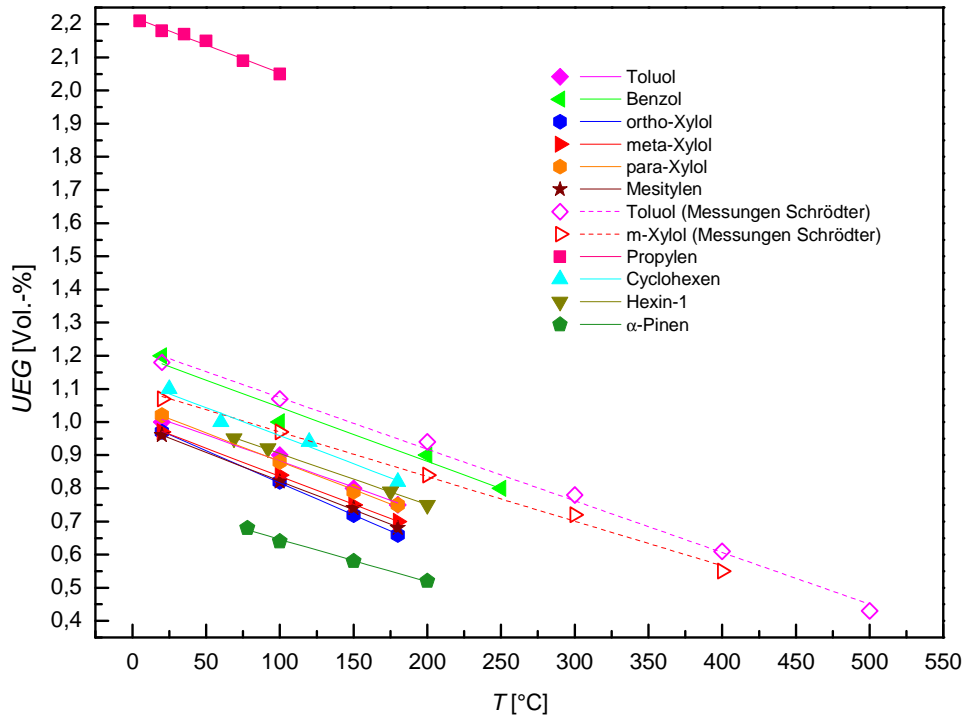


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit der UEG olefinischer und aromatischer Verbindungen (Daten aus CHEMSAFE und /23/)

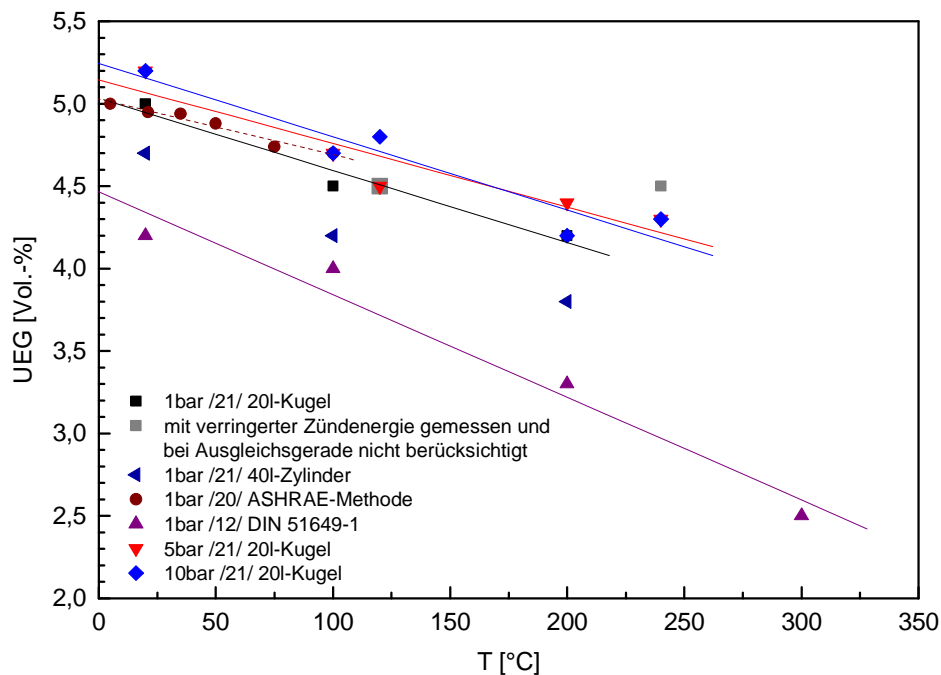


Abb. 3: Temperaturabhängigkeit der UEG von Methan
ASHRAE-Werte: Kondo et.al. /21/, 20l- und 40l-Gefäße: SAFEKINEX-Projekt /17/

Die gleiche Beobachtung kann für Alkohole gemacht werden, wo als Vergleich nach dem ASTM E 681-Verfahren /11/ gemessene Werte von Rowley u.a. /18/, Gibbon u.a. /19/ und Coronado /20/ zur Verfügung stehen. Nach dem ASHRAE-Verfahren gemessene Werte für k_u sind durchwegs absolut sehr niedrig /21/.

Tab. 3: UEG von Ethylen und ihre Temperaturabhängigkeit, mit unterschiedlichen Methoden bestimmt

Autor	Zündgefäß	Zündkriterium	UEG bei 20°C Vol.-%	k_u K ⁻¹
/16/	Glasrohr h = 30 cm d = 6 cm	Flammenablösung	2,6	-0,0016
/30/	Glasrohr h = 140 cm d = 6 cm	Flammendurchlauf durch Rohr	3,6	-0,0017
/21/	12 l-Glaskolben	90°-Sektor-Flamme	2,7	-0,0008
/17/	20 l-Metallkolben	5% Druckanstieg	2,8	-0,0012
/12/	2,8 l- Zylinder h/d = 1,27	5% Druckanstieg	2,6	-0,0014

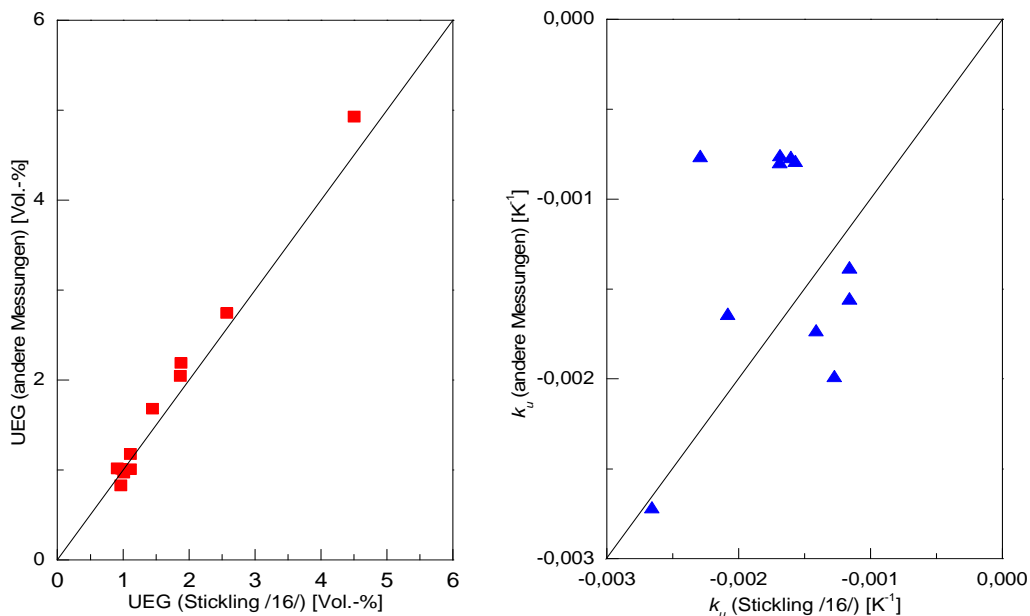


Abb. 4: Vergleich der UEG von Kohlenwasserstoffen und ihrer Temperaturabhängigkeit nach Stickling /16/ (Messungen nach DIN 51649 /10/) mit alternativen Messungen

In einigen Fällen stehen experimentelle Daten für Temperaturen unterhalb von 0°C zur Verfügung. Li, Gong u.a. /22/ haben die untere Explosionsgrenze von Methan bis zu Temperaturen von -120°C bestimmt. Diese Untersuchung zeigt, dass die lineare Abhängigkeit der UEG von der Temperatur auch unterhalb der Raumtemperatur erhalten bleibt (Abb. 5), so dass die bei höheren Temperaturen bestimmte Temperaturabhängigkeit der UEG zu Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur extrapoliert werden kann.

Dagegen ist eine Extrapolation des Verlaufs der UEG zu höheren Temperaturen als 300°C nicht sinnvoll.

Abb. 5 zeigt, dass die untere Explosionsgrenze von Methan bei hohen Temperaturen stärker sinkt als nach den Werten bis 300°C zu erwarten ist. Häufig wird auch beobachtet, dass die UEG bei Temperaturen über 300°C wieder ansteigt (Abb. 6) /23/.

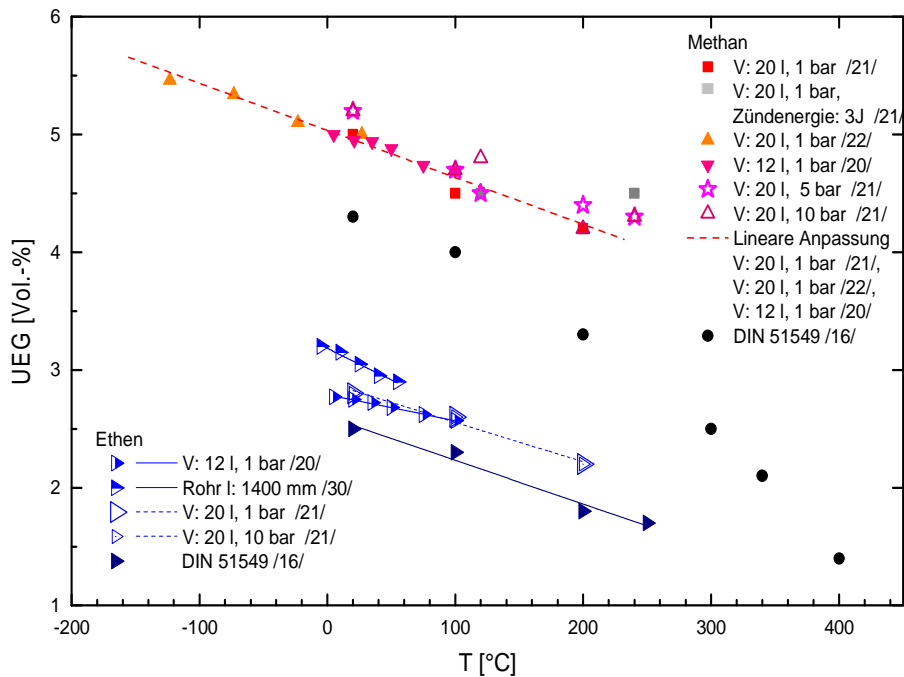


Abb. 5: UEG von Methan bei 1 bar, gemessen bei Temperaturen zwischen -120°C und 400°C Vergleich unterschiedlicher Messreihen

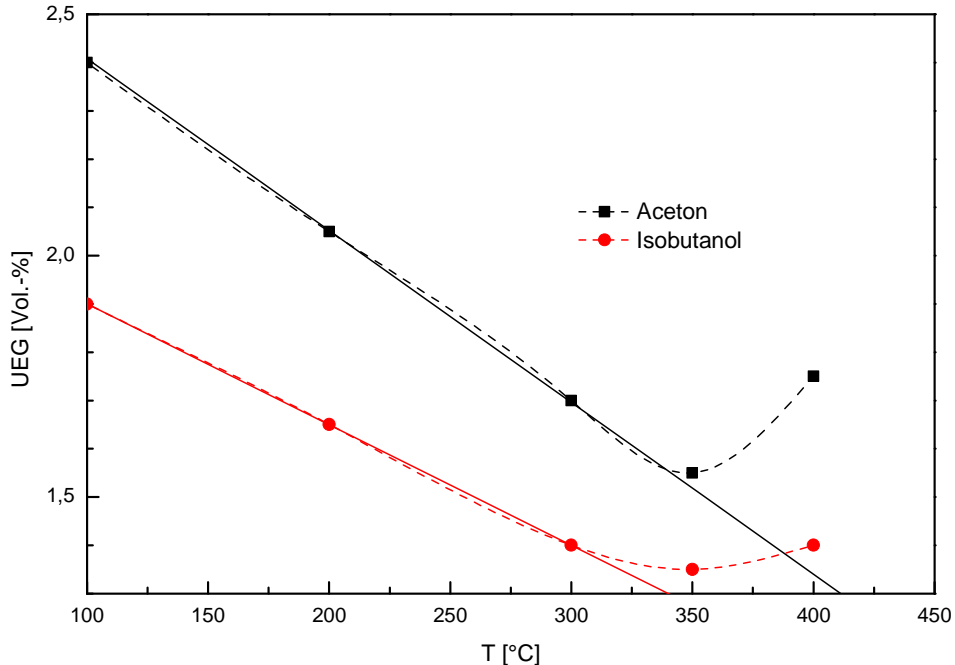


Abb. 6: Wiederanstieg der UEG bei sehr hohen Temperaturen /23/

Auch Ciccarelli u.a. /24/ beobachteten einen Wiederanstieg der UEG von Ammoniak oberhalb von 400°C. Grund hierfür dürften bereits vor der Zündung beginnende langsame Zersetzungs- und Oxidationsreaktionen sein. Dagegen verhält sich die UEG einiger aromatischer Stoffe fast bis zu ihrer Zündtemperatur (>500°C) linear (s. Abb. 2) /23/. Die Auswertung der empfohlenen Datensätze aus CHEMSAFE (gemessen mit aktuell

genormten Bestimmungsverfahren bzw. nach DIN 51649) ergibt Werte für k_u zwischen -0,0009/K und -0,0027/K (Tab. 4).

Tab. 4: Temperaturkoeffizienten der UEG bis 300°C für Umgebungsdruck, berechnet mit den empfohlenen Werten aus CHEMSAFE, bezogen auf $T_0 = 20^\circ\text{C}$

Substanz	$k_{\frac{y}{K}}$	Substanz	$k_{\frac{y}{K}}$
Organische Substanzen			
Kohlenwasserstoffe		Ester	
Methan	-0,0014	Methylformiat	-0,0008
Ethan	-0,0014	Propylformiat	-0,0020
Propan	-0,0016	Butylpropionat	-0,0018
Butan	-0,0012	Methylbutyrat	-0,0012
Isobutan	-0,0017	Ethylvalerat	-0,0016
Hexan	-0,0027	Ethylcaproat	-0,0020
Heptan	-0,0017	Methylacetat	-0,0012
Nonan	-0,0012	Ethylacetat	-0,0009
Dodekan	-0,0017	Propylacetat	-0,0013
Cyclohexan	-0,0017	Butylacetat	-0,0014
Ethylen	-0,0012	Isobutylacetat	-0,0013
Propylen	-0,0023	Amylacetat	-0,0012
Toluol	-0,0016	Isoamylacetat	-0,0009
Benzol	-0,0014	Methylbenzoat	-0,0018
o-Xylol	-0,0020		
m-Xylol	-0,0017	Ketone	
p-Xylol	-0,0016	Aceton	-0,0010
Mesitylen	-0,0018	Butanon	-0,0022
Cyclohexen	-0,0016	3-Pentanon	-0,0013
Hexin-1	-0,0015	Cyclohexanon	-0,0018
α -Pinen	-0,0017	4-Heptanon	-0,0015
n-Hepten	-0,0020		
		Sonstige	
Alkohole		Dibutylamin	-0,0020
Methanol	-0,0012	N-Methylpyrrolidon	-0,0014
Ethanol	-0,0019	Dimethylether	-0,0009
Propanol	-0,0009	Tetrahydrofuran	-0,0025
Isopropanol	-0,0017	Dioxan	-0,0014
Isobutanol	-0,0018	Formaldehyddimethylacetal	-0,0014
n-Butanol	-0,0018	Ethylphenylether	-0,0017
tert. Butanol	-0,0014	Hexamethyldisiloxan	-0,0004
n-Pentanol	-0,0011	Essigsäure	-0,0015
tert. Pentanol	-0,0010	Propionsäure	-0,0014
Hexanol	-0,0015		
Cyclohexanol	-0,0019	Halogenierte	
Heptanol	-0,0008	o-Dichlorbenzol	-0,0013
Oktanol	-0,0012	Methylenchlorid /25/	-0,0014
Nonanol	-0,0018	1,2-Dichlorethan	-0,0008
2-Butoxyethanol	-0,0014	trans-Dichlorethen	-0,0012
Butandiol-1,2	-0,0005	1,1,1-Trichlorethan	-0,0021
		1,1,2-Trichlorethan	-0,0020
		1,2-Dichlorpropan	-0,0016
		Trichlorethen	-0,0017
		Ethylidenfluorid	-0,0009
		Ethoxynonafluorbutan	-0,0018
Anorganische Substanzen			
Wasserstoff	-0,0017		
Ammoniak	-0,0011		
Kohlenmonoxid (2% H ₂ O)	-0,0014		

Entgegen früheren Annahmen /26/ ist k_u nicht stoffunabhängig, sondern stoffspezifisch.

Für die lineare Abhängigkeit der UEG von der Temperatur wurde bereits 1911 eine theoretische Begründung von Burgess und Wheeler /27/ angegeben, die annahm, dass die Oxidationsreaktion, wenn sie zur Zündung führen soll, eine bestimmte, von der Ausgangstemperatur T unabhängige Mindesttemperatur erreichen muß. Dies führt dann zu einer Abhängigkeit der Form:

$$UEG(T) = UEG(T_0) \cdot \left(1 - \frac{\hat{C}_p}{\Delta H_c \cdot UEG(T_0)} [T - T_0] \right) \quad \text{Gl. 2}$$

Dabei ist ΔH_c die Verbrennungswärme des untersuchten Stoffes und \hat{C}_p die molare Wärmekapazität des Ausgangsgemisches, jeweils bei Raumtemperatur. Wegen der angenommenen Konstanz dieser beiden Größen kann es sich bei Gl. 2 nur um eine Näherungsformel handeln. Es zeigt sich, dass die Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen oft schlecht ist, so dass empirische Korrekturen angebracht wurden. So verwendeten Rowley, Rowley und Wilding /28/ folgende modifizierte Gleichung:

$$UEG(T) = UEG(T_0) \cdot \left(1 - \frac{(1-\gamma) \cdot \hat{C}_p}{\Delta H_c \cdot UEG(T_0)} [T - T_0] \right) = UEG(T_0) \cdot (1 + k_u [T - T_0]) \quad \text{Gl. 3}$$

wobei γ von der Gefäßgröße abhängt. Für Messwerte, erhalten in Kugelgefäßen mit einem Volumen von 12 l, fanden sie folgenden Zusammenhang als geeignet:

$$\gamma = -0,0125n_c^2 - 0,779 \quad \text{Gl. 3a}$$

n_c ist dabei die Anzahl der Kohlenstoffatome im Brennstoff.

Die in Tab. 4 aufgeführten experimentellen Temperaturkoeffizienten k_u werden in Abb. 7 bis Abb. 12 mit den nach Gl. 3 berechneten Temperaturabhängigkeiten verglichen. Zusammen mit den experimentellen Werten ist die Unsicherheit angegeben, die sich aus der Streuung der Messwerte um die Ausgleichsgerade ergibt. Da in den meisten Fällen zur Bestimmung von k_u nur drei oder vier Messpunkte zur Verfügung stehen, ergeben sich teilweise erhebliche Messunsicherheiten für k_u . Mit Ausnahme halogenierter Komponenten (Abb. 12) liegen die nach Gleichung 3 berechneten Werte meist in Nähe des experimentell ermittelten Wertes. In Abb. 7 sind auch Werte eingetragen, die mit einer ähnlichen Formel wie Gl. 3, jedoch statt mit molaren mit spezifischen Größen berechnet wurden. Die Übereinstimmung dieser Werte mit dem Experiment ist jedoch im allgemeinen deutlich schlechter, so dass im weiteren von dieser Auswertung abgesehen wurde. Für halogenierte organische Substanzen liegen die nach Gleichung 3 berechneten Werte oft deutlich höher als die experimentell ermittelten Temperaturkoeffizienten (Abb. 11). Es muss offenbleiben, ob dies auf experimentelle Probleme zurückzuführen ist oder ob das Modell von Burgess und Wheeler für halogenierte Stoffe nicht anwendbar ist.

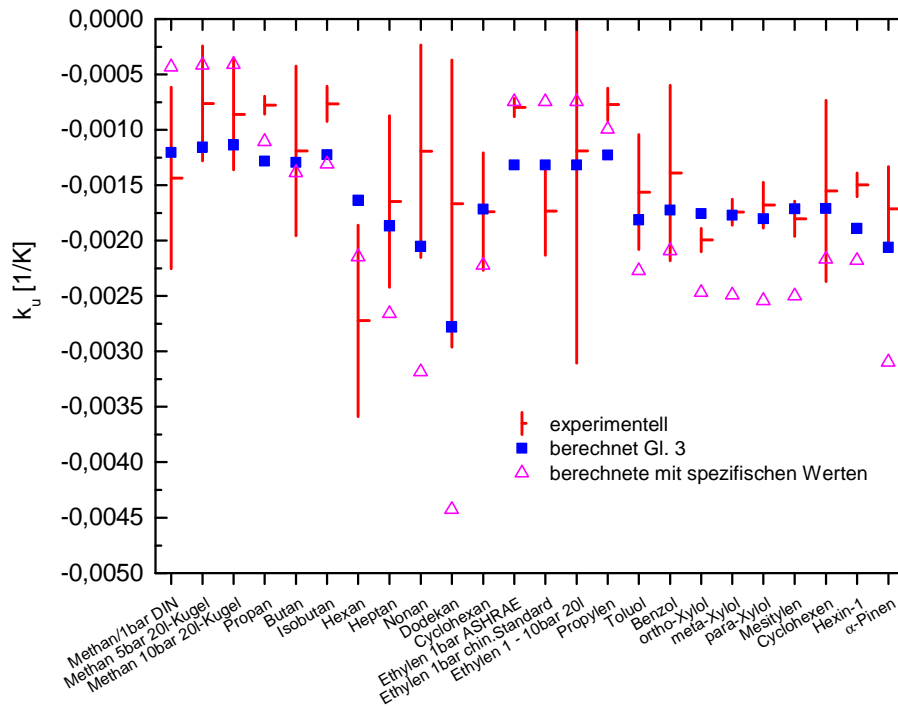


Abb. 7: Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der UEG für Kohlenwasserstoffe und Vergleich mit berechneten Werten

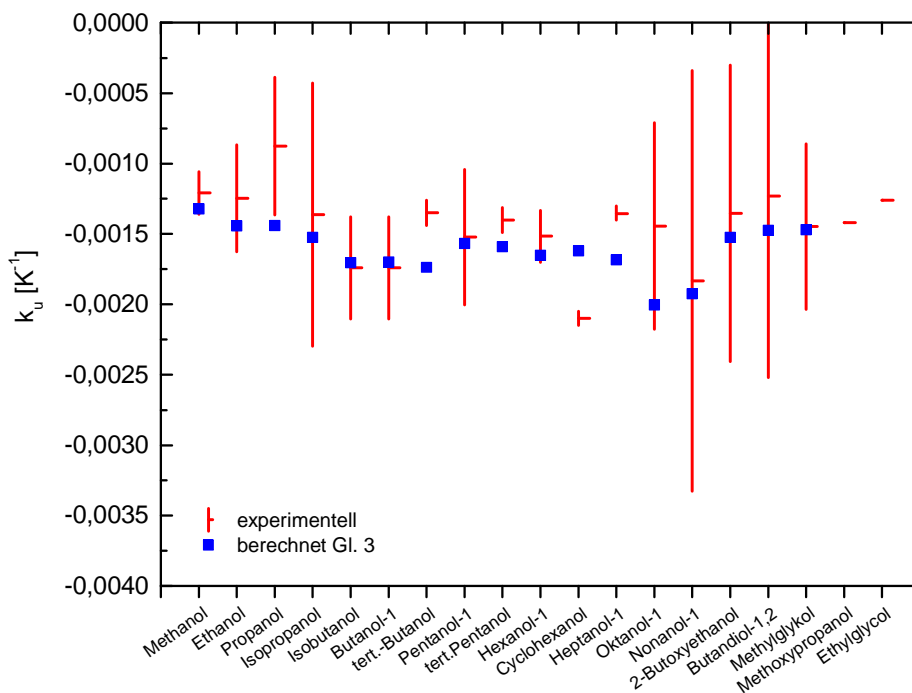


Abb. 8: Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der UEG der Alkohole und Vergleich mit berechneten Werten

Green u.a. /29/ bestimmten die Temperaturabhängigkeit der UEG von Phosphin. Bei Temperaturen bis 50°C wurde dabei festgestellt, dass UEG und k_u auch vom Wasserdampfgehalt der Luft abhängig sind. Dies ist jedoch nicht allgemein der Fall, ein Gegenbeispiel ist Ethylen /30/.

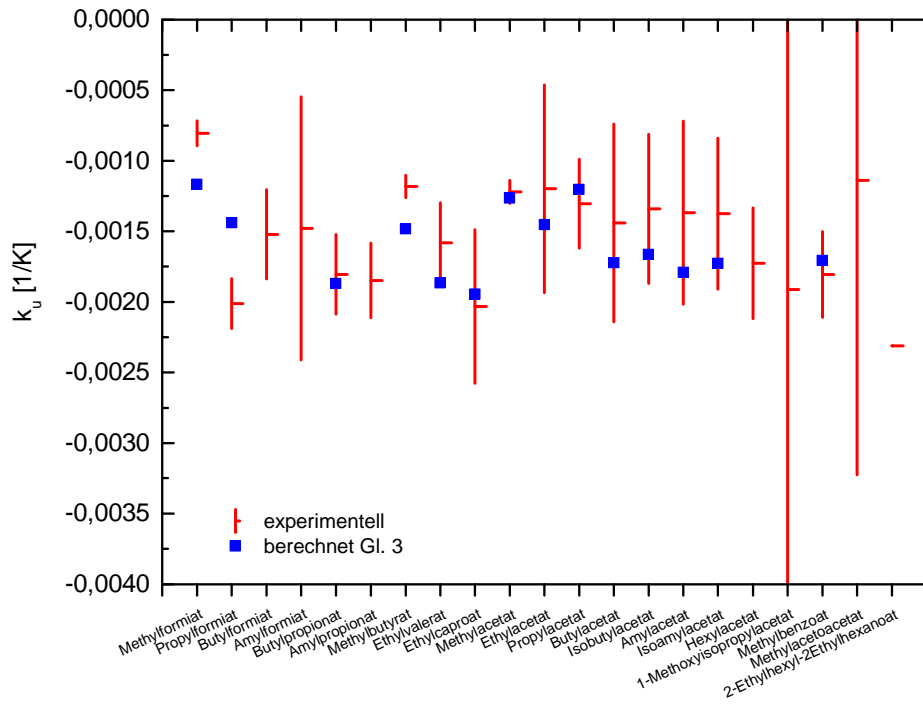


Abb. 9: Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der UEG von Estern und Vergleich mit berechneten Werten

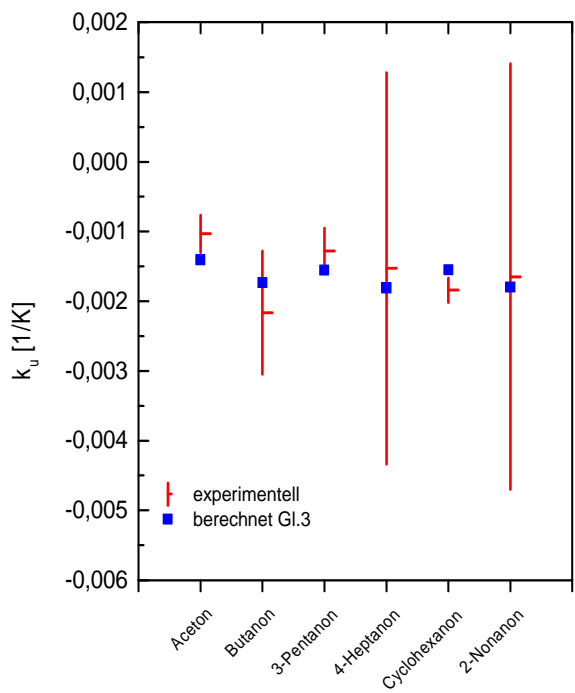


Abb. 10: Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der UEG von Ketonen und Vergleich mit berechneten Werten

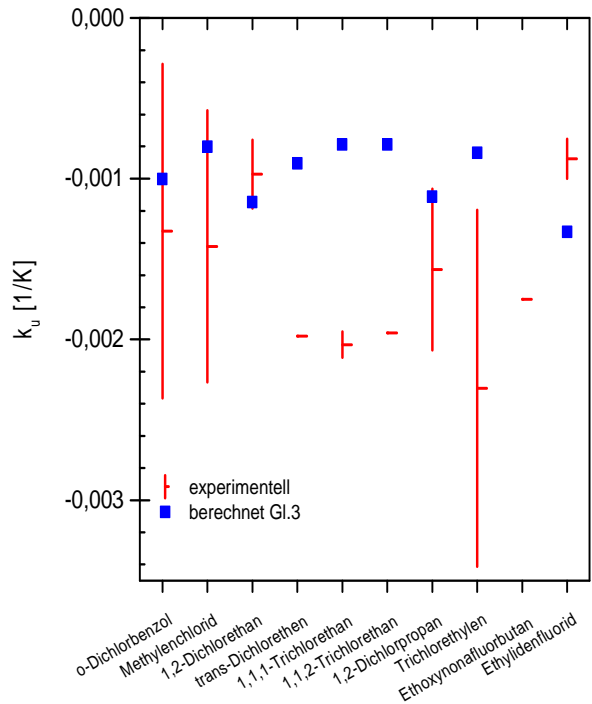


Abb. 11: Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der UEG halogener Stoffe und Vergleich mit berechneten Werten

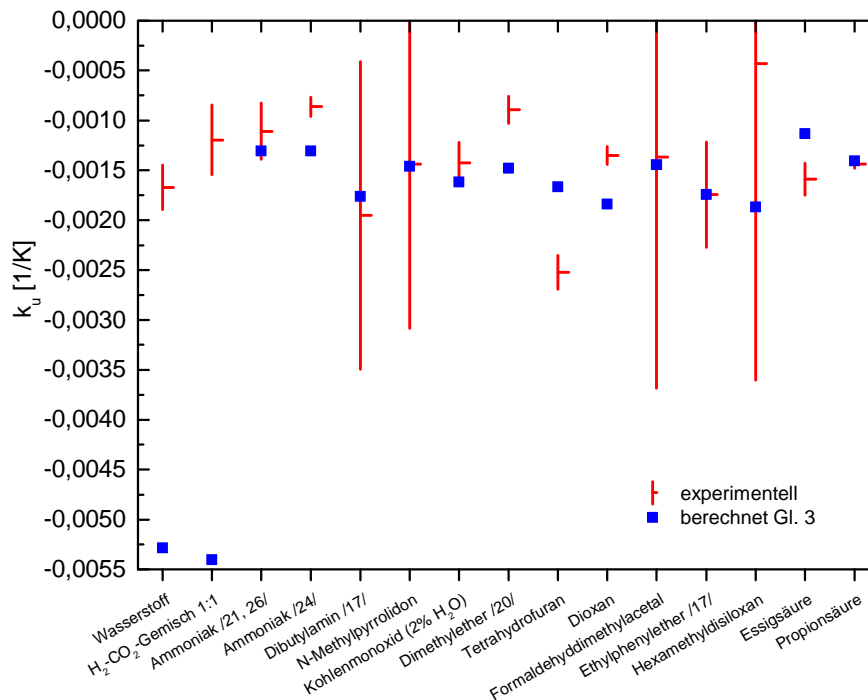


Abb. 12: Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der UEG einiger weiterer Stoffe und Vergleich mit berechneten Werten

3.1.1.2 Obere Explosionsgrenze

Bei der oberen Explosionsgrenze liegen deutlich weniger experimentelle Daten vor /12, 13, 16, 19, 21, 17, 22, 24, 26, 30, 31, 32, 33, 37/. Ähnlich der unteren Explosionsgrenze ergibt sich eine lineare Korrelation mit der Temperatur **bis zu Temperaturen in Nähe der Zündtemperatur**, die sich folgendermaßen beschreiben lässt.

$$OEG(T) = OEG(T_0) \cdot (1 + k_o [T - T_0]) \quad \text{Gl. 4}$$

Dabei bezeichnet $OEG(T)$ den Stoffmengenanteil der brennbaren Komponente (in Vol%) bei der Temperatur T (in °C), $OEG(T_0)$ (in Vol.-%) den entsprechende Wert bei der Bezugstemperatur T_0 (in °C) und k_o die Änderung der OEG pro K (Temperaturkoeffizient in K^{-1}).

Abb. 13 zeigt dies exemplarisch für Kohlenwasserstoffe. In der Nähe der Zündtemperatur kann es bereits in erheblichem Umfang zu "stillen" Vorreaktionen kommen. Bereits ca. 80 K unterhalb der Zündtemperatur ist daher mit Abweichungen von der Linearität zu rechnen. Dies kann sowohl zu einer starken Aufweitung des Explosionsbereichs an der OEG mit steigender Temperatur./33/ (z.B. Hexan, Abb. 13) als auch zu einer Abnahme der OEG (z.B. Ammoniak oberhalb von 500°C /24/) führen. Bei Octan wurden - in unterschiedlichen Temperaturbereichen - beide Effekte zu beobachten (Abb. 14 /32/). Wegen der Langsamkeit der Vorreaktionen ist nach /34/ die genaue Lage der gemessenen OEG auch von der "Wartezeit" zwischen Herstellung des Gemischs und Zündung abhängig.

Die Auswertung der empfohlenen Datensätze aus CHEMSAFE (gemessen nach DIN 51649 bzw. mit aktuell genormten Bestimmungsverfahren) fasst Tab. 5 zusammen.

Tab. 5: Temperaturkoeffizienten der OEG bis zu Temperaturen unterhalb der Zündtemperatur für Umgebungsdruck, berechnet mit den Werten aus CHEMSAFE bezogen auf $T_0 = 20^\circ\text{C}$

Substanz	k_o K^{-1}	Substanz	k_o K^{-1}
Organische Substanzen			
Kohlenwasserstoffe		Alkohole	
Methan	0,0011	Methanol	0,0011
Ethan	0,0020	Ethanol	0,0037
Ethylen	0,0013	Propanol-1	0,0017
Propan	0,0014	Propanol-2	0,0016
Propylen	0,0013	Butanol-1	0,0039
Butan	0,0012	2-Methyl-1-propanol	0,0029
Isobutan	0,0018	2-Methyl-2-propanol	0,0007
Pentan	0,0016	Pentanol-1	0,0019
Hexan		3-Methyl-1-butanol	0,0012
Heptan		3-Methyl-2-butanol	0,0005
Dekan		Hexanol-1	0,0008
Cyclohexan	0,0014	Cyclohexanol	0,0022
Benzol	0,0007		
Toluol	0,0004		
o-Xylol	0,0020	Ketone	
m-Xylol	0,0003	Aceton	0,0013
p-Xylol	<0,00005	Butanon	0,0013
		2-Hexanon	0,0009
Ester		Cyclohexanon	0,0008
Methylformiat	0,0007	4-Heptanon	0,0005
Ethylacetat	0,0014		
Butylacetat	0,0012		
Methylpropionat	0,0018		
Anorganische und chlorierte Substanzen			
Wasserstoff	0,0004	Methylenchlorid /25, 35/	< 0,00005
Ammoniak	0,0006 /21, 24, 25/	1,2-Dichlorethan /35/	0,0028
Kohlenmonoxid	0,0004		

Ähnlich k_u ist auch k_o keine stoffunabhängige Konstante, sondern stoffspezifisch. Ein Vergleich mit den Temperaturkoeffizienten der UEG (Tab. 4) macht auch deutlich, dass beide Koeffizienten nur in den wenigsten Fällen übereinstimmen.

Für die obere Explosionsgrenze gelten im Prinzip ähnliche Überlegungen wie für die UEG. Auch hier kann die Zündung nur erfolgen, wenn das Gemisch durch die Oxidationsreaktion bis auf eine bestimmte Mindesttemperatur aufgeheizt werden kann. Es gibt jedoch erhebliche Unterschiede: So ist die molare Wärmekapazität \hat{C}_p an der OEG eine andere als an der UEG, da die Brennstoffkonzentration wesentlich höher ist. Die Flammentemperaturen an der OEG und an der UEG sind unterschiedlich (zu überprüfen mit einem Programm wie GASEQ /36/). Die Verwendung der molaren Verbrennungswärme berücksichtigt nicht, dass die Verbrennung an der OEG nicht ausschließlich zu CO_2 , Wasser und ggf. N_2 , sondern auch zu Stoffen wie CO , H_2 oder Ruß führt.

Trotz dieser Einschränkungen kann die modifizierte Burgess-Wheeler-Formel mit einigem Erfolg zur Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der oberen Explosionsgrenze herangezogen (Abb. 13 bis Abb. 15) werden:

$$OEG(T) = OEG(T_0) \cdot \left(1 + \frac{(1-\gamma)\hat{C}_p^o}{\Delta H_c \cdot UEG(T_0)} (T - T_0) \right) = OEG(T_0) \cdot (1 + k_o [T - T_0]) \quad \text{Gl. 5,}$$

wobei \hat{C}_p^o die molare Wärmekapazität an der OEG ist. Wie Abb. 15 zeigt, ergibt sich bei den meisten übrigen Stoffen eine befriedigende Übereinstimmung von Rechnung und Messung.

