

**Untersuchung von Deflagrationen selbstzersetzlicher
Feststoffe und Entwicklung einer neuartigen
Prüfmethode zur Beurteilung der
Deflagrationsfähigkeit in geschlossenen Systemen**

vorgelegt von
Master of Science
Steffen Salg

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Martin Lerch

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Schomäcker

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich Krause

Gutachter: Dr. rer. nat. Marcus Malow

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14. Juni 2019

Berlin 2019

Abstract

The deflagration behavior of self-reactive solids was investigated under different boundary conditions. In addition, a new test method was developed with which the deflagration behavior can be assessed in closed systems. Three new measuring systems with different volumes and geometries were put into operation on a laboratory scale. The use of the new measuring systems allows to assess the deflagration behavior under different boundary conditions, which are relevant for large-scale deflagrations. As part of the development of the new measurement systems, the required sample volume for a deflagration test has been reduced by a factor of ten.

The rate of deflagration depends primarily on the temperature, pressure and vessel geometry and size respectively. The influence of pressure can be described by the equation $u = a \cdot p^n + b$, where n is usually between 0,5 and 1. In addition, the ignition point and bulk density affect the deflagration rate. Since the maximum reaction temperature depends on the kinetics of the heat transfer in the center of the reaction front and this correlates positively with the pressure, generally all factors which cause an increase in the pressure in the reaction center lead to an increase in the deflagration rate.

As a measure of the deflagration rate, the linear propagation rate and the pressure rise rate can be used. If the propagation form is known, one parameter can be calculated from the other. By normalizing the pressure rise rates, it is possible to convert the values measured in one vessel type to another vessel type. Thus, in principle, the deflagration behavior can be predicted at any fill levels and pressures.

Furthermore, it has been shown that the risk of deflagration can be significantly reduced if deflagration-capable substances are handled at reduced pressure. The delayed initiation and slowdown of deflagration at reduced pressure is due to the lower effective thermal conductivity.

Contrary to popular belief that deflagrations only occur at decomposition energies of more than 500 J/g, this work has shown that deflagrations are already possible at 220 J/g when ignited from below.

The use of the various measuring systems should be based on the respective question. When isobaric operation at a pressure of 1 bar is desired, it is recommended to use either the previous standard methods or to operate the 4-L pressure vessel open. In a quasi-isobaric mode with a pressure of $p_0 \neq 1$ bar, the 18-L pressure vessel or other combinations of 4-L pressure vessel and expansion vessel should be used. In isochoric mode of operation, the 200-mL pressure vessel with ignition from above or the 4-L pressure vessel should be used.

Zusammenfassung

Das Deflagrationsverhalten selbstzersetzlicher fester Stoffe wurde bei unterschiedlichen Randbedingungen untersucht. Darüber hinaus wurde eine neue Prüfmethode entwickelt, mit welcher das Deflagrationsverhalten in geschlossenen Systemen beurteilt werden kann. Es wurden drei neue Messsysteme mit verschiedenen Volumina und Geometrien im Labormaßstab in Betrieb genommen. Die Verwendung der neuen Messsysteme erlaubt es, das Deflagrationsverhalten unter verschiedenen Randbedingungen, die bei Deflagrationen im großtechnischen Maßstab relevant sind, zu beurteilen. In Zuge der Entwicklung der neuen Messsysteme wurde die erforderliche Probenmenge für eine Deflagrationsprüfung um den Faktor 10 reduziert.

Die Deflagrationsgeschwindigkeit hängt in erster Linie von der Temperatur, dem Druck und der Behältergeometrie bzw. -größe ab. Der Einfluss des Drucks lässt sich mit der Gleichung $u = a \cdot p^n + b$ beschreiben, wobei n in der Regel zwischen 0,5 und 1 liegt. Darüber hinaus beeinflussen die Anzündungsstelle und die Schüttdichte die Deflagrationsgeschwindigkeit. Da die maximale Reaktionstemperatur von der Kinetik des Wärmeübergangs im Zentrum der Reaktionsfront abhängt und diese positiv mit dem Druck korreliert, führen im Allgemeinen alle Faktoren, die eine Erhöhung des Drucks im Reaktionszentrum bewirken, zu einer Erhöhung der Deflagrationsgeschwindigkeit.

Als Maß für die Deflagrationsgeschwindigkeit können die lineare Ausbreitungsrate und die Druckanstiegsrate herangezogen werden. Wenn die Ausbreitungsform bekannt ist, kann die eine Kenngröße aus der anderen berechnet werden. Durch eine Normierung der Druckanstiegsraten ist es möglich, die Werte, die in einem Behältertyp gemessen wurden, auf einen anderen Behältertyp umzurechnen. So kann prinzipiell das Deflagrationsverhalten bei beliebigen Füllgraden und Drücken vorhergesagt werden.

Weiterhin wurde gezeigt, dass das Risiko des Auftretens einer Deflagration erheblich reduziert werden kann, wenn deflagrationsfähige Substanzen bei reduziertem Druck gehandhabt werden. Die verzögerte Auslösung und Verlangsamung einer Deflagration bei reduziertem Druck ist auf die geringere effektive Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen.

Entgegen der verbreiteten Auffassung, dass Deflagrationen nur bei Zersetzungsenergien von mehr als 500 J/g auftreten, wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass Deflagrationen bereits ab 220 J/g möglich sind, wenn die Anzündung von unten erfolgt.

Die Verwendung der verschiedenen Messsysteme sollte sich an der jeweiligen Fragestellung orientieren. Eine Empfehlung ist, bei isobarer Fahrweise und einem Druck von 1 bar entweder die bisherigen Standardmethoden zu nutzen oder den 4-L-Druckbehälter offen zu betreiben. Bei quasi-isobarer Fahrweise und einem Druck $p_0 \neq 1$ bar sollte der 18-L-Druckbehälter oder eine andere Kombination aus 4-L-Druckbehälter und Ausgleichsbehälter genutzt werden. Bei isochorer Fahrweise sollte der 200-mL-Druckbehälter mit Anzündung von oben oder der 4-L-Druckbehälter genutzt werden.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Reinhard Schomäcker für die Ermöglichung dieser Arbeit, die Betreuung während der gesamten Zeit und die Übernahme des Erstgutachtens. Sein fortwährendes Interesse, die gewährten Freiheiten und die stete Diskussionsbereitschaft trugen sehr zum Fortgang der Arbeit bei. Herzlichen Dank für die wertvollen Impulse und das in mich gesetzte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Krause danke ich für sein Engagement und Interesse schon während der Erstellung der Arbeit. Herzlichen Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens und die fachlichen Diskussionen, die diese Arbeit bereicherten.

Herrn Dr. Marcus Malow danke ich für die Betreuung an der BAM, die angenehme Arbeitsatmosphäre und die interessanten Diskussionen. Herzlichen Dank für all die Ratschläge, Hilfestellungen und für die Übernahme des Drittgutachtens.

Frau Dr. Heike Michael-Schulz danke ich für die Integration in ihr Team, die stete Diskussionsbereitschaft, die vielen Ratschläge und großzügige Unterstützung, auch bei der Vorbereitung auf eine neue Aufgabe nach der Doktorarbeit.

Herrn Dr. Klaus-Dieter Wehrstedt danke ich für die freundliche Aufnahme im Fachbereich 2.2, die fortwährende Unterstützung und das Interesse an meiner Arbeit. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Thomas Schendler für das entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung während meiner Zeit an der BAM.

Einen großen Dank spreche ich meinem Zimmernachbarn Paul Blankenhagel aus. Er machte den langen Promotionsalltag erträglich, sorgte für die nötige Abwechslung und war ein großartiger Diskussionspartner und Ratgeber.

Für die unzähligen kleinen und großen Beiträge aller beteiligten Personen möchte ich mich sehr herzlich bedanken. Hier sind in erster Linie Herr Gebauer, Herr Kebben und Herr Nauendorf zu nennen. Insbesondere danke ich Frau Fourier und Herrn Zirker, deren Engagement bei der Durchführung von Standard-Messungen (DSC und Wärmeleitfähigkeit) eine große Entlastung darstellte. Die Vielzahl an Messungen an den neuen Messsystemen konnte nur durch die tatkräftige Unterstützung meiner studentischen Praktikanten Oliver Klippel, Haider El-Athman, Sergey Durakov, Marlon Winter, Nisha Modi und Selina Heß realisiert werden. Vielen Dank für euren unermüdlichen Einsatz.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Doktorandenprogramms der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin. Den Verantwortlichen, die die Durchführung meines Forschungsvorhabens ermöglicht haben, spreche ich meinen ausdrücklichen Dank aus.

Nicht zuletzt danke ich Anja, meiner Familie und meinen Freunden für die immerwährende Unterstützung während des Studiums sowie der Promotion und die viele Zeit die ihr mir geschenkt habt.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	II
Zusammenfassung	III
Danksagung	IV
Symbolverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
1.1 Motivation und Hintergründe	1
1.2 Ausgangssituation und Zielstellungen	3
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Arten von Explosionen und Charakterisierung von Deflagrationen	4
2.1.1 Hinweise auf Deflagrationsfähigkeit	6
2.1.2 Schutzmaßnahmen zur Vermeidung von Deflagrationen	8
2.2 Methoden zur Prüfung der Deflagrationsfähigkeit	11
2.2.1 Standardmethoden nach geltendem Regelwerk	11
2.2.2 Literaturbekannte Methoden mit geschlossenen Messsystemen	13
2.3 Beschreibung des Deflagrationsverhaltens	16
2.3.1 Schematische Betrachtung des Ausbreitungsmechanismus	16
2.3.2 Einflussfaktoren auf das Deflagrationsverhalten	20
2.3.3 Definition von Initiierungs- und Ausbreitungsphase	25
2.4 Grundlagen aus der Reaktions-, Verfahrens- und Sicherheitstechnik	26
2.4.1 Definition grundlegender Größen	26
2.4.2 Wärmetransport in porösen Medien	27
2.4.3 Dynamische Differenzkalorimetrie	30
3 Experimentelle Methoden	31
3.1 Verwendete Substanzen	31
3.1.1 Substanzauswahl	31
3.1.2 Stoffdaten	36
3.2 Versuchsaufbauten und -durchführung	38
3.2.1 Entwicklung der neuen Messsysteme	38
3.2.2 Anzündquellen	39
3.2.3 Offene Systeme: VDI-Test und UN-Test-C.2	41
3.2.4 Geschlossenes System 1: 4-L-Druckbehälter	43
3.2.5 Geschlossenes System 2: 200-mL-Druckbehälter	46

3.2.6	Geschlossenes System 3: 18-L-Druckbehälter	47
3.3	Kenngrößen zur Beschreibung des Deflagrationsverhaltens	48
4	Ergebnisse und Diskussion	50
4.1	Charakterisierung der neuen Messsysteme und Festlegung standardisierter Versuchsbedingungen	50
4.1.1	Festlegung einer geeigneten Anzündleistung der Glühkerze	51
4.1.2	Wärmetransportbedingungen in den Messsystemen und ihre Druck- abhängigkeit	52
4.2	Messergebnisse zum Deflagrationsverhalten aller untersuchter Substanzen und Vergleich mit DSC-Ergebnissen	61
4.3	Deflagrationsverhalten bei Variation verschiedener Einflussgrößen	63
4.3.1	Einfluss der Einwaage	63
4.3.2	Einfluss der Füllhöhe und Wahl einer optimalen Füllhöhe	64
4.3.3	Einfluss des Rohrdurchmessers	65
4.3.4	Einfluss der Schüttdichte	66
4.3.5	Einfluss der Konzentration an reaktiver Substanz	66
4.3.6	Einfluss der Stelle der Anzündung	67
4.3.7	Einfluss der Verweilzeit der Zersetzungsgase im Prüfrohr	68
4.4	Vergleich der Ergebnisse in den verschiedenen Messsystemen	69
4.4.1	Messunsicherheit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	69
4.4.2	Vergleich der Absolutwerte der Kenngrößen	73
4.4.3	Normierung der Druckanstiegsrate und Umrechnung auf beliebige Randbedingungen	75
4.5	Druckabhängigkeit des Deflagrationsverhaltens	79
4.5.1	Verhalten bei reduziertem Druck	79
4.5.2	Verhalten bei erhöhtem Druck	86
4.6	Analytische Berechnungen	93
4.6.1	Zusammenhang zwischen den Kenngrößen Druckanstiegsrate und lineare Ausbreitungsrate	93
4.6.2	Bilanzierung von Energie- und Stoffumsatz	100
4.7	Weiterentwicklung von Schutzmaßnahmen zur Reduktion von Deflagrati- onsrisiken	105
5	Zusammenfassung und Ausblick	109
5.1	Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse	110
5.2	Empfehlungen für Untersuchungen des Deflagrationsverhaltens	113
A	Zusätzliche experimentelle Daten und Abbildungen	115
	Literaturverzeichnis	123

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

A	Fläche
b	Breite
c_{A0}	Anfangskonzentration der Komponente A
c_p	Wärmekapazität
d	Durchmesser
E_A	Aktivierungsenergie
F_W	Wärmeaustauschfläche
H	Gesamthöhe (Prüfrohr)
h	Höhe (Prüfrohr)
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie
k_0	Präexponentieller Faktor
k_W	Wärmeübergangskoeffizient
m	Masse
m	Reaktionsordnung
M	Molare Masse
n	Stoffmenge
p	Druck
P	Leistung
Q	Wärme
R	Allgemeine Gaskonstante
r	Radius
r	Reaktionsgeschwindigkeit
s	Steigung
St	Stanton-Zahl
t	Zeit
t_{Ind}	Induktionszeit
T	Temperatur
T_0	Anfangstemperatur
ΔT_{ad}	Adiabatische Temperaturerhöhung
ΔT_{max}	Experimentell ermittelte maximale Temperaturerhöhung
T_K	Temperatur des Kühlmediums
t_R	Reaktionszeit
u	Lineare Ausbreitungsrate, Geschwindigkeit, Deflagrationsgeschwindigkeit
V	Volumen
V_{Sch}	Schüttvolumen
V_{ges}	Gesamtvolumen
V_R	Reaktionsvolumen
w_i	Massenanteil der Komponente i

X	Umsatz
\bar{x}	Arithmetisches Mittel
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i
z	Füllgrad

Griechische Symbole

γ	Relativer Fehler
ϵ	Porosität, Lückengrad
ϑ	Temperatur
λ	Wärmeleitfähigkeit
ν_A	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente A
π	Kreiszahl
ρ	Dichte
σ	Standardabweichung
τ	Verweilzeit bzw. Reaktionszeit

Exponent

b	Zersetzungsgas-Region
-----	-----------------------

Indizes

0	Anfangszustand, initialer Wert
avg	Mittel
b	Zersetzungsgas-Region
C	Kritisch
E	Edukt
eff	Effektiv
f	Feste Phase
fl	Flüssige Phase
g	Gasphase
ges	Gesamt
m	Arithmetisches Mittel
max	Maximum, Maximalwert
$mess$	Messsystem: Behältertyp, in dem experimentelle Daten erzeugt wurden
N	Normierte Größe
P	Produkt
Pk	Partikel
rad	Strahlung
rel	Relativ
$ziel$	Zielsystem: Behältertyp, für welchen Daten berechnet werden

Abkürzungen

ACVA	Azocyanovaleriansäure
ADCA	Azodicarbonamid
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
IMD	Imidazolderivat
UN	United Nations (Vereinte Nationen)
VDI	Verein Deutscher Ingenieure

1 Einleitung

1.1 Motivation und Hintergründe

Die Deflagration von Stoffen ist immer wieder Ursache von sicherheitsrelevanten Vorfällen, die hohe Personen- und Sachschäden zur Folge haben. Im Jahr 1992 ereignete sich während der Herstellung einer Azodicarbonamid (ADCA)-Zubereitung eine Explosion, die erheblichen Schaden in einer Produktionsanlage und an Gebäuden in der Umgebung verursachte [1]. Zur Herstellung der ADCA-Zubereitung wurden gewöhnlicherweise 850 kg ADCA in einem 3,7 m³ Nautamixer mit einer wässrigen Lösung aus Salzen vermischt und das Produkt anschließend über einen Zeitraum von mehreren Stunden unter Vakuum getrocknet, wobei die Temperatur im Gemisch durch aktive Mantelheizung bis auf 65 °C anstieg. Nach einer Stunde wurde das Vakuum mit Stickstoff gebrochen und eine Probe entnommen, um die Qualitätsanforderungen zu überprüfen. Danach wurde die Zubereitung abgekühlt und anschließend zum Sieben und Verpacken aus dem Mixer genommen. Innerhalb von vier Jahren wurden so etwa 300 Tonnen der ADCA-Zubereitung hergestellt.

Die Explosion des Mixers im Jahr 1992 trat ca. 75 Minuten nachdem das Vakuum zur Probennahme gebrochen wurde auf. Nur fünf Minuten vor der Explosion war der Behälter von einem Arbeiter inspiziert worden, wobei keine Unregelmäßigkeiten festgestellt wurden. Die Spezifikation des Produktes und die Temperaturen während der Trocknung lagen im üblichen Bereich. Es gab keinerlei Hinweise auf eine mögliche Explosion. Spätere Untersuchungen haben als wahrscheinlichste Ursache einen durch mechanische Reibung hervorgerufenen Wärmeeintrag identifiziert, der zu einer unterhalb der Produktmasse initiierten Deflagration mit sehr hoher Umsatzrate führte.

Eine Rekonstruktion des Ereignisses ergab, dass bei einem Druck von 10 bar (Überdruck) der Deckel des Einstiegslochs abgeworfen wurde und der Behälter selbst bei einem Überdruck von 27 bar geborsten ist. Weiterhin wurde gezeigt, dass sich nicht die gesamte Menge der ADCA-Zubereitung umgesetzt hatte, sondern eine signifikante Restmenge an Produkt in der Umgebung des Behälters gefunden wurde.

Dieses Szenario verdeutlicht, wie wichtig es ist, die Deflagrationsfähigkeit korrekt zu bewerten und bei bekannten deflagrationsfähigen Substanzen die erforderlichen Sicherheitsvorkehrungen zu treffen, um die Anzündung eines Produktes zu verhindern. Obwohl der Prozess über einen langen Zeitraum hinweg sicher betrieben wurde, kam es wie aus dem Nichts zu einer Deflagration mit beträchtlichen, glücklicherweise ausschließlich materiellen Schäden.

Personen- und Sachschäden zukünftig zu verhindern sind, genauso wie der wissenschaftliche Erkenntnisgewinn, Motivation, die Forschung auf diesem Themengebiet fort-

zuführen. Die konkreten Ziele dieser Arbeit werden in Abschnitt 1.2 beschrieben.

Zur thematischen Einordnung dieses Forschungsgebiets werden im Folgenden einige Hintergrundinformationen gegeben. Die Bewertung der Stabilität reaktiver Substanzen während der Lagerung, des Transports und der Verarbeitung ist eine Disziplin in der chemischen Sicherheitstechnik. Die chemische Sicherheitstechnik lässt sich in ihrem Ursprung als ein Teilgebiet der technischen Chemie auffassen, das sich in den letzten Jahrzehnten zu einer eigenen Fachdisziplin entwickelt hat. Heute umfasst die Disziplin der Anlagen- und Sicherheitstechnik vielfältige Ausprägungen und Ansätze, die das Ziel des sicheren Führens verfahrenstechnischer Prozesse aus verschiedensten Blickwinkeln betrachten. Die fortschreitende Entwicklung in der chemischen Industrie in den 1960er Jahren führte zu immer komplexeren Produktionsanlagen, die immer schwerer kontrollierbar waren [2]. Störungen, Ausfälle und die damit verbundenen negativen Effekte führten zu der Notwendigkeit, durch vorbeugende Maßnahmen den sicheren Betrieb der Anlagen zu gewährleisten.

Die Entwicklung des Fachgebiets der Sicherheitstechnik beschleunigte sich immer dann, wenn größere Ereignisse zu beklagen waren. Beispiele hierfür sind Seveso (1976), Bhopal (1984) und Basel (1986) [2]. Zum heutigen Zeitpunkt haben wir im Vergleich zu den Anfängen dieser Disziplin ein hohes Schutzniveau erreicht. Die Herausforderungen dieser Tage sind, dieses Schutzniveau mindestens beizubehalten, aber auch weiterzuentwickeln. Um das Fachgebiet der chemischen Sicherheitstechnik weiterzuentwickeln, ist sowohl grundlagen- als auch anwendungsorientierte Forschung unerlässlich. Ein Teilgebiet der chemischen Sicherheitstechnik ist der Explosionsschutz. Einen Beitrag zur Forschung auf diesem Gebiet liefert diese Arbeit, die sich mit der Beurteilung der Deflagrationsfähigkeit selbstzersetzlicher Feststoffe beschäftigt.

Die Sicherheitstechnik kann auch als Instrument zum nachhaltigen Betreiben verfahrenstechnischer Anlagen aufgefasst werden. Vor der Inbetriebnahme einer Anlage ist angesichts sicherheitstechnischer Betrachtungen ein hoher zusätzlicher Investitionsaufwand zu leisten, dessen Nutzen sich teilweise nicht sofort erschließt. Auch während des Betriebs von Produktionsanlagen sowie während Lagerung und Transport von Chemikalien verursachen sicherheitstechnische Restriktionen oft zusätzliche Kosten oder geringere Einnahmen. Letztendlich gewährleisten Investitionen in Sicherheit jedoch das Ausbleiben von Schadensereignissen sowie die Anlagenverfügbarkeit. Da bei solchen Ereignissen auch die Gesundheit und das Leben von Menschen betroffen sein kann, sollten allein aus diesem Grund Ausgaben für Sicherheit indiskutabel sein. Neben unmittelbaren Auswirkungen auf den Menschen können Havariefälle Umweltschäden hervorrufen. Aber auch aus finanzieller Sicht lohnt sich oft die Investition in Sicherheit. Die Einbußen durch Sachschäden, Produktionsausfälle und Verlust von Anlagen können so beträchtlich sein, dass sie die Investitionen, die zum Verhindern solcher Schäden dienen, um ein Vielfaches übersteigen.

1.2 Ausgangssituation und Zielstellungen

Die Standard-Prüfmethode sind gut geeignet, um die generelle Deflagrationsfähigkeit von chemischen Substanzen festzustellen und um die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Deflagration in der Standardapparatur anzugeben. Sie werden für Einstufungen nach Gefahrstoff- und Transportrecht verwendet, weisen jedoch gewisse Defizite auf, um das wahre Deflagrationsverhalten in der Verarbeitung und Handhabung von Stoffen, also im Produktionsumfeld, zu bestimmen. Das Ergebnis, das mit den Standardprüfmethode erhalten wird, ist oft nicht auf Anlagen mit beliebigen Geometrien und Verfahren, die bei verschiedenen Bedingungen (Vakuum, Überdruck, von Luft verschiedene Gase) betrieben werden, übertragbar. Dies liegt daran, dass die nach dem Regelwerk standardmäßigen Prüfungen in einem offenen System durchgeführt werden. Anweisungen für einen konkreten Versuchsaufbau in einem geschlossenen System, innerhalb dessen beliebige Prozessbedingungen (Druck, Gasatmosphäre, etc.) einstellbar sind, fehlen im heute gängigen Regelwerk.

Daraus leitet sich das Ziel dieser Arbeit ab. Es soll eine neue Prüfmethode entwickelt werden, mit der das Deflagrationsverhalten bei variabel einstellbaren Versuchsbedingungen untersucht werden kann. Die neu entwickelten Messsysteme sollen umfassend charakterisiert und so weit standardisiert werden, dass sie als zusätzliche Methode zur Prüfung der Deflagrationsfähigkeit Eingang in das gängige Regelwerk finden. Neben der Entwicklung der Prüfmethode wird ein weiteres Ziel verfolgt. Das Deflagrationsverhalten soll unter verschiedenen Bedingungen untersucht und daraus sollen allgemeine Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge abgeleitet werden. Dies verbessert das grundlegende Verständnis über Deflagrationen.

Weitere Ziele und einzuhaltende Randbedingungen sind die Folgenden. Die benötigte Probenmenge zur Durchführung einer Deflagrationsprüfung soll auf das minimal notwendige Maß reduziert werden. Bei den Standardmethoden wird eine Substanzmenge von 265 cm^3 für einen Versuch benötigt. Normalerweise müssen mindestens zwei Versuche durchgeführt werden, um die Reproduzierbarkeit sicherzustellen. Substanzen im frühen Entwicklungsstadium, wie beispielsweise pharmazeutische Wirkstoffe, liegen jedoch oft nur in geringen Mengen vor. Muss für eine solche Substanz eine Deflagrationsprüfung durchgeführt werden, bedeutet das eine hohe finanzielle Belastung für den Auftraggeber. Aus diesem Grund besteht das Bestreben bei der Entwicklung einer neuen Prüfmethode, die minimal nötige Substanzmenge zu verwenden und gleichzeitig das Deflagrationsverhalten zuverlässig zu beurteilen.

Die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus der Laborprüfung auf den Produktionsmaßstab ist ebenfalls ein wichtiger Aspekt. Es soll möglich sein, die Laborprüfung unter den gleichen Bedingungen (Gasatmosphäre, Druck, Temperatur) durchzuführen, wie sie in der Produktion vorliegen. Mit den neuen Systemen sollen reproduzierbare, belastbare Ergebnisse erhalten werden, mit denen das Deflagrationsverhalten unter realen Bedingungen vorhergesagt werden kann.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Arten von Explosionen und Charakterisierung von Deflagrationen

Als Explosion wird nach der sicherheitstechnischen Regel der Kommission für Anlagensicherheit (TRAS) Nr. 410 ein physikalisch-chemischer Vorgang verstanden, bei dem es durch sehr schnelle Energie- und/oder Gasfreisetzung in einem Volumen zu einer starken Druckerhöhung kommt [3]. Je nach Ausbreitungsart lassen sich folgende Arten von Explosionen unterscheiden:

- Wärmeexplosionen,
- Deflagrationen,
- Detonationen.

Die Grundlage von Betrachtungen zu Wärmeexplosionen ist einerseits die Wärmeproduktionsrate einer exothermen Reaktion, die innerhalb einer vorgegebenen Stoffmenge stattfindet, und andererseits der abführbare Wärmestrom von dieser Stoffmenge an die Wand und/oder Umgebung. Solange der abführbare Wärmestrom größer als die Wärmeproduktionsrate ist, ist das System thermisch unterkritisch und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Wärmeproduktion und Wärmeabfuhr ein. Es kann jedoch aus verschiedenen Ursachen zu der Situation kommen, dass die Wärmeproduktionsrate den abführbaren Wärmestrom übersteigt. Dann erwärmt sich die vorgegebene Stoffmenge und die exotherme Reaktion beschleunigt sich mit steigender Temperatur. Nach einer gewissen Induktionszeit geht die Reaktion durch, es tritt eine Wärmeexplosion auf.

Die stationäre Wärmeexplosionstheorie findet ihren Ursprung in den Arbeiten von Semenov [4]. Das Modell von Semenov ist vor allem bei Gasen und Flüssigkeiten anwendbar. Bei Feststoffen tritt im Gegensatz zu Flüssigkeiten oder Gasen, wie in der Theorie von Frank-Kamenetzki beschrieben, der Wärmewiderstand innerhalb des Schüttguts auf [5]. Der Wärmeübergang an der Grenzfläche der Schüttung zur äußeren Umgebung ist im Vergleich zum Wärmeübergang innerhalb der Substanz unendlich gut.

Auf Grundlage dieser Modelle gab es in den letzten Jahrzehnten Weiterentwicklungen und Detailbetrachtungen, beispielsweise um reale Schüttgüter, beliebige Geometrien und andere Randbedingungen besser beschreiben zu können [6, 7]. Da die Wärmeexplosion nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, wird darauf nicht weiter eingegangen, sondern auf die einschlägige Literatur verwiesen [8–11].

Eine Deflagration ist laut TRAS 410 „eine Reaktion, die an einer vorgegebenen Stoffmenge örtlich begrenzt auslösbar ist und die sich von dort selbständig durch die gesamte

Stoffmenge hindurch in Form einer Reaktionsfront fortpflanzt. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reaktionsfront ist niedriger als die Schallgeschwindigkeit im Stoff. Bei einer Deflagration können große Mengen an heißen Gasen freigesetzt werden, die unter Umständen auch brennbar sind. Die Deflagrationsgeschwindigkeit nimmt mit der Temperatur und in der Regel auch mit dem Druck zu“ [3]. Die Reaktion wird durch die freigesetzte Wärme der exothermen Reaktion aufrecht erhalten. In geschlossenen Systemen führt die Gasbildung zum Druckaufbau und kann, wenn die Auslegungsgrenzen des Behälters überschritten werden, zum Bersten desselben führen. Außerdem können in der Gasphase weitere Reaktionen auftreten, es besteht die Gefahr einer Gasphasenexplosion. Auch der feste Deflagrationsrückstand kann brennbar sein, da er meist noch nicht durchoxidiert ist [12].

Der Enddruck einer Deflagration in der Gasphase beträgt in etwa das Zehnfache des Anfangsdrucks [8]. Bei Deflagrationen in der festen Phase findet oft eine Phasenumwandlung statt. Im schlimmsten Fall können pro Kilogramm Produkt bis zu einem Kubikmeter Gas entstehen. Wenn die gesamte Menge des Feststoffs zu Gas umgesetzt wird, beträgt der zu erwartende Enddruck das Tausendfache des Anfangsdrucks. Bei Detonationen kann das Verhältnis von maximalem Druck zu Anfangsdruck noch wesentlich höher als bei Deflagrationen sein [13].

Im Gegensatz zu Wärmeexplosionen kennzeichnet Deflagrationen oder Detonationen eine Initiierung durch Fremdeinwirkung, also eine Fremdzündung. Nach einer lokalen Anzündung wandert die Reaktionszone als lokal definierte Front durch eine vorgegebene Substanzmenge hindurch [14]. Dementsprechend ist der Ort der maximalen Temperatur instationär, während er bei einer Wärmeexplosion in der Regel stationär ist. Eine Wärmeexplosion wird in der Regel durch die exotherme Reaktion des Reaktionsgemischs selbst ausgelöst. Daher wird in diesem Zusammenhang, vor allem bei Schüttgütern, auch von einem Selbstentzündungsvorgang gesprochen.

Die gesamte vorgelegte Stoffmenge kann unmittelbar zu Beginn einer Deflagration oder Detonation eine Temperatur aufweisen, die weit unter ihrer Zersetzungstemperatur liegt. Unter anderem dieser Umstand birgt eine besondere Gefahr von Deflagrationen oder Detonationen. Eine weitere kritische Eigenschaft von Deflagrationen ist, dass sie auch bei Abwesenheit von Sauerstoff auftreten [2]. Infolgedessen ist eine Inertisierung als normalerweise im Explosionsschutz mögliche Schutzmaßnahme wirkungslos [15]. Dies ist ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zu Selbstentzündungsvorgängen von Schüttgütern, bei welchen die Reaktion einer Substanz mit Luft bzw. dem darin enthaltenen Sauerstoff maßgeblich ist.

Deflagrationen und Detonationen können unter anderem anhand ihrer Ausbreitungsgeschwindigkeit unterschieden werden. Sie ist bei Deflagrationen langsamer als Schall im jeweiligen Medium, bei Detonationen schneller. Charakteristisch für Detonationen ist außerdem die Weiterleitung über eine Stoßwelle, die von der freigesetzten Wärme unterhalten wird [3].

Deflagrationen können während der Verarbeitung von chemischen Substanzen, also im Produktionsumfeld, auftreten. Insbesondere bei Trocknungs- oder Mahlprozessen ist ein erhöhtes Risiko gegeben. Eine Trocknung von Substanzen findet normalerweise bei erhöhter Temperatur statt. Oft werden Apparate, beispielsweise Mischer, mit beweg-

ten Teilen verwendet. Abweichungen vom gewünschten Prozess können zu einer lokalen Überhitzung führen und so eine Deflagration auslösen. Beispielsweise können sich an der Behälterwand Produkthanbackungen bilden, die durch Reibkräfte überhitzt werden. Ein weit verbreitetes Szenario ist, dass ein Fremdkörper in einen Mischer gelangen kann und zwischen Mischwelle und Behälterwand reibt. Beim Trocknen mit bewegten Teilen können solche Fehlfunktionen nie vollständig ausgeschlossen werden. Es können auch Glimmnester in der Substanz entstehen, die als Zündquelle wirken, wenn sie eine gewisse Mindestgröße überschreiten [10,16]. Solche Glimmnester können mit dem Produktstrom in andere Teile einer Anlage gefördert werden. Beispielsweise können während einem Mahlvorgang Glimmnester entstehen, die dann in einem Auffangbehälter eine Deflagration auslösen. Weitere Einblicke zur Bedeutung von Deflagrationen im Produktionsumfeld gibt Zwahlen [17].

Ebenso relevant sind die Lagerung und der Transport von deflagrationsfähigen Substanzen. Immer wenn eine Temperatureinwirkung auf einen Lager- oder Transportbehälter gegeben ist, die zu einer lokalen Überhitzung führt, kann eine Deflagration ausgelöst werden. Wenn die damit verbundene Energiefreisetzung auf weitere Lager- oder Transportbehälter einwirkt, können auch Sekundärereignisse initiiert werden. Im Gefahrstoff- und Transportrecht sind gewisse Klassen vorgesehen, um solche unerwünschten Folgewirkungen zu vermeiden.

Im Transportrecht ist die Deflagrationsfähigkeit für die Einstufung selbstzersetzlicher Stoffe der Unterklasse 4.1 und organischer Peroxide der Unterklasse 5.2 relevant. Im Fließdiagramm für selbstzersetzliche Stoffe und organische Peroxide ist neben einer Detonationsprüfung und einer Koenen-Prüfung eine Bewertung der Deflagrationsfähigkeit (UN Test C.1 und C.2) vorgesehen [18, S. 224-225]. Daneben kann die Durchführung weiterer Prüfungen notwendig sein, je nachdem welcher Weg, der von den jeweiligen Prüfergebnissen abhängig ist, im Fließdiagramm durchschritten wird.

2.1.1 Hinweise auf Deflagrationsfähigkeit

Hinweise auf explosive bzw. selbst-reaktive Eigenschaften oder auf generelle Instabilität einer Verbindung sind durch bestimmte funktionelle Gruppen gegeben [18, S. 488-490]:

- ungesättigte C-C-Bindung,
- C-Metall, N-Metall,
- Aneinandergrenzende N- oder O-Atome,
- N-O,
- N- oder O-Halogenide,
- S=O,
- P-O,
- Gespannte Ringverbindungen.

Liegen solche Gruppen in einer Verbindung vor, sollten entsprechende Prüfungen durchgeführt werden. Weitere Kriterien sind die Onset-Temperatur und Zersetzungsenergie in Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)-Messungen (zur Erläuterung des Messprinzips vgl. Abschnitt 2.4.3). Kritisch sind niedrige Onset-Temperaturen und ho-

he Zersetzungsenergien. Deflagratives Verhalten ist insbesondere bei Zersetzungsenergien $> 500 \text{ J/g}$ in Betracht zu ziehen. In bestimmten Fällen können auch Verbindungen deflagrieren, die kleinere Zersetzungsenergien aufweisen.

Wesentlich für die Frage, ob sich eine Deflagration in einem Stoff ausbreitet, sind zwei Kriterien. Erstens muss der Energiegehalt hinreichend groß sein (energetische Voraussetzung). Zweitens muss die freigesetzte Energie hinreichend schnell auf benachbarte Teilchen übertragen werden (kinetische Voraussetzung) [17]. Die energetische Voraussetzung ist erfüllt, wenn der adiabate Temperaturanstieg ausgehend von der Temperatur, bei der das Produkt verarbeitet wird, zu einer höheren Temperatur als der Zersetzungstemperatur führt:

$$T_{\text{Produkt}} + \Delta T_{\text{ad}} > T_{\text{Zersetzung}}. \quad (2.1)$$

Der zu erwartende adiabate Temperaturanstieg kann aus der in einer DSC-Messung bestimmten Zersetzungsenergie und der Wärmekapazität des Produktes abgeschätzt werden. Ob die kinetische Voraussetzung erfüllt ist, kann nicht ohne Weiteres beurteilt werden und hängt von einer Vielzahl an Faktoren ab. Wesentlich ist die Kinetik der Zersetzungsreaktion (Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeit). Weitere Einflussfaktoren sind [17]:

- Wärmeleitfähigkeit,
- Wärmekapazität,
- Porosität und Schüttdichte,
- Partikelgröße und -form,
- Feuchte,
- Verunreinigungen,
- Gasentwicklung,
- Anfangsdruck,
- Behältergeometrie,
- Stelle der Anzündung.

Ein weiterer Parameter ist die Schmelztemperatur. Schmilzt die Substanz vor Zersetzungsbeginn, tritt eine Energiesenke auf, die in der Energiebilanz zu berücksichtigen ist. Ebenso ist die Phasenänderung bei der Betrachtung der Kinetik zu berücksichtigen. Aufgrund der besseren Wärmeleitfähigkeit der Schmelze ist erst bei wesentlich höheren Zersetzungsenergien mit einer Deflagration zu rechnen [19]. Je weiter die Schmelztemperatur unter der Zersetzungstemperatur liegt und je geringer die Zersetzungsenergie ist, desto unwahrscheinlicher ist eine Deflagration. Wird eine Substanz mit einer Schmelztemperatur, die geringer als die Zersetzungstemperatur ist, mit einem Inertstoff vermischt, begünstigt dies eine Deflagration. Dann wird die flüssige Phase der reaktiven Substanz am Inertstoff adsorbiert und der Inertstoff dient als Trägermaterial [20].

Allgemein können endotherme Phasenumwandlungen den Ausbreitungsvorgang verlangsamen oder verhindern. Dazu zählt neben Schmelzen vor Zersetzungsbeginn beispielsweise auch das Verdampfen von Restfeuchte aus dem Produkt. Wie Grewer experimentell bestätigte, besteht zwischen dem Gehalt an Restfeuchte und Deflagrationsgeschwindigkeit ein direkter Zusammenhang [21].

Viele der zuvor genannten Einflussfaktoren auf das Deflagrationsverhalten können theoretisch nicht genau bestimmt werden. Daher ist zur Beurteilung, ob sich eine Deflagration selbstständig ausbreitet, immer ein Experiment notwendig. Neben der Prüfung, ob ein Produkt deflagrationsfähig ist, muss festgelegt werden, welche Konsequenzen für den Umgang mit einem deflagrationsfähigen Produkt folgen. Es sind nicht alle deflagrationsfähigen Produkte hinsichtlich Wahrscheinlichkeit und Schadensausmaß eines Ereignisses gleich gefährlich. Bei der Lagerung und im Transport resultieren je nach Prüfergebnis, im Zusammenhang mit weiteren Prüfungen, verschiedene erlaubte Verpackungsgruppen.

Im Produktionsumfeld ist eine Expertenbeurteilung notwendig, auf welche Art und Weise ein deflagrationsfähiges Produkt verarbeitet werden darf. Fink und Zwahlen haben diesbezüglich ein Konzept erstellt, das als Grundlage für weitere Betrachtungen dient [22]. Nach diesem Konzept wird eine Einteilung deflagrierender Substanzen in drei Klassen, sogenannte „Gefahrenklassen Deflagration (GKD)“, vorgenommen. Je nachdem welcher Klasse ein Produkt zugeordnet wird resultieren verschiedene Verarbeitungsformen. Die Autoren erstellten eine systematische Übersicht, welche Apparaturen je nach GKD zulässig sind und mit welchen Schutzeinrichtungen sie ausgestattet werden müssen. Die Einteilung soll anhand folgender Kriterien erfolgen:

- Schmelztemperatur,
- Brennzahl,
- Zersetzungsenergie,
- Ungefähre Auslösetemperatur,
- Einschaltzeit der Anzündquelle,
- Volumen der Zersetzungsgase,
- Brennbarkeit der Zersetzungsgase,
- Fortpflanzungsgeschwindigkeit,
- Deflagriert bei Raumtemperatur,
- Deflagriert von oben nach unten.

Die betrachteten Apparaturen erstrecken sich auf verschiedene Arten von Trocknern und Mischern, auf Trockenschränke, auf Vorbrecher, Mühlen, Schnecken, Siebe und Auffangbehälter. In vielen Fällen ist eine Möglichkeit der Flutung mit Wasser bereitzuhalten. Die Flutung kann an eine Temperatur- und/oder Drucküberwachung, an eine Detektion von Zersetzungsgasen oder andere geeignete Indikatoren gekoppelt sein.

Da dieses Konzept Ende der 1980er Jahre entwickelt wurde, müsste es überarbeitet werden, um es dem heutigen Stand des Wissens anzupassen. Es gibt eine grundsätzliche Idee, wie ein Schutzkonzept gestaltet werden kann.

2.1.2 Schutzmaßnahmen zur Vermeidung von Deflagrationen

Um Deflagrationen zu vermeiden, werden die folgenden Schutzmaßnahmen empfohlen:

- Vermeiden von Zündquellen, beispielsweise heiße Oberflächen, Glimmnester, Produktanbackungen, Fremdkörper. Zündquellen können zwar nicht restlos ausgeschlossen werden, aber das Risiko, dass sie vorliegen, kann reduziert werden.

- Es sollten generelle Verfahrensänderungen in Betracht gezogen werden. Um Zündquellen zu vermeiden ist es beispielsweise zweckdienlich, auf mechanisch beanspruchende Verarbeitungsmethoden zu verzichten.
- Die nasse Verarbeitung bzw. Verarbeitung eines Produktes mit hoher Restfeuchte senkt das Deflagrationsrisiko [17].
- Als organisatorische Maßnahme ist es zweckmäßig, Produktmengen möglichst gering zu halten, auch die Mengen anderer Produkte im weiteren Gefahrenbereich.
- Durch eine Modifikation der Rezeptur, beispielsweise durch Verwendung ausgewählter Zusatzstoffe, kann erreicht werden, dass ein Produkt nicht mehr deflagriert (Phlegmatisierung, gezielte Verunreinigung) [17].
- Die Deflagrationsfähigkeit und -geschwindigkeit hängen von der Temperatur und vom Druck ab. Es ist ratsam, bei möglichst geringen Temperaturen und Drücken zu arbeiten.

Diese Arbeit leistet einen Beitrag zur Ausgestaltung von Schutzmaßnahmen, bei denen durch die Verarbeitung bei reduziertem Druck eine Verringerung des Deflagrationsrisikos erreicht wird. Die entsprechenden experimentellen Beobachtungen zum Deflagrationsverhalten bei reduziertem Druck werden in Abschnitt 4.5 beschrieben. Bei der konkreten Ausgestaltung solcher Schutzmaßnahmen sind die Erläuterungen in Abschnitt 4.7 zu beachten.

In bestimmten Fällen genügen die genannten vorbeugenden Maßnahmen nicht, um eine Deflagration mit Sicherheit auszuschließen. Um den „Dennoch-Fall“ abzusichern, werden folgende Gegenmaßnahmen zur Begrenzung der Auswirkungen empfohlen:

- Um eine anlaufende Deflagration zu erkennen, bieten sich die Detektion von Zersetzungsgasen, Temperatur- und/oder Drucküberwachung an. Wenn die Zersetzungsgase zuvor analysiert wurden und ein spezifisches Gas entsteht, das leicht detektiert werden kann (ausreichende Menge, geringe Querempfindlichkeit), ist insbesondere dieser Weg zielführend. Aufgrund der Nachteile der punktuellen Temperaturmessung ist eine Drucküberwachung der Temperaturüberwachung vorzuziehen.
- Bei Deflagrationssperren wird der Rohrdurchmesser so weit reduziert, dass die Deflagration aufgrund der Wärmeverluste nach außen erlischt. Je geringer der Rohrdurchmesser ist, desto größer ist der Anteil an Wärmeverlusten. Die Reaktionszone wird mit sinkendem Durchmesser breiter und löst sich bei Unterschreiten des Mindestrohrdurchmessers auf. Dieses Prinzip wird auch als „Quenchen“ bezeichnet. Der Mindestrohrdurchmesser ist auch als Löschdurchmesser bekannt. Auf weitere Details hierzu wird in Abschnitt 2.3.2 (Abhängigkeit des Deflagrationsverhaltens von der Gefäßgeometrie) eingegangen.
- In geschlossenen Behältern ist eine Druckentlastungseinrichtung vorzusehen (Sicherheitsventil, Berstscheibe). Um Sekundärereignisse in der Peripherie zu vermeiden, sollte der abgeführte Gasstrom beispielsweise durch einen Nasswäscher geführt werden, um mitgerissene glimmende Partikel zu löschen.

- Zum wirksamen Bekämpfen einer Deflagration sind konventionelle Feuerlöschtechniken nicht zielführend. Sie zielen normalerweise darauf ab, dem Feuer den Sauerstoff zu entziehen. Da sich eine Deflagration auch ohne Sauerstoff ausbreitet, bleibt nur das Fluten mit Wasser. Dabei wird unter Ausnutzung der hohen Wärmekapazität von Wasser die freigesetzte Wärme abgeführt. Es ist auf eine ausreichende Benetzung des Produktes mit Wasser zu achten. Gegebenenfalls muss ein grenzflächenaktiver Zusatz verwendet werden. Außerdem ist ein möglicher Druckaufbau durch die Verdunstung des zugeführten Wassers in Betracht zu ziehen. Dies ist insbesondere dann gegeben, wenn die Temperatur schon signifikant erhöht ist bzw. wenn schon eine größere Produktmenge von der Zersetzung erfasst ist [17]. Dies zeigt, dass ein möglichst frühzeitiges Erkennen und Bekämpfen einer Deflagration essentiell ist.
- In bestimmten Fällen kann eine explosionsdruckfeste Bauweise in Betracht gezogen werden.

Deflagrationsereignisse können in der betrieblichen Verfahrens- und Anlagensicherheit, aber auch bei der Lagerung und im Transport ein großes Gefahrenpotential darstellen. Die Kenntnis des Deflagrationsverhaltens von energiereichen Stoffen/ Gemischen ist ein wichtiger Faktor bei der Durchführung von Sicherheitsanalysen und bei der Erstellung von Schutzkonzepten. Um das Deflagrationsverhalten energiereicher Stoffe/ Gemische festzustellen, sind verschiedene Prüfmethode verfügbar, die im folgenden Abschnitt erläutert werden.

2.2 Methoden zur Prüfung der Deflagrationsfähigkeit

2.2.1 Standardmethoden nach geltendem Regelwerk

Die chemische Industrie in Deutschland nutzt zur Beurteilung der Deflagrationsfähigkeit entweder die anerkannten Methoden nach UN-Prüfhandbuch bzw. VDI 2263-1 oder eigene Messsysteme, deren Aufbau meist in Anlehnung an das bestehende Regelwerk gewählt wurde.

Deflagrationsprüfungen sind im UN-Prüfhandbuch [18] im Abschnitt 23 unter Prüfreihe C (S. 253 ff.) beschrieben. Die Prüfreihe C besteht aus dem „Time/Pressure Test (C.1)“ und dem „Deflagration Test (C.2)“. Zusätzlich zu den UN-Methoden ist die VDI-Richtlinie 2263, Blatt 1, Abschnitt 1.6 [23] eine weitere Quelle für Vorschriften hinsichtlich einer Deflagrationsprüfung. Diese Prüfmethode ist dem UN Test C.2 ähnlich. Diese Methoden werden als Standardprüfmethode international akzeptiert und angewendet.

Die folgenden Ausführungen geben die wichtigsten Eigenschaften dieser Methoden wieder. Weitere Details zum Versuchsaufbau und der -durchführung finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit (Abschnitt 3.2) oder im UN-Prüfhandbuch bzw. in der VDI-Richtlinie 2263-1 [18, 23].

UN Test C.1: Time/Pressure Test

Der Time/Pressure Test wird in einem geschlossenen Behälter mit einem Innenvolumen von 16 cm^3 durchgeführt. Eine Probe mit einer Masse von 5 g wird mit einem pyrotechnischen Zünder (primed cambric) gezündet und der zeitliche Druckverlauf aufgezeichnet. Angesichts der Zeit für den Druckanstieg zwischen 6,9 bar und 20,7 bar wird das deflagrative Potential einer Probe beurteilt.

UN Test C.2: Deflagration Test und VDI Test 2263-1

Beim UN Test C.2 und der Prüfung aus VDI 2263-1 handelt es sich um ähnliche Prüfmethode, die sich nur in ihren Details unterscheiden. Sie werden in einem offenen System durchgeführt. Dieses ist ein zylindrisches, unten geschlossenes Gefäß mit einem Durchmesser von ca. 5 cm und einer Höhe von ca. 20 cm. In der Mitte des Gefäßes sind mehrere Thermoelemente vertikal versetzt angebracht. Unter Verwendung des bekannten Abstands zwischen den Temperaturmesspunkten und aus der zeitlichen Versetzung der Temperatursignale kann die lineare Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Deflagration berechnet werden. Darüber hinaus kann die lineare Ausbreitungsgeschwindigkeit visuell beobachtet werden. Die Probe kann nach VDI 2263-1 mit einer Glühwendel, einer Glühkerze, einem Mikrobrenner oder einer Zündmischung (Silizium/Bleioxid im Gewichtsverhältnis 3:2) angezündet werden. Im UN Test C.2 ist ein Gasbrenner zum Anzünden der Probe vorgesehen. Diese Versuchsanordnung wurde erstmals von Yoshida veröffentlicht [24].

Die Bewertung des Deflagrationsverhaltens gemäß Prüfreihe C hängt von den Ergebnissen des UN Tests C.1 und/oder UN Tests C.2 ab. Die Einstufungskriterien der beiden Prüfungen werden in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1: Einstufungskriterien der UN Tests C.1 und C.2 gemäß UN-Prüfhandbuch [18]

Einstufung	UN Test C.1	UN Test C.2
Deflagrationsfähigkeit	Zeit für Druckanstieg zw. 6,9 bar und 20,7 bar	Deflagrationsrate u [mm/s]
ja, schnell	< 30 ms	> 5
ja, langsam	≥ 30 ms	$0,35 \leq u \leq 5$
nein	20,7 bar nicht erreicht	$< 0,35$

Das Gesamtergebnis der Prüfreihe C resultiert aus den folgenden Entscheidungskriterien.

1. Wenn in einer der beiden Prüfungen das Ergebnis „ja, schnell“ erhalten wird, wird das Deflagrationsverhalten als „ja, schnell“ bewertet.
2. Wenn das Ergebnis im UN Test C.2 „ja, langsam“ lautet, wird das Deflagrationsverhalten als „ja, langsam“ bewertet.
3. Eine Substanz wird als „nicht deflagrationsfähig“ bewertet, wenn das Ergebnis des UN Tests C.2 „nein“ ist.

Die Kriterien 2 und 3 setzen voraus, dass das Ergebnis des UN Tests C.1 nicht „ja, schnell“ ist (Kriterium 1).

Der UN Test C.2 oder die VDI-Methode werden am häufigsten angewendet, um energiereiche Stoffe/ Gemische hinsichtlich ihres Deflagrationsverhaltens einzustufen. Sie sind gut geeignet, um die Deflagrationsfähigkeit einer Substanz festzustellen. Da diese Prüfungen jedoch in einem offenen System durchgeführt werden, unterliegen sie gewissen Einschränkungen. Die fehlende Möglichkeit, die bei einer Deflagration entstehenden Gasmengen anhand des Drucks zu bestimmen, ist hierbei der wichtigste Faktor. Chemische Produktionsprozesse werden unter verschiedenen nicht-atmosphärischen und atmosphärischen Bedingungen betrieben. Variabel sind beispielsweise der umgebende Druck (Unterdruck, Umgebungsdruck oder Überdruck), die Temperatur oder die umgebende Gasatmosphäre (Luft, Stickstoff, Argon, etc.). Nach den Beschreibungen in UN Test C.2 oder VDI 2263-1 ist jedoch nur das Deflagrationsverhalten unter atmosphärischen Bedingungen (Luft, Umgebungsdruck) beobachtbar. Um diese Einschränkungen zu überwinden, wird vorgeschlagen, die Deflagrationsprüfung in einem geschlossenen System durchzuführen.

Ein gewisser Ansatz, zur Beurteilung des Deflagrationsverhaltens auch geschlossene Systeme heranzuziehen, ist bereits im Regelwerk gegeben. Im UN Test C.1 wird der zeitliche Druckverlauf betrachtet. Auch die VDI-Richtlinie 2263-1 weist auf die grundsätzliche Möglichkeit hin, die Prüfung in einem geschlossenen System durchzuführen, schlägt allerdings keine konkreten Versuchsaufbauten vor. Laut UN-Regelwerk gelangt man erst durch eine Kombination aus UN Test C.1 und UN Test C.2 zu einer Einstufung. Im UN Test C.1 kann der zeitliche Druckverlauf, aber nicht der zeitliche Temperaturverlauf

registriert werden. Im UN Test C.2 oder VDI Test kann der zeitliche Temperaturverlauf, aber nicht der zeitliche Druckverlauf registriert werden. Der UN Test C.1 wäre ein erster Ansatz für die Prüfung in einem geschlossenen System. Aufgrund der geringen Probenmenge von 5 g und der geringen Höhe des Gefäßes (5 cm) kann jedoch nicht geprüft werden, ob sich eine Deflagration nach Fremdzündung selbstständig ausbreitet oder wieder zum Erliegen kommt. Eine Kombination von offenem und geschlossenem System in einem neuen Messsystem ermöglicht es, die Vorteile beider Methoden in einer einzigen zu vereinen.

