

Jörg Schoßig
Anka Berger
Marcus Malow
Ulrich Krause

**Beurteilung und Verhinderung
von Selbstentzündung und
Brandgasemission bei der Lagerung
von Massenschüttgütern und
Deponiestoffen**

Forschungsbericht 291

Berlin 2010

Impressum

Forschungsbericht 291:
**Beurteilung und Verhinderung
von Selbstentzündung und
Brandgasemission bei der Lagerung
von Massenschüttgütern und
Deponiestoffen**

2010

Herausgeber:
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Telefon: +49 30 8104-0
Telefax: +49 30 8112029
E-Mail: info@bam.de
Internet: www.bam.de

Copyright © 2010 by BAM Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 0938-5533
ISBN 978-3-9813346-6-1

Inhalt

Zusammenfassung	4	
1	Forschungsthema	5
2	Wissenschaftlich-technische Problemstellung	5
2.1	Ausgangssituation und Anlass	5
2.2	Stand der Forschung	7
3	Forschungsziel / Lösungsweg	8
3.1	Forschungsziel	8
3.1.1	Angestrebte Forschungsergebnisse	8
3.1.2	Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse	9
3.2	Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	9
3.2.1	Methodischer Ansatz und Arbeitsschritte	9
3.2.1.1	Probenauswahl	10
3.2.1.2	Experimentelle Untersuchungen zur Selbstentzündung	11
3.2.1.3	Versuche bei inhomogener Verteilung der brennbaren Komponente	15
3.2.1.4	Aufstellung des mathematischen Modells und Berechnung praktischer Anwendungsfälle	17
4	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	21
4.1	Probenvorbereitung	21
4.2	Bestimmung physiko-chemischer Größen	22
4.3	Ergebnisse der Warmlagerungsversuche	22
4.3.1	Gemische aus Zellulose und Kieselgur	22
4.3.2	Gemische aus Abfall- und Recyclingstoffen	24
4.4	Ergebnisse der Brandgasanalyse	28
4.5	Ergebnisse der Differential Scanning Calorimetry (DSC)	30
4.6	Ergebnisse zur Brandausbreitung bei inhomogener Verteilung der brennbaren Komponente	33
5	Simulation von Selbstentzündung und Brandausbreitung in einer Abfallhalde	34
5.1	Haldengeometrie	34
5.2	Berechnungsergebnisse	35
5.2.1	Gemisch aus 80 % Kunststoff und 20 % Inertstoff	35
5.2.2	Gemisch aus 60 Prozent Kunststoff und 40 % Inertstoff	40
6	Feldversuche	41
7	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	52
8	Literaturverzeichnis	54
9	Verzeichnis der im Vorhaben entstandenen Veröffentlichungen und Vorträge	56

Zusammenfassung

Im Ergebnis des Vorhabens steht für die praktische Anwendung eine wissenschaftlich fundierte Methode der Gefahrenbewertung für Selbstentzündungsvorgänge bei der Lagerung von Massenschüttgütern, Deponiestoffen und Recyclingmaterialien zur Verfügung.

Diese Methode besteht aus drei Bestandteilen:

- Experimentelle Bestimmung der relevanten physiko-chemischen Eigenschaften des Materials,
- Experimentelle Bestimmung des Reaktionsverhalten mittels thermischer Analyseverfahren,
- Vorhersage der Selbstentzündung und des Brandverlaufes durch numerische Simulation anhand der realen Geometrie der Lageranordnung.

Eine solche Methode wurde bisher nicht systematisch angewendet, weshalb sowohl bei der Erstellung von Brandschutzkonzepten durch die Betreiber von Deponien oder Recyclinglagern als auch bei der Genehmigung solcher Anlagen durch die Behörden große Unsicherheit bezüglich des vorbeugenden Brandschutzes bestehen. Diese Unsicherheiten können mit den Ergebnissen des Vorhabens ausgeräumt werden.

Den Nutzen hieraus ziehen vor allem KMU, die den Hauptteil der Betreiberfirmen von Deponien und Recyclinglagern stellen.

Darüber hinaus erwachsen aus dem Vorhaben auch grundlegende Erkenntnisse zum thermischen und Reaktionsverhalten solcher Lager:

- Gemische von Kunststoffen mit zellulosehaltigen oder faserartigen Stoffen sowie Gemische von Kunststoffen mit inerten Stoffen zeigen eine stärkere Selbstentzündungsgefahr als reine Kunststoffe.
- Auch bei sehr geringen Anteilen brennbarer Stoffe kommt es noch zu gefährlicher Wärmefreisetzung.
- Bei heterogener Verteilung der brennbaren Komponente (brennbare Einschlüsse in nicht-brennbarem Material) kann eine „Übertragung“ der Zündung zwischen brennbaren Einschlüssen erfolgen. Dies spiegelt z.B. die Situation in Lagern für Baumischabfälle wieder.

Mit dem im Vorhaben entwickelten mathematischen Modell können Selbstentzündungsprozesse in beliebigen Lageranordnungen vorhergesagt werden.

Die Ziele des Vorhabens wurden erreicht.

Weiterer Forschungsbedarf wurde zu folgenden Teilaspekten erkannt:

- Selbstentzündungsverhalten von Abfällen, die als sogenannte Ersatzbrennstoffe aufbereitet werden (Pressballen mit und ohne Folieumwicklung),
- tiefer gehende Klärung der Reaktionsmechanismen beim Abbrand von Abfallgemischen.

1 Forschungsthema

Beurteilung und Verhinderung von Selbstentzündung und Brandgasemission bei der Lagerung von Massenschüttgütern und Deponiestoffen

2 Wissenschaftlich-technische Problemstellung

2.1 Ausgangssituation und Anlass

Bei der industriellen Lagerung von Massenschüttgütern, Recyclingmaterialien oder in Deponien kommt es immer wieder zu Branderscheinungen. So kam es beispielsweise in Teutschenthal in Sachsen-Anhalt im August 2002 zu einem Brand in einem Salzstock, der als Deponielagerstätte verwendet wird. Den Ermittlungen zufolge kann von Selbstentzündung der eingelagerten Deponiestoffe (aluminiumhaltige Abfälle) ausgegangen werden.

Im September 2002 kam es im Bundesland Brandenburg zu mehreren Bränden in Recycling-Zwischenlagern, deren Ursachen noch nicht geklärt sind. Auch in diesen Fällen ist Selbstentzündung wahrscheinlich. Abbildung 1 vermittelt einen Eindruck von einem solchen Brandgeschehen, Abbildung 2 zeigt ein Zwischenlager für Recyclingstoffe in typischer Ausdehnung.

Hervorhebenswert ist für diese Brände die äußerst langwierige (bis zu zwei Jahren) und kostenintensive Brandbekämpfung.

Für den Zeitraum zwischen 2003 und 2007 sind allein für das Bundesland Sachsen mehr als 50 Brände in Recycling-Zwischenlagern dokumentiert, etwa ein Viertel davon durch Selbstentzündung verursacht [1].

Diese Beispiele zeigen die praktische Relevanz der Selbstentzündung. Ein Charakteristikum dieser Vorfälle ist, dass es meistens um große Mengen deponierten Materials geht, bei denen es erst nach einer längerer Induktionszeit zur Selbstentzündung kommt. Eine Früherkennung gestaltet sich schwierig, da die im Innern solcher Ablagerungen auftretenden Temperaturgradienten von außen nicht messbar sind und da auch Brandgase erst in einem relativ späten Stadium der Brandentwicklung aus der Ablagerung austreten. Infolge dessen sind bei der Branderkennung bereits große Mengen brennbaren Materials in den Brand involviert, was den personellen und finanziellen Aufwand für die Brandbekämpfung in die Höhe treibt.



Abb. 1. Brand in einem Zwischenlager für Baumischabfälle (Quelle: LUA Brandenburg)

Insbesondere für kleine oder mittlere Unternehmen (KMU), kann schon ein einziger derartiger Vorfall zum Konkurs führen [2]. In der Vergangenheit haben solche Fälle wegen fehlender, durch die betreibenden Unternehmen eigentlich vorab zu erbringender Sicherheitsleistungen bereits mehrfach zu finanziellen Belastungen für die betroffenen Kommunen geführt, die diese an die Grenze ihrer wirtschaftlichen Leistungsfähigkeit gebracht haben.

Neben den wirtschaftlichen Folgen kommt es bei solchen Schwelbränden auch zur Emission von Brandgasen in die Atmosphäre. Die Zusammensetzung dieser Gase kann je nach abgelagertem Material sehr stark variieren, d. h. neben den typischen Verbrennungsprodukten wie CO, CO₂ und H₂O können auch Produkte einer unvollständigen Verbrennung (KW, PAH, FCKW, anorganische Säuren) freigesetzt werden. Zusätzlich zur Umweltbelastung durch potentielle Treibhausgase kann es aufgrund der Brandgasemission auch zu Geruchsbelästigungen und unter Umständen zu einer Gesundheitsgefährdung der Bevölkerung im umliegenden Bereich kommen.

Für das Auftreten von Bränden oder Explosionen kann oftmals mangelndes Wissen über das Gefährdungspotenzial der Stoffe verantwortlich gemacht werden, so z. B. über die Selbstentzündung. Aber gerade das Abschätzen der vorhandenen Risiken, z. B. beim Umgang mit Stoffen, die zur Selbstentzündung neigen, ist äußerst schwierig und setzt ein hohes Maß an Erfahrung voraus [3, 4, 5]. In der Brand- und Explosionsvermeidung ist eine zuverlässige Risikovorhersage daher eine der zentralen Aufgaben. Solch eine Analyse basiert auf sogenannten sicherheitstechnischen Kenngrößen (STK), deren sichere Bestimmung daher von grundlegender Bedeutung ist [5].

Um solche Brände zu verhindern, muss man sich mit dem Entzündungsvorgang beschäftigen. Der Selbstentzündungsprozess ist eine der Hauptursachen von Bränden großer Schüttungen und daher von grundlegender Bedeutung.



Abb.2. Recycling-Zwischenlager für Kunststoffe (Quelle: LUA Brandenburg)

2.2 Stand der Forschung

Zur Selbstentzündung von brennbaren Schüttungen kann es schon bei niedrigen Temperaturen kommen. Langsame Oxidationsreaktionen mit Luftsauerstoff an den Partikeloberflächen treten schon bei Raumtemperatur auf und produzieren Wärme. Dieser Wärmeproduktion aus einer chemischen Reaktion steht die Wärmeverlustrate über der Schüttungsoberfläche entgegen, die von der charakteristischen Abmessung der Schüttung (Verhältnis vom Volumen zur Oberfläche), von physiko-chemischen Größen (Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität, Schüttdichte) der Schüttung und von der Umgebungstemperatur abhängt. Für eine Feststoffschüttung kann man dabei zwei Zustände unterscheiden:

- Die Wärmeproduktionsrate innerhalb der Schüttung ist geringer als die Rate der Wärmeabfuhr nach außen. Die Schüttung bleibt thermisch unterkritisch.
- Die Wärmeproduktionsrate innerhalb der Schüttung ist größer als die Wärmeabfuhrate aus der Schüttung. Das führt zu einer exponentiell ansteigenden Temperatur innerhalb der Schüttung und schließlich zu ihrer Entzündung.

Die Festlegung einer sicheren Lagertemperatur, bei welcher keine Selbstentzündung im Schüttgut auftreten kann, erfolgt in der Laborpraxis zurzeit durch die Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur (SET) in isoperibolen Warmlagerungsversuchen [5]. Die SET ist die Temperatur, bei der die Schüttung vom thermisch stabilen, unterkritischen Bereich (keine Selbstentzündung) in den kritischen Bereich (Selbstentzündung) wechselt. Dabei hängt die SET vom Volumen zu Oberfläche -Verhältnis der Schüttung (V/A) ab und nimmt mit steigendem V/A ab. Die experimentelle Bestimmung der SET für technisch interessante Probenvolumina bringt jedoch erhebliche Schwierigkeiten mit sich. Zum einen lassen sich Large-Scale Experimente von 100–1000 m³ Schüttung nicht mehr in einem Labor durchführen, andererseits können für große Volumina Induktionszeiten (Zeit vom Beginn der Lagerung bis zur Selbstentzündung) von Monaten und sogar Jahren auftreten.

Ausgehend von der stationären Theorie der Wärmexplosion lässt sich die Selbstentzündung fester Stoffe theoretisch beschreiben. In der Laborpraxis macht man sich den Effekt zu Nutze, dass die SET vom V/A abhängt. Trägt man in einem Diagramm nun die experimentell bestimmte, reziproke absolute Selbstentzündungstemperatur $1/SET$ gegen den Logarithmus des Volumen-Oberfläche-Verhältnisses $\log(V/A)$ auf, so liegen die Punkte auf einer Geraden, die dann auf technisch interessante Volumina extrapoliert werden kann. Für einfache Geometrien wie den Würfel, die Kugel oder den Zylinder liefert diese Methode zufriedenstellende Ergebnisse. Auf diesem Wege führt die Abschätzung einer sicheren Lagerungstemperatur selbst für große Schüttungen zu sicheren Werten, die häufig schon eine große Sicherheitsspanne beinhalten [5].

Eine Alternative zu dieser experimentellen Methode ist die in den letzten Jahren immer wichtiger gewordene numerische Simulation von Wärme- und Transportvorgängen, insbesondere in Bezug auf Selbstentzündungsvorgänge [7-10]. So ist auf Grundlage der numerischen Simulation mehrdimensionaler Wärme- und Transportvorgänge, gekoppelt mit einer einfachen kinetischen Betrachtung in der BAM ein mathematisches Modell entwickelt worden, mit dem die Schwelbrandeigenschaften, z. B. bei Selbstentzündungsprozessen für einfache Schüttgeometrien beschrieben werden können [10, 11]. Die Anwendung dieses Modells auf Zwischenlager für Recycling- und Deponiestoffe unter realistischer Betrachtung einer Bruttoreaktionskinetik für darin ablaufende exotherme Prozesse ist bisher jedoch nicht erfolgt.

Im Zuge dieser Arbeiten hat sich gezeigt, dass die Zuverlässigkeit der Methode wesentlich auf der Sicherheit der Eingabeparameter beruht. Hier sind es gerade die kinetischen Parameter der Oxidationsreaktion, die auf die Simulationsergebnisse einen großen Einfluss haben.

Somit kommt der experimentellen Bestimmung der kinetischen Reaktionsdaten eine zentrale Bedeutung zu. Es sind verschiedene Methoden beschrieben worden, experimentell die Konstanten der Bruttokinetik solcher Prozesse zu bestimmen. Die isoperibole Warmlagerung ist eine standardmäßig angewandte und die zurzeit anerkannt beste Methode [4, 11]. Zwei weitere, einander sehr ähnliche Methoden sind die Crossing-Point-Temperature- [12] und die Heat-Release-Rate-Methode [13, 14]. Mit beiden Verfahren können prinzipiell ähnliche Parameter und Kenngrößen abgeschätzt werden wie mit der isoperibolen Warmlagerung. Über die Genauigkeit und die Vergleichbarkeit beider Verfahren untereinander und im Vergleich zur isoperibolen Warmlagerung wird aber noch heftig diskutiert [15-22]. Als eine weitere Methode zur Bestimmung von kinetischen Parametern können temperaturgeregelter Untersuchungen, wie z. B. die Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) eingesetzt werden [23]. Oft besteht hier jedoch die Schwierigkeit, dass die eingesetzten Apparaturen nicht unter Luft gefahren werden können, so dass die exothermen Effekte durch Oxidation nicht herausgearbeitet werden.

Aus den bestehenden thermoanalytischen Methoden sollte die für den Erhalt reaktionskinetischer Parameter für Massenschüttgüter, Recycling- und Deponiestoffe zweckmäßigste gefunden und mit der numerischen Simulati-

on des gekoppelten Wärme- und Stofftransportes in Ablagerungen solcher Stoffe verknüpft werden. Hierin bestand auch der innovative Teil des Vorhabens, denn eine solche komplette Analyse des thermischen Verhaltens von Ablagerungen solcher Stoffe im Realmaßstab war, wie aus einem Übersichtsbeitrag [24] hervorgeht, bisher nicht möglich.

Zur Ergänzung der Laborexperimente und der numerischen Simulation wurden Feldmessungen durchgeführt, bei denen Probebohrungen gesetzt wurden, in denen Temperatur- und Gaskonzentrationsmessungen durchgeführt wurden.

Beobachtungen von Selbstentzündungsvorgängen bei Ablagerungen von unsortierten Industrieabfällen und Ersatzbrennstoffen wurden von Hoglund und Marques [31] berichtet. Hierzu wurden in je einer Halde dieser Abfallgemische im industriellen Maßstab über einen Zeitraum von etwa sechs Monaten Temperaturen und Volumenanteile von Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Methan an verschiedenen Positionen gemessen. Es zeigte sich, dass bei beiden Halden nach etwa sechs Monaten Selbstentzündung, erkennbar an Temperaturerhöhungen, die zum Ausfall der Messsysteme führten, eintrat. Eine Methodik zur Herstellung der Übertragbarkeit der von Hoglund und Marques erzielten Ergebnisse auf andere Lageranordnungen enthält der Beitrag nicht.

Einem speziellen Problem bei der Lagerung von aus Abfällen hergestellten Ersatzbrennstoffen widmeten sich Gao und Hirano [32]. Die Ersatzbrennstoffe (Refuse derived fuel – RDF) wurden in Form von Pellets in Silos gelagert. Während der Lagerung in einem Vorratslager einer Verbrennungsanlage kam es durch Selbsterhitzung (als Vorläufer der Selbstentzündung) zur thermischen Zersetzung des RDF unter Bildung explosionsfähiger Gase sowie nachfolgend durch Mischung dieser Gase mit der Umgebungsluft zu einer Gasexplosion.

Untersuchungen im Labormaßstab zum Reaktionsverhalten von RDF, Abfällen aus der Altauto-Aufbereitung sowie von Altpapier und Plastikabfällen wurden von Shimizu et.al. [33] veröffentlicht. Onset-Temperaturen für exotherme Reaktionen sowie Wärmefreisetzungsraten wurden mittels Differential Scanning Calorimetry und Thermogravimetrie/Differentialthermoanalyse bestimmt. Shimizu et.al. stellten jedoch fest, dass die Heterogenität der Proben bei der Verwendung dieser kleinmaßstäblichen Methoden zu einer starken Streuung der Messergebnisse führte.

3 Forschungsziel / Lösungsweg

3.1 Forschungsziel

3.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist die Entwicklung einer Methode zur Brandvorhersage und -vermeidung in großvolumigen Schüttungen, z. B. in Silos, auf Halden oder Deponien, unter realen Bedingungen. Zu diesem Zweck soll die Selbstentzündung anhand von verschiedenen Modellsubstanzen experimentell unter verschiedenen Bedingungen untersucht werden.

Weiterhin soll ein mathematisches Modell aufgestellt werden, mit dem die Selbstentzündungsvorgänge beschrieben werden können. Dabei sollen die reale Schüttgeometrie zugrunde gelegt werden und die für die Brandentstehung wichtigen Prozesse des Wärme- und Stofftransportes sowie der Reaktionskinetik in der numerischen Simulation berücksichtigt werden. Da sich in früheren Untersuchungen gezeigt hat, dass gerade die kinetischen Eingabeparameter wie die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor einen starken Einfluss auf die Ergebnisse haben, ist deren möglichst exakte Bestimmung eine Grundanliegen dieses Projektes.

Mithilfe dieser Parameter soll es dann möglich sein, die für die Praxis wichtigen Kenngrößen zu berechnen. Die Berechnung von kritischen Haufwerksdimensionen für ausgewählte Lagergeometrien und –bedingungen ist eine solche praktische Kenngröße. Weiterhin soll die Induktionszeit sowohl rechnerisch als auch experimentell bestimmt werden. Hieraus lässt sich dann die für Gegenmaßnahmen zur Verfügung stehende Zeitspanne ableiten.

Darüber hinaus gibt es bisher keinerlei Untersuchungen über die Brandausbreitung im Innern von Ablagerungen von Abfallstoffen oder Recyclingmaterialien bei Vorliegen einer heterogenen Stoffverteilung. In der Praxis kommt es jedoch häufig vor, dass Einschlüsse brennbarer Materialien von nichtbrennbarem Material umgeben sind (Baumischabfälle). Es stellt sich dann die Frage, ob die Wärmeübertragung von einem z.B. durch Selbstentzündung in Brand geratenen Einschluss durch das inerte Material hindurch ausreicht, weitere Einschlüsse brennbarer Materialien zu zünden.

Wissenschaftlich-technisch gesehen wird dieses Forschungsprojekt dazu beitragen, den Kenntnisstand bezüglich der Selbstentzündungsprozesse brennbarer Schüttgüter deutlich zu verbessern, um so Brände zu verhindern. Zusätzliche Effekte sind die Vermeidung der Emission von schädlichen Brandprodukten in der Gasphase sowie – bei Vermeidung des Eintretens von Bränden überhaupt – natürlich auch die Vermeidung des Eintrags von Schadstoffen in Wasser führende Schichten durch Löschwasser.

Wirtschaftlich gesehen ist die aus den Ergebnissen resultierende Brandvermeidung für die betroffenen Unternehmen von großer Bedeutung, insbesondere vor dem Hintergrund in der Vergangenheit aufgetretener zahlreicher Brände in Recyclinglagern und -anlagen.

Im Zusammenhang mit Genehmigungsverfahren ist die Erstellung eines Brandschutzkonzeptes erforderlich. Hierfür bedarf es belastbarer Nachweise, dass Brände sicher vermieden bzw. dennoch auftretende Brände in einem frühen Stadium erkannt und beherrscht werden.

Der im Notfall nötige Feuerwehreinsatz, sowie die Beseitigung der Brandfolgen sind zudem häufig mit Kosten verbunden, welche die Existenz der Unternehmen gefährden. Auch ist zu bedenken, dass vor allem in ländlichen Gebieten für einen Einsatz der freiwilligen Feuerwehr die Mitarbeiter von Ihren Arbeitgebern freigestellt werden müssen bzw. bedingt durch demografische Veränderungen die notwendige Einsatzstärke tagsüber nicht immer sichergestellt werden kann..

3.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Die Simulation des Selbstentzündungsprozesses unter Berücksichtigung der realen Geometrie des Schüttgutes und einer genauen Berücksichtigung der Reaktionskinetik ist bisher nicht durchgeführt worden. Weiterhin besteht bisher keine Kopplung thermoanalytischer Messungen mit Vorhersagemodellen. Darin liegt die Innovation des Projektes.

