

**Entwicklung von Bestimmungsverfahren für  
Explosionskenngrößen von Gasen und  
Dämpfen für nichtatmosphärische  
Bedingungen**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur**

**(Dr.-Ing.)**

von Rico Tschirschwitz M. Sc.

geb. am 12.11.1986 in Räckelwitz

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. Eckehard Specht (Vorsitz)  
Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich Krause (Gutachter)  
Dir. u. Prof. Dr. rer. nat. Volkmar Schröder (Gutachter)  
Dr. rer. nat. Elisabeth Brandes (Gutachter)

eingereicht am: 01. April 2015

Promotionskolloquium am: 20. August 2015



---

## Kurzfassung

Explosionskenngrößen bilden die Grundlage für die Bewertung von Explosionsrisiken und für die Auslegung von Explosionsschutzmaßnahmen. Typische Kenngrößen für Gase und Dämpfe sind Explosionsgrenzen, Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK), maximaler Explosionsdruck und maximaler zeitlicher Explosionsdruckanstieg sowie die Zündtemperatur. Explosionskenngrößen sind von der Bestimmungsmethode (z. B. Zündgefäß, Zündquelle, Kriterium für die Entzündung), den Umgebungsbedingungen (z. B. Druck, Temperatur) und dem Oxidator abhängig. Für sicherheitstechnische Betrachtungen im Explosionsschutz müssen die Kenngrößen zuverlässig und vergleichbar sein. Um die Abhängigkeit vom Bestimmungsverfahren zu minimieren, sind diese genormt. Derzeit sind die bestehenden Normen fast ausschließlich für atmosphärische Bedingungen ausgelegt. Viele Prozesse in der chemischen Industrie werden jedoch unter nichtatmosphärischen Bedingungen (erhöhte Drücke, erhöhte Temperaturen, von Luft abweichende Oxidatoren) durchgeführt. Dadurch ergibt sich das Erfordernis, Explosionskenngrößen auch unter nichtatmosphärischen Bedingungen zu bestimmen. Vielfach werden bereits Explosionskenngrößen unter nichtatmosphärischen Bedingungen gemessen. Aufgrund der unterschiedlichen Bestimmungsverfahren sind die Ergebnisse nur bedingt vergleichbar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden apparative Einflussparameter unter nichtatmosphärischen Bedingungen untersucht, mit dem Ziel, normungsreife Bestimmungsverfahren für Explosionskenngrößen unter nichtatmosphärischen Bedingungen zu entwickeln.

Für Verfahren zur Bestimmung der Grenzen des Explosionsbereiches (Explosionsgrenzen, SGK) wurden Untersuchungen hinsichtlich der Mindestgröße des Zündgefäßes, geeigneter Zündkriterien und geeigneter Zündquellen durchgeführt. Aus Sicherheitsgründen sollten gerade bei hohen Anfangsdrücken möglichst kleine geschlossene Zündgefäße verwendet werden. Daher wurde das druckabhängige Mindestvolumen bis zu einem Anfangsdruck von  $p_0 = 50$  bar bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei atmosphärischen Bedingungen Gefäße mit einem Volumen  $V \geq 11$  dm<sup>3</sup> verwendet werden müssen, um den Einfluss auf die ermittelten Werte zu minimieren. Bei einem Anstieg des Anfangsdrucks verringert sich das notwendige Gefäßvolumen. Beispielsweise kann bei  $p_0 \geq 50$  bar ein Gefäß mit einem Volumen  $V = 1$  dm<sup>3</sup> verwendet werden.

Als Kriterium für eine Entzündung werden häufig visuelle Zündkriterien oder Druckschwellenkriterien verwendet. In detaillierten Untersuchungen wurden visuelle Kriterien, Druckkriterien und Temperaturkriterien für sieben Brenngase bis zu einem Ausgangsdruck von  $p_0 = 20$  bar miteinander verglichen. Das zuverlässigste Kriterium für eine Entzündung unter nichtatmosphärischen Bedingungen ist eine Kombination aus einem Druckschwellenkriterium von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  oder einem Temperaturschwellenkriterium von  $\Delta T \geq 100$  K.

In den bisher genormten Bestimmungsverfahren für atmosphärische Bedingungen sind verschiedene Zünder beschrieben. Auch unter nichtatmosphärischen Bedingungen muss der Eintrag der Zündenergie zuverlässig, definiert und reproduzierbar erfolgen. Es wurde der Einfluss von Druck, Gemischzusammensetzung und konstruktiven Parametern (z. B. Elektrodenabstand) auf den Zündvorgang der Zündquellen explodierender Draht, Funkenzünder und Gleitfunkenzünder untersucht. Für die Analyse des Zündvorganges wurde ein optisches Verfahren entwickelt. Weiterhin wurden die Zünder kalorimetrisch hinsichtlich ihres realen Energieeintrages verglichen. Unter nichtatmosphärischen Bedingungen eignet sich ein explodierender Draht mit einem Drahthalbwellenzündgerät (bis  $p = 100$  bar) oder ein Gleitfunkenzünder (bis  $p = 10$  bar).

Neben Druck und Temperatur werden Explosionskenngößen vor allem durch den verwendeten Oxidator beeinflusst. Bisher sind kaum Werte für die Explosionsbereiche von Brenngas/Inertgas/Sauerstoff-Gemischen bei hohen Anfangsdrücken vorhanden. Daher wurden die Explosionsbereiche für die ternären Gemische  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  bis zu einem Anfangsdruck von  $p_0 = 50$  bar bestimmt.

Gerade in sauerstoffreichen Gemischen können Reaktionen derart schnell ablaufen, dass die Bestimmung der Explosionskenngößen maximaler Explosionsdruck und maximaler zeitlicher Explosionsdruckanstieg nicht möglich ist. Daher wurden Untersuchungen in binären Brenngas/Sauerstoff-Gemischen bei erhöhten Ausgangsdrücken mit verschiedenen Druckmesssystemen durchgeführt. In Gemischen mit langsameren Reaktionen sind für die Druck-Zeit-Messung piezoresistive Druckaufnehmer besser geeignet. Für die Messungen bei schnelleren Reaktionen, weiter im Explosionsbereich, eignen sich eher piezoelektrische Druckaufnehmer. Damit die Druck-Zeit-Signale dieser sehr schnellen Reaktionen ausgewertet werden können, kann eine Glättung erforderlich sein. Die Messsignale wurden mit unterschiedlichen Verfahren geglättet. Die besten Ergebnisse, hinsichtlich der Genauigkeit und der Größe des Auswertebereiches, wurden mit einem Programm zur Berechnung der Verbrennungsgeschwindigkeit mittels physikalischer Modelle erzielt. Mit der Glättungsmethode dieses Verfahrens ist es möglich auch sehr schnelle Druckanstiege in sauerstoffreichen Gemischen auszuwerten.

Resultierend aus den Ergebnissen der Untersuchungen sind Empfehlungen für zwei Bestimmungsverfahren zur Messung der Explosionsgrenzen und SGK sowie des maximalen Explosionsdrucks und des maximalen zeitlichen Explosionsdruckanstieges unter nichtatmosphärischen Bedingungen erarbeitet worden.

---

## Abstract

Safety characteristics (explosion indices) form the basis for the evaluation of explosion risks and the design of explosion protection measures. Typical safety characteristics in the field of gases and vapors are explosion limits, limiting oxygen concentration (LOC), maximum explosion pressure and maximum rate of pressure rise, as well as autoignition temperature. Explosion indices are dependent upon the test method (i.e. test vessel, igniter, criterion for ignition), the environmental conditions (i.e. pressure, temperature), and the oxidizer. For safety-related applications in explosion protection, it is very important to obtain reliable and consistent values for the safety characteristics; therefore many determination methods are standardized. Currently, the existing European standards for the determination of safety characteristics almost exclusively cover atmospheric conditions. The problem is that many industrial processes are run in non-atmospheric conditions (elevated temperatures and pressures, oxidizers other than air); it is therefore necessary to also determine explosion indices under this conditions. In many cases, explosion indices are determined under non-atmospheric conditions. Due to the different determination methods the values are not strictly comparable. In the present work, apparatus-influencing parameters were examined under non-atmospheric conditions, with the aim to develop standardized determination methods for explosion indices under non-atmospheric conditions.

For methods to determine explosion limits and LOC under non-atmospheric conditions, investigations regarding the minimum possible volume of the ignition vessel, reliable ignition criteria and suitable ignition sources were carried out. For safety reasons, it is preferable to use small vessels, especially at higher initial pressures. Therefore, the pressure-dependent minimum volume of the ignition vessel was determined up to an initial pressure of  $p_0 = 50$  bar. The results show that for atmospheric conditions, an ignition vessel with a volume of  $V \geq 11$  dm<sup>3</sup> must be used, in order to minimize the influence on the determined values. With an increase of the initial pressure, the necessary minimum volume of the ignition vessel decreases. For example, an ignition vessel with a volume of  $V = 1$  dm<sup>3</sup> can be used at  $p_0 \geq 50$  bar.

Pressure threshold criteria or visual ignition criteria are commonly used as criterion for ignition. In detailed examinations, visual criteria, pressure criteria and temperature criteria for seven fuel gases up to  $p_0 = 20$  bar initial pressure were compared. The most reliable criterion for an ignition under non-atmospheric conditions is a combination of  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  pressure rise threshold and  $\Delta T \geq 100$  K temperature rise.

In the existing standardized determination methods for atmospheric conditions, various igniters are described. Even under non-atmospheric conditions, the energy input must be

reliable, defined and reproducible. The influences of pressure, mixture composition and constructive parameter (e.g. electrode distance) on the ignition process of the ignition sources exploding wire, spark igniter and carbon spark were investigated. For the analysis of the ignition process, an optical method was developed. Furthermore, the different igniters were compared in terms of their real calorimetric energy input. Under non-atmospheric conditions, the igniter exploding wire could be used up to  $p = 100$  bar and the carbon spark up to  $p = 10$  bar.

In addition to initial pressure and temperature, explosion indices are primarily influenced by the utilized oxidizer. So far, there is little data in relation to the explosion regions of fuel gas/inert gas/oxygen-mixtures at higher initial pressures. Hence, the explosion regions for the ternary mixtures of  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  were determined for initial pressures of up to  $p_0 = 50$  bar.

Particularly in oxygen-rich mixtures, reactions can occur so rapidly, that the determination of the explosion indices maximum explosion pressure and maximum rate of pressure rise is not possible. Therefore, investigations were carried out in binary fuel gas/oxygen-mixtures at elevated initial pressures with different pressure measurement systems. In mixtures with slower reactions, piezoresistive pressure transducers are more suitable for pressure time measurement. For measurement of faster reactions, deep in explosion range, piezoelectric pressure transducers are more suitable. In order that the pressure-time signal of these very fast reactions can be evaluated, a smoothing may be required. The measurement signals were smoothed using different methods. The best results in terms of accuracy and the size of the evaluation range were achieved using a program which calculates the burning velocity by means of physical models. The smoothing method of this program also enables the evaluation of very fast pressure rises in oxygen-rich mixtures.

As a result of the experimental investigations, recommendations for two determination methods of measuring the explosion limits and LOC, as well as the maximum explosion pressure and maximum rate of pressure rise under non-atmospheric conditions have been drawn up.

---

## Symbolverzeichnis

### Lateinische Formelzeichen

A	in m <sup>2</sup>	Fläche
b	in mm	Breite
c <sub>p</sub>	in J/(kg K)	spezifische Wärmekapazität (p = const.)
C	in F	elektrische Kapazität
C <sub>i</sub>		Sauerstoffäquivalenzfaktor
d	in mm	Durchmesser
d <sub>kr</sub>	in mm	Löschabstand
(dp/dt) <sub>ex</sub>	in bar/s	zeitlicher Explosionsdruckanstieg
(dp/dt) <sub>max</sub>	in bar/s	maximaler zeitlicher Explosionsdruckanstieg
E	in J	Energie
E <sub>A</sub>	in J/mol	Aktivierungsenergie
E <sub>Zünd</sub>	in J	Zündenergie
f	in Hz	Frequenz
f <sub>a</sub>	in fps	Aufnahmefrequenz
h	in mm	Höhe
Δ <sub>R</sub> H	in J/mol	molare Reaktionsenthalpie
Δ <sub>f</sub> H <sup>0</sup>	in J/mol	molare Standardbildungsenthalpie
I	in A	elektrische Stromstärke
K	in s <sup>-1</sup>	Flammenstreckung
K <sub>G</sub>	in (bar m)/s	K <sub>G</sub> -Wert
l	in mm	Länge
L <sub>b</sub>	in m	Marksteinlänge des verbrannten Gases
M	in kg	Masse
ṁ	in kg/s	Massenstrom
M	in Nm	Drehmoment
NSW	in mm	Normspaltweite
n	in Mol	Stoffmenge
O	in dm <sup>2</sup>	Oberfläche
p	in bar	Druck
p <sub>0</sub>	in bar	Anfangsdruck
p <sub>ex</sub>	in bar	Explosionsdruck
p <sub>max</sub>	in bar	maximaler Explosionsdruck
P	in W	elektrische Leistung

## Symbolverzeichnis

---

$r$	in mm	Radius
$R$	in J/(Mol K)	universelle Gaskonstante
$S_f$	in m/s	ungestreckte laminare Flammengeschwindigkeit
$S_{fn}$	in m/s	gestreckte laminare Flammengeschwindigkeit
$S_v$	in m/s	ungestreckte laminare Verbrennungsgeschwindigkeit
$t$	in s	Zeit
$t_{ind}$	in $\mu$ s	Induktionszeit
$t_{ex}$	in s	Zeit bis zum Erreichen von $p_{ex}$
$T$	in $^{\circ}$ C	Temperatur
$\Delta T$	in K	Temperaturdifferenz
$T_0$	in $^{\circ}$ C	Anfangstemperatur
$T_{ad}$	in $^{\circ}$ C	adiabate Flammentemperatur
$T_{Sdp}$	in $^{\circ}$ C	Siedetemperatur
$T_z$	in $^{\circ}$ C	Zündtemperatur
$U$	in V	elektrische Spannung
$v$	in m/s	Geschwindigkeit
$V$	in dm <sup>3</sup>	Volumen
$V_{z\u00fcnd\ min}$	in mm <sup>3</sup>	Mindestz\u00fcndvolumen
$x$	in Mol-%	Stoffmengenanteil
$Z$		Realgasfaktor

### Griechische Formelzeichen

$\alpha$	in m <sup>2</sup> /s	Temperaturleitf\u00e4higkeit
$\gamma$		Gamma-Wert
$\Delta$		Differenz
$\delta$	in mm	Dicke der Reaktionszone
$\lambda$	in (W/m K)	W\u00e4rmeleitf\u00e4higkeit
$\nu$		Reaktionsordnung
$\rho$	in kg/m <sup>3</sup>	Dichte
$\Phi$		\u00c4quivalenzverh\u00e4ltnis
$\dot{\omega}$	in kg/(m <sup>3</sup> s)	Reaktionsrate

### Summenformeln relevanter Stoffe

Ar	Argon
C	Kohlenstoff
CH <sub>4</sub>	Methan
CH <sub>4</sub> O	Methanol



$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Dichlormethan
$\text{C}_2\text{H}_2$	Ethin, Acetylen
$\text{C}_2\text{H}_4$	Ethen, Ethylen
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Ethanol
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Propanon, Aceton
$\text{C}_3\text{H}_8$	Propan
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	Butan, in dieser Arbeit n-Butan
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	Hexan, in dieser Arbeit n-Hexan
$\text{Cl}_2$	Chlor
$\text{CO}$	Kohlenstoffmonoxid
$\text{CO}_2$	Kohlenstoffdioxid
$\text{F}_2$	Fluor
$\text{H}_2$	Wasserstoff
$\text{HCl}$	Chlorwasserstoff
$\text{HF}$	Fluorwasserstoff
$\text{Hg}$	Quecksilber
$\text{N}_2$	Stickstoff
$\text{NH}_3$	Ammoniak
$\text{NO}$	Stickstoffmonoxid
$\text{NO}_2$	Stickstoffdioxid
$\text{N}_2\text{O}$	Distickstoffmonoxid
$\text{O}_2$	Sauerstoff

---

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bezeichnung</b>
ASTM	American Society for Testing and Materials
AP	Arbeitspaket
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BG	Brenngas
BGR	Berufsgenossenschaftliche Regeln
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
CEN	Comité Européen de Normalisation (dt.: Europäisches Komitee für Normung)
DIN	Deutsches Institut für Normung
GHS	Globally Harmonized System of Classification, Labelling and Packaging of Chemicals (dt.: Global harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien)
HPLC	high performance liquid chromatography
LGK	Luftgrenzkonzentration
MZE	Mindestzündenergie
NSW	Normspaltweite
OEG	obere Explosionsgrenze
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
SGK	Sauerstoffgrenzkonzentration
SP	Scheitelpunkt des Explosionsbereiches
STK	sicherheitstechnische Kenngröße
Stöch	Verhältnis der Stöchiometrie
TNS	Transfer von Forschungs- und Entwicklungsergebnissen durch Normung und Standardisierung
TRBS	Technische Regeln für Betriebssicherheit
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
UEG	untere Explosionsgrenze

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
<b>Symbolverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<i>Lateinische Formelzeichen</i> .....	<i>V</i>
<i>Griechische Formelzeichen</i> .....	<i>VI</i>
<i>Summenformeln relevanter Stoffe</i> .....	<i>VI</i>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Sicherheitstechnische Kenngrößen</b> .....	<b>4</b>
2.1 <i>Gesetzliche Regelungen mit Bezug zu STK</i> .....	4
2.2 <i>Normung im Bereich der STK</i> .....	5
2.3 <i>STK von Gasen und Dämpfen</i> .....	5
2.3.1 <i>Charakterisierung von STK brennbarer Gase und Dämpfe</i> .....	5
2.3.2 <i>STK zur Beurteilung der Explosionsfähigkeit</i> .....	7
2.3.3 <i>STK zur Beurteilung der Entzündbarkeit</i> .....	11
2.3.4 <i>STK zur Beurteilung der Reaktionsausbreitung</i> .....	12
2.3.5 <i>STK zur Beurteilung der Reaktionsauswirkung</i> .....	12
<b>3 Bestimmungsverfahren für STK – Stand der Wissenschaft und Technik</b> .....	<b>15</b>
3.1 <i>Theorie des Verbrennungsvorgangs</i> .....	15
3.1.1 <i>Voraussetzung</i> .....	15
3.1.2 <i>Fremdzündung</i> .....	16
3.1.3 <i>Selbstzündung</i> .....	18
3.1.4 <i>Flammenausbreitung</i> .....	18
3.1.5 <i>Flammenlöschung</i> .....	25
3.2 <i>Verfahren zur Bestimmung der Grenzen des Explosionsbereiches unter atmosphärischen Bedingungen</i> .....	26
3.2.1 <i>Genormte Bestimmungsverfahren</i> .....	26
3.2.2 <i>Apparative Einflussparameter bei der Bestimmung von Explosionsgrenzen und SGK</i> .....	29

3.2.2.1	Zündgefäß .....	29
3.2.2.2	Zünder.....	31
3.2.2.3	Zündkriterium.....	33
3.2.2.4	Messtechnik .....	36
3.3	<i>Verfahren zur Bestimmung <math>p_{max}</math> und <math>(dp/dt)_{max}</math> unter atmosphärischen Bedingungen</i> .....	36
3.3.1	Genormtes Bestimmungsverfahren.....	36
3.3.2	Apparative Einflussparameter bei der Bestimmung von $p_{max}$ und $(dp/dt)_{max}$ .....	37
3.3.2.1	Zündgefäß .....	37
3.3.2.2	Messtechnik .....	38
3.4	<i>STK unter nichtatmosphärischen Bedingungen</i> .....	38
3.4.1	Genormte ASTM-Bestimmungsverfahren für Explosionsgrenzen und SGK .....	38
3.4.2	Zündgefäß.....	39
3.4.3	Zünder .....	40
3.4.4	Zündkriterium .....	42
3.4.5	Messtechnik .....	42
<b>4</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen</b> .....	<b>44</b>
4.1	<i>Versuchsplanung</i> .....	44
4.2	<i>Autoklavenbetriebsstand</i> .....	44
4.2.1	Versuchsstand mit Betriebsstand und Schutzraum .....	44
4.2.2	Messtechnik .....	45
4.2.3	Gemischherstellung .....	47
4.3	<i>Zündversuche in Autoklaven mit unterschiedlichen Volumina</i> .....	50
4.4	<i>Untersuchungen zu geeigneten Zündkriterien</i> .....	52
4.4.1	Zündversuche an der BAM.....	52
4.4.2	Zündversuche an der PTB.....	54
4.5	<i>Untersuchungen von Zündern zur Bestimmung von STK</i> .....	56
4.5.1	Zündgeräte und Zünder.....	56
4.5.2	Thermografieaufnahmen .....	57
4.5.3	Zündversuche.....	58
4.5.4	Kalorimetrische Untersuchung der Zünder .....	59
4.6	<i>Zündversuche mit reinem Sauerstoff als Oxidator</i> .....	61
<b>5</b>	<b>Einfluss apparativer Parameter unter nichtatmosphärischen Bedingungen – Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>63</b>

5.1	<i>Zündgefäß – Mindestvolumina und Geometrie</i> .....	63
5.1.1	Ergebnisse der Zündversuche .....	63
5.1.2	Diskussion .....	64
5.1.3	Zusammenfassung .....	70
5.2	<i>Zündkriterien in geschlossenen Gefäßen bei erhöhten Anfangsdrücken</i> .....	71
5.2.1	Versuchsübersicht .....	71
5.2.2	Ergebnisse der Zündversuche mit Brenngas/Luft-Gemischen .....	73
5.2.3	Ergebnisse der Zündversuche mit brennbaren Dampf/Luft-Gemischen ..	77
5.2.4	Zündkriterien – Diskussion unter Berücksichtigung der Flammenentwicklung .....	79
5.2.5	Zusammenfassung .....	90
5.3	<i>Charakterisierung von Zündern zur Bestimmung von STK</i> .....	91
5.3.1	Versuchsübersicht .....	91
5.3.2	Thermografiehighspeedaufnahmen .....	92
5.3.3	Kalorimetrische Messungen .....	93
5.3.4	Explodierender Draht .....	95
5.3.4.1	Variation des Ausgangsdrucks ( $1 \leq p_0 \leq 100$ ) bar .....	95
5.3.4.2	Variation des Elektrodenabstandes .....	99
5.3.4.3	Variation des Gemisches .....	100
5.3.5	Hochspannungsfunkenzünder .....	104
5.3.6	Gleitfunkenzünder .....	106
5.3.7	Zusammenfassung .....	107
5.4	<i>Messtechnik für die Bestimmung von STK in sauerstoffreichen Gemischen bei hohen Anfangsdrücken</i> .....	108
5.4.1	Explosionsbereiche .....	108
5.4.2	Explosionsdruck und Druckanstiegsgeschwindigkeit .....	112
5.4.3	Sicherheitstechnische Erkenntnisse für die Versuchsdurchführung bei hohen Anfangsdrücken und/oder in sauerstoffreichen Gemischen .....	119
5.4.4	Zusammenfassung .....	121
<b>6</b>	<b>Vorschläge für Bestimmungsverfahren unter nichtatmosphärischen Bedingungen</b> .....	<b>123</b>
6.1	<i>Explosionsgrenzen und Sauerstoffgrenzkonzentration</i> .....	123
6.1.1	Anwendungsbereich .....	123
6.1.2	Prüfeinrichtung .....	123
6.1.3	Durchführung .....	125
6.2	<i>Explosionsdruck und zeitlicher Druckanstieg</i> .....	126
6.2.1	Anwendungsbereich .....	126

6.2.2	Prüfeinrichtung .....	126
6.2.3	Durchführung.....	127
6.2.4	Auswertung .....	127
<b>7</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>128</b>
<b>8</b>	<b>Verzeichnisse.....</b>	<b>129</b>
8.1	<i>Literaturverzeichnis .....</i>	<i>129</i>
8.2	<i>Abbildungsverzeichnis.....</i>	<i>136</i>
8.3	<i>Tabellenverzeichnis.....</i>	<i>142</i>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>146</b>

---

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Der Umgang mit brennbaren Gasen und Dämpfen ist mit Explosionsrisiken verbunden. Insbesondere im Bereich der Prozessindustrie kommt es bei Explosionen zu hohen Sach- oder gar Personenschäden [1], weshalb die Vermeidung von Explosionsereignissen eine hohe Priorität hat. Als Grundlage für die Bewertung der Explosionsgefahren werden sicherheitstechnische Kenngrößen (STK) herangezogen. Für eine Vielzahl von Kenngrößen sind die Bestimmungsverfahren auf europäischer Ebene genormt. Beispiele hierfür sind die EN 1839 (Explosionsgrenzen), EN 14522 (Zündtemperatur) und EN 15967 (maximaler Explosionsdruck, maximaler zeitlicher Druckanstieg).

Die Regelungen zum Explosionsschutz in den europäischen Richtlinien 2014/34/EU (ATEX-Produktrichtlinie) und 1999/92/EG (ATEX-Betriebsrichtlinie) beziehen sich ausschließlich auf atmosphärische Bedingungen [2] [3]. Daher ist der Anwendungsbereich der genormten Bestimmungsverfahren für STK im Geltungsbereich dieser Richtlinien ebenfalls auf atmosphärische Bedingungen beschränkt. In der chemischen Industrie werden viele Prozesse mit anderen Oxidationsmitteln als Luft (z. B. reiner Sauerstoff, Distickstoffmonoxid) sowie bei höheren Drücken und Temperaturen durchgeführt. Unter diesen nichtatmosphärischen Bedingungen verändern sich STK quantitativ [4]. Demzufolge sollten Bestimmungsverfahren für STK perspektivisch auch für nichtatmosphärische Bedingungen genormt werden.

In bisherigen Arbeiten wurden bereits vielfach STK unter nichtatmosphärischen Bedingungen bestimmt (z. B. [5] [6] [7]). Auch die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) und die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) beschäftigen sich seit vielen Jahren mit Fragestellungen zu STK unter nichtatmosphärischen Bedingungen (z. B. [8] [9] [10]). Im Vordergrund standen dabei jedoch Einzeluntersuchungen zu konkreten Fragestellungen und weniger systematische Untersuchungen zu einheitlichen Verfahren. Auch hat sich in den bisherigen Arbeiten gezeigt, dass die atmosphärischen Verfahren nicht ohne weiteres für die geänderten Umgebungsbedingungen adaptiert werden können. Eines der bisher größten Projekte war das europäische Vorhaben SAFEKINEX [11]. Ziel dieses Projektes war es, STK für hohe Drücke und Temperaturen zu bestimmen und unter diesen Bedingungen die Reaktionskinetik zu erforschen. Für den experimentellen Teil wurden Standardarbeitsanweisungen für die Bestimmungsverfahren entwickelt. Allerdings lag der Schwerpunkt des Projektes nicht auf perspektivisch genormten Verfahren.

Ziel dieser Arbeit ist es, die bisher gewonnenen Erkenntnisse bis zur Normungsreife abzusichern. Dafür muss der Einfluss verschiedener apparativer Parameter systematisch untersucht werden. So werden in bisher genormten Bestimmungsverfahren für Explosionsgrenzen sowohl visuelle Zündkriterien [12] [13] als auch Druckschwellenkriterien [12] [14] angewandt.

Auch ein Zündkriterium für nichtatmosphärische Anfangsbedingungen muss eine Reaktionsausbreitung in einem Gemisch zielführend detektieren. Es sollen verschiedene, bisher genormte Zündkriterien bei erhöhten Anfangsdrücken miteinander verglichen werden. Daraus können Vorschläge für Zündkriterien in geschlossenen Gefäßen bei nichtatmosphärischen Bedingungen abgeleitet werden. Neben dem Kriterium für eine Entzündung hat auch das Zündgefäß einen Einfluss auf die Werte der STK. Vor allem bei hohen Anfangsdrücken sollten aus Sicherheitsgründen möglichst kleine Gefäße verwendet werden. Es hat sich auch gezeigt, dass mit steigendem Druck der Volumeneinfluss bei der Bestimmung von Explosionsgrenzen sinkt [15]. Um die bisherigen Ergebnisse zur Normungsreife führen zu können, müssen Untersuchungen hinsichtlich der druckabhängigen Mindestgröße für Zündgefäße durchgeführt werden.

In bisher genormten Bestimmungsverfahren sind verschiedene Zünder beschrieben [12] [13] [16]. Es ist bekannt, dass einige Zündquellen bei erhöhten Drücken nur eingeschränkt funktionsfähig sind bzw. nicht mehr funktionieren (z. B. Funkenzünder). Auch unter nichtatmosphärischen Bedingungen dürfen die Werte für die ermittelten STK nicht durch die Zündquelle beeinflusst werden. Daraus ergeben sich die Fragestellungen, welche Zünder bis zu welchem Ausgangsdruck funktionsfähig sind und ob der Eintrag der Zündenergie definiert und reproduzierbar erfolgt. Besonders bei hohen Drücken und in sauerstoffreichen Gemischen kann es nach einer Zündung zu sehr schnellen Reaktionen kommen. Für die Druck-Zeit-Messungen dieser Zündversuche werden Messsysteme mit einer hohen Abtastfrequenz benötigt, welche gleichzeitig unempfindlich gegen mechanische Beschädigungen durch heftige Druckstöße sind. Die Auswertung des Druck-Zeit-Signals hinsichtlich der STK des Explosionsdrucks und der Druckanstiegsgeschwindigkeit kann eine Glättung des Messsignals erfordern. Für Bestimmungsverfahren unter nichtatmosphärischen Bedingungen müssen Anforderungen an die Messtechnik sowie Grenzwerte für die Auswertbarkeit definiert werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zu den aufgezeigten Fragestellungen werden in der vorliegenden Arbeit dargestellt. Damit wird der bisherige Wissensstand in der Form weiterentwickelt, dass konkrete Vorschläge für Bestimmungsverfahren unter nichtatmosphärischen Bedingungen formuliert werden können. Die Bearbeitung des mit der vorliegenden Arbeit verbundenen TNS-Forschungsvorhabens („Transfer von Forschungs- und Entwicklungsergebnissen durch Normung und Standardisierung“ [17]) gliederte sich in acht verschiedene Arbeitspakete (AP), welche sich im Wesentlichen an den bereits aufgezeigten Fragestellungen orientieren.

- 1) Bewertung vorhandener Bestimmungsverfahren
- 2) Untersuchung und Bewertung eines geeigneten Zündkriteriums



- 3) Weiterentwicklung und Charakterisierung einer geeigneten Zündquelle
- 4) Ermittlung der Mindestanforderung an die Messtechnik
- 5) Bestimmung von Grenzwerten für Druckanstiegsgeschwindigkeiten bei anderen Oxidationsmitteln als Luft
- 6) Ermittlung der druckabhängigen Mindestvolumina der Explosionsgefäße
- 7) Untersuchungsbegleitende Arbeiten
- 8) Erstellung des Abschlussberichts

Die experimentellen Untersuchungen waren Bestandteil der AP 2 - 6. In dieser Arbeit werden die Ergebnisse bezüglich der STK der Explosionsgrenzen, der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK), des maximalen Explosionsdrucks ( $p_{\max}$ ) und des maximalen zeitlichen Druckanstiegs ( $(dp/dt)_{\max}$ ) dargestellt. Die Bearbeitung von zwei Teilgebieten des Projektes erfolgte im Rahmen von zwei Masterarbeiten [18] [19]. Experimentelle Ergebnisse hinsichtlich der STK Zündtemperatur sind Bestandteil einer weiteren Dissertation (u. a. [20], Dissertation im Druck).

In Kapitel 2 wird ein Überblick zu STK gegeben. Neben der Einordnung bezüglich des Explosionsschutzes wird auch der quantitative Einfluss der nichtatmosphärischen Bedingungen erläutert. Kapitel 3 stellt die Bestimmungsverfahren mit den apparativen Einflussparametern unter atmosphärischen (Abs. 3.2 – 3.3) und, soweit bekannt, unter nichtatmosphärischen Bedingungen (Abs. 3.4) vor. Im Anschluss (Kapitel 4) folgt die Beschreibung der Versuchsaufbauten für die experimentellen Untersuchungen. Die Ergebnisse der Arbeit werden im Kapitel 5 präsentiert und diskutiert, wobei sich die Gliederung an den fünf experimentellen Arbeitspaketen (2-6, s. o.) orientiert. Lediglich die Ergebnisse der AP 4 (Messtechnik) und 5 (Druckanstiegsgeschwindigkeiten) sind in Abschnitt 5.4 zusammengefasst. Resultierend aus den Ergebnissen in Kapitel 5 sind in Kapitel 6 Vorschläge für zwei neue Bestimmungsverfahren aufgeführt.

---

## 2 Sicherheitstechnische Kenngrößen

### 2.1 Gesetzliche Regelungen mit Bezug zu STK

Auf europäischer Ebene werden Regelungen zum Explosionsschutz in der ATEX-Produkt-richtlinie (2014/34/EU: Kap. 1, Art. 2) und der ATEX-Betriebsrichtlinie (1999/92/EG: Abs. 1, Art. 2) getroffen. Sowohl die Produkt- als auch die Betriebsrichtlinie definieren den Geltungsbereich nur für atmosphärische Bedingungen [2] [3]. In Deutschland wurde die Produktrichtlinie in der Explosionsschutzverordnung (Produktsicherheitsgesetz) und die Betriebsrichtlinie in der Betriebssicherheitsverordnung (Arbeitsschutzgesetz) sowie der Gefahrstoffverordnung umgesetzt. Die Explosionsschutz- und Betriebssicherheitsverordnung beschränken sich in der Definition einer explosionsfähigen Atmosphäre ebenfalls nur auf atmosphärische Bedingungen [21] [22]. In der Gefahrstoffverordnung (gründet sich im Arbeitsschutzgesetz sowie dem Chemikaliengesetz) wird explizit darauf hingewiesen, dass sich STK im Falle von nicht-atmosphärischen Bedingungen verändern können. Diese Veränderungen sind im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung zu ermitteln und zu berücksichtigen (GefStoffV: § 6, Abs. 4) [23]. Daraus leitet sich z. B. für den Betreiber einer Prozessanlage mit nichtatmosphärischen Bedingungen das direkte gesetzliche Erfordernis ab, STK unter den jeweiligen Bedingungen zu ermitteln.

Zur Konkretisierung der Verordnungen gibt es ergänzende Technische Regeln. Für die Betriebssicherheitsverordnung sind das die Technischen Regeln für Betriebssicherheit (TRBS), für die Gefahrstoffverordnung die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS). Für den Explosionsschutz relevant ist dabei die TRBS 2152, Teil 1 - 4 und die textgleichen TRGS 720 - 722. Im allgemeinen Teil der TRBS 2152 (bzw. TRGS 720) sind für die Beurteilung von Explosionsgefahren relevante STK (z. B. Explosionsgrenzen, Zündtemperatur) erläutert. Der Anwendungsbereich der TRGS erstreckt sich ausschließlich auf atmosphärische Bedingungen [24]. Der Teil 1 der TRBS 2152 (bzw. TRGS 721) verweist darauf, dass, wenn erforderliche STK nicht bekannt sind, die entsprechenden Werte bestimmt werden müssen. In der Regel sind bekannte Werte nur für atmosphärische Bedingungen vorhanden [25]. Es wird allerdings auch auf die Problematik von STK unter nichtatmosphärischen Bedingungen verwiesen.

Über die Technischen Regeln hinaus gibt es sogenannte Berufsgenossenschaftliche Regeln (BGR). Diese sollen Unternehmern Hilfestellung bei der Umsetzung ihrer gesetzlichen Pflichten in Bezug auf den Arbeitsschutz geben. Die Empfehlungen zum Explosionsschutz finden sich in der BGR 104 (Explosionsschutz-Regeln), welche sich an der TRBS 2152 orientiert. Es wird hier ebenfalls erwähnt, dass sich STK bei nichtatmosphärischen Bedingungen verändern (z. B. Erweiterung des Explosionsbereiches durch Anstieg des Drucks) [26].

### 2.2 Normung im Bereich der STK

Für die Sicherheit im Umgang mit explosionsfähigen Gemischen ist es notwendig, zuverlässige und vergleichbare Daten zu erhalten. Die Werte für STK sind in gewissem Umfang auch vom Messverfahren abhängig. Daher ist eine Vielzahl von Bestimmungsverfahren genormt. Ziel des in Kapitel 1 beschriebenen TNS-Vorhabens ist es, eine Reihe von STK-Bestimmungsverfahren für nichtatmosphärische Bedingungen in Form von Normen zu veröffentlichen. Hierzu wurde das TNS-Projekt durch das DIN Deutsches Institut für Normung (Arbeitsausschuss NA 095-02-09 AA: Kenngrößen für Stäube, Gase und Dämpfe) begleitet. Über diesen Ausschuss können Normenvorschläge in das zuständige europäische Spiegelgremium (CEN TC 305/WG 1: Eigenschaften brennbarer Stoffe) eingebracht werden.

Neben dem europäischen Normungskomitee CEN (Comité Européen de Normalisation) gibt es weltweit zahlreiche weitere Normungsorganisationen. Im Bereich der STK sind das IEC (International Electrotechnical Commission) und das ASTM (American Society for Testing and Materials) von Bedeutung. Die Anwendung der ASTM-Normen ist in Europa nicht verpflichtend. Mehrere ASTM-Normen sind jedoch für die vorliegende Arbeit relevant und werden in die Diskussion in Kapitel 3 einbezogen. Im Abschnitt 2.3 werden die für die Arbeit relevanten STK definiert und eingeordnet. Die genormten Bestimmungsverfahren werden unter Einbeziehung des Einflusses der apparativen Parameter in Kapitel 3 dargestellt.

### 2.3 STK von Gasen und Dämpfen

#### 2.3.1 Charakterisierung von STK brennbarer Gase und Dämpfe

Der sichere Umgang mit chemischen Produkten und Reaktionsgemischen erfordert die Kenntnis der gefährlichen Stoff- und Prozesseigenschaften. Die Beurteilung des Gefährdungspotentials erfolgt üblicherweise mithilfe von STK. Diese Kenngrößen sind quantitative Aussagen zu Eigenschaften von Stoffen bzw. Stoffgemischen [4, 27] und Prozessen. Anwendungsfelder sind die Bewertung von Explosionsgefahren mit der Auslegung geeigneter Schutzmaßnahmen (z. B. Prozessindustrie) und die Klassifizierung von gefährlichen Stoffen und Gütern. STK sind, wie physikalisch-chemische Stoffeigenschaften (z. B. Siedepunkt), abhängig von den Umgebungsbedingungen (z. B. Druck, Temperatur).

Im Gegensatz zu diesen Stoffeigenschaften sind STK auch vom Bestimmungsverfahren abhängig. Einfluss auf die ermittelten Werte kann sowohl die Prüfapparatur (z. B. Zündquelle, Zündgefäß) als auch das Prüfverfahren (z. B. Zündkriterium, Schrittweite bei der Variation des Brennstoffanteils) haben. Für STK brennbarer Gase und Dämpfe ist ein weiterer Einflussparameter der an der Reaktion beteiligte Oxidator (z. B. Luft, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O). STK müssen vergleichbar und reproduzierbar sein. Die Prüfverfahren sollten einheitlich sein und möglichst viele praktische Anwendungsfälle abdecken.

Im Explosionsschutz wird neben STK auch der Begriff der Explosionskenngröße verwendet. Damit werden STK zusammengefasst, die Explosionsvorgänge betreffen. Diese Kenngrößen sind quantitative Angaben zu den Voraussetzungen für eine Explosion sowie deren Auswirkungen. Explosionskenngrößen für Gase und Dämpfe sind Explosionsgrenzen, maximaler Explosionsdruck ( $p_{\max}$ ), maximaler zeitlicher Druckanstieg  $(dp/dt)_{\text{ex}}$ , Zündtemperatur sowie SGK. Neben den Explosionskenngrößen gibt es eine Vielzahl weiterer STK (z. B. Flammpunkt für Flüssigkeiten [28], Glimmtemperatur für abgelagerte Stäube [29]).

Für die vorliegende Arbeit beschränkt sich die Darstellung der Explosionskenngrößen auf brennbare Gase und Dämpfe. Nach der Verordnung zum GHS (Globally Harmonized System of Classification, Labelling and Packaging of Chemicals, [30]) ist ein Gas ein Stoff, welcher bei  $T = 50\text{ °C}$  einen Dampfdruck von  $p > 3\text{ bar}$  hat oder bei  $T = 20\text{ °C}$  und  $p = 1,013\text{ bar}$  vollständig gasförmig ist. Im Gegensatz dazu hat eine Flüssigkeit einen Dampfdruck von  $p < 3\text{ bar}$  bei  $T = 50\text{ °C}$  oder ist bei  $T = 20\text{ °C}$  und  $p = 1,013\text{ bar}$  nicht vollständig gasförmig. Ein Dampf ist in diesem Zusammenhang die gasförmige Phase eines Stoffes oder Gemisches, die aus einer flüssigen Phase hervorgegangen ist [30]. Drücke werden in der vorliegenden Arbeit einheitlich in bar angegeben (atmosphärisch:  $p_0 \approx 1\text{ bar}$ ).

Weitere Begriffe sind zur Vereinheitlichung in Normen definiert. In Bezug auf explosionsfähige Atmosphären ist hier die EN 1127-1 relevant [31]. Zur Begriffsdefinition wird dabei auf die EN 13237 verwiesen [32]. Danach ist eine Explosion eine plötzliche Oxidations- oder Zerfallsreaktion mit Anstieg der Temperatur, des Drucks oder beider gleichzeitig [32]. In Abschnitt 3.1 werden der Zündvorgang sowie der Ablauf einer Explosion detaillierter beschrieben. Die weitere Arbeit bezieht sich auf die STK Explosionsgrenzen, SGK,  $p_{\max}$  und  $(dp/dt)_{\max}$ .

Darüber hinaus werden zwei weitere Kenngrößen erläutert: die MZE und die Normspaltweite. Die Bestimmungsverfahren dieser STK sind kein Bestandteil der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit. Die Wirksamkeit von Zündquellen sowie deren quantitative Beeinflussung durch nichtatmosphärische Bedingungen sind jedoch eng mit der MZE verbunden. Die Normspaltweite korreliert im Wesentlichen mit dem Löschabstand. Dieser ist für die Untersuchungen zu Mindestvolumina von Zündgefäßen von Bedeutung. Daher soll auch der Einfluss der nichtatmosphärischen Bedingungen auf diese STK dargestellt werden. Für die weitere Betrachtung der STK ist es sinnvoll, diese in Kategorien einzuordnen:

- STK zur Beurteilung der Explosionsfähigkeit
- STK zur Beurteilung der Entzündbarkeit
- STK zur Beurteilung der Reaktionsausbreitung
- STK zur Beurteilung der Wirkung einer Explosion

Die Einordnung orientiert sich dabei an dem Ablauf einer Explosion [4]. Unter Punkt 2.3.2 – 2.3.5 werden die STK definiert sowie der quantitative Einfluss der nichtatmosphärischen Bedingungen beschrieben. Die Bestimmungsverfahren mit den apparativen Einflussparametern werden im Kapitel 3 beschrieben.

### 2.3.2 STK zur Beurteilung der Explosionsfähigkeit

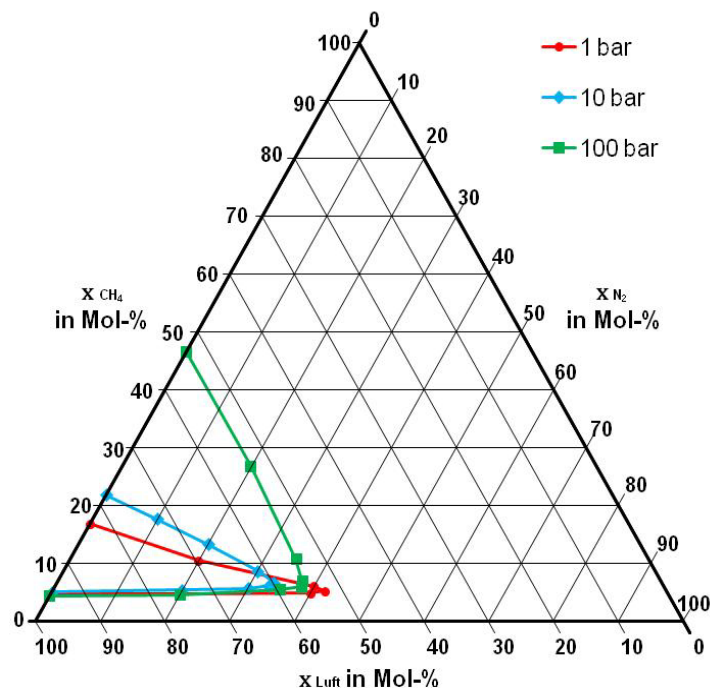
Mit den STK Explosionsgrenzen und SGK wird die Explosionsfähigkeit eines Gemisches beschrieben. Weitere STK, welche in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet wurden, sind der Flammpunkt, der Explosionspunkt sowie für chemisch instabile Gase (z. B. Acetylen, Etylenoxid) die Druck- bzw. Temperaturgrenzen der Instabilität. Ob sich nach einer Zündung in einem Gemisch aus brennbarem Gas/Dampf und Oxidator eine Reaktion ausbreitet, hängt insbesondere vom Mischungsverhältnis der Komponenten ab. Zur Vereinfachung wird im weiteren Verlauf der Arbeit für die brennbare Komponente nur der Begriff Brenngas (BG) verwendet, obwohl die Aussagen auch für brennbare Dämpfe gelten. In einem Brenngas/Oxidator-Gemisch ist eine selbstständige Reaktionsausbreitung nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich möglich, dem Explosionsbereich. Dieser wird im brenngasarmen Bereich durch die untere Explosionsgrenze (UEG in Mol-%) und im brenngasreichen Bereich durch die obere Explosionsgrenze (OEG in Mol-%) begrenzt [33].

In dieser Arbeit werden die Stoffmengenanteile  $x$  (z. B. Explosionsgrenzen: Anteil Brenngas geteilt durch die Summe aller Komponenten) in Mol-% angegeben. Ebenfalls gebräuchlich ist die Angabe in Vol.-%. Bei atmosphärischen Bedingungen sowie geringen Überdrücken stimmen die Anteile Vol.-% und Mol-% in der Regel überein [34]. Unter hohem Druck weicht das Verhalten realer Gase jedoch häufig vom Verhalten idealer Gase ab (vgl. Pkt. 4.2.3).

Nach Definition in der europäischen Norm ist die Explosionsgrenze selbst nicht Teil des Explosionsbereiches [12]. Dies soll auch für die vorliegende Arbeit gelten. In der älteren deutschen Literatur wird für Explosionsgrenzen auch der Begriff Zündgrenzen verwendet. In der englischen Literatur finden sich die Begriffe „flammability limits“ oder „explosion limits“. Die Bedeutung der Begriffe muss nicht übereinstimmen [35]. In der Vergangenheit wurde bereits eine Vielzahl von Explosionsgrenzen bestimmt und in Sammelwerken veröffentlicht (z. B. [36] [37] [38]). Ein Großteil der darin enthaltenen Werte bezieht sich auf binäre Gemische mit Luft als Oxidator bei Umgebungsdruck und –temperatur. Eine große Anzahl bewerteter Explosionsgrenzen findet sich in der Stoffdatenbank CHEMSAFE [39].

Um Explosionsgefahren durch Gemische auszuschließen, müssen die Komponenten in einem Mischungsverhältnis außerhalb des Explosionsbereiches vorliegen. Für binäre explosionsfähige Gemische besteht die Möglichkeit, Brenngas hinzuzugeben, bis die OEG überschritten ist oder den Anteil der Oxidatorkomponente zu erhöhen, bis die UEG erreicht ist. Eine dritte, im Explosionsschutz weit verbreitete Vorgehensweise ist die Inertisierung. Dazu

wird eine inerte Komponente (z. B.  $N_2$ ,  $CO_2$ ) zum Gemisch zugegeben, bis dieses nicht mehr explosionsfähig ist. In einem ternären Gemisch ist die Angabe der Grenzen des Explosionsbereiches nicht mehr mit einem einzelnen Wert möglich. Die Beschreibung erfolgt daher üblicherweise im Dreiecksdiagramm, z. B. Abbildung 1 für das System  $CH_4/N_2/Luft$ .

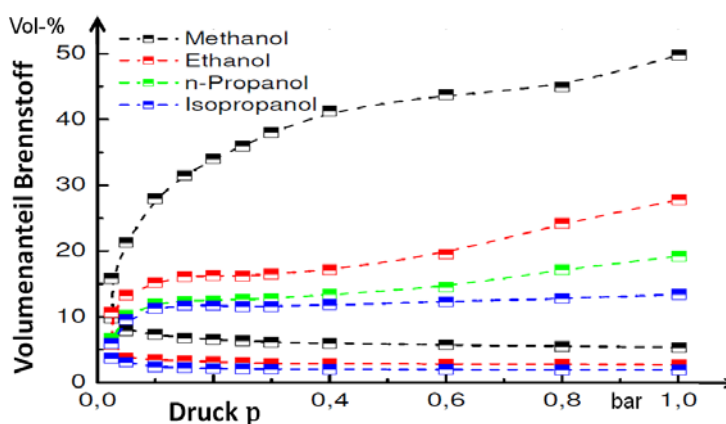


**Abb. 1:** Explosionsbereich  $CH_4/N_2/Luft$  bei  $p_0 = 1$  bar (rot),  $p_0 = 10$  bar (blau) und  $p_0 = 100$  bar (grün) [33]

Die linke Achse gibt den  $CH_4$ -Anteil an. Die Punkte auf dieser Achse sind binäre Gemische aus  $CH_4/Luft$ . Die beiden Werte des roten Graphen auf der  $CH_4$ -Achse sind somit die UEG ( $x_{CH_4} = 4,6$  Mol-%) und die OEG ( $x_{CH_4} = 16,8$  Mol-%) von  $CH_4/Luft$  bei einem Druck von  $p_0 = 1$  bar. Die weiteren Punkte, die den Explosionsbereich bei  $p_0 = 1$  bar begrenzen, wurden bei einem konstanten Inertgasanteil von  $x_{N_2} = 20$  Mol-% und  $x_{N_2} = 40$  Mol-% bestimmt.  $CH_4$  zeigt dabei den für viele Brenngase typischen dreieckigen Verlauf des Explosionsbereiches. Die UEG verläuft mit steigendem Inertgasanteil nahezu parallel zur Oxidator(Luft-)achse. An der OEG nimmt der Brenngasanteil mit steigendem Inertgasanteil ab, bis die Grenzlinien zusammenfallen. Bei weiter ansteigendem Inertgasanteil ist eine selbstständige Reaktionsausbreitung nicht möglich. Die Spitze des Explosionsbereiches (vgl. Abb. 1) wird als Luftgrenzkonzentration bezeichnet [40]. In vielen praktischen Fragestellungen ist Luft Bestandteil des Gemisches. Daher wird Luft häufig als Oxidatorkomponente im Diagramm aufgetragen. Die Luftgrenzkonzentration kann direkt in die SGK umgerechnet werden. Die SGK ist der maximale Anteil an Sauerstoff in einem Gesamtgemisch, bis zu dem unabhängig von der Zusammensetzung der weiteren Komponenten keine explosionsfähigen Gemische entstehen [4]. An der BAM wurde bereits eine größere Anzahl von Explosionsgrenzen für Dreiecksdiagramme verschiedener Brenngas/Inertgas/Oxidator-Kombinationen bestimmt (siehe [33]).

Die Abhängigkeit des Explosionsbereiches vom Anfangsdruck wurde in der Vergangenheit vielfach untersucht [5] [15] [41] [42] [43] [44] und auch prinzipiell beschrieben [8]. Mit steigendem Anfangsdruck weitet sich der Explosionsbereich insgesamt stark auf. Während sich die UEG kaum verändert, steigt die OEG für die meisten Stoffe stark an. Im Bereich ( $1 \leq p_0 \leq 100$ ) bar ist die Druckabhängigkeit in den unteren Dekaden am größten und nimmt mit steigendem Druck ab. In Abbildung 1 sind die Explosionsbereiche für  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{Luft}$  bei  $p_0 = (10; 100)$  bar aufgeführt. Bisherige Untersuchungen zeigen auch, dass es bis zu einem Anfangsdruck von  $p_0 = 10$  bar zu einem geringfügigen Anstieg der UEG kommt, ehe diese bei einem weiteren Anstieg des Drucks abfällt. Die Zu- bzw. Abnahme der UEG liegt insgesamt im Bereich von einigen zehntel Mol-%. Mit steigendem Anfangsdruck kommt es zu einem deutlichen Anstieg der OEG, wodurch sich der Explosionsbereich insgesamt stark erweitert [4]. Ausnahmen sind die Explosionsbereiche von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ . Bei diesen Stoffen verengt sich der Explosionsbereich mit steigendem Druck [41] [42]. Für  $\text{H}_2$ ,  $p_0 = 1$  bar liegt der Explosionsbereich bei ( $4,3 < x_{\text{H}_2} < 78,5$ ) Mol-% und verengt sich bei  $p_0 = 100$  bar auf ( $5,8 < x_{\text{H}_2} < 74,1$ ) Mol-% [33].

Für Drücke unterhalb atmosphärischer Bedingungen verengt sich der Explosionsbereich, bis die UEG und die OEG im Mindestzünddruck zusammenfallen [45] (vgl. Abb 2).



**Abb. 2:** UEG/OEG einiger Alkohole bei  $p_0 \leq 1$  bar [45]

Zur Druckabhängigkeit der SGK gibt es wenige Messungen. Im Bereich bis  $p_0 = 10$  bar kommt es zu einem Anstieg der SGK mit Erhöhung des Anfangsdrucks [39].

In einer Reihe von Arbeiten wurde die Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen bereits untersucht [5] [15] [43] [44] sowie Werte dazu veröffentlicht [33] [37] [39]. Mit Erhöhung der Anfangstemperatur weitet sich der Explosionsbereich, die UEG sinkt und die OEG steigt. Für  $\text{C}_3\text{H}_8$  erweitert sich der Explosionsbereich von ( $1,7 < x_{\text{C}_3\text{H}_8} < 10,8$ ) Mol-% bei  $T_0 = 20$  °C auf ( $1,2 < x_{\text{C}_3\text{H}_8} < 13,4$ ) Mol-% bei  $T_0 = 250$  °C [33]. Bis zur Annäherung an die Zündtemperatur folgt die Änderung der Explosionsgrenzen mit steigender Anfangstemperatur näherungsweise einem linearen Zusammenhang. Die Vergrößerung des Explosionsbereiches erfolgt durch den verringerten notwendigen Energieeintrag, um ein Gasgemisch auf die Temperatur

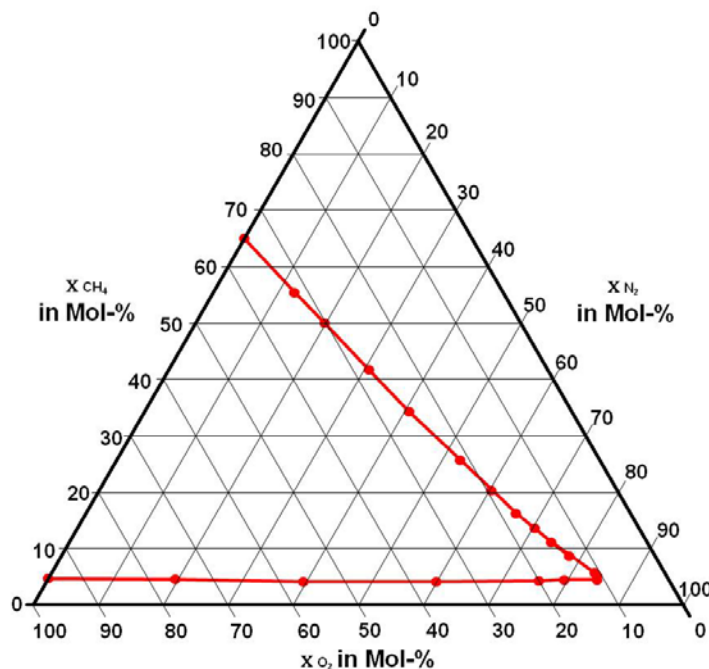
zu erwärmen, ab der die Reaktion selbstständig verläuft [8]. Bei Anfangstemperaturen in der Nähe der Zündtemperatur kann es zu Vorreaktionen kommen, welche die Zusammensetzung des Anfangsgemisches undefiniert verändern. Die Bestimmung der Explosionsgrenzen unter diesen Bedingungen ist nicht sinnvoll. Für SGK bei erhöhten Anfangstemperaturen sind vergleichsweise wenig experimentelle Daten vorhanden. In Tabelle 1 sind für drei ternäre Stoffsysteme die SGK bei erhöhten Anfangstemperaturen aufgeführt. Es zeigt sich, dass die SGK mit steigender Temperatur kontinuierlich absinkt.

**Tab. 1:** SGK in Abhängigkeit der Anfangstemperatur [33]

T in °C	20	100	200	300	400
SGK in Mol-%, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /Luft	4,3	3,9	2,9	2,2	1,3
SGK in Mol-%, CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> /Luft	9,9	9,8	8,3	7,3	5,8
SGK in Mol-%, CO/Ar <sup>a</sup> /Luft	3,5	2,7	2,2	1,6	1,4

<sup>a</sup> 2 Mol-% Wasserdampfanteil in Ar

Wird anstelle von Luft reiner Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet, erweitert sich der Explosionsbereich stark [10] [27] [33] [36] [37] [39] [46] [47]. In Abbildung 3 ist der Explosionsbereich für CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> bei p<sub>0</sub> = 1 bar dargestellt (vgl. mit Abb. 1). Die UEG bleibt im Vergleich zu Luft nahezu konstant, da der Oxidator die Überschusskomponente ist und die Grenze durch den mangelnden Brennstoff bestimmt wird. Außerdem weist der Stickstoff in Luft eine ähnliche molare Wärmekapazität auf wie Sauerstoff. An der OEG ist der Oxidator die Mangelkomponente. Dadurch verschiebt sich der Ast der OEG deutlich nach oben (vgl. Abb. 3).



**Abb. 3:** Explosionsbereich CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> bei p<sub>0</sub> = 1 bar [33]

Das Oxidationspotential von Oxidatoren kann mit Hilfe des Sauerstoffäquivalenzfaktors (C<sub>i</sub>) verglichen werden. Dieser wird nach dem Verfahren nach DIN EN ISO 10156 bestimmt und ist per Definition für Sauerstoff C<sub>i</sub> = 1,0. Als Referenzstoff wird Ethan verwendet. Der Sauer-

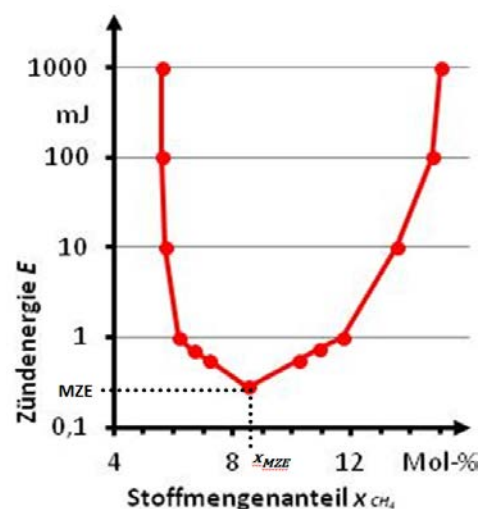


stoffäquivalenzfaktor für Luft liegt bei  $C_i = 0,21$  und für  $N_2O$  bei  $C_i = 0,42$  [48]. Demnach hat  $N_2O$  ein höheres Oxidationspotential als Luft, jedoch ein geringeres als reiner Sauerstoff. Eine Abschätzung der Spitze des Explosionsbereiches (SGK für  $O_2$  bzw. Oxidationsmittelgrenzkonzentration für andere Oxidatoren) kann vorgenommen werden, da diese umgekehrt proportional zu  $C_i$  ist [49]. Eine Reihe von Explosionsgrenzen wurde bereits in den technisch bedeutenden Oxidationsmitteln  $NO$  ( $C_i = 0,26$  [33]) und  $N_2O$  bestimmt [50] [51] [52] [46]. Gegenüber Luft kommt es zu einer Vergrößerung des Explosionsbereiches. Vereinzelt wurden auch Explosionsgrenzen mit  $Cl_2$  ( $C_i = 0,67$  [33]) und  $F_2$  als Oxidator bestimmt [53] [54]. Diese bewirken ebenfalls eine Erweiterung des Explosionsbereiches.

### 2.3.3 STK zur Beurteilung der Entzündbarkeit

Im Umgang mit Brenngasen ist eine explosionsfähige Atmosphäre nicht immer vermeidbar. Diese kann z. B. bei der ungewollten Freisetzung eines brennbaren Stoffes und anschließender Durchmischung mit Luft entstehen. Die Beurteilung, ob die Energie einer vorhandenen Zündquelle für eine Zündung ausreichend ist, erfolgt mit den STK Zündtemperatur und MZE. Die Zündtemperatur ist die niedrigste Temperatur einer heißen Oberfläche, bei der sich ein Brenngas/Oxidator-Gemisch entzündet [55]. Ein weiteres Beispiel ist die Zündung durch adiabate Kompression [56]. Sowohl die STK Zündtemperatur als auch das Bestimmungsverfahren wurden in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet (vgl. Kap. 1).

Die Zündenergie ist die Energie einer externen Zündquelle, die notwendig ist, damit es in einem zündfähigen Brenngas/Oxidator-Gemisch zu einer selbstständigen Flammenfortpflanzung kommt. Die Zündenergie ist abhängig von der Gemischzusammensetzung. Die MZE ist dabei der niedrigste Wert aller Zündenergien für das zündfähigste Gemisch. In Abbildung 4 ist die Zündgrenzkurve für  $CH_4$ /Luft dargestellt. Es ist erkennbar, dass die notwendige Zündenergie im Explosionsbereich ein Minimum aufweist und zu den Explosionsgrenzen hin ansteigt. Für  $CH_4$  beträgt die MZE  $E_{Zünd} = 0,28$  mJ bei einem Stoffmengenanteil von  $x_{CH_4} = 8,5$  Mol-%. Die Zündenergie bzw. MZE ist darüber hinaus auch eine stoffabhängige Kenngröße. Stoffe mit einer geringen MZE sind  $H_2$  ( $E_{Zünd} = 0,016$  mJ) und  $C_2H_2$  ( $E_{Zünd} = 0,019$  mJ). Dagegen haben  $NH_3$  ( $E_{Zünd} = 14$  mJ) und  $CH_2Cl_2$  ( $E_{Zünd} = 9300$  mJ) eine hohe MZE. Mit steigendem Druck und steigender Temperatur sinkt die MZE [4] (vgl. Pkt. 3.1.2).



**Abb. 4:** Zündenergie für  $CH_4$ /Luft in Abhängigkeit von  $x_{CH_4}$  [27]

### 2.3.4 STK zur Beurteilung der Reaktionsausbreitung

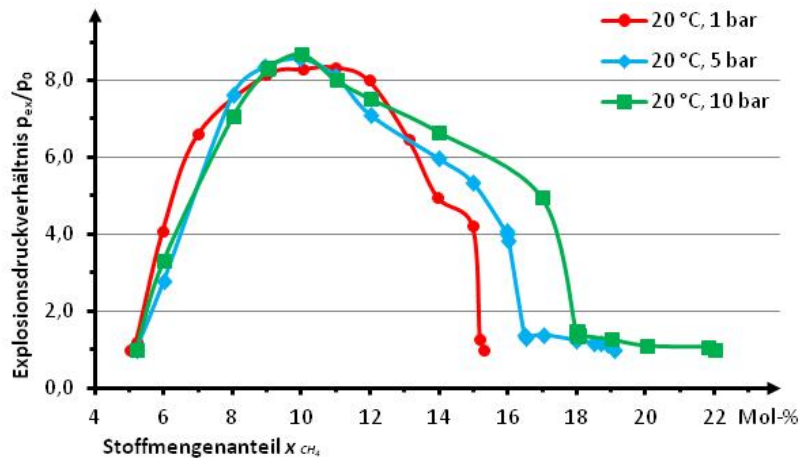
Die Charakterisierung der Reaktionsausbreitung erfolgt unter anderem mit den STK Ausbreitungsgeschwindigkeit und Normspaltweite. In Abschnitt 3.1 wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit im Zusammenhang mit der Ausbreitung einer Flammenfront diskutiert. Die Grenzspaltweite ist die Spaltweite, bei der ein Flammendurchschlag durch einen Spalt gerade nicht mehr erfolgt. Mit einer Apparatur aus zwei Halbschalen mit einem 25 mm langen Spalt wird die Grenzspaltweite für ein definiertes Gemisch bestimmt [57]. Durch Variation der Gemischzusammensetzung und des Spaltabstandes wird der geringste Wert der Grenzspaltweite, die Normspaltweite (NSW), ermittelt. Die Normspaltweite wird insbesondere zur Auslegung von Flammensperren benötigt. Für einen Großteil der Brenngase in Luft liegt diese im Bereich von  $(0,5 \leq \text{NSW} \leq 1,5)$  mm [39]. Die Normspaltweite sinkt sowohl bei steigendem Druck als auch bei steigender Temperatur. Analog zur Normspaltweite im Explosionsschutz wird das Verlöschen einer Flamme an der Wand mit dem Begriff Löschabstand beschrieben. Dieser entspricht für ein festes Gemisch in etwa der zweifachen Grenzspaltweite [35]. Der Löschabstand (vgl. Pkt. 3.1.5) ist einer der limitierenden Faktoren für die minimale Größe geeigneter Zündgefäße (Volumen, Geometrie).

### 2.3.5 STK zur Beurteilung der Reaktionsauswirkung

Durch Vorkehrungen können die destruktiven Auswirkungen einer Explosion auf ein unbedenkliches Maß reduziert werden. Typische Maßnahmen sind die explosionsfeste Bauweise und die Druckentlastung. Die konstruktive Auslegung für den maximalen Explosionsdruck unterbindet im Falle einer Explosion das Bersten eines Behälters oder einer Anlage. Durch eine Druckentlastung wird ein unkontrolliertes Bersten verhindert. Die Druckentlastung erfolgt über Druckentlastungsflächen (z. B. Berstscheiben, Explosionsklappen). Die Maßnahmen erfordern die Kenntnis der STK maximaler Explosionsdruck ( $p_{\max}$ ) und maximaler zeitlicher Druckanstieg  $((dp/dt)_{\max})$ . Der Explosionsdruck ( $p_{\text{ex}}$ ) ist der höchste Druck, welcher bei einer Explosion in einem geschlossenen Gefäß auftritt. Der höchste Wert für  $p_{\text{ex}}$  bei Variation der Gemischzusammensetzung ist  $p_{\max}$ . Der höchste Wert der Steigung der Druck-Zeit-Kurve bei einer Explosion in einem geschlossenen Behälter wird als zeitlicher Druckanstieg  $((dp/dt)_{\text{ex}})$  bezeichnet. Der maximale Wert für  $(dp/dt)_{\text{ex}}$  bei Variation der Gemischzusammensetzung wird als  $(dp/dt)_{\max}$  bezeichnet [58].

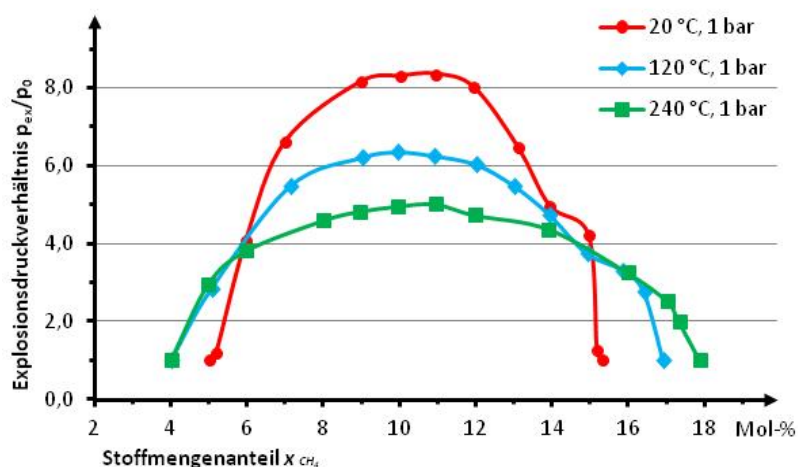
Neben  $p_{\text{ex}}$  in bar wird vielfach auch das dimensionslose Explosionsdruckverhältnis  $(p_{\text{ex}}/p_0)$  angegeben. Damit ist ein Vergleich der Drucksteigerung bei unterschiedlichen Anfangsdrücken möglich. In erster Linie ist  $p_{\text{ex}}/p_0$  von der Gemischzusammensetzung abhängig. In Abbildung 5 ist  $p_{\text{ex}}/p_0$  für  $\text{CH}_4/\text{Luft}$  in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil bei  $p_0 = 1$  bar dargestellt (roter Graph). Für die meisten Brenngase liegt  $p_{\max}$  im leicht überstöchiometrischen Bereich. Zu den Explosionsgrenzen hin fallen die Werte für  $p_{\text{ex}}$  ab. Für  $\text{CH}_4$ ,

sowie eine Vielzahl weiterer Brenngase liegt der maximale Explosionsdruck in Luft bei  $T_0 = 20\text{ °C}$  und Umgebungsdruck bei ( $8 \leq p_{\text{ex}} \leq 10$ ) bar [39].



**Abb. 5:** Explosionsdruckverhältnis von  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemischen über den Explosionsbereich bei  $T_0 = 20\text{ °C}$  und  $p_0 = 1\text{ bar}$  (rot),  $p_0 = 5\text{ bar}$  (blau) sowie  $p_0 = 10\text{ bar}$  (grün) [15]

In dem Maße, wie sich der Anfangsdruck erhöht, steigt auch  $p_{\text{ex}}$  bzw.  $p_{\text{max}}$ . Diese Abhängigkeit vom Anfangsdruck zeigt sich in Abbildung 5 in einem konstanten Explosionsdruckverhältnis. Der einzige Unterschied ist der größere Explosionsbereich bei höheren Drücken (vgl. Pkt. 2.3.2). Charakteristisch ist, dass sich mit steigendem Anfangsdruck an der OEG ein Bereich ausbildet, in dem es nur zu geringen Druckanstiegen kommt (vgl. Abb. 5;  $p_0 = 5\text{ bar}$ : ( $16,5 \leq x_{\text{CH}_4} \leq 19,5$ ) Mol-%;  $p_0 = 10\text{ bar}$ : ( $18,0 \leq x_{\text{CH}_4} \leq 22,0$ ) Mol-%). Mit steigender Temperatur sinken die Werte für  $p_{\text{max}}$ , da sich durch die geringere Dichte quantitativ weniger Gemisch im Zündgefäß befindet. In Abbildung 6 sind exemplarisch die Explosionsdruckverhältnisse für  $\text{CH}_4/\text{Luft}$  bei verschiedenen Anfangstemperaturen dargestellt. Die Werte zeigen auch gut die Erweiterung des Explosionsbereiches bei höheren Temperaturen.



**Abb. 6:** Explosionsdruckverhältnis von  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemischen über den Explosionsbereich bei  $p_0 = 1\text{ bar}$  und  $T_0 = 20\text{ °C}$  (rot),  $T_0 = 120\text{ °C}$  (blau) sowie  $T_0 = 240\text{ °C}$  (grün) [15]

Für O<sub>2</sub>-Anteile  $x_{O_2} > 21$  Mol-% im Oxidator erhöhen sich die Werte für  $p_{max}$ . (z. B. CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>:  $p_{max} = 16,6$  bar [27]). Im Gemisch mit N<sub>2</sub>O liegen die Werte für  $p_{max}$  noch über denen mit O<sub>2</sub> als Oxidator [46]. Gerade bei anderen Oxidationsmitteln als Luft muss berücksichtigt werden, dass eine Deflagration auch in eine Detonation umschlagen kann (vgl. Pkt. 3.1.4). Dabei können noch weit höhere Drücke auftreten. Bei sehr schnellen Reaktionen kann die Druck-Zeit-Kurve durch akustische Schwingungen überlagert werden. Für die Auswertung hinsichtlich der STK  $p_{max}$  und  $(dp/dt)_{max}$  kann es notwendig sein, die Messkurve zu glätten [58].

Neben Anfangsdruck, Temperatur, Oxidator und Turbulenz ist der maximale zeitliche Druckanstieg auch vom Volumen abhängig. Größere Zündgefäße ergeben systematisch kleinere Werte für  $(dp/dt)_{max}$ . Zur Maßstabsübertragung werden die Werte für  $(dp/dt)_{max}$  vielfach auf ein Volumen von  $V = 1$  m<sup>3</sup> normiert [58]:

$$K_G = \left( \frac{dp}{dt} \right)_{max} V^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

Gleichung 1 gilt nur unter gleichen Bedingungen, da die  $K_G$ -Werte ebenfalls von Druck, Temperatur und Turbulenz abhängig sind. Mit steigender Turbulenzintensität steigen auch die Werte für  $(dp/dt)_{max}$  bzw.  $K_G$ , da sich der Stoffumsatz pro Zeiteinheit erhöht (vgl. Pkt. 3.1.4). In der Tabelle 2 sind exemplarisch  $K_G$ -Werte für CH<sub>4</sub>/Luft aufgeführt. Mit steigendem Anfangsdruck steigen auch die Werte für  $(dp/dt)_{max}$  bzw.  $K_G$ , da die Gemischdichte und damit einhergehend der Stoffumsatz pro Volumeneinheit höher ist.