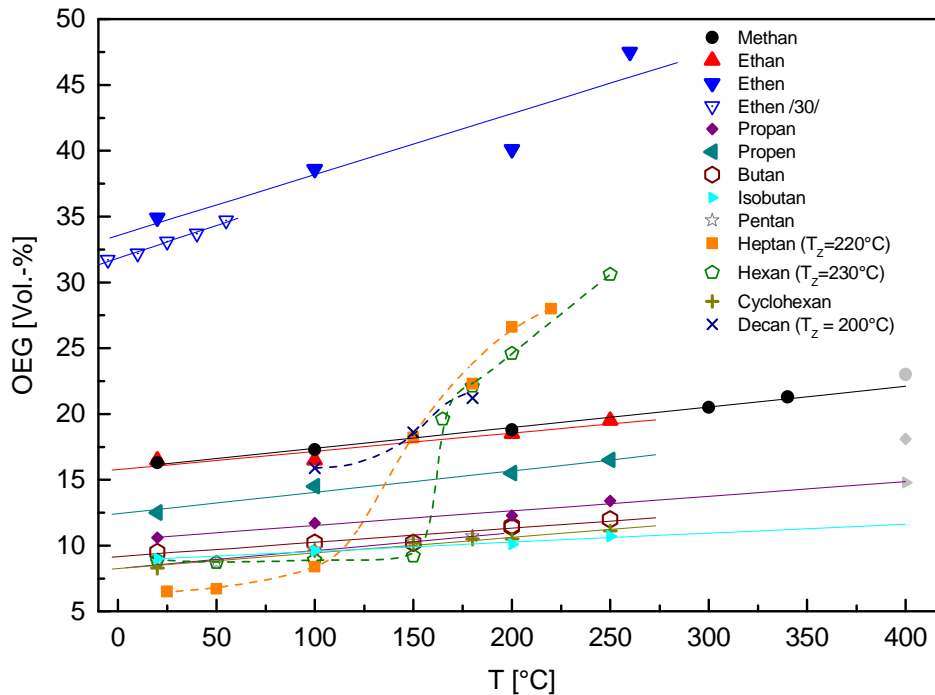


Abb. 13: Temperaturabhängigkeit der OEG aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Daten aus CHEMSAFE und /16/, Messwerte bei 400°C nicht berücksichtigt)

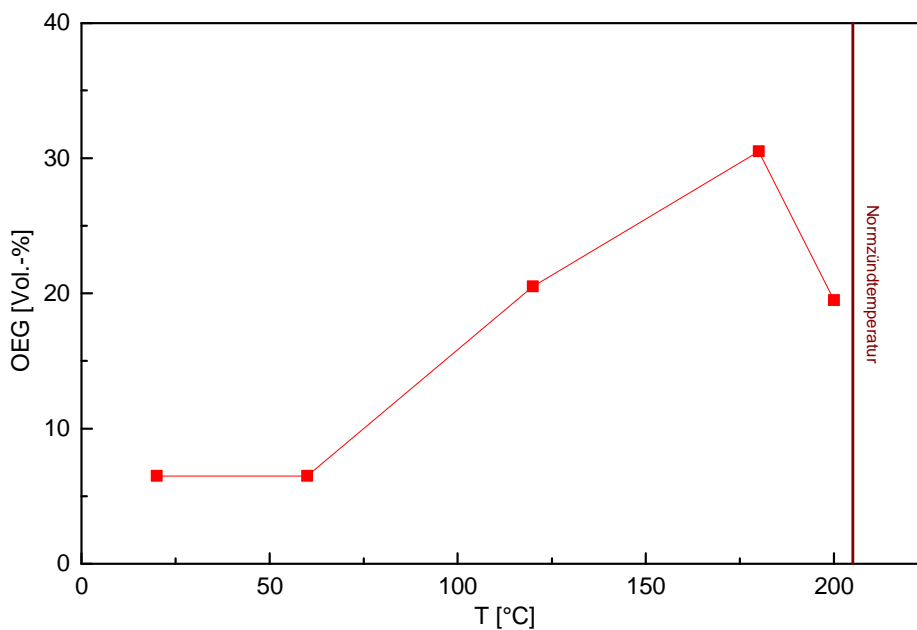


Abb. 14: Nichtlinearer, nichtmonotoner Verlauf der oberen Explosionsgrenze von n-Octan bis zu Temperaturen nahe der Normzündtemperatur, nach /32/

Allerdings gilt dies nur, solange die Messtemperatur hinreichend weit unterhalb der Zündtemperatur liegt. Bereits bei einem Abstand von 80 K kann es zu deutlichen Abweichungen kommen.

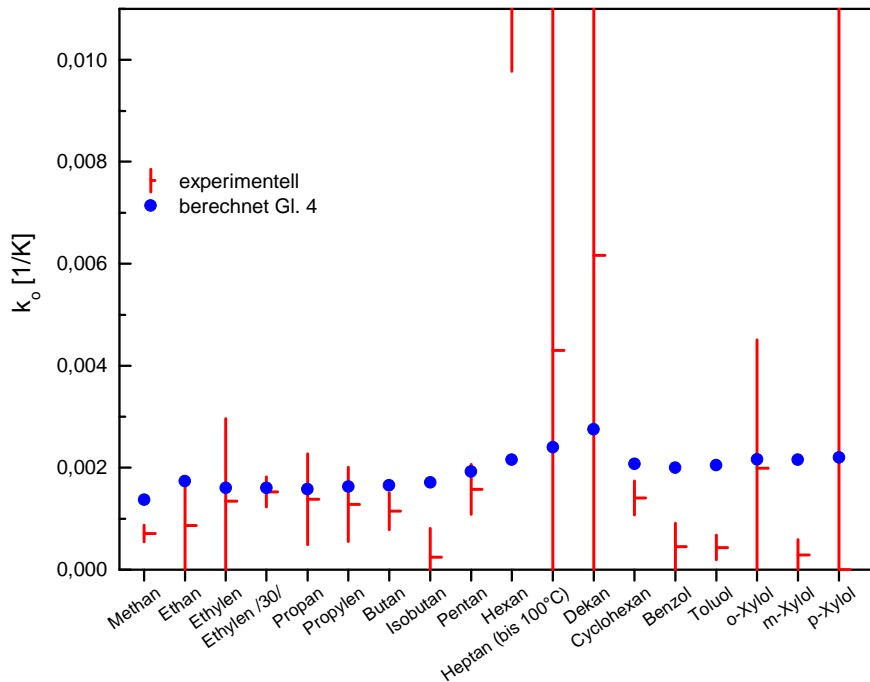


Abb. 15: Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der OEG von Kohlenwasserstoffen, verglichen mit den nach der modifizierten Burgess-Wheeler-Formel erhaltenen Werten

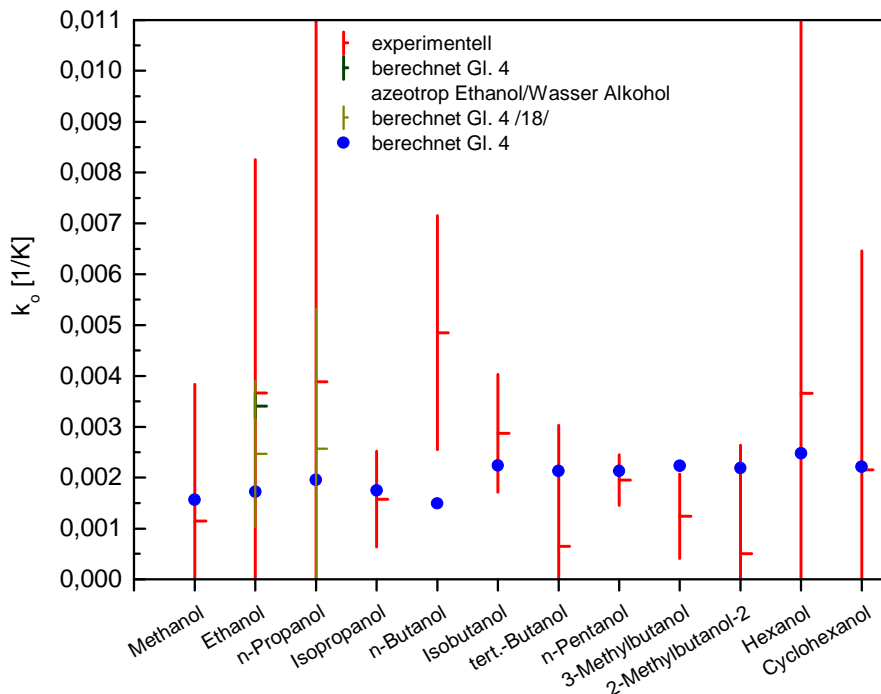


Abb. 16: Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der oberen Explosionsgrenze von Alkoholen, verglichen mit berechneten Werten

Auch bei der OEG gibt es kaum Messungen unterhalb der Raumtemperatur. Naturgemäß ist die Anzahl der Stoffe, für die derartige Messungen durchgeführt werden können, noch stärker eingeschränkt als für die UEG. Eine Ausnahme bildet die Untersu-

chung von Wierzba /37/, der bei einigen bei Raumtemperatur gasförmigen Aliphaten die obere Explosionsgrenze bis zu Temperaturen von -60°C (Butan: -30°C) in einem 1 m langen Rohr von nur 5 cm Durchmesser bestimmte. Die Abhängigkeit der OEG von der Temperatur bleibt auch unterhalb Raumtemperatur linear, die Temperaturkoeffizienten ähneln denen bei höheren Temperaturen (Abb. 19).

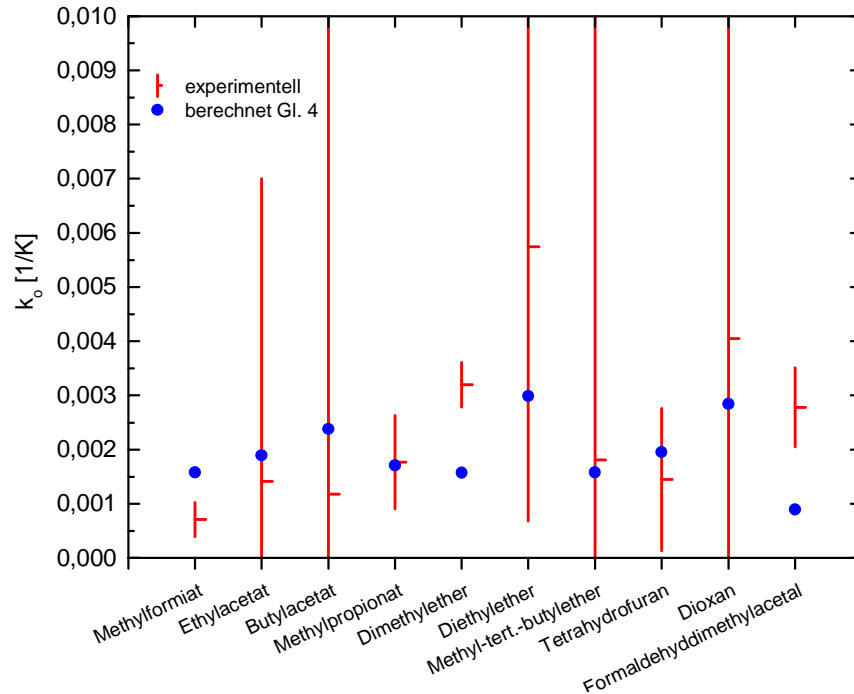


Abb. 17: Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der oberen Explosionsgrenze von Estern und Ethern, verglichen mit berechneten Werten

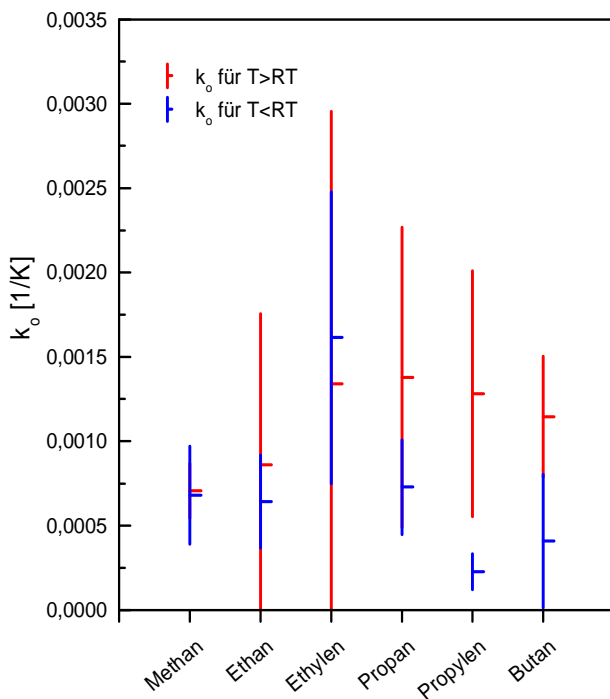


Abb. 18: Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der OEG von Ketonen, verglichen mit berechneten Werten

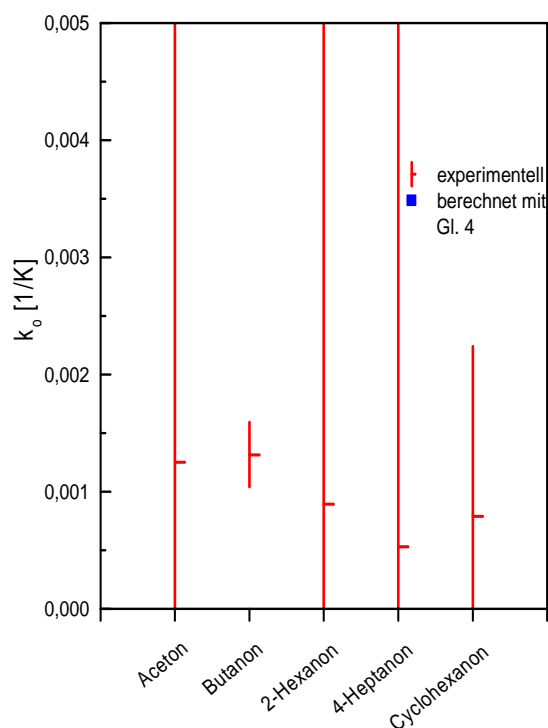


Abb. 19: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der OEG einiger Aliphaten unterhalb und oberhalb RT

3.1.1.3 Sauerstoffgrenzkonzentration

Für die Beurteilung der Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffgrenzkonzentration liegen im Vergleich zur UEG deutlich weniger experimentelle Daten vor /12, 13, 16, 22/. Hinzu kommt, dass die Sauerstoffgrenzkonzentration auch vom Inertgas abhängt. Für die meisten Stoffe sinkt sie mit steigender Temperatur.

Abb. 20 und Abb. 21 zeigen, dass sich für die SGK, unabhängig vom Inertgas, die Temperaturabhängigkeit in guter Näherung als Gerade darstellen läßt:

$$SGK^I(T) = SGK^I(T_0) \cdot (1 + k_s [T - T_0]) \quad \text{Gl. 6}$$

Dabei ist $SGK^I(T)$ die Sauerstoffgrenzkonzentration für das Inertgas I (in Vol.-%) bei der Temperatur T (in °C), $SGK^I(T_0)$ die Sauerstoffgrenzkonzentration (in Vol%) der entsprechende Wert bei der Bezugstemperatur T_0 (in °C) und k_s die Änderung der SGK pro K (Temperaturkoeffizient in K^{-1}).

Tab. 6 fasst die bekannten Werte für k_s für die gängigen Inertgase N_2 , CO_2 und H_2O -Dampf zusammen (hauptsächlich Auswertung der empfohlenen Datensätze aus CHEM-SAFE). Für alle untersuchten Brenngase gilt dabei: $SGK^{Ar}(T) < SGK^{N_2}(T) < SGK^{He}(T) < SGK^{H_2O}(T) < SGK^{CO_2}(T)$ unabhängig von der Meßtemperatur T . (Für Argon und Helium existieren nur wenige Werte). Da die inertisierende Wirkung eines Gases normalerweise auf seiner Fähigkeit zur Aufnahme der Reaktionswärme beruht, sollten die Edelgase Ar und He wegen ihrer gleichen Wärmekapazität das gleiche (geringe) Inertisierungsvermögen besitzen. Wie Abb. 20 jedoch zeigt, ist das Inertisierungsvermögen von Helium wesentlich größer als von Argon und sogar noch etwas größer als von Stickstoff. Molnárne u.a. /38/ führen dies auf die sehr hohe Wärmeleitfähigkeit des Heliums zurück.

Da die Sauerstoffgrenzkonzentration die fundamentale Kenngröße für die Inertisierung explosionsfähiger Gemische ist, sind verschiedene Ansätze entwickelt worden, ihren Wert aus anderen Kenngrößen - vor allem der UEG - abzuleiten. Die einfachste Idee ist dabei die Annahme, dass der an der SGK noch vorhandene Sauerstoff gerade noch zur vollständigen Verbrennung der an der unteren Explosionsgrenze vorhandenen Brennstoffmenge ausreicht /39/:

$$c_{O_2} = c_{Br}^{UEG} \cdot n_{Ox} \quad \text{Gl. 7}$$

wobei c_{O_2} die Sauerstoffgrenzkonzentration, c_{Br}^{UEG} die Brennstoffkonzentration an der UEG und n_{Ox} die zur Verbrennung von 1 Mol Brennstoff nötige Molzahl an Sauerstoff ist. Gl. 7 zeigt, dass die SGK druck- und temperaturabhängig sein muß, da die UEG druck- und temperaturabhängig ist. Die Gleichung berücksichtigt jedoch nicht den Einfluß unterschiedlicher Inertgase.

Die absolute Änderung in Stickstoff beträgt für viele Stoffe ca. -0,8 Vol.-% pro 100K bis -1,2 Vol.-% pro 100K, für CO_2 und Wasserdampf sind die absoluten Werte etwas geringer. Die relative Abnahme der Sauerstoffgrenzkonzentration (bezogen auf die SGK unter Normalbedingungen) ist in geringem Maße stoffspezifisch und liegt bei vielen organischen Verbindungen für N_2 zwischen -2% pro 100 K und -12% pro 100K. Nur für die

anorganischen Substanzen Wasserstoff und Kohlenmonoxid sowie bei Butanon-2 ergibt sich eine stärkere Abnahme. Für Kohlendioxid und Wasserdampf sind die relativen Abnahmen meist deutlich geringer, da für sie die SGK bei Normalbedingungen als Bezugsgröße deutlich höher liegt.

Tab. 6: Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffgrenzkonzentration Stickstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf als Inertgase

Substanz	$K_s(N_2)$ K^{-1}	$K_s(CO_2)$ K^{-1}	$K_s(H_2O)$ K^{-1}
Wasserstoff	-0,0018	-0,0013	-0,0013
Kohlenmonoxid	-0,0016	-0,0012	-0,0011
Methan	-0,0012	-0,0005	-0,0006
Ethan	-0,0012	-0,0008	-0,0006
Propan	-0,0012	-0,0007	-0,0008
i-Butan	-0,0012	-0,0007	-0,0003
n-Hexan	-0,0012	0	
Cyclohexan	-0,0004	-0,0010	
Ethen	-0,0009		-0,0006
Propen	-0,0005	-0,0006	
i-Buten	-0,0011	-0,0005	-0,0007
Benzol	-0,0011	-0,00065	
Toluol	-0,0010	-0,0005	
o-Xylol	-0,0008	-0,0006	
Methanol	-0,0013	-0,0007	
Ethanol	-0,0007	-0,0004	
Propanol	-0,0011		
i-Propanol	-0,0004	-0,0004	
Butanol	-0,0002		
tert.-Butanol	-0,0004		
Hexanol-1	-0,0013		
Propylformiat	-0,0009		
Ethylacetat	-0,0011		
Butylacetat	-0,0012		
Butanon-2	-0,0016		
Cyclohexanon	-0,0008		
Dimethylether	-0,0011		
Dipropylether	-0,0012		
Tetrahydrofuran	-0,0012		
Dioxan	-0,001		
Acetaldehyd	-0,001		
Acrylsäure	-0,0012		
Schwefelkohlenstoff	-0,0008		

Auch andere Modelle koppeln die Sauerstoffgrenzkonzentration an die Explosionsgrenzen. Das Modell der konstanten adiabatischen Flammentemperatur nimmt z.B. an, daß die Explosionsgrenzen im Dreistoffsystem Brennstoff-Luft-Inertgas durch die Flammentemperaturen an der UEG und OEG bestimmt werden. Die Sauerstoffgrenzkonzentration ist demnach die O_2 -Konzentration im Gemisch, die mindestens vorhanden sein muß, damit bei der Reaktion diese Temperatur an der UEG (oder der OEG) erreicht werden kann. Im

Gegensatz zu Gl. 7 ergeben sich dabei, wie auch in der Praxis beobachtet, je nach verwendetem Inertgas unterschiedliche Grenzen. Vergleiche der so berechneten Werte mit experimentell bestimmten Explosionsbereichen führen allerdings zu dem Schluss, dass die adiabatische Flammentemperatur an den Explosionsgrenzen bei Inertgaszusatz nur näherungsweise konstant ist, so dass auch dieses Verfahren nur Näherungswerte liefern kann. Abb. 20 zeigt dies an Beispiel Methan.

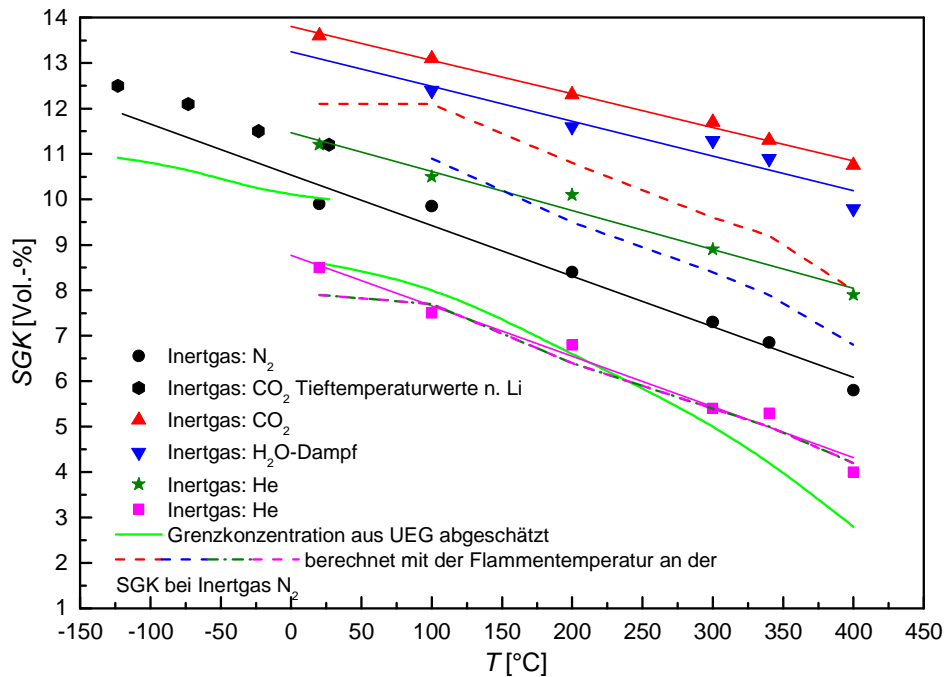


Abb. 20: Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffgrenzkonzentration für Methan bei unterschiedlichen Inertgasen und Vergleich mit einigen einfachen Regeln. Tieftemperaturwerte /22/

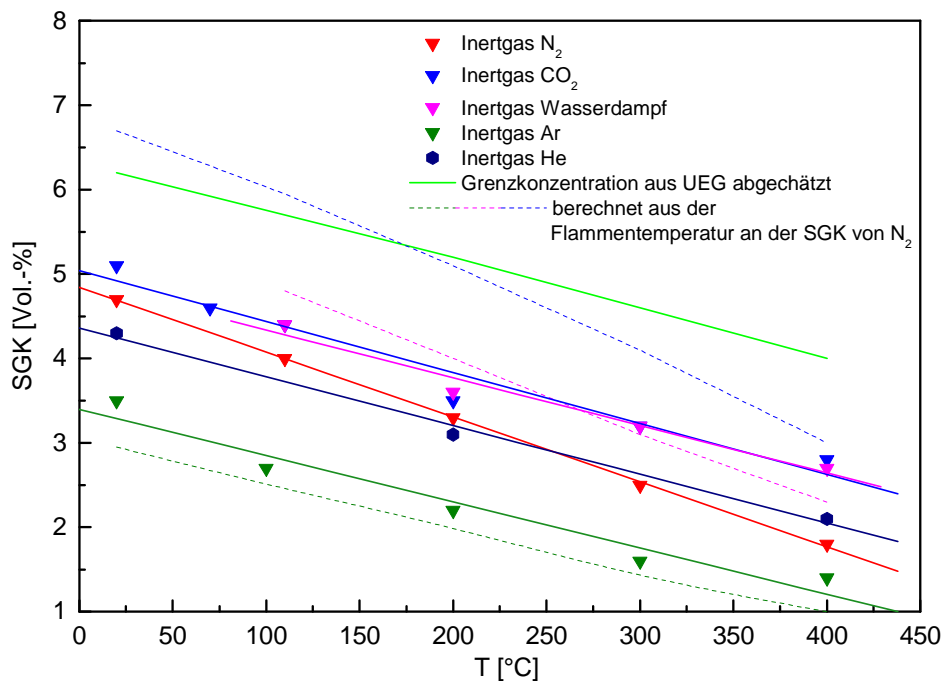


Abb. 21: Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffgrenzkonzentrationen für Kohlenmonoxid in unterschiedlichen Inertgasen

Die sich aus der Gl. 7 ergebende Kurve gibt den Trend richtig wieder, liegt aber deutlich niedriger als die experimentellen Werte für das Inertgas Stickstoff. Die aus der Annahme konstanter Flammentemperaturen berechneten Kurven geben die Trends ebenfalls richtig wieder, liegen aber auch bei zu niedrigen Grenzkonzentrationen. Berechnet man mit der Flammentemperatur für die Sauerstoffgrenzkonzentration in Stickstoff die Grenzkonzentrationen für die anderen Inertgase, so erhält man die gestrichelten Linien in Abb. 20, die viel dichter an den Messwerten liegen als die nach dem einfachen Verfahren berechneten Werte. Ein ähnliches Verfahren wurde von Askar u.a. zur Bestimmung der Explosionsgrenzen von Ethylenoxid/Luft/Inertgasgemischen entwickelt /40/.

Diese Abschätzungen berücksichtigen jedoch nur das Verhalten der unteren Explosionsgrenze und nehmen daher an, dass an der SGK die Brennstoffkonzentration in der Nähe der UEG liegt. Daher sind sie nicht geeignet wenn die Sauerstoffgrenzkonzentration wie z. B. im Falle von CO bei überstöchiometrischen Konzentrationen liegt. (Mit CO₂ als Inertgas ist die "SGK" von CO der Luftsauerstoffgehalt an der OEG d.h. ohne Zumischung von CO₂ /41/). Dadurch ergeben die oben genannten Abschätzverfahren z.T. deutlich zu hohe Sauerstoffgrenzkonzentrationen, das heißt, sie liegen im unsicheren Bereich.

3.1.1.4 Zusammenfassung Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen und der Sauerstoffgrenzkonzentration

- Die Explosionsgrenzen und die Sauerstoffgrenzkonzentration sind für die meisten Stoffe bis zu Temperaturen von 300°C nahezu linear von der Temperatur abhängig. Eine Ausnahme bildet insbesondere die obere Explosionsgrenze bei Annäherung an die Zündtemperatur.
- Die Temperaturkoeffizienten sind entgegen früheren Annahmen stoffspezifisch.
- Ebenso wie die Absolutwerte der Grenzen sind auch ihre Temperaturkoeffizienten von der verwendeten Versuchsanordnung abhängig. Größe des Versuchgefäßes, Art der Zündquelle sowie das Zündkriterium können das Ergebnis erheblich beeinflussen. Die oft schmale Datenbasis wirkt sich ebenfalls ungünstig auf die Genauigkeit des Ergebnisses aus.
- Die Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der UEG und OEG können unter der Annahme konstanter Flammentemperaturen auf einfache Weise aus den thermodynamischen Daten des Brennstoffs abgeschätzt werden (Burgess-Wheeler'sches Verfahren). Die Ergebnisse sind jedoch wenig genau. Eine Verbesserung durch empirische Korrekturen wie etwa der von Rowley vorgeschlagenen ist möglich.
- Es ist dann jedoch immer noch nicht möglich, die Temperaturabhängigkeit mit einer für praktische Zwecke ausreichenden Genauigkeit zu bestimmen, so dass Experimente notwendig bleiben.
- Bei der Sauerstoffgrenzkonzentration bleibt die Reihenfolge der Wirksamkeit der Inertgase ($\text{Ar} < \text{N}_2 < \text{He} < \text{H}_2\text{O} < \text{CO}_2$) auch bei steigender Temperatur erhalten.

- Falls keine große Genauigkeit verlangt ist, können die Temperaturkoeffizienten aufgrund der experimentellen Daten (höchster bzw. niedrigster bekannter Wert) zu sicheren Seite abgeschätzt werden:

UEG: -27%/100K;

OEG: +37%/100K;

SGK: -18%/100K, unabhängig vom Inertgas.

Der früher vorgeschlagene Wert für die UEG von ca. 7 % bzw. 14% Änderung pro 100 K Temperaturanstieg /26/ ist eindeutig viel zu gering. Bei weniger als 80 K Abstand zur Zündtemperatur ist eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit möglich.

3.1.2 Druckabhängigkeit

Die Explosionsgrenzen sind vom Druck ebenso abhängig wie von der Temperatur. Druckerhöhung führt in den meisten Fällen zu einer Aufweitung des Explosionsbereiches, wobei die OEG stark ansteigt, die SGK sinkt und die UEG relativ gering sinkt. Mit Ausnahme der Norm ASTM E 918 /11/ existiert z. Z. kein genormtes Bestimmungsverfahren. Im Vergleich mit der Datenlage zur Temperaturabhängigkeit existieren zur Druckabhängigkeit deutlich weniger Daten. Ein Grund dürfte sein, dass bei Flüssigkeiten der Druckbereich, für den Messungen durchgeführt werden können, auf Grund des Dampfdruckes deutlich eingeschränkt ist.

3.1.2.1 Untere Explosionsgrenze

Es existieren Messreihen im Überdruckbereich /13, 19, 17, 42, 43/ (meist für gasförmige Stoffe) und Unterdruckbereich /31, 44/ (meist für Flüssigkeiten). Nur für sehr wenige Stoffe können Messwerte sowohl unterhalb als auch oberhalb des Normaldrucks (wenn auch aus unterschiedlichen Messreihen) kombiniert werden. Die verfügbaren Daten zeigen, dass die UEG für Drücke oberhalb von ca. 300 mbar *in vielen Fällen* mit steigendem Druck abnimmt. Aus Abb. 22 wird ersichtlich, dass die Druckabhängigkeit der UEG offensichtlich nicht linear verläuft und nur abschnittsweise durch Geraden angenähert werden kann.

Oberhalb des Normaldrucks ist sie in der Regel nur wenig druckabhängig, so dass häufig von einer "Druckunabhängigkeit" ausgegangen wird. Für Drücke über 10 bar sollte jedoch eine geringe Druckabhängigkeit berücksichtigt werden. Dieses Verhalten kann gut durch eine Gerade angenähert werden:

$$UEG(p) = UEG(p_0) \cdot (1 + k_p [p - p_0]) \quad \text{Gl. 8}$$

Dabei ist $UEG(p)$ der Stoffmengenanteil der brennbaren Komponente (in Vol.-%) beim Druck p (in bar), $UEG(p_0)$ (in Vol.-%) der entsprechende Wert beim Bezugsdruck p_0 (in bar) und k_p die Änderung der UEG pro bar (Druckkoeffizient in bar^{-1}).

Für die meisten Stoffe ist dabei $k_p < 0$ (mit steigendem Druck fallende UEG), für Wasserstoff ist jedoch $k_p > 0$ /42/. Tab. 7 fasst die Druckkoeffizienten der linearen Näherung zusammen.

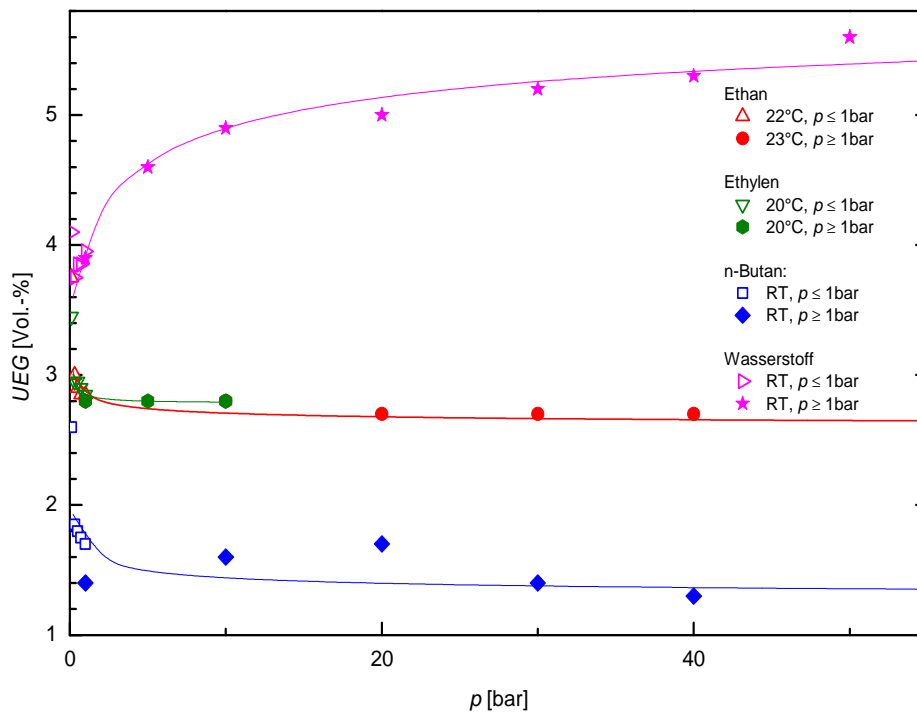


Abb. 22: Verlauf der UEG einiger gasförmiger Stoffe zwischen 0,1 bar und 40 bar bei Raumtemperatur; Messwerte im Überdruck: /13/; im Unterdruck: /44/

In wie weit der leichte Anstieg der UEG bei Drücken von wenigen bar im Falle des Methans unabhängig vom Bestimmungsverfahren ist (Abb. 23 und /19/), muss offen bleiben.

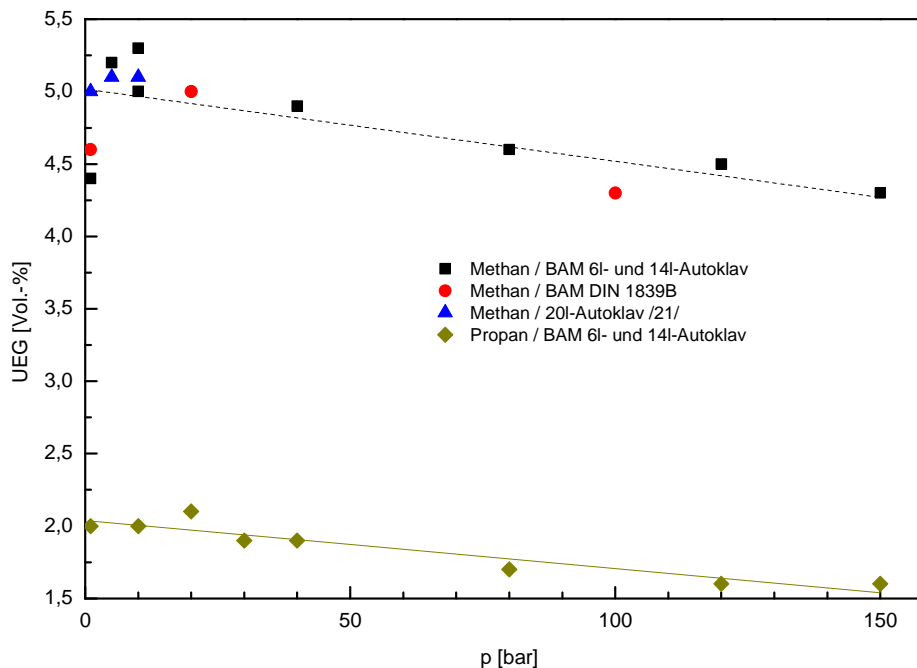


Abb. 23: Druckabhängigkeit der unteren Explosionsgrenzen von Methan und Propan bei Raumtemperatur und Drücken zwischen 1 bar und 150 bar

Tab. 7: Koeffizienten der Druckabhängigkeit der unteren Explosionsgrenze

Stoff (Messtemperatur)	Druckbereich bar	Druckkoeffizient bar ⁻¹
Methan	0,3 - 150	-0,0011
Ethan	1 - 150	-0,0011
Ethylen	1 - 10	0
Propan	1 - 150	-0,0019
Propylen	1 - 30	-0,0045
Propylen (200°C)	1 - 30	-0,01
Butan	1 - 150	-0,0018
Wasserstoff	2 - 150	+0,0015
Kohlenmonoxid	1 - 30	- 0,0004
Kohlenmonoxid (200°C)	1 - 30	+0,0055
o-Xylol (150°C)*	1 - 3	-0,021
Hexan	0,25 - 1	-0,4
Hexan (100°C)	0,15 - 1	-0,27
Cyclohexan	0,25 - 1	-0,22
Cyclohexan (100°C)	0,3 - 1	-0,18
Methanol	0,25 - 1	-0,22
Methanol (50°C)	0,25 - 1	-0,22
Methanol (100°C)	0,25 - 1	-0,22
Ethanol	0,25 - 1	-0,12
Ethanol (50°C)	0,25 - 1	-0,16
Ethanol (100°C)	0,25 - 1	-0,12
Ethanol(150°C)	0,4 - 1	-0,20
Isopropanol	0,3 - 1	-0,14
Isopropanol (100°C)	0,3 - 1	-0,18
Aceton	0,3 - 1	-0,068
Aceton (100°C)	0,3 - 1	-0,12
Ethylacetat	0,3 - 1	-0,085
Ethylacetat (100°C)	0,3 - 1	-0,12
Cyanwasserstoff**	0,35 - 1	-0,061

* nach /43/

** nach /45/

Die Druckabhängigkeit unterhalb des Normaldrucks ist wesentlich höher (1 bis 2 Größenordnungen) als oberhalb. Bei den wenigen Stoffen, die sowohl im Über- als auch im Unterdruckbereich /44/ gemessen wurden, findet man ebenfalls unterschiedliche Werte für

k_p in beiden Druckbereichen (Tab. 8 und Tab. 9), lediglich die Druckabhängigkeit von Methan bleibt auch unterhalb von 1 bar gering.

Tab. 8: Vergleich der absoluten Druckabhängigkeiten verschiedener Gase ober- und unterhalb des Normaldrucks

Stoff	Druckabhängigkeit der UEG unter 1 bar Vol.-%/bar	Druckabhängigkeit der UEG oberhalb 1 bar Vol.-%/bar
Methan	-0,004	-0.004
Ethan	-0,21	-0.0027
Butan	-0,05	-0.0025
Ethylen	-0,15	0.0
Wasserstoff	+0,26	+0.0059

Tab. 9: Vergleich der prozentualen Druckabhängigkeiten verschiedener Gase ober- und unterhalb des Normaldrucks

Stoff	k_p ($p < 1$ bar) %/bar	k_p ($p > 1$ bar) %/bar
Methan	-0,11	-0.11
Ethan	-8,8	-0.11
Butan	-3,6	-0.18
Ethylen	-6,3	0.0
Wasserstoff	+6,5	+0.15

Bei sehr niedrigen Drücken ($< 0,2$ bar) beginnt die UEG mit weiter fallendem Druck stark zu steigen und fällt am "Mindestzünddruck" schließlich mit der OEG zusammen. Dieser Teil der Messergebnisse wurde allerdings für die Berechnung der Ausgleichsgeraden, wie in Abb. 24 gezeigt, nicht berücksichtigt.

Bei Wasserstoff ist die Abhängigkeit der UEG vom Druck ebenfalls unterhalb von 1 bar verstärkt. Dies führt jedoch zunächst zu einem weiteren verstärkten Absinken der Explosionsgrenze! Erst der 0,1 bar-Wert zeigt einen höheren Wert und damit die Einengung des Explosionsbereiches bei sehr niedrigen Drücken.