Dadurch wird es möglich die praktischen Probleme der Unternehmen zu berücksichtigen und eine exakt auf deren Belange abgestimmte Risikoanalyse bezüglich der Brandgefahren zu liefern. Zusätzlich kann eine Abschätzung des Emissionspotentials des Schüttgutes gegeben werden. So liefert dieses Projekt gleichzeitig einen Beitrag zur Anlagensicherheit und zum Emissionsschutz.

3.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

3.2.1 Methodischer Ansatz und Arbeitsschritte

Es wurden folgende Versuchsserien im Labormaßstab unternommen:

- Versuche zur Analyse der thermischen Stabilität von Stoffgemischen mit Selbstentzündungsneigung (DSC, TGA),
- Warmlagerversuche nach DIN 15188 [26], zum Teil kombiniert mit einer Makrothermowaage und einem FTIR-Spektrometer zur Brandgasanalyse,
- Versuche zur Ausbreitung von thermischen Störungen zwischen brennbaren Einschlüssen in inerter Umgebung.

Die Versuche erfolgten an den in Abschnitt 3.2.1.1 beschriebenen Stoffsystemen.

Weiterhin wurden Feldversuche durchgeführt. Dabei wurde die zeitliche Entwicklung von Temperatur und Volumenanteilen ausgewählter Gase durch regelmäßige Messungen an ausgewählten Probenentnahmestellen auf den Zwischenlagern Alt-Ruppin, Millionenbrücke und Rathenower Bahn (alle im Landkreis Ostprignitz-Ruppin, Land Brandenburg) erfasst.

Die Übertragung der Laborergebnisse auf Zwischenlager im technischen Maßstab erfolgte durch numerische Simulationsrechnungen. Hierfür wurde ein in der BAM entwickeltes Berechnungsmodell für die Anwendung auf Recycling- und Deponiestoffe weiterentwickelt.

Die Validierung des Modells erfolgte anhand der Nachrechnung von Temperatur-Zeit-Verläufen von Selbstentzündungsvorgängen, wie sie im Labormaßstab gemessen wurden.

Es wurden Vorhersageberechnungen für eine typische Haldengeometrie mit verschiedenen Gemischen aus Abfallstoffen verschiedener Zusammensetzung vorgenommen. Insbesondere wurden die Massenanteile brennbarer bzw. nichtbrennbarer Stoffe variiert. Damit einher gehend wurde auch eine auf der Auswertung der Labormessungen beruhende Modifikation der formalkinetischen Größen notwendig.

3.2.1.1 Probenauswahl

Für die Laborversuche wurde zur Untersuchung grundlegender Zusammenhänge bei der Selbstentzündung ein Stoffsystem mit Modellcharakter verwendet. Dieses bestand aus einer brennbaren Komponente (Zellulose) und einer inerten Komponente (Kieselgur). Maßgebend war dabei die Überlegung, dass sog. Baumischabfälle ebenfalls aus brennbaren und nichtbrennbaren Anteilen bestehen.

Zellulose wurde gewählt, weil deren Selbstentzündungseigenschaften bereits gut bekannt sind und weil diese glimmend abbrennt und unter Wärmeeinwirkung nicht schmilzt. Stoffeigenschaften der verwendeten Zellulose sind in Anhang A1 enthalten.

Kieselgur (amorphes Siliziumdioxid) wurde verwendet, weil es in Schüttung eine ähnliche Porosität aufweist wie Zellulose, sich leicht in die gewünschte Korngrößenverteilung zerkleinern lässt und relativ homogen ist. Stoffeigenschaften der verwendeten Kieselgur sind in Anhang A1 enthalten.

Um den Einfluss des Massenanteils der Zellulose im Gemisch auf die Selbstentzündungstemperatur zu untersuchen, wurde dieser über einen Bereich von 2,5 % bis 100 % variiert.

Weiterhin wurden 9 verschiedene Gemische (im weiteren Fraktionen genannt) aus Abfallstoffen untersucht. Die Auswahl dieser Fraktionen erfolgte in Absprache mit den Mitgliedern des forschungsbegleitenden Ausschusses, um für industrielle Anwendungen repräsentative Proben zu erhalten. Für einige Fraktionen erfolgte ebenfalls eine Mischung mit Kieselgur, um realistische Modellsysteme für sogenannte Baumischabfälle zu erhalten. Tabelle 1 enthält Angaben zu den verwendeten Fraktionen. Abbildung 3 zeigt die brennbaren Komponenten im Anlieferungszustand.

Tabelle 1: Für die Laborversuche verwendete Abfallfraktionen

Fraktion 1	Papier und Pappe mit Partikelgröße < 1mm
Fraktion 2	Textilabfälle mit Partikelgröße < 1mm
Fraktion 3	Gereinigtes Plastik mit Partikelgröße < 1mm gemischt mit Kieselgur (4:1)
Fraktion 4	Gereinigtes Plastik (mehr als 50% Folien) mit Partikelgröße < 1mm gemischt mit Kieselgur (4:1)
Fraktion 5	Ungereinigtes Plastik mit Partikelgröße < 1mm gemischt mit Kieselgur (4:1)
Fraktion 6	Abfall aus der mechanisch-biologischen Aufbereitung mit Partikelgröße < 1 mm, gemischt mit Kieselgur (4:1)
Fraktion 7	Textilabfälle mit Partikelgröße 5-10mm
Fraktion 8	Ungereinigtes Plastik mit Partikelgröße 5-10 mm gemischt mit Kieselgur (4:1)
Fraktion 9	Abfall aus der mechanisch-biologischen Aufbereitung mit Partikelgröße 5-10 mm, gemischt mit Kieselgur (4:1)



Abb. 3 brennbare Komponenten der verwendeten Fraktionen im Anlieferungszustand, von oben links im Uhrzeigersinn: Textilabfälle (für Fraktionen 2 und 7), ungereinigte Plastikabfälle (für Fraktion 8), Abfall aus der MBA (für Fraktion 9), Papier und Pappe (für Fraktion 1)

Für die weiter oben beschriebenen Laborversuche mussten die Abfallstoffe zunächst zerkleinert werden. Es erwies sich als erforderlich, die Zerkleinerung in mehreren Stufen vorzunehmen. Dies ist in Abschnitt 4.1 beschrieben.

3.2.1.2 Experimentelle Untersuchungen zur Selbstentzündung

Folgende experimentelle Methoden wurden zur Untersuchung der Selbstentzündung verwendet :

- 1) Isoperibole Warmlagerung (nach DIN EN 15188)

Die Warmlagerung wird standardmäßig angewendet, um für einfache Geometrien eine sichere Lagerungstemperatur für verschiedene Volumina experimentell zu bestimmen und auf große Volumina zu extrapolieren. Es ist aber auch möglich, die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor zu bestimmen.

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 4 dargestellt. Er besteht aus einem Labortrockenschrank mit etwa 130 l Innenvolumen (1), in welchem die zu untersuchenden Proben bei voreingestellter, konstanter Temperatur in Drahtnetz Körben in den Ofen eingebracht und gelagert werden. Die charakteristische Probenabmessung ist deren Volumen/Oberflächen-Verhältnis. Die Probenbehälter sind zylindrisch mit einem Verhältnis von Durchmesser zu Höhe von 1.

Der Versuchsaufbau nach DIN EN 15188 wurde für die Zwecke des Forschungsvorhabens erweitert. Für die Versuche, bei denen die Zusammensetzung der Brandgase gleichzeitig mit dem Temperatur-Zeit-Verlauf und dem Massenverlust über der Zeit gemessen werden sollten, wurden die Proben an eine Makro-Thermowaage (2) gehängt. Auf diese Weise ließ sich ein vollständiges Bild über den Reaktionsumsatz und die Temperaturentwicklung gewinnen.

Die Rauchgase wurden über ein Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR) -Spektrometer geleitet, um die Volumenanteile der wesentlichen am Umsatz beteiligten Komponenten CO₂, CO, CH₄ und H₂O zu bestimmen. Weitere Komponenten wie etwa HCl, HCN, NH₃, SO₂ oder NO_x konnten qualitativ bestimmt werden. Im Ergebnis lagen eine simultane Aufzeichnung von Temperatur, Massenabnahme über der Zeit und Zusammensetzung

zung des Brandgases und somit umfassende Informationen zum Reaktionsverlauf vor. Zusätzlich hat man die Möglichkeit anhand der Gasentwicklungsrate kinetische Modelle aufzustellen. Diesen Modellen kommt eine bessere Aussagefähigkeit zu, da die Geschwindigkeit im Gegensatz zu den thermischen Effekten direkt aus der Konzentrationsänderung der Reaktionsprodukte abgeleitet werden kann.

Abbildung 5 enthält das vollständige Fließschema des Versuchsaufbaus. Die Bezeichnung der in Abb. 5 dargestellten Komponenten ist in Tabelle 2 gegeben.

Die verwendeten Probenvolumina betragen 31 ml, 100 ml, 400 ml und 800 ml.

Zu beachten ist, dass, um die SET für ein gegebenes Probenvolumen zu bestimmen, mindestens drei bis vier Einzelversuche notwendig sind, um sich dem Temperaturintervall zwischen „Zündung“ und „Nicht-Zündung“ mit einer Genauigkeit von 4 K anzunähern.

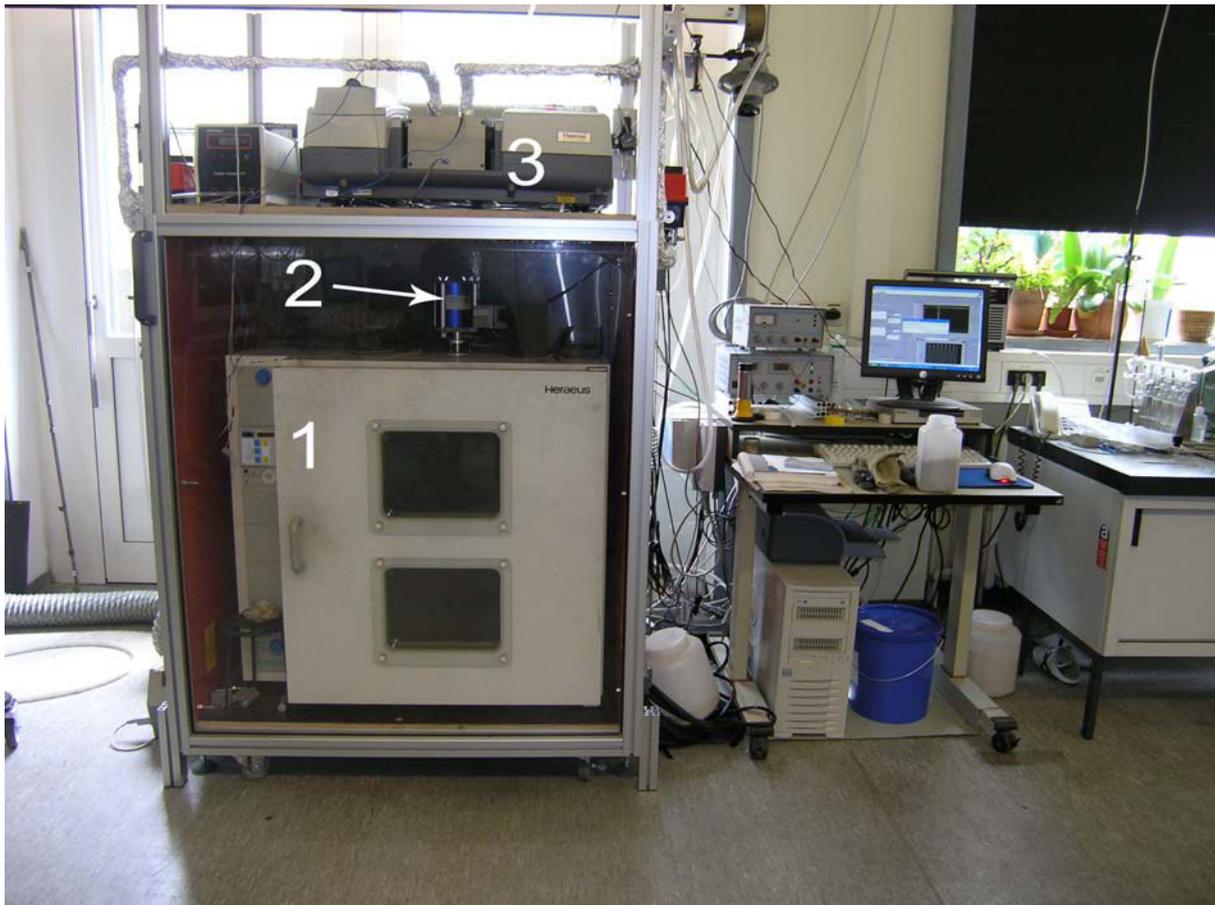


Abb. 4. Versuchsaufbau für die Warmlagerung selbstentzündlicher Recyclingstoffe, 1 – Labortrockenschrank, 2 – Makro-Thermowaage, 3 – FTIR-Spektrometer

Die Auswertung der isoperibolen Warmlagerungsversuche erfolgt nach der stationären Theorie der Wärmeexplosion. Man erhält eine Gleichgewichtsbedingung, bei der die Wärmeproduktion aufgrund der chemischen Oxidationsreaktion im Gleichgewicht mit der Wärmeverlustrate über die Schüttungsfläche steht. Für eine eingehende Darstellung der Theorie der Wärmeexplosion und ihre Anwendung auf die Selbstentzündung von Feststoffen sei auf die einschlägige Literatur [5, 10] verwiesen. An dieser Stelle wird nur auf die Auswertemethode eingegangen, die die Extrapolation von Warmlagerversuchen im Labor auf den realen Maßstab zulässt.

Es wird eine Reaktion 1. Ordnung angenommen, deren Temperaturabhängigkeit mit dem Arrheniusgesetz beschrieben werden kann. Dies führt zu einem Zusammenhang zwischen der Selbstentzündungstemperatur und der Schüttgeometrie nach Gl.1 [5, 26]:

$$\ln\left(\frac{\delta \cdot T_{SE}^2}{r^2}\right) = \ln\left(\frac{\rho \cdot E \cdot Q \cdot k_0}{R \cdot \lambda}\right) - \frac{E}{R \cdot T_{SE}} \quad (1)$$

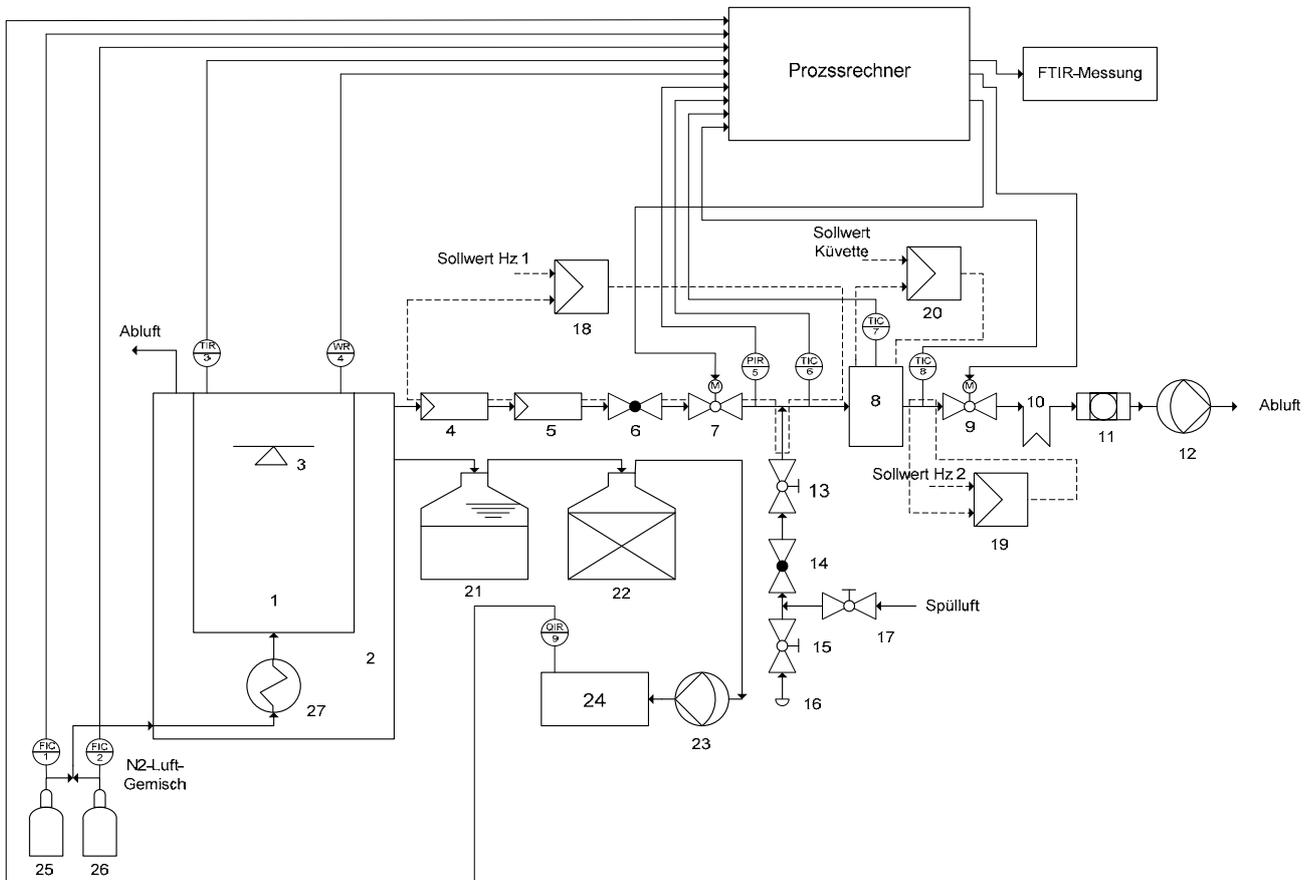


Abb. 5 Fließschema des Versuchsaufbaus zur Untersuchung von Selbstentzündung und Brandausbreitung in porösen Schüttungen

Hierin bedeuten T_{SE} die Selbstentzündungstemperatur, r die charakteristische Abmessung der Ablagerung, δ der sog. Frank-Kamenetzki-Parameter, ρ die Schüttdichte, E die scheinbare Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, Q den Brennwert, λ die Wärmeleitfähigkeit und k_0 den sog. präexponentiellen Faktor.

Trägt man nun $1/T_{SE}$ gegen $\ln(\delta T_{SE}^2)/r^2$ in einem Diagramm auf, so liegen die Datenpunkte auf einer Geraden und die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor lassen sich aus der Steigung und dem Abszissenabschnitt berechnen. Die Warmlagerungsexperimente nehmen eine lange Zeit in Anspruch, da bis zur Bestimmung der SET eines Probevolumens mindestens zwei Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen nötig sind. Eine Messung kann, je nach Induktionszeit der Probe, bis zu mehrere Tagen dauern.

Der Vorteil ist jedoch, dass im Vergleich zu anderen thermischen Analysemethoden relativ große Probenmengen verarbeitet werden können, was praxisnäher ist.

Tab. 2: Benennung der Anlagenbestandteile aus Abb. 5

- 1 Innere Kammer
- 2 Warmlagerungssofen
- 3 Makrothermowaage
- 4 Feststofffilter (Partikel $>60\mu\text{m}$)
- 5 Feststofffilter (Partikel $>2\mu\text{m}$)
- 6 Nadelventil
- 7 Elektrisch steuerbarer Kugelhahn
- 8 Beheizte Messzelle
- 9 Elektrisch steuerbarer Kugelhahn
- 10 Kühle Schlange
- 11 Adsorptionstrockner mit Trockenperlen
- 12 Membranpumpe
- 13 Kugelhahn
- 14 Nadelventil
- 15 Kugelhahn
- 16 Rohranschlussverschraubung für Kalibriergase
- 17 Kugelhahn
- 18 Zweipunktregler Hz 1
- 19 Zweipunktregler Hz 2
- 20 PID-Regler für Heizung der Messzelle
- 21 Gaswaschflasche, gef. mit Wasser
- 22 Gaswaschflasche, gef. mit Trockenperlen
- 23 Membranpumpe
- 24 O_2 -Meter
- 25 Druckluftflasche
- 26 Stickstoffflasche
- 27 Rohrschlangenwärmeübertrager

2) Temperaturprogrammierte Methoden

Derartige Methoden bieten vor allem den Vorteil, dass sie nur einen minimalen Zeitaufwand erfordern. Im Hinblick auf die Anwendung auf heterogene Proben mit relativ grobem Korn ist die Ermittlung realer kinetischer Parameter im Hinblick auf eine Selbstentzündung aus mehreren Gründen erschwert:

- Die Proben werden von außen kontinuierlich aufgeheizt, d.h. eine exotherme Oxidationsreaktion setzt erst bei wesentlich höheren Temperaturen als im isoperibolen Lagertest ein.
- Die Proben sind möglicherweise nicht repräsentativ für die im realen Maßstab vorhandenen Stoffgemische.
- Infolge der Aufheizung der in den Proben eingelagerten und der umgebenden Luft kommt es zu Strömungseffekten, durch die der Selbstentzündungsprozess beeinflusst wird.

Wegen des o.g. Vorteils dieser Testmethoden, wurde jedoch untersucht, ob damit eine Graduierung der Selbstentzündungsfähigkeit erreicht werden kann. Die grundlegende Überlegung dabei war: Wenn die bei der Temperatur programmierten Methode ermittelte Reihenfolge von Starttemperatur unterschiedlicher Gemische mit den Startparametern im isoperibolen Test korreliert, könnte anhand der mikrokalorimetrischen Untersuchungen eine Zuordnung zu Gefährlichkeitskategorien bzw. -gruppen vorgenommen werden.

Für derartige Untersuchungen standen zur Verfügung:

- ein DSC der Fa. Netzsch
- eine DTG-Apparatur der Fa. Mettler-Toledo.

Die Methoden zur Durchführung und Auswertung derartiger Versuche sind grundsätzlich in [23-25] beschrieben. Außerdem gibt es eine Vielzahl von Untersuchungen zur Pyrolyse von Stoffen, die in Abfällen enthalten sein können (Kunststoffe, Gummi, Holz, Kohle u.a.).

Auch durch Bestimmung der im Aufheiztest freigesetzten Gase mit einem FT-IR Spektrometer sind wertvolle und quantitative Aussagen über die Mechanismen der ablaufenden Reaktionen möglich. Für diese Untersuchungen konnte eine vorhandene SEDEX-Apparatur eingesetzt werden, die ähnlich wie die DSC- bzw. DTG-Geräte betrieben werden kann, aber mit Einwaagen im Grammbereich arbeitet.