**Tab. 2:**  $K_G$ -Werte für CH<sub>4</sub>/Luft in Abhängigkeit von Druck (li.) und Temperatur (re.) [15]

		T <sub>0</sub> = 20 °C	
p <sub>0</sub> in bar		K <sub>G</sub> in (bar·m)/s	
1		75,3	
5		194,3	
10		266,9	

		p <sub>0</sub> = 1 bar	p <sub>0</sub> = 10 bar
T <sub>0</sub> in °C		K <sub>G</sub> in (bar·m)/s	K <sub>G</sub> in (bar·m)/s
20		75,3	266,9
120		82,6	494,5
240		77,1	506,0

Für die Temperaturabhängigkeit ist keine allgemeingültige Aussage für alle Stoffe möglich. Die Werte für 1 bar in Tabelle 2 sind für die aufgeführten Temperaturen etwa konstant. Durch den Anstieg der Temperatur kommt es auch zu einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Gleichzeitig sinken mit steigender Temperatur die Dichte und damit die Gemischkonzentration pro Volumeneinheit. Diese beiden Effekte haben eine gegenteilige Wirkung [4]. Im Gegensatz dazu erhöhen sich bei einem gleichzeitigen Anstieg von Druck und Temperatur die  $K_G$ -Werte (vgl. Tab. 2, rechts, rechte Spalte). Durch die höhere Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit und gleichzeitig erhöht sich durch den höheren Druck die Gemischkonzentration pro Volumeneinheit. Für reinen Sauerstoff als Oxidationsmittel kommt es, im Vergleich zu Luft, zu einem sehr starken Anstieg der  $K_G$ -Werte (z. B. C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>:  $K_{G, Luft} = 83$  (bar·m)/s;  $K_{G, O_2} = 10.594$  (bar·m)/s [11]). Hierbei muss berücksichtigt werden, dass es in reinem Sauerstoff, wie bei  $p_{max}$ , zu einem detonativen Reaktionsverlauf kommen kann.

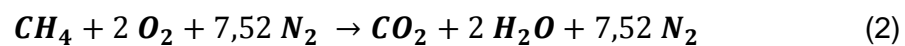
---

### 3 Bestimmungsverfahren für STK – Stand der Wissenschaft und Technik

#### 3.1 Theorie des Verbrennungsvorgangs

##### 3.1.1 Voraussetzung

Werden Brennstoff und Oxidationsmittel in einem geeigneten Mischungsverhältnis mit einer wirksamen Zündquelle gezündet, kommt es zu einer Oxidationsreaktion. Für die in Kapitel 2 vorgestellten STK ist der Brennstoff ein brennbares Gas oder brennbarer Dampf. Unter atmosphärischen Bedingungen ist das Oxidationsmittel Luft oder ein Luft/Inertgas-Gemisch. Für nichtatmosphärische Bedingungen kommen eine Vielzahl weiterer Oxidationsmittel in Betracht, z. B. reiner Sauerstoff, N<sub>2</sub>O oder Halogene. Das geeignete Mischungsverhältnis ist für gasförmige Stoffe der Explosionsbereich, begrenzt durch UEG und OEG (vgl. Pkt. 2.3.2). Für die stöchiometrische Verbrennung von CH<sub>4</sub> in Luft lautet die Reaktionsgleichung:



$$x_{\text{CH}_4, \text{stöch}} = 9,51 \text{ Mol} - \% ; \Delta_R H^0 = -890,4 \text{ kJ/Mol}$$

Bei der vollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entstehen als Reaktionsprodukte CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Die exotherme Reaktion eines CH<sub>4</sub>/Luft-Gemischs hat eine Standardreaktionsenthalpie von  $\Delta_R H^0 = -890,4 \text{ kJ/Mol}$  [59]. Der N<sub>2</sub>-Anteil der Luft ist inert, muss jedoch zur Berechnung der stöchiometrischen Konzentration berücksichtigt werden. Für die Verbrennung von CH<sub>4</sub>/Luft liegt die stöchiometrische Zusammensetzung bei  $x_{\text{CH}_4, \text{stöch}} = 9,51 \text{ Mol}\%$ . Im überstöchiometrischen Bereich wird ein Gemisch als fett bezeichnet, im unterstöchiometrischen Bereich als mager. Im fetten Bereich entstehen neben CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auch Produkte der unvollständigen Verbrennung, z. B. CO und molekularer Kohlenstoff (Ruß).

Flammentypen in Verbrennungsprozessen werden in Vormischflammen und nicht vorgemischte Flammen unterschieden. Diese kann man je nach Strömungstyp in laminar und turbulent differenzieren [60]. Die Bestimmungsverfahren für Explosionsgrenzen, SGK,  $p_{\text{max}}$  und  $(dp/dt)_{\text{max}}$  beruhen auf Zündversuchen. Genormte Verfahren garantieren bei der Herstellung von Prüfgemischen eine ausreichende Homogenisierung (z. B. EN 1839, Partialdruckverfahren: Rührer,  $(180 \leq t \leq 300) \text{ s}$ ). Vor einem Zündversuch muss sich das Gemisch in Ruhe befinden (z. B. EN 1839, Methode B:  $(60 \leq t \leq 120) \text{ s}$ ) [12]. Daher kommt es in den Zündversuchen der Bestimmungsverfahren (Explosionsgrenzen, SGK,  $p_{\text{max}}$ ,  $(dp/dt)_{\text{max}}$ ) direkt nach der Zündung zur Ausbreitung einer laminaren Vormischflamme. Je nach weiterem Verlauf können an der Flammenfront Turbulenzen auftreten.

#### 3.1.2 Fremdzündung

Bei der Fremdzündung wird ein Brenngas/Luft-Gemisch durch eine Zündquelle lokal zum Zünden gebracht. Durch die Temperaturerhöhung innerhalb des Zündvolumens der Zündquelle kommt es zur Einleitung einer Reaktion und anschließender Flammenfortpflanzung in das unverbrannte Gemisch [60]. Typische Zündquellen sind mechanisch erzeugte Funken, elektrische Funken, Zündflammen und Entladung statischer Elektrizität [31]. In den genormten Bestimmungsverfahren für STK sind u. a. Hochspannungsfunkenzünder, explodierender Draht und Gleitfunkenzünder beschrieben ([12] [13] [16], vgl. Unterpkt. 3.2.2.2). Bei einem Funkenzünder bildet sich zwischen den Elektroden ein Plasmakanal aus, der anfänglich eine sehr hohe Temperatur (ca.  $T = 60.000 \text{ K}$ ) aufweist. Bei weiterer Expansion des Plasmas sinkt die Temperatur auf einige tausend Kelvin und entspricht eher einem heißen Gaskern [4]. Bei der Zündung mit einem explodierenden Draht entsteht durch leitfähiges Plasma ein expandierender Lichtbogen, der das umgebende Gasgemisch erhitzt [61]. Die Ausbildung des heißen Gaskerns durch die Zündquellen ist unabhängig vom Gemisch.

Ob es in einem zündfähigen Gemisch (vgl. Pkt. 2.3.2) zu einer Zündung kommt, hängt vom Volumen und der Energie des Gaskerns ab. In den direkt angrenzenden Schichten des Gaskerns kommt es zu stark exothermen Kettenreaktionen [61]. Je nach Zusammensetzung des Gemischs überwiegen die Reaktionen der Kettenverzweigung gegenüber denen des Kettenabbruchs. In einem zündfähigen Gemisch kommt es dadurch zu einem exponentiellen Anstieg von Radikalen und einer Kettenexplosion. Dieser Prozess ist mit einer erheblichen Energiefreisetzung verbunden [60].

Im Gaskern beträgt die Temperatur durch den elektrischen Zündvorgang einige tausend Kelvin. In der direkt angrenzenden Schicht der Kettenreaktionen ändert sich hingegen die Temperatur kaum. Der Grund dafür ist die sehr kurze Zeitdauer des elektrischen Zündvorgangs. Die Ausprägung des Plasmakanals bei der Funkenzündung ist in  $t \leq 10^{-8} \text{ s}$  abgeschlossen. In der umgebenden Schicht kommt es erst nach der, für jedes Gemisch charakteristischen, Induktionszeit ( $t_{\text{ind}}$ ) zu einem signifikanten Temperaturanstieg. Die zündwilligsten Kohlenwasserstoff/Luft-Gemische haben eine Induktionszeit von  $t_{\text{ind}} \approx 100 \mu\text{s}$  und die zündwilligsten  $\text{H}_2$ /Luft-Gemische von  $t_{\text{ind}} \approx 20 \mu\text{s}$ . Nach der Induktionszeit entscheidet sich, ob es zu einer selbstständigen Reaktionsausbreitung kommt. Die Zeitdauer für den Beginn der thermischen Zündung liegt somit drei bis vier Dekaden über der des elektrischen Zündvorganges. Kommt es zu einer Entzündung, geht die bisher erzwungene Verbrennung im Funkenkanal in eine selbstständige Flammenfortpflanzung zum unverbrannten Gemisch über (vgl. Punkt 3.1.4). Anderenfalls fällt der Gaskern, nachdem er seine Energie an die Umgebung abgegeben hat, in sich zusammen [4] [60].

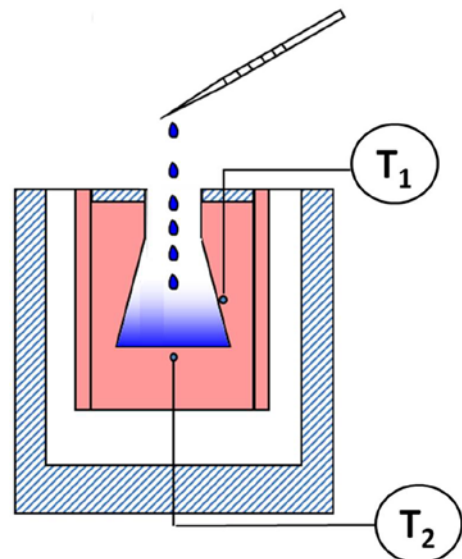
Betrachtet man den Zündprozess als Kugel mit einer sphärischen Ausbreitung, besitzt dieser zu Beginn, durch den sehr kleinen Radius, ein ungünstiges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Die Wärmeproduktion ist proportional zum Volumen, wohingegen die Wärmeverluste abhängig von der Oberfläche sind. Das Volumen einer Kugel ist in der dritten Potenz des Radius abhängig, die Oberfläche in der zweiten Potenz. Das Verhältnis der Wärmeproduktion zum Wärmeverlust ist damit proportional zum Radius des Gaskerns. Sind die Energieverluste gegenüber der Energiegewinnung zu groß (sehr kleine Radien), kommt es zum Verlöschen. Für eine Entzündung muss der Energieeintrag durch die heiße Gasentladung (z. B. Funken des Funkenzünders) theoretisch einen kleinen Teil des Gemisches auf die adiabate Flammentemperatur ( $T_{ad}$ ) erwärmen. Die adiabate Flammentemperatur ist die Temperatur, welche ein Gemisch bei der Reaktion annimmt, wenn keine Wärmeverluste an die Umgebung auftreten [35]. Für die Erwärmung auf  $T_{ad}$  ist die Zündenergiedichte notwendig. Diese ergibt sich aus der Zündenergie und dem Zündvolumen (nicht zu verwechseln mit der Mindestgröße des Zündbehältnisses) und ist abhängig vom Gemisch [60]. Für die zündwilligsten Kohlenwasserstoff/Luft-Gemische liegt das Zündvolumen in einer Größenordnung von  $V \approx 1 \text{ mm}^3$  [62]. Die Zündenergie bzw. MZE wurde bereits als STK unter Punkt 2.3.3 näher erläutert.

Gegenüber atmosphärischen Bedingungen verändern sich unter nichtatmosphärischen Bedingungen auch die notwendigen Voraussetzungen für eine Zündung. Bei einem Anstieg des Anfangsdrucks sinkt die Zündenergie [27]. Durch die größere Gemischdichte bei höherem Druck wird die für die Zündung notwendige Gemischmenge mit einem kleineren Gaskern erfasst. Folglich sinkt das notwendige Zündvolumen. Durch die höhere Gemischdichte im Gaskern ist aber gleichzeitig eine höhere Zündenergiedichte erforderlich [60]. Das geringere Zündvolumen bewirkt vor allem durch die geringeren Strahlungsverluste ein Absinken der Zündenergie. Hingegen führt der Anstieg der Zündenergiedichte zu einer höheren Zündenergie. Quantitativ wirkt sich die Verringerung des Zündvolumens wesentlich stärker aus, wodurch die erforderliche Zündenergie in der Summe bei steigendem Druck abnimmt. Es muss berücksichtigt werden, dass einige Zünder durch einen zu hohen Umgebungsdruck in ihrer Funktionsweise eingeschränkt werden (z. B. Funkenzünder (vgl. Pkt. 3.4.3)). Durch den Zündvorgang muss das Gemisch im Zündvolumen auf  $T_{ad}$  erwärmt werden. Durch eine höhere Anfangstemperatur verringert sich der Betrag für die Temperaturerhöhung und damit der notwendige Energieeintrag der Zündquelle. Folglich sinkt bei einem Anstieg der Anfangstemperatur die notwendige Zündenergie bzw. MZE. Aufgrund des hohen  $N_2$ -Anteils in Luft haben Gemische mit reinem Sauerstoff eine deutlich höhere Energiedichte. Dadurch verringert sich das Zündvolumen und damit auch die Zündenergie bzw. MZE. Für binäre Brenngas/ $O_2$ -Gemische liegt die MZE ein bis drei Dekaden niedriger als in Luft (z. B. MZE  $CH_4$ /Luft:  $E = 0,30 \text{ mJ}$ , MZE  $CH_4/O_2$ :  $E = 0,0027 \text{ mJ}$ ) [27].

Höhere Anfangsdrücke und Anfangstemperaturen sowie Oxidatoren mit einem höheren Oxidationspotential als Luft (z. B.  $x_{O_2} > 21$  Mol-%, Halogene) führen zu einer Verringerung der Zündenergie bzw. MZE. Für Bestimmungsverfahren unter diesen geänderten Anfangsbedingungen können Gemische mit den Zündquellen gegenüber atmosphärischen Bedingungen leichter gezündet werden.

### 3.1.3 Selbstzündung

Bei der Selbstzündung wird das gesamte Gasgemisch erhitzt, bis die Verbrennungsreaktion eingeleitet wird. Die geringste Temperatur, bei der eine Entzündung auftritt, ist die Zündtemperatur (vgl. Pkt. 2.3.3). Für die Bestimmung der STK Zündtemperatur existiert ein genormtes Verfahren. Dabei wird der Brennstoff in einen vorgeheizten Erlenmeyerkolben eingebracht (vgl. Abb. 7). Durch Variation des Brennstoffes und der Temperatur des Erlenmeyerkolbens wird die niedrigste Temperatur bestimmt, bei der eine Zündung auftritt [55]. In erster Linie ist die Zündtemperatur von der Energiebilanz abhängig. Nach der Wärmeexplosionstheorie kommt es zu einer Zündung, wenn bei der Reaktion mehr Wärme freigesetzt wird, als an die Umgebung abgeführt wird. Die Bestimmungsverfahren für die STK Explosionsgrenzen, SGK,  $p_{max}$  und  $(dp/dt)_{max}$  basieren auf Fremdzündung. Die Selbstzündung ist für die weitere Betrachtung der Bestimmungsverfahren nur untergeordnet von Bedeutung.

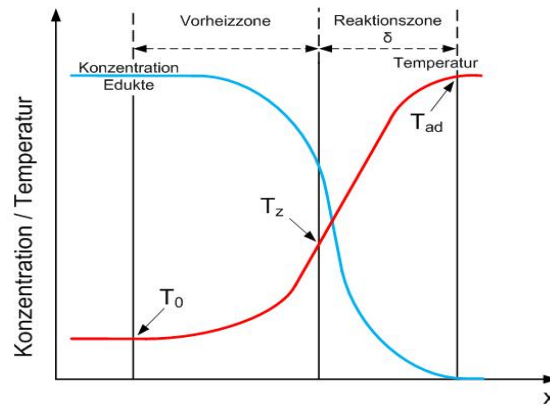


**Abb. 7:** Aufbau zur Bestimmung der Zündtemperatur nach EN 14522

### 3.1.4 Flammenausbreitung

Wird ein zündfähiges Brenngas/Oxidator-Gemisch durch eine Fremdzündung lokal gezündet, kommt es im Anschluss zu einer selbstständigen Flammenfortpflanzung hin zum unverbrannten Gemisch (vgl. Pkt. 3.1.2). Der Übergang vom unverbrannten in verbranntes Gemisch erfolgt in der Reaktionszone und soll zunächst als deflagrative Ausbreitung betrachtet werden. In Abbildung 8 sind die Temperatur- und Konzentrationsprofile in einer ebenen, laminaren Flammenfront dargestellt. Der Wärmetransport erfolgt von der Reaktionszone in die Vorheizzone. Das unverbrannte Gemisch wird dabei in der Vorheizzone von der Umgebungstemperatur ( $T_0$ ) auf die Zündtemperatur ( $T_z$ ) aufgeheizt. In der Reaktionszone wird die Temperatur auf  $T_{ad}$  erhöht. Der Stofftransport erfolgt in die entgegengesetzte Richtung. Die Konzentration der Edukte nimmt dabei in Richtung des verbrannten Gemisches ab [63].





**Abb. 8:** Schematischer Querschnitt einer ebenen, laminaren Flammenfront [63]

Innerhalb der Reaktionszone wird eine Vielzahl von Zwischenprodukten (z. B. Radikale) gebildet. Die Radikale diffundieren dabei entgegen dem Massenstrom des Gemisches aus dem Hochtemperaturbereich der Reaktion in Richtung des Vorheizbereiches. Bei der Betrachtung der Reaktionszone ist insbesondere die Geschwindigkeit der Ausbreitung von Interesse. In den bisher genormten Bestimmungsverfahren für STK erfolgt die Reaktionsausbreitung nach der Zündung zunächst laminar (vgl. Pkt. 3.1.1). In diesem Fall breitet sich die Reaktionszone mit der laminaren Verbrennungsgeschwindigkeit ( $S_v$ ) aus. Im stationären Fall (ortsfeste Reaktionszone) ist  $S_v$  die Geschwindigkeit, mit der das unverbrannte Gemisch in die Reaktionszone eintritt [64].

Eine weitere Größe zur Charakterisierung der Flammenfront ist die Dicke der Reaktionszone ( $\delta$ ). Zur quantitativen Beschreibung der Flammenfront und deren Ausbreitung eignet sich die Theorie nach *Mallard* und *Le Chatelier* [64]. Der bestimmende Faktor für die Ausbreitung ist demnach die Wärmeleitung innerhalb der Reaktionszone (vgl. Abb. 8). Dieser theoretische Ansatz ist relativ einfach und vernachlässigt u. a. die Diffusion von Radikalen aus der Reaktionszone in das unverbrannte Gemisch. Der Ansatz eignet sich aber gut, um die Druck- und Temperaturabhängigkeit zu erklären.

*Glassman* und *Yetter* [64] haben unter Annahme eines linearen Temperaturverlaufes in der Reaktionszone ( $(T_{ad} - T_z)/\delta$ ) für die Bilanz der Enthalpie formuliert:

$$\dot{m} c_p (T_z - T_0) = \lambda \left( \frac{T_{ad} - T_z}{\delta} \right) A \quad (3)$$

mit  $c_p$  als spez. Wärmekapazität,  $\lambda$  der Wärmeleitfähigkeit und  $A$  der Fläche. Für den Massenstrom ( $\dot{m}$ ) aus dem unverbrannten Gemisch in die Reaktionszone ergibt sich:

$$\dot{m} = \rho S_v A \quad (4)$$

mit  $\rho$ , der Dichte des unverbrannten Gemisches. Aus Gleichung 3 und 4 folgt [64]:

$$S_v = \left( \frac{\lambda (T_{ad} - T_z)}{\rho c_p (T_z - T_0)} \frac{1}{\delta} \right) \quad (5)$$

wobei der Ausdruck  $\lambda/(\rho c_p)$  der Wärmediffusivität  $\alpha$  entspricht. Das Produkt der Verbrennungsgeschwindigkeit und der Dichte entspricht dem Produkt aus der Reaktionsrate  $\dot{\omega}$  und der Dicke der Reaktionszone [64]:

$$\rho S_v = \dot{\omega} \delta \quad (6)$$

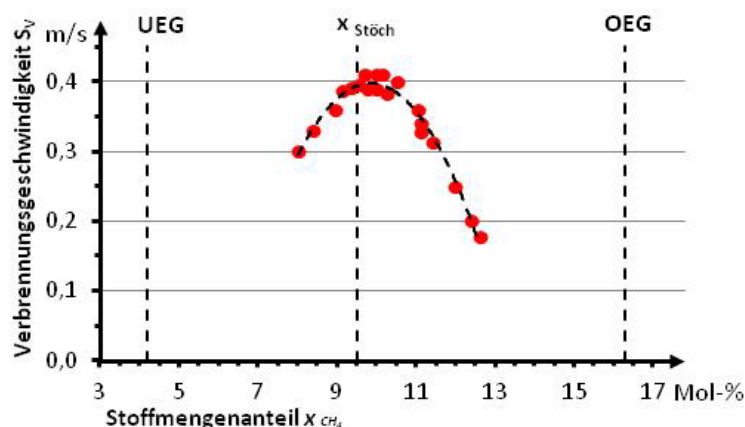
Damit erhält man für die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit näherungsweise den Term [64]:

$$S_v = \left( \alpha \frac{(T_{ad} - T_z)}{(T_z - T_0)} \frac{\dot{\omega}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \sim \left( \alpha \frac{\dot{\omega}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Aus Gleichung 6 und 7 folgt für die Dicke der Reaktionszone annähernd der Ausdruck [64]:

$$\delta \sim \frac{\alpha}{S_v} \quad (8)$$

Die Verbrennungsgeschwindigkeit ist dabei eine stoffspezifische Kenngröße, welche von der Gemischzusammensetzung abhängig ist. Bei stöchiometrischer Zusammensetzung eines Brennstoff/Oxidator-Gemisches nimmt  $\dot{\omega}$  ein Maximum an, wodurch in diesem Bereich auch die höchsten Verbrennungsgeschwindigkeiten auftreten. In Abbildung 9 ist die Verbrennungsgeschwindigkeit für  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemische dargestellt. Das Maximum liegt im leicht überstöchiometrischen Bereich. Zu den Explosionsgrenzen hin fällt die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit ab. Anhand der maximalen laminaren Verbrennungsgeschwindigkeit können unterschiedliche Stoffe miteinander verglichen werden (vgl. Tab. 3).



**Abb. 9:** Laminare Verbrennungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom  $\text{CH}_4$ -Anteil im Gemisch mit Luft (rot) bei  $p_0 = 1$  bar und  $T_0 = 20$  °C [4], UEG, OEG (nach DIN 51649 [33]) und stöchiometrische Konzentration für  $\text{CH}_4/\text{Luft}$

Mit Gleichung 8 wird gezeigt, dass  $\delta$  genau umgekehrt zu  $S_v$  abhängig von der Gemischzusammensetzung ist. Das Minimum für  $\delta$  (z. B.  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ :  $\delta_{\min} \approx 1$  mm) liegt, ausgehend von

der Stöchiometrie, im leicht brennstoffreichen Bereich und steigt zu den Explosionsgrenzen hin näherungsweise parabolisch an [4].

**Tab. 3:** Laminare Verbrennungsgeschwindigkeiten von  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ ,  $\text{H}_2/\text{Luft}$  bei  $\Phi = 1$  [64], maximale laminare Verbrennungsgeschwindigkeit von  $\text{NH}_3/\text{Luft}$  [65] und  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  [4]

Gemisch	$\text{CH}_4/\text{Luft}$	$\text{H}_2/\text{Luft}$	$\text{NH}_3/\text{Luft}$	$\text{CH}_4/\text{O}_2$
$S_v$ in m/s	0,43	1,70	0,07	4,5

Die Verbrennungsgeschwindigkeit  $S_v$  ist in unterschiedlichem Maße von  $p_0$ ,  $T_0$  und dem Oxidator abhängig. Für die Druckabhängigkeit der Reaktionsrate wird näherungsweise der Zusammenhang  $\dot{\omega} \sim p^\nu$ , mit  $\nu$  als Reaktionsordnung angegeben. Die Dichte ist direkt proportional zum Druck,  $\rho \sim p$ . Durch die zweifache Abhängigkeit  $S_v$  von der Dichte (vgl. Gl. 7:  $\rho$  im Nenner und  $\alpha = \lambda/(\rho c_p)$ ) ergibt sich für die Druckabhängigkeit der laminaren Verbrennungsgeschwindigkeit näherungsweise:

$$S_v \sim (p^{\nu-2})^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Für die vollständige Reaktion eines stöchiometrischen Kohlenwasserstoff/Luft-Gemisches ( $\nu = 2$ ) ist die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit unabhängig vom Druck [64]. Unter realen Bedingungen, insbesondere an den Explosionsgrenzen, ist der Wert für die Reaktionsordnung  $\nu < 2$ . Mitunter wird ein Wert von  $\nu = 1,5$  angegeben [4]. Mit steigendem Anfangsdruck sinkt die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit (z. B.  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ :  $S_v \approx 0,43$  m/s bei  $p_0 = 1$  bar auf  $S_v \approx 0,15$  m/s bei  $p_0 = 10$  bar [60]). Im Gegensatz dazu nimmt mit steigender Anfangstemperatur die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit zu. Eine höhere Anfangstemperatur führt zu einer höheren adiabaten Flammentemperatur. Nach der *Arrhenius*-Gleichung erhöht sich dadurch auch die Reaktionsrate. Nach Gleichung 7 gilt für die Temperaturabhängigkeit der laminaren Verbrennungsgeschwindigkeit der Ausdruck:

$$S_v \sim (\exp(-E_A/RT_{ad}))^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

mit  $E_A$ , der Aktivierungsenergie und  $R$ , der universellen Gaskonstante [64]. Für ein stöchiometrisches  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemisch bei  $T_0 = 200$  °C steigt die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit auf  $S_v \approx 0,8$  m/s [60] (von  $S_v = 0,43$  m/s bei  $T_0 = 20$  °C, vgl. Tab. 3). Wird anstelle von Luft reiner Sauerstoff als Oxidator verwendet, erhöht sich die Reaktionsrate deutlich. Damit einher geht ein starker Anstieg der laminaren Verbrennungsgeschwindigkeit (vgl. Gl. 7:  $\dot{\omega}$ ). Für  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  erhöht sich die maximale laminare Verbrennungsgeschwindigkeit auf  $S_{v \max} = 4,5$  m/s (von  $S_v = 0,43$  m/s in Luft, vgl. Tab. 3).

Auch die Dicke der Reaktionszone  $\delta$  ist von  $p_0$  und  $T_0$  abhängig. Nach Gleichung 8 ist  $\delta$  im Nenner sowohl von  $\rho$  (durch  $\alpha = \lambda/(\rho c_p)$ ) als auch von  $S_v$  abhängig. Daraus ergibt sich für die Dicke der Reaktionszone eine Abhängigkeit vom Druck:

$$\delta \sim \frac{1}{p(p^{\nu-2})^{\frac{1}{2}}} \sim p^{-\frac{1}{2}\nu} \quad (11)$$

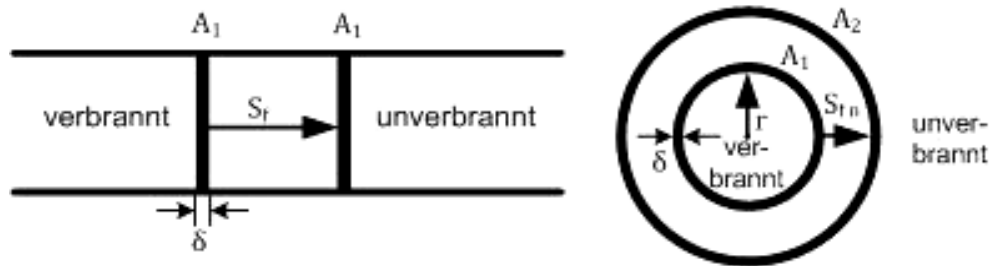
Folglich verringert sich mit steigendem Ausgangsdruck die Dicke der Reaktionszone. Aus Gleichung 8 und 10 folgt für die Temperaturabhängigkeit der Dicke der Reaktionszone:

$$\delta \sim (\exp(-E_A/RT_{ad}))^{-\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Durch einen Anstieg der Temperatur nimmt die Dicke der Reaktionszone ab [64]. Zur Abhängigkeit der Dicke der Reaktionszone vom Oxidator ist keine allgemeingültige Aussage möglich. Nach Gleichung 6 ist  $\delta$  im Zähler von  $S_p$  und im Nenner von  $\dot{\omega}$  abhängig. Im Vergleich zu Luft steigen beide Werte in reinem Sauerstoff.

Die Fortpflanzung der Reaktionsfront in einem vorgemischtem System wurde bisher unter der Annahme einer ebenen Flammenfront mit laminarer Ausbreitung beschrieben. Die Annahme ist in Bestimmungsverfahren für STK in Autoklaven (druckfeste Reaktionsbehältnisse aus Stahl) nur bedingt zutreffend, da sich die Reaktionsfront im deflagrativen Fall mit der Flammengeschwindigkeit ( $S_f$ ) ausbreitet. Diese ist u. a. abhängig von der Verbrennungsgeschwindigkeit, Turbulenz und Geometrie. Die bereits diskutierten Abhängigkeiten der Verbrennungsgeschwindigkeit von Druck, Temperatur und Oxidator gelten in gleichem Maße für die Flammengeschwindigkeit. Folglich kann sich eine Flamme im selben Gemisch in Autoklaven mit unterschiedlicher Geometrie auch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ausbreiten. Die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit ist eine Stoffeigenschaft, während die Flammengeschwindigkeit neben den Eigenschaften des Gemisches auch äußere Einflüsse berücksichtigt (z. B. Turbulenz, Geometrie). Für die Beschreibung der Ergebnisse zur Flammenausbreitung (vgl. Kap. 5) wird der Begriff Flammengeschwindigkeit verwendet.

Betrachtet man ein Gemisch mit einer hinreichend großen laminaren Flammengeschwindigkeit (z. B. CH<sub>4</sub>/Luft, stöchiometrisch), breitet sich die Flamme direkt nach der Zündung sphärisch aus. Im Anfangsstadium ist die Vorheizzone wesentlich größer als die Reaktionszone (im Gegensatz zur ebenen Flammenfront, vgl. Abb. 8). Da pro Volumeneinheit Reaktionszone deutlich weniger Energie für die Temperaturerhöhung in der Vorheizzone zur Verfügung steht, ist die sphärische Flammenausbreitung zu Beginn ein stark divergenter Prozess. Die Vergrößerung der Flammenfront bei sphärischer Ausbreitung ist schematisch in Abbildung 10 dargestellt. Die Flammenausbreitung verlangsamt sich stark und im ungünstigsten Fall kann es zum Verlöschen kommen [63]. Diese langsamere Flammengeschwindigkeit ist die gestreckte laminare Flammengeschwindigkeit ( $S_{f,n}$ ). Erst ab einer ausreichenden Größe kann eine sphärische Flamme als planar angenommen werden [66].



**Abb. 10:** Schematische Darstellung ebene (li.), sphärische (re.) Flammenausbreitung [66]

Diese relative Vergrößerung der Flammenoberfläche wird auch als Flammenstreckung ( $K$ ) bezeichnet:

$$K = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} \quad (13)$$

Die Einheit für  $K$  ist  $s^{-1}$  [4]. Der Unterschied zwischen der gestreckten und ungestreckten Flammengeschwindigkeit wird durch die Marksteinlänge ( $L_b$ ) charakterisiert [66] [67]:

$$S_f - S_{fn} = L_b K \quad (14)$$

Bei fortschreitender Flammenausbreitung im Zündgefäß wird das Gasgemisch erhitzt und komprimiert. Durch die einsetzenden turbulenten Strömungen wird unverbranntes Gemisch in die Reaktionsfront eingebracht, wodurch sich die Energiefreisetzung erhöht (vgl. Gl. 7). Sowohl die Kompression selbst, als auch die höhere Energiefreisetzung bewirken eine Erhöhung der Flammengeschwindigkeit. Bei starker Turbulenz vergrößert sich die Flammenstreckung in der gefalteten Flammenfront. Wenn diese einen bestimmten Wert überschreitet, kommt es zum Verlöschen der Flamme. Für ein stöchiometrisches  $C_3H_8$ /Luft-Gemisch muss die Streckung einen Wert in der Größenordnung ( $2000 \leq K \leq 3000$ )  $s^{-1}$  annehmen, damit die Flamme verlöscht [60]. Sowohl für die Turbulenz im Allgemeinen [68] als auch für gefaltete Flammen zeigt sich, dass die Geschwindigkeit von turbulenten Flammen größer ist als die von laminaren. Für die Bestimmung von STK in geschlossenen Zündbehältnissen ist dieser Aspekt weniger relevant, da durch das anfänglich ruhende Gemisch der Einfluss der Turbulenz minimiert wird. Allerdings muss das Zündgefäß eine ausreichende Mindestgröße aufweisen, damit die Ausbreitung der Reaktionszone für einen hinreichenden Zeitabschnitt unabhängig zur Behälterwand erfolgt.

Die Flammengeschwindigkeit fällt an den Explosionsgrenzen stark ab (z. B. Abb. 9) und ist damit geringer als die Geschwindigkeit der aufwärts gerichteten Konvektionsströmung [64]. Diese entsteht durch den Dichteunterschied der heißen Reaktionszone gegenüber dem kalten, unverbrannten Gemisch. Dadurch kommt es an den Explosionsgrenzen vielfach zu einer nach oben gerichteten Bewegung der Reaktionszone. Die Aufwärtsbewegung erfolgt zeitgleich zur sphärischen Ausbreitung der Reaktionszone. Dabei bewegt sich die Reaktions-

zone nach der Zündung nach oben und trifft auf die Gefäßoberseite. Durch die geringe Flammgeschwindigkeit an den Explosionsgrenzen ist das Volumen der Reaktionszone für diese Gemische besonders sensibel bezüglich äußerer Einflüsse (z. B. Verlöschen an der kalten Behälterwand). Auf diese Weise können zu kleine Gefäße die Bestimmung der Explosionsgrenzen überproportional beeinflussen.

Die bisher vorgestellten Abhängigkeiten wurden unter dem Aspekt einer deflagrativen Ausbreitung diskutiert. Gerade in Gemischen mit  $O_2$  als Oxidator können Deflagrationen besonders schnell in Detonationen umschlagen. Die Ausbreitung von Detonationen erfolgt mit der der Flammentemperatur entsprechenden Schallgeschwindigkeit [35] (z. B.  $H_2/O_2$ , stöchiometrisch:  $v = 2819 \text{ m/s}$  [60]). Im Gegensatz zur Deflagration (vgl. Abb. 8) werden bei einer Detonation die chemischen Reaktionen durch Kompression in der Stoßwelle ausgelöst [63]. Der Druck bei einer Detonation erreicht nach wenigen Mikrosekunden den „von-Neumann-Spitzendruck“, fällt dann stark auf den „Chapman-Jouguet-Druck“. Explosionsdrücke von Detonationen beziehen sich auf den „Chapman-Jouguet-Druck“ [4] (z. B.  $H_2/O_2$ , stöchiometrisch:  $p_{ex} = 18,05 \text{ bar}$  [60]).

Unter nichtatmosphärischen Bedingungen verändern sich, im Vergleich zu atmosphärischen Bedingungen, die für die Flammenausbreitung charakteristischen Größen  $S_f$  und  $\delta$ . Qualitativ sind diese Änderungen in Tabelle 4 zusammengefasst.

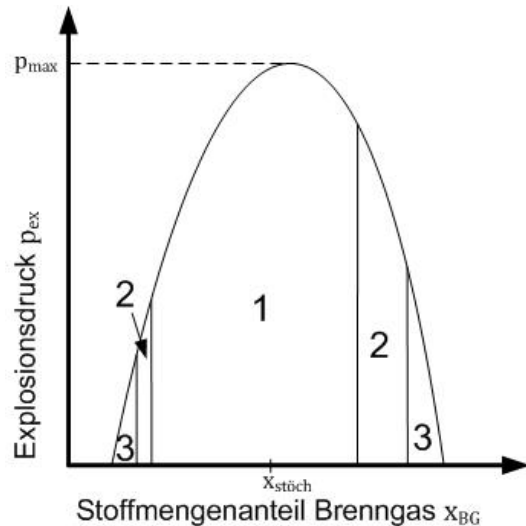
**Tab. 4:** Qualitative Veränderung der Flammgeschwindigkeit  $S_f$  und Dicke der Reaktionszone  $\delta$  unter nichtatmosphärischen Bedingungen

	Flammgeschwindigkeit $S_f$	Dicke der Reaktionszone $\delta$
Erhöhung Anfangsdruck $p_0$	↓	↓
Erhöhung Anfangstemperatur $T_0$	↑	↓
Oxidator: reiner Sauerstoff anstelle Luft	↑	

Durch höhere Flammgeschwindigkeiten (z. B. sauerstoffhaltige Gemische, Erhöhung Anfangstemperatur, Turbulenz) kann es u. a. zu Problemen bei der Bewertung von Flammenbewegungen und –ausbreitungen mit visuellen Zündkriterien kommen. Insbesondere in Gemischen mit reinem Sauerstoff als Oxidator können deflagrative Reaktionen in Detonation umschlagen, wodurch eine Bestimmung der STK  $p_{max}$  und  $(dp/dt)_{max}$  nicht sinnvoll ist. An den Explosionsgrenzen sind Gemische besonders anfällig für äußere Einflüsse. Es muss sichergestellt werden, dass die Flammenausbreitung für eine hinreichende Zeit unbeeinflusst vom Gefäß erfolgen kann. Daher sollte der Zündort bei der Bestimmung der Explosionsgrenzen möglichst weit unten im Gefäß sein. Hingegen sollten die Gemische bei der Bestimmung von  $p_{max}$  und  $(dp/dt)_{max}$  mittig gezündet werden.

### 3.1.5 Flammenlöschung

Wird ein Brenngas/Oxidator-Gemisch in einem Gefäß gezündet, gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie die Reaktionsausbreitung unterbrochen wird. Ist die Zündenergie oder das Zündvolumen zu gering, fällt der heiße Gaskern in sich zusammen, nachdem die Energie an die Umgebung abgeführt wurde. Selbst in einem zündfähigen Gemisch kommt es dann zu keiner Reaktionsausbreitung. Sind Zündenergie und Zündvolumen größer als MZE und Mindestzündvolumen, bildet sich für ein Gemisch im Explosionsbereich eine selbstständig ausbreitende Reaktionszone (vgl. Pkt. 3.1.2). Diese kann je nach Zusammensetzung des binären Gemisches in eine von drei Kategorien eingeteilt werden (vgl. Abb. 11) [69]. In einem weiten Bereich um die Stöchiometrie reagiert ein Großteil des Gemischs direkt nach der Zündung. In diesem Konzentrationsbereich (1 in Abb. 11) haben Löscheffekte an der Behälterwand keinen Einfluss auf die Reaktionsausbreitung. Wenn die Reaktionsfront die Behälterwand erreicht, ist bereits sämtliches Gemisch entzündet. Die Flamme verlöscht, wenn die Reaktion beendet ist. Dieser Reaktionsverlauf entspricht Zündversuchen zur Bestimmung von  $p_{\max}$  und  $(dp/dt)_{\max}$ .



**Abb. 11:** Kategorien der Reaktionsausbreitung für Brenngas/Oxidator-Gemische in Abhängigkeit von  $x_{\text{BG}}$  [69]

Die zweite Kategorie der Flammenausbreitung tritt in zwei Bereichen des Explosionsbereiches auf: in einem schmalen Bereich für magere Gemische und einem größeren Bereich für fette Gemische. Die Reaktionszone steigt durch die thermische Konvektionsströmung auf (vgl. Punkt 3.1.4) und sinkt nach dem Erreichen der Behälteroberseite wieder ab. Die Reaktion ist nicht so vollständig wie um die Stöchiometrie und endet, nachdem das Gemisch abgereagert ist. In der dritten Kategorie, je direkt an der UEG und OEG, steigt die Reaktionszone ebenfalls bis zur Behälteroberseite. Die Flammengeschwindigkeit ist allerdings zu gering, um nach unten abzusinken. Die Reaktionszone verlöscht an der Oberseite. Wenn die Flammengeschwindigkeit noch geringer ist, kann die Reaktionszone auch in der Aufwärtsbewegung verlöschen [69]. Dieser Reaktionsverlauf ist typisch für Zündversuche bei der Bestimmung der UEG, OEG und SGK. Der Übergang zwischen den Bereichen ist fließend.

An den Grenzen des Explosionsbereiches trifft die Reaktionszone mit  $T_{\text{ad}}$  auf die Behälteroberseite mit  $T_0$ . Durch die Temperaturdifferenz von  $T_{\text{ad}}$  und  $T_0$  wird an der Wand Wärme abgeführt, wodurch die Temperatur der Reaktionszone sinkt. Außerdem nimmt die Konzentration

on der freien Radikale ab, da an der kalten Wand die Kettenabbruchreaktionen überwiegen. Der Bereich, in dem keine Reaktion mehr an der Wand abläuft, wird als Löschabstand ( $d_{kr}$ ) bezeichnet. Ist der Abstand zur Wand im Verhältnis zu  $\delta$  (vgl. Gl. 8) sehr groß, ist der Verlust von Wärme und Radikalen für die Reaktionszone unerheblich. Die Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung ist für  $d_{kr}$  ähnlich wie für  $\delta$ . Für Kohlenwasserstoff/Luft-Gemische liegt das Minimum im leicht fetten Bereich. Für  $\text{CH}_4/\text{Luft}$  ist der minimale Löschabstand etwa  $d_{kr} \approx 1,8 \text{ mm}$ . Zu den Explosionsgrenzen hin steigt  $d_{kr}$  stark an. Für  $x_{\text{CH}_4} \approx 13 \text{ Mol-\%}$  in Luft beträgt  $d_{kr} \approx 5,0 \text{ mm}$  [4].

Der Löschabstand verhält sich näherungsweise umgekehrt proportional zum Druck:

$$d_{kr} \sim \frac{1}{p} \quad (15)$$

Mit steigendem Druck sinkt der Löschabstand. Auch bei einem Anstieg der Temperatur verringert sich der Löschabstand [64]. Die Wärmeabfuhr wird in erster Linie durch den Temperaturunterschied zwischen der Reaktionszone ( $T_{ad}$ ) und der Wand ( $T_0$ ) bestimmt. Durch den Anstieg von  $T_0$  verringert sich die Temperaturdifferenz zur Reaktionszone ( $T_{ad}-T_0$ ). Mit dem geringeren Temperaturgradienten verringern sich die Wärmeabfuhr und folglich auch der Löschabstand. Die adiabate Flammentemperatur ist sowohl vom Stoff als auch von der Gemischzusammensetzung abhängig. Für den Löschabstand eines stöchiometrischen  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Luft}$ -Gemischs wird ein Zusammenhang von  $d_{kr} \sim 1/T_0^{0,5}$ , für ein mageres  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Luft}$ -Gemisch  $d_{kr} \sim 1/T_0^{0,85}$  angegeben [4]. Auch mit Erhöhung des Oxidatoranteils im Gemisch verringert sich der Löschabstand. Für ein stöchiometrisches  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Gemisch beträgt der Löschabstand etwa ein Zehntel des Löschabstandes für ein stöchiometrisches  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemisch [35].

## 3.2 Verfahren zur Bestimmung der Grenzen des Explosionsbereiches unter atmosphärischen Bedingungen

### 3.2.1 Genormte Bestimmungsverfahren

In Tabelle 5 sind Normen zur Bestimmung der Grenzen des Explosionsbereiches mit den Auslegungsbedingungen dargestellt. Zusätzlich ist die nicht mehr aktuelle DIN 51649 aufgeführt. Diese wurde durch die EN 1839 ersetzt. Häufig finden sich in Tabellenwerken noch Werte, welche nach dem Verfahren der DIN 51649 bestimmt wurden [33]. Die EN 1839 beschreibt zwei verschiedene Methoden: Rohrverfahren (Verfahren T, engl.: tube method) und Bombenverfahren (Verfahren B, engl.: bomb method). In beiden Verfahren werden die Explosionsgrenzen mit Zündversuchen in definierten Brenngas/Oxidator-Gemischen bestimmt.



**Tab. 5:** Anwendungsbereich genormter Bestimmungsverfahren

Norm, STK	Anwendungsbereich		
	Druck	Temperatur	Oxidator
EN 1839 [12] Explosionsgrenzen	Atmosphärendruck	Umgebungstemperatur bis 200 °C	Luft oder Luft/Inertgas- Gemisch
ASTM E681-09 [13] Explosionsgrenzen	0,13 bar <sup>b</sup> bis Atmo- sphärendruck	Umgebungstemperatur bis 150 °C	Luft oder Luft/Inertgas- Gemisch
EN 14756 [40] SGK	Atmosphärendruck	Umgebungstemperatur bis 200 °C	Luft oder Luft/Inertgas- Gemisch
ASTM E2079-00 [16] SGK	max. Auslegungs- druck der Apparatur	max. Auslegungstemp- eratur der Apparatur	Luft, reiner Sauerstoff, andere Oxidatoren
DIN 51649 [70] Explosionsgrenzen	Atmosphärendruck	Umgebungstemperatur bis 200 °C	Luft

<sup>b</sup> entspricht 100 mmHg

Als Oxidator kann entweder Luft oder Luft/Inertgas-Gemisch ( $x_{O_2} < 21$  Mol-%) verwendet werden. Die Variation des Brennstoffanteils im Gemisch (im Weiteren: Schrittweite) beträgt  $\Delta x_{BG} = 0,2$  Mol-%. Für Gemische, in denen die UEG  $\leq 2$  Mol-% ist, wird der Brenngasanteil relativ dazu in  $\Delta x_{BG} = (0,1 \cdot \text{UEG})$  Schritten variiert. Die Explosionsgrenze ist dabei der erste Wert, bei dem es bei fünfmaliger Versuchsdurchführung zu keiner Entzündung mehr kommt. Für das Verfahren T wird das Prüfgemisch durch Mischen der Gasströme hergestellt. Das Prüfgemisch wird im Anschluss mit einer Hochspannungsfunkenfolge von  $t = 0,2$  s gezündet. Als Zündgefäß dient dabei ein vertikal angeordnetes, zylindrisches Rohr ( $h = 300$  mm,  $d = 80$  mm) aus einem transparenten Werkstoff (vgl. Abb. 12, links).



**Abb. 12:** Versuchsaapparaturen zur Bestimmung der Explosionsgrenzen, v.l.n.r.: Methode T nach EN 1839, Methode B nach EN 1839, Rundkolben nach ASTM E681

Ein Gemisch wird als entzündbar klassifiziert, wenn sich vom Zünder eine Flamme über eine Länge von  $l \geq 100$  mm ablöst oder eine Aureole über eine Länge von  $l \geq 240$  mm ausprägt [12]. Verschiedene Brenngase sind schwerer zu entzünden (z. B.  $NH_3$ ,  $CH_2Cl_2$ , vgl. Pkt. 2.3.3). Das Verfahren T ist für diese Stoffe nur bedingt geeignet, da diese zu ausgeprägten Aureolen neigen [65]. Daher wurde im Jahr 2012 in der EN 1839 ein modifiziertes Verfahren ergänzt (Anhang A). Das Zündgefäß ist ähnlich dem Verfahren T ein transparenter Zylinder, allerdings mit einer Länge von  $l = 500$  mm. Für die Beurteilung der Flammenaus-

breitung wird eine Kameraaufzeichnung empfohlen. Das Zündkriterium für schwer entzündbare Stoffe ist eine Flammenablösung über  $l \geq 100$  mm oder eine Aureole von  $l \geq 420$  mm.

Im Gegensatz zur Rohrmethode wird für die Methode B ein druckfester Autoklav verwendet. Dieser muss kugelförmig oder aufrecht zylindrisch sein  $1 \leq h/d \leq 1,5$  mit einem Volumen von  $V \geq 5$  dm<sup>3</sup> (vgl. Abb. 12, Mitte: kugelförmiger Autoklav,  $V = 14$  dm<sup>3</sup>). Die Gefäße müssen mindestens für einen Druck von  $p_{ex} = 15$  bar ausgelegt sein. Das Prüfgemisch kann durch Mischen der Gasströme oder durch das Partialdruckverfahren hergestellt werden. Als Zündquelle kann eine Hochspannungsfunkenfolge oder ein Drahtzünder verwendet werden. Im Zündgefäß wird der auftretende Explosionsdruck gemessen. Ein Gemisch wird als entzündbar klassifiziert, wenn das Explosionsdruckverhältnis  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$  beträgt [12].

Im Verfahren nach ASTM E681 ist das Explosionsgefäß ein Rundkolben ( $h = 305$  mm,  $d = 222$  mm) aus Borosilikat (vgl. Abb. 12, rechts). Die Schrittweite für die Variation des Brenngasanteils im Gemisch kann beliebig gewählt werden. Als Explosionsgrenze wird der Mittelwert aus der letzten Nichtzündung (ein Bestätigungsversuch) und der ersten Zündung angegeben. Als Zündquelle kann auch hier eine Hochspannungsfunkenfolge ( $0,2 \leq t \leq 0,4$ ) s oder ein Drahtzünder verwendet werden. Das Kriterium für eine Entzündung ist eine sich aufwärts bzw. seitwärts ablösende Flamme von der Zündquelle bis zur Behälterwand oder in  $l = 13$  mm davor ( $1/2''$ ). Das entspricht einer vertikalen Weglänge von ( $135 \leq l \leq 148$ ) mm. In der ASTM E681 ist ebenfalls ein modifizierter Versuchsaufbau für schwer entzündbare Stoffe beschrieben. Das Explosionsgefäß ist ein Rundkolben ( $V = 12$  dm<sup>3</sup>). Das Zündkriterium ist eine Flammenausbreitung zur Wandung, welche mindestens einen Winkel (ausgehend von der Zündquelle) von  $\alpha = 90^\circ$  beschreibt [13].

Das nicht mehr aktuelle Verfahren nach DIN 51649 ähnelt stark der Methode T, EN 1839. Das Prüfgefäß ist ein Glaszylinder mit  $h = 300$  mm und  $d = 60$  mm. Das Kriterium für eine Entzündung ist eine sich eindeutig ablösende Flamme [70].

Bei der Bewertung von Explosionsgrenzen muss berücksichtigt werden, dass teilweise auch nicht genormte Verfahren zur Anwendung kommen [38]. Ein Vergleich von Explosionsbereichen ist nur zulässig, wenn diese nach demselben Verfahren bestimmt wurden [33]. Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass die Ergebnisse zwischen den genormten Bestimmungsverfahren unterschiedlich stark voneinander abweichen. Aufgrund des vergleichbaren Aufbaus und des ähnlichen Zündkriteriums stimmen die Ergebnisse zwischen dem Verfahren T nach EN 1839 und der DIN 51649 am besten überein. Durch das weniger empfindliche Zündkriterium des Druckanstieges ergeben sich mit der Methode B nach EN 1839 die größten Abweichungen. Durch das relativ große Zündgefäß (sphärisch,  $V = 5$  dm<sup>3</sup>, weniger Löscheinfluss durch die Wand, vgl. Pkt. 3.1.5) in Kombination mit dem

sensitiven optischen Zündkriterium ergeben sich mit dem Verfahren nach ASTM E681 oftmals die weitesten Explosionsbereiche [71].

Ein weiterer Grund für die Abweichungen ist, dass amerikanische Bestimmungsverfahren darauf abzielen, die genauesten Werte für die Entzündbarkeit eines Gemisches zu ermitteln. Hingegen werden mit europäischen Verfahren Werte bestimmt, bei denen es in keinem Fall zu einer Reaktionsausbreitung kommen kann. Diese unterschiedliche Auffassung spiegelt sich auch in der Methodik der Verfahren wider. Nach EN 1839 ist die Explosionsgrenze der Wert, bei dem es bei fünfmaliger Wiederholung gerade zu keiner Entzündung mehr kommt. Die Explosionsgrenze nach der ASTM E681 ist der Mittelwert zwischen der letzten Zündung und der einmalig bestätigten ersten Nichtzündung [72].

Das Bestimmungsverfahren der SGK nach EN 14756 bezieht sich in den Auslegungsbedingungen, der Apparatur und der Versuchsdurchführung auf die EN 1839. Zunächst müssen die Explosionsgrenzen bekannt sein oder nach EN 1839 bestimmt werden. Das Verfahren sieht nur Luft als Oxidator vor. Zunächst wird die Luftgrenzkonzentration (LGK) bestimmt, aus der sich die SGK errechnet. Für die meisten Brenngase befindet sich die LGK im Bereich des Scheitelpunktes (SP, z. B. vgl. Abb. 1, roter Graph, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/Luft, 1 bar). Diese wird durch Variation des Inertgasanteils bei stöchiometrischer Brenngas/Luft-Zusammensetzung bestimmt. Liegt die LGK im Bereich des Kurvenastes der OEG (z. B. vgl. Abb. 1, grüner Graph, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/Luft, 100 bar), muss die gesamte Grenze des Explosionsbereiches zwischen dem SP und der OEG näher bestimmt werden [40]. Für die Bestimmung der SGK nach ASTM E2079 wird ein annähernd sphärischer Autoklav ( $V \geq 4 \text{ dm}^3$ ) verwendet. Das Zündkriterium ist eine Drucksteigerung von  $p_{\text{ex}}/p_0 \geq 1,07$ . Neben Luft ist das Verfahren auch für reinen Sauerstoff oder andere Oxidatoren ausgelegt. Wenn die Apparatur für höhere Drücke und Temperaturen ausgelegt ist, kann die SGK auch bei nichtatmosphärischen Bedingungen bestimmt werden [16].

Neben dem Zündkriterium und dem Explosionsbehältnis können auch die Zündquelle und die Messtechnik die Ergebnisse für die UEG, OEG und SGK beeinflussen. Im Folgenden wird der Einfluss der apparativen Bestandteile für atmosphärische Bedingungen erläutert.

### **3.2.2 Apparative Einflussparameter bei der Bestimmung von Explosionsgrenzen und SGK**

#### 3.2.2.1 Zündgefäß

Sowohl Volumen als auch Geometrie des Zündbehältnisses haben einen quantitativen Einfluss auf die Grenzen des Explosionsbereiches. Für die genormten Bestimmungsverfahren sind die Anforderungen an die Zündgefäße in Tabelle 6 dargestellt. Darüber hinaus ist der

Ort der Zündung aufgeführt. Aus dem Zündort und den minimalen geometrischen Abmessungen in vertikaler Richtung ergibt sich die potentielle freie Weglänge für eine aufwärtsgerichtete Flamme (vgl. Tab. 6, letzte Zeile). Durch eine zu geringe freie Weglänge besteht die Möglichkeit, dass eine in der Entwicklung befindliche Flamme zu früh gelöscht wird. Ein Gemisch würde eventuell fälschlicherweise als nicht entzündbar klassifiziert.

**Tab. 6:** Zündgefäße in genormten Bestimmungsverfahren

Methoden	Verfahren T, EN 1839	Verfahren B, EN 1839	ASTM E681	DIN 51649	ASTM E2079
<b>Geometrie</b>	Zylinder, offen, d = 80 mm, h ≥ 300 mm	Zylinder ( $1 \leq h/d \leq 1,5$ ) oder Kugel, geschlossen	Enghalsrund- kolben, offen, d = 222 mm	Zylinder, offen d = 60 mm, h = 300 mm	Kugel bzw. annähernd Kugel ( $h/d \leq 2$ )
<b>Volumen</b>	$V \geq 1,5 \text{ dm}^3$	$V \geq 5 \text{ dm}^3$	$V = 5 \text{ dm}^3$	$V \approx 0,85 \text{ dm}^3$	$V \geq 4 \text{ dm}^3$
<b>Material</b>	Glas <sup>c</sup>	Stahl	Glas	Glas	Metall
<b>Zündort</b>	60 mm über Boden	mittig	1/3 über Boden	60 mm über Boden	-
<b>potenzielle Länge der Flamme</b>	$l \geq 240 \text{ mm}$	Zylinder: $l \geq 93 \text{ mm}$ <sup>d</sup> Kugel: $l \geq 106 \text{ mm}$	$l = 148 \text{ mm}$	$l = 240 \text{ mm}$	-

<sup>c</sup> es können auch andere transparente Werkstoffe (z. B. Polycarbonat) verwendet werden

<sup>d</sup> bei  $V = 5 \text{ dm}^3$  und  $h/d = 1$ :  $h/2 \approx 93 \text{ mm}$ ; alle anderen  $h/d$ -Verhältnisse oder Volumina:  $h/2 > 93 \text{ mm}$

Für die fünf genormten Apparaturen in Tabelle 6 weist der ASTM-Rundkolben die besten geometrischen Parameter auf. In vertikale Richtung kann sich die Flamme 148 mm aufwärts bewegen. In horizontale Richtung ist der Abstand durch die sphärische Geometrie ausreichend groß. Als ausreichend wird hier ein Abstand von 100 mm angesehen [27].

In den Apparaturen nach EN 1839 ist entweder die vertikale Wegstrecke (Methode B) oder der horizontale Abstand (Methode T) ungünstiger, wodurch sich engere Explosionsbereiche als mit dem Verfahren nach ASTM E681 ergeben [71]. Für eine Flammenausbreitung ohne Wandinfluss (horizontal und vertikal) muss ein Zündgefäß wesentlich größere geometrische Abmessungen aufweisen als die fünf Normapparaturen. Bei einem Durchmesser von  $d = 300 \text{ mm}$  und einer Höhe von  $h = 600 \text{ mm}$  ( $V = 42,4 \text{ dm}^3$ ) ist ein Einfluss der Gefäßwand auf die Flammenausbreitung nicht mehr nachweisbar (Zünder in Höhe Boden,  $p_0 = 1 \text{ bar}$ ) [73]. Der Einfluss des Materials des Zündgefäßes ist vernachlässigbar (vgl. Pkt. 3.1.5).

Neben der Wegstrecke für die Flammenausbreitung muss das Volumen des Zündgefäßes ausreichend groß im Verhältnis zum Energieeintrag des Zünders sein. Beim Zündvorgang wird durch den Zünder Gemisch im Zündvolumen initiiert (vgl. Pkt. 3.1.2). Das Zündvolumen ist abhängig von der Zündquelle. In zu kleinen Gefäßen kann es zu einer Überinitiierung des Gemisches kommen. Diese ist eine erzwungene Verbrennung durch den Zündvorgang, welche im Anschluss wieder verlischt und sich nicht selbstständig ausbreitet [72]. Diese Überinitiierung kann insbesondere bei der Anwendung eines geschlossenen Gefäßes mit

Druckschwellenkriterium zu einer Fehlinterpretation der Ergebnisse führen. Vergleichende Messungen in 11 Autoklaven (bei  $p_0 = 1$  bar) zeigen insbesondere an der OEG in kleinen Gefäßen Abweichungen (OEG  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ ,  $V = 2,8 \text{ dm}^3$ :  $x_{\text{CH}_4} = 23,6 \text{ Mol-\%}$ ;  $V = 6 \text{ dm}^3$ :  $x_{\text{CH}_4} = 17,8 \text{ Mol-\%}$ ). Bei Volumina größer  $V > 6 \text{ dm}^3$  sinkt der Einfluss des Volumens, ist jedoch immer noch messbar. Für  $V = 20 \text{ dm}^3$  (drei verschiedene Apparaturen) wird die OEG im Bereich von ( $15,3 \leq x_{\text{CH}_4} \leq 16,7$ ) Mol-% angegeben, bei  $V = 40 \text{ dm}^3$  mit  $x_{\text{CH}_4} = 15,5 \text{ Mol-\%}$  [15]. Für  $p_0 = 1$  bar ist die Bestimmung bei einem Volumen von  $V = 20 \text{ dm}^3$  demnach unabhängig zur Zündquelle. Die in diesem Bereich auftretenden Abweichungen sind den verschiedenen Apparaturen zuzuweisen.

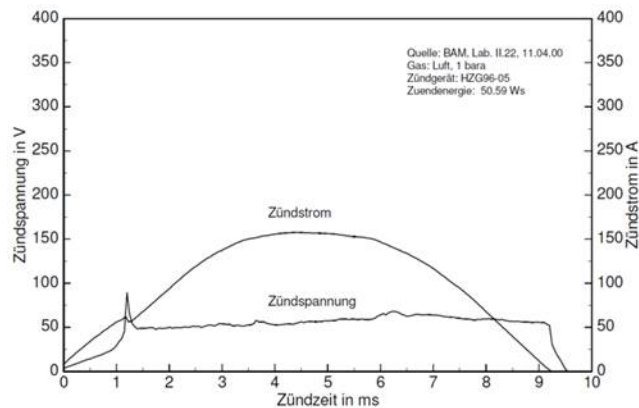
#### 3.2.2.2 Zünder

In den meisten genormten Bestimmungsverfahren für Explosionsgrenzen (EN 1839, DIN 51649, ASTM E681) und SGK (EN 14756, ASTM 20079) wird der Hochspannungsfunkenzünder als Zündquelle beschrieben (Einzelfunken oder Funkenfolge). Der Hochspannungsfunken wird durch einen Transformator aus der Netzspannung erzeugt. Nach der EN 1839 muss der Transformator eine Effektivspannung von ( $13 \leq U \leq 16$ ) kV besitzen. Für den Zündvorgang ist eine Funkenfolge mit einer Dauer von ( $0,2 \leq t \leq 0,5$ ) s vorgesehen. Die Dauer der Funkenfolge wird durch einen Zeitschalter des Primärkreises des Transformators zum Netz erreicht. Die Elektroden ( $d = 4 \text{ mm}$ ) haben einen Abstand von  $l = 5 \text{ mm}$  [12].

Erreicht die Spannung der Halbwelle die Durchbruchsspannung, beginnt ein Elektronenfluss im Medium zwischen den Elektroden. Mit der Elektronenlawine entwickelt sich ein Plasmakanal, welcher einen durchgängig leitfähigen Funkenkanal bildet. Der Funkenkanal zwischen den Elektroden bildet sich in weniger als  $t = 10^{-8} \text{ s}$  aus [4]. Danach sinkt die Spannung auf die Bogenbrennspannung. Diese ist abhängig vom Medium und dem Abstand der Elektroden zueinander. Zu Beginn hat das Plasma eine Temperatur von  $T = 60.000 \text{ K}$  und dehnt sich zunächst mit Überschallgeschwindigkeit aus [4]. Dadurch kommt es zu einer Stoßwelle. Mit weiterer Ausdehnung sinkt die Temperatur im Plasmakanal und liegt nach etwa  $t = 10^{-5} \text{ s}$  bei einigen tausend Kelvin. Ab dann entspricht der Plasmakanal eher einem heißen Gaskern. Der weitere Zündvorgang wurde bereits unter Punkt 3.1.2 beschrieben. Mit dem Absinken der Spannung der Netzhalbwellen unter die Bogenbrennspannung reißt der Funkenkanal ab [4]. Mit der nächsten Halbwelle beginnt der Prozess von vorne. Die Funkenfrequenz wird somit durch die Netzfrequenz des Wechselstromes bestimmt. Die elektrische Leistung für eine Funkenfolge wird mit  $P = 10 \text{ W}$  angegeben [12]. Das entspricht bei einer Dauer von  $t = 0,2 \text{ s}$  einem Energieeintrag von  $E = 2 \text{ J}$ .

Im Gegensatz zum Funkenzünder wird bei einem Drahtzünder zwischen den Elektroden ein Draht befestigt. An der BAM wurde für den explodierenden Draht ein Drahthalbwellen-

zündgerät entwickelt. Dabei wird ein Teil der positiven Netzhalbwelle der Sekundärspannung eines Trenntransformators an den Zünder geschaltet. Der Energieeintrag des Zünders wird durch die Leistung des Trenntransformators und die Brenndauer des Lichtbogens bestimmt. Für eine komplette Halbwellenperiode ( $t = 0,01$  s) liegt die Energie bei  $E \approx 70$  J. Durch einen Steuertthyristor kann der Zündzeitpunkt innerhalb der positiven Netzhalbwelle variiert werden. Mit einem Trennmessverstärker können zur Energiemessung die Strom- und Spannungsverläufe erfasst werden (vgl. Abb. 13) [74].



**Abb. 13:** Strom- und Spannungsverlauf für den Drahtzünder mit Drahthalbwellenzündgerät,  $E_{Zünd} = 50,6$  J [74]

Die nach EN 1839 geforderte Energie ( $E_{Zünd} = (15 \pm 5)$  J) entspricht einer Zündzeit von  $t \approx 0,004$  s (Nickel-Chrom-Draht,  $d = 0,12$  mm). Durch den Strom der Netzhalbwelle heizt sich der Draht auf und verdampft. Der Metaldampf ist noch nicht ionisiert und steht unter so hohem Druck, dass es noch nicht zu einer Gasentladung kommt. In dieser Phase fließt kein Strom. Die einsetzende Expansion des Metaldampfs erzeugt eine Stoßwelle, welche einen Teil der Energie enthält. Durch die Expansion wird das Plasma leitfähig, wodurch sich die Energie entlädt. Mit der weiteren Expansion bildet sich der Lichtbogen [75]. Untersuchungen haben gezeigt, dass die eingebrachte Energie in geringem Maße mit dem Metall des Drahtes variiert. Die nach EN 1839 erforderliche Energie  $E_{Zünd} = (15 \pm 5)$  J wird mit jedem der untersuchten Drähte erreicht [76]. In dem genormten Verfahren ist ein Nickel-Chrom-Draht bei einem Elektrodenabstand von  $l = 5$  mm zu verwenden [12]. Der explodierende Draht ist zur Bestimmung der Explosionsgrenzen (Methode B nach EN 1839, ASTM E681) und SGK (EN 14756, ASTM E2079) zugelassen.

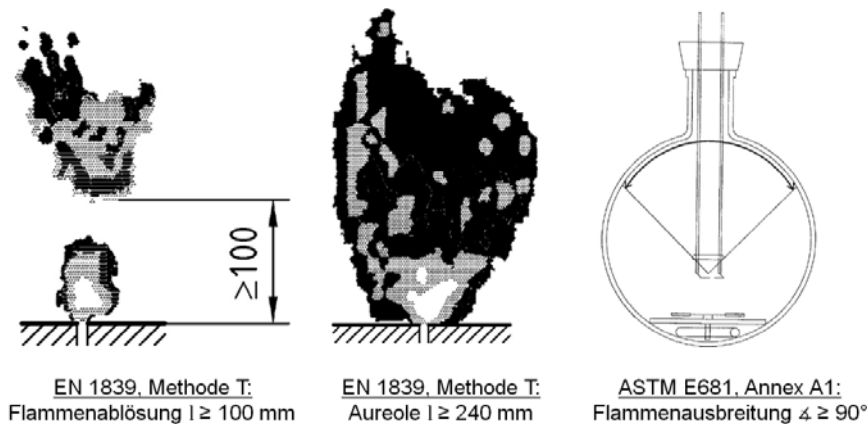
Weniger verbreitet ist der Gleitfunkenzünder. Dieser ist in der ASTM E2079 als mögliche Zündquelle aufgeführt. Zwischen zwei Elektroden wird ein Graphitstab ( $d = 2$  mm,  $(6 \leq l \leq 10)$  mm) befestigt [16]. Durch einen Strom (z. B. Kondensatorentladung) bildet sich an der Oberfläche des Graphitstabes ein Funken zwischen den Elektroden. Die eingebrachte Energie kann aus Kapazität und Ladespannung des Kondensators abgeschätzt werden.

Als Zündquelle für Brenngase mit einer sehr hohen MZE sind in der ASTM E2079 chemische (bzw. pyrotechnische) Zünder beschrieben [16]. Kommerziell erhältliche chemische Zünder haben eine Energie im Bereich von  $(100 \leq E_{\text{Zünd}} \leq 10.000)$  J. Neben dem höheren Energieeintrag haben pyrotechnische Zünder auch ein wesentlich größeres Zündvolumen. Vergleichende Messungen an der UEG von  $\text{CH}_4/\text{Luft}$  zeigen, dass pyrotechnische Zünder selbst in großen Autoklaven ( $V = 120 \text{ dm}^3$ ) die Ergebnisse deutlich beeinflussen [77]. Für die Bestimmung von STK von Gasen sind diese Zünder ungeeignet, da die Gemische eher überinitiiert werden. Pyrotechnische Zünder werden für die Bestimmung von STK von Stäuben verwendet [78]. Diese haben im Vergleich zu Gasen eine wesentlich größere MZE.

Bei der Fremdzündung muss die eingebrachte Zündenergie die notwendige Zündenergie des Gemisches an den Grenzen des Explosionsbereiches übersteigen (vgl. Pkt. 3.1.2). Sowohl Induktionsfunkenfolge, Drahtzünder als auch Gleitfunken sind als Zünder für die meisten Brenngas/Oxidator-Gemische an den Explosionsgrenzen ausreichend. Die bereitgestellte Energie übersteigt die erforderliche Zündenergie deutlich (vgl. Pkt. 2.3.3). Lediglich für Stoffe mit einer extrem hohen Zündenergie (MZE  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Luft}$ :  $E_{\text{Zünd}} = 9,3 \text{ J}$ ) kann z. B. eine Induktionsfunkenfolge von  $t = 0,2 \text{ s}$  energetisch unzureichend sein. Durch die wesentlich höhere Leistung ist ein Drahtzünder mit einer langen Zündzeit besser geeignet. In sehr kleinen Zündgefäßen kann ein Drahtzünder hingegen zu einer Überinitiiierung des Gemisches führen. Durch die elektrischen Einstellmöglichkeiten (Dauer der Induktionsfunkenfolge, Kapazität der Kondensatorentladung für Gleitfunken, Steuerthyristor für Drahtzünder) ist eine hohe Reproduzierbarkeit bezüglich Dauer und Energie gegeben.

#### 3.2.2.3 Zündkriterium

Zündkriterien beeinflussen sowohl die Werte für Explosionsgrenzen [71] als auch die SGK [72]. Am weitesten verbreitet sind visuelle Zündkriterien. Diese erfordern transparente Zündgefäße. Nach der Methode T (EN 1839) ist das Kriterium für eine Entzündung ein Abheben der Flamme von der Zündquelle und eine Aufwärtsbewegung über  $h \geq 100 \text{ mm}$  (vgl. Abb. 14, links). Auch eine Aureole über  $h \geq 240 \text{ mm}$  (bzw.  $h \geq 420 \text{ mm}$  für schwer entzündbare Stoffe) wird als Entzündung gewertet (vgl. Abb. 14, mittig) [12]. In der älteren DIN 51649 wurde allgemein eine Flammenablösung als Zündkriterium definiert [70]. Nach der ASTM E681 ist das Kriterium für eine Entzündung eine Flammenausbreitung (horizontal oder vertikal) bis zur Wandung des Rundkolbens oder bis zu einem Abstand von  $\Delta l = 13 \text{ mm}$  davor. Für schwer entzündbare Stoffe muss sich nach ASTM E681 eine Flamme von der Zündquelle zur Wandung in Form eines Winkels von  $\varphi \geq 90^\circ$  ausbilden (vgl. Abb. 14, rechts) [13].



**Abb. 14:** Visuelle Zündkriterien nach EN 1839 und ASTM E681 [12] [13]

Die aufgezählten visuellen Zündkriterien beruhen auf einer aufwärts gerichteten Flammenausbreitung. Für eine nach unten gerichtete Ausbreitung verengen sich die Explosionsbereiche. Für  $\text{CH}_4/\text{Luft}$  liegt der Explosionsbereich bei einer aufwärtsgerichteten Flammenausbreitung in einem Rohr mit einer Höhe von  $h = 1500$  mm bei  $(5,35 < x_{\text{CH}_4} < 14,85)$  Mol-% und bei einer nach unten gerichteten Flammenausbreitung bei  $(5,95 < x_{\text{CH}_4} < 13,35)$  Mol-% [63]. Durch die Konvektion wird Wärme nach oben abgeführt. Bei einer Abwärtsausbreitung steht die Wärme nicht mehr zur Erwärmung des unverbrannten Gemisches zur Verfügung [41]. Dadurch werden Gemische als nicht zündfähig klassifiziert, welche bei einer aufwärtsgerichteten Ausbreitung zu deutlichen Druck- und Temperaturanstiegen führen können. Eine nach unten gerichtete Flammenausbreitung ist daher kein geeignetes Zündkriterium [36]. Ein passendes Zündkriterium ist immer eng mit dem zu erreichenden Sicherheitsniveau verbunden. In den USA wird mitunter die Ansicht vertreten, dass eine Flammenablösung über  $h = 100$  mm keine selbstständige Ausbreitung repräsentiert. Ein geeignetes Zündkriterium ist nach dieser Auffassung eine Flammenausbreitung über eine längere Distanz, z. B. in einem Rohr mit einem Durchmesser von  $(200 \leq d \leq 300)$  mm und einer Höhe von  $(1.000 \leq h \leq 1.500)$  mm [79]. In vielen Anwendungsfällen des Explosionsschutzes (z. B. Prozessanlagen) ist es das Ziel, jegliche Reaktionsausbreitungen zu verhindern. Ein visuelles Zündkriterium in Form einer Flammenablösung von  $h \geq 100$  mm repräsentiert dieses Ziel wesentlich besser, als eine Flammenablösung über  $(1.000 \leq h \leq 1.500)$  mm.

Visuelle Zündkriterien sind im Vergleich zu Druckschwellenkriterien in den meisten Fällen wesentlich sensitiver [5]. Für die Anwendung wird keine Messtechnik benötigt. Mitunter sind Flammenerscheinungen schlecht für das menschliche Auge wahrnehmbar. Verschiedene Stoffe neigen zu sehr blassen Flammen (z. B.  $\text{H}_2$ ) oder kalten Flammen („cool flames“, z. B. brennstoffreiche Gemische langkettiger Kohlenwasserstoffe) [35]. Auch eine sehr schnelle Reaktionsausbreitung erhöht die Subjektivität und kann zu einer Fehlinterpretation führen. Um eine höhere Objektivität zu erreichen, eignet sich die Aufzeichnung mit einer Videokamera (Anhang A, EN 1839) [12].



Neben visuellen Kriterien werden in genormten Verfahren vielfach Druckschwellenkriterien angewandt. Für diese Kriterien müssen die Zündversuche in druckfesten, geschlossenen Zündgefäßen durchgeführt werden. Nach der Methode B, EN 1839 ist das Zündkriterium eine Drucksteigerung von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$  [12]. Die Bestimmung der SGK nach ASTM E2079 erfolgt mit einem Druckschwellenkriterium von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,07$  [16]. Bei der Anwendung eines Druckschwellenkriteriums muss der durch die Zündquelle verursachte Druck (Blindwert) berücksichtigt werden. Die Druckschwellen  $p_{ex}/p_0 \geq (1,05; 1,07)$  stehen in keinem direkten Zusammenhang mit der Reaktionsausbreitung, weshalb die Quantität der Druckschwelle mitunter als willkürlich angesehen wird [80]. Eine Druckschwelle von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,07$  kann zu gering sein, da nur ein sehr kleiner Teil des Gasgemisches reagiert [79]. Andererseits muss bezogen auf das Ziel der Vermeidung einer Reaktionsausbreitung die Druckschwelle eher niedriger gewählt werden. Vergleichende Untersuchungen für atmosphärische Bedingungen zeigen, dass eine Druckschwelle von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  dem visuellen Kriterium der Flammenablösung entspricht [81]. Es muss berücksichtigt werden, dass es auch zu Reaktionsweiterleitungen kommen kann, welche nur mit geringen Druckanstiegen einhergehen [27].