Für die Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen existiert keine einfache theoretische Begründung, wie sie für die Temperaturabhängigkeit durch die Burgess-Wheelersche Formel gegeben ist. Modelle zur Berechnung der Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen, wie z.B. das von Arnaldos u.a. /46/ für den Unterdruckbereich entwickelte, sind wesentlich aufwendiger. So erfordert das erwähnte Modell die Kenntnis von Größen wie der Verbrennungsgeschwindigkeit und der Flammentemperatur, wodurch seine praktische Verwendbarkeit stark eingeschränkt ist. Es kann jedoch den starken Anstieg der UEG mit fallendem Druck, der zum Zusammenfallen mit der OEG führt, zumindest qualitativ gut beschreiben (s. Abb. 24 für das Beispiel Methanol).

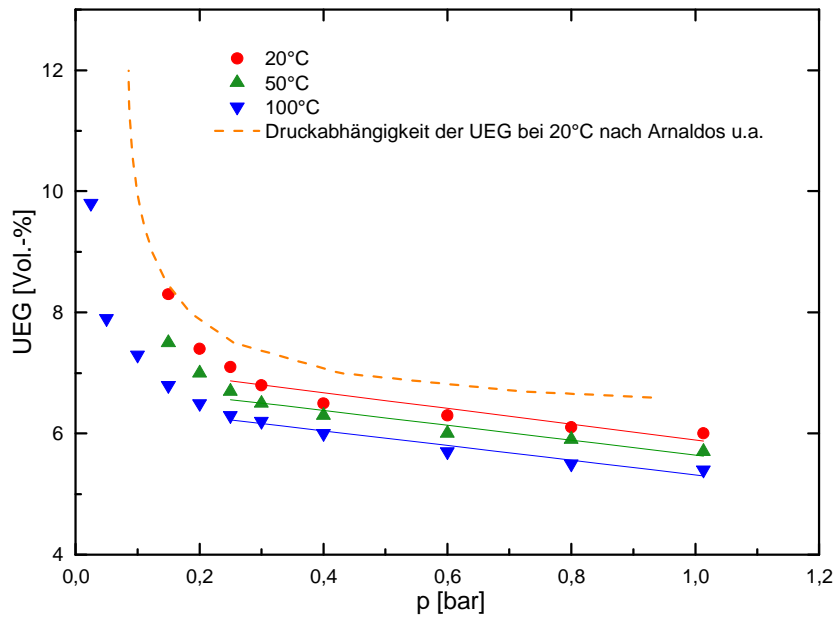


Abb. 24: Druckabhängigkeit der unteren Explosionsgrenze von Methanol unterhalb von 1 bar (Daten aus CHEMSAFE)

3.1.2.2 Obere Explosionsgrenze

Etwas umfangreicher als für die untere sind Untersuchungen für die Druckabhängigkeit der oberen Explosionsgrenze /12, 13, 19, 17, 31, 33, 43, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53/. Naturgemäß ist die Anzahl der Stoffe, bei denen die OEG bei hohen Drücken gemessen werden kann, noch stärker eingeschränkt als für die UEG. Deshalb existieren bislang nur bei hohen Drücken Messreihen für Gase und unterhalb des Normaldrucks Messreihen für Flüssigkeiten.

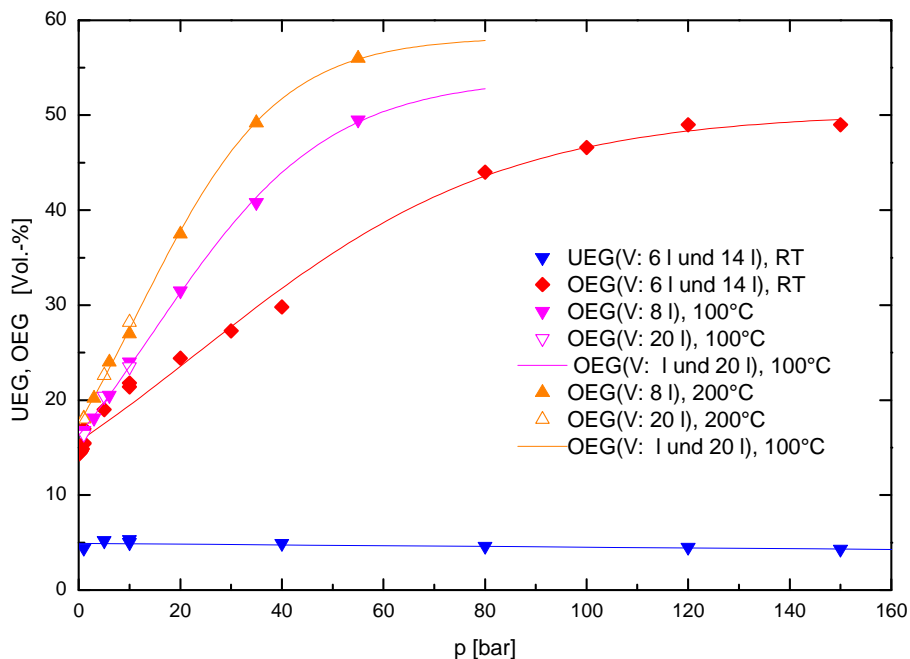


Abb. 25: Druckabhängigkeit der OEG von Methan bei unterschiedlichen Temperaturen (Daten aus CHEMSAFE und /17/)

Ein Beispiel für die Druckabhängigkeit der oberen Explosionsgrenze ist in Abb. 25 für Methan gezeigt (Werte aus /13/ und /47/). Die obere Explosionsgrenze steigt mit steigendem Druck stark an, so dass sich der Explosionsbereich erheblich aufweitet. Bei höheren Temperaturen ist dieser Effekt sogar noch ausgeprägter.

Es gibt keine einfache Theorie zur Beschreibung des Verhaltens der OEG, so dass empirische Formeln zu ihrer Abschätzung herangezogen werden müssen. Das Verhalten der oberen Explosionsgrenze mit steigendem Druck kann nicht durch eine Gerade angenähert werden, da sie dann bald den Wert von 100% Brennstoff erreichen würde. So schlug Bodurtha /54/ eine logarithmische Abhängigkeit vor (ursprünglich mit $b = 20,6$):

$$OEG(p) = OEG(p_0) + b \cdot \lg \frac{p}{p_0} \quad \text{Gl. 9,}$$

während von Nemeth /55/ eine exponentielle Beziehung der Form

$$OEG(p) = b \cdot \left(\frac{p}{p_0} - 0,9 \right)^c \quad \text{Gl. 10}$$

vorgeschlagen wurde. Schließlich schlugen Vanderstraeten u.a. /47/ eine quadratische Druckabhängigkeit der OEG vor:

$$OEG(p) = OEG(p_0) \cdot \left(1 + a \cdot \left[\frac{p}{p_0} - 1 \right] + b \cdot \left[\frac{p}{p_0} - 1 \right]^2 \right) \quad \text{Gl. 11}$$

In den Gleichungen 9, 10 und 11 sind a , b und c freie Parameter und $OEG(p_0)$ die obere Explosionsgrenze bei Normaldruck. Alle diese Formeln sollen die mit steigendem Druck geringer werdende Druckabhängigkeit der OEG nachvollziehen. In den Gl. 9 und 10 wächst die OEG jedoch schließlich über 100 Vol.-%. In Gl. 11 ist der Parameter b immer negativ (um die sublineare Abhängigkeit nachzubilden), was jedoch schließlich zu einem Abfall der berechneten Werte mit steigendem Druck führen muß. Die bekannten Messwerte lassen sich dagegen gut mit folgendem Zusammenhang approximieren:

$$OEG(p) = \frac{OEG_{\max}}{1 + \exp(-k[p - x_c])} \quad \text{Gl. 12,}$$

Hierbei sind OEG_{\max} der Grenzwert der OEG und k und x_c freie Parameter.

In Abb. 26 sind die verschiedenen empirischen Formeln für das Beispiel Methan miteinander verglichen. Die Funktionen von Bodurtha (Gl. 9) und Nemeth (Gl. 10) geben den Anstieg der OEG mit dem Druck nur unzureichend wieder. Gl. 10 hat zudem den Nachteil, aufgrund des Summanden $-0,9$ nicht im Unterdruckbereich einsetzbar zu sein. Eine wesentlich bessere Übereinstimmung von Messwert und Anpassung ist bei den Gleichungen 11 und 12 gegeben (drei statt zwei freier Parameter). Für die Ausgleichskurven in den folgenden Abbildungen wurde immer Gl. 12 verwendet.

Auch am Beispiel des Ethans (Abb. 27), Propans und Ethens (Abb. 28, Abb. 29) wird deutlich, dass sich der Explosionsbereich besonders bei erhöhten Temperaturen durch Druckerhöhung stark vergrößert. Die meisten experimentellen Daten sind /48/ entnommen

Da in /48/ ein sehr empfindliches Zündkriterium(1% Druckanstieg) angewendet ist, ergibt sich ein deutlicher Unterschied zu den empfohlenen Werten der Datenbank CHEMSAFE.

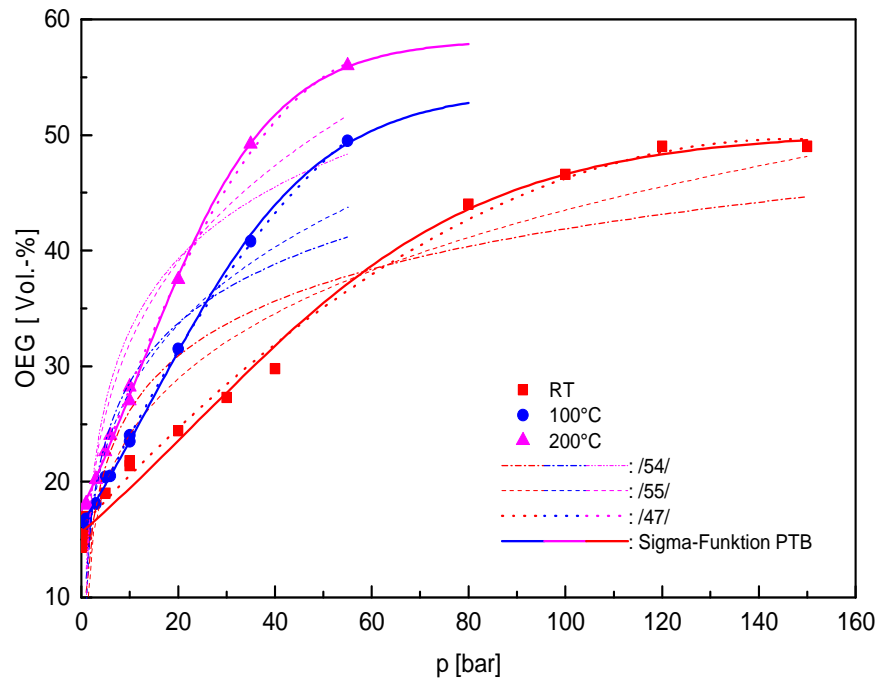


Abb. 26: Vergleich verschiedener Verfahren zur Anpassung der Druckabhängigkeit der oberen Explosionsgrenze am Beispiel des Methans. Daten aus /13, 17, 44, 47/

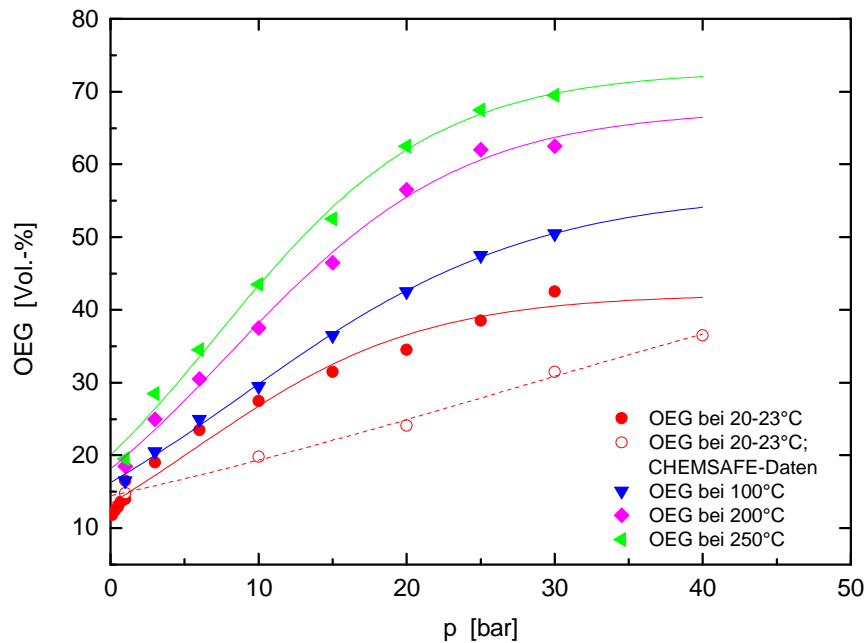


Abb. 27: Druckabhängigkeit der OEG von Ethan (Daten aus /13/ und /48/)

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe haben bereits bei Normalbedingungen weite Explosionsbereiche und können bei hohen Drücken und Temperaturen selbsterfallend werden /56/. Dies zeigt sich deutlich an den mit zunehmendem Druck stark ansteigenden oberen Explosionsgrenzen (Abb. 29, Abb. 30). Für Propen ist der Selbstzerfall in der Literatur für sehr hohe Drücke (> 1000 bar) beschrieben /57/. Trotzdem kann die Druckabhängigkeit der OEG mit Gl. 12 angepaßt werden.

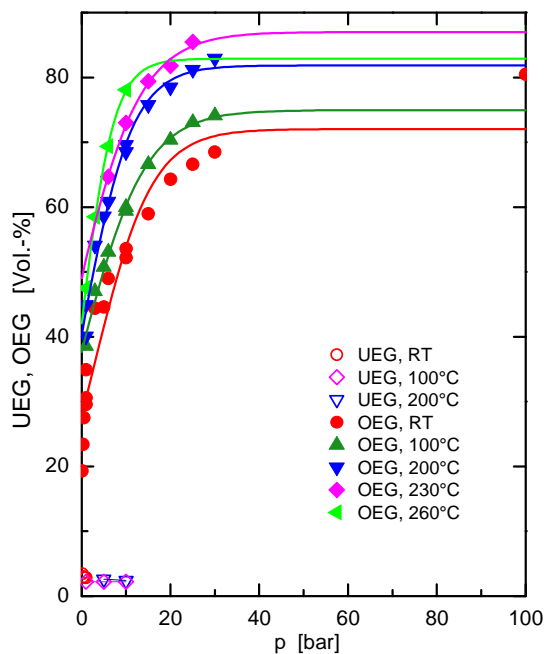


Abb. 28: Druckabhängigkeit der UEG und OEG von Ethen (Daten aus /48/)

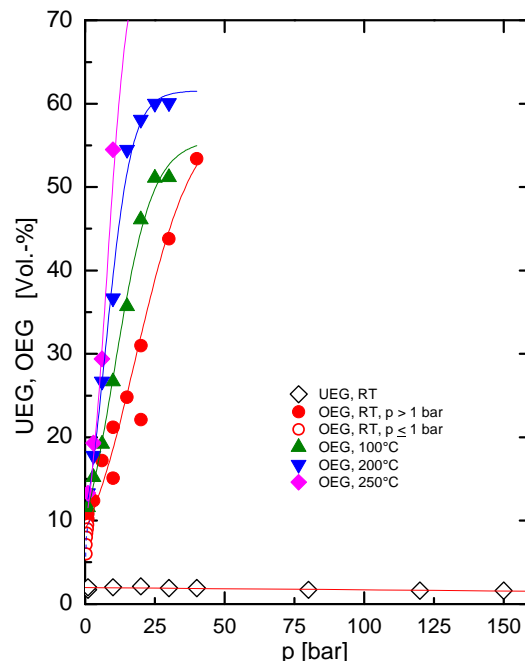


Abb. 29: Druckabhängigkeit der UEG und OEG von Propan (Daten aus /48/)

Aufgrund des begrenzten Dampfdrucks kann bei höhermolekularen Substanzen die Druckabhängigkeit der OEG nur noch bei erhöhten Temperaturen gemessen werden. Demzufolge existieren für bei Raumtemperatur flüssige Stoffe nur sehr wenige Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der oberen Explosionsgrenze. Ein Ausnahme stellen die Untersuchungen von von Wen u.a. /43/ über *o*-Xylol und von Goethals u.a. /49/ über Toluol dar.

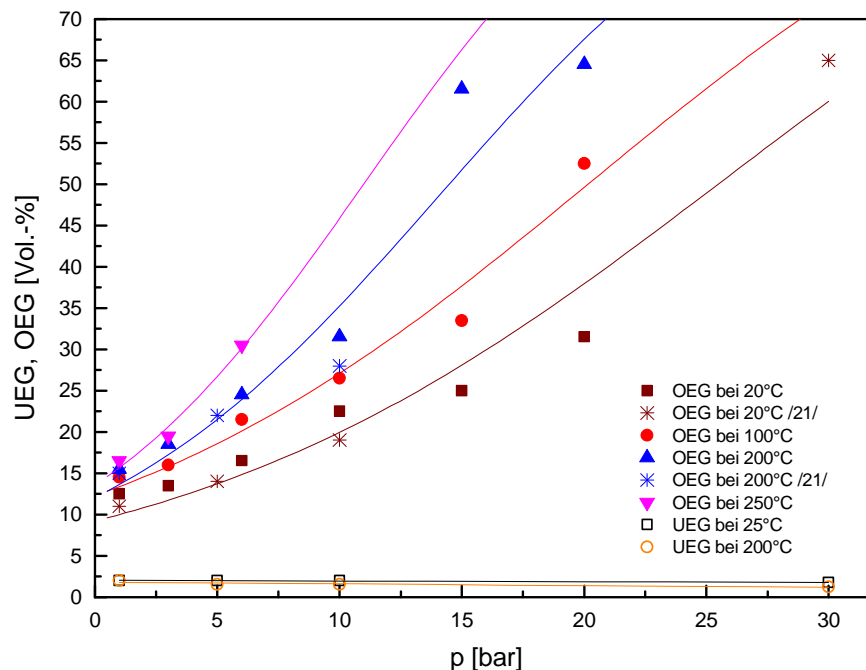


Abb. 30: Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen von Propan bei unterschiedlichen Temperaturen (Daten aus /48/)

Wie Abb. 31 zeigt, ist auch beim Toluol die UEG nur wenig druckabhängig, im Gegensatz zu den vorher besprochenen Kohlenwasserstoffen steigt aber auch die obere Explo-

sionsgrenze nur verhältnismäßig langsam mit steigendem Druck - bei 120°C nur von 7,3 Vol.-% auf 7,9 Vol.-%.

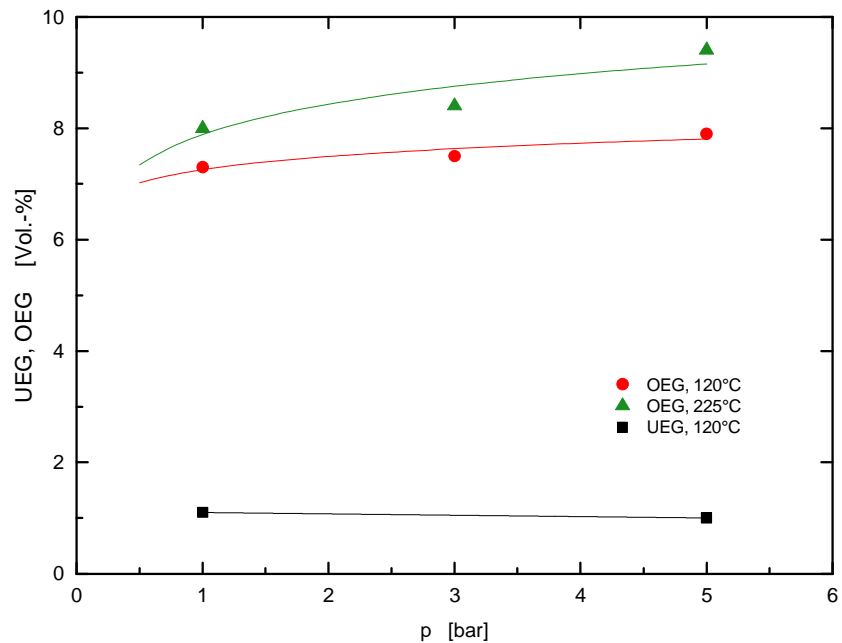


Abb. 31: Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen von Toluol bei erhöhten Temperaturen /49/

Völlig anders als die bisher besprochenen Kohlenstoffverbindungen verhalten sich dagegen die anorganischen Gase Wasserstoff (Abb. 32), CO (Abb. 33) und Ammoniak. Hier wird deutlich, dass die Druckabhängigkeit der OEG keinesfalls monoton verlaufen muss.

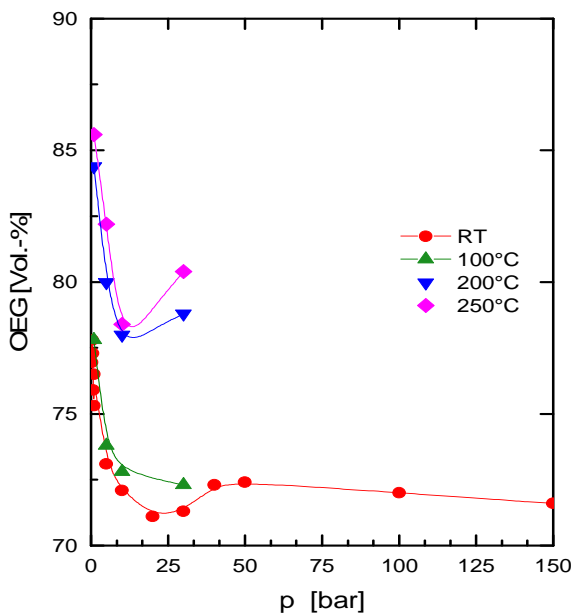


Abb. 32: Druckabhängigkeit der oberen Explosionsgrenze von Wasserstoff (Daten aus CHEMSAFE und / 42/)

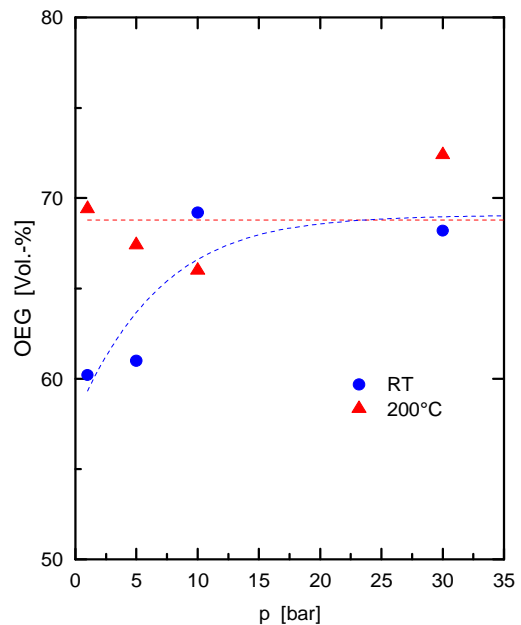


Abb. 33: Druckabhängigkeit der oberen Explosionsgrenze von Kohlenmonoxid

Widersprüchlich sind die Ergebnisse für Ammoniak. Nach /17/ engt sich der Explosionsbereich zwischen 1 bar und 5 bar erheblich ein, nach /50/ weitet er sich bei höheren Drücken bei 150°C wieder auf. In beiden Arbeiten wurden Gefäße von 6 l Inhalt verwendet.

Neben diesen Versuchen bei höheren Drücken sind bei einer Anzahl von Verbindungen die oberen Explosionsgrenzen auch im Unterdruckbereich bestimmt worden /31/. Dabei handelt es sich ausnahmslos um flüssige Stoffe, für die derzeit noch keine Messungen im Überdruckbereich existieren. Nur für Propan ist ein Vergleich von Über- und Unterdruckdaten möglich, da hier im Unterdruckbereich ältere Messdaten von Laffitte und Delbourgo /58/ existieren.

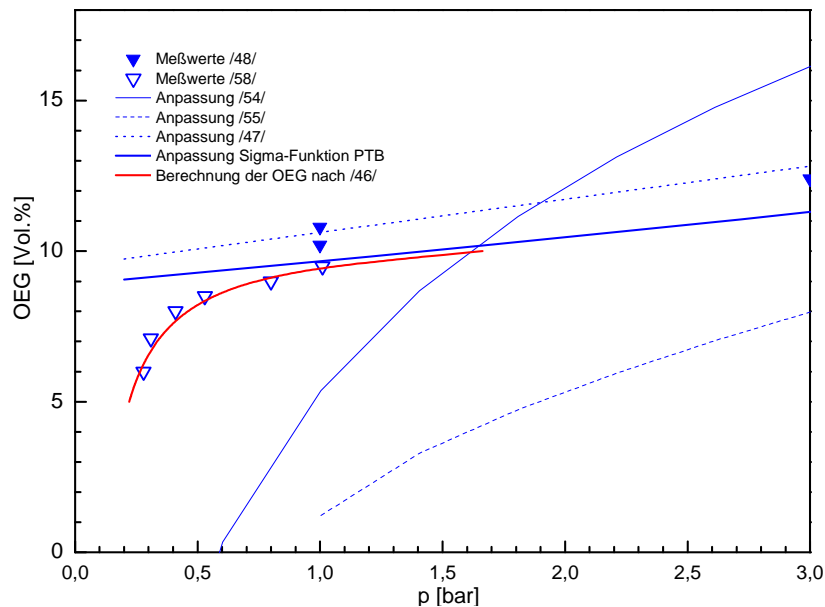


Abb. 34: Druckabhängigkeit der oberen Explosionsgrenze von Propan bei Raumtemperatur im Unterdruckbereich

Wie Abb. 34 zeigt, sind die im Überdruck erfolgreichen Anpassungsmodelle jedoch unterhalb von 1 bar nur bedingt brauchbar, da sie den starken Abfall der OEG bei niedrigen Drücken nicht berücksichtigen können. Wesentlich besser ist die Berechnung der OEG mittels des Modells von Arnaldos /46/; das wiederum oberhalb von 1 bar nicht anwendbar ist. Bisher scheint für die OEG keine sowohl im Über- und Unterdruckbereich anwendbare Anpassungsfunktion zu existieren.

Die Druckabhängigkeit der OEG der Flüssigkeiten im Unterdruck ähnelt meist der für das Propan: relativ schwache Druckabhängigkeit hinab bis zu Drücken im Bereich von 0,2 bar - 0,5 bar, darunter ein starker Abfall der oberen Explosionsgrenze. Als Beispiel zeigt Abb. 35 die Druckabhängigkeit des Explosionsbereiches bei n-Hexan. Wo die OEG stark fällt, beginnt die UEG umgekehrt stark zu steigen, so dass die Explosionsgrenzen schließlich beim Mindestzünddruck zusammenfallen. Zwischen ca. 0,3 bar und 1 bar kann nicht nur die UEG, sondern auch die OEG gut durch eine Gerade approximiert werden - eine Beobachtung, die bei vielen untersuchten Substanzen gemacht werden konnte (untersucht wurden außerdem Cyclohexan, Ethanol, Isopropanol und Essigester). Bei allen diesen Stoffen gibt es einen scharfen Übergang vom linearen Bereich zu dem Bereich des starken Abfalls bei sehr niedrigen Drücken.

Eine Ausnahme stellt jedoch das Methanol dar (Abb. 36). Hier wie bei allen anderen Flüssigkeiten muß offen bleiben, ob die OEG im Überdruckbereich nochmals stark steigt.

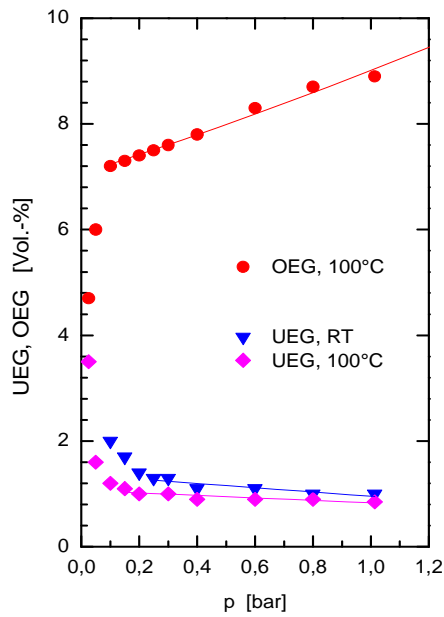


Abb. 35: Abhängigkeit der UEG und OEG vom Druck beim n-Hexan (Daten aus CHEMSAFE)

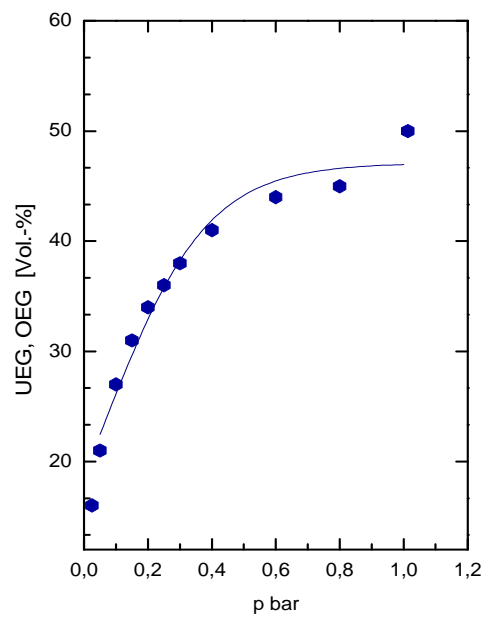


Abb. 36: Abhängigkeit der OEG des Methanols vom Druck bei 100°C (Daten aus CHEMSAFE)

3.1.2.3 Druckabhängigkeit der Sauerstoffgrenzkonzentration

Im Gegensatz zur Temperaturabhängigkeit gibt es zur Druckabhängigkeit der Sauerstoffgrenzkonzentration nur wenige Messungen [13, 59]. Ein Beispiel ist in (Druckabhängigkeit der SGK von Wasserstoff) dargestellt.

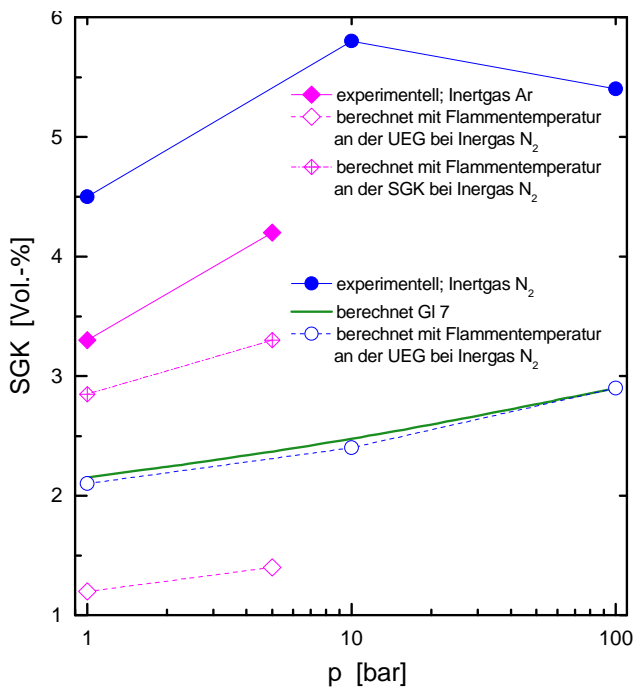


Abb. 37: Druckabhängigkeit der SGK von Wasserstoff (Daten aus CHEMSAFE)

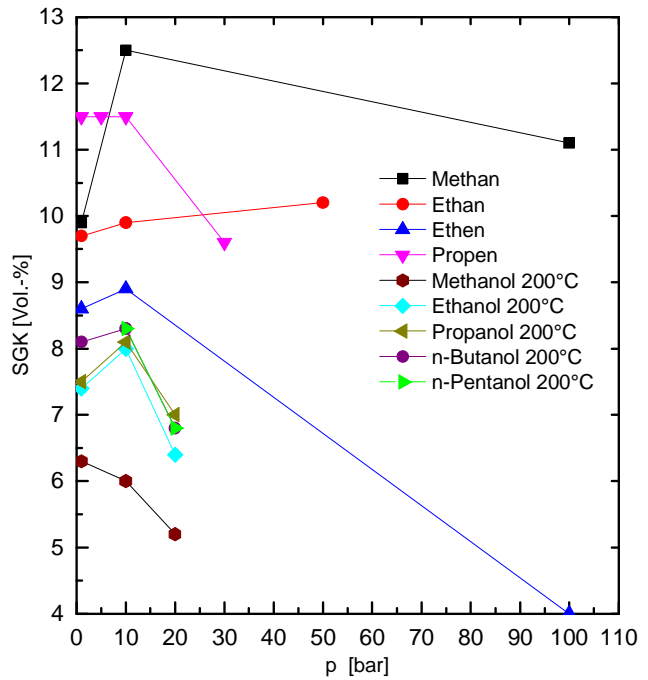


Abb. 38: Druckabhängigkeit der SGK organischer Stoffe in Stickstoff [59/]

Die UEG von Wasserstoff steigt mit steigendem Druck, so dass man nach Gl. 7 für die SGK ebenfalls einen Anstieg mit dem Druck erwartet. Nach Abb. 37 fällt die Sauerstoffgrenzkonzentration jedoch bei sehr hohen Drücken wieder, was bedeutet, dass Gl. 7 nicht einmal qualitativ angewendet werden kann. Die SGK in Argon als Inertgas steigt ebenfalls mit steigendem Druck, allerdings wurden die Messungen hier nicht bis zu sehr hohen Drücken fortgesetzt. Abb. 38 zeigt den Verlauf der Sauerstoffgrenzkonzentration in Stickstoff für organische Verbindungen bei hohen Drücken [13, 59]. Bei vielen Stoffen scheint die Sauerstoffgrenzkonzentration zwischen 1 bar und 10 bar anzusteigen, bevor sie bei noch höheren Drücken wieder fällt. Eine Berechnung der Grenzkonzentration bei hohen Drücken durch eine einfache Beziehung - etwa eine Gerade - scheidet somit aus. Der sehr niedrige Wert für Ethylen bei 100 bar ist auf einsetzenden Selbstzerfall zurückzuführen.

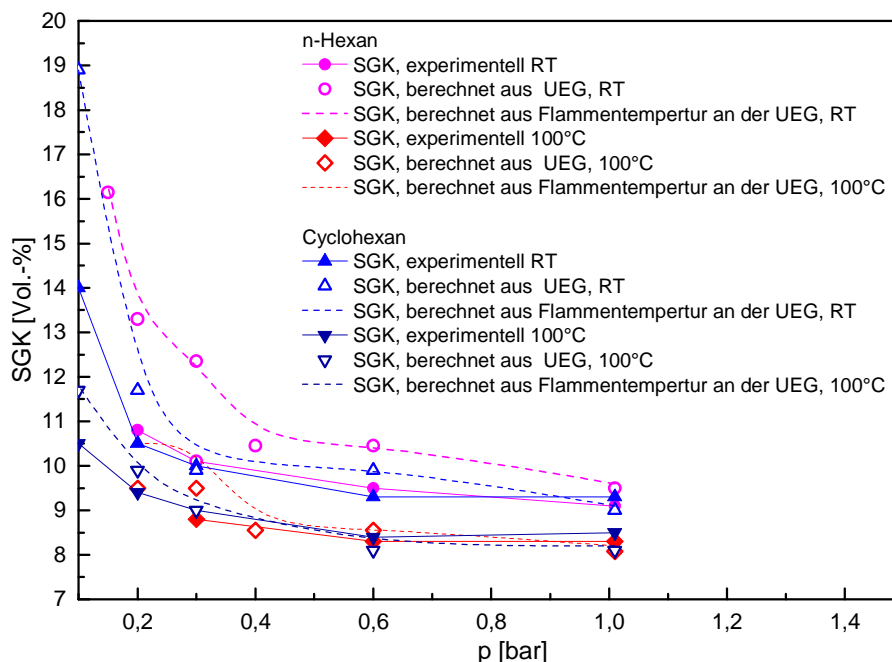


Abb. 39: Sauerstoffgrenzkonzentrationen von Hexan und Cyclohexan in Stickstoff im Unterdruckbereich [13/

Unterhalb von 1 bar steigt die Sauerstoffgrenzkonzentration zunächst langsam, später (unterhalb von 0,2 bar - 0,3 bar) stärker an. Dieses Verhalten entspricht dem der unteren Explosionsgrenze, jedoch kann die Anwendung von Gl. 7 hier, wie Abb. 39 zeigt, eine Abschätzung der SGK zur unsicheren Seite zur Folge haben. Die gilt auch, wenn man die Berechnung über die adiabatische Flammentemperatur an der UEG vornimmt.

Neben den in Abb. 37 dargestellten Ergebnissen zur Inertisierung von H_2 mittels Argon existieren nur wenige weitere Messungen zur Druckabhängigkeit der Sauerstoffgrenzkonzentration bei Verwendung anderer Inertgase als Stickstoff. Wie bei Normaldruck, liegt die SGK in Kohlendioxid auch bei höheren Drücken höher als bei Verwendung von Stickstoff. Während sie jedoch mit CO_2 als Inertgas bei Methan, ähnlich wie in Stickstoff, mit zunehmendem Druck zunächst ansteigt und dann abfällt, fällt sie bei Ethen monoton. Eine eindeutige Aussage zum Verhalten der Sauerstoffgrenzkonzentration in CO_2 bei Druckerhöhung kann somit nicht getroffen werden.

3.1.2.4 Mindestzünddruck

Von besonderem Interesse ist der Druck, bei dem die UEG und die OEG zusammenfallen „Mindestzünddruck“, da unterhalb dieses Drucks keine Explosionen stattfinden können. Drücke unterhalb dieses Mindestzünddruckes können somit als Explosionsschutzmaßnahme eingesetzt werden. Dieser Druck liegt bei Raumtemperatur bei 0,1 bar bis 0,15 bar /31/, /60/, /61/. Der Mindestzünddruck sinkt jedoch deutlich mit steigender Temperatur (Tab. 10).

Tab. 10: Temperatureinfluß auf ine Mindestzünddruck
Daten aus /31/ /60/ /61/ (gemessen in Röhren von 80 mm oder 100 mm Durchmesser)

T °C	Mindestzünddruck mbar										
	Wasserstoff	Methanol	Ethanol	Isopropanol	Aceton	Butanon-2	Ethylacetat	Propan	n-Hexan	Cyclohexan	n-Undecan
20		150	100	100	100	150	100		100	100	
20	20 /61/	106 /60/			126 /60/			30 /61/			
50		100	50								
100		50	25	25	25	25	25		25	25	50
150		25	25								

Horstmann /61/ beobachtete ferner eine ausgeprägte Volumenabhängigkeit des Mindestzünddruckes, der z.B. in einem 20 l-Gefäß für Wasserstoff auf 10 mbar und für Propan auf 12 mbar fällt. In der Literatur genannte Werte von 0,2 bar - 0,5 bar /62/ sind daher auf die in den dort zitierten Arbeiten verwendeten zu kleinen Explosionsgefäße zurückzuführen. Da keine systematischen Untersuchung zum Mindestzünddruck in mehr als 20 l großen Gefäßen existiert, kann über den genauen Zusammenhang zwischen Mindestzünddruck und Gefäßvolumen keine Aussage getroffen werden.

