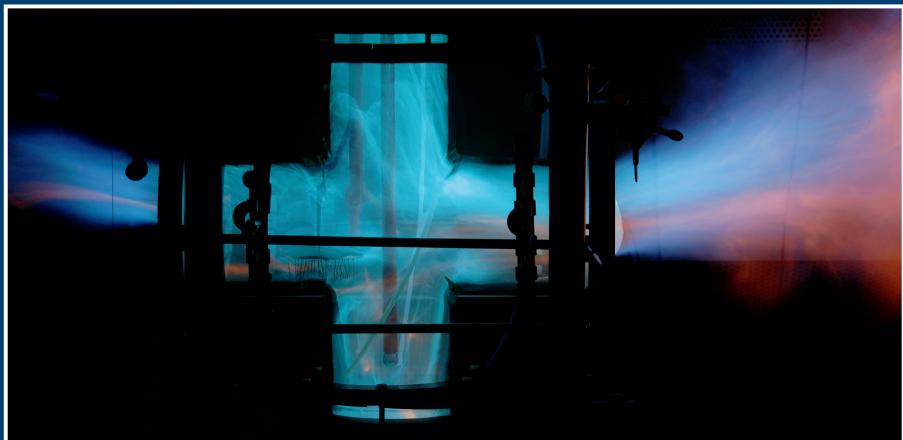
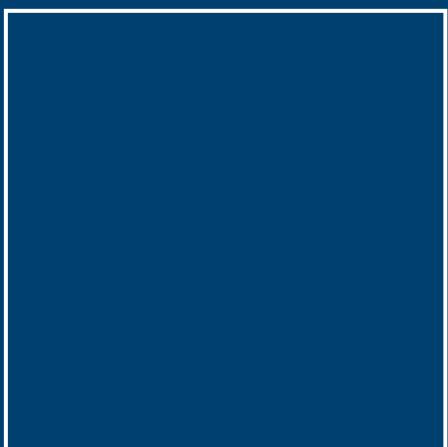
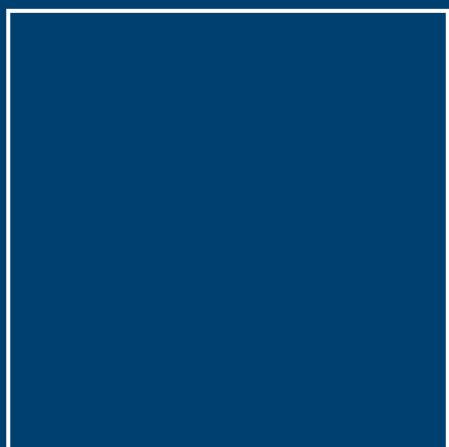




13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik



**Fachorgan für Wirtschaft und Wissenschaft
Amts- und Mitteilungsblatt der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt
Braunschweig und Berlin**

123. Jahrgang, Heft 3, September 2013

Inhalt

13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik

• <i>Michael Beyer, Thomas Schendler:</i> Bericht über das 13. BAM-PTB-Kolloquium 2013 in Braunschweig	3
• <i>Uwe Klausmeyer, Jia Wu, Tim Krause, Thomas Horn, Ulrich Johannsmeyer:</i> Metrologische Aspekte der Dosimetrie in der Röntgendiagnostik	7
• <i>Abdelkarim Habib, Bernd Schalau, Dirk Schmidt:</i> Simulation und experimentelle Untersuchungen der Schwergasausbreitung	14
• <i>Volkmar Schröder, Robert Pahl:</i> Entzündbare Gasgemische in Biogasanlagen	19
• <i>Christian Papp, Elisabeth Brandes, Werner Hirsch, Marcus Marx:</i> Zündtemperaturen brennbarer Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Umschließung	25
• <i>Lars Hendrik Simon, Thomas Fedtke, Volker Wilkens, Michael Beyer:</i> Zündwirksamkeit von Ultraschall beim Einsatz in explosionsfähigen Atmosphären	31
• <i>Christian Liebner, Hartmut Hieronymus, Sebastian Heinrich, Florian Edeling, Thomas Lange, Elias Klemm:</i> Zündung, Ausbreitung und Unterdrückung von Explosionen in einem Mikroreaktor	43
• <i>Julia Hornig, Detlev Markus, Martin Thedens, Karl-Heinrich Grote:</i> Explosionsdruckentlastung durch permeable Werkstoffe	50

Technologieangebote

• Verringerung der Zündgefahr explosionsgeschützter Leuchten	58
• Messgerät für die Bestimmung der Wirkungen von Kavitation	59

Amtliche Bekanntmachungen (eigenes Inhaltsverzeichnis)	61
--	----

Titelbild

Das Bild zeigt eine Zündung eines explosionsfähigen Gas/Luft-Gemisches in einem Glaskreuz (Höhe und Breite jeweils 0,5 m). Eine Druckentlastung über die beiden Seitenflächen des Gefäßes sorgt dafür, dass der Explosionsdruck das Glaskreuz nicht zerstört.

Impressum

Die PTB-Mitteilungen sind metrologisches Fachjournal und amtliches Mitteilungsblatt der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig und Berlin. Als Fachjournal veröffentlichen die PTB-Mitteilungen wissenschaftliche Fachaufsätze zu metrologischen Themen aus den Arbeitsgebieten der PTB. Als amtliches Mitteilungsblatt steht die Zeitschrift in einer langen Tradition, die bis zu den Anfängen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (gegründet 1887) zurückreicht. Die PTB-Mitteilungen veröffentlichen in ihrer Rubrik „Amtliche Bekanntmachungen“ unter anderem die aktuellen Geräte-Prüfungen und -Zulassungen aus den Gebieten des Eich-, Prüfstellen- und Gesundheitswesens, des Strahlenschutzes und der Sicherheitstechnik.

Verlag

Fachverlag NW in der
Carl Schünemann Verlag GmbH
Zweite Schlachtpforte 7
28195 Bremen
Internet: www.schuenemann-verlag.de
E-Mail: info@schuenemann-verlag.de

Herausgeber

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB),
Braunschweig und Berlin
Postanschrift:
Postfach 33 45, 38023 Braunschweig
Lieferanschrift:
Bundesallee 100, 38116 Braunschweig

Redaktion/Layout

Presse- und Öffentlichkeitsarbeit, PTB
Dr. Dr. Jens Simon (verantwortlich)
Bernd Warnke
Telefon: (05 31) 592-93 21
Telefax: (05 31) 592-30 08
E-Mail: bernd.warnke@ptb.de

Leser- und Abonnement-Service

Karin Drewes
Telefon: (04 21) 369 03-56
Telefax: (04 21) 369 03-63
E-Mail: vertrieb@schuenemann-verlag.de

Anzeigenservice

Karin Drewes
Telefon: (04 21) 369 03-56
Telefax: (04 21) 369 03-63
E-Mail: vertrieb@schuenemann-verlag.de

Erscheinungsweise und Bezugspreise

Die PTB-Mitteilungen erscheinen viermal jährlich.
Das Jahresabonnement kostet 55,00 Euro, das
Einzelheft 16 Euro, jeweils zzgl. Versandkosten.
Bezug über den Buchhandel oder den Verlag.
Abbestellungen müssen spätestens drei Monate
vor Ende eines Kalenderjahres schriftlich beim
Verlag erfolgen.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift
darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages
vervielfältigt oder verbreitet werden. Unter dieses
Verbot fällt insbesondere die gewerbliche Verviel-
fältigung per Kopie, die Aufnahme in elektronische
Datenbanken und die Vervielfältigung auf CD-ROM
und in allen anderen elektronischen Datenträgern.

13. BAM-PTB-KOLLOQUIUM ZUR CHEMISCHEN UND PHYSIKALISCHEN SICHERHEITSTECHNIK

Bericht über das 13. BAM-PTB-Kolloquium 2013 in Braunschweig

Michael Beyer*, Thomas Schendler**

Seit über 30 Jahren veranstalten PTB und BAM gemeinsam die Kolloquien zu Fragen der chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik. Die Veranstaltung führt die betroffenen Kreise aus dem Bereich des Explosionsschutzes zusammen, insbesondere die Hersteller explosionsgeschützter Geräte und Schutzsysteme, die Betreiber von Anlagen in explosionsgefährdeten Bereichen sowie die Behörden- und Sachverständigenvertreter aus diesem Arbeitsgebiet. In teils wissenschaftlichen, teils anwendungsorientierten Beiträgen präsentierten beide Bundesanstalten wieder aktuelle Entwicklungen und Forschungsergebnisse aus ihrem gemeinsamen Arbeitsbereich „Physikalisch-Chemische Sicherheitstechnik“. Schwerpunkte der Fachvorträge bildeten die Themen „Anforderungen aus dem Regelwerk“, „Stoffeigenschaften“, „Zündquellen“ und „Explosionsvorgänge“. Abgerundet wurde das Programm durch eine Poster-Ausstellung.

Die Tagung

Am 18. und 19. Juni 2013 richtete die PTB das 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik in Braunschweig aus. An der im dreijährigen Rhythmus im Wechsel in Berlin und Braunschweig stattfindenden Tagung nahmen 162 Explosionsschutz-Experten aus Deutschland, den Niederlanden und der Schweiz teil (Bild 1). Der Teilnehmerkreis aus wissenschaftlichen und sicherheitstechnischen Institutionen, aus Behörden, aber auch von Herstellern und Betreibern explosionsgeschützter Geräte und sicherheitsrelevanter Ausrüstung nutzt diese Gelegenheit, sich über den Stand der Wissenschaft und aktuelle Erkenntnisse aus der Praxis der Sicherheitstechnik zu informieren und mit den Mitarbeitern von BAM und PTB sicherheitstechnische Praxisfragen zu diskutieren. Durch 11 Fachvorträge und weitere 10 Posterbeiträge wurden intensive wissenschaftliche und sicherheitstechnische

Diskussionen angeregt. So wurde wieder einmal die große Bandbreite und die damit verbundene technisch-wissenschaftliche Expertise von BAM und PTB auf dem Gebiet der physikalisch-chemischen Sicherheitstechnik deutlich.

Die Beiträge

Die Vorträge gliederten sich in die Rubriken „Anforderungen aus dem Regelwerk“, „Stoffeigenschaften“, „Zündquellen“ und „Explosionsvorgänge“. Das Regelwerk aus gesetzlichen Vorschriften und Normen bildet die Grundlage für die physikalische und chemische Sicherheitstechnik sowie den Explosionsschutz. Alle neuen Erkenntnisse aus Forschungsvorhaben und Unfalluntersuchungen sollten letztlich dort einfließen und so zur Weiterentwicklung und damit Aktualität des Regelwerks und zur Rechtssicherheit für den Anwender führen. Am Beispiel einer neuen Technischen Regel für Betriebssicherheit (TRBS 3151) bzw. Gefahrstoffe (TRGS 751) zeigte der Vortrag von Frobese [1], wie sich das sicherheitstechnische Regelwerk weiter entwickelt und künftig Brand-, Explosions- und Druckgefährdungen an Tankstellen und Füllanlagen für Landfahrzeuge vermieden werden. Ein weiterer Beitrag von Klausmeyer et al. ([2], in diesem Heft) zeigte auf, wie die von der PTB initiierte Einführung des internationalen „Ex Proficiency Testing Scheme“ für Vergleiche zwischen Explosionsschutz-Prüflaboratorien zu einer deutlichen Verbesserung der messtechnischen Kompetenz der Laboratorien und der weltweiten Vergleichbarkeit der Ergebnisse führen wird. Dies schafft die Grundlage für die internationale Anerkennung der Prüfergebnisse.

Die Kenntnis der Stoffeigenschaften bildet die Grundlage für die Beurteilung der Gemischentstehung und damit der Explosionsgefahren, aber auch der Empfindlichkeit gegenüber bestimmten Zündquellen oder von bestimmten Ausbreitungs-

* Dr.-Ing. Michael Beyer,
Physikalisch-Technische Bundesanstalt,
Fachbereich 3.7
„Zündquellsicherheit“,
E-Mail: michael.beyer@ptb.de

** Dr. Thomas Schendler,
Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung,
Abteilung 2
„Chemische Sicherheitstechnik“,
E-Mail: thomas.schendler@bam.de

Bild 1:
Teilnehmer des
13. BAM-PTB-
Kolloquiums zur
chemischen und
physikalischen
Sicherheitstechnik
2013 in der PTB in
Braunschweig



eigenschaften und damit der möglichen Folgen einer anlaufenden Explosion. Neben den beiden Beiträgen in diesem Heft über die „Simulation und experimentelle Untersuchungen der Schwer-gasausbreitung“ [3] sowie „Entzündbare Gasgemische in Biogasanlagen“ [4] wurden die Massen-abbrandraten von organischen Peroxiden und Kohlenwasserstoffen [5], die Explosionsgefahren bei der Härtung von Bremsbelägen [6], spezielle sicherheitstechnische Kenngrößen von Alkohol/Luft-Gemischen [7] und die Explosionsfähigkeit organisch lösemittelfreier UV-Lacke [8] thematisiert. Darüber hinaus wurden Beispiele gezeigt, wie die sicherheitstechnischen Kenngrößen den Nutzern zur Verfügung gestellt werden. Dazu wurde in einem Posterbeitrag die Erweiterung des gemeinsamen Stoffdatenpools des Bundes und der Länder (GSBL-Datenbank) um sicherheitstechnische Kenngrößen brennbarer Stäube dargelegt [9]. Außerdem konnten sich Interessenten die Nutzung der CHEMSAFE-Datenbank, die von BAM und PTB bewertete sicherheitstechnische Kenngrößen enthält, am praktischen Beispiel demonstrieren lassen.

Die Entstehung von explosionsfähigen Atmosphären lässt sich nicht immer ausschließen. Daher gilt das Hauptaugenmerk in explosionsgefährdeten Bereichen dem Vermeiden von Zündquellen. Mit insgesamt neun Beiträgen lag hier auch der Schwerpunkt des Kolloquiums. Dabei wurden einerseits grundlegende Untersuchungen zur Wirkungsweise von Zündquellen wie heiße Oberflächen beleuchtet (Zündtemperaturen brennbarer Flüssigkeiten in Abhängigkeit von

der Umschließung ([10], in diesem Heft) und Untersuchungen zur zeitlichen Entwicklung und zur Zündwirksamkeit von heißen Oberflächen in Reibkontakte [11, 12]). Weitere Beiträge behandelten die Zündquellen elektrische Funken (Zündung durch Hochspannungs-Kondensatorentladungen nahe der Mindestzündenergie [13]), adiabatische Kompression (Zündung von zerfalls-fähigen Gasen wie Acetylen und Tetrafluorethen durch adiabate Kompression [14]) und Ultraschall (Zündwirksamkeit von Ultraschall in explosi-onsfähigen Atmosphären [15], in diesem Heft). Andererseits wurden auch gerätebezogene Zünd-gefahren mit konkreter Bedeutung für die Praxis diskutiert (Betrachtung permanentmagneterregter Synchronmaschinen unter Explosionschutzspekten [16], Erwärmung von Leuchtstofflampen am Ende ihrer Lebensdauer [17]).

Auch Zündquellen sind nicht immer mit hin-reichender Sicherheit auszuschließen. In diesem Fall gilt es, die anlaufenden Explosionsvorgänge zu beherrschen. Dazu dienen flammenlöschende Elemente oder Schutzsysteme, die die Explosionsauswirkungen auf ein unbedenkliches Maß begrenzen. In diesem Themenblock befassten sich die Beiträge mit der Zündung, Ausbreitung und Unterdrückung von Explosionen in einem Mikro-reaktor ([18], in diesem Heft), mit der Explosionsdruckentlastung durch permeable Werkstoffe ([19], in diesem Heft) sowie experimentellen und numerischen Untersuchungen von Zünddurch-schlägen [20]. Kasch et al. diskutierten schließlich die Frage „Stellen metallische Berstscheiben in Sauerstoff-Anlagen ein mögliches Sicherheits-

risiko dar?“ [21]. Diese Frage ist für Berstscheiben aus Aluminium und Stahl leider mit „ja“ zu beantworten.

Zum Abschied von Heino Bothe

Ein besonderes Dankeschön gilt Heino Bothe (Bild 2), der mit Ablauf des Juni 2013 in den Ruhestand ging. Seine Person ist eng mit den BAM-PTB-Kolloquien verknüpft. Er hat die Veranstaltungen seit dem 2. Kolloquium begleitet und nach seiner Ernennung zum Direktor und Professor mehrere davon federführend für die PTB organisiert. Darüber hinaus war er über lange Jahre der PTB-Ansprechpartner für die Zusammenarbeit mit der BAM.

Heino Bothe trat nach seinem Studium der Chemie und der anschließenden Promotion an der TU Braunschweig im Jahr 1980 in die PTB ein. Hier befasste er sich inhaltlich zunächst mit Forschungsarbeiten zu den Grundlagen der Zündung an heißen Oberflächen und dem sicheren Umgang mit brennbaren Flüssigkeiten. Später kamen die Zündung durch optische Strahlung und der Explosionsschutz von mechanischen Geräten dazu.

Nach seiner Ernennung zum Leiter des Fachlabors „Physikalische Zündvorgänge“ im Jahr 1989 und insbesondere nach der Übernahme der Leitung des Fachbereichs „Grundlagen des Explosions- schutzes“ 1999 bestimmten neben der Leitungstätigkeit mehr und mehr der Wissenstransfer in das gesetzliche Regelwerk und die Normen seine Arbeit.

Über seine zahlreichen Mitgliedschaften in verschiedenen Beratungsgremien des Bundesministeriums für Arbeit und Soziales (BMAS) und der europäischen Kommission, die Leitung des Fachbereiches „Brand- und Explosionsschutz“ im DIN NASG, als deutscher Sprecher in CEN TC 305 „Potentially explosive atmospheres – Explosion prevention and protection“ sowie die Leitung des IEC SC 31M „Non-electrical equipment and protective systems for explosive atmospheres“ – um nur eine kleine Auswahl zu nennen – war er immer wieder Kristallisierungspunkt und Ratgeber für die Experten aus Behörden, Berufsgenossenschaften, Forschungseinrichtungen, Industrieverbänden und der Anlagenbetreiber. Dies ist genau der potenzielle Teilnehmerkreis des BAM-PTB-Kolloquiums.

Auch in diesem Jahr hatte Heino Bothe wieder einen großen Anteil am Gelingen des Kolloquiums. Obwohl er die Gesamtorganisation bereits in jüngere Hände gelegt hat, unterstützte er die Organisatoren sehr engagiert mit Rat und Tat. Die Autoren danken Heino Bothe recht herzlich für die langjährige Unterstützung des Kolloquiums sowie die immer sehr harmonische und konstruktive Zusammenarbeit.



Bild 2:
Heino Bothe bei
der Moderation des
Themenblockes
„Anforderungen aus
dem Regelwerk“

Danksagung

Allen Autoren und Vortragenden, die durch ihre Beiträge wesentlich zum Gelingen der Veranstaltung beigetragen haben, gilt ein herzlicher Dank, ebenso allen an der Organisation Beteiligten, insbesondere Carola Lotz-Förster, Christine Haubold, Thomas Stolz und Christian Lehrmann. Dem Helmholtz-Fond e.V. gilt der Dank für die finanzielle Absicherung der Veranstaltung. ■

Literatur

- [1] *Dirk-Hans Frobese: Neue TRBS 3151 / TRGS 751 „Vermeidung von Brand-, Explosions- und Druckgefährdungen an Tankstellen und Füllanlagen zur Befüllung von Landfahrzeugen“, 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2013, (doi: 10.7795/210.20130801A)*
- [2] *Uwe Klausmeyer, Jia Wu, Tim Krause, Thomas Horn, Ulrich Johannsmeyer: Einführung des internationalen „PTB Ex Proficiency Testing Scheme“ für Vergleiche zwischen Ex-Laboratorien (in diesem Heft, doi: 10.7795/210.20130801B)*
- [3] *Karim Habib, Bernd Schalau, Dirk Schmidt: Simulation und experimentelle Untersuchungen der Schwergasausbreitung (in diesem Heft, doi: 10.7795/999.20130801C)*
- [4] *Volkmar Schröder, Robert Pahl: Entzündbare Gasgemische in Biogasanlagen (in diesem Heft, doi: 10.7795/210.20130828D)*
- [5] *Stefan Schälike, Kirti Bhushan Mishra, Sylvia Ziemann, Klaus-Dieter Wehrstedt, Axel Schönbucher: Massenabbrandraten organischer Peroxide und von Kohlenwasserstoffen unter besonderer Berücksichtigung multipler Feuer, 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2013, (doi: 10.7795/210.20130801E)*
- [6] *Frank Stolpe: Explosionsgefahren bei der Härtung von Bremsbelägen, 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2013, (doi: 10.7795/210.20130801S)*

- [7] *Maria Mitu, Elisabeth Brandes*: Sicherheitstechnische Kenngrößen von Alkohol/Luft-Gemischen – Explosionsdruck, zeitlicher Druckanstieg, Verbrennungsgeschwindigkeit, 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2013, (doi: 10.7795/210.20130904V)
- [8] *Dieter Möckel, Michael Beyer*: Explosionsfähigkeit organisch lösemittelfreier UV-Lacke in feinver-sprühtem Zustand, 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Posterbeitrag, Braunschweig, 2013, Posterbeitrag
- [9] *Martin Schmidt, Marc Scheid, Alexander Seifert, Thilo Böhme, Klaus-Dieter Wehrstedt, Michael Bulin*: Erweiterung der GSBL-Datenbank um sicherheits-technische Kenngrößen brennbarer Stäube – Er-stellung von Staubgruppen und Ableiten bewer-teter Bandbreiten, 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2013, (doi: 10.7795/210.20130801U)
- [10] *Christian Papp, Elisabeth Brandes, Werner Hirsch, Marcus Marx*: Zündtemperaturen brennbarer Flüs-sigkeiten in Abhängigkeit von der Umschließung (in diesem Heft, doi: 10.7795/210.20130828G)
- [11] *Lennart Meyer, Paul Lange, Gisbert Gramse, Michael Beyer*: Untersuchungen zur zeitlichen Entwicklung von heißen Oberflächen in Reibkontakte in Abhän-gigkeit der Konstruktionswerkstoffe, 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2013, Posterbei-trag
- [12] *Lennart Meyer, Matthias Pfeifer, Gisbert Gramse, Michael Beyer*: Untersuchungen zur Zündwirksam-keit von metallischen Reibkontakte in explosi-onsfähigen Gas- und Dampf-Luft-Gemischen, 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2013, Posterbeitrag
- [13] *Stefan Essmann, Detlev Markus, Ulrich Maas*: Zündung durch Hochspannungs-Kondensator-entladungen nahe der Mindestzündenergie, 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physi-kalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2013, (doi: 10.7795/210.20130801R)
- [14] *Ronald Meyer, Martin Kluge, Fabio Ferrero, Dennis Grasse*: Zündung von zerfallsfähigen Gasen wie Ace-tylen und Tetrafluorethen durch adiabate Kompre-sion, 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braun-schweig, 2013, (doi: 10.7795/210.20130828F)
- [15] *Lars Hendrik Simon, Volker Wilkens, Thomas Fedtke, Michael Beyer*: Zündwirksamkeit von Ultraschall in explosionsfähigen Atmosphären (in diesem Heft, doi: 10.7795/210.20130801H)
- [16] *Matthias Weber, Cornelius Bode, Christian Lehrmann*: Betrachtung permanentmagneterregter Synchronmaschinen unter Explosionsschutzas-pektien, 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemi-schen und physikalischen Sicherheitstechnik, (doi: 10.7795/210.20130829N)
- [17] *Katrin Herrmann, Ulrich Johannsmeyer, Rainer Kulessa*: Erwärmung von Leuchtstofflampen am Ende ihrer Lebensdauer, 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2013, (doi: 10.7795/210.20130801T)
- [18] *Christian Liebner, Hartmut Hieronymus, Sebastian Heinrich, Florian Edeling, Thomas Lange, Elias Klemm*: Zündung, Ausbreitung und Unterdrückung von Explosionen in einem Mikroreaktor (in diesem Heft, doi: 10.7795/210.20130910K)
- [19] *Julia Hornig, Detlef Markus, Martin Thedens, Karl-Heinrich Grote*: Explosionsdruckentlastung durch permeable Werkstoffe (in diesem Heft, doi: 10.7795/210.20130801M)
- [20] *Franziska Seitz, Asghar Ghorbani, Detlev Markus, Robert Schießl, Ulrich Maas*: Experimentelle und numerische Untersuchungen von Zünddurchschlägen, 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, 2013, (doi: 10.7795/210.20130801Q)
- [21] *Thomas Kasch, Christin Binder, Thomas Brock, Olaf Hesse, Nico Treisch*: Stellen metallische Berstschei-ben in Sauerstoff-Anlagen ein mögliches Sicher-heitsrisiko dar?, 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, (doi: 10.7795/210.20130909i)

Einführung des internationalen „PTB Ex Proficiency Testing Scheme“ für Vergleiche zwischen Ex-Laboratorien

Uwe Klausmeyer*, Jia Wu*, Tim Krause*, Thomas Horn,
Ulrich Johannsmeyer****

Eine stetig steigende internationale Vernetzung der Industrie und ein Fortschreiten der wirtschaftlichen Verflechtungen haben auch im Bereich des Explosionsschutzes zur Folge, dass es immer notwendiger wird, einheitliche Systeme zur Konformitätsbewertung der im Explosionsschutz eingesetzten Geräte voranzutreiben und somit den Abbau von Handelshemmnissen zu fördern. Das IECEx-System ist ein weltweit einheitliches Prüf- und Zertifizierungssystem im Bereich des Explosionsschutzes, welches von einer Vielzahl von Ländern anerkannt ist und sich im stetigen Wachstum befindet. Auf der Grundlage von internationalen IEC-Normen werden Prüfungen durchgeführt und Zertifikate ausgestellt. Diese Zertifikate werden von den Teilnehmerländern teilweise oder vollständig anerkannt und ersparen den Herstellern von Ex-Geräten den Mehraufwand durch multiple Zulassungsverfahren. Dadurch ist in Zukunft nur noch ein einziges Zertifikat nötig, um das weltweite Inverkehrbringen der Produkte zu gewährleisten. Diese voranschreitende Harmonisierung der Konformitätsbewertung im Explosionsschutz kann nur funktionieren, wenn alle Beteiligten nach denselben Grundlagen arbeiten und eine vergleichbare Qualität liefern. Um dies zu gewährleisten gibt es einerseits einheitliche Regeln in Form von IEC-Normen und nun zusätzlich die aktive Teilnahme an Vergleichsmessungen. Das „PTB Ex Proficiency Testing Scheme“ ist das erste allumfassende Ringvergleichsprogramm seiner Art im Explosionsschutz. Es dient als Kompetenznachweis und bietet den Prüflaboratorien ein komplettes System zur eigenen Leistungsbewertung.

1 Einleitung

Als ein Ergebnis des IECEx-Meetings in Denver 2007 wurde der Arbeitsgruppe ExTAG WG10 die Aufgabe erteilt, die Möglichkeiten zur Durchführung von Vergleichsmessungen in Form von Ringvergleichen im Explosionsschutz zu untersuchen. Als Folge dessen und der steigenden Bedeutung der Forderung, ein System zum Kompetenznach-

weis für Prüflaboratorien zu entwerfen, konnte der Vorsitzende der ExTAG WG10 im Jahre 2009 in Melbourne berichten, dass die PTB ein Projektteam gegründet hat, um sich dieser Sache aktiv anzunehmen. Im September 2009 begann das Projekt mit dem Namen „PTB Ex Proficiency Testing Scheme“, in welchem die PTB als Koordinator fungiert.

Die Pilotphase mit ausgewählten Messgrößen der Zündschutzarten Druckfeste Kapselung „d“ und Eigensicherheit „i“ wurde mit 44 teilnehmenden Laboratorien bis zum Juli 2012 erfolgreich abgeschlossen. Die ertragreichen Ergebnisse und die positive Resonanz der teilnehmenden Laboratorien führten zu dem Entschluss, das Ringvergleichsprojekt fortzusetzen und weiter auszubauen. Dazu werden im Jahr 2013 die neuen Programme „Temperaturklassenbestimmung“ und „Zünddurchschlag“ durchgeführt.

2 Ziele und Zweck

In den letzten Jahren sind aufgrund der stetig voranschreitenden Globalisierung die Anforderungen an die Prüflaboratorien enorm gewachsen. Um diesem Anspruch gerecht zu werden und die vereinheitlichten Anforderungen einzuhalten, ist es für die Prüflaboratorien notwendig, ihre Kompetenz nachzuweisen. Die Norm ISO/IEC 17025 [1] fordert grundsätzlich, dass alle akkreditierten Laboratorien an Ringvergleichen teilnehmen sollen. Das „PTB Ex Proficiency Testing Scheme“ mit seinen verschiedenen Programmen ist nun ein wesentlicher Baustein zur Erfüllung dieser Forderung geworden.

Mit den praktischen Erfahrungen aus der Durchführung der einzelnen Programme wird das gesamte Ringvergleichsprojekt stetig weiterentwickelt und verbessert. Das Fernziel ist es, Schritt für Schritt eine Ausweitung auf alle Bereiche der Konformitätsbewertung im Rahmen des IECEx Systems zu erreichen.

Die Ergebnisse der Programme sind für alle Teilnehmer direkt von Nutzen, u. a. für:

- Dr. Uwe Klausmeyer, Jia Wu, Tim Krause, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Fachbereich 3.5 „Zünddurchschlagsprozesse“, E-Mail: uwe.klausmeyer@ptb.de
- Dr.-Ing. Thomas Horn, Dr. Ulrich Johannsmeyer, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Fachbereich 3.6 „System- und Eigensicherheit“, E-Mail: thomas.horn@ptb.de

Bild 1:
Test Sample „EP“



- den Nachweis der Kompetenz für Kunden, Regulierer und Endverbraucher
- das Erkennen und Vermeiden von Problemen in und zwischen den Laboratorien und das Einleiten von Verbesserungsmaßnahmen
- das Ermitteln von Effektivität („Capability“) und Vergleichbarkeit der angewendeten Prüf- und Messverfahren
- das Schaffen von zusätzlichem Vertrauen beim Kunden
- das Vermeiden von Wettbewerbsverzerrungen zwischen den Herstellern, die Kunden der Laboratorien sind, und
- die weitere Förderung der Kultur des „Fair Play“.

3 PTB Ex Proficiency Testing Scheme

Im Rahmen des IECEx Systems werden auf internationaler Ebene in den Zündschutzarten Druckfeste Kapselung „d“ und Eigensicherheit „i“ ein großer Anteil von Prüfungen und Konformitätsbewertungen durchgeführt. Aus diesem Grund war es vorgesehen, unter anderem einen Ringvergleich für eben diese Zündschutzarten durchzuführen. Alle teilnehmenden Prüflaboratorien erfüllen die Anforderungen des Standards ISO/IEC 17025 [1], der die „allgemeinen Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien“ defi-

niert. Damit ist eine wesentliche Voraussetzung für Homogenität und Stabilität des „Proficiency Testing Schemes“ im Rahmen des IECEx-Systems gegeben. Die Gestaltung des gesamten Ringvergleichsprogramms berücksichtigt die Anforderungen der Norm ISO/IEC 17043 [2].

Es wird davon ausgegangen, dass für die Durchführung der einzelnen Programme das Routineverfahren des jeweiligen Prüflabors angewendet wird. Das Routineverfahren wird durch die Grundsatznorm der jeweiligen Zündschutzart beschrieben. Das heißt, für die Auswahl der zu vergleichenden Größen muss ebenfalls die Grundsatznorm der entsprechenden Zündschutzart zugrunde gelegt werden, für „d“ der Standard IEC 60079-1 [3] und für „i“ der Standard IEC 60079-11 [4]. Ergänzende Rahmenbedingungen zur Durchführung der jeweiligen Programme werden durch den Koordinator in Form von Aufgabenbeschreibungen, den sogenannten „Procedure Instructions“, vorgegeben.

3.1 Programm „Explosionsdruck“

Zur Bestimmung des Bezugsdrucks im Rahmen des Programms „Explosionsdruck“ wird vom Koordinator für jeden Teilnehmer ein Prüfgegenstand (Test Sample „EP“), bestehend aus zwei stählernen rohrförmigen Kammern verschiedener Länge, die beidseitig durch Flansche verschlossen werden, zur Verfügung gestellt. Um die Variantsmöglichkeiten der Konfiguration zu erhöhen, enthält das Test Sample eine Bohrung als Blende, die einen 15 mm großen Durchmesser hat. Die einfache Bauform gewährleistet Homogenität und Stabilität während der gesamten Durchführung. Weiterhin bietet die gewählte Bauform des Prüfkörpers günstige Fertigungs-, Präparations- und Transportmöglichkeiten. Zur Sicherung der Vergleichbarkeit wurden alle Prüfkörper durch die PTB vorpräpariert, um eine einheitliche Lage der Prüfbohrungen vorzugeben. Von den Teilnehmern wurden gegebenenfalls noch anpassende Präparationen vorgenommen.

Der Bezugsdruck wird jeweils für die einzelnen Kammern sowie für die Kombinationen der Kammern mit Blende und zwei nach IEC 60079-1



Bild 2:
Kontaktanordnung des Funkenprüfgerätes nach IEC 60079-11

Nr.	Typ des Stromkreises	Nr.	Typ des Stromkreises
1.	ohmsch	7.	elektronische Strombegrenzung
2.	ohmsch	8.	elektronische Strombegrenzung
3.	induktiv	9.	elektronische Strombegrenzung
4.	kapazitiv	10.	elektronische Strombegrenzung
5.	ohmsch – induktiv – kapazitiv	11.	elektronische Strombegrenzung
6.	ohmsch – induktiv – kapazitiv	12.	kapazitiv

Tabelle 1:
Stromkreisarten

[3] ausgewählten Gas-Luft-Gemischen bestimmt. Ausgehend von vier Konfigurationen des Test Sample „EP“ sowie von zwei unterschiedlichen Gasgemischen und jeweils fünf Zündungen, ergibt sich für die Realisierung des Programms für jeden Teilnehmer ein Gesamtaufwand von 40 Explosionsversuchen, einschließlich der Druckmessungen. Bei allen durchgeführten Messungen sind die in der oben genannten Norm sowie allgemein in der ISO/IEC 17025 [1] festgelegten Anforderungen einzuhalten.

3.2 Programm „Eigensicherheit“

Im Programm „Eigensicherheit“ wird die Zündfähigkeit von zwölf verschiedenen Stromkreisen (s. Tabelle 1) durch Zündversuche mittels des genormten Funkenprüfgerätes nach IEC 60079-11 (Bild. 2) [4] verglichen. Es ist zu beachten, dass hierbei als Ergebnis keine physikalische Messgröße entsteht, sondern eine Aussage zur Zündfähigkeit des jeweiligen Stromkreises als Ergebnis eines Experiments.

Einige der Versuchsstromkreise wurden der IEC 60079-11 entnommen, weiterhin wurden auch Stromkreise in den Vergleich aufgenommen, die gemischte Reaktanzen enthalten und dadurch ein dynamisches Verhalten aufweisen. Den teilnehmenden Prüfstellen waren die Eigenschaften der zu prüfenden Stromkreise nicht bekannt, um die objektive Durchführung und Homogenität der Tests zu gewährleisten und subjektive Einflüsse hinsichtlich der Testergebnisse auszuschließen. Es wurde mit einem Gemisch mit einem Volumenanteil von 21 % Wasserstoff in Luft gearbeitet.

Für jeden Stromkreis wurde die Anzahl der Kontaktgaben (engl.: *number of contacts*) bis zum Eintreten einer Zündung ermittelt, und dieser Versuch wurde dann jeweils 20-mal wiederholt. Für jeden Versuchsstromkreis wurde für jeden Teilnehmer als Ergebnis der arithmetische Mittelwert aus den Stichprobenwerten ermittelt. Um einen Vergleich der Ergebnisse zwischen den einzelnen Teilnehmern zu ermöglichen, wurde ein „Referenzwert“ – genauer der sogenannte zugewiesene Wert (engl.: *assigned value*) – benötigt. Da die Stichprobenwerte des Experimentes mit dem Funkenprüfgerät nicht aus einer normalverteilten Grundgesamtheit stammen, konnten die in [5] vorgeschlagenen robusten Algorithmen zur Ermittlung des zuge-

wiesenen Wertes nicht angewendet werden. Im ersten Ansatz wurden deshalb die Stichprobenwerte aller Teilnehmer eines Stromkreistypen zur arithmetischen Mittelung herangezogen [6]. Hier flossen alle Teilnehmerergebnisse gleichberechtigt (mit identischer Gewichtung) in die Berechnung der versuchsstromkreisspezifischen zugewiesenen Werte ein.

Quantitativ fand ein Vergleich der Ergebnisse der einzelnen Teilnehmer über Leistungskenngrößen statt. Eine einfach nachvollziehbare Leistungskenngröße stellt die Differenz zwischen Teilnehmerergebnis und dem zugewiesenen Wert dar. Der Quotient aus dieser Differenz und dem zugewiesenen Wert wird als relative Differenz (engl.: *percentage difference*) bezeichnet ([5]). Da diese Abweichungskomponente keinen absoluten Charakter besitzt, ist mit ihr ein Vergleich der Leistungskenngrößen über die verschiedenen Stromkreise hinweg möglich.