Für die Anwendung des Tangentenkriteriums, muss die gesamte Explosionsdruck-Konzentrations-Kurve eines Gemisches gemessen werden. Durch das Anlegen zweier Tangenten an die Kurve wird mit den Schnittpunkten der Konzentrationsachse die UEG und OEG bestimmt [27]. Dieses Verfahren zeichnet sich durch einen erhöhten experimentellen Aufwand aus, da Versuche bis weit in den Explosionsbereich hinein durchgeführt werden müssen. Insbesondere an der OEG liefert das Tangentenkriterium niedrigere, sicherheitstechnisch bedenklichere Werte als das Druckschwellenkriterium [43]. Ein weiterer Ansatz beruht auf der Detektion eines Wendepunktes, als Anzeichen für Flammenablösung, in der Druck-Zeit-Kurve [80]. Dieser theoretische Ansatz ist mit einem hohen Auswerteaufwand verbunden. Die Messwerte müssen mit einer ausreichend großen Abtastfrequenz aufgenommen werden. Hohe Frequenzen verursachen in jedem Fall ein Grundrauschen der Messwerte. Um die zweite Ableitung der Kurve zu bilden, müssen die Messwerte geglättet werden. Gerade im Grenzbereich zwischen Zündung und Nichtzündung besteht die Gefahr, dass durch das Glätten ein Wendepunkt entfernt wird. Für ein genormtes Bestimmungsverfahren ist dieses Zündkriterium nicht geeignet.

Ähnlich dem Druck kann als Kriterium für eine Entzündung auch die Temperatursteigerung gemessen werden. Für ein Temperaturschwellenkriterium sind schnell ansprechende Thermoelemente notwendig [27]. Da an den Rändern des Explosionsbereiches nur Teilvolumina reagieren, und die damit verbundenen Temperaturspitzen nur sehr lokal auftreten, ist für ein Temperaturschwellenkriterium die Positionierung der Thermoelemente wichtig. Durch die Aufwärtsbewegung der Reaktionszone an den Explosionsgrenzen (vgl. Pkt. 3.1.4) müssen

sich die Messpunkte oberhalb der Zündquelle befinden. Ähnlich dem Druckschwellenkriterium ist die Auswahl der Temperaturschwelle nach objektiven Gesichtspunkten nur schwer möglich. So hängt die adiabate Verbrennungstemperatur u. a. vom Brennstoff ab [35]. Folglich können verschiedene Gemische, obwohl es zu einer vergleichbaren Reaktionsausbreitung kommt, auch quantitativ unterschiedliche Temperatursteigerungen hervorrufen. Die Temperaturmessung kann auch ohne Schwellwert als Indikator für die Bewegung der Flamme verwendet werden. Das Zündgefäß muss jedoch so beschaffen sein, dass die Flamme sich nur in die gewünschte Richtung (Messpunkte der Temperaturmessung) bewegen kann (Wierzba & Ale: zylindrisch,  $d = 50,8 \text{ mm}$ ,  $h = 1000 \text{ mm}$ ) [6]. Ein visuelles Zündkriterium ist für eine solche Versuchsanordnung genauer. Ein Temperaturschwellenkriterium ist als alleiniges Zündkriterium nicht empfehlenswert.

Eine Zündung anhand der Analyse der Reaktionsprodukte zu identifizieren, ist aufgrund des hohen Auswerteaufwandes für genormte Verfahren ungeeignet. Ein Vergleich zur Drucksteigerung zeigt eine gute Übereinstimmung, liefert jedoch keine höhere Genauigkeit [82].

Vergleiche zwischen den zwei Methoden der EN 1839 zeigen, dass sich mit der Methode T weitere, sicherheitstechnisch konservativere Explosionsbereiche ergeben. Eine Ursache für die engeren Explosionsbereiche mit der Methode B ist das weniger sensitive Druckschwellenkriterium [71]. Für atmosphärische Bedingungen eignet sich am besten ein visuelles Zündkriterium. Dieses repräsentiert am genauesten das Ziel der Vermeidung einer Reaktionsausbreitung in einem Gemisch.

#### 3.2.2.4 Messtechnik

Bei der Bestimmung der Grenzen des Explosionsbereiches unter atmosphärischen Bedingungen hat die verwendete Messtechnik einen geringen Einfluss. In allen Verfahren (EN 1839 Methode T und B, ASTM E681, ASTM E2079) wird die Anfangstemperatur meist mit Thermoelementen gemessen. Diese sind so anzubringen, dass die Reaktionszone nicht beeinflusst wird. Bei der Anwendung eines Druckschwellenkriteriums (EN 1839 Methode B, ASTM E2079) wird der auftretende Explosionsdruck gemessen. Die Druckmessensoren müssen für  $p_{ex}$  ausgelegt sein und die erforderliche Genauigkeit für das Zündkriterium haben (z. B. Methode B:  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05 \pm 0,001$ ;  $f \geq 1 \text{ kHz}$ ; Resonanzfrequenz  $f \geq 10 \text{ kHz}$ ) [12].

### **3.3 Verfahren zur Bestimmung $p_{max}$ und $(dp/dt)_{max}$ unter atmosphärischen Bedingungen**

#### **3.3.1 Genormtes Bestimmungsverfahren**

Zur Bestimmung von  $p_{max}$  und  $(dp/dt)_{max}$  nach EN 15967 werden dieselbe Apparatur und dieselben Datensätze verwendet. Das Gefäß muss sphärisch oder zylindrisch ( $h/d = 1$ ) mit

einem Volumen von  $V \geq 5 \text{ dm}^3$  sein. Die Zündquelle (Hochspannungsfunkenfolge ( $0,2 \leq t \leq 0,5$ ) s) oder Drahtzündler) muss mittig positioniert sein. Das Prüfgemisch wird entweder durch das Mischen der Gasströme oder mit dem Partialdruckverfahren hergestellt. Zum Zündzeitpunkt muss sich das Gemisch in Ruhe befinden (Beruhigungsphase:  $t \geq 120$  s). Da  $p_{\max}$  (vgl. Abb. 5, Pkt. 2.3.5) und  $(dp/dt)_{\max}$  meist im leicht überstöchiometrischen Bereich liegen, ist mit Zündversuchen bei einem Brenngasanteil von  $x_{\text{BG}} = 1,1 x_{\text{Stöch}}$  zu beginnen. Weitere Zündversuche sind bei  $x_{\text{BG}} = (0,8 x_{\text{Stöch}}; 1,2 x_{\text{Stöch}}; 1,4 x_{\text{Stöch}})$  durchzuführen. Bei jeder Gemischzusammensetzung sind fünf Versuche vorgeschrieben. Der Brenngasanteil ist so lange zu verändern, bis die Schwankungsbreite der Messwerte bei  $\Delta p_{\text{ex}} \leq 0,05 \text{ bar}$  oder  $\Delta(dp/dt)_{\text{ex}} \leq 10 \%$  liegt [58].

Sofern die Zündenergie einen Wert von  $E_{\text{Zünd}} \geq 150 \text{ J}$  nicht überschreitet, ist der durch die Zündquelle verursachte Überdruck im Verhältnis zu  $p_{\text{ex}}$  gering. Die Messwerte werden durch die Zündquelle nicht beeinflusst [4]. Die MZE liegt in etwa im gleichen Bereich der Brennstoffkonzentration wie  $p_{\max}$  und  $(dp/dt)_{\max}$  (leicht überstöchiometrisch, vgl. Pkt. 2.3.3). Die Spezifikationen zur Zündquelle nach EN 15967 gewährleisten in jedem Fall eine Entzündung des Gemisches (z. B. explodierender Draht:  $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5) \text{ J}$ ) [58]. Sowohl das Zündgefäß als auch die verwendete Messtechnik können einen Einfluss auf die ermittelten Werte für  $p_{\max}$  und  $(dp/dt)_{\max}$  haben.

### 3.3.2 Apparative Einflussparameter bei der Bestimmung von $p_{\max}$ und $(dp/dt)_{\max}$

#### 3.3.2.1 Zündgefäß

Zylindrische und kleine sphärische Gefäße können die Messwerte für  $p_{\max}$  beeinflussen. Durch ein großes Verhältnis von Oberfläche ( $O$ ) zu Volumen ( $V$ ) wird viel Wärme an die Umgebung abgeführt. Durch die Abkühlung der Reaktionszone verringern sich die Werte für  $p_{\max}$  (geringere Temperatur, geringere Molanzahl der Reaktionsprodukte). Der Einfluss ist besonders deutlich für Volumina mit  $V < 5 \text{ dm}^3$ . Für  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Luft}$  bei  $p_0 = 1 \text{ bar}$  beträgt der maximale Explosionsdruck in einem sphärischen Volumen ( $V = 5 \text{ dm}^3$ ,  $O/V \approx 28$ )  $p_{\max} \approx 7,9 \text{ bar}$  [27]. Für eine ungehinderte Reaktionsausbreitung im Freien steigt der Wert auf  $p_{\max} \approx 8,3 \text{ bar}$  [27]. Eine zylindrische Geometrie hat bei gleichem Volumen eine größere Oberfläche. Daher sind die Werte für  $p_{\max}$  in zylindrischen Behältern generell niedriger als in sphärischen Gefäßen ( $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Luft}$ ,  $\Delta p_{\max} \approx 0,4 \text{ bar}$ ). Für die Anwendungen der STK im Explosionsschutz sind die Abweichungen zwischen zylindrischer und sphärischer Geometrie sowie Volumina mit  $V \geq 5 \text{ dm}^3$  als gering anzusehen. Die Abweichung von  $p_{\max}$  in einem großvolumigen Gefäß im Vergleich zur Normapparatur ( $V = 5 \text{ dm}^3$ ) wird mit  $\Delta p_{\max} = 5 \%$  angegeben [27].

Da es in Gemischen zur Bestimmung von  $p_{\max}$  und  $(dp/dt)_{\max}$  eher zu einer sphärischen Reaktionsausbreitung kommt (vgl. Pkt. 3.1.4), muss die Zündquelle mittig positioniert sein. Dadurch hat die Reaktionsfront in jede Richtung die gleiche ungestörte Wegstrecke. Bei einer einseitigen Anordnung der Zündquelle trifft die Reaktionsfront eher auf die Behälterwand. Dadurch können die Werte für  $p_{\max}$  verfälscht werden. Die Einflüsse von Geometrie, Volumen und Position der Zündquelle auf  $p_{\max}$  werden in der EN 15967 berücksichtigt ( $V \geq 5 \text{ dm}^3$ ,  $0/V$  für zylindrische Gefäße minimal, da  $h/d = 1$  [58]).

Die Werte für  $(dp/dt)_{\max}$  sind stark vom Volumen abhängig. Vergleichende Messungen zeigen selbst für Volumina  $V > 100 \text{ dm}^3$  eine Abnahme der Druckanstiegsgeschwindigkeit [58]. Mit dem kubischen Gesetz (vgl. Gl. 1, Pkt. 2.3.5) kann die Volumenabhängigkeit der Werte für  $(dp/dt)_{\max}$  aufgehoben werden. Vergleichende Messungen zeigen eher einen Anstieg der  $K_G$ -Werte mit steigendem Volumen [77], da größere Flammen eher zu Turbulenz neigen (z. B. Flammenfaltung, vgl. Pkt. 3.1.4). Aufgrund der Turbulenz wird mehr unverbranntes Gemisch in die Reaktionszone eingebracht. Dadurch verringert sich die Zeit bis zum Erreichen von  $p_{\max}$  und es steigen die Werte für  $(dp/dt)_{\max}$  bzw.  $K_G$  [68].

#### 3.3.2.2 Messtechnik

Insbesondere zur Bestimmung von  $(dp/dt)_{\max}$  werden Druckmesssysteme mit einer hohen Abtastfrequenz (EN 15967:  $f \geq 20 \text{ kHz}$  oder  $f \geq \frac{500}{t(p_{ex})} \text{ Hz}$ ) benötigt. Der Messkopf muss dabei bündig zur Behälterinnenwand verbaut sein. Bei sehr schnellen Reaktionen, z. B.  $\text{H}_2/\text{Luft}$ -Gemischen, kann das Druck-Zeit-Signal von akustischen Schwingungen überlagert werden. Diese Oszillationen werden nicht durch die Resonanzwirkung des Druckaufnehmers, sondern durch die Druckwirkung der Explosion hervorgerufen [58]. Die Ursache für diese akustischen Wellen sind Instabilitäten in der schnell expandierenden Oberfläche der Flammenfront [83]. Eine Auswertung der Messwerte zur Bestimmung von  $(dp/dt)_{\max}$  kann ein Glätten des Messsignals erforderlich machen. Entsprechend der Norm kann das Glätten entweder durch einen Frequenzfilter oder im Nachgang mittels mathematischer Verfahren erfolgen. Da mit einem Frequenzfilter die ursprünglichen Messwerte verändert werden, sind mathematische Verfahren zu bevorzugen [58].

### **3.4 STK unter nichtatmosphärischen Bedingungen**

#### **3.4.1 Genormte ASTM-Bestimmungsverfahren für Explosionsgrenzen und SGK**

Das Verfahren nach ASTM E918 ist für Temperaturen von  $T_0 \leq 200 \text{ °C}$  und Drücke von  $p_0 \leq 13,8 \text{ bar}$  ausgelegt. Die Norm gilt für sämtliche gasförmige Brennstoff/Oxidator-Gemische. Das Zündgefäß ist ein Metallautoklav mit einem Volumen von  $V \geq 1 \text{ dm}^3$  und einem Durchmesser von  $d \geq 76 \text{ mm}$ . Das Kriterium für eine Entzündung ist eine Drucksteigerung von

$p_{\text{ex}}/p_0 \geq 1,07$  [14]. Die ASTM E2079 zur Bestimmung der SGK gilt ebenfalls für nicht-atmosphärische Bedingungen [16] (vgl. Pkt. 3.2.1).

Verschiedene europäische Normen sind bereits für erhöhte Anfangstemperaturen ausgelegt (z. B. EN 1839 und EN 14756:  $T_0 \leq 200$  °C). Allerdings erstreckt sich der Anwendungsbereich nur auf atmosphärische Drücke und Luft bzw. Luft/Inertgas-Gemische als Oxidator (vgl. Tab. 5, Pkt. 3.2.1). Generell sind höhere Temperaturen weniger ein Problem. Dagegen muss eine Vielzahl von apparativen Parametern bei höheren Anfangsdrücken und Oxidatoren, welche stärker als Luft sind, verändert werden. Im Abschnitt 2.3 wurden STK vorgestellt, sowie der quantitative Einfluss der nichtatmosphärischen Bedingungen beschrieben. In den Abschnitten 3.2 und 3.3 wurden die Einflüsse der apparativen Parameter auf die STK erläutert. Im Folgenden wird kurz dargestellt, wie sich die apparativen Parameter in Verbindung mit nichtatmosphärischen Bedingungen verhalten. Anhand dessen werden die einzelnen Untersuchungsgegenstände für den experimentellen Teil der Arbeit aufgezeigt.

#### 3.4.2 Zündgefäß

Für nichtatmosphärische Anfangsbedingungen, insbesondere hohe Drücke, werden druckfeste, geschlossene Zündgefäße benötigt. Bisherige Untersuchungen zeigen in der Tendenz, dass bei höheren Anfangsdrücken kleinere Gefäße verwendet werden können. Bei höherem Druck kommt die Reaktionszone in der Aufwärtsbewegung proportional mit mehr Gemisch in Kontakt. Dadurch steht der Reaktionszone gegenüber atmosphärischem Anfangsdruck bei gleicher Weglänge mehr Gemisch zur Verfügung, um sich zu entwickeln. Weiterhin sinkt mit steigendem Druck (vgl. Gl. 15), steigender Temperatur und einem höheren  $O_2$ -Anteil im Oxidator der Löschabstand (vgl. Pkt. 3.1.5). Bei einem geringeren Löschabstand steht der Reaktion ein größeres Volumen für die ungestörte Ausbreitung zur Verfügung. In kleinen Gefäßen kann es zur Überinitiierung des Gemisches durch die Zündquelle kommen (vgl. Unterpkt. 3.2.2.1). Da bei konstantem Volumen die Wärmekapazität proportional zum Druck ist, kommt es bei höheren Drücken und konstantem Energieeintrag wesentlich später zu einer Überinitiierung. Im Rahmen des SAFEKINEX-Projektes wurden die Explosionsgrenzen für  $CH_4$ /Luft bei ( $1 \leq p_0 \leq 10$ ) bar in verschiedenen Zündbehältnissen (u. a.  $V = (2,8; 6; 14; 20)$  dm<sup>3</sup>) bestimmt. Die UEG ist bei steigendem Druck nahezu unabhängig vom verwendeten Volumen. An der OEG bei  $p_0 = 1$  bar weicht insbesondere der Wert für  $V = 2,8$  dm<sup>3</sup> ab (vgl. Tab. 7). Die Abweichungen zwischen den Werten für die Gefäße mit  $V \geq 6$  dm<sup>3</sup> sind eher den unterschiedlichen Prüfinstituten zuzuschreiben. Gerade für die kleineren Gefäße ist bei  $p_0 = 10$  bar kein volumenbedingter Einfluss festzustellen [15]. Ähnliche Ergebnisse zeigen sich auch für die Explosionsgrenzen von  $C_2H_4$ /Luft-Gemischen [44]. Die Ergebnisse widersprechen den Vorgaben der ASTM E918. Demnach kann für Drücke  $p_0 \leq 13,8$  bar ein

Autoklav mit einem Volumen von  $V \geq 1 \text{ dm}^3$  verwendet werden [14]. Gerade für geringe Anfangsdrücke (z. B.  $p_0 < 3 \text{ bar}$ ) ist ein Gefäß mit einem Volumen von  $V = 1 \text{ dm}^3$  zu klein.

**Tab. 7:** OEG für  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ ,  $p_0 = (1; 10) \text{ bar}$  in Abhängigkeit vom Zündgefäßvolumen [15]

V in $\text{dm}^3$	2,8	6,0	14	20	2000
OEG in $x_{\text{CH}_4}$ bei $p_0 = 1 \text{ bar}$	23,6	17,8	17,6	15,3	14,8
OEG in $x_{\text{CH}_4}$ bei $p_0 = 10 \text{ bar}$	20,2	20,2	-	22	18,5

Für genormte Verfahren zur Bestimmung der Grenzen des Explosionsbereiches bei hohen Drücken sind die Ergebnisse des SAFEKINEX-Projektes nur bedingt geeignet. Die Zündversuche wurden für Anfangsdrücke  $p_0 \leq 10 \text{ bar}$  und bis auf eine Ausnahme ( $V = 2,8 \text{ dm}^3$ ) für Behältnisse mit  $V \geq 6 \text{ dm}^3$  durchgeführt. Nach den derzeitigen Normen zur Bestimmung der Explosionsgrenzen und SGK kann bei einem Druck von  $p_0 = 1 \text{ bar}$  ein Zündgefäß mit einem Volumen von  $V \geq 5 \text{ dm}^3$  verwendet werden [12]. Für Bestimmungsverfahren bei hohen Drücken sind folglich eher Behältnisse mit einem Volumen von  $V < 5 \text{ dm}^3$  relevant. Auch aus Sicherheitsgründen sollten möglichst kleine Gefäße verwendet werden. Des Weiteren sind Anfangsdrücke von  $p_0 > 10 \text{ bar}$  von Bedeutung. Die Versuche wurden an verschiedenen Prüfinstituten durchgeführt. Trotz der im Vorfeld vereinbarten Standardvorgehensweise zur Ausführung der Zündversuche sind geringe Differenzen in der Gemischherstellung oder der Durchführung nicht auszuschließen. Dadurch können Abweichungen der Ergebnisse zwischen den einzelnen Gefäßen nicht immer eindeutig den unterschiedlichen Volumina zugeordnet werden (vgl. Tab. 7).

Untersuchungen von  $p_{\text{ex}}$  und  $p_{\text{max}}$  für Drücke bis  $p_0 \geq 10 \text{ bar}$  zeigen, dass die ermittelten Messwerte nahezu unabhängig vom verwendeten Volumen sind [15]. Die STK  $(dp/dt)_{\text{max}}$  ist stark vom Volumen abhängig. Für Drucksteigerungen, welche möglichst unabhängig vom Volumen des Zündgefäßes sein sollen, können aus  $(dp/dt)_{\text{max}}$  die  $K_G$ -Werte berechnet werden (vgl. Pkt. 2.3.5). Untersuchungen zeigen aber auch, dass die  $K_G$ -Werte mit steigendem Volumen ansteigen (vgl. Pkt. 3.3.2). Der Anstieg ist in gleicher Weise bei einem Druck von  $p_0 = 1 \text{ bar}$  und auch bei  $p_0 = 10 \text{ bar}$  feststellbar [15].

### 3.4.3 Zünder

Wird anstelle von Luft ein Oxidator mit einem höheren  $\text{O}_2$ -Anteil genutzt, sinken sowohl Zündenergie als auch Mindestzündvolumen. Die für atmosphärische Bedingungen geeigneten Zünder sind somit auch für höhere  $\text{O}_2$ -Anteile im Oxidator geeignet. Auch bei einem Anstieg des Drucks und der Temperatur kommt es zu einem Absinken der notwendigen Zündenergie für die Fremdzündung. Weiterhin verkürzt sich mit steigender Anfangstemperatur die Induktionszeit (vgl. Pkt. 3.1.2). Die Verfahren zur Bestimmung der Explosionsgrenzen (EN 1839) und der SGK (EN 14756) sind für  $T_0 \leq 200 \text{ °C}$  ausgelegt. Nach diesen

Verfahren wurde bereits eine Vielzahl von Explosionsbereichen bei erhöhten Anfangstemperaturen bestimmt (z.B. [33]). Die in der EN 1839 bzw. EN 14756 beschriebenen Zünder Hochspannungsfunken und explodierender Draht sind für höhere Temperaturen geeignet.

Vereinzelt wurden bereits Explosionsbereiche bei sehr hohen Anfangsdrücken bestimmt ( $p_0 = 100$  bar:  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{Luft}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2/\text{Luft}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}_2/\text{Luft}$  [33]). Als Zünder wurde dabei ein explodierender Draht verwendet. Ein Vergleich von Drahtzünder und Gleitfunkenzünder hat für die Explosionsgrenzen von  $\text{H}_2/\text{Luft}$  gezeigt, dass diese bis zu einem Anfangsdruck von mindestens  $p_0 = 150$  bar verwendet werden können. Allerdings ergeben sich mit dem Gleitfunkenzünder ab  $p_0 = 20$  bar deutlich höhere Werte für die OEG ( $\Delta x_{\text{OEG}} \leq 1,5$  Mol-%) [42]. Beide Zündvorgänge werden demnach zuverlässig bis zu  $p_0 = 150$  bar ausgelöst, sind jedoch offensichtlich in ihrer Wirkung unterschiedlich. Für die Bestimmung von STK ist es wichtig, dass der Energieeintrag definiert und reproduzierbar erfolgt. Die Wirkungsweise der verschiedenen Zünder müssen für ein genormtes Verfahren hinsichtlich der Wirksamkeit (eingebrachte Energie, Zündvolumen, Dauer Zündvorgang) bei höheren Drücken untersucht und verglichen werden.

Bei der Bestimmung von  $p_{\text{max}}$  und  $(dp/dt)_{\text{max}}$  ist die notwendige Zündenergie für Gemische wesentlich geringer, als für Gemische an den Grenzen des Explosionsbereiches (vgl. Pkt. 2.3.3). Folglich ist die bereitgestellte Zündenergie der geeigneten Zünder zur Bestimmung der Explosionsgrenzen auch ausreichend für die Bestimmung von  $p_{\text{max}}$  und  $(dp/dt)_{\text{max}}$ . Es muss berücksichtigt werden, dass eine zu starke Zündquelle Turbulenzen im Gemisch verursachen kann. Dadurch können die Werte für  $(dp/dt)_{\text{max}}$  verfälscht werden. In der aktuellen Norm zur Bestimmung von  $p_{\text{max}}$  und  $(dp/dt)_{\text{max}}$  unter atmosphärischen Bedingungen sind sowohl der Hochspannungsfunkenzünder als auch der Drahtzünder geeignete Zündquellen [58]. Hinsichtlich der durch den Zündvorgang ausgelösten Turbulenz sind diese Zünder auch für nichtatmosphärische Bedingungen geeignet. Nach Erfahrungen der BAM ist der Hochspannungsfunkenzünder jedoch nur für Drücke  $p_0 \leq 5$  bar geeignet. Bei konstanter Zündspannung und gleichbleibendem Elektrodenabstand wird der Funkendurchschlag ab einem bestimmten Druck verhindert. Dieser Zusammenhang wird durch das Gesetz von Paschen beschrieben:

$$U = f(l p) \tag{16}$$

Die Durchschlagsspannung ( $U$ ) ist eine Funktion aus dem Produkt des Abstandes zwischen den Elektroden ( $l$ ) und dem Druck ( $p$ ) [84]. Für genormte Verfahren unter nichtatmosphärischen Bedingungen muss genau untersucht werden, bis zu welchem Anfangsdruck eine Verwendung des Hochspannungsfunkenzünders erfolgen kann.

#### 3.4.4 Zündkriterium

Ein Vergleich der zwei Zündkriterien nach EN 1839 (Methode T: Flammenablösung  $h = 100$  mm, Methode B: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$ ) zeigt, dass das Druckschwellenkriterium weniger sensitiv ist (vgl. Unterpkt. 3.2.2.3). Damit das Druckkriterium der Flammenablösung  $h = 100$  mm entspricht, muss die Druckschwelle unter atmosphärischen Bedingungen  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  betragen [81]. Für nichtatmosphärische Drücke wird ein geschlossenes Zündgefäß benötigt. Ein visuelles Kriterium ist daher ungeeignet. Für geschlossene Zündgefäße eignen sich am besten Druckschwellenkriterien. Die Druckschwelle muss derart gewählt werden, dass diese dem Ziel der Vermeidung einer Reaktionsausbreitung entspricht. Das Druckschwellenkriterium der ASTM E918 ( $p_{ex}/p_0 \geq 1,07$ ) entspricht nicht diesem Ziel. Wenn die Druckschwelle bei  $p_0 = 1$  bar mit  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  gewählt werden muss [81], ist ein Kriterium von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,07$  bei z. B.  $p_0 = 2$  bar zu hoch. Mit steigender Anfangstemperatur wird das Druckschwellenkriterium gegenüber dem visuellen Kriterium weniger sensibel [5]. Die Abweichungen zwischen den Zündkriterien werden auch in den Empfehlungen zu perspektivischen Untersuchungen einer Dissertation der Universität Leuven aufgegriffen. Demnach sollte im Weiteren die Eignung eines Zündkriteriums für erhöhte Anfangsdrücke untersucht werden [85].

Die Bestimmung der Explosionsgrenzen bei hohen Drücken erfordert ein Druckschwellenkriterium, mit dem eine Reaktionsausbreitung vermieden wird. Dafür muss die Flammenausbreitung bei erhöhten Anfangsdrücken mit der jeweiligen Drucksteigerung verglichen werden. Aus den Ergebnissen soll ein geeignetes Druckschwellenkriterium abgeleitet werden.

#### 3.4.5 Messtechnik

Bisher wurde bereits eine Reihe von Explosionsbereichen mit Sauerstoff als Oxidator bestimmt [10] [27] [33] [36] [37] [39] [46] [47]. Durch die höhere Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vergleich zu Luft (vgl. Pkt. 3.1.4), werden für die Bestimmung schnellere Druckaufnehmer benötigt. Für hohe Anfangsdrücke und reinen Sauerstoff als Oxidator sind bisher nur einzelne Untersuchungen bekannt:  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  für  $p_0 = 5$  bar [86] und  $\text{H}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$  für  $p_0 = (10; 100)$  bar [33]. Daher ist es ein Ziel dieser Arbeit, die Explosionsbereiche bei hohen Drücken für weitere ternäre Systeme mit  $\text{O}_2$  als Oxidator zu bestimmen. Für Arbeiten mit  $\text{O}_2$  unter hohem Druck sind spezielle Anforderungen an den Versuchsaufbau zu stellen (keine Öl- und Fettrückstände, keine Verunreinigungen [87]) sowie erweiterte Sicherheitsvorkehrungen zu treffen. Inwieweit das gewählte Bestimmungsverfahren geeignet ist und welche weiteren Maßnahmen erforderlich sind, soll im Rahmen der Untersuchungen ermittelt werden. Weiterhin sollen die Messketten auf ihre Eignung und Plausibilität überprüft werden.



Bei der Bestimmung von  $p_{\max}$  und  $(dp/dt)_{\max}$  kann es bereits unter atmosphärischen Bedingungen zu Oszillationen kommen. Diese überlagern das Druck-Zeit-Signal (vgl. Unterpkt. 3.3.2.2). Für Brenngase mit einer hohen Flammgeschwindigkeit treten diese Schwingungen auch in Gemischen mit Luft bei nichtatmosphärischen Bedingungen auf. Für  $H_2$ /Luft-Gemische ergibt sich bei  $T_0 = 200\text{ °C}$  und  $p_0 = 10\text{ bar}$  ein maximales Explosionsdruckverhältnis von  $p_{\text{ex}}/p_0 = 5,46$  bei  $x_{H_2} = 30\text{ Mol-\%}$ . Für den  $K_G$ -Wert ergibt sich bei gleichen Bedingungen  $K_G = 6772\text{ (bar}\cdot\text{m)/s}$  bei  $x_{H_2} = 35\text{ Mol-\%}$ . Dabei treten die Oszillationen mindestens bei einem  $H_2$ -Anteil von  $(25 \leq \Delta x_{H_2} \leq 50)\text{ Mol-\%}$  auf. Im Bereich von  $(30 \leq x_{H_2} \leq 35)\text{ Mol-\%}$  sind die höchsten Amplituden der Schwingungen zu beobachten (Amplitude bei  $x_{H_2} = 35\text{ Mol-\%}$ :  $\Delta p \approx 0,5 p_{\max}$ ) [15]. Für eine Auswertung der Messergebnisse unter nicht-atmosphärischen Bedingungen ist eine Glättung der Druck-Zeit-Kurven notwendig. Hierbei muss für verschiedene Anfangsbedingungen überprüft werden, bis zu welchem Grad der Schwingung (Oszillationsamplitude) eine Auswertung möglich ist.

Gerade für Gemische mit einem höheren  $O_2$ -Anteil im Oxidator als Luft verstärken sich die Oszillationen. Für  $H_2/O_2$ -Gemische bei  $p_0 = 1\text{ bar}$  und  $T_0 = 20\text{ °C}$  ergeben sich Oszillationsamplituden von  $\Delta p \approx p_{\max}$  bei  $x_{H_2} = 70\text{ Mol-\%}$  [15]. In diesen Gemischen kommt es auch zu Übergängen von deflagrativen zu detonativen Reaktionsverläufen. Eine Bestimmung der STK  $p_{\max}$  und  $(dp/dt)_{\max}$  ist für solche schnellen Reaktionen nur eingeschränkt möglich. Ziel experimenteller Untersuchungen ist es, auch für sauerstoffreiche Gemische geeignete Glättungsmethoden und Grenzwerte für  $p_{\max}$  und  $(dp/dt)_{\max}$  zu ermitteln.

---

## 4 Experimentelle Untersuchungen

### 4.1 Versuchsplanung

Die Gliederung des experimentellen Teils der Arbeit orientiert sich im Wesentlichen an den bereits aufgezeigten Fragestellungen (vgl. Kap. 1 und Abs. 3.4):

- Bewertung vorhandener Bestimmungsverfahren
- Untersuchung und Bewertung eines geeigneten Zündkriteriums
- Weiterentwicklung und Charakterisierung einer geeigneten Zündquelle
- Ermittlung der Mindestanforderung an die Messtechnik
- Bestimmung von Grenzwerten für Druckanstiegsgeschwindigkeiten bei anderen Oxidationsmitteln als Luft
- Ermittlung der druckabhängigen Mindestvolumina der Explosionsgefäße

Die Bewertung der vorhandenen Bestimmungsverfahren erfolgte in den Abschnitten 3.2 – 3.4. Im Abschnitt 4.3 sind der Versuchsaufbau zur Bestimmung der Volumenabhängigkeit (vgl. auch Pkt. 3.4.2) bei hohen Drücken sowie die durchgeführten Versuche erläutert. Die Untersuchungen zu einem geeigneten Zündkriterium (vgl. auch Pkt. 3.4.4) erforderten Zündversuche mit zwei verschiedenen Versuchsaufbauten: mit Brenngas/Luft-Gemischen in einem Fensterautoklav an der BAM (Pkt. 4.4.1) und mit brennbaren Dampf/Luft-Gemischen in einem für hohe Temperaturen geeigneten Zündautoklav an der PTB (Pkt. 4.4.2). In Abschnitt 4.5 sind die Aufbauten und Versuche zur Charakterisierung geeigneter Zündquellen vorgestellt (vgl. auch Pkt. 3.4.3). Für die Dokumentation des Ablaufs der Zündvorgänge wurden Zündversuche mit einer Highspeedkamera aufgenommen (Pkt. 4.5.3). Der Energieeintrag der verschiedenen Zünder wurde in kalorimetrischen Versuchen bestimmt (Pkt. 4.5.4). Für die Mindestanforderungen an die Messtechnik und für die Grenzwerte für Druckanstiegsgeschwindigkeiten ist es erforderlich, Zündversuche in Brenngas/O<sub>2</sub>-Gemischen durchzuführen (vgl. Pkt. 3.4.5). Die Apparatur und die Versuche werden im Abschnitt 4.6 vorgestellt.

Alle Versuche, mit Ausnahme der Zündversuche an der PTB (Pkt. 4.4.2) und der kalorimetrischen Messungen (Pkt. 4.5.4), wurden an einem Versuchsstand für Zündversuche an der BAM durchgeführt. Der Versuchsstand mit der Messtechnik wird im Abschnitt 4.2 erläutert.

### 4.2 Autoklavenbetriebsstand

#### 4.2.1 Versuchsstand mit Betriebsstand und Schutzraum

Für eine risikominimierte Bestimmung von STK unter nichtatmosphärischen Bedingungen sind umfangreiche Sicherheitsaspekte zu berücksichtigen. Die wichtigste Maßnahme ist die räumliche Trennung zwischen den Autoklaven im Schutzraum und dem Betriebsstand. Die

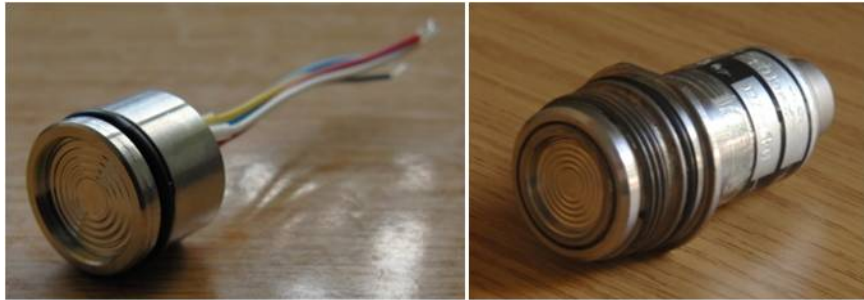
Trennung zwischen den Räumen erfolgt durch eine 400 mm - Stahlbetonwand und eine explosionsfeste Stahltür. Am Betriebsstand finden sich sämtliche Einheiten zum Messen (z. B. Messrechner, Druckmessverstärker, Temperaturmessverstärker), Steuern (z. B. Steuereinheit für elektrische Fernsteuerventile) und Regeln (z. B. Regler für Heizmanschetten). Neben dem Betriebsstand befindet sich ein feuerfester Gasflaschenschrank mit separater Ablufteinrichtung. Die verwendeten Gase werden aus dem Gasflaschenschrank über fest verlegte ¼"-Edelstahlrohrleitungen zum Bedienstand geleitet. Von dort erfolgt die Dosierung über eine Ventilmatrix in den Schutzraum. Über einen Kompressor wird öl- und wasserfreie Druckluft als Gemischkomponente bereitgestellt.

Die Dosierung des Brennstoffs für die Versuche mit  $C_3H_6O$  und  $C_6H_{14}$  (Aufbau, vgl. Pkt. 4.4.2, Versuche vgl. Pkt. 5.2.3) erfolgte volumenbezogen über eine HPLC-Pumpe („high performance liquid chromatography“) direkt in den Zündautoklav. Alle anderen Gasgemische wurden in einem Mischautoklav nach dem Partialdruckverfahren hergestellt. Nach Erreichen des Enddrucks wurde das Gemisch durch einen internen Rührer für  $t = 180$  s homogenisiert und in den Zündautoklav übergeleitet. Für höhere Anfangsdrücke erfolgte die Überleitung mit einem zwischengeschalteten Hochdruckkompressor. Die Zündautoklaven verfügen über je eine Einschraubmöglichkeit für Zünder. Die Zünderstopfen und sonstigen Rohranschlüsse wurden am Autoklav mit Graphitdichtungen gedichtet. Sowohl Zünd- als auch Mischautoklav sind fest an einem Haltegestell montiert. Die Zuleitung der Gase von der Ventilmatrix in die Autoklaven, die Gasweiterleitung zwischen den Autoklaven sowie die Ableitung der Restgase erfolgt über ¼"-Edelstahlrohrleitungen. Zu Versuchsbeginn wurden Misch- und Zündautoklav mit einer Drehschiebervakuum Pumpe auf  $p \leq 10^{-4}$  bar evakuiert. Sämtliche Ventile konnten über Fernsteuereinheiten vom Betriebsstand betätigt werden. Während eines Versuchs bestand somit keine Notwendigkeit, den Schutzraum zu betreten. Auch mit den getroffenen Sicherheitsvorkehrungen kann das Versagen eines Anlagenteils nicht in allen Fällen ausgeschlossen werden. Der dabei entweichende Überdruck kann durch Druckentlastungsflächen in der Außenwand über einen Ausblaseschacht abgeführt werden. Eventuell freiwerdende Edukte und Reaktionsprodukte können über eine vom Betriebsstand steuerbare Abluftanlage abgesaugt werden.

### 4.2.2 Messtechnik

Für die Messung des auftretenden Explosionsdrucks und zur Herstellung der Gemische nach dem Partialdruckverfahren wurden piezoresistive Druckmesswandler verwendet. Die Druckmesszellen (Firma Keller, Resonanzfrequenz:  $f = 30$  kHz, vgl. Abb. 15, li.) wurden dabei mit mehreren Widerständen und einem fünfpoligen Gerätestecker in einem für die Autoklaven kompatiblen Adapter verbaut (vgl. Abb. 15, re.). Die Druckmesssensoren wurden kontinuierlich bezüglich ihrer Genauigkeit überprüft und kalibriert. Für die Kalibrierung wurde ein Präzi-

sions-Druckmessgerät, WIKA CPG2500 (Messunsicherheit:  $\Delta p = 0,01\%$  des Messbereichsendwerts des Prüfnormals) verwendet. Für die Gemischherstellung wurden Drucksensoren mit einem Messbereichsendwert in Höhe des Gemischendrucks genutzt.



**Abb. 15:** *Verwendete Druckmesswandler: Druckmesszelle (li.), verbaute Druckmesszelle im Adapter (re.)*

Für die Messung des Explosionsdrucks kamen Druckmesssensoren mit einem Messbereichsendwert von etwa  $p = 10 \cdot p_0$  zum Einsatz. Die Messung von  $(dp/dt)_{\max}$  in sauerstoffhaltigen Gemischen erfolgte mit Druckmesssensoren mit einem Messbereichsendwert  $p = 20 \cdot p_0$ . Je nach Druck ändern sich der Widerstand der Messzelle und damit die ausgegebene Spannung. Die Anzeige und Verstärkung des Spannungssignals erfolgte mit Druckmessverstärkern. Diese wurden für die Versuche angefertigt und hinsichtlich ihrer Genauigkeit mit einem Präzisionsdigitalmultimeter und einem Digitaloszilloskop überprüft. Die kontinuierliche Überprüfung und Kalibrierung der Messkette mittels Präzisions-Druckmessgerät erfolgte mit dem jeweiligen Messverstärker, welcher in den Versuchen verwendet wurde. Die gesamte Messkette (Druckmesswandler, Messkabel, Messverstärker) wies eine Genauigkeit von  $\Delta p \leq 0,5\%$  bezogen auf den Messbereichsendwert des Druckmessensors auf.

Für vergleichende Messungen zur Bestimmung von  $(dp/dt)_{\max}$  wurde neben einem piezoresistiven auch ein piezoelektrischer Druckmesswandler verwendet. Die Sensoren hatten einen Messbereichsendwert von 70 bar (Firma PCB, Typ 101A04) oder 700 bar (Firma PCB, 102A03) und eine Resonanzfrequenz von  $f > 400$  kHz. Durch die Änderung des Drucks wird dabei auf der Oberfläche des Piezokristalls eine elektrische Ladung induziert. Die Genauigkeit liegt bei  $\Delta p \leq 2\%$  bezogen auf den Messbereichsendwert. Das Spannungssignal wird in einem Messverstärker (Firma PCB, Modell 478A16) aufbereitet. Durch das Messprinzip können mit piezoelektrischen Drucksensoren, im Gegensatz zu piezoresistiven, keine statischen Drücke erfasst werden. Für die Druckmessung der evakuierten Autoklaven wurde eine Pirani-Aktivmessröhre (Firma Edwards, APG-L) verwendet.

Die Temperaturmessung erfolgte mit Mantelthermoelementen des Typs K (Nickel-Chrom/Nickel) der Klasse 1. Die maximale Abweichung ( $\Delta T$ ) dieser Thermoelemente ist temperaturabhängig und liegt nach EN 60584-2 bei  $\Delta T = \pm 0,004 \cdot T$  (in °C), mindestens jedoch bei  $\Delta T = 1,5$  K [88]. Für die Kontrolle, ob sich das Gemisch nach dem Füllen wieder im thermischen

Gleichgewicht befindet, wurden Thermolemente mit einem Durchmesser  $d = 1,5$  mm verwendet. In den Zündautoklaven kamen je nach Untersuchungsgegenstand Thermolemente mit einem Durchmesser  $d = (0,5; 1,0; 1,5)$  mm zur Anwendung. Die Messsignale der Thermolemente wurden in einem Messverstärker (Firma J.E.T. Systemtechnik) aufbereitet. Mit Ausnahme der Zündversuche an der PTB (vgl. Pkt 4.4.2) und der Versuche zur Charakterisierung der verschiedenen Zünder (vgl. Abs. 4.5) wurde als Zündquelle ein Drahtzünder verwendet (vgl. Unterpunkt 3.2.2.2). Die Zündenergie betrug in Anlehnung an das Verfahren nach EN 1839  $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5)$  J [12]. Über einen Trennmessverstärker wurden die Strom- und Spannungsverläufe erfasst. Aus diesen ergibt sich die Zündenergie nach der Gleichung:

$$E = \int_{t_0}^{t_1} U(t) I(t) dt \quad (17)$$

Die Messverstärker (T, p, I, U) liefern ein analoges Spannungssignal, welches mit einer USB-Messbox (Firma Goldammer, Modell G0A-1024-1, 16 Eingangskanäle, Summenabtastrate  $f = 500$  kHz) über einen Messrechner erfasst wurde. Die Aufnahme und Auswertung der Messdaten erfolgte mit einem an der BAM programmierten Tool auf Basis des Programms LabVIEW (Firma National Instruments). Temperatur und Druck wurden überwiegend mit einer Frequenz von  $f = 1$  kHz aufgenommen. Wenn eine von diesem Wert abweichende Frequenz für die Messwernerfassung genutzt wurde (z. B.  $(dp/dt)_{\text{max}}$  in sauerstoffhaltigen Gemischen), wird die entsprechende Frequenz in den Ergebnissen angegeben. Für die Zündenergiemessung (I, U) wurden vom Zündzeitpunkt an für  $\Delta t = 0,01$  s die Messwerte mit einer Frequenz von  $f = 20$  kHz erfasst.

Teilweise wurden Versuche bei einer Anfangstemperatur oberhalb der Umgebungstemperatur durchgeführt. Hierfür wurden die Autoklaven mit elektrischen Heizmanschetten auf die gewünschte Temperatur geheizt. Die Temperatur wurde mit Pt100-Widerstandsthermometern gemessen und mit Temperaturreglern (Firma West) reguliert.

### 4.2.3 Gemischherstellung

Das Verhalten eines realen Gases kann deutlich von den Eigenschaften eines idealen Gases abweichen. Neben der Messtechnik ist dies eine der Hauptursachen für Abweichungen von der gewünschten Gemischzusammensetzung. Als ideal wird ein Gas bezeichnet, welches sich nicht verflüssigen lässt und dessen Moleküle sich nicht gegenseitig beeinflussen. Ein ideales Gas lässt sich mit der allgemeinen Gasgleichung beschreiben [89]:

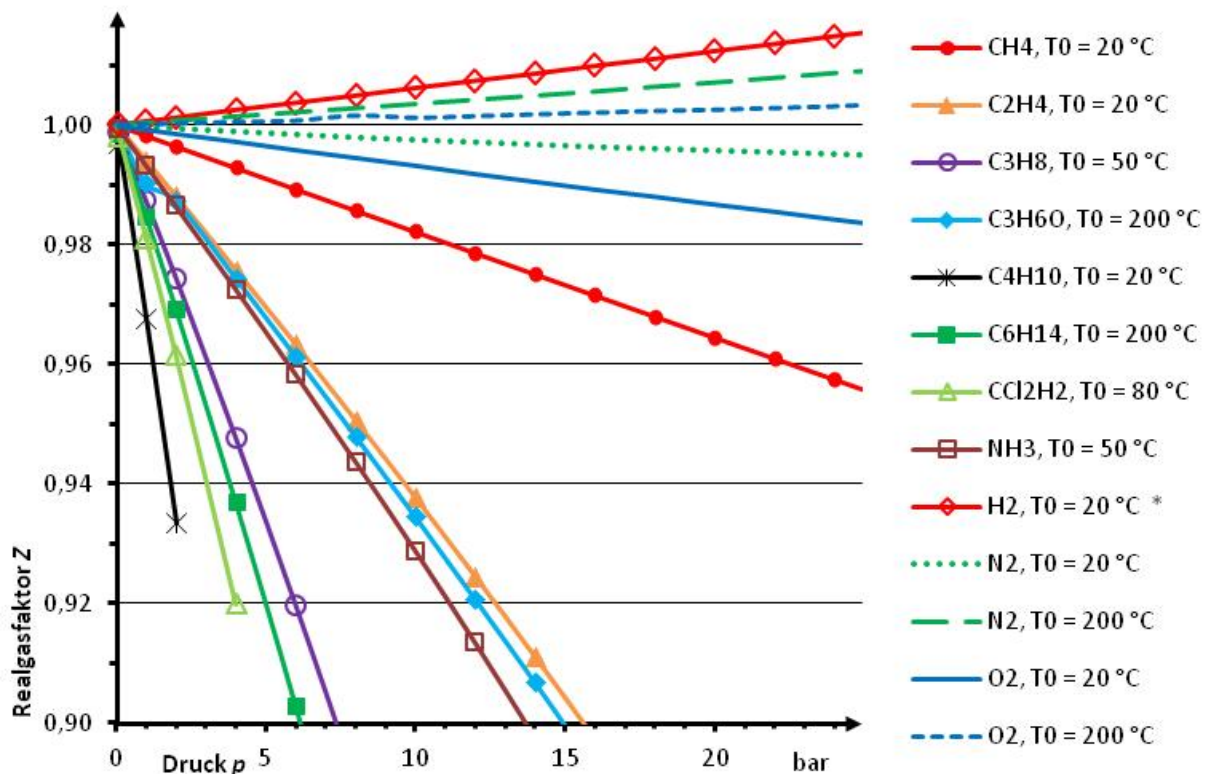
$$p V = n R T \quad (18)$$

Bei ausreichend hohen Temperaturen oder für Anfangsdrücke, welche in etwa dem Atmosphärendruck entsprechen ( $p_0 \approx 1$  bar), kommt es nur zu geringen Abweichungen vom Ideal-

verhalten. Für die Untersuchungen zu den aufgezeigten Fragestellungen (vgl. Pkt. 3.4) wurde eine Vielzahl von Brenngas/Oxidator-Gemischen bei hohen Drücken hergestellt. Für die Versuche an der PTB (Aufbau vgl. Pkt. 4.4.2, Versuche vgl. Pkt. 5.2.3) wurde der Brennstoff flüssig mit einer HPLC-Pumpe eingebracht. Die Dosierung erfolgt in diesem Fall volumenbezogen. Das Realgasverhalten des Dampfes wird in der Dosierung berücksichtigt. Alle anderen Gemische wurden nach dem Partialdruckverfahren hergestellt. Für die Gemische gilt nach der allgemeinen Gasgleichung:

$$Z = \frac{pV}{nRT} \quad (19)$$

Die Abweichungen vom idealen Verhalten werden durch den Realgasfaktor  $Z$  beschrieben, wobei  $Z = 1$  dem Verhalten von idealem Gas entspricht [89]. Wie stark das Realgasverhalten ist, hängt unter anderem vom Stoff,  $p_0$  und  $T_0$  ab. In Abbildung 16 sind die Realgasfaktoren für sämtliche in der Arbeit verwendeten Brenngase,  $N_2$  und  $O_2$  in Abhängigkeit vom Ausgangsdruck bei den jeweiligen Temperaturen dargestellt. Da  $N_2$  und  $O_2$  in fast allen Gemischen als Komponenten vorhanden sind, werden die Realgasfaktoren dieser Stoffe für  $T_0 = 20\text{ °C}$  und  $T_0 = 200\text{ °C}$  angegeben.



**Abb. 16:** Realgasfaktor  $Z$  in Abhängigkeit vom Anfangsdruck  $p_0$  (berechnet nach Lee-Kesler), für die in der Arbeit verwendeten Brenngase, bei den jeweiligen Anfangstemperaturen, sowie  $N_2$  und  $O_2$  bei  $T_0 = (20; 200)\text{ °C}$

\* für  $H_2$  berechnet nach Redlich-Kwong

Die Werte wurden mit einem an der BAM entwickelten Programm nach der Methode von Lee-Kesler [90] berechnet. Lediglich für  $H_2$  wurden die Werte über die Methode nach Redlich-Kwong ermittelt [91], da die Rechnung mit den gewählten Parametern nach Lee-Kesler nicht konvergiert. Die Berechnungen erfolgten mit Daten aus „The properties of Gases and Liquids“ von Reid, Prausnitz, Poling [92].

In Abbildung 16 wird gut ersichtlich, dass die Abweichungen vom Idealverhalten für Permanentgase ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ) relativ gering ist. Die Abweichungen durch das Realgasverhalten sind auch für  $CH_4$ , im Vergleich zu den übrigen Brenngasen, relativ gering. Besonders hoch ist der Einfluss auf  $Z$  bei  $C_4H_{10}$ . Im Vergleich zwischen den Stoffen muss berücksichtigt werden, dass die Werte für einige Gase bei höheren Anfangstemperaturen aufgeführt sind (z. B.  $C_6H_{14}$ :  $T_0 = 200\text{ °C}$ ). Eine hohe Temperatur mindert die Abweichungen vom idealen Verhalten. Diese Korrelation zeigt sich auch für  $N_2$  und  $O_2$  bei  $T_0 = 20\text{ °C}$  gegenüber  $T_0 = 200\text{ °C}$ .

Anhand eines Beispiels wird die Abweichung vom idealen Verhalten auf die Gemischzusammensetzung erläutert. Für die Bestimmung der OEG bei  $p_0 = 10\text{ bar}$  wird im Mischautoklav ein  $CH_4$ /Luft-Gemisch mit  $x_{CH_4} = 20\text{ Mol-%}$  bei  $p_0 = 20\text{ bar}$  hergestellt. Der Partialdruck  $CH_4$  beträgt demnach:

$$p_{CH_4} = x_{CH_4} p_0 = 4\text{ bar} \quad (20)$$

Bei  $T_0 = 20\text{ °C}$  ergibt sich nach Lee-Kesler für  $p_{CH_4} = 4\text{ bar}$  ein Realgasfaktor von  $Z = 0,992838$ . Aufgrund des geringen Realgaseinflusses für  $N_2$  und  $O_2$  (vgl. Abb. 16) wird für Luft  $Z = 1$  angenommen. Der korrigierte Partialdruck für den  $CH_4$ -Anteil beträgt demnach:

$$p_{CH_4\text{korr}} = \frac{p_{CH_4}}{Z} = 4,0288\text{ bar} \quad (21)$$

Dies entspricht einem korrigierten Stoffmengenanteil von  $x_{CH_4} = 20,12\text{ Mol-%}$ . Nach EN 1839 liegt die Schrittweite für die Variation des Brennstoffanteils bei  $\Delta x = 0,2\text{ Mol-%}$  [12]. Die Stoffmengenabweichung durch das Realverhalten ist kleiner als eine Schrittweite und hat keinen Einfluss auf den bestimmten Wert für die OEG.

In Anhang 1 sind die Realgasfaktoren für alle durchgeführten Messreihen aufgeführt. Da der Einfluss umso größer ist, je größer der Partialdruck des Brenngases ist, wurden die Berechnungen je für die Messreihe und das Gemisch mit dem höchsten Brennstoffanteil durchgeführt (meist die OEG beim höchsten Druck). Für die meisten Messreihen haben die Abweichungen gegenüber dem idealen Verhalten keinen signifikanten Einfluss auf die Gemischzusammensetzung. Für einen Großteil der Untersuchungen wurden auch keine konkreten STK bestimmt, sondern Parameter zwischen den Versuchen miteinander verglichen. Daher ist eine Realgaskorrektur von konkreten Werten auch nicht notwendig. In den Ergebnissen in

Kapitel 5 wird an den entsprechenden Stellen darauf verwiesen, wenn das Realgasverhalten die Gemischzusammensetzung mehr als eine Schrittweite beeinflusst. Lediglich unter Punkt 5.4.1 sind konkret die Explosionsbereiche für zwei ternäre Systeme bei unterschiedlichen Drücken bestimmt worden. In diesem Fall sind die entsprechenden Werte korrigiert.

### 4.3 Zündversuche in Autoklaven mit unterschiedlichen Volumina

Für die Untersuchungen (vgl. Pkt. 3.4.2) wurde eine Versuchsanordnung entwickelt, bei welcher dasselbe Gasgemisch in vier Autoklaven mit unterschiedlichem Volumen gezündet werden konnte (vgl. Abb. 17).



**Abb. 17:** Apparatur für vergleichende Zündversuche bei hohen Anfangsdrücken, v. l. n. r.: Zündautoklav  $V = 6 \text{ dm}^3$ ,  $V = 1 \text{ dm}^3$ ,  $V = 3 \text{ dm}^3$ ,  $V = 0,2 \text{ dm}^3$  und Mischautoklav ( $V = 20 \text{ dm}^3$ , rechter Bildrand)

Die Gemischherstellung erfolgte nach dem Partialdruckverfahren in einem Mischautoklav mit einem Volumen von  $V = 20 \text{ dm}^3$ . Als Zündgefäße wurden Autoklaven mit Volumina von  $V = (6; 3; 1; 0,2) \text{ dm}^3$  verwendet. Die Abmessungen der Zündautoklaven sind in Tabelle 8 dargestellt. Das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser steigt in Richtung der kleineren Autoklaven ( $V = (1; 0,2) \text{ dm}^3$ ) bauartbedingt deutlich an. Bei einem geringeren Verhältnis wäre die freie Weglänge für eine Flammenentwicklung noch geringer. Die Zündung der Gemische erfolgte mit einem explodierenden Draht in halber Höhe des Gefäßes.

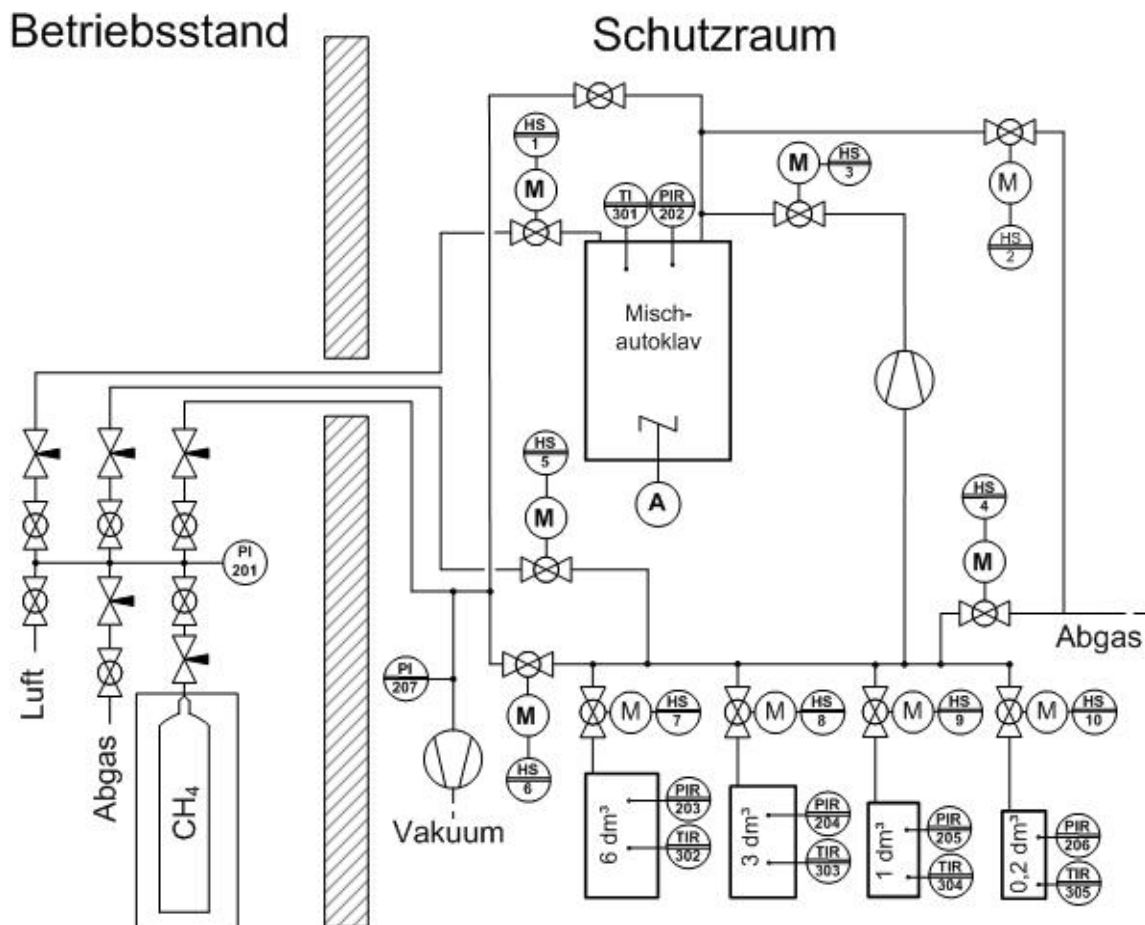
**Tab. 8:** Abmessungen der Zündautoklaven für vergleichende Zündversuche bei hohen Anfangsdrücken, zusätzlich die Abmessungen des Fensterautoklavs (rechte Spalte)

V in $\text{dm}^3$	6,0	3,0	1,0	0,2	11,0
h in mm	232	185	155	114	275
d in mm	185	140	96	45	225
h/d	1,25	1,32	1,61	2,31	1,25
h Zünder in mm	116	93	82	55	50
h Thermoelement in mm	174	139	123	83	20/210

In Abbildung 18 ist schematisch der Versuchsaufbau mit der Messtechnik dargestellt. Die Anfangstemperatur wurde auf halber Höhe zwischen Zünder und Autoklavoberseite (Ther-



moelement, Typ K,  $d = 1,5 \text{ mm}$ ) gemessen (vgl. Abb. 18: TIR 302-305). Für die Explosionsdruckmessung wurden piezoresistive Druckaufnehmer mit einem übereinstimmenden Messbereich verwendet (vgl. Abb. 18: PIR 203-206).



**Abb. 18:** Schematische Darstellung Versuchsaufbau für vergleichende Zündversuche bei hohen Anfangsdrücken

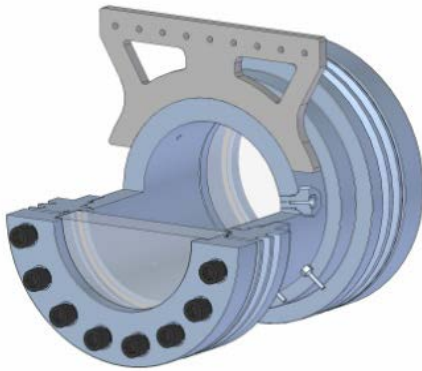
Durch die notwendige hohe Anzahl an Rohrverschraubungen erhöht sich auch die Leckagerate gegenüber Aufbauten mit einem einzelnen Autoklav deutlich. Es konnte eine Druckfestigkeit der Apparatur nachgewiesen werden, welche Versuche bis zu einem Anfangsdruck von  $p_0 = 50 \text{ bar}$  zuließ. Es wurden Zündversuche an der UEG und OEG für  $p_0 \leq 50 \text{ bar}$  mit  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemischen durchgeführt.  $\text{CH}_4$  wurde als Brenngas gewählt, da es auch bei hohen Partialdrücken nicht zum Auskondensieren kommt.

Für ein geeignetes Zündkriterium wurden mit  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemischen Zündversuche bis  $p_0 = 20 \text{ bar}$  im Fensterautoklav ( $V = 11 \text{ dm}^3$ ) durchgeführt (vgl. Pkt. 4.4.1). Die Ergebnisse aus diesen Versuchen werden in die Auswertung einbezogen. Die Abmessungen des Fensterautoklavs sind ebenfalls in Tabelle 8 aufgeführt (rechte Spalte).

## 4.4 Untersuchungen zu geeigneten Zündkriterien

### 4.4.1 Zündversuche an der BAM

Für den Vergleich der Flammenausbreitung mit der Drucksteigerung (vgl. Pkt. 3.4.4) wurde ein zylindrischer Autoklav ( $V = 11 \text{ dm}^3$ ) verwendet. Die Grund- und Deckfläche des Zylinders bestehen aus je zwei Ringen, zwischen denen eine Borosilikatscheibe mit einer Stärke von  $b = 50 \text{ mm}$  eingepresst ist (vgl. Abb. 19). Die Sichtscheiben werden nach beiden Seiten mit einer Graphitdichtung gedichtet. Sowohl der Autoklavkörper als auch die Sichtscheibe haben einen Durchmesser von  $d = 225 \text{ mm}$ . Die Autoklavendeckel werden auf den Korpus aufgeschraubt. Der Autoklav ist hängend an einem Gestell montiert, sodass die Beobachtung des Reaktionsverlaufes über eine horizontale Sichtachse erfolgt (vgl. Abb. 20).

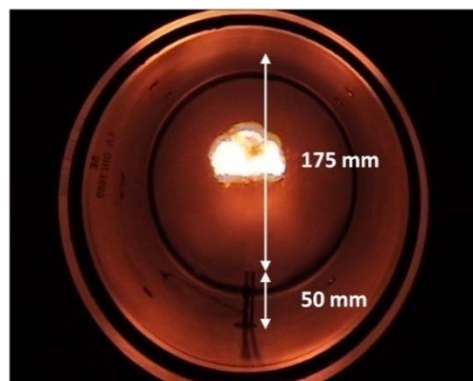


**Abb. 19:** Schnittdarstellung des an der BAM konstruierten und gebauten Fensterautoklavs



**Abb. 20:** Montierter Fensterautoklav am Gestell, links Videokamera an Halteschiene

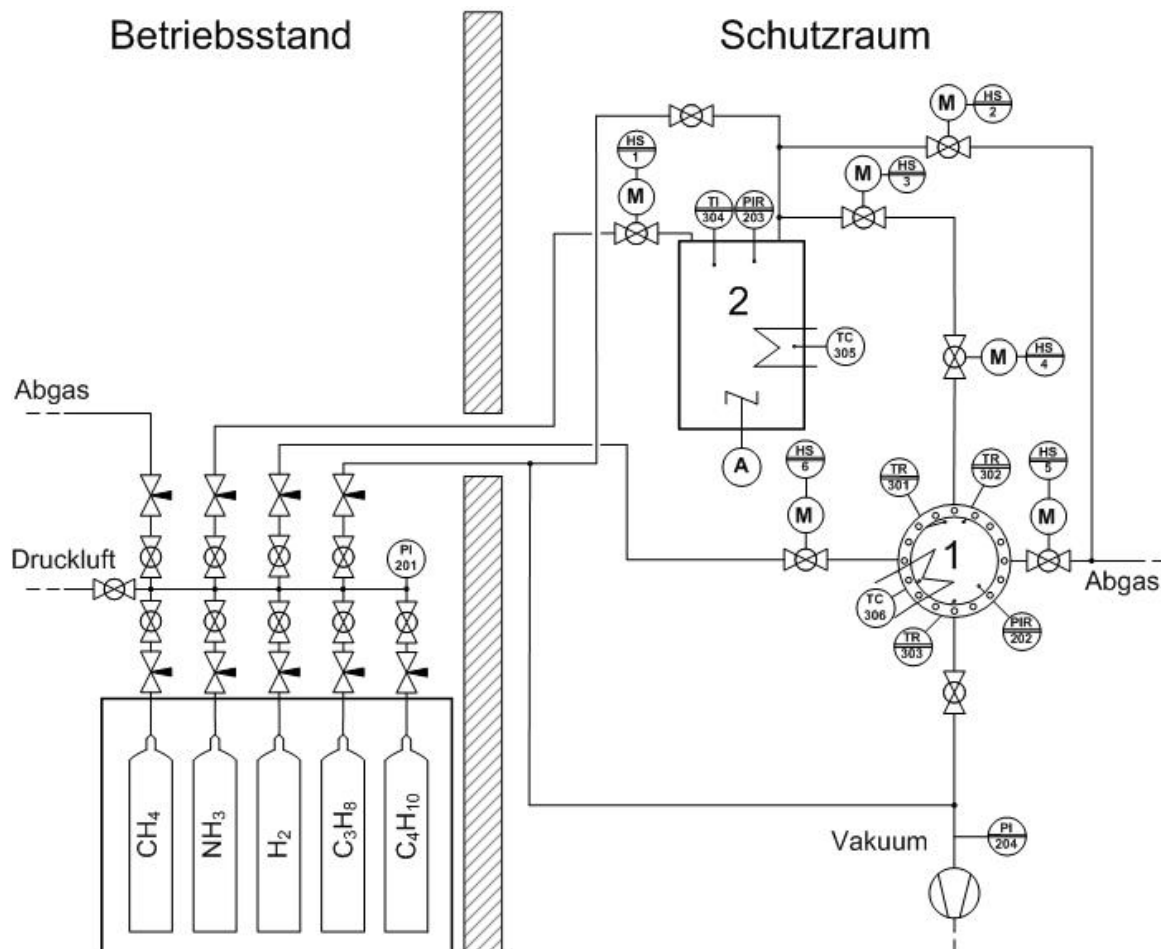
Die Länge des Autoklavs zwischen den Sichtscheiben beträgt  $l = 275 \text{ mm}$  ( $h/d \approx 1,25$ ). Der Korpus ist mit acht  $\frac{1}{4}$ "-Anschlüssen für Rohrleitungen und je einem Anschluss für Druckaufnehmer und Zünder (explodierender Draht, mittig zwischen den Sichtscheiben,  $h = 50 \text{ mm}$ ) versehen. Dadurch ergibt sich für die Flamme eine potentielle freie Weglänge von  $l = 175 \text{ mm}$  (vgl. Abb. 21).



**Abb. 21:** Kamerasicht in den Autoklav während eines Versuchs, in einer Höhe von  $h = 50 \text{ mm}$  der Zünder, potentielle freie Weglänge der Flamme  $l = 175 \text{ mm}$

Die Aufzeichnung des Reaktionsverlaufes erfolgte mit einer digitalen Videokamera (Firma JVC, Aufnahmefrequenz  $f_a = 25$  fps). Diese wurde an einer Schiene vor dem Autoklav montiert (vgl. Abb. 20) und vom Betriebsstand aus gesteuert.

Der schematische Versuchsaufbau mit Messtechnik ist in Abbildung 22 dargestellt. Die Messstelle des piezoresistiven Druckaufnehmers befindet sich seitlich im Autoklavkorpus in halber Höhe (vgl. Abb. 19, Abb. 22: PIR 202). Zur Dokumentation der Anfangstemperatur wurde ein Thermoelement mit einem Durchmesser  $d = 1,5$  mm verwendet (Abb. 22: TR 303). Der Messpunkt befand sich mittig zwischen den Sichtscheiben in einer Höhe von  $h = 20$  mm.



**Abb. 22:** Schematischer Versuchsaufbau: Betriebsstand und Schutzraum mit Fensterautoklav (1) und Mischautoklav (2)

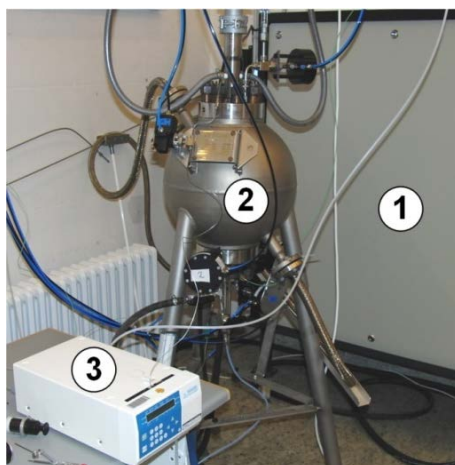
Nach den Versuchsreihen mit  $\text{CH}_4$ /Luft-Gemischen hat sich gezeigt, dass eine zusätzliche Temperaturmessung an der Autoklavoberseite zielführend sein kann. Hierfür wurden zwei Thermoelemente mit einem Durchmesser von  $d = 0,5$  mm verwendet (Abb. 22, TR 301 und TR 302). Die Messpunkte befanden sich in einer Höhe von  $h = 215$  mm ( $l = 10$  mm Abstand zur Oberseite) in je einem Abstand von  $l = 60$  mm zur Sichtscheibe. Thermoelemente mit einem Durchmesser von  $d = 0,5$  mm sind durch den geringen Durchmesser und der damit verbundenen geringeren Ansprechzeit wesentlich besser geeignet, die dynamischen Temperaturen einer Reaktion zu erfassen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die gemess-

sene Temperatur trotz des geringen Durchmessers nicht der realen Flammentemperatur entspricht.

Im Vorfeld der Versuchsdurchführung wurde mit einer Wasserdruckprüfung die statische Druckfestigkeit des Fensterautoklavs überprüft. Durch die Druckbeaufschlagung kam es an den Sichtscheiben zu einem Versagen der inneren Graphitdichtung. Der Druck, bei dem es zu einem Versagen kam, war in erster Linie vom Anzugsmoment der Schrauben abhängig, mit denen die Sichtscheiben gedichtet werden (vgl. Abb. 19). Bei mehrmaliger Wiederholung der Wasserdruckprüfung hat sich das Optimum bei einem Anzugsmoment von  $M = 220 \text{ Nm}$  herausgestellt. Bei höheren Anzugsmomenten wurde die Sichtscheibe beschädigt. Mit dem beschriebenen Aufbau wurden Zündversuche mit  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{NH}_3$  im Gemisch mit Luft durchgeführt. Bei diesen Gemischen ist mit einer maximal neunfachen Drucksteigerung zu rechnen [4]. Für diese Versuchsparemeter ist der Fensterautoklav für Zündversuche bis zu einem Anfangsdruck von  $p_0 = 20 \text{ bar}$  geeignet. Um ein Auskondensieren der Brenngase, insbesondere bei hohen Anfangsdrücken, zu verhindern, wurden die Versuche mit  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Luft}$  und  $\text{NH}_3/\text{Luft}$  bei einer Temperatur von  $T_0 = 50 \text{ °C}$  durchgeführt. Die Gemische wurden in einem beheizbaren Mischautoklav mit einem Volumen von  $V = 20 \text{ dm}^3$  hergestellt.

### 4.4.2 Zündversuche an der PTB

Neben Brenngas/Luft-Gemischen muss ein Zündkriterium auch für Dampf/Luft-Gemische geeignet sein. Der im Punkt 4.4.1 beschriebene Fensterautoklav ist mit den Sichtscheiben bei Temperaturen von  $T_0 > 50 \text{ °C}$  nicht homogen heizbar. Die inhomogene Temperaturverteilung der Autoklavwand resultiert im Wesentlichen aus der stark differierenden Wärmeleitfähigkeit (Stahl:  $\lambda \approx 15 \text{ (W/m K)}$ , Borosilikat:  $\lambda = 1,3 \text{ (W/m K)}$  [93]). Dadurch kann es zum Auskondensieren des Dampfanteils im Gemisch kommen. Es wurden Zündversuche mit  $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{Luft}$  und  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{Luft}$  in einem sphärischen Autoklav der PTB durchgeführt (vgl. Abb. 23).