Im Hinblick auf die Temperatur programmierten Methoden musste zunächst eine Optimierung hinsichtlich der Luftzufuhr vorgenommen werden, d.h. es war zu ermitteln, unter welchen Strömungsbedingungen für die Starttemperatur Minimalwerte und die Reaktionsenthalpie Maximalwerte ermittelt werden. Des Weiteren war zu untersuchen, inwieweit diese Parameter beeinflusst werden, durch

- die Korngröße
- die innere Probenoberfläche
- den Sauerstoffgehalt der Umgebungsluft
- thermische Vorbehandlung (Trocknung)

Der Vergleich der verschiedenen Methoden sollte auch einen Anhaltspunkt liefern, ob man die isoperibole Warmlagerung ersetzen und zu einer Reduzierung des Arbeitsaufwandes (Zeit, Menge, Gefährdung) kommen kann.

Bei der DSC/DTG steht dem Vorteil der relativ kurzen Versuchsdauer der vor allem bei heterogenen Proben wie Abfallgemischen auftretende Nachteil der mangelnden Übertragbarkeit der an Proben im mg-Bereich gewonnenen Ergebnisse gegenüber.

3.2.1.3 Versuche bei inhomogener Verteilung der brennbaren Komponente

Ablagerungen von Baumischabfällen liegen oft nicht in homogener Verteilung der Abfälle vor. Einlagerungen brennbarer Stoffe (Kunststoffreste, Dämmstoffe, Reste von Beschichtungsmaterialien) befinden sich in einer Umgebung aus inerten Stoffen (Ziegelschutt, Mörtelreste, Sand). Es stellte sich die Frage, ob innere Einschlüsse brennbarer Stoffe bei Berücksichtigung der thermischen Isolationswirkung der sie umgebenden Inertstoffen zur

Selbstentzündung gelangen und ob eine sukzessive Zündung benachbarter, aber nicht untereinander verbundener brennbarer Einschlüsse erfolgt.

Für diese Versuche wurden bis zu sechs brennbare Einschlüsse von Zellulose in Drahtnetzkörben in einer inerten Schüttung aus Vermiculite angeordnet, s. Abb. 6. Einer der Einschlüsse befand sich im Zentrum der Schüttung, die weiteren wurden mit ihren Mittelpunkten längs des halben Radius angeordnet.

Die Volumina der Einschlüsse betragen jeweils 100 ml, das gesamte Volumen der Anordnung betrug 12,8 l.



Abb. 6 Anordnung zur Untersuchung der Brandausbreitung bei inhomogener Verteilung der brennbaren Komponente

Abbildung 7 zeigt die Anordnung im Warmlagerungssofen nach Einbringen der nicht brennbaren Komponente (Vermiculite) sowie Instrumentierung mit Thermoelementen.



Abb.7 Versuchsanordnung aus Abb. 6 im Warmlagerungssofen nach Einbringen der nicht-brennbaren Komponente und Instrumentierung mit Thermoelementen

3.2.1.4 **Aufstellung des mathematischen Modells und Berechnung praktischer Anwendungsfälle**

Die Herstellung der Übertragbarkeit von Ergebnissen aus Laborversuchen, z.B. der in diesen ermittelten SET auf Halden, Deponien oder Ablagerungen mit beliebiger Geometrie erfolgte durch numerische Simulation des gekoppelten Wärme- und Stofftransportes unter Zugrundelegen der im realen Anwendungsfall vorhandenen thermischen und stofflichen Randbedingungen.

Hierfür sind vier Arbeitsschritte nötig:

- Bestimmung der thermischen und chemischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe sowie der maßgeblichen Reaktionen im Labormaßstab,
- Aufstellung eines Berechnungsmodells,
- Validierung des Modells anhand von Experimenten im Labor oder halb-technischen Maßstab,
- Anwendung des Modells auf Brandszenarien im Realmaßstab.

Das hier verwendete Modell betrachtet den dreidimensionalen Wärme- und Stofftransport im Haldenkörper zeitabhängig durch Lösung eines Systems von partiellen Differentialgleichungen für den Massen- und Energie-transport in der Halde. Die abhängigen Variablen sind die Temperatur, die Massenkonzentration des Brennstoffs sowie die Volumenkonzentrationen des Sauerstoffs und ausgewählter Bestandteile des Brandgases.

Generell bieten die numerischen Simulationsmethoden folgende Vorteile gegenüber herkömmlichen Methoden wie etwa der Theorie der Wärmeexplosion von Frank-Kamenetzki [5]:

- Es bestehen keine Beschränkungen bezüglich der Geometrie.
- Es können „Sandwich“-Anordnungen, d.h. aneinander grenzende Materialbereiche mit verschiedenen Eigenschaften betrachtet werden.
- Für das Temperatur- und die Konzentrationsfelder können beliebige Randbedingungen (Dirichlet, von Neumann, Newtonsche Kühlung) berücksichtigt werden. Zusätzlich können die Randbedingungen örtlich und zeitlich variieren.
- Bezüglich der Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit sind sowohl Druck- als auch Geschwindigkeitsrandbedingungen möglich.
- Der vollständige Vorgang von der Erwärmung des Brandgutes über die Selbstentzündung bis zum Abbrand kann berechnet werden.
- Die örtlichen Verteilungen der interessierenden chemischen Spezies werden berechnet.
- Sowohl der chemisch-kinetisch als auch der stofftransportgesteuerte Reaktionsmechanismus werden berücksichtigt.

Folgende Eingabegrößen müssen bereitgestellt werden:

- Materialeigenschaften des Lagergutes (Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität, Porosität oder Schüttdichte, Permeabilität, Diffusionskoeffizienten und Bildungsenthalpien),
- Chemisch-kinetische Daten (scheinbare Aktivierungsenergie, prä-exponentieller Faktor),
- Stöchiometrische Daten der wesentlichen Reaktionen einschließlich der Summenformeln der Edukte und Produkte (oder alternativ deren elementare Zusammensetzung),
- Rand- und Anfangsbedingungen,
- Geometriedaten.

Folgende Vereinfachungen liegen dem verwendeten Modell zugrunde:

- Das poröse Haufwerk wird als homogener und isotroper Körper betrachtet (lokal gleichmäßige Transportkoeffizienten).
- Der Einfluss unterschiedlicher Partikelgrößen wird vernachlässigt.

Diese Beschränkungen sind jedoch nicht grundsätzlicher Art, sondern wurden getroffen, um den Rechenaufwand zu optimieren.

Unter diesen Voraussetzungen lauten die Bilanzgleichungen

$$\rho_s c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_s \cdot \text{div grad } T_s - h \frac{A_{ph}}{V} (T_s - T_g) + S_T \quad (2)$$

für den Wärmetransport in der festen Phase,

$$\rho_g c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial t} = -\vec{u} \times \text{grad } T_g + h \frac{A_{ph}}{V} (T_s - T_g) \quad (3)$$

für den Wärmetransport in der Gasphase,

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\vec{u} \times \text{grad } C_i + D_i \cdot \text{div grad } C_i + S_{C_i} \quad (4)$$

für den Transport einer chemischen Spezies i und

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} - \rho_g \frac{k}{\eta_g} \text{div grad } p = F \quad (5)$$

für den Impulstransport durch das poröse Haufwerk.

T_s in Gl. (2) ist die Temperatur der festen Phase, ρ_s die Schüttdichte, $c_{p,s}$ die spezifische Wärmekapazität und k_s die Wärmeleitfähigkeit der festen Phase. t ist die Zeit und S_T die Wärmequellendichte. h ist der Wärmeübergangskoeffizient an den Grenzflächen zwischen Partikeln und Gasphase, A_{ph} ist die Fläche der Phasengrenze und V das Gesamtvolumen des gelagerten Materials.

T_g in Gl. (3) ist die Temperatur der Gasphase, ρ_g und $c_{p,g}$ sind die Dichte und die spezifische Wärmekapazität der Gasphase, \vec{u} ist der Vektor der Strömungsgeschwindigkeit.

C_i in Gl. (4) stellt die Massenkonzentration einer Spezies i dar, D_i ist der binäre Diffusionskoeffizient für das Eindringen der Spezies i in das Gemisch und S_{C_i} ist die Rate der Produktion oder des Verbrauchs der Spezies i.

k in Gl. (5) beschreibt die Permeabilität des porösen Mediums, η_g ist die dynamische Viskosität des Gases, p der Druck und F eine äußere Kraft, beispielsweise die Auftriebskraft des Gases.

Das vorliegende Modell unterstellt eine chemische Umwandlung des brennbaren Anteils in fünf Reaktionsschritten: thermische Zersetzung des brennbaren Feststoffs zu einem brennbaren Rückstand (Char), Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Schwefel, Stickstoff und Wasserstoff (Gl. 6) und parallel verlaufende Oxidation des Char (Gl. 7), des Kohlenmonoxids (Gl. 8), des Wasserstoffs (Gl. 9) und des Schwefels (Gl. 10). Es wird unterstellt, dass der Stickstoff nicht weiter an der Reaktion teilnimmt, da in den Messungen kein NO_x festgestellt wurde.

Die molekulare Struktur des brennbaren Anteils ist im allgemeinen nicht bekannt. Es muss deshalb ein fiktives „Brennstoffmolekül“ auf der Grundlage einer Elementaranalyse gebildet werden. Zu diesem Zweck wurden die Massenanteile von chemisch gebundenem Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff sowie der Ascheanteil bestimmt. Tabelle 3 zeigt als Beispiel die elementare Zusammensetzung von Textilabfällen (Fraktionen 2 und 7)

Tab. 3. Massenanteile von C, H, N, und O in einer Probe Recyclingmaterial (Textilabfälle, waf)

Element	C	H	N	O	S
Mass fraction in %	57.3	5.5	0.2	34.0	3.0

Für den in Tabelle 3 charakterisierten Stoff ergeben Gl. (6) bis (9) unter Zugrundelegen eines auf Messungen beruhenden CO/CO₂-Verhältnisses



Wie aus den Gl. (6) bis (10) hervorgeht, werden neun chemische Spezies berücksichtigt. Für jede dieser Spezies ist eine Gleichung vom Typ der Gl. (4) in das Berechnungsmodell zu implementieren.

Um den Einfluss des in der Luft enthaltenen Stickstoffs zu erfassen, muss für diesen zusätzlich eine Gleichung vom Typ der Gl. (4) berücksichtigt werden.

Die zeitlichen Raten der Stoffumwandlung folgen aus den Gl. (11) und (12). Dabei muss für jede der Reaktionsgleichungen (6) bis (10) eine Leitkomponente gewählt werden, deren Reaktionsrate Gl. (11) gehorcht. Die Reaktionsraten der anderen an der jeweiligen Reaktion beteiligten Komponenten errechnen sich aus Gl. (12).

Gleichung (11) enthält einen sog. Arrhenius-Ansatz, der die Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Temperatur beschreibt.

$$S_{C_f} = \frac{dC_f}{dt} = -C_f \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (11)$$

k_0 in Gl. (11) ist der präexponentielle Faktor und E die (scheinbare) Aktivierungsenergie, die für jede Reaktion spezifisch sind. R ist die universelle Gaskonstante. Im vorliegenden Fall ist die Reaktionsrate erster Ordnung, da z. B. für Reaktion (6) angenommen wird, dass die Reaktionsrate außer von der Temperatur nur noch von der Brennstoffkonzentration abhängt.

$$S_{C_i} = \frac{dC_i}{dt} = \frac{\nu_i}{\nu_f} \cdot \frac{M_i}{M_f} \cdot \frac{dC_f}{dt} \quad (12)$$

Der Index i in Gl. (12) bezieht sich auf die Komponenten CO , CO_2 , S , N und H_2 , die v_i sind die stöchiometrischen Koeffizienten und die M_i die Molekulargewichte. Die stöchiometrischen Koeffizienten sind stets negativ für Edukte und positiv für Produkte.

Die Struktur der Eingabedaten sowie der erforderlichen Sub-Modelle für die Berechnungen ist in Abb. 8 dargestellt. Die Eingabedaten werden experimentell ermittelt.

Der numerische Lösungsalgorithmus beruht auf der Methode der Finiten Elemente. Es wurde das kommerzielle Programm COMSOL Multiphysics® verwendet.

Als Berechnungsergebnisse liefert dieses Modell die räumlichen Verteilungen von Temperatur und Konzentrationen der betrachteten Spezies in ihrer zeitlichen Entwicklung.

Bestimmung der Eingabedaten für den Wärme- und Stofftransport in reagierenden Schüttungen

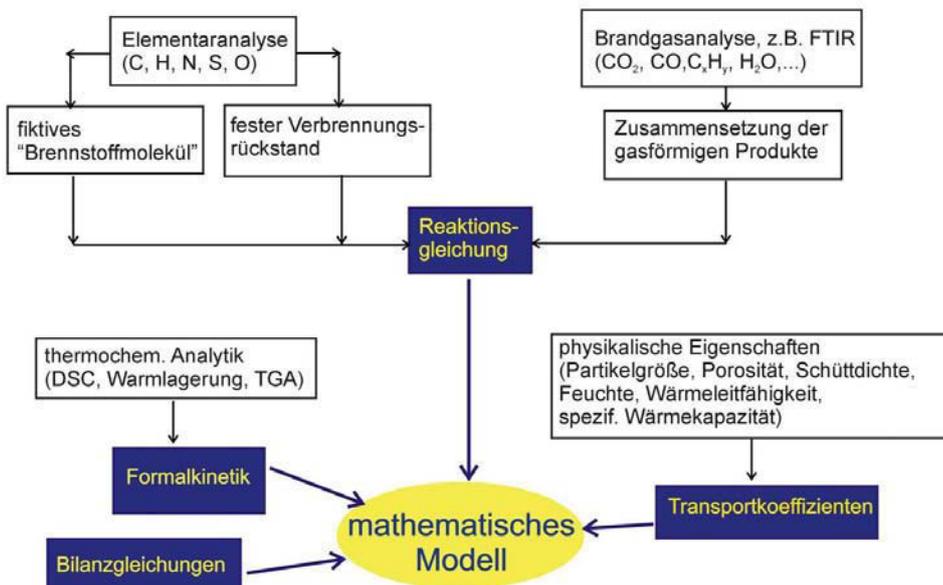


Abb.8: Algorithmus zur Implementierung von Eingabedaten in ein mathematisches Modell für den gekoppelten Wärme- und Stofftransport in reagierenden Feststoffschüttungen

4 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

4.1 Probenvorbereitung

Für Warmlagerungsversuche an Feststoffen ist bei Einhaltung der Norm DIN EN 15188 [26] eine Korngröße < 250 μm erforderlich. Nur unter diesen Bedingungen kann bei den für Warmlagerungsversuche üblichen Probenvolumina von einer hinreichend homogenen Verteilung der Komponenten der untersuchten Stoffgemische ausgegangen werden. Weiterhin zeigt die experimentelle Erfahrung, dass bei Einhaltung dieser Korngröße in der Schüttung ein ausreichender Sauerstofftransport zur Einleitung von Selbstentzündungsvorgängen möglich ist, ohne dass eine zu starke Kühlung des Reaktionsgemisches durch Konvektion einsetzt.

Aus diesem Grund war eine Zerkleinerung der Abfallproben erforderlich. Aufgrund der Beschaffenheit der Proben im Anlieferungszustand musste diese Zerkleinerung in bis zu drei Stufen erfolgen. Dies ist in Abb. 9 dargestellt. Teilweise war es erforderlich, das Material durch Zugabe von Stickstoff zu versprühen, um zu verhindern, dass sich eine Schmelze bildet, die die Siebe der Mühlen verklebt.



Abb. 9: Schrittweise Zerkleinerung der Abfallproben zur Aufbereitung für Warmlagerversuche nach DIN EN 15188

4.2 Bestimmung physiko-chemischer Größen

Die Bestimmung der physiko-chemischen Größen erfolgte an den zerkleinerten Proben. Im einzelnen wurden untersucht:

- Massenanteil des physisorbierten Wassers („Feuchtegehalt“),
- Schüttdichte nach DIN ISO 697,
- Korngrößenverteilung,
- Wärmeleitfähigkeit,
- Spezifische Wärmekapazität,
- Brennwert (oberer Heizwert),
- Brennzahl.

Die Messergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

4.3 Ergebnisse der Warmlagerungsversuche

4.3.1 Gemische aus Zellulose und Kieselgur

Zunächst wurde die Abhängigkeit der SET vom Massenanteil der brennbaren Komponente untersucht. Hierzu wurden Gemische aus Zellulose und Kieselgur mit Massenanteilen von 2,5 %, 5 %, 10 %, 20 %, 40 %, 60 % und 80 % Zellulose hergestellt. Zusätzlich wurde reine Zellulose untersucht. Die in diesen Versuchen ermittelten SET für Probenvolumina von 31 ml, 100 ml, 400 ml und 800 ml zeigt Abb. 10. Insgesamt wurden 128 Einzelversuche durchgeführt.

Für alle vier Probenvolumina stieg die SET mit geringer werdendem Anteil an brennbarer Komponente. Es wurde dabei auch bei einem brennbaren Anteil von nur 2,5 % noch ein signifikanter exothermer Effekt beobachtet.

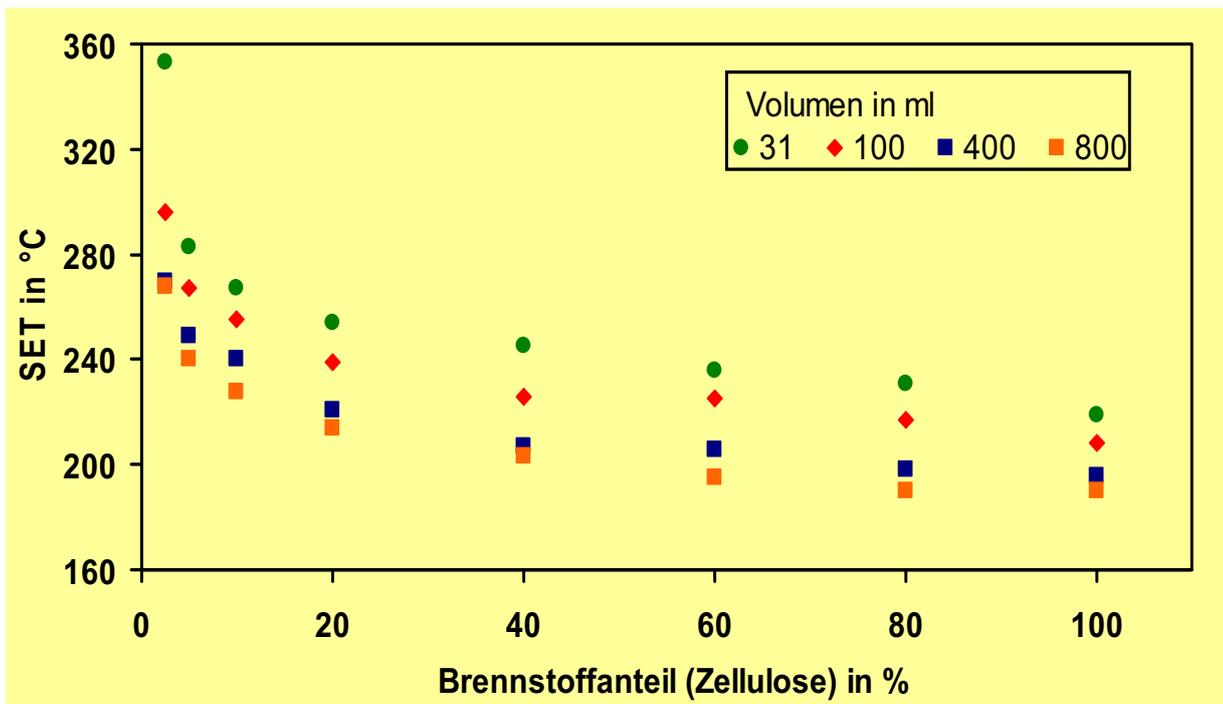


Abb.10 Abhängigkeit der SET vom Massenanteil der brennbaren Komponente für vier verschiedene Probenvolumina

Dies ist an den Reaktionstemperaturen erkennbar. Abbildung 11 zeigt die zeitlichen Verläufe der Temperatur in Probenmitte für ein Probenvolumen von 400 ml bei einer Lagerungstemperatur von 272 °C für verschiedene Zusammensetzungen des Zellulose/Kieselgur-Gemisches. Für einen Massenanteil an Zellulose von 2,5 % ergab sich eine Temperaturerhöhung von mehr als 130 K über die Lagerungstemperatur. Nach den in der DIN 15188 enthaltenen Kriterien ist dies eindeutig als Zündung zu werten.

Interessant ist der Umstand, dass die maximale Reaktionstemperatur nicht bei der reinen Zellulose auftrat, sondern bei Gemischen mit etwa gleichen Anteilen Zellulose/Kieselgur. Ausgehend von diesem Maximum nahm die maximale Reaktionstemperatur in Richtung höherer bzw. niedrigerer Zelluloseanteile kontinuierlich ab. Für diesen Effekt existiert bisher keine schlüssige Erklärung.

Die maximalen Reaktionstemperaturen deuten jedoch auf einen flammenden Abbrand hin, während bei 100% Zellulose eine maximale Reaktionstemperatur gemessen wurde, wie sie für einen Glimmbrand typisch ist.