3.3 Programm „Zünddurchschlag“

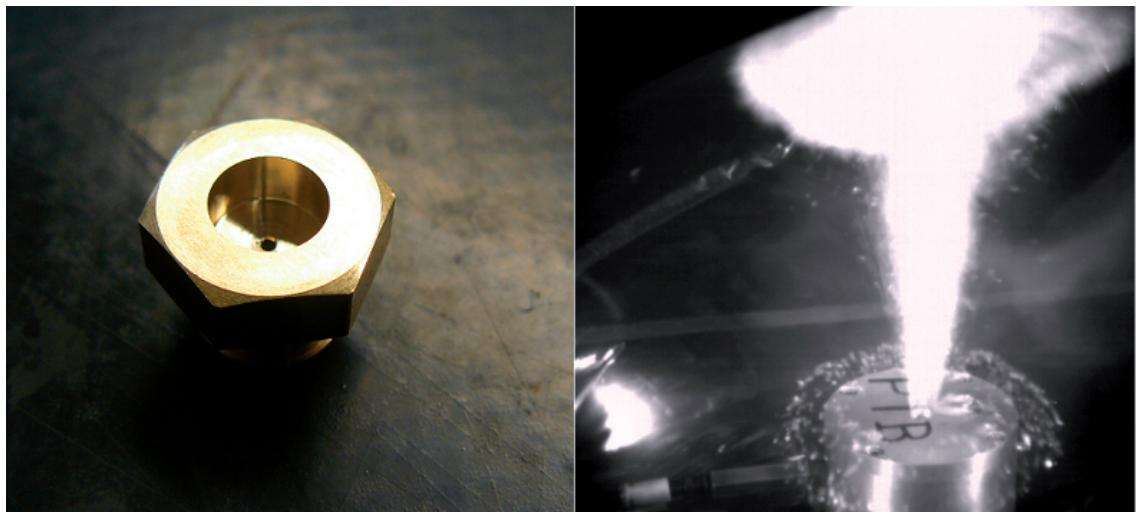
Für das Programm „Zünddurchschlag“ wird das allgemeine Prüfverfahren in der Norm der Zündschutzart Druckfeste Kapselung „d“, IEC 60079-1 [3], beschrieben. Ein wesentliches Merkmal für die Prüfung und Bewertung der Sicherheit ist das Experiment für Zünddurchschlag, der ein entscheidendes Kriterium für die konstruktive Gestaltung von „d“-Produkten ist. Aus diesem Grund ist das Zünddurchschlagsverhalten das Merkmal, welches im Programm als zu vergleichende Größe ausgewählt wurde.

Das Test Sample „FT“ besteht aus zwei stählernen rohrförmigen Kammern verschiedener Länge, identisch zum Test Sample „EP“ aus dem Pro-

Bild 3:
Test Sample „SI“



Bild 4:
Düse des Test Sample „FT“



gramm „Explosionsdruck“. Zusätzlich besteht es aus einem weiteren präparierten Flansch und drei unterschiedlichen Düsen.

Um die Vergleichbarkeit und Homogenität zu gewährleisten, werden alle Test-Samples „FT“ vollständig durch den Koordinator entwickelt und hergestellt.

Das Zünddurchschlagsverhalten wird für drei Düsen verschiedener Geometrie bei einem Gasgemisch der entsprechenden Norm IEC 60079-1 [3] durchgeführt. Dabei wird beobachtet, ob bei einer Zündung in Kammer A ein Zünddurchschlag über die jeweilige Düse in Kammer B auftritt.

3.4 Programm „Temperaturklassenbestimmung“

Im Programm „Temperaturklassenbestimmung“ ist die Temperatur der heißesten Stelle (maximale Oberflächentemperatur) ein entscheidendes Kriterium für die Prüfung und Bewertung der Sicherheit im Explosionsschutz für elektrische Geräte. Aus diesem Grund wurde die maximale Oberflächentemperatur als zu vergleichende Messgröße für das Programm ausgewählt, da es sich um die in der Praxis am häufigsten auftretende Zündquelle handelt.

Das Test Sample „TC“ besteht aus einem Heizblock aus Stahl mit vier Heizpatronen sowie drei verschiedenen Oberflächenwerkstoffen, nämlich Kupfer, Kunststoff (Polycarbonat) und Glas. Durch die vier Heizpatronen wird das Test Sample „TC“ erhitzt, bis der thermische Beharrungszustand des Systems erreicht ist. Im Programm entspricht die maximale Oberflächentemperatur der Endtemperatur der Oberflächen. Die Endtemperatur gilt als erreicht, wenn eine Temperaturzunahme von max. 2 K/h nicht überschritten ist.

Ist die Endtemperatur erreicht, soll die Temperatur an den heißesten Punkten der präparierten Oberflächen bestimmt werden. Ein weiterer Teil des Programms besteht aus der Aufgabe, den sogenannten „Hot-Spot“, also den heißesten Punkt auf dem Prüfmuster, zu finden. Um die Homogenität der Prüfmuster zu gewährleisten, findet die Entwicklung, Fertigung und Kontrolle der Prüfmuster beim Koordinator statt.

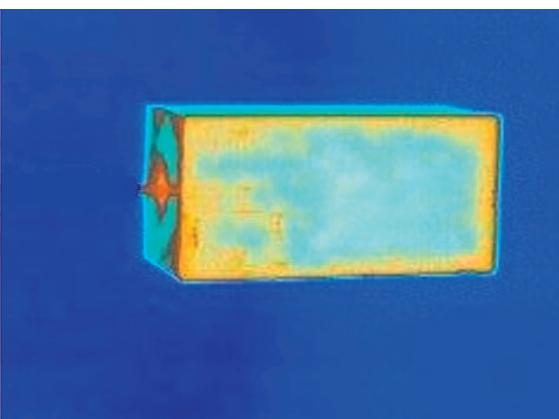
4 Ergebnis

4.1 Testrunde „d“

Ein interessantes Ergebnis des „Proficiency Testing Scheme“ ist die Analyse und Auswertung des Pro-



Bild 5:
Test Sample „TC“



gramms „Explosionsdruck“. Aufgabe war es, eine durch den Standard IEC 60079-1 [3] vordefinierte Explosionsdruckmessung mit vom Provider vordefinierten identischen Prüfmustern und Bedingungen durchzuführen. Durch die für alle Laboratorien gleiche Messaufgabe sollte herausgefunden werden, ob die am Ringvergleich teilnehmenden Laboratorien zu annähernd gleichen Ergebnissen kommen.

Nach der Analyse und Auswertung der übermittelten Ergebnisse ergaben sich für verschiedene Konfigurationen mehr oder weniger signifikante Unterschiede bei der Bestimmung der Bezugsdrücke. Da man den „wahren Wert“ nicht kennt, wurde der Referenzwert als robuster Mittelwert nach ISO 13528 [5] aus den Ergebnissen aller Teilnehmer berechnet.

Die Durchführung des Programms war in zwei Phasen aufgeteilt. Nach der ersten Durchführung der Tests und anschließender Auswertung bekamen die Laboratorien die Möglichkeit, die Tests zu wiederholen. In dieser Wiederholungsphase stand der Koordinator den Laboratorien für eine individuelle fachliche Beratung zur Verfügung.

Die grafische Darstellung der Ergebnisse liefert einen guten Überblick über die Verteilung der Ergebnisse im Vergleich zum Referenzwert.

Als Beispiel sind in Abbildung 6 die Ergebnisse für eine Konfiguration ohne Blende mit einem Äthylen-Luft-Gemisch aufgeführt:

Vergleicht man die Verteilung der Ergebnisse der ersten Phase (Bild 6) mit den Ergebnissen der zweiten Phase (Bild 7), fällt auf, dass die Streuung der Laborergebnisse untereinander erheblich geringer wurde. Die Standardabweichung des Referenzwertes verringerte sich von Phase 1 zu Phase 2 um 22 %. Dieser Trend war bei den anderen Konfigurationen ebenfalls erkennbar.

4.2 Testrunde „i“

Im Folgenden soll ein Einblick in die Ergebnisse der ersten Testrunde „i“ vermittelt werden.

In der deskriptiven Statistik wird eine Stichprobe anhand von statistischen Kenngrößen charakterisiert. Um einen Vergleich der beschreibenden Parameter verschiedener Stichproben zu ermöglichen, bot es sich an, diese gemeinsam in einem Box-Plot darzustellen. Bild 8 zeigt beispielhaft die

Bild 6:
Ergebnisse der
Vergleichsmessung
für eine Konfiguration
ohne Blende mit
einem Ethylen-Luft-
Gemisch für Phase 1

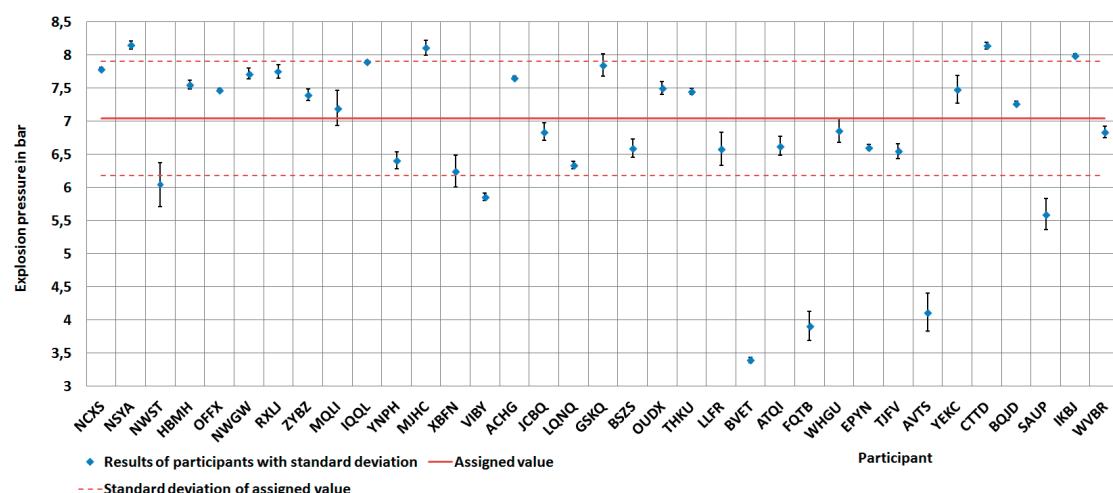


Bild 7:
Ergebnisse der
Vergleichsmessung
für eine Konfiguration
ohne Blende mit
einem Ethylen-Luft-
Gemisch für Phase 2

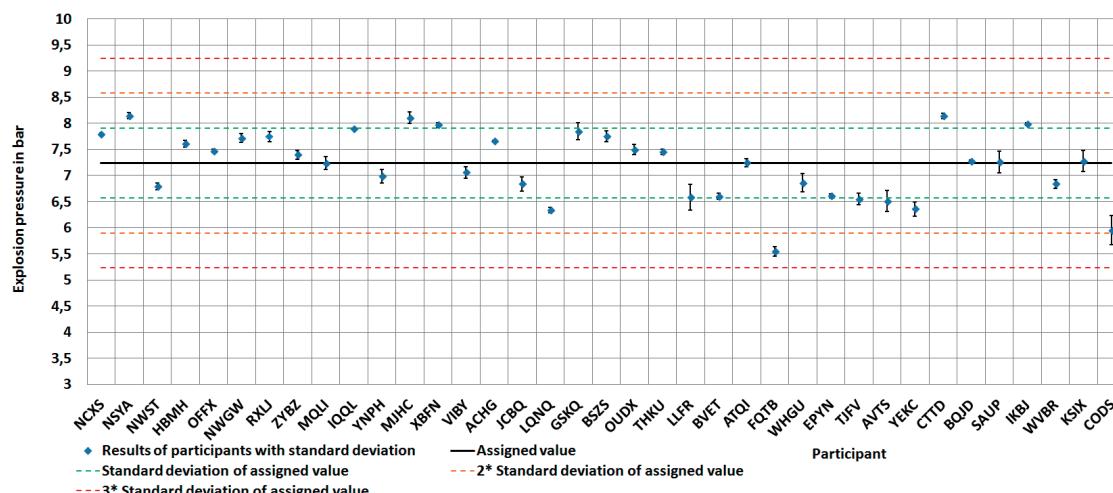
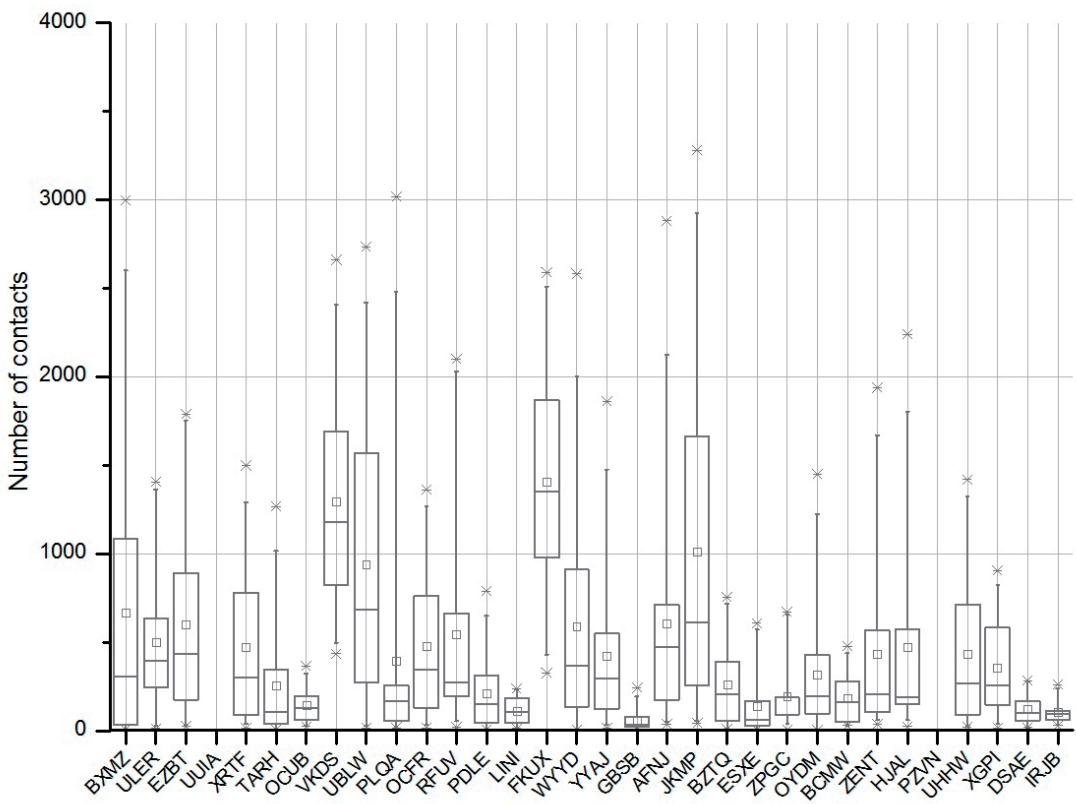


Bild 8:
Box-Plots der
Stichproben
der
32 Teilnehmer für
Stromkreisnummer 1
(die Teilnehmer-
bezeichnungen
auf der Abszisse
sind verschlüsselt;
Antennen: 5 %- und
95 %-Quantil; Kreuz:
Max. bzw. Min.;
kleines Quadrat:
arithm. Mittelwert)



Streuparameter (z. B. Spannweite, Interquartilsabstand) und die Lageparameter (arithmetischer Mittelwert, Median) der Stichprobe eines jeden Teilnehmers für Stromkreisnummer 1.

Zunächst ist eine mit der allgemeinen Messtechnik nicht zu vergleichende breite Streuung der Werte erkennbar. Dieses Merkmal ist für alle Stichproben der Testrunde „i“ repräsentativ. Des Weiteren fiel die Verteilung der Stichprobenwerte bei allen Teilnehmern für jeden Stromkreis nicht symmetrisch aus. Die relative Standardabweichung (Variationskoeffizient) als dimensionsloses Streungsmaß schwankte unter Berücksichtigung aller Stromkreise und Teilnehmer um den Wert 1.

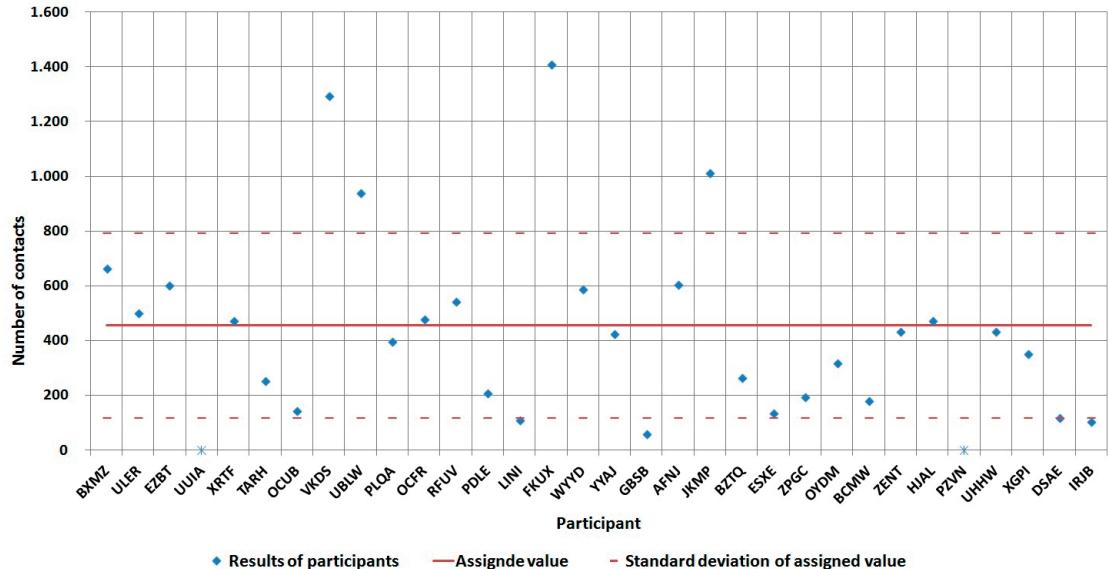
Bild 9 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der

Teilnehmer in Relation zu dem für diesen Stromkreis ermittelten zugewiesenen Wert und dessen Standardabweichung. Grundsätzlich waren für jeden Stromkreis einige „Ausreißer“ in Richtung höherer Kontaktgabenzahlen zu verzeichnen.

Die Leistungskenngröße in Form der relativen Differenz zeigte beispielsweise für Stromkreisnummer 1 eine relative Abweichung vom zugewiesenen Wert von bis zu +210 % (Bild 10). Unter Einbeziehung aller Versuchsstromkreise konnten maximale Abweichungen von bis zu +495 % beobachtet werden.

Eine große Abweichung des Ergebnisses eines Teilnehmers vom zugewiesenen Wert impliziert jedoch nicht gleiches Verhalten für alle Strom-

Bild 9:
Ergebnisse der
einzelnen Teilneh-
mer für Stromkreis
Nummer 1
(Teilnehmer UUJA
und PZVN lieferten
keine verwertbaren
Ergebnisse.)



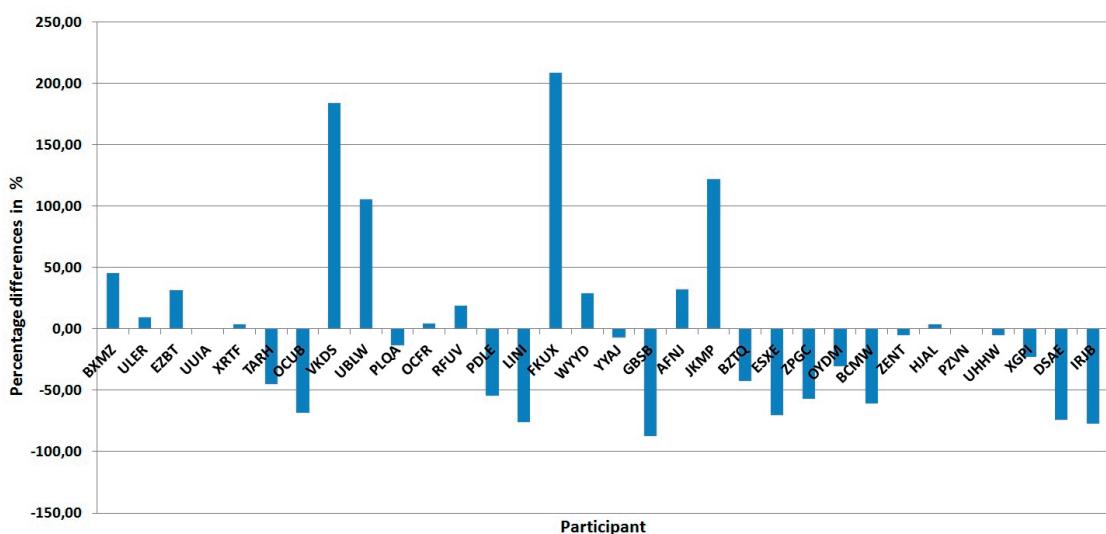


Bild 10:
Relative Differenz
zum zugewiesenen
Wert der einzelnen
Teilnehmer für
Stromkreisnummer 1

kreise. Eine Korrelation zwischen einer teilnehmerspezifischen Ergebnisabweichung und einem bestimmten Stromkreistypen ließ sich ebenfalls nicht identifizieren.

Die Ergebnisabweichungen zwischen den Teilnehmern und die Abweichungen innerhalb einer Stichprobe eines Teilnehmers sind teilweise der Versuchsmethode geschuldet. Bei Versuchen mit dem Funkenprüfgerät kann beispielsweise das messtechnische Gebot der Einhaltung exakt identischer Anfangsbedingungen für jeden Einzelversuch nicht umgesetzt werden. Auch während des Versuches können sich die Bedingungen ändern. Größen wie beispielsweise die Beschaffenheit bzw. der Zustand der Elektroden, Gaszusammensetzung, Feuchte oder auch elektrische parasitäre Effekte wirken sich auf den Zündprozess aus. Die auf diesem Gebiet verfassten Studien konnten die Einflussgrößen bisher nicht umfassend quantifizieren, was die Vorgabe von Regeln zur Reduzierung der Streuungsmaße erschwert.

Die signifikant breite Streuung der Ergebnisse in der aktuellen Ausprägung wird jedoch nicht als sicherheitskritisch beurteilt. Die Zündprüfung zur Beurteilung der Eigensicherheit mit dem Funkenprüfgerät erfolgt unter Annahme von zahlreichen „worst case“-Bedingungen, welche in der Praxis nicht zugleich anzutreffen sind. Aus den Ergebnisabweichungen zwischen den verschiedenen Prüflaboren können sich jedoch Verzerrungen ökonomischer Art ergeben, die es zu nivellieren gilt.

5 Zusammenfassung

Die Auswertung der Pilotphase des Ringvergleichs zwischen internationalen Prüflaboren hat gezeigt, dass es trotz einheitlich verwendeteter Normen und vordefinierter Randbedingungen seitens des Vergleichsprogramms zu unterschiedlichen Ergebnissen bei der Bestimmung der Vergleichsgrößen kommt. Ein wesentlicher Teil des „Proficiency Testing Scheme“ besteht deshalb

aus der Interpretation der Ergebnisse und der anschließend intensiven Diskussionen über die Messmethodik, unter anderem in Workshops. Gemeinsam mit den teilnehmenden Laboratorien werden Maßnahmen und Hinweise festgelegt, welche nach Abschluss der Vergleichsprogramme als sogenannte „Best Practice Paper“ veröffentlicht werden und als ergänzende Anleitungen zu den Normenanforderungen gesehen werden können. Die einzelnen Programme werden zyklisch wiederholt, um dadurch langfristig eine Verbesserung der Qualität für alle Beteiligten zu erreichen. Die PTB als nationales deutsches Metrologieinstitut wird sich dauerhaft für die wissenschaftliche Begleitung verantwortlich zeigen, insbesondere für die Entwicklung der Vergleichsverfahren, ihre Methodik und Auswertungsalgorithmen. Weiter ist geplant, zu den Messgrößen auch Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheit an individuellen Messaufbauten zu entwickeln. Im Mittel sollen pro Jahr zwei neue Vergleichsverfahren entwickelt werden, bis eine vollständige Überdeckung aller relevanten Prüfverfahren erreicht ist. ■

Literaturverzeichnis

- [1] ISO / IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, ISO / IEC 2005
- [2] ISO / IEC 17043: Conformity assessment – General requirements for proficiency testing, Edition 1.0, ISO / IEC 2010
- [3] IEC 60079-1: Explosive atmospheres – Part 1: Equipment protection by flameproof enclosures „d“, Edition 6.0, IEC 2007
- [4] IEC 60079-11: Equipment protection by intrinsic safety „i“, Edition 6.0, IEC 2011
- [5] ISO 13528: Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons, ISO 2005
- [6] Pesch, Bernd: Grundlagen der Metrologie – Bestimmung der Messunsicherheit nach GUM. Books On Demand GmbH. Norderstedt 2003

Simulation und experimentelle Untersuchungen der Schwergasausbreitung

Abdelkarim Habib*, Bernd Schalau*, Dirk Schmidt*

Aufgrund gestiegener Rechnerleistung finden heutzutage numerische Strömungssimulationen aus dem Bereich der CFD (Computational Fluid Dynamics) immer mehr Eingang in die Sicherheitstechnik. Bisherige Berechnungsverfahren zur Schwergasausbreitung basieren zum Teil auf empirischen Annahmen und sind in ihrem Anwendungsbereich eingeschränkt. Die zugrunde liegenden Formeln und Theorien erlauben außerdem meist nur eindimensionale Aussagen bezüglich der Konzentrationsverteilung in der Umgebung. Anhand von Literaturdaten und eigenen Freifeldversuchen zur Schwergasausbreitung soll die Leistungsfähigkeit von CFD-Berechnungen hinsichtlich ihres Kosten/Nutzen-Verhältnisses sowie im Vergleich zu herkömmlichen Modellen bewertet werden. Während die eigenen Freifeldversuche hauptsächlich zur Validierung der numerischen Simulationen dienen, können anhand der in der Literatur veröffentlichten Daten Vergleiche mit z. B. der VDI-Richtlinie 3783, Blatt 2 durchgeführt werden.

1 Einleitung

Zur Untersuchung der Leistungsfähigkeit neuer Berechnungsverfahren wie z. B. CFD-Methoden (Computational Fluid Dynamics) wurden in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung experimentelle Untersuchungen der Schwergasausbreitung unter atmosphärischen Bedingungen im Freifeld durchgeführt. Hierbei wurden unterschiedliche Massenströme, Flächen- und Punktquellen sowie Umgebungen mit und ohne Strömungshindernisse untersucht. Unter anderem soll der Einsatz verschiedener Quellgeometrien die Frage klären, inwiefern bei einer Lachenverdunstung, welche durch die Flächenquelle nachgestellt wird, tatsächlich mit einem Schwergascharakter bei der Ausbreitung zu rechnen ist. Während die eigenen Versuche den Bereich mit Ausbreitungsängen von maximal 100 m abdecken, wurden

zusätzlich Literaturdaten zu Schwergasausbreitungsversuchen mit Ausbreitungsängen bis zu 1 km herangezogen, um die Simulationen mit ANSYS CFX v14.0 [1] mit einfacheren Berechnungsmodellen wie einem Grenzschichtverfahren [6] und der VDI-Richtlinie 3783, Blatt 2 [2] zu vergleichen. Hierbei wird ein besonderes Augenmerk auf die Vorhersagegenauigkeit gelegt, ebenso wie auf den notwendigen Berechnungsaufwand. Während Modelle wie die VDI-Richtlinie 3783 und das Grenzschichtverfahren modellbedingt teilweise starken Einschränkungen unterliegen, versprechen CFD-Modelle die Möglichkeit, die Realität sehr genau abzubilden und für fast alle Anwendungszwecke geeignet zu sein. Aufgrund des sehr hohen finanziellen und zeitlichen Aufwandes bei der Durchführung von CFD-Berechnungen stellt sich die Frage, in welchem Verhältnis dies zu einer möglichen besseren Vorhersagegenauigkeit steht.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Die VDI-Richtlinie 3783

Die VDI-Richtlinie 3783, Blatt 2 [2] zur Berechnung der Schwergasausbreitung basiert auf Windkanalexperimenten mit verschiedenen Modellkonfigurationen an Hindernissen. Die Übertragbarkeit der Windkanaldaten auf den Realmaßstab wird anhand einer Dimensionsanalyse gewährleistet. Neben der Definition der notwendigen Anfangsparameter bei der Freisetzung wie Dichte und Volumen bzw. Volumenstrom, um von einem „schweren“ Gas ausgehen zu können, definiert die Richtlinie weiterhin, dass bei Unterschreiten einer Konzentration von 1 Vol. % die Schwergaseffekte vernachlässigbar werden. Somit ist an dieser Stelle dann mit Blatt 1 [3] der Richtlinie für dichteneutrale oder leichte Gase weiterzurechnen. Blatt 1 basiert auf einem Gauss'schen Ausbrei-

* Dr.-Ing. Abdelkarim Habib,
Dr.-Ing. Bernd Schalau,
Dirk Schmidt,
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,
Fachbereich 2.1 „Gase, Gasanlagen“,
E-Mail: karim.habib@bam.de

tungsmodeLL, bei dem angenommen wird, dass sich der Mittelpunkt der Gaswolke mit konstanter Windgeschwindigkeit fortbewegt. Einmischung von Luft führt zu einer Verdünnung der Wolke bei gleichzeitig anwachsendem Volumen. Diesem Mischungsprozess wird durch Streuungsparameter Rechnung getragen, welche für den Bereich zwischen 100 m und 10 000 m Entfernung zur Quelle experimentell bestimmt wurden. Berechnungen für Entferungen unterhalb von 100 m sind somit zwar theoretisch möglich, jedoch aufgrund der Extrapolation der Streuungsparameter stark fehlerbehaftet und nicht zu empfehlen.

Zwar wurden für Blatt 2 der Richtlinie 26 Modellkonfigurationen an Hindernissen vermesscn, diese bilden jedoch nur sehr selten die real vorliegende Bebauung ab. In Blatt 1 der Richtlinie werden Hindernisse nicht mehr einzeln abgebildet, sondern als Bodenrauhigkeit parametrisiert.

2.2 Lachenverdunstung / Grenzschichtverfahren

Bisher wurde die Lachenverdunstung anhand von empirischen Modellen wie z. B. Mackay/Matsugu [4] oder Sutton/Pasquill [5] berechnet und der resultierende Massenstrom als Eingangsparameter für Gasausbreitungsmodelle wie z. B. die VDI Richtlinie 3783 benutzt.

Das verwendete Grenzschichtverfahren [6] basiert auf der Lösung der zweidimensionalen Grenzschichtgleichungen, ergänzt um ein algebraisches Turbulenzmodell, und erlaubt bei vertretbarem Rechenaufwand eine genauere Vorhersage des Verdunstungsmassenstroms ebenso wie die direkte Abschätzung der Konzentrationsverteilung im Nahbereich der Lache. Im Fernbereich werden, aufgrund der zweidimensionalen Formulierung der Gleichungen, die Konzentrationen deutlich überschätzt, da die laterale Ausbreitung der Wolke quer zur Windrichtung nicht berücksichtigt werden kann. Da das Grenzschichtverfahren explizit für die Berechnung der Lachenverdunstung entwickelt wurde, können nur Flächenquellen am Boden adäquat berücksichtigt werden.

2.3 ANSYS CFX v14.0

Der kommerzielle CFD Code ANSYS CFX v14.0 [1], der zur Simulation der Gasausbreitung eingesetzt wurde, verwendet Reynolds gemittelte Navier-Stokes-Gleichungen zur Berechnung des Impuls- und Wärmeaustauschs. Weiterhin können unterschiedliche Modelle zur Berücksichtigung der Turbulenz eingestellt und verwendet werden. Der Vorteil der Berechnungen mit ANSYS CFX im Vergleich zu konventionellen Gasausbreitungsmodellen ist der dreidimensionale Charakter der zu lösenden Gleichungen. Somit ist die Lösung nicht

auf eine Raumdimension beschränkt, sondern liefert ein vollständiges dreidimensionales Abbild der Gaswolke während der Ausbreitung. Weiterhin ermöglicht die Verwendung der zeitabhängigen Navier-Stokes-Gleichungen die Berücksichtigung instationärer Randbedingungen. Als maßgeblichen Nachteil bei der Durchführung von CFD-Simulationen ist der hohe finanzielle und zeitliche Aufwand zu nennen.

3. Experimentelle Untersuchungen

Die zur Validierung der Berechnungen herangezogenen eigenen Freifeldversuche umfassten drei unterschiedliche Versuchsaufbauten. Es wurde die impulsfreie Freisetzung aus einer Flächenquelle mit einem Durchmesser von 1 m, 2 m und 3 m und Massenströmen von jeweils rund 6 g/s zur Simulation der Lachenverdunstung untersucht. Weiterhin wurde die Freisetzung von Massenströmen um die 50 g/s aus einer Punktquelle in einem hindernisfreien Gelände sowie unmittelbar neben einem Zylinder (5 m Durchmesser, 4 m Höhe) als Strömungshindernis untersucht, außerdem die Freisetzung von Massenströmen im Bereich von 475 g/s auf einem hindernisfreien Feld.

Bei allen Versuchen wurde R134a (1,1,1,2-Tetrafluorethan) freigesetzt, welches aufgrund seiner Dichte von rund 4,3 kg/m³ bei 20 °C und 1 bar als Schwergas gilt.

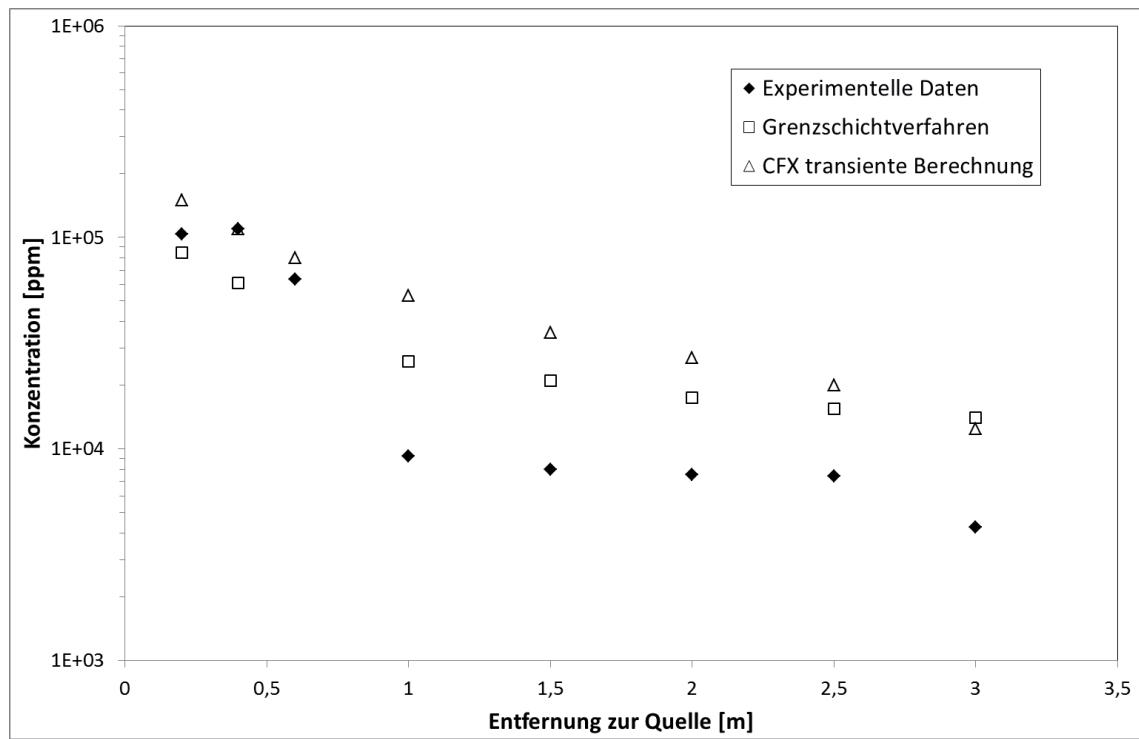
Die Gaskonzentrationen im Nahbereich der Quelle wurden anhand von Sauerstoffsensoren des Typs Draeger Polytron 7000 gemessen. Hierbei wurde die Verdrängung des Sauerstoffs aus der Umgebungsluft durch das freigesetzte Gas gemessen und in die dazu gehörige Gaskonzentration umgerechnet. Im Fernbereich, mit Konzentrationen unterhalb von 1 Vol. %, wurden Halbleitersensoren des Typs Figaro TGS 832 eingesetzt. Anzumerken ist, dass die Figaro-Sensoren deutlich langsamere Reaktionszeiten aufweisen als die Draeger-Sensoren.

Während die eigenen Freifeldversuche Entferungen bis maximal 100 m abdecken, wurden zur Untersuchung der Modelle bei großmaßstäblichen Freisetzung Daten aus der Literatur herangezogen. Hierbei wurden die Daten aus den Prairie-Grass-Versuchen [7] verwendet. Bei dieser Versuchsreihe wurde in 68 Experimenten die Ausbreitung von SO₂ gemessen. Die Sensoren befanden sich hierbei in Entferungen von 50 m, 100 m, 200 m, 400 m und 800 m zur Quelle.

4 Ergebnisse

In Bild 1 ist der Vergleich der experimentelle Daten aus einem Versuch mit einer 2-m-Durchmesser-Flächenquelle und einem Massenstrom von 6 g/s mit den Ergebnissen des Grenzschicht-

Bild 1:
Maximalwerte der Konzentration für eine Flächenquelle mit 2 m Durchmesser und einem Massenstrom von 6 g/s R134a



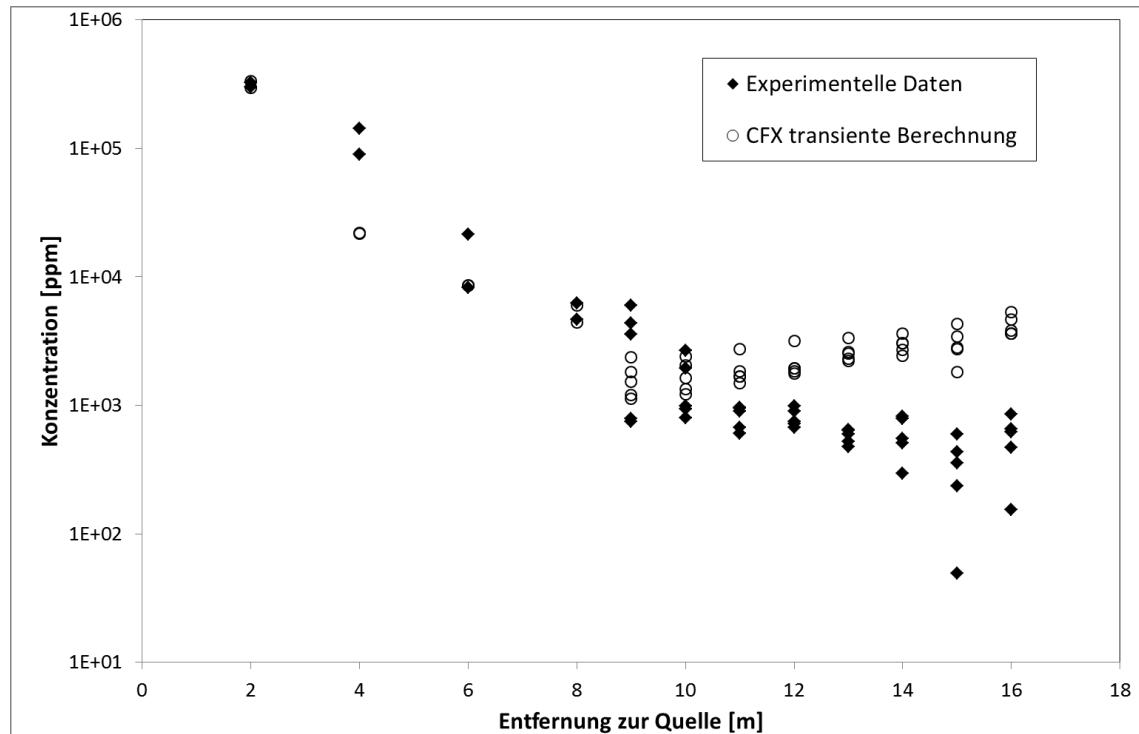
verfahrens und einer transienten Berechnung mit CFX dargestellt.