2.2.2 Literaturbekannte Methoden mit geschlossenen Messsystemen

Geschlossene Systeme zur Beurteilung des Deflagrationsverhaltens unter Druck wurden bisher unter anderem von Klais und Niemitz [19], von Antelmann [25] und von Grewer [20] verwendet. Grewer gibt einen Überblick über den Stand der Forschung hinsichtlich des Deflagrationsverhaltens und bisher verwendeter Messsysteme [20, S. 127-165]. Seine Ausführungen werden im Folgenden auszugsweise wiedergegeben und um eigene Beobachtungen ergänzt.

Erste Testmethoden für Deflagrationen unter Druck wurden in Zuge der Forschung an Raketentreibstoffen und Explosivstoffen entwickelt. Generell sind zwei Arten von Messsystemen zu unterscheiden:

1. Messung bei einem bestimmten Druck, der während des Experiments konstant gehalten wird. Dies wird in der Regel durch Verwendung sehr großer Behältervolumina im Vergleich zum Probenvolumen realisiert. Alternativ wäre die Verwendung von Überströmventilen oder eine Kombination aus Beidem möglich. Aufgrund der Fehleranfälligkeit in der praktischen Umsetzung (Ventil kann bei zweiphasigem Ausströmen schnell verstopfen) wird meist die erstgenannte Variante favorisiert. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit wird durch Temperaturmessung an mehreren Punkten oder durch visuelle Beobachtung beurteilt.
2. Messung bei veränderlichem Druck. Die Gasentwicklung in einem geschlossenen System führt zum Druckanstieg während der Deflagration. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit kann anhand der Druckanstiegsrate, durch Temperaturmessung an mehreren Punkten oder durch visuelle Beobachtung beurteilt werden.

Je nach Fragestellung ist eine der beiden Arten von Messsystemen besser geeignet. Beispiele für Messsysteme der ersten Art sind

- sogenannte „Strang-Brenner“, bei denen ein dünner Strang der zu untersuchenden Probe in ein verhältnismäßig großes Behältervolumen eingebracht wird. Eine konkrete Versuchsanordnung wurde beispielsweise von Crawford veröffentlicht [26–29].
- die Verwendung von Pufferbehältern, die mit dem eigentlichen Reaktionsgefäß verbunden werden. Ein solches Messsystem wurde beispielsweise von der Niederländischen Organisation für Angewandte Naturwissenschaftliche Forschung (TNO)

veröffentlicht [30]. In diesem Fall wurde ein Pufferbehälter mit einem Volumen von 50 L verwendet.

Messsysteme der zweiten Art bestehen in der Regel aus einem druckfesten, verschließbaren Reaktionsgefäß und Messeinrichtungen für Druck und Temperatur.

Klais und Niemitz beispielsweise haben solche Druckbehälter verwendet. Ihr Volumen betrug zwischen 0,2 L und 0,75 L. Die Anzündung erfolgte mit einem durchschmelzenden Draht oder mit einer Silizium/Bleioxid-Mischung, die an der Oberfläche der Probe überschichtet wird. Aufgrund der Gasentwicklung während der Zersetzung und angesichts des hohen Füllgrads wurde ein Druckanstieg im Bereich von zwei Größenordnungen, von 1 bar bis ca. 100 bar erhalten.

Weitere Methoden

Neben den erläuterten Arbeiten, die sich speziell mit Deflagrationen in kondensierter Phase beschäftigten, sind weitere Methoden bekannt. Sie haben breitere Anwendungsmöglichkeiten, können aber auch zur Untersuchung von deflagrativen Zersetzungsreaktionen genutzt werden.

Antelmann untersuchte das Deflagrationsverhalten von Azodicarbonamid (ADCA) bei verschiedenen Einwaagen in Druckbehältern mit einem Volumen von 89 mL bzw. 189 mL. Sie gab einen positiven Zusammenhang zwischen Einwaage und Druck- bzw. Druckanstiegsmaxima an, konnte jedoch aufgrund der geringen Datendichte keine Aussage treffen, ob ein linearer oder potentieller Zusammenhang vorliegt [25, S. 61 f.].

Whitmore, Cutler et al. führten Untersuchungen in Mini-Autoklaven, unter besonderer Betrachtung von Azodicarbonamid, durch, mit dem Ziel, aus den Messergebnissen die Dimensionierung von Druckentlastungseinrichtungen abzuleiten [31]. Sie verglichen die Qualität ihrer Ergebnisse mit denen der gängigen UN-Testmethoden „Deflagrationsprüfung“, „Druck/Zeit-Prüfung“ und „Koenen-Test“ und kamen zu dem Schluss, dass Prüfungen in geschlossenen Druckgefäßen („closed vessel test“) zur Beantwortung ihrer Fragestellung besser geeignet sind, als die der Einstufungstests aus dem UN-Prüfhandbuch. Dies scheint vor allem für moderat energiereiche Stoffe, wie selbstzersetzliche Substanzen der UN Unterklasse 4.1 der Fall zu sein (beispielsweise ADCA). Da Untersuchungen in solchen Mini-Autoklaven oft eine bessere Diskriminierung und Einstufung erlauben, wäre ihre Weiterentwicklung wünschenswert.

Zu einer solchen Einschätzung gelangt auch eine Veröffentlichung von Brown, Mak et al. [32]. Sie haben die Defizite der UN-Methoden, unter anderem der UN Tests C.1 und C.2, näher identifiziert und als Abhilfe die Einführung von „Closed Pressure Vessel Tests (CPVT)“ vorgeschlagen. Die Ergebnisse weiterer Untersuchungen zur Entwicklung und Verwendung solcher Testmethoden wurden beispielsweise von Whitmore und Baker [33, 34], Wehrstedt, Knorr et al. [35], Mak, Kersten et al. [36] und Knorr, Koseki et al. [37] veröffentlicht.

Vorteile geschlossener Systeme

Die Durchführung von Deflagrationsexperimenten in geschlossenen Systemen bringt einige Vorteile mit sich. Zunächst werden durch die Möglichkeit der Druckmessung zusätzliche Kenngrößen erhalten, nämlich der maximale Druck und die Druckanstiegsrate, die zur Beschreibung des Deflagrationsverhaltens herangezogen werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wird unter anderem erörtert, die Druckanstiegsrate alternativ zur linearen Ausbreitungsrate als Maß für die Deflagrationsgeschwindigkeit heranzuziehen. In Zuge dessen wird der Zusammenhang zwischen diesen beiden Kenngrößen analysiert.

Die Kenntnis der Druckanstiegsraten ist eine wichtige Information im Produktionsumfeld, um Sicherheitsanalysen durchzuführen und um geeignete Schutzmaßnahmen zu treffen, beispielsweise um Druckentlastungseinrichtungen oder Auffangbehälter adäquat zu dimensionieren. Aus den gemessenen Druckverläufen können rechnerisch die entstehende Gasmenge und die Gasentwicklungsrate abgeschätzt werden [38–40]. Diese Größen können alternativ, bei Verwendung geeigneten Messequipments, auch direkt gemessen werden, wobei der messtechnische Aufwand bei der erstgenannten Variante wesentlich geringer ist.

Die Verwendung eines geschlossenen Systems bietet eine einfache Möglichkeit, die bei einer Reaktion entstehenden Gase aufzufangen. Dies ermöglicht eine qualitative und quantitative Analyse der Reaktionsprodukte. Die Analyse kann simultan zur Reaktion oder nach Beendigung dieser erfolgen.

Weiterhin kann in einem geschlossenen System unter beliebigen Gasatmosphären gearbeitet werden. Ebenso können Experimente bei erhöhtem oder reduziertem Druck durchgeführt werden. Bedingungen, die im Produktionsprozess herrschen, können somit im Labormaßstab nachgestellt werden.

2.3 Beschreibung des Deflagrationsverhaltens

Das Deflagrationsverhalten wird an dieser Stelle genauer charakterisiert. Zunächst wird schematisch betrachtet, welche Vorgänge in der Reaktionszone stattfinden und auf welche Art und Weise sich die Reaktionsfront ausbreitet. Danach werden die einzelnen Phasen eines Experimentes genauer beschrieben und voneinander abgegrenzt. Schlussendlich werden die maßgeblichen Kenngrößen zur Beschreibung des Deflagrationsverhaltens definiert.

2.3.1 Schematische Betrachtung des Ausbreitungsmechanismus

Margolis, Telengator et al. haben im Verlauf vieler Jahre mathematische Modelle zur Beschreibung des Deflagrationsmechanismus entwickelt und immer weiter verfeinert. Die erste Veröffentlichung zu diesem Thema geht auf das Jahr 1987 zurück [41]. Allen Betrachtungen gemein ist, dass eine örtlich begrenzte Reaktionszone mit fortschreitender Reaktionszeit durch eine vorgegebene, ruhende Substanzmenge wandert. Die Bestandteile und die Struktur dieser Reaktionszone wurden im Laufe der Jahre immer wieder hinterfragt und an reale Beobachtungen und neue Erkenntnisse angepasst. In Abbildung 2.1 wird dieses Prinzip schematisch dargestellt. Die Reaktionsfront wandert von rechts nach links.

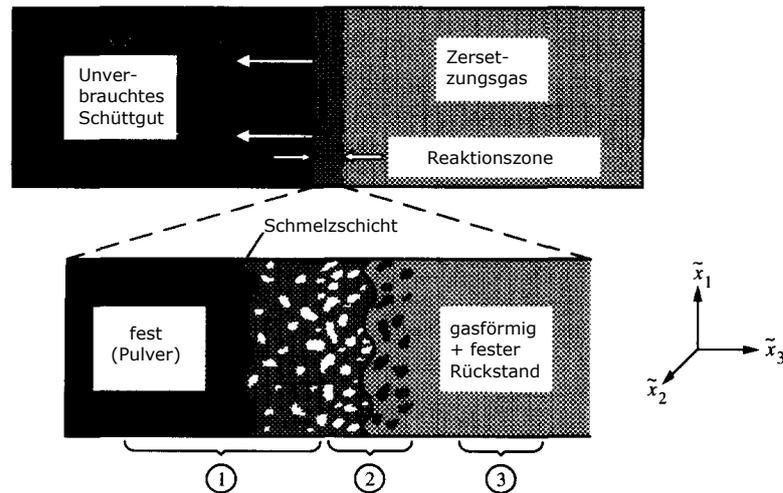


Abbildung 2.1: Schemazeichnung der Ausbreitung einer Deflagration mit Druckausgleich [42, S. 71]

In den frühen Ansätzen wurden drei Bereiche unterschieden [42]. Der erste Bereich ist dadurch gekennzeichnet, dass heiße Zersetzungsgase in den noch nicht reagierten Feststoff eindringen und diesen aufheizen. In dem Bereich, in dem der Feststoff seine Schmelztemperatur erreicht, liegt eine Schmelzschicht vor. Die entstandene flüssige Phase wird weiter erwärmt bis die Zersetzungstemperatur erreicht ist. Der zweite Bereich ist das eigentliche Reaktionszentrum, in der der Reaktant aus der flüssigen Phase

heraus zu gasförmigen Produkten reagiert. Im dritten Bereich liegen die gasförmigen Reaktionsprodukte vor. Sekundäre Reaktionen in der Gasphase sind möglich.

Zunächst wurden nicht-poröse Strukturen betrachtet und eine einstufige exotherme Vergasungsreaktion von einer flüssigen Phase zu einer gasförmigen Phase modelliert [43]. In einer Erweiterung wurde eine zusätzliche Reaktion in der Gasphase berücksichtigt [44]. Als zum ersten Mal die Porosität einer Probe berücksichtigt wurde, konnte gezeigt werden, dass die maximale Reaktionstemperatur im Vergleich zum nicht-porösen Fall niedriger ist, weil Energie zum Erwärmen der in den Poren befindlichen Gase benötigt wird [45]. Dementsprechend reduziert sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit. Die maximale Reaktionstemperatur und die Ausbreitungsgeschwindigkeit unterliegen einem exponentiellen Zusammenhang. Die Wärmediffusion in die Poren der noch nicht reagierten festen Phase wirkt destabilisierend und führt zu instationären Deflagrationen [46]. In einem weiteren Schritt wurde die veränderliche Dichte der Gasphase aufgrund der thermischen Expansion des Gases berücksichtigt [42]. Es wurde gezeigt, dass neben der Wärmediffusion in die Poren auch die thermische Expansion der Gase destabilisierend auf die Deflagration wirkt. Dies führt insgesamt zu instationären und nicht-planaren Reaktionsfronten.

Die bisherigen Untersuchungen waren auf Deflagrationen mit Druckausgleich ausgerichtet. In weiteren Arbeiten wurde untersucht, wie unter Einschluss des Materials in einem geschlossenen System der steigende Druck die Deflagrationsausbreitung beeinflusst. Der Druckanstieg während der Reaktion führt dazu, dass die Zersetzungsgase in den noch nicht reagierten porösen Feststoff eindringen. Während bei einer Deflagration mit Druckausgleich ausschließlich konduktiver Wärmetransport in die Poren des Feststoffes stattfindet, tritt unter Einschluss zusätzlich ein konvektiver Wärmetransport durch die Konvektion der heißen Zersetzungsgase in den Feststoff auf. Dies führt zu adiabaten Bedingungen in der Reaktionszone und somit höheren Temperaturen. Dadurch wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit erhöht [47]. Außerdem führt die Annahme einer quasi-stationären Gasphase dazu, dass sich eher eine ebene, stationäre Reaktionszone ausbildet und die Deflagration somit stabilisiert wird [47]. Wenn Zersetzungsgase in die Poren des Feststoffes eindringen, können feine Partikel leichter entzündet werden, als grobe [19].

Weitere Betrachtungen haben gezeigt, dass bei mäßigem Überdruck keine flüssige Phase vorliegt, sondern der Feststoff sublimiert oder pyrolysiert und letztlich die gasförmigen Zwischenprodukte in einer Gasphasenreaktion zu den finalen Produkten umgesetzt werden [48]. Demgemäß entfällt die zuvor vermutete Schmelzschicht zwischen fester und flüssiger Phase. Außerdem dringen durch den Überdruck nicht nur gasförmige Reaktionsprodukte in den Feststoff ein, sondern auch gasförmige Edukte. Dass diese auch im Bereich des Feststoffes reagieren, ist denkbar. Die Abbildung 2.2 zeigt schematisch die erläuterte Struktur.

Zusätzlich zu den genannten Bestandteilen liegt ein ausgedehnter Bereich vor, in dem die Gasphase erwärmt wird, bevor in einem sehr schmalen Bereich die reaktive Umsetzung der gasförmigen Zwischenprodukte zu den Endprodukten erfolgt. Ebenso ist in der Abbildung 2.2 der Bereich des porösen Feststoffes eingezeichnet, in den die gasförmigen Verbindungen angesichts des Überdrucks eindringen. Daneben befindet sich der Bereich,

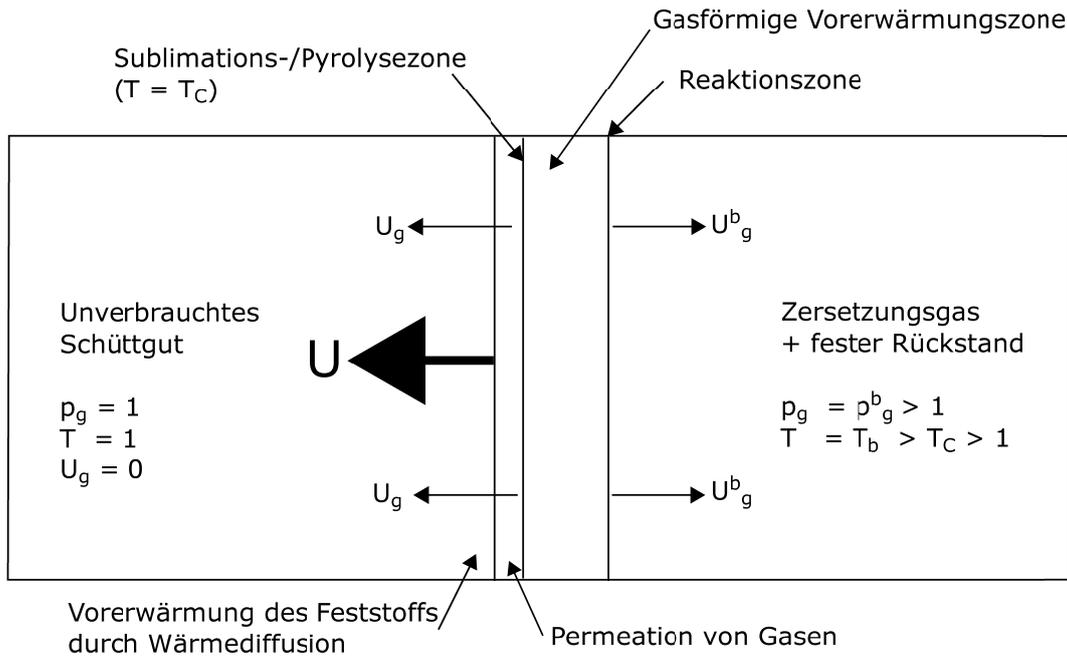


Abbildung 2.2: Schemazeichnung der Ausbreitung einer Deflagration unter Einschluss [48, S. 2137]

der von Wärmediffusion innerhalb der Poren gekennzeichnet ist.

Eine intensivere Auseinandersetzung mit dem Einfluss des Überdrucks führte zu weiteren Erkenntnissen. Es wurde festgestellt, dass sich bei höherem Überdruck oder großen Reaktionsgeschwindigkeiten die Temperatur an der Feststoffoberfläche (in der Nähe der Sublimations-/Pyrolysezone) der Temperatur der gasförmigen Reaktionsprodukte annähert. Dementsprechend entfällt der Bereich, in dem die Gasphase erwärmt wird, und das Zentrum der Gasphasenreaktion rückt sehr nah an die Feststoffoberfläche heran [49]. Außerdem wird erläutert, dass der Übergang von leichtem Überdruck zu hohem Überdruck zu einer Erhöhung der Ausbreitungsgeschwindigkeit führt. Dies lässt sich auf die stärkere Wirkung der Konvektion von Gasen in den Feststoff bei höheren Drücken und Gasdichten und somit auf effizienteres Erwärmen des noch nicht reagierten Produktes zurückführen. Der Einfluss des Überdrucks lässt sich mit folgender Beobachtung zusammenfassen. Durch äußeren Druck wird das Reaktionszentrum dichter an die Feststoffoberfläche gedrückt. Dies verbessert den Wärmetransport und führt zur Beschleunigung der Deflagration [50].

In einer weiteren Betrachtung fallen alle zuvor räumlich abgegrenzten Bereiche in einen einzigen Bereich zusammen. Davon ausgenommen ist der Bereich, in dem der noch nicht reagierte Feststoff durch Wärmediffusion erwärmt wird, welcher in diesem Modell immer noch als eigener, abgrenzbarer Bereich vorhanden ist. Auf der Basis des vorherigen Modells, in dem das Zentrum der Gasphasenreaktion schon sehr nah an die Feststoffoberfläche herangerückt war, entfallen diese Grenzen nun vollständig. Bei hohem Überdruck und/oder einer ausreichend hohen Geschwindigkeit der Reaktion des Feststoffs finden beide Reaktionen, die der festen Phase und die der Gasphase, im gleichen

Bereich statt [51]. Hinzu kommt, dass bei bestimmten Bedingungen die Gasphasenreaktion in den Feststoff hinein dringt, was auch als „Verbrennung unter der Oberfläche“ bekannt ist [52]. Wenn dieses Phänomen auftritt, folgt eine zusätzliche Erhöhung der Ausbreitungsgeschwindigkeit, da die Energiefreisetzung der Gasphasenreaktion innerhalb des Feststoffs zu einer effizienteren Erwärmung führt. Da diese Gasphasenreaktionen verteilt innerhalb des Feststoffes auftreten, wird auch von einem Bereich verteilter Multiphasen-Reaktionen gesprochen. Ob Gasphasenreaktionen innerhalb des Feststoffes auftreten hängt im Wesentlichen vom Verhältnis der Aktivierungsenergien der Feststoffphasen- und Gasphasenreaktion und vom Druck ab. Liegen die Aktivierungsenergien in einem ähnlichen Bereich und/oder ist der Überdruck beträchtlich, ist das Auftreten solcher Gasphasenreaktionen innerhalb des Feststoffs wahrscheinlich. So lässt sich die Beschleunigung einer Deflagration mit zunehmendem Druck durch mehrere Effekte erklären.

Den bisher erläuterten Arbeiten war gemein, dass von einem unendlich hohen Wärmeübergangskoeffizienten zwischen den Phasen ausgegangen wurde. Bei hohem Anteil konvektiven Wärmetransports ist diese Annahme nicht weiter vertretbar. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Gasströmung findet kein vollständiger Temperatursausgleich zwischen den Phasen statt. Der konvektive Wärmetransport ist in der Realität endlich. Es kommt zur Wärmeakkumulation innerhalb des Zentrums der Feststoffphasenreaktion und die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Deflagration erhöht sich. Es wird von einem zweistufigen Temperaturprofil ausgegangen: einer lokal erhöhten Temperatur im Zentrum der Feststoffphasenreaktion und einer niedrigeren Temperatur im übrigen Reaktionsbereich. Hoher Druck erhöht die Reaktionsrate, was den Temperatursausgleich erschwert. Dies begünstigt den Übergang von konduktiver zu konvektiver Ausbreitung. Dieser Übergang ist bei Berücksichtigung der genannten Annahmen stärker ausgeprägt und findet im Vergleich zu den bisherigen Modellrechnungen bei geringeren Überdrücken statt [53]. In Abbildung 2.3 ist dieser Unterschied ersichtlich. Wie bereits erläutert führt stärkere Konvektion zur Erhöhung der Ausbreitungsgeschwindigkeit.

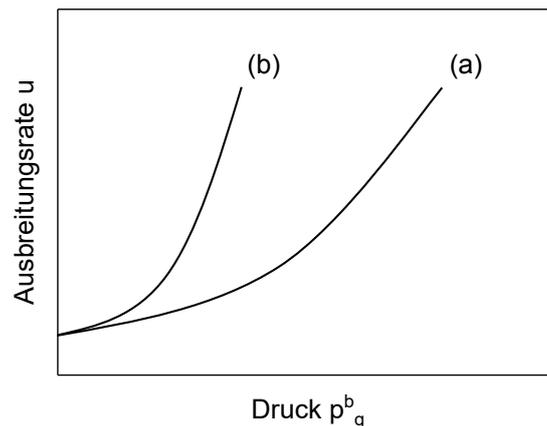


Abbildung 2.3: Zusammenhang zwischen Ausbreitungsrate und Überdruck bei unendlich hohem Wärmeübergangskoeffizienten (a) und bei endlichem Wärmeübergangskoeffizienten (b) [53, S. 1687]

Die Berücksichtigung eines endlichen Wärmetransports führt zu einer besseren Übereinstimmung der theoretisch berechneten Werte mit experimentellen Daten. Daher scheint diese Erweiterung zu einer signifikanten Verbesserung des Modells zu führen.

Schlussendlich ist festzuhalten, dass der Ausbreitungsmechanismus von Deflagrationen sehr vielfältig und komplex sowie abhängig von den Stoffeigenschaften und den Reaktionsbedingungen ist. Es sind mehrere Wege für die Umsetzung des Feststoffes mit verschiedenen Übergangszuständen möglich. Die in der Realität auftretenden Vorgänge sind nicht direkt untersuchbar, weshalb mit Modellvorstellungen gearbeitet werden muss, welche die Realität möglichst gut beschreiben sollen.

2.3.2 Einflussfaktoren auf das Deflagrationsverhalten

Maß für die Deflagrationsgeschwindigkeit

Die Deflagrationsgeschwindigkeit wird als die Geschwindigkeit aufgefasst, mit der sich die Reaktionsfront innerhalb einer Substanz ausbreitet. Dementsprechend ist die naheliegende Methode zur Bestimmung der Deflagrationsgeschwindigkeit, Temperatursignale an verschiedenen Stellen in einer vorgegebenen Geometrie (zum Beispiel Zylinderform) zu messen und anhand des zeitlichen Versatzes dieser Signale und dem bekannten Abstand zwischen den Messstellen die Geschwindigkeit zu berechnen. Näherungsweise kann die Deflagrationsgeschwindigkeit auch aus dem zeitlichen Druckgradienten abgeschätzt werden. In Abbildung 2.4 werden die relevanten Größen dargestellt.

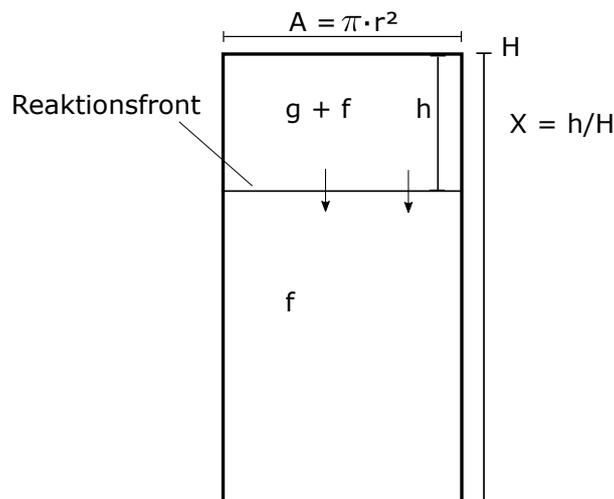


Abbildung 2.4: Schema der Reaktionsausbreitung im Prüfrohr, $g + f$: gasförmig und fest (abreagiertes Material), f : fest (unverbrauchtes Material)

Wenn eine Zylindergeometrie vorliegt und die Reaktionsfront sich als ebene Fläche entlang des Prüfrohrs ausbreitet (in Abbildung 2.4 von oben nach unten), hat Grever das folgende Vorgehen vorgeschlagen [20]. Das Verhältnis von Druck p zu maximalem Druck p_{max} entspricht näherungsweise dem Verhältnis von Höhe h der Schüttung, die

schon abreagiert ist, zur Gesamthöhe H :

$$\frac{p}{p_{max}} = \frac{h}{H}. \quad (2.2)$$

Umstellen der Gleichung 2.2 nach h und Ableiten nach der Zeit führt zu Gleichung 2.3:

$$u = \frac{dh}{dt} = \frac{H}{p_{max}} \frac{dp}{dt}. \quad (2.3)$$

Mit dieser Gleichung kann die lineare Ausbreitungsrate aus der Druckanstiegsrate abgeschätzt werden. Eine tiefergehende Betrachtung wird in Abschnitt 4.6.1 vorgenommen. Im Allgemeinen ist die allumfassende Reaktionsgeschwindigkeit, die in einem geschlossenen System mit beliebiger Geometrie durch den Druckgradienten gemessen wird, von folgenden Faktoren abhängig:

- Reagierende Oberfläche, wiederum abhängig von der Ausbreitungsform und Geometrie (beispielsweise Kugelform oder als Fläche),
- Lineare Ausbreitungsgeschwindigkeit, wiederum abhängig von der Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Reaktion, dem Wärme- und Stofftransport, den Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur) und der Stelle der Anzündung.

In welcher Weise die genannten Faktoren wirken, wird im Folgenden erläutert.

Abhängigkeit der Deflagrationsgeschwindigkeit vom Druck

Die Abhängigkeit der Deflagrationsgeschwindigkeit u vom Druck p wurde unter anderem von Grewer, Klais und Niemitz betrachtet [19, 20]. Im Allgemeinen gilt der folgende Zusammenhang [20].

$$u = a \cdot p^n + b \quad (2.4)$$

Der Parameter b ist meistens vernachlässigbar. a und n sind positive reelle Zahlen, deren Werte experimentell bestimmt werden müssen.

Abhängig davon, ob Experimente in einem Messsystem der ersten Art, also bei konstantem Druck, oder in einem Messsystem der zweiten Art, also bei veränderlichem Druck, durchgeführt werden (vgl. Abschnitt 2.2.2), erhält man verschiedene Ergebnisse für den Exponenten n . Je nach Herangehensweise wird der Einfluss verschiedener Faktoren in dem in Gleichung 2.4 angegebenen Zusammenhang abgebildet. Werden die Experimente jeweils bei konstantem Druck durchgeführt, liegt der Wert des Exponenten n üblicherweise zwischen 0,5 und 1 [20].

Experimente bei veränderlichem Druck, wie sie von Klais und Niemitz durchgeführt wurden, lieferten für verschiedene Substanzen Werte des Exponenten n zwischen 2 und 3, das heißt die Deflagrationsgeschwindigkeit steigt exponentiell mit zunehmendem

Druck [19, 54]. Hier wurde zur Beurteilung des Zusammenhangs nur ein einziges Experiment durchgeführt und zu verschiedenen Zeitpunkten ausgewertet. Bei dieser Herangehensweise wird jedoch nicht die reine Druckabhängigkeit der Deflagrationsgeschwindigkeit untersucht. Eine Beschleunigung der Reaktion tritt auch aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, aufgrund der Kompression der Gasphase und aufgrund der Vergrößerung der Reaktionsoberfläche mit zunehmendem Reaktionsfortschritt ein. So wird die Druckabhängigkeit der Deflagrationsgeschwindigkeit mit dieser Betrachtungsweise überschätzt. Diese Fragestellung und experimentelle Beobachtungen werden in Abschnitt 4.5.2.2 vertiefend betrachtet.

Abhängigkeit des Deflagrationsverhaltens von der Gefäßgeometrie

Die Geometrie von Gefäßen, Apparaten und Behältern hat einen Einfluss auf das Deflagrationsverhalten. Sie beeinflusst zusammen mit der Stelle der Anzündung, ob sich eine Deflagration kugelförmig oder als planare Reaktionsfront ausbreitet. Die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit und die Gasentwicklungsrate hängen von der Art der Ausbreitung ab. Im Vergleich zu einer kreisförmigen Oberfläche ist die Oberfläche einer Halbkugel doppelt so groß und die einer Kugel viermal so groß. In geschlossenen Systemen führt der steigende Druck zu einer Beschleunigung der Reaktion. Daher wird sich die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit beim Vergleich der Ausbreitungsarten um ein Mehrfaches der angegebenen Faktoren verändern.

In Rohrleitungen wird eine kugel- oder halbkugelförmige Ausbreitung durch die Rohrwände begrenzt. Die Deflagration breitet sich dann linear entlang des Rohres aus. Die Reaktion unterhält sich selbst durch die freigesetzte Wärme, die auf das noch nicht umgesetzte Material übertragen wird. Solange kein adiabates System vorliegt, tritt neben der Wärmequelle durch die exotherme Reaktion eine Wärmesenke durch die Wärmeverluste über die Rohrwand nach außen auf. Dies ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt. Hier bewegt sich die Deflagration von oben nach unten.

Im Reaktionszentrum liegt angesichts der Wärmefreisetzung durch die exotherme Reaktion die maximale Temperatur vor. Das noch nicht reagierte Produkt und die äußere Umgebung weisen Raumtemperatur auf. Im Bereich der Zersetzungsgase hängt die Temperatur von der Entfernung zur Reaktionsfront und von der Zeit ab. Außerdem ist das Temperaturprofil abhängig davon, ob das System offen oder geschlossen ist. Bei einem offenen System wären die Wärmeverluste angesichts des konvektiven Transports der heißen Zersetzungsgase nach außen wesentlich höher. Bei einem geschlossenen, nicht-adiabaten System können Wärmeverluste über die Wand auftreten. Gleichzeitig führt die Gasentwicklung zu einer Druckerhöhung und somit zur Freisetzung von Kompressionswärme in der Gasphase.

Die Bilanzierung der Wärmeströme innerhalb der Reaktionszone liefert folgendes Ergebnis. Die Wärme \dot{Q}_{Exo} , die im Reaktionszentrum durch die exotherme Reaktion freigesetzt wird, wird nach unten auf nicht reagiertes Produkt übertragen. Daneben können Wärmeverluste \dot{Q}_{Verlust} über die Rohrwand und durch die Konvektion der heißen Zersetzungsgase auftreten. Für den Erhalt der Deflagration muss die freigesetzte Wärmemenge \dot{Q}_{Exo} größer sein, als die Summe aus Wärmeverlusten \dot{Q}_{Verlust} und Aktivierungsenergie

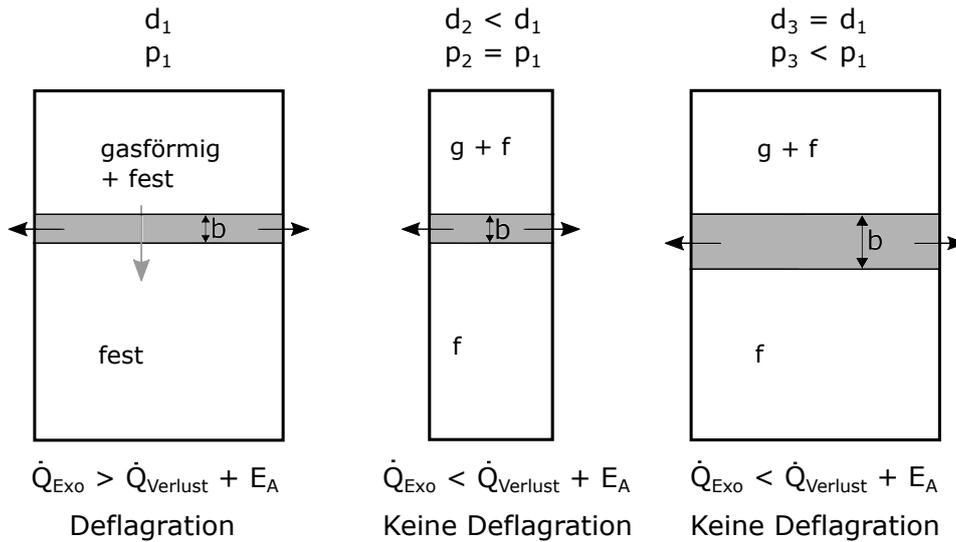


Abbildung 2.5: Abhängigkeit des Wärmeverlusts \dot{Q}_{Verlust} über die Wand vom Rohrdurchmesser d und vom Druck p , \dot{Q}_{Exo} : freier werdender Wärmestrom, E_A : Aktivierungsenergie

E_A der exothermen Reaktion.

Der freigesetzte Wärmestrom ist bei konstanter Substanzdichte und Breite der Reaktionszone b proportional zur Querschnittsfläche. Der Wärmeverlust über die Rohrwand hängt von der Wärmeaustauschfläche, von der Temperaturdifferenz zwischen Reaktionszone und äußerer Umgebung, und vom Material ab. Die Wärmeaustauschfläche ist proportional zur Breite der Reaktionszone b .

Je geringer der Rohrdurchmesser ist, desto größer ist der Anteil des Wärmeverlusts relativ zur freigesetzten Wärme. Es gibt einen kritischen Rohrdurchmesser d_{quench} , bei dem der Wärmeverlust über die Wand zu groß wird, sodass nicht mehr genügend Energie zur Aufrechterhaltung der Reaktion vorhanden ist. Die Deflagration erlischt. Für die Ausbreitung einer Deflagration ist ein gewisser Mindestrohrdurchmesser nötig, der von dem Wärmeübergangskoeffizienten, von der Reaktionskinetik und vom Energiegehalt der deflagrierenden Substanz abhängt. Dieser kritische Rohrdurchmesser wird auch Löschdurchmesser genannt. Die lineare Ausbreitungsrate, die von der Reaktionskinetik und von Wärme- und Stofftransportprozessen abhängt, wirkt sich auf den Löschdurchmesser aus. Je geringer die lineare Ausbreitungsrate ist, desto größer sind die Wärmeverluste über die Rohrwand und desto größer ist der Löschdurchmesser.

Weiterhin ist der Löschdurchmesser temperatur- und druckabhängig. Je höher die Temperatur des Reaktionsgemisches ist, desto geringer ist der Löschdurchmesser. Eine Erhöhung der Temperatur an der Rohraußenseite verringert zudem die Temperaturdifferenz zwischen Reaktionszone und äußerer Umgebung und demzufolge die Wärmeverluste über die Rohrwand. Die Breite der Reaktionszone hängt vom Druck ab. Je höher der Druck ist, desto dünner ist die Reaktionszone und desto kleiner ist der Löschdurchmesser. Löschdurchmesser und Druck verhalten sich näherungsweise umgekehrt proportional

zueinander [55].

$$d_{\text{quench}} \propto \frac{1}{p^m}, \text{ mit } m \approx 1 \quad (2.5)$$

Einfluss der Anzündungsstelle auf das Deflagrationsverhalten

In Schüttgütern, die in technischen Apparaten, Verpackungen oder sonstigen Gefäßen vorliegen, kann generell die Unterscheidung getroffen werden, ob die Anzündung an der Oberfläche oder innerhalb der Schüttung erfolgt. Je nach Geometrie breitet sich die Reaktionsfront dann kugel- bzw. halbkugelförmig oder als ebene Fläche aus. Die Ausbreitungsform wird neben der Geometrie auch von der Stelle der Anzündung bestimmt und sie hat einen gewissen Effekt auf die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit.

Wesentlich stärker ist jedoch der Effekt, der durch die Strömungsrichtung der entstehenden Zersetzungsgase relativ zur Deflagrationsrichtung erzeugt wird, welche von der Stelle der Anzündung abhängt. Die maßgebliche Frage ist, ob ein konvektiver Stofftransport der heißen Gase durch das noch nicht reagierte Produkt stattfindet oder nicht. Wenn er stattfindet, wird das noch nicht reagierte Produkt erwärmt, bevor die Reaktionsfront den entsprechenden Bereich erreicht. Dies führt zu einer höheren Reaktionstemperatur und zu einer höheren Deflagrationsgeschwindigkeit.

Liegt ein Prüfrohr vor, wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, sind grundsätzlich zwei Grenzfälle zu unterscheiden: Anzündung von unten oder Anzündung von oben. Es wird von einem offenen System ausgegangen, bei dem die Gase frei in die Atmosphäre entweichen. Die Auswirkungen eines entstehenden Überdrucks in einem geschlossenen System wurden bereits diskutiert. Bei Anzündung von oben breitet sich die Reaktionsfront von oben nach unten aus und die Gase entweichen in die Gegenrichtung. Das noch nicht reagierte Produkt wird nicht von den Zersetzungsgasen durchströmt. Bei Anzündung von unten ist das Gegenteil der Fall: die Zersetzungsgase durchströmen das noch nicht reagierte Produkt und erwärmen es aufgrund des konvektiven Stoff- und Wärmetransports. Aufgründessen breitet sich eine von unten angezündete Deflagration in etwa um den Faktor 10 schneller aus [20].

Gleichzeitig bilden sich bei einer unten angezündeten Deflagration Kanäle und Blasen in der noch nicht reagierten Substanz, die zu unregelmäßigen, langen Reaktionsfronten führen. Teilweise wurden auch sekundäre Anzündungen weit vor der eigentlichen Reaktionszone aufgrund des lokalen Ausbildens von Hot Spots beobachtet. Durch den hohen Zufallseinfluss, dem diese Vorgänge unterliegen, sind schwer reproduzierbare Ergebnisse bei Anzündung von unten die Folge. Reproduzierbare Ausbreitungsraten können nur bei Anzündung von oben gemessen werden [20].

Neben der Beeinflussung der Ausbreitungsgeschwindigkeit kann die Stelle der Anzündung auch dafür maßgeblich sein, ob eine Deflagration überhaupt ausgelöst wird. Es sind Substanzen bekannt, die zwar von unten nach oben, jedoch nicht von oben nach unten deflagrieren.

Ein Sonderfall liegt bei der Deflagration von Flüssigkeiten vor. Durch eigene experimentelle Beobachtungen wurden die folgenden Erkenntnisse gewonnen. Bei Flüssigkeiten ist die Auslösung einer Deflagration von unten mit konventionellen Anzündquellen

nicht möglich. Die nötige Leistung, die zu einer lokalen Überhitzung führen würde, wird mit konventionellen Anzündquellen nicht erreicht. Aufgrund des guten Wärmetransports durch Konvektion in Flüssigkeiten wird die zugeführte Energie in der gesamten Substanz verteilt. Es kommt zur Wärmeexplosion.

Eine Anzündung von Flüssigkeiten von oben ist auch mit konventionellen Anzündquellen möglich. Die erwärmten Teilchen sammeln sich aufgrund ihrer geringeren Dichte an der Flüssigkeitsoberfläche. Bei Erreichen der Zersetzungstemperatur findet die lokale Initiierung einer Deflagration statt.

2.3.3 Definition von Initiierungs- und Ausbreitungsphase

Für die vorliegende Arbeit wird die folgende Definition vorgenommen. In der experimentellen Betrachtung wird zwischen einer Initiierungs- und Ausbreitungsphase unterschieden. Die Initiierungsphase deckt den Zeitraum vom Einschalten der Anzündquelle bis zur vollständigen, selbstständig fortschreitenden Deflagration ab. In dieser Phase wird die zu untersuchende Substanz durch den Energieeintrag der Anzündquelle (heiße Oberfläche) so lange lokal erwärmt, bis die Zersetzungstemperatur erreicht ist und eine stabile, selbstständig voran schreitende Zersetzung auftritt. Da die Schüttung innerhalb des Prüfrohrs in der Praxis nicht perfekt homogen ist, breitet sich die Wärme im Nahbereich um die Anzündquelle etwas ungleichmäßig in alle Raumrichtungen aus. Dies führt zu einem inhomogenen Temperaturprofil und zu im Raum verteilten Hot Spots. An solch einem Hot Spot wird am ehesten die Zersetzungstemperatur erreicht und die Reaktion somit ausgelöst.

Unmittelbar daran schließt sich die Ausbreitungsphase an, welche bis zum Reaktionsende andauert. Aufgrund der exothermen Zersetzung einer geringen Substanzmenge an der Stelle des Hot Spots wird Energie freigesetzt, die auf benachbarte Teilchen übertragen wird. Dies führt dazu, dass diese Teilchen wiederum die erforderliche Temperatur zur Auslösung der Reaktion überschreiten und sich selbst exotherm zersetzen. Die dabei freiwerdende Energie wird wiederum auf benachbarte Teilchen übertragen und auf diese Art und Weise breitet sich die Reaktion durch die ganze Substanz hindurch aus, bis die gesamte Menge umgesetzt wurde. Dabei entstehen heiße Zersetzungsgase, die auch brennbar sein können.

2.4 Grundlagen aus der Reaktions-, Verfahrens- und Sicherheitstechnik

2.4.1 Definition grundlegender Größen

Die Reaktionsgeschwindigkeit r ist definiert als die auf den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i bezogene Änderung der Stoffmenge n einer Komponente i pro Zeiteinheit:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}. \quad (2.6)$$

Zweckmäßigerweise kann die Reaktionsgeschwindigkeit, vor allem bei homogenen Reaktionen, auf das Volumen des Reaktionsgemisches V_R bezogen werden:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V_R} \frac{dn_i}{dt}. \quad (2.7)$$

Je nach Anwendung werden auch andere Bezugsgrößen genutzt, beispielsweise die Masse des Reaktionsgemischs, oder bei heterogenen Reaktionen die Grenzfläche zwischen beiden Phasen oder die Masse eines Reaktionsteilnehmers [9]. In vielen Fällen ist der genaue Mechanismus einer Reaktion nicht bekannt. Daher wird die Reaktionsgeschwindigkeit häufig mit einem formalkinetischen Ansatz beschrieben (hier für eine Reaktion eines Edukts A mit dem Edukt B):

$$r = k(T) \cdot c_A^{m_1} \cdot c_B^{m_2}. \quad (2.8)$$

Der Parameter m ist als Reaktionsordnung definiert, die in einfachen Fällen 0, 1 oder 2 betragen kann. Der Parameter k ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die gemäß der Arrhenius-Gleichung von der Temperatur T abhängt:

$$k(T) = k_0 \cdot \exp \left\{ -\frac{E_A}{R \cdot T} \right\}. \quad (2.9)$$

In dieser Gleichung steht außerdem die allgemeine Gaskonstante R . Durch die Anpassung der Parameter Aktivierungsenergie E_A , präexponentieller Faktor k_0 und Reaktionsordnung m wird ein formalkinetisches Modell erhalten, das experimentell ermittelte Werte möglichst gut beschreibt. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lässt sich näherungsweise mit der empirischen Reaktionsgeschwindigkeits-Temperaturregel nach van't Hoff beschreiben. Demnach bedeutet eine Temperaturerhöhung um 10 K eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um etwa das Zwei- bis Dreifache [56].

Der Fortschritt einer chemischen Reaktion wird mit dem Umsatz X beschrieben. Dieser ist definiert als verbrauchte Menge einer Komponente i im Verhältnis zur insgesamt eingesetzten Menge dieser Komponente:

$$X = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}}. \quad (2.10)$$

Bei der Bilanzierung chemischer Reaktoren werden Differentialgleichungen zur Beschreibung des Stoff- und des Energieumsatzes verwendet. Dabei wird die Stoffbilanz und die Wärmebilanz jeweils durch eine eigene Differentialgleichung beschrieben. Es hängt vom verwendeten Reaktortyp, von der Fahrweise (kontinuierlich oder diskontinuierlich) und von weiteren Bedingungen ab, wie die Gleichungen im Einzelfall aussehen. Eine umfassende Beschreibung verschiedener Reaktoren und Reaktionsbedingungen findet sich in Baerns et. al [9].

Die Stoff- und Wärmebilanzen sind miteinander gekoppelt und nicht getrennt voneinander lösbar. Daher sind zur Lösung dieser Bilanzgleichungen in der Regel numerische Methoden erforderlich. Die Wärmebilanz lässt sich auch anhand der Kopplungsgleichung ausdrücken, die den Zusammenhang zwischen Reaktortemperatur und Umsatz beschreibt:

$$T - T_0 + St(T - T_K) = \Delta T_{ad} \cdot X. \quad (2.11)$$

Demnach besteht zwischen Reaktortemperatur T und Umsatz X ein einfacher linearer Zusammenhang. Der Parameter St ist die Stanton-Zahl. Sie gibt die relative Kühlintensität an:

$$St = \frac{k_W \cdot F_W}{\dot{V} \cdot \rho \cdot c_p} = \frac{k_W \cdot F_W \cdot \tau}{V_R \cdot \rho \cdot c_p}. \quad (2.12)$$

Der Parameter k_W ist der Wärmedurchgangskoeffizient und der Parameter F_W die Wärmeaustauschfläche. Der Parameter τ ist je nach Reaktortyp die Verweilzeit bzw. die Reaktionszeit. Die Stanton-Zahl wird auf das Volumen V_R , die Dichte ρ und die Wärmekapazität c_p des Reaktionsgemischs bezogen. ΔT_{ad} ist die adiabatische Temperaturerhöhung:

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta_R H \cdot c_{A0}}{\nu_A \cdot \rho \cdot c_p}. \quad (2.13)$$

Sie gibt die Temperatur an, die sich im Reaktor einstellen würde, wenn die gesamte während der Reaktion entstehende Wärme im Reaktionsgemisch verbliebe. Zur Berechnung dieser kann die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und die Anfangskonzentration der Unterschusskomponente c_{A0} eingesetzt werden.

Die Kopplungsgleichung gilt grundsätzlich für alle Reaktoren. Bei Vorliegen adiabater Bedingungen reduziert sich diese zu:

$$T - T_0 = \Delta T_{ad} \cdot X. \quad (2.14)$$

2.4.2 Wärmetransport in porösen Medien

Poröse Medien sind im Allgemeinen durch eine geordnete oder regellose Anordnung von Einzelkörpern (Partikel) verschiedener Form gekennzeichnet. Sie lassen sich anhand der Größe der einzelnen Partikel und der Porosität in Kategorien einteilen. Grundsätzlich werden die Kategorien Wärmedämmstoffe und Schüttungen unterschieden [57].

Wärmedämmstoffe weisen im Allgemeinen hohe Porositäten und geringe Partikelgrößen auf, während Schüttungen niedrigere Porositäten und größere Partikeldurchmesser haben [58]. Im Rahmen dieser Arbeit wird unter Schüttungen oder Schüttgütern eine Anordnung von Partikeln in Pulverform verstanden, wobei die Porosität in etwa bei 0,5 und die Partikelgrößen im Bereich zwischen 1 μm und 100 μm liegen.

Das Gesamtvolumen einer Schüttung V setzt sich additiv aus dem Feststoffvolumen V_f und dem Zwischenkornvolumen V_g (auch: Lücken- oder Hohlraumvolumen) zusammen [59]:

$$V = V_g + V_f. \quad (2.15)$$

Die Schüttporosität (auch: Lückengrad, Porosität) ϵ ist definiert als Hohlraumvolumenanteil am Gesamtvolumen:

$$\epsilon = \frac{V_g}{V}. \quad (2.16)$$

Die Schüttdichte ρ_{bed} gibt das Verhältnis von Schüttmasse m zu Schüttvolumen V an:

$$\rho_{bed} = \frac{m}{V}. \quad (2.17)$$

Zwischen Schüttdichte ρ_{bed} , Partikeldichte ρ_{Pk} und Porosität ϵ besteht der Zusammenhang

$$\rho_{bed} = \rho_{Pk} (1 - \epsilon). \quad (2.18)$$

Der Wärmetransport in porösen Medien findet über vier Mechanismen statt: Strahlung, Festkörperkontaktleitung, Gasleitung und Festkörper-Gas-Kopplung [58]. Sie werden in Abbildung 2.6 anhand einer geordneten, monodispersen Kugelschüttung dargestellt.

Die effektive Wärmeleitfähigkeit eines Schüttguts λ_{eff} setzt sich aus den Anteilen der einzelnen Wärmetransportmechanismen zusammen:

$$\lambda_{eff}(\vartheta) = \lambda_f + \lambda_g(\vartheta) + \lambda_{rad}(\vartheta) + \lambda_{Kopplung}(\vartheta) \quad (2.19)$$

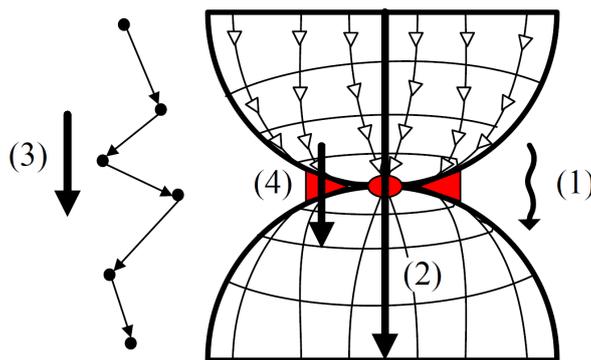


Abbildung 2.6: Wärmetransportmechanismen in porösen Medien: Strahlung (1), Festkörperkontaktleitung (2), Gasleitung (3) und Festkörper-Gas-Kopplung (4) [58]

Ausgenommen der Festkörperkontaktleitung λ_f ist der Wärmetransport über die einzelnen Mechanismen temperaturabhängig. Die Beiträge der Gasleitung λ_g und der Festkörper-Gas-Kopplung $\lambda_{\text{Kopplung}}$ sind zudem druckabhängig. Der Anteil der einzelnen Wärmetransportmechanismen am Gesamtwärmetransport wird für verschiedene Druckzustände in Abbildung 2.7 dargestellt.

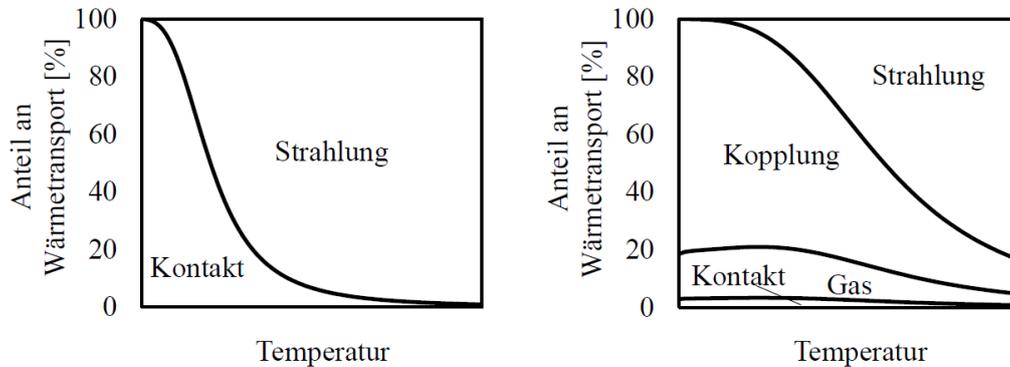


Abbildung 2.7: Anteil der einzelnen Wärmetransportmechanismen am Gesamtwärmetransport für verschiedene Druckzustände (links: 0 bar, rechts: 1 bar) [58]

Aus dieser Abbildung ist zu entnehmen, dass bei atmosphärischem Druck und niedrigen Temperaturen der wesentliche Beitrag zum Gesamtwärmetransport durch Festkörper-Gas-Kopplung erfolgt. Bei atmosphärischem Druck und hohen Temperaturen trägt hingegen die Wärmestrahlung den wesentlichen Teil zum Gesamtwärmetransport bei.

In Vakuum entfallen die Beiträge der Festkörper-Gas-Kopplung und der Gasleitung. Bei niedrigen Temperaturen erfolgt hierbei der wesentliche Teil des Wärmetransports über Festkörperkontaktleitung. Bei hohen Temperaturen dominiert die Wärmestrahlung.