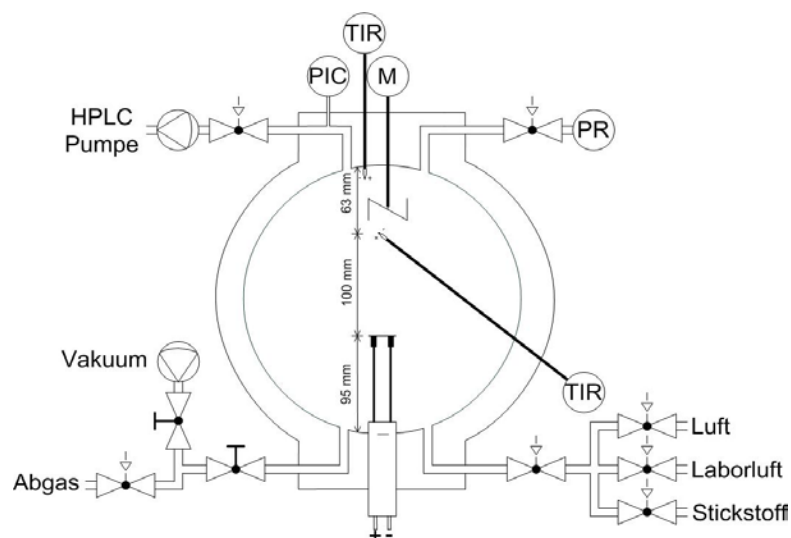
**Abb. 23:** Versuchsaufbau: Wärmepumpe (1), Autoklav mit Heizmantel (2), HPLC-Pumpe (3)

Dieser hat ein Volumen von  $V \approx 9 \text{ dm}^3$  und ist für Brenngas/Luft-Gemische mit Luft als Oxidator für einen Anfangsdruck von  $p_0 = 30 \text{ bar}$  ausgelegt. Über einen Heizmantel (Wärmeträger: Thermalöl) kann der Autoklav bis  $T_0 = 300 \text{ °C}$  homogen beheizt werden. Die Gemische wurden mit einer Kondensatorentladung über einen Gleitfunken gezündet (vgl. Unterpkt. 3.2.2.2; Pkt. 4.5.1). Die Ladespannung des Kondensators betrug  $U = 400 \text{ V}$  bei einer Kapazität von  $C = 220 \text{ }\mu\text{F}$ . Die gespeicherte Energie des Kondensators berechnet sich nach:

$$E = \frac{1}{2} C U^2 \quad (22)$$

Nach Gleichung 22 ergibt sich eine gespeicherte Energie von  $E = 17,6 \text{ J}$ . Ein Gleitfunkenzündler mit diesen elektrischen Kenndaten wurde auch im Rahmen der Arbeit untersucht (vgl. Pkt. 5.3.3). Der Zündautoklav ist in einem vom Betriebsstand getrennten Raum aufgestellt. Die Steuerung der Apparatur erfolgte über Pneumatikventile. Die Gasgemische wurden direkt im Zündautoklav hergestellt. Hierzu wurde der Autoklav im Vorfeld eines Versuchs evakuiert. Der Brennstoff wurde über eine HPLC-Pumpe (Firma: Knauer Smartline Pump 1000) flüssig in den vorgeheizten Autoklav dosiert und dort verdampft. Je nach Brennstoffanteil im Gemisch wurde die Dosierzeit der Pumpe rechnergestützt variiert. Als zweite Komponente wurde öl- und wasserfreie Luft aufdosiert. Die Messung des Gemischdrucks erfolgte mit einem piezoresistiven Druckaufnehmer. Im Anschluss wurde das Gemisch für eine Dauer von  $t = 180 \text{ s}$  mit einem mechanischen Rührer an der Oberseite des Autoklavs homogenisiert. Für weitere  $t = 60 \text{ s}$  wurde gewartet, bis sich das Gemisch in Ruhe befand.

Der Versuchsaufbau mit dem Autoklav, der Messtechnik und den Ventilen ist schematisch in Abbildung 24 dargestellt. Nach dem Zünden wurden die Messwerte für  $t = 20 \text{ s}$  mit einer Frequenz von  $f = 1000 \text{ Hz}$  aufgezeichnet. Der Explosionsdruck wurde mit einem piezoelektrischen Druckaufnehmer gemessen.



**Abb. 24:** Schematischer Versuchsaufbau mit sphärischem Zündautoklav der PTB

Im Gegensatz zum Fensterautoklav war eine visuelle Beobachtung der Flammenausbreitung nicht möglich. Um dennoch Aufschluss über die Flammenausbreitung zu erhalten, wurde die Temperatur mit zwei Thermoelementen (Typ K,  $d = 0,5 \text{ mm}$ ) in unterschiedlichen Höhen über dem Zünder erfasst (vgl. Abb. 24: TIR). Der erste Messpunkt befand sich in einer Höhe von  $h = 100 \text{ mm}$  über dem Zünder. Die zweite Messstelle hat die Temperatur direkt unter der Autoklavoberseite in einer Höhe von  $h = 163 \text{ mm}$  erfasst. Die potenzielle freie Weglänge für die Flammenablösung entspricht in etwa der Abmessung im Fensterautoklav ( $h = 175 \text{ mm}$ , vgl. auch Abb. 21).

### 4.5 Untersuchungen von Zündern zur Bestimmung von STK

#### 4.5.1 Zündgeräte und Zünder

Die Funktionsweise der Zünder ist im Unterpunkt 3.2.2.2 beschrieben. Für den explodierenden Draht wurde ein Drahthalbwellenzündgerät verwendet (vgl. Abb. 25). Die Strom- und Spannungsverläufe wurden mit dem Messrechner dokumentiert und über das Messprogramm die elektrische Zündenergie berechnet (vgl. Gl. 17, Pkt. 4.2.2). Eine Zündzeit von  $t = 0,004 \text{ s}$  entspricht dabei einer gemessenen Zündenergie von  $E = (15 \pm 5) \text{ J}$ . Eine mit Keramik isolierte Zündkerze führt eine Elektrode durch den Zünderstopfen. Die zweite Elektrode ist auf Masse gelegt. Der lichte Abstand der Elektroden betrug  $l = 6 \text{ mm}$ . Der Zünderstopfen ist für den Fensterautoklav geeignet (vgl. Pkt. 4.4.1). Als Draht wurde ein Nickelindraht mit einem Durchmesser von  $d = 0,12 \text{ mm}$  verwendet.



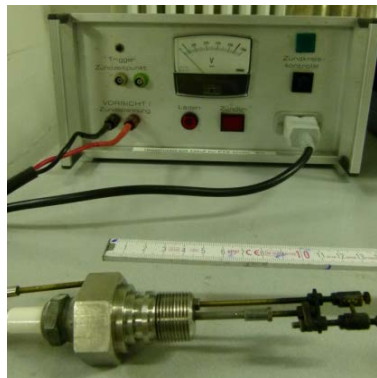
**Abb. 25:** Drahthalbwellenzündgerät mit Drahtzylinder

Als Zündgerät für den Funkenzünder wurde ein Hochspannungstransformator genutzt (vgl. Abb. 26). Die Primärspannung des Zündgerätes liegt bei  $U = 230 \text{ V}$ , die Sekundärspannung bei  $U = 15 \text{ kV}$ . Die Elektroden des Funkenzünders bestehen aus zwei M3-Gewindestangen. Diese sind mit Keramikhülsen isoliert und in den gleichen Gewindestopfen wie der Drahtzylinder eingeklebt. Der Elektrodenabstand betrug  $l = 4 \text{ mm}$ . Mit dem verwendeten Zündgerät kann entweder über eine Impulsfunktion oder eine Zeitfunktion gezündet werden. Mit der Impulsfunktion können Zündenergien von  $E_{\text{Zünd}} = (0,001; 0,1; 1) \text{ J}$  realisiert werden. Über die Zeitfunktion sind periodische Funkenfolgen von  $(0,25 \leq t \leq 1) \text{ s}$  möglich. Eine

elektrische Energiemessung ist mit dem Zündgerät nicht möglich. In der EN 1839 wird für ein Zündgerät mit den gleichen elektrischen Parametern eine Leistung von  $P = 10 \text{ W}$  angegeben. Dies entspricht bei einer Funkenfolge von  $t = 0,5 \text{ s}$  einer elektrischen Energie von  $E = 5 \text{ J}$ . Für den Gleitfunkenzünder wurde ein Kondensatorzündgerät verwendet (vgl. Abb. 27).



**Abb. 26:** Hochspannungstransformator mit Funkenzünder



**Abb. 27:** Kondensatorzündgerät mit Gleitfunkenzünder

Die Kapazität des Zündgeräts betrug  $C = 220 \mu\text{F}$  und die maximale Ladespannung  $U = 450 \text{ V}$ . In Anlehnung an die Zündversuche an der PTB wurde mit einer Ladespannung von  $U = 400 \text{ V}$  gezündet (vgl. Pkt. 4.4.2, Gl. 22:  $E = 17,6 \text{ J}$ ). Der Gleitfunkenzünder entspricht dem Aufbau des Drahtzünders. Anstelle von Draht wird als Zündmedium eine Graphitmine verwendet.

### 4.5.2 Thermografieaufnahmen

Zunächst wurden zur Charakterisierung der Zünder die Zündvorgänge in Luft mit thermografischen Highspeedaufnahmen (Firma: Flir, Modell: ThermoVision® SC4000) dokumentiert und verglichen (erfasstes Volumen, Temperatur). Für die Aufnahmen wurden die Zünder in einem Gestell fixiert. Um ausschließlich die Infrarotstrahlung des Zündvorganges zu dokumentieren, wurden die umgebenden Seiten des Versuchsaufbaus schwarz lackiert (vgl. Abb. 28). Mit der Kamera sind bei einer Bildauflösung von  $128 \times 128$  Bildpunkten Aufnahmen mit einer Frequenz von  $f_a = 1500 \text{ fps}$  möglich. Es können Temperaturen in einem Bereich von  $(200 \leq T \leq 600) \text{ }^\circ\text{C}$  oder  $(800 \leq T \leq 2000) \text{ }^\circ\text{C}$  erfasst werden. Aufgrund der geringen Flächen (vgl. Unterpkt. 4.5.3) der Zündungen konnte mit der Kamera nicht die reale Temperatur gemessen werden. Die Temperaturen sind daher als Vergleichswerte zwischen den verschiedenen Zündern anzusehen.

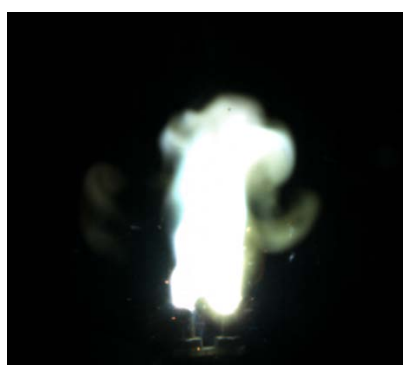


**Abb. 28:** Versuchsaufbau Thermografieaufnahmen

### 4.5.3 Zündversuche

Im Gegensatz zum Funkenzünder sind Drahtzünder und Gleitfunkenzünder auch für deutlich höhere Anfangsdrücke geeignet (vgl. Pkt. 3.4.3). Die Zünder sollen hinsichtlich des Druckeinflusses auf die Expansion des Zündvorganges untersucht werden. Dazu wurden die Zündvorgänge bei unterschiedlichen Drücken im Fensterautoklav mit einer Highspeedkamera dokumentiert. Der Versuchsaufbau entsprach dabei Abbildung 22. Mit dem Gleitfunkenzünder und dem explodierenden Draht wurde die Zündvorgänge in Luft bis zu einem Druck von  $p_0 = 100$  bar aufgenommen. Mit dem Funkenzünder waren Versuche in Luft bei Verringerung des Elektrodenabstandes bis zu einem Druck von  $p_0 = 5$  bar möglich. Weiterhin wurde der Einfluss einer explosionsfähigen Atmosphäre auf den Zündvorgang untersucht. Hierzu wurden mit dem explodierenden Draht bei  $p_0 = (1; 10)$  bar Zündversuche an den Explosionsgrenzen von  $\text{CH}_4/\text{Luft}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Luft}$  durchgeführt.  $\text{CH}_4$  wurde als charakteristischer Kohlenwasserstoff gewählt und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wegen der notwendigen besonders hohen Zündenergie (vgl. Pkt. 2.3.3). Zusätzlich wurden Zündversuche in  $\text{O}_2$  durchgeführt, um den Einfluss eines höheren Oxidatoranteils zu untersuchen. Für den explodierenden Draht wurden Versuche zum Einfluss des Elektrodenabstandes durchgeführt. Für die Versuche in reiner Luft wurde mit piezoresistiven Druckaufnehmern der durch den Zünder verursachte Blindwert gemessen. Jeder Zündvorgang wurde mit einer Highspeedkamera (Firma Mikrotron, Modell: MotionBLITZ EoSens<sup>®</sup> Cube7) dokumentiert. Mit dieser Kamera können bei einer Bildauflösung von  $512 \times 512$  Bildpunkten Sequenzen mit einer Frequenz von  $f_a = 5000$  fps aufgenommen werden. Bei einer Verminderung der Auflösung sind auch deutlich höhere Aufnahmefrequenzen möglich. So wurden die Zündvorgänge des Gleitfunkenzünders mit einer Frequenz von  $f_a = 25.000$  fps erfasst.

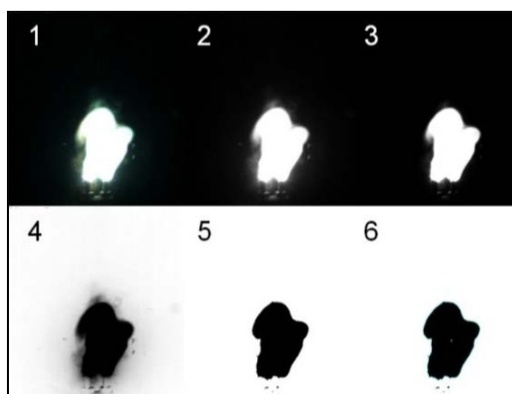
In Abbildung 29 ist die Aufnahme eines explodierenden Drahtes dargestellt. Um den Druckeinfluss zu quantifizieren, wurde aus den Aufnahmen die Fläche des Zündvorganges berechnet. Dazu wurden alle Bilder einer Aufnahme, auf denen der Zündvorgang zu erkennen war, zu einer Bildsequenz zusammengefügt (Software IrfanView [94]). Die weitere Bearbeitung der Bilder und die eigentliche Flächenberechnung erfolgten mit der Software ImageJ [95].



**Abb. 29:** Highspeedaufnahme ( $f_a = 5000$  fps) einer Schmelzdrahtzündung

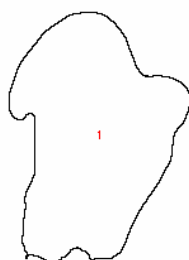


Die Bearbeitungsschritte sind in Abbildung 30 dargestellt. Die Flächenberechnung wurde für jedes Bild einer jeden Sequenz automatisch mit einem eigens geschriebenen Makro durchgeführt. Der Umriss der berechneten Fläche in Abbildung 30 ist in Abbildung 31 dargestellt. Im Ergebnis konnte somit die erfasste Fläche des Zündvorganges über die Zeit ermittelt werden. Eine räumliche Betrachtung des Zündvorganges wurde nicht durchgeführt. Da die Elektroden frontal aufgenommen wurden, ist die Ausdehnung in x- und y-Richtung wesentlich größer als in die nicht erfasste z-Richtung. Eine Flächenbetrachtung ist somit ausreichend, um auf den Einfluss des Umgebungsdrucks zu schließen.



**Abb. 30:** Bildbearbeitungsschritte der Aufnahmen

- 1) Originalaufnahme explodierender Draht  $E = 50 \text{ J}$
- 2) Umwandlung RGB-Farbbild in 8-bit Grauwertbild
- 3) Erhöhung Gamma-Wert ( $\gamma = 2,2$  hat sich als geeignet erwiesen)
- 4) Inversion
- 5) Kontrastoptimierung um einen festen Wert
- 6) Einstellen des Schwellwertes des Schwarzweißbildes



**Abb. 31:** Umrandung der berechneten Fläche:  $A = 6,36 \text{ cm}^2$

Beim Funkenzünder ist kein Medium (Draht, Graphit) nötig. Der Funkenkanal bildet sich in der Umgebungsluft aus (vgl. Unterpkt. 3.2.2.2). Bei Drücken deutlich unterhalb des Atmosphärendrucks kann es vorkommen, dass sich kein Funkenkanal mehr ausbildet. In diesen Fällen ist die Dichte des Mediums zwischen den Elektroden zu gering. Um die Untergrenze für die Verwendung eines Funkenzünders zu ermitteln, wurden Einzelversuche mit stöchiometrischen  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemischen im Unterdruckbereich durchgeführt. Die Versuche wurden mit einer digitalen Videokamera (vgl. Pkt. 4.4.1) dokumentiert.

### 4.5.4 Kalorimetrische Untersuchung der Zünder

Mit dem verwendeten Drahthalbwellenzündgerät ist es möglich, über die gemessenen Strom- und Spannungsverläufe (vgl. Abb. 13, Unterpkt. 3.2.2.2) die elektrische Zündenergie zu berechnen (vgl. Gl. 17, Pkt. 4.2.2). Auch für den Gleitfunkenzünder ist eine Abschätzung der elektrischen Zündenergie möglich (vgl. Gl. 22, Pkt. 4.4.2). Für die Funkenfolge wird in

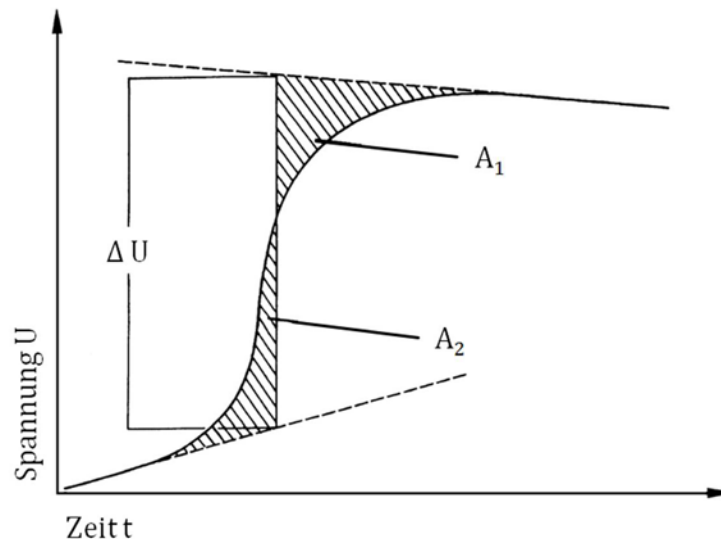
der EN 1839 als Richtwert eine Leistung von  $P = 10 \text{ W}$  angegeben. Durch Verluste (z. B. Leitungsverlust) kann der reale Energieeintrag in das System unter den berechneten Energiewerten liegen. Zur Bestimmung des realen Energieeintrages wurden kalorimetrische Messungen durchgeführt. Hierfür wurde ein sogenanntes Bombenkalorimeter verwendet. Der Versuchsaufbau mit den Bestandteilen ist in Abbildung 32 dargestellt.



**Abb. 32:** Versuchsaufbau kalorimetrische Messungen: o. li.: Gleitfunkenzündgerät, o. m.: Bombenkalorimeter, o. re.: Drahtzündgerät, u.: Gesamtaufbau mit Zündgeräten und Messtechnik

Die Bombe besteht aus Messing und hat ein Volumen von  $V = 0,0275 \text{ dm}^3$ . Die Messungen wurden nach dem trockenen Verfahren durchgeführt. Dazu befindet sich die Bombe in einem Polystyrolquader. In die Bombe wird der jeweilige Zünder eingeschraubt. Im Mantel der Bombe wird ein NTC-Sensor (Negative-Temperature-Coefficient-Thermistor) eingebracht. Dieser hat eine Auflösung im Bereich von  $\Delta T = 10^{-3} \text{ K}$ . Vor einer Messung muss sich die Bombe im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befinden.

Durch eine Zündung kommt es zu einer Temperaturerhöhung des Messingblocks. Diese wird durch die Änderung des Spannungssignals des NTC-Sensors rechnergestützt dokumentiert. In Abbildung 33 ist exemplarisch eine Messkurve der Spannung über der Zeit dargestellt. Die Spannungsänderung  $\Delta U$  ergibt sich aus dem senkrechten Abstand der Tangenten der Messkurve, sodass die Flächen  $A_1$  und  $A_2$  gleich groß sind. Im Vorfeld wurde die Wärmekapazität des Kalorimeters ermittelt. Hierfür wurde als Kalibrier-Wärmequelle eine Halogenlampe mit einer Leistung von  $P = 100 \text{ W}$  verwendet. Mittels eines Präzisionswiderstandes wurden über eine Dauer von  $\Delta t = 10 \text{ s}$  Strom und Spannung erfasst und daraus die eingebrachte elektrische Energie bestimmt. Gleichzeitig wurde die Spannungsänderung des NTC-Sensors aufgezeichnet. Aus diesen Vergleichsmessungen wurden die entsprechenden Energieeinträge der Zündungen berechnet.



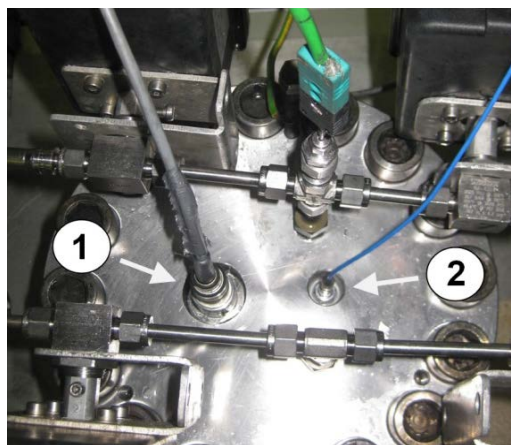
**Abb. 33:** Exemplarische Spannungs-Zeit-Kurve für einen Zündvorgang im Bombenkalorimeter,  $\Delta U$  senkrechter Abstand der Tangenten wenn  $A_1 = A_2$

#### 4.6 Zündversuche mit reinem Sauerstoff als Oxidator

Perspektivische Verfahren für die Bestimmung der Explosionsgrenzen, der SGK, für  $p_{\max}$  und  $(dp/dt)_{\max}$  sollen auch für Gemische mit einem höheren  $O_2$ -Anteil als in Luft geeignet sein. Eine besondere Herausforderung stellt dabei die Kombination aus hohen Drücken und reinem  $O_2$  als Oxidator dar. Konkrete Messwerte für Explosionsbereiche bei hohen Anfangsdrücken und  $O_2$  als Oxidator sind kaum vorhanden. Daher wurden die Explosionsbereiche für die ternären Gemische  $CH_4/N_2/O_2$  und  $C_2H_4/N_2/O_2$  bei Anfangsdrücken von  $p_0 = (1; 10; 50)$  bar bestimmt. Zum einen sollte die Entwicklung des Explosionsbereiches im Vergleich zu Luft als Oxidator quantifiziert werden. Zum anderen sollten praktische Erfahrungen im Umgang mit sauerstoffreichen Gemischen bei hohen Drücken gesammelt werden. Der Versuchsaufbau wurde in Anlehnung an die schematische Darstellung in Abbildung 22 realisiert. Anstelle des Fensterautoklavs wurde für die Versuche bei  $p_0 = (1; 10)$  bar ein Zündautoklav mit einem Volumen von  $V = 6 \text{ dm}^3$  verwendet. Die Zündversuche bei  $p_0 = 50$  bar wurden in einem Autoklav mit einem Volumen von  $V = 3 \text{ dm}^3$  durchgeführt. Die geometrischen Daten der verwendeten Autoklaven finden sich in Tabelle 8 (vgl. Abs. 4.3). Als Kriterium für eine Entzündung wurde in Anlehnung an die bestehende Methode B der EN 1839 eine Drucksteigerung von  $p_{\text{ex}}/p_0 \geq 1,05$  verwendet [12].

Bei der Bestimmung von  $p_{\max}$  und  $(dp/dt)_{\max}$  in binären Brennstoff/ $O_2$ -Gemischen kommt es zu einem starken Anstieg der Werte (vgl. Pkt. 2.3.5), bis hin zu einem detonativen Reaktionsverlauf (vgl. Pkt. 3.1.4). Ziel der Untersuchungen war es, die Grenzen für die Bestimmung von  $p_{\max}$  und  $(dp/dt)_{\max}$  zu ermitteln sowie Anforderungen an die Messtechnik zu definieren. Dazu wurden Zündversuche im Explosionsbereich mit  $CH_4/O_2$ -Gemischen bei Anfangs-

drücken von  $p_0 = 1$  bar und  $p_0 = 5$  bar durchgeführt. Der Versuchsaufbau entsprach ebenfalls dem in Abbildung 22 dargestellten Aufbau. Anstelle des Fensterautoklavs wurde ein zylindrischer Autoklav mit einem Volumen von  $V = 6$  dm<sup>3</sup> und einem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen von  $h/d = 1,01$  genutzt. Für vergleichende Druckmessungen wurde ein piezoelektrischer und ein piezoresistiver Druckaufnehmer verwendet (vgl. Pkt. 4.2.2). Diese wurden parallel im Autoklavendeckel verbaut (vgl. Abb. 34). Die Messköpfe befanden sich nahezu planar zur Behälterinnenwand. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte zunächst mit dem unter Punkt 4.2.2 beschriebenen, LabVIEW-basierten Tool. Zur Bestimmung von  $p_{ex}$  bzw.  $p_{max}$  wurde mit 21 Werten der gleitende Mittelwert aus den gemessenen Drücken gebildet. Dadurch können Abweichungen durch Messwertersuchen minimiert werden. Der höchste Mittelwert ist  $p_{ex}$  für den jeweiligen Zündversuch. Neben den experimentellen Parametern (Volumen, Geometrie,  $p_0$ , etc.) sind die ermittelten Werte für  $(dp/dt)_{ex}$  bzw.  $(dp/dt)_{max}$  stark von der Glättungsmethode abhängig. Im bestehenden genormten Verfahren für atmosphärische Bedingungen sind mehrere Methoden beschrieben [58].



**Abb. 34:** Piezoresistiver (1), piezoelektrischer Druckaufnehmer (2) für vergleichende Messungen zu  $p_{max}$  und  $(dp/dt)_{max}$

Mit dem LabVIEW-basierten Tool wird das Druck-Zeit-Signal über lineare Regression ausgewertet. Dabei werden mit einer festen Anzahl von Messpunkten die Regressionsgeraden gebildet. Der Anstieg der steilsten Gerade ist der gesuchte Wert für  $(dp/dt)_{ex}$ . Das Ergebnis hängt dabei stark von der Anzahl der verwendeten Werte für die Regressionsgerade ab. Bei zu wenigen Werten (z. B.  $< 10$ ) sind die Ergebnisse für  $(dp/dt)_{ex}$  zu hoch. Werden zu viele Werte für die Regression verwendet (z. B.  $> 400$ ), können die Ergebnisse zu tief ausfallen. In einem bestimmten Bereich sind die Werte für  $(dp/dt)_{ex}$  unabhängig von der Anzahl der Werte. Mit dem Tool wird dieses Plateau in der Kurve bestimmt und damit der entsprechende Wert für  $(dp/dt)_{ex}$  berechnet.

Darüber hinaus wurden die erzielten Messwerte ein weiteres Mal mit dem Programm BVCID (Burning Velocity Calculation for Isochore Deflagrations [96]) ausgewertet. Mit diesem Programm können über einen physikalischen Ansatz aus dem Druck-Zeit-Signal die Verbrennungsgeschwindigkeit bzw. der Radius der Ausbreitung berechnet werden. Das Glättungsverfahren des Programms beruht auf einer Polynomannäherung. Dabei kann sowohl die Anzahl der Werte für die Polynomannäherung, als auch die Anzahl für die Mittelwertbildung variiert werden, bis eine gute Übereinstimmung erreicht wird.

---

## 5 Einfluss apparativer Parameter unter nichtatmosphärischen Bedingungen – Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Zündgefäß – Mindestvolumina und Geometrie

#### 5.1.1 Ergebnisse der Zündversuche

Es wurden vergleichende Zündversuche (vgl. Pkt. 3.4.2) in Autoklaven mit unterschiedlichen Volumina ( $V = (0,2; 1,0; 3,0; 6,0)$  dm<sup>3</sup>, vgl. Tab. 8 und Abb. 18, Abs. 4.3) bei Anfangsdrücken von  $p_0 = (1; 2; 5; 10; 20; 50)$  bar durchgeführt. Jedes CH<sub>4</sub>/Luft-Gemisch wurde in jedem Gefäß bei jedem Anfangsdruck drei Mal gezündet (insgesamt 1020 Versuche). Zusätzlich werden die Ergebnisse aus den Zündversuchen mit CH<sub>4</sub>/Luft-Gemischen im Fensterautoklav ( $V = 11$  dm<sup>3</sup>,  $p_0 = (1; 2; 5; 10; 20)$  bar, vgl. Pkt. 5.2.2) in die Auswertung einbezogen. Die Schrittweite in der Variation des Brenngasanteils beträgt  $\Delta x_{\text{CH}_4} = 0,2$  Mol-%.

Es wurden die Explosionsgrenzen von CH<sub>4</sub>/Luft-Gemischen in Abhängigkeit vom Zündgefäß und vom Ausgangsdruck bestimmt. Das Kriterium für eine Entzündung war eine Drucksteigerung von  $p_{\text{ex}}/p_0 \geq 1,05$ , abzüglich Blindwert (vgl. Tab. 14, Pkt. 5.1.2). Als Explosionsgrenze wird dabei der CH<sub>4</sub>-Anteil im Gemisch bezeichnet, bei dem das Zündkriterium bei dreimaliger Versuchsdurchführung gerade nicht erfüllt wird. Die Ergebnisse bezüglich geeigneter Zündkriterien (vgl. Kap. 5.2) zeigen, dass ein Kriterium von  $p_{\text{ex}}/p_0 = 1,05$  aus sicherheitstechnischer Sicht zu enge Explosionsbereiche ergibt. Im Gegensatz zur Definition (vgl. Pkt. 2.3.2) sind diese Explosionsgrenzen daher nicht als aussagefähige Werte anzusehen, ab welcher Gemischzusammensetzung es zu keiner selbstständigen Reaktionsausbreitung mehr kommt. Dieses Druckkriterium wurde lediglich als Instrument herangezogen, um zu vergleichen, unter welchen Bedingungen die Drucksteigerung unabhängig vom Zündgefäß ist.

Die Ergebnisse der Zündversuche an der UEG sind in Tabelle 9 dargestellt, für die Zündversuche an der OEG in Tabelle 10. An den OEG bei  $p_0 = (20, 50)$  bar liegt der reale CH<sub>4</sub>-Anteil durch das Realgasverhalten ein bis zwei Schrittweiten über den in Tabellen 9 und 10 angegebenen Werten (vgl. Anhang 1). Auf den Untersuchungsgegenstand hat diese Abweichung keinen Einfluss. Im 0,2-dm<sup>3</sup>-Autoklav ist für alle untersuchten Gemischzusammensetzungen (z. B.  $p_0 = 1$  bar:  $(4,0 \leq x_{\text{CH}_4} \leq 5,0)$  Mol-%) ein Druckanstiegsfaktor von  $p_{\text{ex}}/p_0 \geq 1,05$  messbar. Weiterhin wird das Druckschwellenkriterium an der UEG im 1-dm<sup>3</sup>-Autoklav bei  $p_0 = 1$  bar und an der OEG im 1-dm<sup>3</sup>-Autoklav für Drücke  $p_0 \leq 10$  bar sowie im 3-dm<sup>3</sup>-Autoklav für  $p_0 \leq 2$  bar über den gesamten untersuchten Bereich erfüllt. In den Tabellen 9 und 10 findet sich an diesen Stellen ein x. Der Untersuchungsbereich der Gemischzusammensetzung lag dabei mindestens drei Schrittweiten außerhalb des im 6-dm<sup>3</sup>-Autoklav bestimmten Explosionsbereichs (außer  $p_0 = 50$  bar, gesonderte Untersuchungen für  $V = 0,2$ -dm<sup>3</sup>, vgl. Pkt. 5.1.2).

**Tab. 9:** UEG für CH<sub>4</sub>/Luft in Abhängigkeit vom Ausgangsdruck  $p_0$  und dem Volumen  $V$  des Zündautoklavs

$p_0$ in bar	V Zündautoklaven in dm <sup>3</sup>				
	0,2	1,0	3,0	6,0	11,0
1	X	X	4,6	4,8	5,0
2	X	4,0	4,8	4,8	5,0
5	X	4,8	5,2	5,2	5,3
10	X	5,0	5,4	5,4	5,4
20	X	5,0	5,2	5,2	5,4
50	X	4,8	5,0	4,8	X

**Tab. 10:** OEG für CH<sub>4</sub>/Luft in Abhängigkeit vom Ausgangsdruck  $p_0$  und dem Volumen  $V$  des Zündautoklavs

$p_0$ in bar	V Zündautoklaven in dm <sup>3</sup>				
	0,2	1,0	3,0	6,0	11,0
1	X	X	X	18,0	16,8
2	X	X	X	18,0	17,2
5	X	X	19,6	19,0	18,4
10	X	X	20,6	20,4	20,4
20	X	24,6	23,6	23,8	23,6
50	X	33,4	33,2	33,2	X

Im Fensterautoklav ( $V = 11 \text{ dm}^3$ ) ist eine Bestimmung bei  $p_0 = 50 \text{ bar}$  aufgrund der geringeren Druckfestigkeit nicht möglich (vgl. Pkt. 4.4.1). Für die Bestimmung der Explosionsgrenzen bei  $p_0 = 1 \text{ bar}$  zeigt sich insbesondere an der OEG, dass selbst Gefäße mit  $V = 6 \text{ dm}^3$  die Ergebnisse signifikant beeinflussen (OEG,  $p_0 = 1 \text{ bar}$ ,  $V = (6; 11) \text{ dm}^3$ :  $\Delta_{\text{XCH}_4} \geq 1 \text{ Mol-\%}$ ). Im Vergleich zur UEG verschiebt sich die OEG mit steigendem Druck deutlicher (vgl. Pkt. 2.3.2). Daher sind die Abweichungen der Ergebnisse an der UEG geringer als an der OEG.

Ab  $p_0 = 10 \text{ bar}$  ergibt die Bestimmung der Explosionsgrenzen im 3-dm<sup>3</sup>-Autoklav, 6-dm<sup>3</sup>-Autoklav und im 11-dm<sup>3</sup>-Autoklav nahezu übereinstimmende Werte (maximale Abweichung: eine Schrittweite). Bei  $p_0 = 20 \text{ bar}$  weicht die OEG im 1-dm<sup>3</sup>-Gefäß noch um  $\Delta_{\text{XCH}_4} \approx 1 \text{ Mol-\%}$  ab. Ab  $p_0 = 50 \text{ bar}$  beträgt die Abweichung gegenüber den übrigen Werten ebenfalls nur noch eine Schrittweite. In bisherigen Arbeiten wurde die vergleichende Bestimmung von Explosionsgrenzen nur für Anfangsdrücke  $p_0 \leq 10 \text{ bar}$  und Zündgefäße ( $6 \leq V \leq 2000$ ) dm<sup>3</sup> durchgeführt (vgl. Pkt. 3.4.2). Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass für Anfangsdrücke  $p_0 > 10 \text{ bar}$  auch Zündgefäße mit einem geringeren Volumen richtige Ergebnisse liefern. Für Anfangsdrücke  $p_0 \geq 10 \text{ bar}$  können Zündautoklaven mit einem Volumen  $V \geq 3 \text{ dm}^3$  eingesetzt werden, ab  $p_0 \geq 50 \text{ bar}$  auch Autoklaven mit  $V \geq 1 \text{ dm}^3$ .

### 5.1.2 Diskussion

Ein Einflussfaktor in zu kleinen Zündgefäßen ist der Löschabstand  $d_{\text{kr}}$  (vgl. Pkt. 3.1.5). Für ein CH<sub>4</sub>/Luft-Gemisch an den Explosionsgrenzen wird für den Löschabstand ein Wert von  $d_{\text{kr}} \approx 9 \text{ mm}$  angegeben [63]. Der Wert für CH<sub>4</sub>/Luft ist in der Größenordnung charakteristisch für viele andere Brenngas/Luft-Gemische [35]. In Tabelle 11 ist der Anteil des durch  $d_{\text{kr}}$  beeinflussten Volumens aufgeführt. Als Grundlage für die Berechnung wurden die Abmessungen der Zündgefäße (vgl. Tab. 8) herangezogen. Das vom Löschabstand beeinflusste Volumen ist das der  $d_{\text{kr}} = 9 \text{ mm}$  breiten Schicht an der inneren Behälteroberfläche. Die Ergebnisse zeigen deutlich den überdurchschnittlichen Einfluss des Löschabstandes in sehr kleinen Zündgefäßen ( $V = 0,2 \text{ dm}^3$ : 70 % des Volumens liegen innerhalb  $d_{\text{kr}}$ ) im Vergleich zu

ausreichend großen Behältnissen ( $V = 11 \text{ dm}^3$ : 21 % des Volumens liegen innerhalb  $d_{kr}$ ). Mit steigendem Druck wird der Einfluss des Löscharabstandes geringer. Dieser ist etwa umgekehrt proportional zum Druck (vgl. Gl. 15, Pkt. 3.1.5). In Tabelle 12 ist der Anteil des durch  $d_{kr}$  beeinflussten Volumens für ein  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemisch bei  $p_0 = 20 \text{ bar}$  dargestellt. Gemäß Gleichung 15 wird bei diesem Druck ein Wert von  $d_{kr} = 0,45 \text{ mm}$  angenommen. Aus Tabelle 11 und 12 wird ersichtlich, dass sich der Anteil des vom Löscharabstand beeinflussten Volumens am Gesamtvolumen erheblich verringert.

**Tab. 11:** Verhältnis des durch den Löscharabstand  $d_{kr}$  beeinflussten Volumens und des Gesamtvolumens der verwendeten Zündgefäße, Berechnung nach Abmessungen Tab. 8,

$d_{kr} = 9 \text{ mm}$  ( $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemisch an den Explosionsgrenzen),  $p_0 = 1 \text{ bar}$  [63])

V Zündgefäß in $\text{dm}^3$	0,2	1,0	3,0	6,0	11,0
V genau in $\text{cm}^3$	181	1121	2846	6233	10929
V beeinflusst durch $d_{kr}$ in $\text{cm}^3$	126	467	895	1548	2284
Anteil des durch $d_{kr}$ beeinflussten V	69,7 %	41,7 %	31,4 %	24,8 %	20,9 %

**Tab. 12:** Verhältnis des durch den Löscharabstand  $d_{kr}$  beeinflussten Volumens und des Gesamtvolumens der verwendeten Zündgefäße, Berechnung nach Abmessungen Tab. 8,

$d_{kr} = 0,45 \text{ mm}$  ( $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemisch an den Explosionsgrenzen),  $p_0 = 20 \text{ bar}$  [63])

V Zündgefäß in $\text{dm}^3$	0,2	1,0	3,0	6,0	11,0
V genau in $\text{cm}^3$	181	1121	2846	6233	10929
V beeinflusst durch $d_{kr}$ in $\text{cm}^3$	9	27	50	84	123
Anteil des durch $d_{kr}$ beeinflussten V	4,7 %	2,4 %	1,8 %	1,4 %	1,1 %

Der Einfluss des Löscharabstandes kann nicht die Hauptursache für die Abweichung zwischen den Zündgefäßen in den Ergebnissen begründen. Der Unterschied der OEG bei  $p_0 = 1 \text{ bar}$  zwischen dem 6- $\text{dm}^3$ -Autoklav und dem 11- $\text{dm}^3$ -Autoklav beträgt  $\Delta_{\text{XCH}_4} = 1,2 \text{ Mol-\%}$  (vgl. Tab. 10). Der Unterschied des durch  $d_{kr}$  beeinflussten Volumens zwischen den beiden Behältnissen beträgt hingegen nur 3,9 % (vgl. Tab. 11). Folglich ist der Einfluss des Löscharabstandes bei  $p_0 = 1 \text{ bar}$  für Gefäße  $V \geq 6 \text{ dm}^3$  annähernd gleich. Des Weiteren müsste ein zu großer, durch den Löscharabstand beeinflusster, Volumenanteil in kleinen Gefäßen eher zu engeren Explosionsbereichen führen, da die Reaktion frühzeitiger unterbrochen wird. Die Ergebnisse in Tabelle 9 und 10 zeigen eine gegenteilige Entwicklung der Explosionsbereiche.

Ein weiterer Einflussfaktor ist die freie Weglänge für die Flammenausbreitung. Direkt an den Explosionsgrenzen bewegt sich die sphärisch ausbreitende Reaktionszone durch die aufwärts gerichtete Konvektionsströmung nach oben (vgl. Pkt. 3.1.4). Im 6- $\text{dm}^3$ -Autoklav wurde der Zünder in Anlehnung an die EN 1839 mittig angeordnet. Die potentielle freie Weglänge betrug  $l = 116 \text{ mm}$  (vgl. Tab. 8, Abs. 4.3). Abzüglich  $d_{kr} = 9 \text{ mm}$  für  $\text{CH}_4/\text{Luft}$  bei  $p_0 = 1 \text{ bar}$  hat die Flamme  $l = 107 \text{ mm}$  für die Ausbreitung. Der zylindrische 11- $\text{dm}^3$ -Autoklav wurde für die Zündversuche liegend angeordnet. Um eine größere Weglänge für die Flammenentwick-

lung zu erhalten, wurde der Zünder unterhalb der Mitte, in einer Höhe von  $h = 50$  mm verbaut (vgl. Abb. 21, Pkt. 4.4.1). Abzüglich  $d_{kr}$  hat die Flamme eine Weglänge von  $l = 166$  mm für die Entwicklung. Die um rund 35 % kürzere Weglänge im 6-dm<sup>3</sup>-Autoklav führt dazu, dass eine schwache Flamme an der kühlen Behälteroberseite eher verlöscht. Folglich müssten die Explosionsgrenzen im kleineren Gefäß enger sein. Die Ergebnisse zeigen jedoch ein Gegenteiliges Zündverhalten. Folglich ist die freie Weglänge nicht primär ursächlich für die Abweichungen zwischen den unterschiedlichen Zündgefäßen. Unabhängig davon sollte die Zündquelle dennoch unterhalb der Mitte angeordnet werden (z. B. 11-dm<sup>3</sup>-Autoklav:  $h_{Zünder} = 50$  mm,  $h_{gesamt} = 225$  mm), da es direkt an den Explosionsgrenzen immer zu einer nach oben gerichteten Flammenausbreitung kommt (vgl. Abbildungen in Abs. 5.2). Dadurch ist eine möglichst große Wegstrecke für die Flammenablösung gegeben. Gerade in kleinen Gefäßen (für hohe Anfangsdrücke) ist eine Absenkung notwendig, da durch die insgesamt kleineren Abmessungen der Gefäße die freie Weglänge für die Flamme bereits eingeschränkt ist.

Neben dem Löschabstand und der freien Weglänge ist ein dritter Einflussfaktor bei der Bestimmung der Explosionsgrenzen die Zündquelle. Als Zünder wurde einheitlich ein explodierender Draht verwendet (vgl. Abb. 25, Pkt. 4.5.1). Der Energieeintrag, elektrisch gemessen und bestimmt nach Gleichung 17, betrug in Anlehnung an die EN 1839  $E_{Zünd} = (15 \pm 5)$  J. Das Zündkriterium für die Auswertung der Versuche unter Pkt. 5.1.1 ist ein Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$ . Die Drucksteigerung nach dem Wirksamwerden der Zündquelle in einem Brenngas/Oxidator-Gemisch hat zwei verschiedene Ursachen. Zunächst wird durch den elektrischen Zündvorgang (vgl. Pkt. 3.1.2) thermische Energie frei. Diese erwärmt das Gemisch um die Zündquelle, dehnt es aus und führt durch den isochoren Versuchsaufbau zur Drucksteigerung. Der zweite Grund ist die Reaktionsenthalpie und die quantitative Zunahme der Molzahl. Eine vollständige Reaktion für ein CH<sub>4</sub>/Luft-Gemisch nach Gleichung 2 hat die gleiche Anzahl Mole an Edukten wie Produkten. Für eine unvollständige Verbrennung, wie an der OEG, entsteht als Reaktionsprodukt z. B. CO. In diesem Fall ist die Anzahl der Produktmole höher als die der Edukte. Auch diese Zunahme der Molanzahl führt zu einer Drucksteigerung.

Mit einer Überschlagsrechnung für reine Luft lässt sich zunächst die Druckerhöhung abschätzen, die durch den Energieeintrag der Zündquelle verursacht wird (Blindwert). Die unter adiabatischen Bedingungen hervorgerufene Temperaturerhöhung durch den Zündvorgang berechnet sich aus dem Energieeintrag der Zündquelle ( $E_{Zünd}$ ), der spezifischen Wärmekapazität der Luft ( $c_{p, Luft}$ ) und der Masse der Luft im Autoklav ( $m_{Luft}$ ):

$$\Delta T = \frac{E_{Zünd}}{m_{Luft} \cdot c_{p, Luft}} \quad (23)$$



Da es sich für den betrachteten Fall um einen isochoren Versuchsaufbau handelt, berechnet sich die Druckerhöhung im Autoklav unter adiabatischen Bedingungen aus der Temperatursteigerung:

$$\frac{p_{ex}}{p_0} = \frac{T_0 + \Delta T}{T_0} \quad (24)$$

Für einen Energieeintrag von  $E_{Zünd} = 15 \text{ J}$ , eine Dichte von  $\delta_{Luft} = 1,188 \text{ (kg/m}^3\text{)}$  [97], eine spezifische Wärmekapazität von  $c_{p, Luft} = 1,007 \text{ (kJ/(kg K))}$  [97] und eine Anfangstemperatur von  $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  sind die berechneten Blindwerte für alle verwendeten Autoklaven in Abhängigkeit vom Anfangsdruck in Tabelle 13 dargestellt.

**Tab. 13:** Blindwerte des Druckerhöhungsfaktors  $p_{ex}/p_0$  in Luft für verschiedene Anfangsdrücke, berechnet nach Gleichung 23 und 24 mit  $E_{Zünd} = 15 \text{ J}$ ,  $\delta_{Luft} = 1,188 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ ,  $c_{p, Luft} = 1,007 \text{ (kJ/(kg K))}$ ,  $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

V in dm <sup>3</sup>	$p_{ex}/p_0$ berechnet für $p_0 = 1 \text{ bar}$	$p_{ex}/p_0$ berechnet für $p_0 = 2 \text{ bar}$	$p_{ex}/p_0$ berechnet für $p_0 = 5 \text{ bar}$	$p_{ex}/p_0$ berechnet für $p_0 = 10 \text{ bar}$	$p_{ex}/p_0$ berechnet für $p_0 = 20 \text{ bar}$	$p_{ex}/p_0$ berechnet für $p_0 = 50 \text{ bar}$
0,2	1,214	1,107	1,043	1,021	1,011	1,004
1,0	1,043	1,021	1,009	1,004	1,002	1,001
3,0	1,014	1,007	1,003	1,001	1,001	1,000
6,0	1,007	1,004	1,001	1,001	1,000	1,000
11,0	1,004	1,002	1,001	1,000	1,000	1,000

Die experimentell ermittelten Blindwerte in Abhängigkeit von Anfangsdruck und Gefäßvolumen sind in Tabelle 14 aufgeführt.

**Tab. 14:** Blindwerte des Druckerhöhungsfaktors  $p_{ex}/p_0$  in Luft für verschiedene Anfangsdrücke, Mittelwert aus fünf Versuchen

V in dm <sup>3</sup>	$\bar{\emptyset} p_{ex}/p_0$ für $p_0 = 1 \text{ bar}$	$\bar{\emptyset} p_{ex}/p_0$ für $p_0 = 2 \text{ bar}$	$\bar{\emptyset} p_{ex}/p_0$ für $p_0 = 5 \text{ bar}$	$\bar{\emptyset} p_{ex}/p_0$ für $p_0 = 10 \text{ bar}$	$\bar{\emptyset} p_{ex}/p_0$ für $p_0 = 20 \text{ bar}$	$\bar{\emptyset} p_{ex}/p_0$ für $p_0 = 50 \text{ bar}$
0,2	1,123	1,077	1,039	1,027	1,013	1,006
1,0	1,030	1,015	1,011	1,018	1,003	1,001
3,0	1,011	1,007	1,003	1,008	1,002	1,001
6,0	1,009	1,004	1,003	1,007	1,001	1,001
11,0	1,007	1,004	1,002	1,002	1,002	X

Die berechneten und experimentell bestimmten Blindwerte stimmen gut überein. Lediglich für  $p_0 = 1 \text{ bar}$  bei  $V = (0,2; 1) \text{ dm}^3$  und  $p_0 = 2 \text{ bar}$  bei  $V = 0,2 \text{ dm}^3$  sind die berechneten Werte deutlich größer. Durch die geringe Menge Luft (geringer Druck und kleines Volumen) weichen die Bedingungen bei diesen Parameterkombinationen am ehesten von adiabatischen Bedingungen ab. Es wird unter realen Bedingungen ein bedeutender Anteil der eingebrachten Energie direkt an den Autoklav abgegeben. Weitere Abweichungen sind dadurch begründet, dass die realen Energieeinträge in begrenztem Maße von dem in der Rechnung angenommenen Wert ( $E_{Zünd} = 15 \text{ J}$ ) abweichen.

In den experimentellen Untersuchungen wurden die Blindwerte von den ermittelten Druckerhöhungen der  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemische subtrahiert (vgl. Unterpkt. 5.1.1). Die Ergebnisse der Tabel-

len 13 und 14 zeigen, dass die eingebrachte Energie des explodierenden Drahtes dadurch vollständig berücksichtigt wird. Die auftretenden Drucksteigerungen sind folglich auf lokale Verbrennungen zurückzuführen, welche durch den Zündvorgang ausgelöst werden.

Für die weitere Betrachtung zum Einfluss des Zündvorganges werden zunächst der 3-dm<sup>3</sup>-Autoklav und 6-dm<sup>3</sup>-Autoklav bei  $p_0 = 1$  bar miteinander verglichen. Der Anteil des durch  $d_{kr}$  beeinflussten Volumens unterscheidet sich um ca. 6,6 % (vgl. Tab. 11). Die freie Weglänge für die Flammenausbreitung, abzüglich  $d_{kr}$  für CH<sub>4</sub>/Luft an den Explosionsgrenzen ( $d_{kr} = 9$  mm, [63]), beträgt für den 3-dm<sup>3</sup>-Autoklav  $l = 83$  mm und für den 6-dm<sup>3</sup>-Autoklav  $l = 107$  mm (vgl. Tab. 8). Nach den bisherigen Erläuterungen sind die Unterschiede in der freien Weglänge und im Anteil des durch  $d_{kr}$  beeinflussten Volumens nicht die primäre Ursache für die Abweichungen der in Tabelle 9 und 10 dargestellten Werte. Mit den Gesamtabmessungen des 3-dm<sup>3</sup>-Autoklaven und des 6-dm<sup>3</sup>-Autoklaven (vgl. Tab. 8) ist davon auszugehen, dass das durch die Zündquelle initiierte Gasvolumen gleich groß ist. Folglich sind der Betrag der Reaktionsenthalpie und die absolute Anzahl der Zunahme der Produktmole gleich. Bezogen auf Zündgefäße mit unterschiedlicher Größe ist die Wirkung der gleichen Zündquelle in einem identischen Gemisch auch unterschiedlich. Die Drucksteigerung im 3-dm<sup>3</sup>-Autoklav müsste folglich doppelt so groß sein wie im 6-dm<sup>3</sup>-Autoklav. In Tabelle 15 sind die Messwerte aus den Zündversuchen an der OEG bei  $p_0 = 1$  bar dargestellt.

**Tab. 15:** Messwerttabelle der Zündversuche mit gleichen CH<sub>4</sub>/Luft-Gemischen in Gefäßen unterschiedlicher Volumina für  $p_0 = 1$  bar, der Drucksteigerungsfaktor  $p_{ex}/p_0$  ist der Mittelwert aus drei Einzelversuchen, je bereinigt um den Blindwert des Zünders

$x_{CH_4}$	$x_{Luft}$	V in dm <sup>3</sup>	$\bar{\sigma} p_{ex}/p_0$	$x_{CH_4}$	$x_{Luft}$	V in dm <sup>3</sup>	$\bar{\sigma} p_{ex}/p_0$
17,6	82,4	0,2	2,030	18,2	81,8	0,2	1,611
		1,0	1,242			1,0	1,219
		3,0	1,117			3,0	1,085
		6,0	1,055			6,0	1,040
17,8	82,2	0,2	1,582	18,4	81,6	0,2	1,660
		1,0	1,286			1,0	1,207
		3,0	1,116			3,0	1,072
		6,0	1,046			6,0	1,035
18,0	82,0	0,2	1,580	18,6	81,4	0,2	1,480
		1,0	1,231			1,0	1,217
		3,0	1,096			3,0	1,083
		6,0	1,043			6,0	1,032

Die Ergebnisse des 11-dm<sup>3</sup>-Autoklaven sind nicht mit aufgeführt, da es sich nicht um exakt dasselbe Gemisch handelt. Der Vergleich zwischen dem 3-dm<sup>3</sup>- und dem 6-dm<sup>3</sup>-Autoklav zeigt in guter Näherung, dass sich in einem halb so großen Gefäß der doppelte Druckanstieg ausprägt. Auch für den Vergleich zwischen dem 1-dm<sup>3</sup>- und dem 6-dm<sup>3</sup>-Autoklav stimmen der Kehrwert des Verhältnisses der Volumina und das Verhältnis der Druckanstiegsfaktoren näherungsweise überein. Lediglich im 0,2-dm<sup>3</sup>-Autoklav sind die Druckanstiegsfaktoren „zu niedrig“. Diese sollten im 0,2-dm<sup>3</sup>-Autoklav dem 30-fachen des 6-dm<sup>3</sup>-Autoklav entsprechen.

Durch die höhere Gemischmenge mit steigendem Anfangsdruck sinkt auch der Einfluss der Zündquelle. Äquivalent der Tabelle 15 sind zum Vergleich in Tabelle 16 die Ergebnisse aus den Zündversuchen an der OEG bei  $p_0 = 50$  bar dargestellt. Eine konkrete Abhängigkeit wie für  $p_0 = 1$  bar ist nicht erkennbar. Teilweise liegen die Druckanstiegsfaktoren im 6-dm<sup>3</sup>-Autoklav sogar höher als im 3-dm<sup>3</sup>-Autoklav. Diese Unterschiede sind jedoch nicht ausschlaggebend für die Erfüllung des 5-%-Druckschwellenkriteriums (vgl. Tabelle 9 und 10).

Bei Atmosphärendruck und niedrigen Überdrücken werden die Ergebnisse in Gefäßen mit  $V \leq 11$  dm<sup>3</sup> deutlich durch lokale Verbrennungen beeinflusst, welche durch die Zündquelle initiiert werden. Die Resultate stimmen mit ähnlichen Versuchsergebnissen aus früheren Untersuchungen gut überein [15]. Der Zusammenhang zeigt sich ebenfalls in Versuchen für konstante Volumina bei Variation der Zündenergie [98].

**Tab. 16:** Messwerttabelle der Zündversuche mit gleichen CH<sub>4</sub>/Luft-Gemischen in Gefäßen unterschiedlicher Volumina für  $p_0 = 50$  bar, der Drucksteigerungsfaktor  $p_{ex}/p_0$  ist der Mittelwert aus drei Einzelversuchen, je bereinigt um den Blindwert des Zünders

XCH <sub>4</sub>	XLuft	V in dm <sup>3</sup>	Ø $p_{ex}/p_0$
32,4	67,6	0,2	1,147
		1,0	1,173
		3,0	1,153
		6,0	1,093
32,6	67,4	0,2	1,321
		1,0	1,071
		3,0	1,097
		6,0	1,047
32,8	67,2	0,2	1,308
		1,0	1,069
		3,0	1,049
		6,0	1,120

XCH <sub>4</sub>	XLuft	V in dm <sup>3</sup>	Ø $p_{ex}/p_0$
33,0	67,0	0,2	1,195
		1,0	1,034
		3,0	1,057
		6,0	1,078
33,2	66,8	0,2	1,223
		1,0	1,070
		3,0	1,008
		6,0	1,045
33,4	66,6	0,2	1,237
		1,0	1,021
		3,0	1,009
		6,0	1,004

Die ermittelten Drucksteigerungsfaktoren (z. B. Tab. 15 und 16) werden durch lokale Verbrennungen um die Zündquelle hervorgerufen. Diese durch den Zündvorgang initiierten lokalen Verbrennungen erzeugen z. B. im 3-dm<sup>3</sup>-Autoklav im Vergleich zum 6-dm<sup>3</sup>-Autoklav ( $p_0 = 1$  bar) einen doppelt so hohen Druckanstiegsfaktor (vgl. Tab. 15). Dies gilt jedoch nicht für den 0,2-dm<sup>3</sup>-Autoklav. Selbst bei  $p_0 = 50$  bar weichen die Drucksteigerungsfaktoren deutlich von den Werten in den übrigen untersuchten Gefäßen ab (vgl. Tab. 16). Auch die in Luft ermittelten Blindwerte zeigen, dass die Zündquelle im Verhältnis zu den anderen Gefäßen einen viel zu großen Einfluss hat. In Tabelle 17 sind exemplarisch die „Explosionsgrenzen“ für CH<sub>4</sub>/Luft im 0,2-dm<sup>3</sup>-Autoklav bei  $p_0 = (1; 10; 50)$  bar dargestellt.

**Tab. 17:** "Explosionsgrenzen" für CH<sub>4</sub>/Luft im 0,2-dm<sup>3</sup>-Autoklav, Kriterium für Entzündung:  $p_{ex}/p_0 = 1,05$

	$p_0 = 1$ bar	$p_0 = 10$ bar	$p_0 = 50$ bar
xCH <sub>4</sub> , UEG" in Mol-%	0,00	3,6	4,2
xCH <sub>4</sub> , OEG" in Mol-%	47,5	31,0	36,5

Die Werte wurden separat von den in Tabelle 9 und 10 aufgeführten Explosionsgrenzen bestimmt. Die Schrittweite betrug an der UEG  $\Delta x_{\text{CH}_4} = 0,2$  Mol-% und an der OEG  $\Delta x_{\text{CH}_4} = 0,5$  Mol-%. Für  $p_0 = 1$  bar war auch bei mehrmaliger Versuchsdurchführung bei einem  $\text{CH}_4$ -Anteil von  $x_{\text{CH}_4} = 0,2$  Mol-% ein Druckanstieg von  $p_{\text{ex}}/p_0 > 1,05$ , abzüglich des Blindwertes, messbar. Selbst geringste Mengen  $\text{CH}_4$ , auch deutlich außerhalb des eigentlichen Explosionsbereiches, können offensichtlich durch eine überdimensionierte Zündquelle in einem zu kleinen Gefäß erzwungen zur Umsetzung gebracht werden. Selbst bei  $p_0 = 50$  bar weichen die bestimmten Explosionsgrenzen gegenüber den Werten aus den anderen Zündgefäßen (vgl. Tabelle 9 und 10) signifikant ab (UEG:  $(0,6 \leq \Delta x_{\text{CH}_4} \leq 0,8)$  Mol-%, OEG:  $(3,1 \leq \Delta x_{\text{CH}_4} \leq 3,3)$  Mol-%). Ein Gefäß mit einem Volumen von  $V = 0,2$  dm<sup>3</sup> ist generell ungeeignet für die Bestimmung der Explosionsgrenzen bei  $p_0 \leq 50$  bar.

### 5.1.3 Zusammenfassung

Die früheren Ergebnisse von Zündversuchen in Autoklaven unterschiedlicher Größe haben gezeigt, dass die Volumenabhängigkeit der ermittelten Explosionsgrenzen mit steigendem Druck abnimmt. Bis auf wenige Ausnahmen wurden die bisherigen Untersuchungen in Gefäßen mit einem Volumen von  $V \geq 6$  dm<sup>3</sup> durchgeführt. Weiterhin wurde für diese Versuche nicht dasselbe Gemisch verwendet (vgl. Pkt. 3.4.2). Um das minimale Volumen der Zündgefäße in Abhängigkeit vom Ausgangsdruck zu bestimmen, wurden erstmalig vergleichende Zündversuche bei nichtatmosphärischen Anfangsdrücken ( $p_0 = (1; 2; 5; 10; 20; 50)$  bar) in Gefäßen mit Volumina  $V \leq 6$  dm<sup>3</sup> ( $V = (0,2; 1,0; 3,0; 6,0)$  dm<sup>3</sup>) durchgeführt. Es wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, mit dem dasselbe  $\text{CH}_4$ /Luft-Gemisch aus einem Mischautoklav für die Zündversuche in den einzelnen Zündautoklaven verwendet werden konnte (vgl. Abs. 4.3). Zusätzlich wurden Ergebnisse aus weiteren Zündversuchen ( $\text{CH}_4$ /Luft,  $V = 11$  dm<sup>3</sup>) einbezogen (vgl. Pkt. 5.2.2). Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Diese beziehen sich auf Zündgefäße mit einem Drahtzünder und einer Zündenergie  $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5)$  J.

**Tab. 18:** Ergebnisse der Zündversuche: Mindestvolumen des Zündgefäßes in Abhängigkeit vom Anfangsdruck bei Verwendung eines Drahtzünders ( $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5)$  J)

Druckbereich in bar	Volumen Zündgefäß in dm <sup>3</sup>
1 - < 10	$\geq 11$
$\geq 10$ - < 50	$\geq 3$
$\geq 50$	$\geq 1$

Gerade bei atmosphärischem Druck bzw. geringen Überdrücken liegt die Hauptursache für den Volumeneinfluss in den erzwungenen lokalen Verbrennungen um die Zündquelle (explodierender Draht). Sowohl die thermische Energie der Zündquelle als solche, als auch die freie Weglänge für die vertikale Flammenausbreitung und der Löschabstand haben keinen signifikanten Einfluss auf die Volumenabhängigkeit. Mit steigendem Anfangsdruck können

kleinere Zündgefäße verwendet werden. Für Anfangsdrücke von  $p_0 < 10$  bar sollten möglichst Zündgefäße  $V \geq 11 \text{ dm}^3$  genutzt werden, um einen Einfluss der Zündquelle auszuschließen. Die vorgestellten Ergebnisse widerlegen Anforderungen der ASTM 918, wonach Zündgefäße mit einem Volumen  $V \geq 1 \text{ dm}^3$  schon für die Explosionsgrenzenbestimmung im Bereich ( $1 \leq p_0 \leq 13,8$ ) bar geeignet sind [14]. Auch die Regelung der EN 1839 [12], der zufolge für  $p_0 = 1$  bar Gefäße mit einem Volumen  $V \geq 5 \text{ dm}^3$  verwendet werden können, stehen nicht im Einklang mit den Resultaten. Für  $p_0 = 1$  bar wurde bereits in früheren Untersuchungen gezeigt, dass ein Zündgefäßes mit einem Volumen von  $V = 5 \text{ dm}^3$  zu klein ist [73]. Eventuell sind kleinere Volumina für  $p_0 < 10$  bar geeignet, wenn eine niedrigerenergetischere Zündquelle verwendet wird. In der EN 1839 wird neben dem explodierenden Draht eine Hochspannungsfunkenfolge als Zündquelle beschrieben. Diese ist jedoch nur für geringe Überdrücke geeignet. Die Ergebnisse zum Einfluss verschiedener Parameter auf diese Zündquelle werden unter Punkt 5.3.5 beschrieben.

Für die durchgeführten Zündversuche konnte nachgewiesen werden, dass die potentielle freie Weglänge keinen signifikanten Einfluss auf die bestimmten Explosionsgrenzen hat. Unabhängig davon sollte diese für die aufwärtsgerichtete Bewegung der Reaktionszone möglichst lang sein, um ein realistisches Bild über die Zündfähigkeit des Gemisches zu vermitteln. Bei mittiger Anordnung des Zünders ist die untere Hälfte des Autoklaven durch die aufwärtsgerichtete Ausbreitung der Reaktionszone am Zündversuch unbeteiligt. Für einen Versuchsaufbau, gerade mit kleineren Zündgefäßen, sollte der Zündort für eine ausreichend freie Weglänge möglichst unterhalb der Mitte liegen. Dies wurde bereits im Versuchsaufbau für die Zündversuche zu einem geeigneten Zündkriterium berücksichtigt (vgl. Pkt. 4.4.1).

In den bestehenden Verfahren unter atmosphärischen Bedingungen wird in der Norm zur Bestimmung der SGK [40] auf die Norm zur Bestimmung der Explosionsgrenzen verwiesen [12]. Auch die hier vorgestellten Ergebnisse zu den Mindestvolumina gelten für die Bestimmung der SGK, da diese als STK ebenfalls die Grenze des Explosionsbereiches beschreibt. Die vorgestellten Ergebnisse zu den druckabhängigen Mindestvolumina sind nicht für Bestimmungsverfahren von  $p_{\max}$  und  $dp/dt_{\max}$  unter nichtatmosphärischen Bedingungen geeignet (vgl. Pkt. 3.4.2).

## 5.2 Zündkriterien in geschlossenen Gefäßen bei erhöhten Anfangsdrücken

### 5.2.1 Versuchsübersicht

In Bestimmungsverfahren für Explosionsgrenzen und SGK unter nichtatmosphärischen Bedingungen muss mit einem geeigneten Zündkriterium sichergestellt werden, dass jede Flammenausbreitung an den Grenzen des Explosionsbereiches tatsächlich erfasst wird. Mit Zündversuchen unter atmosphärischen und erhöhten Anfangsdrücken wurden die Grenzen des

Explosionsbereiches für verschiedene Brenngas/Luft-Gemische untersucht. Neben der Drucksteigerung wurden die Flammenentwicklung sowie verschiedene Temperaturen dokumentiert. Als Brenngase wurden  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  und  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  als typische Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlichen Kettenlängen ausgewählt. Weiterhin wurden Zündversuche mit  $\text{H}_2$  und  $\text{NH}_3$  durchgeführt.  $\text{H}_2$  weist als Brenngas eine deutlich höhere laminare Verbrennungsgeschwindigkeit auf (im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen),  $\text{NH}_3$  eine wesentlich geringere (vgl. Tab. 19). Der Versuchsaufbau ist unter Punkt 4.4.1 beschrieben.

**Tab. 19:** Laminare Verbrennungsgeschwindigkeiten für  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Luft}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{Luft}$ ,  $\text{H}_2/\text{Luft}$  [64] und  $\text{NH}_3/\text{Luft}$  [65] bei  $\Phi = 1$

Gemisch	$\text{CH}_4/\text{Luft}$	$\text{C}_3\text{H}_8/\text{Luft}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{Luft}$	$\text{H}_2/\text{Luft}$	$\text{NH}_3/\text{Luft}$
$S_v$ in m/s	0,43	0,46	0,45	1,70	0,07

Sämtliche Messreihen sind mit der jeweiligen Anfangstemperatur noch einmal in Tabelle 20 aufgeführt. Mit  $\text{CH}_4/\text{Luft}$  wurden Zündversuche über den gesamten, möglichen Druckbereich ( $1 \leq p_0 \leq 20$ ) bar durchgeführt. Es wurde mit Versuchen außerhalb des Explosionsbereiches begonnen und der Brenngasanteil im Gemisch an der UEG erhöht sowie an der OEG verringert (Schrittweite:  $\Delta x_{\text{BG}} = 0,2$  Mol-%, teilweise geringer). Der Anfangsdruck für die Versuche mit den weiteren Brenngasen betrug  $p_0 = (2; 20)$  bar. Dabei ist  $p_0 = 2$  bar der kleinste Überdruck und  $p_0 = 20$  bar der höchstmögliche Anfangsdruck im Fensterautoklav. Zu jedem Zündversuch existiert eine Videosequenz mit der Flammenausbreitung.

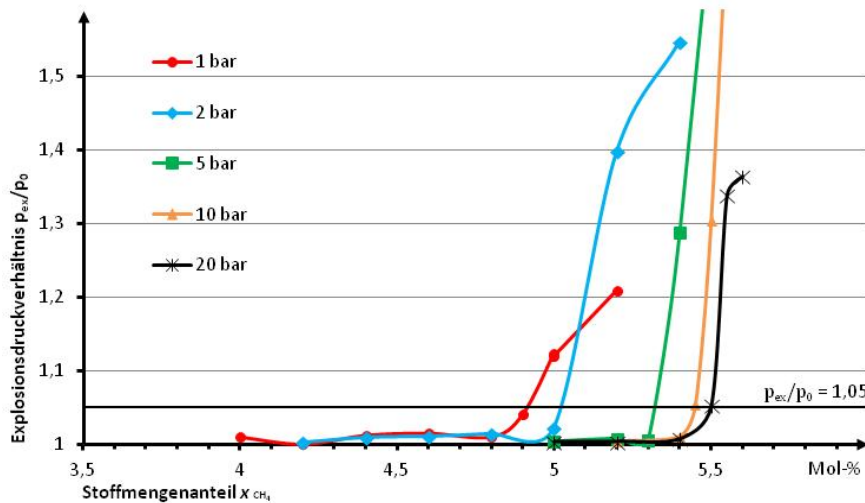
Weitere Versuche wurden mit brennbaren Dämpfen ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) im Gemisch mit Luft bei  $T_0 = 200$  °C durchgeführt (vgl. Tab. 20). An der OEG von  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{Luft}$  bei  $p_0 = 20$  bar und von  $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{Luft}$  bei  $p_0 = 10$  bar musste die Anfangstemperatur auf  $T_0 = 180$  °C abgesenkt werden. Bei  $T_0 = 200$  °C kommt es in diesen Gemischen bereits vor der Zündung zu Reaktionen, welche die Gemischzusammensetzung undefiniert verändern. In den folgenden Punkten werden die Ergebnisse der Zündversuche für die Brenngas/Luft-Gemische (Pkt. 5.2.2) und die Dampf/Luft-Gemische (Pkt. 5.2.3) vorgestellt. Die Diskussion hinsichtlich der Flammenausbreitung und zu verschiedenen Zündkriterien wird unter Punkt 5.2.4 geführt.

**Tab. 20:** Übersicht über die durchgeführten Zündversuche zu Zündkriterien unter nicht-atmosphärischen Bedingungen: Gemisch, Anfangsdruck, Anfangstemperatur

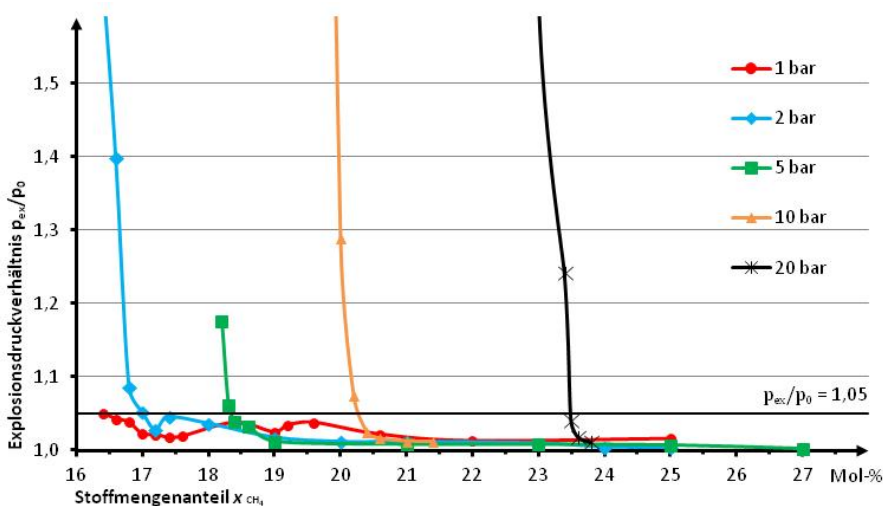
Gemisch	$p_0 = 1$ bar	$p_0 = 2$ bar	$p_0 = 5$ bar	$p_0 = 10$ bar	$p_0 = 20$ bar
$\text{CH}_4/\text{Luft}$	20 °C	20 °C	20 °C	20 °C	20 °C
$\text{C}_3\text{H}_8/\text{Luft}$	-	50 °C	-	-	50 °C
$\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{Luft}$	-	20 °C	-	-	-
$\text{H}_2/\text{Luft}$	-	20 °C	-	-	20 °C
$\text{NH}_3/\text{Luft}$	-	50 °C	-	-	50 °C
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{Luft}$	-	200 °C	-	200 °C	UEG: 200 °C OEG: 180 °C
$\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{Luft}$	-	200 °C	-	UEG: 200 °C OEG: 180 °C	-

### 5.2.2 Ergebnisse der Zündversuche mit Brenngas/Luft-Gemischen

In Abbildung 35 und 36 sind die Explosionsdruckverhältnisse in Abhängigkeit vom  $\text{CH}_4$ -Anteil für Anfangsdrücke ( $1 \leq p_0 \leq 20$ ) bar dargestellt. Die Messwerte sind im Anhang 3 aufgeführt. Zur Validierung wurde unter gleichen Versuchsbedingungen ( $x_{\text{CH}_4}$ ,  $p_0$ ) jeder Zündversuch drei Mal durchgeführt. Die Werte für  $p_{\text{ex}}/p_0$  in Abbildung 35 und 36 sind je Mittelwerte aus den drei Versuchen. Die Ergebnisse der Zündversuche (Drucksteigerung, Flammenausbreitung) zeigen eine gute Reproduzierbarkeit. Daher wurden die Zündversuche in den Messreihen mit den weiteren Brenngasen ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) sowie einzelne Zündversuche mit  $\text{CH}_4$  weiter außerhalb des Explosionsbereiches nicht wiederholt.



**Abb. 35:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der UEG für  $\text{CH}_4/\text{Luft}$  bei  $p_0 = (1, 2, 5, 10, 20)$  bar, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{\text{ex}}/p_0 = 1,05$



**Abb. 36:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der OEG für  $\text{CH}_4/\text{Luft}$  bei  $p_0 = (1, 2, 5, 10, 20)$  bar, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{\text{ex}}/p_0 = 1,05$

Die Ergebnisse in den Abbildungen 35 und 36 zeigen eine Verschiebung des Explosionsbereiches mit steigendem Anfangsdruck. Zur Verdeutlichung ist in den Abbildungen die Drucksteigerung von  $p_{ex}/p_0 = 1,05$  gekennzeichnet (Zündkriterium nach EN 1839). An den OEG bei  $p_0 = 20$  bar liegt der reale  $CH_4$ -Anteil durch das Realgasverhalten eine Schrittweite über den in Abbildung 36 angegebenen Werten (vgl. Anhang 1). Die UEG (Zündkriterium:  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$ ) verschiebt sich im Bereich bis ( $1 \leq p_0 \leq 20$ ) bar um etwa  $\Delta x_{CH_4} = 0,6$  Mol-% in Richtung der brennstoffreicheren Zusammensetzung. Im gleichen Druckbereich steigt die OEG (Zündkriterium:  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$ ) um ca.  $\Delta x_{CH_4} = 7$  Mol-%. Diese Veränderungen der Explosionsgrenzen mit steigendem Ausgangsdruck sind bekannt und wurden bereits vielfach beschrieben [8] [15] [41] [43].

Um die Ergebnisse hinsichtlich der Quantität zu verifizieren, sind in Tabelle 21 ausgewählte Explosionsgrenzen aus früheren Arbeiten und Werte aus den eigenen Versuchen aufgetragen. Die Werte für  $p_0 = 10$  bar aus dem SAFEKINEX-Projekt zeigen den Einfluss der Apparatur, insbesondere des Zündgefäßes, auch bei gleicher Standardvorgehensweise [15]. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Versuchsaufbauten und Zündkriterien weisen die Ergebnisse eine gute Übereinstimmung auf.