Beide Simulationsmodelle zeigen eine ähnlich gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Der Sprung im Verlauf der Messdaten bei einer Entfernung zur Quelle von 1 m ist sicherlich dem Umstand geschuldet, dass bis 1 m die Draeger Polytron und ab 1 m die Figaro TGS 832 zum Einsatz kamen. Aufgrund der konstanten Schwankungen der Windrichtung während der Versuche können die Figaro-Sensoren mit ihrer langsameren

Reaktionszeit schlechter kurze Konzentrationsspitzen aufspüren als die Draeger-Sensoren.

Mit steigendem Abstand zur Quelle erhöht sich auch die Abweichung zwischen simulierten und gemessenen Werten. Während das Grenzschichtverfahren aufgrund seiner zweidimensionalen Formulierung durch die somit fehlende laterale Wolkenausbreitung mit grösser werdender Entfernung zu hohe Konzentrationswerte vorhersagt, ist die Abschätzung anhand der Simulationen mit CFX stark vom eingestellten Windfeld abhängig. Da die

Bild 2:
Maximalwerte der Konzentration für eine Punktquelle mit einem Massenstrom von 55 g/s R134a in der Nähe eines Zylinders mit 5 m Durchmesser und 4 m Höhe



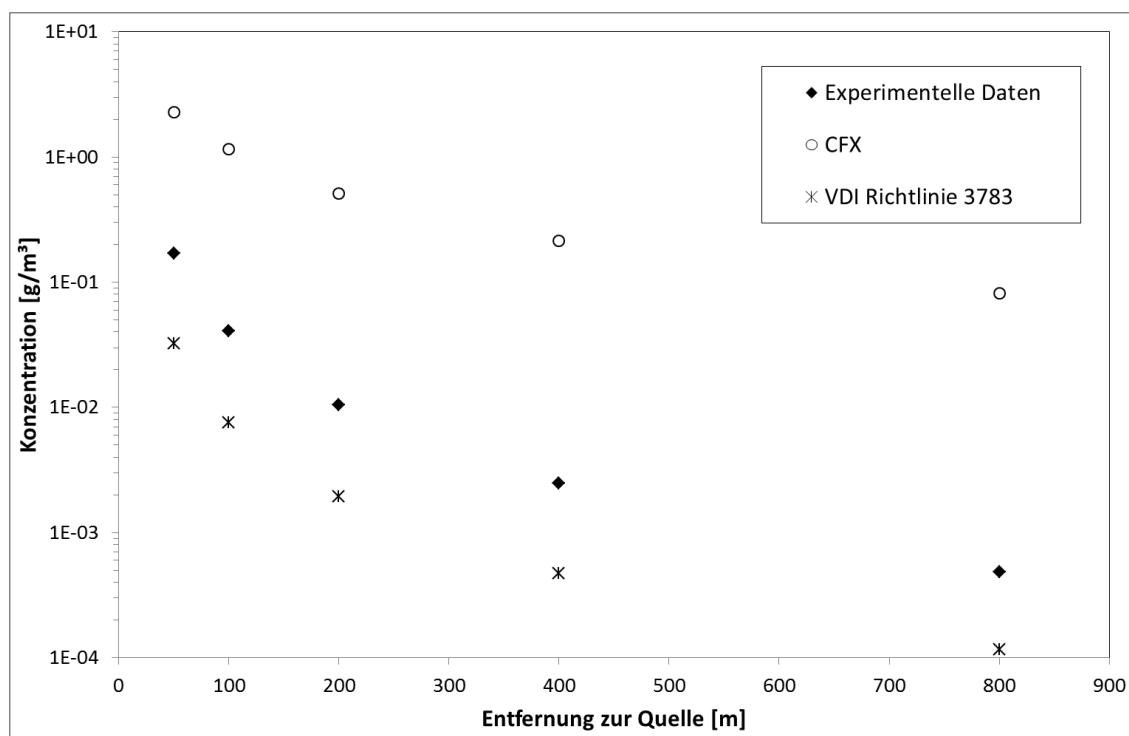


Bild 3:
Prairie-Grass-
Versuch Nr. 10, Ver-
gleich der Messwerte
mit den Ergebnissen
der VDI-Richtlinie
und der CFX-Simu-
lationen

Messungen des Windfeldes, welches als Randbedingung in CFX eingestellt wurde, stromaufwärts von der Quelle durchgeführt wurden, ist mit steigender Entfernung zur Quelle stromabwärts mit einer größeren Abweichung des simulierten Windfeldes vom real vorliegenden zu rechnen.

In Bild 2 sind exemplarisch die Messwerte eines Versuches für die Freisetzung von 55 g/s R134a aus einer Punktquelle im Windschatten eines Zylinders mit 5 m Durchmesser und einer Höhe von 4 m abgebildet. Zu sehen sind die Messwerte aller eingesetzten Sensoren ebenso wie die jeweils zuge-

hörigen Simulationsergebnisse. Die gute Übereinstimmung der Mess- und Simulationswerte zeigt, dass CFX die durch das Strömungshindernis induzierte Turbulenz gut wiedergibt. Die steigende Abweichung zwischen Simulation und Messung mit größer werdender Entfernung zum Hindernis ist durch die konstanten Schwankungen der Windrichtung zu erklären. Während in CFX jeweils der zu jedem Zeitpunkt vorliegende maximale Konzentrationswert berechnet wird, geben die Messwerte nur die maximalen Konzentrationen wieder, die die Figaro-Sensoren mit ihren langsa-

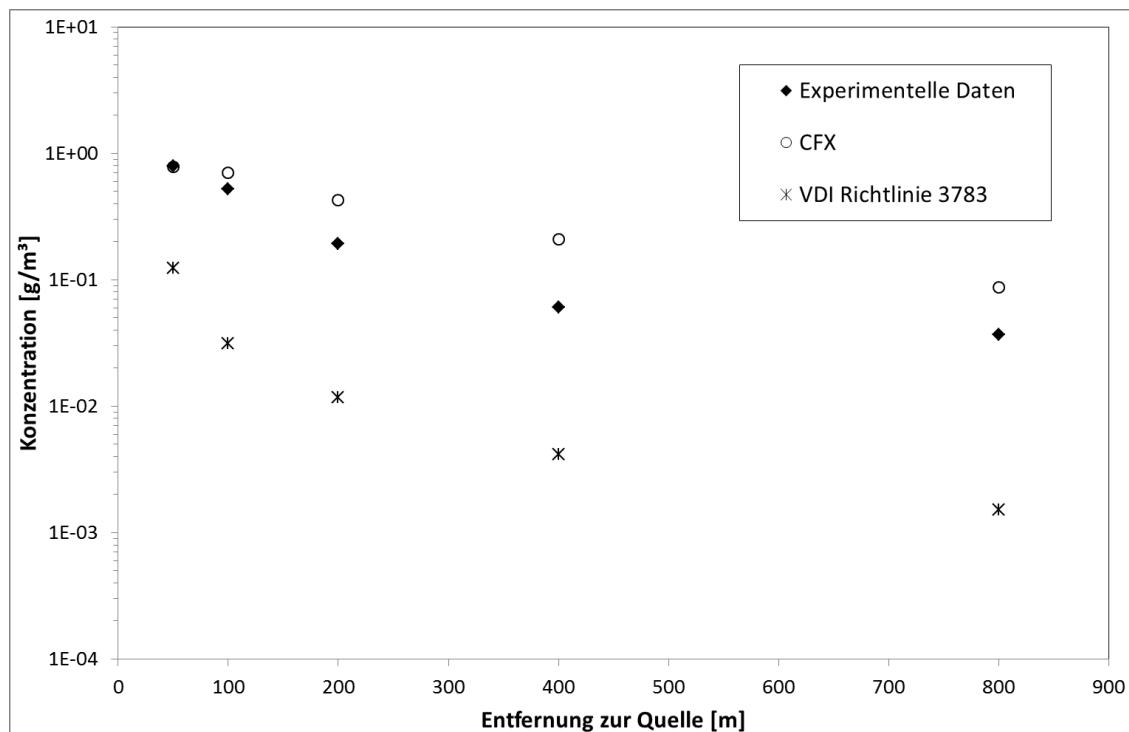


Bild 4:
Prairie-Grass-
Versuch Nr. 36, Ver-
gleich der Messwerte
mit den Ergebnissen
der VDI-Richtlinie
und der CFX-Simu-
lationen

men Reaktionszeiten erfassen konnten. Ähnliche Beobachtungen wurden bei allen weiteren Versuchen der Messreihe gemacht.

Der Vergleich der Simulationen mit CFX, der Berechnungen mit der VDI-Richtlinie 3783 und den Messwerten aus der Literatur zu den Prairie-Grass-Versuchen Nr. 10 (Bild 3) und Nr. 36 (Bild 4) zeigt zum einen, dass die VDI-Richtlinie an dieser Stelle die auftretenden Konzentrationen unterschätzt, während die Berechnungen mit CFX konservative Abschätzungen liefern. Dass CFX im Falle des Versuchs Nr. 10 eine starke Überschätzung der Werte liefert, während bei Versuch Nr. 36 eine gute Übereinstimmung vorliegt, ist auf zwei Faktoren zurückzuführen. Zum einen ist in der Literatur nur eine mittlere Windgeschwindigkeit dokumentiert, ohne jegliche Angaben zur Windrichtung und deren Schwankung während der Versuche. Es ist davon auszugehen, dass bei Versuch Nr. 10 die Windrichtung seltener als bei Versuch Nr. 36 direkt in Richtung der Sensoren orientiert war und häufiger wechselte, was zu einer stärkeren Verdünnung der Wolke führt. Die Randbedingungen für CFX waren hier aufgrund der Datenlage als konstant eingestellt mit konstanter Windrichtung. Die Ergebnisse der Simulation stellen somit den Idealfall einer konstanten Beaufschlagung der Sensoren mit geringerer Verdünnung der Wolke dar. Des Weiteren unterscheiden sich die beiden Versuche durch die zum Zeitpunkt der Durchführung herrschenden Pasquill-Gifford-Stabilitätsklasse. Während bei Versuch Nr. 10 eine instabile Schichtung herrschte, war diese bei Versuch Nr. 36 sehr stabil. Da die Stabilitätsklasse einen direkten Einfluss auf die Turbulenz der atmosphärischen Strömung hat, liegen in beiden Versuchen unterschiedliche Turbulenzprofile vor. Da in CFX keine Stabilitätsklassen, sondern nur Turbulenzprofile eingestellt werden können, diese aber nicht dokumentiert waren, wurden beide Fälle mit derselben Turbulenzeinstellung berechnet. Diese Beobachtungen gelten analog für alle weiteren Versuche der Prairie-Grass-Reihe, die untersucht wurden.

5 Zusammenfassung

Der Vergleich experimenteller Daten mit verschiedenen Gasausbreitungsmodellen hat gezeigt, dass CFD-Modelle (hier CFX) eine gute, eher konservative Vorhersage der zu erwartenden Konzentrationsverteilung für die unterschiedlichsten Szenarien und Randbedingungen ermöglicht. Spezialisierte Modelle wie das Grenzschichtverfahren können, innerhalb ihres Anwendungsbereichs, genauso gute Vorhersagen bei gleichzeitig deutlich geringerem Aufwand ermöglichen. Zwar hat sich gezeigt, dass die VDI-Richtlinie die zu erwartenden Konzentrationen unterschätzt, nichtsdestotrotz ist es ein anerkanntes Gasausbrei-

tungsmodell, das sich insbesondere im Bereich der Flächennutzungsplanung bewährt hat, und eines der ganz wenigen Modelle, die speziell für den Fall der Schwergasausbreitung entwickelt wurden. Der Vorteil beim Einsatz von CFD-Modellen liegt in der universellen Einsetzbarkeit verglichen mit den spezialisierten Modellen, die auf einen sehr engen Anwendungsbereich beschränkt sind. Weiterhin liefern CFD-Modelle detaillierte Informationen über die räumlichen Phänomene. Spätestens bei der Untersuchung der Auswirkungen spezifischer Hindernisse wie z. B. eines neuen Gebäudes in einer Industrieanlage auf die Gasausbreitung ist CFD sicherlich Methode der Wahl. ■

Literaturverzeichnis

- [1] www.ansys.com
- [2] VDI-Richtlinie 3783 Blatt 2; Ausbreitung von störfallbedingten Freisetzungen schwerer Gase – Sicherheitsanalyse, Beuth Verlag GmbH
- [3] VDI-Richtlinie 3783 Blatt 1; Ausbreitung von störfallbedingten Freisetzungen – Sicherheitsanalyse, Beuth Verlag GmbH
- [4] *D. Mackay, R. S. Matsugu:* Evaporation Rates of Liquid Hydrocarbon Spills On Land and Water. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 51, (1973)
- [5] *Pasquill, F.:* „Evaporation from a plane, free liquid surface into a turbulent air Stream“, Proceedings of the royal society of London, Series A182
- [6] *Habib, A.:* Instationäre Berechnung der Lachendunstung mittels eines Grenzschichtverfahrens, Dissertation, Technische Universität Berlin, Deutschland, 2011
- [7] Project Prairie Grass, A Field Programm in Diffusion, Geophysical Research Papers No. 59

Entzündbare Gasgemische in Biogasanlagen

Volkmar Schröder*, Robert Pahl*

Die Zahl der Biogasanlagen in Deutschland hat mit dem Ausbau regenerativer Energie stark zugenommen. In den Anlagen wird durch Zersetzung von organischem Material entzündbares Biogas gewonnen, das in seiner Zusammensetzung stark schwankt. Hauptbestandteile von Biogas sind Methan und Kohlendioxid, aber auch je nach Prozessstufe Wasserdampf, Stickstoff, Sauerstoff und Verunreinigungen, die teilweise toxisch sein können. Zudem beginnt man in größeren Anlagen Biogas zu Biomethan aufzuarbeiten, um es dann direkt ins Erdgasnetz einspeisen zu können. In der Entwicklung befinden sich zurzeit auch gekoppelte Biogas- und Elektrolyseanlagen. Mithilfe der Elektrolyse von Wasser können Überschüsse an elektrischer Energie aus Wind- und Solaranlagen zu Wasserstoff verarbeitet werden (Power-to-Gas-Technologie). Um zuverlässige Daten für den Explosionsschutz beim Umgang mit den in den Anlagen vorhandenen Gasgemischen zur Verfügung zu stellen, hat die BAM in den letzten Jahren Explosionsbereiche von Gemischen aus Methan, Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf, Luft und Sauerstoff in Anlehnung an die Norm EN 1839 gemessen und als Eckdaten zur Verfügung gestellt. Mit Hilfe dieser Daten lässt sich die Explosionsfähigkeit der Gasgemische in Biogasanlagen zuverlässig abschätzen. Auf dieser Grundlage können entsprechende Explosionsschutzmaßnahmen vorgenommen werden.

1 Einleitung

Biogas ist in Deutschland zu einer bedeutenden Quelle regenerativer Energie geworden. Es besteht in der Regel hauptsächlich aus Methan und Kohlendioxid mit geringen Anteilen von Stickstoff, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und weiteren Spurengasen. Nach der europäischen Explosionsschutzrichtlinie 1999/92/EG und ihrer nationalen Umsetzung in Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) und Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV) muss der Betreiber von Biogasanla-

gen eine Gefährdungsbeurteilung erstellen und Explosionsschutzmaßnahmen treffen, wie z. B. die Vermeidung von explosionsfähigen Gemischen (primärer Explosionsschutz). Grundlage für die Gefährdungsbeurteilung bilden die sicherheitstechnischen Kenngrößen der gefährlichen Stoffe. Im Fall von Biogasanlagen sind das u. a. die Explosionsgrenzen des Biogases im Gemisch mit Luft unter den jeweiligen Prozessbedingungen.

Biogas ist ein natürlich erzeugtes Gas, das bei der Zersetzung unterschiedlicher organischer Materialien in einer sauerstoffarmen Umgebung bei Gärprozessen entsteht. Die Zusammensetzung schwankt deshalb stark. Im Rohzustand besteht Biogas meist aus folgenden Komponenten [1]:

- Methan (45 Mol-% bis 75 Mol-%)
 - Kohlendioxid (25 Mol-% bis 55 Mol-%)
 - Wasserdampf (0 Mol-% bis 12 Mol-%)
 - Stickstoff (0 Mol-% bis 5 Mol-%)
 - Sauerstoff (0 Mol-% bis 2 Mol-%)
 - Schwefelwasserstoff (0 Mol-% bis 0,5 Mol-%)
- und Spuren von Ammoniak, Wasserstoff und höheren Kohlenwasserstoffen. Das Biogas wird in kleineren Anlagen meist direkt zur dezentralen Strom- und Wärmeenergieerzeugung genutzt. Dazu wird das Rohgas getrocknet, entschwefelt, einem Biogasmotor zugeführt und durch Kraft-Wärmekopplung Energie erzeugt, die ins Netz eingespeist werden kann. Einige größere Anlagen arbeiten Biogas zu Biomethan auf, das dann ins Erdgasnetz eingespeist werden kann. In der Entwicklung befinden sich zurzeit gekoppelte Anlagen, die sowohl Biogas als auch durch Elektrolyse von Wasser Wasserstoff erzeugen können (Power to Gas) [2]. Der Zweck solcher Anlagen ist es, die Leistungsspitzen bei Wind- und Solaranlagen sinnvoll zu verwerten und dabei die Gaspeichertechnik und das Blockheizkraftwerk der Biogasanlage zu nutzen.

Die unterschiedlichen Prozesse erfordern im Hinblick auf den Explosionsschutz eine differenzierte Betrachtung der Explosionsgrenzen der auf-

* Dr. Volkmar Schröder,
Robert Pahl,
Bundesanstalt für
Materialforschung
und -prüfung,
Fachbereich 2.1
„Gase, Gasanlagen“,
E-Mail: volkmar.schroeder@bam.de

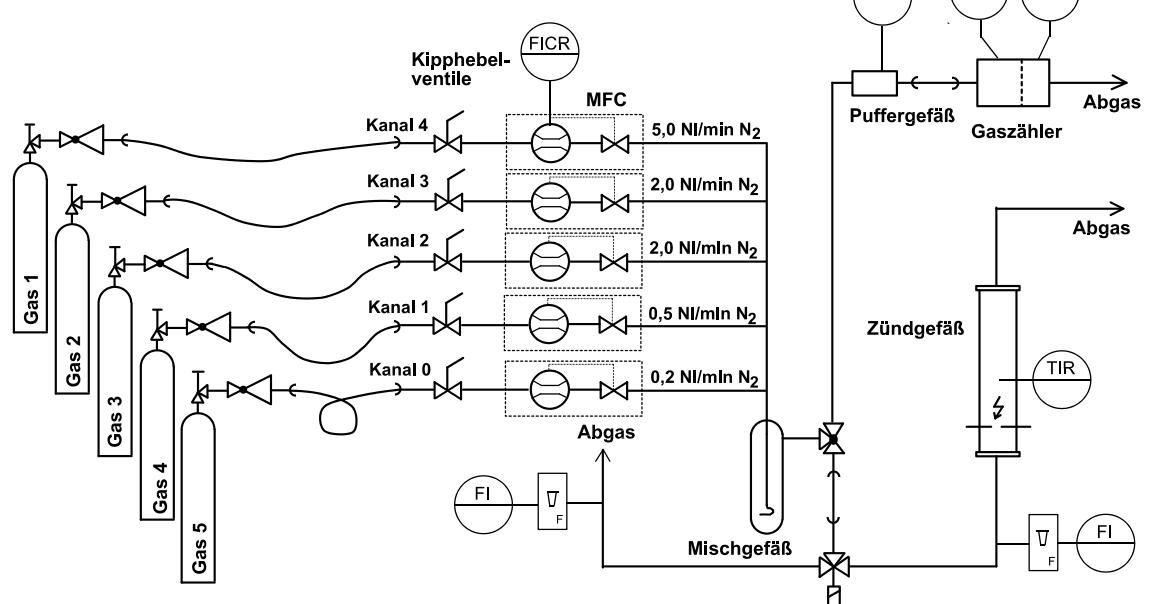
tretenden Gasgemische. In der BAM sind deshalb in den letzten Jahren die Explosionsbereiche von Gemischen aus Methan, Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf und Luft bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken als Eckdaten gemessen worden. Diese Messungen ermöglichen es nun, die Explosionsfähigkeit der Gasgemische in Biogasanlagen zuverlässig abzuschätzen.

2 Experimentelle Bestimmung der Explosionsgrenzen

Die europäische Norm zur Bestimmung von Explosionsgrenzen, EN 1839:2012 (Deutsche Fassung DIN EN 1839:2012-12 [3]), beinhaltet zwei Bestimmungsmethoden für Explosionsgrenzen: ein Rohrverfahren (T) und ein Bombenverfahren (B). Beide Verfahren werden in der Praxis für die experimentelle Bestimmung genutzt und liefern für die meisten brennbaren Gase und Dämpfe nur geringfügig abweichende Werte [4]. Die Verfahren sind in der Norm nur für Atmosphärendruck vorgesehen. Im Rohrverfahren wird ein offenes Zündgefäß (senkrechttes Glasrohr) genutzt. Hier ist es konstruktionsbedingt nicht möglich, bei höheren Anfangsdrücken zu messen. Beim Bombenverfahren werden die Explosionsversuche in einem geschlossenen Zündgefäß (Bombe) durchgeführt. Unter Beachtung der auftretenden Explosionsdrücke ist es hier prinzipiell möglich, Zündversuche bei hohen Anfangsdrücken durchzuführen. Zurzeit wird im Rahmen eines vom Bundeswirtschaftsministerium geförderten Projektes in der PTB und in der BAM an der Vorbereitung von Normen zur Ermittlung von Explosionskenngrößen bei nicht-atmosphärischen Bedingungen (Druck, Temperatur, anderen Oxidationsmittel als Luft) gearbeitet.

Bild 1:
Rohrapparatur der
BAM nach EN 1839,
Methode T

Gemischherstellung:
Kalibrierte Massendurchflussregler
(MFC)
Zündgefäß:
Heizbares, doppelwandiges Glasrohr,
Höhe 300 mm,
Durchmesser
80 mm,
Zündquelle:
Induktionsfunken
(15 kV, 30 mA, 0,5 s)
Zündkriterium:
Flammenausbreitung
um min. 100 mm



In Anlehnung an die EN 1839 sind für die Bestimmung der Explosionsbereiche die nachfolgend beschriebenen Apparaturen eingesetzt worden:

- Methan-Kohlendioxid-Gemische und Methan-Wasserdampf-Gemischen, Methode T
- Methan-Kohlendioxid-Gemische und Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische bei erhöhtem Anfangsdruck sowie Methan-Wasserstoff-Gemische, Methode B.

Die Apparaturen sind in den Bildern 1 und 2 schematisch beschrieben.

Zur Bestimmung der Explosionsgrenzen wurden die Brennstoffanteile bei Zündversuchen schrittweise solange variiert, bis gerade keine Reaktion mehr beobachtet werden konnte. Einige Untersuchungen sind mit einer Rohrapparatur nach Bild 1 an der Uni-GH-Paderborn durchgeführt worden [5]. Dort ist zur Vermeidung von Kondensation, z. B. bei Wasserdampfzusatz, das Zündgefäß in einem Wärmeschrank untergebracht worden.

3 Explosionsbereiche von Prozessgasen in Biogasanlagen

In Biogasanlagen findet man, je nach Prozessschritt, Gasgemische unterschiedlicher Zusammensetzung. Im Gärbehälter (Fermenter) sind bei Temperaturen von bis zu 60 °C Biogase zu finden, die mit Wasserdampf gesättigt sind. Im Gasspeicher dagegen ist bei Umgebungstemperatur der Wasserdampfanteil deutlich geringer. Für die Entschwefelung vor der Verbrennung im Blockheizkraftwerk wird dem Biogas in der Regel etwas Luft zugesetzt und das Biogas wird verdichtet. Bei der Erzeugung und beim Einspeisen von Wasserstoff im Enertrag-Projekt [2] sind Explosionsbereiche von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen bei der

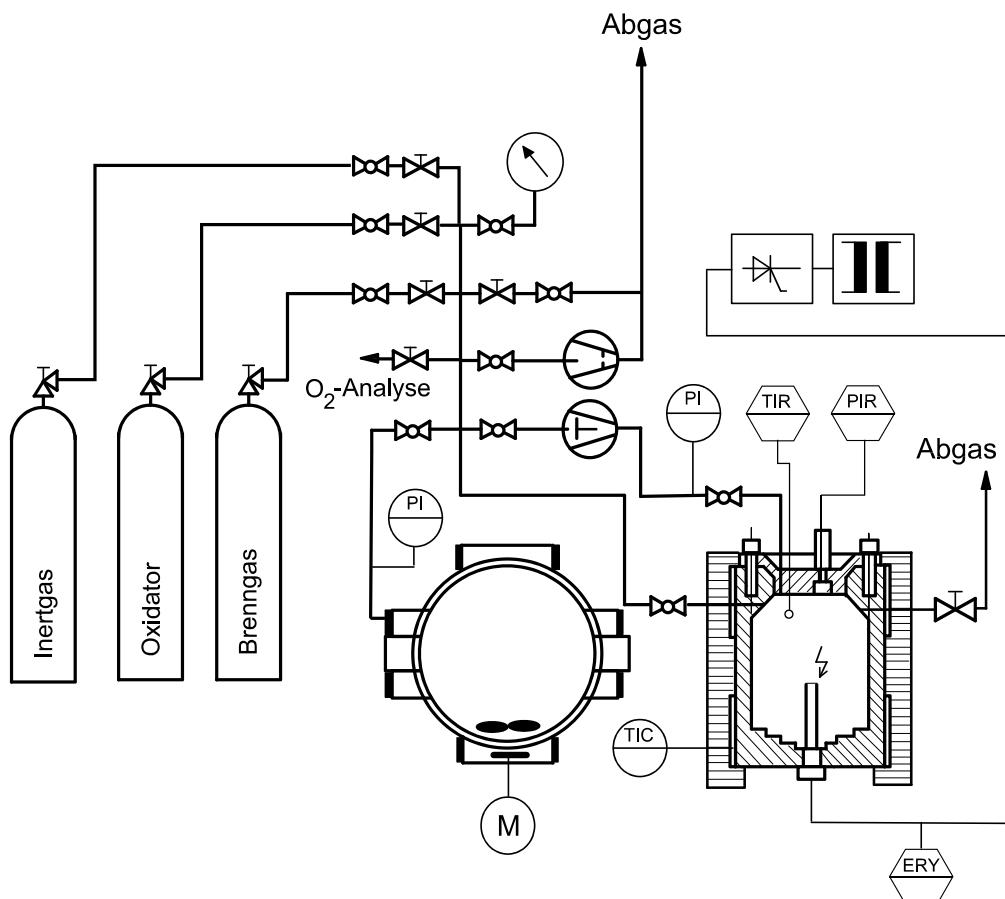


Bild 2:
Bombenverfahren
der BAM nach EN
1839, Methode B,
modifiziert für hohe
Anfangsdrücke

Gemischherstellung:
Nach Partialdrücken
der Komponenten im
Mischgefäß
Zündgefäß:
Heizbarer, druck-
fester Autoklav aus
Edelstahl, V = 6,0
bzw. 2,8 dm³,
H/D = 1
Zündquelle:
explodierender
Draht,
Ez = 10 J – 20 J
Zündkriterium:
Drucksteigerung um
≥ 5 %

Wasserelektrolyse und von Methan-Wasserstoff-Gemischen von Interesse.

3.1 Rohgas im Gasspeicher

Die Gasspeicher arbeiten in der Regel bei nur geringem Überdruck und Umgebungstemperatur. Für diesen Fall kann das Explosionsdiagramm von Methan/Kohlendioxid/Luft-Gemisch bei Atmosphärendruck zur Abschätzung der Explosionsgrenzen herangezogen werden. Die Anteile an Wasserdampf, Stickstoff und anderen Gasen sind vergleichsweise gering.

Die in Bild 3 gezeichnete Linie entspricht einem Biogas mit einem Methananteil von 70 Mol-% und einem Kohlendioxidgehalt von 30 Mol-%. Wird zu diesem Gemisch Luft zugegeben, bewegt man sich von der rechten Seite (kein Luftanteil) entlang der Linie durch den Explosionsbereich bis zur linken unteren Ecke (reine Luft).

Die Explosionsgrenzen des Biogases (70/30) kann man aus den Schnittpunkten der Linie mit dem Explosionsbereich berechnen, indem die jeweiligen Methan- und Kohlendioxidgehalte addiert werden (siehe auch Abb. 4). Die Sauerstoffgrenzkonzentration beträgt 13,6 Mol-% (entspricht bei Atmosphärendruck den Volumenanteilen in Vol.-%).

Für verschiedene Methananteile erhält man aus den Schnittpunkten mit dem Explosionsbereich

das nachfolgende Diagramm, das die Explosionsgrenzen der Biogase unterschiedlicher Zusammensetzung wiedergibt (siehe Bild 4). Deutlich sichtbar ist, dass die Explosionsgrenzen der Biogase mit steigendem Methananteil fallen. Dies gilt sowohl für die untere als auch für die obere Explosionsgrenze.

3.2 Rohgas im Gärbehälter (Fermenter)

Im Gärbehälter der Anlage ist Wasserdampf im Phasengleichgewicht zu berücksichtigen. Die Anteile im Gesamtgemisch entsprechen dem Wasserdampfdruck bei der entsprechenden Temperatur.

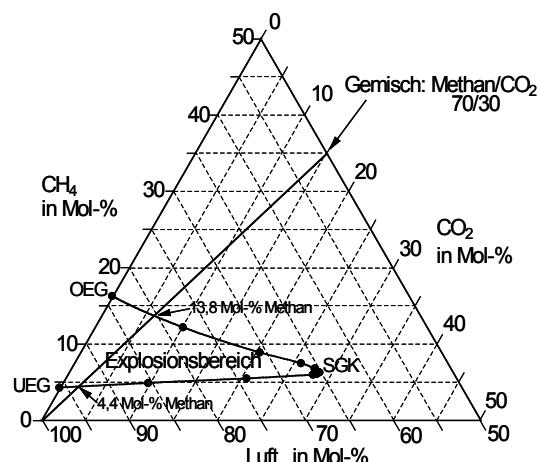
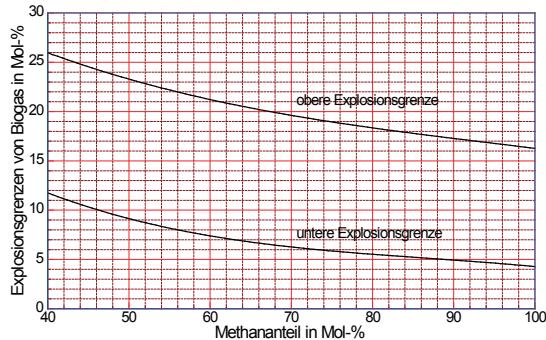


Bild 3:
Explosionsbereich
von Methan-Koh-
lendioxid-Luft-Gemi-
schen [6] bei 20 °C
und Atmosphären-
druck. Die gemes-
senen Explosions-
grenzen sind als Punkte
dargestellt worden.

Tabelle 1:
Dampfdruck des
Wassers im Gärbe-
hälter [7]

Temperatur in °C	Wasserdampfanteil in Mol-% (bei 101,3 kPa)
20	2,3
30	4,1
40	7,3
50	12,2
60	19,7

Bild 4:
Explosionsgrenzen
von Biogas im Gas-
speicher bei bekann-
tem Methananteil



Sicherheitstechnisch relevante Wasserdampfanteile sind erst bei höheren Temperaturen vorhanden. Wenn in einem solchen Fall Luft in den Fermenter gelangt, kann man die Explosionsfähigkeit der Gasphase konservativ aus einem Explosionsdiagramm Methan-Wasserdampf-Luft abschätzen (siehe Bild 5).

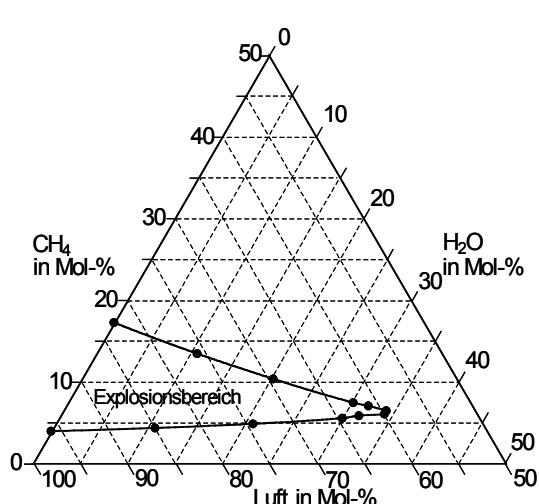
Dies ist zulässig, da der Wasserdampf eine etwas geringere molare Wärmekapazität als das Kohlendioxid hat. Man begeht somit sicherheitstechnisch keinen Fehler, wenn die Kohlendioxidanteile des Biogases dem Wasserdampfanteil zugeordnet werden. Der Explosionsbereich ist hier geringfügig größer als im Gaspeicher. Die Sauerstoffgrenzkonzentration beträgt 12,4 Mol-%.

3.3 Biogas nach einer Verdichtung

Nach der Aufbereitung und Verdichtung für den Gasmotor verändern sich ebenfalls die Explosionsgrenzen (Bild 6).

Insbesondere der Bereich der oberen Expl-

Bild 5:
Explosionsbereich
von Methan-Was-
serdampf-Luft-Gemi-
schen [6] bei 100 °C
und Atmosphären-
druck



sionsgrenze weitet sich auf. Dieses Verhalten ist typisch für Kohlenwasserstoffgase. Nimmt man hier wieder einen Methananteil von 70 Mol-% an, so erhält man im Vergleich zum Atmosphärendruck eine höhere obere Explosionsgrenze.

3.4 Wasserstoff bei der Power-to-Gas-Technologie

Bei der Wasserelektrolyse mit dem Diaphragma-Verfahren ist es energetisch vorteilhaft, Verfahren einzusetzen, die bei hohen Drücken arbeiten können. Dadurch wird einerseits Energie bei der Kompression des Wasserstoffs eingespart, zum anderen ist der elektrische Widerstand des Elektrolyten geringer [8]. Ursache ist das kleinere Volumen der Gasbläschen im flüssigen Elektrolyt bei hohen Drücken. Bei diesem Verfahren kommt es durch die Membranen zu Verunreinigungen des Wasserstoffs mit geringen Sauerstoffanteilen und umgekehrt. Sicherheitstechnisch ist daher die Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen von Wasserstoff im Gemisch mit Sauerstoff von Interesse (Bild 7).

Man erkennt, dass bei Atmosphärendruck die geringsten Verunreinigungen zulässig sind. Danach steigen die möglichen Wasserstoffanteile im Sauerstoff (UEG) wie auch die möglichen Anteile Sauerstoff im Wasserstoff (OEG) an. An der OEG wird das zulässige Maximum an Sauerstoff bei etwa 10 bar bis 20 bar erreicht.

3.5 Gemische aus Wasserstoff und Biomethan

Wenn Wasserstoff dem Erdgas oder Biomethan beigemischt wird, sind die Explosionsgrenzen solcher Wasserstoff-Methan-Gemische von Interesse. Vielfach werden in der Praxis die Explosionsgrenzen von Brenngasmischungen mithilfe des Ansatzes von Le Chatelier berechnet, wenn die Explosionsgrenzen der Einzelkomponenten bekannt sind.

$$EG_G = \frac{100}{\sum \frac{x_i \cdot 100}{EG_i}} \quad (1)$$

EG_G = Explosionsgrenze des Brenngasmisches in Mol-%,

EG_i = Explosionsgrenze des Brenngases i in Mol-%,

x_i = Stoffmengenanteil des Brenngases i im Brenngasgemisch.

Dieser Ansatz basiert auf der Annahme, dass die Verbrennungsenthalpien der Komponenten addiert werden können und die Flammtemperatur sowie molaren Wärmekapazitäten an den Explosionsgrenzen bei den Gemischen etwa gleich bleiben. In der Regel sind diese Voraussetzungen an der unteren Explosionsgrenze besser erfüllt als an der oberen Explosionsgrenze. Zudem darf die Verbrennungskinetik durch die jeweils andere Komponente nicht wesentlich beeinflusst werden. Dies ist oftmals bei chemisch ähnlichen Brennstoffen der Fall.

Für Gemische aus Wasserstoff und Methan sind die Explosionsbereiche in der BAM experimentell bestimmt worden. Bild 8 zeigt die unteren Explosionsgrenzen der Gemische. Anders als bei den Brenngas-Inertgas-Luft-Diagrammen sind beide Brenngase im Dreiecksdiagramm dargestellt worden. In Bild 8 (UEG) sind rechts der eingezeichneten Linien die Gemische explosionsfähig, in Bild 9 (OEG) findet man links der Linien explosionsfähige Gemische. Die eingetragenen Geraden stellen die nach Le Chatelier berechneten Explosionsgrenzen der Gemische dar.

In den Bildern ist sichtbar, dass es bei Gemischen aus Wasserstoff und Methan oftmals zu deutlich messbaren Abweichungen von der Regel nach Le Chatelier kommt. Die untere Explosionsgrenze von Gemischen bei Atmosphärendruck lässt sich noch in guter Übereinstimmung nach Le Chatelier berechnen. Bei Anfangsdrücken von 10 bar bzw. 100 bar werden die Differenzen zu den Messwerten bereits erheblich größer (siehe Bild 8). Allerdings sind die berechneten Werte sicherheitstechnisch konservativ (kleinere UEGs).

An den oberen Explosionsgrenzen findet man bereits bei Atmosphärendruck deutliche Abweichungen. Zudem liegen die berechneten Werte hier bereits im Explosionsbereich (siehe Bild 9).