Zur Vertiefung des Themas kann beispielsweise Parzinger herangezogen werden [58]. Er gibt einen umfassenden Überblick über die Vielzahl an verfügbaren Modellen und die zugrunde liegende Literatur.

Einflussfaktoren auf den Wärmetransport

Der Wärmestrom in den jeweiligen Schüttungen hängt während der Initiierungsphase von einer Reihe an Faktoren ab. Diese sind die

- Partikelgrößen und -form,
- Porosität und Schüttdichte,
- Temperatur und Druck,
- Wärmekapazität der Schüttung,
- Wärmeleitfähigkeit der festen Phase und der Gasphase,
- Wärmekapazität und -leitfähigkeit des Prüfrohrs,

- Wärmeverluste über die Systemgrenzen des Prüfrohrs.

Die beiden letztgenannten Punkte werden bei den verschiedenen Substanzen als konstant angenommen. Sie beeinflussen zwar generell den Wärmestrom in einer Schüttung, der Einfluss ist jedoch bei allen Substanzen der gleiche. Die anderen Punkte spiegeln sich in der effektiven Wärmeleitfähigkeit, die für die verwendeten Substanzen bei Raumtemperatur und bei atmosphärischem Druck experimentell bestimmt wurde (siehe Abschnitt 3.1.2).

2.4.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Eine einfache Methode zum Screening des Energiegehalts von Substanzen ist die dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry (DSC)). Dabei werden wenige Milligramm einer Probe in einen Tiegel gefüllt und in einem Ofen einem Temperaturprogramm unterzogen. Ein zweiter, leerer Tiegel dient als Referenz. Die Differenz der Wärmeströme zwischen dem Probe-Tiegel und dem Referenz-Tiegel wird bestimmt und dadurch die Wärmeaufnahme oder Wärmeabgabe einer Probe festgestellt. Neben der Bestimmung des Energiegehalts wird gemessen, bei welcher Temperatur eine chemische Reaktion oder physikalische Umwandlung einsetzt (Onset-Temperatur) und bei welcher Temperatur die maximale Reaktionsleistung auftritt (Peak-Temperatur). In der vorliegenden Arbeit ist die Onset-Temperatur T_{Onset} definiert als die Stelle an der das Messsignal erstmals von der Basislinie abweicht. Aufgrund der geringen Probenmengen bieten sich DSC-Messungen insbesondere auch zum Screening unbekannter Substanzen an. Proben mit sehr hohem Energiegehalt können gefahrlos vermessen werden.

Bei DSC-Messungen werden die dynamische und die isoperibole Fahrweise unterschieden. Bei der dynamischen Fahrweise werden die Probe und die Referenz mit einer definierten Heizrate, beispielsweise 2 K/min, aufgeheizt. So kann die Probe in einem großen Temperaturbereich untersucht werden. Bei der isoperibolen Fahrweise wird die Probe über einen längeren Zeitraum, beispielsweise 24 h, bei einer konstanten Ofentemperatur gelagert. Für weiterführende Betrachtungen können beispielsweise Hemminger und Cammenga [60] oder Höhne et. al [61] herangezogen werden.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Verwendete Substanzen

3.1.1 Substanzauswahl

Zur Durchführung der Experimente wurden vier Beispielsubstanzen gewählt. Es handelt sich um pulver- oder granulatförmige Feststoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften. Die verwendeten Substanzen sind:

- Azodicarbonamid (ADCA)
- Imidazolderivat (IMD)
- Azocyanovaleriansäure (ACVA)
- Euparen

Sie wurden sowohl in reiner Form, als auch in einer Mischung mit Kieselgur oder Calciumsulfat verwendet. Kieselgur und Calciumsulfat wurden als Inertstoff eingesetzt. Sie dienen der Verdünnung und Abschwächung der Reaktivität der Reinstoffe. Dadurch wurden die Anzahl der Freiheitsgrade und die Variationsmöglichkeiten erhöht. Durch die Wahl verschiedener Mischungsverhältnisse waren letztendlich 12 verschiedene Proben im Substanzpool, welche in Tabelle 3.1 aufgeführt sind. Die gewählten Mischungsverhältnisse werden jeweils in Massenprozent angegeben. Neben den Probenamen werden in Tabelle 3.1 die Ergebnisse aus dynamischen DSC-Messungen in Edelstahlriegeln (Aufheizrate = 5 K/min) sowie die Lage der Schmelzpunkte dargestellt. Dies gibt einen Überblick über den jeweiligen Energiegehalt einer Probe und ihrer Onset- und Peak-Temperatur.

Die Wahl der Substanzen basierte auf mehreren Kriterien. Eine Grundvoraussetzung war, dass die Stoffe im normalen Laborumfeld handhabbar sind. Folglich waren Verbindungen mit hochgiftiger oder kanzerogener Wirkung ausgeschlossen. Hinsichtlich der Entstehung einer Deflagration wurden Substanzen ausgewählt, die aus der festen Phase, aus der Schmelze und aus der flüssigen Phase heraus deflagrieren. In Tabelle 3.1 lassen sich diese Unterschiede anhand der Lage des Schmelzpunktes relativ zur Onset-Temperatur der Substanz erkennen.

Zudem wurden die Substanzen mit der Maßgabe ausgewählt, sich in ihrem Deflagrationsverhalten zu unterscheiden. Die Induktionszeit und Deflagrationsgeschwindigkeit sollten jeweils verschieden sein. Neben schnell und langsam deflagrierenden Stoffen wurden auch solche gewählt, die im Grenzbereich zwischen „langsam deflagrationsfähig“ und „nicht deflagrationsfähig“ liegen. Die Substanzen unterscheiden sich außerdem in der während der Zersetzung entwickelten Gasmenge, wodurch eine Variation des Druckanstiegs in geschlossenen Systemen gegeben ist. Durch die Wahl geeigneter Mischungsverhältnisse der reaktiven Substanzen mit den Inertsubstanzen Kieselgur und Calciumsulfat

Tabelle 3.1: Schmelz-, Onset-, Peaktemperatur T und Zersetzungsenthalpie Q der verwendeten Substanzen (Reinstoffe und Mischungen mit Inertsubstanz, Mischungsverhältnisse in Massenprozent), außer $T_{Schmelz}$ ermittelt in dynamischen DSC-Messungen in Edelmetalltiegeln mit Aufheizrate = 5 K/min.

Substanz	$T_{Schmelz}$ [°C]	T_{Onset} [°C]	T_{Peak} [°C]	Q [J/g]
ADCA	> T (Onset) ¹	180	208	1200
ADCA/SiO ₂ (80/20)	> T (Onset) ¹	180	207	1100
ADCA/SiO ₂ (50/50)	> T (Onset) ¹	175	205	730
ADCA/CaSO ₄ (32/68)	> T (Onset) ¹	180	207	430
ADCA/SiO ₂ (30/70)	> T (Onset) ¹	150	194	340
ADCA/SiO ₂ (20/80)	> T (Onset) ¹	145	197	250
ACVA	120 [62]	75	125	580
ACVA/SiO ₂ (50/50)	> T (Onset) ¹	105	129	220
IMD	≤ T (Onset) ¹	145	160	620
IMD/SiO ₂ (50/50)	> T (Onset) ¹	110	153	280
Euparen	90 ²	155	193	1250
Euparen/SiO ₂ (50/50)	93 ²	190	210	570

wurden gezielt Proben erhalten, die gerade noch oder gerade nicht mehr deflagrieren. In Tabelle 3.2 ist eine Übersicht über das Deflagrationsverhalten der Reinstoffe gegeben. Die verwendeten Substanzen und ihre Eigenschaften werden anschließend einzeln erläutert.

Tabelle 3.2: Allgemeine Übersicht über das Deflagrationsverhalten der untersuchten Substanzen (Induktionszeiten auf 10 s gerundet)

Substanz	Gasbildung	Induktionszeit [s]	Deflagrationsgeschwindigkeit	
			[mm/s] Anz. unten	[mm/s] Anz. oben
ADCA	groß	20	13	0,4
ACVA	gering	10	25	0,7 ³
IMD	gering	90	5	0,1
Euparen/SiO ₂ (50/50)	gering	130	0,2	keine

¹Abgeleitet aus Versuchsbeobachtungen

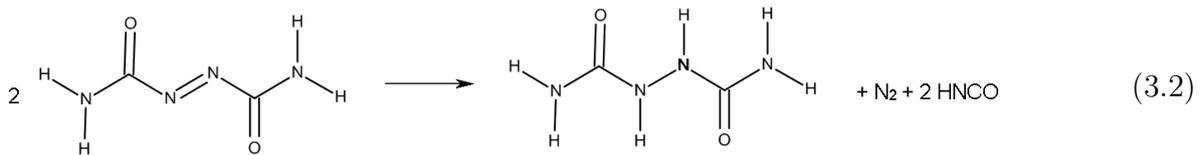
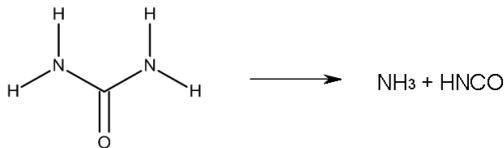
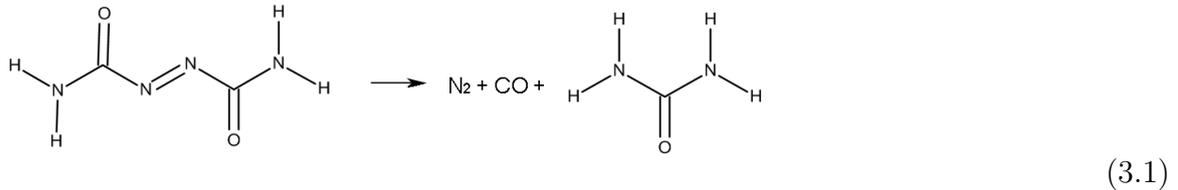
²Ungefährer Wert in der DSC ermittelt

³50 %-ige Mischung mit Kieselgur

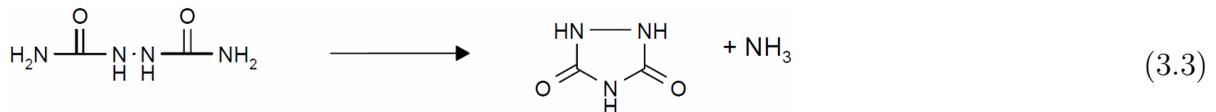
Azodicarbonamid (ADCA)

Azodicarbonamid (ADCA, $C_2H_4N_4O_2$) ist ein deflagrationsfähiger Stoff, der in der Kunststoffindustrie als Treib- und Blähmittel eingesetzt wird, um Schaumstrukturen zu erzeugen. Aufgrund seiner Effektivität (220 mL Gasausbeute/g ADCA) findet es weite Verbreitung und ist von hoher Bedeutung in Kunststoff- und Kautschukanwendungen [63,64]. Azodicarbonamid enthält als funktionelle Gruppen die Azogruppe $-N=N-$, zwei Aminogruppen $-NH_2$ und zwei Carbonylgruppen $-CO-$. Die Azogruppe ist als eine reaktive Gruppe bekannt, die auf die Instabilität einer Verbindung hindeutet [19,65].

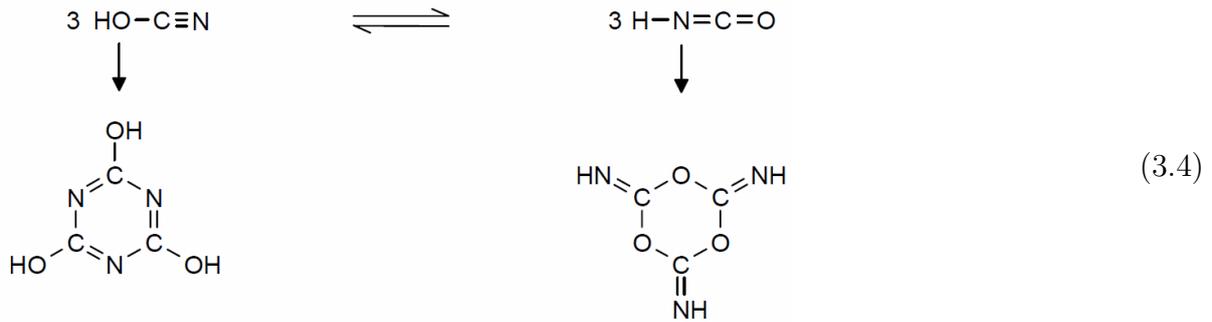
Die Zersetzung von ADCA ist komplex und Gegenstand verschiedener Forschungsarbeiten [66–71]. Die Veröffentlichungen der letzten zehn Jahre nehmen zwei verschiedene Mechanismen an, die abhängig von der Temperatur unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Nach Reaktionsmechanismus 1 wird zunächst Stickstoff, Kohlenmonoxid und Harnstoff gebildet, welcher zu Ammoniak und Cyansäure weiter reagiert (Gleichung (3.1)). Nach Reaktionsmechanismus 2 reagieren zwei Moleküle ADCA zu jeweils einem Molekül Hydrazodicarbonamid und Stickstoff, sowie zwei Molekülen Cyansäure (Gleichung (3.2)) [72].



Aus Hydrazodicarbonamid entstehen Urazol und Ammoniak:



Cyansäure neigt zur Trimerisierung. Cyansäure und das Trimer Cyanursäure stehen im Gleichgewicht mit ihren Tautomeren Isocyansäure bzw. Isocyanursäure:



Als weiteres festes Reaktionsprodukt entsteht Cyamelid durch die Polymerisation von Cyansäure bzw. Cyanursäure. Neben diesen molekularen Reaktionen ist es wahrscheinlich, dass radikalische Reaktionen auftreten [73]. Levai et al. zeigten, dass komplexe radikalische Übergangszustände auftreten [70]. Sie gaben auch an, dass der Reaktionsweg beispielsweise davon abhängt, ob während der Zersetzung Schaum entsteht, welcher Stofftransportvorgänge und infolgedessen einzelne Reaktionen beeinflusst.

Aufgrund der Vielzahl an Reaktionen, deren Umsatz jeweils abhängig von den Reaktionsbedingungen ist, kann nicht theoretisch vorhergesagt werden, wie groß die Mengenanteile der einzelnen Reaktionsprodukte sind. Diese Mengenanteile wurden daher experimentell untersucht, indem ADCA unter Luft thermisch zersetzt wurde [74]. Eine Analyse ergab, dass bei der Zersetzung von ADCA

- 32 gew.% gasförmige Produkte,
- 41 gew.% feste Produkte,
- 27 gew.% Sublimat

entstehen. Dabei bestehen die gasförmigen Produkte aus

- 65 vol.% Stickstoff,
- 32 vol.% Kohlenmonoxid,
- 3 vol.% andere Gase (Ammoniak, Kohlendioxid etc.).

Die festen Produkte und das Sublimat bestehen unter anderem aus

- 39 gew.% Urazol,
- 26 gew.% Cyanursäure,
- 2 gew.% Hydrazodicarbonamid,
- 1 gew.% Cyamelid.

Die Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion von ADCA wurde aus DSC-Messungen mit unterschiedlichen Heizraten bestimmt. Aus zwei verschiedenen, voneinander unabhängigen Quellen ist der Wert 186 kJ/mol bekannt [25, 75]. Diese Untersuchungen zeigten außerdem, dass die Zersetzung autokatalytisch verläuft.

Die Berechnung der Sauerstoffbilanz eines Moleküls erlaubt eine erste Abschätzung, ob eine Substanz tendenziell explosionsgefährlich ist. Ist sie größer als -200, sind Hinweise auf explosive Eigenschaften gegeben [18]. Die Sauerstoffbilanz von ADCA beträgt -55,1, das heißt es ist von explosiven Eigenschaften auszugehen [76].

Azocyanovaleriansäure (ACVA)

Eine weitere verwendete Azoverbindung ist die Azocyanovaleriansäure (ACVA), welche ebenfalls in der Kunststoffindustrie Anwendung findet. Sie dient als Radikalstarter bei Polymersynthesen [77]. ACVA enthält als funktionelle Gruppen die Azogruppe $-\text{N}=\text{N}-$, zwei Cyanidgruppen $-\text{C}\equiv\text{N}$ und zwei Carboxylgruppen $-\text{COOH}$. Die Azogruppe und die Cyanidgruppen deuten auf instabile Eigenschaften der Verbindung hin. Die Strukturformel von ACVA wird in Abbildung 3.1 dargestellt.

Imidazolderivat (IMD)

Als dritte Substanz wurde ein Imidazolderivat (IMD) ausgewählt. Die genaue Struktur dieser Verbindung oder weitere Informationen sollen nicht veröffentlicht werden. Aufgrund der in Tabelle 3.1 dargestellten DSC-Messungen und Stoffdaten, die im folgenden Abschnitt 3.1.2 aufgeführt werden, ist die Substanz hinreichend charakterisiert.

Euparen, Dichlofluanid

Euparen war ein Pflanzenschutzmittel, das als Wirkstoff Dichlofluanid (1,1-Dichlor-N-((dimethylamino)sulfonyl)-1-fluor-N-phenyl-methansulfenamid) enthielt. Es verlor im Jahr 2003 seine Zulassung und wird demzufolge heute nicht mehr hergestellt [78]. Es gab ein Folgeprodukt „Euparen M WG“ mit Wirkstoff Tolyfluanid, dessen Zulassung im Jahr 2010 widerrufen wurde [79]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die erstgenannte Verbindung Dichlofluanid verwendet. Dichlofluanid enthält eine Vielzahl funktioneller Gruppen, darunter eine tertiäre Aminogruppe, eine Sulfonylgruppe und C-Halogen-Gruppen. Die beiden letztgenannten Gruppen deuten auf instabile Eigenschaften der Verbindung hin. Die Strukturformel von Dichlofluanid wird in Abbildung 3.2 dargestellt.

Kieselgur und Calciumsulfat

Kieselgur ist ein feines, weißes und hochporöses Pulver, das hauptsächlich aus nichtkristallinem Siliziumdioxid besteht. Es ist aufgrund seiner Materialeigenschaften vielseitig in der Industrie einsetzbar. Kieselgur ist reaktionsträge, sehr feuerbeständig und besitzt eine Schmelztemperatur von ca. 1700 °C [80]. Calciumsulfat ist ein weißer, geruchloser Feststoff mit einer Zersetzungstemperatur von ca. 700 °C [62].

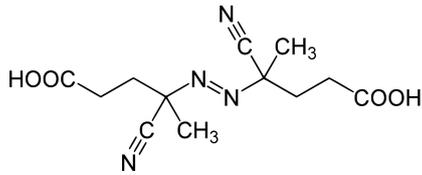


Abbildung 3.1: Azocyanovaleriansäure (ACVA)

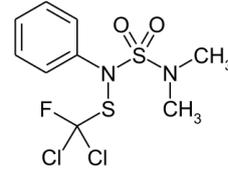


Abbildung 3.2: Dichlofluorid

3.1.2 Stoffdaten

Die effektive Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, Dichte und Partikelgrößen der verwendeten Substanzen bzw. Schüttgütern werden in Tabelle 3.3 dargestellt.

Die effektive Wärmeleitfähigkeit bezieht sich auf das Schüttgut, wie es im Deflagrationstest verwendet wird. Sie wurde experimentell mit dem Hot-Disk-Verfahren bestimmt. Eine Beschreibung des zugrunde liegenden Messprinzips gibt beispielsweise He [81]. Die anderen Größen beziehen sich auf den intrinsischen Wert der Substanz selbst.

Die Wärmekapazität wurde experimentell mit der Pyris Diamond DSC bestimmt. Die Dichte wurde den jeweiligen Sicherheitsdatenblättern entnommen. Die Partikelgrößen wurden volumetrisch mit der Methode der Laserlichtbeugung bestimmt. Die Partikelgrößen aller verwendeter Substanzen liegen in einem ähnlichen Bereich.

Die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit sind temperaturabhängig. Sie nehmen normalerweise mit steigender Temperatur zu. In Tabelle 3.3 werden die Stoffdaten bei Raumtemperatur dargestellt. Die effektive Wärmeleitfähigkeit von ADCA/SiO₂ (50/50) bei 80 °C wurde experimentell zu $\lambda_{eff} = 0,122 \text{ W/(m K)}$ bestimmt.

Tabelle 3.3: Effektive Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, Dichte und Median der Partikelgrößen der verwendeten Substanzen bei 20 °C, Mischungsverhältnisse in Massenprozent

Substanz	λ_{eff} [W/(m K)]	c_p [J/g K]	ρ [g/cm ³]	d_P [µm]
ADCA	0,084	1,20	1,65 [82]	7,5
ADCA/SiO ₂ (50/50)	0,085	0,93	-	15,5
ADCA/CaSO ₄ (32/68)	0,118	0,90	-	10,8
ADCA/SiO ₂ (30/70)	-	0,86	-	11,9
ADCA/SiO ₂ (20/80)	-	0,88	-	12,7
ACVA	-	1,38	-	-
ACVA/SiO ₂ (50/50)	0,083	0,96	-	15,5
IMD	0,045	1,25	-	3,3
IMD/SiO ₂ (50/50)	0,062	0,96	-	5,5
Euparen/SiO ₂ (50/50)	-	0,84	-	11,4
SiO ₂	0,077	0,64	2,21 [80]	10,5

Anhand der effektiven Wärmeleitfähigkeit wird festgestellt, ob die Geschwindigkeit des Wärmetransports in den verschiedenen Schüttgütern als gleich oder unterschiedlich eingeordnet werden kann. Wie aus Tabelle 3.3 hervor geht, liegen die Werte zwischen $\lambda = 0,045 \text{ W}/(\text{m K})$ und $\lambda = 0,163 \text{ W}/(\text{m K})$.

Die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttungen ist etwas höher als die Wärmeleitfähigkeit von Luft ($\lambda = 0,0262 \text{ W}/(\text{m K})$ [83]), jedoch wesentlich geringer als die Wärmeleitfähigkeit von Metallen ($\lambda \approx 8 \text{ W}/(\text{m K})$ bis $400 \text{ W}/(\text{m K})$ [84]).

Die effektive Wärmeleitfähigkeit liegt bei den verwendeten Substanzen jeweils in einem ähnlichen Bereich. Insbesondere unterscheidet sich die effektive Wärmeleitfähigkeit der reaktiven Substanzen nicht wesentlich von der von Kieselgur. Daher ist das instationäre Temperaturprofil in Kieselgur weitestgehend mit den Temperaturprofilen der reaktiven Substanzen vergleichbar. In Abschnitt 4.1.2.1 wird die experimentell bestimmte Temperaturverteilung in einer Kieselgur-Schüttung innerhalb der Versuchsanordnung diskutiert.

3.2 Versuchsaufbauten und -durchführung

3.2.1 Entwicklung der neuen Messsysteme

Die Bezugspunkte in der Entwicklung eines optimierten Messsystems zur Beurteilung der Deflagrationsfähigkeit waren die bestehenden Systeme, welche in VDI 2263-1 (Abschnitt 1.6) und im UN-Prüfhandbuch (UN Test C.2) beschrieben sind. Sie gelten als Stand der Technik, haben sich seit vielen Jahren etabliert und sind als Standard-Deflagrationsprüfungen allgemein hin akzeptiert. Für diese Arbeit dienen sie als Referenzmethoden. Die neu entwickelten Messsysteme sollen mindestens die Leistungsfähigkeit und Ergebnisqualität der Referenzmethoden erreichen. Außerdem sollten die Aufbauten in ihren Grundzügen nicht verändert werden, bewährte Merkmale, wie zum Beispiel die Verwendung eines zylinderförmigen Probengefäßes, sollten beibehalten werden.

Ein drittes Messsystem, der UN Test C.1, der ebenfalls zu den gängigen Prüfmethoden zur Beurteilung der Deflagrationsfähigkeit zählt, wurde im Rahmen einer Abschlussarbeit verwendet [76]. Dabei wurde die Eignung zur Beurteilung des Deflagrationsverhaltens unter verschiedenen Randbedingungen untersucht. Es wurde gezeigt, dass in diesem Messsystem die Höhe der Schüttung aufgrund der begrenzten Höhe des Probenbehälters zu gering ist, um die selbstständige Ausbreitungsfähigkeit einer Deflagration zu beurteilen. Des Weiteren ist in diesem Druckbehälter keine Möglichkeit zur Temperaturmessung gegeben. Aufgrund dieser Nachteile wurde die Verwendung dieses Messsystems nicht weiter in Betracht gezogen. Die Auseinandersetzung damit brachte jedoch wichtige Impulse für eine geeignete Dimensionierung der neuen Messsysteme.

Im ersten Entwicklungsschritt wurde ein Druckbehälter mit einem ausreichenden Volumen verwendet, damit die in VDI 2263-1 beschriebene Messanordnung innerhalb des Behälters aufgebaut werden kann. Dies ermöglichte ein Druckbehälter mit einem Volumen von 4 L. Die Idee dahinter war, mit dem neuen System eine Möglichkeit zur Messung unter Druck vorzusehen und dabei möglichst wenig Änderungen am bestehenden System vorzunehmen. Die Details zur Gestaltung des Versuchsaufbaus werden in Abschnitt 3.2.4 beschrieben. Die grundlegenden Arbeiten zur Entwicklung des 4-L-Druckbehälters wurden im Rahmen einer Abschlussarbeit vorgenommen [76].

Das neue Messsystem wurde umfassend getestet, indem Vergleichsmessungen im neuen und alten System durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind, dass die Durchführung der Deflagrationsprüfung im 4-L-Druckbehälter zur gleichen oder zu einer konservativeren Beurteilung und Einstufung führen würde. Auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in den einzelnen Messsystemen wird in Abschnitt 4.4.1 eingegangen. Nachdem die Eignung dieses Messsystems grundsätzlich sichergestellt war, wurden zahlreiche Messreihen mit dem 4-L-Druckbehälter durchgeführt.

Um die Leistungsfähigkeit der Prüfmethode zu verbessern und um gewisse Limitationen zu überwinden, wurde ein weiteres Messsystem, nämlich der 200-mL-Druckbehälter entwickelt. Eine Limitation des 4-L-Druckbehälters ist, dass bei einer gegebenen Probenmenge der maximale Druck relativ niedrig ist. Bei der Deflagration von 85 g AD-CA beträgt der maximale Druck 18 bar. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung des Versuchsaufbaus wurde darin gesehen, den Substanzverbrauch pro Prüfung weiter zu

reduzieren. Nachdem bei Messungen im 4-L-Druckbehälter bereits gezeigt wurde, dass eine Füllhöhe von 9 cm ausreicht, wurde experimentell untersucht, inwieweit der Rohrdurchmesser reduziert werden kann (Abschnitt 4.3.3). Hierbei war zu beachten, dass der Mindestrohrdurchmesser größer sein muss, als der Löschdurchmesser bei den gewählten Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur, Wärmeübergangskoeffizient, Prüfsubstanz). Bei einem Rohrdurchmesser von 3 cm und einem Behältervolumen von 200 mL wurden die gewünschten Anforderungen erreicht.

Das dritte Messsystem, das im Rahmen dieser Arbeit erstmalig verwendet wurde, ist der 18-L-Druckbehälter. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um eine Erweiterung des 4-L-Druckbehälters. Dieser wurde mit einem Ausgleichsbehälter mit einem Volumen von 14 L verbunden. Damit war es möglich, Messungen bei erhöhtem oder vermindertem Druck durchzuführen, wobei der Druck während der Messung annähernd konstant gehalten wird. Mit diesem Messsystem wurden nur wenige Versuche durchgeführt. Die Validierung des Systems ist insofern gegeben, dass sich der Versuchsaufbau nur dadurch von dem des 4-L-Druckbehälters unterscheidet, dass eine Verbindung zu einem Ausgleichsbehälter hergestellt wurde und ein Prüfrohr mit einem Durchmesser von 3 cm verwendet wurde, um den Druckanstieg während der Deflagration gering zu halten. So kann dieses System grundsätzlich zur Beurteilung des Deflagrationsverhaltens bei konstantem Druck verwendet werden. Es ist allerdings insbesondere bei diesem Messsystem, vor allem bei geringen Drücken, ein mögliches Quenchen einer Deflagration aufgrund des Löschdurchmessers in Betracht zu ziehen. Da in diesem Messsystem keine signifikante Druckerhöhung entsteht, kommt diesem Sachverhalt aufgrund des geringen Rohrdurchmessers eine hohe Bedeutung zu.

3.2.2 Anzündquellen

Zur Initiierung einer Deflagration sind grundsätzlich verschiedene Anzündquellen gebräuchlich. Nach VDI 2263-1 können beispielsweise eine Glühwendel, eine Glühkerze, ein Mikrobrenner oder eine Zündmischung (Silizium/Bleioxid im Gewichtsverhältnis 3:2, Thermitmischung) verwendet werden. Es ist notwendig, dass der Energieeintrag der Anzündquelle bei jedem Versuch identisch ist. Nur dann macht die Ermittlung und der Vergleich von Induktionszeiten Sinn.

In einer Abschlussarbeit wurden Glühwendel und Glühkerze vergleichsweise verwendet [76]. Es wurde festgestellt, dass die Glühwendel zwar höhere Temperaturen erreicht, aber eine kleinere Oberfläche hat als die Glühkerze. Demzufolge ist der Gesamt-Wärmestrom bei Verwendung einer Glühkerze größer. Infolgedessen traten in den Experimenten Grenzfälle auf, die mit der Glühkerze angezündet werden konnten, jedoch nicht mit der Glühwendel. Der stärkere Energieeintrag der Glühkerze ist der ausschlaggebende Grund, weshalb sie im Vergleich zur Glühwendel bevorzugt wird. Weitere Vorteile der Glühkerze sind die einfache Handhabbarkeit und technische Implementierbarkeit in den einzelnen Messsystemen. Sie wird, wie bei der Beschreibung der Messsysteme (Abschnitt 3.2) noch im Detail erläutert wird, entweder direkt in das Prüfrohr geschraubt oder mit einem Adapter durch den Autoklaven geführt. Weiterhin ist ihre Zuverlässigkeit und mechanische Unempfindlichkeit höher, als die einer Glühwendel. Die Glühkerze hält

bei einer elektrischen Leistung von 40 W ihre Temperatur von ca. 600 °C für eine Stunde. Die Oberflächentemperatur der Glühkerze ist durch die angelegte elektrische Leistung im Bereich zwischen 150 °C bis 1000 °C beliebig einstellbar. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die Oberflächentemperatur bei einer bestimmten elektrischen Leistung gut reproduzierbar ist. Eine Glühkerze spiegelt gut die realen Bedingungen wider. Typische Deflagrationsszenarien in der Realität sind beispielsweise, dass heiße Fremdkörper in ein Schüttgut fallen oder aufgrund von Fehlfunktionen oder Abweichungen vom Sollbetrieb heiße Oberflächen entstehen.

Wenn mit einer Zündmischung angezündet wird, wird die Probe mit wenigen Gramm der Zündmischung überschichtet und die Zündmischung wird mit einer Glühwendel oder Glühkerze angezündet. Um Flüssigkeiten anzuzünden, kann die Zündmischung in einer Latexhülle an der Glühwendel bzw. Glühkerze befestigt werden [85]. Der eigentliche Wärmeeintrag findet durch die Zündmischung statt, welche in kurzer Zeit sehr hohe Temperaturen an der Oberfläche der Probe entwickelt. Die zugeführte Wärmemenge ist während der Zeit, in der die Zündmischung wirksam ist (einige Sekunden) wesentlich höher, als bei Anzündung mit Glühkerze. Nachteilig ist jedoch die kurze Zeitdauer des Wärmeeintrags.

Die Verwendung eines Mikrobrenners kommt vor allem bei offenen Messsystemen in Frage. Die Flamme des Brenners ist schwer kontrollierbar und es wäre im Vergleich zu den anderen Anzündquellen ein hoher Aufwand erforderlich, um bei jedem Versuch einen konstanten Energieeintrag zu garantieren. In geschlossenen Systemen kommt das Problem der generellen technischen Realisierung hinzu. Es sollen Versuche in beliebigen, definierten Gasatmosphären durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang erscheint die Verwendung eines Mikrobrenners, der Sauerstoff zur Verbrennung benötigt, nicht sinnvoll. Selbst wenn der Sauerstoff von außen zugeführt würde, kann nicht garantiert werden, dass die Gasatmosphäre im Inneren des Messsystems von der Anzündquelle nicht beeinflusst wird, beispielsweise bei einer unvollständigen Verbrennung. Aufgrund der geschilderten Nachteile wurde von der Verwendung eines Mikrobrenners in den entwickelten Messsystemen abgesehen.

Aufgrund der beschriebenen Vorteile wurde die Glühkerze als Standard-Anzündquelle in den entwickelten Messsystemen ausgewählt. Bei schwer anzündbaren Substanzen kann zusätzlich eine Zündmischung verwendet werden. Die gesammelten experimentellen Erfahrungen zeigen, dass die Glühkerze eine Lebensdauer von mindestens zwei Wochen bei täglichem Messbetrieb aufweist. Alterungseffekte der Glühkerze wurden nicht beobachtet. In der Regel versagte die Glühkerze bei übermäßiger Belastung, beispielsweise wenn viele Messungen mit langer Einschaltzeit ($t > 5$ min) durchgeführt wurden. Bei kurzen Einschaltzeiten ($t < 1$ min) war die Glühkerze auch über Zeiträume von mehr als zwei Wochen verfügbar.

3.2.3 Offene Systeme: VDI-Test und UN-Test-C.2

Versuchsaufbau

Für die Deflagrationsprüfung nach VDI 2263-1 stand der standardmäßige Versuchsaufbau zur Verfügung, wie er in der VDI-Richtlinie beschrieben ist [23]. Um Auswirkungen auf die Prüfergebnisse zu studieren, wurden gewisse Details des Aufbaus abgewandelt. So wurden neben dem vorgesehenen Glasrohr auch Stahlrohre verwendet, und die Rohrdurchmesser wurden zwischen 20 mm und 50 mm variiert. Die Länge der Rohre betrug 20 cm bis 28 cm. Die Versuchsanordnung wird in Abbildung 3.3 dargestellt.

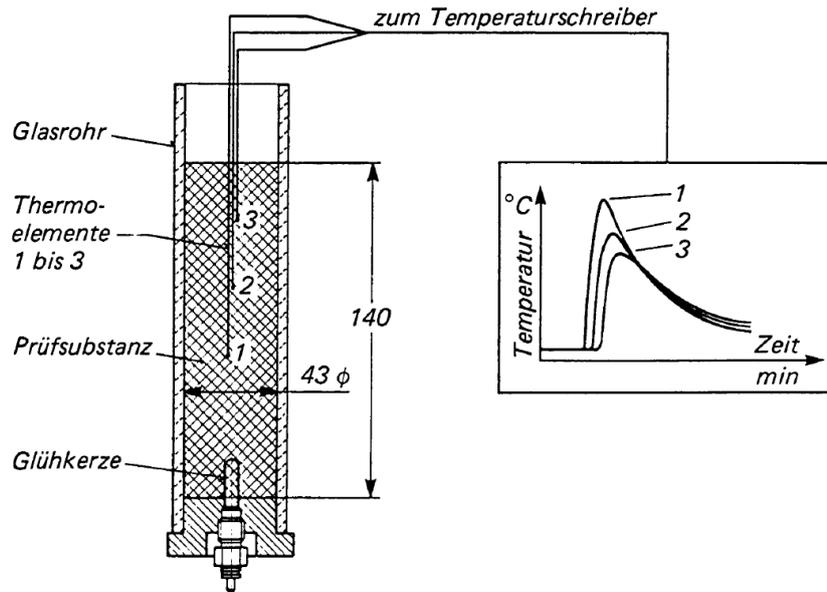


Abbildung 3.3: Versuchsanordnung der Deflagrationsprüfung laut VDI 2263-1 [23]

In der Mitte des Rohrquerschnitts wurden vier Thermo-elemente angebracht, die bei Versuchen mit 9 cm Füllhöhe einen definierten Abstand von 2 cm zueinander hatten. Dabei kamen 1,5 mm NiCr-Ni-Mantelthermo-elemente zum Einsatz. Die Temperatursignale wurden mit einer Delphin Box der Firma Delphin Systems GmbH erfasst und über einen RS-232/422-Converter an den Messrechner übertragen. Dort wurden die Temperatur-Zeit-Verläufe mit Hilfe der Software „MessHaus“ (Firma Delphin Systems GmbH) während der Messung angezeigt und abgespeichert. Die Abtastfrequenz lag bei einem Wert pro Sekunde.

Die Anzündquelle (Glühdraht oder Glühkerze) war an der Rohrunterseite positioniert und mittels eines Labornetzgeräts konnte eine gewünschte Leistung eingestellt werden. Es kam das Labornetzgerät „Power Supply EA PS 9032-20“ der Firma Elektro-Automatik GmbH und Co. KG zum Einsatz, welches eine Spannung zwischen 0 V und 32 V DC sowie eine Stromstärke zwischen 0 A und 20 A ausgibt.

Der Aufbau des UN Tests C.2 (Deflagration Test) entsprach den Vorgaben des UN-Prüfhandbuchs [18, S. 261]. Das verwendete Dewar-Gefäß wird in Abbildung 3.4 skizziert, in der auch die Markierungen der Temperaturmessstellen enthalten sind.

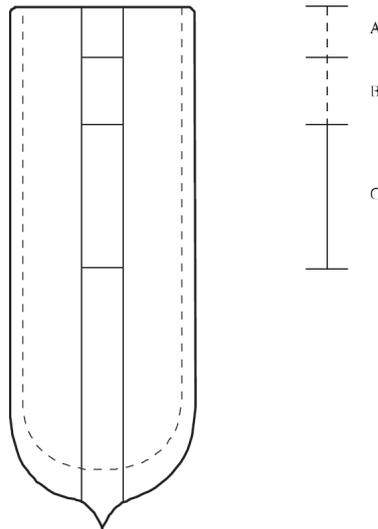


Abbildung 3.4: Versuchsanordnung der Deflagrationsprüfung laut UN Test C.2 [18]

Die Füllhöhe liegt 20 mm unterhalb des oberen Randes (Bereich A). Der Bereich B dient mit einer Länge von 30 mm als Anlaufstrecke der Deflagration. Im Bereich C (Länge: 50 mm) wird die Ausbreitungsrate bestimmt. Die Temperaturaufzeichnung erfolgte mit Temperaturmessschreibern.

Versuchsdurchführung

Die Versuche an der Apparatur, die in VDI 2263-1 beschrieben ist, wurden im Rahmen einer Masterarbeit bei Bayer Technology Services GmbH im sicherheitstechnischen Laboratorium der Abteilung „Process and Plant Safety“ durchgeführt [76]. Das Messsystem wurde unter einem Laborabzug bei normalen atmosphärischen Bedingungen (Umgebungsdruck, offenes System) betrieben.

Das Prüfrohr wurde in der Regel bis zu einer Höhe von 9 cm befüllt, sodass bei jedem Versuch ein gleiches definiertes Volumen vorlag. Für Standard-Versuche wurde eine lose Schüttung der Substanz eingegeben. Bei den Versuchen mit erhöhter Schüttdichte wurden jeweils 15 g der Substanz eingegeben und anschließend mit einem an einer Stativstange befestigten Gummistopfen verdichtet. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis die gewünschte Füllhöhe erreicht war. Nach dem Einfüllen wurde die Masse der eingegebenen Substanz bestimmt, sodass bei jeder Messung die Schüttdichte angegeben werden kann.

Anschließend wurde das Rohr an der Klemme einer Stativstange befestigt und die vier Thermoelemente wurden so angebracht, dass sie sich in der Mitte der Schüttung befanden. Dabei war das untere Thermoelement ca. 1 cm oberhalb der Anzündquelle positioniert. Bei Verwendung kleinerer Rohre wurden diese vor dem Befüllen in das große Rohr gestellt und mit geeigneten Distanzstücken im oberen Bereich fixiert. Bei Versuchen mit erhöhter Anfangstemperatur wurde das Prüfrohr mit einer elektrischen Heizmanschette vor Versuchsbeginn auf die gewünschte Temperatur erwärmt.

Eine Messung begann mit dem zeitgleichen Anlegen einer elektrischen Leistung und dem Starten der Temperatur-Zeit-Aufzeichnung. Da sich die Anzündquelle während der Messung erwärmt, steigt der elektrische Widerstand und somit die angelegte Spannung. Um diesen Anstieg zu korrigieren, wurde die elektrische Leistung während einer Messung durch Regelung der Stromstärke konstant auf dem gewünschten Wert gehalten. Nachdem keine Reaktion mehr zu verzeichnen war, wurde die Messung gestoppt. Wenn eine Substanz nicht zu deflagrieren begann, wurde der Versuch in der Regel nach fünf Minuten beendet.

Der Beginn und die Ausbreitung einer Deflagration wurden mittels vier Thermoelementen detektiert, die in einem bestimmten Abstand voneinander angebracht waren. Der Abstand betrug bei den Messungen mit 9 cm Füllhöhe 2 cm und wurde bei anderen Füllhöhen proportional angepasst.

Die Deflagrationsprüfungen im Messsystem des UN-Tests C.2 wurden in einem Bunkerraum der Bundesanstalt für Materialprüfung und -forschung (BAM) durchgeführt. Die Probe wurde vor dem Versuch in einem Ofen auf eine Temperatur von 50 °C erwärmt. Die Anzündung der Probe erfolgte mit einem Gasbrenner von oben.

3.2.4 Geschlossenes System 1: 4-L-Druckbehälter

Versuchsaufbau

Der Aufbau einer Deflagrationsprüfung innerhalb eines 4-L-Autoklaven wurde mit dem Ziel entwickelt, eine vergleichbare Versuchsanordnung wie in VDI 2263-1 innerhalb eines geschlossenen Systems zu erhalten. Das Messsystem ist in den Abbildungen 3.5 und A.1 (Bild im Anhang) dargestellt.

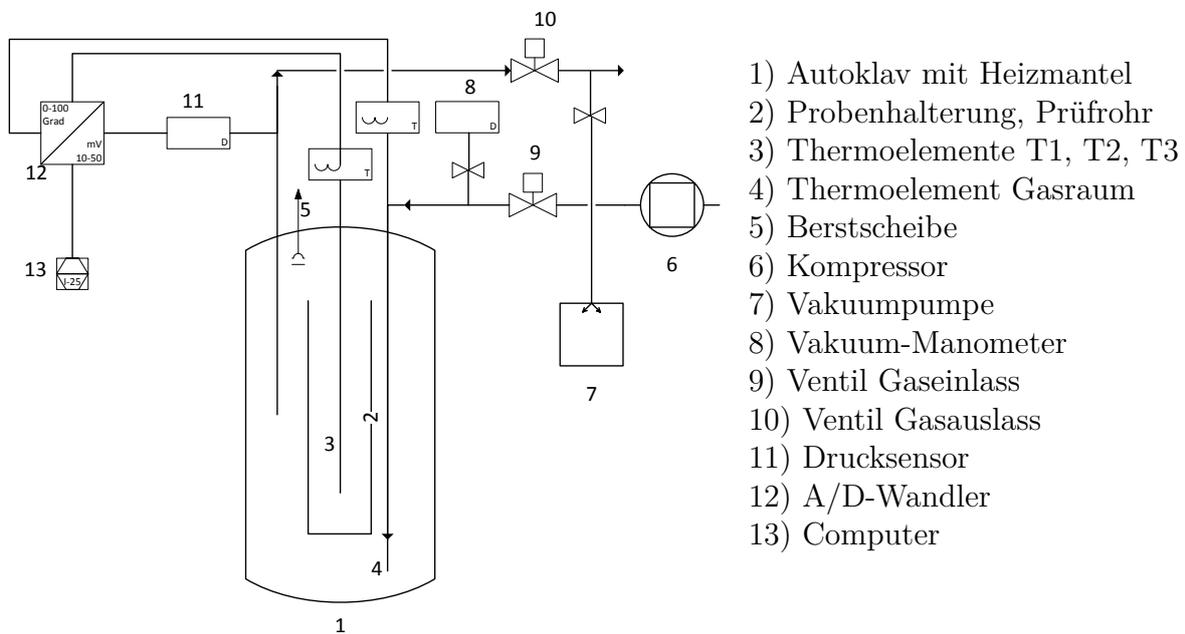


Abbildung 3.5: Fließbild des 4-L-Autoklaven

Der Autoklav ist für einen statischen Druck von 400 bar bei einer Temperatur von 400 °C ausgelegt. Ebenso hält er einem Vakuum bis zu 5 mbar zuverlässig stand. Die Berstscheibe wurde so ausgewählt, dass der Berstdruck der Berstscheibe 50 % der maximal zulässigen Druckbelastung des Behälters nicht übersteigt. Der Autoklav wurde auf einem hydraulisch höhenverstellbaren Tisch montiert. Der Deckel wurde über dem Autoklaven in einer festen Position fixiert. Zum Verschließen des Autoklaven wurde der Tisch nach oben bewegt, zum Öffnen nach unten. Dies bietet die Möglichkeit, die schweren Teile unter geringem Krafteinsatz bewegen zu können. Darüber hinaus konnten außen an dem starr an der Halterung montierten Deckel Anbauteile (Rohre, Messsensoren etc.) installiert werden, die während des Öffnens und Schließens des Autoklaven nicht ab- oder angebaut werden müssen. An der Wandung des Autoklaven wurde ein Aluminiumheizmantel mit Thermoelement angebracht. Zur Regelung der Temperatur des Heizmantels wurde ein „West 6100+ Temperature Controller“ der Firma ISE, Inc. verwendet.

Am Deckel befinden sich die Durchführungen für Gaseinlass und -auslass, Thermolemente, Berstscheibe und Anzündvorrichtung. Es wurden 1/4"-Rohre mit Swagelok-Verbindungen zur Ein- und Ausleitung von Gasen verwendet. An den Rohrenden befanden sich elektrisch fernsteuerbare Ventile. An der Rohrleitung für den Gasauslass wurde ein piezoresistiver Druckaufnehmer des Typs PA-10 von der Firma Keller AG angebracht. Er hat einen Messbereich von 0 bara bis 200 bara, eine Auflösung von 0,1 bar und eine Ansprechzeit von 10 ms. Das Messsignal wurde von einem piezoresistiven Verstärker des Typs 4603B10 der Firma Kistler Instrumente AG erfasst. Bei Versuchen unter reduziertem Anfangsdruck wurde zusätzlich ein manuelles Manometer verwendet, mit dem der Druck im Bereich zwischen 0 mbara und 1500 mbara auf 10 mbar genau abgelesen werden konnte.

Analog zum Versuchsaufbau des offenen Systems wurden drei Thermolemente (T1, T2, T3) zur Temperaturmessung mittig innerhalb des Prüfrohrs in unterschiedlichen Höhen platziert. Es wurden 1,5 mm NiCr-Ni-Mantelthermolemente vom Typ K verwendet. Thermolement 1 (T1) war in einer Höhe von 4 cm, T2 in einer Höhe von 6,5 cm und T3 in einer Höhe von 8,5 cm angebracht, jeweils gemessen vom Boden des Prüfrohrs. Die Temperaturmessstellen wurden für einzelne Experimente im Bedarfsfall variiert. Ein weiteres Thermolement wurde außerhalb des Prüfrohrs in der Nähe des Bodens des Autoklaven positioniert. Die Thermolemente wurden an eine SAM-Modulbox S1 der Firma Bedo Elektronik GmbH angeschlossen.

Die einzelnen Signale der SAM-Modulbox und des Druckmesswandlers wurden über eine Multi Choice USB-Box der Firma Goldammer GmbH an den Messrechner gesendet. Dort wurden die Druck- und Temperaturverläufe in einem „LabView“-Programm angezeigt und gespeichert.

Das Prüfrohr mit einem Innendurchmesser von 48 mm und einer Höhe von 13,5 cm wurde am Deckel des Autoklaven aufgehängt. Für Standardversuche wurde es bis zu einer Höhe von 9 cm mit Substanz befüllt. Der Abstand des Prüfrohrs zum Boden des Autoklaven betrug 0,5 cm und der Abstand zum Deckel 1,5 cm. Zur Aufhängung wurden zwei Gewindestangen verwendet. Dieses Konstrukt erfüllte neben der Rohr-Aufhängung eine zweite Funktion, nämlich dass der Anzündstrom durch die Gewindestangen zur Glühkerze geleitet wird.

Versuchsdurchführung

Die Autoklavenversuche wurden in einem Bunkerraum der BAM durchgeführt. Über einen räumlich getrennten Bedienstand im Bunker-Vorraum wurden die Messungen gestartet und beendet.

Prinzipiell wurde bei der Vorbereitung der Proben gleich vorgegangen, wie bei den Experimenten am offenen System. In Zuge der experimentellen Arbeiten wurde jedoch der Einfüllprozess der Probe in das Prüfrohr verbessert. Während bei den Experimenten am offenen System ausschließlich auf das Volumen der Schüttung geachtet wurde, wurde bei Experimenten im geschlossenen System auch die Masse beachtet. Da das Einfüllen einem gewissen Zufallseinfluss unterliegt, kann die Masse der Proben variieren, wenn ausschließlich darauf geachtet wird, bei jeder Probe ein gleiches Schüttvolumen zu erhalten. Dies führt zu Proben mit unterschiedlichen Schüttdichten und verschlechtert die Reproduzierbarkeit einzelner Messungen.

Aus diesem Grund wurde ein einheitliches und standardisiertes Schema zum Einfüllen der Proben in das Prüfrohr etabliert, welches gewährleistet, in jeder Messung identisch vorbereitete Proben zu verwenden. Der wichtigste Aspekt hierbei ist die Verwendung von Proben mit jeweils konstanter Schüttdichte. Das heißt, dass nicht nur das Volumen, sondern auch die Masse einer bestimmten Substanz für alle Versuche, bei sonst gleichen Parametern, identisch war.

Bei der Herstellung von Schüttungen mit geringer Schüttdichte wurde wie folgt vorgegangen. Es wurde eine definierte und immer gleiche Masse an Substanz eingefüllt (bei sonst gleichen Parametern). Diese Masse war so kalkuliert, dass die Füllhöhe ca. 0,5 cm bis 1 cm über der gewünschten Füllhöhe lag. Durch Klopfen während des Einfüllens wurde die Schüttung ein wenig verdichtet, sodass sie nach unten bis zu der Stelle sank, an der die gewünschte Füllhöhe markiert war. Der Abstand zur Rohroberseite wurde mit einem Zollstock nachgemessen, um auf jeweils 3 mm genau gleiche Füllhöhen zu erhalten. Somit war sichergestellt, dass bei allen Versuchen Schüttungen mit identischer Schüttdichte vorlagen. Als Richtwert wurde etabliert, in etwa 5 % mehr Masse in das Prüfrohr einzuwiegen als zum Herstellen einer vollkommen losen Schüttung nötig wäre.

Schüttungen mit hoher Schüttdichte wurden mit einer definierten Kraft in mehreren Schritten während des Einfüllens verdichtet. Es wurden jeweils 12 g Substanz in das Rohr gegeben und mit einer Kraft von 80 N verdichtet. Zum Verdichten wurde das Rohr auf eine Kraftmessdose mit einer Querschnittsfläche von $8,55 \text{ cm}^2$ gestellt und die Substanz mit einer zylinderförmigen Vorrichtung angedrückt. Dabei wirkte auf die Substanz ein Druck von $9,36 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$. Es wurden so oft einzelne Teilmengen zugegeben und verdichtet, bis die gewünschte Füllhöhe exakt erreicht war. Im Unterschied zu den Versuchen in der offenen Apparatur wurde hier mit jeweils konstanter und definierter Kraft verdichtet, sodass von gleichmäßigeren Schüttungen auszugehen ist.

Nachdem das Prüfrohr befüllt war, wurde es an der vorgesehenen Vorrichtung am Autoklavendeckel aufgehängt. Dabei wurde beachtet, die Schüttung durch die Thermoelemente wenig zu beeinflussen, indem das Rohr von unten in einer senkrechten Achse nach oben bis zur gewünschten Position geführt wurde. Anschließend wurden die Gewindestangen auf beiden Seiten jeweils miteinander verbunden und der Autoklav verschlossen.

An dieser Stelle muss unterschieden werden, bei welchen Bedingungen der einzelne Versuch durchgeführt wird. Für Versuche unter atmosphärischen Bedingungen wurde nach dem Verschließen nichts weiter unternommen und der jeweilige Versuch direkt gestartet. Für Versuche unter nicht-atmosphärischen Bedingungen musste vor Initiierung der Reaktion die gewünschte Gasatmosphäre hergestellt werden.

Die Einstellung reduzierter Anfangsdrücke erfolgte mithilfe einer Vakuumpumpe. Das Innere des Druckbehälters wurde insgesamt dreimal evakuiert und jeweils mit Stickstoff gespült. Während des dritten Evakuierens wurde der gewünschte Druck mithilfe eines zugeschalteten Vakuum-Manometers eingestellt. Es wurde langsam evakuiert (3 mbar/s), um die Schüttung nicht zu beeinflussen. Sobald der gewünschte Druck erreicht war, wurde das entsprechende Ventil am Gasausgang sofort verschlossen. Danach wurde der eigentliche Versuch gestartet. Während eines Versuchs wurde der Versuchsraum nicht evakuiert, es fand kein Stoffaustausch mit der Umgebung statt. Erhöhte Anfangsdrücke wurden hergestellt, indem Stickstoff in den Druckbehälter geleitet und das Ventil am Gaseinlass sofort verschlossen wurde, als der gewünschte Druck erreicht war.