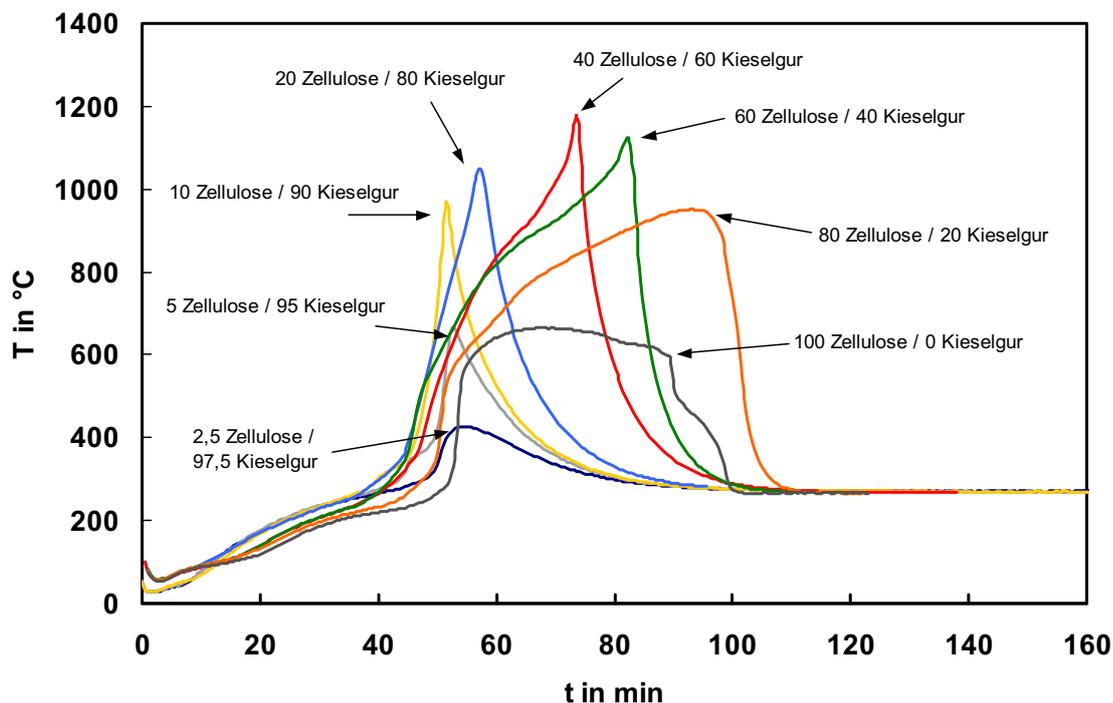


Abb.11 Zeitlicher Verlauf der Temperatur in Probenmitte bei einem Probenvolumen von 400 ml und einer Lagerungstemperatur von 272 °C für verschiedene Zellulose/Kieselgur-Gemische

In der Darstellung nach DIN 15188 bei Auswertung der Warmlagerungsversuche nach Frank-Kamenetzki [34] ergibt sich für die Abhängigkeit der Selbstentzündungstemperaturen vom Radius des Probenbehälters (für Probenbehälter mit Durchmesser = Höhe) die Darstellung nach Abb. 12.

Unter Berücksichtigung von Gl. (1) lassen sich aus dieser Darstellung die reaktionskinetischen Größen ableiten. Der Anstieg der Geraden entspricht der scheinbaren Aktivierungsenergie E geteilt durch die universelle Gaskonstante R (E/R wird gelegentlich auch Aktivierungstemperatur genannt). Aus dem Achsenabschnitt lässt sich bei Kenntnis der thermophysikalischen Größen der präexponentielle Faktor k_0 bestimmen.

4.3.2 Gemische aus Abfall- und Recyclingstoffen

Die in vorbereitenden Versuchen gefundenen physiko-chemischen Größen und reaktionskinetischen Konstanten aus der Warmlagerung für die 9 verwendeten Fraktionen aus Abfallstoffen sind in Tabelle 4 abgebildet.

Die Selbstentzündungstemperaturen der verschiedenen Fraktionen für verschiedene Probenvolumina zeigt Abb. 13. Diese direkte, in der Praxis häufig verwendete Darstellung erlaubt ein einfaches Ablesen, jedoch ist der lineare Zusammenhang zwischen Probenvolumen und Selbstentzündungstemperatur nur näherungsweise erfüllt.

Alle Fraktionen zeigen die erwartete Abnahme der SET mit steigendem Probenvolumen, allerdings ist diese Abhängigkeit für die nicht-schmelzenden, glimmend abbrennenden Fraktionen F1 und F7 am stärksten ausgeprägt.

Analog zum Modellsystem Zellulose/Kieselgur wurden für ein bestimmtes Volumen und für eine bestimmte Lagerungstemperatur die zeitlichen Temperaturverläufe für verschiedene Zusammensetzungen der Bestandteile Plastikabfall und Kieselgur ermittelt. Diese Verläufe sind in Abb. 14 dargestellt. Es zeigten sich ähnlich wie beim System Zellulose/Kieselgur besonders hohe Reaktionstemperaturen bei Gemischen mit etwa gleichen Anteilen brennbarer und nicht-brennbarer Stoffe, wobei hier im Bereich Plastikabfälle zu Kieselgur zwischen 2:1 bis 1:2 kaum Unterschiede in den maximalen Reaktionstemperaturen zu erkennen waren. Bezüglich der Induktionszeiten zeigte sich allerdings das Gemisch 1:2 deutlich träger als die Gemische 2:1 bzw. 1:1.

Die Gemische mit relativ geringen brennbaren Anteilen (1:3 bzw. 1:4) zeigten kaum Wärmefreisetzung.

Der Plastikabfall ohne Beimischung von Kieselgur erreichte eine wesentlich geringere maximale Reaktionstemperatur als die Gemische mit Kieselgur. Gleiches war bei Zellulose/Kieselgur ebenfalls beobachtet worden.

Eine Erklärung für die beträchtlich höhere Induktionszeit des Gemisches 4:1 im Vergleich zu den anderen Gemischen mit höherem Brennstoffanteil und zum reinen Brennstoff konnte nicht gefunden werden.

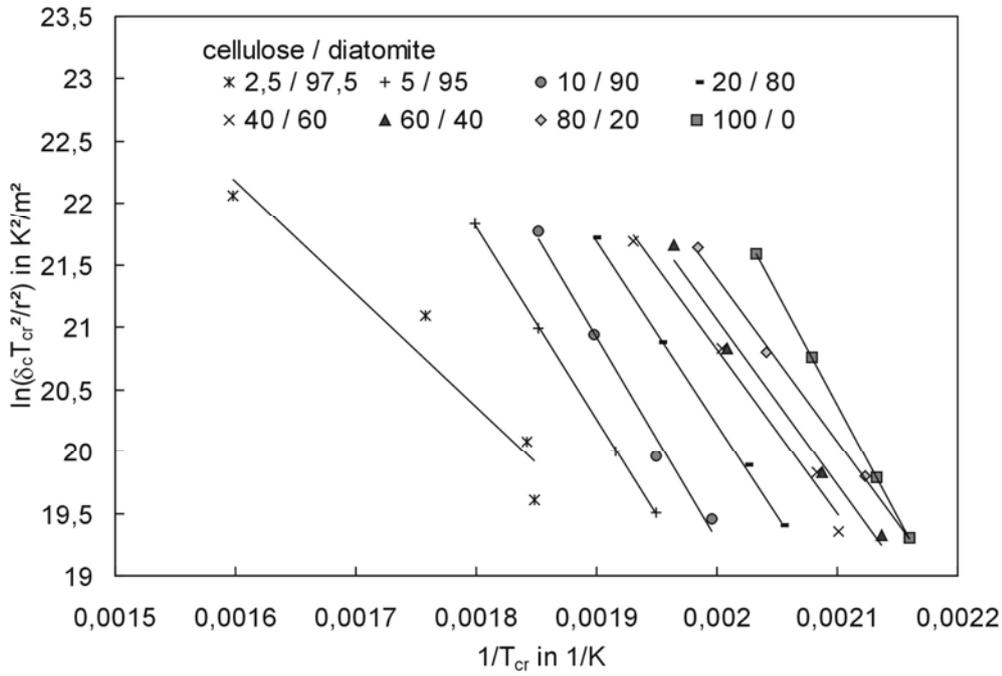


Abb. 12 Arrhenius-Diagramm für die Abhängigkeit der Selbstentzündungstemperatur T_{cr} vom Radius der Probe für verschiedene Gemische aus Zellstoff und Kieselgur (Massenanteile in %)

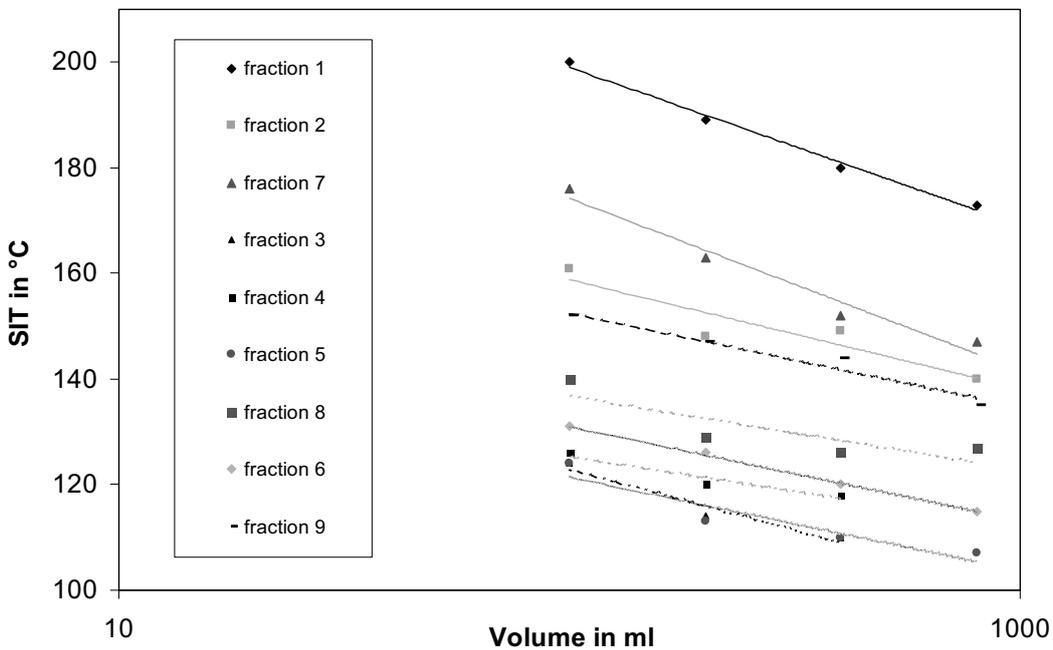


Abb. 13 Selbstentzündungstemperaturen (SIT = self-ignition temperature) in Abhängigkeit vom Probenvolumen für die verwendeten Abfallfraktionen

Tab.4 Physiko-chemische Größen und reaktionskinetische Konstanten für die untersuchten Abfallgemische (F = Fraktion, s. Tab. 1)

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F7	F8	F9
Korngröße: KG [mm]	< 1	05. Okt	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	05. Okt	5 – 10
Brennzahl: BZ	2	2	5	5	5	5	3	3	5	5
Aschegehalt [%]	19,68	-	3,51	8,89	7,31	16,31	15,32	-	-	-
Wassergehalt [%]	2,68	-	1,05	0,65	1,03	3,21	5,36	-	-	-
Brennwert H₀ [J/g]	14247	-	37018	36325	35447	27608	22645	-	-	-
Wärmeleitfähigkeit λ [W/m·K]	0,051	-	0,0755	0,0719	0,0676	0,0593	0,0598	-	-	-
spez. Wärmekapazität cp [kJ/kg·K]	1200	-	1500	1500	1500	1300	1200	-	-	-
scheinbare Aktivierungs- energie E_A [kJ/mol]	97,016	-	77,544	114,45	104,62	117,94	102,3	78,899	-	-
präexponentieller Faktor k ₀ [1/s]	1,094·10 ⁵	-	9,853·10 ³	3,722·10 ⁸	3,228·10 ⁷	8,556·10 ⁸	1,991·10 ⁶	3,970·10 ³	-	-

-, keine weiteren Bestimmungen

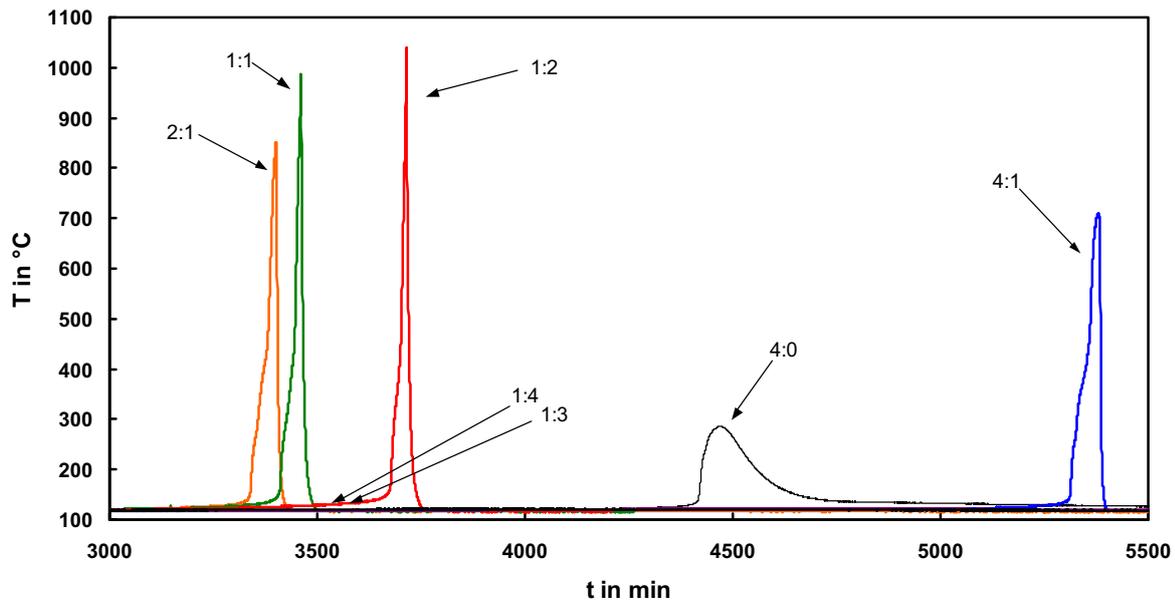


Abb. 14 Zeitlicher Verlauf der Temperatur in Probenmitte bei einem Probenvolumen von 200 ml und einer Lagerungstemperatur von 121 °C für verschiedene Gemische ungereinigter Plastikabfälle mit Kieselgur (Gemisch 4:1 entspricht Fraktion 5)

Die Untersuchungen zeigten, dass eine Beimischung von Inertmaterial zu unterschiedlichsten Recyclingstoffen nicht zwangsläufig zur Absenkung der Gefahr der Selbstentzündung führt. Im Gegenteil, mischt man zum Beispiel Kunststoff mit dem Inertmaterial Kieselgur (amorphes Siliziumdioxid) in einem Verhältnis von 1:2, so konnte festgestellt werden, dass sich die maximalen Temperaturen während der Zündung um ein Vielfaches gegenüber der reinen Komponente erhöhen.

Reiner Kunststoff, welcher zum Beispiel bei 121°C warmgelagert wurde, wies eine maximale Reaktionstemperatur von 280°C auf, wohingegen die maximalen Temperaturen bei der Fraktion Kunststoff / Kieselgur, 4:1 bei 700°C und bei der Fraktion Kunststoff / Kieselgur, 1:2 bei 1050°C lagen.

Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass der reine Kunststoff bei Wärmezufuhr zu schmelzen beginnt und eine gegen den Zutritt von Sauerstoff isolierende Schicht (Verkrustung) bildet. Wird der Kunststoff hingegen mit Inertmaterial vermischt, so koagulieren die schmelzenden Kunststoffpartikel an diesem und bilden poröse Formationen. Somit kann der Sauerstoff weiter eindringen, die Verbrennung fortsetzen und die maximale Temperatur erhöhen.

Ein ähnliches Exothermieverhalten zeigte die Modellschubstanz Zellulose. Diese wurde ebenfalls in verschiedenen Verhältnissen mit Kieselgur gemischt und bei 272°C warmgelagert. Die reine Zellulose wies während der Reaktion mit Sauerstoff eine maximale Temperatur von ca. 600°C auf, wohingegen bei der gemischten Variante (40 Zellulose / 60% Kieselgur) eine maximale Temperatur von knapp über 1200°C gemessen wurde.

Wie verändert sich die maximale Reaktionstemperatur von Kunststoff, welcher mit Recyclingstoffen zu circa 20% verunreinigt vorliegt?

In der Industrie werden Recyclingstoffe aus dem Dualen System erst zerkleinert und mit Resten von Papier und Pappe gemischt gelagert, um einen sogenannten mittelkalorischen Brennstoff, z.B. für die nachfolgende Verbrennung in Zementöfen oder Heizkraftwerken, zu erhalten. Unsere Laborversuche haben gezeigt, dass auch andere Verunreinigungen als Inertmaterialien wie Kieselgur die Reaktionstemperaturen von Kunststoff erhöhen. Dazu wurden verschiedene faserhaltige Recyclingstoffe verwendet, wie zum Beispiel Textilien, Papier, Pappe und Zellulose.

Der Kunststoff wurde mit den faserhaltigen Recyclingstoffen im Verhältnis 4:1 gemischt und bei 235°C warmgelagert. Dabei wurde festgestellt, dass diese Verunreinigungen zu einer Erhöhung der maximalen Reaktionstemperaturen von ca. 200°C führten, was ebenfalls eine Erhöhung des Brandrisikos darstellt. Auch hier kann der Exothermieeffekt damit erklärt werden, dass der Kunststoff bei Wärmezufuhr an den Beimischungen koaguliert und eine für Sauerstoff zugängliche poröse Oberfläche bildet.

Haufwerke von Abfällen aus Papier und Pappe stellen in der Industrie ebenfalls ein erhöhtes Brandrisiko dar. Auch hier wurden Laborversuche durchgeführt. Wie verhält sich zum Beispiel die Wärmeentwicklung von Papier und Pappe (P+P) bei Zumischung von Inertmaterial oder Recyclingstoffen? Ein interessantes Ergebnis konnte beobachtet werden: Die maximale Reaktionstemperatur von purem P+P lag bei 192°C, wohingegen die Mischung Papier und Pappe / Kieselgur (4:1), eine maximale Reaktionstemperatur von 1000°C aufwies.

Weitere Warmlagerungsversuche mit Recyclingstoffen, wie zum Beispiel Textilien oder mechanisch-biologisch aufbereitete Abfälle, welche auch mit 20% Kieselgur vermischt wurden, zeigten ähnliche Effekte der Temperaturerhöhungen.

Daher sollten in der Industrie die Recyclingstoffe gut sortiert gelagert, und erst vor der Weiterverarbeitung in den Heizkraftwerken mit den entsprechenden Mengen an Zusätzen gemischt werden.

4.4 Ergebnisse der Brandgasanalyse

Zur Ermittlung der Menge und Zusammensetzung der Brandgase bei Selbstentzündungsprozessen von Recyclingstoffen wurden Warmlagerversuche bei gleichzeitiger Messung der Massenänderung der Probe sowie FTIR-spektrometrischer Analyse der Komponenten im Brandgas unternommen. Auf diese Weise ließen sich die Konzentrations-Zeit-Verläufe der Reaktionsprodukte direkt der Massenabnahme und dem Temperatur-Zeit-Verlauf in der Probe zuordnen.

Im folgenden wird dies für einen typischen Verlauf der Selbstentzündung in einer Schüttung aus zerkleinertem Kunststoff und Inertmaterial eingehender erläutert. Es handelte sich um die Fraktion 9 (s. Tab. 1).

Die *Abbildung* zeigt die gemessenen Volumenanteile („Konzentrationen“) der Brandgasbestandteile CO₂, CO, H₂O und CH₄ und die Temperaturverläufe in Probenmitte, auf dem halben Radius und im Ofen während der Selbstentzündung und der darauf folgenden Brandausbreitung einer Probe von 400 ml Volumen (Durchmesser gleich Höhe).

Die Ofentemperatur betrug 203 °C, und lag damit 93 K über der SET. Des Weiteren sind die Verläufe des Masseverlustes der festen Phase und des Volumenanteils von Sauerstoff aufgetragen.

Bemerkenswert ist der während des Selbstentzündungsvorganges deutlich früher als für andere gemessene Gase einsetzende Anstieg des Volumenanteils von Wasserdampf. Zum einen handelt es sich hier um Wasserdampf aus der in den Ofen eingeleiteten Verbrennungsluft, zum anderen aber auch um Wasser als Reaktionsprodukt. Diese Vermutung wird gestützt durch den Umstand, dass bei Erreichen einer signifikanten Erhöhung des Volumenanteils des Wasserdampfes (hier etwa 7 %) eine Reaktionstemperatur von etwa 300 °C vorlag. Offenbar werden Wasserstoff-Radikale während des Selbstentzündungsvorganges als erste aus der Molekülstruktur der brennbaren Komponenten freigesetzt.

Nach ca. 25 min wurde ein Anstieg der Volumenanteile von CO₂ und CO verzeichnet. Die Temperatur in der Probenmitte betrug zu diesem Zeitpunkt etwa 300 °C, auf dem halben Radius stieg die Temperatur bis auf etwa 350 °C an. Diese Werte sind typisch für die Ausbreitung von Schwelbränden. Damit einhergehend sank der Volumenanteil des Sauerstoffs auf ein Niveau von etwa 5 %.

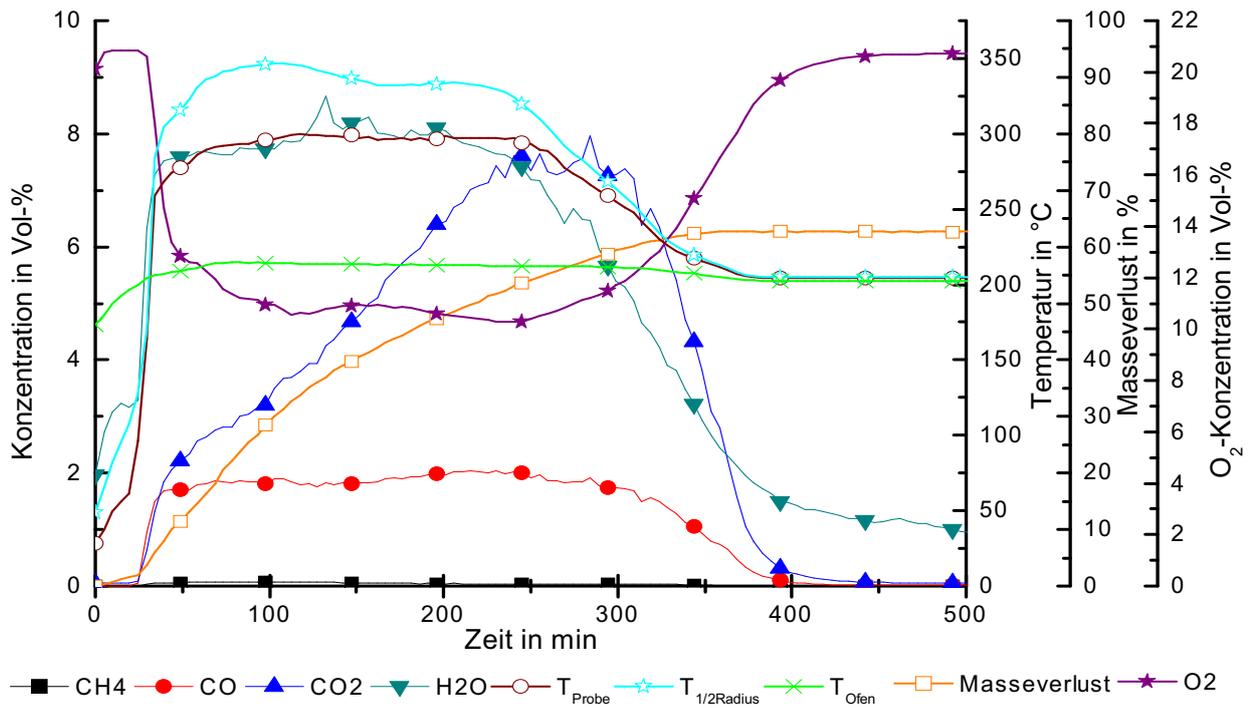


Abbildung 15: Temperatur- und Konzentrationsverläufe, Masseverlust- und O₂-Konzentrationsverlauf über der Zeit für Kunststoff bei 21 Vol-% O₂, Ofentemperatur 203 °C, Probevolumen 400 cm³ (die Symbole sind keine Messpunkte und dienen nur zur besseren Unterscheidung der Kurven)

CH₄ wurde in diesem Fall nur in sehr kleiner Konzentration (< 0,01 Vol-%) gemessen.