4. Zusammenfassung

Um die sicherheitstechnische Datenbasis für den Betrieb von Biogasanlagen zu verbessern, sind in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung die Explosionsbereiche von Gemischen aus Methan, Wasserstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf experimentell bestimmt worden. Dazu sind Apparaturen nach EN 1839 in modifizierter Form verwendet worden. Mithilfe der gemessenen Explosionsdiagramme ist es möglich, die Explosionsfähigkeit von Rohgas in Biogasanlagen bei verschiedenen Prozessschritten genau zu bestimmen.

Zusätzlich ist für Anlagen mit Power-to-Gas-Technologie die Wasserelektrolyse sicherheitstechnisch betrachtet worden. Anhand der Druckab-

Bild 6:
Explosionsbereich von Methan-Kohlendioxid-Luft-Gemischen [6] bei 20 °C und 10 bar(abs.)

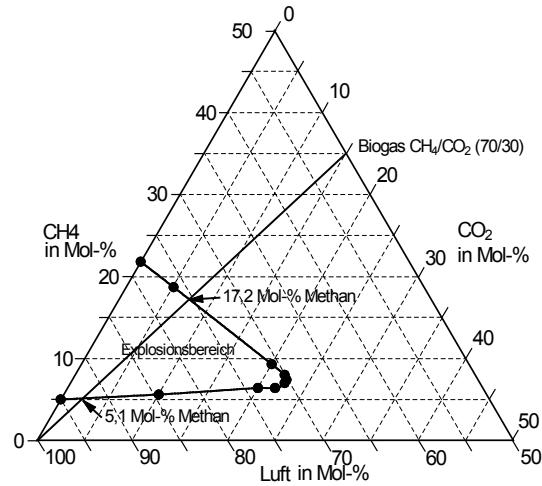


Bild 7:
Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen von Wasserstoff in Sauerstoff [8]

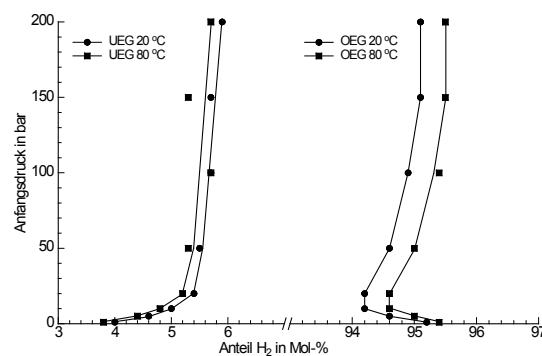


Bild 8:
Untere Explosionsgrenzen von Wasserstoff-Methan-Gemischen in Luft

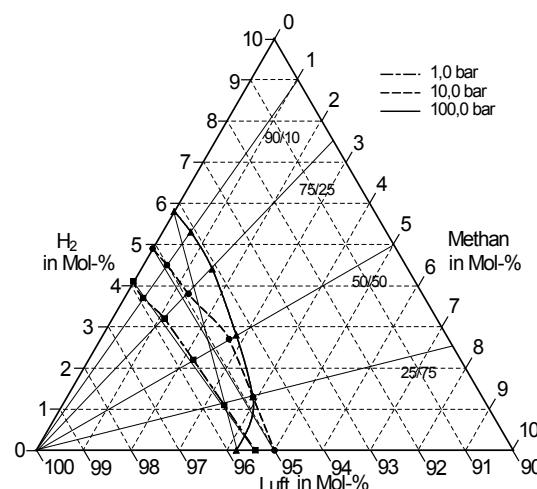
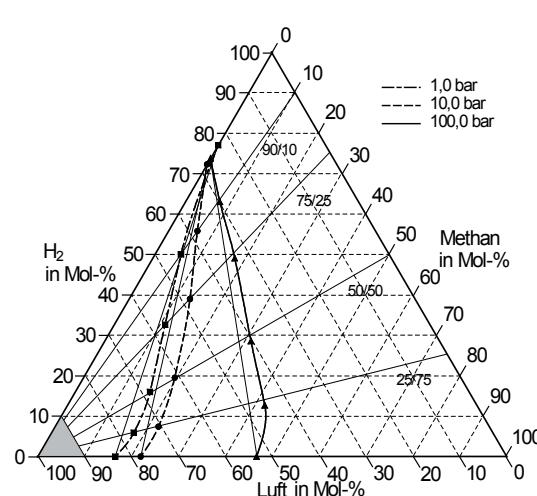


Bild 9:
Obere Explosionsgrenzen von Wasserstoff-Methan-Gemischen in Luft



hängigkeit der Explosionsgrenzen von Wasserstoff in Sauerstoff können mithilfe des Diagramms in Bild 7 maximal zulässige Verunreinigungen der Elektrolysegase festgelegt werden.

Für die Einspeisung von Wasserstoff in Biomethan waren die Explosionsgrenzen von Wasserstoff-Methan-Gemischen bei unterschiedlichem Anfangsdruck von Interesse. An den experimentellen Werten wird deutlich, dass für diese Brenngasmischungen in vielen Fällen die experimentellen Daten von der Regel nach Le Chatelier (siehe Gleichung 1) abweichen. Für zuverlässige, genaue Aussagen müssen deshalb die experimentellen Werte herangezogen werden.

Die bei den Untersuchungen ermittelten Daten wurden in die von der DECHEMA e. V., der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt und der BAM herausgegebenen Datenbank „CHEMSAFE“ [10] eingespeist. Diese Datenbank enthält von Fachleuten bewertete sicherheitstechnische Kenngrößen von mehreren tausend Stoffen und Gemischen. ■

Literaturverzeichnis

- [1] KAS-12, Merkblatt „Sicherheit in Biogasanlagen“, Kommission für Anlagensicherheit beim Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2009
- [2] www.enertrag.com/projektentwicklung/hybridkraftwerk.html
- [3] DIN EN 1839:2012-12, Deutsche Fassung der EN 1839, Beuth-Verlag, Berlin, 2012
- [4] Schröder, V., Daubitz, R.: Evaluation of Standard Test Methods for the Determination of Explosion Limits of Gases and Vapours, 11th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Praha, Czech Republic, 31 May – 3 June 2004
- [5] Stickling, J.: Einfluss von Inertgasen auf die Explosionsgrenzen organischer Gase und Dämpfe homologer Reihen – Experimentelle Bestimmung und Simulation, Fortschr.-Berichte, VDI-Reihe 3, Nr. 663, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000
- [6] Molnarne, M., Schendler, Th., Schröder, V.: Safety Characteristic Data, Volume 2: Explosion Regions of Gas mixtures, NW-Verlag, Bremerhaven, 2008
- [7] Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connal, J. P.: The Properties of Gases and Liquids, Fifth Edition, McGraw-Hill, New York 2001
- [8] Janssen, H., Bringmann, J. C., Emonts, B., Schroeder, V.: Safety-related studies on hydrogen production in high-pressure electrolyzers, Int. J. of Hydrogen Energy, **29**, (2004), S. 759–770
- [9] Le Chatelier, H. L.: Note sur le dosage du grisou par les limettes de` inflammabilite, Annales des mines **19** (1891), S. 388–395
- [10] „CHEMSAFE“ Datenbank mit bewerteten sicherheitstechnischen Kenngrößen, DECHEMA, BAM und PTB, Frankfurt a. M., <http://www.dechema.de/chemsafe.html>

Zündtemperaturen brennbarer Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Umschließung

Christian Papp*, Elisabeth Brandes*, Werner Hirsch*, Marcus Marx**

Einige Substanzen mit einer Normzündtemperatur zwischen 300 °C und 450 °C weisen im geschlossenen Gefäß bei 1 bar eine deutlich niedrigere Entzündungstemperatur auf. Das Verfahren nach Norm sowie ein abgewandeltes Verfahren zu Bestimmung der Entzündungstemperatur bei 1 bar im geschlossenen Gefäß werden beschrieben. Als mögliche Ursache für die Unterschiede werden Gasaustausch mit der Atmosphäre, Volumen und Material des Zündgefäßes sowie Kaltflammenreaktionen diskutiert. Die Ergebnisse der Versuchsreihen werden für mehr als 30 Stoffe aufgeführt.

1 Einleitung

Die sicherheitstechnische Kenngröße „Zündtemperatur“ – definiert unter anderem in der EN 14522 [1] – ist Grundlage für die Einteilung von Stoffen und explosionsgeschützten Geräten in Temperaturklassen. Sie wird jedoch vielfach auch als Parameter für das sichere Betreiben chemischer Verfahren oder industrieller Prozesse herangezogen. Gerade dieser zweite Aspekt hat es erforderlich gemacht, diese sicherheitstechnische Kenngröße auch bei nichtatmosphärischen Bedingungen zu betrachten. Bei diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass bestimmte Substanzen im geschlossenen Gefäß bei 1 bar eine signifikant tiefere Entzündungstemperatur zeigen als in der Normapparatur. Nachfolgend werden beide Verfahren vorgestellt und mögliche Ursachen für diese Abweichungen zur Normzündtemperatur an Hand experimenteller Untersuchungen diskutiert.

2 Bestimmungsverfahren

2.1 Normverfahren

Das in EN 14522 [1], DIN 51794 [2] bzw. IEC 60079-20-1 [3] beschriebene Bestimmungsverfahren verwendet als Zündgefäß einen offenen Erlenmeyerkolben mit einem Nennvolumen von 250 ml. Der Kolben befindet sich in einem Ofen,

der ein weitestgehend homogenes Temperaturfeld erzeugt. Die Oberkante des Erlenmeyerkolbens schließt mit der Oberkante des Ofens ab, sodass an der Öffnung des Kolbens nahezu Umgebungsbedingungen herrschen. Die Messstelle für die Ermittlung der Zündtemperatur befindet sich an der äußeren Kolbenwand in einer Höhe von 2,5 cm über dem Kolbenboden. Zur (Zünd-)Temperaturermittlung wird ein Thermoelement von Typ K mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet (Messthermoelement). In der Norm ist eine sichtbare Flamme als Zündkriterium festgelegt, die in einem über der Kolbenöffnung angebrachten Spiegel durch den Experimentator erkannt werden kann. Die Bestimmung der Zündtemperatur erfolgt iterativ, indem die Temperatur des Zündgefäßes und die in den Erlenmeyerkolben eingebrachte Menge solange variiert werden, bis die niedrigste Temperatur gefunden ist, bei der eine Zündung beobachtet wird. Die Probe wird dabei in Portionen mit kurzem Zeitabstand (ca. 2 Portionen je Sekunde) in den Kolben dosiert.

2.2 Ermittlung der Zündtemperatur im geschlossenen Gefäß bei 1 bar

Das geschlossene Edelstahlgefäß, welches für die Ermittlung der Zündtemperatur unter isochoren Bedingungen verwendet wurde, besitzt ein Innenvolumen von 320 ml. Die Heizung ist so ausgelegt, dass ein möglichst homogenes Temperaturfeld im Inneren des Gefäßes erzeugt wird. Die Dosierung der zu testenden Substanzen erfolgt mithilfe einer Spritze in das Gefäß, dessen Druck so abgesenkt ist, dass sich nach Zugabe der Substanz die gewünschte Konzentration bei 1 bar ergibt. Da es sich um ein vollständig geschlossenes Gefäß handelt, ist ein an die Norm angelehntes visuelles Zündkriterium nur schwer realisierbar. In den Versuchsreihen zur Bestimmung der Zündtemperatur bei erhöhten Ausgangsdrücken hat sich als Kriterium ein Temperaturanstieg von mindestens 50 K in Verbindung mit einem 10%igen Druck-

* Christian Papp, Dr. Elisabeth Brandes, Dr. Werner Hirsch, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Fachbereich 3.4 „Grundlagen des Explosionschutzes“, E-Mail: elisabeth.brandes@ptb.de

** Marcus Marx, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Tabelle 1:
Vergleich der Bestimmungsverfahren im geschlossenen Gefäß und im offenen Erlenmeyerkolben (Normverfahren)

Normverfahren	geschlossenes Gefäß
isobare Bedingungen	isochore Bedingungen
Gasaustausch mit der Umgebung	kein Gasaustausch
Gefäß aus Glas	Gefäß aus Edelstahl
Gefäßvolumen: 200 ml	Gefäßvolumen: 320 ml

anstieg ergeben. Dieses Kriterium wird auch für die Messungen im geschlossenen Gefäß bei 1 bar angewendet. Dazu sind zwei 0,5-mm-Thermoelemente sowie ein piezoresistiver Druckaufnehmer vorhanden. Die Thermoelemente sind so im oberen und mittleren Bereich des Zündgefäßes angebracht, dass eine Beeinflussung der Flammenausbreitung weitestgehend ausgeschlossen ist. Der Behälter ist zusätzlich mit einer über einen Quarzglasstab angekoppelten Photodiode, welche eine optische Detektion ermöglicht, ausgerüstet. Da jedoch die Qualität des Photodiodesignals – aufgrund Verschmutzung – nicht dauerhaft sichergestellt werden kann, wird es nur als zusätzliches Evaluationskriterium verwendet. Der Ablauf für die Ermittlung der Entzündungstemperatur im geschlossenen Gefäß ist dem genormten Verfahren angeglichen.

2.3 Unterschiede zwischen den Verfahren

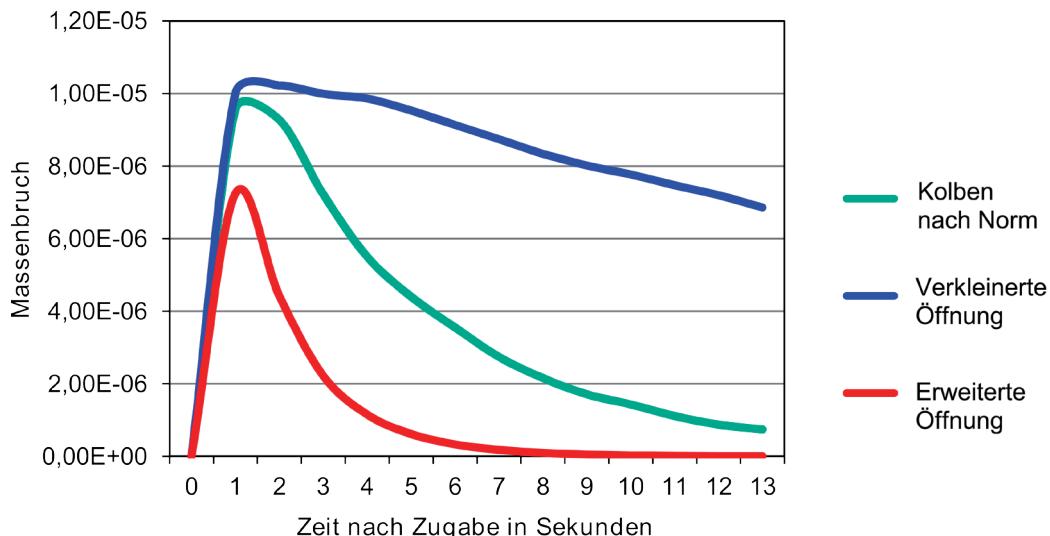
Tabelle 1 zeigt die wichtigsten Unterschiede der beiden Bestimmungsverfahren.

3 Einflüsse auf die Zündtemperatur

3.1 Material des Zündgefäßes

Frühere Untersuchungen [4, 5] haben sich bereits mit dem Einfluss der Oberfläche des Zündgefäßes auf die Entzündbarkeit beschäftigt. Dabei konnte zwar ein Einfluss der Behälterinnenoberfläche auf die Zündtemperatur gezeigt werden, mit maximal 20 K liegt dieser jedoch im Rahmen der Messunsicherheit des Bestimmungsverfahrens nach Norm.

Bild 1:
Massenanteil von H_2O über der Zeit bei Erlenmeyerkolben mit unterschiedlichen Kolbendurchmessern. Die Kollbentemperatur beträgt 277 °C.



3.2 Gasaustausch mit der Umgebung

Beim Normverfahren wird ein Teil der dosierten Substanz durch die entstehende Konvektion aus dem offenen Erlenmeyer ausgetragen, während die kalte Umgebungsluft in den Kolben fließt. Dieser Einfluss des Gasaustausches mit der Umgebung wurde im Rahmen dieser Arbeit näher betrachtet. Hierzu wurden Untersuchungen an Erlenmeyerkolben mit unterschiedlich großer Kolbenöffnung (\varnothing : 10 mm, 27 mm, 40 mm) durchgeführt. Je größer der Kolbendurchmesser ist, desto schneller sollte der Gasaustausch mit der Umgebung stattfinden. Dies konnte qualitativ durch Versuchsreihen mit Strömungsprüfern visualisiert und durch gaschromatographische Analysen bestätigt werden. Mittels der Software ANSYS-CFX konnte dies auch simuliert werden. Die Simulation wurde für das nichtreaktive System Wasser – Luft bei unterschiedlichen Kolbentemperaturen durchgeführt. Die Simulation bestätigt die Vermutung des schnelleren Gasaustausches mit der Umgebung bei größerem Kolbendurchmesser (Bild 1). Wie Tabelle 2 zeigt, hat die Größe der Kolbenöffnung bei allen Substanzen einen messbaren Einfluss auf die Temperatur der Entzündung. Zur Erklärung der deutlich niedrigeren Entzündungstemperatur einiger Stoffe bei 1 bar im geschlossenen Gefäß ist er jedoch bei weitem nicht ausreichend.

3.3 Größe des Zündgefäßes

Aus den Theorien der Selbstzündung folgt, dass die Temperatur der Entzündung mit zunehmender Größe des Zündgefäßes (genauer: mit abnehm-

Gefäß	Brennbare Komponente	Zündtemperatur / Entzündungstemperaturen		
		1-Propanol	Heptanon-3	Ethylhexanoat
Kolben nach Norm (Ø: 27 mm)		385 °C	408 °C	395 °C
erweiterte Öffnung (Ø: 40 mm)		441 °C	444 °C	437 °C
verkleinerte Öffnung (Ø: 10 mm)		380 °C	385 °C	365 °C
geschlossenes Gefäß		385 °C	205 °C	253 °C

dem Verhältnis Oberfläche : Volumen) abnimmt. Dieser Effekt ist experimentell nachgewiesen [6, 7, 8] und ist bei der sicherheitstechnischen Beurteilung großer technischer Apparaturen zu berücksichtigen. Da das Volumen des bei den vorliegenden Versuchsreihen eingesetzten, geschlossenen Gefäßes jedoch nur wenig größer als das des Erlenmeyerkolbens nach Norm ist, kann dadurch die zur Zündung erforderliche Temperatur nur um wenige K beeinflussen werden. Die für einige Stoffe beobachtete starke Absenkung der Entzündungstemperatur kann damit nicht erklärt werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die diskutierten Effekte zwar eine Änderung der Entzündungstemperatur durch den geänderten Versuchsaufbau bewirken können, aber selbst zusammengenommen die Größe der Temperaturerniedrigung, die für einige Stoffe festzustellen ist, nicht erklären können.

3.4 Kaltflammenreaktionen

Um die Vorgänge im Erlenmeyerkolben mit denen im geschlossenen Gefäß zu vergleichen, wurden im Inneren des Erlenmeyerkolbens vier über die Höhe verteilte 0,5-mm-Thermoelemente angebracht und über der Kolbenöffnung eine Kamera installiert.

Dabei war bei den Substanzen, die im geschlossenen Gefäß eine deutlich niedrigere Zündtemperatur zeigen, im Erlenmeyerkolben im Bereich dieser Temperaturen deutlich ein schwachblaues Leuchten innerhalb des Kolbens zu erkennen (Bild 2). Um diese Aufnahmen zu erstellen, wird nach der Zugabe der zu prüfenden Substanz eine Langzeitaufnahme (mindestens 30 Sekunden) ausgelöst.

Ein derartiges schwachblaues Leuchten ist charakteristisch für das Auftreten sogenannter „Kalter Flammen“. Gleichzeitig mit seinem Auftreten wurde von einem oder mehreren Thermoelementen im Inneren des Kolbens ein Temperaturanstieg zwischen 50 K und 150 K registriert. In der Regel wurde der Temperaturanstieg von dem Thermoelement registriert, das im Kolben auf Höhe des Messthermoelementes angebracht war. Die Temperaturanstiegsgeschwindigkeit (dT/dt) betrug dabei zwischen 20 K/s und 30 K/s. Betrug

der Temperaturanstieg weniger als 50 K, konnten keine blauen Leuchterscheinungen nachgewiesen werden. Bei einer Zündung nach Norm (Auftreten einer visuell detektierbaren Flammenerscheinung) wird von den Thermoelementen im Kolben ein steiler Temperaturanstieg ($dT/dt > 150 \text{ K/s}$) von mehr als 200 K registriert. In einigen Fällen trat zwischen der Zündtemperatur nach Norm und der Kaltflammenreaktion ein Temperaturbereich auf, bei dem keine offensichtlichen Reaktionen nachweisbar waren. Dieses Verhalten ist in der Literatur als „Negativer Temperaturkoeffizient“ [9, 10] beschrieben. Bild 3 zeigt dies am Beispiel von Butylbutyrat.

4 Ergebnisse

Bild 4 zeigt den Vergleich der nach Norm bestimmten Zündtemperaturen mit den im geschlossenen Gefäß bei 1 bar gemessenen Entzündungstemperaturen. Als Kriterium wurde in allen Fällen ein Temperaturanstieg von mindestens 50 K in Verbindung mit einem 10%igen Druckanstieg herangezogen. Die Werte für die Normzündtemperatur sind der Datenbank CHEMSAFE [11] entnommen. Deutlich zu erkennen ist der Temperaturbereich, in dem für einige Substanzen Abweichungen von mehr als 50 K festgestellt werden. Bei den Stoffen, die eine so deutliche Abweichung zur Normzündtemperatur zeigen, handelt es sich hauptsächlich um Ester (Bild 4) und Ketone (Bild 5) mit einer Normzündtemperatur zwischen 300 °C und 450 °C.

Tabelle 3 zeigt Beispiele der ermittelten Messwerte.

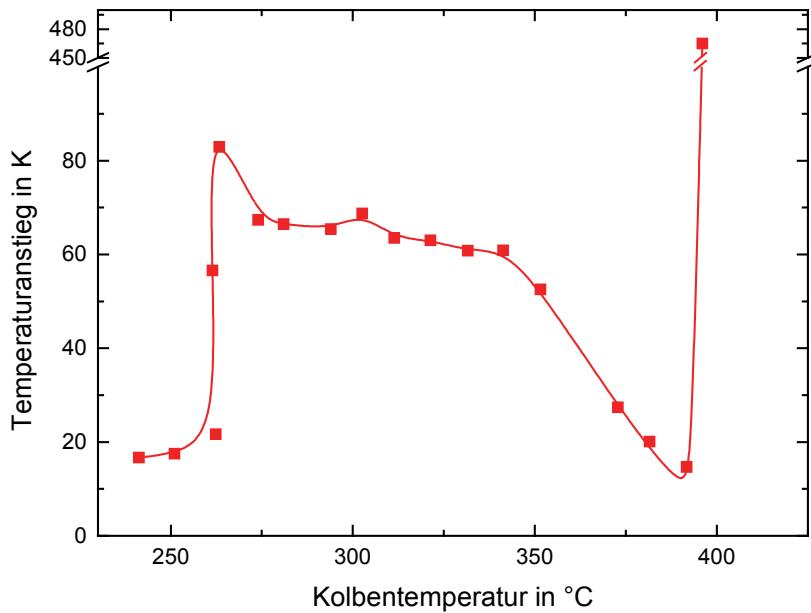
Wie Tabelle 3 zeigt, korreliert die KaltflammenTemperatur, die im Erlenmeyerkolben ermittelt wurde, gut mit der im geschlossenen Gefäß bei



Tabelle 2:
Vergleich der in unterschiedlichen Gefäßen ermittelten Zündtemperaturen

Bild 2:
Langzeitaufnahme (30 s) einer „kalten Flamme“ (Kamera über Öffnung des Erlenmeyerkolbens)

Bild 3:
Negativer Temperaturkoeffizient von Butylbutyrat. Gezeigt wird der maximale Temperaturanstieg in der Gasphase im Erlenmeyerkolben.

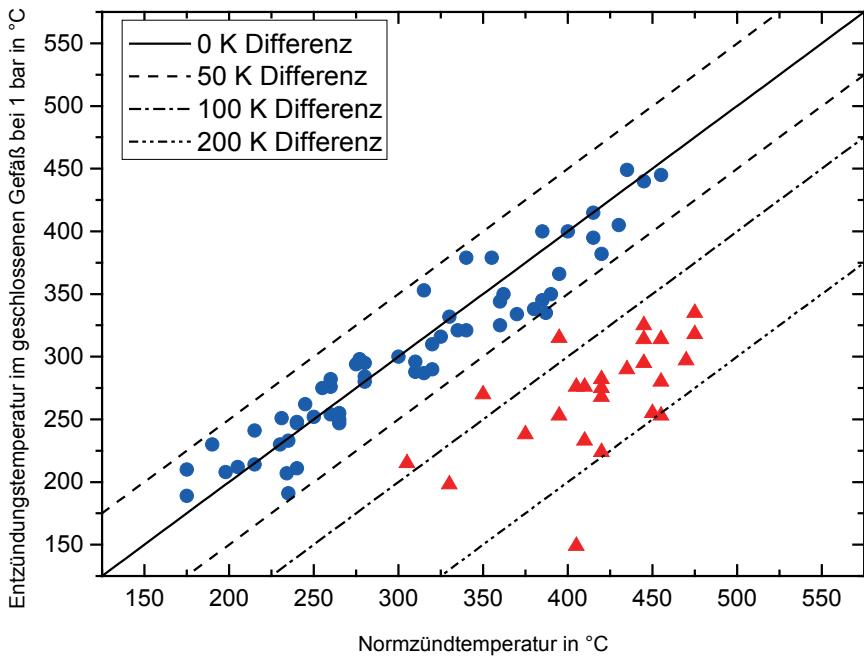


1 bar bestimmten Entzündungstemperatur. Da „Kalte Flammen“ der erste Teil einer Zwei-Stufen-Zündung [12] sein können, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass unter den isochoren Bedingungen, wie sie in einem geschlossenen Gefäß herrschen, eine Zwei-Stufen-Zündung ablaufen kann, die durch einen größeren Temperaturabstand zwischen den beiden Stufen charakterisiert ist. Im offenen Gefäß scheint eine derart charakterisierte Zwei-Stufen-Zündung nicht möglich. Zwei-Stufen-Zündungen mit sehr geringem Temperaturabstand zwischen den beiden Stufen sind jedoch auch im offenen Gefäß nicht auszuschließen.

Das aktuell in der Norm (EN 14522, IEC 60079-20-1) beschriebene Verfahren sieht keine detaillierte Vorgehensweise vor, um die Kaltflam-

mentemperaturen zu ermitteln. Da das Auftreten kalter Flammen im offenen Erlenmeyerkolben immer von einem Temperaturanstieg zwischen 50 K und 150 K begleitet ist, könnte dies als Screening für die Identifizierung solcher Substanzen genutzt werden, die im geschlossenen Gefäß eine deutlich niedrigere Entzündungstemperatur zeigen. Die Verwendung eines zusätzlichen Thermoelementes in Inneren des Erlenmeyerkolbens auf Höhe des Messthermoelementes könnte als einfache Modifizierung in das genormte Bestimmungsverfahren aufgenommen werden. Weitere Modifikationen an der aktuell genormten Apparatur wären nicht notwendig, um den Bereich „Kalter Flammen“ zu detektieren. ■

Bild 4: Vergleich der Zündtemperatur nach Norm und der im geschlossenen Gefäß bei 1 bar gemessenen Zündtemperaturen.



Substanz	Methode	Zündtemperaturen gemessen in °C		
		Zündtemperatur nach Norm	Temperatur für das Auftreten „Kalter Flammen“ *	Entzündungstemperatur im geschlossenen Gefäß **
Butanon		475	335	323
Pantanon-2		445	308	301
Hexanon-2		420	209	214
Heptanon-3		410	207	207
Heptanon-2		305	223	215
Heptanon-4		420	235	225
Octanon-3		234	230	207
Nonanon-2		240	220	211
Ethylformiat		420	382	380
Propylacetat		455	280	273**
Butylacetat		395	290	265
Amylacetat		350	265	252
Hexylacetat		265	250	227**
Ethylpropionat		455	314	297**
Ethylbutyrat		445	295	261**
Ethylhexanoat		395	232	245
Ethylvalerat		450	255	265**
Propylpropionat		445	291	312
Methylbutyrat		455	445	430**
Propylbutyrat		435	285	290
n-Butylbutyrat		395	270	360
Methylvalerat		420	278	292**
1-Propanol		385	380	385**
1-Pentanol		320	296	299
2-Methylbutan		420	282	295**
Cyclopentan		320	299	273**
i-Octan		410	276	276**
Di-n-butylamin		260	273	270
1,4-Dioxan		375	243	230

Tabelle 3:
Zündtemperaturen,
Entzündungstempe-
raturen im geschlos-
senen Gefäß bei
1 bar und Tempe-
raturen, bei denen
kalte Flammen nach-
gewiesen wurden,
der untersuchten
Substanzen

* nicht nach Norm
gerundet

** Die Entzündungs-
temperatur wurde
in einem Gefäß mit
einem Innenvolumen
von 1 Liter ermittelt.

Literaturverzeichnis

- [1] EN 14522 (2005): Bestimmung der Zündtemperatur von Gasen und Dämpfen
- [2] DIN 51794 (2003): Prüfung von Mineralölkohlenwasserstoffen – Bestimmung der Zündtemperatur
- [3] IEC 60079-20-1 (2012): Material characteristics for gas and vapour classification – Test methods and data
- [4] Frank, C., Blackham, A.: Spontaneous Ignition of Organic Compounds. Ind. Eng. Chem., **44** (4), (1952), S. 862–867
- [5] Kaescher-Krischer, B., Wagner, H.: Die Zündung von Brennstoff-Luft-Gemischen an heißen Oberflächen. Brennstoff-Chemie, **39** (3/4), (1958), S. 33–64
- [6] N. Setchkin: J. Reseach NBS, **53**, (1954), S. 44–69
- [7] T. J. Snee, J. F. Griffiths: Comb. Flame, **75**, (1989), S. 381–395
- [8] R. D. Coffee: 13th Loss Prev. Symp. AIChE, (1979), S. 74–82
- [9] Barnard, J., Watts, A.: Cool-flame oxidation of ketones. Symposium (International) on Combustion, **12** (1), (1969), S. 365–373
- [10] Grey, B. F.: Unified Theory of Explosions, Cool Flame and Two-Stage-Ignitions, Journal of Physical Chemistry, (1968), S. 1603–1609
- [11] CHEMSAFE-Datenbank, Frankfurt am Main
- [12] Fish, A., Read, I., Affleck, W., Haskell, W.: The controlling role of cool flames in two-stage ignition. Combustion and Flame, **13** (1), (1969), S. 39–49

Bild 5:
Zündtemperatur
nach Norm im ge-
schlossenen Gefäß
bei 1 bar sowie die
ermittelte Kaltflam-
mentemperatur der
untersuchten Ester

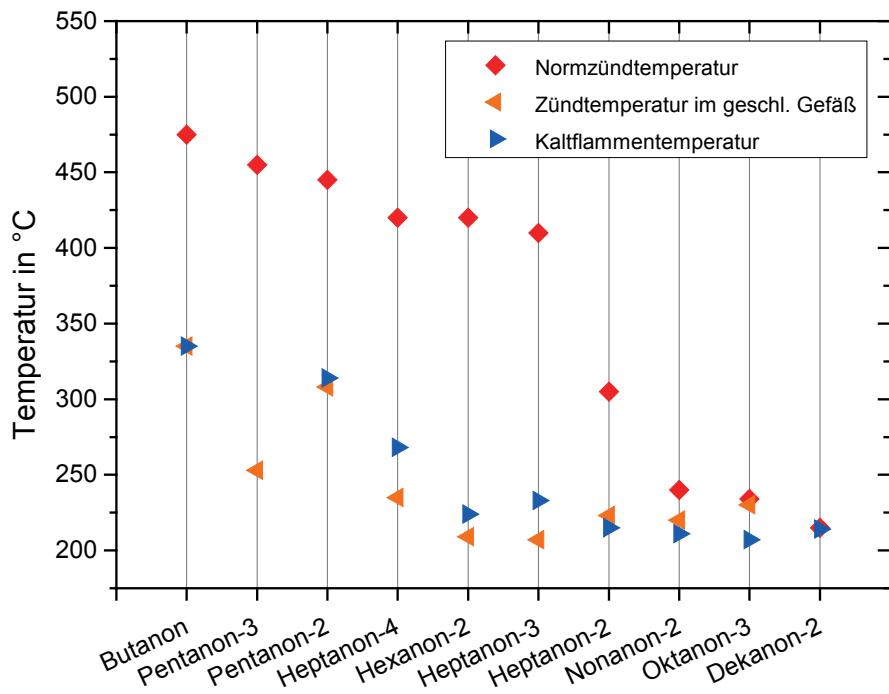
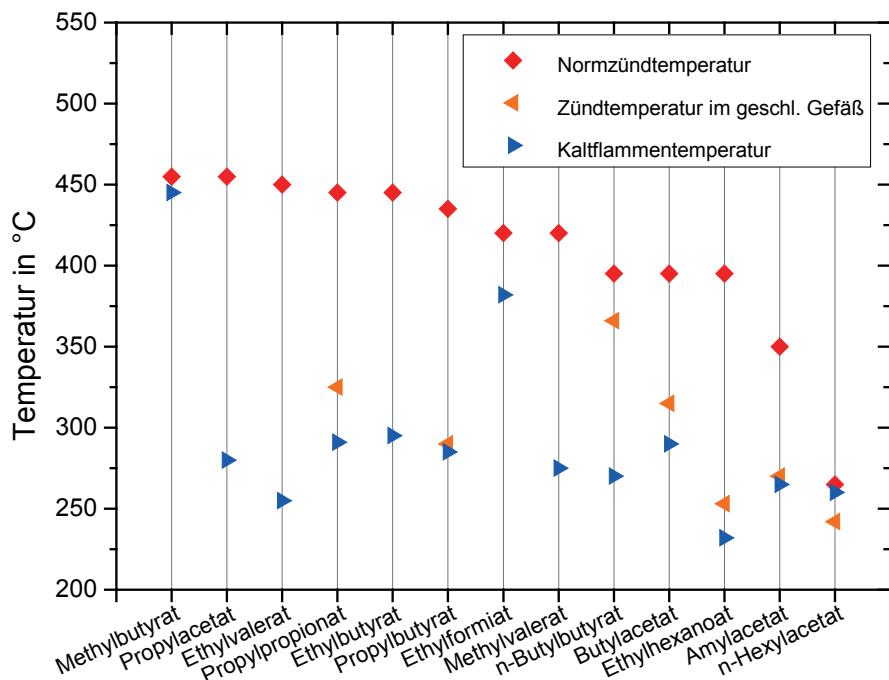


Bild 6:
Zündtemperatur
nach Norm im ge-
schlossenen Gefäß
bei 1 bar sowie die
ermittelte Kaltflam-
mentemperatur der
untersuchten Ketone



Zündwirksamkeit von Ultraschall beim Einsatz in explosionsfähigen Atmosphären

Lars Hendrik Simon*, Thomas Fedtke**, Volker Wilkens**, Michael Beyer*

Ultraschall ist nach EN 1127-1:2011 [1] und den Technischen Regeln für Betriebssicherheit (TRBS) 2152 Teil 3 [2] eine von 13 Zündquellenarten. Für den Einsatz in explosionsfähigen Atmosphären ist derzeit ein Grenzwert von 1 mW/mm^2 festgelegt. Allerdings basiert dieser Grenzwert auf theoretischen Betrachtungen in Analogie zu anderen Zündquellen, zu denen keine aussagekräftigen Veröffentlichungen oder Aufzeichnungen existieren. In Anbetracht neuer Einsatzmöglichkeiten von Ultraschall in der Industrie war es nötig, den bestehenden Grenzwert durch experimentelle und theoretische Untersuchungen zu überprüfen. Dabei ist es erstmals gelungen, mittels Ultraschall explosionsfähige Atmosphären zu zünden [3]. Gleichzeitig haben die Untersuchungen ergeben, dass der bestehende Grenzwert erheblich ausgeweitet werden kann. Insbesondere zeigte sich, dass eine direkte Zündung einer explosionsfähigen Atmosphäre durch den Ultraschall nicht möglich ist. Stattdessen erfolgt die Zündung an der heißen Oberfläche eines durch die Absorption der Ultraschallwelle erwärmten Mediums im Ultraschallfeld. Zudem empfiehlt sich eine Unterscheidung von Ultraschall in gasförmigen und in flüssigen Medien. Für beide Fälle lassen sich technische Maßnahmen feststellen, mit denen die Zündung durch Ultraschall verhindert werden kann.

1 Einleitung

In der EN 1127-1:2011 [1] und den TRBS 2152 Teil 3 [2] wird Ultraschall als eine von 13 Zündquellen genannt und ein Grenzwert von 1 mW/mm^2 festgelegt. Allerdings basiert dieser Grenzwert auf Analogiebetrachtungen zu anderen Zündquellen anstatt auf experimentellen Untersuchungen. Ferner existieren keine aussagekräftigen Veröffentlichungen oder Aufzeichnungen, die Aufschluss über die Entstehung dieses Grenzwertes geben. Außerdem unterscheidet dieser

Grenzwert nicht zwischen der Einkopplung der Schallwelle in ein gasförmiges oder ein flüssiges Medium. Gleichzeitig wird Ultraschall in der Industrie in vielfältigen Bereichen eingesetzt. In der Messtechnik wird er zur Füllstands- sowie der Durchflussmessung verwendet [4]. Starke Luft-Ultraschallfelder lassen sich zum Abscheiden von Stäuben und Partikeln [5], zur Levitation [6] und zur Herstellung von Lacken verwenden [7]. Bei Anwendungen in Flüssigkeiten wird meist die durch Ultraschall angeregte akustische Kavitation ausgenutzt. So lassen sich in der Reinigungstechnik durch die dabei auftretenden Mikroströmungen hohe Oberflächenreinheiten erzielen. In der Prozesstechnik dienen die extremen Bedingungen in und um die Kavitationsblasen unterschiedlichen Zielen. So kann die Kavitation zum Homogenisieren, Emulgieren und zum Aufschluss von Zellen verwendet werden. Außerdem beschleunigt die Kavitation den Ablauf chemischer Reaktionen [5, 8, 9].