Eine Messung wurde mit dem simultanen Einschalten des Labornetzgeräts und des Messprogramms begonnen. Während einer Messung wurde die angelegte elektrische Leistung durch Regelung der Stromstärke konstant bei 40 W gehalten. Nachdem keine Reaktion mehr zu verzeichnen war, wurde das Labornetzgerät ausgeschaltet und einige Zeit später die Messung beendet. Zur Druckentlastung wurde das Ventil am Gasauslass geöffnet, und anschließend der Bunkerraum belüftet.

3.2.5 Geschlossenes System 2: 200-mL-Druckbehälter

Der 200-mL-Autoklav wurde prinzipiell in die gleiche Versuchsanordnung eingebettet wie der 4-L-Autoklav (vgl. Abbildung 3.5). Der Aufbau des 200-mL-Autoklaven wird in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. In diesem Messsystem sind alle Möglichkeiten, beliebige Gasatmosphären herzustellen (Unter-/Überdruck, Stickstoffatmosphäre oder andere), wie im 4-L-Druckbehälter gegeben. Ebenfalls wurde die bewährte Nutzung eines Probenhalters in Form eines Prüfrohrs beibehalten, sodass die Probe nicht direkt in den Autoklaven eingefüllt werden musste. Dies ermöglichte, nahezu die gesamte Höhe des Autoklaven auszunutzen und weiterhin eine mögliche Lauflänge für die Reaktionsfront von 9 cm zu gewährleisten. Gleichzeitig konnte die Apparatur zu ca. 33 % befüllt betrieben werden (Volumenanteil der Probe und Einbauten am Gesamtvolumen).

Als Prüfrohr wurde ein Stahlrohr mit einem Innendurchmesser von 2,6 cm und mit einer Höhe von 9 cm verwendet, welches bis zum oberen Rand mit der Probe befüllt wurde. Die Probe wurde von unten oder von oben mit einer Glühkerze angezündet.

Die Temperaturmessstellen befanden sich ausgehend vom Boden des Prüfrohrs (Anzündung unten) bzw. ausgehend von der Oberkante des Rohrs (Anzündung oben) auf einer Höhe von 3,5 cm, 5 cm und 7 cm. Das erste Thermoelement war jeweils 1,5 cm von der Spitze der Glühkerze entfernt. Die Positionsangaben und die Reihenfolge der Nummerierung der Thermoelemente von T1 bis T3 erfolgen immer in Ausbreitungsrichtung der Reaktionsfront. Die Versuche wurden auf gleiche Art und Weise durchgeführt, wie die im 4 L Autoklaven.

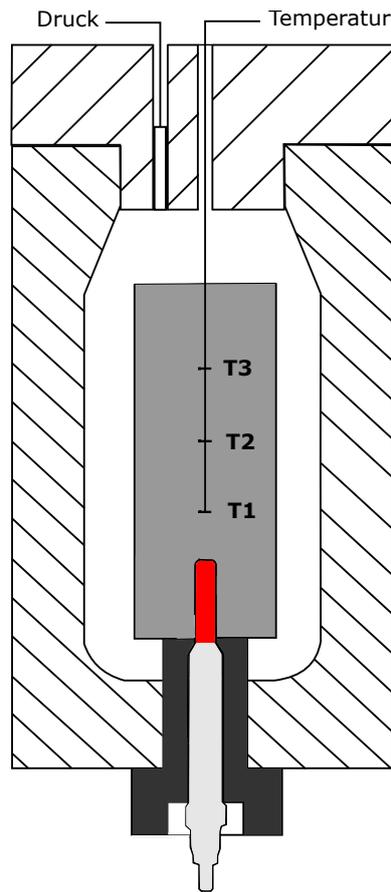


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des 200-mL-Autoklaven

3.2.6 Geschlossenes System 3: 18-L-Druckbehälter

Dieses Messsystem bestand in seinem Kern aus dem 4-L-Druckbehälter, der mit einer Rohrleitung (Durchmesser: 3 cm) mit einem Ausgleichsbehälter mit einem Volumen von 14 L verbunden wurde. Als Prüfrohr wurde ein Stahlrohr mit 2,6 cm Innendurchmesser und mit einer Höhe von 9 cm verwendet, analog zum 200-mL-Druckbehälter. Das Prüfrohr wurde bis zum oberen Rand mit der Probe befüllt. So wurde ein günstiges Verhältnis von Probevolumen zu Behältervolumen für den Zweck, den Druck während eines Experiments annähernd konstant zu halten, erreicht.

Abgesehen von den beschriebenen Veränderungen waren der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung analog zu dem des 4-L-Druckbehälters, wie in Unterabschnitt 3.2.4 erläutert wurde. Bei der Verbindung zwischen 4 L- und 14 L-Druckbehälter ist ein ausreichender Rohrquerschnitt zu verwenden, damit auch bei hohen Gasbildungsraten der Druckausgleich zwischen den beiden Behältern in jedem Zeitpunkt gegeben ist.

3.3 Kenngrößen zur Beschreibung des Deflagrationsverhaltens

Zur Beschreibung des Deflagrationsverhaltens wurden Kenngrößen verwendet, die einen quantitativen Vergleich der einzelnen Experimente ermöglichen. Typischerweise wurden während einer Deflagrationsprüfung der zeitliche Druck- und Temperaturverlauf aufgezeichnet. Ein beispielhaftes Messdiagramm wird in Abbildung 3.7 dargestellt.

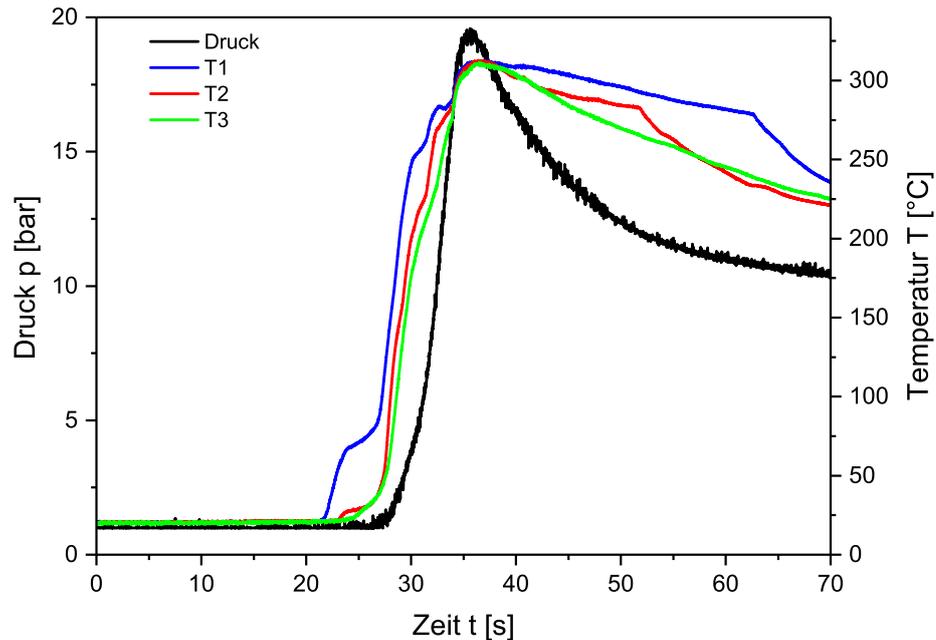


Abbildung 3.7: Zeitlicher Druck- und Temperaturverlauf bei einem Versuch mit ADCA

Zur Versuchsauswertung und -beurteilung wurden sechs Kenngrößen in Betracht gezogen: die Induktionszeit, der maximal erreichte Druck bzw. die maximal erreichte Temperatur, die lineare Ausbreitungsrate und die Druck- bzw. Temperaturanstiegsrate.

Als Induktionszeit wurde die Zeit vom Einschalten der Anzündquelle bis zum ersten Temperaturanstieg definiert. Die Anzündquelle wurde bei allen Versuchen in $t = 0$ s eingeschaltet. Für die Ermittlung der Induktionszeit wurde das Thermoelement herangezogen, welches in etwa 2 cm von der Glühkerze entfernt war. Die Induktionszeit wurde an der Stelle abgelesen, an der der erste deutliche Temperaturanstieg erkennbar war. Diese Stelle wurde durch folgendes Kriterium definiert:

$$s_{\text{gesuchterZeitpunkt}} = \frac{s_{\text{Basislinie}} + s_{\text{max}}}{2}. \quad (3.1)$$

Es besagt, dass die Steigung s im gesuchten Zeitpunkt dem Mittelwert der Steigungen der Basislinie und der maximalen Steigung der Kurve entsprechen muss. Ausgehend

von der Basislinie, das heißt im Diagramm von links kommend, wird die erste Stelle ausgewählt, für die dieses Kriterium erfüllt ist. An dieser Stelle wird die entsprechende Induktionszeit abgelesen. Um zu überprüfen, dass dieser Temperaturanstieg tatsächlich eine beginnende Deflagration anzeigt, muss im gleichen Zeitintervall auch ein Druckanstieg gegeben sein.

Der maximal erreichte Druck wurde direkt aus den Messdiagrammen abgelesen. Die Kinetik der Zersetzungsreaktion lässt sich anhand der drei Kenngrößen lineare Ausbreitungsrate [mm/s], Druckanstiegsrate [bar/s] und Temperaturanstiegsrate [°C/s] beschreiben. Die lineare Ausbreitungsrate wurde aus dem zeitlichen Versatz der Temperatursignale bestimmt. Daraus lässt sich ein unmittelbarer Rückschluss auf das Fortschreiten der Zersetzungsfront ziehen. Es wurden jeweils Werte für die Wegstrecke zwischen der ersten und zweiten sowie zwischen der zweiten und dritten Temperaturmessstelle ermittelt und daraus ein zeitlich gewichteter Mittelwert gebildet.

Die maximale Druckanstiegsrate wurde durch Anlegen einer Tangente an die steilste Stelle des zeitlichen Druckanstiegs ermittelt. Ebenso wurde die maximale Temperaturanstiegsrate ermittelt. Neben den maximalen Anstiegsraten werden auch mittlere Druck- bzw. Temperaturanstiegsraten angegeben. Diese beziehen sich auf den durchschnittlichen zeitlichen Anstieg des Druckes bzw. der Temperatur im Bereich zwischen 20 % und 80 % des gesamten Druck- bzw. Temperaturanstiegs. Für die Ermittlung der Temperaturanstiegsrate wurde das Thermoelement herangezogen, welches in etwa 2 cm von der Glühkerze entfernt war. Darüber hinaus wurde eine gesamte Druckanstiegsrate ermittelt. Sie gibt die durchschnittliche Steigung der Druckkurve im Bereich des gesamten Druckanstiegs, das heißt von Beginn der Druckentwicklung zum Zeitpunkt t_{Start} bis zum Auftreten des Maximalwerts p_{max} zum Zeitpunkt t_{Ende} , an:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta t}\right)_{ges} = \frac{p_{max} - p_0}{t_{Ende} - t_{Start}}. \quad (3.2)$$

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden vor allem die lineare Ausbreitungsrate und die Druckanstiegsrate als Maß für die Deflagrationgeschwindigkeit verwendet.

4 Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit werden zwei wesentliche Schwerpunkte gelegt. Einerseits werden die neu entwickelten Messsysteme umfassend charakterisiert und miteinander verglichen. Andererseits wird das Deflagrationsverhalten unter verschiedenen Bedingungen (Anfangsdruck, Füllgrad, Rohrdurchmesser und weitere Parameter) untersucht, um neue Erkenntnisse über diese Reaktionsart zu erlangen. Da beide Schwerpunktthemen ineinander greifen und unauflösbar miteinander gekoppelt sind, werden sie in einem gemeinsamen Kapitel behandelt.

4.1 Charakterisierung der neuen Messsysteme und Festlegung standardisierter Versuchsbedingungen

Definition eines Standardversuchs

Um Ergebnisse verschiedener Substanzen zu vergleichen, müssen standardisierte Versuchsbedingungen festgelegt werden. Die Vielfalt an möglichen Randbedingungen (Temperatur, Druck, Gasphase etc.) macht es erforderlich, bestimmte Parameter zu definieren, die einen Standardversuch kennzeichnen. Diese sind:

- Prüfrohr mit einem Durchmesser von 48 mm im 4-L-Druckbehälter und in der VDI-Methode bzw. 26 mm im 200-mL-Druckbehälter
- Füllhöhe: 9 cm
- Leicht verdichtete Schüttung mit ca. 5% mehr Masse als bei vollkommen loser Schüttung
- Anfangstemperatur T_0 : Raumtemperatur
- Anfangsdruck p_0 : atmosphärischer Druck
- Gasphase: Luft

Im Verlauf dieser Arbeit wird mehrmals auf die Ergebnisse von Standardversuchen zurück gegriffen.

4.1.1 Festlegung einer geeigneten Anzündleistung der Glühkerze

Die Induktionszeit wird in dieser Arbeit als Kenngröße zur Beschreibung des Deflagrationsverhaltens verwendet. Da sie von der Oberflächentemperatur der Glühkerze abhängt, ist es ein wichtiger Bestandteil der Versuchsbedingungen, in jedem Experiment identische Oberflächentemperaturen zu verwenden. Andernfalls wären die jeweiligen Induktionszeiten nicht reproduzierbar und vergleichbar. Die Oberflächentemperatur hängt wiederum von der Anzündleistung der Glühkerze ab. Sie kann nicht unmittelbar eingestellt werden, sondern wird durch die Wahl einer bestimmten Anzündleistung geregelt.

Um die Oberflächentemperatur in Abhängigkeit von der gewählten Anzündleistung festzustellen, wurden im Vorfeld Kalibriermessungen durchgeführt. Dazu wurden mittels Labornetzgerät verschiedene elektrische Leistungen eingestellt und die entsprechende konstante Oberflächentemperatur, die sich nach einer gewissen Wartezeit einstellt, notiert. Die Glühkerze befand sich dabei entweder in Umgebungsluft oder innerhalb einer Inertsubstanz (Kieselgur). Zur Temperaturmessung wurde ein Thermoelement an der Oberfläche der Glühkerze positioniert. Die Temperatur wurde kontinuierlich aufgezeichnet. Die entsprechenden Ergebnisse werden in Abschnitt 4.1.2 diskutiert. Die Oberflächentemperaturen, die im stationären Zustand in Abhängigkeit der jeweiligen Anzündleistung bestimmt wurden, werden im Anhang in Tabelle A.1 dargestellt.

Um den Einfluss der Anzündleistung auf die Induktionszeit aufzuzeigen, wurde eine Messreihe mit ADCA durchgeführt (Standardversuche im offenen Messsystem). Die Ergebnisse werden in Abbildung 4.1 dargestellt.

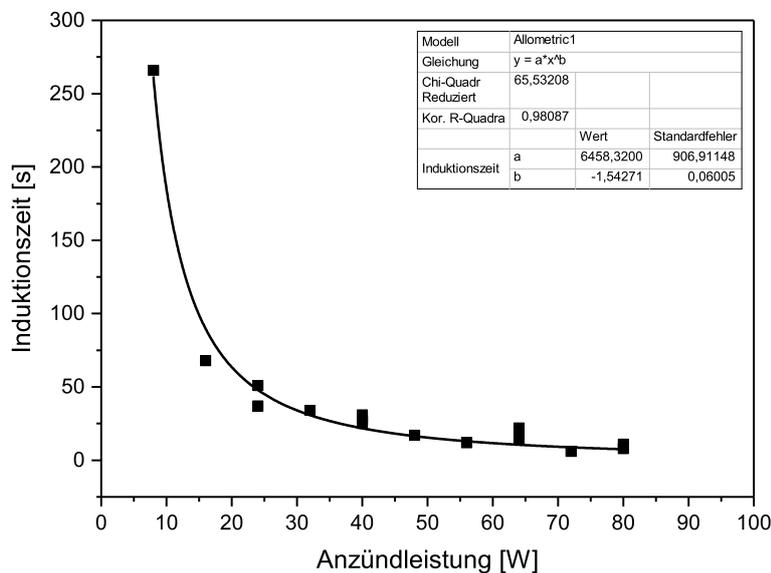


Abbildung 4.1: Abhängigkeit der Induktionszeit von der Anzündleistung der Glühkerze bei reinem ADCA (Standardversuche im offenen Messsystem)

Es ist zu erkennen, dass die Induktionszeit mit sinkender Anzündleistung steigt. Der Kurvenverlauf nähert sich asymptotisch einer Anzündleistung an, bei der die Oberflächentemperatur in etwa der Onset-Temperatur aus DSC-Messungen entspricht. Dieser Grenzwert liegt im vorliegenden Fall bei ca. 180 °C. Bei hoher Anzündleistung nähert sich die Induktionszeit dem Wert $t_{Ind} = 10$ s an. Die Abbildung 4.1 zeigt darüber hinaus, dass die Induktionszeit von ADCA bei geringer Anzündleistung sehr sensitiv gegenüber einer Änderung der Anzündleistung ist, im Gegensatz zu höheren Anzündleistungen.

Die Festlegung einer bestimmten Anzündleistung ein wichtiger Schritt zur Standardisierung der Versuchsbedingungen. Die Anforderungen an das zu entwickelnde Messsystem beinhalten, dass die Glühkerze für einen Zeitraum von ca. 10 min zuverlässig verfügbar ist. Außerdem soll die Glühkerze für mehrere Versuche wiederholt einsetzbar sein und dabei ein reproduzierbares Verhalten aufweisen.

Da eine Glühkerze nicht dafür ausgelegt ist, sehr hohe Temperaturen (> 1000 °C) über einen längeren Zeitraum zu halten, darf die Oberflächentemperatur nicht beliebig hoch eingestellt werden [86]. Bei hohen Temperaturen gibt es erstens starke Temperaturschwankungen und zweitens ist dann die Lebensdauer der Glühkerze begrenzt.

Dennoch muss die Oberflächentemperatur der Glühkerze ausreichend hoch sein, damit auch bei schwer anzündbaren Substanzen eine Deflagration initiiert werden kann. Außerdem ist es zur Initiierung einer lokalen Umsetzung erforderlich, in kurzer Zeit einen hohen Energieeintrag zu gewährleisten.

Durch die zuvor erläuterte Studie zur Abhängigkeit der Induktionszeit von der Anzündleistung, durch Kalibriermessungen und durch Testmessungen mit reaktiven Substanzen wurde festgestellt, dass bei einer elektrischen Leistung von 40 W ein guter Kompromiss zwischen hoher Oberflächentemperatur und Zuverlässigkeit bzw. Langlebigkeit der Glühkerze herrscht. Bei diesem Standardwert beträgt die Oberflächentemperatur innerhalb einer Kieselgur-Schüttung ca. 850 °C und in Luft ca. 630 °C.

4.1.2 Wärmetransportbedingungen in den Messsystemen und ihre Druckabhängigkeit

Neben der Festlegung der standardmäßigen Anzündleistung ist die Zeitabhängigkeit der Oberflächentemperatur der Glühkerze ein weiterer wichtiger Parameter. Bei geringen elektrischen Leistungen, wie sie hier verwendet wurden, dauert es mehrere Minuten, bis die Glühkerze eine stationäre Oberflächenendtemperatur erreicht. Die Initiierung einer Deflagration findet meist statt, bevor diese Temperatur erreicht wurde. Um die genaue zeitabhängige Temperaturverteilung im Messsystem zu charakterisieren, wurden entsprechende Messungen durchgeführt, zum einen bei atmosphärischem Druck und zum anderen bei reduziertem Druck.

4.1.2.1 Wärmetransportbedingungen bei atmosphärischem Druck

Zur Charakterisierung der Wärmetransportbedingungen in den Messsystemen wurden Aufheizkurven mit der Inertsubstanz Kieselgur aufgenommen. Einerseits soll die tatsächliche Temperatur der Anzündquelle und der Substanz in deren unmittelbaren Nähe

zum Zeitpunkt des Deflagrationsbeginns abgeschätzt werden. Andererseits ist es zur Interpretation der reaktiven Versuche essentiell, die zeitliche und räumliche Temperaturverteilung im Schüttgut vor dem Zeitpunkt des Deflagrationsbeginns zu kennen.

Bei diesen Messungen wurde der in Abschnitt 4.1.1 festgelegte Standardwert der Anzündleistung von $P = 40\text{ W}$ verwendet. Sie wurden in beiden neuen Messsystemen, also im 4-L-Druckbehälter und im 200-mL-Druckbehälter, durchgeführt. Die gemessenen Temperaturkurven werden am Ende dieses Abschnitts verglichen.

Zunächst werden die Messungen im 4-L-Druckbehälter erläutert. Die Messanordnung war weitestgehend identisch mit derjenigen der reaktiven Versuche. Einzig die Position der Thermoelemente wurde so verändert, dass der Temperaturverlauf an den relevanten Positionen erhoben werden konnte. Die erste Messstelle befand sich in 2 cm Höhe und berührte die Spitze der Glühkerze. Die anderen beiden Messstellen befanden sich mittig im Prüfrohr bei einer Höhe von 4 cm bzw. 8,5 cm, also 2 cm bzw. 6,5 cm von der Spitze der Glühkerze entfernt. Die Gesamthöhe des Schüttguts betrug 9 cm.

In Abbildung 4.2 werden die Aufheizkurven der Glühkerze dargestellt. Neben den Temperaturkurven, die in der Kieselgur-Schüttung gemessen wurden, ist zum Vergleich zusätzlich die Aufheizkurve der Glühkerze in Luft eingezeichnet. Um diese Kurve zu erhalten, wurde die Glühkerze freistehend in Luft aufgeheizt, wobei ein Thermoelement an der Oberfläche der Glühkerze fixiert war.

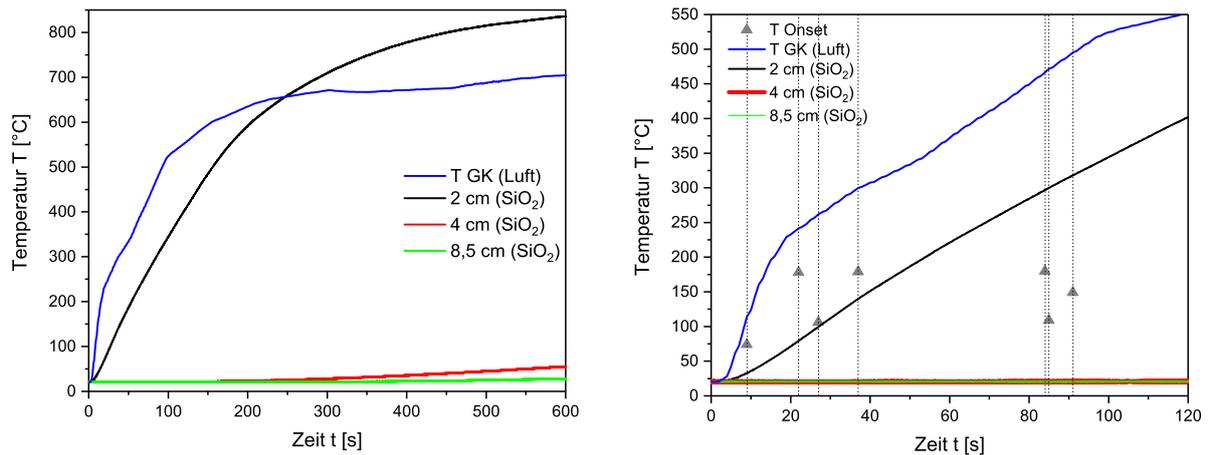


Abbildung 4.2: Aufheizkurven in Kieselgur, gemessen im 4-L-Druckbehälter an verschiedenen Positionen, und Aufheizkurve der Glühkerze in Luft; rechts: zusätzlich DSC-Onset-Temperatur verschiedener Substanzen (Dreiecke) und Induktionszeiten dieser Substanzen (senkrechte Strichlinie); $p = 1\text{ bar}$

Aus den Messergebnissen geht hervor, dass die Temperatur der Glühkerze in den ersten drei Minuten der Messung stark zeitabhängig ist. Die Glühkerze heizt über einen längeren Zeitraum auf und erreicht ihre stationäre Endtemperatur von $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach ca. zehn Minuten. Hierbei fällt eine Differenz zwischen der Endtemperatur in Kieselgur und in Luft auf. In Luft strahlt die Wärme von der Glühkerze ungehindert in alle Raumrichtungen ab, während in Kieselgur die Verteilung der abstrahlenden Wärme durch das Schüttgut

beeinträchtigt wird. Im Bereich um die Glühkerze liegen Wärmestaubbedingungen vor, die Wärme wird von den Partikeln aufgenommen, welche sich dadurch erwärmen. Die gemessene Temperatur der in Luft freistehenden Glühkerze unterliegt außerdem gewissen Schwankungen. Sie kommen zustande, weil der Messfühler nicht perfekt von der Luft isoliert werden kann. Die Temperatur, die an der 2 cm-Marke in der Kieselgur-Schüttung abgegriffen wurde, ist zur Charakterisierung der tatsächlichen Temperatur im Schüttgut aussagekräftiger.

Durch einen Vergleich der Induktionszeiten einiger Substanzen mit der Aufheizkurve der Glühkerze an der 2 cm-Marke kann ungefähr abgeschätzt werden, welche Temperatur zum Zeitpunkt des Deflagrationsbeginns im Bereich der Zündstelle herrscht. In Abbildung 4.2 (rechts) sind die Induktionszeiten von ADCA, ACVA und IMD (Reinstoffe und Mischungen) bei Standardversuchen markiert. Sie liegen unter 100 s, also in dem Bereich, in dem die Glühkerzentemperatur stark zeitabhängig ist. Es ist zu erkennen, dass die Temperatur des Schüttguts in unmittelbarer Nähe der Glühkerze zum Zeitpunkt des Deflagrationsbeginns maximal 300 °C beträgt.

An der Stelle der jeweiligen Induktionszeit wurde zusätzlich die entsprechende Onset-Temperatur aus dynamischen DSC-Messungen mit einer Aufheizrate von 5 K/min eingezeichnet. Diese Onset-Temperatur kann ebenfalls als Anhaltspunkt für die tatsächliche Zersetzungstemperatur dienen.

Der Vergleich der Temperaturwerte zeigt, dass anhand der Aufheizkurve nur eine grobe Abschätzung möglich ist, in welchem Temperaturbereich die Zersetzung startet. Die Stelle der Zündung liegt nicht notwendigerweise exakt an der Stelle der Temperaturmessung. Die Temperatur an der Stelle der Zündung kann daher von der gemessenen Temperatur abweichen. Die Onset-Temperatur aus DSC-Messungen kann eher als Anhaltspunkt für die tatsächliche Zersetzungstemperatur dienen. Dies wird auch durch die in Abschnitt 4.1.1 erläuterte Beobachtung, dass die minimale Oberflächentemperatur der Glühkerze, bei der gerade noch eine Anzündung beobachtet wurde, der DSC-Onset-Temperatur entspricht, bestätigt.

Die Messstellen bei 4 cm bzw. 8,5 cm liefern weitere Informationen über die Temperaturverteilung innerhalb der Schüttung. Anhand dieser wird beurteilt, an welchen Stellen die Substanz eventuell schon vor dem Deflagrationsbeginn durch den Energieeintrag der Glühkerze aufgeheizt war. An der 4 cm-Marke weicht die Temperatur erstmals nach ca. 200 s leicht von der Anfangstemperatur von 21 °C ab. Nach 5 min erreicht die Temperatur 28 °C und nach 10 min beträgt die Temperatur 55 °C. Die Temperatur bei 8,5 cm, also nahe am oberen Ende der Schüttung, bleibt während der Messung weitestgehend konstant. Sie beträgt nach 10 min Messzeit 28 °C.

Die Induktionszeit der untersuchten reaktiven Substanzen liegt beim größten Teil der Messungen unter 200 s. Lediglich bei einigen Messungen bei reduziertem Druck war die Induktionszeit größer. Daraus wird geschlossen, dass die Substanz zum Zeitpunkt der Zündung tatsächlich nur lokal im Bereich um die Glühkerze erwärmt ist. Die Bereiche, die mehr als 2 cm von der Glühkerze entfernt sind, weisen zum Zeitpunkt der Zündung Raumtemperatur auf, das heißt es kommt zu keinem signifikanten Temperaturanstieg durch den Energieeintrag der Anzündquelle. Daraus wird gefolgert, dass die 4 cm-Marke eine gute Position zum Ablesen der Induktionszeit ist.

Unterscheidung eines Temperaturanstiegs durch eine beginnende Reaktion von einem Temperaturanstieg durch den Energieeintrag der Anzündquelle

Anhand des Verlaufs der Temperaturkurven ist eine Unterscheidung möglich, ob eine Temperaturerhöhung aufgrund einer Reaktion oder aufgrund der heißen Anzündquelle gegeben ist. Die relevante Stelle, an der bei Deflagrations-Messungen der Temperaturanstieg beurteilt wird, ist die 4 cm-Marke. An dieser Stelle werden die Temperaturkurven, gemessen in Inertsubstanz und bei Deflagrationen, miteinander verglichen. Anhand von Abbildung 4.2 wurde bereits erläutert, dass an der 4 cm-Marke eine Temperaturerhöhung durch die Anzündquelle erst nach ca. 200 s gemessen wurde. Das heißt, dass diese Fragestellung nur für Induktionszeiten $t_{Ind} > 200$ s relevant ist.

Die Steigung der Temperaturkurven ist ein sicheres Kriterium, um eine beginnende Deflagration auch bei langen Induktionszeiten eindeutig von einem durch die Anzündquelle hervorgerufenen Temperaturanstieg abzugrenzen. Eine Übersicht über die erhaltenen Temperaturgradienten an verschiedenen Stellen des Prüfrohrs wird in Tabelle 4.1 gegeben.

Tabelle 4.1: Typische Temperaturgradienten $\frac{dT}{dt}$ [K/s] beim Erwärmen von Kieselgur für $t = 10$ min und bei Deflagrationen in den beiden Messsystemen

Höhe z [cm]	Temperaturgradienten $\frac{dT}{dt}$ [K/s]			
	Inert		Reaktiv	
	4-L	200-mL	4-L	200-mL
2	4	0,9	-	-
4	0,1	0,2	10 - 100	10 - 400
5	-	0,2	-	-
8,5	0,03	-	-	-

Die Temperaturgradienten in Inertsubstanz, die an der 4 cm-Marke, also 2 cm von der Glühkerze entfernt gemessen wurden, liegen in der Regel um mindestens zwei Größenordnungen unter den Temperaturgradienten, die bei Deflagrationen gemessen wurden. Selbst in Ausnahmefällen, bei sehr langsamen Deflagrationen und bei Grenzfällen, betragen die Temperaturanstiegsraten mindestens 1 K/s. Dies ist eindeutig von den sehr geringen Temperaturgradienten unterscheidbar, die aus der Erwärmung durch die Anzündquelle resultieren.

Aus den erläuterten Untersuchungen in Inertsubstanz und dem Vergleich mit einer Vielzahl an Deflagrationsmessungen wurden Kriterien abgeleitet, anhand derer eine Deflagration in der Testanordnung erkannt und von einer möglichen Erwärmung der Substanz durch die Anzündquelle unterschieden wird:

- Temperaturgradient $> 0,5$ K/s,
- Druckanstieg liegt im gleichen Zeitbereich vor.
- Zur Beurteilung der Induktionszeit wird das Thermoelement in ca. 2 cm Entfernung zur Glühkerze herangezogen. Eine Störung durch die Anzündquelle besteht hierbei

nicht. Bei langen Induktionszeiten ist eine klare Unterscheidung zur Wärmetönung durch die Anzündquelle möglich.

- Weitere Thermoelemente in größerer Entfernung zur Glühkerze zeigen ebenfalls einen zeitlich versetzten Temperaturanstieg.
- Das Produkt ist nach der Messung umgesetzt.
- Nicht vollständige Deflagrationen werden nach Ausbau erkannt: abreagierte und unreagierte Bereiche sind im Prüfrohr in der Regel gut unterscheidbar.

Vergleich von 4-L-Druckbehälter und 200-mL-Druckbehälter

Zum Vergleich der Wärmetransportbedingungen in den beiden neu entwickelten Messsystemen sind die zeitlichen Temperaturverläufe in Abbildung 4.3 dargestellt. Weitere Messkurven zum Wärmetransport im 200-mL-Druckbehälter sind in den Abbildungen A.2 bis A.8 im Anhang dargestellt. Zur Messung dieser Temperaturkurven wurde ebenfalls die Inertsubstanz Kieselgur verwendet. Die Substanz wurde mit der Glühkerze für 30 min erwärmt.

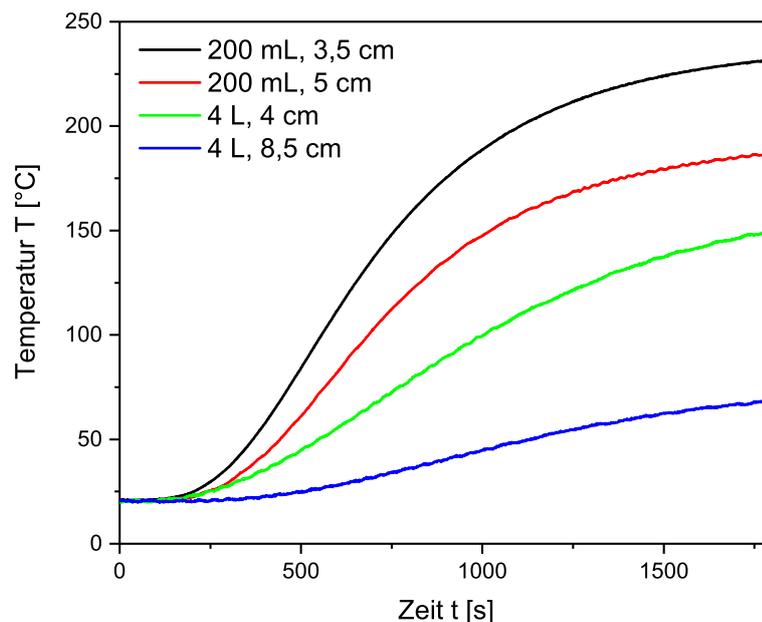


Abbildung 4.3: Vergleich der zeitlichen Temperaturverläufe beim Erwärmen von Kieselgur im 4-L- und im 200-mL-Druckbehälter, $p = 1$ bar

Die lange Messzeit wurde in diesem Fall gewählt, weil nach kurzen Zeiten $t < 300$ s kaum Unterschiede in den Temperaturverläufen an den relevanten Messstellen bei 4 cm (4-L) und bei 3,5 cm bzw. 5 cm (200-mL) zu detektieren waren. Insbesondere konnte

durch die Messungen gezeigt werden, dass auch im 200-mL-Druckbehälter bei Zeiten $t < 200$ s am ersten Thermoelement bei 3,5 cm keine Störung durch die Erwärmung der Anzündquelle besteht.

Im 200-mL-Druckbehälter weicht die Temperatur an der 3,5 cm-Marke erstmals nach 120 s leicht von der Anfangstemperatur von 21 °C ab. Nach 5 min erreicht die Temperatur 36 °C und nach 10 min beträgt die Temperatur 112 °C. Selbst die Temperaturkurve an der 5 cm-Marke übersteigt nach 5 min Messzeit die Temperaturkurve an der 4 cm-Marke im 4-L-Druckbehälter. Daraus wird gefolgert, dass die Substanz im 200-mL-Druckbehälter schneller erwärmt wird, als im 4-L-Druckbehälter. Dies ist auf den geringeren Rohrdurchmesser, die geringere Substanzmenge und auf Wärmeleitungseffekte in der Rohrwand zurückzuführen, wie im nächsten Absatz erläutert wird. Nach längerer Messzeit ist zu erkennen, dass die Temperatur im 200-mL-Druckbehälter etwas höher ist, als im 4-L-Druckbehälter. Nach ca. 30 Minuten wurde im 200-mL-Druckbehälter eine Temperatur von 230 °C bei 3,5 cm und 180 °C bei 5 cm im Zentrum der Schüttung gemessen, während im 4-L-Druckbehälter eine Temperatur von 150 °C bei 4 cm gemessen wurde (vgl. Abbildung 4.3). Wie anhand der in Tabelle 4.1 aufgeführten Temperaturgradienten gezeigt wurde, ist auch im 200-mL-Druckbehälter eine eindeutige Unterscheidung zwischen Temperaturerhöhung durch eine Deflagration bzw. durch den Wärmeeintrag der Glühkerze möglich.

Im 200-mL-Druckbehälter wurde zudem untersucht, wie die Wärmeleitung in den Wänden des Prüfrohrs das Erwärmen des Schüttguts beeinflusst. Dazu wurden die Thermoelemente auf gleicher Höhe radial im Prüfrohr verteilt. Ein Thermoelement war jeweils mittig im Zentrum des Prüfrohrs angebracht. Die anderen beiden Thermoelemente befanden sich in der Nähe der Rohrwände. Außerdem wurde die Position der Thermoelemente vertikal variiert. Es wurden die Höhen 1,3 cm, 2,3 cm, 3,9 cm und 4,3 cm gewählt. Die entsprechenden Messkurven sind in den Abbildungen A.3 bis A.6 im Anhang dargestellt.

An den radial verteilten Messstellen sollte jeweils bei gleicher Höhe verglichen werden, in welchem Bereich sich die Substanz schneller erwärmt: im Zentrum des Prüfrohrs oder in Wandnähe. Die Temperaturkurven im Zentrum des Prüfrohrs lagen bei den Höhen 1,3 cm und 2,3 cm zu jedem Zeitpunkt oberhalb der Temperaturkurven in Wandnähe. Bei den Höhen 3,9 cm und 4,3 cm wurde beobachtet, dass sich die Substanz in Wandnähe zu Beginn der Erwärmungsphase schneller erwärmt, als im Zentrum. Erst nach einer Zeit von 20 bis 30 Minuten übersteigt die Temperatur im Zentrum die Temperatur in Wandnähe, jeweils bei gleicher Höhe der Messstelle. Daraus wird gefolgert, dass die Wärmeleitung in der Rohrwand, die im Vergleich zur Wärmeleitung im Schüttgut schnell ist, signifikant zur Erwärmung des Schüttguts in Wandnähe beiträgt.

Theoretisch wäre zu erwarten, dass der Grenzwert der Höhe, bis zu dem die Temperatur im Zentrum zu jedem Zeitpunkt höher, als die Temperatur in Wandnähe ist, bei einer Höhe von ca. 3,3 cm liegt. An dieser Stelle entspricht der Abstand zur Glühkerze dem Radius des Prüfrohrs. Es wird angenommen, dass bei höherer Temperatur die Wärmeverluste im Außenbereich des Prüfrohrs durch freie Konvektion und Strahlung zunehmen, sodass dann der Wärmetransport innerhalb der Schüttung einen größeren Beitrag zum Erwärmen des Schüttguts hat.

4.1.2.2 Wärmetransportbedingungen bei reduziertem Druck

Die Wärmetransportbedingungen in Schüttgütern hängen vom Druck ab. Im Theorieteil wurde in Abschnitt 2.4.2 aufgezeigt, wie die Anteile der einzelnen Wärmetransportmechanismen am Gesamtwärmetransport in Vakuum und unter atmosphärischem Druck sind. In Vakuum entfallen die Beiträge der Gasleitung und der Festkörper-Gas-Kopplung. Daher ist bei reduziertem Druck von einem langsameren Wärmetransport auszugehen. Aufgrund der Verdichtung der Gasphase wird bei erhöhtem Druck ein schnellerer Wärmetransport vermutet.

Die Versuche zum Wärmetransport in Inertsubstanz sollen unter anderem eine bessere Interpretation des Deflagrationsverhaltens unter verringertem Druck ermöglichen, welches in Abschnitt 4.5.1 diskutiert wird. Bekannterweise sinkt die Wärmeleitfähigkeit eines Gases mit sinkendem Druck. Unter perfektem Vakuum liegt die Wärmeleitfähigkeit bei $0 \text{ W}/(\text{m K})$. Bezogen auf das hier vorliegende Schüttgut bedeutet dies, dass bei Unterdruck der Wärmetransport im Wesentlichen über die Kontaktpunkte der Feststoffpartikel erfolgt, da die Wärmeleitfähigkeit der gasförmigen Atmosphäre, die die Hohlräume ausfüllt, stark reduziert ist [87]. Der Anteil des Wärmetransports über die Kontaktpunkte der Feststoffpartikel ist aufgrund der kleinen Flächen generell gering. Bei höheren Temperaturen ist ein wesentlicher Beitrag von Strahlung zum Wärmetransport gegeben. Daher ist die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung bei Unterdruck und Raumtemperatur geringer, als bei Umgebungsdruck.

Die quantitative Änderung der Wärmetransportgeschwindigkeit bei Druckänderungen wurde experimentell untersucht. Mithilfe der Experimente kann angegeben werden, wie das tatsächliche Temperaturprofil mit den verwendeten Schüttgütern und dem verwendeten Messsystem in Abhängigkeit des Drucks ist. So können die unterschiedlichen Deflagrationsergebnisse bei einer Variation des Anfangsdrucks möglicherweise durch unterschiedliche Wärmetransportgeschwindigkeiten erklärt werden.

Für diese Experimente wurde die in Abschnitt 4.1.2.1 beschriebene Messanordnung im 4-L-Druckbehälter verwendet. Analog zu den bereits beschriebenen Messungen bei atmosphärischem Druck wurden die Aufheizkurven in Kieselgur bei reduziertem und bei erhöhtem Druck aufgenommen. Die Glühkerze wurde bei allen Experimenten nach $t = 30 \text{ min}$ ausgeschaltet. Zum Vergleich der Ergebnisse werden in Abbildung 4.4 die zeitlichen Temperaturverläufe dargestellt, die an der Messstelle bei $z = 4 \text{ cm}$ aufgenommen wurden. Zwei Bereiche werden näher betrachtet: erstens die Anfangsphase, bei der das Schüttgut eher geringe Temperaturen aufweist ($0 < t < 500 \text{ s}$) und zweitens die Situation nach ca. 30 min, bei der sich nahezu ein stationärer Zustand aus Wärmezufuhr durch die Glühkerze und Wärmeabfuhr an die Umgebung einstellt. Ein vollständig stationärer Zustand stellt sich erst nach längerer Zeit als 30 min ein.

In der Anfangsphase ist zu erkennen, dass die Schüttung umso langsamer aufheizt, je niedriger der Druck ist. So dauert es bei einem Druck von 10 mbar ca. 2,5 mal länger bis die Temperatur an der Messstelle bei 4 cm ansteigt, als bei Umgebungsdruck. Bei erhöhtem Druck steigen die Temperaturkurven früher an, als bei Umgebungsdruck.

An der 4 cm-Marke beträgt der Abstand zur Spitze der Glühkerze 2 cm. An diesem Punkt wird der Onset der Temperaturkurven bestimmt. Dieser ist definiert als der Zeit-

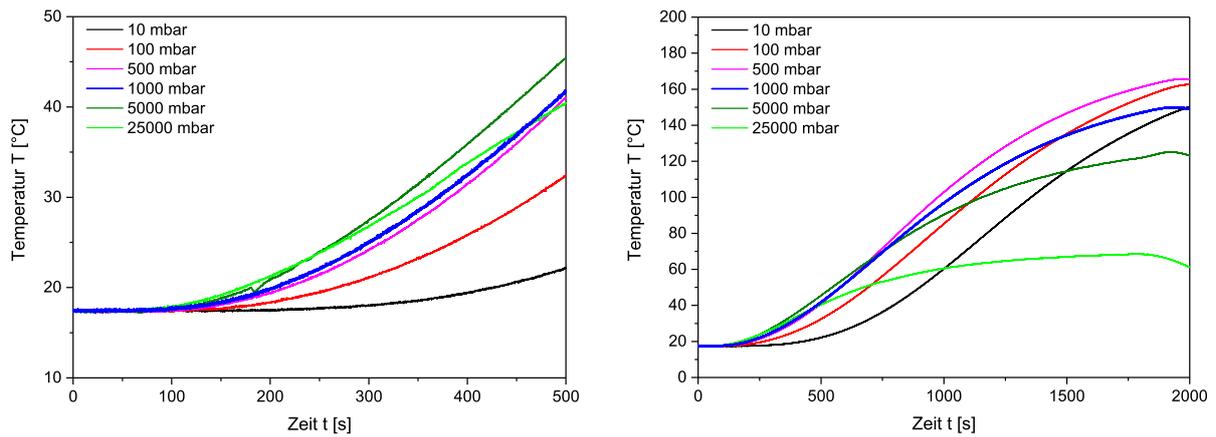


Abbildung 4.4: Zeitliche Temperaturverläufe bei verschiedenen Drücken, gemessen im 4-L-Druckbehälter in Kieselgur bei einer Höhe von 4 cm, T (Glühkerze) ≈ 850 °C. Die Glühkerze wurde bei allen Messungen nach $t = 30$ min ausgeschaltet.

punkt, an dem die Temperaturkurve erstmals von der Basislinie abweicht, das heißt wenn ein Temperaturanstieg gemessen wird. Der Wert entspricht der Zeitdauer, die die Wärme front benötigt, um 2 cm der Schüttung zu durchwandern. Alle Werte zur Quantifizierung der Kurven werden in Tabelle A.2 im Anhang dargestellt.

Die maximale Steigung der Kurven ist bei reduziertem Druck und bei Umgebungsdruck in etwa identisch. Bei erhöhtem Druck ist die maximale Steigung geringer. Ebenfalls auffällig ist, dass die Temperaturmaxima bei Überdruck wesentlich geringer sind, als bei atmosphärischem Druck oder bei Unterdruck. Sie scheinen mit steigendem Druck geringer zu werden. Bei einem Druck von 25 bar (abs) liegt das Temperaturmaximum nur noch bei 69 °C. Es wird angenommen, dass durch den höheren Druck und der dementsprechend höheren Dichte der Gasphase die freie Konvektion an der Außenseite des Prüfrohrs verstärkt wird und daher die Wärmeverluste über die Rohrwand höher sind.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich das folgende Zwischenergebnis ableiten. Eine Variation des Drucks führt zu zwei konkurrierenden Effekten. Einerseits ist die effektive Wärmeleitfähigkeit im Schüttgut umso besser, je höher der Druck ist. So steigt der Wärmestrom innerhalb des Schüttguts mit steigendem Druck und das Schüttgut wird zunächst schneller erwärmt. Andererseits ist der Wärmetransport in der Gasphase in der Umgebung des Prüfrohrs ebenfalls besser, je höher der Druck ist. Dies führt zu einer höheren Wärmeabfuhr und somit zu geringeren Temperaturen innerhalb des Schüttguts. Der zweite Effekt ist umso ausgeprägter, je größer die Temperaturdifferenz zwischen Schüttgut und Umgebung ist. Bei geringen Temperaturen wirkt sich zunächst nur der erste Effekt aus. Nach längerer Erwärmungsphase und demzufolge höherer Temperatur des Schüttguts setzt die Wirkung des zweiten Effektes ein. Der zugeführte Wärmestrom durch die Glühkerze wird als konstant angenommen, da eine konstante elektrische Leistung eingestellt wurde. In der Gasphase in der Umgebung des Prüfrohrs wurde bei atmosphärischem Druck eine maximale Temperatur von 45 °C und bei einem Druck von

10 mbara eine maximale Temperatur von 80 °C gemessen. Dies bekräftigt die Vermutung, dass die Gasphase bei reduziertem Druck isolierend wirkt, während sich mit steigendem Druck zunehmend freie Konvektion an der Außenseite des Prüfrohrs ausbildet. Diese führt zu einem besseren Wärmetransport im Gasraum des Autoklaven und Abgabe der Wärme an die Autoklavenwand.

Zur Beurteilung des Zusammenhangs zwischen Wärmetransportgeschwindigkeit und Druck wird die Stelle des maximalen Temperaturanstiegs herangezogen. In Abbildung 4.5 wird die Zeitdauer bis zum maximalen Temperaturanstieg an der 4 cm-Marke in Abhängigkeit des anliegenden Drucks dargestellt.

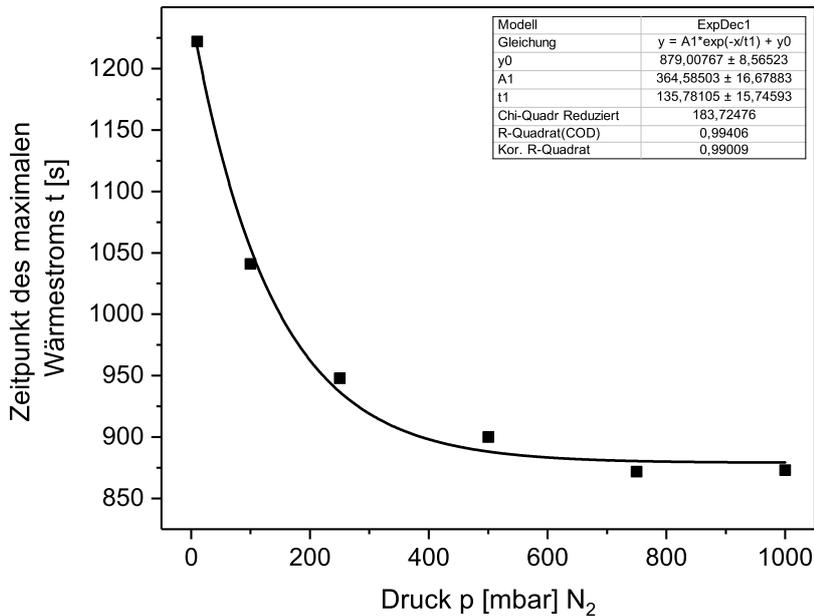


Abbildung 4.5: Zeitdauer bis zum maximalen Temperaturanstieg an der 4 cm-Marke in Kieselgur bei verschiedenen Drücken (4-L-Druckbehälter)

Es ist ein exponentieller Zusammenhang zu erkennen, der mit folgender Funktion beschreibbar ist:

$$t[\text{s}] = 365 \cdot e^{-7,36 \cdot 10^{-3} p[\text{mbar}]} + 879. \quad (4.1)$$

Unter Verwendung des 4-L-Druckbehälters wurden umfangreiche Messreihen bei verschiedenen Drücken durchgeführt. Zur Überprüfung, ob die gefundenen Zusammenhänge auch im 200-mL-Druckbehälter gelten, wurden in diesem Messsystem ebenfalls einzelne Messungen bei reduziertem Druck durchgeführt. Diese sind in den Abbildungen A.7 und A.8 im Anhang dargestellt. Es ist ersichtlich, dass auch im 200-mL-Druckbehälter der Wärmetransport bei einem Druck von 10 mbar langsamer als bei atmosphärischem Druck ist.

Im 200-mL-Druckbehälter wurde außerdem beobachtet, dass unter reduziertem Druck bei großer Entfernung zur Anzündquelle Bereiche in Wandnähe schneller erwärmt werden als jene im Zentrum, und dass dieser Unterschied größer ist, als bei atmosphärischem Druck (vgl. Abschnitt 4.1.2.1). Auch anhand dessen kommt der Effekt der verminderten effektiven Wärmeleitfähigkeit im Schüttgut bei reduziertem Druck zur Geltung. Gleichzeitig verdeutlicht dies den Einfluss der Wärmeleitung über die Rohrwand.

4.2 Messergebnisse zum Deflagrationsverhalten aller untersuchter Substanzen und Vergleich mit DSC-Ergebnissen

In Tabelle 4.2 werden die experimentell im 4-L-Druckbehälter ermittelten Kenngrößen aller verwendeten Substanzen dargestellt. Diese Kenngrößen wurden bei Anzündung von unten ermittelt. In dieser Tabelle sind außerdem die Onset-Temperatur T_{Onset} und die Zersetzungsenergie Q , die in dynamischen DSC-Messungen mit einer Heizrate von 5 K/min bestimmt wurden, enthalten.

An dieser Stelle ist zu betonen, dass auch bei Mischungen mit Zersetzungsenergien $Q < 500$ J/g Deflagrationen beobachtet wurden. Gemäß UN-Prüfhandbuch werden Deflagrationsprüfungen zur Anwendung des Aufnahmeverfahrens für die Klasse 1 ab einer Zersetzungsenergie von 500 J/g empfohlen. Zur Anwendung des Klassifizierungsverfahrens für selbstzersetzliche Stoffe (Unterklasse 4.1) wird die Durchführung von Deflagrationsprüfungen ab einer Zersetzungsenergie von 300 J/g empfohlen [18]. Die geringste Zersetzungsenergie, bei der eine Deflagration beobachtet wurde, beträgt 220 J/g (ACVA/SiO₂ (50/50)). Bei einer weiteren Mischung mit einer Zersetzungsenergie von 280 J/g wurde ebenfalls eine Deflagration beobachtet (IMD/SiO₂ (50/50)). Beiden angeführten Beispielen ist gemein, dass die Onset-Temperatur mit 105 °C bzw. 110 °C relativ gering ist. Wie allgemein bekannt ist, begünstigt dies eine Deflagration. Darüber hinaus traten bei weiteren Mischungen mit $Q = 340$ J/g und $Q = 430$ J/g Deflagrationen auf.

Aus diesen Beobachtungen wird geschlussfolgert, dass bei Zersetzungsenergien $Q < 500$ J/g Deflagrationen nicht restlos ausgeschlossen werden können. Insbesondere bei niedrigen Onset-Temperaturen und wenn bestimmte funktionelle Gruppen auf deflagratives Verhalten hindeuten, sollten auch bei Zersetzungsenergien $Q < 500$ J/g Deflagrationsprüfungen durchgeführt werden. Es ist anzumerken, dass die Deflagrationen jeweils bei Mischungen eines Reinstoffs, dessen Zersetzungsenergie $Q > 500$ J/g ist, mit einer Inertsubstanz auftraten. Beim Vorliegen solcher Mischungen ist demzufolge besondere Aufmerksamkeit geboten.