3.1.2.5 Zusammenfassung Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen und der Sauerstoffgrenzkonzentration

- Die Druckabhängigkeit der unteren Explosionsgrenze ist über einen weiten Druckbereich nur gering. Sie nimmt bei den meisten Stoffen mit dem Druck ab. Bei vielen Stoffen jedoch lediglich um ca. 0,01 Vol.-% pro bar. Unterhalb des Normaldrucks bis hinab zu 0,3 bar kann die Abhängigkeit erheblich größer (bis zu 0,2 Vol.-%/bar) sein.
- Bei einigen anorganischen Stoffen kann die UEG mit steigendem Druck ansteigen.
- Im Gegensatz dazu ist die obere Explosionsgrenze (insbesondere bei bei Raumtemperatur gasförmigen Substanzen) stark druckabhängig. Eine Beschreibung dieser Abhängigkeit durch eine Gerade ist nicht sinnvoll.

- Die Druckabhängigkeit der Sauerstoffgrenzkonzentration ist nur im Unterdruck eindeutig, wo sie mit abnehmendem Druck ansteigt. Die wenigen Messungen im Überdruckbereich lassen keine Tendenz erkennen.
- Unterhalb von ca. 0,2 bar fallen UEG, OEG und SGK beim Mindestzünddruck zusammen.
- Der Mindestzünddruck (bei Raumtemperatur ca. 0,1 bar) nimmt mit steigender Temperatur stark ab.

3.1.3 Explosionsbereiche in anderen Oxidationsmitteln als Luft

Es liegen für diese Bedingungen weniger Werte vor als für Gemische mit Luft als Oxidationsmittel.

3.1.3.1 Explosionsbereiche in Sauerstoff

Die vorliegenden Ergebnisse bei Raumtemperatur und Normaldruck sind in Abb. 40 /13, 51, 63, 64/ zusammengefasst und mit den Explosionsbereichen in Luft verglichen. Die Explosionsbereiche (UEG bis OEG) sind gegenüber denen in Luft stark vergrößert. Die Aufweitung findet dabei meist ausschließlich an der oberen Explosionsgrenze statt. Dies ist plausibel, da an der UEG der Sauerstoff ohnehin im Überschuss vorliegt. Der in einigen Fällen beobachtete schwachen Anstieg der UEG dürfte auf die etwas höhere Wärmekapazität von O_2 gegenüber N_2 zurück zu führen sein. Bei hohen Brennstoffanteilen kann der zusätzliche Sauerstoff dagegen mitreagieren, so dass die OEG zu höheren Werten verschoben ist, oft oberhalb von 50 Vol.-% Brennstoff (Abb. 42).

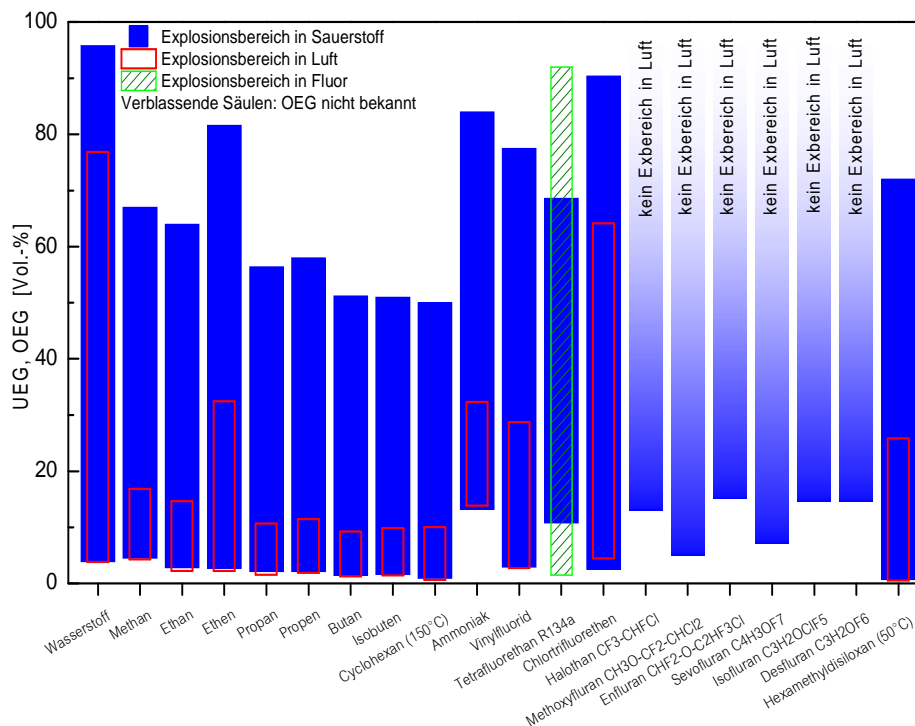


Abb. 40: Explosionsbereiche brennbarer Stoffe in reinem Sauerstoff (von BAM oder PTB nach Normverfahren gemessen) Fluor aus /65/

Bemerkenswerterweise haben einige in Luft nicht entzündbare Verbindungen - meist stark halogenierte Stoffe - in Sauerstoff einen teilweise recht weiten Explosionsbereich.

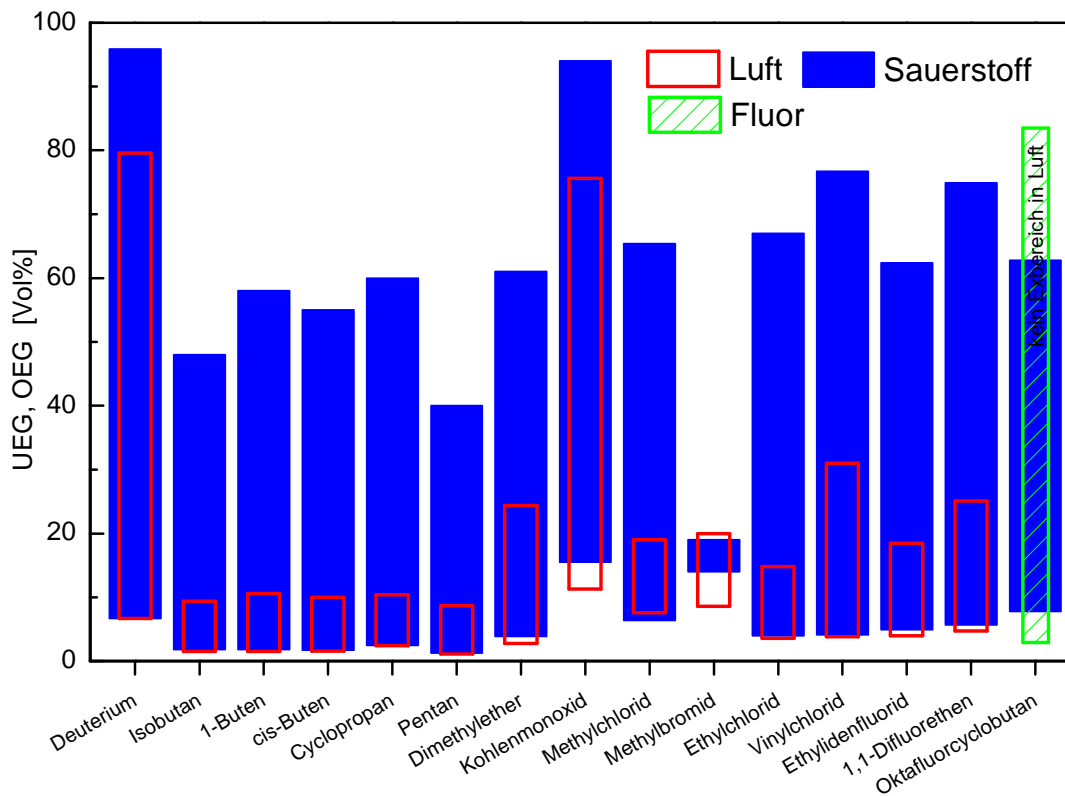


Abb. 41: Explosionsbereiche brennbarer Stoffe in reinem Sauerstoff (nicht nach Normverfahren gemessen /51, 63, 64/) Fluor aus /65/)

Eine doppellogarithmische Auftragung des Verhältnisses der OEG in Sauerstoff und in Luft gegen die OEG in Luft ergibt eine Gerade (Abb. 42), die zur Ermittlung der OEG in O₂ herangezogen werden kann.

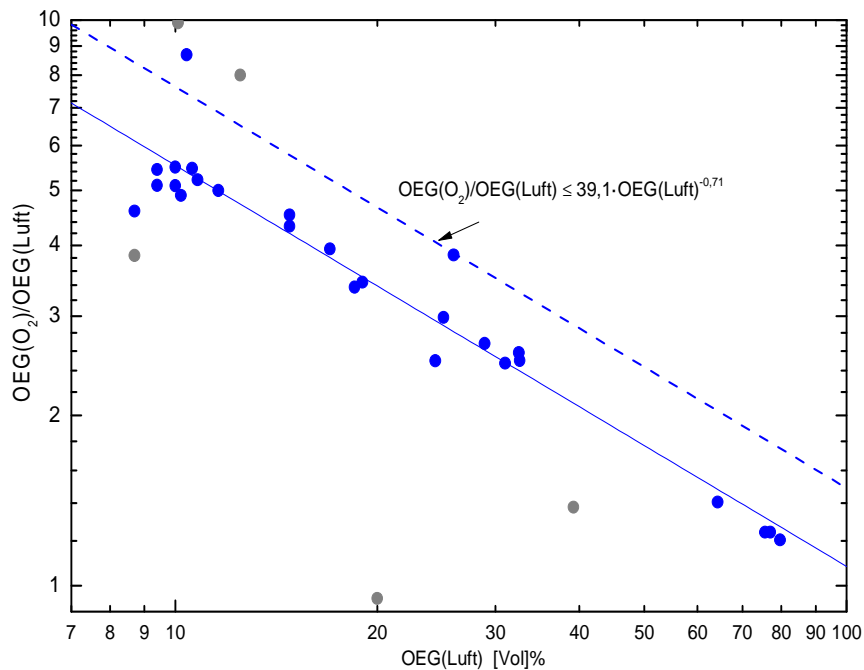


Abb. 42: Verhältnis der oberen Explosionsgrenze in Sauerstoff zur oberen Explosionsgrenze in Luft (Daten aus CHEMSAFE und /51/)

Aus sicherheitstechnischen Erwägungen sollte die obere Grenze des Vorhersagebereichs (gestrichelte Gerade in Abb. 42) und nicht die Ausgleichsgerade zur Abschätzung herangezogen werden. Dabei wird dann jedoch in Kauf genommen, dass häufig viel zu große Explosionsbereiche abgeschätzt werden.

3.1.3.2 Druck- und Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen in Sauerstoff

Hierzu existieren bisher nur wenige Untersuchungen /17/, /52/, /53/, /66/. Schröder u.a. /52/ untersuchten die Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen von Wasserstoff bis 200 bar bei 20°C und 80°C. Sie fanden bei beiden Temperaturen für die UEG in O₂ kaum Unterschiede zum Verhalten in Luft. Auch die UEG in Sauerstoff steigt mit steigendem Druck langsam an. Die OEG ist dagegen im gesamten Druckbereich zu höheren Werten verschoben, verhält sich aber insofern ähnlich wie in Luft (vgl. Abb. 32), indem sie bis zu Drücken von 20 bar zunächst absinkt, um bei noch höheren Drücken wieder anzusteigen.

Für Propen liegen ebenfalls Meßreihen zur Druck- und Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen in reinem Sauerstoff vor /17/ (Abb. 43). Die unteren Explosionsgrenzen sind in beiden Oxidationsmitteln identisch. Die OEG in Sauerstoff liegt bereits bei 1 bar sehr hoch, während die OEG in Luft erst bei höheren Drücken und Temperaturen stark ansteigt. Dadurch verringert sich der Unterschied zwischen Luft und Sauerstoff unter diesen Bedingungen. Bei 30 bar und 200°C besteht kein Unterschied mehr in der OEG. Unter diesen Bedingungen (30 bar und 200°C) kommt es möglicherweise zum Selbstzerfall des Propens.

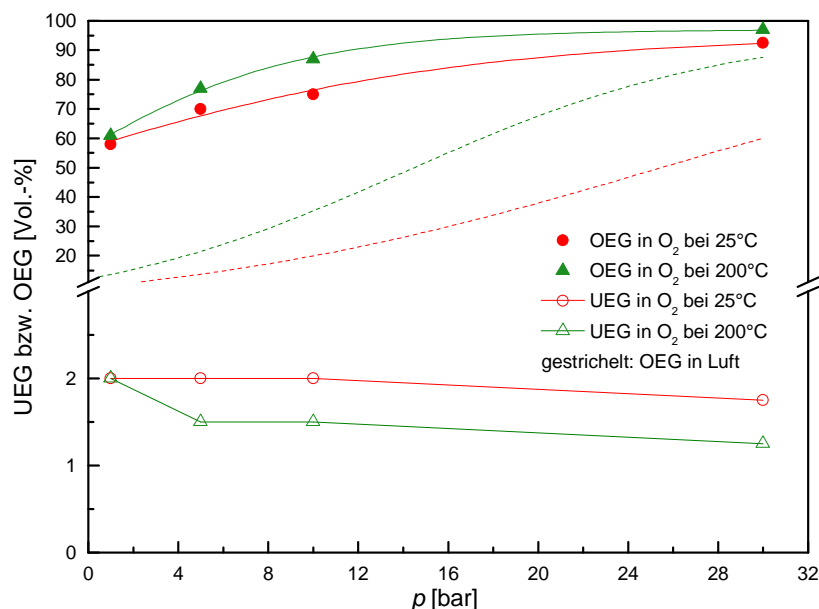


Abb. 43: Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen von Propen in Sauerstoff bei unterschiedlichen Temperaturen (Daten aus CHEMSAFE und /17/)

Rarata u.a. untersuchten die Druck- und Temperaturabhängigkeit der OEG niederer Alkane in O₂ /53/ in einer 2,3 l-Kugelgefäß. Die Temperaturabhängigkeit kann mit Gl. 4

beschrieben werden, jedoch sind die Werte für k_o viel kleiner als in Luft (Tab. 11). Die Druckabhängigkeit ist ähnlich wie bei Propen, jedoch steigt die OEG mit steigendem Druck nicht bis in den Bereich der Selbstzersetzung.

Tab. 11: Temperaturabhängigkeit der OEG der Alkane in O_2

Substanz	OEG bei 20°C ¹ Vol.-%	$k_o(O_2)$ K ⁻¹
Methan	57	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Ethan	55	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Propan	50	$2,6 \cdot 10^{-4}$
n-Butan	49	$1,1 \cdot 10^{-4}$

Für Cyclohexan ergab sich zwischen 1 bar und 5 bar bei 25°C und 150°C eine druckunabhängige untere Explosionsgrenze, wobei der Temperaturkoeffizient mit $-0,0015 \text{ K}^{-1}$ fast dem in Luft ($k_u = -0,0017 \text{ K}^{-1}$) entspricht /66/. Ähnlich dem Verhalten von Kohlenwasserstoffen in Luft steigt die OEG mit steigendem Druck stark an. Leider fehlen bei Cyclohexan Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen oberhalb von 1 bar in Luft. Die wenigen bisherigen Ergebnisse lassen somit den Schluss zu, dass die Druck- und Temperaturabhängigkeit der unteren Explosionsgrenze in Sauerstoff der in Luft sehr ähnlich ist, während bei der OEG eine Einzelfallbetrachtung notwendig ist.

3.1.3.3 Explosionsbereiche in Stickoxiden

Da Distickstoffoxid (Lachgas, N_2O) in der Industrie oft als Oxidationsmittel eingesetzt wird, existieren auch für dieses Oxidationsmittel Untersuchungen /64, 67, 68, 69/ zu Explosionsbereichen (Abb. 44).

Ähnlich wie in reinem Sauerstoff sind die Explosionsbereiche in N_2O gegenüber Luft stark aufgeweitet, einige Stoffe, die in Luft keine explosionsfähigen Gemische bilden, haben auch in Distickstoffoxid einen Explosionsbereich. Im Gegensatz zu Sauerstoff ist bei Lachgas die untere Explosionsgrenze stark abgesenkt. Es ergibt sich für das Verhältnis UEG_{N_2O}/UEG_{Luft} ein Mittelwert bei 20°C von $0,45 \pm 0,11$ /70/. Als Maß für die Oxidationskraft eines Oxidationsmittels gilt der "Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizient" C (ermittelt mit Ethan als Referenz). Er beträgt für Luft 0,21 und für N_2O 0,42 /71/. Daraus ergibt sich für das Verhältnis der jeweiligen UEG der Wert $C_{Luft}/C_{N_2O} = 0,5$ in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Mittelwert. Einige Substanzen, vor allem anorganische Stoffe, weisen allerdings ein stark abweichendes Verhältnis auf.

Wie in Luft, kann auch die Temperaturabhängigkeit der UEG in N_2O durch eine Gerade beschrieben werden.

$$UEG_{N_2O}(T) = UEG_{N_2O}(T_0) \cdot [1 + k_{u(N_2O)} \cdot (T - T_0)] \quad \text{Gl. 13}$$

¹ Die oberen Explosionsgrenzen liegen etwas niedriger als die in Abb. 40 verwendeten empfohlenen Werte, da die Messungen in einem kleineren Gefäß durchgeführt wurden.

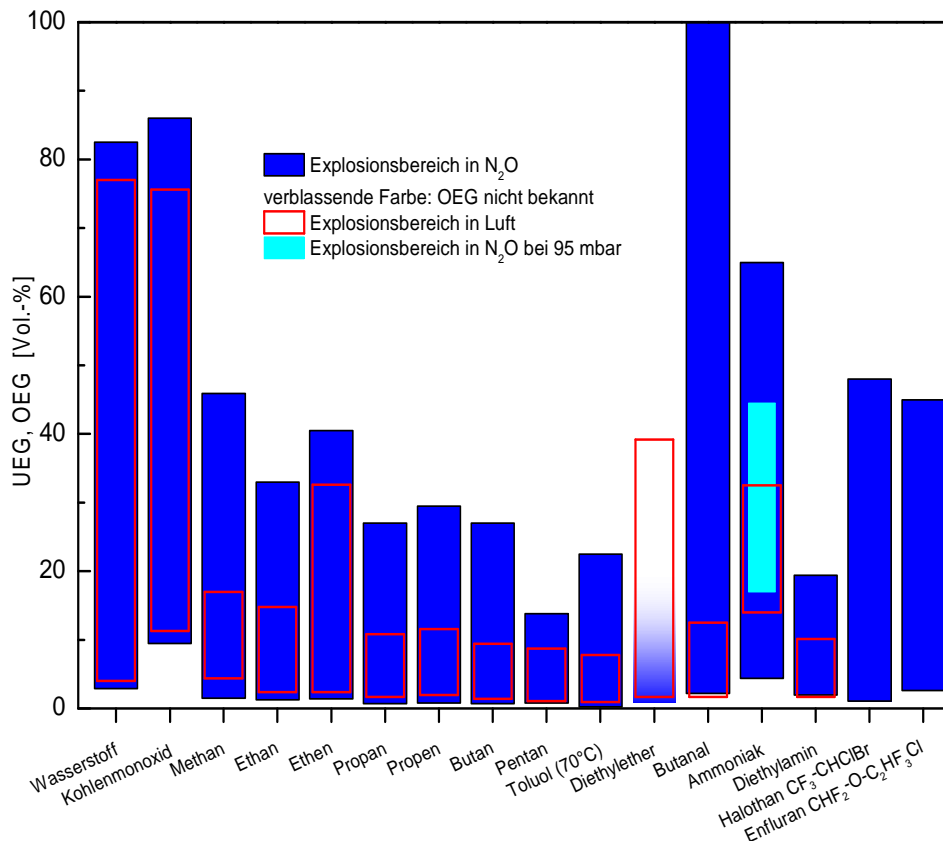


Abb. 44: Explosionsbereiche brennbarer Stoffe in Distickstoffoxid unter Normalbedingungen (Daten aus CHEMSAFE und /68/)

Die vorhandenen Daten sind in Abb. 45 wiedergegeben.

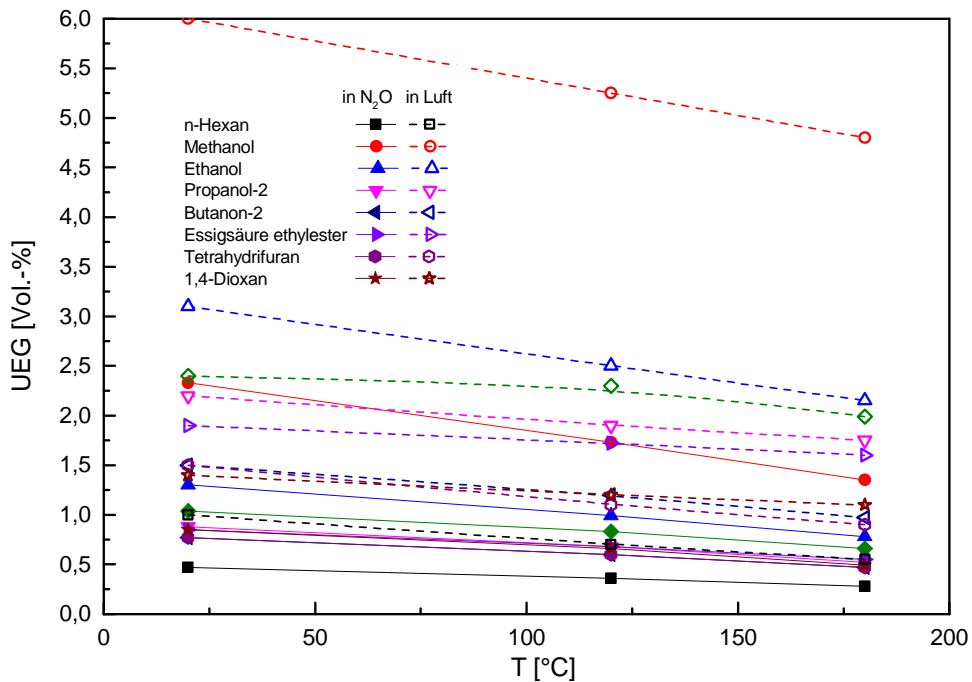


Abb. 45: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der UEG organischer Substanzen in Distickstoffoxid und in Luft (Daten aus CHEMSAFE)

Wegen der niedrigeren UEG bei Raumtemperatur ist die *relative* Abnahme der UEG in Distickstoffoxid stärker als in Luft bzw. Sauerstoff. Dadurch nimmt auch das Verhältnis

UEG_{N_2O}/UEG_{Luft} ab und beträgt bei 180°C im Mittel nur noch 0,40. Da aktuell keine Äquivalenzkoeffizienten bei erhöhten Temperaturen existieren, muss offenbleiben, ob auch dieser Wert über die Äquivalenzkoeffizienten erklärt werden kann.

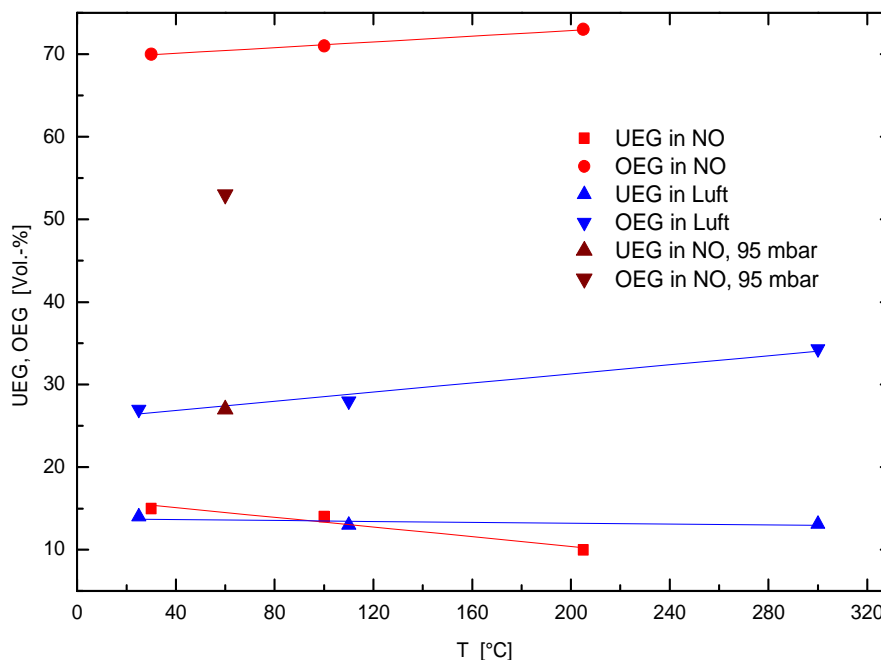


Abb. 46: Explosionsgrenzen von Ammoniak in Stickstoffmonoxid /72/, verglichen mit Luft /13/

Für die obere Explosionsgrenze stehen nur die in Abb. 44 aufgeführten Werte zur Verfügung. Sie liegen fast immer bei höheren Werten als in Luft. Bildet man den Quotienten OEG_{Luft}/OEG_{N_2O} , so erhält man im Mittel einen Wert von 0,44. Dieser Wert entspricht etwa dem Verhältnis UEG_{N_2O}/UEG_{Luft} und ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem Verhältnis der Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizienten $C_{Luft}/C_{N_2O} = 0,5$. Auch hier sind Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Diethylether bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Letzterer weist in N_2O sogar einen kleineren Explosionsbereich auf als in Luft /64/.

Für andere Stickoxide als Distickstoffoxid als Oxydationsmittel existieren keine systematischen Untersuchungen zu Explosionsgrenzen. Checkel, Ting und Bushe /72/ untersuchten die Explosionsgrenzen von Ammoniak in Stickstoffmonoxid NO. Ihre Resultate sind in Abb. 46 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der UEG ist in NO allerdings stärker als in Luft. Kuchta u.a. /35/ bestimmten Explosionsbereiche einiger chlorierter Stoffe in Stickstoffdioxid bei 100°C. Bei diesen Stoffen liegen sowohl die UEG als auch die OEG in NO_2 sehr viel höher als in Luft, die Explosionsbereiche sind daher weiter als in Luft, aber enger als in reinem Sauerstoff.

3.1.3.4 Explosionsbereiche in Chlor und Halogenverbindungen

Die existierenden Daten für die Explosionsbereiche in Chlor /73/ /74/ sind in Abb. 47 zusammengefasst.

Im Gegensatz zu Distickstoffoxid liegt die UEG in Chlor - trotz des fehlenden Inertgasanteils - durchwegs deutlich höher als in Luft.

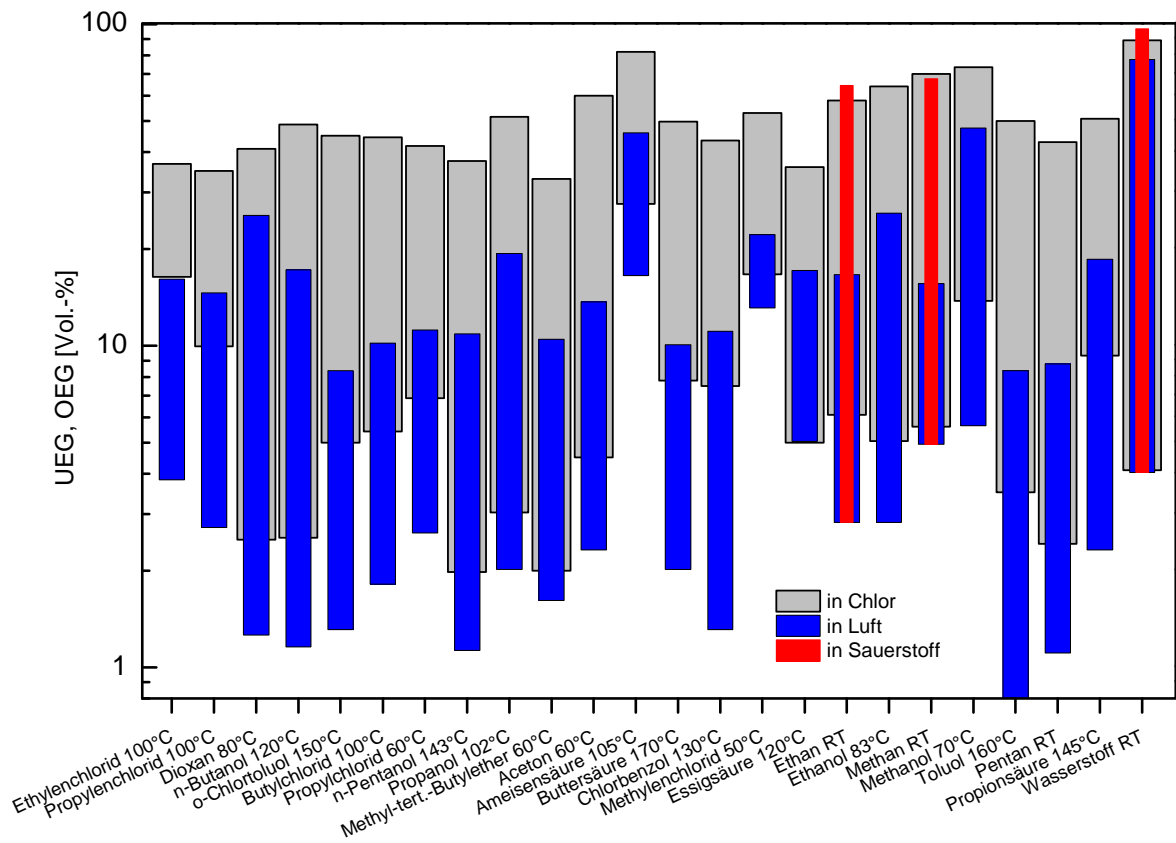


Abb. 47: Explosionsbereiche in Chlor und Vergleich mit Luft (Daten aus CHEMSAFE und /73, 74/)

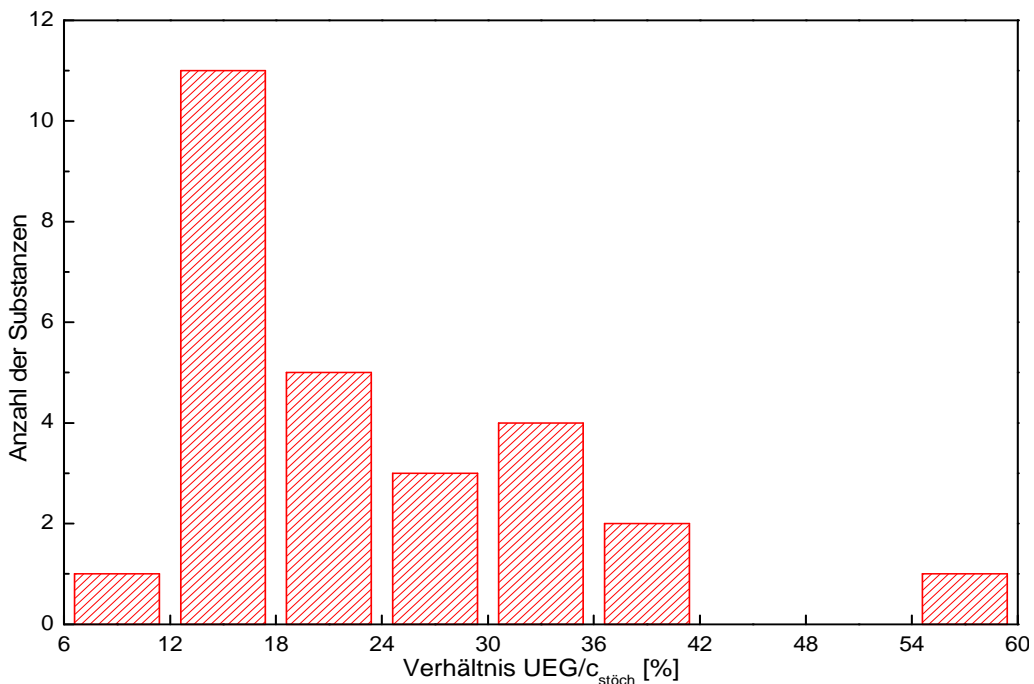


Abb. 48: Verteilung des Verhältnisses der UEG von Chlor zum stöchiometrischen Verhältnis der Verbrennungsreaktion

Da die OEG aber ebenfalls stark zu höheren Werten verschoben ist, ergeben sich weitere Explosionsbereiche als in Luft. Die höheren Werte der UEG bedeuten, dass der Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizient für Cl₂ (0,67 /62/) hier nicht wie N₂O zu ihrer näherungsweisen Berechnung herangezogen werden kann. Auch eine Abschätzung über ein stoffunabhängiges konstantes Verhältnis UEG(Cl₂)/c_{stö}(Cl₂), ähnlich dem Zusammen-

hang in Luft ($UEG \sim c_{\text{stö}}/2$) scheint nicht möglich (Abb. 48). (Zur Berechnung der stöchiometrischen Konzentrationen wurde eine Reaktion zu C_{fest} , HCl und ggf. CO angenommen, da das bei Raumtemperatur stabile Endprodukt Tetrachlorkohlenstoff bereits oberhalb von ca. 350°C zu Chlor und Kohlenstoff (Ruß) zerfällt.)

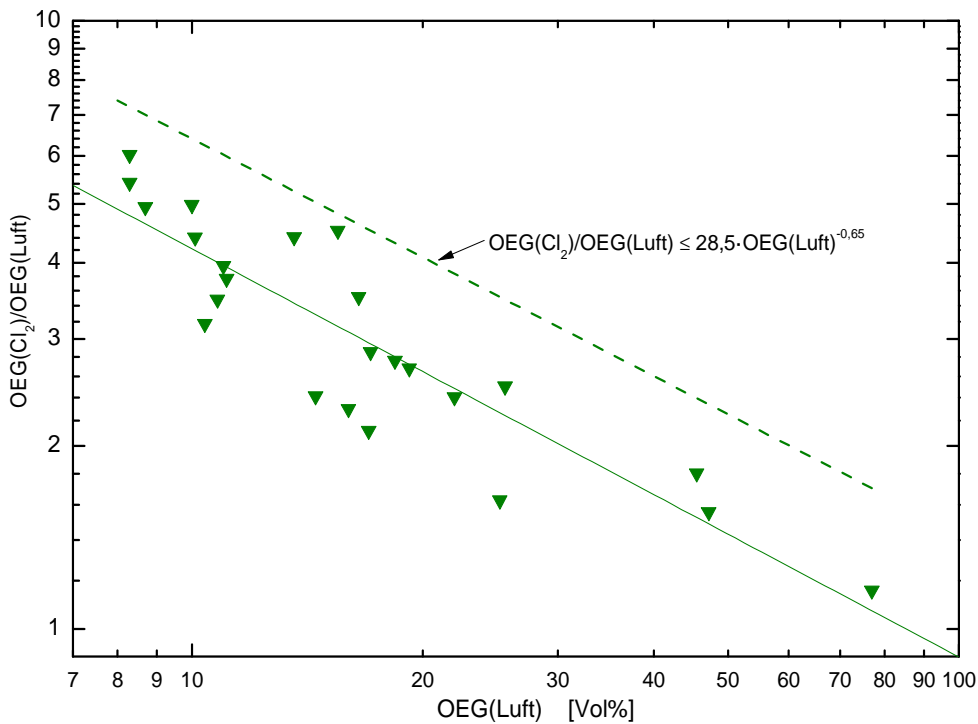


Abb. 49: Beziehung zwischen der oberen Explosionsgrenze in Chlor und der OEG in Luft (Daten aus CHEMSAFE und /73, 74/)

Tab. 12: Explosionsgrenzen in Halogenen außer Cl_2 und Halogenverbindungen /65, 75/

Brennstoff	Oxidator	Messtemperatur °C	UEG Vol.-%	OEG Vol.-%
CF_3-CH_2F	Fluor	RT	1,5	92,0
C_3F_8	Fluor	RT	14,6	83
cyclo- C_4F_8	Fluor	50 - 150	2,9	83,5
$CClF_2-CClF_2$	Fluor	50	4,7	83,2
cyclo- C_4F_8	Chlortrifluorid	50 - 150	10,2	81 - 83
C_4F_{10}	Chlortrifluorid	50	18	66
Ammoniak	Stickstofftrifluorid	RT	6,7	90
Chloroform	Stickstofftrifluorid	16 - 130	10,5	89
Tetrachlormethan	Stickstofftrifluorid	75	13	81
$CF_2Cl-CCl_2H$	Stickstofftrifluorid	75	8	78
$1,3-(CF_3)_2-C_6F_{10}$	Stickstofftrifluorid	110	4,2	64

Für die obere Explosionsgrenze ist eine Korrelation mit der OEG in Luft ähnlich wie bei Sauerstoff als Oxidationsmittel (s. Abb. 42) möglich. Auch hier kann die OEG in Chlor aus der OEG in Luft zur sicheren Seite abgeschätzt werden, wenn man die obere Grenze des Vorhersagebereichs heranzieht (Abb. 49). Die Genauigkeit ist allerdings deutlich geringer als im Falle des Sauerstoffs.

Explosionsgrenzen für andere Halogene als Oxidationsmittel sind noch erheblich seltener ermittelt worden als für Chlor. Lisochkin und Poznyak /65, 75/ ermittelten die Explosionsbereiche für verschiedene halogenierte Verbindungen in Fluor, Chlortrifluorid und Stickstofftrifluorid. Ihre Ergebnisse sind in Tab. 12 zusammengefaßt.

Die meisten der in Tabelle 12 aufgeführten Substanzen weisen in Luft keinen Explosionsbereich auf. Bei Ammoniak/ NF_3 ist der Explosionsbereich gegenüber NH_3 /Luft stark aufgeweitet. Bei $\text{CF}_3\text{-CFH}_2$ (R134a) und C_4F_8 (Oktafluorocyclobutan) läßt sich ein Vergleich mit den Explosionsgrenzen in reinem Sauerstoff durchführen (Abb. 40): Die Explosionsbereiche sind gegenüber reinem O_2 an beiden Enden stark aufgeweitet. Das Verhältnis $\text{UEG}(\text{O}_2)/\text{UEG}(\text{F}_2)$ entspricht dabei bei R134a mit 7,2 fast genau dem Wert des Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizienten für Fluor (7,56 /71/), ist aber bei Oktafluorocyclobutan mit 2,9 wesentlich niedriger, so dass die Frage nach seiner Anwendbarkeit zur Abschätzung der UEG auch hier offen bleiben muß.

Bei einigen Stoffen wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen untersucht /65/, jedoch nur eine sehr geringe Abhängigkeit gefunden.

3.1.4 Oxidationsmittelgrenzkonzentration anderer Oxidationsmittel

3.1.4.1 Oxidationsmittelgrenzkonzentrationen in Distickstoffoxid

Hierfür existieren Messungen bei Raumtemperatur und bei höheren Temperaturen für das Inertgas Stickstoff /13/ /70/ /76/. Die Ergebnisse sind in Tab. 13 dargestellt.

Die Oxidatorgrenzkonzentration liegt bei Lachgas wesentlich höher als bei Sauerstoff. Für die organischen Stoffe ist das Verhältnis der Grenzkonzentrationen dabei nahezu unabhängig vom verwendeten Brennstoff und beträgt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 100°C $0,41 \pm 0,04$. Dieses Verhältnis entspricht nahezu exakt dem Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizienten für Distickstoffoxid 0,42 /71/. Erst bei noch höheren Temperaturen ist eine Temperaturabhängigkeit nicht mehr auszuschließen. Allerdings

ergeben sich für die beiden anorganischen Gase Wasserstoff und Ammoniak stark abweichende Werte (in Tab. 13 rot markiert), die bei der Mittelwertbildung somit nicht berücksichtigt wurden.