In vielen der genannten Bereiche kann der Ultraschall in Kontakt mit explosionsfähigen Atmosphären kommen. So stellt sich in Anwendungen bei der Füllstandsmessung in Silos oder in der Abscheidung von Partikeln insbesondere die Frage nach der Zündwirksamkeit von Ultraschall gegenüber Stäuben. In Reinigungsbädern und in der Prozessindustrie wird der Ultraschall zum Teil in brennbaren Flüssigkeiten eingesetzt, wo sich an Flüssigkeitsoberflächen explosionsfähige Dampf-Luft-Gemische bilden könnten. Letztlich könnte es in benachbarten gasgefüllten Kavitationsblasen zu Zündungen kommen, die in ein größeres explosionsfähiges Volumen durchschlagen.

Recherchen hinsichtlich Explosionsunfällen, die sich auf Ultraschall als Zündquelle zurückführen lassen, ergaben jedoch, dass keine solchen Unfälle bekannt sind. Auch finden sich in der Fachliteratur keine Quellen, aus denen eine von Ultraschall ausgehende Zündgefahr hervorgeht [10].

* Lars Hendrik Simon,
Dr. Michael Beyer,
Physikalisch-Technische Bundesanstalt,
Fachbereich 3.7
„Zündquellsicherheit“,
E-Mail:
lars.h.simon@ptb.de

** Dr. Thomas Fedtke,
Dr. Volker Wilkens,
Physikalisch-Technische Bundesanstalt,
Fachbereich 1.6
„Schall“

Aus dieser Situation folgt, dass allgemein angenommen wird, dass der Grenzwert einen großen Sicherheitsfaktor enthält. Dieser Sicherheitsfaktor wird als ein Hemmnis für Innovationen bei Anwendungen von Ultraschall empfunden, schafft jedoch keine zusätzliche Sicherheit, wenn nichts über seine tatsächliche Größe und Ausprägung bekannt ist. Deswegen war es notwendig, die Zündquelle Ultraschall neu zu untersuchen und eine Datenbasis zu schaffen, die nun eine sicherheitstechnische Neubewertung ermöglicht. Zentrale Fragestellung war es, ob sich überhaupt durch Ultraschall Explosionen hervorrufen lassen, und wenn ja, mit welchen Maßnahmen solche Zündungen ausgeschlossen werden können. Dabei wurde nur das Ultraschallfeld selbst betrachtet. Zündgefahren, die durch die mechanischen und elektrischen Komponenten bei der Erzeugung des Ultraschalls entstehen, sind nicht Teil der Untersuchung, da sie andere Zündquellen betreffen (z. B. elektrische Ausgleichsströme, elektrische Anlagen, mechanische Funken, heiße Oberflächen).

Erstmals wurden mittels Ultraschall Zündungen von explosionsfähigen Atmosphären ausgelöst. Die Bedingungen, unter denen sich Zündungen erzeugen lassen, sind jedoch extrem, sodass sich Maßnahmen formulieren lassen, mit denen Zündungen durch Ultraschall ausgeschlossen werden können. Diese sollen im vorliegenden Artikel dargestellt werden.

2 Ultraschall bei Einkopplung in gasförmige Medien

2.1 Theoretische Betrachtungen

Grundsätzlich erfolgt die Ausbreitung von Ultraschall in Fluiden, d. h. Gasen und Flüssigkeiten, den gleichen Gesetzmäßigkeiten [11]. Allerdings

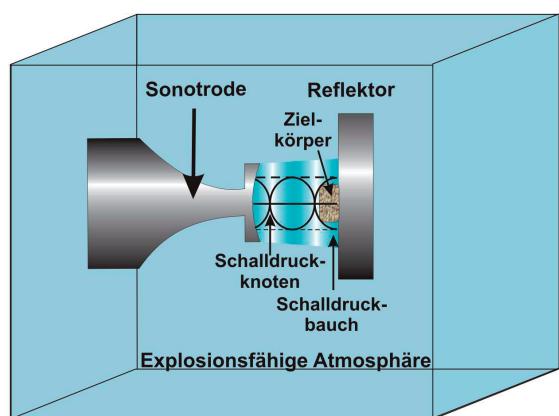


Bild 1:
Worst-Case-Situation bzgl. der Zündwirksamkeit von Ultraschall bei direkter Einkopplung in eine explosionsfähige Atmosphäre. Das Stehwellenfeld ist durch helle Bereiche für Schalldruckknoten (geringe Dichte) und dunkle Bereiche für Schalldruckbauche (hohe Dichte) angedeutet.

sind der Erzeugung hoher Schallpegel in gasförmigen Medien aufgrund des großen Impedanzunterschiedes zwischen Sender und Gas technische Grenzen gesetzt. Dieser Effekt spielt mit wachsender Frequenz eine immer größere Rolle, da für hohe Frequenzen immer kleinere piezoelektrische Schichten erforderlich sind [4], die nur begrenzt hohen Spannungen ausgesetzt werden können. Gegenüber Flüssigkeiten ist dieser Effekt weniger kritisch, da die Ankopplung an die Flüssigkeit mit geringeren Verlusten behaftet ist.

Für Erzeugung hoher Schalldrücke werden in Luft „Hörner“ auf den Schallwandler aufgebracht, die eine Schallschnelletransformation bewirken und als Sonotroden bezeichnet werden [4]. Diese müssen jedoch einem vielfachen der halben Wellenlänge entsprechen, sodass die Abmessungen für hohe Frequenzen sehr klein ausfallen müssten. Dies wirkt sich negativ auf die abgestrahlte Leistung aus. Gleichzeitig muss das Material der Sonotrode die inneren mechanischen Spannungen verkraften, was die Erzeugung hoher Schallschnellen und -drücke begrenzt. Aus diesen Gründen werden für Leistungsanwendungen in Gasatmosphären Frequenzen von einigen 10 kHz mit Wellenlängen im Zentimeterbereich gewählt. Dadurch ist jedoch eine Fokussierung der Schallwelle auch auf diese Größenordnung begrenzt.

Durch Resonanzüberhöhung lassen sich in Stehwellenfeldern maximale Schalldrücke erzielen. Zudem lässt sich rechnerisch zeigen, dass die Erwärmungsraten in einem absorbierenden Medium in Stehwellenfeldern die in fortschreitenden Wellen übertreffen. Die stärkste Erwärmung tritt dabei im Druckbauch der stehenden Welle auf [3, 12]. Die Dämpfung in Gasen und Aerosolen ist jedoch vergleichsweise gering [13, 14, 15], sodass eine direkte Entzündung eines Brennstoff-Luft-Gemisches durch den Ultraschall ausgeschlossen werden kann. Sind jedoch Materialien/Festkörper im Schallfeld vorhanden, die eine ähnliche Impedanz wie die umgebende Atmosphäre und eine hohe Schallabsorption vereinen, können diese sich im Extremfall so stark erwärmen, dass es zu einer Zündung an ihrer heißen Oberfläche kommt. Diese Voraussetzungen sind insbesondere für poröse Stoffe mit offenen Poren (z. B. Schaumstoffe, Mineralfasern) erfüllt, da sie eine geringe Dichte aufweisen, der Schall durch die Poren in die Körper eindringen kann und diese Materialien eine hohe Strömungsresistanz aufweisen [16]. Allerdings werden Medien mit größerer Dichte als die Umgebung (d. h. das Gas) durch Kräfte im Stehwellenfeld in die Schalldruckknoten bewegt, was in der akustischen Levitation ausgenutzt werden kann [6]. Dies sind jedoch gleichzeitig Bereiche minimaler Erwärmungsraten [12].

Als Worst-Case-Situation wird daher erachtet, dass mittels einer Sonotrode im unteren

Ultraschall-Frequenzbereich ein resonantes Stehwellenfeld erzeugt wird, in dem ein poröser Absorber, der im Druckbauch befestigt ist, die akustische Energie in Wärme umwandelt [3]. Schematisch ist dies in Bild 1 dargestellt.

2.2 Experimentelle Untersuchungen

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Worst-Case-Bedingungen wurden für die experimentellen Untersuchungen in einen Versuchsaufbau zur Durchführung von Zündversuchen umgesetzt. Dieser ist in Bild 2 dargestellt.

Als Versuchsgefäß wurde ein zweckmäßig modifiziertes Hartmann-Rohr verwendet, wie es als Standard-Verfahren zur Bestimmung der Mindestzündenergie von Stäuben eingesetzt wird. Die sonst als Zündquelle dienende Elektrodenanordnung wurde durch einen Ultraschallstehwellenerzeuger, bestehend aus einer für Luft-Ultraschall designten Leistungs-Sonotrode und einem Reflektor, ersetzt. In die Oberfläche des Reflektors war ein dynamischer Drucksensor (PCB Piezotronics Drucksensor Modell 112A22) zur Messung des Schalldruckpegels integriert, angeschlossen an einen breitbandigen Messverstärker (Brüel&Kjær, Modell 2610). Der Schalldruckpegel wird in Dezibel (dB) angegeben, d. h. als logarithmische Größe des Verhältnisses von gemessenem Schalldruck p zum Schalldruck der Hörschwelle von $20 \mu\text{Pa}$: $L_p = 20 \cdot \lg(p/20 \mu\text{Pa})$. Auf der Oberfläche wurde ein Zielkörper mit integriertem Thermoelement (Typ K) fixiert. Mit dieser Vorrichtung ließ sich in Voruntersuchungen eine Korrelation zwischen Temperatur und Schalldruckpegel bei Erzeugung von stehenden Wellen feststellen.

An der Unterseite des Hartmann-Rohrs befindet sich ein Zerstäuberpilz, der durch einen Druckstoß eingefüllten Staub aufwirbeln kann. Für Versuche mit Gas-/Dampf-Luft-Gemischen wurde dieser Zerstäuberpilz gegen einen Anschluss an eine Gemischaufbereitung ausgetauscht. An der Oberseite des Hartmann-Rohres befindet sich ein Deckel, der als Druckentlastung dient und an ein

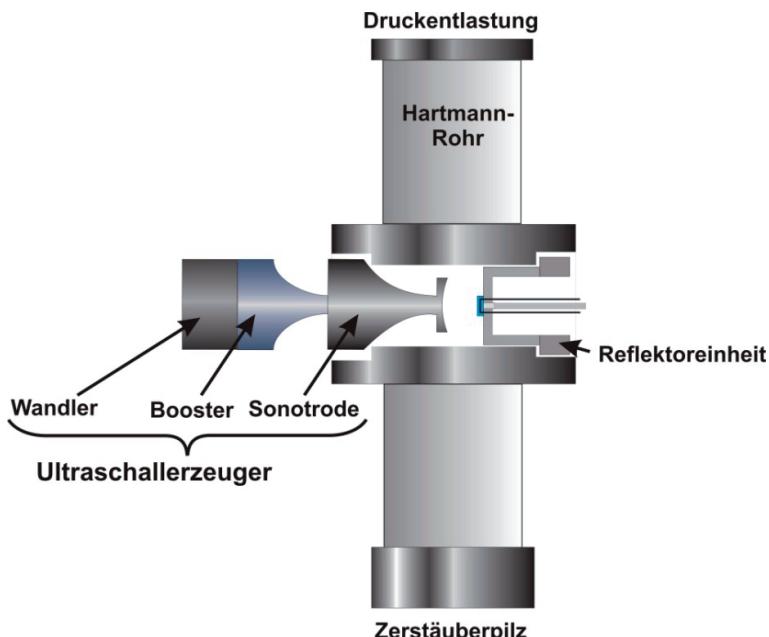


Bild 2:
Umsetzung der
Worst-Case-
Situation bzgl. der
Zündwirksamkeit
von Ultraschall bei
direkter Einkopplung
in eine explosions-
fähige Atmosphäre
in einem Hartmann-
Rohr

Zählwerk angeschlossen ist. Im Fall eines durch eine Zündung hervorgerufenen Druckanstieges öffnet sich der Deckel, was vom Zählwerk registriert wird. Für die Zündversuche wurden die Stäube entsprechend Tabelle 1 verwendet.

Als Zielkörpermaterial wurde nach Voruntersuchungen eine Erdalkali-Silikatwolle ausgewählt (Produktname Insulfrax) [3]. Untersucht wurde zudem die Temperaturentwicklung in Zielkörpern aus Steinwolle, einem Melaminharzschaumstoff (Produktname Basotect) sowie Gips. Die Körper hatten würfelförmige Abmessungen mit Kantenlängen von 5 mm und 10 mm. Zudem wurde die Position des jeweiligen Zielkörpers im Ultraschallstehwellenfeld variiert, um die Auswirkung der Position auf die Erwärmung nachzu vollziehen.

Für die Zündversuche wurde die jeweilige Staubart in den Zerstäuberpilz des Hartmann-Rohres gefüllt. Dann wurde der Ultraschall eingeschaltet und der Zielkörper bei einem bestimmten Schalldruckpegel bis zum Erreichen einer Gleichgewichtstemperatur erwärmt. Anschließend wurde der Staub mittels eines kurzen Druckstoßes aufgewirbelt, sodass er in unterschiedlichen Konzentrationen das Ultraschallfeld durchlief und in Kontakt mit dem erwärmten Zielkörper kam. Im Fall einer Zündung wurde der Ultraschallpegel abgesenkt. Im Fall einer Nichtzündung wurde der Zündversuch bei gleichen Einstellungen wiederholt, bis insgesamt eine Zündgrenze festgestellt werden konnte.

Staub	Median der Korngröße	Zündtemperatur nach Norm
Schwefel	30 µm	250°C
Calciumstearat	<10 µm	400°C
Maisstärke	10 µm	380°C
Aluminium	17 µm	590°C
Magnesium	70 µm	600°C

Tabelle 1:
Verwendete Stäube
hinsichtlich Korn-
größe und Zünd-
temperatur

Auf die gleiche Weise wurden auch Zündversuche mit verdampften Flüssigkeiten durchgeführt. Verwendet wurden Schwefelkohlenstoff-Luft bei einer Konzentration von 6 %, Diethylether-Luft bei einer Konzentration von 12,5 %, sowie n-Heptan und n-Pentan jeweils bei einer Konzentration von 4 %. Die Konzentrationen ergaben sich aus den Untersuchungen von Welzel [17], in denen Zündversuche mit durch optische Strahlung erwärmten Zielkörpern aus schwarzem Eisenoxid durchgeführt wurden. Diese verwendeten Dämpfe sind repräsentativ für alle Gase und Dämpfe, da die Zündtemperatur das entscheidende Kriterium ist.

2.3 Ergebnisse

Die Voruntersuchungen ergaben unterschiedlich starke Erwärmungen in den unterschiedlichen Zielkörpern. Die höchsten Temperaturen von mehreren 100 °C stellten sich bei der Erdalkali-Silikat-Wolle ein. Ähnlich stark erwärmt sich der Melaminschaumstoff. Die Steinwolle erreichte immer noch über 200 °C, jedoch waren dazu höhere Schalldruckpegel erforderlich. Für Gips wurden auch bei maximalem Schalldruckpegel nur Werte unterhalb von 100 °C gemessen.

Hinsichtlich der Position des Zielkörpers im Ultraschallstehwellenfeld zeigten alle Materialien einen qualitativ gleichen Verlauf: Jeweils bei Positionierung in einem Schalldruckbauch des Stehwellenfeldes wurden die maximalen Temperaturen erreicht. In den Schalldruckknoten zeigte sich nur eine schwache Erwärmung. In den Übergangsbe reichen stieg die Temperatur steil an, je näher der Zielkörper an den Schalldruckbauch herangerückt wurde. Die Erwärmung der Zielkörper auf die Gleichgewichtstemperatur dauerte stets einige Sekunden.

Aus Schlierenaufnahmen wird deutlich, dass sich mit zunehmender Temperatur durch Konvektion eine sehr starke, nach oben gerichtete turbulente Strömung einstellt, die die offenporigen Zielkörper durchströmt und sie ohne Fixierung aus der Position im Schalldruckbauch herausdrücken würde.

Die Zündversuche lieferten nur für Schwefelstaub Zündungen ab einem Schalldruckpegel von 179 dB ± 2 dB, der zu Temperaturen höher als 300 °C führte. Für 178 dB ± 2 dB konnten keine Zündungen beobachtet werden. Bei diesem Schalldruckpegel wurde im Mittel eine Gleichgewichtstemperatur von 266 °C ± 7 °C im Kern des Zielkörpers gemessen. Für alle anderen Stäube konnten keine Zündungen beobachtet werden. Allerdings zeigten Maisstärke und Calciumstearat verkohlte Rückstände an der Zielkörperoberfläche [3]. Bei den Metallstäuben Aluminium und Magnesium waren keine Reaktionsprodukte erkennbar. Allerdings ließen sich mit der verwendeten

Anlage selbst bei maximalen Schalldruckpegeln bis 185 dB ± 2 dB nicht die Normzündtemperaturen von 590 °C bzw. 600 °C erreichen.

Die Zündversuche in Dampf-Luft-Gemischen lieferten lediglich Zündungen von Schwefelkohlenstoff bei Schalldruckpegeln über 180 dB ± 2 dB und Temperaturen von über 350 °C. Alle anderen Dämpfe konnten trotz Temperaturen oberhalb von 400 °C nicht gezündet werden.

2.4 Diskussion der Ergebnisse und sicherheitstechnische Schlussfolgerungen

Die Versuche haben gezeigt, dass es bei Überschreitung von Schalldruckpegeln von 178 dB ± 2 dB (re. 20 µPa) durch Absorption der akustischen Energie und Transformation in Wärme in akustisch absorbierenden Körpern zu Zündungen an der heißen Oberfläche dieser Körper kommen kann. Die Zündquelle Ultraschall bei direkter Einkopplung in gasförmige Medien weist dabei jedoch insbesondere gegenüber Gasen und Dämpfen eine geringe Effektivität auf, was aus der Tatsache folgt, dass von den verwendeten Gasen und Dämpfen nur Schwefelkohlenstoff gezündet werden konnte, weit oberhalb der Normzündtemperatur von 95 °C [18]. Schwefelstaub hat im Vergleich zu anderen Stäuben eine geringe Zündtemperatur von 250 °C. Diese musste lediglich um circa 50 K überschritten werden, um eine Zündung zu erzielen. Die höhere Effektivität gegenüber Stäuben kann darauf zurückgeführt werden, dass Stäube wegen ihrer Masseträger sind als Gase bzw. Dämpfe und dadurch von der Turbulenz im Schallfeld weniger stark betroffen zu sein scheinen.

Neben der Anwesenheit eines schallabsorbierenden Körpers und der Erzielung hoher Schalldruckpegel müssen weitere Bedingungen erfüllt sein, damit der Ultraschall zündwirksam werden kann. So war die Erwärmung der Zielkörper bei Positionierung in den Schalldruckbäuchen eines resonanten Stehwellenfeldes maximal, während in Richtung Schalldruckknoten die Erwärmung immer geringer ausfiel. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen aus Abschnitt 2.1.

Für die Bewertung der Zündgefahr ist dieser Umstand deshalb wichtig, da die Kräfte im Stehwellenfeld Festkörper in den Schalldruckknoten bewegen, wenn diese nicht im Schalldruckbauch befestigt sind. Allerdings könnte dies an einer Reflektrooberfläche unbeabsichtigt geschehen. Zudem könnte auch ein überwiegend im Schalldruckknoten befestigter Körper, dessen Ränder in den Schalldruckbauch hineinragen, sich in diesen Bereichen stark erwärmt.

Neben der Position im Stehwellenfeld hat auch die Auswahl des Zielkörpers einen großen Einfluss

auf die Zündgefahr. Die verwendeten Materialien waren allesamt porös. Dabei war allerdings die Faserstruktur der Erdalkali-Silikat-Wolle gegenüber der Steinwolle deutlich feiner gewebt. Der Zielkörper aus Gips wies die geringste Erwärmung auf bei gleichzeitig geringster Porosität. Dies spricht dafür, dass diese Größe in engem Zusammenhang mit der Absorption und Umwandlung der Schallenergie in Wärme steht, was mit der Absorptionstheorie in Einklang steht [16].

Auf dieser Grundlage sollten insbesondere poröse Festkörper wie Schaumstoff oder faserige Materialien wie Wollen oder Filze in Schallfeldern mit Schalldrücken der in den Untersuchungen erzielten Größenordnung oberhalb von 170 dB vermieden werden, wenn ständig, im Fehlerfall, bei vorhersehbarem Fehlgebrauch oder während Wartungsvorgängen Kontakt zu explosionsfähigen Atmosphären bestehen kann. Dieser Wert beinhaltet eine Messunsicherheit von 2 dB und einen Sicherheitsabstand von 6 dB, was einer Halbierung des Schalldrucks entspricht. Kann jedoch eine Beschallungsdauer des absorbierenden Körpers von mehreren Sekunden ausgeschlossen werden, kann der Ultraschall nicht als Zündquelle wirksam werden.

Entsprechend der Darstellung des Versuchsaufbaus im Hartmann-Rohr (Bild 2) wurde der Schalldruckpegel mit einem breitbandigem Messaufnehmer gemessen, der in die Reflektorenoberfläche integriert ist. Für frei in den Raum abstrahlende Ultraschallwandler sollte der Schalldruckpegel mit einem breitbandigen Messaufnehmer an der Grenze zwischen Nah- und Fernfeld gemessen werden. Für einen zylindrischen Wandler, dessen abstrahlende Fläche einen Durchmesser D aufweist und Schall einer Wellenlänge λ emittiert, kann die Grenze zwischen Nah- und Fernfeld abgeschätzt werden [4] durch $(D^2 - \lambda^2)/4\lambda \approx D^2/4\lambda$. Wird das Schallfeld zusätzlich durch Verwendung von Stufenwandler entsprechend [5] eine Fokussierung erzielt, ist der Schalldruckpegel im Fokus maßgeblich.

Zusammenfassend lässt sich schließen, dass Ultraschall nicht zündwirksam werden kann, wenn der Schalldruckpegel im ganzen Schallfeld 170 dB nicht überschreitet, da dann keine kritischen Temperaturen am Absorber erreicht werden können. In diesem Grenzwert ist ein Sicherheitsabstand von 6 dB enthalten, der einer Halbierung des Schalldruckpegels entspricht (vgl. Abschnitt 2.2). Dabei ist eine Messunsicherheit von 2 dB berücksichtigt und ein Absorptionsgrad des Zielkörpers von 100 %. Kann dieser Wert nicht eingehalten werden, ist zu verhindern, dass schallabsorbierende Körper (in der kritischen Position), wie insbesondere faserige Stoffe oder Schaumstoffe, Beschallungszeiten größer als 1 s ausgesetzt werden.

3 Ultraschall bei Einkopplung in flüssige Medien

3.1 Fokussierung der Schallwelle im MHz-Bereich

3.1.1 Theoretische Betrachtungen

In flüssigen Medien ist die Erzeugung von Ultraschall hoher Schallpegel sowohl im kHz-Bereich als auch im MHz-Bereich möglich. In letzterem liegt die Wellenlänge im Bereich von 1 mm, sodass eine scharfe Fokussierung möglich ist und sich z. B. mit konkav geformten Wandlern leicht Intensitäten von mehreren W/mm^2 erzeugen lassen. Um eine explosionsfähige Atmosphäre oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche zu zünden, wie sie typischerweise in Ultraschallreinigungsbädern mit Lösemitteln auftreten, müsste die Schallwelle die Phasengrenze flüssig-gasförmig überwinden, an der sie jedoch zu 99 % reflektiert wird. Dies folgt aus dem großen akustischen Impedanzsprung an dieser Grenze. Zudem führt der eine intensive Schallwelle begleitende Schallstrahlungsdruck zu einer Zerstäubung der Flüssigkeitsoberfläche.

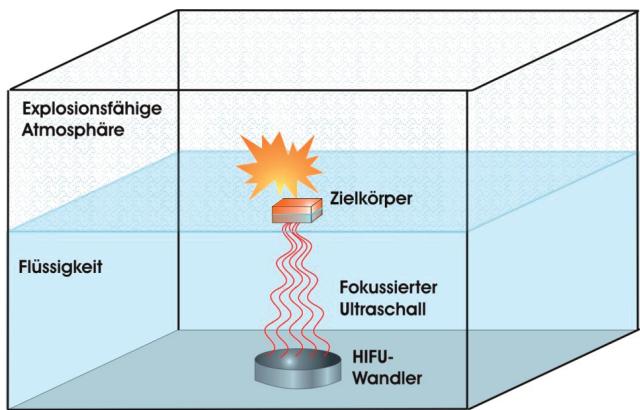
Durch einen an der Flüssigkeitsoberfläche fest sitzenden Körper, der die Ultraschallwelle absorbiert, kann eine heiße Oberfläche ausgebildet werden, die direkt mit der explosionsfähigen Atmosphäre an der Flüssigkeitsoberfläche in Kontakt kommt. Erforderlich ist ein Medium, das akustisch an die Flüssigkeit angepasst ist und den Ultraschall absorbiert. Feststoffe mit einer ähnlichen Impedanz wie Wasser oder brennbare Flüssigkeiten sind z. B. Harze, Kunststoffe, Alkalimetalle, Gips, Knochen, Erdalkalimetalle oder Bitumen [19]. Geeignet zur Absorption sind insbesondere Kunststoffe, da ihre akustische Impedanz nahe der von Flüssigkeiten liegt und sie visko-elastische Eigenschaften aufweisen, die zu einer effektiven Umwandlung der Schwingungsenergie in Wärme führen [4].

Eine weitere besondere Eigenschaft von Kunststoffen ist ihre geringe Wärmeleitfähigkeit. Da der Ultraschall im Inneren des Zielkörpers absorbiert wird, lässt sich somit eine lokale Erwärmung wenig unterhalb der an die Atmosphäre angrenzenden Zielkörperoberseite erzielen, die durch das umgebende Material gegen die kührende Flüssigkeit thermisch isoliert ist. Dies unterstützt die Ausbildung eines heißen Flecks an der Zielkörperoberseite.

Viele Kunststoffe besitzen Schmelztemperaturen im Bereich von 150 °C, sodass sich keine für eine Zündung aussichtsreiche Temperaturen erzielen lassen. Allerdings gibt es spezielle Kunststoffe mit Schmelztemperaturen bis 350 °C.

Andere Medien mit schlechter akustischer Anpassung an die Flüssigkeit (z. B. Metalle, Glas, Keramik [19]) weisen eine zu starke Reflexion auf,

Bild 3:
Worst-Case-Situation für die Zündwirksamkeit von in Flüssigkeit eingekoppeltem Ultraschall bei MHz-Frequenzen



als dass die Schallwelle in das Medium eindringen könnte. Wäre die Impedanzanpassung gegeben bei gleichzeitigem geringen Absorptionskoeffizienten des Zielkörpers, würde die Schallwelle an der Phasengrenze zur Gasatmosphäre reflektiert und ebenfalls zurück in die flüssige Phase laufen, ohne dass es zu einer signifikanten Erwärmung des Körpers kommt.

Die Absorption des Schalldrucks erfolgt gemäß $p(x, t) = p_0(x, t) \cdot e^{-ax}$, worin $p_0(x, t)$ die verlustfreie Schalldruckausbreitung beschreibt. Für eine signifikante Absorption ist zusätzlich zu einem hohen Absorptionskoeffizienten a notwendig, dass der Zielkörper in Ausbreitungsrichtung x die Größenordnung einer Wellenlänge hat. Aus diesen Überlegungen ergibt sich die Worst-Case-Situation für Ultraschall im MHz-Bereich in Flüssigkeit nach Bild 3.

3.1.2 Experimentelle Untersuchungen

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Worst-Case-Bedingungen wurden für die experimentellen Untersuchungen in einen Versuchsaufbau zur Durchführung von Zündversuchen umgesetzt. Als Ultraschallquelle wurde ein

hochintensiver fokussierender Ultraschallwandler (HIFU-Wandler, SonicConcept, Model H-101 1,1 MHz) verwendet. Als Zielkörpermaterialien wurden in Vorversuchen Gips, Graphit, Polymethylmethacrylat (PMMA) sowie Polyetheretherketon (PEEK) verwendet und hinsichtlich ihrer Erwärmung bei Beschallung durch den HIFU-Wandler untersucht. Dabei wurde der jeweilige Zielkörper auf den Wandler zu gefahren und mit einem Thermoelement die Temperatur im Kern des Zielkörpers gemessen. Das Thermoelement war zu diesem Zweck durch eine Senkbohrung auf der schallabgewandten Seite in den Zielkörper gesteckt.

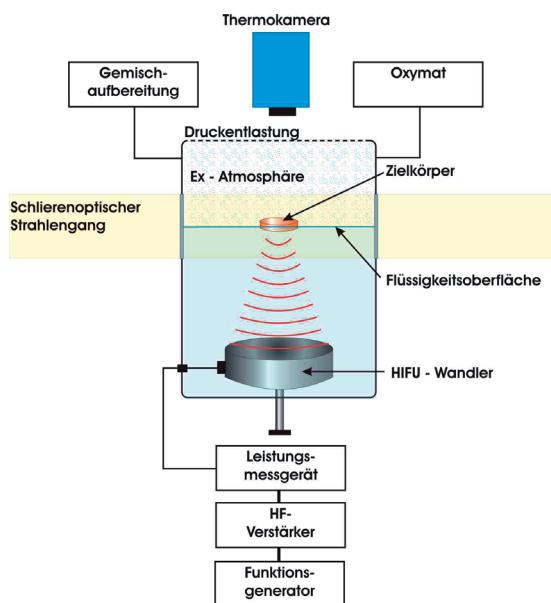
Die Umsetzung der Worst-Case-Situation aus Bild 3 in einen Versuchsaufbau für Zündversuche ist in Bild 4 dargestellt.

Der HIFU-Wandler beschallt den an der Flüssigkeitsoberfläche befestigten Zielkörper, dessen Oberseite an eine explosionsfähige Atmosphäre angrenzt. Diese wird von einer Gemischaufbereitung in der gewünschten Konzentration in das Versuchsgefäß eingeleitet. Mithilfe eines paramagnetischen Sauerstoffanalysators (Oxymat 6, Siemens) wurde das Gemisch im Versuchsgefäß überprüft. Nach oben ist das Gefäß durch eine dünne Kunststofffolie abgeschlossen, die im Fall einer Zündung als Druckentlastung dient. Durch diese Folie hindurch wurde die Oberflächentemperatur des Zielkörpers mit einer Thermokamera gemessen. Der Emissionsgrad des Zielkörpers sowie der systematische Messfehler durch die Folie wurden in Vorversuchen bestimmt. Außerdem wurde mittels einer Schallstrahlungskraftwage die akustische Leistung in Abhängigkeit von der elektrischen Eingangsleistung gemessen und ein Umrechnungsfaktor bestimmt. In den Zündversuchen wurde dann die elektrische Eingangsleistung des HIFU-Wandlers durch ein Leistungsmessgerät aufgenommen und die akustische Leistung über den Umrechnungsfaktor bestimmt.

Die Vorgänge im Versuchsgefäß konnten durch Fenster in den Seitenwänden aufgenommen werden. Dazu wurde eine Hochgeschwindigkeitskamera verwendet. Zudem wurde ein schlierenoptischer Strahlengang verwendet, um Dichteunterschiede durch das Schallfeld und durch Wärmeleitung sichtbar zu machen. Der Strahlengang wurde mit einer Nikon-Spiegelreflexkamera gefilmt.

Als Flüssigkeit wurde demineralisiertes und physikalisch entspanntes Wasser verwendet und die explosionsfähige Atmosphäre, wie oben beschrieben, von außen eingeleitet. Gegen die Verwendung von brennbaren Flüssigkeiten, an deren Oberflächen sich explosionsfähige Atmosphären durch Verdampfen ausbilden könnten, sprachen insbesondere zwei Argumente: Erstens wäre so eine Atmosphäre weder von außen einstellbar noch hinsichtlich ihrer Schichtung und

Bild 4:
Umsetzung der Worst-Case-Situation für die Zündwirksamkeit von in Flüssigkeit eingekoppeltem Ultraschall bei MHz-Frequenzen in einen Versuchsaufbau



Zündwilligkeit beherrschbar. Je nach Temperatur und Flüssigkeit könnte an der Zündquelle sogar die obere Explosionsgrenze überschritten werden, zu bestimmen. Je nach Temperatur würde bis zu einer bestimmten Höhe oberhalb des Flüssigkeitsspiegels die obere Explosionsgrenze überschritten, sodass eine Zündung nicht möglich wäre. Zweitens müsste wegen der Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit vom Medium das Schallfeld für jede Flüssigkeit einzeln charakterisiert werden. Dies wäre zu aufwendig und nur bedingt möglich, da aggressive Lösemittel Messtechnik sowie HIFU-Wandler beschädigen könnten und die Messmittel derzeitig nur für Wasser kalibriert werden können.

Zur Versuchsdurchführung wurde das Versuchsgefäß für 5 min mit dem Brennstoff-Luft-Gemisch gespült und nach Erreichen der richtigen Konzentration Thermo-, Hochgeschwindigkeits- und Spiegelreflexkamera auf Aufnahme geschaltet. Anschließend wurde der Zielkörper durch den Ultraschall beschallt, bis es zu einer Zündung kam oder keine signifikante Temperaturerhöhung an der Zielkörperoberfläche mehr festgestellt werden konnte. Die Versuchsdauer bei einer Nichtzündung betrug 3 min. Als Gase bzw. Dämpfe verwendet wurden Schwefelkohlenstoff (Normzündtemperatur 95 °C, Normspaltweite 0,37 mm [18]) bei Konzentrationen von 2 % bis 10 % in Luft sowie Diethylether (Normzündtemperatur 175 °C, Normspaltweite 0,87 mm [18]) bei Konzentrationen von 9 % bis 13 % in Luft. Die Konzentrationen ergaben sich wiederum auf Grundlage früherer Untersuchungen von Welzel [17].

3.1.3 Ergebnisse

In den Vorversuchen zeigte sich entsprechend der theoretischen Überlegungen, dass sich die Kunststoffe bei Beschallung durch den HIFU-Wandler deutlich erwärmen. Die im Inneren der Proben gemessenen Temperaturen erreichten mehrere hundert Grad Celsius. Dabei wurde die Schmelztemperatur von PMMA deutlich überschritten. Erklären lässt sich dies damit, dass der Leistungseintrag durch den Schall so groß ist, dass das Material überhitzt wird. Auch für PEEK konnten Temperaturen von einigen hundert Grad gemessen werden. In beiden Fällen wurden die Thermoelemente aus der Senkbohrung gedrückt, als Resultat des mit der Temperaturerhöhung verbundenen Druckanstiegs im Zielkörper. Für Graphit und Gips konnte nur ein geringer Temperaturanstieg gemessen werden.

Für die Zündversuche wurde PEEK verwendet, da PMMA geringere Oberflächentemperaturen aufwies. Dies ist damit zu erklären, dass das Material kurzzeitig überheizt werden kann, aber oberhalb von 150 °C schmilzt und sich zersetzt. PEEK erwies sich wegen seines höheren Schmelzpunktes

von 350 °C als am besten geeignetes Material für die Zündversuche.

Bei der Bestrahlung des PEEK-Zielkörpers an der Flüssigkeitsoberfläche in der Versuchsanordnung nach Bild 4 erwärmte sich der Zielkörper in Abhängigkeit von der verwendeten Ultraschalleistung auf Werte von über 500 °C bei einer akustischen Leistung von 48 W. Bei der Erwärmung kam es zu einer eruptionsartigen Bildung von Blasen aus geschmolzenem Kunststoff an der Zielkörperoberseite, während die an Wasser grenzende Seite des Zielkörpers intakt blieb. Dabei wurden sowohl bei Schwefelkohlenstoff als auch Diethylether Zündungen beobachtet. Für Schwefelkohlenstoff lag die Grenze bei 6,2 W ± 2 %, womit sich Temperaturen oberhalb von 290 °C erzielen ließen. Für Diethylether lag die Grenze bei 2,8 W ± 2 %, womit Oberflächentemperaturen von oberhalb von 220 °C erzielt wurden. Unterhalb von 2,8 W ± 2 % wurde zudem keine Bildung von Kunststoffblasen beobachtet.

Bezogen auf den Strahlbereich im Fokus mit einem Radius von 1,3 mm ± 8 % (-10 dB, d. h. Abfall der Intensität auf zehn Prozent des Maximums) lässt sich eine zeitlich und räumlich gemittelte Intensität [21] von 1170 mW/mm² ± 8 % (spatial-average temporal-average intensity) für Schwefelkohlenstoff bzw. 530 mW/mm² ± 8 % für Diethylether ableiten, bei der Zündungen beobachtet wurden.

3.1.4 Diskussion der Ergebnisse und sicherheitstechnische Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass eine direkte Zündung durch das Ultraschallfeld nicht möglich ist, da wegen des Impedanzsprungs an der Phasengrenze flüssig-gasförmig die Schallwelle zu 99 % reflektiert wird und intensiver Ultraschall zu einer Zerstäubung der Flüssigkeitsoberfläche führt.

Eine Zündung ist jedoch dann möglich, wenn sich ein Körper an der Flüssigkeitsoberfläche durch Absorption des Ultraschalls so stark erwärmt, dass sich eine explosionsfähige Atmosphäre oberhalb des Flüssigkeitsspiegels an dessen heißer Oberfläche entzündet.

Kann eine Schallintensität von 400 mW/mm² an der Flüssigkeitsoberfläche vermieden werden, ist eine Zündung der explosionsfähigen Atmosphäre ausgeschlossen. Dieser Wert beinhaltet einen Sicherheitsabstand von 20 % gegenüber der experimentell ermittelten Zündgrenze für Diethylether. Das Einhalten des Intensitätsgrenzwertes kann überprüft werden durch Hydrophonmessungen und Bestimmung der aus dem Schalldruck abgeleiteten Intensität $I(t) = p(t)^2/(ρc)$, wobei $ρ$ die Dichte und c die Schallgeschwindigkeit des Mediums bezeichnen (vgl. IEC 62127-1 Ed.1.1 [21]).

Im Falle räumlich stark begrenzter Schallbündel (z. B. fokussierter Ultraschall im Frequenzbereich

oberhalb von 500 kHz) bezieht sich der Grenzwert auf die räumlich über den Schallbündelquerschnitt (-12 dB-Bündelfläche) gemittelte Intensität I_{SATA} (vgl. IEC 62127-1 Ed.1.1 [21]). Alternativ zur Bestimmung von I_{SATA} über das Schalldruckprofil ist hier auch die Messung der akustischen Ausgangsleistung (vgl. IEC 61161 [22]) und Division durch die minimale -12 dB-Bündelfläche möglich.