Aus diesem Beispiel lassen sich einige für Schwelbrände in Recyclingmaterialien allgemein zutreffende Erscheinungen ableiten:

- Während des Brandverlaufes (Ausbreitung der Reaktionsfront durch das unverbrannte Material) stellt sich ein nahezu gleichmäßiges Temperaturniveau ein, das typisch für Schwelbrände ist.
- Die Reaktion läuft auch bei verhältnismäßig geringen Volumenanteilen von Sauerstoff weiter, bei denen ein Glimmbrand oder offener Flammenbrand nicht mehr möglich wären.
- Die Abbrandrate (Massenverlust des Feststoffes pro Zeit) ist deutlich geringer als bei flammendem Abbrand. Sie betrug im vorliegenden Fall $8,67 \cdot 10^{-3}$ kg/h. Bezogen auf die Grundfläche der Probe ergibt sich ein Wert von 1,72 kg/(m²h). Von Schneider [35] werden für den voll entwickelten Brand flächenbezogene Abbrandraten für Kunststoffe von 0,5 bis 2,7 kg/(m²min) angegeben. Das heißt, beim offenen Brand liegen die Abbrandraten um bis zu zwei Größenordnungen höher als beim Schwelbrand.
- Es entstehen Konzentrationen von Kohlenmonoxid (als toxischem Gas) im Prozentbereich und damit weit über dem LC₅₀-Wert bei 30-minütiger Exposition von 3000 ppm.

4.5 Ergebnisse der Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC-Messungen liefern Aussagen über die sog. Onset-Temperatur, d.h. die Temperatur oberhalb der im Reaktionssystem merkliche Exothermie (oder Endothermie) festzustellen ist sowie über die Rate der Wärmefreisetzung. Es besteht jedoch eine Abhängigkeit dieser Größen von der eingestellten Heizrate. Diese charakterisiert die Temperatursteigerung pro Zeit der Heizung des Reaktionsraumes. Für Zellulose ist diese Abhängigkeit in Abb. 16 dargestellt.

Es zeigte sich, dass die Onset-Temperatur je kleiner ist, je geringer die Heizrate eingestellt wird. Jedoch wurde die Wärmefreisetzung je größer gemessen, je höher die Heizrate lag.

Unter sicherheitstechnischen Gesichtspunkten führt dies zu widersprüchlichen Aussagen. Einerseits ist man daran interessiert, zu ermitteln ab welchen Temperaturen mit ungewollten Reaktionen zu rechnen ist. Hier liefern kleine Heizraten das konservative Ergebnis. Andererseits ist die Wärmefreisetzungsrates ein Maß für die Heftigkeit einer ablaufenden Reaktion. Hier liefern hohe Heizraten das sicherheitstechnisch konservative Ergebnis.

Abbildung 17 zeigt die analogen Ergebnisse für die Fraktion 8. Im Unterschied zur Zellulose ist hier kein Einfluss der Heizrate auf die Onset-Temperatur zu erkennen. Die exothermen Effekte lassen sich oberhalb von 150 °C nachweisen. Bei etwa 220 °C tritt ein endothermer Peak auf, der dem Schmelzen von Kunststoffbestandteilen im Gemisch zuzuordnen ist. Oberhalb von 270 °C tritt die maximale Wärmefreisetzung auf, wobei sich das Maximum für höhere Heizraten in Richtung höherer Temperaturen verschiebt. Wiederum stellt sich die maximale Wärmefreisetzung für die maximale Heizrate ein.

NETZSCH Thermokinetics Zellulose Va-N2

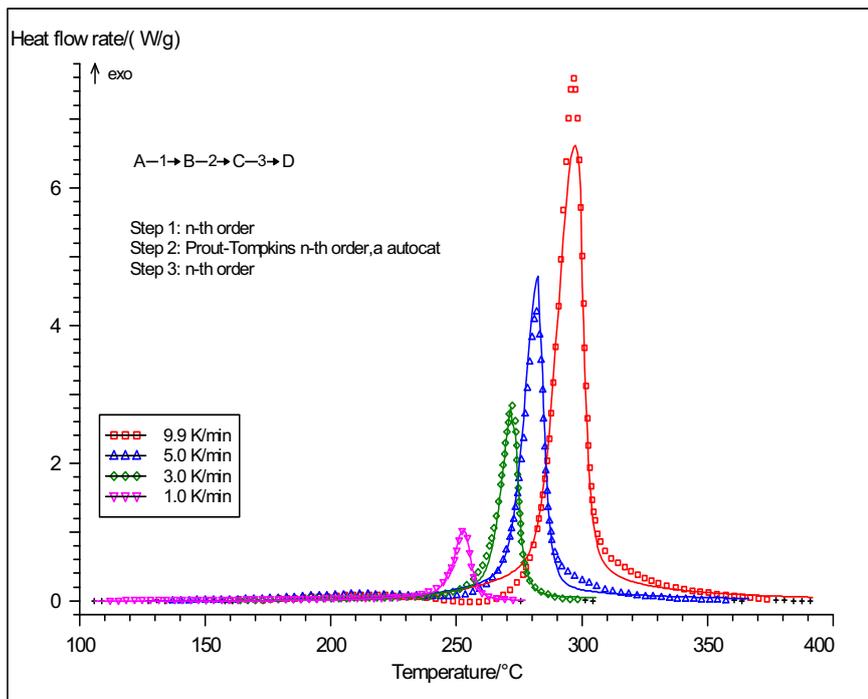


Abb.16 DSC-Untersuchung von Zellulose, Abhängigkeit der Onset-Temperatur und der Wärmefreisetzungsrates von der Heizrate

Zur Ermittlung des Masseverlustes während der Reaktion wurde die DSC mit einer Thermogravimetrischen Analyse (TGA) gekoppelt. TGA-Messungen liefern ebenfalls Onset-Temperaturen für den Zustand des Reaktionssystems, bei welchem bei Wärmezufuhr von außen ein messbarer chemischer Umsatz des Ausgangsstoffes einsetzt. Die Beheizung erfolgt wie bei der DSC durch eine lineare Temperatursteigerung.

Abbildung 18 gibt den Verlauf der relativen Probenmasse über der Zeit für die Fraktion 8 wieder. Hier zeigt sich einerseits, dass die Onset-Temperatur umso niedriger bestimmt wird, je niedriger die Heizrate ist. Andererseits ist der Masseverlust desto höher und die Masseverlustrate schneller, je niedriger die Heizrate ist. Diese Befunde sind bezüglich der sicherheitstechnischen Interpretation konsistent, denn das höchste Gefährdungspotential der Reaktion tritt bei der geringsten Heizrate auf.

Es kommt unter den gegebenen Reaktionsbedingungen jedoch nur zu einer unvollständigen Reaktion. Nach dem Abklingen der Reaktion verbleiben noch drei Viertel der Ausgangsmasse im Reaktionsgefäß.

Abbildung 19 zeigt den Verlauf der relativen Probenmasse über der Zeit für die Fraktion 3.

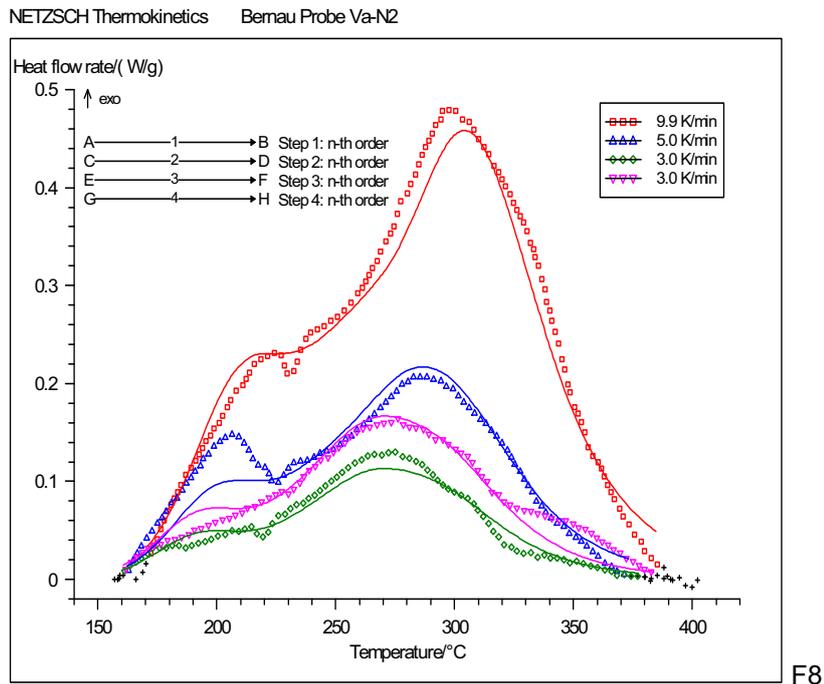


Abb. 17 DSC-Untersuchung der Fraktion 8, Abhängigkeit der Wärmefreisetzungsrate von der Heizrate

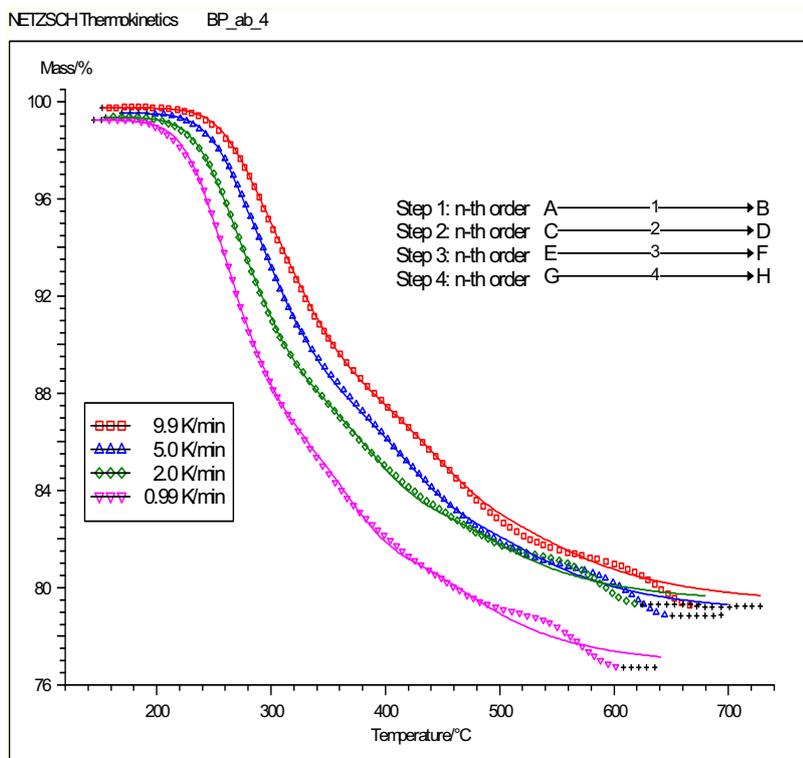


Abb. 18 Verlauf der relativen Probenmasse über der Zeit für die Fraktion 8 in Abhängigkeit von der Heizrate

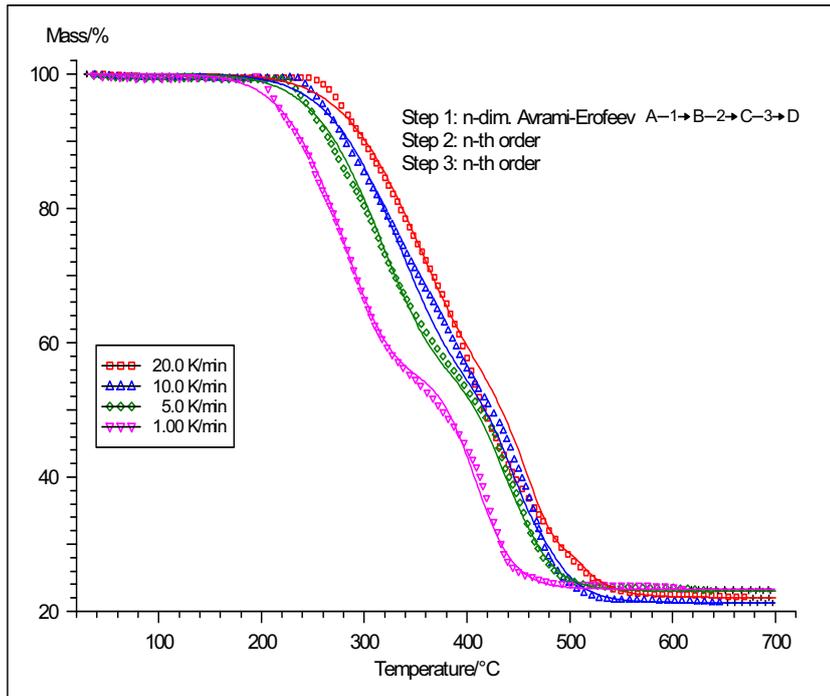


Abb. 19 Verlauf der relativen Probenmasse über der Zeit für die Fraktion 3 in Abhängigkeit von der Heizrate

Während die Onset-Temperatur bei beiden Fraktionen 3 und 8 etwa gleich groß ist, reagiert Fraktion 8 soweit ab, dass nur der inerte Anteil von 20 % der Ausgangsmasse verbleibt.

Zusammenfassend zu den Messungen mit DSC und TGA ist festzustellen, dass diese sicherlich geeignet sind um geeignete Reaktionsbedingungen für die stoffliche Verwertung von Recyclingstoffen festzulegen. Zur Beurteilung des Selbstentzündungsverhaltens sind sie jedoch aus folgenden Gründen ungeeignet:

- Es können nur sehr kleine Probenmengen (Milligramm bis zu wenigen Gramm) verarbeitet werden. Entsprechend hoch ist der Aufwand zur Probenvorbereitung und entsprechend fraglich ist die Übertragbarkeit auf ein reales Haufwerk.
- Die vorhandene Skalenabhängigkeit der Selbstentzündung kann nicht erfasst werden.
- Es besteht eine starke Abhängigkeit der Wärmefreisetzungsrate von der Heizrate.
- Die DSC kann nicht unter Luftzufuhr gefahren werden. Infolgedessen steht für die Oxidation nur der bei Beginn des Versuchs im Tiegel vorhandene Luftsauerstoff zur Verfügung. Folglich werden in erster Linie Zersetzungsreaktionen erfasst.

4.6 Ergebnisse zur Brandausbreitung bei inhomogener Verteilung der brennbaren Komponente

Diese Versuche sollten Verhältnisse abbilden, wie sie in Zwischenlagern für sog. Baumischabfälle häufig anzutreffen sind: Einschlüsse brennbaren Materials (Altholz, organische Dämmstoffe, Farbreste) lagern in einem Haufwerk aus inerten Stoffen (Ziegel- oder Betonbruch etc.). Die Lagerung erfolgte unter Bedingungen, bei denen die äußeren Einschlüsse ohne zusätzlichen Wärmeeintrag nicht zur Selbstentzündung übergegangen wären.

Der Vorgang der Zündung und Brandausbreitung entwickelte sich folgendermaßen: Der am weitesten innen im Haufwerk gelegene brennbare Einschluss zündete zuerst, in diesem Fall nach etwa 1680 min, s. Abb. 20. Die dabei freiwerdende Wärme wurde durch Wärmeleitung in Richtung der äußeren Oberfläche transportiert. Ein Teil dieser Wärme wurde von den weiter außen gelegenen Einschlüssen absorbiert, so dass deren Temperatur sich erhöhte. Infolge dieser Temperaturerhöhung kam es zur thermischen Beschleunigung der ohnehin ablaufenden Oxidationsreaktionen und schließlich zur Zündung.

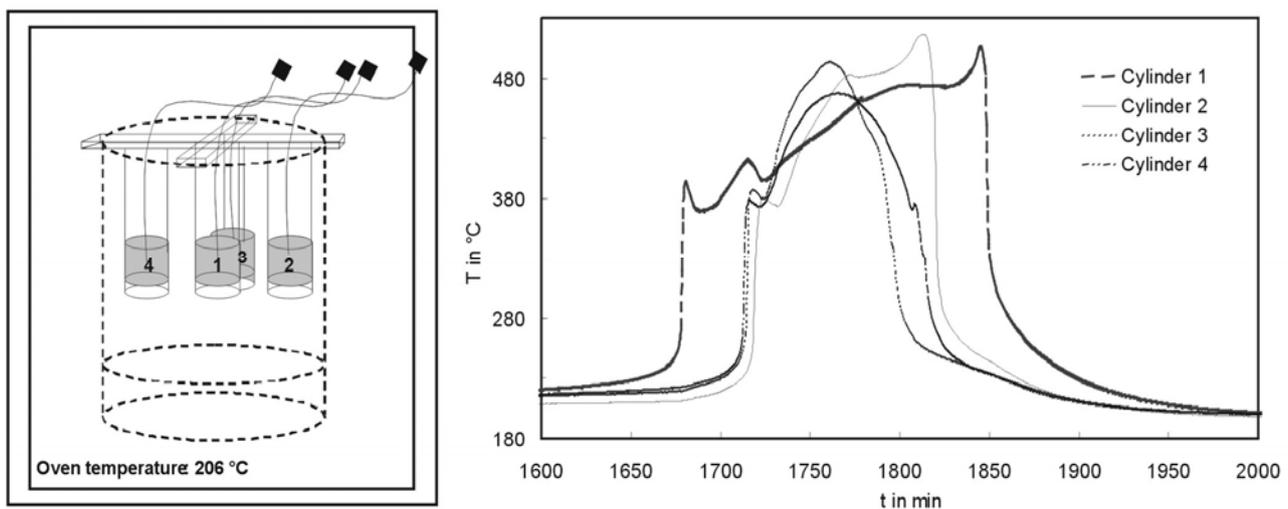


Abb. 20. Zündung von brennbaren Einschlüssen (Volumen jeweils 100 ml) in einer inerten Einschüttung (Gesamtvolumen 12,8 l) bei Warmlagerung bei 206 °C.

Die Wärmefreisetzung durch Selbstentzündung des inneren Einschlusses reichte also aus um weiter außen liegende brennbare Einschlüsse „durch das inerte Material hindurch“ zu zünden. Dies erklärt, weshalb in solchen Haufwerken immer wieder isoliert voneinander gelegene Glutnester gefunden werden. Auch wenn eine stoffliche Trennung der brennbaren Fraktion vorhanden ist, besteht doch eine thermische Kopplung. Der Abbrand der äußeren Einschlüsse vollzieht sich dabei schneller als der des inneren, da weiter außen im Haufwerk die Verfügbarkeit von Verbrennungsluft besser ist.

5 Simulation von Selbstentzündung und Brandausbreitung in einer Abfallhalde

5.1 Haldengeometrie

Für eine Beispielhalde wurden Berechnungen zum Verlauf des Selbstentzündungs- und Brandausbreitungsvorganges vorgenommen. Das Ziel der Berechnungen war der Nachweis der Leistungsfähigkeit des in Abschnitt 3.2.1.3 vorgestellten Berechnungsmodells für die Abbildung von Brandszenarien im realen Maßstab.

Die Validierung des Berechnungsmodells erfolgte anhand der Nachrechnung derartiger Vorgänge an Anordnungen im Labormaßstab, für die experimentelle Daten vorhanden waren. Die Validierungsrechnungen sind in [27] dokumentiert und werden deshalb hier nicht gesondert vorgestellt.

Als realmaßstäbliches Modell wurde eine trapezförmige Haldengeometrie ausgewählt, wie sie typischerweise der Größenordnung von Recycling-Zwischenlagern entspricht. Die Grundfläche betrug 24 m x 120 m, die Deckfläche betrug 10 m x 104 m. Die Höhe der Halde betrug 12 m. Aus Symmetriegründen wurde nur ein Viertel der Halde in die Berechnungen einbezogen, wodurch die Effizienz der Berechnungen erhöht werden konnte.

Abbildung 21 zeigt das gewählte, aus ungefähr 122 200 Elementen bestehende Berechnungsgitter. Die Anzahl der Freiheitsgrade, für die die numerische Lösung erzeugt wird, entspricht ungefähr der Anzahl der Elemente multipliziert mit der Anzahl der abhängigen Variablen, für die eine Differentialgleichung gelöst wird.

5.2 Berechnungsergebnisse

5.2.1 Gemisch aus 80 % Kunststoff und 20 % Inertstoff

Es wurde der Selbstentzündungsvorgang in einer Halde bestehend aus einem homogenen Gemisch aus 80 % Kunststoffabfällen und 20 % Inertmaterial untersucht. Als Anfangsbedingung wurde eine örtlich konstante Temperatur von 15 °C unterstellt. Die Lagerung der Halde erfolgte bei einer als zeitlich unveränderlich angenommenen Umgebungstemperatur von 15 °C, wobei für die an die freie Umgebung angrenzenden Begrenzungsflächen eine Randbedingung dritter Art (bekannter Wärmeübergangskoeffizient, bekannte Temperatur der Umgebung außerhalb der Strömungsgrenzschicht) unterstellt wurde.

Als weitere Randbedingung für die Temperatur auf der Unterseite der Halde (Bodentemperatur) wurde eine zeitlich und örtlich konstante Temperatur von 12 °C angenommen.

Die verwendeten Eingabedaten gehen aus Tabelle 5 hervor.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in den Abbn. 22 bis 24 dargestellt. Es ergab sich eine Selbstentzündung nach einer Induktionszeit von 8 Jahren und 147 Tagen. Anhand der Temperaturverteilung in der Halde, Abb. 22, erkennt man das Auftreten eines „Hot Spot“ nach dieser Zeit im Inneren der Halde ausgehend von deren Zentrum (Schnittlinie der Symmetrieränder, in den Abbildungen rechts bzw. hinten).