Tab. 13: Oxidationsmittelgrenzkonzentrationen in Stickstoff bei Verwendung von N₂O als Oxidationsmittel

Substanz	SGK bei 20°C Vol.-%	OGK(N ₂ O) bei 20°C Vol.-%	Verhältnis SGK/ OGK(N ₂ O) bei 20°C	Verhältnis SGK/ OGK(N ₂ O) bei 100°C
Wasserstoff	4,3	13,4	0,321	0,315
Methan	9,9	23	0,430	0,454
Ethan	8,7	21,7	0,401	
Ethylen	7,6	20,3	0,374	0,412
Propan	9,3	22,2	0,419	0,433
Hexan	9,1	21,7	0,419	0,407
Methanol	8,1	18,7	0,433	0,433
Ethanol	8,5	21,5	0,395	0,389
Isopropanol	8,7	22	0,395	0,397
Aceton	9	22,1	0,407	
Butanon	8,8	21,3	0,413	0,404
Tetrahydrofuran	9,2	21,3	0,432	0,419
Dioxan	7,6	19,9	0,382	0,383
Ethylacetat	9,8	22,4	0,438	0,435
Ammoniak /76/	12,2	23	0,530	

3.1.4.2 Oxidationsmittelgrenzkonzentrationen weiterer Oxidationsmittel; Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizient

Die Anzahl der Untersuchungen der Oxidationsmittelgrenzkonzentration für andere Oxidationsmittel als Luft/Sauerstoff bzw. N₂O sehr gering. In /35/ wurde für einige Stoffe die Oxidationsmittelgrenzkonzentration in Stickstoffdioxid bei 100°C im Inertgas N₂ gemessen. Sie liegt in allen Fällen deutlich höher als die Sauerstoffgrenzkonzentration.

Lisochkin und Poznyak /65/ gaben für ihre Untersuchungen in Fluor teilweise auch Mindest-Stickstoffkonzentrationen zur Inertisierung an, untersuchten aber hauptsächlich vollhalogenierte Stoffe, für die wiederum keine Werte für O₂ als Oxidationsmittel vorliegen. Zwei weitere Arbeiten von Ohtani /77/ beschäftigen sich mit den Oxidatorgrenzkonzentrationen von Perfluoralkanen (die in Luft ebenfalls nicht brennbar sind) im Gemisch mit Stickstoff. Dabei treten diese Stoffe gegenüber Fluor, wie für organische Stoffe üblich, als Reduktionsmittel auf, während sie gegenüber Silan SiH₄ selbst der Oxidator sind. Trotz dieses fundamentalen Unterschieds verhalten sich die Perfluoralkane gegenüber beiden Substanzen insofern ähnlich, als ihre Grenzkonzentration vom C₂F₆ zum C₈F₁₈ stark abnimmt.

3.1.5 Zusammenfassung Explosionsbereiche in anderen Oxidationsmitteln

- Bedingt durch das Fehlen einer Inertgaskomponente ist der Explosionsbereich in anderen Oxidationsmitteln wesentlich größer als in Luft.

- Für O_2 und N_2O sind UEG und Oxidationsmittelgrenzkonzentration (bei organischen Substanzen) gut aus den Werten in Luft abschätzbar. In allen anderen Fällen sind lediglich Tendenzen erkennbar.
- Die Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen ist ebenfalls eine andere als in Luft. Die Korrelation scheint jedoch ebenfalls linear zu sein.
- Für die Druckabhängigkeit liegen keine Daten vor.
- Viele Verbindungen, die in Luft zumindest unter Normalbedingungen keinen Explosionsbereich aufweisen (vor allem halogenierte Stoffe), weisen in Oxidationsmitteln mit erhöhtem Oxidationspotential z.T. ausgedehnte Explosionsbereiche auf.

3.2 Flammpunkt und unterer Explosionspunkt

Flammpunkt und unterer Explosionspunkt sind - in unterschiedlichen Versuchsanordnungen bestimmt - ein Maß dafür, ab welcher Temperatur über einer Flüssigkeit eine explosionsfähige Atmosphäre entstehen kann. Sie sind daher eng mit dem Dampfdruck und der unteren Explosionsgrenze verknüpft. Je geringer der Gesamtdruck des Dampf-Luftgemisches (Systemdruck) ist, desto größer ist die Brennstoffkonzentration, die sich aufgrund des Dampfdrucks der brennbaren Flüssigkeit im System einstellen kann. Eine Druckerniedrigung führt zu einer Erniedrigung des unteren Explosionspunktes und erhöht damit das Gefahrenpotential. Neben diesen theoretischen Überlegungen gibt es jedoch keinerlei weitere Untersuchungen zur Druckabhängigkeit dieser Kenngröße. Ebenso sind keine Untersuchungen über Explosionspunkte in anderen Oxidationsmitteln als Luft bekannt.

Der Flammpunkt ist aufgrund der zu seiner Bestimmung zu verwendenden Apparaturen nur bei Umgebungsbedingungen definiert.

4 KENNGRÖSSEN, DIE ZÜNDQUELLEN CHARAKTERISIEREN

4.1 Zündtemperaturen

Die Zündtemperatur wird zur Beurteilung der Zündquelle "Heiße Oberfläche" benötigt. Sie wird nach DIN 51794, EN 14522 /7/ oder IEC 60079-20-1 /6/ in einem offenen 200 ml-Erlenmeyerkolben ermittelt. Daher kann die Apparatur nur bei Umgebungsdruck eingesetzt werden. In den letzten Jahren haben jedoch auch Zündtemperaturen bei erhöhten Drücken Aufmerksamkeit gefunden und es wurden mehrere Untersuchungen durchgeführt /78, 79, 83, 84/. Untersuchungen der Zündtemperatur unter Verwendung anderer Oxidationsmittel als Luft gibt es relativ wenige - hauptsächlich mit Sauerstoff.

4.1.1 Druckabhängigkeit der Zündtemperatur

Die Druckabhängigkeit der Zündtemperatur wurde bereits in den dreißiger Jahren theoretisch von Semenoff /80/ behandelt. Er nahm an, dass sich die Atmosphäre in einem Gefäß entzündet, wenn die Wärmeproduktion (durch die chemische Reaktion) die Wärmeabfuhr über die Oberfläche übersteigt. Für die Druckabhängigkeit der Zündtemperatur erhielt er schließlich eine Arrhenius-artige Beziehung mit der scheinbaren Aktivierungsenergie E_a :

$$\frac{p_z}{T_z^2} = \frac{\lambda S R^2}{e E_a \cdot \Delta H \cdot V \cdot k_0} \exp\left(\frac{E_a}{2RT_z}\right) \quad \text{Gl. 14}$$

wobei eine Reaktion 2. Ordnung angenommen wird. Hierbei sind λ die Wärmeleitfähigkeit der Oberfläche, ΔH die Reaktionswärme, S/V das Verhältnis Oberfläche zu Volumen des Reaktionsgefäßes ² und T_z die Zündtemperatur beim Druck p_z . Entsprechend Gl. 14 ergibt sich bei einer Auftragung von $\ln \frac{p_z}{T_z^2}$ gegen $1/T_z$ eine Gerade. An der PTB Braunschweig wurde bei zahlreichen Substanzen die Druckabhängigkeit der Zündtemperatur in einem Edelstahllautoklaven mit einem Volumen von ca. 0,32 l untersucht /78/. Die Ergebnisse sind in Tab. 14 sowie exemplarisch in Abb. 50 dargestellt.

Die Zündtemperatur fällt mit steigendem Druck und folgt dabei der von Semenoff abgeleiteten Beziehung. Wie zeigt, liegen jedoch bei einigen Verbindungen die nach Norm bei ca. 1 bar Umgebungsdruck gemessenen Zündtemperaturen nicht auf der durch die Werte bei höheren Drücken gegebenen Geraden, sondern weichen stark zu höheren Temperaturen ab (offene Symbole in). Bei diesen Stoffen findet man regelmäßig auch große Unterschiede zwischen der Zündtemperatur nach Norm und der bei 1 bar im geschlossenen Gefäß gemessenen Entzündungstemperatur, wobei letztere dann der Semenoff-Beziehung folgt /81/. Als mögliche Ursache kommen kalte Flammen (weniger heftig verlaufende Oxidationsreaktionen) in Betracht, die nur im geschlossenen Gefäß in eine heiße Flamme umschlagen können /79, 82/. Infolge der niedrigen Zündtemperaturen ist es bei erhöhten Anfangsdrücken möglich, dass eine Zündung erst sehr lange nach der Gemischherstellung auftritt. Diese "Zündverzugszeiten" können in Einzelfällen 30 min deutlich überschreiten.

² Wegen dieses Faktors ist die Zündtemperatur auch von der Dimension des Zündgefäßes abhängig.

Tab. 14: Zündtemperaturen von Reinstoffen bei höheren Drücken

Substanz	Zündtemperatur in °C bei				Substanz	Zündtemperatur in °C bei			
	1 bar	2 bar	5 bar	10 bar		1 bar	2 bar	5 bar	10 bar
n-Hexan	230	235	210	197	Propionsäure	470	358	299	266
n-Heptan	220	201	197	190	Propionaldehyd	190	108	98	93
n-Octan	215		210		i-Butyraldehyd	165	143	122	
Cyclohexan	246	245	225	215	Butyraldehyd /83/	185			90
Benzol	565	526*	470	451	Methylpropionat	465	400	284	253
Toluol	535	-	457	261	Ethylformiat	440	312*	280	225
Dioxan	375	212	197	189	Propylpropionat	445	315	251	
Methanol	440		300	260	Butylpropionat	425	320	240	
Ethanol	400		283	250	i-Propylacetat	425	296	241	245
Propanol-1	385	300	265	240	Methylacetat	505	470	415	338
Butanol-1	325	292	255	240	Ethylacetat	470	380	260	230
Pentanol-1	320		250	240	Propylacetat	455	300	260	240
Hexanol-1	280	280	262	232	n-Butylacetat	393	252	240	230
Aceton	525	350*	275	260	t-Butylacetat	450	395	370	310
Butanon-2	475	290	235	210	n-Pentylacetat	350	226		
Pentanon-2	445	260	210	-	i-Pentylacetat	280	261*	240	224
Hexanon-2	420	196	187	-	Methylbutyrat	445	400	256	
Cyclohexanon	430	279	230	215	n-Butylamin	310	280	258	216

*: bei 2,5bar

Substanz	Zündtemperatur in °C bei			
	1 bar	5 bar	15 bar	25 bar
Methan	595	480	439	
Tetrafluorethen stöch. /84/	235	195	165	155

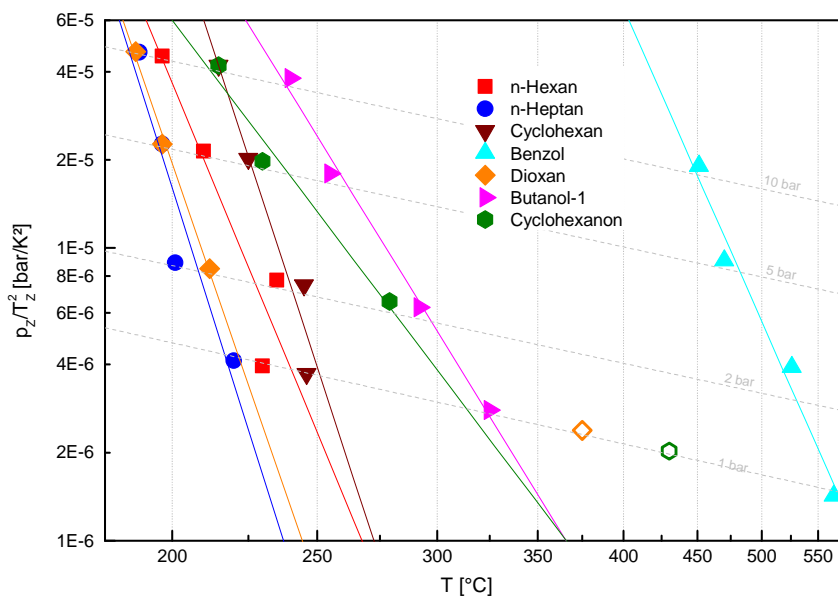


Abb. 50: Semenov-Diagramm der Druckabhängigkeit der Zündtemperatur ausgewählter Verbindungen. Offene Symbole: stark abweichende Normzündtemperaturen (bei der Ausgleichsgeraden nicht berücksichtigt)

4.1.2 Zündtemperaturen in anderen Oxidationsmitteln als Luft

4.1.2.1 Oxidationsmittel: Sauerstoff

Zündtemperaturen bei Normalbedingungen mit reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel wurden von /85/ und /86/ ermittelt. Ihre Ergebnisse sind in Abb. 51 - Abb. 57 dargestellt.

Die Zündtemperaturen von Stoffen, die in beiden Messreihen untersucht wurden, stimmen gut überein. Für viele Substanzen unterscheiden sich die Zündtemperaturen nur geringfügig von denen in Luft. Bei Stoffen, bei denen die Zündtemperatur in Sauerstoff deutlich (mehr als 80 K) unter der Normzündtemperatur in Luft liegt, gibt es meist eine vergleichbare Differenz zwischen Normzündtemperatur und der Zündtemperatur im geschlossenen Gefäß bei 1 bar in Luft. Dadurch liegt die Zündtemperatur in O₂, obwohl im offenen Erlenmeyerkolben ermittelt, in der Nähe der Zündtemperatur in Luft im geschlossenen Gefäß bei 1 bar /87/.

Die Häufigkeitsverteilung der Differenzen zwischen den Zündtemperaturen in Sauerstoff und in Luft ist in Abb. 58 für insgesamt mehr als 120 Stoffe zusammenfassend dargestellt. Bei mehr als einem Drittel der untersuchten Substanzen beträgt diese Differenz mehr als 80 K und muß daher als sicherheitstechnisch relevant eingestuft werden. Einige Halogenverbindungen, für die in Luft keine Zündtemperatur bestimmt werden kann, weisen in reinem Sauerstoff eine Zündtemperatur auf. Diese Werte sind in Tab. 15 zusammen mit einigen Werten von Zündtemperaturen in Stickstofftrifluorid (NF₃) enthalten.

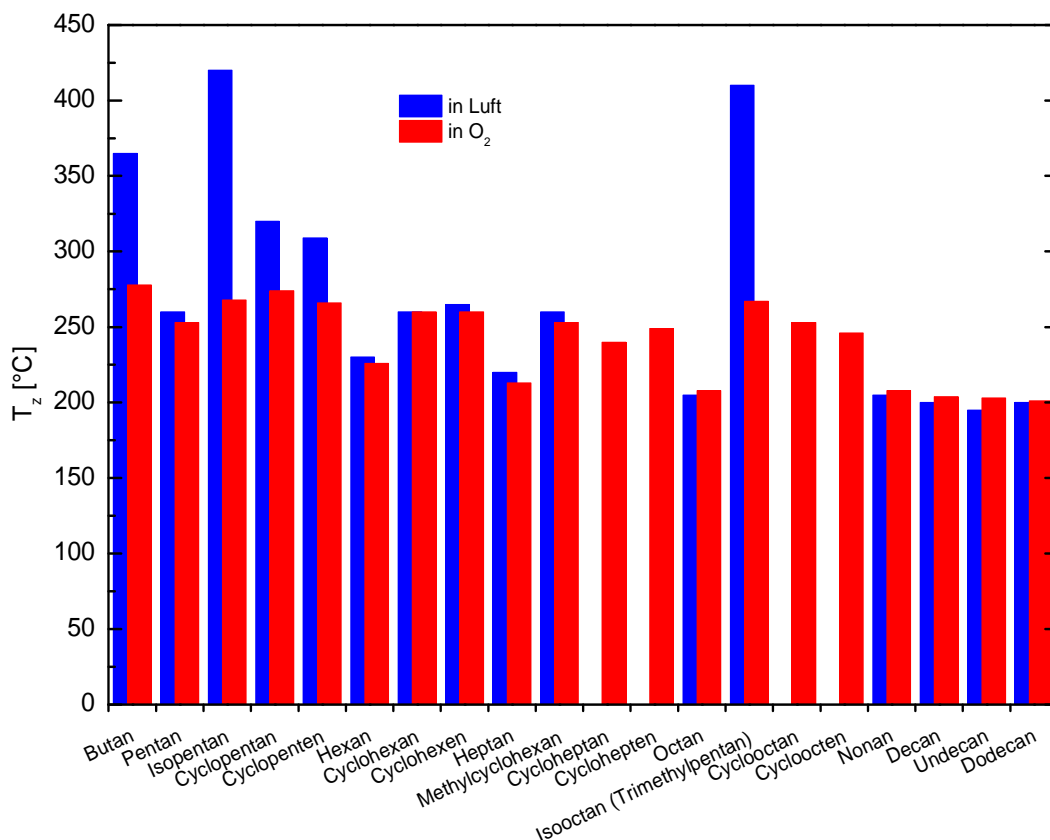


Abb. 51: Vergleich der Zündtemperaturen aliphatischer Verbindungen in Sauerstoff und in Luft (Daten aus CHEMSAFE und /88/)

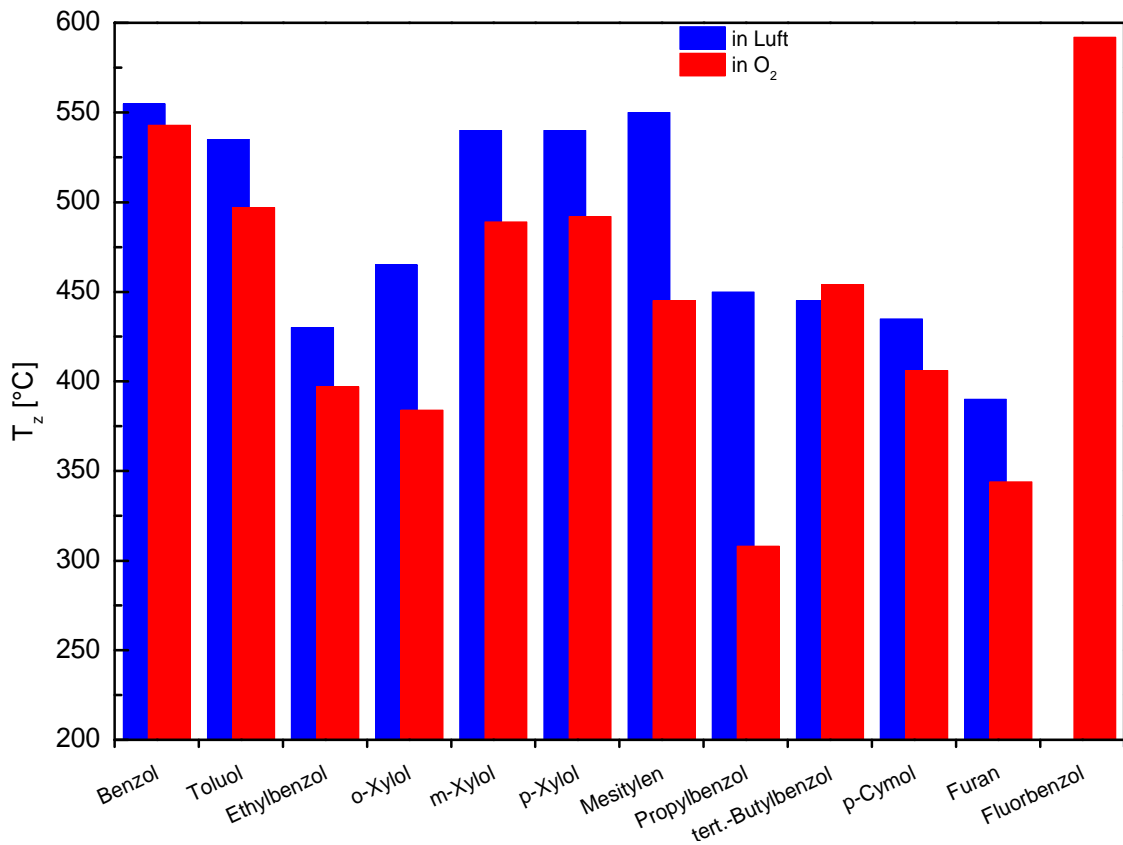


Abb. 52: Vergleich der Zündtemperaturen aromatischer Verbindungen in Sauerstoff und in Luft (Daten aus CHEMSAFE)

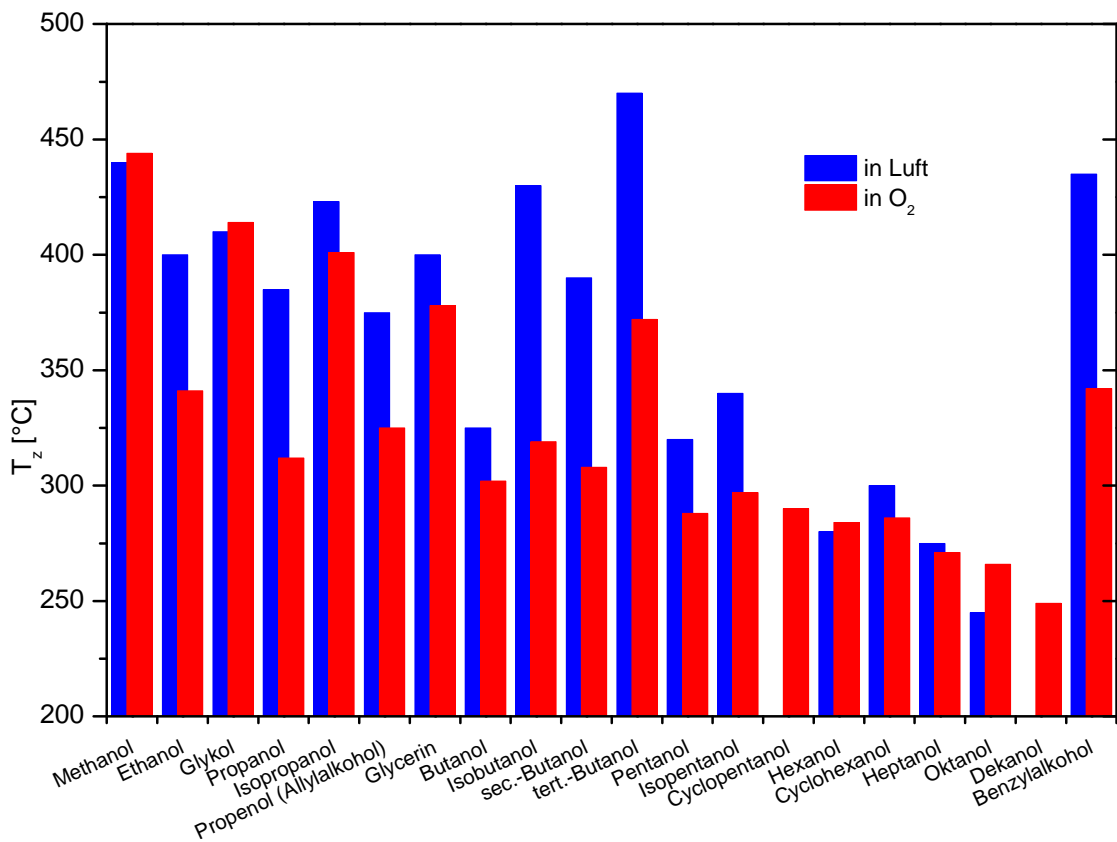


Abb. 53: Vergleich der Zündtemperaturen von Alkoholen in Sauerstoff und in Luft (Daten aus CHEMSAFE)

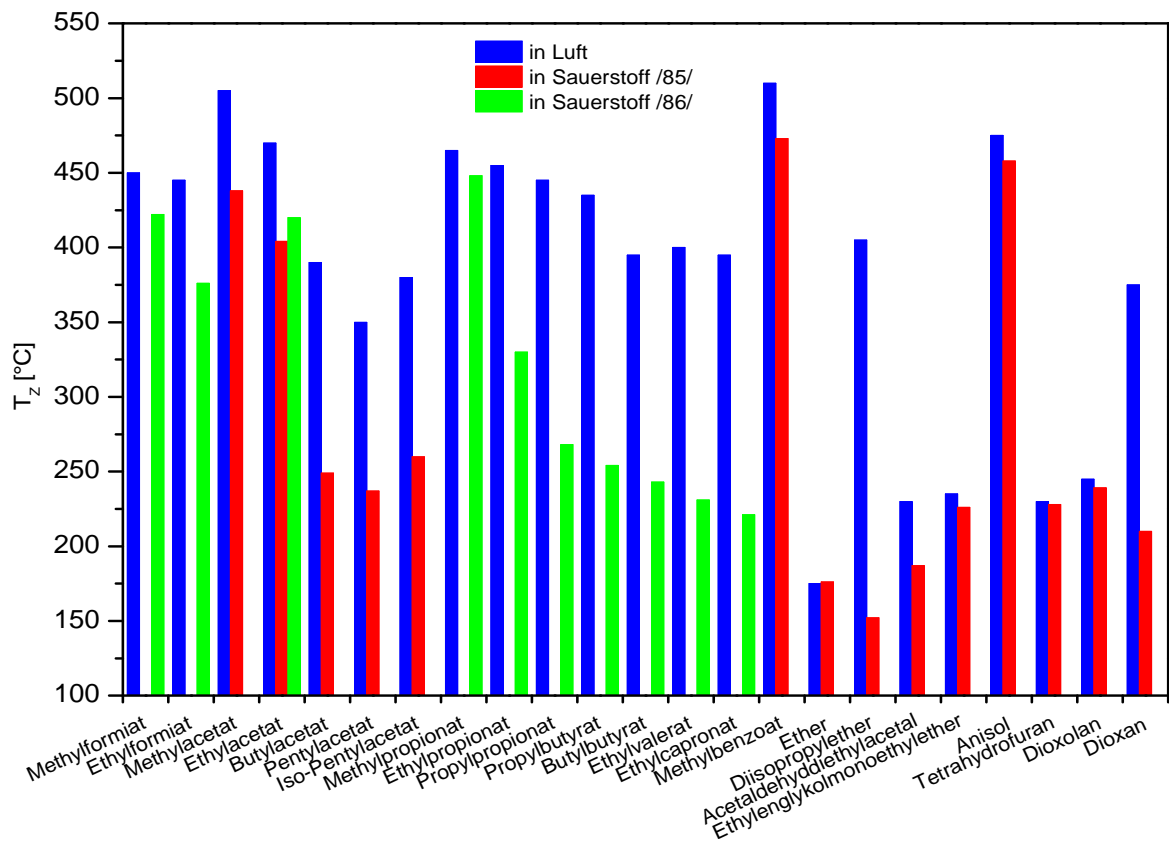


Abb. 54: Vergleich der Zündtemperaturen von Ethern und Estern in Sauerstoff und in Luft (Daten aus CHEMSAFE und /85, 86/)

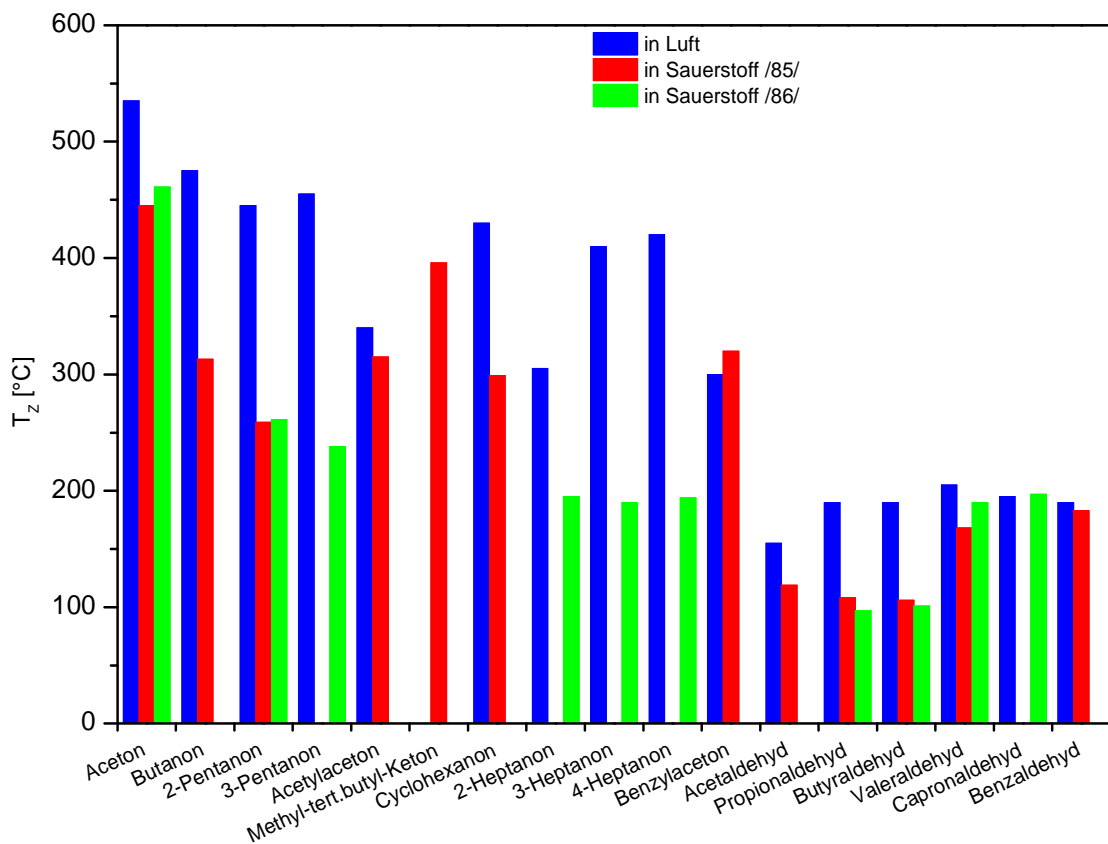


Abb. 55: Vergleich der Zündtemperaturen von Ketonen und Aldehyden in Sauerstoff und in Luft (Daten aus CHEMSAFE und /85, 86/)

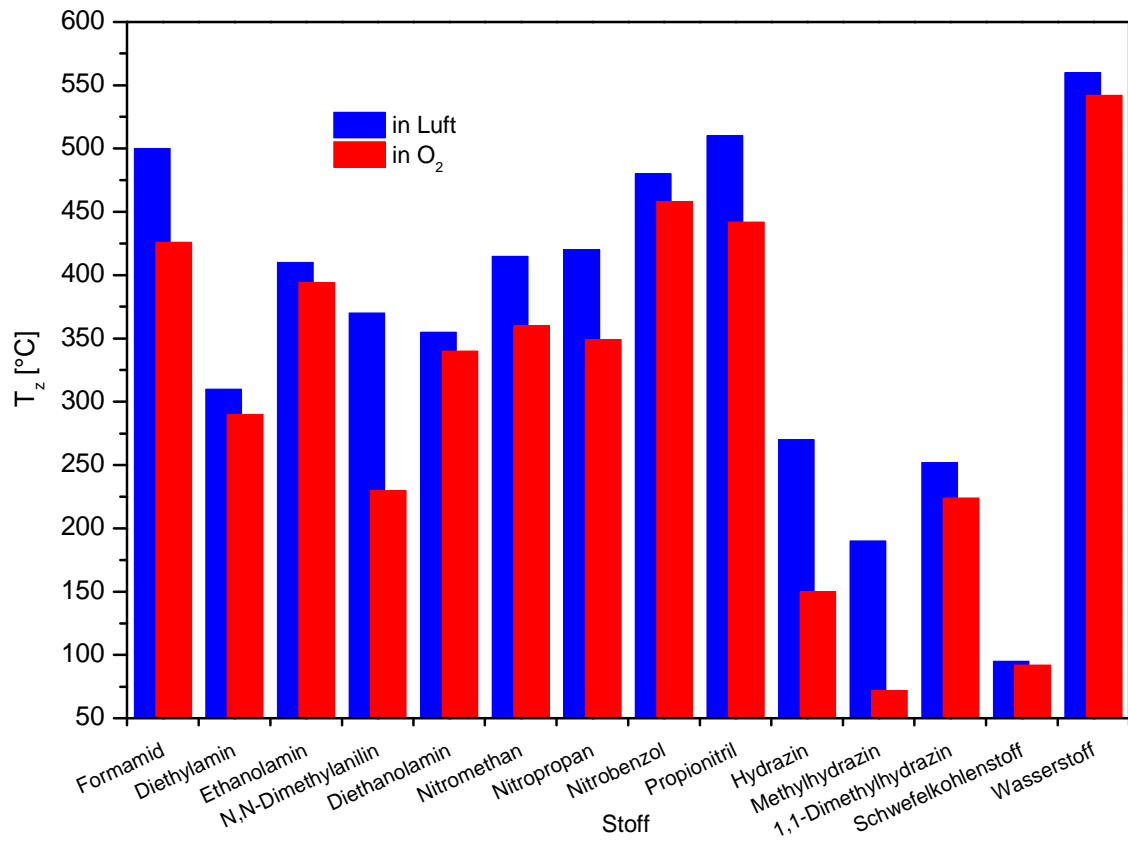


Abb. 56: Vergleich der Zündtemperaturen stickstoffhaltiger und anorganischer Verbindungen in Sauerstoff und in Luft (Daten aus CHEMSAFE und /88/)

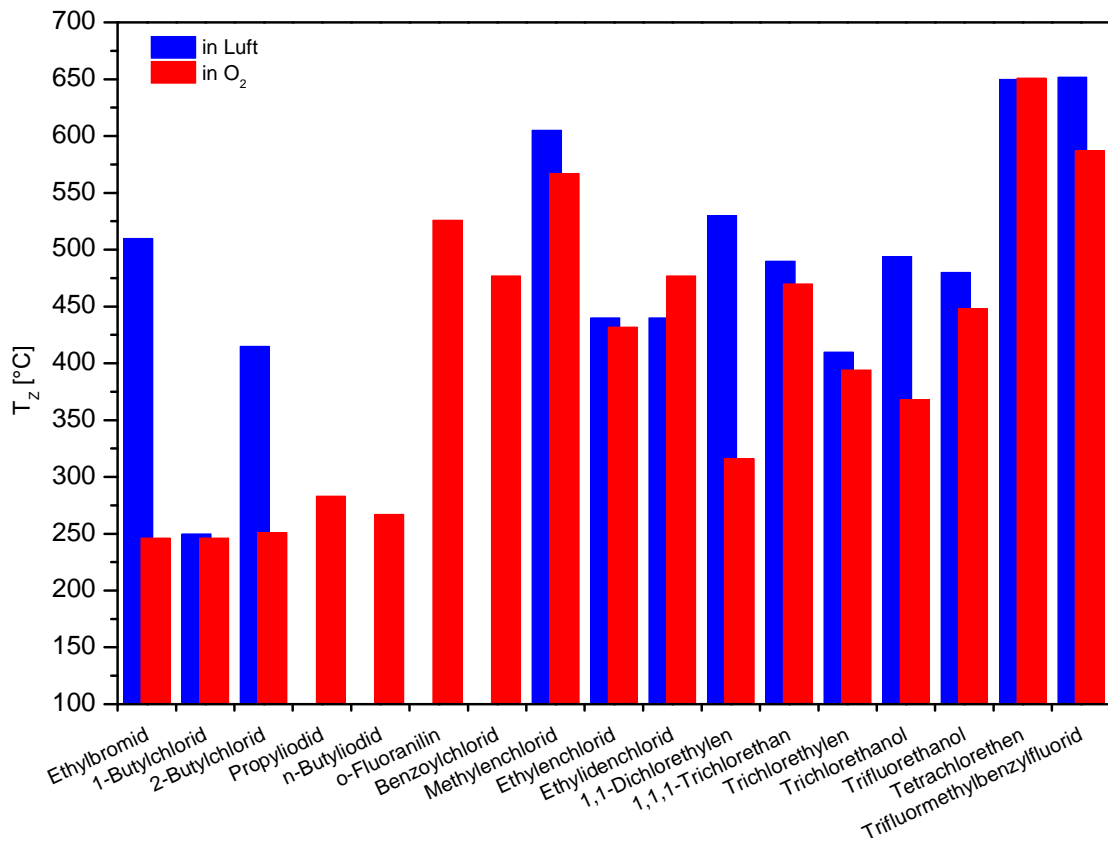


Abb. 57: Vergleich der Zündtemperaturen halogener Verbindungen in Sauerstoff und in Luft

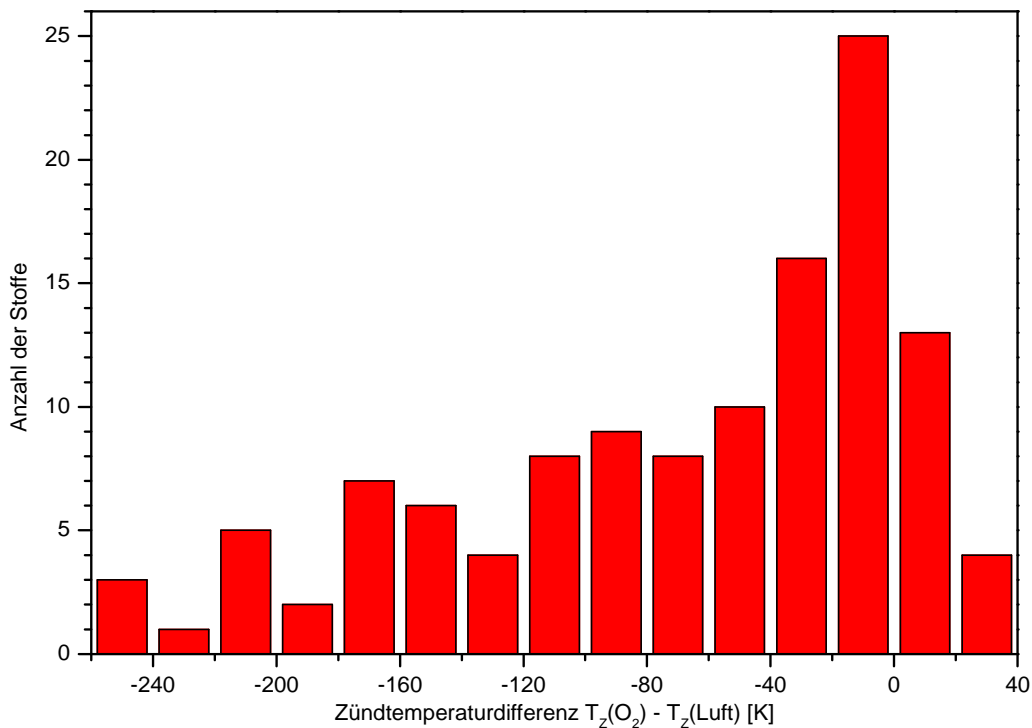


Abb. 58: Häufigkeitsverteilung der Zündtemperaturdifferenzen zwischen Sauerstoff und Luft

Tab. 15: Zündtemperaturen in Sauerstoff und Stickstofftrifluorid von Substanzen, die in Luft unbrennbar sind (Daten aus CHEMSAFE und /75/)

Stoff	Zündtemperatur in O ₂ °C	Zündtemperatur in NF ₃ °C
Chloroform	435	410
Tetrachlorkohlenstoff	650	435
1,1,2,2-Tetrachlorethan	437	
1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan	650	370
Desfluran CHF ₂ -O-C ₂ HF ₄	475	
Isofluran CHF ₂ -O-C ₂ HF ₃ Cl	420	
Sevofluran CH ₂ F-O-C ₃ HF ₆	315	
Perfluordimethylcyclohexan		550

4.1.2.2 Weitere Oxidationsmittel

Für andere Oxidationsmittel als Sauerstoff liegen nur relativ wenige Untersuchungen vor. So bestimmten Furno, Imhof und Kuchta /88/ die Zündtemperatur verschiedener Stoffe in Stickstoffdioxid (NO₂/N₂O₄). Ihre Ergebnisse sind in Abb. 59 zusammengefaßt. Auch hier ist der Einfluß des Oxidationsmittels auf die Zündtemperatur sehr unterschiedlich: Während bei einigen Kohlenwasserstoffen der Unterschied zu Luft gering ist, verringert sich T_z bei einigen chlorierten Verbindungen drastisch. Gemische von Hydrazin (und auch einigen methylierten Hydrazinen) mit Stickstoffdioxid sind "hypergol", d.h. sie entzünden sich spontan bei Raumtemperatur. Soweit die wenigen Messwerte ein Urteil zulassen, ist Stickstoffdioxid in Bezug auf die Zündtemperatur ein stärkeres Oxidationsmittel als Sauerstoff.