Wird die Intensität von 400 mW/mm² überschritten, ist zusätzlich ein akustisch absorbierender Körper erforderlich, mit einer akustischen Impedanz ähnlich der Flüssigkeit (z. B. Kunststoffe, Bitumen, Bernstein, Teer), der sich im Ultraschallfeld so stark erwärmt, dass eine Zündung an seiner Oberfläche möglich ist. Dazu muss der Absorber im Schallfeld an der Flüssigkeitsoberfläche fixiert sein, in Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle größer sein als eine halbe Wellenlänge und so temperaturbeständig sein, dass er die Zündtemperatur der explosionsfähigen Atmosphäre überschreiten kann. Absorbierende Stoffe können auch (aufschwimmende) Verunreinigungen an der Flüssigkeitsoberfläche sein.

3.2 Akustische Kavitation im kHz-Bereich

3.2.1 Theoretische Betrachtungen

Da im kHz-Bereich von Ultraschall die Wellenlänge im Bereich von mehreren Zentimetern liegt (z. B. in Wasser circa 7,5 cm bei 25 °C für 20 kHz) lässt sich bei diesen Frequenzen keine scharfe Fokussierung erzielen, die zu einer lokalen Erwärmung eines Zielkörpers führen könnte. Zudem müssten dessen Abmessungen für die Absorption dieser Schallwellen ebenfalls einige Zentimeter betragen. Bei diesen Frequenzen entsteht starke akustische Kavitation, wobei zwischen Gasblasen- und Dampfblasenkavitation zu unterscheiden ist. Bei der Gasblasenkavitation regt die Schallwelle mikroskopische Gasblasen in der Flüssigkeit zur Oszillation an, während bei der Dampfblasenkavitation Dampfblasen dadurch entstehen, dass der Druck in der Dekompressionsphase unter den Dampfdruck der Flüssigkeit sinkt. In letzterem Fall sind die Blasen mit dem Dampf aus der umgebenden Flüssigkeit gefüllt [23].

Unter dem Einfluss von hohen Schalldrücken erreichen die Gasblasen in der Unterdruckphase Größen von circa 100 µm und kollabieren in der anschließenden Überdruckphase innerhalb von wenigen Mikrosekunden auf Durchmesser von circa 1 µm. Durch die Geschwindigkeit dieser Implosion kommt es in der Blase zu einer adiabatischen Zustandsänderung, sodass in der Endphase des Kollapses im Inneren der Kavitationsblase Temperaturen von mehreren tausend Kelvin und extreme Drücke von mehreren hundert MPa entstehen. Außerdem konnte die Emission von

Lichtblitzen einer Dauer von einigen 10 ns beobachtet werden. Gleichzeitig treten im Anschluss an den Kollaps Kühlungsraten von über 10¹² K/s durch die umgebende Flüssigkeit auf [4, 29]. Kräfte zwischen oszillierenden Kavitationsblasen führen zudem dazu, dass sich die Blasen untereinander anziehen, sodass „Blasenwolken“ entstehen und sich die Blasen zu größeren vereinigen.

Vor dem Hintergrund dieser Bedingungen ist es fraglich, ob es in diesen Kavitationsblasen zu Zündungen kommen kann, die sich auf benachbarte Blasen übertragen und in eine explosionsfähige Atmosphäre an der Flüssigkeitsoberfläche durchschlagen können. Im Worst-Case müssten die Kavitationsblasen selbst mit zündfähigem Gasgemisch gefüllt sein. Dazu ist es sinnvoll, Keime für die Kavitation durch Einleitung von einem Brennstoff-Luft Gemisch in die Flüssigkeit zu erzeugen. Die Einleitung erfolgt in unmittelbarer Nähe zum Entstehungsort von Kavitationsblasenwolken, um möglichst viele der Blasen in Wechselwirkung mit der Kavitation zu bringen. Gleichzeitig ist die Nähe der Flüssigkeitsoberfläche wichtig, damit eine Entzündung von Blasen in die explosionsfähige Atmosphäre durchschlagen kann. Schematisch ist diese Situation in Bild 5 dargestellt. Zur Erzeugung des Ultraschalls dient dabei eine Sonotrode hoher Leistung, in deren unmittelbarer Nähe sich besonders konzentriert Kavitationsblasenfelder in Form von zusammenlaufenden Bändern, sogenannte Kavitationsstreamer, erzeugen lassen [24].

Wegen des im Vergleich zur Wellenlänge kleinen Durchmessers der Sonotrode ist das Feld der Sonotrode das eines „Punktstrahlers“, d. h. das Feld läuft direkt nach der Abstrahlung auseinander. Im Gegensatz zu Wandlern, deren Durchmesser groß sind im Vergleich zur Wellenlänge, wie z. B. dem HIFU-Wandler, erfolgt bei der Sonotrode die Konzentration der akustischen Leistung nicht durch Fokussierung der Schallwelle, die von einem konkaven Wandler abgestrahlt wird, sondern durch die kleine abstrahlende Fläche.

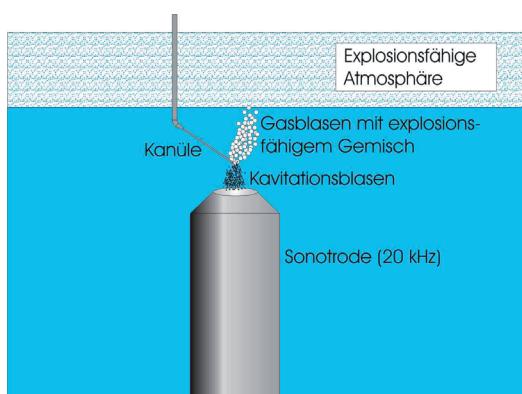


Bild 5:
Worst-Case-Situation für die Zündwirksamkeit bei akustischer Kavitation

Direkt vor der Sonotrode ergibt sich dann die Maximalintensität aus der akustischen Leistung bezogen auf die Stirnfläche der Sonotrode. An dieser Stelle trifft auch die stärkste Kavitation auf [24] und ist somit für die Zündversuche besonders kritisch.

3.2.2 Experimentelle Untersuchungen

Die Umsetzung der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Worst-Case-Bedingungen ist schematisch in Bild 6 gezeigt. Es handelte sich dabei um eine Modifikation des Aufbaus aus Abschnitt 3.1.2, der für die Zündversuche mit fokussiertem MHz-Ultraschall verwendet wurde.

Anstelle des HIFU-Wandlers wurde eine 20-kHz-Leistungs-Sonotrode aus der Prozessindustrie (Sonoprozessor DG 2000, Telsonic AG) verwendet, die von unten auf die Wasseroberfläche gerichtet war. Optional konnte wiederum ein Zielkörper an der Flüssigkeitsoberfläche positioniert und mit der Sonotrode beschallt werden. Im Vordergrund steht hier jedoch die Frage, ob die akustische Kavitation selbst eine Zündung hervorrufen kann.

Um dies experimentell zu untersuchen, wurden mittels eines Abzweiges der Zuleitung des Brennstoff-Luft-Gemisches Blasen in das vor der Sonotrode entstehende Kavitationsfeld eingeleitet. Ziel war es dabei einerseits, in der Flüssigkeit stets genügend „Keimblasen“ für direkt mit Brennstoff-Luft-Gemisch gefüllte Kavitationsblasen zu erzeugen, sodass das Gemisch durch die adiabatische Kompression in der Implosionsphase entzündet werden könnte. Andererseits können Kavitationsblasen mit den größeren eingeleiteten Blasen in Kontakt treten und das Gas-/Dampf-Luft Gemisch in diesen entzünden. Insbesondere von Interesse war es, ob einer dieser Mechanismen zu einer explosionsartigen Reaktion führen könnte, die die explosionsfähige Atmosphäre an der Flüssigkeitsoberfläche entzündet.

Bei einer maximalen elektrischen Leistung von 650 W zu Ansteuerung der Sonotrode wurde mittels eines Hydrophones (Reson Typ TC4013-1) direkt vor der Sonotrode ein effektiver Schalldruck von 180 kPa gemessen.

Als Brennstoff wurden Schwefelkohlenstoff und Diethylether verwendet, da sie wiederum eine geringe Normzündtemperatur aufweisen (Temperaturklasse T6 bzw. T4) und Schwefelkohlenstoff zusätzlich eine geringe Normgrenzspaltweite (Explosionsgruppe IIC). Außerdem wurde Wasserstoff-Luft Gemisch verwendet, bei einer Konzentration von 22 %. Um die Bedingungen noch zu verschärfen, wurde bei Beibehaltung der Wasserstoff-Luft-Atmosphäre an der Flüssigkeitsoberfläche ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch im Verhältnis 2:1 in das Kavitationsfeld eingeleitet.

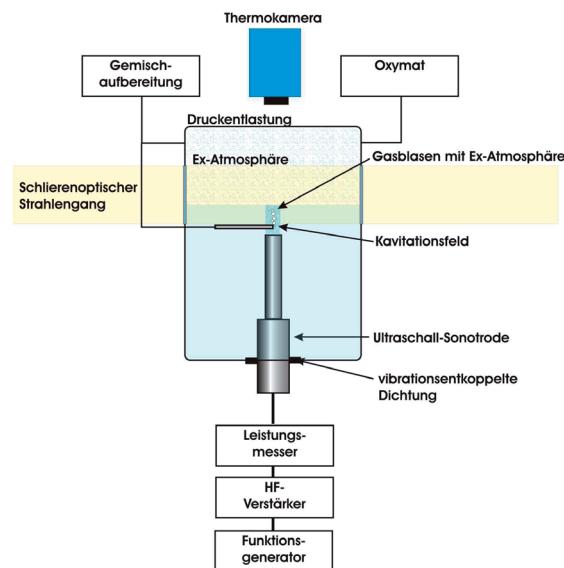


Bild 6:
Umsetzung der
Worst-Case-
Situation bzgl. der
Zündwirksamkeit von
Kavitation in eine
Versuchsanordnung.

Zur Einleitung des Gas-/Dampf-Luft-Gemisches in das Kavitationsfeld wurde zum einen eine Edelstahl-Fritte mit einer Porenweite von 2 µm und eine Kanüle mit einem Innendurchmesser von 1 mm verwendet. Während mit der Fritte über eine Fläche eines Durchmessers von 25 mm verteilt viele Blasen gleichzeitig eingeleitet werden konnten, war es mit der Kanüle möglich, zielgenau Brennstoff-Luftblasen in die unmittelbare Nähe der Kavitationsblasenanhäufungen einzuleiten. Zudem wurde die Höhe der Wassersäule über der Sonotrodenstirnfläche variiert. Die Versuche erfolgten sowohl im Dauerschallmodus als auch im gepulsten Modus (Pulslänge 2 s) über eine Dauer von bis zu einer Stunde.

3.2.3 Ergebnisse

Bei keinem der verwendeten Gas-/Dampf-Luft-Gemische kam es zu einer Zündung der explosionsfähigen Atmosphäre oberhalb des Wasserspiegels. Auch unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche konnte keine zündähnliche Erscheinung beobachtet werden, selbst bei Einleitung des Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches. Bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff konnte eine gelbliche Trübung des Wassers beobachtet werden, die im Zeitverlauf zunahm. Innerhalb einer Stunde dauerhafter Beschallung erwärmte sich das Wasser auf 95 °C, was der Normzündtemperatur von Schwefelkohlenstoff entspricht.

Bei Einschalten der Sonotrode wurde ein dichter Kavitationsnebel sichtbar, der sich von der Sonotrode ausgehend erhebt. Dabei strömten die entstehenden Kavitationsblasen in Form einer spitz zulaufenden Kuppel Richtung Wasseroberfläche und schienen sich in der Spitze dieser Kuppel zu vereinigen.

Bei einer geringen Wassersäule über der Sonotrodenstirnfläche konnte eine deutliche Aufwölbung bis hin zur Zerstäubung der Flüssigkeits-

oberfläche beobachtet werden. Eine Erhöhung der Wassersäule verringerte die Aufwölbung.

Bei Einsatz der Fritte zur Einleitung einer Vielzahl kleiner Blasen und Beobachtung mittels der Hochgeschwindigkeitskamera war erkennbar, dass die eingeleiteten Blasen unter dem Einfluss der Kavitation in kleinere Blasen zertrümmert wurden. Entsprechend der Untersuchungen von Mitropetros [25] lassen sich kleinere Blasen jedoch schlechter zünden als größere, sodass dieser Effekt die Wahrscheinlichkeit einer Zündung der eingeleiteten Blasen verringert.

Unter Verwendung der Kanüle zur Einleitung von Gas-/Dampf-Luft-Gemisch konnten die Blasen direkt unterhalb der Spitze der kuppelförmigen Kavitationsfigur sowie direkt vor der Stirnfläche der Sonotrode eingeleitet werden. Auf diese Weise kamen sie in Kontakt mit einer Vielzahl von Kavitationsblasen. Die mit der Kanüle eingeleiteten Blasen hatten einen Durchmesser von circa 3 mm bis 5 mm. Der Effekt der Zertrümmerung der eingeleiteten Blasen durch die Kavitationsblasen war in dieser Konstellation weniger stark ausgeprägt, sodass sie gegenüber der Fritte als die kritischere gewertet wurde.

3.2.4 Diskussion und sicherheitstechnische Schlussfolgerungen

In den durchgeführten Untersuchungen wurde ein Versuchsaufbau verwendet, in dem die Zündung explosionfähiger Atmosphäre provoziert werden sollte. Dies geschah einerseits durch Verwendung einer Sonotrode mit im Vergleich zu Ultraschallreinigungsbädern hoher Leistung (650 W), die in unmittelbarer Nähe der abstrahlenden Fläche (Durchmesser 20 mm) eine Intensität der Größenordnung von 1000 mW/mm² erreicht und so den aktuell gültigen Grenzwert (1 mW/mm²) um 3 Größenordnungen übersteigt. Als explosionsfähige Atmosphären wurden Schwefelkohlenstoff-Luft, Diethylether-Luft und Wasserstoff-Luft in zündwilligsten Konzentrationen verwendet. Diese Brennstoffe stellen entsprechend ihrer Einteilung in Explosionsgruppen und Temperaturklassen Extremfälle der explosionsfähigen Atmosphäre dar [19]. Um diese Gemische möglichst direkt der Kavitationswirkung auszusetzen, wurden sie einerseits großflächig und andererseits gezielt als Blasen in das Kavitationsfeld vor der Sonotrode eingeleitet.

Trotz der extremen Bedingungen konnte auch bei Beschallungsdauern von bis zu einer Stunde keine Zündung an der Flüssigkeitsoberfläche oder in den eingeleiteten Blasen beobachtet werden. Die gelbliche Verfärbung der Flüssigkeit in den Versuchen bei Schwefelkohlenstoff kann auf den Ausfall von Schwefel zurückgeführt werden. Entsprechend scheint es in der Flüssigkeit unter Einfluss der Kavitation zu einer verbrennungs-

ähnlichen Reaktion gekommen zu sein, ohne dass es zu einer Zündung gekommen ist, die an die Flüssigkeitsoberfläche durchgeschlagen ist. Eine lokale Zündung einzelner Blasen unter der Wasseroberfläche war für keines der Gemische erkennbar. Insgesamt stehen die Ergebnisse im Einklang mit Untersuchungen zu durch Kavitation gezündeten „Blasenverbrennungen“ („cavitation ignition bubble combustion“ [26]).

Die Ergebnisse der Untersuchungen legen den Schluss nahe, dass es zwar innerhalb der Kavitationblasen zu zündähnlichen Reaktionen kommt, die kurze Dauer der Blasenimplosion von circa 1 µs, die geringen Blasendurchmesser um 1 µm und die – damit verbundene – starke Kühlung durch die umgebende flüssige Phase aber dazu führen, dass die Reaktion erlischt. Die Kühlung wird zusätzlich zum Wärmeaustausch mit der Umgebung durch das „Zurückfedern“ der Kavitationsblase direkt nach dem Kollapses verstärkt, sodass in der Literatur Kühlungsraten der Größenordnung 10¹² K/s angegeben werden [27]. Zudem ist bei der Dauer der Blasenimplosion zu berücksichtigen, dass die extremen Temperaturen und Drücke erst in der letzten Phase des Kollapses auftreten, die entsprechend nur einige 10 ns bis 100 ns andauert, was auch der Lichtemissionsdauer der Sonolumineszenz entspricht [27].

Akustische Kavitation stellt entsprechend der durchgeführten Untersuchungen keinen wirksamen Zündmechanismus gegenüber explosionsfähigen Atmosphären an der Flüssigkeitsoberfläche dar. In Flüssigkeiten ist entsprechend der Untersuchungen aus Abschnitt 3.1 die Absorption durch ultraschallabsorbierende Körper an der Flüssigkeitsoberfläche mit Kontakt zu explosionsfähiger Atmosphäre der kritischere Fall.

4 Zusammenfassung

In diesem Forschungsprojekt konnte erstmals experimentell nachgewiesen werden, dass Ultraschall sowohl in explosionsfähigen Atmosphären von Stäuben als auch von Dämpfen brennbarer Flüssigkeiten zündwirksam werden kann. Eine Zündung erfordert sehr hohe Leistungen der Ultraschallquelle und spezielle Randbedingungen. Ultraschallfelder können im Bereich hoher Schalldrücke bzw. Intensitäten durch Erwärmung von absorbierenden Festkörpern, die an die akustische Impedanz des Ausbreitungsmediums angepasst sind und hohe akustische Absorptionskoeffizienten aufweisen, mittelbar zu zündwirksamen heißen Oberflächen führen. Kavitation ist dagegen als Zündquelle unwirksam.

Die Ergebnisse erlauben es, für den Einsatz in Gasen und in Flüssigkeiten differenzierte Grenzwerte vorzuschlagen, die einer Anhebung des bestehenden Grenzwertes von 1 mW/mm² um

mehr als zwei Größenordnungen entsprechen. Für direkt in gasförmige Atmosphären eingekoppelten Ultraschall wird ein Grenzwert als Schalldruckpegel von 170 dB (re. 20 µPa), für Ultraschall in Flüssigkeiten als räumlich und zeitlich gemittelte Intensität von 400 mW/mm² vorgeschlagen. Damit sind alle heute bekannten Ultraschallanwendungen in explosionsgefährdeten Bereichen entweder unkritisch oder durch einfache Maßnahmen, die oft aus technischen Gründen ohnehin gegeben sind, sicher zu gestalten. Dies spiegelt sich auch in der Tatsache wider, dass bis dato keine Explosionsunfälle durch Ultraschall aufgetreten sind.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, der Berufsgenossenschaft Holz und Metall, der Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse, der Forschungsgesellschaft für angewandte Systemsicherheit und Arbeitsmedizin mbH und den Unternehmen BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, Elma Hans Schmidbauer GmbH & Co. KG, Endress+Hauser Messtechnik GmbH & Co. KG, Georg Render GmbH, TELSONIC AG und Weber Ultrasonics GmbH für ihre Unterstützung! ■

Literaturverzeichnis

- [1] DIN EN 1127-1:2011, Explosionsfähige Atmosphären – Explosionsschutz – Teil 1: Grundlagen und Methodik
- [2] Technische Regeln für Betriebssicherheit, TRBS 2152 Teil 3; Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre – Vermeidung der Entzündung von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre; GMBI Nr. 77, (2009), S. 1583
- [3] Simon, L. H.; Wilkens, V.; Fedtke, T.; Beyer, M.: Ignitions of dust-atmospheres by ultrasonic waves; International Symposium on Hazard, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions; Krakau, 2012
- [4] Kuttruff, H.: Physik und Technik des Ultraschalls, Hirzel Verlag, Stuttgart, 1988
- [5] Gallego-Juárez, J. A.; Rodríguez, G.; Acosta, V.; Riera, E.: Power ultrasonic transducers with extensive radiators for industrial processing; Ultrasonic Sonochemistry, vol. 17 (2010), pp. 953–964
- [6] Settnes, M.; Bruus, H.: On the forces acting on a small particle in an acoustical field in a viscous fluid; Physical Review E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics, vol. 85 (2012), pp. 016327-1 – 016327-12
- [7] Hemsel, T.; Hennig, C.; Kauczor, C.; Littmann, W.: Powder coating fabrication by ultrasonic standing wave atomizer. HNI Verlagsschriftenreihe, vol. 180 (2005), pp. 183–186
- [8] Ensminger, D.: Ultrasonics – Fundamentals, Technology, Applications. Dekker, Inc., 1988
- [9] Suslick, K. S.: The chemical effects of ultrasound; Scientific American, 2 (1989), pp. 80–86
- [10] Simon, L. H.; Wilkens, V.; Beyer, M.: Untersuchungen zur Zündwirksamkeit von Ultraschall in explosionsfähigen Atmosphären; Magdeburger Brand- und Explosionsschutztage, Magdeburg, 2013
- [11] Dukhin A. S.; Goetz P. J.: Ultrasound for Characterizing Colloids – Particle Sizing, Zeta Potential, Rheology. Elsevier, 2002
- [12] Nyborg, W. L.: Heat generation by ultrasound in a relaxing medium; Journal of the Acoustic Society of America, vol. 70 (1981); pp. 310–312
- [13] Ejakov, S. G.; Phillips, S.; Dain, Y.; Lueptow, R. M.; Visser, J.G.: Acoustic attenuation in gas mixtures with nitrogen: Experimental data and calculations, Journal of the Acoustic Society of America, vol. 113 (2003), pp. 1871–1879, doi: 10.1121/1.1559177
- [14] Allegra, J. R.; Hawley, S. A.: Attenuation of sound in suspensions and emulsions: Theory and experiment; Journal of the Acoustic Society of America, vol. 51 (1972), pp. 1545–1564
- [15] Epstein, P. S.; Carhart, P. P.: The acoustic attenuation in suspensions and emulsions. I. Water fog in air; Journal of the Acoustic Society of America, vol. 25 (1953), pp. 553–565
- [16] Mechel, F. P.: Schallabsorber – Band II: Innere Schallfelder, Strukturen; Hirzelverlag, Stuttgart, 1995
- [17] Welzel, M. M.: Entzündung von explosionsfähigen Dampf/Luft- und Gas/Luft-Gemischen durch kontinuierliche optische Strahlung; Braunschweig: PTB-Bericht PTB-W-67, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 1996
- [18] Brandes E.; Möller W.: Safety Characteristic Data, Volume 1: Flammable Liquids and Gases, Wirtschaftsverlag NW, 2008
- [19] Deutsch, V.; Platte, M.; Vogt, M.: Ultraschallprüfung – Grundlagen und industrielle Anwendungen; Springer Verlag, Berlin, 1997
- [20] IEC 62127-1 Ed.1.1, Ultrasonics – Hydrophones- Part 1: Measurement and characterization of medical ultrasonic fields up to 40 MHz characterization of medical ultrasonic fields up to 40 MHz
- [21] IEC 61161 Ed.3, Ultrasonics – Power measurement – Radiation force balances and performance requirements
- [22] IEC 60079-1-1, Electrical apparatus for explosive gas atmospheres – Part 1-1: Flameproof enclosures “d” – Method of test for ascertainment of maximum experimental safe gap
- [23] Kornfeld, M.: On the destructive action of cavitation; Journal of Applied Physics, vol. 15, (1944), pp. 495–506, doi: 10.1063/1.1707461

- [24] *Mettin, R.*: Bubble structures in acoustic cavitation; in: *A. A. Doinikov* (ed.): *Bubble and Particle Dynamics in Acoustic Fields: Modern Trends and Applications*, Research Signpost, Kerala (India) 2005, pp. 1–36
- [25] *Mitropetros, K.*: Shock induced bubble explosions in liquid cyclohexane; BAM-Dissertationsreihe, Band 11; Berlin, 2005
- [26] *Nguyen, Q.V., Jacquim, D.A.*: A study of cavitation-ignition bubble combustion; NASA Glenn Research Center, Tech. Rep., 2005
- [27] *Suslick, K.S., Flannigan, D.J.*: Inside a collapsing bubble: Sonoluminescence and the conditions during cavitation; *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. **59** (2008), pp. 659–683, doi: 10.1146/annurev.physchem.59.032607.093739

Zündung, Ausbreitung und Unterdrückung von Explosionen in einem Mikroreaktor

**Christian Liebner*, Hartmut Hieronymus*, Sebastian Heinrich*,
Florian Edeling*, Thomas Lange**, Elias Klemm****

Der vorliegende Beitrag behandelt spezifische Aspekte der Sicherheitstechnik bei heterogen katalysierten Oxidationsreaktionen. Ergebnisse von Explosionsuntersuchungen an Ethen-Sauerstoffgemischen in einem kontinuierlich betriebenen Mikroreaktor, die beispielsweise für den Ethylenoxidprozess relevant sind, werden vorgestellt. Der Anfangsdruck der untersuchten Eduktgemische lag zwischen 1000 hPa und 10 000 hPa bei Anfangstemperaturen zwischen Umgebungstemperatur und einer Temperatur bis zu 673 K. Mikrostrukturierte Reaktoren bieten einen erweiterten Bereich von Betriebsbedingungen. Die Untersuchungen zielen auf den sicheren Betrieb eines Mikroreaktors bei Bedingungen, die bei konventionellen Reaktoren als innerhalb des Explosionsbereichs eingestuft werden, ab. In bestimmten Grenzen kann eine Unterdrückung von Explosionen in einem Mikroreaktor erreicht werden. Es ist jedoch nicht möglich, einen Mikroreaktor unter allen Bedingungen sicher zu betreiben. Aus diesen Gründen wurde die Explosionsausbreitung durch einen mikrostrukturierten Reaktor hindurch und die Zündung einer Gasphasenexplosion durch Hot-Spots in dem Reaktor untersucht. Die angewandten Untersuchungsmethoden sind Gegenstand aktueller Normungsaktivitäten.

1 Einleitung

Die Mikroverfahrenstechnik hat in zunehmendem Maße für industrielle Anwendungen an Attraktivität gewonnen, da sie gegenüber konventioneller Reaktionstechnik verschiedene Vorteile, wie erhöhte Wärme- und Stoffaustausch aufgrund großer spezifischer Flächen, bietet. Obwohl mikrostrukturierte Reaktoren nicht inhärent sicher sind, können sie den Betrieb von schwer zu kontrollierenden Reaktionen in einem weiteren Bereich von Betriebsbedingungen ermöglichen. Heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidationen bilden eine wichtige Klasse von Reaktionen, die übli-

cherweise durch hohe Wärmeproduktionsraten gekennzeichnet sind. Konventionelle Reaktoren sowohl im Labor- als auch im Produktionsmaßstab werden typischerweise außerhalb des Explosionsbereichs betrieben. Es ist bekannt, dass Explosionen von brennbaren Gasen in mikrostrukturierten Reaktoren unterdrückt werden können [1]. Einerseits kann die Anwendung der Definition des Explosionsbereichs nach bestehenden Normen zu einer unangemessen hohen Beschränkung der Betriebsbedingungen führen. Andererseits kann die Annahme einer bedingungslos inhärenten Sicherheit von mikrostrukturierten Reaktoren bei explosiven Substanzen zum Betrieb bei gefährlichen Bedingungen verleiten.

Beim Betrieb innerhalb des Explosionsbereichs, wie er nach makroskopischen Untersuchungsverfahren definiert ist, könnten Explosionen innerhalb von Mikrostrukturen aufgrund verschiedener Zündquellen auftreten. Eine solche Zündquelle ist eine detonative Explosion, die von außen in den Reaktor einläuft. Es ist möglich, dass hierbei eine Explosion durch den Reaktor hindurch und eventuell sogar weiter in angrenzende Anlagenteile läuft. Eine externe in den Reaktor laufende Detonation ist die stärkste Zündquelle, mit der man eine Explosion innerhalb der Mikrostruktur initiieren kann. Im Betrieb ist eine solche Zündquelle selbstverständlich so gut wie möglich zu vermeiden. Allerdings liegt im Bereich hinter der Mischeinheit ein prinzipiell detonationsfähiges Gasgemisch vor, daher darf die Möglichkeit einer Detonation nicht außer Acht gelassen werden.

Bei heterogen katalysierten Reaktionen kann als weitere Zündquelle für Explosionen ein Hot-Spot auf der Katalysatoroberfläche im Mikroreaktor auftreten. Hot-Spots sind schwächere Zündquellen und ihr Auftreten in Mikroreaktoren wird wegen des erhöhten spezifischen Wärmetransports zum Teil als wenig wahrscheinlich eingeschätzt [2, 3]. Wenn ein Hot-Spot in einem Mikroreaktor

* Christian Liebner,
Hartmut Hieronymus,
Sebastian Heinrich,
Florian Edeling,
Bundesanstalt für
Materialforschung
und -prüfung,
Abteilung 2
„Chemische Sicher-
heitstechnik“,
E-Mail: christian.
liebner@bam.de

** Thomas Lange,
Elias Klemm,
Universität Stuttgart,
Fakultät Chemie,
Institut für Tech-
nische Chemie,
Stuttgart

entsteht, ist jedoch eine Flammenablösung, also die Auslösung einer Gasphasenexplosion, möglich. Diese beiden Zündszenarien werden im Folgenden untersucht.

2 Experimentelles

Für die experimentellen Untersuchungen wurde ein mikrostrukturierter Reaktor mit einer Rechteckkanalgeometrie ähnlich dem DEMIS-Design benutzt [4]. Der Reaktor besteht aus zwei Stahlplatten, die nach Zusammenschrauben einen Mikrokanal umschließen. Diese Mikrostruktur ist im Wesentlichen ein rechteckiger Kanal mit einer Breite von 20 mm, einer Länge von 150 mm und einer Höhe von 0,25 mm, 0,50 mm oder 1,00 mm. Die Höhe wird durch die jeweils installierte Bodenplatte vorgegeben. Der Katalysator ist in einer Vertiefung von 0,25 mm Tiefe in der Bodenplatte aufgebracht, um den Gasstrom nicht zu stören. Die beschichtete Fläche ist 20 mm breit und 50 mm lang. Sie liegt in der Mitte des Strömungskanals. Wegen seiner höheren Aktivität und Selektivität bezüglich der Totaloxidationsreaktion wurde ein V_2O_5/TiO_2 -Katalysator anstelle eines Ag/Al_2O_3 -Synthesekatalysators benutzt. Mit dieser Wahl liegt man unter dem Gesichtspunkt der Betriebssicherheit auf der konservativen Seite bei der Untersuchung der Hot-Spot-Entstehung. Eine Beschreibung der Herstellung und Charakterisierung des Katalysators findet sich in [5], die Beschichtungstechnik ist in [6] beschrieben. In Bild 1 sind der innere Kanal des Reaktors, seine angrenzenden makroskopischen Volumina und messtechnische Komponenten der Versuchsausrüstung dargestellt.

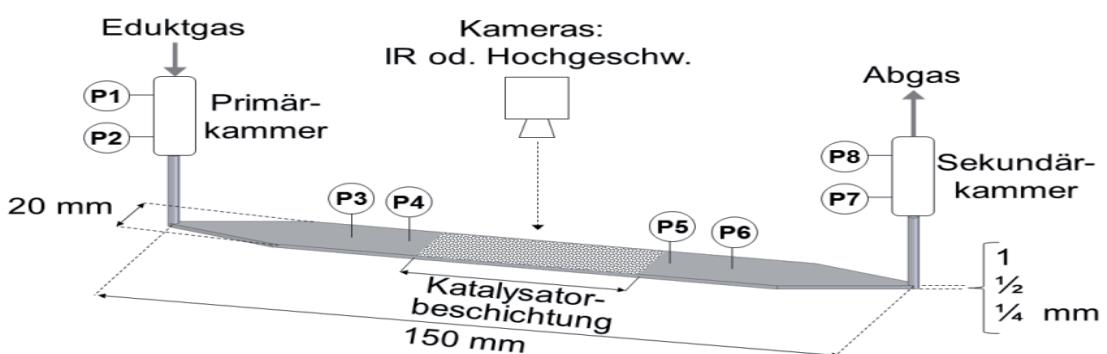
Ein Fenster in der oberen Platte des Mikroreaktors ermöglicht die In-Situ-Beobachtung der gesamten Katalysatoroberfläche. Hierzu wurden eine Nah-Infrarot-Kamera (XEVA 1.7, LOT)

und eine Hochgeschwindigkeitsvideokamera (Shimadzu Type HPV-1) eingesetzt. In die obere Platte des Reaktors können bis zu vier Drucksensoren eingebaut werden, um die Druckentwicklung bei einer Explosionsausbreitung innerhalb des Reaktors aufzuzeichnen. Die dynamischen Drücke wurden mit piezo-elektrischen Drucksensoren (PCB Synotech, type M113A, Resonanzfrequenz 500 kHz) gemessen. Die Signale der Drucksensoren wurden mit einer Messdatenerfassung (Yokogawa ScopeCorder DL 750) bei einer Abtastrate von 1 MHz aufgezeichnet.

An den Mikroreaktor grenzen zwei makroskopische Kammern an. Die Primärkammer vor dem Reaktoreingang wurde bei verschiedenen Experimenten als Zündkammer genutzt. Die Sekundärkammer hinter dem Reaktorausgang repräsentiert einen möglichen Sammelbehälter bzw. eine makroskopische Produktleitung. Die makroskopischen Kammern sind Rohrsegmente mit einer Länge von 700 mm und einem Durchmesser von 11 mm. Beide Segmente sind mit jeweils zwei Drucksensoren ausgestattet, mit denen eine Explosion, die in den Reaktor oder aus dem Reaktor läuft, nachgewiesen werden kann.

Bei den Experimenten wurde die Apparatur mit einer konstanten Gasströmung der homogen gemischten Edukte versorgt. Die Zusammensetzung des Gasgemisches wurde mit thermischen Massenflussreglern (Brooks 5850 E) kontrolliert. Die chemische Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurde parallel zum Betrieb des Reaktors mit einem Gaschromatograph (Agilent Micro-GC 3000 mit Molsieb 5A- sowie PoraPlot U-Säule) analysiert. Zusätzlich wurde das Reaktionsgemisch mit einem Sauerstoffanalysator (Servomex 4210) überprüft. Hinter der Sekundärkammer wurde das explosionsfähige Gasgemisch mit einem Luftstrom von etwa 50 NL/min verdünnt, um im Gasausslass keine Explosionsgefahr zuzulassen.

Bild 1:
Schematische
Darstellung des
inneren Volumens im
Reaktor, der makrosko-
pischen Kammern,
der Drucksensoren
(P1 bis P8) sowie
der IR-Kamera und
der Hochgeschwin-
digkeitskamera.
Abstände zwischen
bestimmten Paaren
von Drucksensoren:
P1-P2: 100 mm,
P3-P4: 24 mm,
P4-P5: 74 mm,
P5-P6: 24 mm,
P7-P8: 100 mm.



3 Ergebnisse und Diskussion

Es wurden zwei unterschiedliche Arten von Versuchen durchgeführt. Zum einen wurde als Zündquelle für eine Gasphasenexplosion im Reaktor eine Detonation in der Primärkammer eingeleitet. Zum anderen wurde untersucht, ob auf der Katalysatoroberfläche provozierte Hot-Spots eine Gasphasenexplosion im Mikroreaktor auslösen können.

3.1 Ausbreitungsversuche

Für die Sicherheitsbetrachtung eines im Explosionsbereich betriebenen Mikroreaktors stellt sich die Frage, ob sich eine Explosion durch den Reaktor hindurch ausbreiten kann. In dem entsprechenden Versuchsszenario wird eine in den Reaktor einlaufende Detonation erzeugt. Dies stellt die effektivste Zündquelle für das Gasgemisch innerhalb des Reaktors dar.

Der Verlauf der Explosionsausbreitung nach Einleitung der Detonation in der Primärkammer wurde mit insgesamt acht Drucksensoren und einer Hochgeschwindigkeitskamera verfolgt. Die Zusammensetzung und der Anfangsdruck des Gasgemisches wurden von Versuch zu Versuch geändert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Bild 2 wiedergegeben. Die Kreuze kennzeichnen die untere Explosionsgrenze (UEG) und die obere Explosionsgrenze (OEG), die in der Datenbank CHEMSAFE (2002) [7] angegeben sind.

Die für den Mikroreaktor gefundene obere Explosionsgrenze für die Explosionsausbreitung ist gegenüber der tabellierten OEG zu signifikant kleineren Brennstoffanteilen hin verschoben. Es ist allerdings zu beachten, dass der Explosionsbereich im Mikroreaktor nicht komplett verschwindet. Wegen des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen in Mikrostrukturen kann eine Unterdrückung von Explosionen bis zu einem durch die Reaktorgeometrie bestimmten Grad erreicht werden. Eine Flammenausbreitung wird durch Rekombination von Radikalen und Wärmetransport an den Wandungen gehindert.

Die Ausbreitung von Explosionen durch Mikrostrukturen hindurch in angrenzende makroskopische Volumina ist grundsätzlich bereits bekannt [1, 8, 9, 10, 11], woraus sich die Notwendigkeit für Sicherheitsbetrachtungen in dieser Richtung ergibt [2, 12, 13]. Sicherheitsprobleme wie Runaway-Reaktionen oder gar Explosionen beim Betrieb von Gasphasenoxidationen im Explosionsbereich werden in der Literatur allerdings kaum berichtet.

Um zu bestimmen, ob sich die Explosion durch den Mikroreaktor in die angrenzende Sekundärkammer hinein ausbreitete, wurden die entsprechenden Drucksignale ausgewertet.

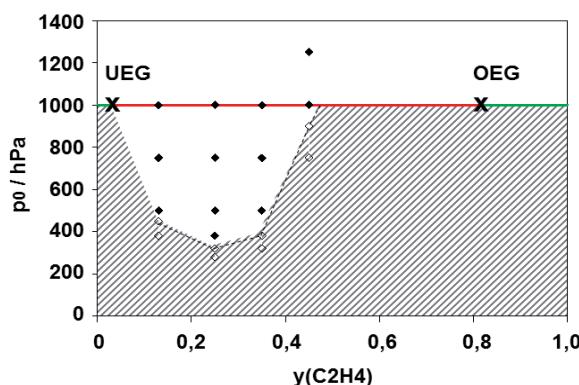


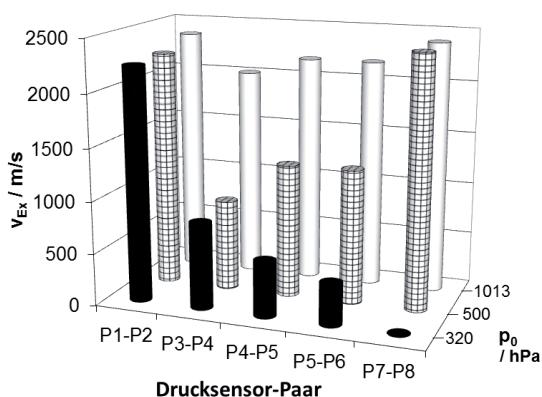
Bild 2:

Schematische Darstellung der Verschiebung der oberen Explosionsgrenze aufgrund von Mikroeffekten bei einem Ethen-Sauerstoffgemisch.
Gefüllte Symbole: Weiterleitung der Explosion. Offene Symbole: Explosionsunterdrückung im Mikroreaktor.
Schraffierte Fläche: Bereich sicherer Betriebsbedingungen des untersuchten Reaktors. Der Bereich oberhalb eines Druckes von 1000 hPa ist noch zu untersuchen.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeiten zwischen den Sensorpaaren wurden bestimmt. Die Drucksensoren P1 und P2 sind in der Primärkammer eingebaut, während P7 und P8 zur Sekundärkammer gehören. In Bild 3 ist die Detonationsausbreitungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Anfangsdrücken von Ethen-Sauerstoffgemischen mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 1,0$ dargestellt. Das Verhalten der Ausbreitungsgeschwindigkeit kann in drei Arten eingeteilt werden. Bei hinreichend hohen Anfangsdrücken (weiße Zylinder bei 1013 hPa) wurde lediglich eine geringfügige Abweichung der Ausbreitungsgeschwindigkeit im Mikroreaktor von den nach Chapman-Jouguet zu erwartenden Werten beobachtet.