Tabelle 4.2: Kenngrößen aller verwendeten Substanzen bei einem Standardversuch im 4-L-Druckbehälter (Anzündung von unten) und Ergebnisse aus dynamischen DSC-Messungen mit einer Heizrate von 5 K/min

Substanz	t_{Ind} [s]	u [mm/s]	p_{max} [bar]	$(dp/dt)_{max}$ [bar/s]	$(dp/dt)_{avg}$ [bar/s]	T_{max} [°C]	$(dT/dt)_{max}$ [°C/s]	$(dT/dt)_{avg}$ [°C/s]	T_{Onset} [°C]	Q [J/g]
ADCA	22	12,7	19,0	4,9	3,9	319	48	37	180	1200
ADCA/SiO ₂ (80/20)	23	-	12,0	1,6	1,2	306	51	28	180	1100
ADCA/SiO ₂ (50/50)	31	10,8	5,2	0,5	0,1	249	44	29	175	730
ADCA/CaSO ₄ (32/68)	84	0,5	2,8	0,008	0,003	257	3	0,4	180	430
ADCA/SiO ₂ (30/70)	91	1,3	2,1	0,01	0,006	242	14	9	150	340
ADCA/SiO ₂ (20/80)	Lokale Reaktion im Bereich der Anzündquelle									
ACVA	9	25,0	2,3	0,23	-	307	68	-	75	580
ACVA/SiO ₂ (50/50)	27	7,1	1,8	0,009	0,001	282	11	11	105	220
ACVA/SiO ₂ (30/70)	122	0,3	1,6	0,02	0,0008	239	2,6	0,9	-	-
IMD	89	5,0	1,4	0,02	0,01	367	37	30	145	620
IMD/SiO ₂ (80/20)	111	7,6	1,4	0,004	0,002	272	16	9	-	-
IMD/SiO ₂ (50/50)	85	1,3	1,3	0,001	0,0008	278	5	2	110	280
Euparen/SiO ₂ (50/50)	142	0,2	2,4	0,009	0,006	345	6	4	190	570

4.3 Deflagrationsverhalten bei Variation verschiedener Einflussgrößen

Der Einfluss verschiedener Faktoren auf das Deflagrationsverhalten und auf die Versuchsergebnisse in den Messsystemen wurde untersucht. Damit wird einerseits das Deflagrationsverhalten bei verschiedenen Bedingungen charakterisiert. Andererseits können die Messsysteme mithilfe der gewonnenen Daten umfassend beschrieben und die Auswirkungen der Variation konkreter Einflussparameter angegeben werden. Diese Erkenntnisse fließen bei der Festlegung und Optimierung der Geometrie und Dimensionierung der Messsysteme ein. Darüber hinaus werden in diesem Abschnitt Empfehlungen gegeben, welche Faktoren bei der Versuchsvorbereitung beachtet werden sollen, um möglichst repräsentative Proben und Versuchsbedingungen zu erhalten.

4.3.1 Einfluss der Einwaage

Es wurde untersucht, wie die Probeneinwaage den maximalen Druck und die Deflagrationsgeschwindigkeit beeinflusst. Dazu wurden mehrere Experimente mit verschiedenen Einwaagen durchgeführt. Bei einer Variation der Einwaage wird notwendigerweise eine der Größen Schüttdichte, Rohrdurchmesser oder Füllhöhe ebenfalls verändert. In diesem Fall wurde die Füllhöhe bei Variation der Einwaage proportional angepasst und die anderen Größen konstant gehalten. Wie Abbildung 4.6 zeigt, ist der maximale Druck annähernd linear abhängig von der Einwaage.

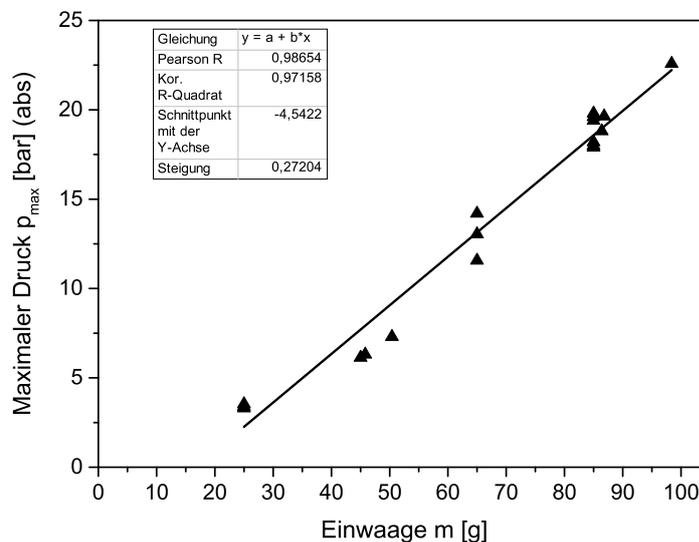


Abbildung 4.6: Maximaler bei der Deflagration von ADCA auftretender Druck im 4-L-Druckbehälter in Abhängigkeit von der Einwaage (Schüttdichte, Rohrdurchmesser konstant; Füllhöhe veränderlich)

Dies ist dadurch zu erklären, dass das gebildete Gasvolumen direkt proportional zur Einwaage ist. Es muss berücksichtigt werden, dass nicht nur die Gasbildung der Reaktion zu einem Druckanstieg führt, sondern auch der Temperaturanstieg. Bei höherer Einwaage ist die absolut freigesetzte Wärmemenge größer und sie verteilt sich auf das gleiche Behältervolumen. Das heißt, dass zumindest kurzzeitig, solange kein Wärmeaustausch mit der Umgebung (Wand des Druckbehälters) stattfindet, in der Gasphase eine höhere Temperatur entstehen müsste. Dies würde zu einem höheren dynamischen maximalen Druck und so zu einem überproportionalen Druckanstieg mit steigender Einwaage führen. Dieser Effekt ist jedoch im Vergleich zur Änderung der Einwaage als gering einzuschätzen.

In Abbildung 4.7 wird der Zusammenhang zwischen mittlerer Druckanstiegsrate und Einwaage dargestellt. Ob es sich hierbei um lineares Verhalten handelt, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden, da die Streuung der Ergebnisse bei den drei durchgeführten Wiederholungsmessungen sehr hoch ist. Es ist jedoch die Tendenz erkennbar, dass mit steigender Einwaage auch die mittlere Druckanstiegsrate steigt. Dieser Zusammenhang ist abhängig von der verwendeten Geometrie und lässt sich nicht auf beliebige Mengen hochskalieren. Jedoch nimmt die Deflagrationsgeschwindigkeit schon bei einer zylinderförmigen Geometrie des Prüfrohrs, das nur die lineare Ausbreitung der Reaktionsfront in eine Raumrichtung zulässt, mit steigender Einwaage zu. Da mit steigender Einwaage der Druck im Behälter größer ist, kommt es zu einer Verdichtung der Reaktionszone, einer besseren Wärmeübertragung und so zu einer Beschleunigung der Deflagration (vgl. Abschnitt 2.3.1). Es ist zu erwarten, dass bei einer kugelförmigen Ausbreitung der Reaktionsfront, die in größeren Behältern, deren Durchmesser ungefähr der Höhe entspricht, zu erwarten wäre, die Deflagrationsgeschwindigkeit noch in stärkerem Maße mit steigender Substanzmenge zunimmt.

4.3.2 Einfluss der Füllhöhe und Wahl einer optimalen Füllhöhe

Die Füllhöhe des Prüfrohrs bestimmt die potentiell mögliche Lauflänge für eine Deflagration. Durch Variation der Füllhöhe wurde untersucht, welche Lauflänge mindestens nötig ist, um die Deflagrationsfähigkeit, gerade bei Grenzfällen, zuverlässig zu beurteilen.

Bei der Wahl einer optimalen Füllhöhe sind zwei Anforderungen zu beachten. Erstens ist eine Mindest-Füllhöhe erforderlich, um zu beurteilen, ob sich eine Deflagration selbstständig ausbreitet oder nach einer gewissen Wegstrecke wieder erlischt. Dazu sollte ein Bereich hinreichender Länge und in genügendem Abstand zur Anzündquelle vorliegen, der nicht durch den Energieeintrag der Anzündquelle vorgewärmt wird. Zweitens ist durch die Füllhöhe vorgegeben, in welchem Abstand die Temperaturmessstellen zueinander angeordnet werden können. Je größer die Messstrecke, desto kleiner wird der relative Fehler, der bei der Ermittlung der linearen Ausbreitungsrate auftreten kann.

Bei Experimenten mit partiell deflagrierenden Substanzen wurde gezeigt, dass die Reaktion im Bereich um die Anzündquelle startet und bei einer Rohrlänge von 4 cm bis 5 cm wieder erlischt. Daraus wurde gefolgert, dass eine Füllhöhe von 9 cm ausreicht, um vollständige von partiellen Deflagrationen zu unterscheiden.

Aufgrund der Wärmetransportbedingungen, die im Abschnitt 4.1.2 erläutert wurden,

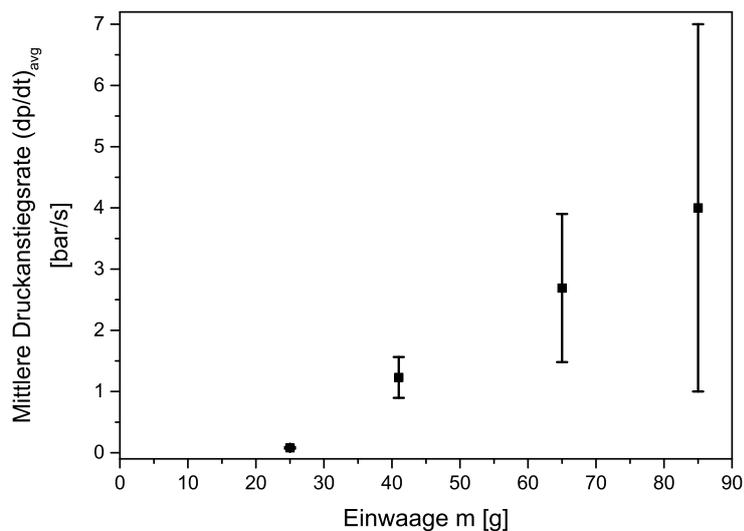


Abbildung 4.7: Mittlere Druckanstiegsrate bei der Deflagration von ADCA im 4-L-Druckbehälter in Abhängigkeit von der Einwaage (Schüttdichte, Rohrdurchmesser konstant; Füllhöhe veränderlich)

wurde gezeigt, dass bei einem Abstand von 2 cm (4-L-Druckbehälter) bzw. 1,5 cm (200-mL-Druckbehälter) zur Spitze der Glühkerze keine Störung durch den Energieeintrag der Anzündquelle besteht. Ausgehend vom ersten Thermoelement steht dementsprechend eine Temperatur-Messstrecke von 5 cm bzw. 5,5 cm zur Verfügung. Die Anlaufänge bis zum ersten Messpunkt beträgt 3,5 cm bzw. 4 cm. Nach dieser Strecke hat sich eher eine gleichmäßige Reaktionsfront ausgebildet, als im Nahbereich um die Glühkerze.

Der Abstand zwischen den Temperaturmessstellen ist durch die Länge der Messstrecke und die Anzahl der Messstellen vorgegeben. Es wurde ein Abstand von jeweils ca. 2 cm gewählt.

4.3.3 Einfluss des Rohrdurchmessers

Der Rohrdurchmesser ist ebenfalls eine wichtige Größe. Um den Substanzverbrauch zu reduzieren ist das Bestreben, diesen so gering wie möglich zu wählen. Allerdings steigen mit sinkendem Rohrdurchmesser die proportionalen Wärmeverluste über die Wand. Dies führt ab einem kritischen Durchmesser (Löschdurchmesser) dazu, dass die Deflagration erlischt bzw. erst gar nicht startet. Daher wurde untersucht, welcher Mindestrohrdurchmesser nötig ist, um die Deflagrationsfähigkeit, insbesondere bei Grenzfällen, zuverlässig zu erkennen.

Es wurden Versuche mit Rohrdurchmessern zwischen 2 cm und 5 cm durchgeführt. Bei einem Rohrdurchmesser von 2 cm wurde bei einzelnen Substanzen, die im 5 cm-Rohr langsam deflagrieren, keine Deflagration beobachtet. Bei einem Durchmesser von 3 cm

und der Verwendung des 200-mL-Druckbehälters wurde bei diesen Substanzen eine Deflagration beobachtet. Es wurde keine Substanz vermessen, die im 5 cm-Rohr deflagrierte und im 3 cm-Rohr im 200-mL-Druckbehälter nicht deflagrierte.

Um ausgehend von diesen Beobachtungen eine allgemeinere Aussage für ein breites Spektrum an Substanzen zu machen, wurde das folgende Vorgehen festgelegt.

Als standardmäßiger Deflagrationstest werden das 5 cm-Rohr im 4-L-Druckbehälter oder das 3 cm-Rohr im 200-mL-Druckbehälter empfohlen. In Grenzfällen, bei denen nur eine lokale Anzündung und keine vollständige Ausbreitung auftritt, soll die Messung bei einem um den Faktor 10 höheren Druck wiederholt werden, um einen gewissen Sicherheitspuffer zu erlangen. Gemäß der Gleichung 2.5 verringert sich dann der Löschdurchmesser in etwa um den gleichen Faktor.

4.3.4 Einfluss der Schüttdichte

Der Einfluss der Schüttdichte wurde untersucht, indem Experimente mit unverdichteten Schüttungen und mit unterschiedlich stark verdichteten Schüttungen durchgeführt wurden. Aus den Ergebnissen ist kein klarer Trend hinsichtlich einer signifikanten Veränderung des Deflagrationsverhaltens bei Variation der Schüttdichte ablesbar.

Es wurde jedoch eine Beobachtung gemacht, die in die Vorschriften zur Versuchsdurchführung eingeflossen ist. Bei leicht verdichteten Schüttungen wurde eine geringere Streuung der Ergebnisse erhalten. Bei vollkommen losen Schüttungen herrscht ein großer Zufallseinfluss hinsichtlich ihrer Beschaffenheit. Es wird angenommen, dass innerhalb des Schüttguts Bereiche mit geringerer Schüttdichte ebenso vorliegen, wie Bereiche mit höherer Schüttdichte. Durch eine leichte Verdichtung des Schüttguts wird erreicht, dass sich die Partikel im gesamten Volumen gleichmäßiger verteilen und so eine homogenere Schüttung entsteht. Dies verbessert nicht nur die Homogenität innerhalb einer bestimmten Probe, sondern gewährleistet auch eine ähnliche Beschaffenheit von Probe zu Probe und führt zu einer besseren Reproduzierbarkeit des Deflagrationsverhaltens.

In einer Literaturstelle von Grewer findet sich die Angabe, die Deflagrationsgeschwindigkeit sei in Schüttgütern mit geringer Schüttdichte höher, da sich die Reaktionszone im Stoff leichter ausbreiten kann [20]. Dies ist insofern in Frage zu stellen, dass bei geringer Schüttdichte auch die Energiedichte niedriger ist und dementsprechend eine geringere Wärmefreisetzung pro Volumenelement erfolgt. Dementsprechend ist die Reaktionstemperatur und infolgedessen die Reaktionsgeschwindigkeit geringer. Es ist abhängig vom Einzelfall, welcher der beiden Effekte überwiegt. Daher kann hierzu keine allgemeingültige Aussage getroffen werden.

4.3.5 Einfluss der Konzentration an reaktiver Substanz

Die Reinstoffe wurden mit einer inerten, nicht reagierenden Substanz (Kieselgur oder Calciumsulfat) vermischt. Die Konzentration an reaktiver Substanz in diesen Mischungen bestimmt, ob eine Probe noch deflagrationsfähig ist oder nicht. So wurden Beispielsubstanzen mit abgeschwächter Reaktivität erhalten, die bei der Untersuchung der zuvor genannten Einflussfaktoren verwendet wurden (Grenzfälle).

Bei ADCA wurde die Grenzkonzentration bestimmt, bei der keine Deflagration mehr auftritt. Bei einem ADCA-Anteil von 20 % wurde nur noch eine lokale Reaktion im Bereich der Anzündquelle beobachtet, die sich nicht selbstständig ausbreitete. Bei einem ADCA-Anteil von 10 % wurde keine Reaktion mehr beobachtet. Bei sehr reaktiven Substanzen, zum Beispiel ADCA und ACVA, die in sehr kurzer Zeit abreagieren, führt eine Verdünnung mit Inertstoff zu einer gleichmäßigeren Deflagration.

Außerdem dient der Inertstoff Kieselgur als Trägermaterial für schmelzende Reaktanden bzw. um das Schmelzen der Substanz vor Zersetzungsbeginn zu verhindern. In manchen Fällen wird auf diese Weise erst eine Deflagration ermöglicht. Der endotherme Effekt durch das Schmelzen vor Zersetzungsbeginn kann dazu führen, dass die erforderliche Temperatur zur Initiierung einer Deflagration nicht erreicht wird. Darüber hinaus ist eine Deflagration in der flüssigen Phase, je nach Stelle der Anzündung, aufgrund von auftretender Konvektion schwerer zu initiieren.

4.3.6 Einfluss der Stelle der Anzündung

Die Anzündung von oben oder von unten beeinflusst in erster Linie die Deflagrationgeschwindigkeit. Die theoretischen Zusammenhänge wurden in Abschnitt 2.3.2 erläutert.

Im 200-mL-Druckbehälter wurde sowohl von oben als auch von unten angezündet. Bei ADCA/SiO₂ (50/50) wurden hierbei keine Unterschiede hinsichtlich der Deflagrationgeschwindigkeit bei Anzündung von oben oder von unten festgestellt. Bei dieser Substanz ist die Gasbildung beträchtlich. Der hohe Füllgrad führt dazu, dass die entstehenden Gase bei Anzündung von oben nicht frei zur Atmosphäre entweichen und abströmen können. Stattdessen bedingt der steigende Druck, dass Verbrennungsgase in das noch nicht reagierte Material gepresst werden. Die Ergebnisse zeigen, dass der Effekt des steigenden Druckes den Vorerwärmungseffekt durch den konvektiven Stofftransport der Gase bei Anzündung von unten bei weitem überwiegt.

Bei der Substanz IMD/SiO₂ (50/50), bei der die Gasbildung während der Reaktion gering ist, wurde im 200-mL-Druckbehälter ein Unterschied zwischen Anzündung von oben und Anzündung von unten beobachtet. In diesem Fall war bei Messungen, die bei atmosphärischem Druck initiiert wurden, die lineare Ausbreitungsrate bei Anzündung von unten um den Faktor 5 größer, als bei Anzündung von oben. Bei Anzündung von oben lag der Wert bei 0,1 mm/s, also unter dem Grenzwert von 0,35 mm/s, ab welchem gemäß Regelwerk eine langsame Deflagration vorliegt. Das heißt bei Anzündung von oben würde die Substanz als „nicht deflagrationsfähig“ eingestuft werden.

In den offenen Messsystemen wurde auch bei ADCA, also bei einer Substanz, die mit großer Gasbildung deflagriert, ein signifikanter Unterschied zwischen Anzündung von oben oder von unten festgestellt. In der VDI-Methode wurde von unten angezündet, im UN-Test C.2 von oben. Bei Anzündung von unten war die Deflagrationgeschwindigkeit in etwa um den Faktor 40 höher (12 mm/s bei VDI-Methode, 0,3 mm/s im UN-Test C.2). Dabei begünstigt die Vorerwärmung der Probe auf 50 °C und die bessere Wärmeisolierung des Dewars noch die Ausbreitungsgeschwindigkeit im UN-Test C.2.

Diese Beobachtungen zeigen, dass die Stelle der Anzündung einen bedeutenden Einfluss auf die Deflagrationgeschwindigkeit hat, wenn eine unverdämmte Deflagration

auftritt oder wenn die Gasbildung bei einer Deflagration gering ist. Bei Deflagrationen, bei denen eine starke Druckerhöhung auftritt, überwiegt der Effekt des steigenden Drucks, welcher auch bei Anzündung von oben zu einer hohen Deflagrationgeschwindigkeit führt.

4.3.7 Einfluss der Verweilzeit der Zersetzungsgase im Prüfrohr

Eine allgemeine Beobachtung, die bei den verschiedenen Experimenten gemacht wurde, ist Folgende. In Experimenten, bei denen die entstehenden Gase schnell entweichen konnten, breitet sich die Deflagration langsamer aus als bei Experimenten, bei denen die Zersetzungsgase eine größere Verweilzeit im Prüfrohr hatten. Dies wurde beobachtet bei Versuchen mit verschiedenen

- Füllgraden,
- Anzündstellen,
- Schüttdichten,
- Drücken (Unterdruck und Überdruck).

Die Verweilzeit der Zersetzungsgase im Prüfrohr ist größer, je höher der Füllgrad, die Schüttdichte und der Druck ist. Ebenso ist die Verweilzeit der Gase größer, wenn von unten angezündet wird, da diese dann durch die Substanzschüttung wandern bevor sie aus dem Prüfrohr entweichen. Dagegen strömen die Gase bei Anzündung von oben direkt nach oben ab, ohne noch unzersetztes Produkt zu durchströmen. Dabei unterscheidet sich die Deflagrationgeschwindigkeit von beispielsweise ADCA um eine Größenordnung. Das Ausmaß dieses Effekts wird umso größer, je höher die Gasbildung der jeweiligen Substanz während der Zersetzung ist. Beobachtungen bei Versuchen im offenen Messsystem legen den Schluss nahe, dass bei Substanzen mit starker Gasentwicklung, so zum Beispiel bei ADCA, während des Experimentes kurzzeitig ein Überdruck innerhalb des Prüfrohrs entsteht. Die Gasbildung erfolgt schneller als der Stofftransport. Hier wirkt die Substanzschüttung als Barriere für das Abströmen der Gase.

Es ist bekannt, dass die Hinderung der Verbrennungsprodukte am Abströmen den Wärmeübergang auf das unumgesetzte Material in der Verbrennungszone intensiviert und die Deflagrationgeschwindigkeit erhöht [88]. An dieser Stelle ist zu betonen, dass dieser Zustand nicht nur durch hohe Drücke oder hohe Füllgrade erreicht wird, sondern auch durch hohe Substanzmengen oder verdichtete Schüttungen.

4.4 Vergleich der Ergebnisse in den verschiedenen Messsystemen

4.4.1 Messunsicherheit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in den jeweiligen Messsystemen ist eine notwendige Voraussetzung zur sicheren Beurteilung der Deflagrationsfähigkeit. Zur Ermittlung der Messunsicherheit wurden im Messsystem nach VDI 2263-1, im 4-L-Druckbehälter und im 200-mL-Druckbehälter mehrfache Messungen mit identischen Parametern durchgeführt. In den beiden neuen Messsystemen wurden jeweils 20 identische Versuche durchgeführt. Mit dem Messsystem nach VDI 2263-1 wurden 6 identische Versuche durchgeführt. Dabei wurden die in Tabelle 4.3 angegebenen Parameter gewählt. Sie wurden so gewählt, dass für die verschiedenen Wertebereiche und Versuchsbedingungen eine Aussage zur Reproduzierbarkeit getroffen werden kann.

Tabelle 4.3: Parameter der Wiederholungsmessungen in den jeweiligen Messsystemen

Parameter	VDI	4-L	200-mL (1)	200-mL (2)
Rohrdurchmesser [mm]	48	48	26	26
Substanz	ADCA	ADCA	ADCA/SiO ₂ (50/50)	ADCA/SiO ₂ (50/50)
Einwaage [g]	85,0	85,0	23,0	23,0
Schüttdichte [g/cm ³]	0,52	0,52	0,48	0,48
Anfangsdruck [bar]	1	1	1	40
Anzündstelle	unten	unten	unten	oben

Für jede Kenngröße wurde jeweils der Mittelwert \bar{x} , die Standardabweichung σ und die relative Abweichung vom Mittelwert $\gamma = \frac{\sigma}{\bar{x}}$ (relativer Fehler) bestimmt. Sie werden in Abbildung 4.8 dargestellt. Die exakten Zahlenwerte werden in Tabelle A.3 im Anhang dargestellt. Es ist zu betonen, dass bei den Messreihen im 200-mL-Druckbehälter bei verschiedenen Anfangsdrücken gearbeitet wurde. Daher können die Absolutwerte der ermittelten Kenngrößen an dieser Stelle nicht verglichen werden. Für einen Vergleich der Absolutwerte ist Abschnitt 4.4.2 heranzuziehen. An dieser Stelle wird ausschließlich auf die Reproduzierbarkeit bzw. die Messunsicherheit eingegangen.

Zunächst werden die Charakteristiken der Referenzmethode erläutert. Durch Experimente mit dem Standard-Messsystem wurde der derzeitige Stand der Technik analysiert.

Während die Induktionszeit t_{Ind} mit einem Mittelwert von 28 s gut reproduzierbar ist, weisen die lineare Ausbreitungsrate u und die maximale bzw. mittlere Temperaturanstiegsrate $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{max}$ bzw. $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{avg}$ hohe Schwankungen auf. Die lineare Ausbreitungsrate sticht dabei mit einem relativen Fehler von 58 % vom Mittelwert heraus. Die hohen Schwankungen sind auf den Zufallseinfluss der entstehenden Gase zurückzuführen. Diese Problematik wurde in Abschnitt 2.3.2 erläutert und wird im Laufe dieses Abschnitts wieder aufgegriffen.

Aufgrund des zufallsgetriebenen Verlaufs einer Deflagration muss auch in den neuen Messsystemen von einer hohen Messunsicherheit ausgegangen werden. Die Charakteris-

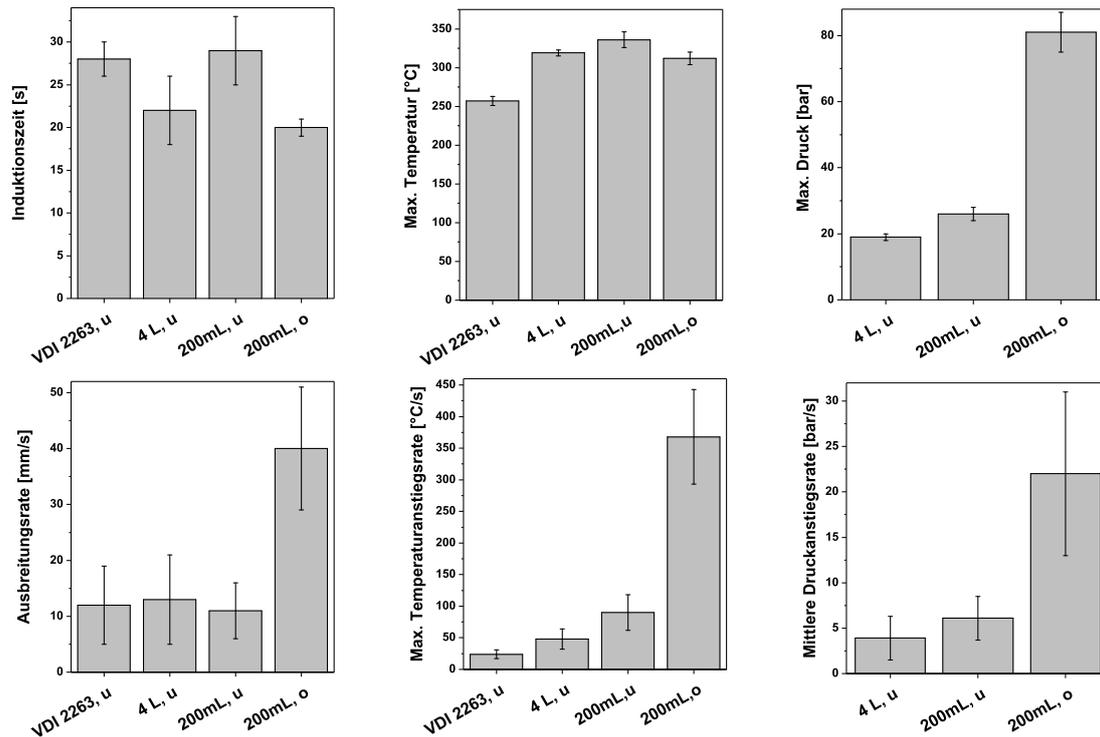


Abbildung 4.8: Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in den verwendeten Messsystemen, Versuche mit ADCA 100 %-ig (VDI 2263 und 4L) und 50 %-ig (200mL), u: Anzündung von unten, o: Anzündung von oben, 200mL, o: $p_0 = 40 \text{ bar}$, alle anderen: $p_0 = 1 \text{ bar}$

tiken der neuen Messsysteme werden im Folgenden erläutert. Dabei wird auch darauf eingegangen, ob möglicherweise durch die Verwendung einer weiteren Messgröße, des zeitlichen Drucksignals, besser reproduzierbare Kenngrößen zur Beschreibung der Deflagrationsgeschwindigkeit erhalten werden.

Es ist zu erkennen, dass die Reproduzierbarkeit der einzelnen Kenngrößen unterschiedlich gut ist. Teilweise ist die Reproduzierbarkeit einer Kenngröße unabhängig vom verwendeten Messsystem. Teilweise treten auch zwischen den Messsystemen gewisse Schwankungen auf.

Die geringste Streubreite ist bei der Kenngröße „Maximale Temperatur“ zu beobachten. Hier macht die Standardabweichung maximal 3% vom Mittelwert aus.

Auch die Kenngröße „Maximaler Druck“ ist mit einem relativen Fehler von maximal 8% gut reproduzierbar. Sie ist beispielsweise wichtig bei der Beurteilung, ob die Auslegungsgrenzen eines Behälters bei einer Deflagration überschritten werden.

Die Reproduzierbarkeit der Induktionszeit liegt mit einer maximalen relativen Abweichung von 18% im 4-L-Druckbehälter in einem akzeptablen Bereich. Die Standardabweichung beträgt bei allen Messsystemen maximal 4s. Verglichen mit dem Zeitraum

von 5 Minuten, innerhalb dessen im Regelfall eine Zündung der Substanz abgewartet wird, sind die Schwankungen marginal. Generell ist es sinnvoll und für die praktische Anwendung vollkommen ausreichend, die Induktionszeit auf volle 10 s zu runden.

Bei den Kenngrößen „Maximale Temperatur“, „Maximaler Druck“ und „Induktionszeit“ sind keine signifikanten Schwankungen der Messunsicherheit beim Vergleich der Messsysteme zu beobachten.

Die Reproduzierbarkeit der mittleren Druckanstiegsrate ist im 4-L-Druckbehälter mit einem relativen Fehler von 62 % nicht gut. Im 200-mL-Druckbehälter war sie mit ca. 40 % besser reproduzierbar, wobei die relative Standardabweichung auch hier hoch ist. Der relative Fehler der maximalen Druckanstiegsrate ist jeweils ähnlich wie der der mittleren Druckanstiegsrate. Die genauen Zahlenwerte können der Tabelle A.3 im Anhang entnommen werden.

Die gesamte Druckanstiegsrate, die gemäß Gleichung 3.2 definiert ist, ist in der Regel besser reproduzierbar, das heißt die relative Streuung ist im 4-L-Druckbehälter und im 200-mL-Druckbehälter bei Anzündung von unten im Vergleich zur mittleren Druckanstiegsrate halb so groß.

Ein hoher relativer Fehler ist auch bei der Kenngröße „Ausbreitungsrate“ gegeben. Bei der VDI-Methode und im 4-L-Druckbehälter beträgt die Streubreite ca. 60 % vom Mittelwert. Besser ist die Reproduzierbarkeit im 200-mL-Druckbehälter. Bei Anzündung von unten liegt die prozentuale Abweichung vom Mittelwert bei 45 %, bei Anzündung von oben bei 28 %.

Bei den Kenngrößen „lineare Ausbreitungsrate“ und „Druckanstiegsrate“ ist auffällig, dass die Streuung der Ergebnisse bei beiden Kenngrößen im 200-mL-Druckbehälter um 20 % bis 30 % geringer ist, als im 4-L-Druckbehälter oder bei der VDI-Methode. Dies ist einerseits auf den geringeren Rohrdurchmesser im 200-mL-Druckbehälter zurückzuführen. Aufgrund dessen sind gleichmäßigere Reaktionsfronten zu erwarten. Andererseits wurde bei den dargestellten Messungen im 200-mL-Druckbehälter 50 %-iges ADCA verwendet, im Gegensatz zu 100 %-igem ADCA im 4-L-Druckbehälter und in der VDI-Methode. Wie in Abschnitt 4.3.5 beschrieben wurde, führt eine Verdünnung von ADCA mit einer Inertsubstanz zu einer gleichmäßigeren Deflagration.

Die relative Standardabweichung der maximalen Temperaturanstiegsrate liegt bei der VDI-Methode, im 4-L-Druckbehälter und im 200-mL-Druckbehälter bei Anzündung von unten bei ca. 30 %, bei Anzündung von oben ist sie mit 20 % geringer. Die Reproduzierbarkeit der mittleren Temperaturanstiegsrate ist meistens schlechter (vgl. Tabelle A.3). Sie liegt bei der VDI-Methode bei 38 %, im 200-mL-Druckbehälter bei Anzündung von unten bei 59 % und bei Anzündung von oben bei 37 %. Nur im 4-L-Druckbehälter liegt die relative Streuung der mittleren Temperaturanstiegsrate ähnlich wie die der maximalen Temperaturanstiegsrate bei ca. 30 %. Die Streuung ist zwar relativ hoch, fällt aber nicht stark ins Gewicht, da die Kenngröße „Temperaturanstiegsrate“ für die Interpretation des Deflagrationsverhaltens nachrangig ist und selten herangezogen wird.

Die hohe Streuung der Kenngrößen Ausbreitungsrate, Druck- und Temperaturanstiegsrate, die ein Maß für die Deflagrationsgeschwindigkeit darstellen, ist durch den Zufallseinfluss, dem die Reaktion unterliegt, zu erklären. Das heißt, dass nicht die Messmethoden einen hohen zufälligen Fehler aufweisen, sondern die untersuchte Reaktion

selbst aufgrund der Komplexität der zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Zusammenhänge gewisse Variationen zeigt. Diese werden vor allem durch den Zufallseinfluss der durch die Schüttung aufsteigenden Gase hervorgerufen. Sie formen Kanäle und Blasen in der noch nicht reagierten Substanzprobe, die zu unregelmäßigen langen Reaktionsfronten führen [20]. Dadurch können auch sekundäre Anzündungen durch lokale Überhitzung weit vor der eigentlichen Reaktionszone entstehen, die die Ausbildung einer linearen, homogenen Reaktionsfront stören. Weiterhin können Folgereaktionen in der Gasphase auftreten, die wiederum vom bisherigen Reaktionsverlauf abhängen [89].

Es wird vermutet, dass die Bildung von Reaktionskanälen vor allem die Kenngrößen beeinträchtigt, die durch Temperaturmessung ermittelt werden. Die Temperatur kann nur punktuell an einer bestimmten Stelle bestimmt werden, wobei sich Reaktionskanäle willkürlich in verschiedenen Bereichen bilden. Im Gegensatz dazu liefert die Druckmessung eine integrale Information über den Druck im gesamten Messraum und damit über den Stoffumsatz.

Aus diesem Grund liegt die Vermutung nahe, dass die Ausbreitungsrate, die aus der Temperaturmessung ermittelt wird, als Kenngröße gegenüber der Druckanstiegsrate aufgrund ihrer zu erwartenden schlechteren Reproduzierbarkeit eine geringere Aussagekraft hat. Es wurde jedoch experimentell gezeigt, dass die Reproduzierbarkeit der Druckanstiegsrate nicht besser ist. Insgesamt ist auffällig, dass alle Kenngrößen, die die Geschwindigkeit der Deflagration beschreiben, also die Ausbreitungsrate, die Druck- und die Temperaturanstiegsrate, mit einer hohen Streuung behaftet sind. Der Zufallseinfluss, der insbesondere aus der Gasbildung resultiert, scheint die Ausbreitung der Reaktionsfront insgesamt zu beeinflussen.

Die Theorie, dass die Gasbildung einen signifikanten Teil zur hohen Streuung beiträgt, wird von der Beobachtung gestützt, dass bei Anzündung von oben die Streuung der Ausbreitungsrate und der Temperaturanstiegsrate geringer ist, als bei Anzündung von unten. In Abschnitt 2.3.2 wurde auch diskutiert, dass bei Anzündung von oben eine geringere Streuung, als bei Anzündung von unten, zu erwarten ist. Trotz der hohen Streuung wird die Anzündung von unten in bestimmten Bereichen der industriellen Verfahrens- und Anlagensicherheit favorisiert, denn diese Methode ist sensitiver im Erkennen von deflagrationsfähigen Substanzen. Der Effekt des Vorwärmens durch die heißen Zersetzungsgase begünstigt die Ausbreitung einer Deflagration.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass drei der sechs Kenngrößen, nämlich die Induktionszeit, die maximale Temperatur und der maximale Druck, gut reproduzierbar sind. Die drei Kenngrößen mit einer weniger guten Reproduzierbarkeit sind die Ausbreitungsrate, die Druck- und Temperaturanstiegsrate. Der Grund für die hohe Streuung dieser Kenngrößen liegt in der Reaktion selbst, deren Ablauf von zufälligen Faktoren bestimmt wird. Diese intrinsisch vorhandene Streuung muss in Kauf genommen und bei der Interpretation von Versuchsergebnissen berücksichtigt werden. Die Apparaturen, Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung wurden so weit optimiert, dass der Beitrag der Messmethoden zum zufälligen Fehler auf das geringst mögliche Maß reduziert wurde.

4.4.2 Vergleich der Absolutwerte der Kenngrößen

Nachdem die Messunsicherheit diskutiert wurde, werden an dieser Stelle die Absolutwerte der Ergebnisse erläutert. Es wird verglichen, welche Werte der Kenngrößen in den verschiedenen Messsystemen erhalten werden. So sollen die neu entwickelten Messsysteme charakterisiert und es soll gezeigt werden, ob die Ergebnisse von den neuen Messsystemen mit denen der bestehenden Methoden vergleichbar sind. Dies trägt zur Validierung der neu entwickelten Messsysteme bei und gewährleistet, dass belastbare Ergebnisse erzeugt werden.

In diesem Abschnitt werden die Messsystem-spezifischen Einflüsse auf die Kenngrößen herausgestellt. Zum Vergleich der normierten Kenngrößen, die um die Messsystem-spezifischen Einflüsse korrigiert wurden, sei auf Abschnitt 4.4.3 verwiesen.

Zum Vergleich der Absolutwerte kann die Abbildung 4.8 mit einer Einschränkung herangezogen werden. Im 200-mL-Druckbehälter wurde, anders als in den anderen beiden Messsystemen, nicht reines ADCA sondern 50 %-iges ADCA verwendet. Daher werden die Ergebnisse aus Versuchen mit reinem ADCA für die Kenngrößen „maximaler Druck, Temperatur- und Druckanstiegsrate“ in Abbildung 4.9 dargestellt. Der Nachteil ist in diesem Fall, dass im 200-mL-Druckbehälter mit reinem ADCA nur drei Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden und somit kein belastbarer Wert der Messunsicherheit ermittelt wurde. Hier wird der Mittelwert aus den drei durchgeführten Messungen angegeben. Als Orientierung kann die angegebene Messunsicherheit bei den entsprechenden Kenngrößen in Abbildung 4.8 dienen. Die verbleibenden Kenngrößen bei reinem ADCA, die an dieser Stelle nicht noch einmal dargestellt werden, werden in der Diskussion erläutert.

Die Induktionszeit ist im Rahmen der Messunsicherheit in allen Messsystemen identisch. Bei atmosphärischem Druck konnte kein signifikanter Unterschied in der Induktionszeit von 100 %-igem und 50 %-igem ADCA festgestellt werden.

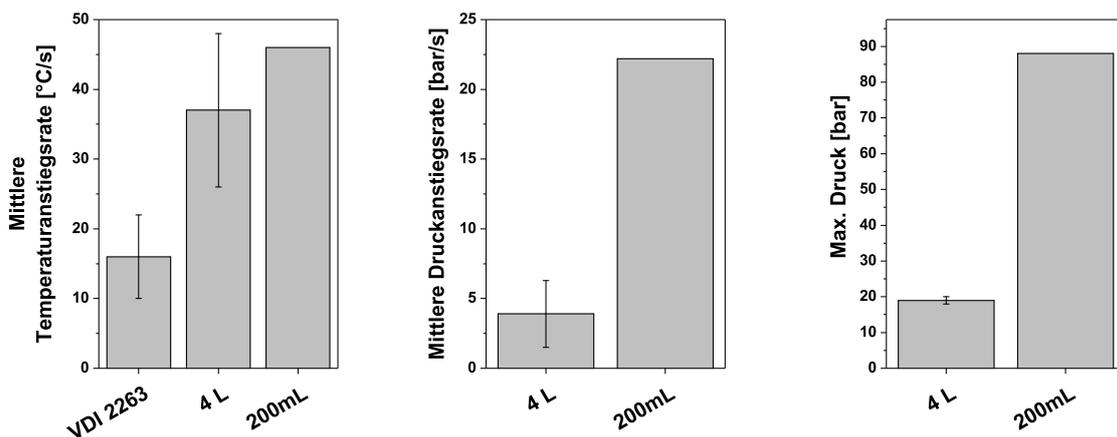


Abbildung 4.9: Vergleich der Ergebnisse in den verwendeten Messsystemen, Versuche mit ADCA

Die maximale Temperatur ist im offenen Messsystem nach VDI 2263-1 um gut 50 K geringer, als im 4-L-Druckbehälter. Hier kommt der Effekt zum Tragen, dass die entstehenden heißen Zersetzungsgase im offenen Messsystem schnell zur Atmosphäre hin entweichen. Im 200-mL-Druckbehälter beträgt die maximale Temperatur bei reinem ADCA ca. 400 °C. Sie ist um ca. 80 °C höher, als im 4-L-Druckbehälter und in etwa um den gleichen Wert höher, als bei 50 %-igem ADCA.

Die mittlere Temperaturanstiegsrate ist im Messsystem nach VDI 2263-1 ebenfalls geringer, als in den beiden geschlossenen Messsystemen. Dies deckt sich mit der Beobachtung zur maximalen Temperatur und kann in analoger Weise erklärt werden.

Die lineare Ausbreitungsrate ist im VDI-Test und im 4-L-Druckbehälter identisch. Sie liegt im Mittel bei ca. 12 mm/s (vgl. Abbildung 4.8 bzw. Tabelle A.3). Die Ursache dafür könnte unter anderem sein, dass innerhalb des Prüfrohrs aufgrund der Gasbildung ein Überdruck entsteht. Dies wurde im VDI-Test visuell beobachtet. Die Gasbildungsrate ist bei Versuchen mit reinem ADCA so hoch, dass bei Anzündung von unten das Schüttgut um mehrere Zentimeter angehoben wird. Darüber hinaus ist der mittlere Druck im 4-L-Druckbehälter relativ gering. Somit wird kaum eine Beschleunigung der Deflagration aufgrund des während der Reaktion steigenden Drucks erreicht. Vermutlich überwiegt in diesem Fall der Effekt des entstehenden Überdrucks innerhalb des Prüfrohrs.

Die lineare Ausbreitungsrate ist im 18-L-Druckbehälter mit 0,3 mm/s wesentlich geringer als im 4-L-Druckbehälter oder im VDI-Test. Dies ist mit den höheren Wärmeverlusten über die Rohrwand aufgrund des kleinen Prüfrohrs zu erklären. Darüber hinaus ist aufgrund des großen Volumens des Gasraums von einem schnellen konvektiven Stofftransport der heißen Zersetzungsgase und der Verteilung dieser im Gasraum auszugehen. Damit wird ein hoher Teil der Reaktionswärme aus dem Prüfrohr abgeführt, was zu einer Reduktion der Ausbreitungsgeschwindigkeit führt. Gleichzeitig bleibt aufgrund der quasi-isobaren Bedingungen eine Beschleunigung der Deflagration aus. Im Gegensatz dazu führt im 200-mL-Druckbehälter, in welchem das gleiche Prüfrohr verwendet wurde, der ansteigende Druck zu einer wesentlich schnelleren Deflagration als in den Messsystemen mit geringerem Füllgrad. Die höheren Wärmeverluste des 3 cm-Prüfrohrs im Vergleich zum 5 cm-Prüfrohr werden durch die Verdichtung der heißen Zersetzungsgase im relativ kleinen Gasraum des 200-mL-Druckbehälters überkompensiert. Messungen im 18-L-Druckbehälter sind vor diesem Hintergrund zu betrachten und es ist sicherzustellen, dass die damit ermittelten Ergebnisse aussagekräftig für den realen Anwendungsfall sind. Die Messsysteme 4-L- und 200-mL-Druckbehälter sind sensitiver im Erkennen deflagrativen Verhaltens.

Die lineare Ausbreitungsrate von 100 %-igem ADCA wurde im 200-mL-Druckbehälter nicht bestimmt. Sie müsste höher sein, als die von 50 %-igem ADCA, welche im Mittel 11 mm/s beträgt.

Sowohl die mittlere Druckanstiegsrate als auch der maximale Druck sind im 200-mL-Druckbehälter in etwa um den Faktor 4 höher, als im 4-L-Druckbehälter. Dies ist mit dem höheren Füllgrad im 200-mL-Druckbehälter zu erklären. Aufgrund des höheren Drucks ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit im 200-mL-Druckbehälter größer, als im 4-L-Druckbehälter. Der Effekt des höheren Drucks überwiegt deutlich den Effekt des geringeren Rohrdurchmessers. Die geringere Querschnittsfläche würde bei gleicher linearen

Ausbreitungsrate zu einer geringeren Gasbildungsrate führen.

Es ist zu beachten, dass die Verwendung eines geschlossenen Messsystems prinzipiell zu einer anderen Einstufung führen kann, als die Verwendung eines offenen Systems. Wie die Ergebnisse des 200-mL-Druckbehälters zeigen, ist die Deflagrationsgeschwindigkeit im geschlossenen System größer, als im offenen. Die Messung in einem offenen System ist nicht konservativ, wenn geschlossene Systeme, bei denen ein Druckaufbau möglich ist, bewertet werden sollen.

In diesem Abschnitt wurden die absolut gemessenen Werte verglichen. Es wurde gezeigt, dass hinsichtlich der Kenngrößen, die aus dem Drucksignal abgeleitet werden, signifikante Unterschiede zwischen den Messsystemen zu beobachten sind. Universeller anwendbar sind normierte Kenngrößen, die unabhängig vom Einfluss des verwendeten Messsystems sind. Eine solche Normierung der gemessenen Druckanstiegsraten wird im folgenden Abschnitt vorgenommen.

4.4.3 Normierung der Druckanstiegsrate und Umrechnung auf beliebige Randbedingungen

Da in den einzelnen Messsystemen mit verschiedenen Füllgraden, Probenmengen und Prüfrohren gearbeitet wird, sind die gemessenen Kenngrößen hinsichtlich der Deflagrationsgeschwindigkeit mit Messsystem-spezifischen Einflüssen behaftet. Vor allem aufgrund der unterschiedlichen Füllgrade der Messsysteme entsteht während einer Deflagration ein unterschiedlich hoher Druck. Die gemessenen Druckdifferenzen Δp zwischen Anfangs- und Enddruck liegen bei Betrachtung aller durchgeführten Experimente im Bereich zwischen 1 bar und ca. 160 bar. Um die Messsystem-spezifischen Einflüsse zu eliminieren, wird zunächst eine Normierung der Ergebnisse vorgenommen.

Normierung der Ergebnisse

Die Normierung der gemessenen Druckanstiegsraten $\frac{dp}{dt}$ erfolgt bezüglich

- der Einwaage an Substanz m ,
- der reagierenden Oberfläche A ,
- dem Behältervolumen V_{ges} ,
- und dem mittleren Druck p_m .

Die normierte Druckanstiegsrate $\left(\frac{dp}{dt}\right)_N$ für einen bestimmten Behältertyp berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_N = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{V_{ges}}{m \cdot A \cdot p_m}. \quad (4.2)$$

Die reagierende Oberfläche A entspricht bei den verwendeten Messsystemen näherungsweise der Querschnittsfläche des Prüfrohrs. Bei anderen Geometrien und Ausbreitungsformen ist die reagierende Oberfläche entsprechend zu wählen.

Als Bezugswert für die Korrektur der Druckabhängigkeit wurde der mittlere Druck p_m und nicht etwa der Anfangs- p_0 oder Maximaldruck p_{max} gewählt. Der mittlere Druck p_m beinhaltet sowohl die Information über den Anfangsdruck p_0 , als auch die Information über den Maximaldruck p_{max} :

$$p_m = p_0 + \frac{p_{max} - p_0}{2} = \frac{p_0 + p_{max}}{2}. \quad (4.3)$$

Die Werte werden nicht hinsichtlich der Temperatur korrigiert. Prinzipiell beeinflusst die Temperatur in der Gasphase den dynamischen Druckverlauf und damit die Druckanstiegsrate. Es wird angenommen, dass dieser Einfluss in allen verwendeten Messsystemen ähnlich ist, die resultierenden Ungenauigkeiten werden in Kauf genommen.

Außerdem erfolgt keine Normierung hinsichtlich der unterschiedlichen Wärmeverluste und Wärmeaufnahme der Prüfrohre. Diese unterscheiden sich aufgrund der Abmessungen, insbesondere aufgrund der unterschiedlichen Verhältnisse von Oberfläche zu Volumen, Wandstärken und Höhen. Ebenso ist das freie Gasvolumen in den verwendeten Druckbehältern ein anderes. Dies führt zu unterschiedlichen Wärmeverlusten innerhalb des Prüfrohrs durch Konvektion der heißen Zersetzungsgase im Gasraum des Behälters während der Reaktion.

In der Tabelle 4.4 ist die normierte mittlere Druckanstiegsrate in den verschiedenen Messsystemen dargestellt. Es wurden Daten verschiedener Versuche gewählt, bei denen neben dem Messsystem das Mischungsverhältnis der Probe und der Anfangsdruck variiert wurden.

Tabelle 4.4: Vergleich der normierten mittleren Druckanstiegsrate bei verschiedenen Messsystemen, Mischungsverhältnissen und Drücken

Messsystem	Substanz	p_m	$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{avg,N}$
		[bar]	$\left[10^{-3} \frac{bar}{s} \frac{m^3}{g \cdot m^2 \cdot bar}\right]$
18 L	ADCA	2	5,5
4 L	ADCA	10	9,9
200 mL	ADCA	43	10,7
200 mL	ADCA/SiO ₂ (50/50)	13	7,3
200 mL	ADCA/SiO ₂ (50/50)	60	6,6

Es ist zu erkennen, dass die normierten mittleren Druckanstiegsraten unabhängig von den jeweiligen Randbedingungen in einem ähnlichen Bereich liegen. Das Ergebnis der Normierung wird demzufolge als zufriedenstellend angesehen. Gewisse Schwankungen der normierten Druckanstiegsraten kommen zustande, weil die Verwendung des mittleren Drucks zur Korrektur der Druckabhängigkeit der Deflagrationsgeschwindigkeit eine Näherung ist, die den tatsächlichen zeitlichen Druckverlauf während eines Experimentes nicht genau auflöst und weil die Druckanstiegsraten nicht bezüglich der Temperatur korrigiert wurden. Da die Schwankungen in einem akzeptablen Bereich liegen, ist in diesem Fall keine genauere Betrachtung notwendig. Die vorgeschlagene Normierung ermöglicht,

die Kenngrößen, die in einem bestimmten Behältertyp erzeugt wurden, mit geringem Aufwand für andere Randbedingungen umzurechnen.