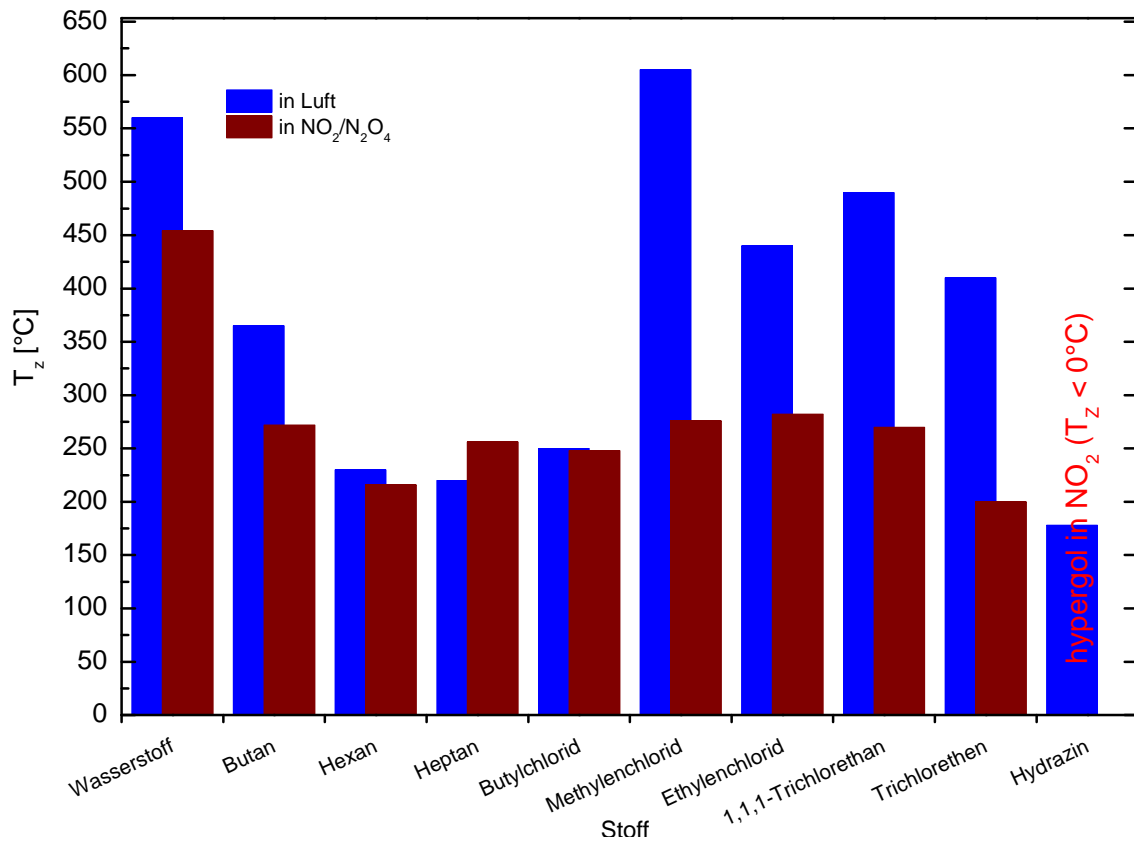


Abb. 59: Zündtemperaturen in Stickstoffdioxid (gemessen in einem 4,9 l-Gefäß)
(Daten aus CHEMSAFE und /88/)

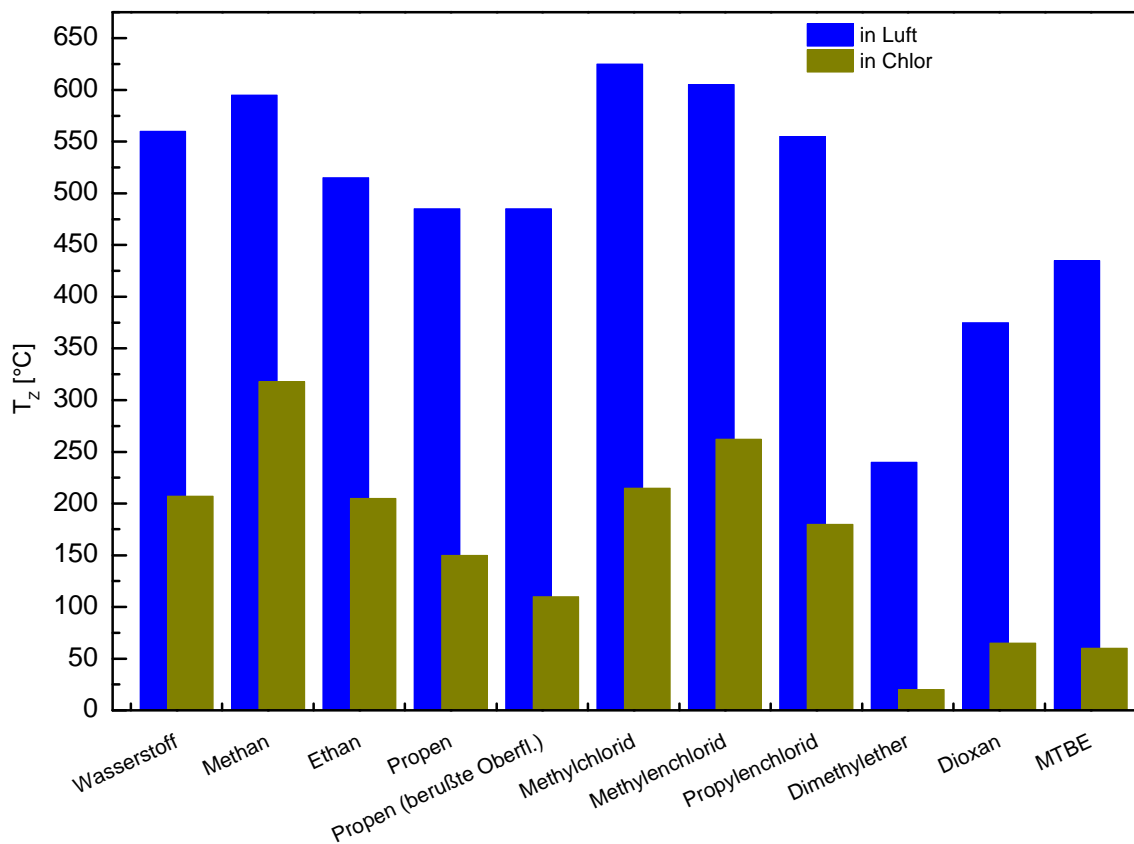


Abb. 60: Zündtemperatur ausgewählter Verbindungen in Chlor
(Daten aus CHEMSAFE und /73, 74/)

In den Arbeiten von Gustin /73/ und Dokter /74/ sind für einige Stoffe Zündtemperaturen in Chlor aufgeführt. Sie sind in Abb. 60 zusammengefaßt. Diese Zündtemperaturen liegen mindestens 200 K unter denen in Luft, wobei die Zündtemperatur für Dimethylether/Chlor-Gemische mit "Raumtemperatur" angegeben ist. Rußablagerungen auf der Gefäßwandung können T_z erheblich beeinflussen, ebenso senkt bereits Kunstlicht die Zündtemperatur /89/. Natürliches Licht kann nicht nur H_2/Cl_2 -Gemische, sondern z.B. auch Dioxan/Chlor-Gemische bereits bei Raumtemperatur zünden.

Von Fluor schließlich ist bekannt, dass die Mischung mit vielen organischen Stoffen bereits bei Raumtemperatur zur Entzündung führt. Dies betrifft nicht nur die üblichen Verbindungen wie z.B. Ethan /71/. Sogar bei Verbindungen wie Tetrafluorethan oder Perfluorcylobutan muß, wie von Lisochkin und Poznyak beobachtet /65/, mit spontaner Selbstzündung bei Raumtemperatur gerechnet werden. Lisochkin und Poznyak /75/ bestimmten ferner die Zündtemperaturen einiger halogener Stoffe in Stickstofftrifluorid. Diese Werte - niedriger als die entsprechenden Werte in O_2 - sind in Tab. 15 mit aufgeführt

4.1.2.3 Zündtemperaturen in anderen Oxidationsmitteln bei abweichenden Drücken

Nahezu alle Zündtemperaturbestimmungen in anderen Oxidationsmitteln als Luft wurden nur bei Normaldruck ausgeführt. Eine Ausnahme bildet die Arbeit von Furno u.a. /88/, die für einige Substanzen Zündtemperaturen in Sauerstoff und Stickstoffdioxid auch im Unterdruckbereich bestimmten. In Abb. 61 sind beispielhaft die Ergebnisse für n-Hexan dargestellt, da hier auch die eigenen Ergebnisse für höhere Drücke mit verwendet werden können.

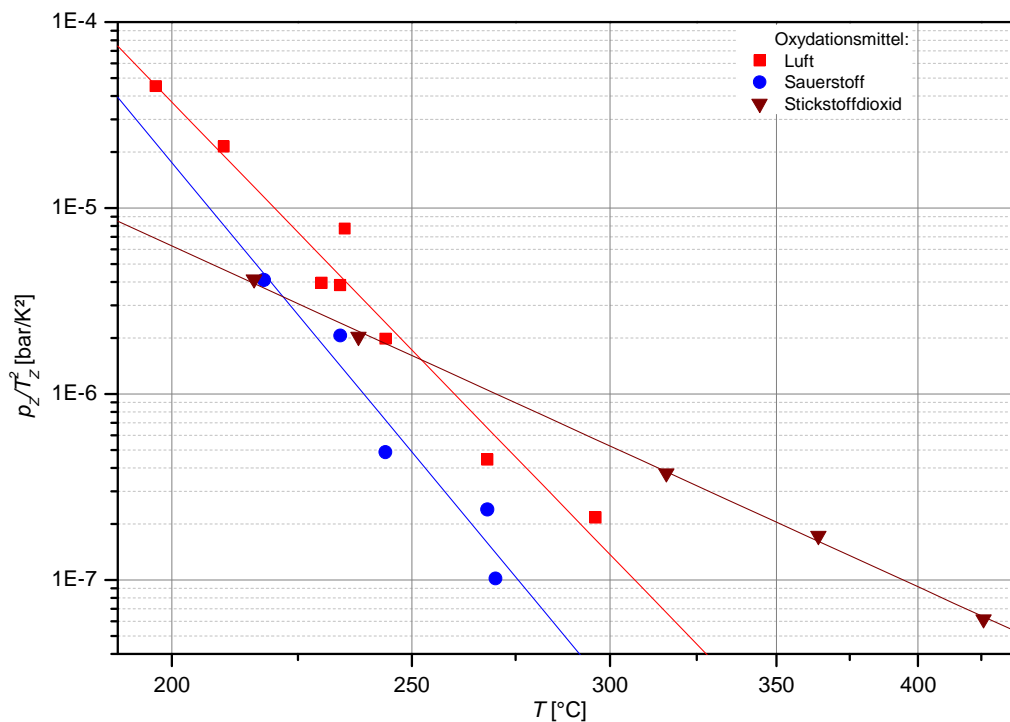


Abb. 61: Druckabhängigkeit der Zündtemperatur von n-Hexan in verschiedenen Oxidationsmitteln im Unterdruckbereich /88/

Im Semenov-Diagramm liegen die Messwerte im Unter- und Überdruckbereich (trotz der unterschiedlichen Gefäßgrößen) auf der gleichen Geraden. Die in reinem Sauerstoff gemessenen Werte liegen ebenfalls auf einer Geraden, die nahezu die gleiche Steigung aufweist wie in Luft. Dagegen verläuft die Gerade für Stickstoffdioxid wesentlich flacher. Dies kann qualitativ zwanglos damit erklärt werden, dass der Reaktionsmechanismus für die Verbrennung in Luft und in Sauerstoff nahezu gleich ist (ähnliche scheinbare Aktivierungsenergien), während in Stickstoffdioxid ein anderer Mechanismus mit einer viel kleineren scheinbaren Aktivierungsenergie zum Tragen kommt. Für n-Heptan kommt man zu einem ähnlichen Ergebnis.

Insgesamt konnten die Zündtemperaturen in Luft bis zu einem Druck von 0,07 bar und in Sauerstoff und Stickstoffdioxid bis zu 0,03 bar gemessen werden.

In /89/ wurde ferner die Zündtemperatur von Dioxan in Chlor bei Drücken von 0,5 bar - 10 mbar bestimmt, wobei T_z von 100°C auf 200°C steigt. Auch hier kann die Druckabhängigkeit durch eine Semenov-Beziehung beschrieben werden.

4.1.3 Zusammenfassung

- Es existieren umfangreiche Datensätze zur Druckabhängigkeit der Zündtemperatur in Luft bei Drücken oberhalb des Normaldrucks.
- Zur Druckabhängigkeit bei Drücken unter 1 bar existieren demgegenüber nur wenige Daten.
- Theoretische Überlegungen führen auf eine Arrhenius-artige Abhängigkeit zwischen Druck und Zündtemperatur ("Semenov-Plot"), die durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt wird. Dabei muß der Unterschied zwischen Normzündapparat und dem Versuchsaufbau für höhere Drücke berücksichtigt werden.
- Zündtemperaturen in reinem Sauerstoff liegen teilweise tiefer als in Luft. Die Größe der Differenz ist jedoch stoffabhängig: Sie kann bis zu 200 K betragen.
- Es existieren nur einige wenige Daten zu Zündtemperaturen in Chlor, Stickstoffdioxid und Stickstofftrifluorid. Sie liegen im allgemeinen noch tiefer als die entsprechenden Werte in reinem Sauerstoff, manchmal sogar unterhalb Raumtemperatur.
- In wenigen Fällen wurden Zündtemperaturen in anderen Oxidatoren auch im Unterdruckbereich gemessen. Sie scheinen die Gültigkeit der Semenov-Beziehung auch für diese Oxidationsmittel zu bestätigen.

4.2 Normspaltweite

Die Normspaltweite (NSW) ist eine der Grundlagen für die Auslegung druckfest gekapselter Geräte und die Auswahl von Flammensperren. Bei Werten, die bei nichtatmosphärischen Bedingungen ermittelt werden, spricht man besser von der "Grenzspaltweite" SW .

Eine mit der Grenzspaltweite verwandte Größe ist der Löscharabstand d_Q . Zwischen beiden besteht in sehr guter Näherung die Beziehung:

$$SW = 0,5 \cdot d_Q \quad \text{Gl. 15}$$

Wegen dieser Beziehung werden Messungen des Löscharabstandes mit in die folgenden Betrachtungen mit einbezogen und ggf. mittels Gl. 15 in eine Grenzspaltweite umgerechnet.

Für die Bestimmung der Norm-(Grenz-)spaltweite bei Umgebungsdruck, Luft als Oxidationsmittel und Temperaturen bis 200°C^3 gilt IEC 60079-20-1.

4.2.1 Temperaturabhängigkeit der Grenzspaltweite

Die Grenzspaltweite sinkt mit steigender Temperatur /90,91/. Die Temperaturabhängigkeit der Grenzspaltweite ist jedoch weit weniger ausgeprägt als die Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen. Die vorhandenen empfohlenen Datensätze aus CHEMSAFE für Temperaturen bis 180°C erlauben eine lineare Korrelation:

$$SW(T) = SW(T_0) \cdot (1 + k_{SW}[T - T_0]) \quad \text{Gl. 16}$$

Die Auswertung dieser Datensätze fassen Abb. 62 und Tab. 16 zusammen. Es ergeben sich relative Abnahmen der Spaltweite zwischen 5% pro 100K und 12% pro 100K; lediglich Hexamethylsiloxan weist mit 15% pro 100K einen etwas höheren Wert auf. Für typische organische Verbindungen scheint jedoch die Annahme einer Abnahme der Spaltweite um 12% pro 100K eine konservative Abschätzung zur sicheren Seite zu sein.

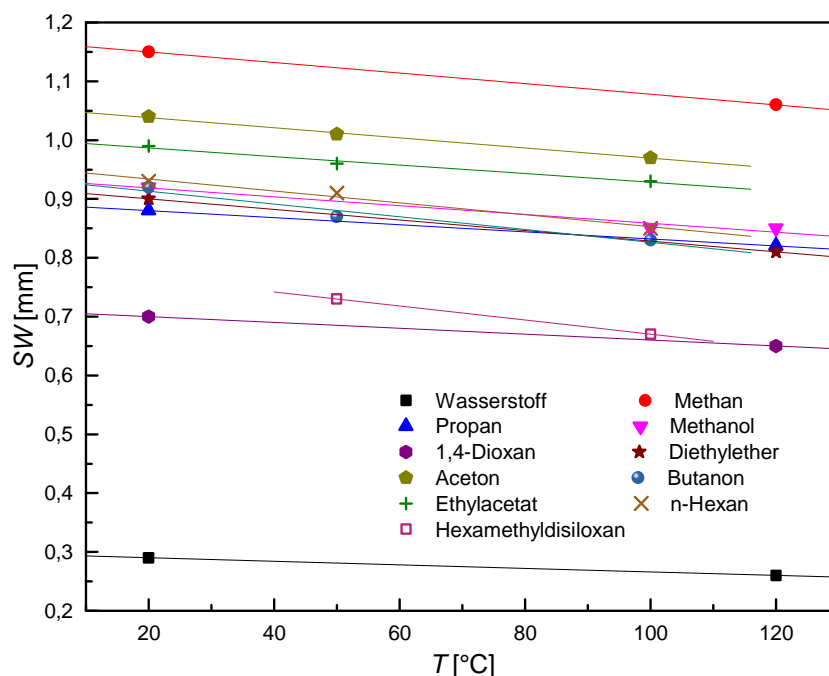


Abb. 62: Temperaturabhängigkeit der Grenzspaltweiten ausgewählter Stoffe (Daten aus CHEMSAFE /13/)

³ Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur sind nur zulässig, um den für die Messung notwendigen Dampfdruck zu erzeugen.

Tab. 16: Linearisierte Temperaturabhängigkeit der Spaltweiten organischer Stoffe

Substanz	NSW mm	Temperaturabhängigkeit mm/°C	k_{sw} K ⁻¹
Methan	1,14	-0,0009	-0,0007
Propan	0,88	-0,0006	-0,00048
n-Hexan	0,93	-0,0010	-0,00101
Cyclohexan	0,93	-0,00096	-0,00101
Methanol	0,92	-0,00075	-0,0008
Ethanol	0,89	-0,0007	-0,0077
n-Propanol	0,88	-0,00043	-0,00048
i-Propanol	1,02	-0,00088	-0,00086
Aceton	1,04	-0,00087	-0,00082
Butanon-2	0,91	-0,0011	-0,00117
Ethylacetat	0,99	-0,00073	-0,00073
Diethylether	0,90	-0,0009	-0,00098
1,4-Dioxan	0,70	-0,0005	-0,0007
Hexamethyldisiloxan	0,77	-0,0012	-0,00152
Wasserstoff	0,29	-0,0004	-0,00101

Bei höheren Temperaturen ist eine stärkere Verringerung der Grenzspaltweite nicht auszuschließen /91/.

4.2.2 Druckabhängigkeit der Grenzspaltweite

Bereits aus theoretischen Überlegungen ergibt sich, dass Grenzspaltweiten stark vom Ausgangsdruck abhängig sein sollten. Die Druckabhängigkeit ist wesentlich ausgeprägter als die Temperaturabhängigkeit (Abb. 63). Bei doppeltlogarithmischer Auftragung ergibt sich bis zu Drücken von ca. 0,3 bar eine Gerade. Für Drücke kleiner 0,3 bar gilt dieser Zusammenhang nicht mehr (siehe beispielhaft Abb. 63). Dann erreicht offensichtlich der Löscharabstand für stöchiometrische Gemische die Größenordnung des Radius des inneren Zündvolumens der Spaltweitenapparatur /92/.

Bei den meisten Stoffen wurden die Grenzspaltweiten außer bei Normaldruck lediglich im Unterdruckbereich bestimmt (/92, 93/). Es ergibt sich stets eine Beziehung der Form:

$$SW(p) = SW(p_0) \cdot p^n \quad \text{Gl.17}$$

Im Temperaturbereich zwischen 20°C und 120°C ist n , wie Abb. 63 und Abb. 64 zeigen, praktisch temperaturunabhängig. Sein Wert liegt zwischen -0,9 und -1,1 (Mittelwert aller Verbindungen: -0,97). Aus einfachen Theorien zur Flammenfortpflanzung folgt für den Löscharabstand (und damit für die Grenzspaltweite) nach Brokaw /94/:

$$d_Q \sim p^{-m/2} \quad \text{Gl. 18,}$$

wobei m die Reaktionsordnung ist. Nimmt man, wie bei der Ableitung der Druckabhängigkeit der Zündtemperaturen, eine Reaktion 2. Ordnung an, so ergibt sich auch aus der Theorie $n \approx -1$. Angesichts der geringen Abweichungen der experimentellen Exponenten von diesem Wert kann man für Abschätzungen in guter Näherung von einer umgekehrten Proportionalität der Grenzspaltweite vom Druck ausgehen.

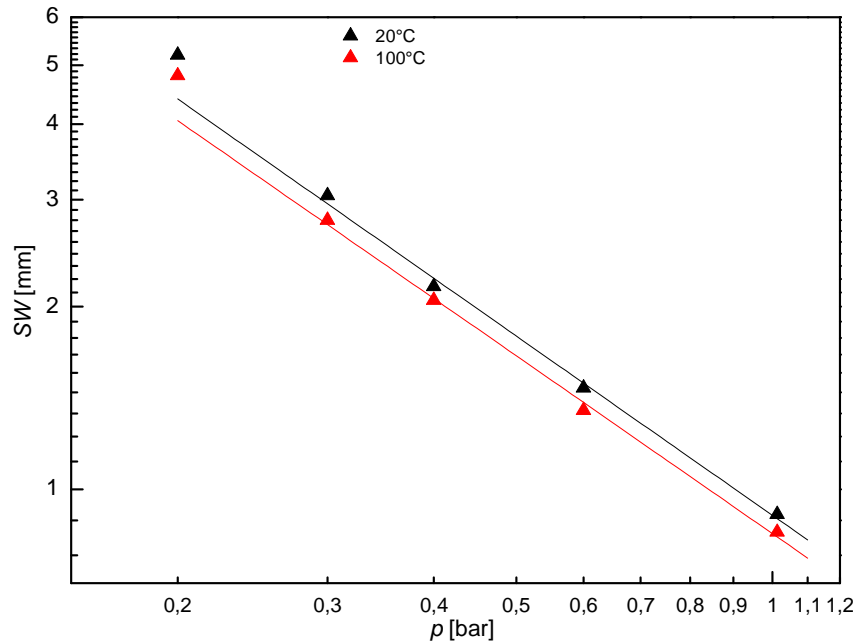


Abb. 63: Abhängigkeit der Grenzspaltweite von *n*-Hexan vom Ausgangsdruck bei zwei unterschiedlichen Temperaturen

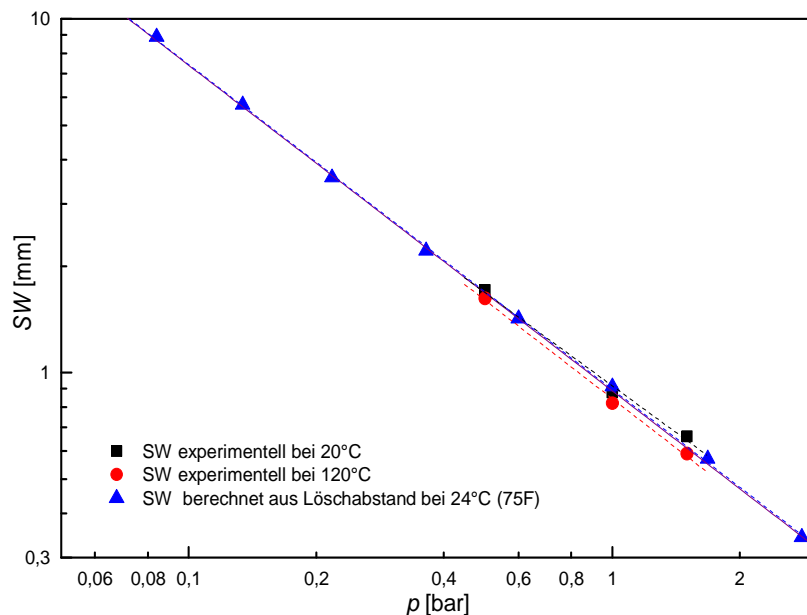


Abb. 64: Abhängigkeit der Grenzspaltweite von Propan vom Druck bei unterschiedlichen Temperaturen

Für kurzkettige Alkane liegen auch experimentelle Daten bis 2,8 bar Anfangsdruck vor (Abb. 64) /91/. Es zeigt sich, dass die Druckabhängigkeit im Über- wie im Unterdruck die gleiche ist, so dass Gleichung 17 (mit $n = -1$) auch bei Drücken bis zu ca. 3 bar angewendet werden kann. Für Drücke größer 3 bar ist kein Vergleich der abgeschätzten Werte

mit experimentell bestimmten Grenzspaltweiten möglich, da die standardisierte Apparatur oberhalb von 3 bar nicht druckdicht ist.

4.2.3 Abhängigkeit der Spaltweiten vom Oxidationsmittel

Das verwendete Oxidationsmittel hat auf die Grenzspaltweite einen sehr ausgeprägten Einfluß. Umfangreichere Daten existieren für Luft mit abweichenden Sauerstoffanteilen /95, 96, 97, 98/ sowie für Distickstoffoxid /70/.

4.2.3.1 Oxidationsmittel Sauerstoff

Bereits wegen der starken Druckabhängigkeit der Spaltweite ist auch eine ausgeprägte Abhängigkeit vom O_2 -Anteil zu erwarten, da beim Übergang von Luft zu reinem Sauerstoff bei 1 bar Gesamtdruck der O_2 -Partialdruck um den Faktor 5 steigt. Allein dadurch sollte sich die Grenzspaltweite nach den Ergebnissen aus Abschnitt 4.2.1 um den Faktor 5 verringern. Zusätzlich fällt auch noch die inertisierende Wirkung des Luftstickstoffs weg, so dass eine noch stärkere Abnahme zu erwarten ist.

Systematische Untersuchungen der Abhängigkeit der Grenzspaltweiten vom Sauerstoffgehalt c_{O_2} des Brennstoff/ O_2 / N_2 -Gemisches liegen vor von Lunn /96/ und Larsen /97/ sowie der PTB /59/ (Abb. 65 und Abb. 66).

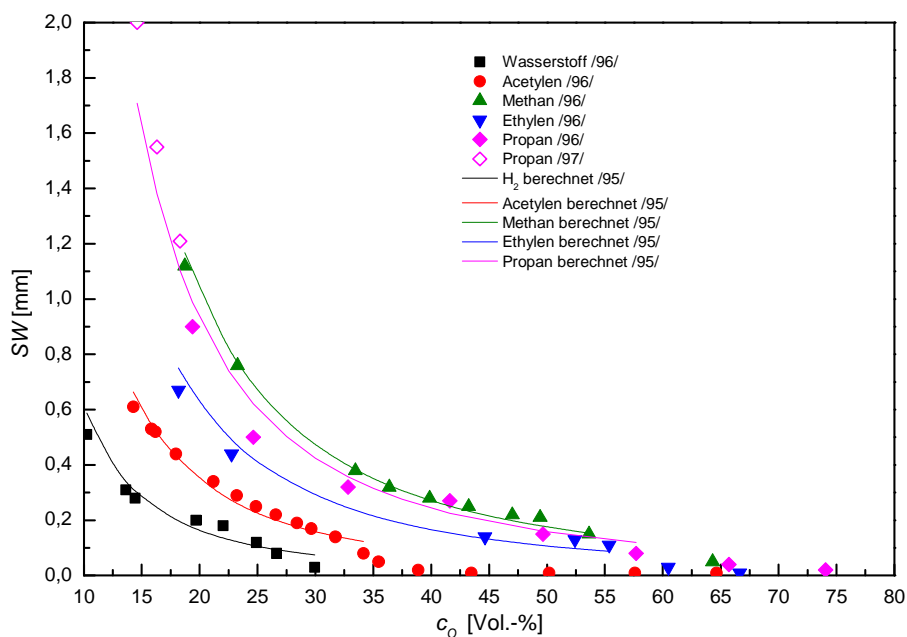


Abb. 65: gemessene /96, 97/ und nach Rodgers /95/ berechnete Abhängigkeit der Spaltweite vom Sauerstoffanteil des Gemisches

Die Spaltweiten nehmen mit zunehmendem Sauerstoffanteil drastisch ab und sind bei Stickstoffanteilen von unter 10 Vol.-% für viele organische Stoffe praktisch unmessbar klein.

Die Druckabhängigkeit der Grenzspaltweite bleibt auch bei abweichendem Sauerstoffgehalt erhalten (Abb. 66). Bei gleichem Sauerstoffpartialdruck, aber unterschiedlichem N_2 -Gehalt (z.B. 0,5 bar bei 100% O_2 -Gehalt und 1 bar bei 50% O_2 -Gehalt) hat das Gemisch mit geringerem Stickstoffanteil eine kleinere Grenzspaltweite, ein Beleg für die inertisierende Wirkung des Stickstoffs.

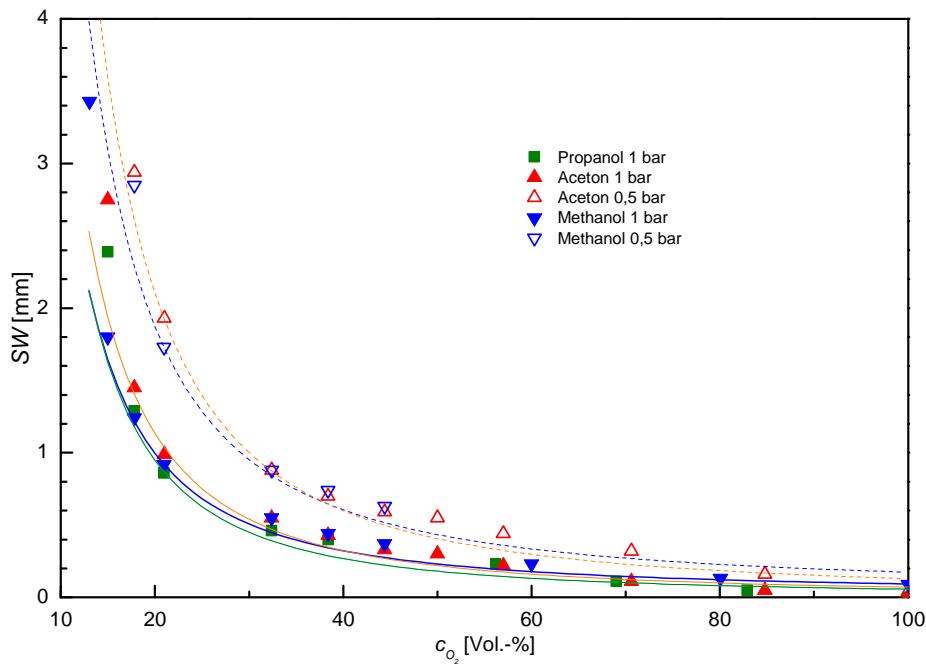


Abb. 66: Abhängigkeit der Grenzspaltweiten von Methanol, n-Propanol und Aceton vom Sauerstoffanteil des Gemisches /59/. Kurven mit Gl. 20 berechnet

Eine allgemeinere Abschätzung der Spaltweiten ist mittels Gl. 19 (Abb. 67) aus der Sauerstoffgrenzkonzentration und der Normspaltweite oder Gl. 20a (Abb. 65 und Abb. 66) aus der Normspaltweite und dem 'Fuel Ratio' (spezielles Brennstoffverhältnis) möglich.

$$SW(c_{O_2}) = NSW \cdot \frac{c_O^{St} - c_{SGK}}{c_{O_2} - c_{SGK}} \quad \text{Gl. 19}$$

mit $SW(c_{O_2})$: Grenzspaltweite beim interessierenden Sauerstoffanteil des Gemisches in Vol.-%

NSW : Normspaltweite in mm

c_{O_2} : Sauerstoffanteil des Brennstoff/Oxidator-Gemisches in Vol.-%

c_{SGK} : Sauerstoffgrenzkonzentration in Vol.-%

c_O^{St} : Sauerstoffgehalt des Brennstoff/Oxidatoren-Gemisches in Vol.-% bei stöchiometrischem Verhältnis.

Außer bei sehr niedrigen Sauerstoffgehalten in der Nähe der SGK und bei sehr hohen in der Nähe von 100% - ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung von Berechnung und Experiment (Abb. 67).

Das Modell von Rodgers /95/ (Gl. 20), entwickelt aus den Daten von Lunn /96/, benötigt das spezielle Brennstoffverhältnis FR :

$$SW(c_{O_2}) = \frac{SW(Luft)}{FR^{1,94}} \quad \text{Gl. 20}$$

mit $SW(c_{O_2})$: Grenzspaltweite beim interessierenden Sauerstoffanteil des Gemisches in Vol.-%

$SW(Luft)$: Normspaltweite in mm

FR : spezielles Brennstoffverhältnis

Um FR zu ermitteln wird das gesamte Gemisch in zwei Komponenten aufgeteilt: Luft (mit dem üblichen O_2 -Anteil von 20,95 Vol.-%) und "Fuel", das wiederum aus dem eigentlichen Brennstoff und zugemischtem Stickstoff oder Sauerstoff besteht. Das Verhältnis Sauerstoff/Brennstoff im stöchiometrischen Gemisch wird mit S bezeichnet. Im "Fuel" ist der Molenbruch des Brennstoffs y_F , der des Stickstoffs y_{N_2} bzw. der des Sauerstoffs y_{O_2} . Dann berechnet man die "Fuel Ratio" FR zu:

$$FR = \frac{y_F (1 + 4.76 \cdot S)}{y_F (1 + 4.76 \cdot S) + y_{N_2} - 3.76 \cdot y_{O_2}} \quad \text{Gl. 20a}$$

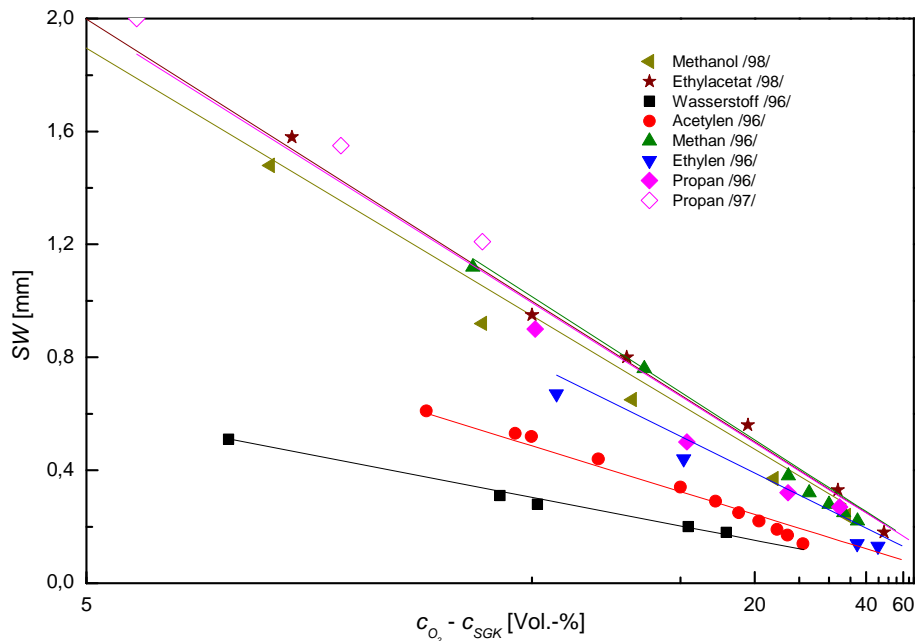


Abb. 67: Grenzspaltweiten der Stoffe aus Abb. 65 und Abb. 66, und ihre Berechnung mit Gl. 19

Sowohl Gl. 19 als auch Gl. 20 ermöglichen somit die Abschätzung der Spaltweite bei abweichendem O_2 -Gehalt nur aus Daten, die für viele Stoffe tabelliert (z.B. in der Datenbank CHEMSAFE /13/) vorliegen. Eine Anpassung von Parametern ist nicht notwendig.

Abb. 68 zeigt am Beispiel des Ethylacetats den Verlauf der Grenzspaltweite für Brennstoff/Sauerstoff/ CO_2 -Gemische im Vergleich mit Brennstoff/Sauerstoff/ N_2 -Gemischen /98/: Die Grenzspaltweite in CO_2 liegt stets höher als in Stickstoff. Die experimentellen Daten können ebenfalls mit Gl. 19 beschrieben werden, allerdings muß c_{SGK} als freier Parameter angepaßt werden, da Sauerstoffgrenzkonzentrationen in **reinem** Kohlendioxid kaum bekannt sind. Dies erscheint zulässig, da man für c_{SGK} in Stickstoff, wenn man ihn als "freien Parameter" behandelt, Werte im Bereich der experimentellen Sauerstoffgrenzkonzentration erhält. (z.B. für Ethylacetat: 11,7 Vol.-% statt 9,7 Vol.-%). Mit den auf diese Weise erhaltenen Werten ergibt sich für alle untersuchten Stoffe ein Verhältnis $c_{Sgk}(CO_2)/c_{Sgk}(N_2)$ von $1,48 \pm 0,18$. Es entspricht somit dem Stickstoffäquivalenzkoeffizienten von Kohlendioxid von 1,5 /99/.