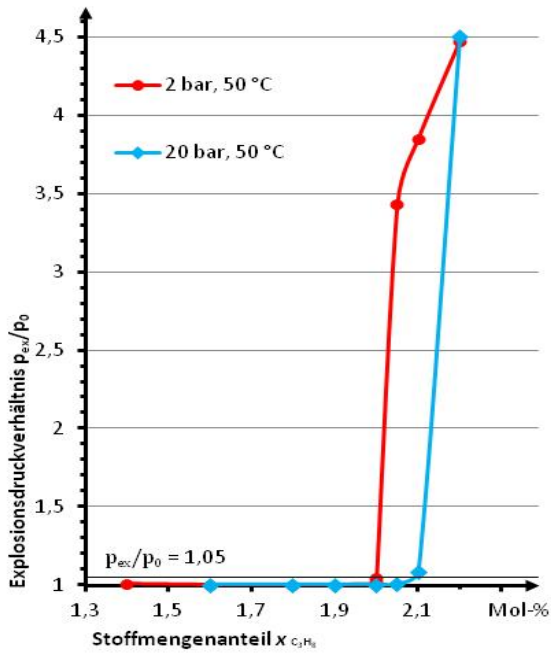
**Tab. 21:** Explosionsgrenzen von  $CH_4$ /Luft bei  $p_0 = (1; 10)$  bar, eigene Werte (vgl. Anhang 3), Literaturwerte zum Vergleich

$p_0$ in bar	UEG in Mol-%	OEG in Mol-%	Zündkriterium $p_{ex}/p_0$	Gefäßvolumen in $dm^3$	Institut	Quelle
1	4,6 ( $\pm 0,3$ )	15,7 ( $\pm 0,3$ )	1,01	8	K. U. Leuven	[43]
1	4,9 <sup>e</sup>	16,8	1,05	11	eigene Werte	
1	4,9	16,9	1,05	14	BAM	[71]
10	5,2	20,2	1,05	6	BAM	[15]
10	4,6 ( $\pm 0,3$ )	21,7 ( $\pm 0,4$ )	1,01	8	K. U. Leuven	[43]
10	5,4	20,4	1,05	11	eigene Werte	
10	5,2	22,0	1,05	20	TU Delft	[15]
10	4,6	18,5	1,05	2000	INERIS	[15]

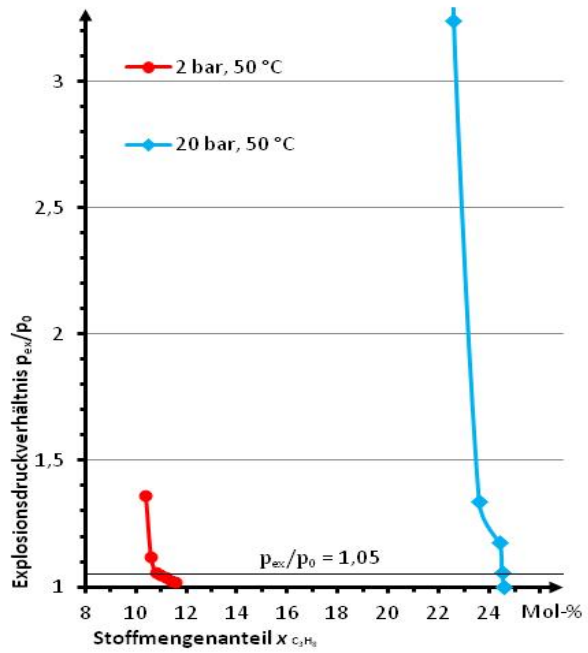
<sup>e</sup> Es wurden Zündversuche an der UEG bei  $p_0 = 1$  bar in zwei verschiedenen Messreihen durchgeführt: Höhe des Zünders  $h = 110$  mm und  $h = 50$  mm. Der hier aufgeführte Wert wurde mit einer Zünderhöhe von  $h = 50$  mm ermittelt (vgl. Anhang 3).

Die Ergebnisse der Zündversuche für  $C_3H_8$ /Luft-Gemische bei  $T_0 = 50$  °C sind in den Abbildungen 37 und 38 dargestellt. Die Messwerte sind im Anhang 4 aufgeführt. Auf Grundlage des Druckschwellenkriteriums  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$  bleibt die UEG mit steigendem Druck nahezu konstant ( $x_{C_3H_8} = 2,00$  Mol-% ( $p_0 = 2$  bar),  $x_{C_3H_8} = 2,05$  Mol-% ( $p_0 = 20$  bar)). Unter gleichen Bedingungen verschiebt sich die OEG von  $x_{C_3H_8} = 11,0$  Mol-% ( $p_0 = 2$  bar) auf  $x_{C_3H_8} = 24,6$  Mol-% ( $p_0 = 20$  bar). Durch das starke Realgasverhalten von  $C_3H_8$  liegt der reale  $C_3H_8$ -Anteil an der OEG bei  $p_0 = 20$  bar ca.  $\Delta x \approx 2$  Mol-% über den dargestellten Werten (vgl. Anhang 1). Diese Abweichung hat jedoch keinen Einfluss auf den Vergleich der verschiedenen Zündkriterien. Vergleicht man die Ergebnisse aus den Abbildungen 37 und 38 mit denen aus früheren Arbeiten, zeigt sich eine gute Übereinstimmung (vgl. Tab. 22).





**Abb. 37:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der UEG für  $C_3H_8/Luft$  bei  $p_0 = (2, 20)$  bar und  $T_0 = 50$  °C, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$

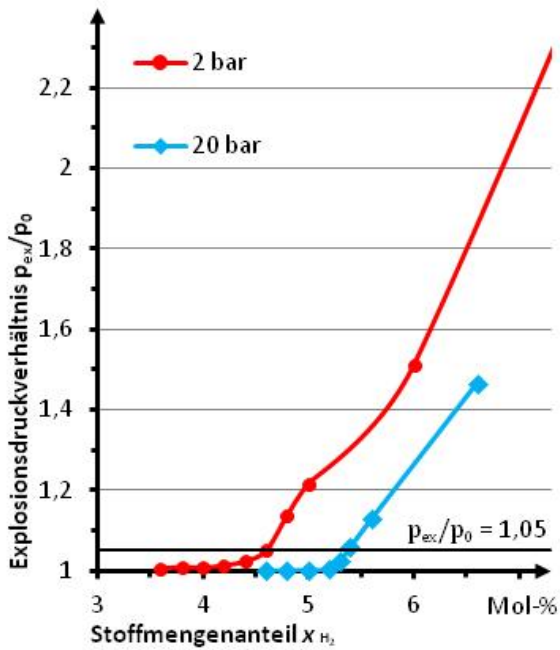


**Abb. 38:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der OEG für  $C_3H_8/Luft$  bei  $p_0 = (2, 20)$  bar und  $T_0 = 50$  °C, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$

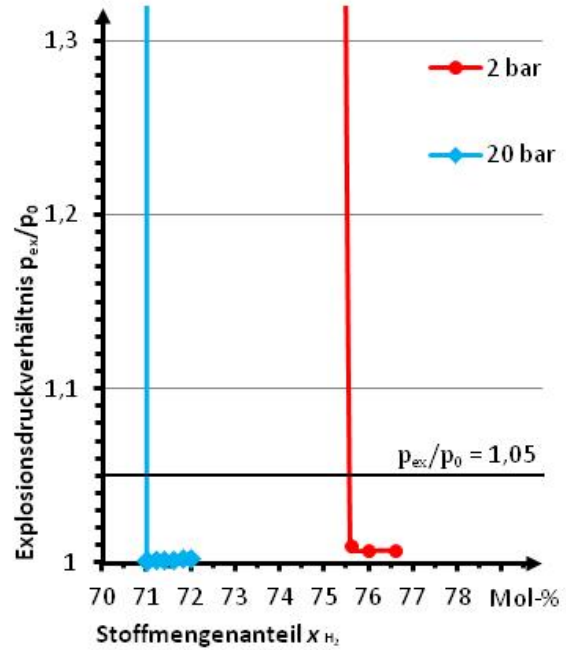
**Tab. 22:** Explosionsgrenzen von  $C_3H_8/Luft$  bei  $p_0 = (1; 2; 3; 10; 20)$  bar, eigene Werte (vgl. Anhang 4), Literaturwerte zum Vergleich

$p_0$ in bar	UEG in Mol-%	OEG in Mol-%	Zündkriterium $p_{ex}/p_0$	Gefäßvolumen in $dm^3$	Institut	Quelle
1	2,0	9,8	1,05	14	BAM	[44]
2	2,0	11,0	1,05	11	eigene Werte	
3	-	12,6	1,01	4,2	K. U. Leuven	[99]
10	-	20,7	1,01	4,2	K. U. Leuven	[99]
20	2,1	22,1	1,05	14	BAM	[44]
20	2,05	24,6	1,05	11	eigene Werte	

Die Ergebnisse für die Zündversuche mit  $H_2/Luft$  sind in den Abbildungen 39 und 40 dargestellt. Die Messwerte sind im Anhang 5 aufgeführt. Für  $p_0 = 20$  bar liegt der  $H_2$ -Anteil durch das Realgasverhalten an der OEG etwa eine Schrittweite ( $\Delta x = 0,2$  Mol-%) tiefer (vgl. Anhang 1). Mit steigendem Druck engt sich der Explosionsbereich von  $H_2/Luft$ -Gemischen ein. Dieses Verhalten der Explosionsgrenzen bei erhöhten Anfangsdrücken wurde bereits in der Vergangenheit beobachtet [8] [41] [42].

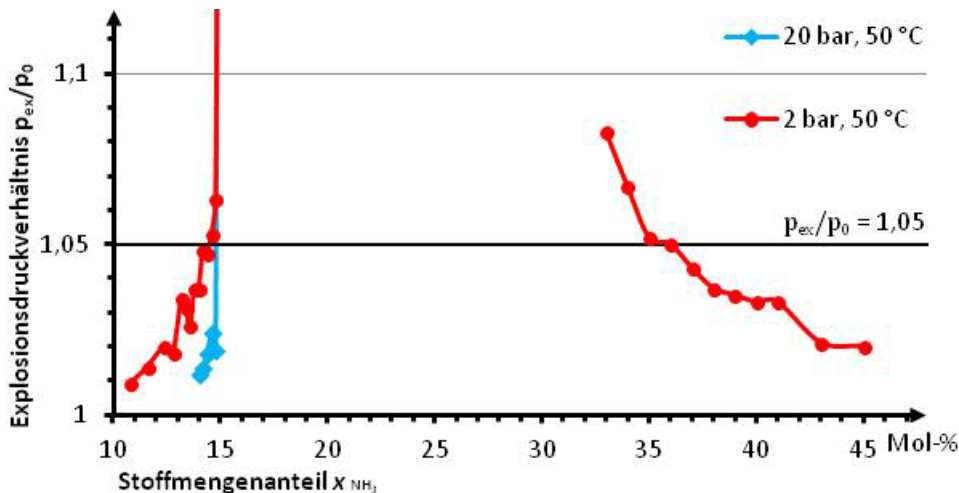


**Abb. 39:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der UEG für  $H_2$ /Luft bei  $p_0 = (2, 20)$  bar, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$



**Abb. 40:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der OEG für  $H_2$ /Luft bei  $p_0 = (2, 20)$  bar, schwarze Gerade Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$

Die Abbildung 41 zeigt die Ergebnisse für  $NH_3$ /Luft-Gemische bei  $T_0 = 50$  °C. Die Messwerte sind im Anhang 6 aufgeführt. An der UEG bei  $p_0 = 20$  bar liegt der reale  $NH_3$ -Anteil durch das Realgasverhalten etwa  $\Delta x = 0,4$  Mol-% höher (vgl. Anhang 1).



**Abb. 41:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil für  $NH_3$ /Luft an der UEG bei  $p_0 = (2, 20)$  bar bzw. an der OEG bei  $p_0 = 2$  bar und  $T_0 = 50$  °C, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$

An der OEG bei  $p_0 = 20$  bar waren Zündversuche bis  $x_{NH_3} = 37,6$  Mol-% möglich. Das Explosionsdruckverhältnis lag bei diesem  $NH_3$ -Anteil bei  $p_{ex}/p_0 > 1,05$ . Ein höherer  $NH_3$ -Partial-

druck war nicht möglich, da es zum Auskondensieren des Brennstoffes kam. Eine höhere Anfangstemperatur ( $T_0 > 50\text{ °C}$ ) konnte mit dem gewählten Versuchsaufbau nicht realisiert werden (vgl. Pkt. 4.4.1). Daher sind in Abbildung 41 keine Ergebnisse zu Zündversuchen an der OEG bei  $p_0 = 20\text{ bar}$  aufgeführt. Mit steigendem Druck verschiebt sich die UEG leicht nach oben. Die Zündversuche an der OEG, wenn auch bei  $p_0 = 20\text{ bar}$  unvollständig, deuten darauf hin, dass diese sich mit steigendem Druck ebenfalls nach oben verschiebt. Insgesamt erweitert sich der Explosionsbereich mit steigendem Druck.

Für Nachuntersuchungen mit detaillierteren Temperaturmessungen wurden Zündversuche mit  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ /Luft-Gemischen an der UEG und OEG bei Umgebungstemperatur und einem Anfangsdruck von  $p_0 = 2\text{ bar}$  durchgeführt. In Tabelle 23 ist als Ergebnis die UEG und OEG nach dem Zündkriterium  $p_{\text{ex}}/p_0 \geq 1,05$  dargestellt. Zur Verifizierung der Ergebnisse sind zusätzlich Literaturwerte aufgeführt. Sowohl UEG als auch OEG zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten (UEG nahezu unverändert im Bereich  $p_0 \leq 5\text{ bar}$ , OEG steigt).

**Tab. 23:** Explosionsgrenzen von  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ /Luft bei  $p_0 = 2\text{ bar}$ , eigene Werte (vgl. Anhang 9), Literaturwerte zum Vergleich

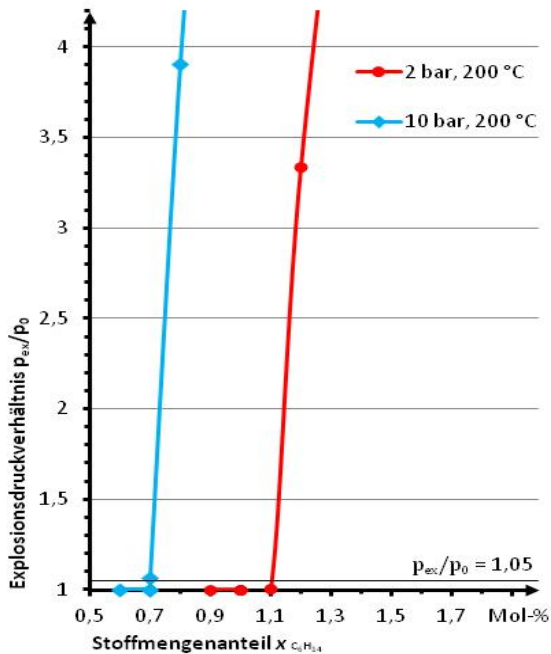
$p_0$ in bar	UEG in Mol-%	OEG in Mol-%	Zündkriterium $p_{\text{ex}}/p_0$	Gefäßvolumen in $\text{dm}^3$	Institut	Quelle
1	1,5	9,1	1,05	6	BAM	[33]
2	1,55	9,3	1,05	11	eigene Werte	
5	1,5	10,2	1,05	6	BAM	[44]

### 5.2.3 Ergebnisse der Zündversuche mit brennbaren Dampf/Luft-Gemischen

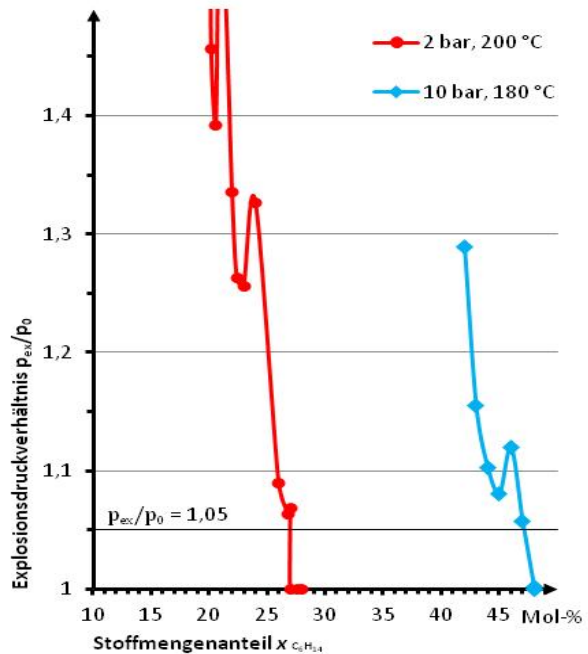
Abbildung 42 und 43 zeigen die Ergebnisse für die Zündversuche mit  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ /Luft-Gemischen. Die Messwerte sind im Anhang 7 aufgeführt. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Kohlenwasserstoffen sinkt die UEG mit steigendem Druck ( $\Delta x_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 0,4\text{ Mol-%}$ ). Für einen direkten Vergleich unter diesen Anfangsbedingungen ( $p_0, T_0$ ) sind keine Werte vorhanden. In Tabelle 24 sind die UEG für niedere Alkane in Abhängigkeit vom Anfangsdruck dargestellt. Die Werte wurden je in einem geschlossenen Gefäß mit dem Zündkriterium  $p_{\text{ex}}/p_0 \geq 1,05$  bestimmt. Es ist erkennbar, dass die UEG zunächst mit steigendem Druck grundsätzlich ansteigt, um dann bei einem weiteren Anstieg des Anfangsdrucks abzusinken. Je höher die Kettenlänge der Alkane, umso mehr verschiebt sich der Punkt, ab dem die UEG wieder sinkt, nach unten. Daher verringert sich die UEG für  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  bereits bei  $p_0 = 10\text{ bar}$ .

Gegenüber  $p_0 = 2\text{ bar}$  steigt die OEG bei  $p_0 = 10\text{ bar}$  um  $\Delta x_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \approx 20\text{ Mol-%}$ . Die OEG bei  $p_0 = 1\text{ bar}$  und  $T_0 = 180\text{ °C}$ , gemessen in einem geschlossenen Gefäß mit dem 5%-Kriterium, wird mit  $x_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 22,1\text{ Mol-%}$  angegeben [9]. Die OEG in Abbildung 43 liegt bei  $x_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 27,6\text{ Mol-%}$ . Aufgrund des höheren Anfangsdrucks und der höheren Anfangstemperatur unterscheiden sich die Werte um  $\Delta x_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 5,5\text{ Mol-%}$ .

## 5 Einfluss apparativer Parameter unter nichtatmosphärischen Bedingungen – Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 42:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der UEG für  $C_6H_{14}$ /Luft bei  $p_0 = (2, 10)$  bar und  $T_0 = 200$  °C, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$



**Abb. 43:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der OEG für  $C_6H_{14}$ /Luft bei  $p_0 = (2, 10)$  bar und  $T_0 = (200$  bzw.  $180)$  °C, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$

**Tab. 24:** UEG verschiedener niederer Alkane in Abhängigkeit vom Anfangsdruck, bestimmt in geschlossenem Gefäß (dritte Spalte: Volumen), Zündkriterium  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$

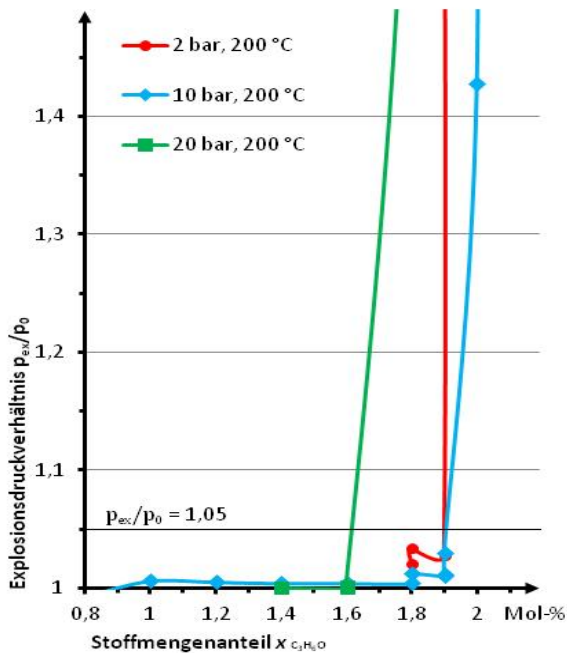
$p_0$ in bar	CH <sub>4</sub>				C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>				C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>				C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>				C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>			
	UEG in Mol-%	$T_0$ in °C	V in dm <sup>3</sup>	Quelle	UEG in Mol-%	$T_0$ in °C	V in dm <sup>3</sup>	Quelle	UEG in Mol-%	$T_0$ in °C	V in dm <sup>3</sup>	Quelle	UEG in Mol-%	$T_0$ in °C	V in dm <sup>3</sup>	Quelle	UEG in Mol-%	$T_0$ in °C	V in dm <sup>3</sup>	Quelle
1	4,9	20	11	a	2,7	20	2,7	c	2,0	20	14	d	1,5	20	2,7	d	-	-	-	-
2	5,0	20	11	a	-	-	-	-	-	-	-	-	1,55	20	11	a	1,1	200	11	a
10	5,4	20	11	a	2,8	20	14	b	2,0	20	14	b	1,6	20	14	b	0,7	200	11	a
20	5,4	20	11	a	2,7	20	14	b	2,1	20	14	b	1,7	20	14	b	-	-	-	-
100	4,3	20	2,7	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
150	-	-	-	-	2,4	20	6	b	1,6	20	6	b	1,2	20	6	b	-	-	-	-

a: eigene Werte, b: [39] - abgefragt 04.08.2014, c: [33], d: [44]

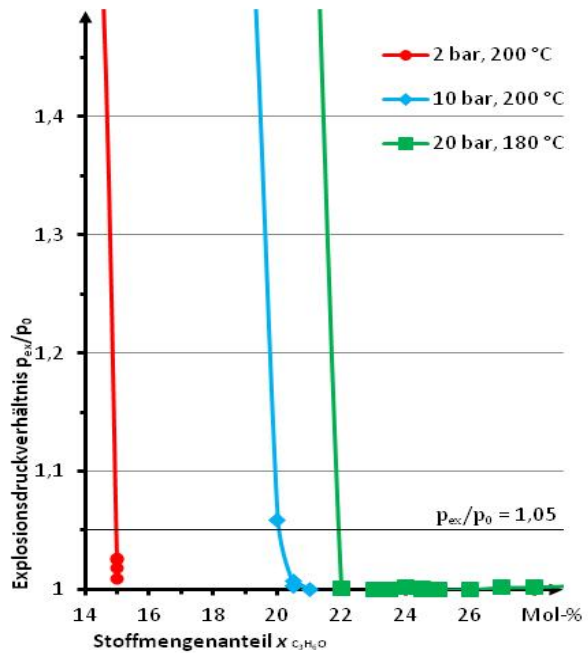
Die OEG für  $p_0 = 10$  bar in Abbildung 43 unterscheidet sich gegenüber den Werten aus früheren Arbeiten unter gleichen Bedingungen um  $\Delta x_{C_6H_{14}} = 5,3$  Mol-% (OEG nach [9]:  $x_{C_6H_{14}} = 42,7$  Mol-%, OEG Abb. 43:  $x_{C_6H_{14}} = 48,0$  Mol-%). Die Zündtemperatur für  $C_6H_{14}$ /Luft-Gemische bei  $p_0 = 10$  bar wird mit  $T_z = 197$  °C angegeben [9]. Durch den geringen Abstand zwischen  $T_z$  und  $T_0$  können Vorreaktionen im Gemisch auftreten, was zu einem relativ unste-

tigen Zündverhalten an der OEG führt (vgl. Anhang 7:  $p_{ex}/p_0$ ). Dadurch kann es auch zu Abweichungen in den Werten für die OEG kommen.

Für weitere Untersuchungen mit brennbaren Dämpfen wurden Zündversuche mit  $C_3H_6O$  in Luft durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 44 und 45, die Messwerte in Anhang 8 dargestellt. Im Bereich bis  $p_0 = 10$  bar bleibt die UEG unverändert und sinkt dann bei  $p_0 = 20$  bar um  $\Delta x_{C_3H_6O} = 0,3$  Mol-%. Die OEG steigt für Anfangsdrücke im Bereich ( $1 \leq p_0 \leq 20$ ) bar kontinuierlich ( $\Delta x_{C_3H_6O} \approx 7$  Mol-%). In der Tendenz zeigen die Werte in Abbildung 45 eine relativ gute Übereinstimmung mit früheren Messwerten [9]. Ein genauer Vergleich ist jedoch aufgrund der unterschiedlichen Anfangsbedingungen ( $p_0, T_0$ ) nicht möglich.



**Abb. 44:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der UEG für  $C_3H_6O$ /Luft bei  $p_0 = (2, 10, 20)$  bar und  $T_0 = 200$  °C, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$



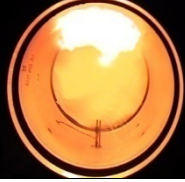


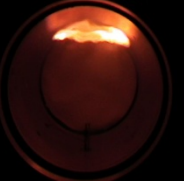
**Abb. 45:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der OEG für  $C_3H_6O$ /Luft bei  $p_0 = (2, 10, 20)$  bar und  $T_0 = (200$  bzw.  $180)$  °C, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$

#### 5.2.4 Zündkriterien – Diskussion unter Berücksichtigung der Flammenentwicklung

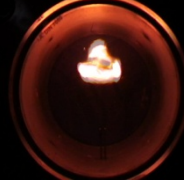

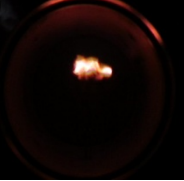
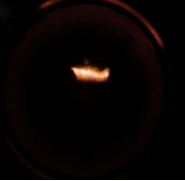
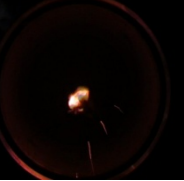
Für die Betrachtungen zu Zündkriterien wurde in den Versuchen mit den Brenngas/Luft-Gemischen (vgl. Pkt. 5.2.2) die Flammenausbreitung dokumentiert (vgl. Pkt. 4.4.1). Die Auswertung der Flammenausbreitung zeigte für alle Versuche an den Explosionsgrenzen von  $CH_4$ /Luft-Gemischen einen gleitenden Übergang vom nicht zündfähigen Bereich hin zum Explosionsbereich. Im Allgemeinen wurde dieser Übergang bereits in der Vergangenheit beschrieben [72].

Der Explosionsbereich wurde anhand der Druck-Zeit-Verläufe in früheren Arbeiten in verschiedene Abschnitte mit unterschiedlichen Verbrennungscharakteristika unterteilt [69]. Im Explosionsbereich, direkt an den Explosionsgrenzen, ist der Anstieg zum Explosionsdruck durch eine vergleichsweise geringe Drucksteigerungsrate gekennzeichnet. Dabei kommt es zu einer nach oben gerichteten Flammenausbreitung, bei der die Reaktionszone entweder in der Aufwärtsbewegung oder an der Behälteroberseite verlöscht (vgl. Abb. 11, Pkt. 3.1.5). Die in den Abbildungen 35 und 36 dargestellten Zündversuche waren durch eine solche aufwärtsgerichtete Flammenausbreitung gekennzeichnet. An der OEG war der Übergangsbereich deutlich größer als an der UEG. Die Druck-Zeit-Verläufe der Versuche in Abbildung 36 zeigen, dass die Explosionsdrücke unterhalb von  $p_{ex}/p_0 = 1,05$  nicht direkt auf  $p_{ex}/p_0 = 1,00$  absanken. Über einen größeren Konzentrationsbereich konnten Drucksteigerungen von  $1,00 \leq p_{ex}/p_0 \leq 1,05$  gemessen werden. Dabei kam es trotz einer Drucksteigerung von  $p_{ex}/p_0 < 1,05$  weiterhin zu deutlichen Flammenausbreitungen. Exemplarisch ist in Tabelle 25 der Übergang vom Explosionsbereich hin zum nicht zündfähigen Bereich für die OEG bei  $p_0 = 5$  bar dargestellt.

**Tab. 25:** Deutlichste Flammenausbreitung für Methan/Luft bei  $p_0 = 5$  bar in Abhängigkeit vom Methananteil (Zeile 2), Zeitpunkt der Aufnahme nach der Zündung (Zeile 3) und Explosionsdruckverhältnis (Zeile 4)

Flammenausbreitung zum Zeitpunkt t				
$x_{CH_4}$	18,2 Mol-%	18,3 Mol-%	18,4 Mol-%	18,6 Mol-%
$\Delta t$ nach Zündung	0,96 s	0,40 s	0,40 s	0,40 s
$p_{ex}/p_0$	1,174	1,059	1,038	1,036

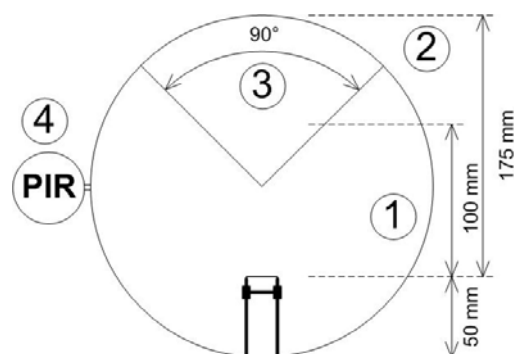
  

				
19,0 Mol-%	21,0 Mol-%	23,0 Mol-%	25,0 Mol-%	27,0 Mol-%
0,24 s	0,24 s	0,24 s	0,24 s	0,12 s
1,012	1,008	1,008	1,007	1,002

Bei einem  $CH_4$ -Anteil von  $x_{CH_4} = 18,3$  Mol-% wurden beide Zündkriterien nach EN 1839 (Flammenablösung  $l \geq 100$  mm und Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$  [12]) erfüllt. Mit  $(18,4 \leq x_{CH_4} \leq 18,6)$  Mol-% kam es weiterhin zu einer deutlichen Flammenausbreitung hin zur Autoklavoberseite. Da  $p_{ex}/p_0 < 1,05$ , würden die Gemische nach der Bombenmethode EN 1839 für atmosphärische Bedingungen als nicht entzündbar klassifiziert. Bei  $x_{CH_4} = 19,0$  Mol-% kam es zu einer Flammenablösung ( $l > 100$  mm), welche mit Erreichen der Oberseite durch den Einfluss der kalten Behälterwand direkt verlöscht. In einem Bereich von

( $21,0 \leq x_{\text{CH}_4} \leq 25,0$ ) Mol-% löste sich immer noch deutlich eine Flamme ab, verlosch jedoch in der Aufwärtsbewegung. Bei  $x_{\text{CH}_4} = 27,0$  Mol-% kam es im Bereich der Zündquelle noch zu lokalen Flammerscheinungen. Bei einem  $\text{CH}_4$ -Anteil von  $x_{\text{CH}_4} > 27,0$  Mol-% war keine Flamme mehr zu beobachten.

Das Beispiel in Tabelle 25 zeigt deutlich, dass das Kriterium der 100 mm-Flammenablösung für  $\text{CH}_4$  nicht mit dem 5 %-Druckschwellenkriterium im Einklang steht. Was für atmosphärische Bedingungen bekannt ist [81], zeigt sich auch für erhöhte Anfangsdrücke. Mit dem Ziel der Vermeidung einer Flammenablösung ist das 7 %-Druckschwellenkriterium nach ASTM E918 deutlich zu hoch (vgl. Tab. 25,  $x_{\text{CH}_4} = 18,3$  Mol-%). Auch das 5 %-Druckschwellenkriterium ist für die Vermeidung einer Flammenablösung zu hoch (vgl. Tab. 25, z. B.  $x_{\text{CH}_4} = 18,6$  Mol-%). Zur Erhöhung der Objektivität der Auswertung wurde jede Sequenz hinsichtlich dreier visueller Kriterien klassifiziert (vgl. Abb. 46): Flammenablösung  $l \geq 100$  mm (Rohrmethode, EN 1839), Flammenablösung bis zur Autoklavoberseite (ASTM E681) und Flammenablösung bis zur Oberseite mit einer horizontalen Ausbreitung von  $\alpha \geq 90^\circ$  (Annex A1, ASTM E681). Als weiteres Klassifizierungskriterium wurde das jeweilige Explosionsdruckverhältnis in die Auswertung einbezogen.



**Abb. 46:** Kriterien für die Klassifizierung der Zündversuche: Flammenablösung  $l \geq 100$  mm (1), Flammenablösung bis zur Oberseite ( $l > 175$  mm, (2)), Flammenablösung bis zur Oberseite mit einer horizontalen Ausbreitung von  $\alpha \geq 90^\circ$  (3), Explosionsdrucksteigerung (4), dargestellt im Querschnitt des Fensterautoklav (vgl. Abb. 21)

Die Ergebnisse der Klassifizierung für die  $\text{CH}_4$ /Luft-Gemische sind in Tabelle 26 dargestellt. Die Explosionsgrenze ist dabei einheitlich das erste Gemisch, bei dem das Kriterium gerade nicht mehr erfüllt ist. Für einen Vergleich der Ergebnisse bei  $p_0 = 1$  bar sind in den untersten zwei Zeilen Literaturwerte für die Explosionsgrenzen nach EN 1839 aufgeführt. An der UEG stimmen die Daten aus den Versuchsreihen im Fensterautoklav gut überein (Abweichung:  $\Delta x_{\text{CH}_4} \leq 0,3$  Mol-%). An der OEG ergeben sich hier deutlich weitere Explosionsbereiche. Mit dem Zündkriterium  $l = 100$  mm liegt die OEG im Fensterautoklav bei  $x_{\text{CH}_4} = 22,0$  Mol-%. Nach EN 1839, Methode T ergibt sich eine OEG von  $x_{\text{CH}_4} = 16,8$  Mol-% [98]. An der UEG kommt es durch den Sauerstoffüberschuss eher zu vollständigen Reaktionen, wohingegen an der OEG

die Reaktionen eher unvollständig sind (vgl. Pkt. 3.1.1). Diese unvollständigen Reaktionen werden offensichtlich durch das kleinere Zündgefäß der Rohrmethode ( $r = 40 \text{ mm}$ ) stärker beeinflusst (Löscheffekt, vgl. Pkt. 3.1.5), als im Fensterautoklav mit einem deutlich größeren Abstand zwischen Wand und Reaktionszone (vgl. Abb. 21).

**Tab. 26:** „Explosionsgrenze“ (Mol-%) für  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ , klassifiziert nach vier verschiedenen Kriterien (vgl. Abb. 46), zusätzlich Vergleichswerte aus der Literatur für  $p_0 = 1 \text{ bar}$

$p_0$	1 bar		2 bar		5 bar		10 bar		20 bar	
Explosionsgrenze	UEG	OEG	UEG	OEG	UEG	OEG	UEG	OEG	UEG	OEG
Flammenablösung $l = 100$	4,6	22,0	4,2	25,0	5,0	27,0	5,2	>21,4	5,0	>23,8
Flammenablösung Oberseite ( $l = 175 \text{ mm}$ )	4,8	19,6	4,6	20,0	5,3	21,0	5,4	>21,4	5,2	>23,8
Flammenausbreitung $\alpha \geq 90^\circ$	4,9	17,0	5,0	19,0	5,3	19,0	5,4	20,6	5,4	23,6
$p_{\text{ex}}/p_0 \geq 1,05$	4,9	18,0	5,0	17,2	5,3	18,4	5,4	20,4	5,4	23,6
Vergleichswert, EN 1839-T	4,3 [98]	16,8 [98]	Außerhalb des Geltungsbereichs der EN 1839							
Vergleichswert, EN 1839-B	4,9 [98]	16,9 [98]								

Burgess und Wheeler beschreiben für einen Methananteil  $x_{\text{CH}_4} = 4,65 \text{ Mol-\%}$  bei  $p_0 = 1 \text{ bar}$  eine Flamme über eine Länge von  $l = 80 \text{ mm}$  und für  $x_{\text{CH}_4} = 4,85 \text{ Mol-\%}$  eine Flamme, die ein Viertel des Gemisches einnimmt [100]. Diese visuellen Angaben stimmen gut mit der Flammenablösung über  $l = 100 \text{ mm}$  ( $x_{\text{CH}_4} = 4,6 \text{ Mol-\%}$ , vgl. Tab. 26) und in Form eines Winkels  $\alpha \geq 90^\circ$  ( $x_{\text{CH}_4} = 4,9 \text{ Mol-\%}$ , vgl. Tab. 26) überein. Auffällig ist, dass das Kriterium einer Flammenausbreitung in Form eines Winkels  $\alpha \geq 90^\circ$  oft dem Druckschwellenkriterium  $p_{\text{ex}}/p_0 \geq 1,05$  entspricht. Insgesamt ist die Abweichung zwischen den verschiedenen Kriterien an der OEG deutlich größer ( $\Delta x_{\text{CH}_4} > 8 \text{ Mol-\%}$ ) als an der UEG ( $0,3 \leq \Delta x_{\text{CH}_4} \leq 0,8 \text{ Mol-\%}$ ). Der Bereich zwischen den einzelnen Kriterien soll im Weiteren als Übergangsbereich bezeichnet werden.

Im Ergebnis von Untersuchungen unter atmosphärischen Bedingungen mit verschiedenen Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen wurde anhand des gemessenen Explosionsdrucks bereits festgestellt, dass sich an der OEG ein deutlicher Übergangsbereich vom nichtzündfähigen Gemisch hin zum Explosionsbereich ausbildet [101] [102]. Mit steigenden Anfangsdrücken erweitert sich dieser noch einmal [7] [103]. Dabei kommt es über einen Bereich von mehreren Mol-% zu geringen Explosionsdrucksteigerungen ( $(p_{\text{ex}}/p_0) \leq 1,50$ ). Die Versuche im Fensterautoklav zeigen, dass der Übergangsbereich an der OEG selbst bei  $p_{\text{ex}}/p_0 \approx 1,01$  immer noch durch eine sich vom Zünder ablösende Flamme gekennzeichnet ist (z. B. OEG,  $p_0 = 5 \text{ bar}$ : Reaktionszone löst sich vom Zünder bis  $x_{\text{CH}_4} = 25 \text{ Mol-\%}$  (vgl. Tab. 25)).



Mit einem perspektivischen Zündkriterium für nichtatmosphärische Bedingungen muss zwischen einer Zündung und Nichtzündung angemessen differenziert werden, sodass eine Reaktionsausbreitung in jedem Fall verhindert wird (vgl. Pkt. 3.4.4). Die Ergebnisse zeigen, dass ein Druckschwellenkriterium von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$  (EN 1839) und noch deutlicher  $p_{ex}/p_0 \geq 1,07$  (ASTM E981) dafür nicht geeignet ist (vgl. Tab. 26). Ein potentiell Druckschwellenkriterium muss folglich niedriger gewählt werden. In Tabelle 27 sind die Explosionsgrenzen für ( $1 \leq p_0 \leq 20$ ) bar bei der Anwendung verschiedener Druckschwellenkriterien dargestellt.

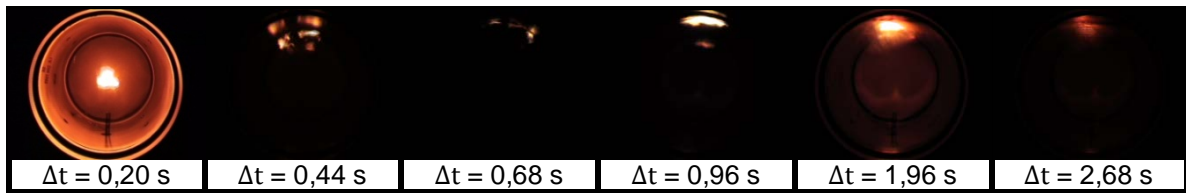
**Tab. 27:** „Explosionsgrenzen“ (Mol-%) für  $CH_4$ /Luft-Gemische in Abhängigkeit der Quantität des Druckschwellenkriteriums

$p_0$	1 bar		2 bar		5 bar		10 bar		20 bar	
Explosionsgrenze	UEG	OEG	UEG	OEG	UEG	OEG	UEG	OEG	UEG	OEG
Kriterium $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$	4.8	21.0	4.8	19.0	5.3	19.0	5.4	21.0	5.4	23.8
Kriterium $p_{ex}/p_0 \geq 1,03$	4.8	20.6	5.0	19.0	5.3	19.0	5.4	20.6	5.4	23.6
Kriterium $p_{ex}/p_0 \geq 1,04$	4.8	18.4	5.0	18.0	5.3	18.6	5.4	20.4	5.4	23.6
Kriterium $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$	4.8	18.0	5.0	17.2	5.3	18.4	5.4	20.4	5.4	23.6

An der UEG hätte eine Absenkung des Druckschwellenkriteriums auf  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  nur bei  $p_0 = 2$  bar einen Einfluss (eine Schrittweite). Die OEG würde sich bei einer Absenkung des Kriteriums auf  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  über alle Anfangsdrücke erhöhen. Mit den Tabellen 25 - 27 lässt sich anhand des Beispiels der OEG bei  $p_0 = 5$  bar gut verdeutlichen, was eine Absenkung der Druckschwelle auf  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  bewirkt. Bei  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$  kommt es zu einer Flammenausbreitung bis zur Oberseite in Form eines Winkels  $\alpha \geq 90^\circ$ . Eine Absenkung des Druckkriteriums auf  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  kann nicht verhindern, dass es zu einer Flammenablösung von  $l > 100$  mm kommt. Jedoch verlischt die Reaktionszone entweder in der Aufwärtsbewegung oder mit Erreichen der Behälteroberseite, ohne eine Ausbreitung in horizontale Richtung. Ein Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  bestätigt auch Ergebnisse früherer Untersuchungen zu Zündkriterien unter atmosphärischen Bedingungen [81].

In einigen Zündversuchen an der OEG bei hohen Anfangsdrücken kam es zu Flammenausbreitungen, welche auch mit einem Kriterium  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  nicht auszuschließen sind. Bei  $p_0 = 10$  bar ( $x_{CH_4} = 20,2$  Mol-%) und  $p_0 = 20$  bar ( $x_{CH_4} = 23,6$  Mol-%) kam es nach der Zündung reproduzierbar zu einer Flammenablösung bis an die Oberseite des Zündgefäßes und im Anschluss zu einem partiellen und selbstständigen Weiterbrennen. Die Flamme hielt sich dabei für mehrere Sekunden unterhalb der Autoklavoberseite, ohne dass es zu einer Reaktionsausbreitung auf das übrige Gemisch kam (vgl. Tab. 28). In diesem Zeitraum wurde ein gewisser Gleichgewichtszustand erreicht. Es wurde genau so viel Energie durch die Reaktion frei, um den Energieverlust an die Behälterwand und an das unverbrannte Gemisch auszugleichen. Die freiwerdende Energie reichte nicht aus, um eine Reaktionsausbreitung entgegen der Auftriebskraft der heißen Gase zu erreichen. Sicherheitstechnisch bedenklich für ein Bestimmungsverfahren sind die sehr geringen Drucksteigerungen  $1,019 \leq p_{ex}/p_0 \leq 1,030$ .

**Tab. 28:** *Flammenausbreitung, Einzelversuch bei  $p_0 = 20$  bar,  $x_{CH_4} = 23,6$  Mol-%,  $p_{ex}/p_0 = 1,019$ , untere Zeile: Zeit nach Zündung*



In den Versuchen mit  $C_3H_8$ /Luft-Gemischen war bei  $p_0 = 2$  bar ab  $x_{C_3H_8} = 2,0$  Mol-% eine Flammenablösung von  $l \geq 100$  mm feststellbar. Diese Beobachtung stimmt gut mit Ergebnissen aus früheren Arbeiten für atmosphärische Bedingungen überein [100]. Die Flammenentwicklung in Abhängigkeit der Drucksteigerung ähnelte den bisher vorgestellten Ergebnissen für  $CH_4$ /Luft. Die Anwendung der visuellen Zündkriterien ergab für  $C_3H_8$ /Luft-Gemische weitere Explosionsbereiche als das Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$ , wobei die Abweichungen an der OEG deutlich größer waren. So betrug die Differenz für  $p_0 = 2$  bar an der UEG  $\Delta x_{C_3H_8} = 0,2$  Mol-%, wohingegen an der OEG die Grenzen um  $\Delta x_{C_3H_8} > 0,6$  Mol-% variierten. Das Kriterium der Flammenausbreitung in Form eines Winkels  $\varphi = 90^\circ$  korrespondierte überwiegend mit dem Druckschwellenkriterium von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$ . Im Vergleich zu  $CH_4$  war die Flammenerscheinungen für die  $C_3H_8$ /Luft-Gemische schwächer. Speziell an der OEG bei  $p_0 = 20$  bar war eine Klassifizierung nach den drei visuellen Zündkriterien (vgl. Abb. 46) nicht immer eindeutig möglich, da die Flammen teilweise sehr schwach waren. Ähnlich wie für  $CH_4$  müsste ein Druckschwellenkriterium für höhere Anfangsdrücke quantitativ niedriger liegen als  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$ , um eine Reaktionsausbreitung zu verhindern. In Tabelle 29 sind die Explosionsgrenzen je nach Höhe des Druckschwellenkriteriums dargestellt. Zusätzlich ist die maximale Temperatursteigerung an der Autoklavoberseite (zwei verschiedene Messstellen, vgl. Pkt. 4.4.1) aufgeführt.


**Tab. 29:** *„Explosionsgrenzen“ (Mol-%) für  $C_3H_8$ /Luft-Gemische in Abhängigkeit der Quantität des Druckschwellenkriteriums mit der jeweiligen maximalen Temperatursteigerung ( $\Delta T_{max}$ ) in K*

$p_0$	2 bar		2 bar		20 bar		20 bar	
Explosionsgrenze	UEG	$\Delta T_{max}$	OEG	$\Delta T_{max}$	UEG	$\Delta T_{max}$	OEG	$\Delta T_{max}$
Kriterium $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$	1.80	432.8	11.60	19.3	2.05	693.5	24.60	454.9
Kriterium $p_{ex}/p_0 \geq 1,03$	1.80	432.8	11.40	39.8	2.05	693.5	24.60	454.9
Kriterium $p_{ex}/p_0 \geq 1,04$	1.80	432.8	11.20	78.9	2.05	693.5	24.60	454.9
Kriterium $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$	2.00	649.7	11.00	65.6	2.05	693.5	24.60	454.9

Eine Absenkung des Druckschwellenkriteriums auf  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  hätte keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Explosionsgrenze. Die maximale Temperatursteigerung an der Oberseite war in diesen Fällen eindeutig. Lediglich an der OEG bei  $p_0 = 2$  bar würde sich die Grenze um  $\Delta x_{C_3H_8} = 0,6$  Mol-% verschieben. Die Temperatursteigerungen betragen in diesem

Bereich  $\Delta T < 100$  K. Eine Flammenablösung von  $l \geq 100$  mm ließe sich mit einem Kriterium von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  nicht ausschließen. In Tabelle 30 ist ein weiteres Beispiel dafür aufgeführt, dass auch bei  $C_3H_8/Luft$  ein Kriterium von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$  zu hoch wäre. Anhand der Temperatursteigerung war erkennbar, dass ein zusätzliches Temperaturschwellenkriterium für die Detektion von Flammenablösungen mit geringen Drucksteigerungen geeignet sein kann. Wichtig sind zum einen die Höhe eines zusätzlichen Temperaturkriteriums und zum anderen die Messposition. An der Oberseite des Fensterautoklavs wurden an zwei verschiedenen Stellen die Temperaturen erfasst (vgl. Pkt. 4.4.1). An der ersten Messstelle betrug die maximale Temperatursteigerung  $\Delta T_{max 1} = 483$  K und an der zweiten  $\Delta T_{max 2} = 128$  K. Aufgrund der Auftriebskraft der Reaktionszone sollte die Messstelle möglichst vertikal über dem Zünder liegen. Der Abstand sollte jedoch ausreichend groß sein, sodass durch den Zündvorgang die Temperaturmessung nicht beeinflusst wird.

**Tab. 30:** *Flammenausbreitung, Einzelversuch bei  $p_0 = 2$  bar,  $T_0 = 50$  °C,  $x_{C_3H_8} = 2,0$  Mol-%,  $p_{ex}/p_0 = 1,048$ ,  $\Delta T_{max} = 483$  K, Zeile 2:  $t$  nach Zündung, Zeile 3:  $\Delta T_{max}$  an der Oberseite*



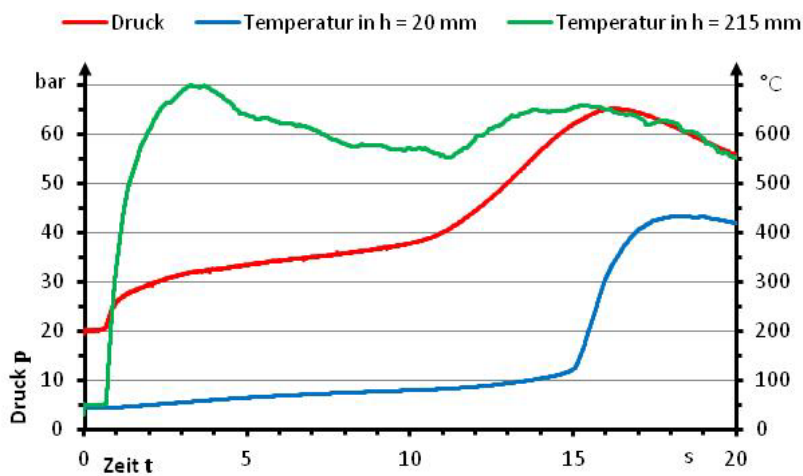
$\Delta t = 0,08$ s	$\Delta t = 0,24$ s	$\Delta t = 0,40$ s	$\Delta t = 0,60$ s	$\Delta t = 1,80$ s	$\Delta t = 2,60$ s
$\Delta T_{max} = 50,9$ K	$\Delta T_{max} = 51,0$ K	$\Delta T_{max} = 51,1$ K	$\Delta T_{max} = 73,6$ K	$\Delta T_{max} = 421,5$ K	$\Delta T_{max} = 469,8$ K

Auffällig war bei einigen Zündversuchen (OEG,  $p_0 = 20$  bar), dass der Druck nach  $t \approx 1$  s relativ steil auf  $p_{ex}/p_0 \approx 1,5$  ansteigt. Im Anschluss war der weitere Verlauf des Versuchs über einen langen Zeitraum ( $\Delta t > 10$  s) durch eine sehr geringe Druckanstiegsrate ( $(dp/dt) \approx 1,5$  bar/s) gekennzeichnet. Unter Punkt 3.1.4 wurde erläutert, dass sich die Flammengeschwindigkeit sowohl an den Explosionsgrenzen als auch bei erhöhten Anfangsdrücken verlangsamt (für  $n < 2$ ). In Abbildung 47 ist ein Beispielversuch ( $x_{C_3H_8} = 22,6$  Mol-%) mit einer derart langsamen Geschwindigkeit dargestellt, dass  $p_{ex}$  erst nach  $t \approx 16$  s erreicht wurde. In Folge der Reaktion entstanden überwiegend teerig-ölige Reaktionsprodukte, welche sich am Boden des Autoklavs ablagerten (vgl. Abb. 48).

Im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen sind Wasserstoffflammen schwach leuchtend und damit schwer zu erkennen. Für die Flammenercheinungen, welche erkennbar waren, stimmten die Kriterien, Flammenablösung  $l = 100$  mm und Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$ , überein. An den OEG ( $p_0 = (2; 20)$  bar) stimmten auch die anderen visuellen Kriterien (Flammenablösung zur Oberseite, Flamme in Form  $\alpha \geq 90^\circ$ ) überein. An der UEG bei  $p_0 = 2$  bar kam es erst ca.  $\Delta x_{H_2} = 1$  Mol-% oberhalb der, mit dem Druckkriterium  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$  bestimmten, Explosionsgrenze zu einer Flammenablösung bis zur Oberseite und in Form eines  $90^\circ$ -Winkels. An der UEG bei  $p_0 = 20$  bar war selbst bei  $\Delta x_{H_2} = 1,3$  Mol-% im Explosionsbereich (bestimmt mit  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$ ) keine Flammenercheinung in Form  $\alpha \geq 90^\circ$  feststellbar. Die

## 5 Einfluss apparativer Parameter unter nichtatmosphärischen Bedingungen – Ergebnisse und Diskussion

Höhe eines Druckschwellenkriteriums im Bereich  $1,02 \leq p_{ex}/p_0 \leq 1,05$  würde die Höhe der untersuchten Grenzen um maximal eine Schrittweite ( $\Delta x_{H_2} = 0,2$  Mol-%) beeinflussen.



**Abb. 47:** Druck- und Temperaturverlauf für Einzelversuch  $C_3H_8$ /Luft-Gemisch,  $x_{C_3H_8} = 22,6$  Mol-%,  $p_0 = 20$  bar,  $p_{ex} = 65,1$  bar,  $t_{pex} = 16,23$  s,  $T_{max h = 215 mm} = 699$  °C,  $T_{max h = 20 mm} = 432$  °C



**Abb. 48:** Reaktionsrückstände nach Versuch Abb. 47

$NH_3$  zeigte selbst bei Brenngaskonzentrationen weit außerhalb des mit dem Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$  bestimmten Explosionsbereichs sehr deutliche Flammen. Die Temperatursteigerung lag dabei deutlich  $\Delta T < 100$  K. In Tabelle 31 sind vier Beispiele dargestellt.

**Tab. 31:** Deutlichste Flammenausprägung außerhalb des Explosionsbereiches in Abhängigkeit vom  $NH_3$ -Anteil  $x_{NH_3}$

Flammenausprägung				
Grenze und $p_0$	UEG, 2 bar	OEG, 2 bar	UEG, 20 bar	OEG, 20 bar
$x_{NH_3}$	12,4 Mol-%	39,0 Mol-%	14,2 Mol-%	37,4 Mol-%
Grenze mit Kriterium $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$	14.4 Mol-%	37.0 Mol-%	14.8 Mol-%	>37.6 Mol-%
$\Delta t$ nach Zündung	0,40 s	0,32 s	0,40 s	0,80 s
$p_{ex}/p_0$	1,020	1,035	1,014	1,034

Dass  $NH_3$  zu Aureolen neigt, war für atmosphärische Bedingungen bereits bekannt [65] und wurde in der aktuellen Fassung der EN 1839:2012 [12] mit einem modifizierten Versuchsaufbau berücksichtigt (vgl. Pkt. 3.2.1). Die Anwendung eines Druckschwellenkriteriums in Abhängigkeit zur Flammenausbreitung, wie in den bisher vorgestellten Ergebnissen, war daher für  $NH_3$ /Luft-Gemische nicht möglich. Eventuell muss perspektivisch auch für Stoffe, welche zu Aureolen neigen, ein modifiziertes Verfahren für nichtatmosphärische Bedingungen implementiert werden. Dies ist jedoch erst sinnvoll, wenn ein Verfahren für die reguläre Bestimmung der Explosionsgrenzen unter nichtatmosphärischen Bedingungen existiert.

Neben Brenngas/Luft-Gemischen wurden weitere Versuche mit brennbaren Dämpfen ( $C_6H_{14}$ ,  $C_3H_6O$ ) durchgeführt. Die Ergebnisse der Zündversuche sind in Punkt 5.2.3 beschrieben. Für  $C_6H_{14}$ /Luft-Gemische hat die Höhe eines Druckschwellenkriteriums im Bereich von  $1,02 \leq p_{ex}/p_0 \leq 1,05$  keinen Einfluss auf die Explosionsgrenzen (vgl. Anhang 7). Dagegen würde sich die UEG von  $C_3H_6O$ /Luft-Gemischen bei  $p_0 = (2, 10)$  bar mit einem Druckschwellenkriterium von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  und  $p_{ex}/p_0 \geq 1,03$  um mindestens eine Schrittweite absenken (vgl. Anhang 8). Weiterhin würde sich bei einem Kriterium von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  die OEG bei  $p_0 = 2$  bar um mindestens eine Schrittweite erhöhen. Ein weiterer Einfluss auf die Explosionsgrenzen für  $C_3H_6O$ /Luft-Gemische ist bei der Variation des Kriteriums im Bereich  $1,02 \leq p_{ex}/p_0 \leq 1,05$  nicht feststellbar.

Mit dem gewählten Versuchsaufbau (vgl. Pkt. 4.4.2) ist eine visuelle Auswertung der Flammenausbreitung für die Versuche mit Dampf/Luft-Gemischen nicht möglich. Um dennoch Aufschluss über die Bewegung der Reaktionszone zu erhalten, wurde die Temperatur in  $l = 100$  mm und an der Autoklavoberseite ( $l = 163$  mm) über der Zündquelle dokumentiert (vgl. Abb. 24). Für fast alle Explosionsgrenzen ist bei einem deutlichen Druckanstieg ( $p_{ex}/p_0 \geq 1,5$ ) auch eine deutliche Temperatursteigerung feststellbar (sowohl mittig als auch an der Oberseite  $\Delta T > 300$  K). In den meisten Fällen ist der Übergang vom nicht zündfähigen Bereich hin zum Explosionsbereich eindeutig (vgl. Anhang 7 und 8). In einigen Fällen zeigen die Temperaturmessungen jedoch, dass es zu einer Flammenablösung kommt, diese aber nicht die Autoklavoberseite erreicht (deutliche Erhöhung  $\Delta T_{\max 100 \text{ mm}}$ , nahezu keine Erhöhung  $\Delta T_{\max 163 \text{ mm}}$ , vgl. Anhang 7, Versuch 48). Bei anderen Zündversuchen an den Explosionsgrenzen ( $p_{ex}/p_0 < 1,10$ ) ist wiederum an der Oberseite eine deutliche Temperatursteigerung messbar, wohingegen in  $l = 100$  mm die Temperatursteigerung im einstelligen Kelvinbereich liegt. In Tabelle 32 sind dazu exemplarisch die Druck- und Temperatursteigerungen für drei Messreihen im Übergangsbereich zum Explosionsbereich dargestellt.

**Tab. 32:** Messreihen im Übergang zum Explosionsbereich, direkt an der Explosionsgrenze geringe Drucksteigerung mit signifikanter Temperatursteigerung an der Oberseite (fett)

Bedingungen	$x_{BG}$ in Mol-%	$p_{ex}/p_0$	$\Delta T_{\max 100 \text{ mm}}$ in K	$\Delta T_{\max 163 \text{ mm}}$ in K
UEG $C_6H_{14}$ /Luft, $p_0 = 2$ bar, $T_0 = 200$ °C	1.40	6.15	358.9	269.7
	1.20	3.34	404.9	381.3
	<b>1.10</b>	<b>1.01</b>	<b>5.9</b>	<b>110.6</b>
	1.00	0.95	0.4	6.8
UEG $C_6H_{14}$ /Luft, $p_0 = 10$ bar, $T_0 = 180$ °C	0.90	5.93	643.3	676.4
	0.80	3.91	667.9	606.1
	<b>0.70</b>	<b>1.07</b>	<b>6.7</b>	<b>253.4</b>
	0.70	1.00	0.9	4.3
OEG $C_3H_6O$ /Luft, $p_0 = 10$ bar, $T_0 = 200$ °C	18.00	1.82	468.5	493.8
	19.00	1.66	218.7	473.9
	<b>20.00</b>	<b>1.06</b>	<b>4.2</b>	<b>234.6</b>
	20.50	1.01	2.4	12.9

Die Ergebnisse in Tabelle 32 lassen für  $C_6H_{14}$  bzw.  $C_3H_6O$  auf eine Flammenausbreitung ähnlich den Beispielen in Tabelle 28 und 30 schließen. Ein Druckschwellenkriterium selbst bei  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  würde nicht alle Fälle berücksichtigen. Ein noch niedrigeres Druckschwellenkriterium erweitert für viele Stoffe die Explosionsbereiche unnötig. Für die Detektion dieser kritischen Flammenausbreitungen kann ein zusätzliches Temperaturschwellenkriterium, gemessen über der Zündquelle an der Autoklavoberseite, hilfreich sein. Die Höhe eines Temperaturschwellenkriteriums ist, wie jedes Zündkriterium, von einer gewissen Subjektivität geprägt. Führt jedoch eine Flammenablösung an der Autoklavoberseite zu einer Temperaturerhöhung um  $\Delta T = 100$  K, so stellt dies in jedem Fall ein zu verhinderndes Sicherheitsrisiko dar (vgl. Tab. 32, Bsp. 1, Zeile 3). Ein Kriterium im Bereich ( $50 \leq \Delta T \leq 100$ ) K hätte in keinem der untersuchten Fälle einen Einfluss auf die Explosionsgrenzen (vgl. Anhang 7 und 8).

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass sich für erhöhte Anfangsdrücke am besten ein kombiniertes Zündkriterium aus einem Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  und einem Temperaturschwellenkriterium  $\Delta T \geq 100$  K eignet. Für die Temperaturmessungen zum Zündkriterium muss allerdings sichergestellt werden, dass die verwendeten Thermoelemente nicht durch vorangegangene Reaktionen beschädigt wurden. In einigen Versuchen mit einer deutlichen Temperatursteigerung ( $\Delta T > 1000$  K) sind die Thermoelemente ( $d = 0,5$  mm) teilweise mehrere Zentimeter weggebrannt. Die Materialpaarung ist dabei mitunter wieder verschmolzen und es wurde weiterhin ein Temperatursignal ausgegeben. Durch die Beschädigung ist in solchen Fällen nicht sichergestellt, dass die Abweichung des Temperatursignals innerhalb der Grenzabweichung nach EN 60584 liegt [88].

Nach der Auswertung der Zündversuche wird mit dem vorgeschlagenen Zündkriterium am ehesten das Ziel erreicht, eine Reaktionsausbreitung zu verhindern. Ein Druckschwellenkriterium von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$ , insbesondere bei niedrigen Überdrücken, steht in einem gewissen Widerspruch zu bisher genormten Verfahren (EN 1839, EN 14522:  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$ ), weshalb diese geändert werden müssten. Eine andere Möglichkeit wäre eine Staffelung der Druckschwelle in Abhängigkeit zum Anfangsdruck. Bei  $p_0 = 2$  bar ergibt eine Druckschwelle von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,03$  nahezu die gleichen Ergebnisse (z. B. vgl. Tab. 27, Tab. 29), sodass ein Kriterium von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  erst ab  $p_0 \geq 5$  bar gelten würde. Für  $p_0 = 1$  bar könnte ein Kriterium von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$  weiterhin Bestand haben. Um zu untersuchen, inwieweit eine Staffelung der Druckschwelle mit den bisher gewonnenen Erkenntnissen übereinstimmt, wurden detaillierte Zündversuche an der UEG und OEG von  $C_4H_{10}$ /Luft bei  $p_0 = 2$  bar durchgeführt.

In Tabelle 33 ist der Übergangsbereich an der UEG dargestellt. Wie auch für  $CH_4$  und  $C_3H_8$  kam es bei einem Druckanstieg von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,05$  zu einer Flammenausbreitung bis zur Oberseite in Form eines Winkels von  $\alpha \geq 90^\circ$  (rechte Spalte). Bei einem Druckanstieg von  $p_{ex}/p_0 = 1,029$  erreichte die Flamme immer noch die Autoklavoberseite. Diese wurde bei

## 5 Einfluss apparativer Parameter unter nichtatmosphärischen Bedingungen – Ergebnisse und Diskussion

$x_{C_4H_{10}} = 1,50$  Mol-% nicht mehr erreicht und der Druckanstieg betrug  $p_{ex}/p_0 = 1,008$ . In der Tabelle 34 sind vier Versuche aus dem Übergangsbereich der OEG dargestellt. Die Ergebnisse zeigen ein ähnliches Flammenbild in Abhängigkeit von der Drucksteigerung wie die bisher untersuchten Kohlenwasserstoffe. Bei  $p_{ex}/p_0 \approx 1,05$  breitete sich die Flamme bis zur Oberseite in Form eines Winkels von  $\alpha \geq 90^\circ$  aus (rechte Spalte,  $x_{C_4H_{10}} = 9,30$  Mol-%). Bei einer Drucksteigerung von  $p_{ex}/p_0 \approx 1,02$  ( $x_{C_4H_{10}} = (9,60; 10,00)$  Mol-%) erreichte die Flamme die Autklavoberseite. Die Ergebnisse zeigen, dass zur Vermeidung einer Reaktionsausbreitung in Gemischen bei  $p_0 = 2$  bar ein Druckschwellenkriterium von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  nicht zu niedrig gewählt ist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Resultaten aus früheren Untersuchungen unter atmosphärischen Bedingungen [81].

**Tab. 33:** Flammenausprägung nach  $x_{C_4H_{10}}$ , UEG,  $p_0 = 2$  bar, maximale Temperatursteigerung in  $h = 165$  mm über der Zündquelle (Thermoelement Typ K,  $d = (1,0; 0,5)$  mm)

$x_{C_4H_{10}}$	1,50 Mol-%	1,55 Mol-%	1,58 Mol-%	1,58 Mol-%
$p_{ex}/p_0$	1,008	1,010	1,029	1,057
$\Delta t = 0,20$ s				
$\Delta t = 0,32$ s				
$\Delta T_{max}$ , $d = 1$ mm	2,6 K	2,6 K	10,3 K	19,4 K
$\Delta T_{max}$ , $d = 0,5$ mm	4,8 K	5,1 K	16,7 K	43,5 K

**Tab. 34:** Flammenausprägung nach  $x_{C_4H_{10}}$ , OEG,  $p_0 = 2$  bar, maximale Temperatursteigerung in  $h = 165$  mm über der Zündquelle (Thermoelement Typ K,  $d = (1,0; 0,5)$  mm)

$x_{C_4H_{10}}$	10,40 Mol-%	10,00 Mol-%	9,60 Mol-%	9,30 Mol-%
$p_{ex}/p_0$	1,009	1,018	1,021	1,047
$t = 0,20$ s				
$t = 0,32$ s				
$\Delta T_{max}$ , $d = 1$ mm	3,1 K	4,3 K	5,6 K	28,3 K
$\Delta T_{max}$ , $d = 0,5$ mm	4,5 K	8,6 K	12,7 K	54,6 K

In den Versuchen mit  $C_4H_{10}$ /Luft wurde neben dem Explosionsdruck und der Flammenausbreitung ein weiteres Mal die Temperatur gemessen ( $h = 165$  mm über der Zündquelle). Hierfür wurden zwei Thermoelemente,  $d = 1,0$  mm und  $d = 0,5$  mm, verwendet. Thermoele-

mente mit einem Durchmesser von  $d = 0,5$  mm zeichnen sich durch ein schnelles Ansprechverhalten aus, sind jedoch anfällig für mechanische Beschädigungen. Mit der redundanten Messung sollte überprüft werden, ob sich für ein zusätzliches Temperaturkriterium auch Thermoelemente mit einem Durchmesser von  $d = 1,0$  mm eignen. Die Temperatursteigerungen, gemessen mit einem Thermoelement  $d = 1$  mm, ergaben allerdings durchgängig nur etwa halb so hohe Temperaturen im Vergleich zu den Steigerungen des Thermoelements  $d = 0,5$  mm (vgl. Tab. 33 und 34, vgl. Anhang 9). Für das zusätzliche Temperaturschwellenkriterium ist nur ein Thermoelement mit einem Durchmesser von  $d = 0,5$  K geeignet.

Perspektivisch sollte anhand weiterer Zündversuche untersucht werden, ob das Druckschwellenkriterium auch für atmosphärische Bedingungen auf  $p_{\text{ex}}/p_0 \geq 1,02$  abgesenkt werden muss. Dadurch wäre auch eine Anschlussfähigkeit zu den Ergebnissen unter nichtatmosphärischen Bedingungen gewährleistet.

### 5.2.5 Zusammenfassung

Es wurden detaillierte Zündversuche an den UEG und OEG von  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemischen bei  $p_0 = (1; 2; 5; 10; 20)$  bar durchgeführt. Für alle Anfangsdrücke wurde für jeden Einzelversuch die Flammenausbreitung dokumentiert und ausgewertet. Die Versuche haben gezeigt, dass sich der Übergang vom nicht zündfähigen zum Explosionsbereich über einen weiten Konzentrationsbereich erstreckt. Dieser Übergangsbereich ist an der UEG über einen Bereich des Brennstoffanteils von  $\Delta x_{\text{CH}_4} < 1$  Mol-% zu finden. An der OEG reicht dieser hingegen über  $\Delta x_{\text{CH}_4} > 8$  Mol-%. Über alle Druckbereiche wurden vier verschiedene Zündkriterien miteinander verglichen: Flammenablösung  $l = 100$  mm, Flammenablösung bis zur Oberseite ( $l = 175$  mm), Flammenablösung bis zur Oberseite und horizontal in Form eines Winkels von  $\varphi \geq 90^\circ$  sowie Druckschwellenkriterium  $p_{\text{ex}}/p_0 = 1,05$ .

Für die Unterscheidung zwischen einer Zündung und einer Nichtzündung eignet sich am besten das Kriterium der Flammenablösung  $l = 100$  mm. Explosionsgrenzen, ermittelt mit diesem Kriterium und Explosionsgrenzen mit dem 5 %-Druckschwellenkriterium differieren mitunter deutlich. Für Kohlenwasserstoff/Luft-Gemische ist ein Druckschwellenkriterium  $p_{\text{ex}}/p_0 \geq 1,05$  quantitativ zu hoch. Eine Drucksteigerung von  $p_{\text{ex}}/p_0 = 1,05$  korrespondiert vielfach mit einer Flammenausbreitung bis zur Autoklavoberseite in Form eines Winkels  $\varphi \geq 90^\circ$ . Am besten eignet sich ein Druckschwellenkriterium von  $p_{\text{ex}}/p_0 \geq 1,02$ . Für  $\text{H}_2/\text{Luft}$ -Gemische stimmen die Kriterien Flammenablösung  $l = 100$  mm und 5 %-Druckkriterium gut überein. Die Zündversuche mit  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  und  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  haben gezeigt, dass es nach der Zündung auch zu deutlichen Temperatursteigerungen an der Oberseite ( $\Delta T_{\text{max}} > 100$  K) bei geringen Drucksteigerungen ( $p_{\text{ex}}/p_0 < 1,10$ ; tlw.  $p_{\text{ex}}/p_0 < 1,01$ ) kommen kann. Die Temperaturmessungen bestätigen Beobachtungen aus den Versuchen mit  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemischen bei  $p_0 =$



(10; 20) bar. In diesen Versuchen kam es zu einer Flammenablösung und einem selbstständigen Weiterbrennen über mehrere Sekunden an der Oberseite. Die Drucksteigerung lag in diesen Fällen teilweise bei  $p_{\text{ex}}/p_0 < 1,03$ . Ähnliche Flammenausbreitungen konnten auch für  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Luft}$ -Gemische beobachtet werden. Um diese Gemische als entzündbar zu klassifizieren, eignet sich ein zusätzliches Temperaturschwellenkriterium von  $\Delta T \geq 100$  K. In einem genormten Versuchsaufbau ist die Messstelle an der Autoklavoberseite über der Zündquelle zu positionieren. Für eine möglichst sensitive Messung sollten Thermoelemente mit einem Durchmesser von  $d = 0,5$  mm verwendet werden. Bei der Verwendung dieser sehr dünnen Thermoelemente, muss berücksichtigt werden, dass diese durch hohe Reaktionstemperaturen wegbrennen können. Mitunter kann die Materialpaarung des Thermoelementes wieder zusammenschmelzen. Dadurch ist die Beschädigung und eine damit verbundene fehlerhafte Funktionsweise nicht immer direkt feststellbar.

Auch unter nichtatmosphärischen Bedingungen darf es in einem als nicht explosionsfähig klassifizierten Gemisch nach einer Zündung nicht zu einer Reaktionsausbreitung kommen. Die vorgestellten Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass dieses Ziel am besten mit einem kombinierten Zündkriterium aus einer Druckschwelle von  $p_{\text{ex}}/p_0 \geq 1,02$  und einer Temperaturschwelle von  $\Delta T \geq 100$  K erreicht wird. Ein solches Kriterium ist jedoch nicht für  $\text{NH}_3$  und Stoffe mit einem ähnlichen Flammenverhalten geeignet. Perspektivisch sollten hier Untersuchungen angestrebt werden, wie ein geeignetes Bestimmungsverfahren mit einem zuverlässigen Zündkriterium für derartige Stoffe aussehen könnte.

### 5.3 Charakterisierung von Zündern zur Bestimmung von STK

#### 5.3.1 Versuchsübersicht

Der Untersuchungsgegenstand wurde im Punkt 3.4.3 erläutert und der Versuchsaufbau unter Abschnitt 4.5 beschrieben. Alle durchgeführten experimentellen Untersuchungen sind in Tabelle 35 dargestellt. Zuerst wurden die Zündvorgänge der drei verschiedenen Zünder (vgl. Pkt. 4.5.1) mit einer Thermografiehighspeedkamera dokumentiert (vgl. Pkt. 5.3.2). Dadurch können die räumlich-thermischen Abmessungen der Zündvorgänge zunächst qualitativ bewertet werden. Zusätzlich wurden die Zündvorgänge für den explodierenden Draht mit  $E_{\text{Zünd}} = 1$  kJ und für pyrotechnische Zünder untersucht. Diese sind für die STK-Bestimmung von Staub/Luft-Gemischen relevant [104] [105] und nicht Bestandteil dieses Abschnitts.

Der reale Energieeintrag der verschiedenen Zünder wurde mit kalorimetrischen Messungen bestimmt (vgl. Pkt. 5.3.3). Mit Zündversuchen im Fensterautoklav wurde der Einfluss des Anfangsdrucks auf den Zündvorgang untersucht. Die Ergebnisse sind für jeden Zünder separat in den Punkten 5.3.4 – 5.3.6 dargestellt. Mit dem explodierenden Draht wurden zusätzliche Versuche hinsichtlich des Einflusses des Elektrodenabstandes und des

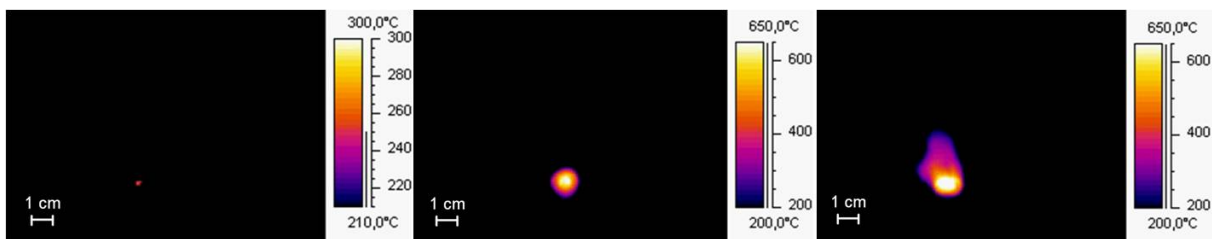
Gemischs ( $\text{CH}_4/\text{Luft}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Luft}$ ,  $\text{O}_2$ ) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Unterpunkten 5.3.4.2 und 5.3.4.3 aufgeführt.