Abb. 21. Finite-Elemente-Netz der Beispielhalde, bestehend aus etwa 122 200 Elementen

Zu dieser Zeit tritt nur ein geringer Verbrauch von Brennstoff auf, Abb. 23. Jedoch ist der zu Beginn in Innern der Halde vorhandene Sauerstoff in der Zone des Hot Spot aufgezehrt, Abb. 24. Infolgedessen wandert die Reaktionsfront in Richtung der Außenseiten der Halde. Dies ist in den Teilabbildungen c) und d) der Abbn. 22 bis 24 zu erkennen.

Der eigentliche Abbrand vollzieht sich in einer Zone einige Zentimeter unterhalb der äußeren Oberflächen, wo genügend Sauerstoff von außerhalb der Halde hingelangen kann. In diesem Stadium kommt es auch zum verstärkten Verbrauch von brennbaren Feststoffanteilen, Abbn. 23 c) und d).

Tab. 5 Eingabedaten für das Berechnungsbeispiel 80 % Kunststoff/20 % Inertstoff

lambda	0.0719
alpha	8
Ta	273+15
T_ground	273+12
T0	273+15
rhos0	235
cp	1500
ER	12584
k0	3.226e7
dH	3.5447e7
vburn	2e-7
D2	2e-5
nue1	-1
nue2	-5
mol1	156
mol2	32
c10	213
c20	0.252
beta	1e-4
l_char	5
eps	0.3
perm	1.e-9
visco	1.7e-5
p0	1.013e5

Für das vorliegende Beispiel wurden folgende Transportgleichungen gelöst:

- Wärmetransportgleichung (Wärmeleitung im Feststoff),
- Wärmetransportgleichung (Wärmeleitung und Konvektion in der Gasphase),
- Stofftransportgleichung (Konvektion und Diffusion des Luftsauerstoffes),
- Darcy-Gleichungen in x, y und z-Richtung für die Richtungskomponenten der Strömungsgeschwindigkeit.

Zusätzlich erforderlich war eine Differentialgleichung für den zeitlichen Stoffumsatz des Brennstoffs. Dieser unterlag jedoch keinen Transportprozessen, weshalb Diffusions- oder Konvektionsprozesse für diese Komponente nicht zu betrachten waren. Die partielle Differentialgleichung vom Typ der Gl. (4) reduzierte sich dadurch zu einer gewöhnlichen Differentialgleichung.

Abbildung 25 zeigt die zeitliche Entwicklung der Temperaturen im Feststoff an 5 verschiedenen Positionen innerhalb der Halde während der Phase des Übergangs zur Selbstentzündung und Brandausbreitung. Abbildung 26 stellt die damit korrespondierenden Volumenanteile des Sauerstoffs dar.

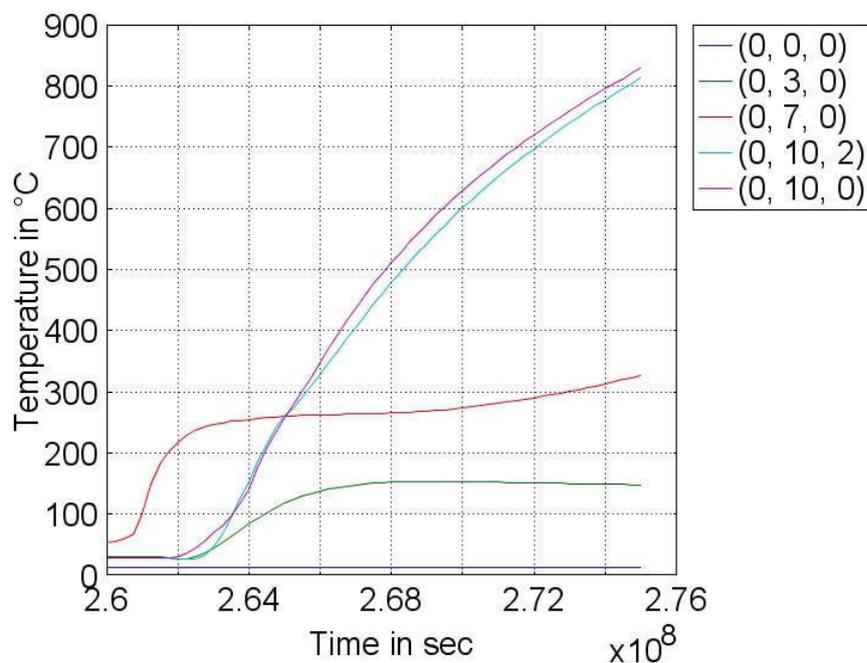
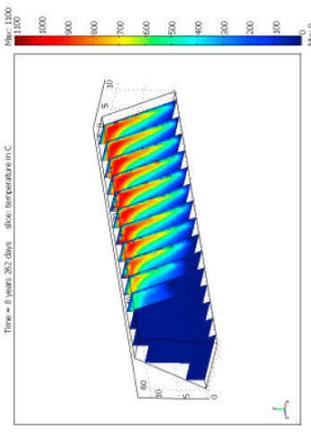
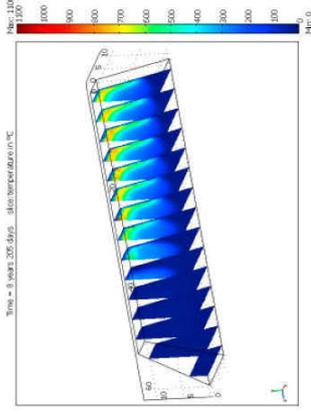


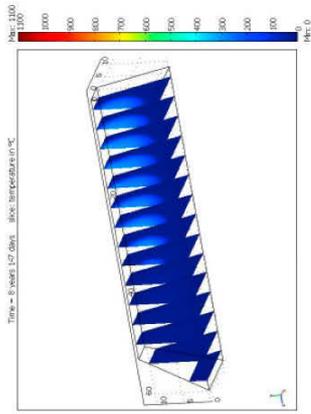
Abb. 25 Temperatur an fünf verschiedenen Positionen innerhalb der Halde (Legendenangaben in m)



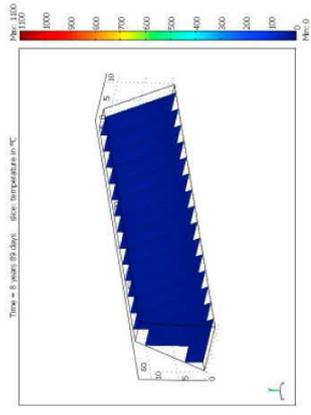
a) 8 Jahre, 89 Tage



b) 8 Jahre, 147 Tage

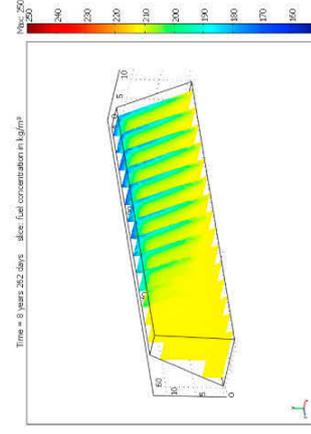


c) 8 Jahre, 205 Tage

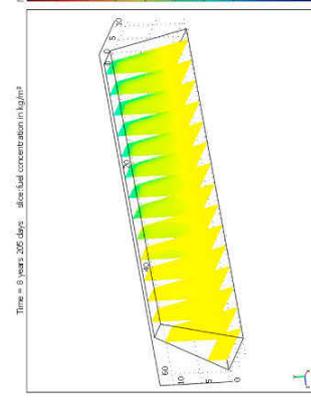


d) 8 Jahre, 262 Tage

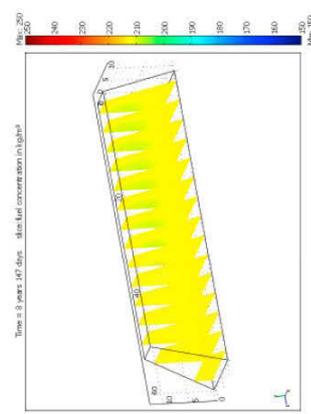
Abb. 22 Temperaturverteilung in einer Halde aus gemischten Abfällen (80 % Kunststoff, 20 % Inertmaterial) bei Selbstentzündung



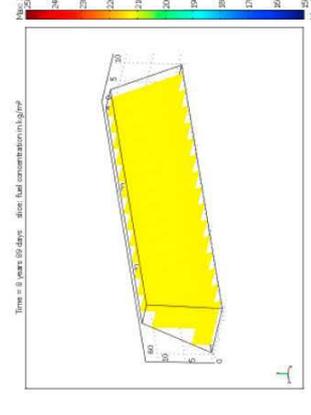
a) 8 Jahre, 89 Tage



b) 8 Jahre, 147 Tage

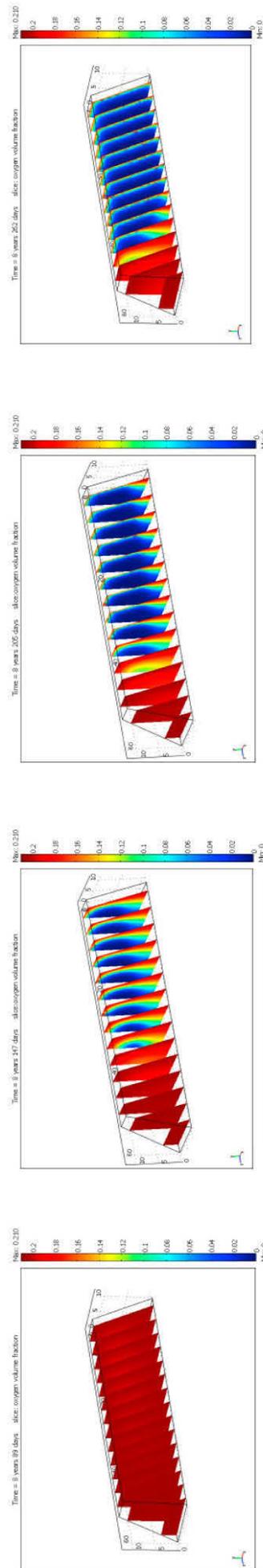


c) 8 Jahre, 205 Tage



d) 8 Jahre, 262 Tage

Abb. 23 Verteilung der Brennstoffkonzentration in einer Halde aus gemischten Abfällen (80 % Kunststoff, 20 % Inertmaterial) bei Selbstentzündung



a) 8 Jahre, 89 Tage

b) 8 Jahre, 147 Tage

c) 8 Jahre, 205 Tage

d) 8 Jahre, 262 Tage

Abb. 24 Verteilung des Sauerstoff-Volumenanteils in einer Halde aus gemischten Abfällen (80 % Kunststoff, 20 % Inertmaterial) bei Selbstentzündung

5.2.2 Gemisch aus 60 Prozent Kunststoff und 40 % Inertstoff

Analoge Berechnungen wurden für ein Gemisch aus 60 % Kunststoff und 40 % Inertmaterial ausgeführt. Bei den Laborversuchen mit dem Modellsystem Zellulose/ Kieselgur trat bei dieser Zusammensetzung eine höhere Reaktionstemperatur auf und der Brandverlauf vollzog sich in kürzerer Zeit, s. Abb. 12 in Abschnitt 4.3.1. Es war deshalb zu vermuten, dass auch eine reale Halde bei dieser Zusammensetzung eher in die Selbstentzündung übergeht.

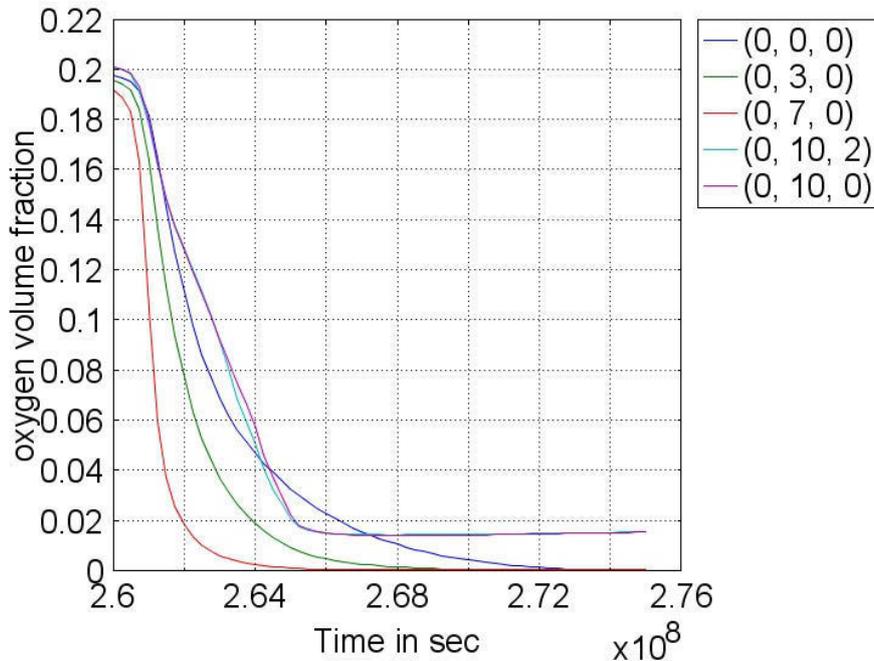


Abb. 26 Volumenanteil des Sauerstoffs an fünf verschiedenen Positionen innerhalb der Halde (Legendenangaben in m)

Die numerische Simulation bestätigte diese Vermutung. Selbstentzündung trat bereits nach 5 Jahren und 27 Tagen ein. Die Abbildungen 27 und 28 zeigen die Verteilungen von Temperatur und Sauerstoff-Volumenanteil in der Phase des Auftretens der Selbstentzündung bzw. der beginnenden Brandausbreitung.

Zusammenfassend zu den numerischen Simulationen ist festzuhalten, dass die Vorgänge der Selbstentzündung und der anschließenden Schwelbrandausbreitung durch das in diesem Bericht vorgestellte mathematische Modell adäquat beschrieben werden. Es gelang, den im Laborversuch beobachteten Effekt der Abhängigkeit der Induktionszeit von der Zusammensetzung des Brennstoff/Inertstoff-Gemisches auch für die reale Haldegeometrie vorherzusagen.

Bezüglich der Detailtiefe des Sub-Modells für die chemischen Reaktionen unterliegen die Simulationsrechnungen lediglich Beschränkungen hinsichtlich des verfügbaren Speicherplatzes und der Rechenzeit. Eine Erweiterung des Modells durch Berücksichtigung weiterer Reaktionsschritte ist somit möglich.

Zu beachten ist allerdings, dass für alle Reaktionsschritte auch die entsprechenden reaktionskinetischen Daten zur Verfügung stehen müssen. Bei Recyclingstoffen stehen diese Daten im allgemeinen nur für die Formalkinetik des summarischen Reaktionsumsatzes zur Verfügung. Insofern bringt ein detaillierterer Reaktionsmechanismus nicht unbedingt präzisere Vorhersageergebnisse.

6 Feldversuche

Mit Unterstützung der lokalen Umweltbehörden konnten Feldversuche an drei Standorten durchgeführt werden:

- an einem Zwischenlager für Baumischabfälle in Altruppin,
- an den stillgelegten Deponien „Wusterhausen“ und „Millionenbrücke“.

Alle Standorte liegen im Landkreis Ostprignitz-Ruppin, Land Brandenburg.

Diese Feldversuche dienten

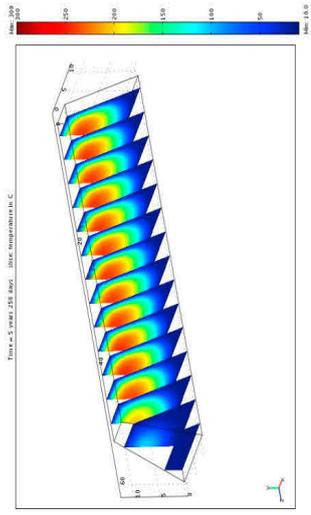
- der Ermittlung der Temperaturen und der Konzentrationen ausgewählter gasförmiger Stoffe im Innern von länger unberührt liegenden Recycling-Zwischenlagern,
- der Erprobung von Erkundungsmethoden.

Die ausführlichsten Messungen erfolgten am Standort Altruppin über einen Zeitraum von November 2006 bis Dezember 2007.

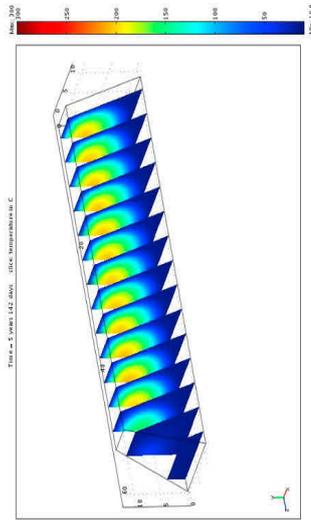
Es wurden fünf Rammkern-Bohrungen verteilt über den Haldenkörper angebracht. Die Lage und Teufe der Bohrungen gehen aus Abb. 29 hervor.

Dabei wurde versucht, möglichst bis zur Mittelebene der Halde vorzudringen, was jedoch nicht bei allen Bohrungen gelang. Der Grund dafür lag im Vorhandensein von Bauschuttabfällen, die sich mit dem Bohrer nicht durchdringen ließen.

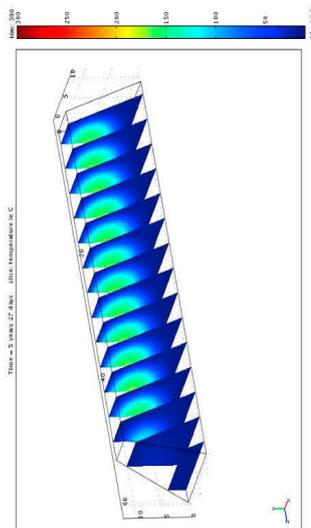
Eine Ansicht des oberen Teils der Halde zeigt Abb. 30.



c) 5 Jahre, 258 Tage

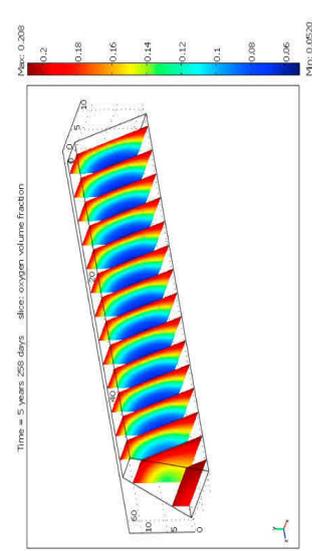


b) 5 Jahre, 142 Tage

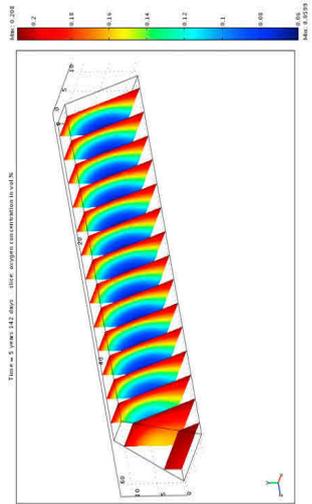


a) 5 Jahre, 27 Tage

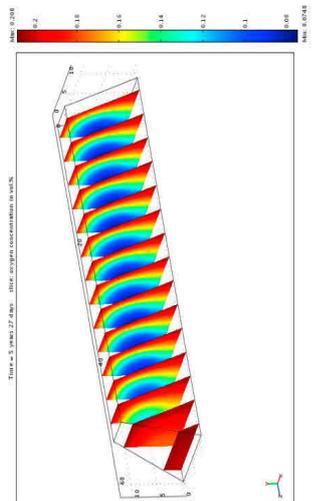
Abb. 27 Temperaturverteilung in einer Halde aus gemischten Abfällen (60 % Kunststoff, 40 % Inertmaterial) bei Selbstentzündung



c) 8 Jahre, 258 Tage



b) 5 Jahre, 142 Tage



a) 5 Jahre, 27 Tage

Abb. 28 Verteilung des Sauerstoff-Volumenanteils in einer Halde aus gemischten Abfällen (60 % Kunststoff, 40 % Inertmaterial) bei Selbstentzündung

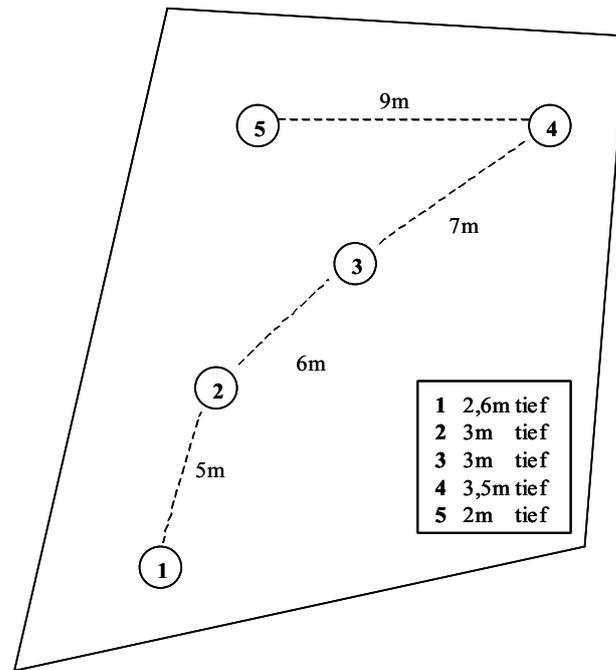


Abb. 29 Bohrschema der Rammkernsondierungen auf dem Zwischenlager Altruppin



Abb. 30 Zwischenlager für Baumischabfälle Altruppin

Folgende Ablagerungen wurden vorgefunden:

Bohrloch 1 (**B1**): (von oben nach unten): 0-1,0 m: sandig, schluffig, organisch
ab 1,0 m: Bauschutt, Folienreste

Bohrloch 2 (**B2**): (von oben nach unten): 0-0,5 m: sandig, etwas schluffig
0,5-0,7 m: Sand, Kunststoffreste; 0,7-0,9 m: Dämmputz; 0,9-3,0 m: Bauschutt,

Bohrloch 3 (**B3**): (von oben nach unten): 0-0,5 m: sandig, schluffig, organisch;
0,5 –3m: Bauschutt

Bohrloch 4 (**B4**): (von oben nach unten): 0-2,7m: sandig, schluffig, organisch, z.T. Baustoffreste (Dämmplatten);
2,7-3,5m: Bauschutt, Ziegelreste, Folienreste

Bohrloch 5 (**B5**): (von oben nach unten): 0-0,3 m: sandig, schluffig, organisch, Ziegelreste; 0,3 –2,0m: Bau-
schutt, Holz, Folienreste

Im Zeitraum vom November 2006 bis Dezember 2007 wurden in einem Abstand von jeweils 4 bis 6 Wochen Temperatur-, Feuchte- und Gasmessungen in den 5 Bohrungen durchgeführt. Abbildung 31 zeigt das verwendete FTIR-Spektrometer im Einsatz an einem Pegelrohr. Abbildung 32 stellt die mobile Temperaturmessung mit einem Thermoelement im Pegelrohr dar.