Soll die Druckanstiegsrate in einem bestimmten Behältertyp (Zielsystem) unter Verwendung der Messergebnisse aus einem anderen Behältertyp (Messsystem) berechnet werden, kann beruhend auf Gleichung 4.2 folgender Ansatz gewählt werden:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dp}{dt}\right)_{ziel} &= \left(\frac{dp}{dt}\right)_N \cdot \frac{m_{ziel} \cdot A_{ziel} \cdot p_{m,ziel}}{V_{ges,ziel}} \\ &= \left(\frac{dp}{dt}\right)_{mess} \cdot \frac{V_{ges,mess}}{m_{mess} \cdot A_{mess} \cdot p_{m,mess}} \cdot \frac{m_{ziel} \cdot A_{ziel} \cdot p_{m,ziel}}{V_{ges,ziel}}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Die Querschnittsfläche A_{ziel} und das Behältervolumen $V_{ges,ziel}$ des Zielsystems sind bekannt. Die Einwaage m_{ziel} kann bei bekannter Schüttdichte skaliert werden. Der mittlere Druck $p_{m,ziel}$ ergibt sich gemäß:

$$p_{m,ziel} = \frac{p_{0,ziel} + p_{max,ziel}}{2}. \quad (4.5)$$

Der maximale Druck $p_{max,ziel}$ kann unter Verwendung des idealen Gasgesetzes abgeschätzt werden:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (4.6)$$

$$p_{max,ziel} = \frac{n_{ziel} \cdot R \cdot T_{ziel}}{V_{ziel}}. \quad (4.7)$$

Die Stoffmenge der gebildeten Gase n_{ziel} ist proportional zur Einwaage des Eduktes m :

$$n_{ziel} = \frac{n_{mess}}{m_{mess}} \cdot m_{ziel}. \quad (4.8)$$

Die Stoffmenge der gebildeten Gase n_{mess} im verwendeten Behältertyp kann mithilfe des idealen Gasgesetzes abgeschätzt werden:

$$n_{mess} = \frac{p_{max,mess} \cdot V_{mess}}{R \cdot T_{mess}}. \quad (4.9)$$

Für die Temperaturen T_{ziel} und T_{mess} kann näherungsweise die maximale Reaktionstemperatur angesetzt werden. Zusammenfassend ergibt sich für den maximalen Druck $p_{max,ziel}$ im Zielsystem:

$$p_{max,ziel} = \frac{p_{max,mess} \cdot V_{mess} \cdot m_{ziel} \cdot T_{ziel}}{m_{mess} \cdot V_{ziel} \cdot T_{mess}}. \quad (4.10)$$

An dieser Stelle werden die Werte der mittleren Druckanstiegsrate $(dp/dt)_{avg,mess}$, die im 18-L- und 200-mL-Druckbehälter gemessen wurden, mit Gleichung 4.4 auf die Bedingungen umgerechnet, die im 4-L-Druckbehälter herrschen. Die berechneten Ergebnisse $(dp/dt)_{avg,4L,ber}$ werden anschließend den tatsächlich gemessenen Werten $(dp/dt)_{avg,4L,exp}$ im 4-L- Druckbehälter gegenübergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

Tabelle 4.5: Umrechnung der mittleren Druckanstiegsrate aus einem beliebigen Behältertyp auf die Bedingungen im 4-L-Druckbehälter, Vergleich mit den tatsächlich gemessenen Werten im 4-L-Druckbehälter

Ursprüngl. Behältertyp	Substanz	p_m [bar]	$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{avg,mess}$ [bar/s]	$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{avg,4L,ber}$ [bar/s]	$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{avg,4L,exp}$ [bar/s]
18 L	ADCA	2	0,006	3,6	3,9
4 L	ADCA	10	3,9	3,9	3,9
200 mL	ADCA	43	30	3,9	3,9
200 mL	ADCA/SiO ₂ (50/50)	13	6	2,7	2,6
200 mL	ADCA/SiO ₂ (50/50)	60	22	2,4	2,6

Der Vergleich der berechneten Werte mit den tatsächlich gemessenen Werten ergibt eine sehr gute Übereinstimmung. Dies zeigt, dass die Umrechnung von einem Behältertyp auf einen anderen möglich ist. Prinzipiell ist mit dieser Vorgehensweise die Druckanstiegsrate für beliebige Behältertypen und Randbedingungen berechenbar. Das Verfahren wurde bisher nur im Labormaßstab und für ähnliche Geometrien angewendet. Soll zu einem größeren Maßstab oder für andere Geometrien extrapoliert werden, sollten entsprechende Validierungsexperimente durchgeführt werden, um die Zulässigkeit der Extrapolation zu gewährleisten.

4.5 Druckabhängigkeit des Deflagrationsverhaltens

Die Druckabhängigkeit des Deflagrationsverhaltens wurde unter Verwendung der neu entwickelten Messsysteme untersucht. Aufgrund des besonderen Verhaltens bei reduziertem Druck wird das Verhalten bei reduziertem bzw. bei erhöhtem Druck in getrennten Unterabschnitten beschrieben.

Das Deflagrationsverhalten bei atmosphärischem Druck wird als Referenzmaßstab herangezogen und in den beiden folgenden Unterabschnitten mehrmals referiert. Detaillierte Erläuterungen und experimentelle Ergebnisse zum Verhalten bei atmosphärischem Druck finden sich beispielsweise in den Abschnitten 4.2 bis 4.4.

4.5.1 Verhalten bei reduziertem Druck

Das Deflagrationsverhalten bei vermindertem Druck wurde eingehend untersucht. Es wurden Versuche mit verschiedenen Substanzen und bei verschiedenen Anfangsdrücken durchgeführt. Ein Versuch wurde jeweils bei einem gewünschten Anfangsdruck gestartet. Während eines Versuchs wurde der Versuchsraum nicht evakuiert. Die Unterdruckquelle war während der Versuche abgetrennt und der Versuchsraum war vollständig verschlossen. Dementsprechend führte die Gasbildung während der Reaktion zum Druckanstieg und zum Brechen des Vakuums.

In diesem Abschnitt werden die bei Unterdruck durchgeführten Untersuchungen erläutert und die gefundenen Zusammenhänge diskutiert. Die Ergebnisse für verschiedene Substanzen werden dargestellt und theoretische Erklärungen für die deutlichen Unterschiede zwischen bei reduziertem Druck gestarteten Deflagrationen und bei Atmosphärendruck gestarteten Deflagrationen gegeben.

Schon unmittelbar aus den einzelnen Messdiagrammen ist abzulesen, dass sich eine Deflagration der untersuchten Substanzen bei Unterdruck rein qualitativ von einer Deflagration bei Atmosphärendruck unterscheidet. In Abbildung 4.10 ist das Messdiagramm eines Versuchs mit ADCA bei 10 mbar Anfangsdruck abgebildet. Darin fällt ein dreistufiger Temperaturverlauf auf. Solch ein stufenhafter Temperaturanstieg ist bei keiner der Reaktionen dieser Substanz bei atmosphärischem Druck aufgetreten. Ebenso ist zu erkennen, dass der Druck erst 180 s nach dem Einschalten der Anzündquelle ansteigt. Erst an dieser Stelle tritt eine vollständig durchgehende Reaktion auf. Würde die Wärmequelle vor dem Durchgehen der Reaktion abgeschaltet werden, würde die Deflagration zum Erliegen kommen. Dies wurde durch gezielte Experimente bestätigt und wird in Abschnitt 4.7 erläutert.

Darüber hinaus sind die in Abbildung 4.10 dargestellten Temperaturanstiege eindeutig von jenen unterscheidbar, die von der Erwärmung der Anzündquelle stammen (s. Abschnitt 4.1.2.1). Der betrachtete Zeitraum liegt unter 200 s. Innerhalb dieser Zeit wurde keine Erwärmung der Substanz durch die Anzündquelle in 2 cm Abstand zur Glühkerzenspitze festgestellt. Ein zweites Kriterium sind die typischen Temperaturgradienten bei Reaktionen bzw. bei einer Erwärmung durch die Anzündquelle. Der maximale Temperaturgradient bei T1 beträgt 12 K/s. Dementgegen liegen typische Temperaturgradienten bei der Erwärmung einer Substanz mit der Glühkerze bei 0,1 K/s bis 0,2 K/s. Somit

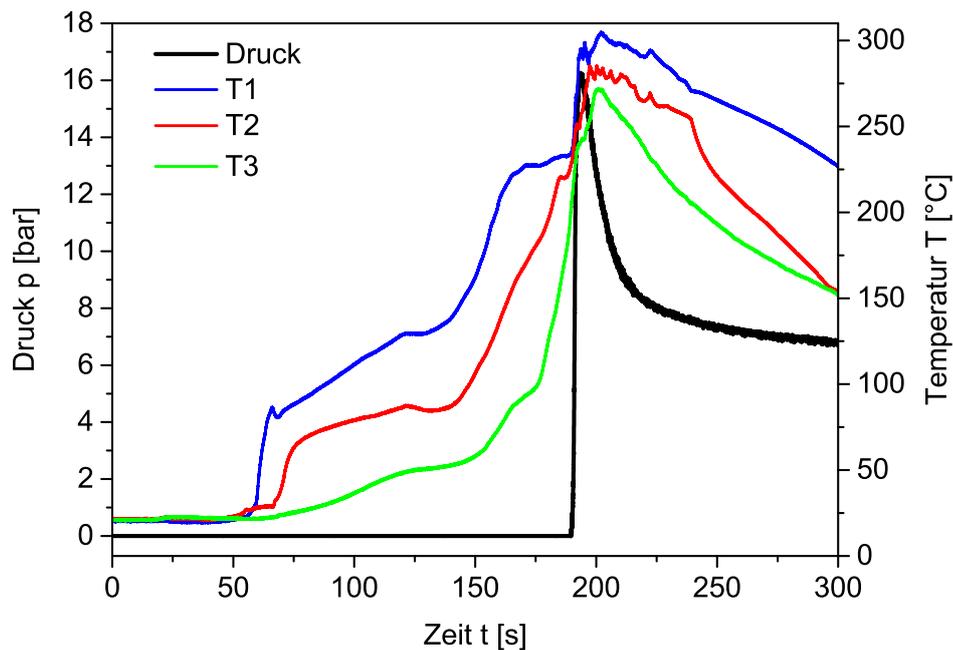


Abbildung 4.10: Messdiagramm eines Versuchs mit ADCA bei einem Anfangsdruck von 10 mbar im 4-L-Druckbehälter (Einwaage: 85,0 g, Füllhöhe: 9 cm)

kann ausgeschlossen werden, dass die Temperaturerhöhung durch die Energiezufuhr der Anzündquelle hervorgerufen wird.

Bei Deflagrationen unter vermindertem Druck liegt ein besonderes Verhalten vor, das bei atmosphärischem Druck oder bei Überdruck nicht beobachtet wurde. Unmittelbar nach dem ersten Temperaturanstieg tritt noch keine selbstständig fortschreitende Zersetzung auf. Erst nach längerer Wartezeit, währenddessen kontinuierlich Energie durch die Anzündquelle zugeführt wird, tritt eine stabile Deflagration auf. Dies ist daran zu erkennen, dass nach einer gewissen Wartezeit parallel zur Temperaturerhöhung auch der Druck ansteigt.

Anhand der Temperaturanstiege ist eindeutig zu erkennen, dass vor dem Zündzeitpunkt, an dem eine stabile, sich selbst unterhaltende Deflagration initiiert wird, bereits lokale Reaktionen auftreten. Vermutlich bildet sich aufgrund des verminderten Wärmetransports zunächst keine stabile Deflagration aus. Die lokal auftretenden Reaktionen führen einerseits zu einer Wärmefreisetzung, da die freigesetzte Wärme jedoch nicht schnell genug auf benachbarte Partikel übertragen wird, tritt keine unmittelbare Zündung der benachbarten Partikel auf. Durch die Reaktionen bildet sich andererseits eine geringe Gasmenge. Dies führt zu einer marginalen Druckerhöhung und somit zu einer Verbesserung des Wärmetransports. Diese Vorgänge scheinen während einer im angeführten Beispiel 2-minütigen Phase stattzufinden und sie führen in ihrer Summe zu Bedingungen, die eine stabile Deflagration ermöglichen. Im Unterschied zu einer Defla-

gration bei atmosphärischem Druck, bei welcher der Zeitpunkt des ersten Reaktionsbeginns gleichzusetzen ist mit dem Zeitpunkt, an dem die Deflagration sich selbstständig ausbreitet, fallen bei Deflagrationen unter vermindertem Druck diese beiden Zeitpunkte auseinander.

In diesem Zusammenhang ist eine detailliertere Betrachtung von Zündvorgängen interessant. Es ist bekannt, dass Glimmnester, wenn sie eine gewisse Mindestgröße aufweisen, als Zündquelle fungieren können [10, 16]. Während des Glimmens entstehen Gase und feste Reaktionsprodukte. Diese lagern sich in einer Grenzschicht um das Glimmnest an. Sie können als Barriere wirken und die lokale Zündwirksamkeit des Glimmnests reduzieren [90]. Diese Erkenntnisse wurden im Zusammenhang mit der Bewertung von oxidativen Selbsterhitzungsvorgängen gewonnen, das heißt sie spielen bei Wärmeexplosionen eine Rolle (vgl. Abschnitt 2.1).

Deflagrationen treten auch ohne die Anwesenheit von Sauerstoff auf und unterscheiden sich von oxidativen Selbsterhitzungsvorgängen in ihrem Ausbreitungsmechanismus. Prinzipiell können jedoch bestimmte Methoden und Ergebnisse aus solchen Betrachtungen für die Bewertung von Initiierungsbedingungen von Deflagrationen übertragen werden. In Fällen, in denen die Ausbreitung einer Deflagration aufgrund der Wärmetransportbedingungen ohnehin gehemmt ist, kann einer als Barriere wirkenden Grenzschicht erhöhte Bedeutung zukommen. Sie kann zusätzlich zur Hemmung einer Deflagrationsausbreitung beitragen.

Abhängigkeit der Induktionszeit vom Anfangsdruck bei reduziertem Druck

Die Abhängigkeit der Induktionszeit vom Anfangsdruck wurde genauer untersucht. Dazu wurden mehrere Experimente durchgeführt, die bei verschiedenen Anfangsdrücken $p_0 \leq 1$ bar gestartet wurden. Bei der Bestimmung der Induktionszeit wurde beachtet, die Zeit bis zum tatsächlichen Durchgehen der Reaktion zu bestimmen, nicht bis zum ersten Temperaturanstieg. Das tatsächliche Durchgehen der Reaktion ist daran erkennbar, dass neben einem Temperaturanstieg auch ein Druckanstieg auftritt. Die Induktionszeiten bei verschiedenen Drücken werden in Abbildung 4.11 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei allen untersuchten Substanzen die Induktionszeit mit sinkendem Anfangsdruck steigt. Bei einigen Substanzen ist die Druckabhängigkeit der Induktionszeit stark ausgeprägt, bei anderen weniger stark.

Zur Quantifizierung des Zusammenhangs zwischen Induktionszeit und Anfangsdruck wurden die Kurven mathematisch angepasst. Bei Unterdruck kann dieser Zusammenhang für die untersuchten Substanzen am Besten mit abfallenden Exponentialfunktionen der allgemeinen Form

$$t_{Ind} = a \cdot e^{-b \cdot p_0} + t_0 \quad (4.11)$$

beschrieben werden. Die Parameter, die jeweils die besten Anpassungsgüten, das heißt das größte Bestimmtheitsmaß, lieferten, werden in Tabelle 4.6 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die Krümmung der Kurven bei allen Substanzen in einem ähnlichen Bereich liegt. Die Kurven sind unterschiedlich stark gestreckt, wodurch eine unterschiedliche Sensitivität der Induktionszeit gegenüber einer Druckänderung zum

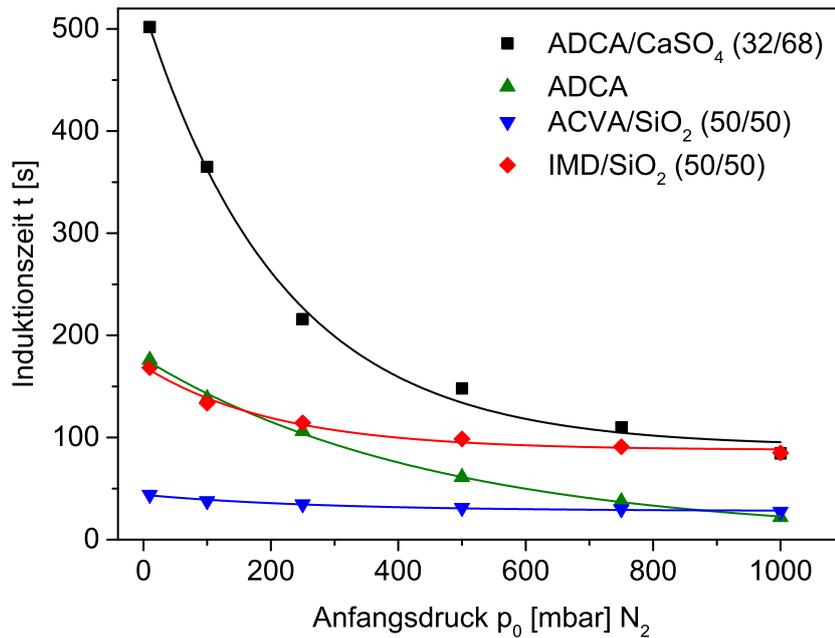


Abbildung 4.11: Abhängigkeit der Induktionszeit vom Anfangsdruck ($p \leq 1$ bar)

Ausdruck kommt. Die Ursache für die unterschiedlichen Sensitivitäten wird später in diesem Abschnitt diskutiert.

An dieser Stelle wird erörtert, worin die Ursachen für die starken Veränderungen der Induktionszeit bei reduziertem Druck zu suchen sind. Zwei Faktoren sind für das Deflagrationsverhalten wesentlich: erstens die Zersetzungsreaktion der Substanz, die aus einzelnen Parallel- und Folgereaktionen besteht, und deren intrinsischen Kinetik, sowie zweitens die Wärmetransportbedingungen. Beide Faktoren beeinflussen die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit.

Die intrinsische Kinetik der Zersetzungsreaktion scheint nicht vom Druck abzuhängen, da im ersten Reaktionsschritt kein gasförmiger Reaktionspartner beteiligt ist. Möglicherweise werden bei reduziertem Druck gasbildende Folgereaktionen bevorzugt. Dies sollte jedoch keinen Einfluss auf die Induktionszeit haben, weshalb nicht davon ausgegangen wird, dass ein unmittelbarer Einfluss des reduzierten Drucks zu Beginn eines Experiments auf die intrinsische Kinetik gegeben ist.

Der Einfluss des Drucks auf die Wärmetransportbedingungen hingegen ist signifikant. In Abschnitt 4.1.2.2 wurde bereits erläutert, dass die Wärmetransportbedingungen in einem Schüttgut vom Druck abhängen. Die Abbildung 4.5 zeigt, dass die zeitliche Abhängigkeit des Wärmetransports vom Druck signifikant ist. Die angepassten Werte für diese Kurve (Gleichung 4.1) wurden erneut in Tabelle 4.6 aufgenommen.

Ein Vergleich dieser Werte mit den Parametern für die Induktionszeit-Abhängigkeit zeigt, dass die Veränderungen im reaktiven und im nicht-reaktiven Experiment ähnlich

Tabelle 4.6: Parameter der Exponentialfunktionen, angepasst für die jeweiligen Substanzen entsprechend Gleichung 4.11

Substanz	a	b	t_0
ADCA/CaSO ₄ (32/68)	430	4,60E-03	91,1
ADCA	174	2,20E-03	3,4
ACVA/SiO ₂ (50/50)	15,9	3,59E-03	28
IMD/SiO ₂ (50/50)	82,1	4,79E-03	87,8
SiO ₂	365	7,36E-03	879

sind. Die Krümmung der Kieselgur-Kurve ist der Krümmung bei den reaktiven Substanzen ähnlich. Die Streckung liegt innerhalb des Bereichs, der durch die reaktiven Substanzen vorgegeben wurde. Der Achsenabschnitt ist bei der Kieselgur-Kurve wesentlich höher, da die Temperaturerhöhung durch den Energieeintrag der Anzündquelle erst wesentlich später auftritt, als die Temperaturerhöhung durch eine Deflagration.

Daraus wird die Erkenntnis gewonnen, dass die Abhängigkeit der reaktiven Kurven und der nicht-reaktiven Kurve vom Druck ähnlich ist. Aufgründessen wird geschlussfolgert, dass sich die Erhöhung der Induktionszeit bei sinkendem Druck ausschließlich durch die geringere Wärmetransportgeschwindigkeit bei reduziertem Druck erklären lässt.

Interpretation der unterschiedlichen Sensitivität gegenüber einer Druckänderung von Induktionszeit und Deflagrationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Substanzen und Messsystemen

Die Sensitivität der Induktionszeit und Deflagrationsgeschwindigkeit unterscheidet sich je nach verwendetem Messsystem und Substanz. Als Basis für vergleichende Betrachtungen werden die Ergebnisse zum Deflagrationsverhalten bei 10 mbar und bei 1 bar herangezogen. In Tabelle 4.7 wird überblicksartig dargestellt, um welchen Faktor sich die Induktionszeit bei 10 mbar erhöht bzw. um welchen Faktor sich die Deflagrationsgeschwindigkeit bei 10 mbar erniedrigt, jeweils im Vergleich zum entsprechenden Experiment bei 1 bar. Die individuellen Ergebnisse der einzelnen Versuche finden sich in Tabelle A.5 im Anhang.

Im 4-L-Druckbehälter schwankt die Sensitivität der Induktionszeit gegenüber einer Druckänderung zwischen Faktor 2 und 8, je nach verwendeter Substanz. Im 200-mL-Druckbehälter liegen diese Verzögerungsfaktoren in einem engeren Bereich, nämlich zwischen 2 und 3.

Hinsichtlich der Änderung der Deflagrationsgeschwindigkeit sind keine signifikanten Veränderungen bei verschiedenen Substanzen zu beobachten. Deutliche Unterschiede sind jedoch beim Vergleich der beiden Messsysteme gegeben. Im 4-L-Druckbehälter ist die Deflagrationsgeschwindigkeit bei 10 mbar in etwa um den Faktor 6 niedriger, als bei 1 bar. Im 200-mL-Druckbehälter beträgt dieser Faktor 1 bis 2.

Tabelle 4.7: Vergleich der Induktionszeiten und Deflagrationsgeschwindigkeiten bei 10 mbar und bei 1 bar für verschiedene Substanzen und verschiedene Messsysteme; o: Anzündung von oben; Temperaturdifferenz zwischen DSC-Onset-Temperatur T_{Onset} und Anfangstemperatur T_0

Substanz	4-L-Druckbehälter		200-mL-Druckbehälter		$T_{Onset} - T_0$ [°C]
	$\frac{t_{Ind}(10 \text{ mbar})}{t_{Ind}(1 \text{ bar})}$ [-]	$\frac{u(1 \text{ bar})}{u(10 \text{ mbar})}$ [-]	$\frac{t_{Ind}(10 \text{ mbar})}{t_{Ind}(1 \text{ bar})}$ [-]	$\frac{u(1 \text{ bar})}{u(10 \text{ mbar})}$ [-]	
ADCA	8	6	3	-	160
ADCA, o	-	-	2	-	160
ADCA/SiO ₂ (50/50)	-	-	2	2	155
ADCA/CaSO ₄ (32/68)	6	6	3	-	160
ADCA/CaSO ₄ (32/68), o	-	-	2	-	160
ACVA/SiO ₂ (50/50)	2	5	2	1	85
IMD/SiO ₂ (50/50)	2	7	-	-	90
SiO ₂ (Inertsubstanz)	3	-	-	-	-

Vergleich der Messsysteme

Auffällig ist, dass beide betrachtete Kenngrößen, die Induktionszeit und die lineare Ausbreitungsrate, im 200-mL-Druckbehälter weniger sensitiv gegenüber einer Reduktion des Drucks sind, als im 4-L-Druckbehälter. In der Diskussion zur Abhängigkeit der Induktionszeit vom Anfangsdruck wurde herausgearbeitet, dass die schlechte effektive Wärmeleitfähigkeit des Schüttguts bei reduziertem Druck als Barriere für die Initiierung einer Deflagration wirkt. Es ist davon auszugehen, dass sich diese druckbedingten Wärmetransporteffekte unterschiedlich stark auswirken, je nachdem wie die Geometrie des Prüfrohrs ist.

Im 200-mL-Druckbehälter wird ein Prüfrohr mit kleinerem Durchmesser, als im 4-L-Druckbehälter verwendet. Das verwendete Substanzvolumen im 200-mL-Druckbehälter beträgt entsprechend in etwa 1/3 des Volumens im 4-L-Druckbehälter. Der Wärmeeintrag durch die Glühkerze ist hingegen unverändert. Das bedeutet, dass in der gleichen Zeiteinheit ein größeres Substanzvolumen relativ zum Gesamtvolumen des Schüttguts erwärmt wird. Zudem trägt im kleineren Prüfrohr auch die Wärmeleitung in der Rohrwand und im Boden signifikant zur Erwärmung des Schüttguts bei, wie in Abschnitt 4.1.2.1 beschrieben wurde. Da der Abstand zwischen Wärmequelle und Rohrwand geringer ist, ist eine schnellere Verteilung der durch die Glühkerze eingebrachten Wärme über den gesamten Rohrquerschnitt gewährleistet. Bei reduziertem Druck und demzufolge geringerer effektiven Wärmeleitfähigkeit des Schüttguts führt die wirkungsvollere Erwärmung der Substanz dazu, dass früher eine stabile Deflagration entsteht.

Darüber hinaus ist im 200-mL-Druckbehälter der Füllgrad höher. Dies führt zu einem schnelleren Druckanstieg und damit zu einer Beschleunigung der Deflagration. Während im 4-L-Druckbehälter bei ADCA ein Druckanstieg von ca. 20 bar verzeichnet wird, beträgt der Druckanstieg im 200-mL-Druckbehälter mit der gleichen Substanz ca. 80 bar.

Ein Einfluss des reduzierten Drucks auf die lineare Ausbreitungsrate ist lediglich in der Anfangsphase der Deflagration gegeben. Nach kurzer Reaktionszeit steigt der Druck infolge der Gasentwicklung und letztlich findet ein Großteil der Reaktion bei erhöhtem Druck statt. Die Unterschiede in der linearen Ausbreitungsrate sind demzufolge lediglich darauf zurückzuführen, dass der Anfangsdruck bei der Deflagration geringer war. Da im 200-mL-Druckbehälter der Druck schneller ansteigt als im 4-L-Druckbehälter, ist die Sensitivität der linearen Ausbreitungsrate bei einer Reduktion des Anfangsdrucks im 200-mL-Druckbehälter entsprechend geringer.

Es ist festzuhalten, dass die Sensitivität des Deflagrationsverhaltens gegenüber einer Reduktion des Anfangsdrucks im 200-mL-Druckbehälter geringer ist, als im 4-L-Druckbehälter. Überträgt man Laborergebnisse auf reale Anwendungsfälle, beispielsweise auf großtechnische Reaktoren, müssen die diskutierten Randbedingungen berücksichtigt werden. Es muss sichergestellt werden, dass die Randbedingungen, beispielsweise der Füllgrad, der Druck und die Substanzmenge relativ zur Größe und Leistung potentieller Anzündquellen, im Labor- und im großtechnischen Maßstab vergleichbar sind, damit die im Labor ermittelten Kenngrößen, beispielsweise die Induktionszeit und die lineare Ausbreitungsrate, auch im großtechnischen Maßstab Gültigkeit besitzen. Dies ist insbesondere zu beachten, wenn eine Verarbeitung bei reduziertem Druck als Schutzmaßnahme genutzt werden soll.

Vergleich der Substanzen

Die Unterschiede im Deflagrationsverhalten bei reduziertem Druck sind, wie zuvor erläutert, im 4-L-Druckbehälter größer als im 200-mL-Druckbehälter. Daher wird das Deflagrationsverhalten verschiedener Substanzen im Folgenden anhand der Ergebnisse des 4-L-Druckbehälters vergleichend diskutiert. Es wird untersucht, warum einige Substanzen hinsichtlich ihrer Induktionszeit sensitiver und andere weniger sensitiv gegenüber einer Druckänderung sind. Dafür wird die Initiierungsphase einer Deflagration, also die Phase zwischen Einschalten der Anzündquelle und Durchgehen der Reaktion, genauer betrachtet.

Wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, wird die Substanz während der Initiierungsphase so lange erwärmt, bis eine selbstständig voranschreitende Zersetzung beginnt. Maßgeblich für den Reaktionsbeginn ist die jeweilige Zersetzungstemperatur. Es hängt von der Anfangstemperatur, von der Höhe der Zersetzungstemperatur und von der Wärmetransportgeschwindigkeit ab, wie schnell diese Temperatur erreicht wird.

Die Anfangstemperatur ist bei den dargestellten Ergebnissen identisch (Raumtemperatur). Die Wärmetransportgeschwindigkeit wird ebenfalls als identisch angenommen. Wie in Abschnitt 3.1.2 gezeigt wurde, liegen die hierfür relevanten Stoffdaten in einem ähnlichen Bereich, sodass diese Annahme valide erscheint. Der Parameter, der sich bei einem Experiment mit einer anderen Substanz ändert, ist die Zersetzungstemperatur.

Im Folgenden wird die Vermutung überprüft, ob die Zersetzungstemperatur dafür ausschlaggebend ist, um welchen Faktor sich die Induktionszeit bei reduziertem Druck erhöht. Die Zersetzungstemperatur wird dabei näherungsweise mit der Onset-Temperatur aus der DSC gleichgesetzt. Die Temperaturdifferenz ΔT zwischen DSC-Onset-Temperatur

T_{Onset} und Anfangstemperatur T_0 kann der Tabelle 4.7 entnommen werden.

Es ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Induktionszeit bei reduziertem Druck und der DSC-Onset-Temperatur zu erkennen. Bei großem ΔT ist der Erhöhungsfaktor der Induktionszeit wesentlich größer, als bei kleinem ΔT . ADCA und ADCA/CaSO₄ (32/68), deren Onset-Temperatur bei ca. 180 °C liegt, reagieren wesentlich sensitiver gegenüber einer Druckänderung als ACVA/SiO₂ (50/50) und IMD/SiO₂ (50/50), deren Onset-Temperatur mit ca. 110 °C geringer ist. Hierbei ist sowohl die absolute Verzögerung als auch die relative, auf die Induktionszeit bei Umgebungsdruck bezogene Verzögerung größer.

Daraus wird die Aussage abgeleitet, dass eine hohe Zersetzungstemperatur zu einer stärkeren Sensitivität gegenüber einer Druckänderung führt. Bei höherer Zersetzungstemperatur muss die Substanz länger erwärmt werden, bis die zur Initiierung der Reaktion nötige Temperatur erreicht wird. Die stark reduzierte effektive Wärmeleitfähigkeit bei reduziertem Druck wirkt über einen längeren Zeitraum und damit stärker, als bei niedriger Zersetzungstemperatur.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass verminderter Druck immer zu einer Verzögerung der Deflagration bei den untersuchten Substanzen führt. Eine Verarbeitung und Handhabung dieser Substanzen bei vermindertem Druck reduziert das Risiko des Auftretens einer Deflagration. Je höher die Zersetzungstemperatur der einzelnen Substanzen ist, desto größer ist die Wirkung, die durch eine Reduktion des Druckes erzielt werden kann.

4.5.2 Verhalten bei erhöhtem Druck

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Deflagrationsgeschwindigkeit vom Druck betrachtet, wobei der Bereich erhöhten Anfangsdrucks im Vordergrund steht. Einerseits werden Messreihen mit variiertem Druck erläutert, wodurch gezielt dessen Einfluss auf das Deflagrationsverhalten studiert werden kann. Andererseits wird darauf eingegangen, wie bei einer Deflagration unter Einschluss der während einer Messung ansteigende Druck die Deflagrationsgeschwindigkeit beeinflusst. Zur Beantwortung dieser Fragestellungen werden Experimente herangezogen, die im 18-L-Druckbehälter und im 200-mL-Druckbehälter durchgeführt wurden.

4.5.2.1 Quasi-isobare Versuche mit Ausgleichsbehälter

Als Startpunkt der Untersuchungen wurde ein Messsystem mit hinreichend großem Volumen verwendet, sodass während der Deflagration nur eine marginale Druckerhöhung stattfindet. Mit diesem Messsystem war es möglich, auch bei erhöhtem Druck unter annähernd isobaren Bedingungen zu arbeiten. Dieses Messsystem bestand in seinem Kern aus dem 4-L-Druckbehälter, der ohnehin für viele Messreihen in dieser Arbeit verwendet wurde. Dieses Reaktionsgefäß wurde mit einem Ausgleichsbehälter verbunden, sodass das Gesamtvolumen des Versuchsraums 18 L betrug.

Die Versuche wurden bei 1 bar und bei 5 bar durchgeführt. Dadurch, dass eine marginale Druckerhöhung zugelassen wurde, kann weiterhin die Druckanstiegsrate zum Vergleich

der Versuche herangezogen werden. Die Druckerhöhung sollte maximal ca. 2 bar betragen. Das sind ca. 10 % der üblicherweise auftretenden Druckerhöhung bei vergleichbaren Standard-Versuchen im 4-L-Druckbehälter. Somit gelten die gewählten Bedingungen als annähernd isobar und der Einfluss des sich ändernden Drucks während der Reaktion ist weitestgehend eliminiert.

Die Versuche wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Deflagrationsgeschwindigkeit wurde jeweils anhand der Kenngrößen „Druckanstiegsrate“, „Temperaturanstiegsrate“ und „lineare Ausbreitungsrate“ bestimmt. Anhand dieser Kenngrößen wird beurteilt, in welchem Maß der anliegende Druck die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Deflagration von ADCA beeinflusst. Pro Versuch wurden jeweils 28 g ADCA eingesetzt. Die Probe wurde in ein kleines Prüfrohr eingefüllt, das sonst im 200-mL-Druckbehälter verwendet wurde. Es wurde bis zum oberen Rand mit der Probe befüllt. Die experimentellen Druck- und Temperaturverläufe bei dem 1 bar- und 5 bar-Druckniveau werden in Abbildung 4.12 dargestellt.

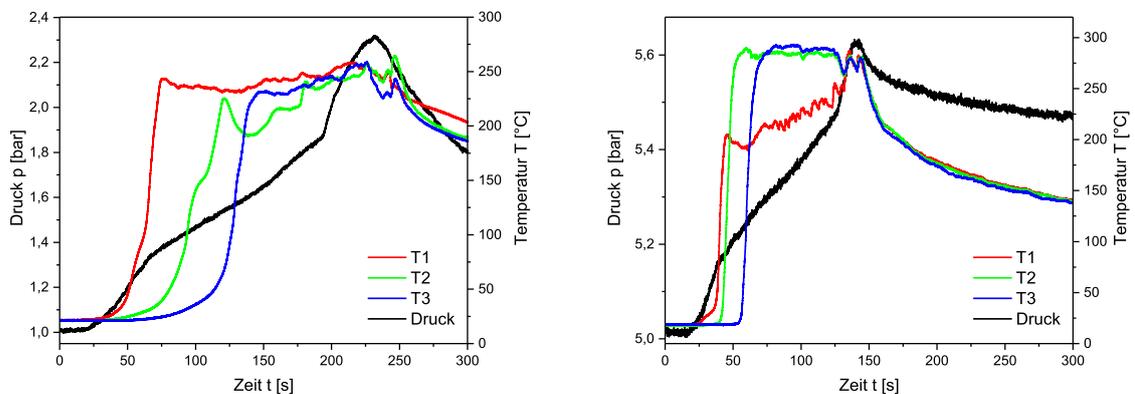


Abbildung 4.12: Zeitlicher Druck- und Temperaturverlauf bei einem Versuch mit ADCA bei 1 bar (links) und bei 5 bar (rechts), quasi-isobare Versuche im 18-L-Druckbehälter

Beim Vergleich der zeitlichen Druck- und Temperaturverläufe fällt auf, dass die Deflagration beim 5 bar-Druckniveau wesentlich schneller verlief, als beim 1 bar-Druckniveau. Die tatsächliche Druckerhöhung in den Experimenten betrug bei dem 1 bar- und 5 bar-Druckniveau: 1,3 bar und 0,6 bar. Durch die Druckerhöhung wird nicht der Anfangsdruck des höheren Druckniveaus erreicht, wodurch sich die beiden Druckniveaus eindeutig voneinander abgrenzen lassen. Die angegebene Druckerhöhung für das 5 bar-Druckniveau ist dadurch verfälscht, dass während dieses Experiments leichte Undichtigkeiten auftraten. Daher sollen die Druckwerte des 5 bar-Experiments nicht weiter interpretiert werden.

Aus den einzelnen Versuchen wurden die üblichen Kenngrößen ermittelt. In diesem Fall sind nur die Kenngrößen von Interesse, die Auskunft über die Deflagrationsgeschwindigkeit geben. Sie sind in Tabelle 4.8 dargestellt. Pro Druckniveau wurden zwei Experimente durchgeführt. Sie waren ausreichend gut reproduzierbar. Die dargestellten Werte sind

Mittelwerte aus jeweils zwei Versuchen. Infolge von kurzzeitig leichten Undichtigkeiten bei den 5 bar-Experimenten konnte die Druckanstiegsrate des 5 bar-Druckniveaus nicht ausgewertet werden.

Tabelle 4.8: Einfluss des Drucks auf die Deflagrationsgeschwindigkeit, quasi-isobare Versuche mit ADCA im 18-L-Druckbehälter

p_0 [bar]	$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{max}$ [bar/s]	$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{avg}$ [bar/s]	$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{ges}$ [bar/s]	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{max}$ [°C/s]	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{avg}$ [°C/s]	u [mm/s]
1	0,03	0,006	0,007	18	9	0,3
5	n.a.	n.a.	n.a.	114	29	1,1

Zunächst wird die Abhängigkeit der Deflagrationsgeschwindigkeit vom Druck angegeben, wobei sich die Einflussgröße selbst nur geringfügig ändert. Das heißt, es werden die beiden Messungen bei jeweils annähernd konstantem Druck miteinander verglichen. Bei 5 bar ist die lineare Ausbreitungsrate um den Faktor 3,7 höher, als bei 1 bar. Angenommen der in Gleichung 2.4 beschriebene Zusammenhang $u = a \cdot p^n + b$ gilt, läge der Parameter n in diesem Fall bei $n = 0,8$.

Darüber hinaus ist es interessant, eine Deflagration bei annähernd konstantem Druck mit einer Deflagration unter Einschluss zu vergleichen. Dazu werden neben den Ergebnissen aus dem 18-L-Druckbehälter die Ergebnisse aus Versuchen im 200-mL-Druckbehälter herangezogen. Alle Versuchsparameter (Einwaage, Prüfrohr, etc.) waren identisch. Der einzige veränderte Parameter ist das Volumen des Druckbehälters. In Tabelle 4.9 werden die jeweiligen Ausbreitungsraten aufgeführt.

Tabelle 4.9: Deflagration von ADCA bei annähernd konstantem Druck (18-L-Druckbehälter) im Vergleich zur Deflagration von ADCA unter Einschluss (200-mL-Druckbehälter)

Messsystem	Füllgrad [l]	p_0 [bar]	Δp [bar]	u [mm/s]
18 L	0,003	1	1,3	0,3
200 mL	0,24	1	87,7	2,0

Es ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeit der Deflagration unter Einschluss um den Faktor 6-7 höher ist, als die Geschwindigkeit der Deflagration bei annähernd konstantem Druck.

Wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, ist ein eindeutiger Einfluss des Drucks auf die Deflagrationsgeschwindigkeit gegeben. Eine detaillierte Untersuchung der Abhängigkeit der Deflagrationsgeschwindigkeit vom Druck, auch bei höheren Drücken, wurde unter Verwendung des 200-mL-Druckbehälters durchgeführt.

4.5.2.2 Versuche im 200-mL-Druckbehälter

Bei der zuvor beschriebenen Kombination aus 4 L Autoklav und 14 L Ausgleichsbehälter würde ein relativ großes Stickstoffvolumen benötigt, um umfangreiche Messreihen bei verschiedenen Druckstufen und mit verschiedenen Substanzen durchzuführen. Um dieses Problem zu umgehen, wurden weitere Studien zur Druckabhängigkeit des Deflagrationsverhaltens mit dem 200-mL-Autoklaven durchgeführt. Bei einem einzelnen Experiment wurde zwar der Druck nicht konstant gehalten, dennoch war es durch eine Variation des Anfangsdrucks in einem großen Druckbereich möglich, das Deflagrationsverhalten bei verschiedenen Drücken zu studieren. Es wird angenommen, dass der Einfluss des ansteigenden Drucks auf die Deflagrationsgeschwindigkeit während eines Experiments jeweils gleich ist.

Der Anfangsdruck wurde zwischen 1 bar und 60 bar variiert. Die Druckdifferenz zwischen Maximaldruck und Anfangsdruck betrug bei Experimenten mit ADCA/SiO₂(50/50) bei geringen Anfangsdrücken 25 bar und bei hohen 40 bar. Sie ist kleiner als die maximale Variation des Anfangsdrucks. Somit wurde der mittlere Druck, der während den Experimenten auftrat, signifikant verändert.

Unter Verwendung des 200-mL-Druckbehälters wurde die Abhängigkeit der Induktionszeit und die Abhängigkeit der Deflagrationsgeschwindigkeit vom Druck bei erhöhtem Druck untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden erläutert.

Druckabhängigkeit der Induktionszeit

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Induktionszeit wird auf Experimente mit ADCA, ACVA und IMD (jeweils 1:1-Mischungen mit Kieselgur) zurückgegriffen. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.4 dargestellt. Bei ADCA/SiO₂ (50/50) liegen ausreichend Daten mit Anzündung von oben und unten vor. Bei den anderen beiden Mischungen wurde hauptsächlich von oben angezündet. Bei einer Studie der Ergebnisse wurde im Bereich von 1 bar bis 60 bar keine signifikante Änderung der Induktionszeit bei Variation des Druckes festgestellt. Dementsprechend wird geschlossen, dass die Induktionszeit im Bereich erhöhten Anfangsdrucks unabhängig vom Druck ist.

Druckabhängigkeit der Deflagrationsgeschwindigkeit

Die Druckabhängigkeit der Deflagrationsgeschwindigkeit wird an dieser Stelle etwas ausführlicher betrachtet. Sie wird hier mit den beiden Kenngrößen „Druckanstiegsrate“ und „lineare Ausbreitungsrate“ charakterisiert. Da sich der Druck während eines Experiments ändert, wird als Referenzwert jeweils der mittlere Druck angegeben, der während eines Experiments herrscht.

An dieser Stelle wird die mittlere Druckanstiegsrate und nicht die maximale Druckanstiegsrate verwendet. Sie gibt die durchschnittliche Steigerung des Druckes während eines Experimentes wieder, genauso wie die lineare Ausbreitungsrate einen durchschnittlichen Wert der Geschwindigkeit der Reaktionsfront angibt. Beide Werte sind ein Maß für die durchschnittliche Geschwindigkeit der Deflagration. Darüber hinaus wird bei

Verwendung der mittleren Druckanstiegsrate der Anfang und das Ende einer Deflagration nicht beachtet, also die Bereiche, in denen die Druckentwicklung allmählich einsetzt bzw. allmählich abklingt. Ebenso ist der Sachverhalt bei der Messung der linearen Ausbreitungsrate. Die Temperaturmessstellen befinden sich mittig im Prüfrohr mit ausreichender Entfernung zur Anzündquelle und zum Ende der Deflagrationslaufstrecke. So wird die Deflagrationsgeschwindigkeit in vergleichbaren Zeitbereichen detektiert. Für sicherheitstechnische Betrachtungen, wenn beispielsweise Schutzmaßnahmen abgeleitet werden sollen oder das schlimmstmögliche Ausmaß der Deflagration angegeben werden soll, müsste die maximale Druckanstiegsrate verwendet werden.

Die Messreihen wurden mit zwei verschiedenen Substanzen durchgeführt, die Anzündung erfolgte von oben. Die Ergebnisse, die bei Versuchen mit ADCA/SiO₂ (50/50) erhalten wurden, sind in der Abbildung 4.13 dargestellt. Sie sind vor dem Hintergrund zu betrachten, dass die Standardabweichung, die bei 40 bar Anfangsdruck ermittelt wurde, für die lineare Ausbreitungsrate 11 mm/s und für die mittlere Druckanstiegsrate 9 bar/s beträgt (vgl. Abschnitt 4.4.1). Bei niedrigeren Drücken wird von einer geringeren Unsicherheit ausgegangen, bei höheren Drücken von einer etwas höheren Unsicherheit.

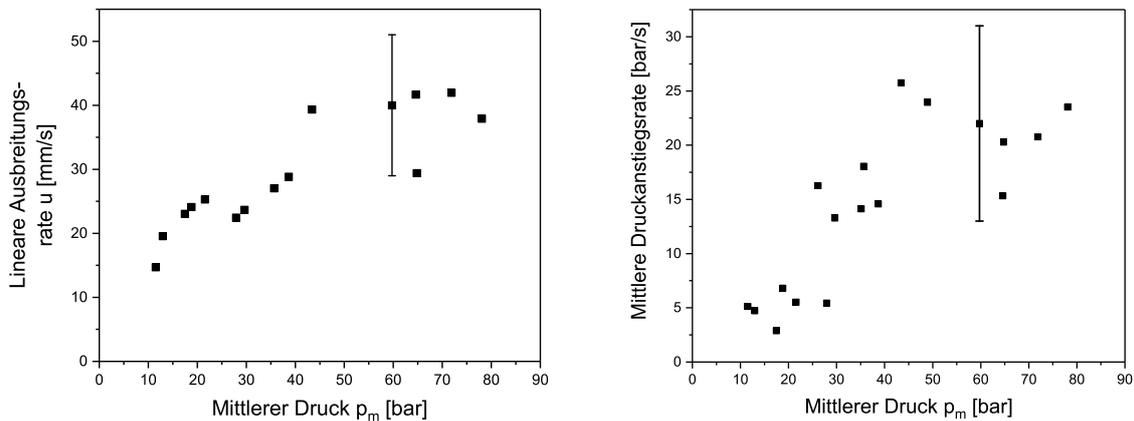


Abbildung 4.13: Abhängigkeit der linearen Ausbreitungsrate (links) und der mittleren Druckanstiegsrate (rechts) vom mittleren Druck bei ADCA/SiO₂ (50/50) im 200-mL-Druckbehälter, Anzündung von oben

In Abbildung 4.13 ist ersichtlich, dass die lineare Ausbreitungsrate bei niedrigem Druck ca. 20 mm/s und bei hohem Druck ca. 40 mm/s beträgt. Die mittlere Druckanstiegsrate beträgt bei niedrigem Druck ca. 5 bar/s, bei hohem Druck ca. 20 bar/s. Trotz der angegebenen Unsicherheit sind die Unterschiede der Werte groß genug, um festzustellen, dass die Deflagrationsgeschwindigkeit mit steigendem Druck zunimmt. Ein genauer Zusammenhang zwischen Druck und linearer Ausbreitungsrate bzw. mittlerer Druckanstiegsrate lässt sich angesichts der hohen Unsicherheit nicht ermitteln.

Eine zweite Messreihe wurde mit IMD/SiO₂ (50/50) durchgeführt. Diese Substanz ist bei Anzündung von oben als Grenzfall zwischen „langsam deflagrationsfähig“ und „nicht deflagrationsfähig“ einzustufen. Die Gasentwicklung ist gering, dementsprechend

fällt auch die Druckanstiegsrate sehr klein aus. Im Gegensatz dazu tritt bei Anzündung von unten eine schnelle Deflagration auf. Der Druck steigt bei entsprechenden Versuchen im 200 mL Druckbehälter um 1 bar bis 2 bar, bei hohen Anfangsdrücken um max. 5 bar an. Im Vergleich dazu liegt der maximale Druckanstieg bei ADCA/SiO₂ (50/50) bei 20 bar (niedrige Anfangsdrücke) bzw. 50 bar (hohe Anfangsdrücke). Die Ergebnisse, die bei Versuchen mit IMD/SiO₂ (50/50) und Anzündung von oben erhalten wurden, sind in der Abbildung 4.14 dargestellt.

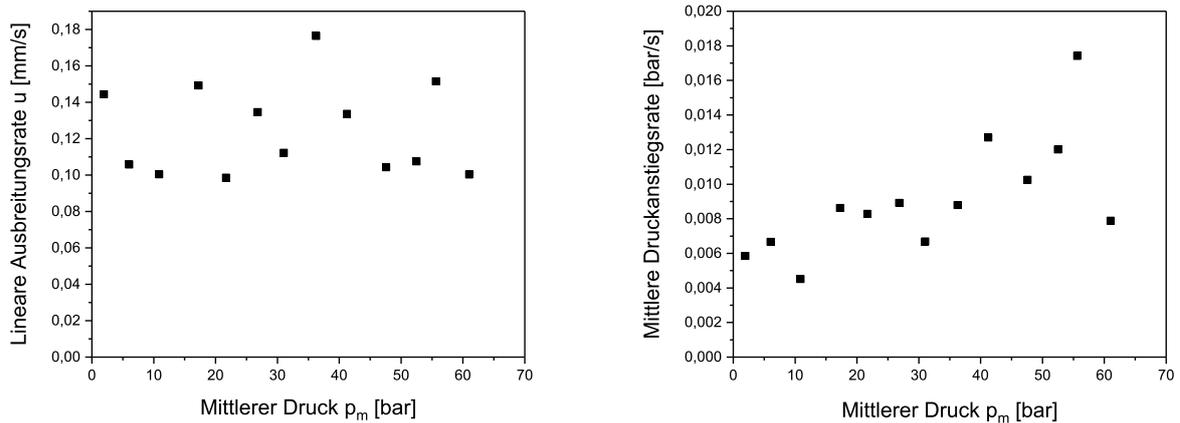


Abbildung 4.14: Abhängigkeit der linearen Ausbreitungsrate (links) und der mittleren Druckanstiegsrate (rechts) vom mittleren Druck bei IMD/SiO₂ (50/50) im 200-mL-Druckbehälter, Anzündung von oben

Darin ist zu erkennen, dass die lineare Ausbreitungsrate konstant bei ca. 0,1 mm/s liegt. Die mittlere Druckanstiegsrate liegt bei ca. 0,01 bar/s. Bei niedrigem Druck ist sie etwas geringer, bei hohem Druck ist sie etwas höher. Die Unsicherheit der mittleren Druckanstiegsrate liegt für diese Substanz bei ca. 30 %. Angesichts dessen kann ein Trend einer mit steigendem Druck leicht steigenden Druckanstiegsrate erkannt werden.

Abschließend ist als Schlussfolgerung aus den beiden durchgeführten Messreihen festzuhalten, dass die Deflagrationsgeschwindigkeit mit steigendem Druck zunimmt. Wie stark diese Zunahme ausfällt, ist unter anderem von der Gasentwicklung bei der Zersetzungsreaktion abhängig. Aufgrund der Unsicherheit, die sich aus dem schwer reproduzierbaren Deflagrationsverhalten ergibt, kann der quantitative Zusammenhang zwischen Ausbreitungsrate und Druck nur ungenau angegeben werden.

Anknüpfend an Abschnitt 2.3.2 wird der literaturbekannte Zusammenhang zwischen Ausbreitungsrate u und Druck p [20] eingehender diskutiert und mit eigenen Messdaten ergänzt:

$$u = a \cdot p^n + b. \tag{4.12}$$

Nach Grewer liegt n gewöhnlicherweise zwischen 0,5 und 1 [20], das heißt die Deflagrationsgeschwindigkeit steigt unterproportional mit dem Druck.

Diese Werte gelten, wenn isoliert der Einfluss des Drucks auf die Deflagrationsgeschwindigkeit untersucht wird. Dazu ist es nötig, mehrere jeweils isobare Messungen bei verschiedenen Druckniveaus zu vergleichen. Hierfür ist die Verwendung eines Messsystems mit einem Pufferbehälter geeignet, sodass der Druck während der Reaktion annähernd konstant bleibt, beispielsweise der 18-L-Druckbehälter. So ist gewährleistet, dass sich die zu untersuchende Einflussgröße während eines Experimentes nicht selbst ändert.

Wird im Gegensatz zum Vergleich mehrerer Messungen bei verschiedenen Druckniveaus nur ein einziges Experiment herangezogen, werden andere Werte für n erhalten. In diesem Fall muss ein Experiment unter Einschluss durchgeführt werden, um während der Reaktion einen gewissen Druckanstieg zu erhalten. Dann wird die jeweils momentane Druckanstiegsrate $\frac{dp}{dt}$ gegen den zum jeweiligen Zeitpunkt herrschenden Druck p aufgetragen und auf diese Art und Weise die Druckabhängigkeit der Deflagrationsgeschwindigkeit ermittelt. Bei dieser Vorgehensweise muss jedoch bedacht werden, dass während einer Deflagration nicht nur der steigende Druck zur Beschleunigung führt, sondern auch andere Faktoren, beispielsweise die Vergrößerung der Reaktionsoberfläche mit zunehmendem Umsatz. In diesem Fall werden auch andere Faktoren, welche die Deflagration beschleunigen, formal der Wirkung des Drucks zugeschrieben und der Druckeinfluss dadurch überschätzt.

Eigene Experimente, beispielsweise Messungen mit ADCA, haben gezeigt, dass bei dieser Variante gewöhnlicherweise Werte für n zwischen 2 und 3 erhalten werden. Solche Ergebnisse wurden beispielsweise auch von Klais und Niemitz veröffentlicht [19]. Um die Abhängigkeit der Deflagrationsgeschwindigkeit vom momentanen Druck während eines einzigen Experiments zu bestimmen, sollte die Druckdifferenz zwischen Maximal- und Anfangsdruck ca. 100 bar betragen, damit ein ausreichender Bereich zur Anpassung der Kurve vorliegt.

Messungen unter Einschluss, das heißt bei veränderlichem Druck, beantworten die Frage, wie stark sich eine Deflagration in einem geschlossenen System mit fortschreitender Reaktionszeit beschleunigt. Die Beschleunigung ist von mehreren Faktoren abhängig, die alle im angegebenen Ergebnis abgebildet sind. Zur Beurteilung der reinen Druckabhängigkeit der Deflagrationsgeschwindigkeit ist eine Betrachtungsweise mit mehreren Messungen bei verschiedenen Drücken und jeweils konstantem Druck bei jeder Messung nötig. Je nach Fragestellung sollten die dazu passenden Versuchsbedingungen gewählt werden.