**Tab. 35:** Übersicht über die durchgeführten Versuche zur Charakterisierung von Zündern mit dem jeweiligen Gliederungspunkt für die Ergebnisse

Versuche	Drahtzündler	Hochspannungsfunkenzünder	Gleitfunkenzündler
Thermografiehighspeedaufnahmen	Pkt. 5.3.2	Pkt. 5.3.2	Pkt. 5.3.2
Kalorimetrische Messungen	Pkt. 5.3.3	Pkt. 5.3.3	Pkt. 5.3.3
Einfluss des Anfangsdrucks	Pkt. 5.3.4	Pkt. 5.3.5	Pkt. 5.3.6
Einfluss des Elektrodenabstandes	Pkt. 5.3.4	-	-
Einfluss des Gemisches	Pkt. 5.3.4	-	-

### 5.3.2 Thermografiehighspeedaufnahmen

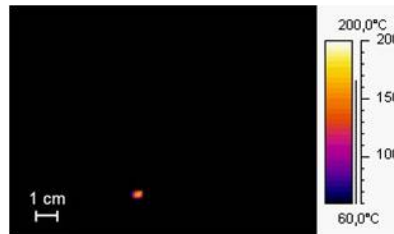
In Abbildung 49 ist für drei Zündungen des explodierenden Drahtes mit unterschiedlichen Zündenergien die maximale Ausdehnung des thermisch erfassten Bereiches dargestellt. Neben Auflösung und Frequenz konnte für die Aufnahmen zwischen verschiedenen Temperaturbereichen gewählt werden (Versuchsaufbau, vgl. Pkt. 4.5.2). Die Aufnahmen in Abbildung 49 zeigen die Zündvorgänge in einem Temperaturbereich von ( $200 \leq T \leq 650$ ) °C. Die dargestellten Temperaturen haben nur qualitativen Charakter, für einen Vergleich zwischen den einzelnen Zündvorgängen. Für die Erfassung der absoluten Temperaturspitze während der kurzen Brennzeit des Lichtbogens (im ms-Bereich) ist die Geschwindigkeit der Infrarotsensorzelle zu gering.



**Abb. 49:** Frontale Thermografieaufnahme ( $f_a = 850$  fps bei  $160 \times 120$  Bildpunkten) Drahtzündler bei  $E_{\text{Zünd}} = 1$  J (links),  $E_{\text{Zünd}} = 11$  J (mittig) und  $E_{\text{Zünd}} = 45$  J (rechts),  $E_{\text{Zünd}}$  elektrisch gemessen und berechnet (Gl. 17)

Eine Zündenergie von  $E_{\text{Zünd}} = 1$  J weist deutlich geringere Temperaturen auf als die Zündvorgänge mit  $E_{\text{Zünd}} = (11; 45)$  J. Neben der Temperatur zeigen sich auch deutliche Unterschiede in der Ausdehnung des Zündvorganges. Für die Normzündquelle nach EN 1839 ( $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5)$  J) wird ein thermischer Ausblasebereich von  $l \approx 10$  mm in vertikale Richtung erreicht. Mit  $E_{\text{Zünd}} = 1$  J ist der Zündvorgang mit der Wärmebildkamera kaum wahrnehmbar. Bei  $E_{\text{Zünd}} = 45$  J wird hingegen ein Bereich in einem Abstand von  $l \approx 30$  mm über den Elektroden erfasst.

Für den Gleitfunken sind mit dem gewählten Versuchsaufbau keine Aufnahmen möglich. Bei einer Reduzierung der Auflösung auf  $80 \times 60$  Bildpunkte sind Aufnahmefrequenzen von  $f_a = 2300$  fps möglich. Selbst für diese Frequenz ist der Zündvorgang des Gleitfunken zu schnell. In Abbildung 50 ist der Hochspannungsfunkenzünder in einem Temperaturbereich von  $(80 \leq T \leq 200)$  °C dargestellt. Der niedrigere Temperaturbereich verdeutlicht, dass der Hochspannungsfunken im Vergleich zu den Zündungen des explodierenden Drahtes weniger energetisch ist. Von der Ausdehnung des Zündvorganges ist die Funkenzündung in etwa mit der Zündung des explodierenden Drahtes bei  $E_{\text{Zünd}} = 1$  J vergleichbar (vgl. Abb. 49, links). Es muss berücksichtigt werden, dass die Abbildung 50 nur einen einzelnen Funken zeigt. In den genormten Verfahren (EN 1839, EN 14756) ist der Hochspannungsfunken als Funkenfolge ( $t = (0,2; 0,5)$  s) beschrieben. Die thermografische Abbildung des Einzelfunken zeigt einen energetisch deutlich geringeren Zündvorgang. Für den gesamten Energieeintrag in das System muss die Summe der Einzelfunken berücksichtigt werden.



**Abb. 50:** Frontale Thermografieaufnahme ( $f_a = 850$  fps bei  $160 \times 120$  Bildpunkten) Hochspannungsfunkenzündung

### 5.3.3 Kalorimetrische Messungen

Mit kalorimetrischen Messungen wurde der reale Energieeintrag in das System bestimmt. Die ermittelten Werte sollen zum einen zwischen den verschiedenen Zündern und zum anderen mit den theoretischen Werten (vgl. Pkt. 4.2.2: Gl. 17, Pkt. 4.4.2: Gl. 22) verglichen werden. Der Aufbau mit dem Bombenkalorimeter nach dem trockenen Verfahren ist im Punkt 4.5.4 beschrieben. In Tabelle 36 sind die Ergebnisse für das Drahthalbwellenzündgerät mit explodierendem Draht dargestellt.

Es wurden kalorimetrische Zündversuche mit Zündzeiten von  $t = (0,0017; 0,004; 0,01)$  s durchgeführt. Dabei ist  $t = 0,0017$  s der niedrigste Wert, bei dem mit dem explodierenden Draht noch ein Lichtbogen erzeugt wird. Die elektrisch gemessene Zündenergie beträgt  $E_{\text{Zünd}} \approx 1$  J. Für eine kalorimetrische Bestimmung der Zündenergie ist der Energieeintrag in das Kalorimeter zu gering, um eine auswertbare Temperaturerhöhung zu detektieren. Daher sind in Tabelle 36 keine Werte für  $t = 0,0017$  s aufgeführt. Eine eingestellte Zündzeit von  $t = 0,004$  s entspricht einer Zündenergie von  $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5)$  J (Zündquelle EN 1839; EN 14756). Das Drahthalbwellenzündgerät wird mit der regulären Wechselspannung ( $f = 50$  Hz) betrie-

ben. Für eine positive Netzhalbwellen dieser Frequenz beträgt die maximal einstellbare Zündzeit  $t = 0,01$  s. Daraus resultiert eine rechnerische Zündenergie von  $(50 \leq E_{Zünd} \leq 70)$  J.

**Tab. 36:** Zündenergie  $E_{Zünd}$  für explodierenden Draht,  $E_{Zünd}$  elektrisch: gemessen und bestimmt nach Gleichung 17,  $E_{Zünd}$  kalorimetrisch: gemessen mit Bombenkalorimeter nach trockenem Verfahren, Abweichung zwischen den Werten in %

Ziel $E_{Zünd}$ in J	eingestellte Zündzeit in s	$E_{Zünd}$ elektrisch in J	$E_{Zünd}$ kalorimetrisch in J	Abweichung kalorimetrisch gegenüber elektrisch in %
10 - 20	0,004	13,39	12,98	- 3,1
10 - 20	0,004	16,26	16,89	+ 3,9
10 - 20	0,004	16,28	18,98	+ 16,6
10 - 20	0,004	15,97	17,31	+ 8,4
> 50	0,01	68,21	74,45	+ 9,2
> 50	0,01	59,03	68,72	+ 16,4
> 50	0,01	56,63	65,47	+ 15,6

Für den explodierenden Draht sind die kalorimetrisch bestimmten Zündenergien nahezu durchgängig größer als die elektrisch gemessenen und berechneten Werte. Der höhere Energiewert im kalorimetrischen Verfahren resultiert möglicherweise aus zusätzlich frei werdender Verbrennungswärme (explodierender Draht, Messingelektroden). Insgesamt sind die Abweichungen allerdings als gering anzusehen ( $< 20$  %, vgl. Tab. 36). In Bezug auf die Bestimmungsverfahren von STK für Gase und Dämpfe stimmen die elektrisch gemessenen und die berechneten Werte gut überein. Ein quantitativer Einfluss auf STK, insbesondere im Kontext der MZE (vgl. Pkt. 2.3.3), ist durch die in Tabelle 36 dargestellten Abweichungen der Zündenergien ausgeschlossen. Die gute Übereinstimmung zwischen den kalorimetrischen sowie den elektrisch gemessenen und berechneten Werten entspricht auch den experimentellen Ergebnissen früherer Untersuchungen zu Zündquellen für Staub/Luft-Gemische [106].

Für eine einzelne Gleitfunkenzündung ist die Temperaturerhöhung im Bombenkalorimeter zu gering (ähnlich explodierender Draht mit  $t = 0,0017$  s) und damit nicht auswertbar. Im Unterschied zum explodierenden Draht sind mit dem Gleitfunkenzünder mehrere Zündungen direkt hintereinander möglich. Daher wurde in den kalorimetrischen Messungen die Energie für zehn Zündungen in Reihe gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 37 dargestellt. Zusätzlich ist die theoretisch bereitgestellte Zündenergie für zehn Zündungen aufgeführt. Diese ergibt sich aus der gespeicherten Energie des Kondensators (vgl. Gl. 22).

**Tab. 37:** Zündenergie  $E_{Zünd}$  für Gleitfunkenzündung ( $U = 400$  V,  $C = 220 \mu\text{F}$ ),  $E_{Zünd}$  berechnet: nach Gleichung 22 für gespeicherte Energie des Kondensators,  $E_{Zünd}$  kalorimetrisch: gemessen mit Bombenkalorimeter nach trockenem Verfahren

Anzahl Zündungen	$E_{Zünd}$ berechnet in J	$E_{Zünd}$ kalorimetrisch in J
10	176	40,67

Im Gegensatz zum explodierenden Draht unterscheidet sich die theoretisch bereitgestellte Energie deutlich von der realen Zündenergie. Etwa 23 % der Energie des Kondensators wird durch den Zündvorgang in das System eingebracht. Der Energieeintrag pro Gleitfunkenzündung ( $E_{\text{Zünd}} = 4,1 \text{ J}$ ) liegt auch deutlich unter dem einer Zündung mit dem Drahtzünder bei  $t = 0,004 \text{ s}$  (vgl. Tab. 36) bzw. unter dem erforderlichen Wert nach EN 1839 ( $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5) \text{ J}$ ). Die Entladekurve eines Kondensators ( $U$  über  $t$ ) ist durch einen exponentiellen Abfall gekennzeichnet. Da sich in dem sehr kurzen Zeitabschnitt des Gleitfunken der Kondensator nie vollständig entlädt, verbleibt ein Teil der Energie im Kondensator. Weitere Energieverluste treten durch Hochfrequenzabstrahlung auf. Diese sind charakteristisch für sehr schnelle Entladevorgänge (z. B. Gleitfunken durch Kondensatorentladung, Hochspannungsfunken).

Ähnlich der Gleitfunkenzündung ist ein einzelner Zündvorgang für den Hochspannungsfunken (Funkenfolge  $t = 0,5 \text{ s}$ ) energetisch zu gering, um eine auswertbare Temperaturerhöhung zu initiieren. In der Tabelle 38 sind die Messwerte für je zehn Funkenfolgen à  $t = 0,5 \text{ s}$  aufgeführt. Die drei Messungen zeigen ein stetiges Ergebnis. Nach der EN 1839 hat die Funkenfolge eine elektrische Leistung von  $P = 10 \text{ W}$  [12]. Für das Zeitintervall der zehnfachen Funkenfolge ( $t = 5 \text{ s}$ ) ergibt sich nach Tabelle 38 eine Leistung von  $(7,0 \leq P \leq 7,8) \text{ W}$ .

**Tab. 38:** Zündenergie  $E_{\text{Zünd}}$  für Hochspannungsfunkenzündung kalorimetrisch: gemessen mit Bombenkalorimeter nach trockenem Verfahren

Anzahl Zündungen Funkenfolge $t = 0,5 \text{ s}$	$E_{\text{Zünd}}$ kalorimetrisch in J
10	35,75
10	37,02
10	38,69

Die Dauer der Funkenfolge nach der EN 1839 soll  $t = 200 \text{ ms}$  betragen. Kommt es dabei zu keiner Entzündung, ist der Zündvorgang mit einer Funkenfolge von  $t = 500 \text{ ms}$  zu wiederholen. Für  $t = 200 \text{ ms}$  ergibt sich ein Energieeintrag von  $(1,4 \leq E_{\text{Zünd}} \leq 1,6) \text{ J}$ . Für  $t = 500 \text{ ms}$  liegt die eingebrachte Zündenergie bei  $(3,5 \leq E_{\text{Zünd}} \leq 3,9) \text{ J}$ . Eine Funkenfolge von  $t = 500 \text{ ms}$  entspricht damit in etwa der Gleitfunkenzündung nach Tabelle 37. Der Energieeintrag der Hochspannungsfunkenfolge ist deutlich geringer als für einen explodierenden Draht nach EN 1839 ( $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5) \text{ J}$ ). In den folgenden Punkten werden die Untersuchungen hinsichtlich der Variation von Umgebungsbedingungen (z. B. Druck, Gemisch) und apparativen Parametern (z. B. Elektrodenabstand) für jeden Zünder separat vorgestellt.

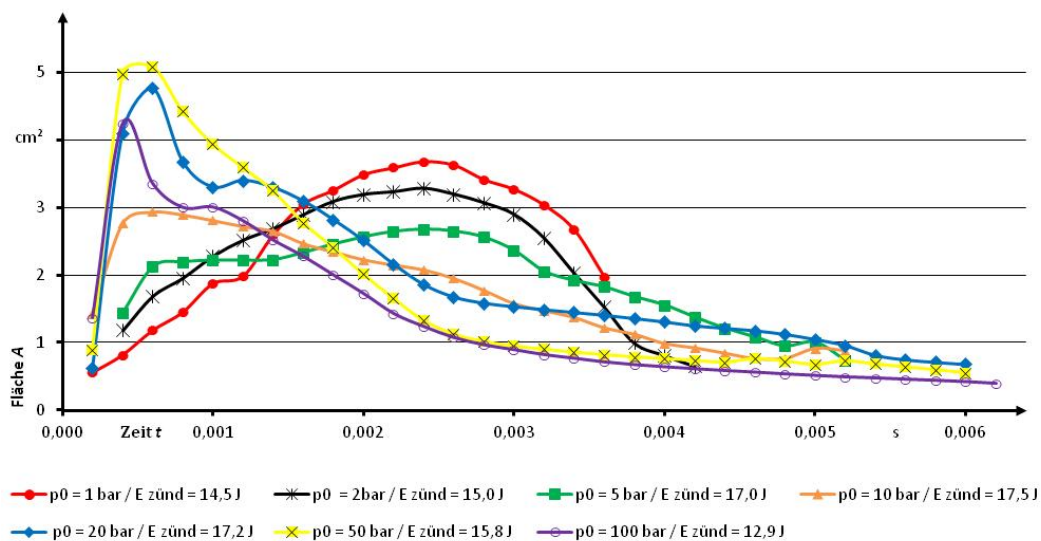
### 5.3.4 Explodierender Draht

#### 5.3.4.1 Variation des Ausgangsdrucks ( $1 \leq p_0 \leq 100$ ) bar

In Abschnitt 5.1 hat sich bereits gezeigt, dass der explodierende Draht bis zu einem Anfangsdruck von  $p_0 = 50 \text{ bar}$  zuverlässig funktioniert (vgl. Abs. 5.1). In anderen Arbeiten wurde

bereits nachgewiesen, dass dieser Zünder auch im Bereich ( $100 \leq p_0 \leq 150$ ) bar eingesetzt werden kann [33] [42]. Für die Untersuchungen zum Einfluss des Anfangsdrucks wurden die Zündvorgänge im Fensterautoklav bei ( $1 \leq p_0 \leq 100$ ) bar in Luft mit einer Highspeedkamera aufgenommen. Anhand der Aufnahmen wurde die zweidimensionale Ausdehnung des Zündvorganges bestimmt (vgl. Pkt. 4.5.3). Der Wert für die Fläche ist dabei nicht als Maß für die absoluten Abmessungen der Lichtbogenexpansion anzusehen, da lediglich der optisch sichtbare Bereich erfasst wird. Durch die immer gleichen Berechnungsschritte ist jedoch eine relative Aussage über die Veränderung des Zündvorganges durch die Variation des Anfangsdruckes möglich. Exemplarisch sind in Anhang 10 die Lichtbogenexpansionen für die Zündung des explodierenden Drahtes (rechnerisch  $E_{Zünd} = (15 \pm 5)$  J) in Abhängigkeit der Zeit und des Anfangsdrucks dargestellt. Wie für die Thermografieaufnahmen (vgl. Pkt. 5.3.2), wurden Zündvorgänge mit einem Energieeintrag entsprechend der EN 1839 ( $E_{Zünd} = (15 \pm 5)$  J) sowie der kleinstmöglich ( $E_{Zünd} \approx 1$  J) und größtmöglich ( $E_{Zünd} > 50$  J) realisierbaren Zündenergie dokumentiert.

Die Flächenexpansion über die Zeit für  $E_{Zünd} = (15 \pm 5)$  J in Abhängigkeit vom Anfangsdruck ist in Abbildung 51 zusammengefasst. Die dargestellten Ergebnisse sind die Mittelwerte aus drei Versuchen.

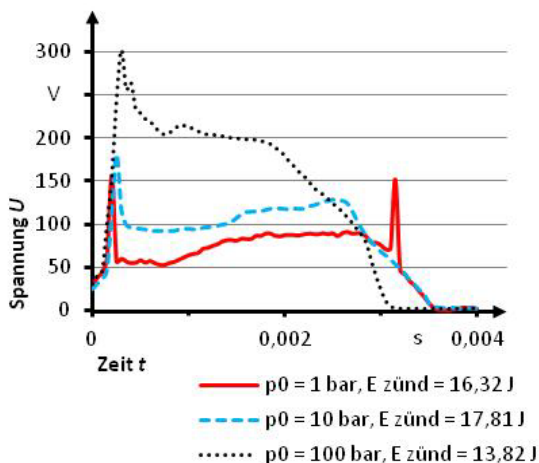


**Abb. 51:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für explodierenden Draht in Luft ( $E_{Zünd} = (15 \pm 5)$  J) in Abhängigkeit des Anfangsdrucks  $p_0$ , Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahme­frequenz  $f_a = 5000$  fps, Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen)

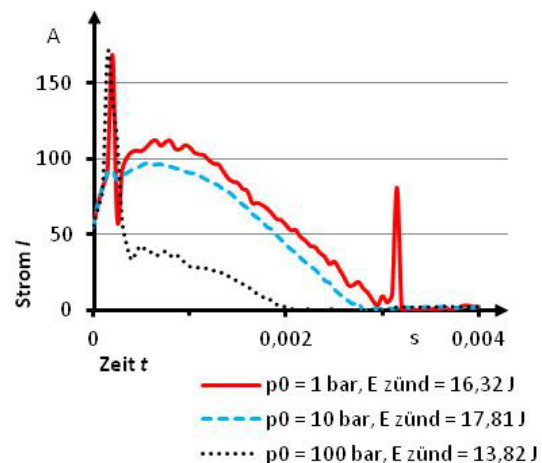
Für  $p_0 = 1$  bar entspricht der optisch detektierbare Zündvorgang relativ genau der eingestellten Zündzeit ( $t = 0,004$  s), in der die Energie der positiven Netzhalb­welle für den Zündvorgang zur Verfügung gestellt wird. Für  $p_0 \geq 5$  bar liegt die optische Dauer des Zündvorganges deutlich über der eingestellten Zündzeit. Das Maximum der Lichtbogenexpansion ist für  $p_0 =$

(1; 2; 5) bar im Bereich  $t \approx 0,0025$  s. Für  $p_0 = 10$  bar verschiebt sich das Maximum zum Beginn des Zündvorgangs. Ab  $p_0 \geq 20$  bar wird das Maximum in wesentlich kürzerer Zeit erreicht ( $t \approx 0,0005$  s). Der Maximalwert der Expansion nimmt außerdem in einer deutlich kürzeren Zeit einen erkennbar höheren Wert an. In den Aufnahmen für  $p_0 = 1$  bar (vgl. Anhang 10, Abbildung 3 – 4 von oben) ist zeitnah ein Aufreißen des Drahtes zu erkennen. Im Anschluss bricht der Lichtbogen durch die Wärmedissipation in sich zusammen (vgl. Pkt. 3.2.2.2). In den Abbildungen in Anhang 10 ist ein solches Aufreißen für die höheren Drücke nicht zu erkennen. Der höhere Anfangsdruck stabilisiert den Lichtbogen offensichtlich in der Weise, dass dieser eher ein höheres Maximum erreicht und, wenn auch deutlich komprimierter, länger brennt.

Neben der optischen Dokumentation der Zündversuche wurden auch die Strom- und Spannungsverläufe aufgezeichnet. Dabei zeigt sich, dass bei hohen Drücken gerade in der Anfangsphase deutlich größere Spannungen (und damit mehr Energie) für die Verdampfung des Drahtes notwendig sind. Exemplarisch sind in Abbildung 52 und 53 drei Spannungs- und Stromverläufe bei unterschiedlichen Anfangsdrücken dargestellt. Für  $p_0 = 1$  bar ist nach ca.  $t = 0,003$  s eine zweite Strom- und Spannungsspitze zu erkennen, ehe die Kurven den Wert Null annehmen. Diese zweite Spitze im Verlauf zeigt das Aufreißen des Drahtes bevor dieser verlischt. Daher ist in Abbildung 51 bei  $p_0 = 1$  bar für  $t > 0,0036$  s optisch kein Zündvorgang mehr detektierbar. Ab  $p_0 = 5$  bar ist ein solches Aufreißen nicht mehr feststellbar. Die Spannung fällt für  $p_0 = (10; 100)$  bar wie auch für  $p_0 = 1$  bar nach  $(0,003 \leq t \leq 0,0035)$  s auf den Wert Null (vgl. Abb. 52).



**Abb. 52:** Spannungsverlauf für explodierenden Draht in Abhängigkeit vom Anfangsdruck für  $E_{\text{zünd}} = (15 \pm 5)$  J

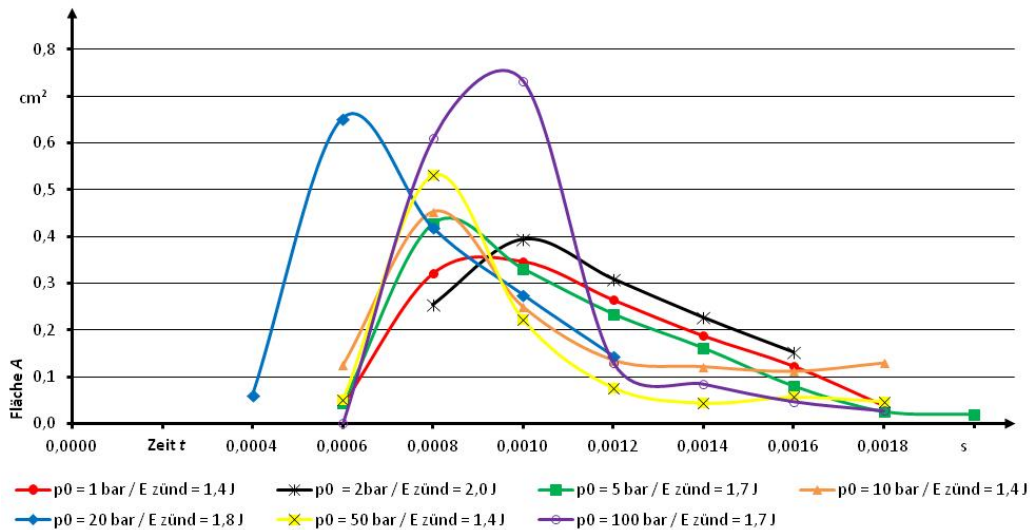


**Abb. 53:** Stromverlauf für explodierenden Draht in Abhängigkeit vom Anfangsdruck für  $E_{\text{zünd}} = (15 \pm 5)$  J

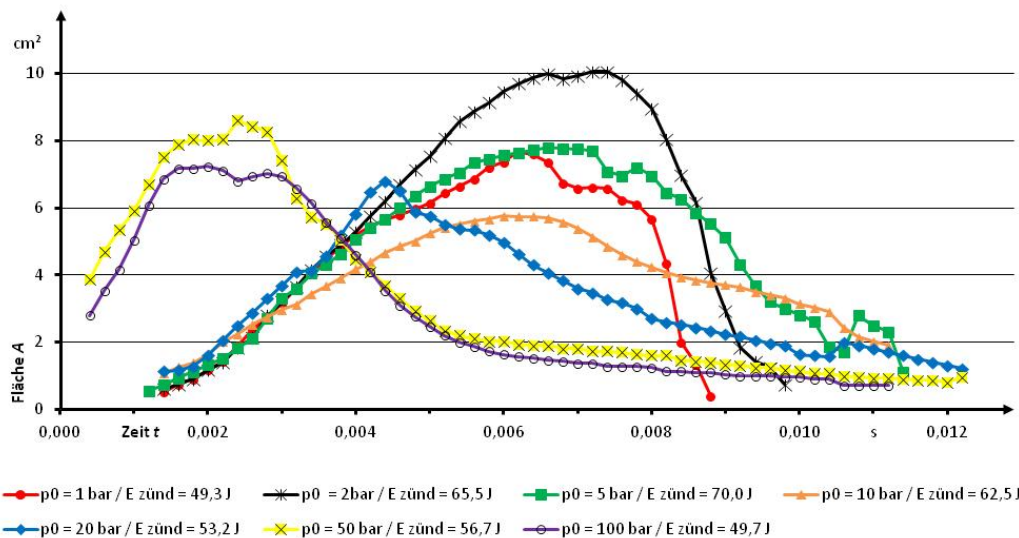
Nach Abbildung 51 ist der Lichtbogen auch über diesen Zeitpunkt hinaus für rund  $(0,002 \leq \Delta t \leq 0,0025)$  s detektierbar. Durch den hohen Umgebungsdruck wird der Lichtbogen am Aufreißen gehindert und für dieses Zeitfenster auf niedrigem Niveau erhalten. Eine Energie-

## 5 Einfluss apparativer Parameter unter nichtatmosphärischen Bedingungen – Ergebnisse und Diskussion

abgabe findet in dieser Phase nicht mehr statt, da keine Spannung mehr fließt. Die energetische Wirkung des explodierenden Drahtes verschiebt sich mit steigendem Anfangsdruck deutlich an den Beginn des Zündvorganges. Insgesamt läuft der Zündvorgang bei hohem Druck stabiler ab. In den Abbildungen 54 und 55 sind die Ergebnisse für  $E_{\text{Zünd}} \approx 1 \text{ J}$  und  $E_{\text{Zünd}} > 50 \text{ J}$  dargestellt.



**Abb. 54:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für explodierenden Draht ( $E_{\text{Zünd}} \approx 1 \text{ J}$ ) in Luft in Abhängigkeit des Anfangsdrucks  $p_0$ , Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahme­frequenz  $f_a = 5000 \text{ fps}$ , Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen)



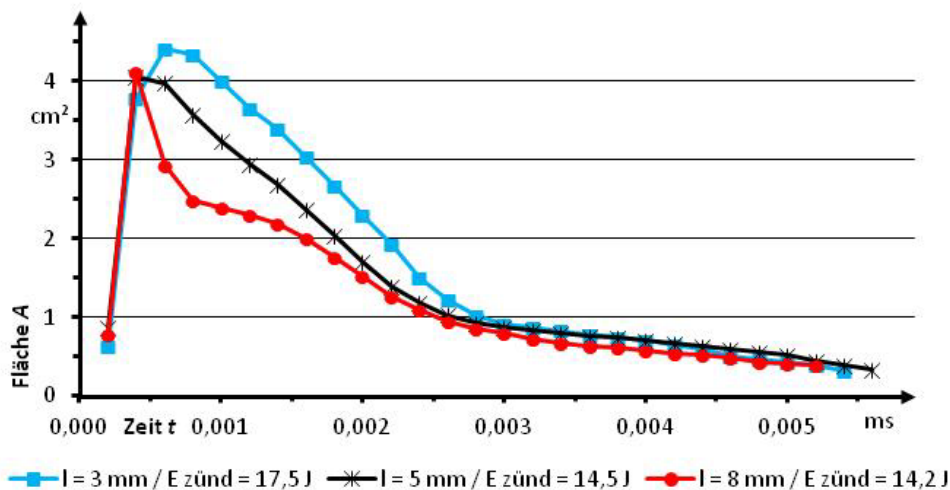
**Abb. 55:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für explodierenden Draht ( $E_{\text{Zünd}} > 50 \text{ J}$ ) in Luft in Abhängigkeit des Anfangsdrucks  $p_0$ , Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahme­frequenz  $f_a = 5000 \text{ fps}$ , Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen)



Für sehr geringe Zündenergien (vgl. Abb. 54) sind die Flächen der Lichtbogenexpansion deutlich geringer ( $A < 1 \text{ cm}^2$ ). Wie auch für  $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5) \text{ J}$  verschiebt sich mit steigendem Anfangsdruck das Maximum der Expansion zeitlich an den Beginn. Aufgrund der insgesamt sehr kurzen Zündzeit ( $t \approx 0,0018 \text{ s}$ ) ist die zeitliche Verschiebung weniger stark ausgeprägt (vgl. Abb. 51). Für die Zündenergien  $E_{\text{Zünd}} > 50 \text{ J}$  liegen die Flächenmaxima der Lichtbogenexpansion im Bereich ( $6 \leq A \leq 10$ )  $\text{cm}^2$ . Eine Erhöhung in Abhängigkeit vom Ausgangsdruck, wie für die Zündvorgänge mit den geringeren Energien, ist nicht feststellbar. Der Zeitpunkt der maximalen Expansion verschiebt sich ebenfalls an den Anfang ( $1 \leq p_0 \leq 10$ ) bar:  $t \approx 0,006 \text{ s}$ ;  $p_0 \geq 50$  bar:  $t \approx 0,002 \text{ s}$ ).

### 5.3.4.2 Variation des Elektrodenabstandes

Nach EN 1839 müssen die Elektroden des Drahtzünders in einem Abstand von  $l = (5 \pm 1) \text{ mm}$  angeordnet sein [12]. Wurde in den bisherigen Zündversuchen ein explodierender Draht als Zündquelle verwendet, betrug die lichte Weite der Elektroden ebenfalls  $l = (5 \pm 1) \text{ mm}$ . Für eine konstante lichte Weite ist unterhalb der Elektroden Spitzen ein Abstandshalter aus Epoxidharz verbaut (vgl. Abb. 25, Pkt. 4.5.1). Mit Zündversuchen ( $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5) \text{ J}$ ) in Luft ( $p_0 = 50 \text{ bar}$ ) bei einem Elektrodenabstand von  $l = (3; 5; 8) \text{ mm}$  wurde untersucht, inwieweit die Expansion des Lichtbogens beeinflusst wird. Die Flächenexpansionen (je Mittelwert aus drei Versuchen) über der Zeit für die unterschiedlichen Elektrodenabstände sind in Abbildung 56 zusammengefasst.



**Abb. 56:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für explodierenden Draht ( $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5) \text{ J}$ ) in Luft ( $p_0 = 50 \text{ bar}$ ) in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes  $l$  (lichte Weite), Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahme­frequenz  $f_a = 5000 \text{ fps}$ , Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen)

Unabhängig vom Elektrodenabstand liegt die maximale Fläche der Lichtbogenexpansion nach  $t \approx 0,0005 \text{ s}$  bei ( $4 \leq A \leq 4,5$ )  $\text{cm}^2$ . Auch die Dauer des Zündvorganges ist mit ( $0,0052 \leq$

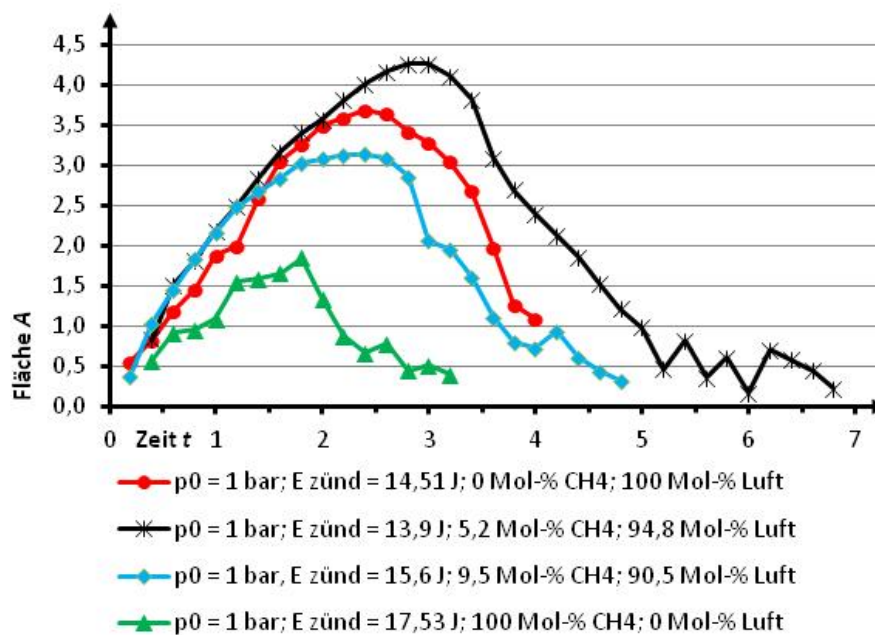
$t \leq 0,0056$ ) s unabhängig vom Elektrodenabstand. Die Kurven unterscheiden sich lediglich auf dem abfallenden Ast nach dem Maximum. Die Fläche der Zündung für  $l = 8$  mm fällt wesentlich steiler ab. Über den Zeitraum von  $t = 0,0025$  s (bis alle Kurven wieder den gleichen Verlauf einnehmen), haben die Zündungen mit einem Elektrodenabstand von  $l = 3$  mm die größte Expansion. Aufgrund des geringeren Abstandes in x-Richtung (bei frontaler Betrachtung), kommt es somit zu einer wesentlich stärkeren Ausdehnung in die y-Richtung. Um einen Draht mit einer Länge  $l = 8$  mm zu verdampfen, wird mehr als die doppelte Menge der Energie benötigt als für einen explodierenden Draht mit  $l = 3$  mm. Da die zugeführte Energie über die Zeit der positiven Netzhalbwelle ( $t = 0,004$  s) konstant ist, kann folglich für einen längeren Draht weniger Energie im expandierenden Plasma entladen werden. Dadurch sinkt die Fläche der Lichtbogenexpansion für längere Drähte schneller als für kürzere. Ein explodierender Draht mit einem Elektrodenabstand von  $l = 8$  mm ist mit den gewählten Energieeinstellungen als Zündquelle für Bestimmungsverfahren von STK nicht geeignet. Die Differenz in den Flächen zwischen  $l = 5$  mm und  $l = 3$  mm variieren in geringerem Umfang. Durch die kleineren Abmessungen lässt sich der explodierende Draht bei einem Abstand von  $l = 3$  mm nur sehr schwer mit Lötstellen fixieren. Für die Anwendung in einem genormten Verfahren ist ein Elektrodenabstand von  $l = 5$  mm am besten geeignet.

### 5.3.4.3 Variation des Gemisches

Die bisherigen Untersuchungen zum explodierenden Draht wurden in Luft durchgeführt. In Bestimmungsverfahren für fremdgezündete STK wird der Drahtzünder in Brenngas/Oxidator-Gemischen verwendet. Um den Einfluss der Gemische zu quantifizieren, wurde der Zündvorgang in  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Luft}$  und in reinem Sauerstoff untersucht. Dabei wurde  $\text{CH}_4$  als typischer Kohlenwasserstoff gewählt,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgrund seiner sehr hohen MZE ( $E_{\text{Zünd}} = 9,3$  J, vgl. Pkt. 2.3.3). Mit den Versuchen in reinem Sauerstoff soll bestimmt werden, inwieweit sich ein höherer Oxidatoranteil auf das Brennverhalten auswirkt. Die Untersuchungen wurden einheitlich mit einer Zündenergie von  $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5)$  J durchgeführt.

Mit  $\text{CH}_4$  wurden Zündversuche bei  $x_{\text{CH}_4} = 5,2$  Mol-% (eine Schrittweite oberhalb der UEG, vgl. Tab. 9, Pkt. 5.1.1), für eine stöchiometrische  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Zusammensetzung mit  $x_{\text{CH}_4} = 9,5$  Mol-% und bei  $x_{\text{CH}_4} = 100$  Mol-% durchgeführt. An der UEG beträgt der Mittelwert der Drucksteigerungsraten  $\emptyset$  ( $p_{\text{ex}}/p_0$ ) = 1,119; für die Gemische der Stöchiometrie  $\emptyset$  ( $p_{\text{ex}}/p_0$ ) = 8,069. Die Ergebnisse für  $p_0 = 1$  bar sind in Abbildung 57 dargestellt. Zum Vergleich ist die Kurve für den Zündvorgang in Luft aufgetragen. Sowohl an der UEG als auch für die stöchiometrische Zusammensetzung ist der Einfluss gegenüber Luft gering. Die maximale Expansion für die drei verschiedenen Zündvorgänge (Luft, UEG, Stöchiometrie) liegt bei ( $3 \leq A \leq 4,5$ )  $\text{cm}^2$  nach ( $2,5 \leq t \leq 3$ ) s. In den Highspeedaufnahmen ist gut der Unterschied zwischen der Zündung des explodierenden Drahtes und dem selbstständigen Verbrennungsvorgang

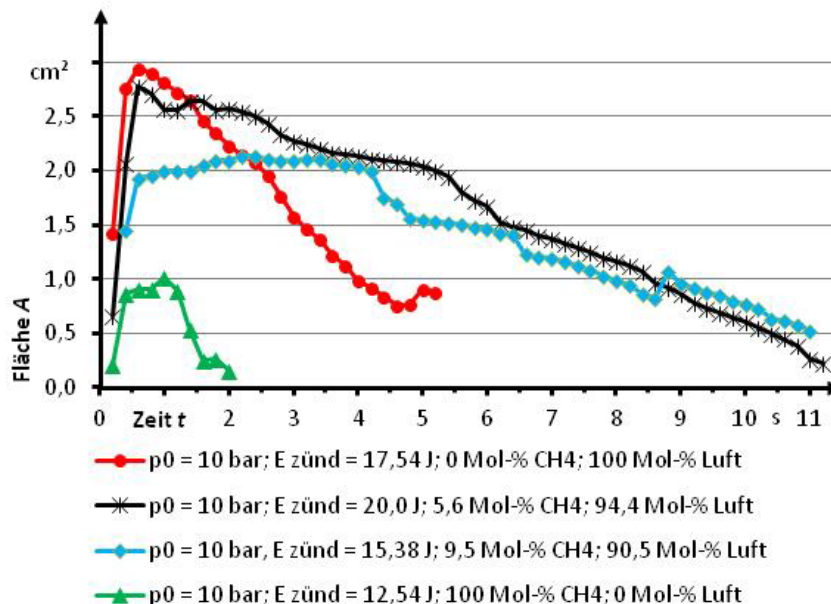
des Gemisches zu erkennen. Bis die Verbrennung einsetzt, ist die Zündung des explodierenden Drahtes abgeklungen. Es kommt zu keiner optischen Überlagerung. Auffällig ist, dass die Dauer des Zündvorganges an der UEG mit  $t \approx 7$  s wesentlich größer ist. Eine Ursache dafür könnten erzwungene Reaktionen von Gemisch direkt am explodierenden Draht sein, welche zeitlich vor dem selbstständigen Verbrennungsvorgang ablaufen. Auch für die stöchiometrische Zusammensetzung ist eine größere Brenndauer des explodierenden Drahtes feststellbar. Auch hier könnte die Ursache in erzwungenen Reaktionen von Gemisch um die Zündquelle liegen. Da die Geschwindigkeit der Reaktion auch von der Zusammensetzung abhängt (vgl. Abb. 9, Pkt. 3.1.4), ist der Zündvorgang für die stöchiometrischen Gemische eher beendet als an der UEG.



**Abb. 57:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für explodierenden Draht ( $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5)$  J) in  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemischen ( $p_0 = 1$  bar) an UEG, Stöchiometrie und in reinem  $\text{CH}_4$ , zum Vergleich Ergebnisse in Luft, Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahme­frequenz  $f_a = 5000$  fps, Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen)

In reinem  $\text{CH}_4$  ist sowohl die maximale Expansion des Lichtbogens als auch die Dauer des Zündvorganges deutlich geringer als für die anderen Zündvorgänge. Nach dem Aufheizen des explodierenden Drahtes durch die Energie der Zündquelle wird dieser verdampft, expandiert und bildet den Lichtbogen (vgl. Unterpkt. 3.2.2.2). Die Ergebnisse in Abbildung 57 zeigen, dass offensichtlich ein Teil des Metalldampfes durch Oxidation mit dem  $\text{O}_2$  der Luft reagiert. Für  $x_{\text{CH}_4} = 100$  Mol-% ist kein Sauerstoff vorhanden, wodurch es zu einer deutlich geringer ausgeprägten Expansion kommt. Da ein wesentlicher Teil der freiwerdenden Energie auf der Oxidation des Drahtes beruht, ergeben sich in den kalorimetrischen Messungen auch höhere Werte im Vergleich zu den elektrisch ermittelten Werten (vgl. Tab. 36).

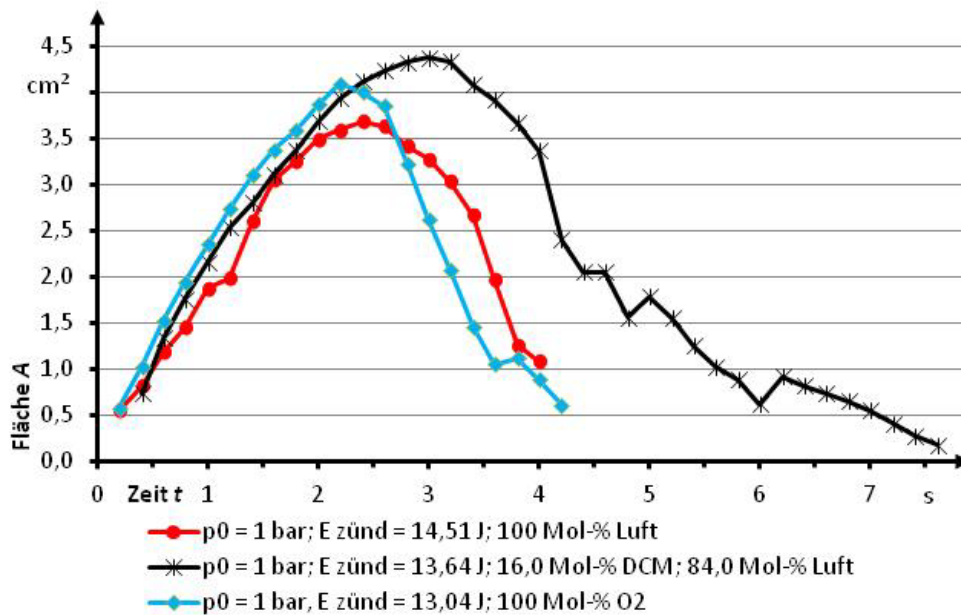
In Abbildung 58 sind die Ergebnisse für CH<sub>4</sub>/Luft-Gemische bei p<sub>0</sub> = 10 bar zusammengefasst. Für die Gemische an der UEG wurde hier ein Stoffmengenanteil von x<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 5,6 Mol-% gewählt, da die UEG gegenüber p<sub>0</sub> = 1 bar ansteigt (vgl. Tab. 9, Pkt. 5.1.1). Der Mittelwert des Explosionsdruckverhältnisses für die Versuche an der UEG liegt bei  $\bar{\theta} p_{\text{ex}}/p_0 = 1,465$  und für die Versuche an der Stöchiometrie bei  $\bar{\theta} p_{\text{ex}}/p_0 = 8,197$ . Im Vergleich zu p<sub>0</sub> = 1 bar verschiebt sich der Zeitpunkt der maximalen Expansion bei p<sub>0</sub> = 10 bar deutlich nach vorn. Dieses Verhalten der Drahtexpansion deckt sich mit den Ergebnissen in Luft (vgl. Abb. 51). Gegenüber der Ausprägung in Luft zeigt sich für die Versuche an der UEG und der Stöchiometrie eine etwa doppelt so lange Brenndauer. Wie auch für die Ergebnisse bei p<sub>0</sub> = 1 bar kommt es vor der selbstständigen Reaktionsausbreitung im Bereich des explodierenden Drahtes offensichtlich zu einer erzwungenen Umsetzung von Gemisch um die Zündquelle. Für x<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 100 Mol-% ist eine sehr kurze Lichtbogenexpansion mit einer deutlich geringeren Ausdehnung festzustellen.



**Abb. 58:** Expansion des Lichtbogens (Fläche A in cm<sup>2</sup>) für explodierenden Draht ( $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5) \text{ J}$ ) in CH<sub>4</sub>/Luft-Gemischen ( $p_0 = 10 \text{ bar}$ ) an UEG, Stöchiometrie und in reinem CH<sub>4</sub>, zum Vergleich Ergebnisse in Luft, Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahme­frequenz  $f_a = 5000 \text{ fps}$ , Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen)

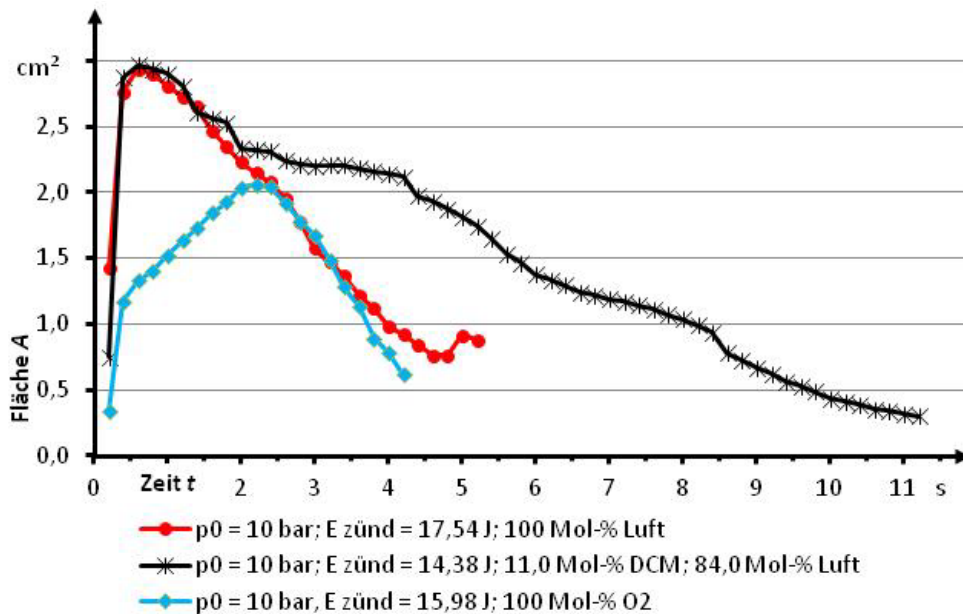
Die Lichtbogenexpansion (Fläche und Zeit) des explodierenden Drahtes wird durch CH<sub>4</sub>/Luft-Gemische, im Vergleich zu Luft, kaum beeinflusst. Eine Zündung ist in jedem Fall gegeben. Lediglich für x<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 100 Mol-% ist eine deutlich geringere Expansion über eine kürzere Zeit feststellbar. Für die STK Explosionsgrenzen, SGK, p<sub>max</sub> und (dp/dt)<sub>max</sub> wird immer ein Oxidator als Komponente benötigt. Daher ist eine Zündung in reinem Brennstoff für den vorliegenden Untersuchungsgegenstand ein irrealer Anwendungsfall. Weitere Zündversuche

wurden an der UEG von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Luft}$  (etwa eine Schrittweite oberhalb der UEG) und in reinem Sauerstoff je für  $p_0 = (1, 10)$  bar durchgeführt. Bei  $p_0 = 1$  bar betrug der Stoffmengenanteil  $x_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 16$  Mol-%, bei  $p_0 = 10$  bar  $x_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 11$  Mol-%. Um ein Auskondensieren zu vermeiden, wurden die Versuche bei  $T_0 = 60$  °C ( $p_0 = 1$  bar) bzw.  $T_0 = 80$  °C ( $p_0 = 10$  bar) durchgeführt. Die Ergebnisse für  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Luft}$  und  $\text{O}_2$  bei  $p_0 = 1$  bar sind in Abbildung 59 zusammengefasst, für  $p_0 = 10$  bar in Abbildung 60. Als Vergleich sind je die Ergebnisse in Luft aufgeführt.



**Abb. 59:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für explodierenden Draht ( $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5) \text{ J}$ ) an der UEG von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Luft}$  und in reinem  $\text{O}_2$  ( $p_0 = 1$  bar), zum Vergleich Ergebnisse in Luft, Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahme­frequenz  $f_a = 5000$  fps, Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen)

Die maximale Expansion an der UEG für  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Luft}$  stimmt gut mit der von Luft überein. Die Dauer des Lichtbogens ist, ähnlich den  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemischen an der UEG, grösser. Vermutlich kommt es auch hier zu einer partiellen, erzwungenen Umsetzung an der Zündquelle. Für  $p_0 = 1$  bar hat der erhöhte Oxidatoranteil ( $x_{\text{O}_2} = 100$  %) keinen Einfluss auf das Brennverhalten des explodierenden Drahtes. Bei  $p_0 = 10$  bar ist die Fläche der maximalen Expansion für reinen Sauerstoff etwas geringer als in Luft bei einer übereinstimmenden Brenndauer. Teilweise wird der Zündvorgang in geringem Maße durch das Gemisch beeinflusst. Unabhängig davon ist für jede der vorgestellten Gemischkombinationen die Funktionsweise des explodierenden Drahtes gegeben.



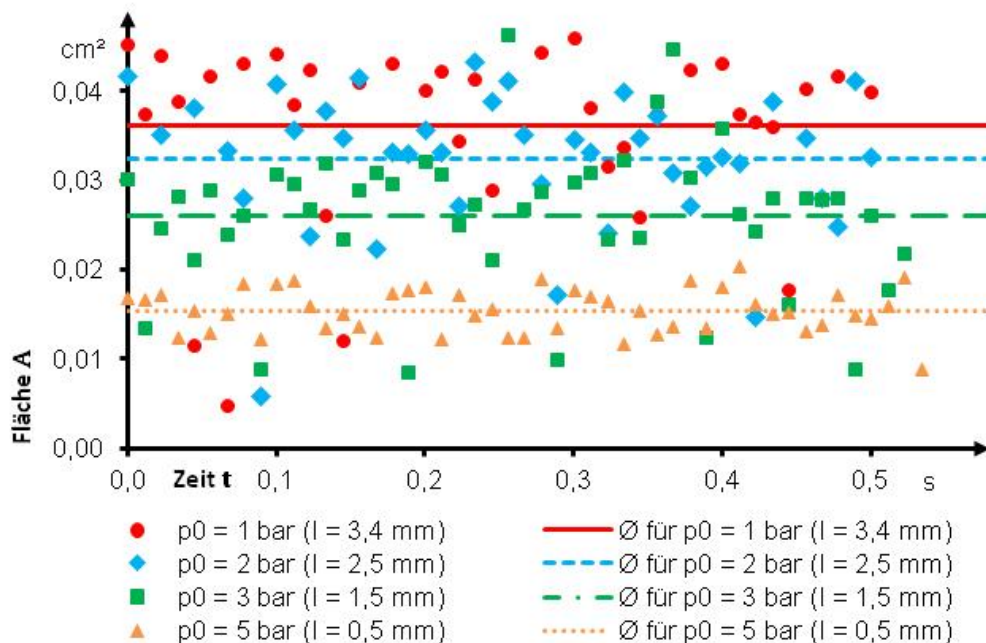
**Abb. 60:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für explodierenden Draht ( $E_{\text{zünd}} = (15 \pm 5) \text{ J}$ ) an der UEG von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Luft}$  und in reinem  $\text{O}_2$  ( $p_0 = 10 \text{ bar}$ ), zum Vergleich Ergebnisse in Luft, Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahme­frequenz  $f_a = 5000 \text{ fps}$ , Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen)

### 5.3.5 Hochspannungsfunkenzünder

Beim Hochspannungsfunkenzünder (vgl. Punkt 4.5.1, Abb. 26) bildet sich zwischen den Elektroden ein leitfähiger Funkenkanal aus (vgl. Unterpkt. 3.2.2.2). Bei einem konstanten Elektrodenabstand und gleichzeitigem Anstieg des Umgebungsdrucks wird der Funkendurchschlag ab einem gewissen Druck verhindert. Dieser Zusammenhang wird durch das Gesetz von Paschen beschrieben (vgl. Gl. 16, Pkt. 3.4.3). Ziel war es, zu untersuchen ab welchem Druck die Funktionsfähigkeit des Hochspannungsfunkenzünders nicht mehr gegeben ist. Als Zündvorgang wurde je eine Funkenfolge mit einer Dauer von  $t = 0,5 \text{ s}$  in Luft für verschiedene Anfangsdrücke untersucht. Mit steigendem Anfangsdruck musste der Elektrodenabstand verringert werden, damit sich ein Funkenkanal ausprägt. Die Aufnahmen der Highspeedkamera wurden analog der Versuche zum explodierenden Draht als Flächen über die Zeit ausgewertet (vgl. Pkt. 4.5.3). Die Ergebnisse sind in Abbildung 61 dargestellt.

Bei einem Anfangsdruck von  $p_0 = 2 \text{ bar}$  musste der Elektrodenabstand auf  $l = 2,5 \text{ mm}$  verringert werden, bei  $p_0 = 5 \text{ bar}$  auf  $l = 0,5 \text{ mm}$ . Für größere Abstände war bei dem jeweiligen Anfangsdruck mit dem Zündgerät kein Funkendurchschlag mehr möglich. Im Gegensatz zum explodierenden Draht handelt es sich nicht um einen einzelnen Zündvorgang, sondern um eine gleichverteilte Folge von Funken über dem Zeitbereich. Daher ist in den Ergebnissen in Abbildung 61 auch kein Maximum zu erkennen. Durch den geringeren

Abstand zwischen den Elektroden bei höheren Drücken verringert sich auch die Fläche der Funken. Dieser Zusammenhang wird gut durch die gemittelte Funkenfläche (Geraden in Abbildung 61) abgebildet. Für  $p_0 = 5$  bar verringert sich die Funkenfläche um ca. 50 % gegenüber  $p_0 = 1$  bar. Bis zu einem Anfangsdruck von  $p_0 = 2$  bar ist eine Verwendung des Hochspannungsfunkenzünders möglich. Ein Ergebnis der Untersuchungen in Abschnitt 5.1 ist, dass Zündgefäße bei Anfangsdrücken  $p_0 < 10$  bar und einem explodierenden Draht als Zündquelle ein Volumen  $V \geq 11$  dm<sup>3</sup> haben müssen. Der Energieeintrag, und damit der Einfluss der Zündquelle, ist für den Hochspannungsfunkenzünder deutlich geringer im Vergleich zum explodierenden Draht (vgl. Pkt. 5.3.3). Eventuell sind für Anfangsdrücke  $p_0 \leq 2$  bar auch Zündgefäße mit einem Volumen  $V \leq 11$  dm<sup>3</sup> möglich, wenn als Zündquelle ein Hochspannungsfunkenzünder verwendet wird.



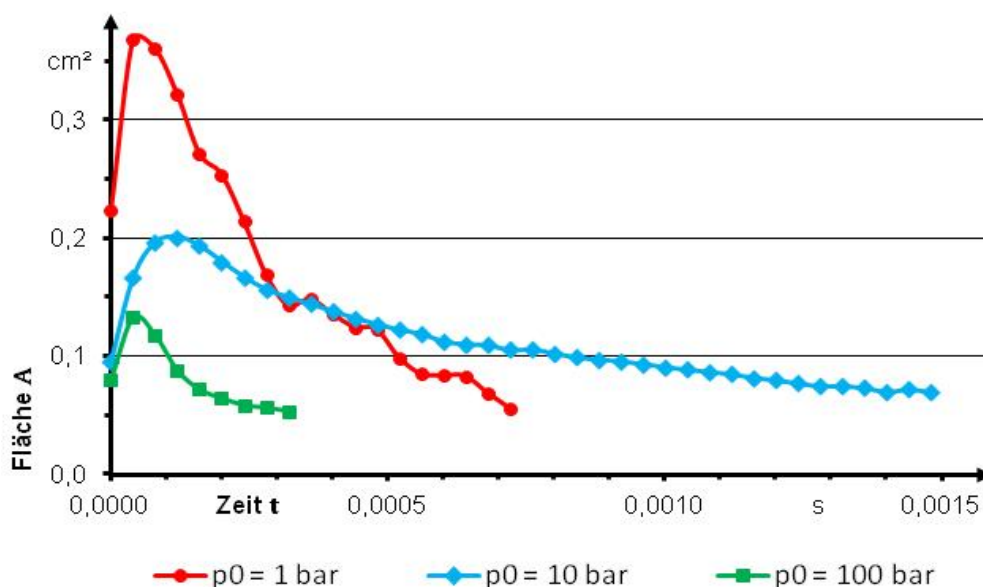
**Abb. 61:** Funkenfläche (Fläche  $A$  in cm<sup>2</sup>) für Hochspannungsfunkenzünder in Luft in Abhängigkeit vom Anfangsdruck  $p_0$  bzw. dem Elektrodenabstand  $l$ , Messpunkte aus drei Versuchen, Geraden: Mittelwerte aus allen Versuchen für jeweilige Parameterkombination, Aufnahme­frequenz  $f_a = 90$  fps

Neben dem Überdruck ist die Verwendung des Hochspannungsfunkenzünders auch im Unterdruckbereich limitiert. Sowohl Drahtzünder als auch Gleitfunkenzünder haben zwischen den Elektroden ein Medium (Draht bzw. Graphit). Im Gegensatz dazu wird für die Ausprägung eines Funkenkanals eines Hochspannungsfunkenzünders die Materie des Gemisches benötigt. Mit Zündversuchen im Unterdruckbereich in einem CH<sub>4</sub>/Luft-Gemisch ( $x_{\text{CH}_4} = 8$  Mol-%) wurde untersucht, bis zu welchem Druck ein Hochspannungsfunkenzünder verwendet werden kann. Bis zu einem Anfangsdruck von  $p_0 = 0,3$  bar ist eine Entzündung des Gemisches mit dem Funkenzünder möglich (dreimalige Versuchswiederholung). Für An-

fangsdrücke ( $0,01 \leq p_0 \leq 0,3$ ) bar ist weiterhin eine Funkenfolge feststellbar, jedoch keine Entzündung des Gemisches. Der Anfangsdruck liegt in diesem Bereich offensichtlich unterhalb des Mindestzünddruckes des Gemisches. Mindestzünddrücke liegen üblicherweise im Bereich von ( $0,1 \leq p_0 \leq 0,15$ ) bar [45]. Eine Verwendung im Unterdruckbereich, auch unterhalb des Mindestzünddruckes für die meisten Brenngas/Oxidator-Gemische, ist für den Hochspannungsfunkenzünder ohne weiteres möglich.

### 5.3.6 Gleitfunkenzünder

Analog zu den bisherigen Untersuchungen wurden Zündversuche im Fensterautoklav in Luft mit dem Gleitfunkenzünder (vgl. Punkt 4.5.1, Abb. 27) für Anfangsdrücke  $p_0 = (1; 10; 100)$  bar durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 62 dargestellt. Im Vergleich zum explodierenden Draht wird die maximale Expansion wesentlich schneller erreicht (Gleitfunken:  $t = 0,0001$  s, explodierender Draht: ( $0,001 \leq t \leq 0,002$ ) s, vgl. Unterpkt. 5.3.4.1, Abb. 51). Ursache ist die Dauer des Verdampfungsvorganges beim explodierenden Draht, wohingegen beim Gleitfunken die Oberfläche der Graphitstange für den Ladungsaustausch bereits vorhanden ist. Der Gleitfunken ist derart schnell, dass der Zündvorgang mit einer Frequenz von  $f_a = 25.000$  fps aufgenommen werden musste. Dadurch werden auch die Ergebnisse der Kalorimetrie bestätigt, wonach der reale Energieeintrag deutlich geringer ist als die theoretisch berechneten Werte (vgl. Pkt. 5.3.3). Durch die hohe Geschwindigkeit wird zum einen der Kondensator nur unvollständig entladen und zum anderen kommt es zu nicht unerheblichen Energieverlusten durch elektromagnetische Wellen (Hochfrequenzabstrahlung).



**Abb. 62:** Expansion des Funkens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für Gleitfunkenzünder in Luft in Abhängigkeit vom Anfangsdruck  $p_0$ , Messpunkte: Mittelwert aus sechs Versuchen, Aufnahmefrequenz  $f_a = 25.000$  fps



Die maximale Expansion des Gleitfunken nimmt in etwa ein Zehntel der Fläche des vergleichbaren explodierenden Drahtes ein. Ein Vergleich mit dem Hochspannungsfunkenzünder ist nicht möglich, da der Zündvorgang aus einer Reihe von Einzelfunken besteht. Deutlich erkennbar ist der Einfluss des Anfangsdrucks auf den Gleitfunken. Bei  $p_0 = 10$  bar halbiert sich die Fläche der maximalen Expansion gegenüber  $p_0 = 1$  bar. Die geringere Ausdehnung des Funkens wird zu einem gewissen Teil durch die wesentlich längere Brenndauer kompensiert (von  $t = 0,0007$  s ( $p_0 = 1$  bar) auf  $t = 0,0015$  s ( $p_0 = 10$  bar)). Bei einer weiteren Erhöhung des Anfangsdrucks auf  $p_0 = 100$  bar verringert sich die Fläche der maximalen Expansion noch einmal, bei einer gleichzeitig deutlichen Verringerung der Zünddauer. Ein zuverlässiger Zündvorgang ist unter diesen Bedingungen nicht mehr gewährleistet. Der Zeitpunkt der maximalen Expansion ist unabhängig zum Anfangsdruck ( $t < 0,0001$  s).

### 5.3.7 Zusammenfassung

Als Zündquellen wurden der explodierende Draht, der Funkenzünder und der Gleitfunkenzünder bis zu einem Anfangsdruck von  $p_0 = 100$  bar untersucht. Dabei wurde der Zündvorgang im Fensterautoklav mit Highspeedaufnahmen dokumentiert. Für die optische Auswertung wurde ein rechnerisches Verfahren entwickelt, um die durch die Zündung erfasste Fläche zu bestimmen. Erstmals konnte dadurch der Einfluss (Zeit, Fläche, Zeitpunkt der maximalen Expansion) der Umgebungsbedingungen (Umgebungsdruck, Gemisch, Elektrodenabstand, etc.) auf den Zündvorgang quantifiziert werden.

Für Anfangsdrücke  $p_0 \leq 100$  bar eignet sich am besten ein explodierender Draht mit einem Drahthalbwellenzündgerät für die Zündung eines Gasgemisches. Der Elektrodenabstand sollte  $l = 5$  mm betragen. Auch für Gemische mit sehr hohen Zündenergien (an den Explosionsgrenzen) bzw. sehr hohen MZE ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Luft}$ ) ist ein geeigneter Zündvorgang gegeben. Lediglich in Gemischen ohne Oxidatoranteil kommt es zu einer eingeschränkten Ausprägung des Lichtbogens ( $A$ ,  $t$ ). Eine Beeinträchtigung bei der Bestimmung der STK der Explosionsgrenzen, SGK,  $p_{\max}$  und  $(dp/dt)_{\max}$  kann ausgeschlossen werden, da immer eine Oxidator Komponente benötigt wird. Bei der Bestimmung von STK in zerfallsfähigen Gasen (z. B.: [107] [108]) könnte es hingegen zu einer stärkeren Beeinflussung kommen. In diesen kann es selbst unter Ausschluss von  $\text{O}_2$  zu stark exothermen Reaktionen kommen. Mit dem Drahthalbwellenzündgerät ist die einzubringende Energie gut einstellbar. Kalorimetrische Messungen haben gezeigt, dass die real eingebrachte Energie gut mit der gemessenen Zündenergie übereinstimmt.

Bis zu einem Anfangsdruck von  $p_0 = 2$  bar kann für die Bestimmung von STK ein Hochspannungsfunkenzünder verwendet werden. Ein Hochspannungsfunken weist einen wesentlich geringeren Energieeintrag auf als ein explodierender Draht mit  $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5)$  J. In

Verbindung mit den Untersuchungen in Abschnitt 5.1 sind für Anfangsdrücke  $p_0 \leq 2$  bar eventuell auch Zündgefäße mit einem Volumen  $V \leq 11$  dm<sup>3</sup> möglich, wenn als Zündquelle ein Hochspannungsfunkenzünder verwendet wird. Im Unterdruckbereich ist die Funktionsfähigkeit des Hochspannungsfunkens bis deutlich unterhalb des Mindestzünddrucks der meisten Brenngas/Oxidator-Gemische gegeben.

Die real in ein System eingebrachte Energie mit einem Gleitfunken liegt deutlich unterhalb der gespeicherten Energie ( $U = 400$  V,  $C = 220$   $\mu$ F) des Kondensatorzündgeräts ( $\approx 25$  %). Ein einzelner Gleitfunken hat einen vergleichbaren Energieeintrag wie eine Hochspannungsfunkenfolge von  $t = 0,5$  s. Die Zündvorgänge sind durch eine sehr hohe Geschwindigkeit gekennzeichnet (ca. zehn Mal schneller als der explodierende Draht mit  $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5)$  J). Die Funktionalität des Gleitfunkenzünders ist bis zu einem Anfangsdruck von  $p_0 = 10$  bar gegeben. Einige Versuche (vgl. z. B. Unterpkt. 5.3.4.3) wurden lediglich an den Explosionsgrenzen durchgeführt. Wie bereits unter Punkt 3.4.3 erläutert, sind die Aussagen zu geeigneten Zündern auch für die STK der SGK,  $p_{\text{max}}$ , und  $(dp/dt)_{\text{max}}$  übertragbar.

### 5.4 Messtechnik für die Bestimmung von STK in sauerstoffreichen Gemischen bei hohen Anfangsdrücken

#### 5.4.1 Explosionsbereiche

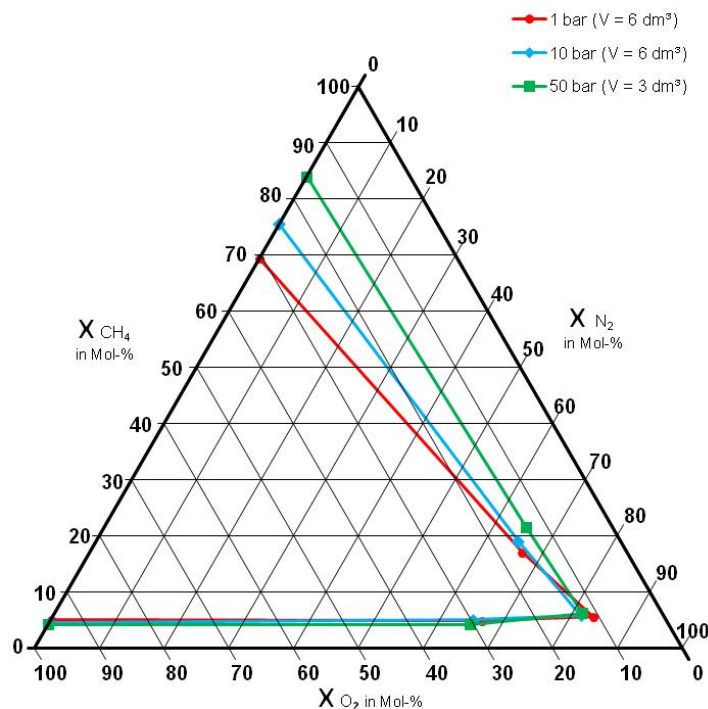
Es wurden die Explosionsbereiche der ternären Systeme  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  für die Anfangsdrücke  $p_0 = 1$  bar,  $p_0 = 10$  bar und  $p_0 = 50$  bar bestimmt. Bisher sind kaum Werte für die Grenzen des Explosionsbereiches in reinem  $\text{O}_2$  für erhöhte Anfangsdrücke bekannt (vgl. Pkt. 3.4.5). Neben der Bestimmung der eigentlichen STK (UEG, OEG, SGK) soll mit den Versuchen die Eignung der Messtechnik für die Bestimmungsverfahren untersucht werden.

Die Bestimmung der Explosionsbereiche erfolgte mit je fünf Punkten. Als erstes wurden die UEG und die OEG für das binäre Brenngas/ $\text{O}_2$ -Gemisch bestimmt (UEG-b, OEG-b). Die Schrittweite bei der Variation des Brenngasanteils betrug an der UEG-b  $\Delta x = 0,2$  Mol-% und an der OEG-b  $\Delta x = 0,5$  Mol-% bzw.  $\Delta x = 0,2$  Mol-% ( $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ ,  $p_0 = 1$  bar). Der dritte Punkt ist die Spitze bzw. der Scheitelpunkt (SP). Dieser wurde in Anlehnung an das Kurzverfahren nach EN 14756 ermittelt. Dabei wird zunächst die Grenze des Explosionsbereiches für einen Brenngasanteil von  $x_{\text{BG}} = 1,2 \cdot x_{\text{BG UEG-b}}$  durch Absenken des Inertgasanteils ( $\Delta x = 0,5$  Mol-%) bestimmt. Ist die Grenze bekannt, werden bei einem konstanten Oxidatoranteil vier zusätzliche Zündversuche durchgeführt. Dabei ist der Brenngasanteil je um zwei Schrittweiten zu erhöhen und zu verringern (Schrittweite:  $\Delta x = 0,5$  Mol-% außer für  $x_{\text{BG}} \leq 5$  Mol-%:  $\Delta x = 0,2$  Mol-%). Bei diesen Versuchen darf es zu keiner Zündung kommen. Wenn doch eine Entzündung auftritt, muss mit einem erhöhten Inertgasanteil der SP bestimmt werden [40].

## 5 Einfluss apparativer Parameter unter nichtatmosphärischen Bedingungen – Ergebnisse und Diskussion

Der vierte und der fünfte Punkt sind die ternäre UEG und OEG (UEG-t, OEG-t) mit einem festen  $N_2$ -Anteil von 80 % gegenüber dem SP. Mit dieser OEG-t kann gleichzeitig untersucht werden, ob am oberen Ast des Explosionsbereiches zündfähige Gemische mit einem geringeren Sauerstoffanteil als am SP vorhanden sind.

Die Untersuchungen zu einem geeigneten Zündkriterium für nichtatmosphärische Bedingungen waren zum Zeitpunkt der Versuche noch nicht abgeschlossen (vgl. Abs. 5.2). Daher wurde für die Bestimmung der Explosionsgrenzen in Anlehnung an die bestehenden Verfahren für atmosphärische Bedingungen (EN 14756, EN 1839) als Zündkriterium eine Drucksteigerung von  $p_{ex}/p_0 = 1,05$  verwendet. Die Grenze des Explosionsbereiches ist einheitlich die Gemischkombination, bei der es bei vierfacher Versuchswiederholung zu keiner Entzündung mehr kam. Die Ergebnisse für  $CH_4/N_2/O_2$  für  $p_0 = 1$  bar,  $p_0 = 10$  bar und  $p_0 = 50$  bar sind in Abbildung 63 dargestellt. Die Messwerte finden sich in den Anhängen 11 – 13. Gegenüber Luft (vgl. Abb. 1, Pkt. 2.3.2) vergrößert sich der Explosionsbereich mit  $O_2$  als Oxidator deutlich. Mit steigendem Druck kommt es noch einmal zu einer Erweiterung. Diese Entwicklung des Explosionsbereiches mit steigendem Druck wurde bereits in den theoretischen Betrachtungen aufgezeigt (vgl. Pkt. 2.3.2) und auch mit den Ergebnissen in den Abschnitten 5.1 und 5.2 bestätigt. Während die UEG-b von  $x_{CH_4} = 5,0$  Mol-% ( $p_0 = 1$  bar) auf  $x_{CH_4} = 4,2$  Mol-% ( $p_0 = 50$  bar) absinkt, steigt die OEG-b im gleichen Druckbereich von  $x_{CH_4} = 69,4$  Mol-% ( $p_0 = 1$  bar) auf  $x_{CH_4} = 84,0$  Mol-% ( $p_0 = 50$  bar).



**Abb. 63:** Explosionsbereiche für  $CH_4/N_2/O_2$  bei  $p_0 = 1$  bar,  $p_0 = 10$  bar und  $p_0 = 50$  bar

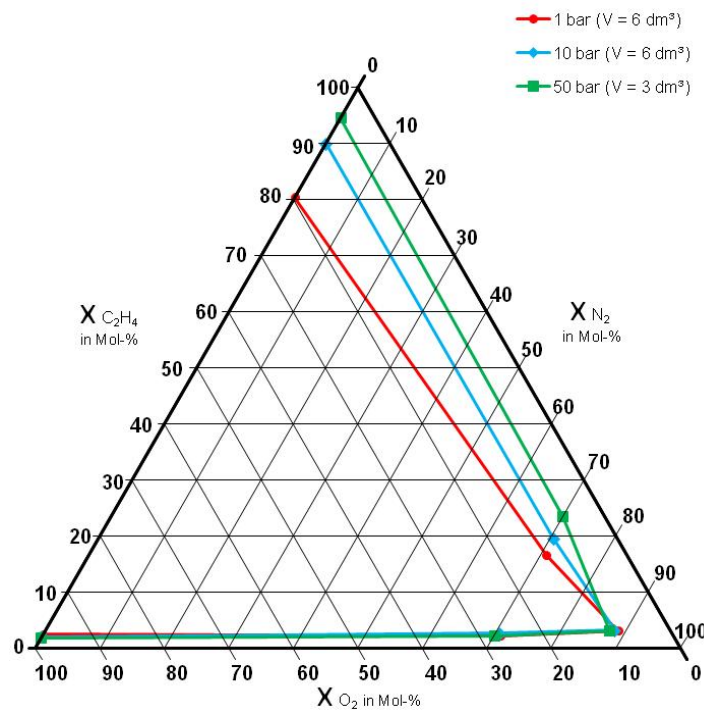
Für erhöhte Anfangsdrücke und  $O_2$  als Oxidator sind kaum Literaturwerte zur Verifizierung der Messwerte vorhanden. Lediglich für  $p_0 = 1$  bar und  $p_0 = 5$  bar wurden bisher die Explosions-

onsbereiche von  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  bestimmt [86]. In Tabelle 39 sind diese Werte mit den Messergebnissen aus Abbildung 63 aufgeführt.