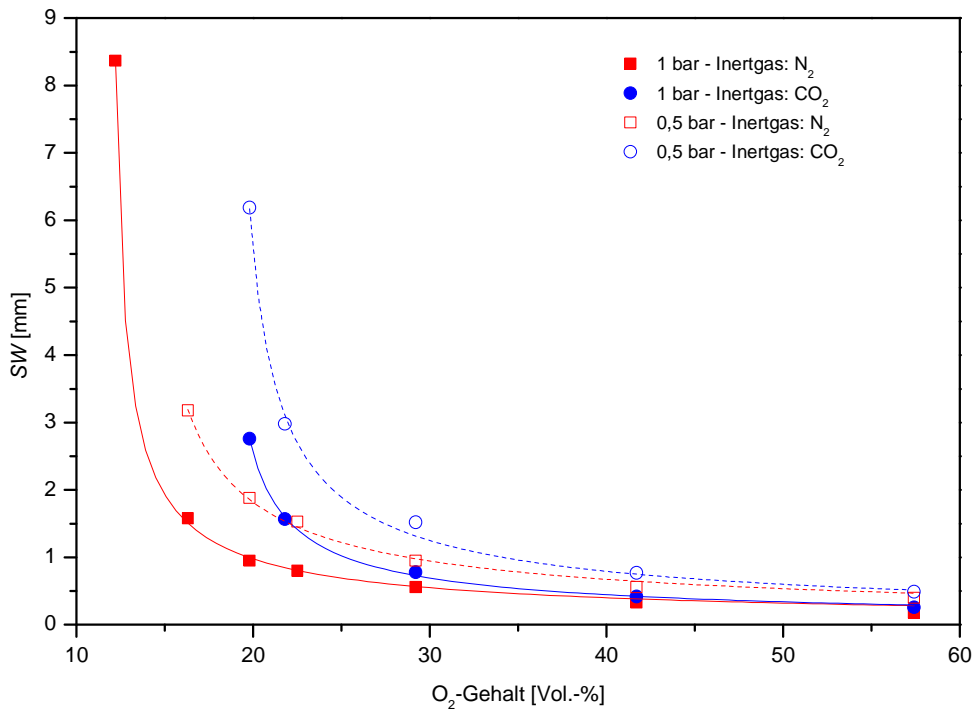


Abb. 68: Abhängigkeit der Grenzspaltweite von Ethylacetat vom Sauerstoffgehalt bei unterschiedlichen Drücken und Inertgasen (Daten aus CHEMSAFE und /98/)

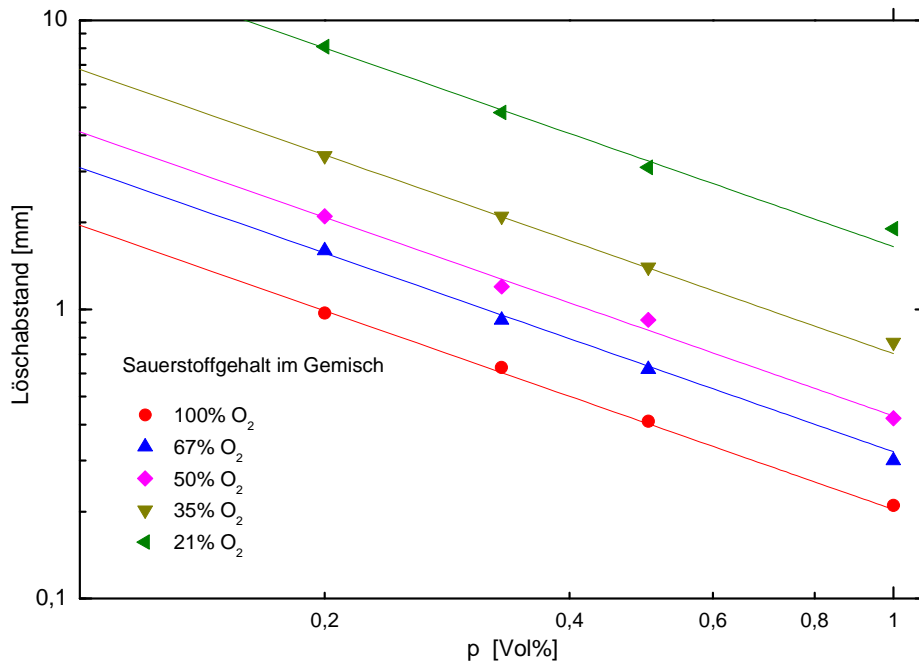


Abb. 69: Druckabhängigkeit des Löscharabstands von Propan bei erhöhtem Sauerstoffgehalt /100/

Aus Messungen von Lewis und von Elbe /100/ kann ferner die Druckabhängigkeit der Grenzspaltweite (bzw. der Löscharabstand) bei erhöhtem Sauerstoffgehalt entnommen werden. Ihre Ergebnisse für Propan zeigt Abb. 69. Für alle O_2 -Konzentrationen bleibt Gl. 17 gültig mit $0,9 < n < 1$.

4.2.3.2 Oxidationsmittel: Distickstoffoxid

Außer für Sauerstoff liegen Messungen der Grenzspaltweite lediglich noch für Distickstoffoxid als Oxidationsmittel /70/ (Tab. 17) vor. Die Spaltweiten sind durchwegs viel kleiner als in Luft. Für die meisten Verbindungen liegt das Verhältnis SW_{N_2O}/SW_{Luft} im Bereich $0,43 \pm 0,07$ und ist damit etwas niedriger als aus den ermittelten Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizienten von Distickstoffoxid und Luft zu erwarten wäre ($C_{Luft}/C_{N_2O} = 0,209/0,42 = 0,5$) /71/. Lediglich bei Wasserstoff und Acetylen ist die Grenzspaltweite in N_2O wesentlich kleiner als nach diesem Verhältnis zu erwarten (in Tab. 17 rot markiert).

Tab. 17: Vergleich: Grenzspaltweiten in Luft und in Distickstoffoxid, nach Meye u.a. /70/

Stoff	Spaltweite in Luft mm	Spaltweite in N_2O mm	Verhältnis der Spaltweiten
Wasserstoff	0,29	0,06	0,21
Methan	1,14	0,46	0,40
Ethan	0,91	0,36	0,40
Ethylen	0,65	0,24	0,37
Acetylen	0,37	0,02	0,05
Propan	0,92	0,37	0,40
Butan	0,98	0,37	0,38
Isobutan	0,98	0,39	0,40
1-Buten	0,94	0,32	0,34
Isobuten	0,94	0,43	0,46
Pentan	0,93	0,38	0,41
Isopentan	0,98	0,39	0,40
Cyclopentan	1,01	0,41	0,41
Hexan	0,93	0,38	0,41
Cyclohexan	0,9	0,42	0,47
Cyclohexen	0,85	0,36	0,42
Heptan	0,91	0,41	0,45
Isopropanol 100°C/80°C	0,94	0,40	0,43
Butanol 70°C/80°C	0,89	0,38	0,43
Isobutanol 50°C/80°C	0,94	0,39	0,41
Diethylether	0,87	0,37	0,43
Tetrahydrofuran	0,87	0,37	0,43
Ethylenglykoldimethylether	0,73	0,35	0,48
Methyl- <i>tert.</i> -butylether	1	0,41	0,41
Di-iso-propylether	0,94	0,40	0,43
Aceton	1,04	0,47	0,45
Butanon	0,88	0,43	0,49
Methylformiat	0,94	0,47	0,50
Ethylformiat	0,94	0,46	0,49
Ethylacetat	0,98	0,49	0,50
Propylacetat 20°C/80°C	1,04	0,44	0,42
Isopropylacetat	1,04	0,47	0,45
Butylacetat 20°C/80°C	1,02	0,44	0,43
Amylacetat 20°C/80°C	0,98	0,43	0,44
Methylpropionat	0,91	0,43	0,47

4.3 Mindestzündenergie

Für die Bestimmung der Mindestzündenergie (MZE) bei atmosphärischen Bedingungen existiert nur eine amerikanische Norm (ASTM E 582 /8/). Bei nichtatmosphärischen Bedingungen gibt es nur vereinzelte Untersuchungen /100, 101/. Ein Beispiel zeigt Abb. 70.

Die Mindestzündenergie steht mit der Normspaltweite bzw. dem Löschabstand insofern im Zusammenhang, als die MZE groß genug sein muß, um einen Flammenkern zu erzeugen der größer ist als der Löschabstand (siehe z.B. Lewis und von Elbe /100/). Somit sind für die Mindestzündenergie ähnliche Abhängigkeiten zu erwarten wie für die Grenzspaltweite. Die Mindestzündenergie folgt dem Ausgangsdruck ebenso mit einem Potenzgesetz wie der Löschabstand, allerdings mit einem anderen Exponenten. Er liegt im Bereich von -1,6 bis -1,8. Nach einem Modell von Muşat u.a. /101/ ergibt sich für den Zusammenhang zwischen MZE und Löschabstand:

$$E_{\min} = \text{const} \cdot p_0 \cdot d_Q^3 \quad \text{Gl. 21.}$$

Nach Abschnitt 4.2.1 sind Grenzspaltweite und Löschabstand jedoch ebenfalls von p_0 abhängig in der Form $d_Q \propto \text{const} \cdot p_0^n$, wobei der Exponent n nahe bei -1 liegt. Für das Beispiel Methan ist $n = -0,9$, so dass sich für die gesamte Abhängigkeit der MZE vom Druck ergibt:

$$E_{\min} = \text{const} \cdot p_0 \frac{\text{const}'^3}{p_0^{0,9 \cdot 3}} = \text{const}'' \cdot p_0^{-1,7} \quad \text{Gl. 21a}$$

Dies stimmt mit experimentellen Ergebnissen überein.

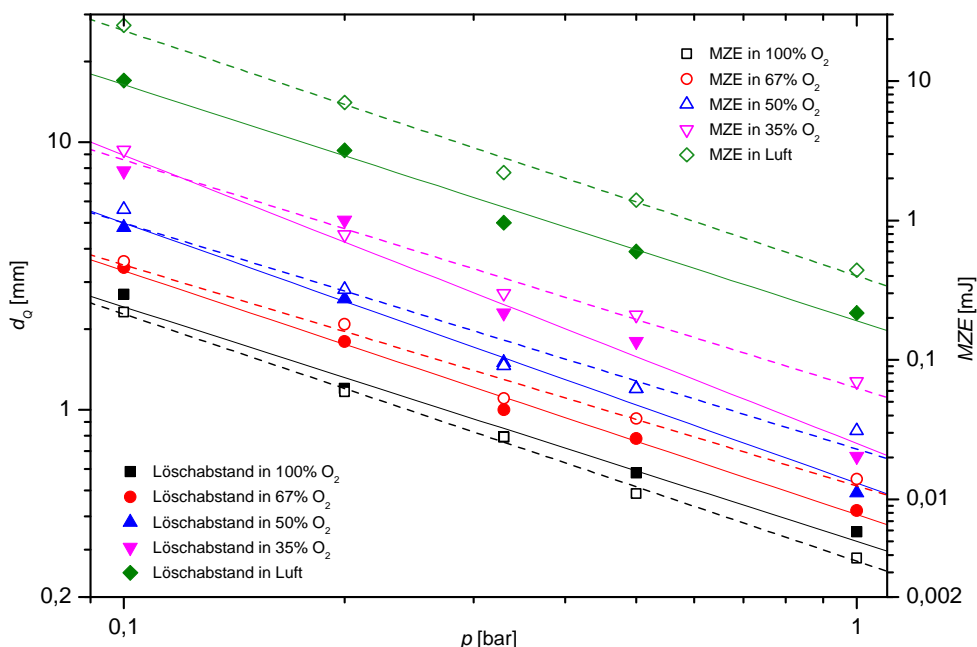


Abb. 70: Druckabhängigkeit von Mindestzündenergie und Löschabstand bei Methan /100/

In Abb. 71 ist der Zusammenhang zwischen der Mindestzündenergie von Methan, Ethan und Propan und ihrem Löschabstand bei Raumtemperatur und unterschiedlichen Drücken

sowie Sauerstoffanteilen im Gemisch dargestellt. Die Mindestzündenergie ist nahezu eine quadratische Funktion des Löschabstands. Diese Korrelation gilt auch für viele andere Stoffe (/102/, Abb.47).

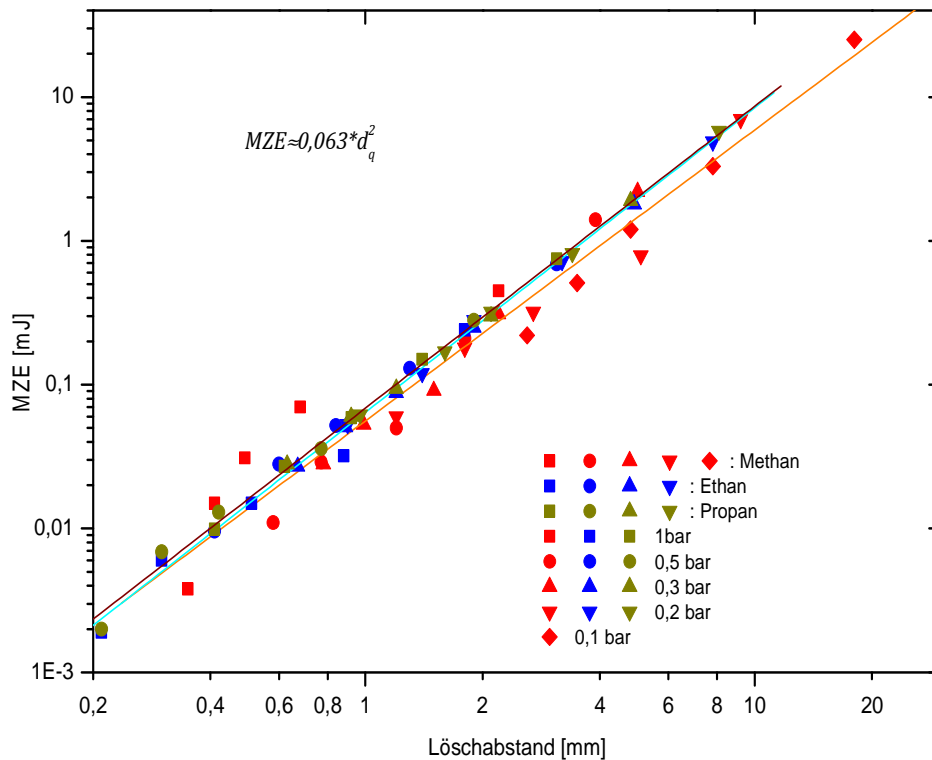


Abb. 71: Abhängigkeit der Mindestzündenergie vom Löschabstand bei den niederen Alkanen bei unterschiedlichen Gesamtdrücken und O₂-Gehalten von 21 Vol.-% - 100 Vol.-%.

4.4 Mindestzündstrom

Der Mindestzündstrom ist der Mindestwert des Stromes eines ohmschen oder induktiven Stromkreises, ermittelt nach vorgeschriebenem Verfahren, durch den explosionsfähige Gemische bei jeder Zusammensetzung gerade noch entzündet werden kann.

4.4.1 Druck- und Temperaturabhängigkeit:

Der Mindestzündstrom sinkt mit steigender Temperatur und steigendem Druck. Da nur wenige Messreihen bei nichtatmosphärischen Bedingungen vorliegen, sind verallgemeinerbare Aussagen zur Zeit nicht möglich.

4.4.2 Zündgrenzkurven

Die Zündgrenzkurven stellen für das jeweilige Prüfgemisch und den jeweiligen Stromkreis (ohmsch, induktiv, kapazitiv) die Strom-Spannungskorrelationen mit einer Zündwahrscheinlichkeit von $1 \cdot 10^{-3}$ dar. Im statistischen Mittel ist bei einer Zündwahrscheinlichkeit von $1 \cdot 10^{-3}$ ein Funke von 1000 in der Lage, eine explosionsfähige Atmosphäre zu entzünden. Die Zündgrenzkurven werden mit dem Funkenprüfgerät ermittelt. Mit steigendem Druck verschieben sich die Zündgrenzkurven bei gleichbleibender Zündwahrscheinlichkeit

zu niedrigeren Werten des Zündgrenzstromes bzw. der Zündgrenzspannung. Abb. 72 zeigt dies am Beispiel des ohmsch-induktiven Stromkreises für das Prüfgemisch der Betriebsmittelgruppe IIC (21 Vol-% Wasserstoff in Luft) /103/.

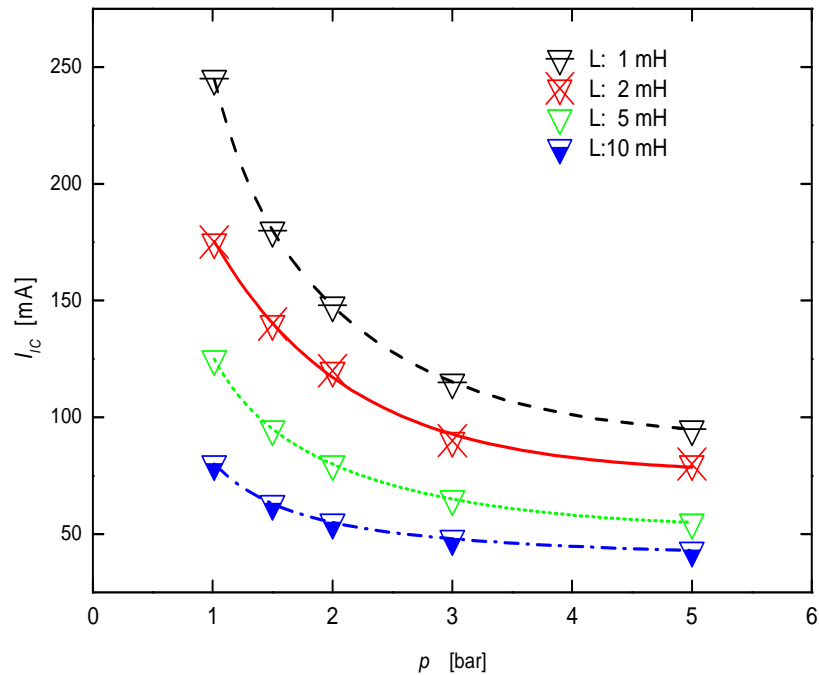


Abb. 72: Druckabhängigkeit des Zündgrenzstromes I_{ZG} im ohmsch-induktiven Stromkreis für das Prüfgemisch 21 Volumenanteile Wasserstoff in Luft

4.4.3 Zusammenfassung: Grenzspaltweite

- Die Grenzspaltweite ist vom Druck in Form eines Potenzgesetzes abhängig mit Exponenten zwischen -1,1 und -0,9. Für die meisten praktischen Zwecke kann daher näherungsweise von einer umgekehrten Proportionalität zwischen Druck und Spaltweite ausgegangen werden.
- Die Temperaturabhängigkeit ist dagegen weniger ausgeprägt. Sie lässt sich durch eine lineare Korrelation (Verringerung der Spaltweite um etwa 12% pro 100K Temperaturerhöhung) beschreiben.
- Die Grenzspaltweite ist stark vom Sauerstoffgehalt der Atmosphäre abhängig. Sie fällt zu erhöhten Sauerstoffgehalten ab und nimmt zur Sauerstoffgrenzkonzentration hin stark zu. Es ist ebenfalls möglich, dieses Verhalten durch ein modifiziertes Potenzgesetz zu beschreiben.
- Die Grenzspaltweite in N_2O kann über die Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizienten abgeschätzt werden.

5 SICHERHEITSTECHNISCHE KENNGRÖSSEN, DIE DIE AUSWIRKUNGEN EINER EXPLOSION BESCHREIBEN

Maximaler Explosionsdruck und maximaler zeitlicher Druckerhöhung sind zwei Parameter, die die Heftigkeit einer Explosion charakterisieren und somit vor allem für den konstruktiven Explosionsschutz von Interesse sind. Experimentell werden beide oft gemeinsam bestimmt. Für Umgebungsbedingungen ist ihre Bestimmung in EN 15967 /5/ genormt.

5.1 Maximaler Explosionsdruck

5.1.1 Temperaturabhängigkeit des Explosionsdrucks

Zur Temperaturabhängigkeit des maximalen Explosionsdrucks gibt es nur wenige Untersuchungen /17, 31, 104/. Der maximale Explosionsdruck sinkt mit steigender Temperatur.

Für ein ideales Gas entspricht das Explosionsdruckverhältnis dem Verhältnis T_F/T der adiabatischen Flammentemperatur T_F zur Ausgangstemperatur T . Unter der Näherung einer "konstanten Flammentemperatur" ergibt sich bei gleichem Ausgangsdruck für die maximalen Explosionsdrücke p_{max} eines Gemisches bei unterschiedlichen Ausgangstemperaturen T_1 und T_2 in K:

$$\frac{p_{max,2}}{p_{max,1}} = \frac{T_F}{T_2} \cdot \frac{T_1}{T_F} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{Gl. 22.}$$

Diese Umrechnungsmethode /105/ wird z.B. von CHEMSAFE empfohlen. Allerdings ist die adiabatische Flammentemperatur nicht völlig unabhängig von der Ausgangstemperatur, sondern nimmt mit steigender Ausgangstemperatur ebenfalls zu. Eine andere Annahme wäre, dass der durch die Verbrennung verursachte Temperaturanstieg ΔT von der Ausgangstemperatur unabhängig ist:

$$\frac{p_{max,2}}{p_{max,1}} = \frac{T_2 + \Delta T}{T_2} \cdot \frac{T_1}{T_1 + \Delta T} \quad \text{Gl. 23.}$$

Aus dem Explosionsdruckverhältnis z.B. bei T_1 kann ΔT berechnet werden, so daß sich aus Gl. 23 schließlich ergibt:

$$\frac{p_{max,2}}{p_{max,1}} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot p_{max,1} / p_{0,1}} + 1 \right) \quad \text{Gl. 23a.}$$

Beide Berechnungsmethoden sind in Abb. 73 mit experimentellen Werten verglichen. Die gemessenen Explosionsdruckverhältnisse liegen meist zwischen den beiden durch Gl. 22 bzw. Gl. 23a gegebenen Kurven. Dies stimmt mit thermodynamischen Berechnungen überein, nach denen die adiabatische Flammentemperatur zwischen den Annahmen für Gl. 22 und Gl. 23a liegt. Das Ergebnis gilt für alle untersuchten Stoffe und Drücke, wobei, wie das Beispiel des Propans zeigt (Abb. 73), Gl. 23a meist die etwas genaueren Werte

liefert. Gl. 22 liefert zwar oberhalb der Raumtemperatur zu niedrige Werte, allerdings beträgt der Fehler normalerweise weniger als 0,5 bar, so dass in den meisten Fällen die Berechnung des maximalen Explosionsdrucks mit Gl. 22 ausreichend ist. Auch bei Ausgangsdrücken unterhalb des Normaldrucks kann die Temperaturabhängigkeit des Explosionsdrucks mit Gl. 22 oder Gl. 23a beschrieben werden(Abb. 74).

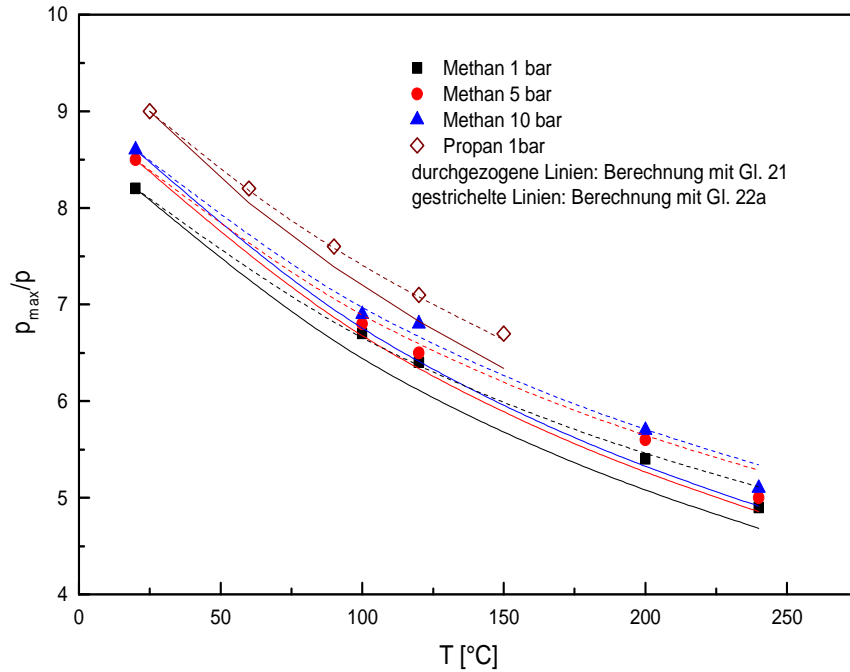


Abb. 73: Temperaturabhängigkeit des maximalen Explosionsdruckverhältnisses bei Zündung von Methan /17/ und Propan /104/

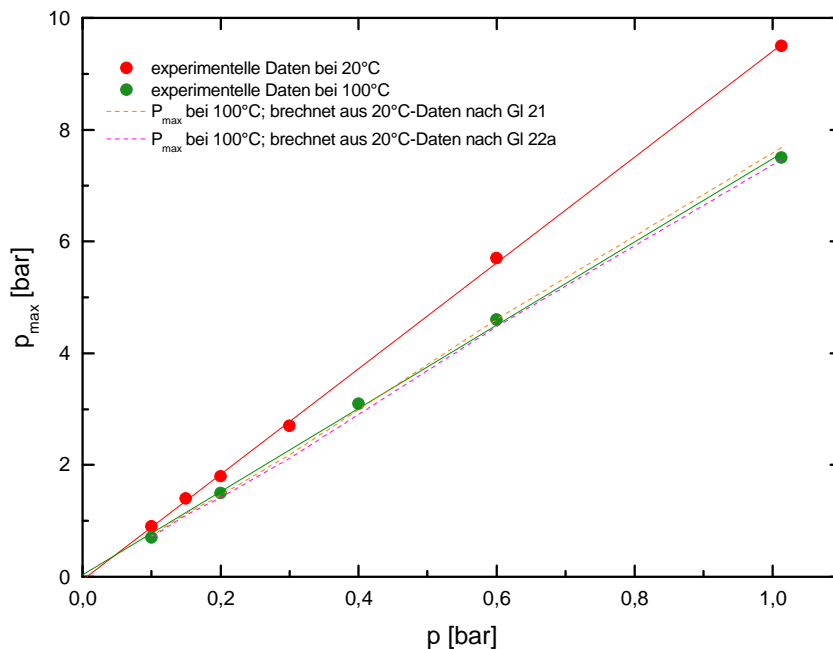


Abb. 74: Maximale Explosionsdrücke von Butanon bei Ausgangsdrücken unterhalb von 1 bar bei 20°C und 100°C (Daten aus CHEMSAFE)

Gl. 22 bzw. 23a können auch benutzt werden, um die Temperaturabhängigkeit des Explosionsdrucks nichtstöchiometrischer Gemische zu berechnen /104/, sofern man sich nicht in der Nähe der Explosionsgrenzen befindet.

5.1.2 Druckabhängigkeit des Explosionsdrucks

Auch zur Druckabhängigkeit liegen nur wenige experimentelle Daten vor /17, 31, 104, 106, 107/. Eine Verringerung des Drucks verringert die pro Volumeneinheit freigesetzte Energie, aber auch die Gesamtwärmekapazität des Gemisches. Daher sollte das Verhältnis von Enddruck zu Ausgangsdruck unabhängig vom Ausgangsdruck sein. Die Auswertung der vorliegenden Daten bestätigt dies (Abb. 75 bis Abb. 77).

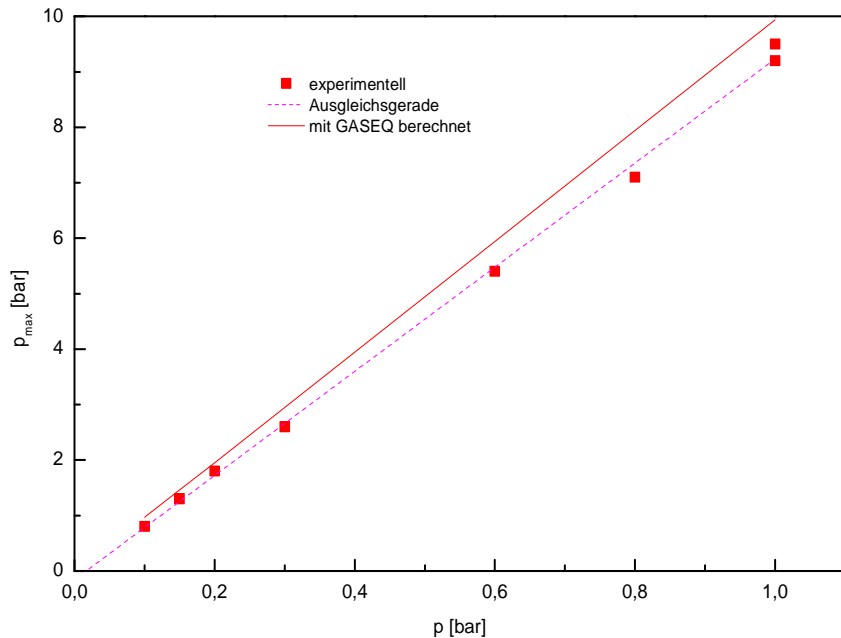


Abb. 75: Abhängigkeit des maximalen Explosionsdrucks vom Ausgangsdruck bei Ethylacetat (Daten aus CHEMSAFE)

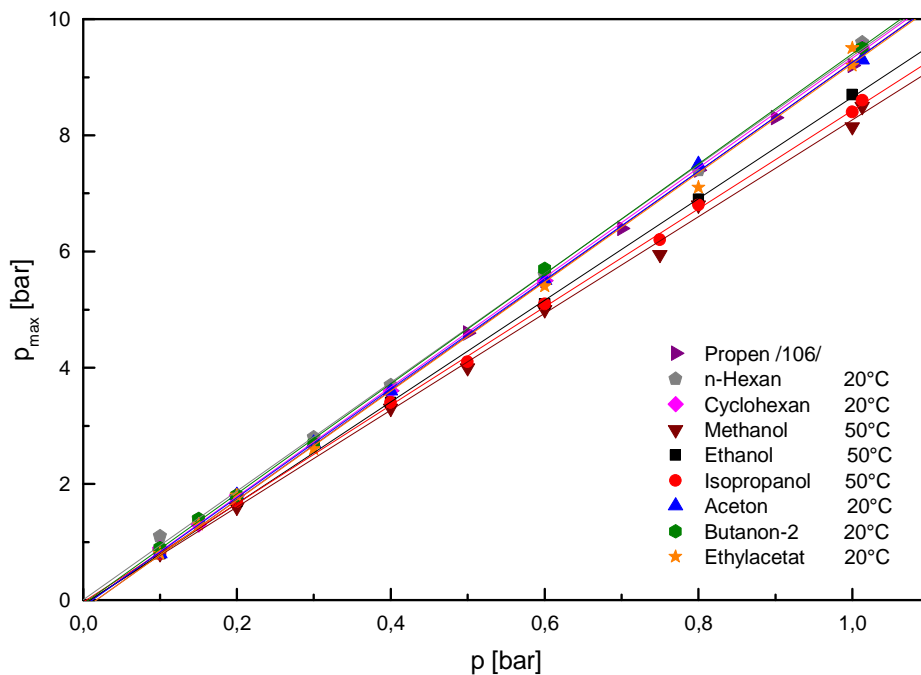


Abb. 76: Abhängigkeit des maximalen Explosionsdrucks vom Ausgangsdruck bei verschiedenen organischen Stoffen (Daten aus CHEMSAFE und /106/)

Die Druckabhängigkeit lässt sich somit folgendermaßen beschreiben /108/:

$$p_{Ex} = p_{Ex}^0 \cdot \frac{p_A}{p_0} \quad \text{Gl. 24.}$$

Dabei ist p_{Ex}^0 der maximale Explosionsdruck beim Druck p_0 , p_A der Ausgangsdruck und p_0 der Referenzdruck.

Die Messwerte liegen auf einer Geraden, deren Achsenabschnitt, wie von Gl. 24 gefordert, nicht signifikant von Null abweicht. Dies gilt auch für erhöhte Temperaturen (Abb. 76).

Wie Abb. 75 ferner zeigt, kann der maximale Explosionsdruck in guter Näherung mit einem ausschließlich die Thermodynamik berücksichtigenden Programm wie z.B. GASEQ berechnet werden. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erhält man die höchsten Drücke nicht für das stöchiometrische Gemisch, sondern für ein leicht überstöchiometrisches Verhältnis (für Ethylacetat z.B. $\varphi \approx 1,2$). Die Messwerte weichen von den so berechneten Werten um weniger als 5% ab und liegen zudem fast immer auf der sicherheitstechnisch unbedenklichen Seite.

Bei Messungen im Überdruckbereich oder bei erhöhten Temperaturen ergibt sich der gleiche Effekt (Abb. 77):

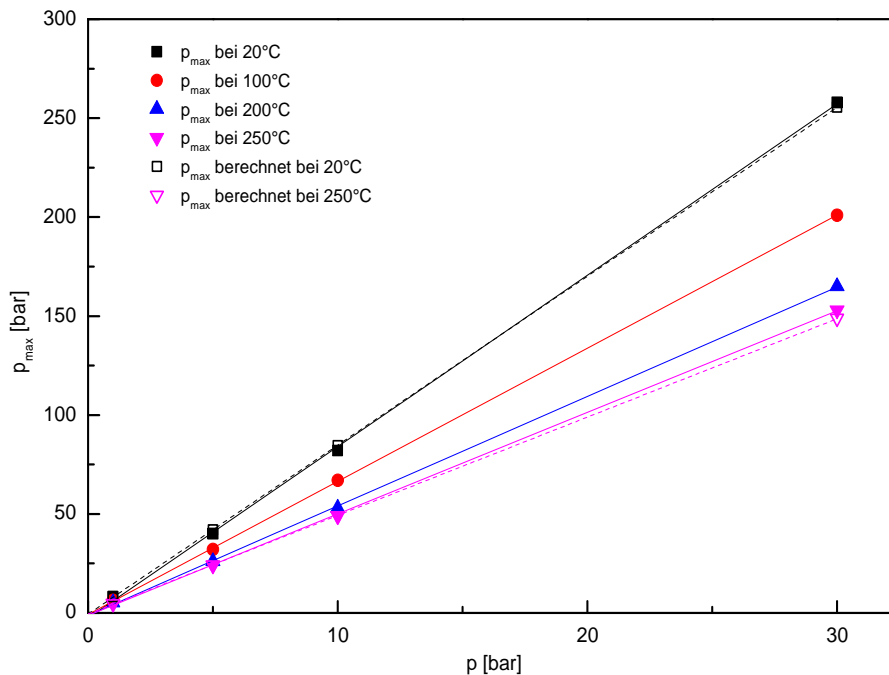


Abb. 77: Druckabhängigkeit des maximalen Explosionsdrucks von Wasserstoff bei unterschiedlichen Temperaturen /17/

5.1.3 Explosionsdrücke in Sauerstoff und Distickstoffoxid

Es gibt nur wenige Messungen von Explosionsdrücken in anderen Oxidationsmitteln als Luft. In reinem Sauerstoff gemessene maximale Explosionsdrücke /17, 108/ sind in Tab. 18 zusammengefasst.

Erwartungsgemäß sind die Explosionsdrücke in reinem Sauerstoff höher als in Luft. Es existiert jedoch kein stoffunabhängiges Verhältnis $p_{max}(O_2)/p_{max}(Luft)$. Vielmehr beträgt

dieses Verhältnis bei Wasserstoff nur 1,2 und nimmt bei den untersuchten Kohlenwasserstoffen mit zunehmender Kettenlänge des Brennstoffs immer weiter zu. Diese experimentellen Ergebnisse werden durch Berechnungen mit Programmen wie GASEQ bestätigt. Bemerkenswerterweise werden die höchsten Explosionsdrücke mit Sauerstoff als Oxidationsmittel bei den Kohlenwasserstoffen (nicht aber bei Wasserstoff) weit im fetten Bereich erzielt (z.B. bei Propen bei ca. 32 Vol.-% Brenngas, entsprechend einem stöchiometrischen Verhältnis $\varphi \approx 2,1$).

Tab. 18: Vergleich der maximalen Explosionsdrücke bei Normalbedingungen in Luft und in Sauerstoff (Berechnung mit /36/)

Stoff	$p_{\max}(\text{Luft})$ experimentell bar	$p_{\max}(\text{O}_2)$ experimentell bar	$p_{\max}(\text{Luft})$ berechnet bar	$p_{\max}(\text{O}_2)$ berechnet bar	$p_{\max}(\text{O}_2)/p_{\max}(\text{Luft})$ experimentell	$p_{\max}(\text{O}_2)/p_{\max}(\text{Luft})$ berechnet
Wasserstoff	7,9	9,7	8,2	9,8	1,23	1,20
Methan	8,1	16,6	9,1	16,6	2,05	1,82
Ethan	8,9	20,0	9,6	20,8	2,25	2,17
Propan	9,4	22,0	9,8	23,2	2,34	2,37
Propen	9,7	23,3	10,0	23,6	2,40	2,36
n-Butan	9,4	24,3	9,9	24,7	2,59	2,49

Für Propen wurde auch die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Explosionsdrucks in Sauerstoff untersucht. Für die Druckabhängigkeit wurde - wie in Luft - ebenfalls eine näherungsweise Proportionalität zum Ausgangsdruck gefunden. Die Temperaturabhängigkeit kann der Tab. 19 entnommen werden. Es ergibt sich, dass der Explosionsdruck nahezu umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur ist (Modell der "konstanten Flammentemperatur"), daß aber die unter der Annahme des "konstanten Temperaturanstiegs" berechneten Drücke die Experimente noch etwas besser wiedergeben. Für die niederen Alkane wurde von Rarata u.a /53/ ebenfalls eine umgekehrte Proportionalität zur Temperatur gefunden. Die Explosionsdrücke in reinem Sauerstoff verhalten sich somit genauso wie die in Luft.

Tab. 19: Temperaturabhängigkeit des maximalen Explosionsdrucks von Propen bei zwei unterschiedlichen Ausgangsdrücken /17/

Ausgangsdruck bar	p_{\max} bei 25°C bar	p_{\max} bei 200°C in bar		
		experimentell	berechnet (Gl. 22)	berechnet (Gl. 23)
1	23	14,9	14,5	14,9
5	122,5	81	77,2	79,0

Von Shu /109/ und Wen /43/ wurde die Abhängigkeit des maximalen Explosionsdrucks von o-Xylol vom Sauerstoffgehalt untersucht. Während er bei höheren O₂-Gehalten nahezu linear mit der Sauerstoffkonzentration ansteigt und etwa den Werten entspricht,

die mit einem Programm wie z.B. GASEQ errechnet werden, fällt er bereits bei O₂-Konzentrationen von <17% stark ab (Abb. 78). Ferner sind Explosionsdrücke in Distickstoffoxid - z.T. mit Stickstoff verdünnt – bestimmt worden (/64, 69/). Die Ergebnisse sind in Tab. 20 zusammengefaßt. Auch hier ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und thermodynamischer Berechnung (GASEQ).