In einem mittleren Bereich von Anfangsdrücken (bei etwa 500 hPa) ist eine Explosionsausbreitung im Mikroreaktor noch möglich und sie erfolgt offensichtlich immer noch detonationsartig, zeigt jedoch eine geringere Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vergleich zum Chapman-Jouguet-Wert. Beginnend mit einer relativ kleinen Ausbreitungsgeschwindigkeit hinter dem Reaktoreingang beschleunigt die Detonation auf eine konstante, etwas größere Ausbreitungsgeschwindigkeit, die aber immer noch unterhalb der Chapman-Jouguet-Geschwindigkeit liegt. Geschwindigkeitsdefizite sind von Untersuchungen an idealen Rohrgeometrien her bereits bekannt [8, 9]. Aus den Geschwindigkeitsdefiziten folgt, dass es sich nicht mehr um eine ungestörte Detonationsausbreitung handelt, wie es bei Testmessungen zur Bestimmung der Detonationszellbreite typischerweise der Fall ist. Aus diesem Grund ist ein Sicherheitsfaktor erforderlich, wenn Zellbreitendaten für Sicherheitsbetrachtungen von Mikrostrukturen genutzt werden.

Bild 3:
Detonationsausbreitungsgeschwindigkeiten zwischen verschiedenen Paaren von Drucksensoren in Abhängigkeit vom Anfangsdruck bei Umgebungstemperatur. $y(C_2H_4) = 0,25$, $y(O_2) = 0,75$. Für die Positionen der Drucksensoren siehe Bild 1.



Im dritten Fall, bei noch kleineren Anfangsdrücken (320 hPa in Bild 3), ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit zwischen P3 und P4 nahezu gleich dem Wert bei den Versuchen bei mittlerem Druck, nimmt aber im weiteren Verlauf weiter ab. In der angrenzenden Sekundärkammer wurde in diesen Fällen keine Explosion mehr beobachtet. In Bild 3 ist dies dadurch dargestellt, dass formal zwischen den Sensoren P7 und P8 eine Detonationsausbreitungsgeschwindigkeit von Null angegeben ist. Es wurde hierbei keine Explosion in der Sekundärkammer detektiert.

Die beschriebenen Effekte hängen von der Gemischzusammensetzung ab. Für die Sicherheitsbeurteilung von Produktionsreaktoren, bei denen die Einhaltung spezifischer Äquivalenzverhältnisse mit Mitteln der PLT sichergestellt werden kann, genügt es, den Schwankungsbereich der möglichen Zusammensetzungen zu untersuchen. Neben der Gemischzusammensetzung beeinflussen mehrere Parameter, wie die Geometrie der Mikrokomponenten und auch das Design der Verbindungselemente, die Ausbreitung von Explosionen.

3.2 Hot-Spots als Zündquelle

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Untersuchung des sicherheitstechnischen Verhaltens des Mikroreaktors unter Betriebsbedingungen, das heißt unter erhöhten Anfangstemperaturen und -drücken und mit einem aktiven Katalysator im Mikroreaktor. Hierbei kann es bei einem nicht ausreichenden Verhältnis von Wärmeabfuhrleistung zu Wärmeproduktionsrate zu einem thermischen Runaway und damit zur Ausbildung eines Übertemperaturfeldes auf der Katalysatoroberfläche kommen. Den Bereich der höchsten Über temperatur bezeichnet man als Hot-Spot. Es war zu untersuchen, ob Hot-Spots auf der Katalysatoroberfläche das Potenzial zur Zündung von Kettenreaktionen in der Gasphase im Mikroreaktor besitzen. Es wurde ein konstanter Gasstrom über der aktiven Katalysatoroberfläche im Mikroreaktor erzeugt. In Bild 4 ist die Temperaturverteilung auf der Katalysatoroberfläche für zwei verschiedene

Reaktionsbedingungen dargestellt. Die Temperaturverteilung wurde mit Hilfe der Infrarot-Kamera bestimmt. Die x- und y-Achsen entsprechen den räumlichen Dimensionen der Katalysatoroberfläche, während auf der T-Achse die Temperatur abgetragen ist. Die Dicke der Katalysatorschicht betrug 0,25 mm. Es stellte sich heraus, dass ein signifikanter stabiler Hot-Spot, wie in Bild 4a dargestellt, im Mikroreaktor auftreten kann. Dieser Hot-Spot lag im zuerst angeströmten Teil der Katalysatorfläche. Der Ort des Hot-Spots hing nicht von den Strömungsbedingungen ab. Eine Erhöhung der Eduktgasströmungsgeschwindigkeit bei konstanter Gemischzusammensetzung hatte lediglich eine Erhöhung der maximalen Temperatur des beobachteten Hot-Spots zur Folge. Oberhalb einer bestimmten Durchflussrate wurde die Zündung einer Kettenreaktion in der Gasphase beobachtet. Bild 4b stellt die Situation zu einem Zeitpunkt bei etwa 17 Millisekunden vor der Zündung der Gasphase (Flammenablösung) durch den Hot-Spot dar. Nach Wissen der Autoren wurde damit erstmalig gezeigt, dass ein Hot-Spot auf der Katalysatoroberfläche als Zündquelle für eine Gasphasenexplosion in einem mikrostrukturierten Reaktor mit anschließendem Austritt der Explosion in angrenzende makroskopische Volumina wirken kann [14].

Für einen konventionellen (Labor-) Festbettreaktor erwartet man, dass der Ort des Hot-Spots von den Strömungsbedingungen abhängt. Eine Erhöhung der Durchflussrate würde den Hot-Spot üblicherweise in Richtung auf den Reaktorausgang verschieben. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde eine solche Verschiebung im Mikroreaktor allerdings nicht beobachtet, welche Durchflussraten auch immer angewandt wurden. Eine strömungsdynamische Berechnung der Durchflussbedingungen im Reaktor zeigte eine homogene Strömungsverteilung über die gesamte Katalysatoroberfläche. Zusätzliche experimentelle Untersuchungen ergaben, dass der Wärmetransport wesentlich von der Dicke der Katalysatorschicht abhängt. Bei einer Reduzierung der Schichtdicke um 50 % wurden deutlich niedrigere Hot-Spot-Temperaturen gefunden, die nicht mehr zu einer Gasphasenexplosion führen konnten. Der Hot-Spot blieb an seiner ursprünglichen Position. Aus diesen Beobachtungen muss eine wichtige Schlussfolgerung gezogen werden. Für Mikroreaktoren darf ein Sicherheitskonzept a priori nicht auf dem Plan basieren, einen Hot-Spot durch Erhöhung der Durchflussrate aus dem Reaktor zu schieben, da diese Art des Reaktorsicherheitsmanagements statt zu einer Absenkung zu einer gefährlichen Erhöhung der Reaktortemperatur führen könnte.

Damit ein Hot-Spot als Zündquelle für eine Gasphasenexplosion wirksam werden kann, muss die Zündtemperatur wie sie in [15] definiert ist,

erreicht werden. Die Verteilung der Übertemperatur auf der Katalysatoroberfläche ist wesentlich vom Zusammenspiel von Anfangstemperatur, Wärmetransport im Reaktor (Volumen zu Oberflächenverhältnis) und Reaktionsgeschwindigkeit abhängig. Der Wert der Zündtemperatur basiert auf der Möglichkeit, eine Radikalkonzentration zu erzeugen, die hinreichend groß ist, um eine Kettenreaktion einzuleiten. Zündwirksame Radikale werden durch langsame Vorverbrennungsreaktionen erzeugt. Ihre Konzentration hängt von den Reaktionsgeschwindigkeiten, mit denen diese reaktiven Spezies erzeugt und verbraucht werden, ab. Reaktionsgeschwindigkeiten hängen von der lokalen Temperaturverteilung, der Gemischzusammensetzung und vom Anfangsdruck ab. Die Möglichkeit, unverbrauchte Edukte und Radikale im Mikroreaktor zu speichern, ist wegen des kleinen Volumens im Reaktor begrenzt. Das kleine Volumen zu Oberflächenverhältnis unterstützt eine hohe Radikalrekombinationsgeschwindigkeit, ein Mechanismus, der ebenfalls zur Unterdrückung von Deflagrationen dient. Untersuchungen hinsichtlich der Zündtemperatur, zum Beispiel in [15], stellen die Abhängigkeit der Zündtemperatur vom Anfangsdruck, von der Gemischzusammensetzung und vom Gefäßvolumen für Ethen-Luftgemische zur Verfügung. Dabei werden geringere Werte für die Zündtemperatur erhalten, als sie in Datenbanken für das Ethen-Luftgemisch unter Atmosphärendruck mit 440 °C [7] tabelliert sind. Es ist zu erwarten, dass Ethen-Sauerstoffgemische bei sonst gleichen Anfangsdrücken und gleichen Äquivalenzverhältnissen nochmals kleinere Zündtemperaturen besitzen als die entsprechenden Ethen-Luftgemische. In dem untersuchten Mikroreaktor war es möglich, stabile Hot-Spot-Temperaturen zu erhalten, die nicht zu einer Zündung der Ethen-Sauerstoffgemische führten, obwohl sie mehr als 100 K über der entsprechenden Zündtemperatur der Brennstoff-Luftgemische lagen. Demnach ist die effektive Zündtemperatur in einem Mikroreaktor viel höher als die Zündtemperatur, die mit homogenen makroskopischen Bestimmungsverfahren [15] ermittelt wird.

Weiterhin ist die Frage nach den begrenzenden Bedingungen für eine Deflagrationsausbreitung in eingesperrten Gasen mit dem Begriff des Löschabstands verbunden. Nach [12] beträgt der Löschabstand für das hier betrachtete Gemisch 0,19 mm bei einer Temperatur von $T = 298 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei einem Druck von $p = 1000 \text{ hPa}$. Ein Problem bei der Anwendung des Löschabstandes, einem Parameter der Charakterisierung deflagrativer Explosionen, liegt in der angewandten Bestimmungs methode begründet. Die Standardapparatur für die Bestimmung des Löschabstandes besteht aus zwei hohlen Halbkugeln, die durch einen Schlitz mit fest definierter Breite und variabler Höhe voneinander getrennt sind. Innerhalb des makroskopischen Volumens, das durch die Halbkugeln gebildet wird, wird das Gasgemisch gezündet. Bei der Standardapparatur nach IEC 60079-1-1 kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein starker Überdruck durch die Explosion (unabhängig davon ob es sich um eine Deflagration oder Detonation handelt) eine kräftige Strömung durch den Testschlitz treibt, wodurch eine Entzündung des die Kugeln außen umgebenden Gasgemisches begünstigt wird. Die Anwendung sicherheitstechnischer Kenngrößen aus Literatur und aus Datenbanken für Sicherheitsbeurteilungen von mikroverfahrenstechnischen Komponenten ist nicht trivial. Sie bedarf besonderer fachlicher Sorgfalt.

Wenn eine Deflagration in einer Gasphase gezündet werden kann und wenn der Reaktor einen hinreichend langen Kanal besitzt, ist es möglich, dass auch in einem Mikroreaktor der Übergang von der Deflagration zur Detonation (DDT) auftritt [8]. Bieten die inneren Abmessungen hinreichend viel Raum in allen drei Dimensionen, sodass sich eine detonative Zellenstruktur ausbilden kann, dann kann eine Detonation erreicht werden. In Rohrleitungen ist dies bekanntlich dann der Fall, wenn der Rohrdurchmesser größer als ein Drittel der Zellbreite ist. Die Explosion, die nach dem in Bild 4b dargestellten Hot-Spot beobachtet wurde, hat den Übergang zur Detonation vollzogen. Dies wurde durch die entsprechenden Druck-Zeit-Diagramme bestätigt.

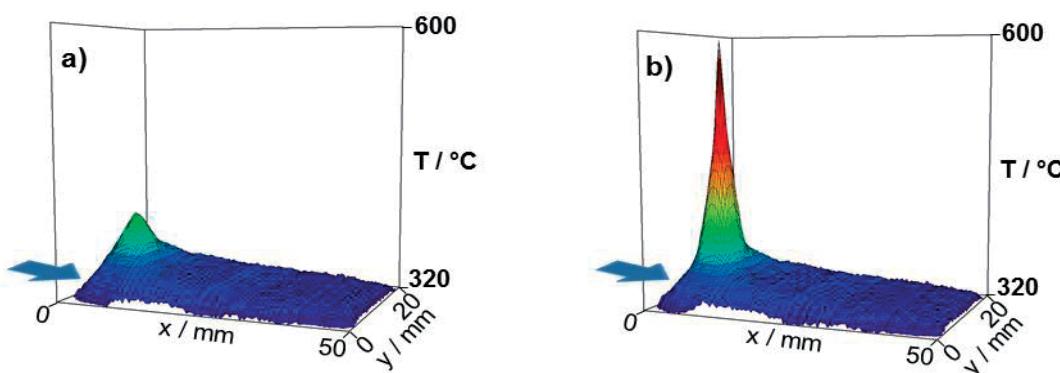


Bild 4:
Temperaturverteilung auf der Katalysatoroberfläche bei einem Anfangsdruck von $P_0=10\,000 \text{ hPa}$ und einer Anfangstemperatur von $T_i = 320 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $y(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,25$, $y(\text{O}_2) = 0,75$.
a): stationärer Hot-Spot bei einer Durchflussrate von $V = 240 \text{ NmL/min}$;
b): $V = 600 \text{ NmL/min}$; 17 ms vor der Gasexplosion. Die Pfeile deuten die Richtung des Gasflusses an.

4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Es wurden zwei sicherheitstechnische Untersuchungsmethoden für Mikroreaktoren, die im Explosionsbereich betrieben werden, am Beispiel von Ethen-Sauerstoffgemischen vorgestellt. Es wurde gezeigt, dass explosionsgefährliche Gasgemische in Mikroreaktoren in einem deutlich weiteren Prozessfenster als in makroskopischen Reaktoren sicher gehandhabt werden können. Nichtsdestotrotz wurden auch für Mikroreaktoren Grenzen von sicheren Betriebsbedingungen gefunden. Weiterhin wurde gezeigt, dass Explosionen im Mikroreaktor durch Hot-Spots auf der Katalysatoroberfläche erzeugt werden können und dass ein Übergang zur Gasdetonation sowie eine Ausbreitung der Explosion in benachbarte makroskopische Anlagenteile auftreten können.

Mit makroskopischen Bestimmungsmethoden gefundene Explosionsgrenzen sind für Mikroreaktoren ökonomisch nicht sinnvoll. Ebenso sind makroskopisch bestimmte Zündtemperaturen für Mikroreaktoren nicht sinnvoll anwendbar. Auch die Verwendung von Detonationszellgrößendaten für Mikroreaktoren ist nicht trivial, die Ableitung von Design-Kriterien ist Gegenstand aktueller Forschung. Für ein tiefergreifendes theoretisches Verständnis bedarf es noch weitgehender Folgeuntersuchungen.

Die Entwicklung von angemessenen Testmethoden findet gegenwärtig Eingang in die Normungsarbeit [16]. Parallel zu den hier berichteten Untersuchungen werden an der Universität Stuttgart Aspekte der Reaktionstechnik wie die Selektivität und die Raum-Zeit-Ausbeute in Mikroreaktoren untersucht. Die Kombination der Untersuchung dieser beiden Schlüsselthemen, Sicherheitstechnik und Reaktionstechnik, zielt auf die Einschätzung des Potenzials von mikrostrukturierten Reaktoren für den Einsatz im Explosionsbereich ab. Für makroskopische Anlagen sind die sicherheitstechnischen Fragestellungen wohlbekannt und entsprechende Sicherheitsmaßnahmen etabliert. Noch sind Mikroreaktoren nicht so umfassend im Einsatz, dass angemessene Sicherheitsmaßnahmen schon ausgearbeitet wären. Weitere Untersuchungen sind geplant, um allgemeine Design-Kriterien für die Verbesserung des Wissens um die Grenzen der Betriebssicherheit von Mikroreaktoren zu finden. Erst dieses Wissen wird es erlauben, die Vorteile der Mikroverfahrenstechnik ökonomisch voll ausschöpfen zu können.

5 Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung (HI 876/4-1 und KL 1071/8-1). ■

Literaturverzeichnis

- [1] Pfeifer, P.; Bohn, L.; Gorke, O.; Haas-Santo, K.; Schygulla, U.; Schubert, K.: Microstructured mixers for gas-phase processes – manufacture, characterization and applications. *Chemical Engineering & Technology* **28**, (2005), 439–445
- [2] Hugo, P.; Lopez, F.: Umwandlung diskontinuierlicher chemischer Prozesse in eine kontinuierliche Prozessführung unter Verwendung mikrostrukturierter Reaktoren – Reaktionstechnik und Sicherheit. *Chemie Ingenieur Technik* **81**, (2009), 145–152
- [3] Klais, O.; Westphal, F.; Benaissa, W.; Carson, D.: Guidance on safety/health for process intensification including MS design; Part II: Explosion hazards. *Chemical Engineering Technology* **32**, (2009), 1966–1973
- [4] Klemm, E.; Dietzsch, E.; Schwarz, T.; Kruppa, T.; Lange de Oliveira, A.; Becker, F.; Markowz, G.; Schirrmeister, S.; Schütte, R.; Caspary, K.J.; Schüth, F.; Hönicke, D.: Direct gas-phase epoxidation of propene with hydrogen peroxide on TS-1 zeolite in a microstructured reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, (2008), 2086–2090
- [5] Lange, T.; Heinrich, S.; Liebner, C.; Hieronymus, H.; Klemm, E.: Reaction engineering investigations of the heterogeneously catalyzed partial oxidation of oxylene in the explosion regime using a microfixed bed reactor. *Chemical Engineering Science* **69**, (2012), 440–448
- [6] Schwarz, T.; Schirrmeister, S.; Döring, H.; Klemm, E.: Herstellung von Wandkatalysatoren für Mikrostrukturenrektoren mittels der Niederdruckspritztechnologie. *Chemie Ingenieur Technik* **82**, (2010), 921–928
- [7] CHEMSAFE Database of Safety Parameters and Properties, DECHEMA, Frankfurt Ver. 2.8, 2012
- [8] Wu, M.; Burke, M. P.; Son, S. F.; Yetter, R. A.: Flame acceleration and the transition to detonation of stoichiometric ethylene/oxygen in microscale tubes. *Proceedings of the Combustion Institute* **31**, (2007), 2429–2436
- [9] Fischer, J.; Liebner, C.; Hieronymus, H.; Klemm, E.: Maximum safe diameters of microcapillaries for a stoichiometric ethene/oxygen mixture. *Chemical Engineering Science* **64**, (2009), 2951–2956
- [10] Hieronymus, H.; Fischer, J.; Heinrich, S.; Liebner, C.; Lange, T.; Klemm, E.: Sicherheitstechnische Untersuchungen zum Betrieb von Mikroreaktoren im Explosionsbereich. *Chemie Ingenieur Technik* **83**, (2011), 1742–1747
- [11] Liebner, C.; Fischer, J.; Heinrich, S.; Hieronymus, H.; Klemm, E.: Are micro reactors inherently safe? An investigation of gas phase explosion propagation limits on ethene mixtures. *Process Safety and Environmental Protection* **90**, (2012), 77–82
- [12] Gödde, M.; Liebner, C.; Hieronymus, H.: Sicherheit in der Mikroreaktionstechnik. *Chemie Ingenieur Technik* **81**, (2009), 73–78

- [13] Kockmann, N.; Roberge, D.M.: Scale-up concept for modular microstructured reactors based on mixing, heat transfer, and reactor safety. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2011., (2011), 1017–1026
- [14] Heinrich, S.; Edeling, F.; Liebner, C.; Hieronymus, H.; Lange, T.; Klemm, E.: Catalyst as ignition source of an explosion inside a microreactor. *Chemical Engineering Science* 84, (2012), 540–543
- [15] Safekinex Deliverable #5, 2005, Report on experimentally determined self-ignition temperature and the ignition delay time (constant volume apparatus) www.morechemistry.com/SAFEKINEX
- [16] DIN SPEC 12981, 2012, Mikroverfahrenstechnik – Prüfung mikroverfahrenstechnischer Komponenten mit explosionsfähigen Gasgemischen

ATEMBERAUBEND.

PI|**pimicos**

Ultrapräzise Positioniersysteme
für den Einsatz in Vakuum und Tieftemperatur.

MOTION CONTROL
www.pimicos.com

Explosionsdruckentlastung durch permeable Werkstoffe

Julia Hornig*, Detlev Markus*, Martin Thedens*, Karl-Heinrich Grote**

Das bisherige Schutzkonzept der Zündschutzart „Druckfeste Kapselung“ beruht auf massiv ausgelegten Gehäusen und hinreichend kleinen Spaltweiten bei großen Spaltlängen, damit sich eine im Gehäuseinneren auftretende Explosion nicht außerhalb des Gehäuses fortsetzen kann. In dieser Arbeit wird ein innovatives Schutzkonzept zur Weiterentwicklung dieser Zündschutzart hin zu schlankeren Gehäusekonstruktionen vorgestellt. Hiermit ist zukünftig eine wirtschaftlichere und individuellere Produktentwicklung explosionsgeschützter Geräte möglich, ohne das Sicherheitsniveau der Zündschutzart zu gefährden. Die Grundlage hierfür bildet die konstruktive Kombination zweier bewährter Schutzprinzipien: In die Wände druckfester Gehäuse werden als Flammensperren fungierende permeable Werkstoffe integriert, die den bei einer Explosion im Inneren des Gehäuses entstehenden Druck zünddurchschlagsicher entlasten. Durch diese Funktionsintegration der Einzelfunktionen „Druckentlastung“ und „Verhinderung eines Zünddurchschlags“ in einem Konstruktionselement – dem Druckentlastungselement aus einem permeablen Werkstoff – wird hierbei im Unterschied zur herkömmlichen flammenlosen Explosionsdruckentlastung eine kontinuierliche Entlastung ab dem Beginn der Explosion ermöglicht. Die durchgeführten Untersuchungen belegen einen für jeden Werkstoff charakteristischen funktionalen Zusammenhang zwischen der erreichbaren Druckentlastung und der eingebauten Entlastungsfläche, mit dem die Druckentlastungsfähigkeit des Werkstoffs exakt beschrieben werden kann. Dieses neue Schutzkonzept wurde in einer kürzlich abgeschlossenen Dissertation [1] entwickelt und aufgrund der Anwendung im Rahmen der „Druckfesten Kapselung“ und zur Abgrenzung von allen bisherigen Arten der Druckentlastung als „Zünddurchschlagsichere Explosionsdruckentlastung“ bezeichnet.

* Dr.-Ing. Julia Hornig,
Dr.-Ing. Detlev
Markus,
Dr. Martin Thedens,
Physikalisch-Technische Bundesanstalt,
Fachbereich 3.5
„Zünddurchschlags-
prozesse“,
E-Mail: julia.hornig@
ptb.de

** Karl-Heinrich Grote,
Otto-von-Guericke-
Universität Magdeburg,
Institut für Maschi-
nenkonstruktion,
Lehrstuhl Kon-
struktionstechnik,
Magdeburg

1 Einleitung

In vielen industriellen Bereichen können durch den Umgang mit brennbaren Stoffen explosionsfähige Atmosphären entstehen. Zur Gewährleistung der Sicherheit in diesen explosionsgefährdeten Bereichen werden die unterschiedlichsten Maßnahmen ergriffen, um das Risiko einer Explosion bzw. deren Auswirkungen zu minimieren. Unter anderem sind für elektrische Geräte, die in diesen Bereichen grundsätzlich als potenzielle Zündquellen anzusehen sind, geeignete konstruktive Maßnahmen zu treffen, die eine Entzündung und damit die Explosion dieser Atmosphären verhindern. Im Hinblick auf die Vielzahl elektrotechnischer Anwendungen und deren Geräte wurden im Zuge der technischen Entwicklung hierfür die unterschiedlichsten Schutzkonzepte entwickelt. Eine dieser sogenannten Zündschutzarten, die der Norm DIN EN 60079-0 [2] zugrundeliegen, ist die Zündschutzart „Druckfeste Kapselung“ nach DIN EN 60079-1 [3]. Die nach diesem Konstruktionsprinzip gestalteten Gehäuse zeichnen sich dadurch aus, dass in ihrem Inneren Explosionen auftreten dürfen. Damit diese Explosionen jedoch kein Sicherheitsrisiko darstellen, dürfen sie sich nicht außerhalb des Gehäuses fortsetzen. Um eine solche Explosionsübertragung, den sogenannten Zünddurchschlag, zu verhindern, müssen die Gehäuse im Wesentlichen zwei Eigenschaften besitzen: Sie müssen mit entsprechend großen Wandstärken ausgelegt sein, damit sie dem in ihrem Inneren entstehenden Explosionsdruck standhalten. Und die Gehäusespalte müssen geringe Spaltweiten und große Spaltlängen aufweisen, denn nur in solchen Geometrien verlöscht die Flammenfront und die ausströmenden heißen Abgase werden so stark abgekühlt, dass von ihnen keine Zündgefahr mehr ausgeht. Aufgrund dieser Bauweise gehören druckfeste Gehäuse zu den aufwendigsten Konstruktionen von Geräten, die für den Einsatz in explosionsgefährdeten Bereichen vorgesehen sind.

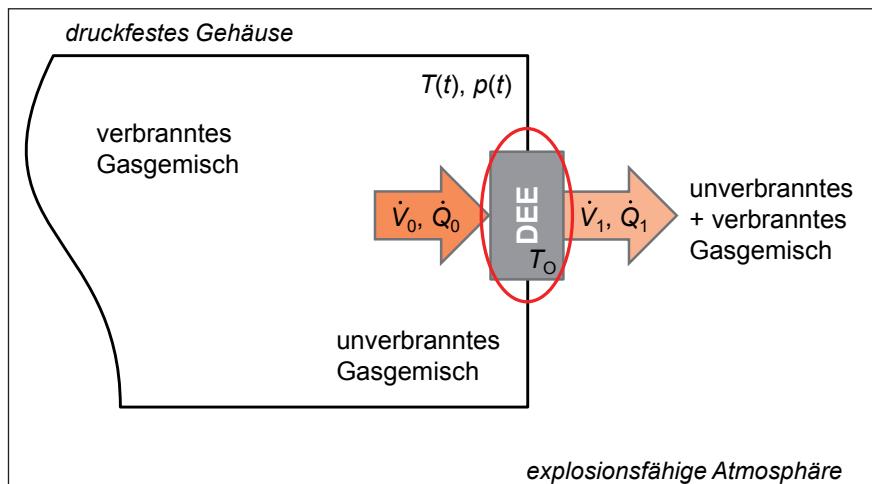


Bild 1:
Gesamtsystem der zünddurchschlagsicheren Explosionsdruckentlastung: Das Druckentlastungselement (DEE) als integraler Bestandteil eines Gehäuses der Zündschutzart „Druckfeste Kapselung“.

Der bei einer Explosion im Inneren druckfester Gehäuse entstehende maximale Explosionsdruck, der grundsätzlich in standardisierten experimentellen Prüfungen [3] bestimmt werden muss, ist maßgeblich für die Auslegung der Gehäuse. Durch eine Reduzierung dieses als Bezugsdruck bezeichneten maximalen Explosionsdrucks können weniger aufwendige und schlankere Gehäuse konstruiert werden. Für den Konstrukteur druckfester Gehäuse ergeben sich hierdurch flexiblere Gestaltungsmöglichkeiten, sodass wirtschaftlichere und individuellere Produktlösungen entwickelt werden können. Ermöglicht wird diese Explosionsdruckreduzierung, indem permeable Werkstoffe als Gehäuse- bzw. Wandmaterial verwendet werden, die den Druck zünddurchschlagsicher entlasten. Die hierfür notwendige Funktionsintegration der Einzelfunktionen „Druckentlastung“ und „Verhindern eines Zünddurchschlags“ in einem Konstruktionselement – dem Druckentlastungselement aus einem permeablen Werkstoff – bewirkt somit im Unterschied zur herkömmlichen flammenlosen Explosionsdruckentlastung eine kontinuierliche Entlastung ab dem Beginn der Explosion. Damit diese Weiterentwicklung der Zündschutzart „Druckfeste Kapselung“ nicht zu Lasten der Sicherheit geht, kommen für diese Anwendung nur Werkstoffe in Betracht, die hinreichend kleine Spalte aufweisen, um die Zünddurchschlagsicherheit des Gehäuses weiterhin zu gewährleisten. Darüber hinaus muss zudem sichergestellt sein, dass sich die Druckentlastungselemente durch die ausströmenden heißen Abgase nicht so stark erhitzten, dass sie selbst zu potenziellen Zündquellen für die äußere explosionsfähige Atmosphäre werden.

Die verschiedenen Einflussgrößen, die es innerhalb des hier zu betrachtenden Gesamtsystems der zünddurchschlagsicheren Druckentlastung zu berücksichtigen gilt, sind in Bild 1 noch einmal schematisch zusammengefasst. Im Falle einer Explosion breitet sich die Explosionsflamme bei ungehinderter Verbrennung ausgehend vom Zündort konzentrisch mit der Flammengeschwin-

digkeit aus. Bereits im Moment der Zündung beginnt infolge des Temperaturanstiegs und des daraus resultierenden Druckanstiegs unverbranntes Gasgemisch durch das Druckentlastungselement (DEE) auszuströmen. Neben der zeitlichen Entwicklung von Temperatur und Druck ($T(t)$, $p(t)$) sind hierbei somit zusätzlich sowohl der durch das Element strömende Volumenstrom V als auch der hindurch strömende Wärmestrom \dot{Q} und in dessen Folge die Oberflächentemperatur T_o des Druckentlastungselements zu berücksichtigen.

2 Experimentelle Untersuchungen

2.1 Versuchsaufbau

Aufbauend auf früheren Arbeiten [4-6], in denen permeable Werkstoffe auf ihre Eignung als Flammensperren und damit insbesondere auf ihre Zünddurchschlagsicherheit hin untersucht worden sind, wurden drei unterschiedliche Werkstoffe ausgewählt, die auch für die hier vorgestellte neue Verwendungsweise der zünddurchschlagsicheren Druckentlastung vielversprechend erschienen. Tabelle 1 zeigt jeweils ein Foto dieser Werkstoffe und fasst die sie maßgeblich charakterisierenden Größen Spaltweite bzw. Porosität ε unter Angabe der jeweiligen Elementdicke d zusammen. Neben einer herkömmlichen Flammensperre aus Bandwickeln (Bandsicherung) [7] für die Explosionsgruppe IIC (Spaltweite 150 µm) wurde ein Werkstoff aus einer gesinterten Partikelschüttung (Sinterwerkstoff) [8] – ein in der Verfahrenstechnik übliches Filtermaterial – sowie ein noch recht neuer Werkstoff aus gesinterten Kurzfasern (Faserwerkstoff) [9] in drei unterschiedlichen (nominellen) Porositäten (60 %, 70 %, 80 %)¹ untersucht. Alle drei Werkstoffe sind aus nichtrostendem Edelstahl, wenn auch aus unterschiedlichen Legierungen.

Das Ausmaß der Druck- und Temperaturbelastungen, dem die Druckentlastungselemente ausgesetzt sind, ist grundsätzlich abhängig vom

¹ Die exakte Porosität einzelner Druckentlastungselemente kann herstellungsbedingt von diesen Werten um bis zu 2 % nach unten bzw. um bis zu 4 % nach oben abweichen. Zur Klassifizierung des Faserwerkstoffs werden hier jedoch grundsätzlich diese drei genannten Werte im Sinne einer nominellen Porosität verwendet.

Tabelle 1:
Übersicht der untersuchten Werkstoffe mit Angaben zu Spaltweite, Porosität (ϵ) und Elementdicke (d)

Bandsicherung [7]	Sinterwerkstoff [8]	Faserwerkstoff [9]
 <p>Spaltweite 0,15 mm (IIC), $d = 10 \text{ mm}$</p>	 <p>$\epsilon \approx 50 \%$, $d = 5 \text{ mm}$</p>	 <p>$\epsilon = 60 \%$, $d = 5 \text{ mm}$ $\epsilon = 70 \%$, $d = 5 \text{ mm}$ $\epsilon = 70 \%$, $d = 10 \text{ mm}$ $\epsilon = 80 \%$, $d = 5 \text{ mm}$</p>

Volumen des Gehäuses und dessen innerer Struktur wie beispielsweise Einbauten. Um das Verhalten der Werkstoffe bei der Explosionsdruckentlastung systematisch zu untersuchen und daraus Richtlinien für spätere Praxis-Anwendungen ziehen zu können, ist es daher notwendig, praxisnahe Versuchsbedingungen zu schaffen. Hierfür wurden drei handelsübliche druckfeste Leergehäuse so modifiziert, dass möglichst viele größengleiche Werkstoffproben in deren Gehäusewände integriert werden können. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse sind diese Versuchsgehäuse alle vom selben Typ und damit von ähnlicher Form (nahezu würfelförmig), unterscheiden sich aber in ihrer Größe. Das kleinste Gehäuse (*kleines Gehäuse*) hat ein Volumen von ca. 2 l und bietet die Möglichkeit, bis zu 12 Werkstoffproben in die Gehäusewände einzusetzen. Das nächst größere Gehäuse (*mittleres Gehäuse*) hat ein Volumen von 4 l und kann bis zu 24 Entlastungselemente aufnehmen. Und das größte Gehäuse (*großes Gehäuse*) hat ein Volumen von gut 8 l und weist 48 Öffnungen auf.

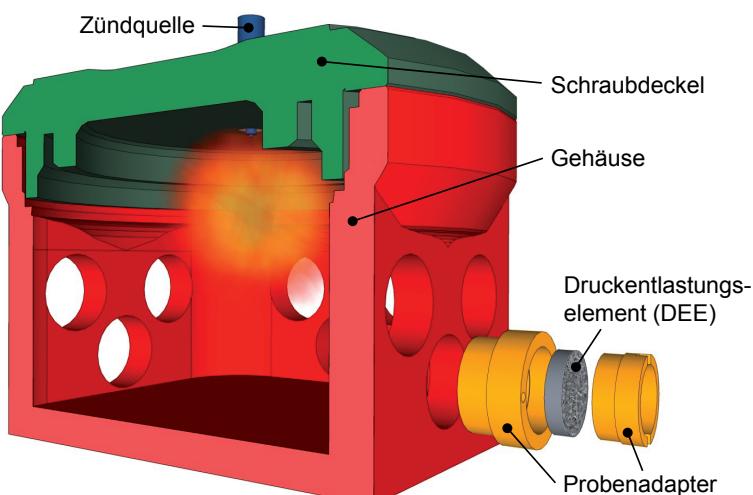
Bild 2:
Prinzipieller Versuchsaufbau exemplarisch dargestellt am kleinen Gehäuse, einschließlich eines Probenadapters mit Druckentlastungselement (DEE)

Damit die zu untersuchenden Werkstoffproben möglichst platzsparend, aber während der Versuchsreihen dennoch einfach ausgetauscht und in die Versuchsgehäuse ein- und ausgebaut werden können, wurde ein spezieller Probenadapter entwickelt. Er ist als Hohlschraube ausgeführt und wird bis zur Schulter von außen in die entsprechend präparierten Entlastungsöffnungen geschraubt. Die zur Gehäuseinnenseite abgesetzte Durchgangsbohrung mit Innengewinde dient zur Aufnahme der Druckentlastungselemente. Dorthin wird die Probe eingesetzt und mittels einer Hülse mit Außengewinde gegen den Bohrungsabsatz verspannt und somit auch axial im Adapter fixiert. Im eingebauten Zustand entspricht die effektive Entlastungsfläche eines Druckentlastungselementes bei einem durchströmmbaren Durchmesser von 20 mm (Innendurchmesser der Hülse) $A_{\text{DEE}} \approx 314 \text{ mm}^2$.

Im folgenden Bild 2 ist der prinzipielle Versuchsaufbau exemplarisch am kleinen Gehäuse dargestellt. Es zeigt einen Schnitt durch das Gehäuse parallel zu einer Gehäusewand sowie einen Probenadapter mit Druckentlastungselement (DEE) in Explosionsdarstellung. Ebenfalls angedeutet ist der Gaseinlass in der Mitte des Gehäusedeckels, von wo aus das Prüfgasmisch in das Versuchsgehäuse eingebracht und mit einer Hochspannungszündkerze gezündet wird.

2.2 Versuchsdurchführung

Zu Beginn der Untersuchungen lag der Fokus auf der grundlegenden Charakterisierung der Druckentlastungsfähigkeit der permeablen Werkstoffe. Hierfür wurden zunächst nur im kleinen Gehäuse sowohl die Werkstoffe als auch jeweils die Anzahl der verwendeten Druckentlastungselemente und damit die Größe der Entlastungsfläche A_E variiert. Immer ausgehend vom voll bestückten, d. h. dem



mit der maximal möglichen Anzahl an Druckentlastungselementen versehenen Versuchsgehäuse wurde hierbei die Entlastungsfläche A_E sukzessive verkleinert, indem Adapter mit Werkstoffproben durch Blindstopfen ersetzt und somit zunehmend mehr Entlastungsöffnungen verschlossen wurden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden in einem zweiten Schritt mit einem der untersuchten Werkstoffe, dem Faserwerkstoff der Porosität 60 %, weitere Versuchsreihen im mittleren und großen Gehäuse durchgeführt, um Rückschlüsse auf den Einfluss des Gehäusevolumens auf die Druckentlastungsfähigkeit ziehen zu können. Hierbei wurde ebenfalls nach vorstehend beschriebenem Schema die jeweils maximal mögliche Entlastungsfläche so lange von Konfiguration zu Konfiguration verringert, bis das Gehäuse vollständig geschlossen war ($A_E = 0 \text{ mm}^2$). Dieser ohne Druckentlastung im jeweiligen Versuchsgehäuse ermittelte Druck ist bei sonst gleichen Anfangsbedingungen der höchste entstehende Explosionsdruck und stellt somit den Ausgangspunkt aller Betrachtungen zur Reduzierung des Explosionsdrucks dar.