**Tab. 39:** Explosionsgrenzen und SGK für  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ , eigene Messung (vgl. Abb. 63) und zum Vergleich Literaturwerte

	$\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ , $p_0 = 1 \text{ bar}$ [86]	$\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ , $p_0 = 1 \text{ bar}$	$\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ , $p_0 = 5 \text{ bar}$ [86]	$\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ , $p_0 = 10 \text{ bar}$	$\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ , $p_0 = 50 \text{ bar}$
<b>UEG-b</b> in Mol-%	4,5	5,0	4,5	4,4	4,2
<b>OEG-b</b> in Mol-%	67,0	69,4	73,0	75,5	84,0
<b>SGK</b> in Mol-%	11,2	11,0	12,0	12,7	12,3

Die ermittelten STK zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Auch die Erweiterung des Explosionsbereiches mit dem Anstieg des Ausgangsdrucks (von  $p_0 = 1 \text{ bar}$  zu  $p_0 = 10 \text{ bar}$ ) wird durch die Werte für  $p_0 = 5 \text{ bar}$  gut abgebildet. Die Abweichungen an der OEG-b bei  $p_0 = 1 \text{ bar}$  sind durch die unterschiedlichen Apparaturen nachvollziehbar [71]. In Abbildung 64 sind die Ergebnisse für  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  für  $p_0 = 1 \text{ bar}$ ,  $p_0 = 10 \text{ bar}$  und  $p_0 = 50 \text{ bar}$  dargestellt. Die Messwerte finden sich in den Anhängen 14 – 16.



**Abb. 64:** Explosionsbereiche für  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  bei  $p_0 = 1 \text{ bar}$ ,  $p_0 = 10 \text{ bar}$  und  $p_0 = 50 \text{ bar}$

Wie auch für  $\text{CH}_4$  ist der Explosionsbereich bei  $p_0 = 1 \text{ bar}$  in  $\text{O}_2$  deutlich größer als in Luft [33] und erweitert sich noch einmal signifikant durch den Anstieg des Ausgangsdrucks. Die UEG-b sinkt von  $x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2,4 \text{ Mol-\%}$  ( $p_0 = 1 \text{ bar}$ ) auf  $x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1,8 \text{ Mol-\%}$  ( $p_0 = 50 \text{ bar}$ ), während die OEG-b von  $x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 80,5 \text{ Mol-\%}$  ( $p_0 = 1 \text{ bar}$ ) auf  $x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 94,7 \text{ Mol-\%}$  ( $p_0 = 50 \text{ bar}$ ) ansteigt. Das Realgasverhalten macht eine Korrektur der Partialdrücke von  $x_{\text{C}_2\text{H}_4}$  an der OEG-b sowohl bei  $p_0 = 10 \text{ bar}$  als auch bei  $p_0 = 50 \text{ bar}$  erforderlich (vgl. Anhang 1). Der korrigierte Wert für die OEG bei  $p_0 = 10 \text{ bar}$  liegt bei  $x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 90,0 \text{ Mol-\%}$  (statt  $x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 89,5 \text{ Mol-\%}$ ) und bei  $p_0 =$

50 bar bei  $x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 94,7$  Mol-% (statt  $x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 94,0$  Mol-%). In Abbildung 64 sind die realgaskorrigierten Explosionsbereiche dargestellt. Der Realgaseinfluss für alle weiteren Punkte ( $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{CH}_4$ ) ist kleiner als eine Schrittweite.

Für  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  bei  $p_0 = 1$  bar ist der Verlauf des oberen Kurvenasts (im Bereich der OEG-t) eher nach innen gewölbt. Dieser Verlauf schwächt sich mit steigendem Druck ab, ist jedoch auch für  $p_0 = 50$  bar feststellbar. Durch diesen Verlauf des Explosionsbereiches ist der  $\text{O}_2$ -Anteil im SP gleichzeitig die SGK. Dadurch ist eine Bestimmung der SGK nach dem Kurzverfahren der EN 14756 möglich. Für  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  kehrt sich der Verlauf mit Zunahme des Druckes um. Während der obere Kurvenast für  $p_0 = 1$  bar nach innen gerichtet ist, liegt die OEG-t für  $p_0 = 50$  bar oberhalb der Linie zwischen OEG-b und SP. Für diesen Verlauf des Explosionsbereiches liegt die SGK unterhalb des  $\text{O}_2$ -Anteils im SP und ist auf dem oberen Kurvenast im Bereich der OEG-t zu finden. Eine Bestimmung der SGK nach dem Kurzverfahren ist nicht möglich. Nach der bestehenden Methode nach EN 14756 muss die SGK durch die Bestimmung von mindestens vier gleichverteilten Punkten auf dem oberen Kurvenast erfolgen [40]. Die Verschiebung der SGK vom SP auf den Ast der OEG ist im Druckbereich ( $1 \leq p_0 \leq 100$ ) bar auch für  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{Luft}$  feststellbar (vgl. Abb. 1, Pkt. 2.3.2). Die Veränderung des charakteristischen Verlaufs des Explosionsbereiches ist in einem perspektivischen Verfahren zur Bestimmung der SGK unter nichtatmosphärischen Bedingungen zu berücksichtigen. Durch einen anderen Oxidator und/oder den Anstieg des Drucks kann sich die Notwendigkeit für das erweiterte Verfahren ergeben.

Die Versuche haben gezeigt, dass die Bestimmung der Grenzen des Explosionsbereiches für ternäre Gemische mit  $\text{O}_2$  als Oxidator bei hohen Anfangsdrücken mit dem gewählten Versuchsaufbau möglich ist. Für die Gemischherstellung sind die verwendeten piezoresistiven Druckaufnehmer ausreichend (vgl. Pkt. 4.2.2). Um die hohen Anfangsdrücke für die Zündversuche zu realisieren, wurde für die Überleitung der Gemische aus dem Mischautoklav ein Kompressor verwendet. Dadurch wurde mit einem Druck von  $p_0 = 20$  bar im Mischautoklav ( $V = 20 \text{ dm}^3$ ) ein Anfangsdruck von  $p_0 = 50$  bar im Zündautoklav ( $V = 3 \text{ dm}^3$ ) realisiert. Durch einen möglichst geringen Mischdruck werden auch die Abweichungen durch das Realgasverhalten minimiert (vgl. Pkt. 4.2.3). Die Messungen zu  $p_{\text{ex}}$  für die Anwendung des Zündkriteriums ( $p_{\text{ex}}/p_0 = 1,05$ ) sind mit den piezoresistiven Druckaufnehmern ohne Einschränkung möglich. Nach dem bestehenden Normverfahren nach EN 1839 darf die maximale Abweichung  $\Delta p = 0,1 \%$  bei  $p = 1,05$  bar betragen [12]. Die maximale Abweichung der verwendeten Druckmesskette lag bei  $\Delta p = 0,5 \%$ , bezogen auf den Messbereichsendwert (vgl. Pkt. 4.2.2). Dieser Wert liegt oberhalb der geforderten Abweichung. Allerdings handelt es sich hier um einen Linearitätsfehler, welcher in der Mitte des Messbereichs für Absolutdrücke gilt. Im Falle eines Druckanstiegs, dem Quotienten aus Explosionsdruck und Anfangsdruck,

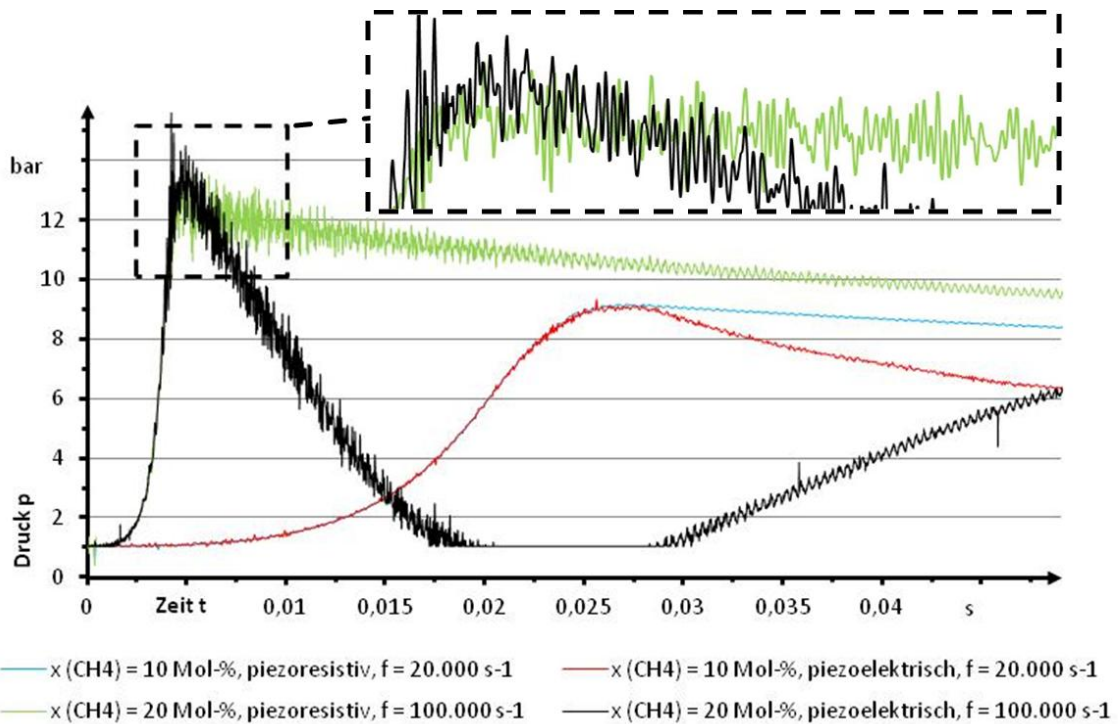
relativiert sich dieser Fehler. Durch das Kalibrierverfahren (vgl. Pkt. 4.2.2) wird sichergestellt, dass die Ungenauigkeit in der Drucksteigerung kleiner  $\Delta p = 0,1 \%$  ist. Die Temperaturmessung für  $T_0$  ist mit den verwendeten Mantelthermoelementen (Typ K,  $d = 1,5 \text{ mm}$ ) möglich.

### 5.4.2 Explosionsdruck und Druckanstiegsgeschwindigkeit

Es wurden Zündversuche mit  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Gemischen für  $p_0 = 1 \text{ bar}$  und  $p_0 = 5 \text{ bar}$  durchgeführt. Ausgehend von den Explosionsgrenzen wurde der  $\text{CH}_4$ -Anteil in Richtung der Stöchiometrie variiert. Die Schrittweite an der UEG betrug  $\Delta x_{\text{CH}_4} = 2 \text{ Mol-\%}$  und an der OEG  $\Delta x_{\text{CH}_4} = 5 \text{ Mol-\%}$ , weiter im Explosionsbereich  $\Delta x_{\text{CH}_4} = 2 \text{ Mol-\%}$ . Der Druck wurde parallel mit einem piezoelektrischen und einem piezoresistiven Druckaufnehmer dokumentiert (vgl. Abs. 4.6). In Anlehnung an das bestehende Verfahren für atmosphärische Bedingungen nach EN 15967 betrug die Abtastfrequenz  $f \geq \frac{500}{t(p_{\text{ex}})} \text{ s}^{-1}$  (vgl. Unterpkt. 3.3.2.2). Daraus resultiert eine Messfrequenz von ( $20 \leq f \leq 160$ ) kHz für eine Dauer von ( $0,1 \leq t \leq 1,5$ ) s. Aufgrund der begrenzten Summenabtastrate der USB-Messbox (vgl. Pkt. 4.2.2) musste in den Versuchen mit  $f = 160 \text{ kHz}$  auf die Strom- und Spannungsmessung für die Zündenergie verzichtet werden.

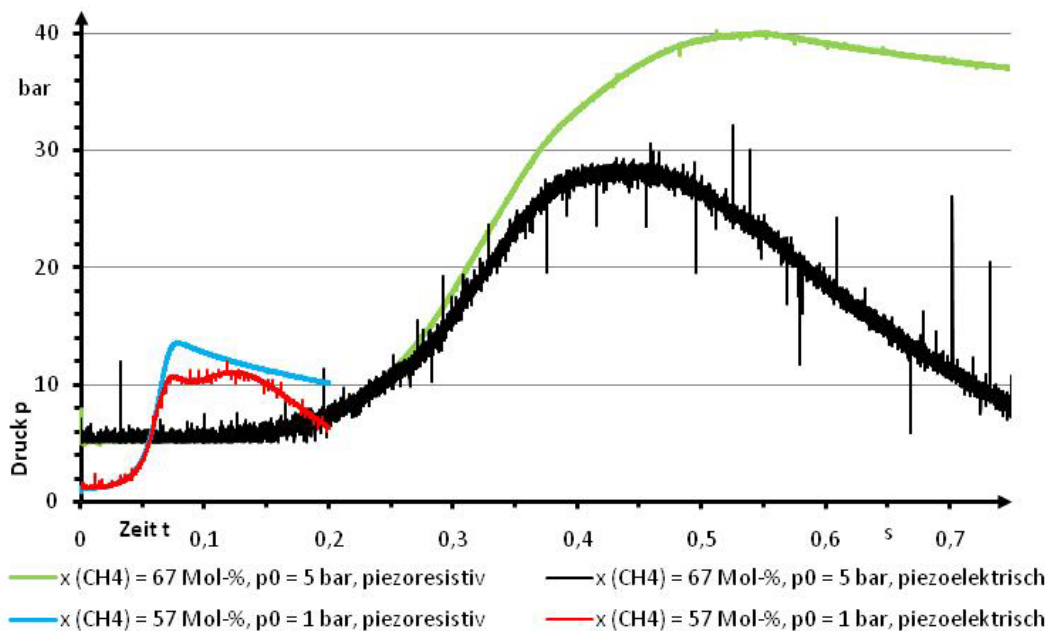
Ausgehend von den Explosionsgrenzen in Richtung der Stöchiometrie steigen sowohl die Werte für  $p_{\text{ex}}$  als auch für  $(dp/dt)_{\text{ex}}$  an. Gleichzeitig verkürzt sich die Zeit bis zum Erreichen von  $p_{\text{ex}}$ . Je schneller die Reaktionen werden, umso mehr treten die bereits beschriebenen Oszillationen auf (vgl. Unterpkt. 3.3.2.2, Pkt. 3.4.5). Ab einem bestimmten Brenngasanteil (bzw. einem bestimmten Explosionsdruckanstieg) werden die piezoresistiven Druckaufnehmer durch die schnellen Druckstöße zerstört. Für  $p_0 = 5 \text{ bar}$  ist dieser Punkt bei einem  $\text{CH}_4$ -Anteil von  $\Delta x_{\text{CH}_4} = 18 \text{ Mol-\%}$  (ausgehend von der UEG) bzw.  $\Delta x_{\text{CH}_4} = 53 \text{ Mol-\%}$  (ausgehend von der OEG) erreicht. Folglich sind für  $p_0 = 5 \text{ bar}$  keine Messungen im Bereich ( $18 < \Delta x_{\text{CH}_4} < 53$ ) Mol-% möglich.

In Abbildung 65 sind beispielhaft die piezoresistiven und piezoelektrischen Druck-Zeit-Verläufe für zwei verschiedene  $\text{CH}_4$ /Luft-Gemische dargestellt. Für einen  $\text{CH}_4$ -Anteil von  $x_{\text{CH}_4} = 10 \text{ Mol-\%}$  liegt die Zeit bis zum Erreichen des Explosionsdrucks bei  $t_{\text{ex}} \approx 0,025 \text{ s}$ . Es ist ohne Weiteres zu erkennen, dass der Explosionsdruck bei  $p_{\text{ex}} \approx 9 \text{ bar}$  liegt. Bei einem  $\text{CH}_4$ -Anteil von  $x_{\text{CH}_4} = 20 \text{ Mol-\%}$  wird  $p_{\text{ex}}$  bereits nach  $t_{\text{ex}} \approx 0,005 \text{ s}$  erreicht. Sowohl  $(dp/dt)_{\text{ex}}$  als auch  $p_{\text{ex}}$  sind deutlich größer als für  $x_{\text{CH}_4} = 10 \text{ Mol-\%}$ . Aufgrund der Oszillationen im Bereich des Druckmaximums ist eine genaue Bestimmung von  $p_{\text{ex}}$  aus dem Diagramm für  $x_{\text{CH}_4} = 20 \text{ Mol-\%}$  nicht ohne Glättung der Kurve möglich. Wie in Abbildung 65 zu erkennen ist, zeigen die verschiedenen Druckaufnehmer für sehr schnelle Reaktionen eine gute Übereinstimmung für die Messung des Druckanstiegs bis zum Erreichen von  $p_{\text{max}}$ .



**Abb. 65:** Druck-Zeit-Verläufe für  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen von  $x_{\text{CH}_4} = 10 \text{ Mol-\%}$  und  $x_{\text{CH}_4} = 20 \text{ Mol-\%}$  in reinem  $\text{O}_2$  bei  $p_0 = 1 \text{ bar}$ , je gemessen mit einem piezoresistiven und einem piezoelektrischen Druckaufnehmer

Für Gemische mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit differieren die Messwerte mitunter auch auf der ansteigenden Seite des Druck-Zeit-Signals. In Abbildung 66 sind die Druck-Zeit-Kurven für zwei Beispiele aufgeführt.



**Abb. 66:** Druck-Zeit-Verläufe für  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen von  $x_{\text{CH}_4} = 57 \text{ Mol-\%}$  bei  $p_0 = 1 \text{ bar}$  und  $x_{\text{CH}_4} = 67 \text{ Mol-\%}$  bei  $p_0 = 5 \text{ bar}$  in reinem  $\text{O}_2$ , je gemessen mit einem piezoresistiven und einem piezoelektrischen Druckaufnehmer

Für  $x_{\text{CH}_4} = 57$  Mol-% bei  $p_0 = 1$  bar wird der Explosionsdruck nach  $t_{\text{ex}} = 0,08$  s erreicht. Ausgewertet mit dem Viewer 1.2 ergibt sich für den piezoresistiven Druckaufnehmer ein Druckanstieg von  $(dp/dt)_{\text{ex}} = 820$  bar/s und ein Explosionsdruck von  $p_{\text{ex}} = 13,5$  bar. Nach dem Messsignal des piezoelektrischen Sensors liegt der Druckanstieg bei  $(dp/dt)_{\text{ex}} = 520$  bar/s und der Explosionsdruck bei  $p_{\text{ex}} = 10,7$  bar.

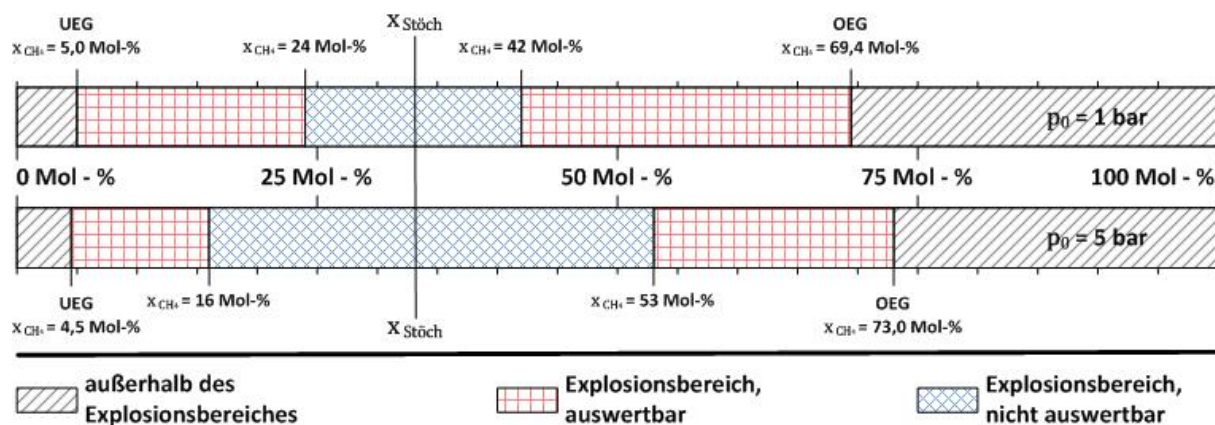
Ähnliche Abweichungen ergeben sich auch für das zweite Beispiel bei  $p_0 = 5$  bar und  $x_{\text{CH}_4} = 67$  Mol-%. Bei einem piezoelektrischen Druckaufnehmer wird an der Oberfläche des Piezokristalls eine Ladung erzeugt, welche proportional zur Druckänderung ist. Diese Druckänderung muss mit einer Mindestgeschwindigkeit erfolgen, damit die korrekte Ladung proportional zur Druckänderung generiert wird. Daher sind für langsame Druckänderungen piezoelektrische Druckaufnehmer nicht geeignet. Piezoresistive Drucksensoren geben eine Spannung entsprechend dem anstehenden Druck aus, wodurch auch statische Drücke und langsame Druckanstiege korrekt gemessen werden können.

Nach dem Erreichen der Druckmaxima fällt die Messkurve für den piezoelektrischen Druckaufnehmer deutlich stärker ab als für den piezoresistiven Messsensor (vgl. Abb. 65 und 66). Dieser Abfall ist umso deutlicher, je steiler der Druckanstieg zuvor ist. Für  $x_{\text{CH}_4} = 20$  Mol-% fällt das Signal bis unter die Nulllinie. Durch auftretende Leckströme kommt es zur Verminderung der erzeugten elektrischen Ladung auf der Oberfläche des Piezokristalls. Dadurch sinkt der gemessene Druck unterhalb des real anstehenden Drucks. Weiterhin wird der Sensor durch die Reaktion im Zündgefäß erwärmt. Piezoelektrische Sensoren zeigen bei höheren Temperaturen systematisch geringere Werte an. Dieser Effekt kann so stark sein, dass der Piezokristall ein Signal erzeugt, welches einem „negativen Druck“ entspricht [15] (siehe Abbildung 65: schwarze Kurve). Für die Bestimmung der STK  $p_{\text{ex}}$  und  $(dp/dt)_{\text{ex}}$  wird lediglich das Signal des Druckanstiegs bis zum Maximum benötigt. Die abfallende Seite des Druck-Zeit-Signals ist nicht von Bedeutung.

Die Wahl eines geeigneten Druckaufnehmers sollte anhand der zu erwartenden Werte für  $(dp/dt)_{\text{ex}}$  und  $p_{\text{ex}}$  bzw.  $t_{\text{ex}}$  erfolgen. Für Gemische mit langsameren Reaktionen eignen sich eher piezoresistive Druckaufnehmer. In diesem Bereich liegen die Messwerte piezoelektrischer Sensoren systematisch zu niedrig. Bei schnelleren Reaktionen zeigen die piezoelektrischen und piezoresistiven Sensoren eine bessere Übereinstimmung. Aufgrund der wesentlich höheren Resonanzfrequenz der verwendeten piezoelektrischen Druckaufnehmer (vgl. Pkt. 4.2.2) sind diese für die Aufzeichnung sehr schneller Vorgänge besser geeignet. Weiterhin sind piezoresistive Drucksensoren anfälliger für Beschädigungen durch schnelle Druckstöße. Für die Messung des zeitlichen Drucksignals von sehr schnellen Reaktionen eignen sich daher eher piezoelektrische Druckmesssensoren.



Aus den gemessenen Druck-Zeit-Verläufen wurden mit dem Programm Viewer 1.2 (vgl. Abs. 4.6) die zeitlichen Explosionsdruckanstiege (vgl. Pkt. 2.3.5) bestimmt. Die ermittelten Werte sind in Anhang 17 aufgeführt. Generell hat sich gezeigt, dass eine Auswertung der Druck-Zeit-Verläufe nur bis zu einer Oszillationsamplitude von 30 %, bezogen auf den Explosionsdruck, möglich ist. Für die durchgeführten Zündversuche sind die auswertbaren Bereiche in Abbildung 67 dargestellt. Die schnellsten Reaktionen treten in Gemischen kurz oberhalb des stöchiometrischen Verhältnisses auf (vgl. Abb. 9, Pkt. 3.1.4). Der Bereich mit den nicht auswertbaren Gemischen ist nahezu symmetrisch um das stöchiometrische Verhältnis angeordnet, für  $p_0 = 5$  bar mit einer leichten Verschiebung zur brennstoffreichen Seite. Durch die Erweiterung des Explosionsbereiches ist auch der nicht auswertbare Bereich für  $p_0 = 5$  bar deutlich größer. Der höhere Anfangsdruck führt auch zu absolut höheren Werten für  $(dp/dt)_{ex}$ , wobei die (um den Anfangsdruck) reduzierten Explosionsdruckanstiege  $(dp/dt)_{ex\ red}$  für  $p_0 = 5$  bar geringer sind (vgl. Anhang 18). Mit den höheren Werten für  $(dp/dt)_{ex}$  nehmen auch die Instabilitäten in der expandierenden Flammenoberfläche zu.



**Abb. 67:** Zündversuche mit  $CH_4/O_2$ -Gemischen, dargestellt je die Grenzen des Explosionsbereiches (für  $p_0 = 1$  bar eigene Werte (vgl. Pkt. 5.4.1), für  $p_0 = 5$  bar [86]) und die Grenzen des auswertbaren Bereiches zur Bestimmung von  $p_{ex}$  und  $(dp/dt)_{ex}$  aus dem Druck-Zeit-Signal (Kriterium: Oszillationsamplitude gleich  $0,3 \cdot p_{ex}$ )

Neben den mit dem Viewer 1.2 bestimmten Werten für  $(dp/dt)_{ex}$  finden sich im Anhang 17 auch die entsprechenden  $K_G$ -Werte nach Gleichung 1 (vgl. Pkt. 2.3.5). Um die ermittelten Werte für die verschiedenen Anfangsdrücke miteinander vergleichen zu können, wurden zusätzlich die um den Anfangsdruck reduzierten Werte  $(dp/dt)_{ex\ red}$  und  $K_{G\ red}$  bestimmt. Diese sind je für den piezoelektrischen und piezoresistiven Druckaufnehmer ebenfalls in Anhang 17 aufgeführt. Ein Vergleich mit Ergebnissen aus ähnlichen Versuchen (andere Volumina, größere Schrittweite) zeigt eine gute Übereinstimmung [86]. Im Anhang 19 sind die mit dem Viewer 1.2 ausgewerteten Ergebnisse für  $(dp/dt)_{ex}$  noch einmal vergleichend für den piezoresistiven und den piezoelektrischen Druckaufnehmer aufgeführt (oben links). Im

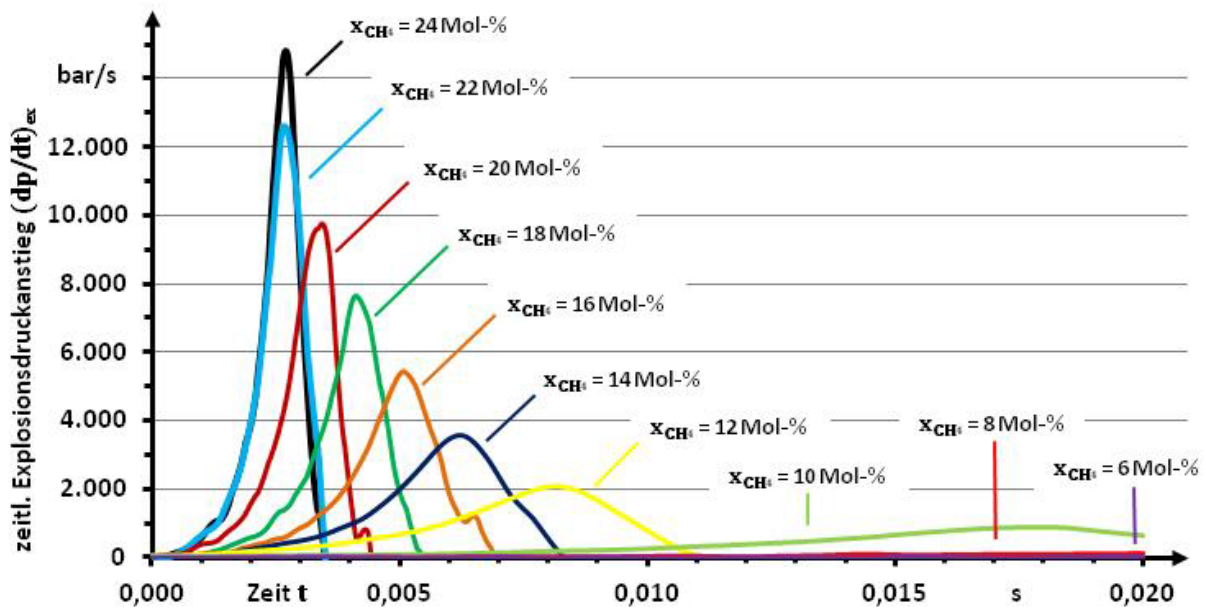
Vergleich zu  $p_0 = 1$  bar kommt es für  $p_0 = 5$  bar deutlich früher (ausgehend von den Explosionsgrenzen) zu stärkeren Druckanstiegen, insbesondere für brennstoffreiche Gemische. Durch die höhere Gemischdichte und die damit verbundene höhere Wärmefreisetzung kommt es bei gleicher Zusammensetzung und höherem Anfangsdruck zu heftigeren Reaktionen.

Bis zu einem Druckanstieg von  $(dp/dt)_{ex} = 10.000$  bar/s zeigen die ermittelten Werte für beide Druckaufnehmer eine gute Übereinstimmung. Für  $(dp/dt)_{ex} > 20.000$  bar/s weichen die Ergebnisse mitunter deutlich ab. Teilweise sind die Werte des piezoelektrischen Druckaufnehmers deutlich höher (magerer Bereich,  $p_0 = 5$  bar). Für andere Messreihen sind wiederum die Ergebnisse des piezoresistiven Druckaufnehmers höher (magerer Bereich,  $p_0 = 1$  bar). Ursächlich für die Abweichungen ist die bereits beschriebene unterschiedliche Eignung für langsamere und schnellere Reaktionen. Ein weiterer Grund ist die Genauigkeit der verwendeten Auswertesoftware Viewer 1.2. Die Abweichungen zwischen den zwei Sensoren werden umso größer, je höher die absoluten Werte für die Drucksteigerung sind und damit auch die Oszillationsamplituden. Im Viewer 1.2 wird ein Graph für die Drucksteigerung in Abhängigkeit zur Werteanzahl für die Regression angezeigt (vgl. Abs. 4.6). In diesem ist nicht immer eindeutig ein Bereich zu erkennen, in welchem der Druckanstieg näherungsweise unabhängig zur Werteanzahl ist.

Daher wurden in einem zweiten Schritt die Druck-Zeit-Signale ein weiteres Mal mit dem Programm BVCID ausgewertet (vgl. Abs. 4.6). Die ermittelten Werte für  $(dp/dt)_{ex}$ ,  $(dp/dt)_{ex\ red}$ ,  $K_G$  und  $K_{G\ red}$  finden sich je für den piezoresistiven und den piezoelektrischen Druckaufnehmer in Anhang 18. Exemplarisch sind in Abbildung 68 die Druckanstiegsraten in Abhängigkeit zur Zeit für  $CH_4/O_2$ -Gemische in Abhängigkeit des  $CH_4$ -Anteils bei  $p_0 = 1$  bar im mageren Bereich für den piezoelektrischen Druckaufnehmer dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich der Zeitpunkt, bis  $(dp/dt)_{ex}$  erreicht wird, verkürzt, je näher sich das Gemisch der stöchiometrischen Zusammensetzung annähert. Gleichzeitig nehmen die Werte für  $(dp/dt)_{ex}$  deutlich zu.

Mit BVCID ausgewertet, zeigen die zwei verschiedenen Druckaufnehmer eine bessere Übereinstimmung (vgl. Anhang 19, links unten). Allerdings wird auch hier deutlich, dass mit piezoelektrischen Druckaufnehmern bei langsamen Druckanstiegen zu niedrige Werte gemessen werden. Wie bereits für den Viewer 1.2 sind die größten Abweichungen auch für die absolut größten Druckanstiege feststellbar. Für zeitliche Druckanstiege von  $(dp/dt)_{ex} \geq 12.000$  bar/s liegen die Abweichungen bei  $\Delta(dp/dt)_{ex} < 1.500$  bar/s, wohingegen die Ergebnisse für die zwei Druckaufnehmer nach dem Viewer 1.2 um bis zu  $\Delta(dp/dt)_{ex} < 19.200$  bar/s differieren. Insgesamt zeigen die mit BVCID ausgewerteten Ergebnisse eine wesentlich bessere Konsistenz gegenüber dem Viewer 1.2. Die Ursache für die Abweichungen bei den sehr

schnellen Reaktionen liegt in den unterschiedlichen Auswerteverfahren. Wie bereits erläutert, ist insbesondere für schnelle Reaktionen mit dem Viewer 1.2 nicht immer eindeutig ein Bereich zu erkennen, in dem das Ergebnis unabhängig zur Werteanzahl der linearen Regression ist. Mit BVCID kann für die Glättung sowohl die Anzahl der Werte für die Polynomannpassung als auch die Anzahl für die Mittelwertbildung variiert werden, bis eine gute Übereinstimmung erreicht wird. Den größeren Einfluss auf die geglättete Kurve hat die Anzahl der Werte für die Polynomannpassung. Aus den geglätteten Kurven kann im Anschluss sehr gut der Druckanstieg zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden (vgl. Beispiel Abb. 68).



**Abb. 68:** Zeitlicher Explosionsdruckanstieg  $(dp/dt)_{ex}$  für  $CH_4/O_2$ -Gemische bei  $p_0 = 1$  bar in Abhängigkeit zur Zeit  $t$  und der  $CH_4$ -Konzentration  $x_{CH_4}$ , Druck-Zeit-Kurven gemessen mit piezoelektrischem Druckaufnehmer, Werte geglättet und berechnet mit BVCID, Anzahl der Werte für die Polynomannpassung: 100, Anzahl der Werte für die Mittelwertbildung: 5 - 10

Auch der direkte Vergleich zwischen den zwei verschiedenen Auswertemethoden zeigt den deutlichen Unterschied. Dazu sind in Anhang 19 noch einmal die ausgewerteten Ergebnisse für  $(dp/dt)_{ex}$  als Vergleich zwischen dem Viewer 1.2 und BVCID aufgeführt (vgl. Anhang 19: rechts oben für piezoresistiven Druckaufnehmer, rechts unten piezoelektrischer Druckaufnehmer). Im Bereich für  $(dp/dt)_{ex} < 5.000$  bar/s stimmen die Ergebnisse der unterschiedlichen Auswerteverfahren noch gut überein. Für höhere zeitliche Druckanstiege sind die Ergebnisse mit dem Viewer 1.2 systematisch höher als mit BVCID, teilweise ( $10.000 \leq \Delta(dp/dt)_{ex} \leq 20.000$ ) bar/s. Der Vergleich zwischen den Druckaufnehmern (vgl. Anhang 19, linke Seite) hat gezeigt, dass die Ergebnisse mit BVCID eine bessere Konsistenz aufweisen. Daher ist nicht davon auszugehen, dass die Ergebnisse mit dem Viewer 1.2 zu niedrig sind. Durch den Viewer 1.2 werden eher systematisch höhere Werte durch das Auswerteverfahren

erzielt. Für die Auswertung des zeitlichen Drucksignals von sehr schnellen Reaktionen hinsichtlich der STK  $(dp/dt)_{ex}$  und  $(dp/dt)_{max}$  eignet sich das Programm BVCID besser als der Viewer 1.2.

Neben dem zeitlichen Explosionsdruckanstieg wird das Druck-Zeit-Messsignal auch zur Bestimmung des Explosionsdrucks  $p_{ex}$  verwendet. In Anhang 20 sind die Explosionsdrücke für den piezoelektrischen und den piezoresistiven Druckaufnehmer dargestellt, je ausgewertet mit Viewer 1.2 und BVCID. Zusätzlich wurde für jede Parameterkonstellation das Explosionsdruckverhältnis  $p_{ex}/p_0$  bestimmt. Für die Auswertung mit dem Viewer 1.2 wurde der Mittelwert aus 21 Werten gebildet. Der höchste Mittelwert ist  $p_{ex}$ . Die Anzahl der Werte für die Mittelwertbildung mit BVCID, neben der Polynomanpassung, war abhängig von der Übereinstimmung der erzeugten Kurve mit den Originalmesswerten. Üblicherweise wurden für die Mittelwertbildung fünf bis zehn Werte verwendet. In Tabelle 40 ist zu erkennen, dass die Ergebnisse mit denen aus ähnlichen Versuchen im Rahmen des SAFEKINEX-Projektes gut übereinstimmen.

**Tab. 40:** Explosionsdruckverhältnis  $p_{ex}/p_0$  für  $CH_4/O_2$ -Gemische (vgl. Anhang 20), zum Vergleich Literaturwerte

	$p_{ex}/p_0$ eigene Werte	$p_{ex}/p_0$ [86]
$x_{CH_4} = 10 \text{ Mol-\%, } p_0 = 1 \text{ bar}$	8,8 - 9,0	9
$x_{CH_4} = 24 \text{ Mol-\%, } p_0 = 1 \text{ bar}$	12,9 - 14,7	-
$x_{CH_4} = 25 \text{ Mol-\%, } p_0 = 1 \text{ bar}$	-	13
$x_{CH_4} = 10 \text{ Mol-\%, } p_0 = 5 \text{ bar}$	8,4 - 9,0	9
$x_{CH_4} = 12 \text{ Mol-\%, } p_0 = 5 \text{ bar}$	10,1 - 10,6	9,5
$x_{CH_4} = 62 \text{ Mol-\%, } p_0 = 5 \text{ bar}$	9,0 - 10,0	9,5

Im Anhang 21 sind die Ergebnisse grafisch aufgeführt. Zum einen sind diese als Vergleich zwischen dem piezoelektrischen und dem piezoresistiven Druckaufnehmer, je für den Viewer 1.2 und für BVCID, dargestellt (vgl. Anhang 21, links). Zum anderen werden die beiden Auswerteprogramme auch für  $p_{ex}$  miteinander verglichen (vgl. Anhang 21, rechts). In den Ergebnissen wird noch einmal deutlich, dass piezoelektrische Druckaufnehmer für die Druckmessung von langsamen Reaktionen nicht geeignet sind. Teilweise liegt der ermittelte Explosionsdruck für den piezoelektrischen Sensor  $\Delta p_{ex} = 10 \text{ bar}$  unterhalb des Wertes für den piezoresistiven Druckaufnehmer. Je weiter sich die Gemischzusammensetzung in Richtung der Stöchiometrie verschiebt und die Druckanstiege schneller werden, umso besser stimmen die Ergebnisse überein. Der Vergleich zwischen den zwei Auswerteprogrammen zeigt nahezu durchgehend eine sehr gute Übereinstimmung. Lediglich für Gemische, welche bei  $p_0 = 5 \text{ bar}$  weit im Explosionsbereich liegen, ergibt die Auswertung mit dem Viewer 1.2 auch für den Explosionsdruck zu hohe Werte ( $0,5 \leq \Delta(p_{ex}/p_0) \leq 0,7$ ).

Über alle Druckanstiegsgeschwindigkeiten hat sich gezeigt, dass die Auswertung mit dem Programm BVCID besser geeignet ist. Die Ergebnisse mit diesem Programm (vgl. Anhang 18 und 20) zeigen im Bereich  $(5000 \leq (dp/dt)_{ex} \leq 12.000)$  bar/s eine sehr gute Übereinstimmung für die piezoelektrischen und piezoresistiven Druckaufnehmer. Mit den piezoelektrischen Messsensoren werden ab  $(dp/dt)_{ex} \approx 5000$  bar/s korrekte Werte ausgegeben. Die verwendeten piezoresistiven Druckaufnehmer (vgl. Pkt. 4.2.2) können für zeitliche Druckanstiege von mindestens  $(dp/dt)_{ex} = 10.000$  (bar/s) verwendet werden, ohne zerstört zu werden.

### **5.4.3 Sicherheitstechnische Erkenntnisse für die Versuchsdurchführung bei hohen Anfangsdrücken und/oder in sauerstoffreichen Gemischen**

Oberste Priorität bei der Bestimmung von STK hat die sichere Handhabung der Stoffe und Apparaturen. Die in den bisher genormten Bestimmungsverfahren für atmosphärische Bedingungen beschriebenen Sicherheitsvorkehrungen (EN 14756 (Abschnitt 8) [40], EN 15967 (Abschnitt 4.2.7) [58], EN 1839 (Anhang D) [12]) gelten auch unter nichtatmosphärischen Bedingungen. Im experimentellen Aufbau und der Versuchsdurchführung der vorliegenden Arbeit wurden diese Sicherheitsaspekte berücksichtigt.

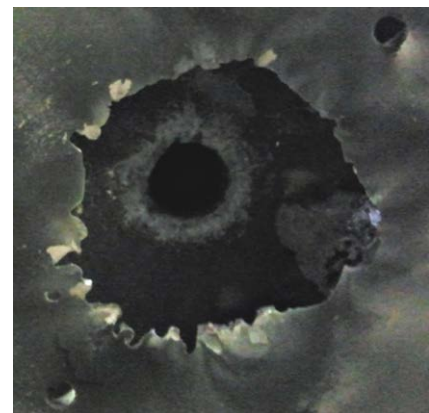
Darüber hinaus kommt es gerade in Gemischen mit reinem Sauerstoff und/oder bei erhöhten Anfangsdrücken zu deutlich höheren Explosionsdrücken (vgl. Pkt. 2.3.5) und zu detonativen Reaktionsverläufen (vgl. Pkt. 3.1.4). Die höheren Explosionsdrücke müssen zum einen bei der Auslegung der Autoklaven berücksichtigt werden und zum anderen bei der Konzeptionierung der Versuchsstände. Grundsätzlich sollte immer auch ein eventuelles Versagen eines Anlagenbauteils sowie ein Gemischaustritt in die Gefährdungsbeurteilung einbezogen werden. Ein wesentlicher Bestandteil des Sicherheitskonzeptes bei den vorgestellten Versuchen ist das Schutzraumprinzip mit der räumlichen Trennung des Versuchsaufbaus vom Bedienstand (vgl. Pkt. 4.2.1). Kommt es durch das Versagen eines Anlagenteils zu einem Gemischaustritt, kann dieses über die fest installierte Abluftanlage abgesaugt werden. Es muss auch berücksichtigt werden, dass sich durch die Erhöhung des Anfangsdrucks die Menge des Brenngas/Oxidator-Gemisches im Gefäß mitunter deutlich erhöht. Gerade mit den Ergebnissen aus dem Abschnitt 5.1 sollten bei hohen Anfangsdrücken möglichst kleine Gefäße verwendet werden.

In sauerstoffreichen Gemischen unter hohem Druck können sich verschiedene Materialien leicht entzünden. Ein Beispiel sind organische Materialien (z. B. Öl, Fett), welche sich durch quasi-adiabatische Druckstöße beim Öffnen und Schließen von Ventilen entzünden können. Daher müssen sämtliche Anlagenteile, welche mit Gemisch in Kontakt kommen, für den Sauerstoffbetrieb gereinigt sein [87]. Für die Überleitung vom Misch- zum Zündautoklav wurde für die Versuche in den Punkten 5.4.1 – 5.4.2 ein spezieller Kompressor für sauerstoff-

haltige Gemische verwendet (Firma Maximator DLE 30-1-GG-S). Mit diesem war es möglich, die Brennstoff/O<sub>2</sub>-Gemische sicher auf bis zu  $p_0 = 50$  bar zu komprimieren.

Während der Versuche zur Bestimmung von  $p_{ex}$  in sauerstoffhaltigen Gemischen (vgl. Pkt. 5.4.2) wurden drei piezoresistive Druckaufnehmer durch sehr schnelle Druckstöße zerstört (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>,  $p_0 = 1$  bar:  $x_{CH_4} = 28$  Mol-% und CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>,  $p_0 = 5$  bar:  $x_{CH_4} = (18; 53)$  Mol-%, vgl. Anhang 18). Um Schäden an der Druckmesstechnik zu vermeiden, sollten für die schnellen und heftigen Reaktionen die besser geeigneten piezoelektrischen Druckaufnehmer verwendet werden.

Der ursprüngliche Versuchsplan sah vor, die Explosionsbereiche für die ternären Systeme CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> bei  $p_0 = 100$  bar zu bestimmen. Bei einem Versuch an der UEG von CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ( $p_0 = 100$  bar,  $x_{CH_4} = 3,6$  Mol-%) kam es zu einer Zündung, wobei der Druck auf  $p \approx 400$  bar anstieg. In der weiteren Folge kam es zu einem Sauerstoffausbrand des Zünders mit anschließender Druckentlastung in den Versuchsraum. Der entweichende Überdruck konnte durch die vorhandenen Druckentlastungsflächen im Versuchsraum abgeführt werden. Durch die räumliche Trennung haben sich die Beschädigungen auf den Schutzraum beschränkt. Das austretende Gasgemisch wurde über die Abluftanlage abgesaugt. Der verwendete Autoklav wurde irreparabel beschädigt (vgl. Abb. 69). Wahrscheinliche Ursache für den Sauerstoffausbrand war der Aufbau des Zünders in Verbindung mit dem hohen Sauerstoffanteil im Gemisch. Insbesondere Gemische an der UEG sind durch einen hohen Oxidatoranteil gekennzeichnet, in diesem Fall reiner Sauerstoff. Im Zünder wurde die isolierte Elektrode mit Epoxidharz-Klebstoff in den Gewindestopfen eingeklebt. Die Elektrode war eine M3-Gewindestange aus Messing. Vermutlich sind die Messingelektroden mit der Reaktion im Gasgemisch abgebrannt. Epoxidharz verliert bei hohen Temperaturen seine Festigkeitseigenschaften und kann ebenfalls abbrennen. Im weiteren Verlauf ist die isolierte Messingelektrode mit dem Gewindestopfen ausgebrannt (ähnlich dem Prinzip eines Schneidbrenners).



**Abb. 69:** Ausgebrannte Zünderbohrung (mittig) und weggebrannte Aluminiumplatte des Autoklavenstandes

Für die weiteren Versuche wurde zunächst der Anfangsdruck auf  $p_0 = 50$  bar begrenzt. Der Zünder wurden im Folgenden auf einen Gewindestopfen mit einer Einschraubmöglichkeit für Zündkerzen aufgebaut (vgl. Abb. 25, Pkt. 4.5.1). Dabei ist die Stahlelektrode mit Keramik isoliert. Nach außen erfolgt die Dichtung mit einer metallischen Flachdichtung. Die Elektroden wurden aus Messinggewindestangen M4 hergestellt. Die größeren Gewindestangen zeichnen sich durch nahezu das doppelte Volumen aus. Dadurch sind die Erwärmung durch

den Zündvorgang und auch die Wahrscheinlichkeit für einen Abbrand wesentlich geringer. Vor jedem Zündversuch muss der Draht über die Elektroden neu gelötet werden. Dabei wurden die Elektrodenspitzen jedes Mal gereinigt. Mit diesen konstruktiven und organisatorischen Maßnahmen kam es in den folgenden 130 Zündversuchen mit sauerstoffreichen Gemischen bei  $p_0 = 50$  bar zu keinen Ab- bzw. Ausbränden.

### 5.4.4 Zusammenfassung

Die Bestimmung von STK in sauerstoffreichen Gemischen ist durch eine Reihe von Besonderheiten gekennzeichnet. Bisher gibt es kaum Daten zu Explosionsbereichen bei hohen Anfangsdrücken mit  $O_2$  als Oxidator. Daher wurden die Explosionsbereiche für die ternären Systeme  $CH_4/N_2/O_2$  und  $C_2H_4/N_2/O_2$  bei  $p_0 = 1$  bar und erstmalig auch für  $p_0 = 10$  bar und  $p_0 = 50$  bar bestimmt. Wie bereits bekannt, erweitert sich der Explosionsbereich für die untersuchten Brenngase gegenüber Luft als Oxidator deutlich. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass sich der Explosionsbereich noch einmal signifikant bei einem Anstieg des Anfangsdrucks vergrößert. Durch  $O_2$  als Oxidator und den hohen Druck liegt z. B. die OEG für  $C_2H_4/O_2$  für  $p_0 = 50$  bar bei  $x_{C_2H_4} = 94,7$  Mol-%.

Weiterhin kann anhand der Ergebnisse gezeigt werden, dass sich auch in sauerstoffhaltigen Gemischen mit steigendem Anfangsdruck der Verlauf des oberen Astes des Explosionsbereiches verändert. Für die Bestimmung der SGK wird durch diese Veränderung eine Methode in Anlehnung an das erweiterte Verfahren nach EN 14756 notwendig. Eine Bestimmung nach dem Kurzverfahren ist für sauerstoffhaltige Gemische unter hohen Drücken nicht zu empfehlen. Für die Anwendung des Druckschwellenkriteriums zur Bestimmung der Grenzen des Explosionsbereiches sind die verwendeten piezoresistiven Druckaufnehmer ausreichend.

Neben den Untersuchungen zu den Grenzen des Explosionsbereiches wurden weitere Messungen zu den STK des Explosionsdrucks  $p_{ex}$  und der zeitlichen Druckanstiegsgeschwindigkeit  $(dp/dt)_{ex}$  durchgeführt. Dazu wurden die Druck-Zeit-Signale in  $CH_4/O_2$ -Gemischen bei  $p_0 = 1$  bar und  $p_0 = 5$  bar parallel mit einem piezoresistiven und einem piezoelektrischen Druckaufnehmer dokumentiert. Für Gemische mit einem langsamen Druckanstieg ( $(dp/dt)_{ex} \leq 5000$  bar/s) eignen sich eher piezoresistive Druckaufnehmer, da piezoelektrische systematisch zu niedrige Werte für  $p_{ex}$  und  $(dp/dt)_{ex}$  messen. Für sehr schnelle Reaktionen ( $(dp/dt)_{ex} \geq 10.000$  bar/s) sind piezoelektrische Druckaufnehmer besser geeignet, da piezoresistive Druckaufnehmer anfälliger für Beschädigungen durch schnelle Druckstöße sind. Über den gesamten Bereich des binären  $CH_4/O_2$ -Gemisches zeigt sich, dass Druck-Zeit-Kurven bis zu einer Oszillationsamplitude von 30 %, bezogen auf  $p_{ex}$ , ausgewertet werden können.

Für die Auswertung wurden zwei verschiedene Programme verwendet. Mit dem Programm BVCID wird eine Polynomanpassung durchgeführt. Die Anzahl der Werte für die Polynomanpassung und für die Mittelwertbildung können unabhängig voneinander variiert werden, bis eine gute Übereinstimmung mit den Originalwerten erzielt wird. In den ausgewerteten Versuchen wurde eine Polynomanpassung sechster Ordnung gewählt. Dadurch werden mit diesem Programm sehr gute Ergebnisse erzielt. Selbst sehr schnelle Drucksteigerungen ( $(dp/dt)_{ex} = 25.000 \text{ bar/s}$ ) und hohe Explosionsdrücke ( $p_{ex} > 60 \text{ bar}$ ) sind trotz überlagernder Oszillationen auswertbar. Mit dem zweiten verwendeten Programm werden die Werte für  $(dp/dt)_{ex}$  über eine lineare Regression bestimmt. Die Genauigkeit ist insbesondere von der Anzahl der verwendeten Werte für die lineare Regression abhängig. Im Bereich für  $(dp/dt)_{ex} \leq 10.000 \text{ bar/s}$  werden auch mit diesem Programm gute Ergebnisse erzielt. Für höhere Druckanstiege ist dieses Programm bzw. die Auswertemethode eher nicht geeignet, da systematisch zu hohe Werte bestimmt werden. Für die Auswertung zu  $p_{ex}$  eignen sich bei niedrigeren Drücken beide Programme. Für höhere Explosionsdrücke sind die Ergebnisse mit BVCID genauer.

Mit den vorgestellten Ergebnissen wurde gezeigt, dass auch unter erhöhten Anfangsdrücken und/oder in sauerstoffreichen Gemischen die Bestimmung der STK  $p_{ex}$  und  $(dp/dt)_{ex}$  möglich ist. Bei diesen Versuchen ist darauf zu achten, dass die Sicherheitsvorkehrungen für die Durchführung an die geänderten Versuchsbedingungen angepasst werden. Es müssen sämtliche Anlagenteile für den  $O_2$ -Betrieb ausgelegt und gereinigt sein (z. B. Kompressoren). Dadurch sollen insbesondere Sauerstoffausbrände verhindert werden. Weiterhin muss darauf geachtet werden, dass die Messtechnik für besonders schnelle und heftige Reaktionen ausgelegt ist.



---

## 6 Vorschläge für Bestimmungsverfahren unter nichtatmosphärischen Bedingungen

### 6.1 Explosionsgrenzen und Sauerstoffgrenzkonzentration

In den bisher genormten Verfahren zur Bestimmung der Explosionsgrenzen und der SGK wird derselbe apparative Aufbau verwendet [12] [40]. Auch für nichtatmosphärische Bedingungen ist die Verwendung desselben Aufbaus bzw. Verfahrens möglich. Die Empfehlungen für ein gemeinsames Bestimmungsverfahren beziehen sich im Wesentlichen auf Änderungen gegenüber den genormten Verfahren unter atmosphärischen Bedingungen. Im Ergebnis der in Abschnitt 5 vorgestellten Untersuchungen können die Explosionsgrenzen und die SGK unter anderem mit folgendem Verfahren bestimmt werden:

#### 6.1.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist geeignet für Gemische aus Brenngas, Oxidator und Inertgas bei  $p_0 \leq 50$  bar,  $T_0 \leq 200$  °C, jedoch nicht für schwer zu entzündende Substanzen als Brenngase, wie in der EN 1839, Anhang A beschrieben [12]. Die vorgestellten Verfahren gelten auch für Gemische mit anderen Oxidatoren (z. B.  $N_2O$ , NO,  $Cl_2$ ). Für diese Gemische ist die SGK die Oxidationsmittelgrenzkonzentration. Im Weiteren wird die Grenzkonzentration weiterhin als SGK bezeichnet, obgleich diese auch für andere Oxidatoren gilt.

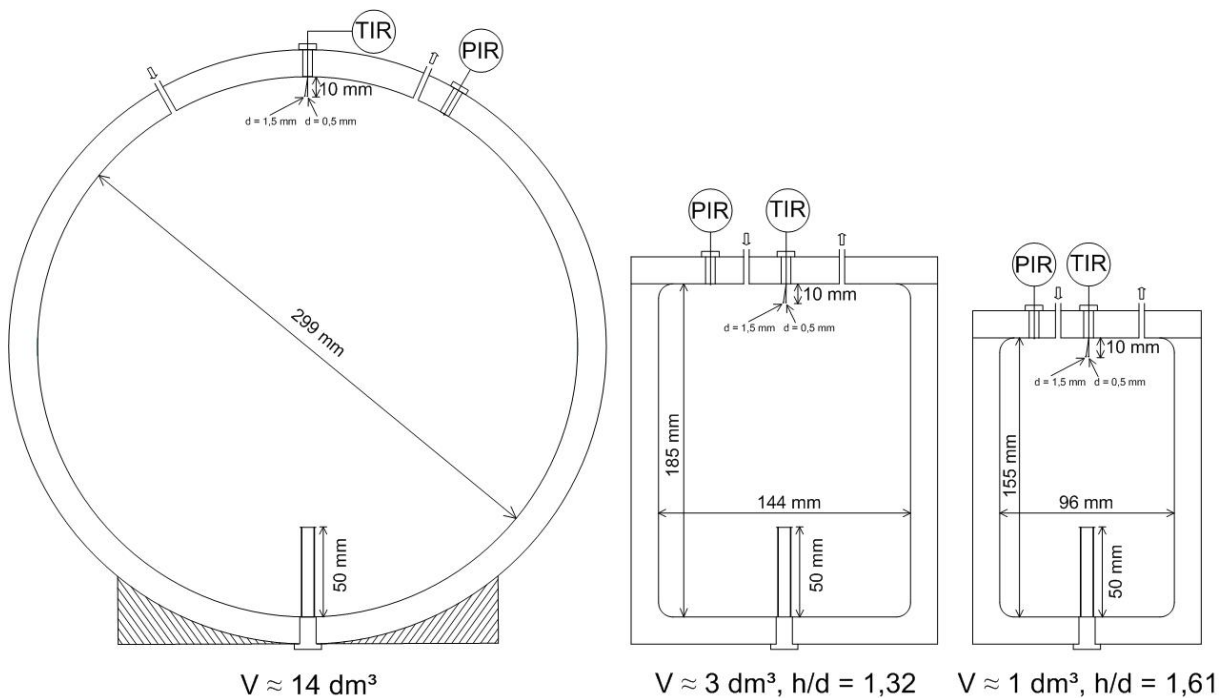
#### 6.1.2 Prüfeinrichtung

- a) Zündgefäß: geschlossenes, druckfestes Gefäß, welches mit allen Anbauteilen dem maximal auftretenden Explosionsdruck standhält
- Dichtungswerkstoffe müssen für die eingesetzten Gemische geeignet sein: in sauerstoffreichen Gemischen öl- und fettfrei, keine organischen Materialien, in Gemischen mit anderen Oxidationsmitteln als Luft (z. B.  $Cl_2$ , NO und  $N_2O$ ) können stark ätzende und korrosive Reaktionsprodukte entstehen
  - Zündgefäßvolumen abhängig vom Anfangsdruck:

$(1 \leq p_0 < 10)$ bar:	$V \geq 11$ dm <sup>3</sup>
$(10 \leq p_0 < 50)$ bar:	$V \geq 3$ dm <sup>3</sup>
$p_0 \geq 50$ bar:	$V \geq 1$ dm <sup>3</sup>
  - Beispiele für mögliche Autoklaven: vgl. Abb. 70
- b) Zünder: explodierender Draht mit Nickelindraht  $d = 0,12$  mm, Elektrodenabstand  $l = 5$  mm,  $E_{Zünd} = (15 \pm 5)$  J, Zündort mittig,  $h = 50$  mm über Boden (vgl. Abb. 70)
- c) Temperiereinrichtung: siehe Punkt 4.1.3.4 der EN 1839 (homogen heizbar, maximale Temperaturdifferenz im Gefäß  $\Delta T = 10$  K) [12], sämtliche Anbauteile und Dichtungswerkstoffe müssen für die Versuchstemperaturen ausgelegt sein, die Druckfestigkeit des Ge-

fäßes mit allen Anbauteilen muss auch unter den erhöhten Anfangstemperaturen für den maximal auftretenden Explosionsdruck gewährleistet sein

- d) Druckmessung: piezoresistiver Druckaufnehmer, Messkopf bündig zur Innenwand, Frequenz des Druckmesssystems  $f \geq 1000$  Hz
- e) Temperaturmessung: Mantelthermoelemente, Typ K, NiCr-Ni, Klasse 1,  $d = 0,5$  mm (Messung Temperaturschwellenkriterium) und  $d = 1,5$  mm (Dokumentation der Anfangstemperatur  $T_0$  und Kontrolle des Thermoelements  $d = 0,5$  mm, ob dieses durch zu hohe Temperaturen beschädigt wurde), Frequenz des Temperaturmesssystems  $f \geq 1000$  Hz, Messort je direkt über dem Zünder in einem Abstand von  $l = 10$  mm zur Autklavoberseite (vgl. Abb. 70)



**Abb. 70:** Schematische Darstellung exemplarischer Zündautoklaven mit Volumina  $V \geq 11$  dm<sup>3</sup>;  $V = 3$  dm<sup>3</sup> und  $V = 1$  dm<sup>3</sup> mit entsprechender Temperatur- und Druckmesstechnik, Zünder ( $h = 50$  mm über Boden)

- f) Gemischherstellung: Partialdruckverfahren (z. B. für Gase in einem separaten Mischautoklav) in Anlehnung an das bestehende Verfahren nach EN 1839 muss die Druckmesskette für die Gemischherstellung eine Genauigkeit von  $\Delta p = \pm 0,005$  bar aufweisen [12]
- insbesondere bei hohen Gemischdrücken ist das Realgasverhalten der Komponenten zu berücksichtigen
  - um auch bei geringeren Gemischdrücken hohe Anfangsdrücke im Zündautoklav zu realisieren, kann für die Überleitung ein Kompressor verwendet werden
  - die Temperatur im Misch- und Zündautoklav muss mindestens  $T = 25$  K oberhalb der Kondensationstemperatur liegen und  $T = 25$  K unterhalb der Zündtemperatur

### 6.1.3 Durchführung

#### a) Explosionsgrenzen:

- Folge von Zündversuchen, in denen der Brenngasanteil variiert wird: an der UEG in Schritten von  $\Delta x_{BG} = 0,2 \text{ Mol-\%}$  (für UEG  $x_{BG} > 2 \text{ Mol-\%}$ ) bzw.  $\Delta x_{BG} = (0,1 \cdot \text{UEG}) \text{ Mol-\%}$  (für UEG  $x_{BG} \leq 2 \text{ Mol-\%}$ ) und an der OEG  $\Delta x_{BG} = 0,5 \text{ Mol-\%}$
- Beginn mit einem Gemisch, welches sicher außerhalb des Explosionsbereiches liegt
- das Kriterium für eine Entzündung ist ein durch die Reaktion eines Teilvolumens des Gemischs verursachter Überdruck von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  oder ein Temperaturanstieg, gemessen mit einem Thermoelement (Typ K,  $d = 0,5 \text{ mm}$ ) über der Zündquelle (vgl. Abb. 70) von  $\Delta T \geq 100 \text{ K}$
- im Vorfeld der Versuche müssen die jeweiligen Blindwerte für die Temperatur- und Druckmessung bestimmt und in den Messungen berücksichtigt werden
- vor einem Versuch sind der Zünd- und ein eventueller Mischautoklav auf einen Druck zu evakuieren, welcher die Zusammensetzung des Prüfgemischs nicht beeinflusst
- nach dem Mischen muss das Gemisch für  $t = 180 \text{ s}$  auf geeignete Weise homogenisiert werden (z. B. Rührer)
- wird eine Mischautoklav verwendet, wird das Gemisch in der Folge in den Zündautoklav übergeleitet, bis der gewünschte Anfangsdruck  $p_0$  erreicht ist, im Weiteren muss für  $t = 60 \text{ s}$  gewartet werden, bis sich das Gemisch in Ruhe befindet
- wird das Zündkriterium bei einem Versuch erfüllt, so sind der Brenngasanteil an der UEG um eine Schrittweite zu verringern, an der OEG um eine Schrittweite zu erhöhen und in der Folge vier Bestätigungsversuche durchzuführen
- die Explosionsgrenze ist einheitlich das Gemisch, bei dem es bei fünffacher Versuchsdurchführung gerade zu keiner Entzündung mehr kommt

#### b) SGK:

- die Verfahrensweise mit Kurzverfahren und erweitertem Verfahren kann in Anlehnung an das bestehende Verfahren nach EN 14756, Punkt 6.2 erfolgen [40]
- das Kriterium für eine Entzündung ist ein durch das Gemisch verursachter Überdruck von  $p_{ex}/p_0 \geq 1,02$  oder ein Temperaturanstieg, gemessen mit einem Thermoelement (Typ K,  $d = 0,5 \text{ mm}$ ) über der Zündquelle (vgl. Abb. 70) von  $\Delta T \geq 100 \text{ K}$
- es muss berücksichtigt werden, dass sich die SGK mit steigendem Anfangsdruck vom Scheitelpunkt des ternären Explosionsbereiches (Bestimmung nach Kurzverfahren EN 14756) auf den oberen Ast verschieben kann (Bestimmung mit erweitertem Verfahren)
- die Grenzkonzentration ist einheitlich das Gemisch, bei dem es bei fünffacher Versuchsdurchführung gerade zu keiner Entzündung mehr kommt

- die Angabe des Ergebnisses (Grenzkonzentration) ist nur bei gleichzeitiger Angabe des Oxidators (z. B. Luft, andere O<sub>2</sub>/Inertgas-Gemische, Cl<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O) sowie den weiteren Bestandteilen des Gemisches zulässig

### 6.2 Explosionsdruck und zeitlicher Druckanstieg

In dem bisher genormten Verfahren zur Bestimmung des Explosionsdrucks bzw. des maximalen Explosionsdrucks und des zeitlichen Druckanstiegs bzw. des maximalen zeitlichen Druckanstiegs wird derselbe apparative Aufbau verwendet [58]. Auch für nichtatmosphärische Bedingungen ist die Verwendung desselben Aufbaus bzw. Verfahrens möglich. Die Empfehlungen für ein gemeinsames Bestimmungsverfahren beziehen sich im Wesentlichen auf Änderungen gegenüber den genormten Verfahren unter atmosphärischen Bedingungen. Im Ergebnis der in Abschnitt 5 vorgestellten Untersuchungen können Explosionsdrücke und zeitliche Druckanstiege unter anderem mit folgendem Verfahren bestimmt werden.

#### 6.2.1 Anwendungsbereich

Gemische aus Brenngas, Oxidator und Inertgas bei  $p_0 \leq 5$  bar.

#### 6.2.2 Prüfeinrichtung

- Explosionsgefäß: geschlossenes, druckfestes Gefäß, welches mit allen Anbauteilen dem maximal auftretenden Explosionsdruck standhält, insbesondere in Gemischen mit anderen Oxidatoren (z. B. reiner Sauerstoff, NO, N<sub>2</sub>O) muss berücksichtigt werden, dass es auch zu detonativen Reaktionsverläufen kommen kann
  - Dichtungswerkstoffe müssen für die eingesetzten Gemische geeignet sein: in sauerstoffreichen Gemischen öl- und fettfrei, keine organischen Materialien, in Gemischen mit anderen Oxidationsmitteln als Luft (z. B. Cl<sub>2</sub>, NO und N<sub>2</sub>O) können stark ätzende und korrosive Reaktionsprodukte entstehen
  - Volumen: in Anlehnung an das bestehende Verfahren für atmosphärische Bedingungen nach EN 15967: ein druckfestes, zylinder- oder kugelförmiges Explosionsgefäß mit  $V \geq 5$  dm<sup>3</sup>, wenn zylinderförmig dann  $h/d = 1$
- Zünder: explodierender Draht mit Nickelindraht  $d = 0,12$  mm, Elektrodenabstand  $l = 5$  mm,  $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5)$  J, Zündort: sowohl im Durchmesser als auch in der Höhe mittig im Gefäß
- Druckmessung: die Druckmesskette besteht aus Druckaufnehmer, Verstärker und Messwertaufzeichnung
  - für Gemische mit einem zu erwartenden Druckanstieg von  $(dp/dt)_{\text{ex}} \leq 5000$  bar/s ist ein piezoresistiver Druckaufnehmer zu verwenden
  - für Gemische mit einem zu erwartenden Druckanstieg von  $(dp/dt)_{\text{ex}} \geq 10.000$  bar/s ist ein piezoelektrischer Druckaufnehmer zu verwenden

- der Messkopf des Druckaufnehmers muss bündig zur Innenwand verbaut sein
  - die sonstigen Anforderungen hinsichtlich der Druckmesstechnik können aus dem bestehenden Verfahren für atmosphärische Bedingungen nach EN 15967 übernommen werden
- e) Temperaturmessung: Mantelthermoelemente, Typ K, NiCr-Ni, Klasse 1,  $d = 1,5 \text{ mm}$
- f) Gemischherstellung: Partialdruckverfahren (z. B. für Gase in einem separaten Mischautoklav) in Anlehnung an das bestehende Verfahren nach EN 15967 muss die Druckmesskette für die Gemischherstellung eine Genauigkeit von  $\Delta p = \pm 0,005 \text{ bar}$  haben [58]
- insbesondere bei hohen Gemischdrücken ist das Realgasverhalten der Komponenten zu berücksichtigen
  - um auch bei geringeren Gemischdrücken hohe Anfangsdrücke im Zündautoklav zu realisieren, kann für die Überleitung ein Kompressor verwendet werden
  - die Temperatur im Misch- und Zündautoklav muss mindestens  $T = 25 \text{ K}$  oberhalb der Kondensationstemperatur liegen und  $T = 25 \text{ K}$  unterhalb der Zündtemperatur

### 6.2.3 Durchführung

- vor einem Versuch ist sowohl der Zünd- als auch ein eventueller Mischautoklav auf einen Druck zu evakuieren, welcher die Zusammensetzung des Prüfgemischs nicht beeinflusst
- nach dem Einfüllen der einzelnen Komponenten muss das Gemisch für  $t = 180 \text{ s}$  auf geeignete Weise homogenisiert werden (z. B. Rührer)
- wird eine Mischautoklav verwendet, wird das Gemisch in der Folge in den Zündautoklav übergeleitet, bis der gewünschte Anfangsdruck  $p_0$  erreicht ist, im Weiteren muss für  $t = 120 \text{ s}$  gewartet werden, bis sich das Gemisch in Ruhe befindet
- nach der Zündung wird der Druck-Zeit-Verlauf im Zündgefäß dokumentiert
- die Bestimmung von  $(dp/dt)_{ex}$ ,  $(dp/dt)_{max}$ ,  $p_{ex}$  und  $p_{max}$  erfolgt aus den gleichen Druck-Zeit-Messwerten
- für die Bestimmung von  $(dp/dt)_{max}$  und  $p_{max}$  kann die Vorgehensweise aus dem bisherigen genormten Verfahren für atmosphärische Bedingungen übernommen werden (EN 15967)

### 6.2.4 Auswertung

- prinzipiell können die Druck-Zeit-Kurven in Anlehnung an das bestehende Verfahren für atmosphärische Bedingungen nach EN 15967 ausgewertet werden
- weist die Druck-Zeit-Kurve Oszillationen auf, kann es notwendig sein, diese zu glätten
- es sind nur Druck-Zeit-Kurven bis zu einer Oszillationsamplitude von 30 %, bezogen auf  $p_{ex}$ , auswertbar
- für sehr schnelle zeitliche Druckanstiege ( $(dp/dt)_{ex} \geq 10.000 \text{ bar/s}$ ) ist eine Auswertung zu bevorzugen, welche auf einer Polynomannpassung und Mittelwertbildung beruht (z. B. Programm BVCID [96])

---

## 7 Ausblick

Sicherheitstechnische Kenngrößen (STK) sind die Grundlage für die Bewertung qualitativer und quantitativer Explosionsrisiken. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zu Bestimmungsverfahren für Explosionsgrenzen, die Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK), den maximalen Explosionsdruck und den maximalen zeitlichen Explosionsdruckanstieg durchgeführt. Eine Vielzahl von Untersuchungen hat bisher gezeigt, dass sich STK unter nichtatmosphärischen Bedingungen quantitativ verändern. Viele Prozesse in der chemischen Industrie werden unter nichtatmosphärischen Bedingungen betrieben. Mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die vorhandenen Bestimmungsverfahren für atmosphärische Bedingungen auch für nichtatmosphärische Bedingungen adaptiert werden können. Gerade im Explosionsschutz ist es wichtig, dass die ermittelten Werte zuverlässig und vergleichbar sind. Mit einheitlichen, genormten Bestimmungsverfahren wird eine höhere Konsistenz der Datenlage erreicht, was wiederum zu einem höheren Sicherheitsniveau im Explosionsschutz führt.

Im Weiteren sollten die Ergebnisse der Arbeit in konkreten Bestimmungsapparaturen umgesetzt werden. Ein Beispiel wäre eine Apparatur zur Bestimmung der Explosionsgrenzen und SGK für hohe Drücke, Temperaturen und sauerstoffreiche Gemische. Dabei sollten kleinere Gefäße in Abhängigkeit des Ausgangsdrucks verwendet werden. Die Bestimmung sollte mit dem geänderten Zündkriterium erfolgen. Je nach Anfangsdruck ist die Zündung mit verschiedenen Zündern möglich. Mit dieser Apparatur sollten die Explosionsbereiche für eine Reihe bereits bekannter Gemische überprüft werden. Zusätzlich sollten weitere, noch nicht bekannte Explosionsbereiche ermittelt werden, z. B. von sauerstoffhaltigen Gemischen bei hohen Drücken. Je mehr Ergebnisse vorhanden sind, umso eher lässt sich ein einheitliches Verfahren etablieren.

Weiterhin sollten die Untersuchungsergebnisse in konkrete Normen überführt werden. Hier sollte zunächst auch mit einem exemplarischen Bestimmungsverfahren begonnen werden, z. B. ebenfalls für Explosionsgrenzen. Mit der Erweiterung des Anwendungsbereiches auf nichtatmosphärische Bedingungen dürfte sowohl der Normungsaufwand als auch der konkrete Umfang der erstellten Normen deutlich ansteigen. Durch die Begleitung des Forschungsvorhabens durch den DIN-Normenausschuss NA 095-02-09 AA konnte bereits eine Reihe von Ergebnissen vorgestellt und diskutiert werden. Dieser Normenausschuss ist das Spiegelgremium zum europäischen Ausschuss CEN TC 305/WG 1. Über diesen können die Normenvorschläge in das zuständige europäische Normungskomitee eingebracht werden.