Insgesamt ließen sich nur marginale Schwankungen der Temperaturen im Innern der Halde beobachten. Dies geht aus Abb. 33 hervor. Es wurden keine Temperaturen oberhalb von 40 °C festgestellt. In den für die Messung erschlossenen Teufen zeigte sich aufgrund der Wärme isolierenden Wirkung der Schüttung auch kein Jahresgang der Temperatur mehr.



Abb. 31 Messung der Volumenkonzentrationen von Deponiegasbestandteilen mittels FTIR-Spektrometer an einem Pegelrohr auf dem Zwischenlager Altrupp

Die Temperaturmessungen zeigten im Falle von B4 mit 3,5m Tiefe die niedrigsten Temperaturen bei 24°C bis 30°C. Dies könnte daran liegen, dass B4 am nächsten zur steilen Außenflanke angebracht wurde (größte Konvektion). B1 und B5 mit 2-2,6m Tiefe lagen ebenfalls am äußeren Rand, allerdings nicht mit einer so steil abfallenden Flanke. Hier wurden Temperaturen zwischen 30°C bis 38°C gemessen.

Die höchsten Temperaturen mit 38°C bis 40°C wurden bei den etwas zentraler gelegenen Bohrungen B2 und B3 mit einer Tiefe von je 3m gefunden.

Die Außentemperaturen (braune Kurve in Abb. 33) mit ca. 5°C bis 25°C lagen das ganze Jahr über unter den im Zwischenlager gemessenen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die gemessenen Temperaturen im Inneren des Zwischenlagers innerhalb des Messzeitraumes von ungefähr einem Jahr nicht wesentlich veränderten bzw. sich mit max. 40°C in einem Bereich befanden, der keine Hinweise auf Selbstentzündung lieferte.

Neben den Temperaturmessungen wurden ab August 2007 Messungen des Sauerstoff-Volumenanteils (Abb. 34) durchgeführt. Dabei ergaben sich Werte im Bereich von 16% bis 21%. Die höchsten O₂-Konzentrationen (20% ±1%) wurden bei B4 gefunden, was wiederum auf die erhöhte Konvektion an der Außenflanke zurückzuführen ist.

Warum die O₂-Konzentration bei B4 (d.h. im äußeren Bereich der Halde) im November 2007 auf 18% fiel, konnte nicht geklärt werden. Der verminderte Sauerstoffgehalt bei B1, B2, B3 und B5 deutet auf Sauerstoff verbrauchende biochemische Prozesse in der Halde hin.

Die Messwerte für den Feuchtegehalt des Lagergutes in den fünf Bohrlöchern wurden mit dem multifunktionalen Handmessgerät OMNIPORT 20; Fa. E+E Elektronik Ges.m.b.H. bestimmt. Die Werte für die Feuchte lagen im Bereich von 93% bis 100%.

Die Gasmessungen (Abb. 35), welche mit Hilfe des mobilen Gasmeter FT-IR Analysator (Ansyco GmbH) durchgeführt wurden, zeigten folgende Zusammenhänge.

Es wurden Kohlenmonoxid (CO₂), Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O) gefunden. Die N₂O-Konzentrationen stiegen in den Sommermonaten auf beträchtliche 100 ppm an. (Die MAK für Lachgas beträgt in Deutschland 100 ppm, einige Bundesländer haben den Grenzwert auf 50 ppm festgelegt).



Abb. 32 Temperaturmessung im Pegelrohr mittels Thermoelement

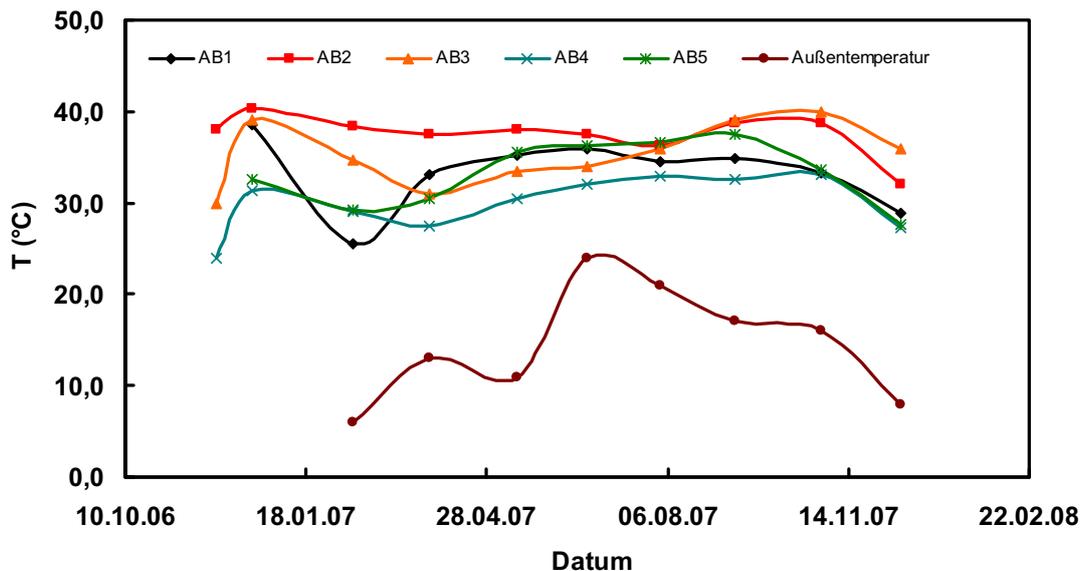


Abb. 33 Temperaturverteilung der fünf verfilterten Bohrlöcher innerhalb eines Jahres.

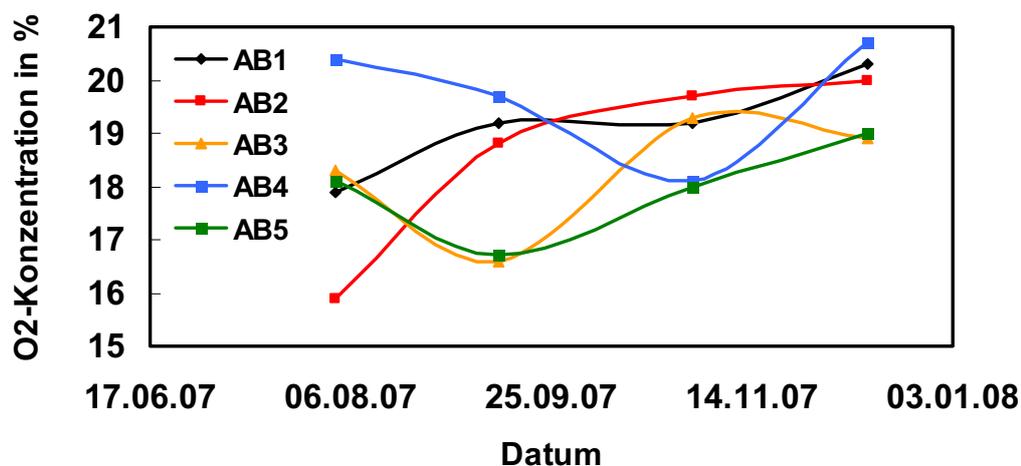


Abb. 34 Verteilung der Sauerstoffkonzentration der fünf verfilterten Bohrlöcher innerhalb eines halben Jahres

Die höchsten Werte für CO₂ und N₂O wurden bei B4 (3,5m tief, Außenflanke) gefunden. Dies deutet auf eine hohe Sauerstoffaktivität hin, was wiederum auf eine erhöhte Konvektion zurückzuführen sein kann.

Die Methankonzentrationen lagen im Bereich von 0-5 ppm. (Ausreißer: 02. August 2007 und 30. Oktober 2007, B1).