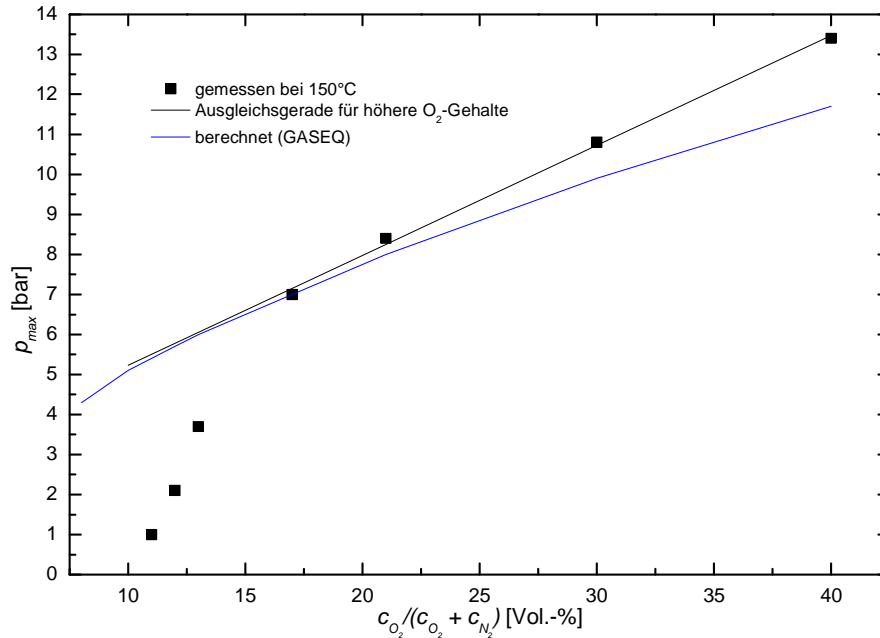


Abb. 78: Abhängigkeit des Explosionsdrucks von o-Xylool vom Sauerstoffgehalt /40/, /100/

Tab. 20: Explosionsdrücke in Distickstoffoxid

Substanz	p _{max} (experimentell) bar	p _{max} (berechnet mit /36/) bar
Toluol 70°C	21	21,5
Pentan in 30 Vol.-% N ₂	17,2	17
Diethylether in 30 Vol.-% N ₂	17	17
Diethylamin in 30 Vol.-% N ₂	17,4	17,1

5.1.4 Zusammenfassung: Maximaler Explosionsdruck

- Der maximale Explosionsdruck ändert sich linear mit dem Ausgangsdruck.
- Für die Temperaturabhängigkeit des maximalen Explosionsdrucks kann mit ausreichender Genauigkeit eine umgekehrte Proportionalität zur absoluten Temperatur angenommen werden. Es ergeben sich für höhere Temperaturen jedoch meist etwas zu niedrige Drücke. Dies kann durch eine einfache Korrektur weitgehend behoben werden.
- Die maximalen Explosionsdrücke in Sauerstoff liegen erheblich höher als in Luft, ein universal gültiges Verhältnis der Explosionsdrücke kann jedoch nicht abgeleitet werden. Ihre Druck- und Temperaturabhängigkeit ist ähnlich der in Luft.

— Maximale Explosionsdrücke können mittels thermodynamischer Berechnungen mit guter Genauigkeit vorhergesagt werden.

5.2 Zeitlicher Druckanstieg

Der maximale zeitliche Druckanstieg $(dp/dt)_{max}$ ist ein Maß für die Geschwindigkeit einer Explosion. Besonders im Staubexplosionsschutz ist er für die Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen wichtig. Für Gasen und Dämpfe sind nur verhältnismäßig wenige Daten verfügbar /17, 110, 111/.

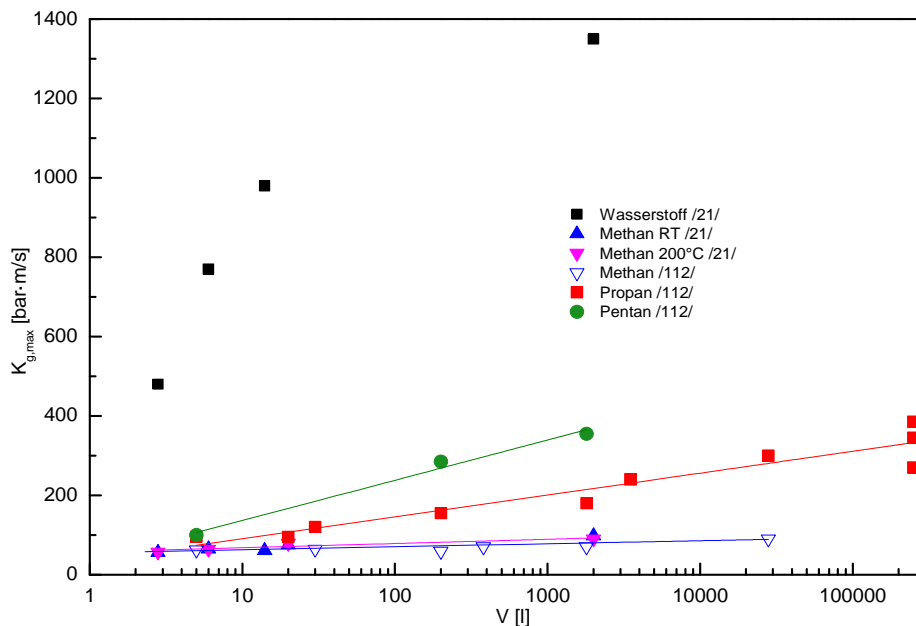


Abb. 79: Volumenabhängigkeit der K_g -Werte von Wasserstoff und einigen Alkanen /17, 112/

Der zeitliche Druckanstieg wird in hohem Maße von der Geometrie des Versuchsgefäßes, insbesondere von dessen Größe, beeinflusst. Deshalb ist es üblich, einen auf ein Volumen von 1 m³ normierten Druckanstieg (K_g) nach folgender Gleichung anzugeben:

$$K_g = (dp/dt)_{max} \cdot \sqrt[3]{V} \quad \text{Gl. 25.}$$

K_g sollte, solange keine Turbulenz auftritt, bei kugelförmigen Versuchsgefäßen unabhängig von deren Volumen sein. Es konnte jedoch gezeigt, dass dies nicht der Fall ist. (Abb. 79) /17, 112/

In anderen Oxidationsmitteln als Luft gibt es kaum Untersuchungen zu dp/dt , da bei vielen derartigen Gemischen eine Explosion leicht in eine Detonation umschlagen kann. Lediglich Vandebroek u.a. /69/ geben Werte für Toluol/Lachgas-Gemische bei 70°C an.

Häufiger als $(dp/dt)_{max}$ wird die Verbrennungsgeschwindigkeit S_u gemessen. Für den Zusammenhang zwischen beiden Größen geben z.B. Bradley und Mitcheson /113/ folgende Beziehung an:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{3S_u \rho_u}{R \rho_0} (p_{max} - p_0) \left[1 - \left(\frac{p_0}{p} \right)^{1/\gamma} \frac{p_{max} - p}{p_{max} - p_0} \right]^{2/3},$$

wobei p_0 und p_{max} Ausgang- und Enddruck der Reaktion, ρ die Dichte des unverbrannten Gemisches (zum Zeitpunkt t und am Anfang) und γ der Adiabatenexponent sind. Unter der Annahme einer adiabatischen Kompression ($p = const \rho^\gamma$) und Ersetzen des Gefäßradius R durch das Volumen V erhält man für $p = p_{max}$:

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{max} \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{36\pi} \left(\frac{p_{max}}{p_0}\right)^{1/\gamma} \cdot p_0 \left(\frac{p_{max}}{p_0} - 1\right) \cdot S_u^e \quad \text{Gl. 26}$$

Hierbei ist S_u^e die Verbrennungsgeschwindigkeit im komprimierten Gemisch gegen Ende der Explosion.

5.2.1 Temperaturabhängigkeit

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit wird allgemein durch ein Potenzgesetz beschrieben /113/:

$$S_u(p, T) = S_u^0 \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^\alpha \left(\frac{p}{p_0}\right)^\beta \quad \text{Gl. 27}$$

Dabei ergibt sich z.B. für Methan $\alpha \approx 2$ /114/, ebenso für einige andere einfache organische Substanzen, wobei die Druckabhängigkeit β gering bleibt /115/. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Explosionsdruckverhältnisses p_{max}/p_0 nach Gl. 22 bzw. 23a ergibt sich dann beim Einsetzen in Gl. 26 nur eine geringe Temperaturabhängigkeit von dp/dt bzw. K_g . Dies entspricht in diesen Fällen den experimentellen Ergebnissen: Für die niederen Alkohole ist K_g zwischen 50°C und 100°C nahezu temperaturunabhängig /110/, ebenso für Ethan und Propan /111/. Dieses Verhalten ist jedoch nicht allgemeingültig: Der druckreduzierte K_g -Wert von Ethylen nimmt mit steigender Temperatur erheblich ab (Abb. 81), ebenso der K_g -Wert von Wasserstoff /17/.

Für eine belastbare Aussage ist demnach für jeden Einzelfall eine genauere Betrachtung erforderlich.

5.2.2 Druckabhängigkeit

Nach Gl. 26 ist dp/dt proportional zum Ausgangsdruck p_0 , sofern S_u nicht vom Druck abhängig ist. Dies ist nicht generell der Fall, oft ist die Druckabhängigkeit von S_u aber nur gering (z.B. gilt für höhere Alkane: $\beta \approx -0,15$ /115/), so daß für Ethan, Propan (Abb. 80, /111/), und niedere Alkohole bei Temperaturen zwischen 50°C und 100°C /110/ eine Druckproportionalität von K_g gefunden wurde. Dagegen wurden in /17/ häufig erhebliche Abweichungen von der Druckproportionalität gefunden (z.B. Abb. 81) So äußert sich die relativ starke Druckabhängigkeit von S_u bei Methan /114/ in einer sublinearen Druckabhängigkeit des K_g -Wertes /17, 116/. Die wenigen bisher untersuchten Stoffe lassen daher keine Verallgemeinerungen zu bis auf die, dass K_g mit zunehmendem Druck erheblich ansteigt.

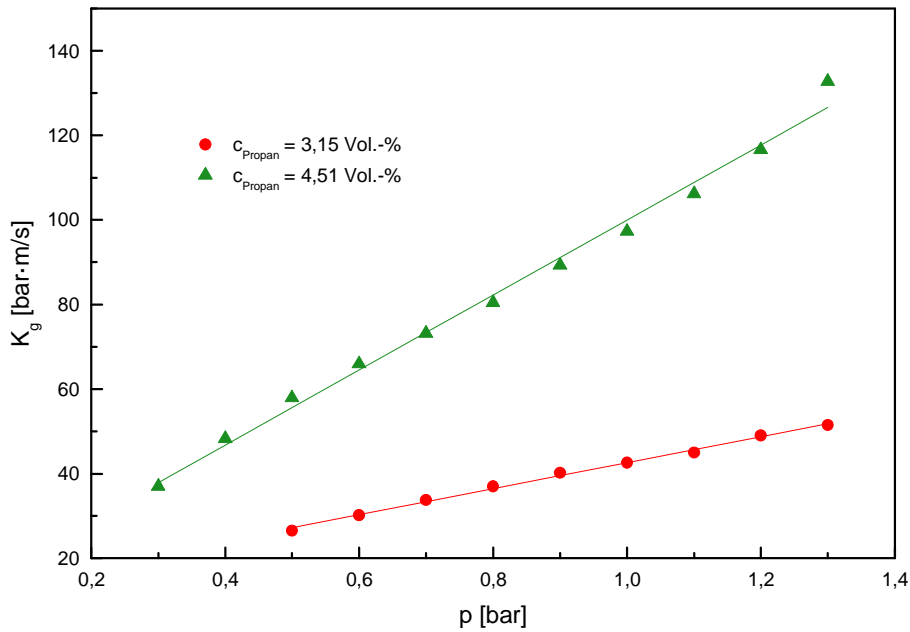


Abb. 80: Abhängigkeit des K_g -Wertes von Propan vom Druck /111/

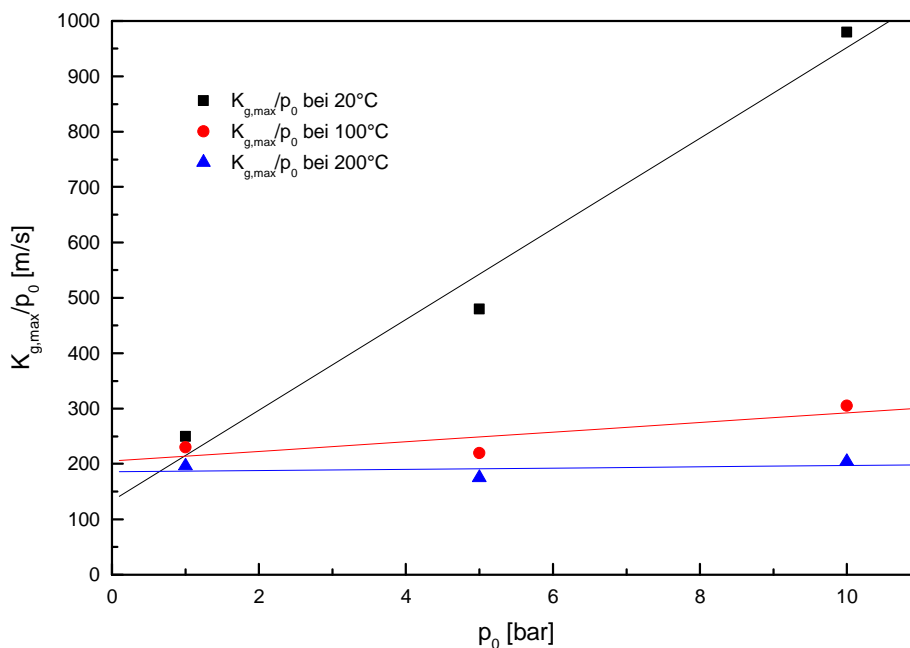


Abb. 81: "Druckreduzierte" K_g -Werte ($=K_g/p_0$) von Ethen bei unterschiedlichen Temperaturen /20/

5.2.3 Zusammenfassung: zeitlicher Druckanstieg (K_g)

- $(dp/dt)_{max}$ steigt mit steigendem Druck. Für die meisten untersuchten Stoffe ist der Anstieg proportional zum Anfangsdruck.
- $(dp/dt)_{max}$ kann mit zunehmender Temperatur zunehmen, abnehmen oder gleich bleiben. Für die meisten untersuchten Stoffe ist er jedoch temperaturunabhängig.
- Es gibt keine Untersuchungen zu zeitlichen Druckanstiegen in anderen Oxidationsmitteln als Luft.
- Der K_g -Wert ist für Gase und Dämpfe offensichtlich nicht volumenunabhängig.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ DIN EN 1839: Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen, 2012
- /2/ DIN EN 14756: Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) für brennbare Gase und Dämpfe; 2006
- /3/ DIN EN 15794: Bestimmung von Explosionspunkten brennbarer Flüssigkeiten; 2009
- /4/ DIN ISO 2719: Determination of Flash Point: Pensky-Martens Closed Cup Method; 2002
DIN ISO 3679: Determination of Flash Point: Rapid Equilibrium Closed Cup Method; 2004
DIN ISO 13736: Determination of Flash Point: Abel Closed Cup Method; 2013
DIN 51755 Teil 1: Prüfung von Mineralölen und anderen brennbaren Flüssigkeiten; Bestimmung im geschlossenen Tiegel nach Abel-Pensky; 1974
- /5/ DIN EN 15967: Verfahren zur Bestimmung des maximalen Explosionsdrucks und des maximalen zeitlichen Druckanstiegs für Gase und Dämpfe; 2011
- /6/ IEC 60079: Explosive Atmospheres part 20-1: Material Characteristics for Gas and Vapour Classification - Test Methods and Data; 2010
- /7/ DIN EN 14522: Bestimmung der Zündtemperatur von Gasen und Dämpfen, 2005
DIN 51794: Prüfung von Mineralölkohlenwasserstoffen - Bestimmung der Zündtemperatur, 2003
- /8/ ASTM E 582: Standard Test Method for Minimum Ignition Energy and Quenching Distance in Gaseous Mixtures; 2007
- /9/ ASTM E 918: Standard Practice for Determining Limits of Flammability of Chemicals at Elevated Temperature and Pressure, reapp. 2011
- /10/ DIN 51649-1: Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Gasgemischen in Luft; 1986
- /11/ ASTM E 681: Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases); 2009
- /12/ M. Molnárné, Th.Schendler, V. Schröder: Safety Characteristic Data Vol. 2:Explosion Regions of Gas Mixtures; Wirtschaftsverlag NW Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven 2008
- /13/ Datenbank CHEMSAFE 2013
- /14/ G. De Smedt, F. de Corte, R. Notelé, J. Berghmans: Comparison of Two Standard Test Methods for Determining Explosion Limits of Gases at Atmospheric Conditions; J.Haz.Mat. **A70**(1999), 105
- /15/ E. Brandes, M. Mitu and D. Pawel: Temperature Dependence of the Lower Explosion Limits of pure Components and Mixtures; Proc.20th ICDERS, Montreal **2005**, file: EXTABS/254_20TH.PDF
- /16/ J. Stickling: Experimentelle und theoretische Bestimmung des Inertgaseinflusses auf die Explosionsgrenzen organischer Verbindungen, Abschlußbericht d. Forschungsvorhabens **AiF 10144** d. Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungseinrichtungen, Köln 1997

- /18/ J.R. Rowley, R.L. Rowley and W.Vincent Wilding: Experimental Determination and Re-examination of the Effect of Initial Temperature on the Lower Flammability Limit of Pure Liquids; *J.Chem.Eng.Data* **55**(2010), 3063
- /19/ H.J. Gibbon, J. Wainwright and R.L. Rogers: Experimental Determination of Flammability Limits of Solvents at Elevated Temperatures and Pressures; *Inst.Chem.Eng. Symp.Ser.* **134**(1994), 1
- /20/ Ch.J.R. Coronado, J.A. Carvalho jr., J.C. Andrade, E.V. Cortez, F.S. Carvalho, J.C. Santos, A.Z. Mendiburu: Flammability Limits: A Review with Emphasis on Ethanol for Aeronautical Applications and Description of the Experimental Procedure; *J.Haz.Mat.* **241/242**(2012), 32
- /21/ S. Kondo, K.Takizawa, A. Takahashi, K. Tokuhashi: On the Temperature Dependence of Flammability Limit of Gases; *J.Haz.Mat.* **187**(2011), 585
- /17/ SAFEKINEX-Project: Report on Experimentally Determined Explosion Limits, Explosion Pressures and Rates of Explosion Pressure Rise, parts 1 & 2, Contractual deliverables No. 8 & 9, ed. K.Holtappels 2007, www.morechemistry.com/SAFEKINEX/deliverables.html
- /22/ Z. Li, M. Gong, E. Sun, J. Wu, Y. Zhou: Effect of Low Temperature on the Flammability Limits of Methane/Nitrogen Mixtures; *Energy* **36**(2011), 5521
- /23/ W: Schrödter: Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der unteren Zündgrenze von Lacklösemitteln; *Amts- u. Mitteilungsbl. der BAM* **16**(1986), 303
- /24/ G. Ciccarelli, D. Jackson, J. Verreault: Flammability Limits of NH₃-H₂-N₂-Air Mixtures at Elevated Initial Temperatures; *Comb.Flame* **144**(2006), 53
- /26/ M.G. Zabetakis: Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors; *US Bureau of Mines Bulletin* **627**(1965), p. 46 - 48
- /25/ J. Milde: Einfluß apparativer Parameter auf die Explosionsgrenzen schwer entzündbarer Gase und Dämpfe; Diplomarbeit TH Zittau/Görlitz 2009
- /27/ M.J. Burgess and R.V. Wheeler: The Lower Limit of Inflammation of Mixtures of the Paraffin Hydrocarbons with Air; *Trans. Chem. Soc.* **99**(1911), 2013
- /28/ J.R. Rowley, R.L. Rowley, W.V. Wilding: Estimation of the Lower Flammability Limit of Organic Compounds as a Function of Temperature; *J.Haz.Mat.* **186**(2011), 551
- /29/ A.R. Green, S. Sheldon and H.J. Banks: The Flammability Limit of Pure Phosphine-Air Mixtures at Atmospheric Pressure; *Proc.Int.Symp.Pract.Aspects of Controlled Atmosphere and Fumigation in Grain Storages*, ed. Ripp, Perth, Australia **1984**
- /30/ X. Wu, Z. Yang, X. Wang Y. Lin: Experimental and Theoretical Study on the Influence of Temperature and Humidity on the Flammability Limits of Ethylene (R1150); *Energy* **52**(2013), 185
- /31/ D. Pawel, E. Brandes: Abhängigkeit sicherheitstechnischer Kenngrößen vom Druck unterhalb des atmosphärischen Drucks; Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben der PTB, Braunschweig 1998
- /32/ R.J. Cato, W.H. Gilbert, J.M. Kuchta; Effect of Temperature on Upper Flammability Limits of Hydrocarbon Fuel Vapours in Air; *Fire Technol.* **3**(1967), 14
- /33/ E. Brandes und V. Schröder: Explosionsgrenzen bei nichtatmosphärischen Bedingungen; *Chem.Ing.Techn.* **81**(2009), 153

- /34/ H.J. Pasma, A.A. Pekalski: Report on Intermediate Species Concentration during the Ignition Process; SAFEKINEX Contractual deliverable No. 29, Delft 2005, pp. 10-22 www.morechemistry.com/SAFEKINEX/deliverables.html
- /35/ J.M. Kuchta, A.L. Furno, A. Bartkowiak, G.H. Martindill: Effect of Pressure and Temperature on Flammability Limits of Chlorinated Hydrocarbons in Oxygen-Nitrogen and Nitrogen Tetroxide-Nitrogen Atmospheres; *J.Chem.Eng.Data* **13**(1968), 421
- /36/ C. Morley: GASEQ Chemical Equilibrium Program; www.gaseq.co.uk
- /37/ I. Wierzba, K. Harris and G.A. Karim: Effect of Low Temperature on the Rich Flammability Limits of some Gaseous Fuels and their Mixtures: *J.Haz.Mat.* **25**(1990), 257
- /38/ M. Molnárné, P. Miszey, V. Schröder: Flammability of Gas Mixtures Part 2: Influence of Inert Gases; *J.Haz.Mat.* **A121**(2005), 45
- /39/ V. Brabauskas: Ignition Handbook, Fire Science Publishers, Issaquah WA 98027, USA, 2003, ISBN 0-9728111-3-3, ch. 4, p.119
- /40/ E. Askar, V. Schroeder, A. Acikalin, J. Steinbach: Berechnung von Explosionsgrenzen ethylenoxidhaltiger Gasphasen in Sterilisatoren; *Biomed.Tech.* **53**(2008), 265
- /41/ D. Linnemann und R. Rennhack: Experimentelle und rechnerische Bestimmung der Zündgrenzen im System CO/Inertgas/Luft: *Chem.Ing.Tech.* **59**(1987), 70
- /42/ D. Conrad und R. Kaulbars: Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen von Wasserstoff; *Chem.Ing.Tech.* **67**(1995), 185
- /43/ P.J. Wen, C.M.Shu, Z.C.Chang, S.C. Chen, M.L. Shyu: Effects of Initial Pressure on the Flammability Limit of OX-Air Mixture with 20-L-Apparatus; *Proc. 17th Ann.Conf. of Asia Pacific Occupational Saf.Health Org.* 2001, 443
- /44/ H. Le, Y. Liu and M.Sam Mannan: Lower Flammability Limits of Hydrogen and Light Hydrocarbons at Subatmospheric Pressures; *Ind.Eng.Chem.Res.* **52**(2013), 1372
- /45/ G. Peters, W.Ganter: Die Explosionsgrenzen von Äthylenoxid, Blausäure und Schwefelkohlenstoff bei Unterdruck; *Angew.Chem.* **51**(1938), 29
- /46/ J. Arnaldos, J. Casal, E. Planas-Cuchi: Prediction of Flammability Limits at Reduced Pressures; *Chem.Eng.Sci* **56**(2001), 3829
- /47/ B. Vanderstraeten, D. Tuerlinckx, J. Berghmans, S. Vliegen, E. Van't Oost, B. Smit: Experimental Study of the Pressure and Temperature Dependence on the Upper Flammability Limit of Methane/Air Mixtures; *J.Haz.Mat.* **56**(1997), 237
- /48/ F. Van den Schoor, F.Verplaetsen: The Upper Explosion Limit of Lower Alkanes and Alkenes in Air at Elevated Pressures and Temperatures; *J.Haz.Mat.* **A128**(2006), 1
- /49/ M. Goethals, B. Vanderstraeten, J. Berghmans, G. De Smedt, S. Vliegen E. Van't Oost: Experimental Study of the Flammability Limits of Toluene-Air Mixtures at Elevated Pressure and Temperature; *J.Haz.Mat.* **A70**(1999), 93
- /50/ B.J.M. Ale, F. Bruning and H.A.A. Koenders.: The Limits of Flammability of Mixtures of Ammonia Hydrogen, Nitrogen and Oxygen at Elevated Temperatures and Pressures; *Prepr.3rd Int.Symp.Loss Prev.Safety Prom.Proc.Ind.*(1980), 1405
- /51/ H.F. Coward and G.W. Jones: Limits of Flammability of Gases and Vapors, US Bureau of Mines Bulletin **503**(1952)

- /52/ V. Schröder, B. Emonts, H. Janßen, H.P. Schulze: Explosion Limits of Hydrogen/Oxygen Mixtures at Initial Pressures up to 200 bar; Chem.Eng.Technol. **27**(2004), 847
- /53/ G. Rarata, J.Szymczyk, P. Wolański: Experiments on the Upper Explosion Limits of Gaseous Alkanes-Oxygen Mixtures at Elevated Conditions of T and P in a Spherical Vessel; Trans.Inst.Aviation **200**(2009), 160
- /54/ F.T. Bodurtha: Industrial Explosion Prevention and Protection, McGraw-Hill, New York 1980
- /55/ A. Nemeth: Einfluß des Drucks auf die obere Zündgrenze von Sauerstoffgemischen der Paraffin- und Olefin-KWs mit der Atomzahl C1 - C4; Magyar Kémiai Folyóirat **66**(1960), 25
- /56/ K. Holtappels, Ch. Brinkmann, S. Dietlen, V. Schröder, J. Stickling und A. Schönbacher: Messung und Simulation des Inertgaseinflusses auf Explosionsgrenzen bei erhöhten Anfangsdrücken; Chem.Ing.Tech. **73**(2001), 270
- /57/ F.R. Russel and R.H. Mueller: Chem.Eng. News **30**(1952),1239
- /58/ P. Laffitte and R. Delbourgo: Ignition by Condenser Sparks. Regions of Flammability of Ethane, Propane, n-Butane and n-Pentane; **4th** Symp. (Int.) on Comb, The Combustion Institute, Pittsburgh 1952
- /59/ PTB, Fachbereich 3.7, unveröffentlichte Ergebnisse
- /60/ D.A. Lihou: Prediction of Flammable Limits for Inerting and Vacuum; J.Loss Prev. Proc.Ind. **6**(1993), 265
- /61/ T. Horstmann, F. Wischniewski, B. Maurer, W. Leuckel: Entzündungsverhalten von Brennstoff/Luft-Gemischen im Unterdruck; VDI-Berichte **1272**(1996), 149
- /62/ L.J. Ripper: Explosionsschutzmaßnahmen an Vakuumpumpen, Vakuum in der Praxis **6**(1994), 91
- /63/ P. Dittmer, P. Voigtsberger, D. Conrad: Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Ermittlung der Zündgrenzen brennbarer Gase und Dämpfe in Mischung mit Luft oder Sauerstoff; Arbeitsschutz Cologne **3**(1965), 58
- /64/ Y. Koshiba, T. Takigawa, Y. Matsuoka, H. Ohtani: Explosion Characteristics of Flammable Organic Vapors in Nitrous Oxide Atmosphere; J.Haz.Mat. **183**(2010), 746
- /65/ Ya.A. Lisochkin and V.I. Poznyak: Explosive Hazard of Vapour-Gas Mixtures of Fluoride-Containing Saturated Hydrocarbons with Fluorine and Chlorine Trifluoride; Comb., Expl. Shock Waves **37**(2001), 683
- /66/ W. Apel, K. Mitropetros, V. Schröder, H. Hieronymus: Experimentelle Bestimmung der Explosionsgrenzen von Cyclohexan in reinem Sauerstoff; Chem.Ing.Tech. **77**(2005), 133
- /67/ D. Conrad: Bestimmung der Explosionsgrenzen einiger Gase in Mischung mit Distickstoffoxid; BAM Jahresbericht **1986**(1987), 92
- /68/ D.G.R. Andrews and P. Gray: Combustion of Ammonia Supported by Oxygen, Nitrous Oxide or Nitric Oxide: Laminar Flame Propagation at Low Pressures in Binary Mixtures; Comb.Flame **8**(1964), 113
- /69/ L. Vandebroek, F. Van den Schoor, F. Verplaetsen, J. Berghmans, H. Winter, E. van't Oost: Flammability Limits and Explosion Characteristics of Toluene-Nitrous Oxide Mixtures; J.Haz.Mat. **A120**(2005), 57

- /70/ T. Meye, E. Brandes, M. Höding S. Busse: Safety Characteristics at Non-atmospheric Conditions - Oxidizers other than Air; Proc. **9th** Int.Symp.Haz.Prev.Mitigation Ind. Expl., Cracow 2012
- /71/ V. Schroeder, B. Machrodt and S. Dietlen: Determination of Oxidizing Ability of Gases and Gas Mixtures; in "Flammability and Sensitivity of Materials in Oxygen-Enriched Atmospheres, 9th Vol.", ASTM STP 1395; T.A. Steinberg, H.D. Beeson and B.E. Newton, eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa., **2000**
- /72/ M.D. Checkel, D.S. King, W.K. Bushe: Flammability Limits and Burning Velocities of Ammonia/Nitric Oxide Mixtures; J.Loss Prev.Process Ind. **8**(1995), 215
- /73/ J.L. Gustin: Safety of Chlorine Production and Chlorination Processes; Chem.Health Safety **12**(2005), 5
- /74/ T. Dokter: Fire and Explosions Hazards of Chlorine-Containing Systems; J.Haz.Mat. **10**(1985), 73
- /75/ Ya.A. Lisochkin and V.I. Poznyak: Ignition of Vapour-Air Mixtures of Ammonia and Haloids of Saturated Hydrocarbons with Nitrogen Trifluoride and Fluorine; Comb., Expl. Shock Waves **43**(2007), 139
- /76/ U.J. Pfahl, M.C. Ross and J.E. Shepherd, K.O. Pasamehmetoglu and C. Unal: Flammability Limits, Ignition Energy, and Flame Speeds in H₂-CH₄-NH₃-N₂O-O₂-N₂-Mixtures: Comb.Flame **123**(2000), 140
- /77/ H.Ohtani: Experimental Study on Flammability Limits of Perfluorocarbons in a Fluorine Atmosphere; J.Loss Prev.Proc.Ind. **17**(2004), 377
H.Ohtani: Flammability Limits of Silane/Perfluorocarbon/Nitrogen Mixtures: J.Loss Prev.Proc.Ind. **17**(2004), 381
- /78/ M. Gödde: Zündtemperaturen organischer Verbindungen in Abhängigkeit von chemischer Struktur und Druck; Dissertation, PTB-Bericht **ThEx-8**, Wirtschaftsverlag NW Verlag für Neue Wissenschaft, Bremerhaven 1998
W. Hirsch und E. Brandes: Zündtemperaturen binärer Gemische bei erhöhten Ausgangsdrücken, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben, Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig und Berlin, Dezember 2005
http://www.ptb.de/cms/fileadmin/internet/fachabteilungen/abteilung_3/3.4_grundlagen_des_explosionsschutzes/3.41/tzp.pdf
E.Brandes, W. Hirsch: Zündtemperaturen binärer Gemische bei erhöhten Ausgangsdrücken, 11. BAM/PTB-Kolloquium zu Fragen der chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Berlin **2007**, 7 - 16
- /79/ Papp, C.; Brands, E.; Hirsch, W.; Marx, M.: Autoignition Temperatures of Flammable Liquids in Closed Vessels; **9th** Int.Symp.on Haz. Prev. Mitigation of Ind.Expl., Cracow 2012
- /80/ Semenov, N.N.: Z. Phys. **48**(1928), 571
Semenov, N.N.: Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Princeton Univ. Press, v.2, 1959, 331 pp.
- /81/ E. Brandes, W. Hirsch: Sicherheitstechnische Kenngrößen in Abhängigkeit von der Geometrie der Versuchsanordnung, speziell Zündtemperaturen; PTB-Bericht Februar **2008**
- /82/ C. Papp, E. Brandes, W. Hirsch, M. Marx: Zündtemperaturen brennbarer Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Umschließung; PTB-Mitteilungen **123**(2013), 25

- /83/ L.G. Britton: Flammability Hazards of Lower Aliphatic Aldehydes at Elevated Pressure and Temperature; Proc.Safety Progr. **17**(1998), 138
- /84/ F. Ferrero, R. Meyer, M. Kluge, V. Schröder, T. Spoomaker: Study of the Spontaneous Ignition of Stoichiometric Tetrafluoroethylene-Air Mixtures at Elevated Pressures; J.Loss Prev.Proc.Ind. **26**(2013), 759
- /85/ BAM-Jahresberichte 1974 - 1977
- /86/ P. Rettig: Zündtemperaturen brennbarer Flüssigkeiten in Sauerstoff; Bachelorarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg 2012
- /87/ C. Papp: Dissertation; Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, im Druck
- /88/ A.L. Furno, A.C. Imhof and J.M. Kuchta: J.Chem.Eng.Data **13**(1968), 243
- /89/ F. Battin-Leclerc, P.M. Marquaire, G.M. Côme, F. Baronnet, J.L. Gustin: Autoignitions of Gas-Phase Mixtures of 1,4-Dioxane and Chlorine; Proc. 7th Int.Symp.on Loss Prev.Safety Promotion in the Proc.Ind., Taormina **1992**, paper 82
- /90/ N. Ishikawa and M.C. Branch: An Experimental Determination of the Quenching Distance of Methanol and Iso-octane/Methanol Blends; Comb.Flame **27**(1976), 65
- /91/ R. Friedman and W.C. Johnston: The Wall-Quenching of Laminar Propane Flames as a Function of Pressure, Temperature and Air-Fuel Ratio; J.Appl.Phys. **21**(1950),791
- /92/ E. Brandes, D. Pawel, J. Alpers, J. Scheffler: Safety Characteristic Data at Non-atmospheric Conditions - Reduced Pressures, Elevated Temperatures; Proc. 9th Int.Symp.on Loss Prev.Safety Promotion in the Proc.Ind., Barcelona **1998**, 590
- /93/ A.E. Potter jr. and A.L. Berlad: The Effect of Fuel Type and Pressure on Flame Quenching; Proc. 6th Symp.(Int.) on Comb., New Haven (1956), 27
- /94/ R.S. Brokaw and M. Gerstein: Correlations of Burning Velocity, Quenching Distances and Minimum Ignition Energies for Hydrocarbon-Oxygen-Nitrogen Systems; Proc. 6th Symp.(Int.) on Comb., New Haven (1956), 66
- /95/ S.A. Rodgers: A Fuel Ratio Method for Estimating the MESG of Nitrogen-Diluted and Oxygen-Enriched Fuels, including the Brandes-Redecker Method to Estimate the MESG of Mixed Fuels; Presentation, American Institute of Chemical Engineers 2010 Spring Meeting, San Antonio **2010**
- /96/ G.A.Lunn: The Maximum Experimental Safe Gap: The Effects of Oxygen Enrichment and the Influence of Reaction Kinetics; J.Haz.Mat. **8**(1984), 261
- /97/ E.B. Larsen: An Experimental Investigation on the Effect of Nitrogen Enriched Air and Heat Transfer on the Maximum Experimental safe Gap for Propane Gas Explosions, Master thesis, Universitetet i Bergen 2012
- /98/ Th. Meye: Einfluß der Inertgase Kohlendioxid und Stickstoff auf die Grenzspaltweite; Masterarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg und Hochschule Magdeburg-Stendal 2010
- /99/ ISO 10156:1996: Gases and Gas Mixtures - Determination of Fire Potential and Oxidizing Ability for the Selection of Cylinder Valve Outlets
- /100/B. Lewis and G. von Elbe: Combustion, Flames and Explosion of Gases, 3rd ed., p.338 ff.
- /101/N.-G. Muşat, V. Munteanu, M. Puiu, D. Răzuş, D. Oancea: Ignition and Quenching of Flammable *n*-Butane-Air Mixture at Various Initial Pressures. Critical Properties; Rev.Roum.Chim. **55**(2010), 99

- /102/J.M. Kuchta: Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining and Fuel-Related Industries - A Manual; US Bureau of Mines, Bulletin **680**, (1985)
- /103/E. Brandes, M. Thedens: Kenngrößen des Explosionsschutzes bei nichtatmosphärischen Bedingungen; PTB-Mitteilungen **113**(2003), 115
- /104/D. Răzuş, V. Brinzea, M. Mitu, D. Oancea: Temperature and Pressure Influence on Explosion Pressures of Closed Vessel Propane-Air Deflagrations; J.Haz.Mat. **174**(2010), 548
- /105/E. Brandes, W. Möller: Safety Characteristic Data, vol. 1: Flammable Liquids and Gases, 2nd ed.; Wirtschaftsverlag NW Verlag für neue Wissenschaft 2008, p. 33
- /106/D. Răzuş, C. Movileanu, V. Brinzea, D. Oancea: Explosion Pressures of Hydrocarbon-Air Mixtures in Closed Vessels; J.Haz.Mat. **B135**(2006), 58
- /107/C. Movileanu, V. Brinzea, M. Mitu, D. Răzuş, D. Oancea: Explosion Pressures of Confined Deflagrations Propagating in Stoichiometric Gaseous Mixtures of Lower Alkanes with Air; An.Univ.Bucuresti Chimie **18**(2009), 46
- /108/W. Bartknecht: Explosionsschutz - Grundlagen und Anwendung; Springer-Verlag, Berlin 1993
- /109/C.M. Shu, P.J. Wen, R.H. Chang: Investigation on Flammability Models and Zones for o-Xylene under Various Initial Pressures, Temperatures and Oxygen Concentrations; Thermochim.Acta **292/293**(2002), 271
- /110/M. Mitu, E.Brandes: Sicherheitstechnische Kenngrößen von Alkohol/Luft-Gemischen - Explosionsdruck, zeitlicher Druckanstieg, Verbrennungsgeschwindigkeit; 13. BAM-PTB-Kolloquium, Braunschweig 2013, wird veröffentlicht in PTB-Mitteilungen
- /111/D. Răzuş, V. Brinzea, M. Mitu, C. Movileanu, D. Oancea: Temperature and Pressure Influence on Maximum Rates of Pressure Rise during Explosions of Propane-Air Mixtures in a Spherical Vessel; J.Haz.Mat. **190**(2011), 891
- M. Mitu, V. Giurcan, D. Răzuş, D. Oancea: Temperature and Pressure Influence on Ethane-Air Deflagration Parameters in a Spherical Closed Vessel; Energy Fuels **26**(2012), 4840
- /112/NFPA-68: Standard on Explosion Protection by Deflagration Venting, 2007 edition, p. 57; National Fire Protection Association, 1 Batterymarch Park, Quincy MA
- /113/D. Bradley and A. Mitcheson: Mathematical Solutions for Explosions in Spherical Vessels; Comb.Flame **26**(1976), 201
- /114/H.E. Perlee, F.N. Fuller and C.H. Saul: US Department of Interior, Bureau of Mines, Rep. of Investigation RI 7839 (1974)
- /115/M. Metghalchi, J.C. Keck: Burning Velocities of Mixtures of Air with Methanol, Isooctane, and Indolene at High Pressure and Temperature; Comb.Flame **48**(1982), 191
- /116/F. Cammarota, A. DiBenedetto, P. Russo, E.Salzano: Experimental Analysis of Gas Explosions at Non-Atmospheric Initial Conditions in Cylindrical Vessel; Process Saf.Environ.Prot. **88**(2010), 341