Das grundsätzliche Vorgehen während der Versuchsreihen orientiert sich an den Zulassungsprüfungen für elektrische Geräte der Zündschutzart „Druckfeste Kapselung“ für die Gruppe IIC nach DIN EN 60079-1 [3]. Dementsprechend wurden im Sinne der Bezugsdruckbestimmung mit jeder Versuchskonfiguration (Paarung „Werkstoff/Anzahl DEE“) drei Explosionsversuche mit (14 ± 1) Vol.-% Acetylen in Luft sowie drei Explosionsversuche mit (31 ± 1) Vol.-% Wasserstoff in Luft bei atmosphärischem Druck durchgeführt und dabei jeweils der sich entwickelnde maximale Überdruck in Bezug auf den atmosphärischen Druck (Umgebungsdruck) bestimmt. Hierfür wurde mit Hilfe eines piezoelektrischen Quarz-Drucksensors (Kistler, Typ 6031), der im Deckel des Versuchsgehäuses eingebaut war, der zeitliche Überdruckverlauf $\Delta p(t)$ aufgezeichnet und dessen jeweiliger Höchstwert, der in Analogie zum Explosionsdruck als Explosionsüberdruck Δp_{ex} bezeichnet wird, ausgegeben. Begleitend zu diesen Druckentlastungsversuchen wurden die Werkstoffe zudem einer normgerechten Prüfung auf Zünddurchschlagsicherheit unterzogen. Hierbei wurden je fünf Explosionsversuche mit den zünddurchschlagswilligsten Gemischkonzentrationen der beiden Prüfgase ($(27,5 \pm 1,5)$ Vol.-% Wasserstoff in Luft und $(7,5 \pm 1,0)$ Vol.-% Acetylen in Luft) jeweils beim 1,5-Fachen des atmosphärischen Drucks durchgeführt. Da nicht für jede Konfiguration wieder neue Werkstoffproben verwendet wurden, summiert sich die Anzahl der Explosionsversuche, denen die Elemente ausgesetzt waren, entsprechend bis zu ihrem Ausbau bzw. Versagen oder dem Ende der Messreihe.

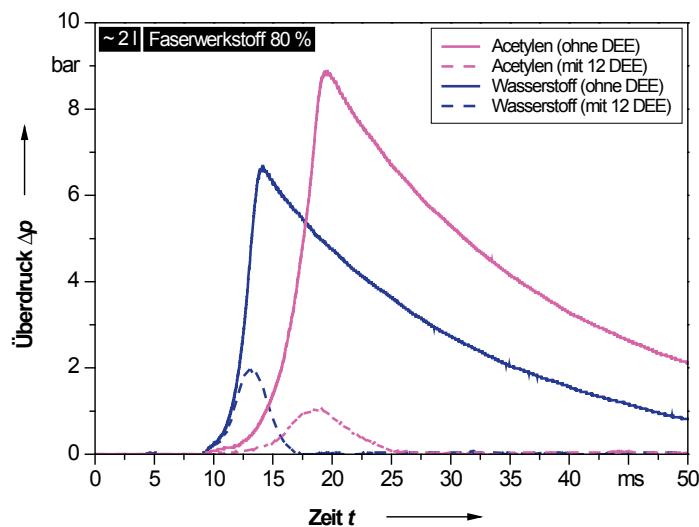


Bild 3:
Zeitlicher Verlauf des Überdrucks Δp im kleinen Gehäuse für die Explosionsversuche mit (14 ± 1) Vol.-% Acetylen in Luft bzw. (31 ± 1) Vol.-% Wasserstoff in Luft bei geschlossenem Gehäuse (ohne DEE) und bei maximal entlastetem Gehäuse (mit 12 DEE) mit Elementen des Faserwerkstoffs der Porosität 80 %

3 Ergebnisse

Zur Veranschaulichung des vorstehend beschriebenen Versuchablaufs zeigt das folgende Bild 3 exemplarisch vier der während der Versuchsreihen im kleinen Gehäuse aufgezeichneten Überdruckverläufe $\Delta p(t)$.

Dargestellt ist hier jeweils für die beiden oben genannten Gemische zur Bezugsdruckbestimmung zum einen die Entwicklung des Überdrucks im nicht entlasteten, geschlossenen Gehäuse (ohne DEE) und zum anderen der Überdruckverlauf bei Verwendung der maximal möglichen Anzahl an Druckentlastungselementen (mit 12 DEE) aus dem Faserwerkstoff der Porosität 80 %. Bei geschlossenem Gehäuse ergibt sich hier ein maximaler Überdruck Δp_{ex} von 8,9 bar bei Verwendung des Acetylen/Luft-Gemisches und von 6,7 bar beim Wasserstoff/Luft-Gemisch. Im Gegensatz dazu stellt sich mit 12 eingebauten Druckentlastungselementen beim Acetylen/Luft-Gemisch nur noch ein maximaler Überdruck von $\Delta p_{\text{ex}} = 1,1$ bar ein, während sich beim Wasserstoff/Luft-Gemisch ein maximaler Überdruck von $\Delta p_{\text{ex}} = 2,0$ bar ergibt. Neben dieser signifikanten Reduzierung der Explosionsüberdrücke fällt in Bild 3 zudem auf, dass im Gegensatz zum geschlossenen Gehäuse, wo im Vergleich der beiden Gasgemische das Acetylen/Luft-Gemisch den höheren Explosionsüberdruck erzeugt, im entlasteten Gehäuse der höhere Explosionsüberdruck beim Wasserstoff/Luft-Gemisch entsteht.

Für die weitere Darstellung und Analyse der Versuchsergebnisse wird zur Beschreibung des Entlastungsvermögens der unterschiedlichen permeablen Werkstoffe eine andere Darstellungsform als in Bild 3 verwendet und damit der Begriff reduzierter Explosionsüberdruck oder kurz reduzierter Überdruck Δp_{red} eingeführt. Er bezeichnet den Mittelwert (arithmetisches Mittel) aus den einzelnen gemessenen Explosionsüberdrücken Δp_{ex} , die aus den drei Explosionsversuchen pro

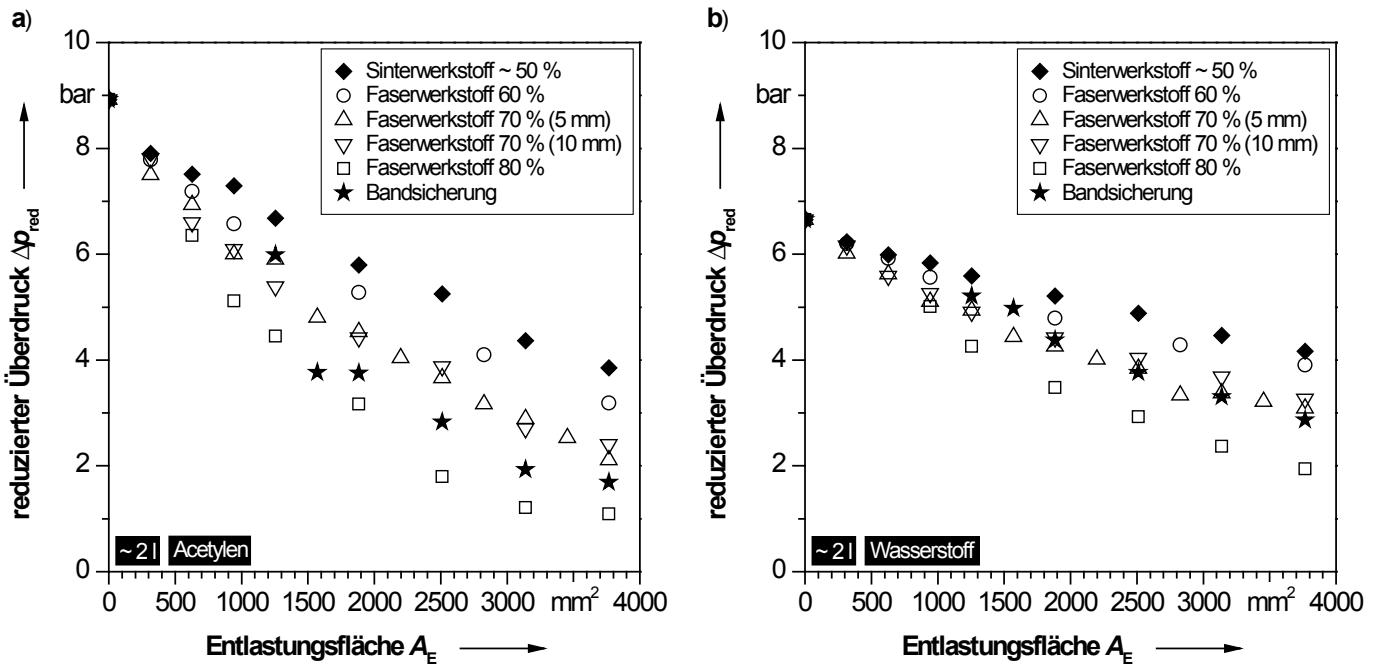


Bild 4:
Reduzierter Überdruck Δp_{red} im kleinen Gehäuse bezogen auf die absolute Entlastungsfläche A_E . Aufgetragen sind für alle untersuchten permeablen Werkstoffe die Mittelwerte der Explosionsüberdrücke der Versuche mit a) (14 ± 1) Vol.-% Acetylen in Luft und b) (31 ± 1) Vol.-% Wasserstoff in Luft.

Konfiguration für jedes der beiden Gasgemische bestimmt wurden. Die so aus den Einzelversuchen ermittelten reduzierten Explosionsüberdrücke Δp_{red} sind im folgenden Bild 4 in Abhängigkeit von der Größe der Entlastungsfläche A_E dargestellt. Unterteilt nach dem jeweils verwendeten Gasgemisch sind in ihr die Ergebnisse für alle sechs im kleinen Gehäuse untersuchten Spezifikationen der permeablen Werkstoffe zusammengefasst.

Grundsätzlich zeigt sich anhand dieser Versuchsergebnisse sowohl für das Acetylen/Luft-Gemisch (Bild 4a) als auch für das Wasserstoff/Luft-Gemisch (Bild 4b), dass mit zunehmender Größe der Entlastungsfläche A_E die Druckentlastung erwartungsgemäß zunimmt, sodass der entstehende reduzierte Überdruck Δp_{red} kontinuierlich sinkt. Beim direkten Vergleich der einzelnen Werkstoffe miteinander wird hierbei zudem bei beiden Gasgemischen die Abhängigkeit der Druckentlastungsfähigkeit von der Porosität der Werkstoffe sehr deutlich: Mit steigender Porosität und damit prinzipiell auch geringer werdendem Strömungswiderstand nimmt die Fähigkeit, Druck zu entlasten, zu. Beispielhaft hierfür seien die beiden Extreme genannt, zwischen deren Grenzen die Werte aller anderen untersuchten Werkstoffe liegen. So erreicht der Sinterwerkstoff, der eine Porosität von ungefähr 50 % hat, bei maximal möglicher Entlastungsfläche von $A_E = 3770 \text{ mm}^2$ Druckreduzierungen bezogen auf das geschlossene Gehäuse ($A_E = 0 \text{ mm}^2$) von 56 % beim Acetylen/Luft-Gemisch bzw. 37 % beim Wasserstoff/Luft-Gemisch, während bei Verwendung des Faserwerkstoffs der Porosität 80 % der Druck bei dieser Entlastungsfläche um 88 % (Acetylen) bzw. 72 % (Wasserstoff) sinkt.

Betrachtet man in Bild 4 die einzelnen Ergebnisse des Faserwerkstoffs der Porosität 70 %, zeigt

sich darüber hinaus bei beiden Gasgemischen ein weiteres bemerkenswertes Detail: Im Gegensatz zur Porosität, die wie vorstehend beschrieben die Druckentlastungsfähigkeit entscheidend beeinflusst, hat die Dicke des Entlastungselements – zumindest bei den hier betrachteten Dicken von 5 mm und 10 mm – nahezu keinen Einfluss auf die Druckentlastungsfähigkeit des Werkstoffs.

Vergleicht man in Bild 4 für jeden einzelnen Werkstoff die Ergebnisse der beiden Gasgemische miteinander, zeigt sich bei allen Werkstoffen das bereits im Zusammenhang mit Bild 3 beschriebene Phänomen, dass bei maximal möglicher Druckentlastung ($A_E = 3770 \text{ mm}^2$) das Wasserstoff/Luft-Gemisch (Bild 4b) den höheren Explosionsüberdruck verursacht, wohingegen im geschlossenen Gehäuse ($A_E = 0 \text{ mm}^2$) das Acetylen/Luft-Gemisch (Bild 4a) den höheren Explosionsüberdruck erzeugt. Die folgende Tabelle 2 veranschaulicht dieses Phänomen, indem in Abhängigkeit vom jeweiligen Gasgemisch die reduzierten Explosionsüberdrücke Δp_{red} für alle untersuchten Werkstoffe bei maximal entlastetem Gehäuse zusammengefasst und den entsprechenden Explosionsüberdrücken im geschlossenen Gehäuse gegenübergestellt sind.

Die Druckentlastungswirkung ist demnach beim Wasserstoff/Luft-Gemisch grundsätzlich geringer als beim Acetylen/Luft-Gemisch. Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf die unterschiedlichen Verbrennungstemperaturen und -geschwindigkeiten der beiden Gasgemische. Da im geschlossenen Gehäuse der Explosionsdruck bei ungehinderter Verbrennung im Wesentlichen von der Flammentemperatur abhängt, ergibt sich hier aufgrund seiner im Vergleich zum Wasserstoff-Gemisch höheren Verbrennungstemperatur [10] der höhere Explosionsdruck beim Acetylen-Gemisch. Da

	geschloss. Gehäuse	maximal entlastetes Gehäuse					
		Sinterw. ca. 50 %	Faserw. 60 % (5 mm)	Faserw. 70 % (10 mm)	Faserw. 70 % (5 mm)	Bands.	Faserw. 80 % (5 mm)
$\Delta p_{\text{red}}(\text{C}_2\text{H}_2)$ in bar	8,9	3,9	3,2	2,4	2,1	1,7	1,1
$\Delta p_{\text{red}}(\text{H}_2)$ in bar	6,7	4,2	3,9	3,2	3,1	2,9	1,9

Tabelle 2:
Reduzierter Explosionsüberdruck Δp_{red} im geschlossenen und maximal entlasteten kleinen Gehäuse für alle untersuchten Werkstoffe bei Verwendung des Acetylen/Luft-Gemisches (C_2H_2) bzw. des Wasserstoff/Luft-Gemisches (H_2)

jedoch die laminare Flammengeschwindigkeit des Acetylen-Gemisches kleiner ist als die des Wasserstoff-Gemisches [10, 11], erfolgt der Druckanstieg beim Acetylen-Gemisch etwas später und vor allem langsamer. Diese charakteristische Entwicklung des Drucks in geschlossenen Gehäusen zeigt sich in den beiden entsprechenden zeitlichen Überdruckverläufen (ohne DEE) in Bild 3 deutlich. Bei der Verwendung von Druckentlastungselementen kann nun im Gegensatz zum geschlossenen Gehäuse unmittelbar nach der Zündung Gasgemisch aus dem Gehäuse ausströmen, sodass die zeitliche Entwicklung der Verbrennung bzw. des Drucks berücksichtigt werden muss. Das ausgestromte unverbrannte Gas steht der Verbrennung im Gehäuse nicht mehr zur Verfügung (vgl. Bild 1). Für den maximalen reduzierten Explosionsüberdruck $\Delta p_{\text{red}, \text{max}}$, der als Äquivalent zum Bezugsdruck anzusehen ist, ist es daher nun entscheidend, wie viel Gasgemisch im Verhältnis zur ausgestromten Gasmenge verbrennt. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Zulassungsprüfungen druckfester Gehäuse zu beachten, bei denen der Bezugsdruck die Grundlage für die Prüfung auf Druckfestigkeit (Überdruckprüfung) ist. Zusammenfassend gilt somit:

- Bei kleiner Entlastungsfläche A_E bestimmt der höhere Heizwert bzw. die höhere Standardverbrennungsenthalpie (Brennwert) und damit die höhere volumetrische Energiedichte des Acetylen/Luft-Gemisches den maximalen reduzierten Explosionsüberdruck $\Delta p_{\text{red}, \text{max}}$;
- mit größer werdender Entlastungsfläche A_E hingegen gewinnt zunehmend die höhere Verbrennungsgeschwindigkeit des Wasserstoff/Luft-Gemisches an Einfluss und dominiert schließlich ab einer gewissen Entlastungsfläche den maximalen reduzierten Explosionsüberdruck $\Delta p_{\text{red}, \text{max}}$.

Neben der Druckentlastungsfähigkeit ist die Zünddurchschlagsicherheit der Entlastungselemente ein zwingend zu erfüllendes Sicherheits- und somit Qualifizierungsmerkmal für die Werkstoffe. Bei den begleitend durchgeföhrten Versuchen zur Überprüfung der Zünddurchschlagsicherheit stellte sich heraus, dass bis auf den Sinterwerkstoff alle Werkstoffe spätestens bei nur einem eingesetzten Entlastungselement einen

Zünddurchschlag nicht mehr verhindern können. Insbesondere die beiden am besten entlastenden Werkstoffe, der Faserwerkstoff der Porosität 80 % und die Bandsicherung, versagten hierbei schon bei vergleichsweise großen Entlastungsflächen. Verhindern konnte der Faserwerkstoff mit der Porosität 80 % einen Zünddurchschlag lediglich in der Konfiguration mit 12 Entlastungselementen, also der maximal möglichen Entlastungsfläche. Zu der Art der aufgetretenen Zünddurchschläge lässt sich festhalten, dass es sich in allen Fällen nicht um direkte Flammendurchtritte oder eine Entzündung durch das ausströmende heiße Gas handelt, sondern um in Bezug auf die Zündung im Gehäuse zeitlich leicht verzögerte Explosionen infolge der Entzündung der äußeren Atmosphäre an der heißen Außenoberfläche der Elemente. Zu erklären ist diese Art des Zünddurchschlags mit der zunehmenden thermischen Belastung der Druckentlastungselemente aufgrund des sukzessiven Ausbaus von Elementen und der damit einhergehenden Verringerung der Entlastungsfläche: Die bei den Explosionen frei werdende Wärmemenge strömt durch immer weniger eingebaute Entlastungselemente, sodass diese von Konfiguration zu Konfiguration heißer werden, bis sich das umgebende explosionsfähige Gemisch an ihren Oberflächen entzündet. Angesichts der sinkenden Wärmekapazität der Elemente mit steigender Porosität der Werkstoffe sind daher bei Werkstoffen mit hohen Porositäten größere Entlastungsflächen notwendig, um die Zünddurchschlagsicherheit zu gewährleisten.

Für den Übergang zum zweiten Schritt der Untersuchungen im mittleren und im großen Gehäuse, bei denen die Druckentlastungsfähigkeit in Bezug auf das zu entlastende Gehäusevolumen untersucht werden sollte, wurde der Faserwerkstoff der Porosität 60 % ausgewählt. Im Hinblick auf die zu erwartende deutlich höhere thermische Belastung der Elemente infolge der größeren Gehäusevolumina war es nach den vorstehend beschriebenen Erkenntnissen über die auftretenden Zünddurchschläge notwendig, einen Werkstoff zu verwenden, der auch bei kleinen Entlastungsflächen noch zünddurchschlagsicher ist. Um die einzelnen Ergebnisse aus den Versuchsreihen in den drei unterschiedlichen

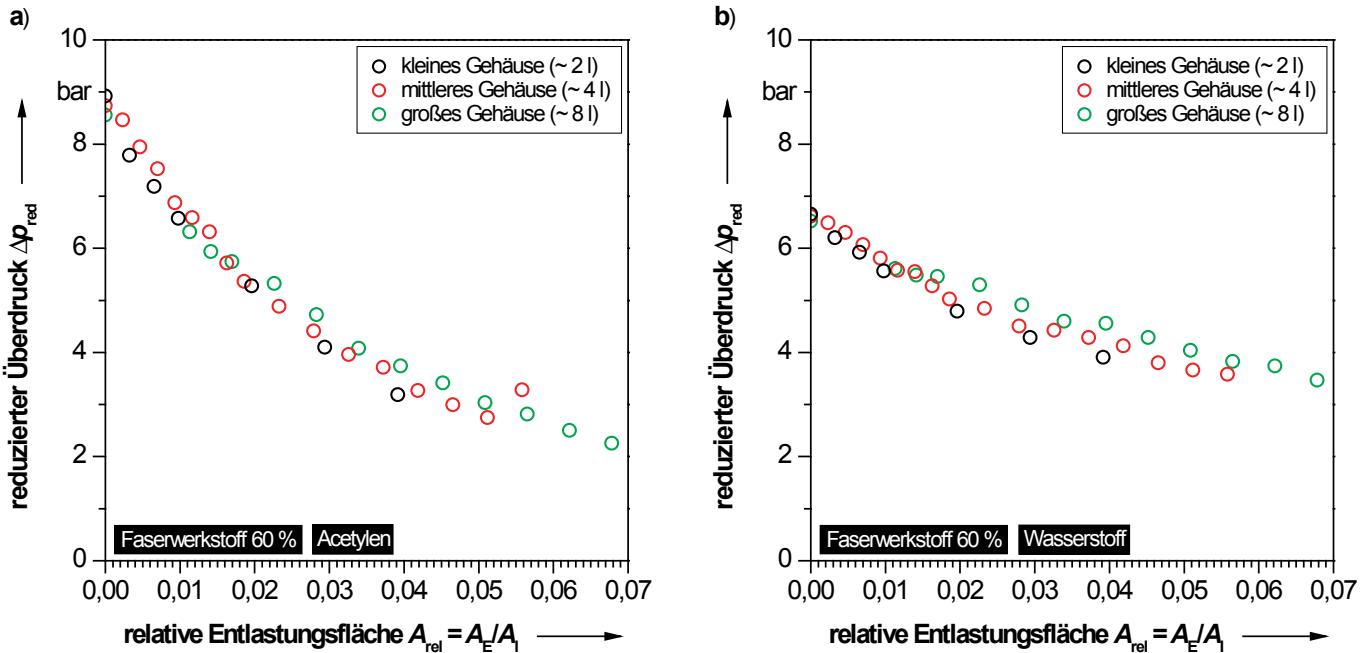


Bild 5:
Reduzierter
Überdruck Δp_{red} im
kleinen, mittleren
und großen Gehäuse
bezogen auf die
relative Entlas-
tungsfläche A_{rel} .
Aufgetragen sind für
den Faserwerkstoff
der Porosität 60 %
die Mittelwerte der
Explosionsüberdrü-
cke der Versuche mit
a) (14 ± 1) Vol.-%
Acetylen in Luft und
b) (31 ± 1) Vol.-%
Wasserstoff in Luft.

Gehäusen angemessen miteinander verglichen zu können, ist die bisherige Darstellung der reduzierten Überdrücke in Abhängigkeit von der absoluten Entlastungsfläche A_E wenig hilfreich. Aus diesem Grund wird als neue Bezugsgröße die relative Entlastungsfläche A_{rel} verwendet. Sie setzt die absolute Entlastungsfläche A_E ins Verhältnis zur jeweiligen Innenoberfläche des Gehäuses A_I . In Bild 5 sind die aus den Einzelversuchen ermittelten reduzierten Explosionsüberdrücke Δp_{red} in Abhängigkeit von dieser neuen, normierten Bezugsgröße zusammengefasst. Sie zeigt unterteilt nach dem jeweils verwendeten Gasgemisch neben den entsprechenden Werten des Faserwerkstoffs der Porosität 60 % aus dem kleinen Gehäuse (vgl. Bild 4) zusätzlich die reduzierten Überdrücke bei Verwendung dieses Werkstoffs im mittleren und im großen Gehäuse.

Die Verläufe dieser Werte für die drei unterschiedlichen Gehäusegrößen in Bild 5 zeigen eine überraschende Besonderheit: Sowohl beim Acetylen-Gemisch (Bild 5a) als auch beim Wasserstoff-Gemisch (Bild 5b) ergeben sich bei ungefähr gleicher Größe der relativen Entlastungsfläche A_{rel} für alle drei Gehäusegrößen nahezu dieselben Werte für den reduzierten Überdruck Δp_{red} . Im hier betrachteten Volumenbereich hat die Gehäusegröße demnach keinen Einfluss auf die Druckentlastung, sodass die Druckentlastungsfähigkeit als volumenunabhängig betrachtet werden kann. Somit besteht ein für jeden Werkstoff charakteristischer funktionaler Zusammenhang zwischen der Größe der relativen Entlastungsfläche A_{rel} und dem sich einstellenden reduzierten Explosionsüberdruck Δp_{red} , mit dem die Druckentlastungsfähigkeit des Werkstoffs exakt beschrieben werden kann.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass es unter Beachtung gewisser Randbedingungen möglich ist, permeable Werkstoffe zur Explosionsdruckentlastung in die Wände von Gehäusen der Zündschutzart „Druckfeste Kapselung“ zu integrieren, ohne das Sicherheitsniveau der Zündschutzart zu gefährden. Dabei besitzt diese neue Art der Explosionsdruckentlastung, die hinsichtlich ihrer Anwendung im Rahmen der „Druckfesten Kapselung“ und zur Abgrenzung von allen bisherigen Arten der Druckentlastung als „Zünddurchschlagsichere Explosionsdruckentlastung“ bezeichnet wird, das Potenzial, den Explosionsdruck signifikant zu senken. Wie stark die erzielbare Entlastungswirkung bei gleicher Größe der Entlastungsfläche im Einzelnen ist, hängt jedoch entscheidend vom jeweiligen Werkstoff ab. Grundsätzlich gilt hierbei: Je größer die Porosität des Werkstoffs, desto besser dessen Entlastungsfähigkeit.

Durch den Vergleich der Entlastungswirkung in Bezug auf unterschiedliche Gehäusegrößen konnte zudem nachgewiesen werden, dass die Druckentlastungsfähigkeit eines einzelnen Werkstoffs bei gleicher relativer Entlastungsfläche unabhängig von der Größe des zu entlastenden Gehäusevolumens ist. Es besteht somit die Möglichkeit, einen für jeden Werkstoff charakteristischen funktionalen Zusammenhang zwischen der Größe der relativen Entlastungsfläche A_{rel} und dem entstehenden reduzierten Explosionsüberdruck Δp_{red} zu formulieren, mit dem die Druckentlastungsfähigkeit des Werkstoffs exakt beschrieben werden kann. Für die Entwicklung von allgemeinen Gestaltungsrichtlinien zur zünddurchschlagsicheren Explosionsdruckentlastung mit permeablen Werkstoffen stellt

diese Volumenunabhängigkeit ein herausragendes Ergebnis dar. Damit ist es möglich, für jeden Werkstoff die entsprechenden prüfgasabhängigen Verläufe des reduzierten Explosionsüberdrucks Δp_{red} experimentell zu ermitteln und davon jeweils die allgemeine mathematische Beschreibung dieses Zusammenhangs abzuleiten. Für eine konstruktionstechnische Datenbank müsste dann nur noch ein Algorithmus implementiert werden, der im Sinne der Bezugsdruckermittlung durch den Vergleich dieser Verläufe den maximalen reduzierten Explosionsüberdruck $\Delta p_{\text{red}, \max}$ bestimmt, der dann allen weiteren Berechnungen, wie beispielsweise der Festigkeit, zugrundegelegt werden kann.

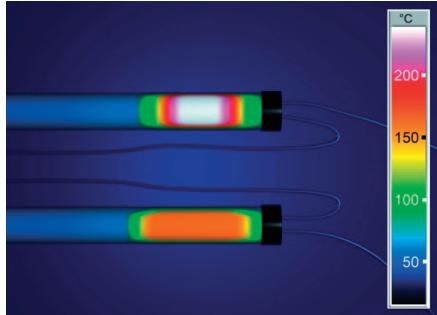
Wie die beobachteten Zünddurchschläge offenbarten, ist das sicherheitskritischste Problem die durch die ausströmenden heißen Verbrennungsprodukte verursachte Erwärmung der Entlastungselemente. Für zukünftige Gehäusekonstruktionen nach diesem neuartigen Konzept ist daher zwingend zu beachten, dass sowohl mit zunehmender Porosität der Werkstoffe als auch mit geringer werdender Größe der Entlastungsfläche die Neigung zum Zünddurchschlag stark zunimmt. Eine wirksame Maßnahme zur Begrenzung der Elementtemperaturen wäre die Verwendung entsprechend dickerer Entlastungselemente. Da die Elementdicke im untersuchten Bereich nahezu keinen Einfluss auf die Druckentlastungsfähigkeit des Werkstoffes hat, kann auf diese Weise mit vertretbarem Aufwand die Zünddurchschlagsicherheit gewährleistet werden.

Das hier vorgestellte innovative Schutzkonzept der „Zünddurchschlagsicheren Explosionsdruckentlastung“ ermöglicht eine wirtschaftlichere und den Kundenwünschen noch besser angepasste Produktentwicklung von explosionsgeschützten Geräten. Auf seiner Grundlage können die Konstruktionen von druckfesten Gehäusen zukünftig erheblich verbessert werden, sodass sich die Zündschutzart „Druckfeste Kapselung“ zu einer neuen Generation druckfester Gehäuse weiterentwickeln lässt. ■

Literaturverzeichnis

- [1] Hornig, J.: Permeable Werkstoffe zur zünddurchschlagsicheren Explosionsdruckentlastung – Gestaltung und Anwendungsmöglichkeiten. Aachen: Shaker, 2013 (Fortschritte in der Maschinenkonstruktion, Bd. 3/2013). Zugl.: Magdeburg, Universität, Dissertation, 2012
- [2] Norm DIN EN 60079-0:2013-04. Explosionsgefährdete Bereiche – Teil 0: Betriebsmittel – Allgemeine Anforderungen (IEC 60079-0:2011, modifiziert + Cor.: 2012); Deutsche Fassung EN 60079-0:2012
- [3] Norm DIN EN 60079-1:2008-04. Explosionsfähige Atmosphäre – Teil 1: Geräteschutz durch druckfeste Kapselung „d“ (IEC 60079-1:2007); Deutsche Fassung EN 60079-1:2007
- [4] Markus, D.; Klausmeyer, U.; Engelmann, F.; Hilliger, A.: Neue Materialien in der Druckfesten Kapselung. In: Ex-Zeitschrift **36** (2004), S. 52–56
- [5] Mecke, S.; Markus, D.; Thedens, M.; Engelmann, F.; Hilliger, A.; Klausmeyer, U.: Charakterisierung poröser Strukturen für den Einsatz in explosionsgeschützten elektrischen Geräten. In: Chemie Ingenieur Technik **79** (2007), S. 468–472
- [6] Mecke, S.: Gestaltung und Dimensionierung von Flammensperren. Aachen: Shaker, 2009 (Fortschritte in der Maschinenkonstruktion, Bd. 1/2009). Zugl.: Magdeburg, Universität, Dissertation, 2009
- [7] Braunschweiger Flammenfilter GmbH: Produkte: Technische Grundlagen; Flammendurchschlagsicherungen. URL <http://www.protego.de/de/produkte/technische-grundlagen/flammendurchschlagsicherung> (abgerufen am 14.03.2013)
- [8] Tridelta Siperm GmbH: Produkte: Werkstoffe: Siperm R. URL <http://www.siperm.com/ger/siperm-r.html> (abgerufen am 14.03.2013)
- [9] Fraunhofer IFAM: Zellulare metallische Werkstoffe: Fasermetallurgie. URL http://www.ifam-dd.fraunhofer.de/de/Zellulare_metallische_Werkstoffe/Fasermetallurgie.html (abgerufen am 14.03.2013)
- [10] Warnatz, J.; Maas, U.; Dibble, R. W.: Verbrennung: Physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung. 3. Aufl. Berlin: Springer, 2001
- [11] Günther, R.; Janisch, G.: Meßwerte der Flammengeschwindigkeit von Gasen und Gasgemischen. In: Chemie Ingenieur Technik **43** (1971), S. 975–978

TECHNOLOGIEANGEBOTE



Darstellung der Oberflächentemperatur von T5-Leuchtstoffröhren ohne (oben) und mit Aufsteckhülse (unten)

Verringerung der Zündgefahr explosionsgeschützter Leuchten

Die Benutzung von handelsüblichen T5-Leuchtstofflampen in explosionsgeschützten Bereichen ist bisher aufgrund heißer Spots an der Oberfläche problematisch. Das neuartige Bauteil aus der PTB ermöglicht eine kostengünstige Reduzierung der zündwirksamen Oberflächentemperatur, bei der sich eine Nachrüstung oder Neuausstattung mit T5-Röhren bis 54 W in explosionsgeschützten Bereichen realisieren lässt.

Technische Beschreibung

T5-Leuchtstoffröhren ersetzen in der Praxis zunehmend T8-Leuchtstofflampen aufgrund der hohen Wirtschaftlichkeit in vielen Einsatzbereichen. Nachteil ist hierbei jedoch, dass die Oberfläche der T5-Röhren im Bereich der Wendel durch Alterung der Lampe sehr warm werden kann und ein wirtschaftlicher Betrieb in explosionsgefährdeten Bereichen dadurch erschwert wird.

Die Entwicklung der neuen Aufsteckhülse der PTB setzt hier an. Sie ist aufgrund des einfach nachzurüstenden Konzepts in vielen Szenarien einsetzbar. Die im Wendelbereich entstehende Wärme wird durch das Material der Hülse mit höherer Wärmeleitfähigkeit als die Glasoberfläche der Leuchtstoffröhre über eine größere Oberfläche verteilt. Somit reduziert die Hülse die dem explosiven Medium zugewandte Temperatur der Oberfläche signifikant und es treten lokal keine sogenannten „Hot-Spots“ auf. Dadurch können die Leuchtstoffröhren bis 54 W bei Abschaltungsschwellen des elektronischen Vorschaltgeräts von mindestens 5 W betrieben werden und ermöglichen in diesem Leistungsbereich eine hohe Effizienz und hohe Lichtleistung.

Vorteile

- Einsatz bei T5-Leuchtstofflampen bis 54 W in explosionsgeschützten Leuchten
- erhöht Abschaltungsschwellen elektronischer Vorschaltgeräte
- kostengünstiger Betrieb

Anwendung

Die neuen Aufsteckhülsen können bei Langfeldleuchten der Kategorie 2 und 3 eingesetzt werden. Hierbei werden sowohl Gas- als auch Staub-Explosionsschutz abgedeckt, der die chemische Industrie und beispielsweise Sägewerke, Möbelfabriken und Pharmahersteller betrifft.

Wirtschaftliche Bedeutung

Aufgrund der höheren Wirtschaftlichkeit werden T5-Leuchtstofflampen immer häufiger verwendet. Die PTB-Entwicklung erweitert den Einsatzbereich der T5-Leuchtstofflampen mit größerer Leistung auch im explosionsgeschützten Bereich.

Entwicklungsstand

Erste Versuchsreihen bestätigen das Potenzial dieser neuen PTB-Erfahrung. Das Patent DE 10 2010 053 654 B4 kann lizenziert werden. Weitere marktrelevante Entwicklungen werden derzeit vorbereitet.

Dipl.-Ing. Rainer Kulessa
Arbeitsgruppe Eigensicherheit
Telefon: +49 531 592-3526
E-Mail: rainer.kulessa@ptb.de

www.technologietransfer.ptb.de

Messgerät für die Bestimmung der Wirkungen von Kavitation

Ultraschallreinigungsgeräte werden in steigendem Maße bei den vielfältigsten Aufgaben in der industriellen Produktion und in Dienstleistungsbereichen eingesetzt, z. B. bei der Reinigung von Gussteilen oder von Injektionsnadeln und Operationsbesteck. Einfache kleine Geräte werden unterdessen auch für Anwendungen im Haushalt angeboten. Trotz dieser weiten Verbreitung gibt es bisher kein allgemein anerkanntes Verfahren oder eine Norm, die eine quantitative Beschreibung der Reinigungswirkung ermöglicht. Die neue PTB-Technologie bietet hierfür eine mögliche Lösung.

Technische Beschreibung

Zur Bestimmung der Erosionswirkung wird bei dem Verfahren direkt der Massenabtrag auf einem Schwingquarz durch Verschiebung der Resonanzfrequenz bestimmt. Auf das Quarzplättchen wird eine definierte Verschmutzung aufgetragen, die nachher im Reinigungsbad wieder abgetragen wird. Der Abtrag des Materials ist ein Reinigungsvorgang an sich, der damit direkt vermessen wird.

Ein entscheidender Teil des PTB-Know-hows steckt in der Belegung mit geeigneten Schichten, die die Verschmutzungen simulieren. Diese sollen sich einerseits nicht von allein ablösen, andererseits aber auch in sinnvollen Zeiteinheiten im Bad abgetragen werden können. Hierfür stehen verschiedene Materialsysteme zur Auswahl.

Anwendung

Das Verfahren, das den Massenabtrag direkt als Messgröße ausgibt, hat den entscheidenden Vorteil der eindeutigen und schnellen Messdatenerfassung. Dabei lassen sich auch sehr kleine Masseänderungen moderner, „schonender“ Ultraschallbäder bestimmen.

Wirtschaftliche Bedeutung

Das System stellt einen deutlichen Fortschritt bei der Qualitätssicherung des Betriebs von Ultraschallbädern dar. Im industriellen Bereich kann im laufenden Betrieb ein Test der aktuellen Abtragsrate erfolgen. Im Bereich besonders sensibler Anwendungen, wie in der Medizintechnik, ergibt die Standardisierung eine Verringerung des Risikos der Kontamination.

Entwicklungsstand

Das Verfahren ist unter DE 10 2007 028 612 A1 offengelegt.



Neues Messgerät im Einsatz: Bestimmung der Reinigungswirkung von Ultraschallbädern

Vorteile

- einfaches Verfahren
- standardisierbar
- direkter Messwert ohne Wägung
- im laufenden Betrieb einsetzbar
- Abtrag definiert über Masseänderung
- keine Trocknungs-vorgänge

