

# **Ermittlung und Berechnung der Sauerstoffgrenzkonzentration von brennbaren Gasen**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

des Fachbereichs Chemie

der Universität Duisburg - Essen

vorgelegt von

**Oliver Fuß**

aus Berlin

Essen, Mai 2004

Tag der mündlichen Prüfung: 19.08.2004

Referent: Prof. Dr. A. Schönbucher

Korreferent: Prof. Dr. T. Redeker

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Ermittlung und Berechnung der Sauerstoffgrenzkonzentration (LOC) von brennbaren Gasen. Sie gibt einen Überblick über empirische Rechenansätze für diese wichtige sicherheitstechnische Kenngröße, sowie der Bedeutung der LOC im Bereich des primären Explosionsschutzes.

Im experimentellen Teil wird die Weiterentwicklung eines standardisierten Bestimmungsverfahrens für die Sauerstoffgrenzkonzentration beschrieben, welches Eingang in den europäischen Normentwurf prEN 14756 gefunden hat. Für die Anwendung des Bestimmungsverfahrens ist die Kenntnis der unteren und oberen Explosionsgrenze des zu untersuchenden Gassystems erforderlich, welche nach EN 1839 bestimmt werden. Die Ermittlung der Sauerstoffgrenzkonzentration erfolgt für die meisten Gase über eine verkürzte Methode, in der nur der Bereich des maximalen Inertgasanteils des Explosionsbereichs untersucht wird, oder bei Gasen mit stark aufgeweiteten Explosionsbereichen über eine erweiterte Methode, die den gesamten Verlauf der oberen Explosionsgrenzlinie bei der Bestimmung berücksichtigt.

Um die Anwendbarkeit der prEN 14756 zu überprüfen, wurden Vergleichsmessungen durchgeführt. Untersucht wurden die Brenngase Ammoniak, Methan, Ethen und Wasserstoff in Luft und Stickstoff als zusätzlichem Inertgas. Die Versuche wurden unter atmosphärischen Bedingungen in den vier am häufigsten eingesetzten Zündgefäßen zur Bestimmung von Explosionsgrenzen durchgeführt. Die Zündgefäße sind in jeweiligen Normen genau beschrieben. In der DIN 51649-1 wird ein Glasrohr mit 60 mm Durchmesser verwendet. In der EN 1839 werden ein Glasrohr mit 80 mm Durchmesser und ein Kugelautoklav beschrieben, der in den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen ein Innenvolumen von  $14 \text{ dm}^3$  besitzt. Nach der amerikanischen Norm ASTM E 681-01 werden Explosionsgrenzen in einem  $5 \text{ dm}^3$  Glasrundkolben bestimmt. Die Prüfvorschriften der jeweiligen Normen zur Bestimmung der Explosionsgrenzen wurden zur Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration eingehalten, wie z. B. Zünderart, Zünddauer, Zündkriterium, Gemischaufbereitung, Anzahl der Wiederholungsversuche.

Es zeigte sich, dass die im 5 dm<sup>3</sup> Glasrundkolben ermittelten Sauerstoffgrenzkonzentrationen im Vergleich zu den anderen Zündgefäßen am kleinsten waren. Experimente in den beiden Glasrohr-Zündgefäßen zeigten weitgehend identische Zahlenwerte der Sauerstoffgrenzkonzentration. Die ermittelten LOC-Werte im 14 dm<sup>3</sup> Kugelautoklaven waren am größten. Das normierte Bestimmungsverfahren nach prEN 14756 lieferte bei einer deutlichen Verringerung des experimentellen Aufwandes stets zuverlässige Sauerstoffgrenzkonzentrationen.

Eine der wenigen Inkrementenmethoden, nach Subramaniam und Cangelosi liefert im Vergleich zu neueren Messergebnissen nach DIN 51649 deutlich zu große LOC-Werte. Da dies aus sicherheitstechnischer Sicht nicht zufriedenstellend war, wurde diese Inkrementenmethode modifiziert, indem den Inkrementen neue Zahlenwerte zugeordnet wurden die auf Messergebnissen der Datenbank CHEMSAFE basieren. Die modifizierte Inkrementenmethode ermöglicht genauere Vorhersagen der LOC.

Das zur Abschätzung der Sauerstoffgrenzkonzentration verschiedener Brenngas/Inertgas/Oxidator-Systeme verwendete Paderborner Rechenprogramm „ellis“, berechnet die Inertgasabhängigkeit auf Explosionsgrenzen nach dem „Modell der konstanten Flammentemperatur“. Vergleichsrechnungen zeigen jedoch, dass das Rechenprogramm „ellis“ die LOC der experimentellen Explosionsbereiche meist zu ungenau wiedergibt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das erweiterte Paderborner Simulationsmodell „EPSIM“ vollständig neu erarbeitet und das neue Rechenprogramm „EPSIM 2“ erstellt. Dieses Programm basiert weiterhin auf dem „Ansatz der konstanten Flammentemperatur“. Es setzt für die Berechnung der Inertgasabhängigkeit der Explosionsgrenzen die Kenntnis der unteren und oberen Explosionsgrenze des zu berechnenden Brenngas/Inertgas/Oxidator-Systems voraus. Erstmals wird eine Auswahl der möglichen Brutto-Reaktionsgleichungen vorgenommen. Es wird stets die stöchiometrische, irreversible Brutto-Verbrennungs-

reaktion des jeweiligen Brenngases, sowie bei Alkanen die jeweilige Brutto-Gleichgewichtsreaktion mit Wasserdampf berücksichtigt.

So zeigen Berechnungen für die Brenngase Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Ethen und Methanol im System mit Luft und Stickstoff sehr gut wiedergegebene, experimentelle Explosionsbereiche. Für die Alkane Methan und Ethan im System mit Luft und Stickstoff ergeben sich ebenfalls beste Übereinstimmungen zwischen berechneten und experimentellen Explosionsbereichen. Daraus ergeben sich stets hinreichend genau berechnete Sauerstoffgrenzkonzentrationen.

Weiterhin wurden für die Brenngase Methan und Wasserstoff mit „EPSIM 2“ Explosionsbereiche bei höheren Anfangstemperaturen von bis zu 200 °C, anderen Inertgasen wie Kohlenstoffdioxid oder Argon, sowie Sauerstoff als anderem Oxidator, berechnet. In allen Fällen zeigen die berechneten Explosionsbereiche gute Übereinstimmungen mit experimentellen Explosionsbereichen aus der Datenbank CHEMSAFE. Die Abweichungen der berechneten Sauerstoffgrenzkonzentrationen im Vergleich zu experimentellen Zahlenwerten sind gering.

Mit Hilfe des neuen Rechenprogramms „EPSIM 2“ sind somit verlässliche Berechnungen der Explosionsbereiche sowie der Sauerstoffgrenzkonzentration verschiedener Brenngas/Inertgas/Oxidator-Systeme bei guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten möglich.