4.6 Analytische Berechnungen

4.6.1 Zusammenhang zwischen den Kenngrößen Druckanstiegsrate und lineare Ausbreitungsrate

Im Folgenden wird betrachtet, wie die Druckanstiegsrate und die lineare Ausbreitungsrate zusammenhängen und welche der Beiden möglicherweise besser zur Beschreibung der Deflagrationsgeschwindigkeit geeignet ist. Für eine bestimmte Geometrie kann die eine Kenngröße aus der anderen berechnet werden. Zunächst wird der rechnerische Zusammenhang erläutert. Die experimentell gemessene Druckanstiegsrate wird in der Rechnung als gegebene Größe verwendet und folglich die lineare Ausbreitungsrate berechnet. Anschließend werden zur Validierung der Rechnung die berechneten Werte mit den experimentell gemessenen Werten verglichen. Wenn es möglich ist, die lineare Ausbreitungsrate aus dem zeitlichen Druckverlauf zu berechnen, wäre die Temperaturmessung an verschiedenen Messstellen zur Ermittlung der Deflagrationsgeschwindigkeit nicht mehr notwendig, und es würde eine Reduktion des experimentellen Aufwands erreicht werden.

Für die folgenden Betrachtungen werden die experimentellen Daten der Versuche mit ADCA und ADCA/SiO₂ (50/50) im 200-mL-Druckbehälter bei verschiedenen Anfangsdrücken und bei Anzündung von oben bzw. unten verwendet. Vor allem durch die Variation des Anfangsdrucks ergeben sich verschiedene lineare Ausbreitungsraten. Die wesentlichen Größen für die Berechnung sind schematisch in Abbildung 4.15 dargestellt.

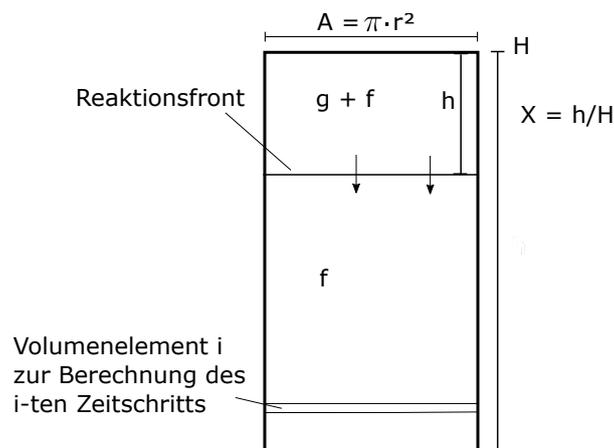


Abbildung 4.15: Schema der Reaktionsausbreitung im Prüfrohr, g + f: gasförmig und fest (abreagiertes Material), f: fest (unverbrauchtes Material)

Der zeitliche Druckanstieg resultiert aus der Gasentwicklung der Reaktion. Daneben führt die Energiefreisetzung der Reaktion und der damit verbundene Temperaturanstieg zu einer Druckerhöhung. Die Gasentwicklung resultiert unmittelbar aus der chemischen Reaktion und dementsprechend ist der zeitliche Druckanstieg unmittelbar mit der Reaktionsgeschwindigkeit verknüpft. Der momentane Druck p im Verhältnis zum maximalen

Druck p_{max} ist ein Maß für den Umsatz

$$X = \frac{p}{p_{max}}. \quad (4.13)$$

Wenn eine Messung bei einem Anfangsdruck $p_0 \neq 0$ bar startet, sind die einzusetzenden Werte um den Anfangsdruck zu korrigieren:

$$X = \frac{p - p_0}{p_{max} - p_0}. \quad (4.14)$$

Die lineare Ausbreitungsrate wird anhand des zeitlichen Versatzes der Temperaturanstiegsmaxima an den drei Messstellen gemessen, die innerhalb der Schüttung vertikal verteilt sind. Sie gibt somit eine Information über die Geschwindigkeit, mit der die Reaktionsfront innerhalb der Schüttung voran schreitet. Wenn die Reaktionsfront gemäß der Idealvorstellung als homogene Front durch die Schüttung wandert, dient die momentane Position der Reaktionsfront h im Verhältnis zur Länge der Schüttung H als Maß für den Umsatz

$$X = \frac{h}{H}. \quad (4.15)$$

Aus den Gleichungen 4.14 und 4.15 folgt der Ausdruck

$$\frac{p - p_0}{p_{max} - p_0} = \frac{h}{H}, \quad (4.16)$$

der, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, in ähnlicher Form von Grewer vorgeschlagen wurde [20]. Umstellen der Gleichung 4.16 nach h und Ableiten nach der Zeit führt zu Gleichung 4.17. Die Änderung der Position der Reaktionsfront mit der Zeit $\frac{dh}{dt}$ entspricht der linearen Ausbreitungsrate u .

$$u = \frac{dh}{dt} = \frac{H}{p_{max} - p_0} \frac{dp}{dt} \quad (4.17)$$

Eine stetige Information über die lineare Ausbreitungsrate in jedem Zeitpunkt ist experimentell nicht zugänglich, wenn diskret verteilte Temperaturmessstellen verwendet werden. Um die berechneten Werte mit den experimentellen Daten vergleichen zu können, werden auch zeitlich gemittelte Größen der Druckanstiegsrate verwendet. Dementsprechend werden die Differentialquotienten mit den Differenzenquotienten ersetzt:

$$u = \frac{\Delta h}{\Delta t} = \frac{H}{p_{max} - p_0} \frac{\Delta p}{\Delta t}. \quad (4.18)$$

Die linearen Ausbreitungsrate werden durch Einsetzen der experimentellen Daten in Gleichung 4.18 berechnet. Es ist noch die Frage zu klären, welcher Wert der Druckanstiegsrate für die Berechnung verwendet werden soll. Grundsätzlich kommen dafür die maximale, die mittlere und die gesamte Druckanstiegsrate in Frage. Für sicherheitstechnische Betrachtungen wird gewöhnlicherweise der höchste zu erwartende Wert, in diesem

Fall also die maximale Druckanstiegsrate, verwendet. Die lineare Ausbreitungsrate stellt jedoch eher einen durchschnittlichen Wert der Geschwindigkeit der Reaktionsfront dar. Sie wird anhand des Zeitversatzes an den Temperaturmessstellen berechnet, die jeweils 1,5 cm bzw. 2 cm voneinander entfernt sind. Der maximale Wert der linearen Ausbreitungsrate wurde demzufolge experimentell nicht bestimmt. Das bedeutet, dass die beste Übereinstimmung zwischen der berechneten und der experimentellen Ausbreitungsrate erwartet wird, wenn die mittlere oder die gesamte Druckanstiegsrate bei der Berechnung verwendet werden.

Zur Überprüfung, in welchem Fall tatsächlich die beste Übereinstimmung erzielt wird, wurde die Rechnung jeweils mit den drei verfügbaren Werten der Druckanstiegsrate durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.16 grafisch dargestellt.

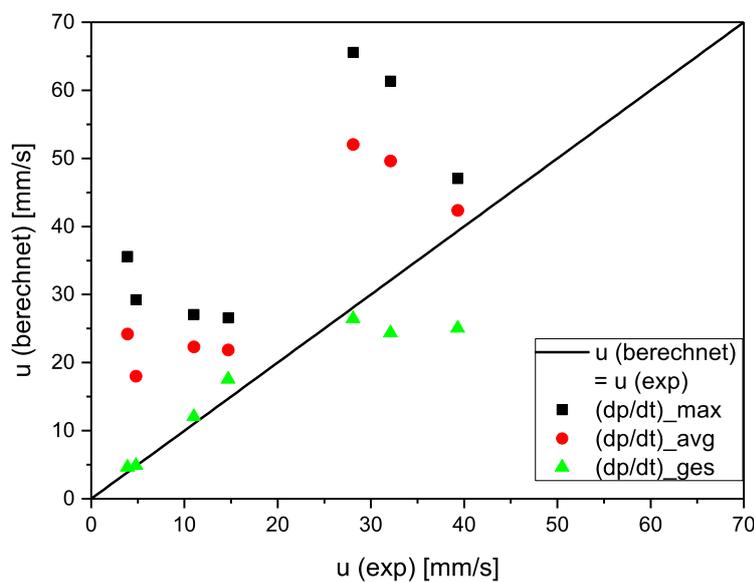


Abbildung 4.16: Vergleich von experimentellen und berechneten Werten der linearen Ausbreitungsrate. Die Legende gibt an, welche Art der Druckanstiegsrate als Inputgröße der Berechnung fungierte.

Es ist zu erkennen, dass bei der Rechnung mit der maximalen Druckanstiegsrate die experimentell bestimmten linearen Ausbreitungsraten stark überschätzt werden. Bei Verwendung der mittleren Druckanstiegsrate werden die experimentellen Werte ebenfalls leicht überschätzt. Die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten ergibt sich, wenn die gesamte Druckanstiegsrate herangezogen wird. Hier werden die experimentellen Werte meist gut durch die berechneten Werte vorher gesagt. Nur bei hohen linearen Ausbreitungsraten (> 30 mm/s) wird der experimentelle Wert leicht unterschätzt.

Bei linearen Ausbreitungsraten, die kleiner als 30 mm/s sind, kann die Gleichung 4.18 verwendet werden, um aus der Druckanstiegsrate die lineare Ausbreitungsrate zu berech-

nen. Als Inputgröße der Berechnung sollte die gesamte Druckanstiegsrate und außerdem ein Sicherheitszuschlag von 10 % verwendet werden. Dann liegen alle berechneten Werte über den experimentellen Werten. Bei linearen Ausbreitungsrate, die größer als 30 mm/s sind, müsste ein Sicherheitszuschlag von 60 % gewählt werden, damit die beiden berechneten Werte über den experimentellen Werten liegen.

Wenn weitere Informationen über die entwickelte Gasmenge bei der Zersetzung einer Substanz bekannt sind, kann die Berechnung alternativ mit einem anderen Ansatz erfolgen. Bei diesem Ansatz wird der theoretische Zusammenhang zwischen Druckanstiegsrate und linearer Ausbreitungsrate herangezogen. Für diese Herleitung wird das ideale Gasgesetz und die Stöchiometrie der Reaktion verwendet, um aus der Änderung des Drucks auf den Massenumsatz des Eduktes zu schließen. Die thermische Zustandsgleichung eines idealen Gases lautet:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T. \quad (4.19)$$

Die zeitliche Änderung des Druckes resultiert aus der Gasentwicklung, also aus der zeitlichen Änderung der Masse der Gase, die durch die Zersetzungsreaktion entstehen:

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot V = \left(\frac{\Delta m}{\Delta t} \right)_{Pg} \cdot \frac{1}{M} \cdot R \cdot T \quad (4.20)$$

Aus experimentellen Untersuchungen ist bekannt, dass bei der Zersetzung von ADCA pro Gramm Edukt 0,32 g gasförmige Produkte entstehen [74]. Aus anderen Quellen ist die Information verfügbar, dass die Gasausbeute bei der Zersetzung von ADCA 220 mL/g beträgt [63, 91]. Wenn eine Dichte von $1,25 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ zugrunde gelegt wird (Wert entspricht der Dichte von Stickstoff und Kohlenstoffmonoxid bei Normalbedingungen, welche von den gasförmigen Produkten die Hauptzersetzungsprodukte sind), entspricht dies einer Masse von 0,28 g. Die beiden Werte stimmen somit in ihrer Größenordnung überein und können für die weitere Berechnung verwendet werden. Demzufolge besteht zwischen der zeitlichen Änderung der Eduktmasse $\left(\frac{\Delta m}{\Delta t} \right)_E$ und der zeitlichen Änderung der Masse der gasförmigen Produkte $\left(\frac{\Delta m}{\Delta t} \right)_{Pg}$ der folgende Zusammenhang:

$$\left(\frac{\Delta m}{\Delta t} \right)_{Pg} = 0,32 \cdot \left(\frac{\Delta m}{\Delta t} \right)_E. \quad (4.21)$$

Generell kann der Zusammenhang zwischen Eduktmasse und Masse an gasförmigen Produkten aus der Stöchiometrie der Reaktion gewonnen werden, sofern diese bekannt ist. Die lineare Ausbreitungsrate u wird aus dem zeitlichen Massenumsatz des Eduktes berechnet. Es wird angenommen, dass sich die Reaktionsfront mit konstanter Geschwindigkeit ausbreitet.

$$u = \frac{\Delta h}{\Delta t} = \left(\frac{\Delta m}{\Delta t} \right)_E \cdot \frac{H}{m_{ges}} \quad (4.22)$$

Dieser Term kann auch als Division des zeitlichen Massenumsatzes durch den Ausdruck m_{ges}/H aufgefasst werden. Dieses Verhältnis gibt die Gesamtmasse an vorgelegtem Edukt innerhalb des Zylindervolumens bezogen auf die Gesamtlänge der Schüttung, also eine Massendichte, an. Einsetzen von Gleichung 4.21 in Gleichung 4.20 liefert den Zusammenhang zwischen Edukt-Massenumsatz und Druckgradient:

$$\left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)_E = \frac{1}{0,32} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot \frac{V \cdot M}{R \cdot T}. \quad (4.23)$$

Einsetzen von Gleichung 4.23 in Gleichung 4.22 führt zum gewünschten Zusammenhang zwischen linearer Ausbreitungsrate u und Druckanstiegsrate $\frac{\Delta p}{\Delta t}$:

$$u = \frac{V \cdot M \cdot H}{R \cdot T \cdot 0,32 \cdot m_{ges}} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t}. \quad (4.24)$$

Theoretisch ist zu erwarten, dass gilt:

$$\frac{V \cdot M \cdot H}{R \cdot T \cdot 0,32 \cdot m_{ges}} = \text{konst.} \quad (4.25)$$

Dementsprechend ist der theoretische Zusammenhang zwischen linearer Ausbreitungsrate und Druckanstiegsrate vollständig linear.

Nutzt man erneut den Zusammenhang zwischen Eduktmasse und Masse der gasförmigen Produkte

$$m_{ges} = m_E = \frac{m_{Pg}}{0,32} \quad (4.26)$$

und ersetzt den Ausdruck

$$\frac{V \cdot M}{R \cdot T \cdot m_{Pg}} = \frac{1}{p_{max} - p_0} \quad (4.27)$$

gemäß der idealen Gasgleichung (Gleichung 4.19), ist zu erkennen, dass das Ergebnis exakt dem in Gleichung 4.18 angegebenen Ergebnis entspricht.

Im Folgenden werden dennoch die entsprechenden experimentellen Werte in Gleichung 4.24 eingesetzt, um zu überprüfen, ob die Verwendung dieser Werte zum gleichen Ergebnis führt, wie in der zuvor durchgeführten Rechnung mit Gleichung 4.18. So kann überprüft werden, ob die Anwendung der idealen Gasgleichung in diesem Fall gerechtfertigt ist. Dafür sind Kenntnisse zur molaren Masse M , zur Temperaturentwicklung $T(t)$ und zum freien Gasvolumen V notwendig.

Die molare Masse wird anhand der Hauptbestandteile der gasförmigen Produkte, Stickstoff und Kohlenstoffmonoxid (insgesamt 97 Vol.-% Anteil am gesamten Gasproduktvolumen [74]), mit 28 g/mol bestimmt. Die Temperatur ist während der Reaktion nicht konstant. Ausgehend von Raumtemperatur zu Beginn der Reaktion steigt sie auf einen maximalen Wert von ca. 350 °C bei einer 50 %-igen ADCA-Kieselgur-Mischung. Das freie Gasvolumen ergibt sich aus dem Volumen des Behälters und der Rohrleitungen

bis zum Absperrventil abzüglich der Volumina von Einbauten und der Substanzschüttung. Es beträgt 152 mL. Während der Reaktion nimmt das freie Gasvolumen zu, da das Feststoffvolumen abnimmt. Bei der Zersetzung von reinem ADCA liegt nach der Reaktion noch ca. ein Drittel des ursprünglichen Feststoffvolumens vor.

Die Änderung der Temperatur und des Volumens während der Reaktion müssen in der Berechnung prinzipiell berücksichtigt werden. Die Berechnungsvariante mit der höchsten Genauigkeit wäre eine zeitaufgelöste Berechnung, bei der die experimentell gemessenen Temperaturen in jedem Zeitpunkt eingesetzt werden. Eine solche Berechnung wurde mit einer Auflösung von 0,01 s durchgeführt. Dabei werden jeweils die momentane Temperatur im Reaktionsraum und das momentane freie Gasvolumen verwendet. Die gewünschte lineare Ausbreitungsrate ergibt sich als Mittelwert der Einzelergebnisse jedes Zeitschritts. Die Temperatur wird an der Temperaturkurve T2 stellvertretend für die mittlere Gastemperatur im Behälter abgelesen. Hinsichtlich der Volumenabnahme wird unterschieden, ob reines ADCA oder eine 50 %-ige Mischung vorliegt. Es wird angenommen, dass sich das Volumen über die Reaktionszeit mit konstanter Rate ausgehend von 100 % auf 33 % beim Reinstoff bzw. auf 66 % bei der 50 %-igen Mischung verringert.

Eine Alternative zur zeitaufgelösten Berechnung ist die Verwendung von zeitlich gewichteten Mittelwerten der Temperatur und des Volumens. Da bei dieser Variante die Streuung der experimentellen Temperaturwerte nicht in die Rechnung eingeht, ist die Streuung der Ergebnisse in diesem Fall etwas geringer, als bei der zeitaufgelösten Variante. Beide Varianten führen zu einer relativ guten Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Ergebnisse sind grafisch in Abbildung 4.17 dargestellt.

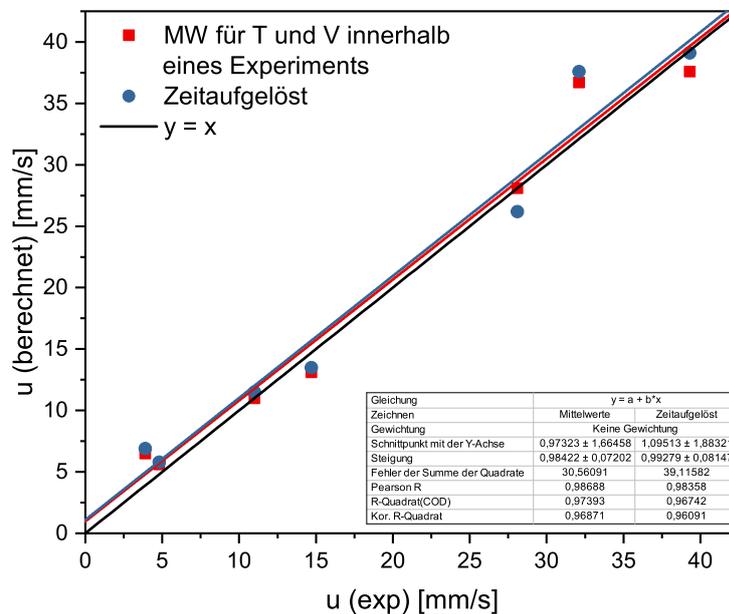


Abbildung 4.17: Vergleich der berechneten und experimentellen Ausbreitungsraten

Es zeigt sich, dass die lineare Ausbreitungsrate unter Verwendung der gesamten Druckanstiegsrate $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{ges}$ nach Gleichung 3.2 und Berechnung gemäß Gleichung 4.24 gut vorher gesagt werden kann. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Verwendung von Gleichung 4.18 wird im gesamten Wertebereich eine gute Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Werten erzielt. Auch bei hohen linearen Ausbreitungsraten ($u > 30 \text{ mm/s}$) werden die experimentellen Werte nicht unterschätzt, was bei Verwendung von Gleichung 4.18 der Fall ist. Damit alle berechneten Werte über den experimentellen Werten liegen, ist ein Sicherheitszuschlag von 15 % nötig.

Ein Vergleich der beiden Berechnungsvarianten zeigt, dass die zeitaufgelöste Berechnung gegenüber der Verwendung von zeitlich gemittelten Temperaturen und Volumina keine signifikanten Vorteile bringt. Daher ist eine Rechnung mit den Mittelwerten ausreichend und eine zeitaufgelöste Berechnung nicht erforderlich.

Letztlich sind in Abbildung 4.18 die experimentellen und berechneten Ausbreitungsraten in Abhängigkeit der jeweiligen Druckanstiegsrate dargestellt. Über den betrachteten

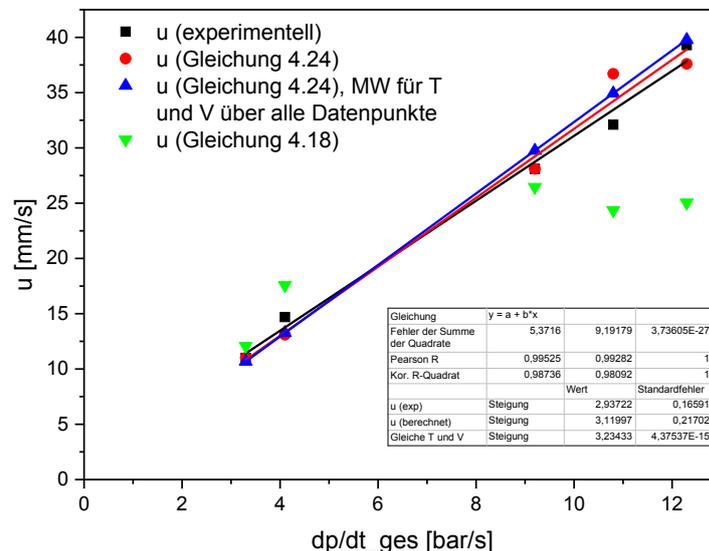


Abbildung 4.18: Experimentelle und berechnete lineare Ausbreitungsrate in Abhängigkeit der jeweiligen Druckanstiegsrate

Wertebereich der Druckanstiegsraten ist die Berechnung der linearen Ausbreitungsrate mit Gleichung 4.24 möglich. Die Steigungen von experimenteller und berechneter Gerade unterscheiden sich geringfügig. Bei einer Extrapolation zu höheren oder niedrigeren Werten wäre die Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Werten etwas höher.

Die Streuung der rechnerischen Geraden ist dadurch bedingt, dass für jeden Datenpunkt individuelle experimentelle Daten für Temperatur und Volumen eingesetzt wurden. Bildet man einen Mittelwert dieser Daten über alle Datenpunkte, erhält man einen

vollständig linearen Zusammenhang, wie aus Gleichung 4.24 hervor geht. Für die vorliegenden Daten ergab sich ein Mittelwert der Temperatur von 492 K und ein Mittelwert des freien Gasvolumens von 168 mL. Eine perfekte Übereinstimmung zwischen experimenteller und berechneter Gerade ergäbe sich beispielsweise bei einer Temperatur von 541 K, einem freien Gasvolumen von 168 mL und einer Addition eines Offsets von 1,6 mm/s.

Die Sensitivität des Ergebnisses bei einer Veränderung der Temperatur oder des freien Gasvolumens wurde untersucht. Die jeweiligen Bezugsgrößen sind die oben genannten Mittelwerte über alle Datenpunkte von 492 K und 168 mL. Eine Veränderung der Temperatur oder des freien Gasvolumens beeinflusst die Steigung der Geraden, wie aus Gleichung 4.24 ersichtlich ist. Die Temperatur wurde ausgehend vom Bezugswert um 50 K erhöht bzw. erniedrigt. Im betrachteten Wertebereich liegt die resultierende maximale Abweichung von der ursprünglichen Geraden bei 5 mm/s. Das freie Gasvolumen wurde innerhalb des möglichen Wertebereichs verändert. Dieser liegt zwischen 152 mL und 200 mL. Bei 200 mL liegt die maximale Abweichung von der ursprünglichen Geraden bei 8 mm/s, bei 152 mL bei 4 mm/s. So lässt sich feststellen, dass das Ergebnis unter Berücksichtigung der generell vorliegenden Messunsicherheit eine relativ geringe Sensitivität gegenüber einer Änderung der Temperatur oder des freien Gasvolumens aufweist.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Berechnung der linearen Ausbreitungsrate aus der Druckanstiegsrate generell möglich ist. Es wurden zwei verschiedene Berechnungsverfahren herangezogen, wobei bei Betrachtung des gesamten Wertebereichs die Ergebnisse der zweiten Variante (Gleichung 4.24) eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten aufweisen.

Die Berechnung der linearen Ausbreitungsrate aus der Druckanstiegsrate liefert brauchbare Ergebnisse, wenn in der Messung ein hinreichend hoher Druck entsteht. In Fällen, in denen der entstehende Druck gering ist, sind die in der Berechnung verwendeten Größen mit einem hohen relativen Fehler behaftet. Daher wird in solchen Fällen keine gute Übereinstimmung zwischen berechnetem Wert und experimentellem Wert erzielt. Solche Fälle liegen in der vorliegenden Arbeit beispielsweise bei den Substanzen IMD, ACVA und ihren Mischungen mit Kieselgur vor.

4.6.2 Bilanzierung von Energie- und Stoffumsatz

Nachdem der Zusammenhang zwischen den Kenngrößen „Druckanstiegsrate“ und „lineare Ausbreitungsrate“ untersucht wurde, wird in einem weiteren Schritt die Temperaturentwicklung in die Betrachtungen mit einbezogen. Mit der Temperaturentwicklung als Maß für den Energieumsatz, und der Druckanstiegsrate oder der linearen Ausbreitungsrate als Maße für den Stoffumsatz kann auf diese Weise ein Zusammenhang zwischen Stoff- und Energiebilanz hergestellt werden. Zunächst wird die Zeit- und Ortsabhängigkeit der Reaktion genauer betrachtet. Zweckmäßigerweise wird das Messsystem in Abbildung 4.19 beschrieben. Darin ist die Position der Reaktionsfront zu verschiedenen Zeitpunkten eingezeichnet. Abhängig von der jeweiligen Messstelle werden die entsprechenden Daten über den zeitlichen Temperatur- und Druckverlauf, wie in Abbildung 4.20 dargestellt, gewonnen.

Die Reaktion wandert in Form einer Front von oben nach unten durch das vorgeleg-

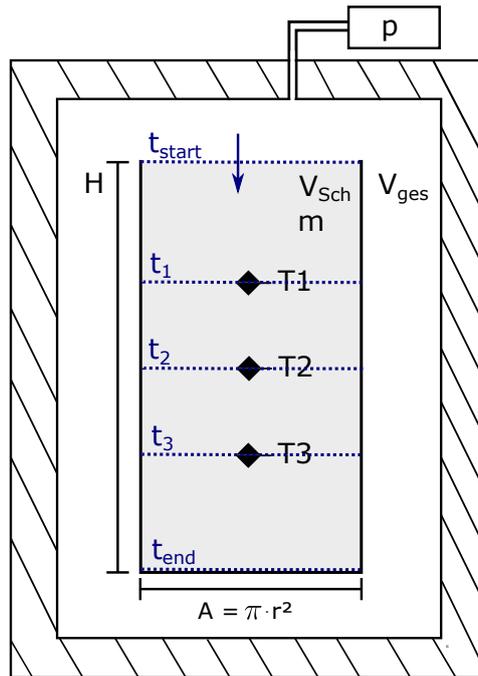


Abbildung 4.19: Schemazeichnung der Messanordnung im 200 mL Autoklaven: Position der Reaktionsfront zu verschiedenen Zeitpunkten

te Schüttgut. Der Umsatz ist dabei gleichzeitig vom Ort und von der Zeit abhängig. Im Gegensatz zu der Annahme einer Propfenströmung im idealen Strömungsrohr ist die Anfangskonzentration des Reaktanden an jedem Ort gleich. Betrachtet man eine bestimmte Stelle, ergibt sich dort die Reaktionsgeschwindigkeit aus der Geschwindigkeitskonstanten und der Konzentration des Reaktanden. Die Geschwindigkeitskonstante hängt gemäß des Arrhenius-Ansatzes von der Temperatur ab. Zersetzungsreaktionen können oft mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden. Bei der Zersetzung von ADCA liegt ein autokatalytischer Mechanismus vor. Darüber hinaus ist bei Deflagrationen zu berücksichtigen, dass

- solange die Ausbreitung der Reaktionsfront nicht in zwei Raumrichtungen begrenzt wird, die Reaktionsoberfläche mit der Zeit zunimmt,
- bei Deflagrationen in geschlossenen Systemen die Deflagrationgeschwindigkeit mit steigendem Druck zunimmt.

Um den Stoff- und Energieumsatz zu beschreiben, ist daher eine orts- und zeitaufgelöste Betrachtung notwendig.

In Abschnitt 2.4.1 wurden die theoretischen Grundlagen zum Zusammenhang zwischen Energie- und Stoffumsatz genannt. Wenn bei einer Reaktion adiabate Bedingungen vorliegen, kann der Reaktionsfortschritt anhand des zeitlichen Temperaturverlaufs, des zeitlichen Druckverlaufs, und anhand der linearen Ausbreitungsrate beurteilt werden. Alle drei Alternativen sollten zum gleichen Ergebnis führen. Bei der betrachteten Art

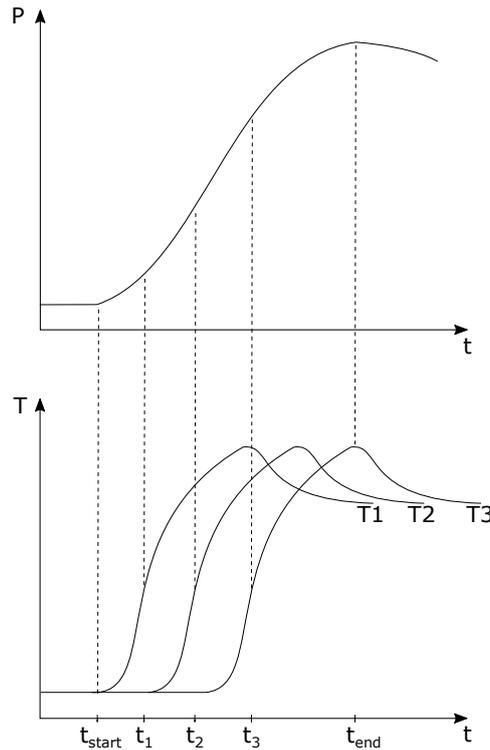


Abbildung 4.20: Maßgebende Zeitpunkte für die Auswertung der Temperatur- und Druckkurven

von Reaktion liegt aufgrund der Orts- und Zeitabhängigkeit des Umsatzes ein Sonderfall vor, bei dem nicht ohne Weiteres aus dem Temperaturverlauf an einer bestimmten Stelle auf den Energieumsatz der Gesamtreaktion geschlossen werden kann. Darauf wird am Ende dieses Abschnitts eingegangen.

Zunächst wird überprüft, ob an einer bestimmten Stelle innerhalb des Prüfrohrs adiabate Bedingungen vorliegen. Dazu wird die rechnerische adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} mit der experimentell ermittelten maximalen Temperaturerhöhung ΔT_{max} verglichen.

Berechnung der adiabatischen Temperaturerhöhung ΔT_{ad}

Zur Berechnung der adiabatischen Temperaturerhöhung ΔT_{ad} wird Gleichung 2.13 umgeformt zu

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta_R H \cdot c_{A0}}{\nu_A \cdot \rho \cdot c_p} = \frac{\Delta_R H \cdot \frac{n}{V}}{\nu_A \cdot \frac{m}{V} \cdot c_p} = \frac{\Delta_R H \cdot n}{\nu_A \cdot m \cdot c_p} = \frac{\Delta_R H}{\nu_A \cdot M \cdot c_p}. \quad (4.28)$$

Für die Reaktionsenthalpie wird näherungsweise die in der DSC gemessene Wärmemenge eingesetzt. Gemäß Reaktionsmechanismus 1 ist der stöchiometrische Koeffizient von ADCA $\nu_A = 1$. Die Wärmekapazität von ADCA wurde mit der DSC bestimmt. Sie ist linear von der Temperatur abhängig. Da die Reaktion in einem Temperaturbereich

zwischen 20 °C und 400 °C stattfindet, wurde eine gemittelte, zeitlich gewichtete Reaktionstemperatur von ca. 230 °C bestimmt. Die Wärmekapazität von ADCA bei 230 °C beträgt $1,9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Mit diesen gegebenen Werten wird die adiabatische Temperaturerhöhung mit Gleichung 4.28 berechnet. Sie beträgt $\Delta T_{ad} = 632 \text{ K}$.

Basis für die experimentellen Daten sind die Standard-Experimente mit ADCA im 200-mL-Druckbehälter. Die experimentelle maximale Temperaturerhöhung ΔT_{max} wird als Mittelwert aus 3 identischen Versuchen mit ADCA bestimmt. Sie beträgt $\Delta T_{max} = 373 \text{ K}$.

Die berechnete adiabatische Temperaturerhöhung ist somit wesentlich höher, als die experimentell gemessene. Dies lässt sich dadurch erklären, dass heiße Zersetzungsgase schnell abströmen und sich im Gasraum des Druckbehälters verteilen. Durch diesen konvektiven Stofftransport wird Wärme aus dem Prüfrohr abgeführt, weshalb nicht davon ausgegangen werden kann, dass innerhalb des Prüfrohrs adiabate Bedingungen vorliegen. Betrachtet man den gesamten Druckbehälter als Bilanzraum, wäre innerhalb der kurzen Reaktionszeit von maximal 10 s von adiabaten Bedingungen auszugehen.

Prinzipiell kann auch bei nicht-adiabaten Bedingungen aus der Temperatur zu einem bestimmten Zeitpunkt auf den Umsatz geschlossen werden. Dabei wird die Annahme getroffen, dass die Wärmeverluste aufgrund des konvektiven Stofftransports der heißen Zersetzungsgase unabhängig von der momentanen Temperatur sind. Für diese Betrachtung muss in Gleichung 2.14 die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} durch die experimentell ermittelte maximale Temperaturerhöhung ΔT_{max} ersetzt werden:

$$T - T_0 = \Delta T_{max} \cdot X. \quad (4.29)$$

Wenn entweder entlang der Ortskoordinaten oder entlang der Zeitkoordinate (stationärer Zustand) eine homogene Temperaturverteilung herrscht, kann gemäß

$$X = \frac{T - T_0}{T_{max} - T_0}. \quad (4.30)$$

der Umsatz aus der Temperatur-Zeit-Kurve bzw. aus der Temperatur-Orts-Kurve ermittelt werden. Aufgrund der punktuellen Temperaturmessung und der orts- und zeitabhängigen Temperaturverteilung wäre im vorliegenden Fall ein unverhältnismäßig hoher Aufwand erforderlich, um aus der Temperatur-Zeit-Kurve den momentanen Umsatz zu einem Zeitpunkt t abzuleiten. Darüber hinaus müssten Annahmen über die stetige Temperaturverteilung entlang der Ortskoordinate getroffen werden. Daher ist der Vergleich von Stoff- und Energieumsatz bei dieser Art von Reaktion nicht ohne Weiteres möglich. Wenn nicht nur eine punktuelle Temperaturmessung erfolgt, sondern entlang der Höhe des Prüfrohrs eine stetige Temperaturinformation verfügbar ist, könnte die Temperatur im Prüfrohr als Funktion der Zeit und des Orts betrachtet werden. Auf diese Weise könnte der Zusammenhang zwischen Stoff- und Energieumsatz hergestellt werden.

Es ist jedoch vor dem Hintergrund, dass der jeweilige Umsatz im vorliegenden Fall auf deutlich einfachere Art und Weise bestimmt werden kann, nicht erforderlich, diesen

experimentellen und rechnerischen Aufwand zu betreiben. Zum Zeitpunkt, an dem an einer bestimmten Stelle ein Temperaturanstieg gemessen wurde, wurde die Substanzmenge, die zwischen dieser Messstelle und dem Beginn der Deflagrations-Laufstrecke liegt, umgesetzt (vgl. Abschnitt 4.6.1):

$$X(t) = \frac{h(t)}{H}. \quad (4.31)$$

Mit diesem Ansatz kann auf einfache Art und Weise der Umsatz zu einem bestimmten Zeitpunkt ermittelt werden.

4.7 Weiterentwicklung von Schutzmaßnahmen zur Reduktion von Deflagrationsrisiken

Die Erkenntnisse zum Deflagrationsverhalten bei reduziertem Druck sollen zur Weiterentwicklung von Schutzmaßnahmen genutzt werden. Wie in Abschnitt 4.5.1 erläutert, kann eine Verarbeitung und Handhabung der experimentell untersuchten Substanzen bei vermindertem Druck das Risiko des Auftretens einer Deflagration reduzieren. Da die Erhöhung der Induktionszeit bei vermindertem Druck auf die Reduktion der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Schüttguts zurückzuführen ist, wird vermutet, dass sich diese Ergebnisse auch auf andere pulverförmige Substanzen, die in Form eines Schüttguts vorliegen, übertragen lassen.

Soll eine Verarbeitung bei verringertem Druck als Schutzmaßnahme etabliert werden, sind verschiedene Aspekte zu beachten. Zuerst muss ein besonderes Augenmerk auf die Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf den großtechnischen Maßstab gelegt werden. Der Vergleich der Ergebnisse in den beiden neu entwickelten Messsystemen hat gezeigt, dass es von der jeweiligen Geometrie abhängt, um welchen Faktor der Deflagrationsbeginn bei verringertem Druck verzögert wird (vgl. Abschnitt 4.5.1). Daher muss sichergestellt werden, dass die im Labor ermittelten Kenngrößen auch im großtechnischen Maßstab Gültigkeit besitzen. Mit den beiden im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Messsystemen stehen zwei unterschiedliche Systeme zur Verfügung, um den beiden genannten Faktoren Rechnung zu tragen.

Außerdem wurde in Abschnitt 4.5.1 gezeigt, dass die Verzögerung des Deflagrationsbeginns umso größer ist, je größer der Abstand zwischen Verarbeitungstemperatur und Zersetzungstemperatur der Substanz ist. Daher ist es ratsam, die Verarbeitungstemperatur möglichst niedrig zu wählen. Ebenso ist es von Vorteil, wenn die Zersetzungstemperatur einer Substanz möglichst hoch ist.

Ein anderer Aspekt betrifft die konkrete organisatorische Umsetzung der Verarbeitung bei verringertem Druck als Schutzmaßnahme. Wenn eine Verarbeitung bei verringertem Druck erfolgt, muss nach Beendigung der Verarbeitungsphase zu einem gewissen Zeitpunkt das Vakuum gebrochen werden, um den Behälter zu entleeren und die Substanz dem nächsten Verarbeitungsschritt zuzuführen. Die entsprechenden Zusammenhänge wurden unter Verwendung der Substanzen ADCA/SiO₂ (50/50) und Euparen/SiO₂(50/50) gezielt untersucht.

Die Experimente haben gezeigt, dass der Wahl einer geeigneten Wartezeit zwischen Abschalten einer potentiellen Anzündquelle und Brechen des Vakuums eine hohe Bedeutung zukommt. Wird diese Wartezeit zu kurz gewählt, ist eine Deflagration der Substanz möglich, die zuvor aufgrund des verringerten Drucks verhindert wurde. Das System benötigt eine angemessene Zeit zur thermischen Relaxation [92]. Die Wartezeit soll andererseits nicht zu lang gewählt werden, da sich dadurch die Verarbeitungsdauer erhöht und die Raum-Zeit-Ausbeute verringert.

In den durchgeführten Messungen wurde beobachtet, dass auch bei einem nachträglichen Brechen des Vakuums, nachdem die Glühkerze bereits wieder abgeschaltet worden ist, eine Deflagration auftreten kann. Durch die fokussierte Betrachtung sollen geeig-

nete Bedingungen zur Ausgestaltung einer entsprechenden Schutzmaßnahme abgeleitet werden. Die Vorgehensweise wird im Folgenden erläutert.

Es wurden zunächst herkömmliche Prüfungen der Deflagrationsfähigkeit bei atmosphärischem Druck ($p_0=1000$ mbar) und bei reduziertem Druck ($p_0=100$ mbar) durchgeführt. Daraus wurden Informationen über das Deflagrationsverhalten der beiden Substanzen bei den verschiedenen Bedingungen erhalten. Insbesondere wurden die Induktionszeiten bestimmt, welche in Tabelle 4.10 dargestellt werden. Die zeitlichen Druck- und Temperaturverläufe während der Messungen sind in den Abbildungen 4.21 und 4.22 dargestellt.

Tabelle 4.10: Induktionszeiten von ADCA/SiO₂ (50/50) und Euparen/SiO₂ (50/50) bei atmosphärischem Druck und bei Unterdruck

Substanz	Induktionszeit [s]	
	$p_0 = 1000$ mbar	$p_0 = 100$ mbar
ADCA/SiO ₂ (50/50)	30	290
Euparen/SiO ₂ (50/50)	130	280

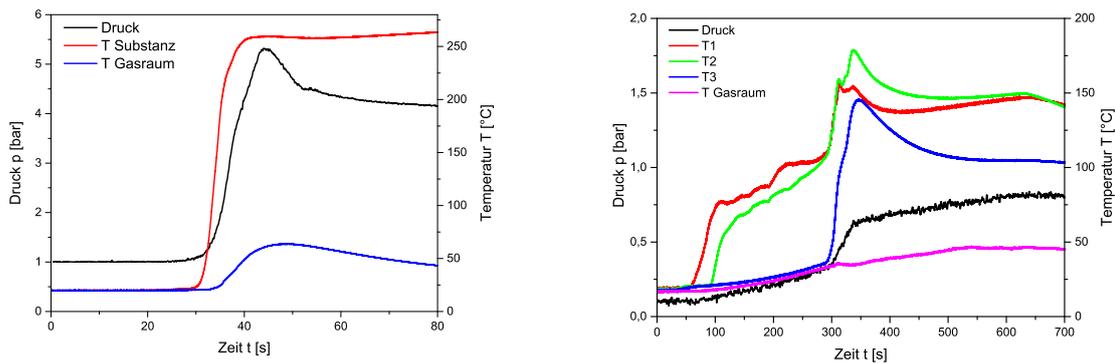


Abbildung 4.21: Zeitlicher Druck- und Temperaturverlauf während einer Messung von ADCA/SiO₂ (50/50) bei Atmosphärendruck (links) und bei Unterdruck (rechts)

Daran anschließend wurden jeweils zwei verschiedenartige Experimente mit den beiden Substanzen durchgeführt. Sie sind in den Abbildungen 4.23 und 4.24 dargestellt. Der Anfangsdruck betrug bei allen Experimenten 100 mbar. Beim ersten Experiment wurde die Glühkerze für 60 s (ADCA/SiO₂ (50/50)) bzw. 130 s (Euparen/SiO₂ (50/50)) erhitzt und nach diesem Zeitraum abgeschaltet. Unmittelbar danach wurde der reduzierte Druck durch Zugabe von Stickstoff aufgehoben. Bei ADCA/SiO₂ (50/50) folgte nach wenigen Sekunden eine vollständige Deflagration. Die Temperatur stieg auf ca. 250 °C und die Ausbreitungsgeschwindigkeit betrug ca. 9 mm/s. Bei Euparen/SiO₂ (50/50) erfolgte die

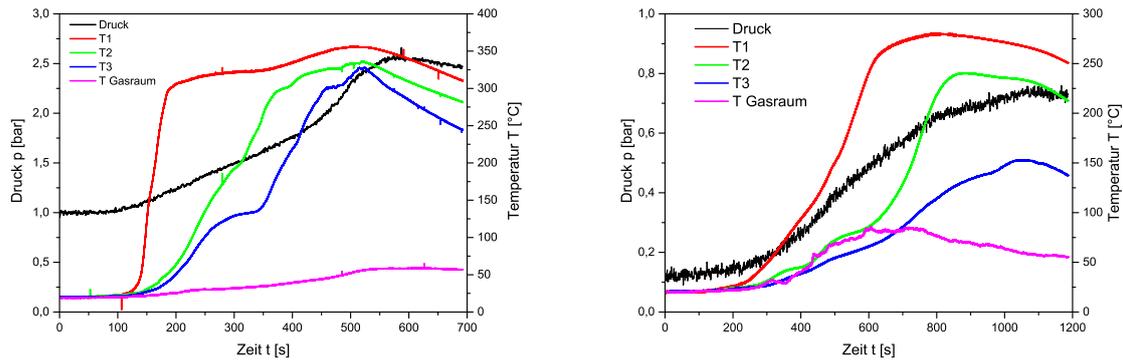


Abbildung 4.22: Zeitlicher Druck- und Temperaturverlauf während einer Messung von Euparen/SiO₂ (50/50) bei Atmosphärendruck (links) und bei Unterdruck (rechts)

Zugabe von Stickstoff in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurde solange Stickstoff zugegeben, bis der Druck im Versuchsraum ca. 500 mbar betrug. Infolgedessen setzte unmittelbar eine Deflagration ein. Die Temperaturen stiegen auf ca. 250 °C (T1), 150 °C (T2) bzw. 70 °C (T3) an, der Druck stieg auf ca. 700 mbar an. Etwa fünf Minuten, nachdem zum ersten Mal Stickstoff zugegeben wurde, wurde ein zweites Mal Stickstoff zugegeben. Der Druck betrug nach Beendigung der Zugabe ca. 1,8 bar und stieg im weiteren Verlauf der Messung bis auf 2,2 bar an. Die Temperaturen stiegen daraufhin erneut an und erreichten ca. 300 °C (T1), 270 °C (T2) und 130 °C (T3). Die Ausbreitungsgeschwindigkeit betrug ca. 1 mm/s. Diese Experimente zeigen, dass das Brechen des Vakuums unmittelbar nach Abschalten der Anzündquelle zu einer vollständigen Deflagration führen kann.

Beim zweiten Experiment wurde die Glühkerze erneut für 60 s (ADCA/SiO₂ (50/50)) bzw. 130 s (Euparen/SiO₂ (50/50)) erhitzt und nach diesem Zeitraum abgeschaltet. Der Unterdruck wurde weiterhin beibehalten und es wurde eine gewisse Zeit gewartet (bei ADCA/SiO₂ (50/50): 10 min, bei Euparen/SiO₂ (50/50): 50 min). Bei beiden Substanzen war während des gesamten Versuchs keine Deflagration zu beobachten. Bei ADCA/SiO₂ (50/50) blieb die Temperatur unter 35 °C, der Druck blieb konstant bei 100 mbar. Zehn Minuten nach dem Abschalten der Glühkerze wurde der Unterdruck durch Zugabe von Stickstoff aufgehoben. Auch danach war keine Deflagration zu beobachten. Bei Euparen/SiO₂ (50/50) blieb die Temperatur unter 45 °C, der Druck blieb konstant bei 100 mbar. Etwa 50 Minuten nach dem Abschalten der Glühkerze wurde der Unterdruck durch Zugabe von Stickstoff aufgehoben. Auch danach war keine Deflagration zu beobachten.

Diese Versuche haben gezeigt, dass durch das Aufrechterhalten des reduzierten Drucks nach dem Abschalten potentieller Anzündquellen eine Deflagration vermieden werden kann. Es wird angenommen, dass ähnliche Resultate bei anderen Substanzen auftreten. Dies wäre im Einzelfall durch entsprechende Versuche zu bestätigen.

Werden in der industriellen Verarbeitung und Handhabung von deflagrationsfähigen Substanzen Vakuumbedingungen gewählt, um einen Sicherheitspuffer zu erlangen, ist

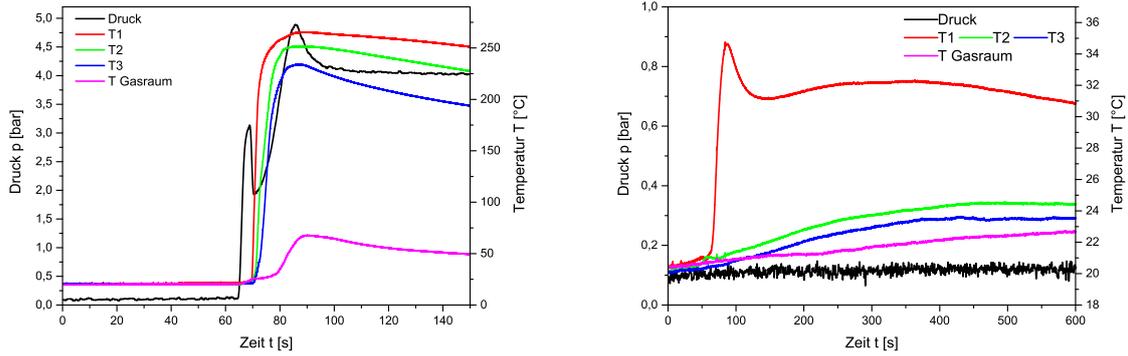


Abbildung 4.23: Zeitlicher Druck- und Temperaturverlauf bei ADCA/SiO₂ (50/50) mit (links) und ohne (rechts) Brechen des Vakuums. Einschaltzeit der Glühkerze: 60 s, Druck p₀=100 mbar

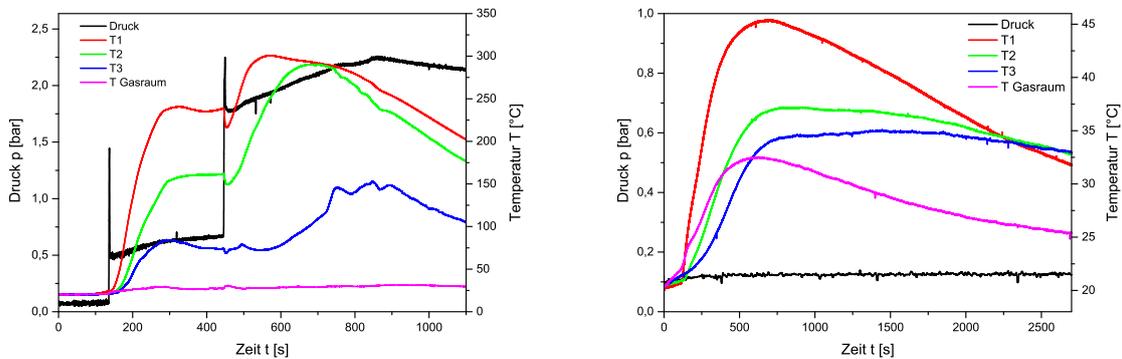


Abbildung 4.24: Zeitlicher Druck- und Temperaturverlauf bei Euparen/SiO₂ (50/50) mit (links) und ohne (rechts) Brechen des Vakuums. Einschaltzeit der Glühkerze: 130 s, Druck p₀=100 mbar

es ein wichtiger Auslegungsbestandteil, nach dem Abschalten von potentiellen Anzündquellen eine geeignete Wartezeit zu berücksichtigen, bis das Vakuum gebrochen werden kann. Im Betriebsmaßstab könnte eine nachträgliche einsetzende Deflagration zu einem massiven Schadensereignis führen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Arbeit war einerseits, das Deflagrationsverhalten von selbstzersetzlichen festen Stoffen bei unterschiedlichen Randbedingungen zu untersuchen und auf der Basis von experimentellen Beobachtungen allgemeine Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge abzuleiten. Darüber hinaus sollte eine neue Prüfmethode entwickelt werden, mit der das Deflagrationsverhalten bei variabel einstellbaren Versuchsbedingungen untersucht werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt fünf verschiedene Messsysteme zur Bestimmung und Beurteilung des Deflagrationsverhaltens unter verschiedenen Randbedingungen verwendet. Zwei der Messsysteme sind der UN Test C.2 und die Prüfmethode nach VDI 2263-1, welche als gängige Standardmethoden zur Beurteilung des Deflagrationsverhaltens in offenen Messsystemen gelten. Die anderen drei verwendeten Messsysteme 4-L-, 200-mL und 18-L-Druckbehälter wurden neu entwickelt, wobei der 18-L-Druckbehälter eine Erweiterung des 4-L-Druckbehälters darstellt. Die neu entwickelten Messsysteme erlauben es, das Deflagrationsverhalten innerhalb eines geschlossenen Systems und bei verschiedenen Randbedingungen zu beurteilen. Die Vorteile der Verwendung eines geschlossenen Systems sind vielfältig und wurden in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. So wird durch die Druckmessung eine weitere Messgröße zur Charakterisierung des Deflagrationsverhaltens erhalten. Außerdem erlaubt die Verwendung eines geschlossenen Systems, beliebige Versuchsbedingungen (Gasatmosphäre, Druck) zu wählen, die beispielsweise für Produktionsbedingungen repräsentativ sind.

Bereits in Zuge der Entwicklung des 4-L-Druckbehälters wurde hinsichtlich der Reduktion der benötigten Probenmenge pro Prüfung ein großer Fortschritt erzielt. Der Substanzverbrauch pro Prüfung konnte um 50 % reduziert werden. Durch Vergleichsmessungen wurde gezeigt, dass eine Füllhöhe von 9 cm zur Beurteilung der Ausbreitungsfähigkeit einer Deflagration ausreicht.

In einem weiteren Entwicklungsschritt wurde ein zweites Messsystem aufgebaut, nämlich der 200-mL-Druckbehälter. Durch Reduktion des Durchmessers des Prüfrohrs wurde erreicht, dass in diesem Messsystem nur noch 20 g einer Probe zur Untersuchung des Deflagrationsverhaltens benötigt werden. Im Vergleich zu den bestehenden Methoden, bei denen pro Prüfung eine Substanzmenge von ca. 200 g benötigt wird, stellt dies eine Verbesserung um den Faktor 10 dar. Eine wesentliche Motivation für die Entwicklung des 200-mL-Druckbehälters war, neben der Reduktion der benötigten Probenmenge, das Deflagrationsverhalten bei erhöhtem Druck und in einem großen Druckbereich untersuchen zu können. Im 200-mL-Druckbehälter wurde aufgrund des höheren Füllgrads ein maximaler Druck von 160 bar erreicht, wohingegen der maximale Druck im 4-L-Druckbehälter ca. 20 bar betrug.