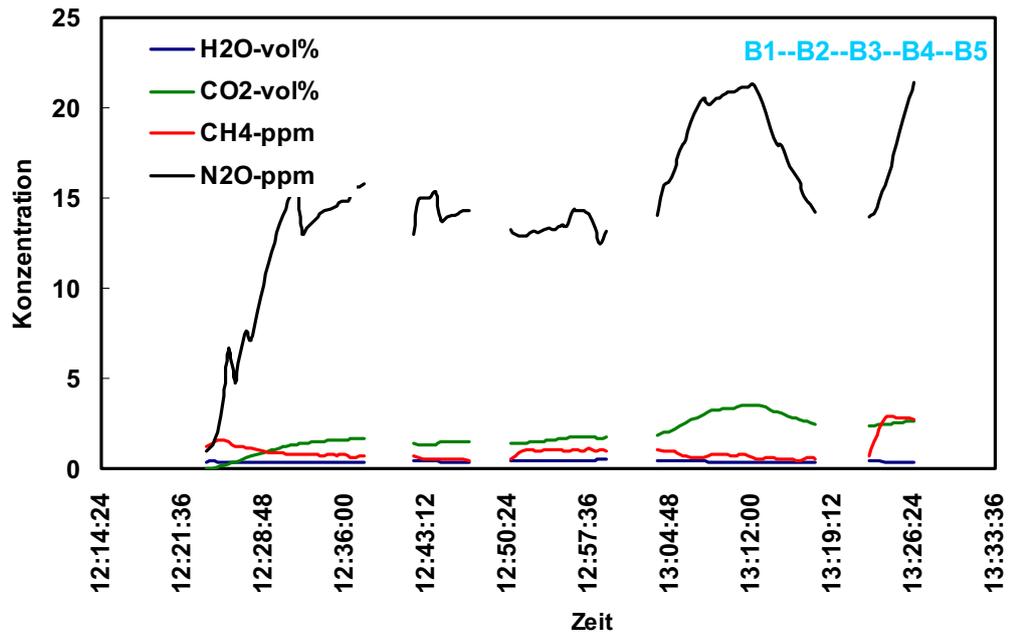


Abb. 35 a):19. Dezember 2006

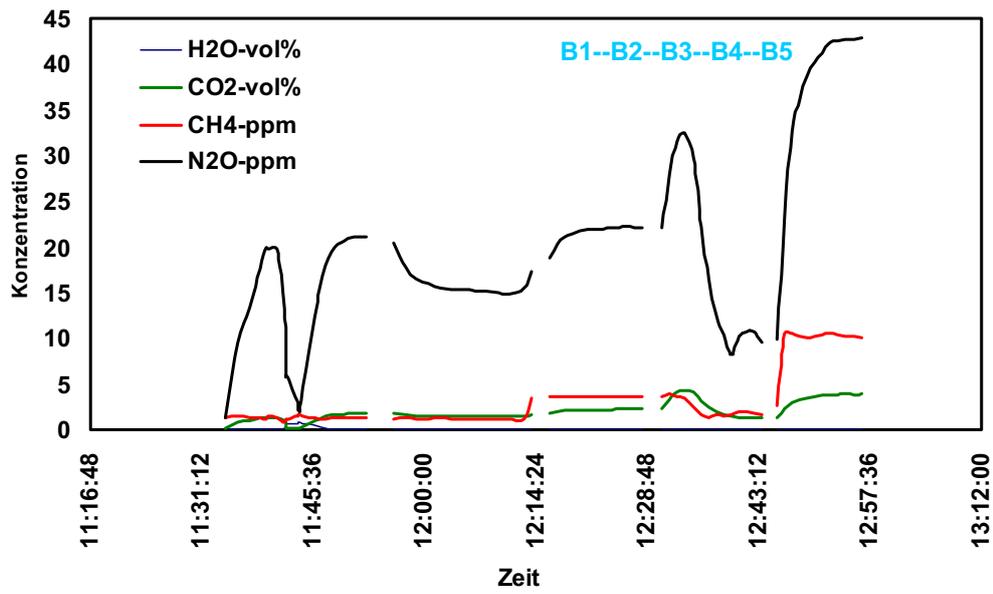


Abb. 35 b):13. Februar 2007

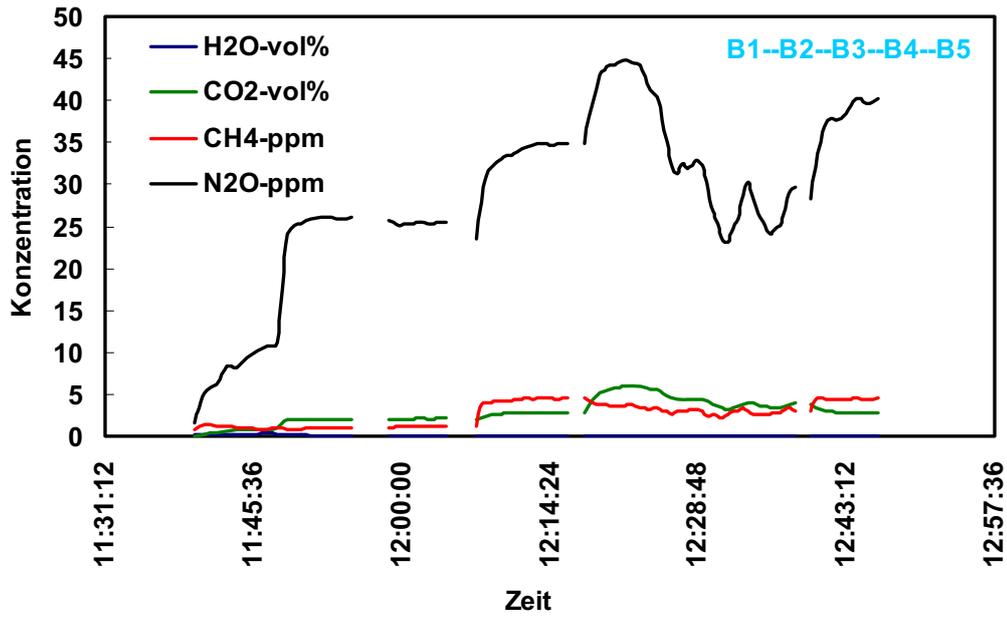


Abb. 35 c): 27. März 2007

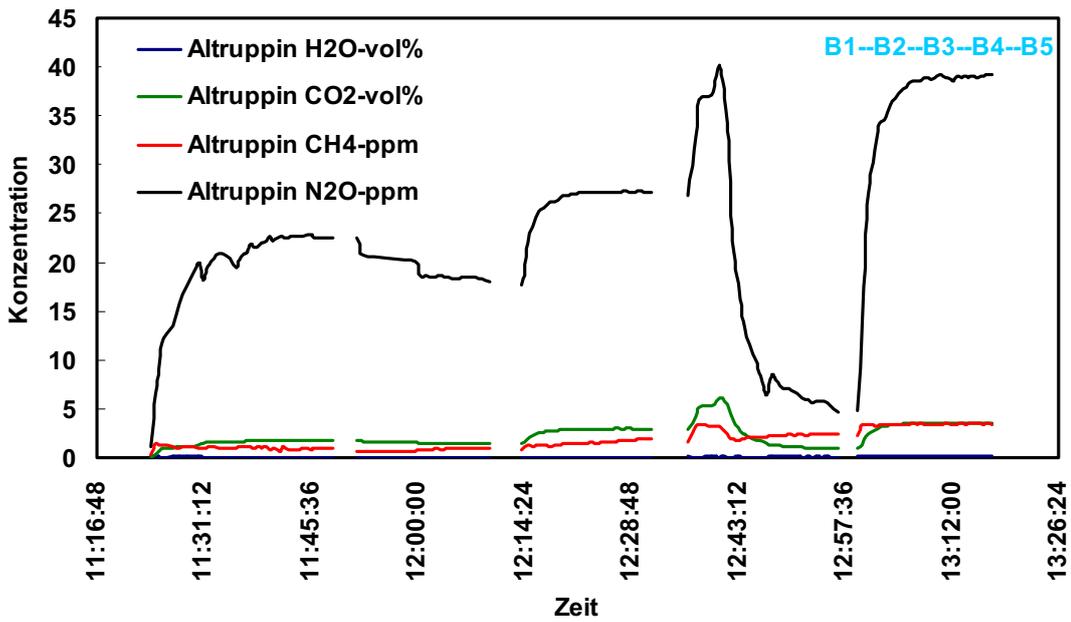


Abb. 35 d): 15. Mai 2007

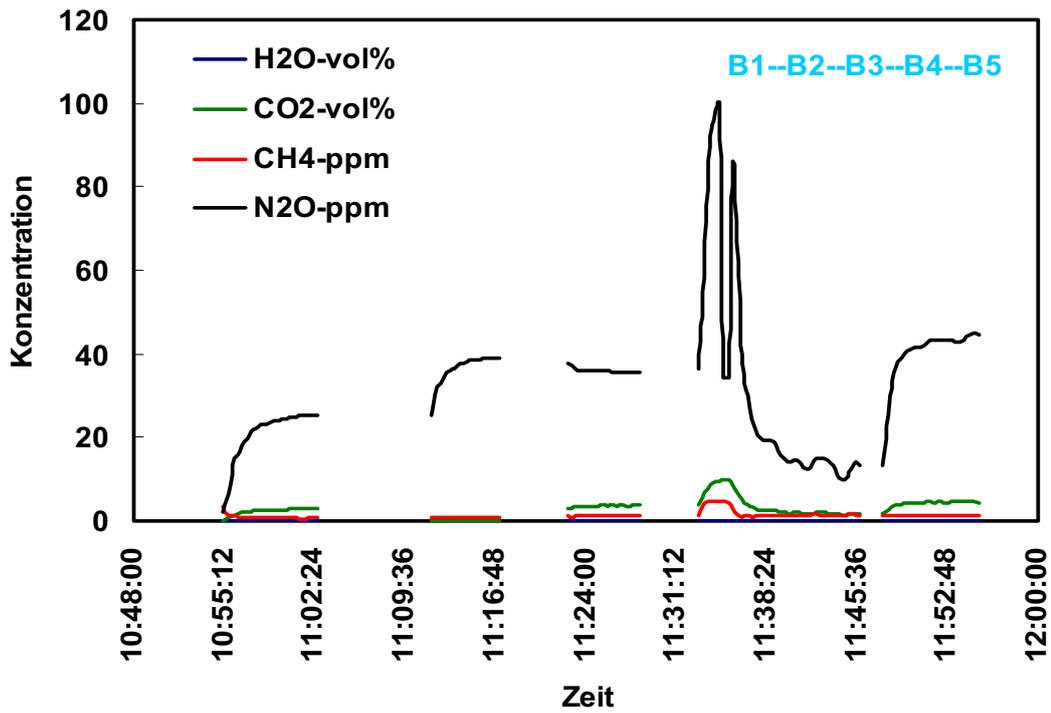


Abb. 35 e): 22. Juni 2007

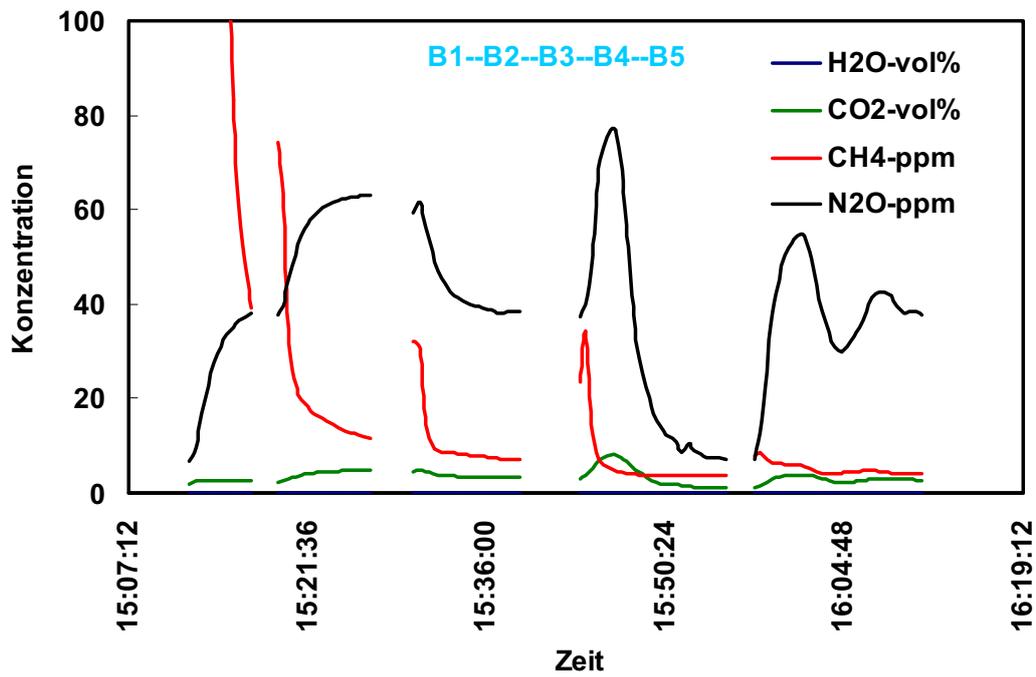


Abb. 35 f): 02. August 2007

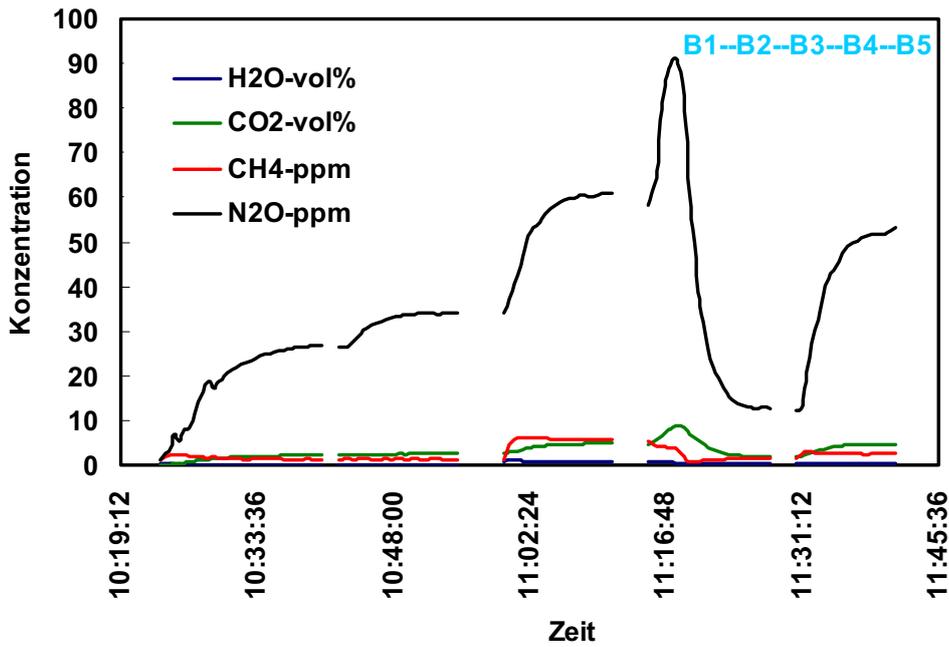


Abb. 35 g): 12. September 2007

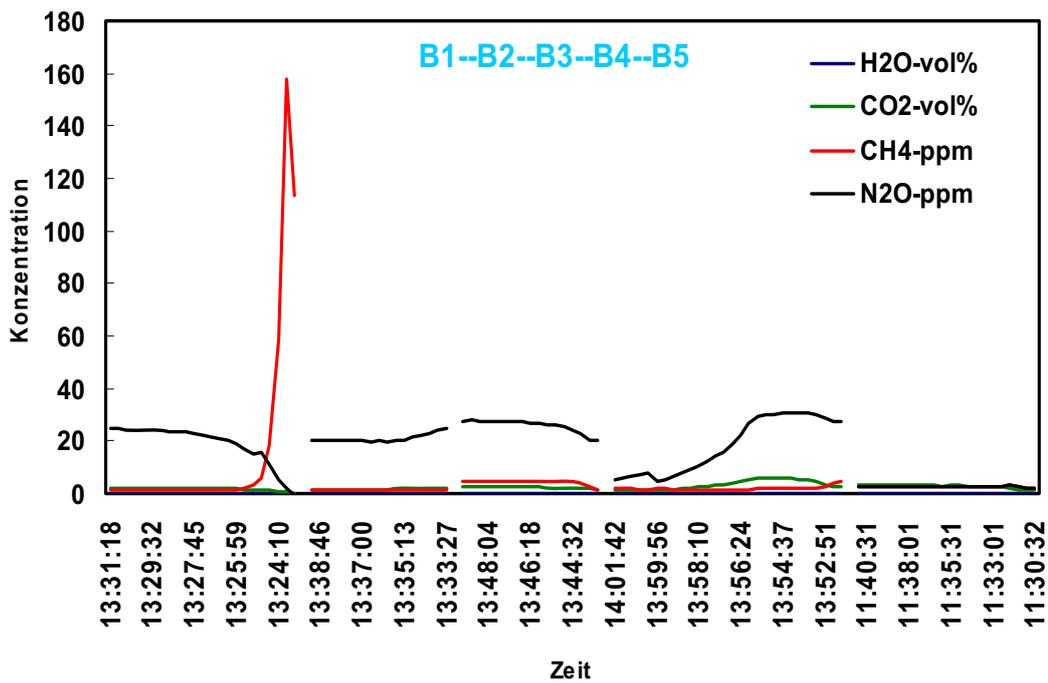


Abb. 35 h): 30. Oktober 2007

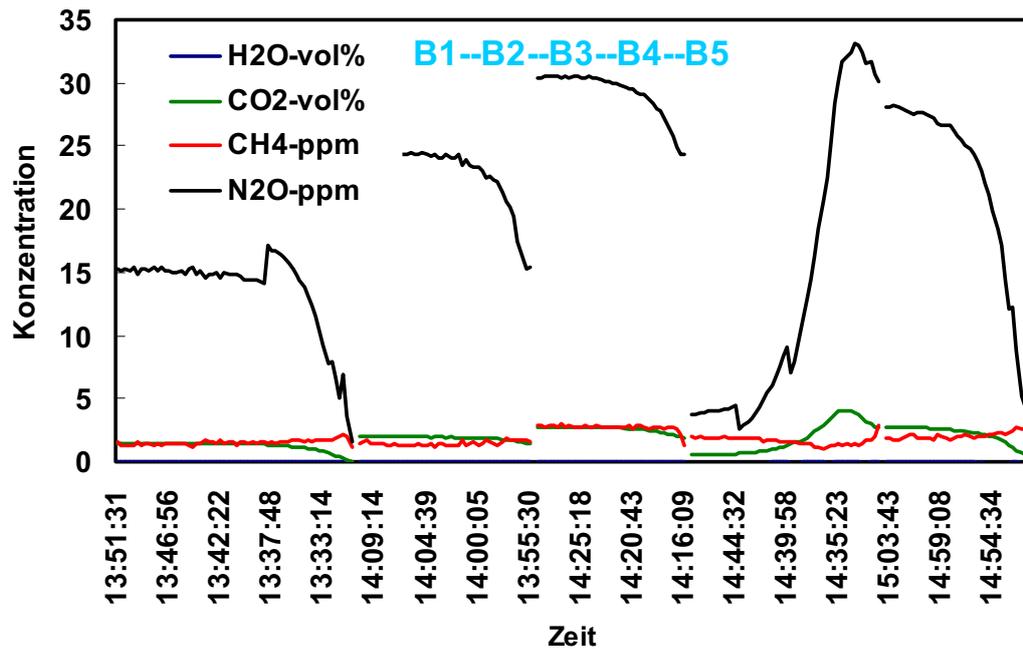


Abb. 35 ij): 13. Dezember 2007

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich im Zwischenlager Altruppin keine auffälligen, auf Selbstentzündung oder ihr vorausgehende Prozesse hinweisende Beobachtungen ergaben. Dieses Zwischenlager ist demzufolge als unterkritisch einzuordnen.

Auch bei den Feldmessungen in Wusterhausen und auf der Millionenbrücke wurden keinen gefährlichen Temperaturentwicklungen oder Gaskonzentrationen gemessen. Insofern dienten die Feldmessungen in erster Linie der Erprobung der Messmethode als Ergänzung zu den Laboruntersuchungen und den Simulationen.

Ein Zugang zu den Recycling-Zwischenlagern, in denen in den vorangegangenen Jahren Brände auftraten, war aus rechtlichen Gründen nicht möglich.

7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Brände bei der Lagerung von Deponiestoffen und Recyclingprodukten sind durch hohe Brandlasten und extreme Rauchentwicklung gekennzeichnet. Löscharbeiten erfordern einen hohen Personal- und Materialaufwand und ziehen sich häufig über Tage, manchmal sogar über Wochen oder Monate hin.

Der Schwerpunkt im Umgang mit solchen Materialien muss deshalb auf der Brandprävention liegen. Im Vorhaben wurde deshalb eine Methodik entwickelt, bei der in einer Kombination von Labortests und numerischen Simulationsrechnungen Haldengeometrien und zulässige Lagerungszeiten abgeleitet werden können, bei denen Selbstentzündung sicher vermieden wird.

Die bei Anwendung dieser Methodik anzuwendenden Arbeitsschritte gliedern sich wie folgt:

- Ermittlung physiko-chemischer Stoffeigenschaften des Lagergutes in Laborversuchen,
- Ermittlung reaktionskinetischer Parameter der Selbstentzündung in Labormaßstab (z.B. durch Warmlagerung),
- Anwendung eines mathematischen Vorhersagemodells auf die reale Lagergeometrie.

Folgender schematischer Verlauf der Selbstentzündung und Brandausbreitung in Halden von Abfallstoffen und deren Gemische wurde herausgearbeitet, s. Abb. 36:

- Ausgehend von der bei Beginn der Lagerung herrschenden Umgebungstemperatur kommt es durch mit verhältnismäßig kleiner Reaktionsrate ablaufende Reaktionen zur allmählichen Erwärmung des Lagergutes.
- Die Erwärmung stagniert während der Verdampfung des in der Halde physisorbierten Wassers (Feuchte).
- Nach Desorbition der Feuchte setzt sich die Erwärmung fort bis zum Eintreten der Selbstentzündung. Typisch dafür ist ein Temperaturbereich von 250 °C bis 400 °C.
- Bei Vorhandensein von ausreichend (Luft-)Sauerstoff geht der Schwelbrand in einen Glimmbrand über. Typisch dafür ist ein Temperaturbereich von 500 °C bis 1000 °C. Dies ist nur im äußeren Bereich der Halde möglich.

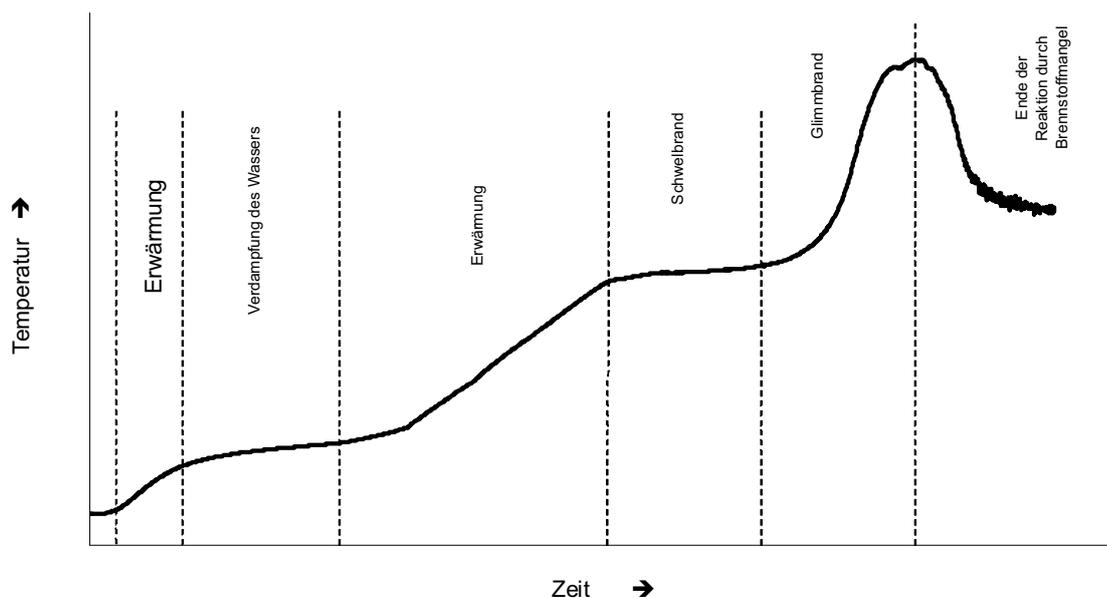


Abb. 36:

Schematischer Verlauf der Selbstentzündung in einer Ablagerung brennbaren Stoffen bzw. mit brennbaren Anteilen.

Im Ergebnis der experimentellen und numerischen Untersuchungen lassen sich folgende praxisrelevanten Folgerungen ableiten:

- Die Selbstentzündungsneigung von Kunststoffabfällen erhöht sich durch Zumischung von Stoffen der Brandklasse A oder Inertstoffen.
- Kunststoffe schmelzen und koagulieren um inerte Partikel und bilden so eine poröse Schüttung mit großen aktiven Oberflächen. Dadurch erhöht sich die Selbstentzündungsneigung im Vergleich zu reinen Kunststoffen.
- Die höchsten Brandtemperaturen traten bei Gemischen von Kunststoff mit Stoffen der Brandklasse A oder inerten Stoffen auf (nicht beim reinen Kunststoff) – trotz Verminderung des Brennwertes. Insbesondere Gemische mit etwa gleichen Masseanteilen von brennbaren und inerten Stoffen zeigten die heftigsten Reaktionen.
- Selbst bei geringen brennbaren Anteilen trat noch gefährliche Wärmeentwicklung auf.
- Bei inhomogener Verteilung des brennbaren Materials ist ein Fortschreiten der Reaktion selbst durch inerte Zwischenschichten möglich.
- Die berechnete Induktionszeit von 5 Jahren und mehr entspricht tatsächlichen Beobachtungen an Halden mit Baumischabfällen, die bis zum Eintreten der Selbstentzündung ungestört lagerten.

Diese Umstände sollten in einem Brandschutzkonzept berücksichtigt werden, um durch Selbstentzündung verursachte Brände sicher zu vermeiden.

Aufgrund der Einflüsse der stofflichen Zusammensetzung sowie der Haldengeometrie auf das Selbstentzündungsverhalten muss eine Risikobewertung für jede Ablagerung individuell vorgenommen werden. Die in diesem Bericht vorgestellte Methodik ist aus Sicht der Verfasser momentan als einzige für diesen Zweck geeignet.

Die generelle Limitierung von Lagerungshöhen, wie sie z.B. in der Kunststofflager-Richtlinie vorgenommen wird, bietet sicherlich für die meisten Fälle ein ausreichendes Maß an Sicherheit, kann aber u.U. auch deutlich zu konservativ und damit unwirtschaftlich sein.

Es besteht weiterhin Forschungsbedarf für spezielle Lagerungsformen von Recyclingstoffen, die im Rahmen dieses Vorhabens nicht behandelt werden konnten. Insbesondere betrifft dies

- Lagerung von Papier/Pappe-Abfällen in Stapeln aus Pressballen,
- Lagerung von mittelkalorischen Ersatzbrennstoffen in Stapeln aus Preßballen ohne Folieumwicklung,
- Lagerung von mittelkalorischen Ersatzbrennstoffen in Stapeln aus folieumwickelten Pressballen.

Es ist nicht von vorn herein klar, inwieweit sich die Ballenlagerung auf das Selbstentzündungsverhalten auswirkt. Zum einen wird durch das Pressen eine teilweise Verdrängung von Luftsauerstoff aus dem Zwischenvolumen erreicht, der dann nicht für Oxidationsreaktionen zur Verfügung steht. Zum anderen erreicht man mit der Kompaktierung jedoch eine Erhöhung der Energiedichte, so dass pro Volumen mehr chemische Energie gespeichert wird, die im Falle einer Aktivierung freigesetzt werden kann.

Diese Effekte sind gegenläufig. Infolgedessen müssen durch weiterführende Untersuchungen Kriterien gefunden werden, anhand derer sich beurteilen lässt, welcher Effekt unter welchen Bedingungen dominiert.

Weiterhin ungeklärt ist die Frage, wieso die höchsten Reaktionstemperaturen bei Gemischen auftreten, die zu etwa gleichen Teilen aus Kunststoffen und zellulosehaltigen Stoffen oder Inertstoffen bestehen. Hier sind weiterführende Untersuchungen zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen erforderlich, die im Rahmen des hier berichteten Foprorschungsvorhabens nicht möglich waren.

Das Vorhaben wurde aus Haushaltsmitteln des BMWi über die AiF gefördert (Kennz. 14261 BG).

8 Literaturverzeichnis

- [1] Sächs. Staatsministerium für Umwelt und Wirtschaft, Brände bei Recyclingfirmen in Sachsen, 26.9.2007, <http://www.gruene-fraktion-sachsen.de/abfall.html>
- [2] Jeske, A. and H. Beck, *Dokumentation Staubexplosionen*. BIA-Report 11/97. 1997, Sankt Augustin: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG).
- [3] Weise, E., *Zum Verständnis von Sicherheit und Risikoerwartungen der Praxis an die Sicherheitswissenschaft*. VFDB, 1981. **4**: p. 146-156.
- [4] Schön, G., *Grundlagen des Explosionsschutzes*. Arbeitsschutz, 1974. **2**(41-47).
- [5] Steen, H., ed. *Handbuch des Explosionsschutzes*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim. 760.
- [6] Holzer C. (Hrsg.), *Anforderungen an die Zwischenlagerung von heizwertreichen Abfällen*, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien, Österreich, 2007
- [7] Krishnaswamy, S., P.K. Agarwal, and R.D. Gunn, *Low-temperature oxidation of coal .3. Modelling spontaneous combustion in coal stockpiles*. Fuel, 1996. **75**(3): p. 353-362.
- [8] Wang, H., B.Z. Dlugogorski, and E.M. Kennedy, *Theoretical analysis of reaction regimes in low-temperature oxidation of coal*. Fuel, 1999. **78**(9): p. 1073-1081.
- [9] Rosema, A., H. Guan, and H. Veld, *Simulation of spontaneous combustion, to study the causes of coal fires in the Rujigou Basin*. Fuel, 2001. **80**(1): p. 7-16.
- [10] Schmidt, M., *Untersuchungen zu Schwelbränden in Feststoffschüttungen verursacht durch Glimmnester und eingeschüttete heiße Gegenstände*, in *Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik*. 2001, Otto-von-Guericke-Universität: Magdeburg. p. 129.
- [11] Krause, U. and M. Schmidt, *The influence of initial conditions on the propagation of smouldering fires in dust accumulations*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2001. **14**(6): p. 527-532.
- [12] Bowes, P.C., *Self-heating: evaluating and controlling the hazards*. 1984, Amsterdam: Elsevier.
- [13] Chen, X.D. and L.V. Chong, *Some Characteristics of Transient Self-Heating inside an Exothermically Reactive Porous Solid Slab*. Process Safety and Environmental Protection, 1995. **73**(B2): p. 101-107.
- [14] Jones, J.C., et al., *Continuity of kinetics between sub- and supercritical regimes in the oxidation of a high-volatile solid substrate*. Fuel, 1996. **75**(15): p. 1733-1736.
- [15] Jones, J.C., et al., *Kinetic parameters of oxidation of coals by heat-release measurement and their relevance to self-heating tests*. Fuel, 1998. **77**(1-2): p. 19-22.
- [16] Jones, J.C., *A critique of the crossing point temperature approach to interpreting oven heating experiments*. Fuel, 2000. **79**(7): p. 851-853.
- [17] Chen, X.D., *On Clifford Jones' "A critique of the crossing point temperature approach to interpreting oven heating experiments"*. Fuel, 2000. **79**(7): p. 855-857.
- [18] Jones, J.C., *On Clifford Jones' "A critique of the crossing point temperature approach to interpreting oven heating experiments" - Rebuttal of comments by X.D. Chen*. Fuel, 2000. **79**(7): p. 859-859.
- [19] Chen, X.D., *On Clifford Jones' "A critique of the crossing point temperature approach to interpreting oven heating experiments" - Rebuttal of comments by X.D. Chen - Reply to Jones' "Rebuttal of comments by X.D. Chen"*. Fuel, 2000. **79**(7): p. 861-861.
- [20] Nugroho, Y.S., A.C. McIntosh, and B.M. Gibbs, *Low-temperature oxidation of single and blended coals*. Fuel, 2000. **79**(15): p. 1951-1961.
- [21] Jones, J.C. and B.B. Beamish, *On the interpretation of oxidation studies of single and blended coals*. Fuel, 2001. **80**(13): p. 1981-1981.
- [22] Nugroho, Y.S., A.C. McIntosh, and B.M. Gibbs, *On the interpretation of oxidation studies of single and blended coals*. Fuel, 2001. **80**(13): p. 1983-1985.
- [23] Jones, J.C., *Letter to the editor*. Fuel, 2002. **81**(4): p. 511-511.
- [24] Höhne, G.W.H., W. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. 1996, Heidelberg: Springer-Verlag.

- [25] Hemminger, W.F. and H.K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*. 1989, Berlin: Springer-Verlag. 299.
- [26] Thomé-Kozmiensky K, Versteyl A., Beckmann M., *Zwischenlagerung von Abfällen und Ersatzbrennstoffen*, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, 2006
- [27] Ozawa, T., *Estimation of activation energy by isoconversion methods*. *Thermochimica Acta*, 1992. **203**: p. 159-165.
- [28] H. Guthke and U. Löffler, *Selbstentzündungsverhalten großer Staubschüttungen*. VDI-Berichte Nr. 701, 1988: p. 467-475.
- [29] DIN EN 15188 „Selbstentzündungsverhalten von Staubablagerungen, Beuth Verlag, Berlin, 2007
- [30] Berger A, Krause U, Investigations on the self-ignition of deposits containing combustibles, *Fire and Materials*, 2008; **32**:231–248
- [31] Høglund W, Marques M, Physical, biological and chemical processes during storage and spontaneous combustion of waste fuel, *Resources, Conservation and Recycling* 40 (2003), pp. 53-69
- [32] Gao L, Hirano T, Process of accidental explosions at a refuse derived fuel storage, *J. Loss Prevention Process Industries* 19 (2006), pp. 288-291
- [33] Shimizu Y, Wakakura M, Arai M, Heat accumulation and fire accidents of waste piles, *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, 22 (2009), 86-90
- [34] Frank-Kamenetzki D.A., *Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1959
- [35] Schneider U, *Ingenieurmethoden im baulichen Brandschutz*, 4. Auflage, expert Verlag, Renningen, 2001

9 Verzeichnis der im Vorhaben entstandenen Veröffentlichungen und Vorträge

Berger A, Krause U, Investigations on the self-ignition of deposits containing combustibles, Fire and Materials, 2008; **32**:231–248

Krause U, Schmidt M, Lohrer C, Computations on the coupled heat and mass transfer during fires in bulk materials, coal deposits and waste dumps, 1. Int. FEMLAB Konferenz, Frankfurt/Main, Okt. 2005

Malow M, Ferrero F, Berger A, Krause U, Modelling the coupled heat and mass transfer during fires in stored biomass, coal and recycling deposits, COMSOL Conference 2007, Grenoble, France, 2007-10-23 -24

Krause U, Berger A, Malow M, Self-Ignition hazards of biomass, recycling materials and municipal solid wastes, 5th International Seminar on Fire and Explosion Hazards , Edinburgh, Scotland, 2007-04-23 -27 Jahr: 2007

Malow M, Schulze A, Krause U, The main gaseous products and the mass loss during the self-ignition of combustible materials, Journal of Loss Prevention in the Process Industries 2006, pp. 825-836

Krause U, Malow M, Berger A, Untersuchung der Selbstentzündung bei Recycling- und Deponiestoffen, 9. Fachtagung "Maßnahmen des Brand- und Explosionsschutzes - Mittel zur Arbeits- und Anlagensicherheit", Halle, Deutschland, 2007-03-14

Berger A, Krause U, Vermeidung der Selbstentzündung bei Deponiestoffen und Recyclingmaterialien, 3. Praxis- tagung Deponie, Zwischenlager - Deponien - Nachsorge, 2.- 3.12.2008, Hannover, Cuvillier Verlag, 2008, Seite: 36-47

Berger A, Krause U, Zünd- und Brandverhalten von Massenschüttgütern, Deponiestoffen und Recyclingmaterialien, 57. Jahresfachtagung der Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V., 27.- 30.4.2008, Bochum, Herausgeber: Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V. (vfdb) 2008, Seite: 549-560 1