Das dritte Messsystem, das im Rahmen dieser Arbeit erstmalig verwendet wurde,

ist der 18-L-Druckbehälter. Damit war es möglich, Messungen bei erhöhtem oder vermindertem Druck durchzuführen, wobei der Druck während der Messung durch einen Ausgleichsbehälter annähernd konstant gehalten wird.

5.1 Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse

Zuerst wurden die neuen Messsysteme charakterisiert und standardisierte Versuchsbedingungen festgelegt. Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Induktionszeit von der Anzündleistung der Glühkerze wurde gezeigt, dass es zweckmäßig ist, alle Reaktionen standardmäßig mit einer Anzündleistung von $P = 40 \text{ W}$ zu initiieren. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Induktionszeit mit abnehmender Anzündleistung steigt und sich asymptotisch einem Grenzwert annähert, bei dem die Oberflächentemperatur der Glühkerze in etwa der Zersetzungstemperatur der betrachteten Substanz entspricht.

Anschließend wurden die Wärmetransportbedingungen im 200-mL- und 4-L- Druckbehälter untersucht und bei verschiedenen Drücken umfassend charakterisiert. Daraus wurden unter anderem Kriterien abgeleitet, anhand derer ein Temperaturanstieg durch eine beginnende Reaktion eindeutig von einem Temperaturanstieg durch den Wärmeintrag der Anzündquelle unterscheidbar ist. Die entsprechenden Temperaturgradienten unterscheiden sich beispielsweise um zwei Größenordnungen. Da an der Temperaturmessstelle, an der die Induktionszeit bestimmt wird, ein Temperaturanstieg durch den Wärmeintrag der Anzündquelle erst nach 200 s detektiert wurde, kommt diesem ohnehin nur bei Induktionszeiten von mehr als 200 s Bedeutung zu.

Das Deflagrationsverhalten der gewählten Beispielsubstanzen wurde bei verschiedenen Bedingungen untersucht. Bei Anzündung von unten wurde gezeigt, dass auch bei Zersetzungsenergien von weniger als 300 J/g deflagratives Verhalten auftreten kann. Dies ist bedeutend, da gemäß UN-Prüfhandbuch die Durchführung von Deflagrationsprüfungen erst bei einer Zersetzungsenergie von mehr als 300 J/g empfohlen wird [18]. Insbesondere bei niedrigen Onset-Temperaturen und Mischungen mit Reinstoffen, die deflagrationsfähig sind, ist solches Verhalten in Betracht zu ziehen.

Die Untersuchung der wichtigsten Einflussfaktoren auf das Deflagrationsverhalten lieferte neben dem Erkenntnisgewinn an sich wichtige Informationen zur Ausgestaltung der Messsysteme. So wurde gezeigt, dass der maximale Druck annähernd linear von der Einwaage abhängt. Die Druckanstiegsrate ist abhängig von der Ausbreitungsform. Es wurde jedoch schon bei einer planaren Ausbreitungsform beobachtet, dass die Druckanstiegsrate mit steigender Einwaage zunimmt, was vermutlich auf den höheren Druck aufgrund der größeren Menge an Zersetzungsgasen zurückzuführen ist.

Versuche mit verschiedenen Füllhöhen haben gezeigt, dass eine Füllhöhe von 9 cm ausreicht, um vollständige von partiellen Deflagrationen zu unterscheiden und damit die Frage zu beantworten, ob sich eine Deflagration selbstständig ausbreitet oder nach lokaler Initiierung wieder erlischt.

Eine Variation der Rohrdurchmesser ergab, dass ein Mindestrohrdurchmesser von 26 mm zu verwenden ist. Bei geringeren Durchmessern wurde bei einigen Substanzen der Löschdurchmesser unterschritten und demzufolge keine Deflagration beobachtet, obwohl

sie bei größerem Durchmesser prinzipiell deflagrationsfähig sind. Geringe Rohrdurchmesser sind insbesondere dann weniger problematisch, wenn während der Reaktion ein Druckaufbau gegeben ist, da der steigende Druck die Ausbreitung einer Deflagration begünstigt.

Hinsichtlich der Schüttdichte wurde gezeigt, dass bei homogeneren Schüttungen besser reproduzierbare Ergebnisse resultieren. Aus diesem Grund wurde ein Schema zur Vorbereitung von losen und verdichteten Schüttungen etabliert, das ermöglicht, homogenere Schüttgüter zu erhalten. Bei losen Schüttungen wurde 5 % mehr Masse verwendet, als zur Herstellung einer vollkommen losen Schüttung nötig wäre. Das einheitliche Schema zur Probenvorbereitung ermöglicht, bei Wiederholungsversuchen generell mit identischer Masse, Füllhöhe und Schüttdichte zu arbeiten. Zur Herstellung verdichteter Schüttungen wurden kleinere Einzelportionen der Substanz in das Prüfrohr gegeben und jeweils mit einer definierten Kraft von 80 N verdichtet, damit die Schüttdichte über die gesamte Länge des Prüfrohrs identisch ist.

Es wurde festgestellt, dass im Allgemeinen die Verweilzeit der Zersetzungsgase im Prüfrohr dafür maßgeblich ist, wie sehr sich eine Deflagration beschleunigt. Neben Deflagrationen in geschlossenen Systemen ist es insbesondere problematisch, wenn hohe Substanzmengen oder verdichtete Schüttungen vorliegen, bei denen Zersetzungsgase schwer entweichen können.

Der Einfluss der Anzündstelle auf das Deflagrationsverhalten ist abhängig von den Versuchsbedingungen. Unterschiede bei Anzündung von oben und unten wurden vor allem bei unverdämmten Deflagrationen oder bei geringen Druckanstiegen während einer Deflagration beobachtet.

Eine Betrachtung der Messunsicherheit ergab, dass die Induktionszeit, die maximale Temperatur und der maximale Druck gut reproduzierbar und die Ausbreitungsrate, die Druck- und Temperaturanstiegsrate weniger gut reproduzierbar sind. Die Ursache für die eingeschränkte Reproduzierbarkeit ist in der Reaktion selbst zu suchen, deren Ablauf von zufälligen und unberechenbaren Faktoren bestimmt wird.

Für die Absolutwerte ergaben sich folgende Ergebnisse. Die Induktionszeit ist unabhängig vom betrachteten Messsystem. Die maximale Temperatur und die Temperaturanstiegsrate sind im offenen Messsystem geringer, als in den geschlossenen. Für die lineare Ausbreitungsrate gilt:

$$u(18\text{-L}) < u(4\text{-L}) = u(\text{VDI}) < u(200\text{-mL}). \quad (5.1)$$

Der maximale Druck und die Druckanstiegsrate sind im 200-mL-Druckbehälter in etwa um den Faktor 4 höher, als im 4-L-Druckbehälter.

Eine Normierung der Messergebnisse erlaubt die Umrechnung der Druckanstiegsrate aus einem Behältertyp auf einen anderen. Die normierten Druckanstiegsraten, die um den Einfluss der Einwaage, der reagierenden Oberfläche, des Behältervolumens und des mittleren Drucks korrigiert wurden, liegen bei allen Behältertypen in der gleichen Größenordnung. So kann die Druckanstiegsrate, die in einem Messsystem experimentell bestimmt wurde, auf beliebige Randbedingungen umgerechnet werden.

Die Druckabhängigkeit des Deflagrationsverhaltens wurde eingehend untersucht. Die wesentliche Erkenntnis aus den Versuchen bei vermindertem Druck ist, dass reduzier-

ter Druck das Risiko des Auftretens einer Deflagration beträchtlich reduzieren kann. Beispielsweise haben Messungen im 4-L-Druckbehälter gezeigt, dass Deflagrationen von Azodicarbonamid bei einem Anfangsdruck von 10 mbar (abs) eine um den Faktor 8 höhere Induktionszeit aufweisen, als bei atmosphärischem Druck, und dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit um den Faktor 6 geringer ist. Ähnliche Zusammenhänge wurden mit Mischungen von Azocyanoveriersäure und des Imidazolderivats mit Kieselgur bzw. Calciumsulfat gezeigt.

Die Induktionszeit ist bei verringertem Druck umso höher, je höher die Zersetzungstemperatur der jeweiligen Substanz ist. Außerdem sind die beobachteten Veränderungen von Induktionszeit und Deflagrationsgeschwindigkeit im 4-L-Druckbehälter größer, als im 200-mL-Druckbehälter. Anhand der Versuche zur Charakterisierung der Wärmetransportbedingungen in den Messsystemen konnte gezeigt werden, dass die gehemmte Deflagration bei reduziertem Druck auf die verminderte effektive Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Schüttguts zurückzuführen ist.

Im 4-L-Druckbehälter wurden auch Versuche bei erhöhtem Anfangsdruck bis zu 5 bar durchgeführt. Dabei veränderte sich die Deflagrationsgeschwindigkeit mit steigendem Druck kaum. Dies ist dadurch zu erklären, dass der Druckanstieg eines Experimentes in etwa um den Faktor 4 größer war, als die maximale Variation des Anfangsdrucks. Somit beeinflusste die Variation des Anfangsdrucks p_0 im Vergleich zum Druckanstieg kaum den mittleren Druck p_m , der letztlich die Deflagrationsgeschwindigkeit bestimmt.

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit bei erhöhtem Druck wurden vor allem die Ergebnisse aus dem 18-L- und dem 200-mL-Druckbehälter herangezogen. Im 18-L-Druckbehälter herrschten aufgrund des großen Behältervolumens und der geringen Probenmenge quasi-isobare Bedingungen. Die Deflagrationsgeschwindigkeit war bei 5 bar um den Faktor 3,7 höher, als bei 1 bar. Angenommen der in Gleichung 2.4 beschriebene Zusammenhang $u = a \cdot p^n + b$ gilt, läge der Parameter n in diesem Fall bei $n = 0,8$. Außerdem ist die Deflagrationsgeschwindigkeit bei einer Deflagration unter Einschluss, das heißt bei hohem Füllgrad und dementsprechendem Druckanstieg, um den Faktor 6-7 höher, als bei quasi-isobaren Bedingungen.

Eine intensive Untersuchung der Druckabhängigkeit bei höheren Drücken wurde mit dem kleineren 200-mL-Messsystem durchgeführt. Die Messreihen erfolgten mit verschiedenen Anfangsdrücken bis zu 60 bar. Bei den Versuchen wurde erkannt, dass die Deflagrationsgeschwindigkeit umso größer ist, je höher der während einer Deflagration herrschende mittlere Druck ist. Hinsichtlich der Induktionszeit wurden keine signifikanten Veränderungen bei erhöhtem Druck beobachtet.

Aus den isochoren und quasi-isobaren Versuchen sowie durch Literaturbetrachtungen wurde geschlussfolgert, dass der Parameter n in Gleichung 2.4 zwischen 0,5 und 1 liegt, wenn eine Deflagration bei konstantem Druck stattfindet und isoliert der Einfluss des Drucks betrachtet wird (mehrere Versuche bei verschiedenen Drücken). Wenn ein einziger Versuch mit ansteigendem Druck ausgewertet wird, liegt n zwischen 2 und 3. In diesem Fall führen allerdings neben dem Druckanstieg noch andere Faktoren zu einer Beschleunigung der Deflagration, das heißt der reine Druckeinfluss wird hierbei überschätzt.

Die Beobachtungen zum Deflagrationsverhalten bei verringertem Druck lassen sich

unter anderem bei der Auslegung von Schutzmaßnahmen für den Umgang mit deflagrationsfähigen Substanzen nutzen. In Abschnitt 4.7 wurde gezeigt, dass bei der Verarbeitung unter verringertem Druck auch nach dem Abschalten potentieller Anzündquellen eine angemessene Wartezeit zur thermischen Relaxation des Systems eingehalten werden muss. Entsprechende Experimente haben gezeigt, dass eine zu frühe Aufhebung des reduzierten Drucks zu einer vollständigen Deflagration führt.

Der theoretische Vergleich des Zusammenhangs zwischen linearer Ausbreitungsrate und Druckanstiegsrate ergab, dass die eine Kenngröße aus der anderen berechnet werden kann. Ein Vergleich der berechneten Werte mit den tatsächlich gemessenen ergab eine gute Übereinstimmung. Für eine konservative Abschätzung sollten die berechneten Werte mit einem Sicherheitszuschlag von 15 % versehen werden.

5.2 Empfehlungen für Untersuchungen des Deflagrationsverhaltens

Die 4-L- und 200-mL-Druckbehälter weisen im alltäglichen Betrieb eine hohe Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit auf und sind somit gut zur Durchführung von Deflagrationsprüfungen geeignet. Sowohl die Qualität der Ergebnisse, als auch die praktische Handhabbarkeit erreichen das Niveau, das bei Verwendung der bestehenden Methoden nach gängigem Regelwerk gegeben ist.

Die neuen Messsysteme können mitunter zu einer strengeren Einstufung als in den bisherigen Standardmethoden führen, weil sich die Deflagration in geschlossenen Systemen aufgrund des Druckanstiegs beschleunigt. Die Anwendung offener Messsysteme zur Bewertung von Deflagrationen in geschlossenen Systemen wäre nicht konservativ.

Es ist festzuhalten, dass jedes der verwendeten Messsysteme für einen bestimmten Einsatzzweck Stärken besitzt. Die Wahl sollte auf dasjenige fallen, das am Besten zur Beantwortung der jeweiligen Fragestellung geeignet ist. Ausschlaggebende Faktoren zur Entscheidung für ein bestimmtes Messsystem können beispielsweise die Volumenverhältnisse (Probe- zu Behältervolumen), Fahrweise (isobar, isochor) oder die verfügbaren Probenmengen sein.

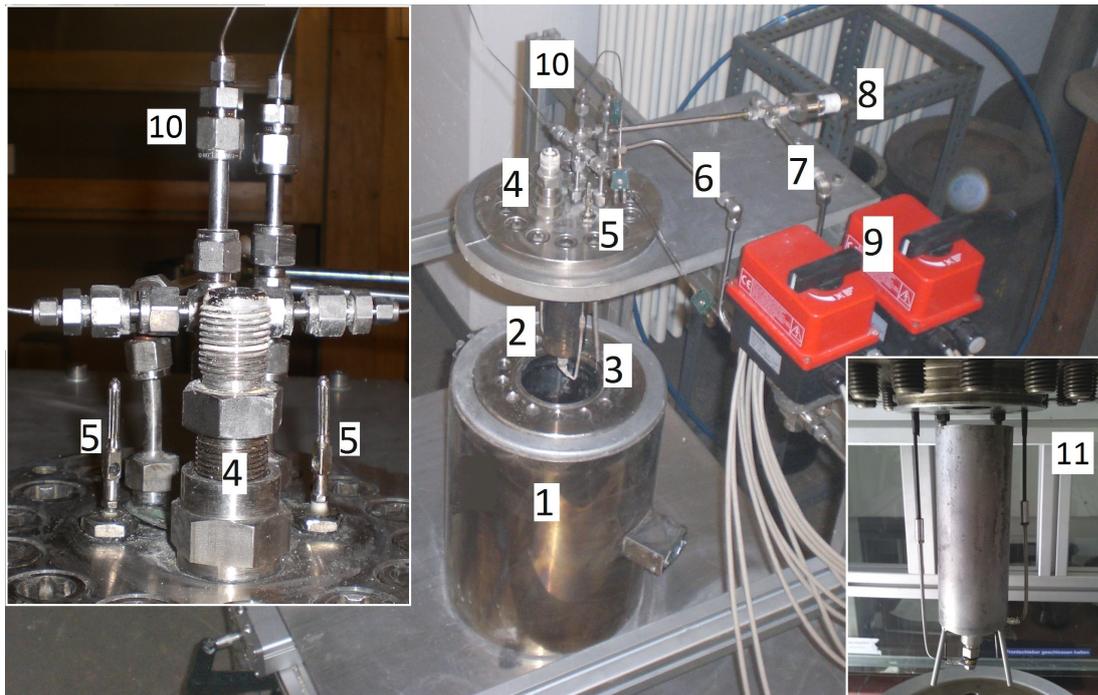
Eine generelle Empfehlung ist, bei isobarer Fahrweise und einem Druck von 1 bar entweder die bisherigen Standardmethoden zu nutzen oder den 4-L-Druckbehälter offen zu betreiben. Bei quasi-isobarer Fahrweise und einem Druck $p_0 \neq 1$ bar sollte der 18-L-Druckbehälter oder eine andere Kombination aus 4-L-Druckbehälter und Ausgleichsbehälter genutzt werden. Bei isochorer Fahrweise sollte der 200-mL-Druckbehälter mit Anzündung von oben oder der 4-L-Druckbehälter genutzt werden. Der 200-mL-Druckbehälter zeichnet sich durch den geringen Substanzverbrauch pro Prüfung bei gleichzeitig großem Druckanstieg aus, sodass das Deflagrationsverhalten in einem großen Druckbereich beobachtet werden kann.

Für die korrekte Bewertung der Deflagrationsfähigkeit ist es jedoch unerlässlich, die konkreten Versuchsbedingungen fachkundig auszuwählen und an die jeweiligen realen Fragestellungen anzupassen. Insbesondere bei der Verwendung von Prüfrohren mit ge-

ringen Durchmessern ist die Problematik des Löschdurchmessers, der für jede Substanz individuell ist, zu beachten.

Zukünftige Aktivitäten zur Weiterentwicklung der Prüfmethode für die Untersuchung des Deflagrationsverhaltens sollten sich darauf konzentrieren, das Deflagrationsverhalten mit strömungsmechanischen Rechenmethoden zu simulieren. Die Erkenntnisse, die in dieser Arbeit auf der Basis von experimentellen Daten gewonnen wurden, könnten zur Validierung solcher Rechnungen dienen. Das Ziel einer strömungsmechanischen Simulation wäre eine Reduktion des experimentellen Aufwands, um das Deflagrationsverhalten unter beliebigen Randbedingungen vorherzusagen. Zusätzlich zu strömungsmechanischen Betrachtungen könnte die Anwendung von Methoden zur Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu einem Fortschritt in der Forschung zum Deflagrationsverhalten führen.

A Zusätzliche experimentelle Daten und Abbildungen



- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Autoklav mit Heizmantel | 7. Gasauslass |
| 2. Probenhalterung, Prüfrohr | 8. Drucksensor |
| 3. Thermoelement Gasraum | 9. Fernsteuerbare Ventile |
| 4. Berstscheibe | 10. Durchführung der Thermoelemente |
| 5. Anschluss für Anzündleitung | 11. Aufhängung des Prüfrohrs und Anzündvorrichtung |
| 6. Gaseinlass | |

Abbildung A.1: Versuchsaufbau des 4-L-Druckbehälters

Tabelle A.1: Oberflächentemperatur einer Glühkerze in Luft bei verschiedenen Anzündleistungen im stationären Zustand

Anzündleistung	Oberflächentemperatur Glühkerze im stationären Zustand
[W]	[°C]
8	195
16	320
24	456
32	530
40	630
48	690
56	790
64	830
72	835
80	877

Tabelle A.2: Charakteristische Werte der Temperatur-Zeit-Kurven bei verschiedenen Anfangsdrücken p_0 , gemessen im 4-L-Druckbehälter in Kieselgur bei einer Höhe von 4 cm, T (Glühkerze) ≈ 850 °C. Die Glühkerze wurde bei allen Experimenten nach $t = 30$ min ausgeschaltet.

p_0 [mbar]	Onset [s]	Zeit bis $T = 50$ °C [s]	Zeit bis $(dT/dt)_{\max}$ [s]	$(dT/dt)_{\max}$ [K/s]	T_{\max} [°C]
10	186	901	1222	0,12	154
100	105	692	1041	0,12	163
250	88	614	948	0,13	167
500	80	580	900	0,13	165
750	77	575	872	0,12	152
1000	73	580	873	0,12	150
5000	72	544	763	0,10	125
25000	53	672	543	0,08	69

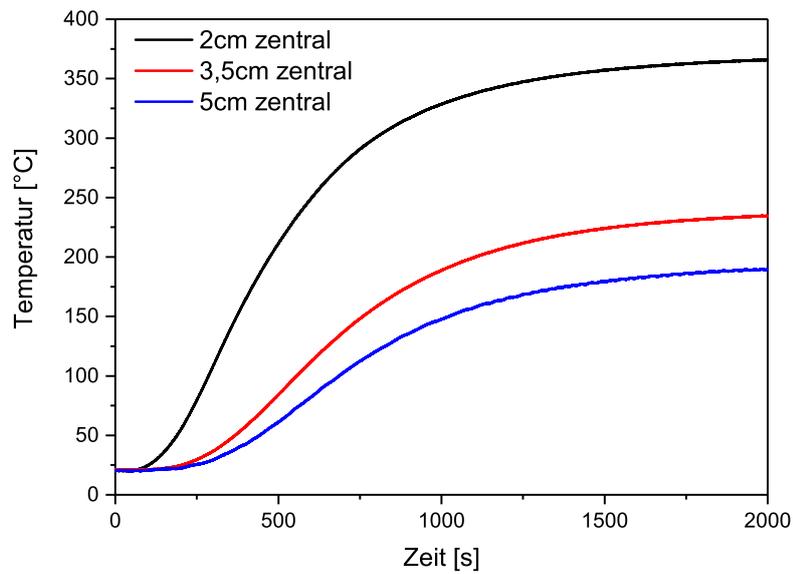


Abbildung A.2: Zeitliche Temperaturverläufe beim Erwärmen von Kieselgur im 200-mL-Druckbehälter, Messstellen zentral im Prüfrohr bei verschiedenen Höhen, $p = 1$ bar

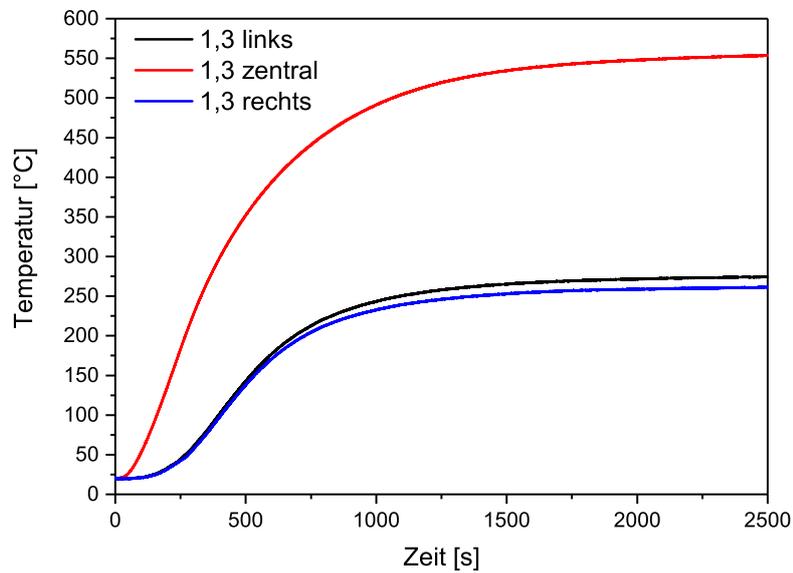


Abbildung A.3: Zeitliche Temperaturverläufe beim Erwärmen von Kieselgur im 200-mL-Druckbehälter, Messstellen bei einer Höhe von 1,3 cm zentral und wandnah (links und rechts), $p = 1$ bar

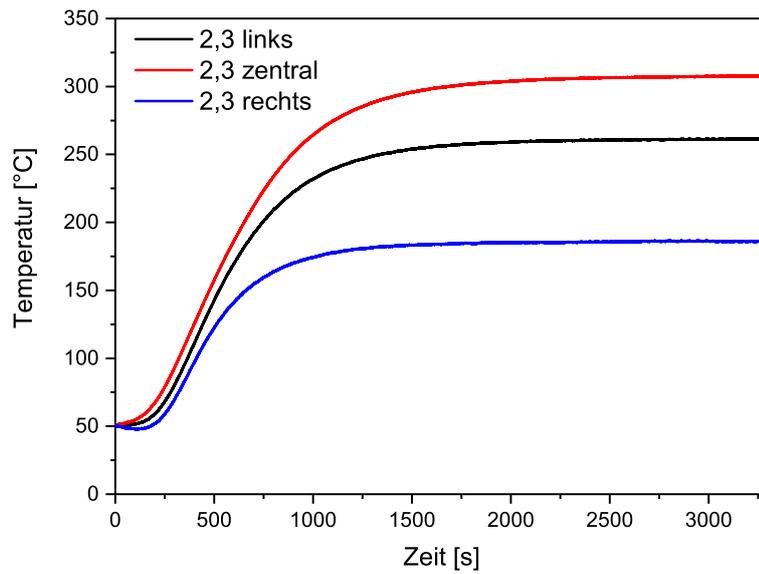


Abbildung A.4: Zeitliche Temperaturverläufe beim Erwärmen von Kieselgur im 200-mL-Druckbehälter, Messstellen bei einer Höhe von 2,3 cm zentral und wandnah (links und rechts), Anfangstemperatur der Substanz: 50 °C, Umgebungstemperatur: 20 °C, $p = 1$ bar

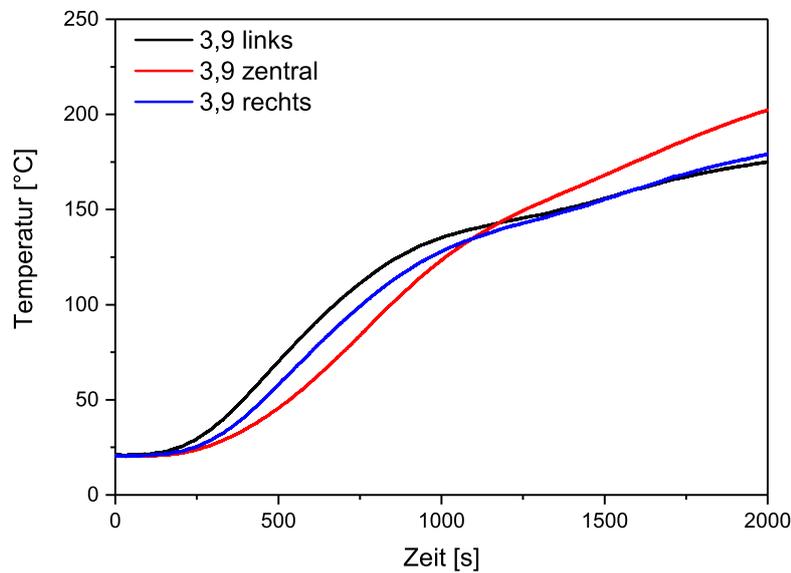


Abbildung A.5: Zeitliche Temperaturverläufe beim Erwärmen von Kieselgur im 200-mL-Druckbehälter, Messstellen bei einer Höhe von 3,9 cm zentral und wandnah (links und rechts), $p = 1$ bar

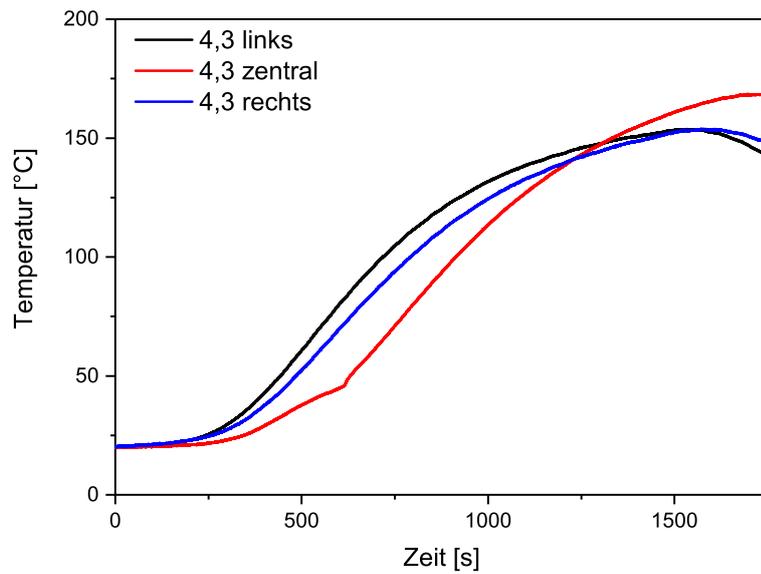


Abbildung A.6: Zeitliche Temperaturverläufe beim Erwärmen von Kieselgur im 200-mL-Druckbehälter, Messstellen bei einer Höhe von 4,3 cm zentral und wandnah (links und rechts), $p = 1$ bar

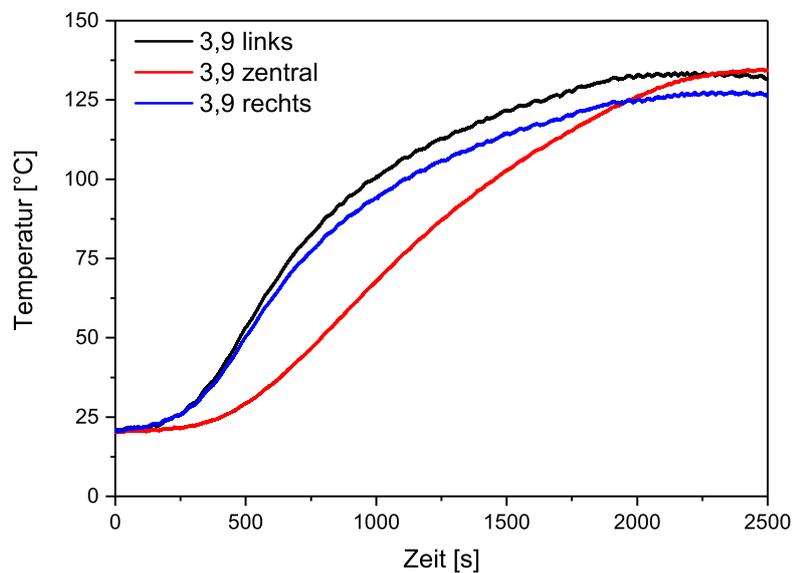


Abbildung A.7: Zeitliche Temperaturverläufe beim Erwärmen von Kieselgur im 200-mL-Druckbehälter, Messstellen bei einer Höhe von 3,9 cm zentral und wandnah (links und rechts), $p = 10$ mbar

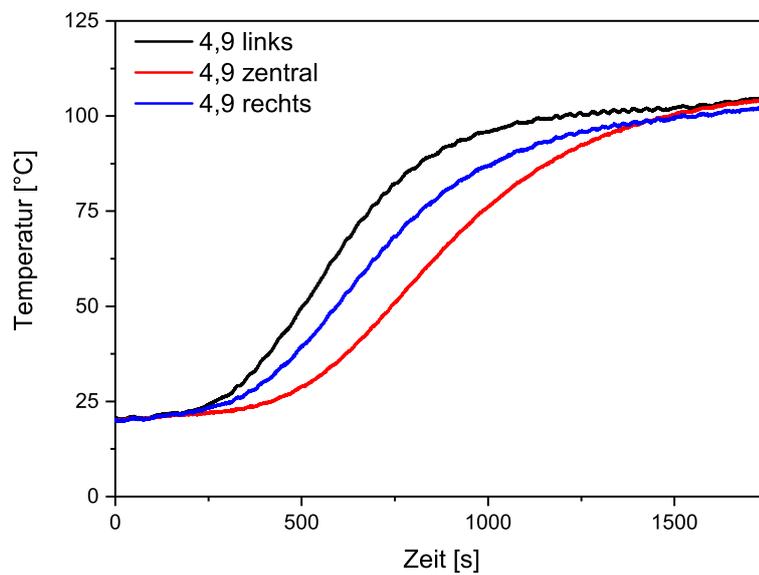


Abbildung A.8: Zeitliche Temperaturverläufe beim Erwärmen von Kieselgur im 200-mL-Druckbehälter, Messstellen bei einer Höhe von 4,9 cm zentral und wandnah (links und rechts), $p = 10$ mbar

Tabelle A.3: Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in den verwendeten Messsystemen, Versuche mit ADCA 100 %-ig (VDI 2263 und 4L) und 50 %-ig (200mL); u: Anzündung von unten, o: Anzündung von oben; 200mL, o: $p_0 = 40 \text{ bar}$, alle anderen: $p_0 = 1 \text{ bar}$. Die jeweiligen Versuchsparameter sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Relativer Fehler $\gamma = \frac{\sigma}{\bar{x}}$

Messsystem	t_{Ind}		u		p_{max}		$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{max}$		$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{avg}$			
	\bar{x} [s]	σ [s]	γ [1]	\bar{x} [mm/s]	σ [mm/s]	γ [1]	\bar{x} [bar]	σ [bar]	γ [1]	\bar{x} [bar/s]	σ [bar/s]	γ [1]
VDI 2263, u	28	2	0,07	12	7	0,58						
4 L, u	22	4	0,18	13	8	0,62	19	1	0,05	4,9	3,2	0,65
200mL, u	29	4	0,14	11	5	0,45	26	2	0,08	7,4	2,5	0,34
200mL, o	20	2	0,05	40	11	0,28	81	6	0,07	29,3	12,3	0,42
Messsystem	$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{ges}$		T_{max}		$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{max}$		$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{avg}$					
	\bar{x} [bar/s]	σ [bar/s]	γ [1]	\bar{x} [°C]	σ [°C]	γ [1]	\bar{x} [°C/s]	σ [°C/s]	γ [1]	\bar{x} [°C/s]	σ [°C/s]	γ [1]
VDI 2263, u				257	6	0,02	24	7	0,29	16	6	0,38
4 L, u	2,0	0,6	0,30	319	4	0,01	48	16	0,33	37	11	0,30
200mL, u	2,7	0,6	0,22	336	10	0,03	90	28	0,31	61	36	0,59
200mL, o	11,1	3,1	0,28	312	8	0,03	368	75	0,20	331	121	0,37

Tabelle A.4: Induktionszeiten verschiedener Substanzen bei verschiedenen Anfangsdrücken und bei Anzündung von oben bzw. unten, Messungen im 200-mL-Druckbehälter

p_0 [bar]	ADCA/SiO ₂ (50/50)		ACVA/SiO ₂ (50/50)	IMD/SiO ₂ (50/50)
	Anz. unten	Anz. oben	Anzündung oben	Anzündung oben
	t_{Ind} [s]	t_{Ind} [s]	t_{Ind} [s]	t_{Ind} [s]
1	29	23	15	46
3	-	19	-	-
5	-	22	14	50
7	-	20	-	-
8	-	21	-	-
10	18	20	10	52
12	-	20	-	-
15	-	17	17	47
18	-	22	-	-
20	16	19	11	50
22	-	21	-	-
25	-	17	17	47
28	-	21	-	-
30	22	19	12	49
35	-	18	14	53
40	27	20	11	51
45	-	18	17	52
50	22	22	13	49
55	-	19	16	48
60	-	18	15	53

Tabelle A.5: Vergleich der linearen Ausbreitungsraten verschiedener Substanzen bei 1000 mbar und bei 10 mbar

Substanz	$p_0 = 1 \text{ bar}$	$p_0 = 10 \text{ mbar}$	Messsystem
	u [mm/s]	u [mm/s]	
ADCA	12,7	2,2	4-L
ADCA/SiO ₂ (50/50)	11,0	5,6	200-mL
ADCA/CaSO ₄ (32/68)	0,6	0,1	4-L
ACVA/SiO ₂ (50/50)	7,1	1,5	4-L
ACVA/SiO ₂ (50/50)	0,6	0,6	200-mL
IMD/SiO ₂ (50/50)	1,3	0,2	4-L

Literaturverzeichnis

- [1] WHITMORE, M. W. ; GLADWELL, J. P. ; RUTLEDGE, P. V.: Report of an explosion during the manufacture of an azodicarbonamide formulation. In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 6 (1993), Nr. 3, S. 169–175
- [2] STEINBACH, J.: *Chemische Sicherheitstechnik*. Weinheim : VCH-Weinheim, 1995
- [3] KOMMISSION FÜR ANLAGENSICHERHEIT: Technische Regel für Anlagensicherheit (TRAS) 410. Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen. In: *Bundesministerium der Justiz* (2012)
- [4] SEMENOV, N.: Zur Theorie des Verbrennungsprozesses. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* Springer-Verlag, Heidelberg, 48 (1928), Nr. 7-8, S. 571–582
- [5] FRANK-KAMENETZKI, D. A.: *Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik*. Berlin, Göttingen, Heidelberg : Springer-Verlag, 1959
- [6] THOMAS, P. H.: On the thermal conduction equation for self-heating materials with surface cooling. In: *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958), S. 60–65
- [7] THOMAS, P. H.: Some approximations in the theory of self-heating and thermal explosion. In: *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960), S. 833–839
- [8] STEEN, H.: *Handbuch des Explosionsschutzes*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, S. 563-576
- [9] BAERNS, M. ; BEHR, A. ; BREHM, A. ; GMEHLING, J. ; HOFMANN, H. ; ONKEN, U. ; RENKEN, A.: *Technische Chemie*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006
- [10] BABRAUSKAS, V.: *Ignition Handbook*. Fire Science and Technology Inc., Issaquah, USA, 2003
- [11] BOWES, P. C.: *Self-heating : Evaluating and controlling the hazards*. Elsevier, Amsterdam, 1984
- [12] BARTKNECHT, W.: *Staubexplosionen*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1987
- [13] SCHILDBERG, H.-P.: Gas phase detonations in pipes: the 8 possible different pressure scenarios and their static equivalent pressures determined by the pipe wall deformation method. (part 1). In: *Chemical Engineering Transactions* 48 (2016), S. 241–246

- [14] BERTHOLD, W. ; LÖFFLER, U.: *Lexikon sicherheitstechnischer Begriffe in der Chemie*. Weinheim : Verlag Chemie, 1981
- [15] BARTKNECHT, W.: *Explosionsschutz*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1993
- [16] KRAUSE, U. ; SCHMIDT, M.: Untersuchungen zur Zündung und Ausbreitung von Schwelbränden in Stäuben und Schüttungen. In: *Sichere Handhabung brennbarer Stäube* VDI-Verlag, Düsseldorf (2001), S. 397–410
- [17] ZWAHLEN, G.: Deflagrationsfähigkeit - ein gefährliches Zersetzungsverhalten abgelagerter Stäube. In: *VDI Berichte Nr. 701* VDI-Verlag, Düsseldorf (1988), S. 167–186
- [18] UNITED NATIONS: *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Manual of Tests and Criteria*. New York and Geneva : Sixth Revised Edition, 2015
- [19] KLAIS, O. ; NIEMITZ, K.-J.: Trocknen und Mahlen deflagrationsfähiger Stäube. In: *VDI Berichte Nr. 1272* VDI-Verlag, Düsseldorf (1996), S. 441–458
- [20] GREWER, T.: *Thermal Hazards of Chemical Reactions*. Amsterdam-London-New York-Tokyo : Elsevier, 1994
- [21] GREWER, T. ; SCHACKE, H.: Oxidations- und Zersetzungsreaktionen in Staubschüttungen. In: *VDI-Berichte Nr. 494* VDI-Verlag, Düsseldorf (1984), S. 145–149
- [22] FINK, P. J. ; ZWAHLEN, G.: Klassierung deflagrationsgefährlicher pulverförmiger Stoffe und daraus folgende Maßnahmen in der Betriebspraxis. In: *VDI Berichte Nr. 975* VDI-Verlag, Düsseldorf (1992), S. 99–119
- [23] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: *VDI 2263-1, Staubbrände und Staubexplosionen, Gefahren - Beurteilung - Schutzmaßnahmen, Untersuchungsmethoden zur Ermittlung von sicherheitstechnischen Kenngrößen von Stäuben*. Düsseldorf : Beuth Verlag GmbH, 1990
- [24] YOSHIDA, T. ; TAMURA, M. ; ITOH, M. ; ARAI, M. ; OUCHI, H.: *Safety of Reactive Chemicals*. Bd. 1. Industrial Safety Series, Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo : Elsevier, 1987
- [25] ANTELMANN, O.: *Erkennung und Charakterisierung gefährlicher selbstzersetzlicher Substanzen*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 2001
- [26] CRAWFORD, B. L. ; HUGGETT, C. ; DANIELS, F. ; WILFONG, R. E.: Direct Determination of Burning Rates of Propellant Powders. In: *Analytical Chemistry* 19 (1947), Nr. 9, S. 630–633
- [27] FAETH, G.M.: High-pressure liquid-monopropellant strand combustion. In: *Combustion and Flame* 18 (1972), Nr. 1, S. 103–113

- [28] GLICK, R. ; HAUN, D.: An improved closed burner method. In: *26th Joint Propulsion Conference* American Institute of Aeronautics and Astronautics (1990)
- [29] STEINBERGER, R.: Mechanism of burning of nitrate esters. In: *Symposium (International) on Combustion* 5 (1955), Nr. 1, S. 205–211
- [30] GROOTHUIZEN, T. M. ; HARTGERINK, J. W. ; PASMAN, H. J.: Phenomenology, test methods and case histories of explosions in liquids and solids. In: *Loss Prevention and Safety Promotion* 1 (1974), S. 239
- [31] WHITMORE, M. W. ; CUTLER, D. P. ; GLADWELL, J. P.: Venting of bottom-initiated decompositions in azodicarbonamide and its formulations. In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 7 (1994), Nr. 1, S. 49–56
- [32] BROWN, A. K. ; MAK, W. A. ; WHITMORE, M. W.: A review of United Nations tests for explosivity. In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 13 (2000), Nr. 1, S. 33–39
- [33] WHITMORE, M. W. ; BAKER, G. P.: Investigation of the use of a closed pressure vessel test for estimating condensed phase explosive properties of organic compounds. In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 12 (1999), Nr. 3, S. 207–216
- [34] WHITMORE, M. W. ; BAKER, G. P.: A closed pressure vessel test screen for condensed-phase explosive properties in organic materials. In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 14 (2001), Nr. 3, S. 223–227
- [35] WEHRSTEDT, K. D. ; KNORR, A. ; SCHUURMAN, P.: The “Mini Closed Pressure Vessel Test (MCPVT) as a screening or classification test for explosive properties of organic peroxides. In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 16 (2003), Nr. 6, S. 523–531
- [36] MAK, W. A. ; KERSTEN, R. J. A. ; BOERS, M. N. ; CREEMERS, A. F. L.: Screening of chemical reactivity hazards using a small closed pressure vessel test. In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 17 (2004), Nr. 5, S. 347–354
- [37] KNORR, A. ; KOSEKI, H. ; LI, X. R. ; TAMURA, M. ; WEHRSTEDT, K. D. ; WHITMORE, M. W.: A closed pressure vessel test (CPVT) screen for explosive properties of energetic organic compounds. In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 20 (2007), Nr. 1, S. 1–6
- [38] SALG, S. ; MALOW, M. ; MICHAEL-SCHULZ, H. ; GEBAUER, M.: Experimentelle und theoretische Untersuchung des Zersetzungsmechanismus deflagrationsfähiger Substanzen. In: *4. Magdeburger Brand- und Explosionsschutztag / 3. vfdB-Workshop Brandschutzforschung*, Hochschule Magdeburg-Stendal / Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2015, 1-13

- [39] SALG, S. ; MICHAEL-SCHULZ, H. ; MALOW, M.: Use of a four-liter-autoclave for conducting deflagration tests. In: *18th Seminar on new trends in research of energetic materials - NTREM, Pardubice, Czech Republic*, 2015, 255-264
- [40] SALG, S. ; MALOW, M. ; MORHENN, H.: Experimentelle und theoretische Untersuchung des Zersetzungsmechanismus deflagrationsfähiger Substanzen. In: *Technische Sicherheit* 5 (2015), Nr. 6, S. 39–44
- [41] MARGOLIS, S. B. ; WILLIAMS, F. A. ; ARMSTRONG, R. C.: Influences of two-phase flow in the deflagration of homogeneous solids. In: *Combustion and Flame* 67 (1987), Nr. 3, S. 249–258
- [42] MARGOLIS, S. B. ; WILLIAMS, F. A.: Effect of gas-phase thermal expansion on stability of deflagrations in porous energetic materials. In: *International Journal of Multiphase Flow* 22 (1996), Nr. 1, S. 69–91
- [43] MARGOLIS, S. B. ; WILLIAMS, F. A.: Stability of homogeneous-solid deflagration with two-phase flow in the reaction zone. In: *Combustion and Flame* 79 (1990), Nr. 2, S. 199–213
- [44] LI, S. C. ; WILLIAMS, F. A. ; MARGOLIS, S. B.: Effects of two-phase flow in a model for nitramine deflagration. In: *Combustion and Flame* 80 (1990), Nr. 3–4, S. 329–349
- [45] MARGOLIS, S. B. ; WILLIAMS, F. A.: Effects of two-phase flow on the deflagration of porous energetic materials. In: *Journal of Propulsion and Power* 11 (1995), Nr. 4, S. 759–768
- [46] MARGOLIS, S. B. ; WILLIAMS, F. A.: Influence of Porosity and Two-Phase Flow on Diffusional/Thermal Instability of a Deflagrating Energetic Material. In: *Combustion Science and Technology* 106 (1995), Nr. 1-3, S. 41–68
- [47] TELENGATOR, A. M. ; MARGOLIS, S. B. ; WILLIAMS, F. A.: Stability of Quasi-Steady Deflagrations in Confined Porous Energetic Materials. In: *Combustion Science and Technology* 160 (2000), Nr. 1, S. 259–315
- [48] MARGOLIS, S. B. ; TELENGATOR, A. M.: Influence of sublimation and pyrolysis on quasi-steady deflagrations in confined porous energetic materials. In: *Combustion and Flame* 127 (2001), Nr. 3, S. S. 2135–2156
- [49] MARGOLIS, S. B. ; TELENGATOR, A. M. ; WILLIAMS, F. A.: Intrusive-limit deflagrations in confined porous energetic materials. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2002), Nr. 2, S. S. 2913–2922
- [50] FEDOROFF, B. T. ; SHEFFIELD, O. E. ; CLIFT, G. D. ; REESE, E. F.: *Encyclopedia of Explosives and Related Items*. Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey, 1966

- [51] TELENGATOR, A. M. ; MARGOLIS, S. B. ; WILLIAMS, F. A.: Influence of distributed solid-phase reactions on deflagrations in confined porous propellants. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), Nr. 2, S. 2087–2095
- [52] MARGOLIS, S. B. ; TELENGATOR, A. M. ; WILLIAMS, F. A.: Influence of subsurface gaseous combustion on the burning of confined porous energetic materials. In: *Combustion Science and Technology* 175 (2003), Nr. 3, S. 421–452
- [53] TELENGATOR, A. M. ; WILLIAMS, F. A. ; MARGOLIS, S. B.: Finite-rate interphase heat-transfer effects on multiphase burning in confined porous propellants. In: *Combustion Science and Technology* 178 (2006), Nr. 9, S. 1685–1720
- [54] GREWER, T. ; KLAIS, O.: *Exotherme Zersetzung - Untersuchung der charakteristischen Stoffeigenschaften*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1988
- [55] GLASSMAN, I. ; YETTER, R. A.: *Combustion*. Elsevier Inc., Amsterdam, 2008
- [56] ATKINS, P. W. ; PAULA, J.: *Physikalische Chemie*. Bd. 5. Weinheim : Wiley-VCH, 2013
- [57] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: *VDI-Wärmeatlas*. 11. bearbeitete und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer Vieweg, 2013
- [58] PARZINGER, S.: *Analytische Modellierung der temperatur- und gasdruckabhängigen effektiven Wärmeleitfähigkeit von Pulvern*, Technische Universität München, Dissertation, 2014
- [59] BAEHR, H. D. ; STEPHAN, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*. 8th. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2013
- [60] HEMMINGER, W. ; CAMMENGA, H. K.: *Methoden der Thermischen Analyse*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1989
- [61] HÖHNE, G. ; HEMMINGER, W. ; FLAMMERSHEIM, H.-J.: *Differential scanning calorimetry*. Berlin ; Heidelberg : Springer, 1996
- [62] INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG: *GESTIS-Stoffdatenbank*. Internetressource. <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp> : Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), zuletzt abgerufen am 13.08.2017
- [63] LANXESS AG: *Plastic Additives, Treibmittel*. Leverkusen, 2004
- [64] WOLF, R. ; KAUL, B. L.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Plastics, Additives*. Bd. A 20. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000
- [65] BRETHERICK, L.: *Handbook of Reactive Chemical Hazards*. Bd. 2. London-Boston-Sydney-Wellington-Durban-Toronto : Butterworths, 2006

- [66] PRAKASH, A. S. ; SWANN, W. A. ; STRACHAN, A. N.: The Thermal Decomposition of Azodicarbonamide (1,1'-Azobisformamide). In: *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (1975), S. 46–50
- [67] BHATTI, A. S. ; DOLLIMORE, D. ; GODDARD, R. J. ; O'DONNELL, G.: The thermal decomposition of azodicarbonamide. In: *Thermochimica Acta* 76 (1984), Nr. 1–2, S. 63–77
- [68] RYCHLÁ, L. ; RYCHLÝ, J. ; SVOBODA, J. ; ŠIMONIK, J.: DSC study of the decomposition of azodicarbonamide in different media. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 29 (1984), Nr. 1, S. 77–85
- [69] RYCHLÁ, L. ; RYCHLÝ, J. ; AMBROVIČ, P. ; SVOBODA, J. ; ŠIMONÍK, J.: Kinetic parameters of decomposition of azo-dicarbonamide determined from DSC records. In: *Thermochimica Acta* 92 (1985), Nr. Supplement C, S. 193–196
- [70] LEVAI, G. ; NYITRAI, Z. ; MESZLENYI, G.: Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of azodicarbonamide, I. In: *Ach-Models in Chemistry* 135 (1998), Nr. 6, S. 885–900
- [71] LEVAI, G. ; NYITRAI, Z. ; MESZLENYI, G.: The kinetics and mechanism of the thermal decomposition of azodicarbonamide in polyethylene. II. The effect of zinc oxide. In: *Ach-Models in Chemistry* 136 (1999), Nr. 3, S. 245–264
- [72] KAISER, W.: *Kunststoffchemie für Ingenieure*. München : Carl Hanser Verlag, 2007
- [73] THRONE, J. L. ; GRISKEY, R. G.: Structural thermoplastic foam—A low energy processed material. In: *Polymer Engineering & Science* 15 (1975), Nr. 10, S. 747–756
- [74] LANXESS AG: *Functional Chemicals High Performance Additives and Plastic Additives - General instructions and recommendations for the use of azodicarbonic acid diamide*. Leverkusen, 2007
- [75] SCHON, H. ; LURZ, W.: *Thermische Simulation der Deflagration von Azodicarbonamid*. Bayer Technology Services GmbH, Leverkusen, 2012
- [76] SALG, S.: *Methoden zur Ermittlung sicherheitstechnischer Kenndaten - Untersuchung der Deflagrationskinetik von Azodicarbonamid-Gemischen unter isochoren und isobaren Bedingungen*, Technische Universität Berlin, Masterarbeit, 2013
- [77] WAKO PURE CHEMICALS INDUSTRIES, LTD.: Azo Polymerization Initiators. In: *Comprehensive Catalog* (2016)
- [78] BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT: *Betroffene Mittel und Wirkstoffe in Deutschland*. Internetressource. http://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04_Pflanzenschutzmittel/00_fachmeldungen/psm_akt_vo_2076.pdf?__blob=publicationFile&v=2. Version: 23.09.2003, zuletzt abgerufen am 13.01.2017

- [79] BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT: *Zulassung des Pflanzenschutzmittels Euparen M WG widerrufen*. Internetressource. http://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/06_Fachmeldungen/2010/2010_10_12_Fa_widerrufe_033963.html?nn=1400938. Version: 12.10.2010, zuletzt abgerufen am 13.01.2017
- [80] SCS GMBH: *Sicherheitsdatenblatt Kieselgur*. Bonn : SCS GmbH, 2005
- [81] HE, Y.: Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor: Part 1. Theoretical considerations. In: *Thermochimica Acta* 436 (2005), Nr. 1–2, S. 122–129
- [82] SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH: *Sicherheitsdatenblatt Azodicarboxamide*. Steinheim : Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 2011
- [83] HAYNES, W. M. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition*. CRC Press, 2016
- [84] BARGEL, H.-J. ; SCHULZE, G.: *Werkstoffkunde*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 10. Auflage, 2008
- [85] MICHELS, L.: *Aufbau eines 200-ml-Autoklavs zur Bestimmung der Deflagrationsfähigkeit unter höherem Druck*, Hochschule Darmstadt, Bachelorarbeit, 2017
- [86] BERU AKTIENGESELLSCHAFT: *Alles über Glühkerzen. Technische Information Nr. 04*. Ludwigsburg, 2005
- [87] SCHLÜNDER, E.-U. ; TSOTSAS, E.: *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten*. Stuttgart, New York : Georg Thieme Verlag, 1988
- [88] WANDREY, P.-A.: Zur Beurteilung der Explosionssicherheit von Produktionsanlagen für organische Peroxide. In: *Schaden Prisma* 1 (3) (1972), S. 37–40
- [89] SCHUBERT, H.: *Propellants*. Bd. 30. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. – S. 255–280
- [90] LISKE, B. ; BARTH, U.: Zündquelle Glimmnest: Mythos oder Realität? Erfahrungen - Wissen - Kenntnislücken. In: *Sichere Handhabung brennbarer Stäube, VDI-Berichte Nr. 2314* VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (2017), S. 107–118
- [91] EAVES, D.: *Handbook of Polymer Foams*. Smithers Rapra Press, 2004
- [92] MORHENN, H. ; SALG, S.: *Verfahren zur Handhabung deflagrationsfähiger Feststoffe*. Patent 13158676.0-1361, 2013