---

## 8 Verzeichnisse

### 8.1 Literaturverzeichnis

- [1] **J. C. Coco:** *The 100 Largest Losses 1972-2001 - Large Property Damage Losses in the Hydrocarbon-Chemical Industries.*, 2003, [http://www.equityeng.com/sites/default/files/reports/M&M-article\\_452602.pdf](http://www.equityeng.com/sites/default/files/reports/M&M-article_452602.pdf)
- [2] **Richtlinie 2014/34/EU** des europäischen Parlaments und des Rates vom 26. Februar 2014 zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen (Neufassung), (ABl. L 218 vom 13.8.2008, S. 82)
- [3] **Richtlinie 1999/92/EG** des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 1999 über Mindestvorschriften zur Verbesserung des Gesundheitsschutzes und der Sicherheit der Arbeitnehmer, die durch explosionsfähige Atmosphären gefährdet werden können (ABl. L 23 vom 28.1.2000, S. 57)
- [4] **Handbook of Explosion Prevention and Protection**, editor: M. Hattwig and H. Steen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004, ISBN 3-527-30718-4
- [5] **F. Van den Schoor, F. Verplaetsen:** *The upper flammability limit of methane/hydrogen/air mixtures at elevated pressures and temperatures*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, pp. 2548, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.053
- [6] **I. Wierzba, B. B. Ale:** *Rich flammability limits of fuel mixtures involving hydrogen at elevated temperatures*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 25, pp. 75, 2000, doi: 10.1016/s0360-3199(99)00009-9
- [7] **A. A. Pekalski, H. P. Schildberg, P. S. D. Smallegange, S. M. Lemkowitz, J. F. Zevenbergen, M. Braithwaite, H. J. Pasman:** *Determination of the explosion behaviour of methane and propene in air or oxygen at standard and elevated conditions*, Process Safety and Environmental Protection, vol. 83, pp. 421, 2005, doi: 10.1205/psep.04211
- [8] **E. Brandes, V. Schröder:** *Explosionsgrenzen bei nichtatmosphärischen Bedingungen*, Chemie Ingenieur Technik, vol. 81, pp. 153, 2009, doi: 10.1002/cite.200800143
- [9] **E. Brandes, W. Hirsch, T. Stolz:** *Autoignition Temperatures for Mixtures of Flammable Liquids with Air at Elevated Pressures*, 3 rd European Combustion Meeting (ECM), Louvain-la-Neuve (Belgium), 2005
- [10] **V. Schröder, B. Emonts, H. Janßen, H. P. Schulze:** *Explosion Limits of Hydrogen/Oxygen Mixtures at Initial Pressures up to 200 bar*, Chemical Engineering & Technology, vol. 27, pp. 847, 2004, doi: 10.1002/ceat.200403174
- [11] **SAFEKINEX (2013):** <http://www.morechemistry.com/SAFEKINEX/>
- [12] **DIN EN 1839:** *Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen*; 2012
- [13] **ASTM E681 - 09:** *Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases)*; 2009
- [14] **ASTM E918 - 83:** *Standard Practice for determining Limits of Flammability of Chemicals at Elevated Temperature and Pressure*; 1983

- [15] **SAFEKINEX-Project:** *Report on experimentally determined explosion limits, explosion pressures and rates of explosion pressure rise - Part 1: methane, hydrogen and propylene*, Contractual deliverable No. 8, 2006, <http://www.morechemistry.com/SAFEKINEX/deliverables/44.Del.%20No.%208.pdf>
- [16] **ASTM E2079 - 00:** *Standard Test Methods for Limiting Oxygen (Oxidant) Concentration in Gases and Vapors*; 2000
- [17] **BMWi:** *TNS – Transfer von FuE-Ergebnissen durch Normung und Standardisierung*, 2012, <https://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/Publikationen/Technologie-und-Innovation/tns-transfer-fue-ergebnissen-normung-standardisierung.property=pdf,bereich=bmwi,sprache=de,rwb=true.pdf>
- [18] **E. Balcazar:** *Explosionsbereiche von Brenngasen in Gemischen aus Sauerstoff und Stickstoff bei nicht-atmosphärischen Bedingungen*; Masterarbeit, Freie Universität Berlin, 2013
- [19] **C. Rundel:** *Charakterisierung von verschiedenen Zündquellen zur Bestimmung von sicherheitstechnischen Kenngrößen bei nicht-atmosphärischen Bedingungen*; Masterarbeit, Technische Universität Berlin, 2013
- [20] **C. Papp, E. Brandes, W. Hirsch, M. Marx:** *Autoignition temperatures of flammable liquids in closed vessels*, 9 th International Symposium on Hazard, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions, Krakau, 2012
- [21] *Elfte Verordnung zum Produktsicherheitsgesetz (**Explosionsschutzverordnung**)*, vom 12. Dezember 1996, (BGBl. I S. 1914), (BGBl. I S. 2178)
- [22] *Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Bereitstellung von Arbeitsmitteln und deren Benutzung bei der Arbeit, über Sicherheit beim Betrieb überwachungsbedürftiger Anlagen und über die Organisation des betrieblichen Arbeitsschutzes (**Betriebssicherheitsverordnung - BetrSichV**)*, vom 27. September 2002, (BGBl. I S. 3777), (BGBl. I S. 2178)
- [23] *Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (**Gefahrstoffverordnung - GefStoffV**)*, vom 26. November 2010, (BGBl. I S 1643), (BGBl. I S 1622)
- [24] **Technische Regeln für Betriebssicherheit 2152 - Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre - Allgemeines -**, vom 2. Juni 2006, (Bundesanzeiger Nr. 103a)
- [25] **Technische Regeln für Betriebssicherheit 2152 Teil 1 - Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre - Beurteilung der Explosionsgefährdung -**, vom 2. Juni 2006, (Bundesanzeiger Nr. 103a)
- [26] **BGR 104 - Explosionsschutz-Regeln (EX-RL) - Sammlung technischer Regeln für das Vermeiden der Gefahren durch explosionsfähige Atmosphäre mit Beispielsammlung zur Einteilung explosionsgefährdeter Bereiche in Zonen**, Juni 2009,
- [27] **W. Bartknecht:** *Explosionsschutz: Grundlagen und Anwendung*, Springer Verlag, Berlin, 1993, ISBN 3-540-55464-5
- [28] **DIN EN 22719:** *Mineralölerzeugnisse und Schmierstoffe - Bestimmung des Flammpunktes - Verfahren nach Pensky-Martens im geschlossenen Tiegel*; 1993
- [29] **DIN EN 50281-2-1:** *Elektrische Betriebsmittel zur Verwendung in Bereichen mit brennbarem Staub, Teil 2-1: Untersuchungsverfahren - Verfahren zur Bestimmung der Mindestzündtemperatur von Staub*; 1999



- [30] **Verordnung (EG) Nr. 1272/2008** vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, (ABl. L 353 vom 31.12.2008, S. 1)
- [31] **DIN EN 1127-1: Explosionsfähige Atmosphären - Explosionsschutz - Teil 1: Grundlagen und Methodik**, 2011
- [32] **DIN EN 13237: Explosionsgefährdete Bereiche - Begriffe für Geräte und Schutzsysteme zur Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen**; 2003
- [33] **M. Molnárné, T. Schendler, V. Schröder: Safety Characteristic Data: Volume 2: Explosion Regions of Gas Mixtures**, 2. ed., BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, 2008, ISBN 978-3-86509-856-6
- [34] **K. Lucas: Thermodynamik - Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlung**, 7th ed., Springer Verlag, Aachen, 2008, ISBN 978-3-540-68645-3
- [35] **V. Babrauskas: Ignition Handbook**, Fire Science Publishers, Issaquah WA 98027, USA, 2003, ISBN 0-9728111-3-3
- [36] **H. F. Coward, G. W. Jones: Limits of Flammability of Gases and Vapors**, Bulletin 503, Bureau of Mines, 1952
- [37] **M. G. Zabetakis: Flammability Characteristics of combustible Gases and Vapors**, Bulletin 627, Bureau of Mines, 1965
- [38] **K. Nabert, G. Schön, T. Redeker: Sicherheitstechnische Kenngrößen brennbarer Gase und Dämpfe**, 3.ed., Deutscher Eichverlag, Freiberg, 2004, ISBN 3-8064-9946-2
- [39] **Datenbank CHEMSAFE [Online]:** DECHEMA e.V., Frankfurt am Main; PTB - Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig; BAM - Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Abfrage: 2014
- [40] **DIN EN 14756: Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) für brennbare Gase und Dämpfe**; 2006
- [41] **W. Payman, R. V. Wheeler: The effect of pressure on the limits of inflammability of mixtures of the paraffin hydrocarbons with air**, Journal of the Chemical Society, vol. 123, pp. 426, 1923, doi: 10.1039/ct9232300426
- [42] **D. Conrad, R. Kaulbars: Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen von Wasserstoff**, Chemie Ingenieur Technik, vol. 67, pp. 185, 1995, doi: 10.1002/cite.330670210
- [43] **B. Vanderstraeten, D. Tuerlinckx, J. Berghmans, S. Vliegen, E. Van't Oost, B. Smit: Experimental study of the pressure and temperature dependence on the upper flammability limit of methane/air mixtures**, Journal of Hazardous Materials, vol. 56, pp. 237, 1997, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00045-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00045-9)
- [44] **SAFEKINEX-Project: Report on experimentally determined explosion limits, explosion pressures and rates of explosion pressure rise - Part 2: ethane, ethylene, propane, n-butane, ammonia and carbon monoxide**, Contractual deliverable No. 9, 2006, <http://www.morechemistry.com/SAFEKINEX/deliverables/46.Del.%20No.%209.pdf>
- [45] **D. Pawel, E. Brandes: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Abhängigkeit sicherheitstechnischer Kenngrößen vom Druck unterhalb des atmosphärischen Druckes**, Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig und Berlin, 1998

- [46] **Y. Koshiba, T. Takigawa, Y. Matsuoka, H. Ohtani:** *Explosion characteristics of flammable organic vapors in nitrous oxide atmosphere*, Journal of Hazardous Materials, vol. 183, pp. 746, 2010
- [47] **W. Apel, K. Mitropetros, V. Schröder, H. Hieronymus:** *Experimentelle Bestimmung von Explosionsgrenzen von Cyclohexan in reinem Sauerstoff*, Chemie Ingenieur Technik, vol. 77, pp. 133, 2005, doi: 10.1002/cite.200407051
- [48] **V. Schröder, B. Mackrodt, D. Dietlen:** *Determination of Oxidizing Ability of Gases and Gas Mixtures*, in *Flammability and Sensitivity of Materials in Oxygen-Enriched Atmospheres: Ninth Volume*, T. A. Steinberg, B. E. Newton, and H. D. Beeson, ed., West Conshohocken, ASTM STP 1395, 2000, pp. 456, ISBN 978-0-8031-5443-8
- [49] **DIN EN ISO 10156:** *Gase und Gasgemische - Bestimmung der Brennbarkeit und des Oxidationsvermögens zur Auswahl von Ventilausgängen*; 2010
- [50] **D. Conrad:** *Bestimmung der Explosionsgrenzen einiger Gase in Mischung mit Distickstoffoxid*, Jahresbericht 1986 Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), 1987
- [51] **M. D. Checkel, D. S. K. Ting, W. K. Bushe:** *Flammability limits and burning velocities of ammonia/nitric-oxide mixtures*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 8, pp. 215, 1995, doi: 10.1016/0950-4230(95)00027-x
- [52] **T. Meye, E. Brandes, M. Höding, S. Busse:** *Safety characteristics at non-atmospheric conditions - oxidizers other than air*, 9 th International Symposium on Hazard, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions, Krakau, 2012
- [53] **T. Dokter:** *Fire and explosion hazards of chlorine-containing systems*, Journal of Hazardous Materials, vol. 10, pp. 73, 1985, doi: 10.1016/0304-3894(85)80006-6
- [54] **Y. A. Lisochkin, V. I. Poznyak:** *Explosive hazard of vapor-gas mixtures of fluoride-containing saturated hydrocarbons with fluoride and chlorine trifluoride*, Combustion Explosion and Shock Waves, vol. 37, pp. 683, 2001, doi: 10.1023/a:1012936332461
- [55] **DIN EN 14522:** *Bestimmung der Zündtemperaturen von Gasen und Dämpfen*; 2005
- [56] **F. Ferrero, R. Meyer, M. Kluge, V. Schröder, T. Spormaker:** *Self-ignition of tetrafluoroethylene induced by rapid valve opening in small diameter pipes*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 26, pp. 177, 2013, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2012.10.006>
- [57] **DIN EN 60079-20-1:** *Explosionsfähige Atmosphären - Teil 20-1: Stoffliche Eigenschaften zur Klassifizierung von Gasen und Dämpfen - Prüfmethode und Daten*; 2010
- [58] **DIN EN 15967:** *Verfahren zur Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes und des maximalen zeitlichen Druckanstieges für Gase und Dämpfe*; 2011
- [59] **K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore:** *Organische Chemie*, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2011, ISBN 978-3-527-32754-6
- [60] **J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble:** *Verbrennung*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1997, ISBN 3-540-61546-6
- [61] **A. Filip:** *Elektrische Funken und explodierende Drähte als Zündquellen brennbarer Methan-Luftgemische*, Bericht Nr. 208, Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt Dübendorf, 1982

- [62] **G. Bittner:** *Über die Funkenzündung explosibler Atmosphäre im Frequenzbereich 1 kHz bis 10 MHz.*, PTB-Mitteilung, vol. 86, pp. 26, 1976
- [63] **B. Lewis, G. v. Elbe:** *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, 2nd ed., Academic Press Inc., New York, London, 1961
- [64] **I. Glassman, R. A. Yetter:** *Combustion*, 4th ed., Elsevier Inc., Amsterdam, 2008, ISBN 978-0-12-088573-2
- [65] **E. Brandes, J. Milde, V. Schröder:** *Schwer entzündbare Gase und Dämpfe – Erweiterung der europäischen Norm EN 1839*, PTB-Mitteilung, vol. 121, pp. 16, 2011
- [66] **SAFEKINEX-Project, M. Weiß, N. Zarzalis:** *Report on experimentally determined Markstein numbers*, Contractual deliverable No. 6, 2003, <http://www.morechemistry.com/SAFEKINEX/deliverables/11.Del.%20No.%206%20Exp.%20Markstein%20Nrs.pdf>
- [67] **G. H. Markstein:** *Experimental and Theoretical Studies of Flame-Front Stability*, Journal of the Aeronautical Sciences, vol. 18, pp. 199, 1951
- [68] **R. V. Wheeler:** *The inflammation of mixtures of ethane and air in a closed vessel - The effects of turbulence*, Journal of the Chemical Society, vol. 115, pp. 81, 1919, doi: 10.1039/ct9191500081
- [69] **A. A. Pekalski:** *Theoretical and experimental study on explosion safety of hydrocarbons oxidation at elevated conditions* Dissertation, Delft University of Technology, 2004
- [70] **DIN 51649:** *Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Gasgemischen in Luft*, 1986
- [71] **V. Schröder, R. Daubitz:** *Evaluation of Standard Test Methods for the Determination of Explosion Limits of Gases and Vapors*, 11th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Praha, pp. 2109, 2004
- [72] **E. Brandes, E. A. Ural:** *Towards a global standard for flammability determination*, Loss Prevention Symposium vol. 42, paper 2E, 2008
- [73] **A. Takahashi, Y. Urano, K. Tokuhashi, S. Kondo:** *Effect of vessel size and shape on experimental flammability limits of gases*, Journal of Hazardous Materials, vol. 105, pp. 27, 2003, doi: 10.1016/j.jhazmat.2003.07.002
- [74] **V. Schröder, H.-P. Schulze:** *Dokumentation BAM-Drahtalbwellenzündgerät (DHWZ 99)*, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), 2000
- [75] **W. Müller:** *Der Ablauf einer elektrischen Drahtexplosion, mit Hilfe der Kerr-Zellen-Kamera untersucht*, Zeitschrift für Physik, vol. 149, pp. 397, 1957
- [76] **A. Takahashi, Y. Urano, K. Tokuhashi, H. Nagai, M. Kaise, S. Kondo:** *Fusing ignition of various metal wires for explosion limits measurement of methane/air mixture*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 11, pp. 353, 1998, doi: 10.1016/s0950-4230(98)00010-2
- [77] **K. L. Cashdollar, I. A. Zlochower, G. M. Green, R. A. Thomas, M. Herzberg:** *Flammability of methane, propane, and hydrogen gases*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol.13, pp. 327, 2000, doi: 10.1016/s0950-4230(99)00037-6

- [78] **DIN EN 14034-1:** *Bestimmung der Explosionskenngrößen von Staub/Luft-Gemischen - Teil 1: Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes  $p_{max}$  von Staub/Luft-Gemischen*; 2004
- [79] **L. G. Britton:** *Two hundred years of flammable limits*, Process Safety Progress, vol. 21, pp. 1, 2002, doi: 10.1002/prs.680210104
- [80] **D. A. Crowl, Y.-d. Jo:** *A Method for Determining the Flammable Limits of Gases in a Spherical Vessel*, Process Safety Progress, vol. 28, pp. 227, 2009, doi: 10.1002/prs.10316
- [81] **G. De Smedt, F. de Corte, R. Notele, J. Berghmans:** *Comparison of two standard test methods for determining explosion limits of gases at atmospheric conditions*, Journal of Hazardous Materials, vol. 70, pp. 105, 1999, doi: 10.1016/s0304-3894(99)00163-6
- [82] **A. L. Furno, E. B. Cook, J. M. Kuchta, D. S. Burgess:** *Some observations on near-limit flames*, Symposium (International) on Combustion, vol. 13, pp. 593, 1971, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0082-0784\(71\)80061-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0082-0784(71)80061-9)
- [83] **SAFEKINEX-Project:** *Interpretation of gas explosion tests; extremes in explosion severity*, Contractual deliverable No. 10, 2007, <http://www.morechemistry.com/SAFEKINEX/deliverables/44.Del.%20No.%208.pdf>
- [84] **A. Küchler:** *Hochspannungstechnik*, 3rd ed., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009, ISBN 978-3-540-78412-8
- [85] **F. Van den Schoor:** *Influence of Pressure and Temperature on Flammability Limits of Combustible Gases in Air*, Dissertation, Catholic University of Leuven, 2007
- [86] **SAFEKINEX-Project:** *Additional experiments*, Contractual deliverable No. 13, 2007, <http://www.morechemistry.com/SAFEKINEX/deliverables/44.Del.%20No.%208.pdf>
- [87] **BGRCI:** *Merkblatt M 034: Sauerstoff*, ISBN 978-3-86825-036-7, 06/2010
- [88] **DIN EN 60584-2:** *Thermopaare, Teil 2: Grenzabweichungen der Thermosapnnungen*; 1994
- [89] **DIN ISO 6146:** *Gasanalyse - Herstellung von Prüfgasen - Manometrisches Verfahren*; 1983
- [90] **B. I. Lee, M. G. Kesler:** *A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states*, AIChE Journal, vol. 21, pp. 510, 1975, doi: 10.1002/aic.690210313
- [91] **O. Redlich, J. N. S. Kwong:** *On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions*, Chemical Reviews, vol. 44, pp. 233, 1949, doi: 10.1021/cr60137a013
- [92] **R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling:** *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York [u. a.], 1989, ISBN 0-07-100284-7
- [93] **J. H. Lienhard IV., J. H. Lienhard V.:** *A Heat Transfer Textbook*, 3th ed., Phlogiston Press, Camebridge, Massachusetts, USA, 2006, ISBN 978-0-97-1383524
- [94] **IRFANVIEW (2013):** <http://www.irfanview.de/>
- [95] **ImageJ (2013):** <http://rsb.info.nih.gov/ij/>

- [96] **M. Weiß:** *Programm BVCID - Burning Velocity Calculation for Isochore Deflagrations*, Karlsruher Institut für Technologie, Engler-Bunte-Institute, Division of Combustion Technology
- [97] **H. Herwig, A. Moschallski:** *Wärmeübertragung: Physikalische Grundlagen, illustrierende Beispiele, Übungsaufgaben mit Musterlösungen ; mit 37 Tabellen*, Vieweg, 2006, ISBN 9783834800602
- [98] **R. Daubitz:** *Vergleich von normierten Verfahren zur Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen*; Diplomarbeit, Technischen Universität Berlin, 2002
- [99] **F. Van den Schoor, F. Verplaetsen:** *The upper explosion limit of lower alkanes and alkenes in air at elevated pressures and temperatures*, Journal of Hazardous Materials, vol. 128, pp. 1, 2006, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.043>
- [100] **M. J. Burgess, R. V. Wheeler:** *The lower limit of inflammation of mixtures of the paraffin hydrocarbons with air*, Journal of the Chemical Society, vol. 99, pp. 2013, 1911, doi: 10.1039/ct9119902013
- [101] **C. V. Mashuga, D. A. Crowl:** *Application of the flammability diagram for evaluation of fire and explosion hazards of flammable vapors*, Process Safety Progress, vol. 17, pp. 176, 1998, doi: 10.1002/prs.680170305
- [102] **C. V. Mashuga, D. A. Crowl:** *Flammability zone prediction using calculated adiabatic flame temperatures*, Process Safety Progress, vol. 18, pp. 127, 1999, doi: 10.1002/prs.680180303
- [103] **K. Holtappels, V. Schroeder, A. Kobiera, P. Wolanski, M. Braithwaite, H. J. Pasman:** *Gas Explosion Safety Characteristics and Anomalies at Unusual Conditions*, 12 th Symposium Loss Prevention, Edinburgh, 2007
- [104] **M. Scheid, A. Klippel, R. Tschirschwitz, V. Schröder, S. Zirker, C. Kusche:** *New Ignition Source "Exploding Wire" for the Determination of Explosion Characteristics of Combustible Dusts in the 20-L Sphere*, Proc. of the Seventh International Seminar on Fire & Explosion Hazards (ISFEH7), Providence, Rhode Island, USA, pp. 810, 2013, doi: 10.3850/978-981-07-5936-0\_13-04
- [105] **M. Scheid, A. Klippel, R. Tschirschwitz, V. Schröder, S. Zirker, C. Kusche:** *New Ignition Source "Exploding Wire" for the Determination of Explosion Characteristics of Combustible Dusts in the 20-L Sphere*, Proc. of the Spring Meeting 2013 American Institute of Chemical Engineers and 9th Global Congress on Process Safety, San Antonio, Texas, USA, 2013, ISBN: 978-0-8169-1075-5
- [106] **C. Kusche:** *Erprobung des sogenannten „explodierenden Drahtes“ als alternative Zündquelle für die Bestimmung von Explosionskenngrößen brennbarer Stäube in der 20 – L – Apparatur*, Masterarbeit, Bergische Universität Wuppertal, 2011
- [107] **E. Askar:** *Experimentelle Bestimmung und Berechnung sicherheitstechnischer Kenngrößen ethylenoxidhaltiger Gasphasen*; Dissertation, Technische Universität Berlin, 2011
- [108] **M. Gula:** *Explosionstechnische Charakterisierung chemisch instabiler Gase*; Dissertation, Technische Universität Berlin, 2010

## 8.2 Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1:</b>	<i>Explosionsbereich CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/Luft bei p<sub>0</sub> = 1 bar (rot), p<sub>0</sub> = 10 bar (blau) und p<sub>0</sub> = 100 bar (grün) [33].....</i>	8
<b>Abb. 2:</b>	<i>UEG/ OEG einiger Alkohole bei p<sub>0</sub> ≤ 1 bar [45].....</i>	9
<b>Abb. 3:</b>	<i>Explosionsbereich CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> bei p<sub>0</sub> = 1 bar [33].....</i>	10
<b>Abb. 4:</b>	<i>Zündenergie für CH<sub>4</sub>/Luft in Abhängigkeit von x<sub>CH<sub>4</sub></sub> [27] .....</i>	11
<b>Abb. 5:</b>	<i>Explosionsdruckverhältnis von CH<sub>4</sub>/Luft-Gemischen über den Explosionsbereich bei T<sub>0</sub> = 20 °C und p<sub>0</sub> = 1 bar (rot), p<sub>0</sub> = 5 bar (blau) sowie p<sub>0</sub> = 10 bar (grün) [15] .....</i>	13
<b>Abb. 6:</b>	<i>Explosionsdruckverhältnis von CH<sub>4</sub>/Luft-Gemischen über den Explosionsbereich bei p<sub>0</sub> = 1 bar und T<sub>0</sub> = 20 °C (rot), T<sub>0</sub> = 120 °C (blau) sowie T<sub>0</sub> = 240 °C (grün) [15].....</i>	13
<b>Abb. 7:</b>	<i>Aufbau zur Bestimmung der Zündtemperatur nach EN 14522.....</i>	18
<b>Abb. 8:</b>	<i>Schematischer Querschnitt einer ebenen, laminaren Flammenfront [63] .....</i>	19
<b>Abb. 9:</b>	<i>Laminare Verbrennungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CH<sub>4</sub>-Anteil im Gemisch mit Luft (rot) bei p<sub>0</sub> = 1 bar und T<sub>0</sub> = 20 °C [4], UEG, OEG (nach DIN 51649 [33]) und stöchiometrische Konzentration für CH<sub>4</sub>/Luft.....</i>	20
<b>Abb. 10:</b>	<i>Schematische Darstellung ebene (li.), sphärische (re.) Flammenausbreitung [66] .....</i>	23
<b>Abb. 11:</b>	<i>Kategorien der Reaktionsausbreitung für Brenngas/Oxidator-Gemische in Abhängigkeit von x<sub>BG</sub> [69].....</i>	25
<b>Abb. 12:</b>	<i>Versuchsapparaturen zur Bestimmung der Explosionsgrenzen, v.l.n.r: Methode T nach EN 1839, Methode B nach EN 1839, Rundkolben nach ASTM E681.....</i>	27
<b>Abb. 13:</b>	<i>Strom- und Spannungsverlauf für den Drahtzünder mit Drahthalbwellenzündgerät, E<sub>zünd</sub> = 50,6 J [74].....</i>	32
<b>Abb. 14:</b>	<i>Visuelle Zündkriterien nach EN 1839 und ASTM E681 [12] [13].....</i>	34
<b>Abb. 15:</b>	<i>Verwendete Druckmesswandler: Druckmesszelle (li.), verbaute Druckmesszelle im Adapter (re.).....</i>	46

<b>Abb. 16:</b>	<i>Realgasfaktor <math>Z</math> in Abhängigkeit vom Anfangsdruck <math>p_0</math> (berechnet nach Lee-Kesler), für die in der Arbeit verwendeten Brenngase, bei den jeweiligen Anfangstemperaturen, sowie <math>N_2</math> und <math>O_2</math> bei <math>T_0 = (20; 200) \text{ }^\circ\text{C}</math>.....</i>	<i>48</i>
<b>Abb. 17:</b>	<i>Apparatur für vergleichende Zündversuche bei hohen Anfangsdrücken, v. l. n. r.: Zündautoklav <math>V = 6 \text{ dm}^3</math>, <math>V = 1 \text{ dm}^3</math>, <math>V = 3 \text{ dm}^3</math>, <math>V = 0,2 \text{ dm}^3</math> und Mischautoklav (<math>V = 20 \text{ dm}^3</math>, rechter Bildrand) .....</i>	<i>50</i>
<b>Abb. 18:</b>	<i>Schematische Darstellung Versuchsaufbau für vergleichende Zündversuche bei hohen Anfangsdrücken .....</i>	<i>51</i>
<b>Abb. 19:</b>	<i>Schnittdarstellung des an der BAM konstruierten und gebauten Fensterautoklavs .....</i>	<i>52</i>
<b>Abb. 20:</b>	<i>Montierter Fensterautoklav am Gestell, links Videokamera an Halteschiene.....</i>	<i>52</i>
<b>Abb. 21:</b>	<i>Kamerasicht in den Autoklav während eines Versuchs, in einer Höhe von <math>h = 50 \text{ mm}</math> der Zünder, potentielle freie Weglänge der Flamme <math>l = 175 \text{ mm}</math> .....</i>	<i>52</i>
<b>Abb. 22:</b>	<i>Schematischer Versuchsaufbau: Betriebsstand und Schutzraum mit Fensterautoklav (1) und Mischautoklav (2).....</i>	<i>53</i>
<b>Abb. 23:</b>	<i>Versuchsaufbau: Wärmepumpe (1), Autoklav mit Heizmantel (2), HPLC-Pumpe (3).....</i>	<i>54</i>
<b>Abb. 24:</b>	<i>Schematischer Versuchsaufbau mit sphärischem Zündautoklav der PTB.....</i>	<i>55</i>
<b>Abb. 25:</b>	<i>Drahthalbwellenzündgerät mit Drahtzünder.....</i>	<i>56</i>
<b>Abb. 26:</b>	<i>Hochspannungstransformator mit Funkenzünder .....</i>	<i>57</i>
<b>Abb. 27:</b>	<i>Kondensatorzündgerät mit Gleitfunkenzünder.....</i>	<i>57</i>
<b>Abb. 28:</b>	<i>Versuchsaufbau Thermografieaufnahmen.....</i>	<i>57</i>
<b>Abb. 29:</b>	<i>Highspeedaufnahme (<math>f_a = 5000 \text{ fps}</math>) einer Schmelzdrahtzündung .....</i>	<i>58</i>
<b>Abb. 30:</b>	<i>Bildbearbeitungsschritte der Aufnahmen.....</i>	<i>59</i>
<b>Abb. 31:</b>	<i>Umrandung der berechneten Fläche: <math>A = 6,36 \text{ cm}^2</math>.....</i>	<i>59</i>
<b>Abb. 32:</b>	<i>Versuchsaufbau kalorimetrische Messungen: o. li.: Gleitfunkenzünder, o. m.: Bombenkalorimeter, o. re.: Drahtzünder, u.: Gesamtaufbau mit Zündgeräten und Messtechnik .....</i>	<i>60</i>

- Abb. 33:** Exemplarische Spannungs-Zeit-Kurve für einen Zündvorgang im Bombenkalorimeter,  $\Delta U$  senkrechter Abstand der Tangenten wenn  $A_1 = A_2$ .....61
- Abb. 34:** Piezoresistiver (1), piezoelektrischer Druckaufnehmer (2) für vergleichende Messungen zu  $p_{max}$  und  $(dp/dt)_{max}$ .....62
- Abb. 35:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der UEG für  $CH_4$ /Luft bei  $p_0 = (1, 2, 5, 10, 20)$  bar, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$ .....73
- Abb. 36:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der OEG für  $CH_4$ /Luft bei  $p_0 = (1, 2, 5, 10, 20)$  bar, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$ .....73
- Abb. 37:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der UEG für  $C_3H_8$ /Luft bei  $p_0 = (2, 20)$  bar und  $T_0 = 50$  °C, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$ .....75
- Abb. 38:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der OEG für  $C_3H_8$ /Luft bei  $p_0 = (2, 20)$  bar und  $T_0 = 50$  °C, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$ .....75
- Abb. 39:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der UEG für  $H_2$ /Luft bei  $p_0 = (2, 20)$  bar, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$  .....76
- Abb. 40:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der OEG für  $H_2$ /Luft bei  $p_0 = (2, 20)$  bar, schwarze Gerade Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$  .....76
- Abb. 41:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil für  $NH_3$ /Luft an der UEG bei  $p_0 = (2, 20)$  bar bzw. an der OEG bei  $p_0 = 2$  bar und  $T_0 = 50$  °C, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$ .....76
- Abb. 42:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der UEG für  $C_6H_{14}$ / Luft bei  $p_0 = (2, 10)$  bar und  $T_0 = 200$  °C, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$ .....78
- Abb. 43:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der OEG für  $C_6H_{14}$ / Luft bei  $p_0 = (2, 10)$  bar und  $T_0 = (200$  bzw.  $180)$  °C, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$ .....78



- Abb. 44:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der UEG für  $C_3H_6O/Luft$  bei  $p_0 = (2, 10, 20)$  bar und  $T_0 = 200$  °C, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$ .....79
- Abb. 45:** Explosionsdrucksteigerung in Abhängigkeit vom Brenngasanteil an der OEG für  $C_3H_6O/Luft$  bei  $p_0 = (2, 10, 20)$  bar und  $T_0 = (200$  bzw.  $180)$  °C, schwarze Gerade: Druckschwellenkriterium  $p_{ex}/p_0 = 1,05$ .....79
- Abb. 46:** Kriterien für die Klassifizierung der Zündversuche: Flammenablösung  $l \geq 100$  mm (1), Flammenablösung bis zur Oberseite ( $l > 175$  mm, (2)), Flammenablösung bis zur Oberseite mit einer horizontalen Ausbreitung von  $\varphi \geq 90^\circ$  (3), Explosionsdrucksteigerung (4), dargestellt im Querschnitt des Fensterautoklav (vgl. Abb. 21).....81
- Abb. 47:** Druck- und Temperaturverlauf für Einzelversuch  $C_3H_8/Luft$ -Gemisch,  $x_{C_3H_8} = 22,6$  Mol-%,  $p_0 = 20$  bar,  $p_{ex} = 65,1$  bar,  $t_{pex} = 16,23$  s,  $T_{max\ h=215\ mm} = 699$  °C,  $T_{max\ h=20\ mm} = 432$  °C.....86
- Abb. 48:** Reaktionsrückstände nach Versuch Abb. 47.....86
- Abb. 49:** Frontale Thermografieaufnahme ( $f_a = 850$  fps bei  $160 \times 120$  Bildpunkten) Drahtzünder bei  $E_{Zünd} = 1$  J (links),  $E_{Zünd} = 11$  J (mittig) und  $E_{Zünd} = 45$  J (rechts),  $E_{Zünd}$  elektrisch gemessen und berechnet (Gl. 17).....92
- Abb. 50:** Frontale Thermografieaufnahme ( $f_a = 850$  fps bei  $160 \times 120$  Bildpunkten) Hochspannungsfunkenzündung.....93
- Abb. 51:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $cm^2$ ) für explodierenden Draht in Luft ( $E_{Zünd} = (15 \pm 5)$  J) in Abhängigkeit des Anfangsdrucks  $p_0$ , Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahmefrequenz  $f_a = 5000$  fps, Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen).....96
- Abb. 52:** Spannungsverlauf für explodierenden Draht in Abhängigkeit vom Anfangsdruck für  $E_{Zünd} = (15 \pm 5)$  J.....97
- Abb. 53:** Stromverlauf für explodierenden Draht in Abhängigkeit vom Anfangsdruck für  $E_{Zünd} = (15 \pm 5)$  J.....97
- Abb. 54:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $cm^2$ ) für explodierenden Draht ( $E_{Zünd} \approx 1$  J) in Luft in Abhängigkeit des Anfangsdrucks  $p_0$ , Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahmefrequenz  $f_a = 5000$  fps, Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen).....98

- Abb. 55:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für explodierenden Draht ( $E_{\text{Zünd}} > 50 \text{ J}$ ) in Luft in Abhängigkeit des Anfangsdrucks  $p_0$ , Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahme­frequenz  $f_a = 5000 \text{ fps}$ , Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen) .....98
- Abb. 56:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für explodierenden Draht ( $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5) \text{ J}$ ) in Luft ( $p_0 = 50 \text{ bar}$ ) in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes  $l$  (lichte Weite), Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahme­frequenz  $f_a = 5000 \text{ fps}$ , Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen).....99
- Abb. 57:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für explodierenden Draht ( $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5) \text{ J}$ ) in  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemischen ( $p_0 = 1 \text{ bar}$ ) an UEG, Stöchiometrie und in reinem  $\text{CH}_4$ , zum Vergleich Ergebnisse in Luft, Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahme­frequenz  $f_a = 5000 \text{ fps}$ , Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen)..... 101
- Abb. 58:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für explodierenden Draht ( $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5) \text{ J}$ ) in  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Gemischen ( $p_0 = 10 \text{ bar}$ ) an UEG, Stöchiometrie und in reinem  $\text{CH}_4$ , zum Vergleich Ergebnisse in Luft, Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahme­frequenz  $f_a = 5000 \text{ fps}$ , Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen)..... 102
- Abb. 59:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für explodierenden Draht ( $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5) \text{ J}$ ) an der UEG von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Luft}$  und in reinem  $\text{O}_2$  ( $p_0 = 1 \text{ bar}$ ), zum Vergleich Ergebnisse in Luft, Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahme­frequenz  $f_a = 5000 \text{ fps}$ , Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen) ..... 103
- Abb. 60:** Expansion des Lichtbogens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für explodierenden Draht ( $E_{\text{Zünd}} = (15 \pm 5) \text{ J}$ ) an der UEG von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Luft}$  und in reinem  $\text{O}_2$  ( $p_0 = 10 \text{ bar}$ ), zum Vergleich Ergebnisse in Luft, Mittelwert aus drei Versuchen, Aufnahme­frequenz  $f_a = 5000 \text{ fps}$ , Zündenergie berechnet aus Strom- und Spannungsverlauf (Mittelwert aus drei Versuchen) ..... 104
- Abb. 61:** Funkenfläche (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für Hochspannungsfunkenzünder in Luft in Abhängigkeit vom Anfangsdruck  $p_0$  bzw. dem Elektrodenabstand  $l$ , Messpunkte aus drei Versuchen, Geraden: Mittelwerte aus allen Versuchen für jeweilige Parameterkombination, Aufnahme­frequenz  $f_a = 90 \text{ fps}$  ..... 105

- Abb. 62:** Expansion des Funkens (Fläche  $A$  in  $\text{cm}^2$ ) für Gleitfunkenzündler in Luft in Abhängigkeit vom Anfangsdruck  $p_0$ , Messpunkte: Mittelwert aus sechs Versuchen, Aufnahmefrequenz  $f_a = 25.000$  fps..... 106
- Abb. 63:** Explosionsbereiche für  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  bei  $p_0 = 1$  bar,  $p_0 = 10$  bar und  $p_0 = 50$  bar.. 109
- Abb. 64:** Explosionsbereiche für  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  bei  $p_0 = 1$  bar,  $p_0 = 10$  bar und  $p_0 = 50$  bar. 110
- Abb. 65:** Druck-Zeit-Verläufe für  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen von  $x_{\text{CH}_4} = 10$  Mol-% und  $x_{\text{CH}_4} = 20$  Mol-% in reinem  $\text{O}_2$  bei  $p_0 = 1$  bar, je gemessen mit einem piezoresistiven und einem piezoelektrischen Druckaufnehmer ..... 113
- Abb. 66:** Druck-Zeit-Verläufe für  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen von  $x_{\text{CH}_4} = 57$  Mol-% bei  $p_0 = 1$  bar und  $x_{\text{CH}_4} = 67$  Mol-% bei  $p_0 = 5$  bar in reinem  $\text{O}_2$ , je gemessen mit einem piezoresistiven und einem piezoelektrischen Druckaufnehmer..... 113
- Abb. 67:** Zündversuche mit  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Gemischen, dargestellt je die Grenzen des Explosionsbereiches (für  $p_0 = 1$  bar eigene Werte (vgl. Pkt. 5.4.1), für  $p_0 = 5$  bar [86]) und die Grenzen des auswertbaren Bereiches zur Bestimmung von  $p_{\text{ex}}$  und  $(dp/dt)_{\text{ex}}$  aus dem Druck-Zeit-Signal (Kriterium: Oszillationsamplitude gleich  $0,3 \cdot p_{\text{ex}}$ ) ..... 115
- Abb. 68:** Zeitlicher Explosionsdruckanstieg  $(dp/dt)_{\text{ex}}$  für  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Gemische bei  $p_0 = 1$  bar in Abhängigkeit zur Zeit  $t$  und der  $\text{CH}_4$ -Konzentration  $x_{\text{CH}_4}$ , Druck-Zeit-Kurven gemessen mit piezoelektrischem Druckaufnehmer, Werte geglättet und berechnet mit BVCID, Anzahl der Werte für die Polynomannpassung: 100, Anzahl der Werte für die Mittelwertbildung: 5 - 10..... 117
- Abb. 69:** Ausgebrannte Zünderbohrung (mittig) und weggebrannte Aluminiumplatte des Autoklavenstandes..... 120
- Abb. 70:** Schematische Darstellung exemplarischer Zündautoklaven mit Volumina  $V \geq 11 \text{ dm}^3$ ;  $V = 3 \text{ dm}^3$  und  $V = 1 \text{ dm}^3$  mit entsprechender Temperatur- und Druckmesstechnik, Zünder ( $h = 50$  mm über Boden)..... 124

### 8.3 Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 1:</b>	<i>SGK in Abhängigkeit der Anfangstemperatur [33].....</i>	<i>10</i>
<b>Tab. 2:</b>	<i>K<sub>G</sub>-Werte für CH<sub>4</sub>/Luft in Abhängigkeit von Druck (li.) und Temperatur (re.))[15]..</i>	<i>14</i>
<b>Tab. 3:</b>	<i>Laminare Verbrennungsgeschwindigkeiten von CH<sub>4</sub>/Luft, H<sub>2</sub>/Luft bei <math>\Phi = 1</math> [64], maximale laminare Verbrennungsgeschwindigkeit von NH<sub>3</sub>/Luft [65] und CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> [4] .....</i>	<i>21</i>
<b>Tab. 4:</b>	<i>Qualitative Veränderung der Flammgeschwindigkeit S<sub>f</sub> und Dicke der Reaktionszone <math>\delta</math> unter nichtatmosphärischen Bedingungen .....</i>	<i>24</i>
<b>Tab. 5:</b>	<i>Anwendungsbereich genormter Bestimmungsverfahren .....</i>	<i>27</i>
<b>Tab. 6:</b>	<i>Zündgefäße in genormten Bestimmungsverfahren .....</i>	<i>30</i>
<b>Tab. 7:</b>	<i>OEG für CH<sub>4</sub>/Luft, p<sub>0</sub> = (1; 10) bar in Abhängigkeit vom Zündgefäßvolumen [15] .....</i>	<i>40</i>
<b>Tab. 8:</b>	<i>Abmessungen der Zündautoklaven für vergleichende Zündversuche bei hohen Anfangsdrücken, zusätzlich die Abmessungen des Fensterautoklavs (rechte Spalte) .....</i>	<i>50</i>
<b>Tab. 9:</b>	<i>UEG für CH<sub>4</sub>/Luft in Abhängigkeit vom Ausgangsdruck p<sub>0</sub> und dem Volumen V des Zündautoklavs.....</i>	<i>64</i>
<b>Tab. 10:</b>	<i>OEG für CH<sub>4</sub>/Luft in Abhängigkeit vom Ausgangsdruck p<sub>0</sub> und dem Volumen V des Zündautoklavs.....</i>	<i>64</i>
<b>Tab. 11:</b>	<i>Verhältnis des durch den Löschabstand d<sub>kr</sub> beeinflussten Volumens und des Gesamtvolumens der verwendeten Zündgefäße, Berechnung nach Abmessungen Tab. 8, d<sub>kr</sub> = 9 mm (CH<sub>4</sub>/Luft-Gemisch an den Explosionsgrenzen), p<sub>0</sub> = 1 bar [63]).....</i>	<i>65</i>
<b>Tab. 12:</b>	<i>Verhältnis des durch den Löschabstand d<sub>kr</sub> beeinflussten Volumens und des Gesamtvolumens der verwendeten Zündgefäße, Berechnung nach Abmessungen Tab. 8, d<sub>kr</sub> = 0,45 mm (CH<sub>4</sub>/Luft-Gemisch an den Explosionsgrenzen), p<sub>0</sub> = 20 bar [63]).....</i>	<i>65</i>
<b>Tab. 13:</b>	<i>Blindwerte des Druckanstiegsfaktors p<sub>ex</sub>/p<sub>0</sub> in Luft für verschiedene Anfangsdrücke, berechnet nach Gleichung 23 und 24 mit E<sub>Zünd</sub> = 15 J, <math>\delta_{Luft} = 1,188</math> (kg/m<sup>3</sup>), c<sub>p, Luft</sub> = 1,007 (kJ/(kg K)), T<sub>0</sub> = 20 °C.....</i>	<i>67</i>

<b>Tab. 14:</b>	<i>Blindwerte des Druckanstiegsfaktors <math>p_{ex}/p_0</math> in Luft für verschiedene Anfangsdrücke, Mittelwert aus fünf Versuchen</i>	67
<b>Tab. 15:</b>	<i>Messwerttabelle der Zündversuche mit gleichen <math>CH_4</math>/Luft-Gemischen in Gefäßen unterschiedlicher Volumina für <math>p_0 = 1</math> bar, der Drucksteigerungsfaktor <math>p_{ex}/p_0</math> ist der Mittelwert aus drei Einzelversuchen, je bereinigt um den Blindwert des Zünders</i>	68
<b>Tab. 16:</b>	<i>Messwerttabelle der Zündversuche mit gleichen <math>CH_4</math>/Luft-Gemischen in Gefäßen unterschiedlicher Volumina für <math>p_0 = 50</math> bar, der Drucksteigerungsfaktor <math>p_{ex}/p_0</math> ist der Mittelwert aus drei Einzelversuchen, je bereinigt um den Blindwert des Zünders</i>	69
<b>Tab. 17:</b>	<i>"Explosionsgrenzen" für <math>CH_4</math>/Luft im 0,2-dm<sup>3</sup>-Autoklav, Kriterium für Entzündung: <math>p_{ex}/p_0 = 1,05</math></i>	69
<b>Tab. 18:</b>	<i>Ergebnisse der Zündversuche: Mindestvolumen des Zündgefäßes in Abhängigkeit vom Anfangsdruck bei Verwendung eines Drahtzünders (<math>E_{Zünd} = (15 \pm 5)</math> J)</i>	70
<b>Tab. 19:</b>	<i>Laminare Verbrennungsgeschwindigkeiten für <math>CH_4</math>/Luft, <math>C_3H_8</math>/Luft, <math>C_4H_{10}</math>/Luft, <math>H_2</math>/Luft [64] und <math>NH_3</math>/Luft [65] bei <math>\Phi = 1</math></i>	72
<b>Tab. 20:</b>	<i>Übersicht über die durchgeführten Zündversuche zu Zündkriterien unter nichtatmosphärischen Bedingungen: Gemisch, Anfangsdruck, Anfangstemperatur</i>	72
<b>Tab. 21:</b>	<i>Explosionsgrenzen von <math>CH_4</math>/Luft bei <math>p_0 = (1; 10)</math> bar, eigene Werte (vgl. Anhang 3), Literaturwerte zum Vergleich</i>	74
<b>Tab. 22:</b>	<i>Explosionsgrenzen von <math>C_3H_8</math>/Luft bei <math>p_0 = (1; 2; 3; 10; 20)</math> bar, eigene Werte (vgl. Anhang 4), Literaturwerte zum Vergleich</i>	75
<b>Tab. 23:</b>	<i>Explosionsgrenzen von <math>C_4H_{10}</math>/Luft bei <math>p_0 = 2</math> bar, eigene Werte (vgl. Anhang 9), Literaturwerte zum Vergleich</i>	77
<b>Tab. 24:</b>	<i>UEG verschiedener niederer Alkane in Abhängigkeit vom Anfangsdruck, bestimmt in geschlossenem Gefäß (dritte Spalte: Volumen), Zündkriterium <math>p_{ex}/p_0 \geq 1,05</math></i>	78
<b>Tab. 25:</b>	<i>Deutlichste Flammenausbreitung für Methan/Luft bei <math>p_0 = 5</math> bar in Abhängigkeit vom Methananteil (Zeile 2), Zeitpunkt der Aufnahme nach der Zündung (Zeile 3) und Explosionsdruckverhältnis (Zeile 4)</i>	80

<b>Tab. 26:</b>	„Explosionsgrenze“ (Mol-%) für CH <sub>4</sub> /Luft, klassifiziert nach vier verschiedenen Kriterien (vgl. Abb. 46), zusätzlich Vergleichswerte aus der Literatur für p <sub>0</sub> = 1 bar .....	82
<b>Tab. 27:</b>	„Explosionsgrenzen“ (Mol-%) für CH <sub>4</sub> /Luft-Gemische in Abhängigkeit der Quantität des Druckschwellenkriteriums.....	83
<b>Tab. 28:</b>	Flammenausbreitung, Einzelversuch bei p <sub>0</sub> = 20 bar, x <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 23,6 Mol-%, p <sub>ex</sub> /p <sub>0</sub> = 1,019, untere Zeile: Zeit nach Zündung.....	84
<b>Tab. 29:</b>	„Explosionsgrenzen“ (Mol-%) für C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /Luft-Gemische in Abhängigkeit der Quantität des Druckschwellenkriteriums mit der jeweiligen maximalen Temperatursteigerung (ΔT <sub>max</sub> ) in K.....	84
<b>Tab. 30:</b>	Flammenausbreitung, Einzelversuch bei p <sub>0</sub> = 2 bar, T <sub>0</sub> = 50 °C, x <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> = 2,0 Mol-%, p <sub>ex</sub> /p <sub>0</sub> = 1,048, ΔT <sub>max</sub> = 483 K, Zeile 2: t nach Zündung, Zeile 3: Δ T <sub>max</sub> an der Oberseite.....	85
<b>Tab. 31:</b>	Deutlichste Flammenausprägung außerhalb des Explosionsbereiches in Abhängigkeit vom NH <sub>3</sub> -Anteil x <sub>NH<sub>3</sub></sub> .....	86
<b>Tab. 32:</b>	Messreihen im Übergang zum Explosionsbereich, direkt an der Explosionsgrenze geringe Drucksteigerung mit signifikanter Temperatursteigerung an der Oberseite (fett).....	87
<b>Tab. 33:</b>	Flammenausprägung nach x <sub>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></sub> , UEG, p <sub>0</sub> = 2 bar, maximale Temperatursteigerung in h = 165 mm über der Zündquelle (Thermoelement Typ K, d = (1,0; 0,5) mm).....	89
<b>Tab. 34:</b>	Flammenausprägung nach x <sub>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></sub> , OEG, p <sub>0</sub> = 2 bar, maximale Temperatursteigerung in h = 165 mm über der Zündquelle (Thermoelement Typ K, d = (1,0; 0,5) mm).....	89
<b>Tab. 35:</b>	Übersicht über die durchgeführten Versuche zur Charakterisierung von Zündern mit dem jeweiligen Gliederungspunkt für die Ergebnisse .....	92
<b>Tab. 36:</b>	Zündenergie E <sub>Zünd</sub> für explodierenden Draht, E <sub>Zünd</sub> elektrisch: gemessen und bestimmt nach Gleichung 17, E <sub>Zünd</sub> kalorimetrisch: gemessen mit Bombenkalorimeter nach trockenem Verfahren, Abweichung zwischen den Werten in % .....	94

**Tab. 37:** Zündenergie  $E_{\text{Zünd}}$  für Gleitfunkenzündung ( $U = 400 \text{ V}$ ,  $C = 220 \mu\text{F}$ ),  $E_{\text{Zünd}}$  berechnet: nach Gleichung 22 für gespeicherte Energie des Kondensators,  $E_{\text{Zünd}}$  kalorimetrisch: gemessen mit Bombenkalorimeter nach trockenem Verfahren ...94

**Tab. 38:** Zündenergie  $E_{\text{Zünd}}$  für Hochspannungsfunkenzündung kalorimetrisch: gemessen mit Bombenkalorimeter nach trockenem Verfahren .....95

**Tab. 39:** Explosionsgrenzen und SGK für  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ , eigene Messung (vgl. Abb. 63) und zum Vergleich Literaturwerte ..... 110

**Tab. 40:** Explosionsdruckverhältnis  $p_{\text{ex}}/p_0$  für  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Gemische (vgl. Anhang 20), zum Vergleich Literaturwerte ..... 118

---

## 9 Anhang



**Anhang 1:** Berechnung der Abweichungen durch Realgasverhalten für jede Messreihe, je für das Gemisch mit dem höchsten Anteil Brenngas ( $x_{\max}$ ), für die weiteren Gemischkomponenten ( $N_2$ ,  $O_2$ ) wurde aufgrund des geringen Einflusses für die Berechnung ein Realgasfaktor von  $Z = 1$  angenommen (vgl. Abb. 16, Pkt. 4.2.3)

Abschnitt / Punkt	Stoff	Untersuchungsbereich mit dem maximalen Brennstoffanteil $x$	Gemischdruck in bar	$T_0$ in K	$x_{\max}$ in Mol-%	Bemerkung	Z nach Lee-Kesler	$x_{\max}$ korrigiert nach Amagat, DIN 6146) in Mol-%	$x_{\max}$ korrigiert – $x_{\max}$ in Mol-%	überwiegende Schrittweite 1)	Diskrepanz
5.1	CH <sub>4</sub>	OEG, $p_0 = 2$ bar	10	293	<b>19,2</b>		0,996559	<b>19,2535</b>	<b>0,05</b>	0,2	-
5.1	CH <sub>4</sub>	OEG, $p_0 = (5; 10)$ bar	20	293	<b>22,0</b>		0,992123	<b>22,1360</b>	<b>0,14</b>	0,2	-
5.1	CH <sub>4</sub>	OEG, $p_0 = (20; 50)$ bar	32	293	<b>33,6</b>		0,980806	<b>34,0338</b>	<b>0,43</b>	0,2	X
5.2.1	CH <sub>4</sub>	OEG, $p_0 = 2$ bar	5	293	<b>25,0</b>		0,997759	<b>25,0421</b>	<b>0,04</b>	0,2	-
5.2.1	CH <sub>4</sub>	OEG, $p_0 = 5$ bar	10	293	<b>27,0</b>		0,995163	<b>27,0957</b>	<b>0,10</b>	0,2	-
5.2.1	CH <sub>4</sub>	OEG, $p_0 = 10$ bar	20	293	<b>21,4</b>		0,992337	<b>21,5297</b>	<b>0,13</b>	0,2	-
5.2.1	CH <sub>4</sub>	OEG, $p_0 = 20$ bar	31	293	<b>23,8</b>		0,986982	<b>24,0385</b>	<b>0,24</b>	0,2	X
5.2.2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	OEG, $p_0 = 2$ bar	10	323	<b>11,6</b>		0,984473	<b>11,7614</b>	<b>0,16</b>	0,2	-
5.2.2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	OEG, $p_0 = 20$ bar	31	323	<b>24,6</b>		0,895810	<b>26,6973</b>	<b>2,23</b>	0,5	X
5.2.2	H <sub>2</sub>	OEG, $p_0 = 2$ bar	5	293	<b>76,6</b>	2)	1,002352	<b>76,5579</b>	<b>- 0,04</b>	0,2	-
5.2.2	H <sub>2</sub>	OEG, $p_0 = 20$ bar	32	293	<b>72,0</b>	2)	1,014280	<b>71,7133</b>	<b>- 0,29</b>	0,2	X
5.2.2	NH <sub>3</sub>	OEG, $p_0 = 2$ bar	5	323	<b>45,0</b>		0,984694	<b>45,3820</b>	<b>0,38</b>	0,2	-
5.2.2	NH <sub>3</sub>	UEG, $p_0 = 20$ bar	32	323	<b>15,0</b>	4)	0,966876	<b>15,4346</b>	<b>0,43</b>	0,2	X
5.2.3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	OEG, $p_0 = 2$ bar	2	473	<b>15,0</b>	volumetrische Füllung über HPLC-Pumpe, keine Abweichungen durch Realgasverhalten					
5.2.3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	OEG, $p_0 = 10$ bar	10	473	<b>21,0</b>						
5.2.3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	OEG, $p_0 = 20$ bar	20	453	<b>30,0</b>						
5.2.3	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	OEG, $p_0 = 2$ bar	2	473	<b>28,0</b>						
5.2.3	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	OEG, $p_0 = 10$ bar	10	453	<b>48,0</b>						
5.2.4	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	OEG, $p_0 = 2$ bar	5	293	<b>10,8</b>		0,982788	<b>10,9684</b>	<b>0,17</b>	0,2	-
5.3	CH <sub>4</sub>	Stöchiometrie, $p_0 = 10$ bar	20	293	<b>9,5</b>		0,996559	<b>9,5297</b>	<b>0,03</b>	-	-
5.3	CCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	OEG, $p_0 = 10$ bar	10	353	<b>14,0</b>		0,973258	<b>14,3296</b>	<b>0,33</b>	0,5	-
5.4	CH <sub>4</sub>	OEG, $p_0 = 10$ bar	10	293	<b>75,5</b>	3)	0,986501	<b>75,7505</b>	<b>0,25</b>	0,5	-
5.4	CH <sub>4</sub>	OEG, $p_0 = 50$ bar	20	293	<b>84,0</b>	3)	0,970092	<b>84,4039</b>	<b>0,40</b>	0,5	-
5.4	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OEG, $p_0 = 10$ bar	10	293	<b>89,5</b>	3)	0,944476	<b>90,0248</b>	<b>0,52</b>	0,5	X
5.4	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OEG, $p_0 = 50$ bar	20	293	<b>94,0</b>	3)	0,877640	<b>94,6952</b>	<b>0,70</b>	0,5	X

- 1) teilweise variiert die Schrittweite innerhalb einer Versuchsreihe
- 2) für die Gemische mit Wasserstoff, Berechnung Z nach Redlich-Kwong
- 3) unter  $x_{\max}$  wurde für die Versuchsreihen unter Abs. 5.4 die Brenngaskonzentration an der OEG berücksichtigt, nicht die höchste verwendete Konzentration
- 4) der höchste Partialdruck NH<sub>3</sub> in Versuchen an der UEG bei  $p_0 = 20$  bar, da an der OEG bei  $p_0 = 20$  bar keine Versuche möglich

**Anhang 2:** Ergebnisse der Zündversuche zur Bestimmung der Blindwerte im Fensterautoklav für Ausgangsdrücke von  $p_0 = (1; 2; 5; 10; 20)$  bar, Blindwert für die weiteren Versuche: Mittelwert aus drei Versuchen (rechte Spalte)

Nr.	Messreihe	$x_{CH_4}$ in Mol-%	$x_{Luft}$ in Mol-%	$E_{Zünd}$ in J	$p_0$ in bar	$p_{ex}$ in bar	$\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right)_{Blind}$	$\bar{\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right)_{Blind}}$
309	1 bar	0,0	100,0	16,08	1,018	1,025	1,007	1,007
310		0,0	100,0	16,41	1,018	1,026	1,008	
311		0,0	100,0	16,05	1,020	1,026	1,006	
306	2 bar	0,0	100,0	17,65	2,004	2,013	1,004	1,004
307		0,0	100,0	17,47	2,010	2,019	1,004	
308		0,0	100,0	17,72	2,003	2,011	1,004	
303	5 bar	0,0	100,0	19,87	4,991	5,003	1,002	1,002
304		0,0	100,0	19,47	4,992	5,003	1,002	
305		0,0	100,0	19,05	5,006	5,016	1,002	
300	10 bar	0,0	100,0	19,30	9,991	10,008	1,002	1,002
301		0,0	100,0	19,57	9,972	9,996	1,002	
302		0,0	100,0	20,02	9,980	10,001	1,002	
297	20 bar	0,0	100,0	20,96	20,032	20,061	1,001	1,002
298		0,0	100,0	20,54	19,965	20,006	1,002	
299		0,0	100,0	20,05	19,944	19,979	1,002	

**Anhang 3:** Ergebnisse der Zündversuche an den Explosionsgrenzen (UEG, OEG) von  $CH_4/Luft$ -Gemischen bei Ausgangsdrücken von  $p_0 = (1; 2; 5; 10; 20)$  bar

Nr.	Messreihe	$x_{CH_4}$ in Mol-%	$x_{Luft}$ in Mol-%	$p_0$ in bar	$p_{ex}$ in bar	$\frac{p_{ex}}{p_0}$	$\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right) - \bar{\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right)_{Blind}}$	
4	1 bar, UEG, Zünder mittig <sup>1</sup>	4,4	95,6	0,997	1,007	1,010	1,003	
5		4,4	95,6	0,997	1,009	1,012	1,005	
6		4,4	95,6	0,998	1,011	1,013	1,006	
7		4,6	95,4	0,997	1,008	1,011	1,004	
8		4,6	95,4	1,001	1,017	1,016	1,009	
9		4,6	95,4	1,000	1,016	1,016	1,009	
10		4,8	95,2	0,998	1,012	1,014	1,007	
11		4,8	95,2	0,997	1,017	1,020	1,013	
12		4,8	95,2	0,997	1,012	1,015	1,008	
13		5,0	95,0	0,998	1,050	1,052	1,045	
14		5,0	95,0	0,999	1,039	1,040	1,033	
15		5,0	95,0	1,000	1,054	1,054	1,047	
16		5,2	94,8	0,999	1,081	1,082	1,075	
17		5,2	94,8	0,997	1,111	1,114	1,107	
18		5,2	94,8	0,997	1,228	1,232	1,225	
19		5,4	94,6	0,999	1,466	1,467	1,460	
20		5,4	94,6	0,999	1,562	1,564	1,557	
21		5,4	94,6	0,998	1,573	1,576	1,569	
22		7,0	93,0	1,000	6,033	6,033	6,026	
350		1 bar, UEG	4,0	96,0	0,985	1,021	1,037	1,011
357			4,2	95,8	1,019	1,047	1,02	1,001
352			4,4	95,6	1,015	1,055	1,039	1,013
353	4,6		95,4	1,002	1,044	1,042	1,016	
354	4,8		95,2	1,021	1,059	1,037	1,011	
356	4,9		95,1	0,999	1,066	1,067	1,041	

<sup>1</sup> In der ersten Versuchsreihe wurde mittig in einer Höhe von  $h = 110$  mm gezündet. Danach wurde der Zünder auf  $h = 50$  mm abgesenkt und es wurden erneut Zündversuche an der UEG bei  $p_0 = 1$  bar durchgeführt.

Nr.	Messreihe	$x_{CH_4}$ in Mol-%	$x_{Luft}$ in Mol-%	$p_0$ in bar	$p_{ex}$ in bar	$\frac{p_{ex}}{p_0}$	$\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right) - \varnothing \left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right)_{Blind}$	
355	1 bar UEG	5,0	95,0	1,027	1,181	1,150	1,124	
358		5,0	95,0	1,002	1,149	1,147	1,121	
359		5,2	94,8	1,003	1,240	1,236	1,210	
60	1 bar, OEG	16,4	83,6	0,998	1,070	1,072	1,065	
61		16,4	83,6	0,997	1,042	1,045	1,038	
62		16,4	83,6	1,000	1,055	1,055	1,048	
56		16,6	83,4	0,998	1,070	1,072	1,065	
57		16,6	83,4	0,998	1,043	1,045	1,038	
58		16,6	83,4	0,999	1,032	1,033	1,026	
53		16,8	83,2	0,997	1,048	1,051	1,044	
54		16,8	83,2	0,999	1,039	1,040	1,033	
55		16,8	83,2	0,998	1,043	1,045	1,038	
50		17,0	83,0	0,998	1,032	1,034	1,027	
51		17,0	83,0	0,999	1,027	1,028	1,021	
52		17,0	83,0	0,998	1,025	1,027	1,020	
47		17,2	82,8	0,999	1,022	1,023	1,016	
48		17,2	82,8	0,997	1,032	1,035	1,028	
49		17,2	82,8	0,997	1,025	1,028	1,021	
44		17,4	82,6	0,999	1,025	1,026	1,019	
45		17,4	82,6	0,998	1,021	1,023	1,016	
46		17,4	82,6	1,000	1,025	1,025	1,018	
41		17,6	82,4	0,999	1,025	1,026	1,019	
42		17,6	82,4	0,999	1,026	1,027	1,020	
43		17,6	82,4	1,000	1,025	1,025	1,018	
366		18,4	81,6	0,997	1,061	1,064	1,038	
367		19,0	81,0	1,042	1,095	1,051	1,025	
374		19,2	80,8	1,018	1,079	1,060	1,034	
368		19,6	80,4	0,998	1,062	1,064	1,038	
372		20,6	79,4	1,034	1,084	1,048	1,022	
370		22,0	78,0	1,012	1,051	1,039	1,013	
371		25,0	75,0	1,013	1,056	1,042	1,016	
377		2 bar, UEG	4,2	95,8	2,056	2,098	1,020	1,003
376			4,4	95,6	1,797	1,831	1,019	1,002
23	4,4		95,6	1,994	2,024	1,015	1,011	
24	4,4		95,6	1,997	2,025	1,014	1,010	
25	4,4		95,6	1,992	2,031	1,020	1,016	
375	4,6		95,4	2,006	2,051	1,022	1,005	
26	4,6		95,4	1,994	2,033	1,020	1,016	
27	4,6		95,4	1,994	2,036	1,021	1,017	
28	4,6		95,4	1,996	2,018	1,011	1,007	
29	4,8		95,2	1,994	2,026	1,016	1,012	
30	4,8		95,2	1,994	2,032	1,019	1,015	
31	4,8		95,2	1,994	2,037	1,022	1,018	
32	5,0		95,0	1,995	2,055	1,030	1,026	
33	5,0		95,0	1,996	2,048	1,026	1,022	
34	5,0		95,0	1,994	2,044	1,025	1,021	
35	5,2		94,8	1,995	3,387	1,698	1,694	
36	5,2		94,8	1,994	2,667	1,338	1,334	
37	5,2		94,8	1,995	2,335	1,170	1,166	
38	5,4		94,6	1,993	2,965	1,488	1,484	
39	5,4		94,6	1,992	3,004	1,508	1,504	
40	5,4	94,6	1,993	3,305	1,658	1,654		
63	2 bar OEG	16,4	83,6	2,000	3,726	1,863	1,859	
64		16,4	83,6	1,999	3,402	1,702	1,698	
65		16,4	83,6	2,005	2,808	1,400	1,396	
59		16,6	83,4	2,001	2,222	1,110	1,106	
66		16,6	83,4	1,998	3,839	1,921	1,917	

Nr.	Messreihe	$x_{CH_4}$ in Mol-%	$x_{Luft}$ in Mol-%	$p_0$ in bar	$p_{ex}$ in bar	$\frac{p_{ex}}{p_0}$	$\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right) - \phi \left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right)_{Blind}$
67	2 bar, OEG	16,6	83,4	1,998	2,345	1,174	1,170
68		16,8	83,2	2,003	2,181	1,089	1,085
69		16,8	83,2	2,000	2,182	1,091	1,087
70		16,8	83,2	2,003	2,181	1,089	1,085
71		17,0	83,0	1,999	2,105	1,053	1,049
72		17,0	83,0	1,997	2,101	1,052	1,048
73		17,0	83,0	2,002	2,126	1,062	1,058
74		17,2	82,8	2,002	2,070	1,034	1,030
75		17,2	82,8	2,001	2,063	1,031	1,027
76		17,2	82,8	2,004	2,060	1,028	1,024
77		17,4	82,6	1,994	2,087	1,047	1,043
78		17,4	82,6	2,001	2,104	1,051	1,047
79		17,4	82,6	2,000	2,096	1,048	1,044
380		18,0	82,0	2,041	2,150	1,053	1,036
378		19,0	81,0	2,026	2,094	1,034	1,017
381		20,0	80,0	2,036	2,094	1,028	1,011
379		21,0	79,0	2,039	2,096	1,028	1,011
383		23,0	77,0	2,015	2,067	1,026	1,009
384		24,0	76,0	2,018	2,061	1,021	1,004
385		25,0	75,0	1,997	2,037	1,020	1,003
80	5 bar, UEG	5,0	95,0	4,994	5,019	1,005	1,003
81		5,0	95,0	5,031	5,067	1,007	1,005
88		5,2	94,8	4,999	5,054	1,011	1,009
89		5,2	94,8	4,997	5,049	1,010	1,008
90		5,2	94,8	4,999	5,046	1,009	1,007
91		5,3	94,7	5,001	5,044	1,009	1,007
92		5,3	94,7	5,044	5,092	1,010	1,008
93		5,3	94,7	5,019	5,060	1,008	1,006
94		5,4	94,6	4,997	6,296	1,260	1,258
95		5,4	94,6	5,009	6,281	1,254	1,252
96	5,4	94,6	5,011	6,810	1,359	1,357	
179	6,4	93,6	4,996	27,947	5,594	5,592	
103	5 bar, OEG	18,2	81,8	5,026	6,210	1,236	1,234
104		18,2	81,8	5,019	5,902	1,176	1,174
105		18,2	81,8	5,024	5,643	1,123	1,121
109		18,3	81,7	4,998	5,475	1,095	1,093
110		18,3	81,7	5,000	5,307	1,061	1,059
111		18,3	81,7	4,998	5,176	1,036	1,034
100		18,4	81,6	5,009	5,246	1,047	1,045
101		18,4	81,6	5,008	5,194	1,037	1,035
102		18,4	81,6	4,998	5,197	1,040	1,038
97		18,6	81,4	5,006	5,194	1,038	1,036
98		18,6	81,4	5,014	5,158	1,029	1,027
99		18,6	81,4	5,010	5,200	1,038	1,036
392		19,0	81,0	4,987	5,121	1,027	1,012
389		21,0	79,0	5,111	5,229	1,023	1,008
393		23,0	77,0	4,996	5,110	1,023	1,008
390	25,0	75,0	4,956	5,067	1,022	1,007	
391	27,0	73,0	5,114	5,200	1,017	1,002	
112	10 bar, UEG	5,2	94,8	10,020	10,100	1,008	1,006
113		5,2	94,8	9,988	10,050	1,006	1,004
114		5,2	94,8	9,994	10,062	1,007	1,005
118		5,4	94,6	10,029	10,183	1,015	1,013
119		5,4	94,6	9,988	10,123	1,014	1,012
120		5,4	94,6	10,022	10,141	1,012	1,010
124		5,45	94,55	9,986	11,351	1,137	1,135
125		5,45	94,55	9,998	10,132	1,013	1,011
126		5,45	94,55	9,992	10,172	1,018	1,016
121		5,5	94,5	9,986	13,675	1,369	1,367
122	5,5	94,5	9,994	12,244	1,225	1,223	

Nr.	Messreihe	$x_{CH_4}$ in Mol-%	$x_{Luft}$ in Mol-%	$p_0$ in bar	$p_{ex}$ in bar	$\frac{p_{ex}}{p_0}$	$\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right) - \phi \left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right)_{Blind}$	
123	10 bar UEG	5,5	94,5	9,987	13,243	1,326	<b>1,324</b>	
115		5,6	94,4	9,998	21,848	2,185	<b>2,183</b>	
116		5,6	94,4	10,031	22,484	2,241	<b>2,239</b>	
117		5,6	94,4	9,993	19,903	1,992	<b>1,990</b>	
178	10 bar, OEG	19,2	80,8	10,039	51,936	5,173	<b>5,171</b>	
180		19,2	80,8	9,940	52,127	5,244	<b>5,242</b>	
139		20,0	80,0	9,999	13,889	1,389	<b>1,387</b>	
143		20,0	80,0	10,025	13,889	1,385	<b>1,383</b>	
144		20,0	80,0	9,980	10,978	1,100	<b>1,098</b>	
136		20,2	79,8	10,013	10,756	1,074	<b>1,072</b>	
137		20,2	79,8	10,029	10,541	1,051	<b>1,049</b>	
138		20,2	79,8	10,014	11,049	1,103	<b>1,101</b>	
140		20,4	79,6	10,018	10,349	1,033	<b>1,031</b>	
141		20,4	79,6	9,972	10,153	1,018	<b>1,016</b>	
142		20,4	79,6	9,996	10,291	1,030	<b>1,028</b>	
133		20,6	79,4	10,003	10,155	1,015	<b>1,013</b>	
134		20,6	79,4	10,007	10,171	1,016	<b>1,014</b>	
135		20,6	79,4	10,025	10,258	1,023	<b>1,021</b>	
130		21,0	79,0	9,991	10,098	1,011	<b>1,009</b>	
131		21,0	79,0	10,019	10,194	1,017	<b>1,015</b>	
132		21,0	79,0	9,998	10,141	1,014	<b>1,012</b>	
127		21,4	78,6	10,027	10,140	1,011	<b>1,009</b>	
128		21,4	78,6	9,976	10,164	1,019	<b>1,017</b>	
129		21,4	78,6	10,011	10,123	1,011	<b>1,009</b>	
145	20 bar, UEG	5,0	95,0	20,043	20,140	1,005	<b>1,003</b>	
146		5,0	95,0	20,021	20,113	1,005	<b>1,003</b>	
147		5,0	95,0	20,004	20,129	1,006	<b>1,004</b>	
148		5,2	94,8	20,045	20,174	1,006	<b>1,004</b>	
149		5,2	94,8	20,009	20,115	1,005	<b>1,003</b>	
150		5,2	94,8	20,043	20,168	1,006	<b>1,004</b>	
151		5,4	94,6	20,029	20,247	1,011	<b>1,009</b>	
152		5,4	94,6	20,058	20,213	1,008	<b>1,006</b>	
153		5,4	94,6	19,099	19,274	1,009	<b>1,007</b>	
157		5,5	94,5	20,041	20,459	1,021	<b>1,019</b>	
158		5,5	94,5	20,059	21,589	1,076	<b>1,074</b>	
159		5,5	94,5	20,053	21,377	1,066	<b>1,064</b>	
160		5,55	94,5	19,986	23,208	1,161	<b>1,159</b>	
161		5,55	94,5	20,027	28,697	1,433	<b>1,431</b>	
162		5,55	94,5	20,053	28,595	1,426	<b>1,424</b>	
154		5,6	94,4	19,960	28,758	1,441	<b>1,439</b>	
155		5,6	94,4	19,939	25,303	1,269	<b>1,267</b>	
156		5,6	94,4	20,059	27,851	1,388	<b>1,386</b>	
163		20 bar, OEG	22,6	77,4	20,065	≈100,00	4,984	<b>4,982</b>
177			23,0	77,0	20,003	33,068	1,653	<b>1,651</b>
171	23,4		76,6	19,997	22,130	1,107	<b>1,105</b>	
172	23,4		76,6	19,990	28,604	1,431	<b>1,429</b>	
173	23,4		76,6	20,067	23,912	1,192	<b>1,190</b>	
174	23,5		76,5	20,012	21,550	1,077	<b>1,075</b>	
175	23,5		76,5	20,049	20,318	1,013	<b>1,011</b>	
176	23,5		76,5	20,019	20,782	1,038	<b>1,036</b>	
167	23,6		76,4	20,040	20,488	1,022	<b>1,020</b>	
169	23,6		76,4	20,036	20,594	1,028	<b>1,026</b>	
170	23,6		76,4	20,037	20,273	1,012	<b>1,010</b>	
164	23,8		76,2	19,997	20,323	1,016	<b>1,014</b>	
165	23,8		76,2	20,015	20,281	1,013	<b>1,011</b>	
166	23,8		76,2	19,997	20,196	1,010	<b>1,008</b>	

**Anhang 4:** Ergebnisse der Zündversuche an den Explosionsgrenzen (UEG, OEG) von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Luft-Gemischen bei Ausgangsdrücken von p<sub>0</sub> = (2; 20) bar

Nr.	Messreihe	x <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> in Mol-%	x <sub>Luft</sub> in Mol-%	p <sub>0</sub> in bar	p <sub>ex</sub> in bar	$\frac{p_{ex}}{p_0}$	$\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right) - \phi\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right)_{Blind}$
181	2 bar, UEG	1,4	98,6	1,997	2,025	1,014	<b>1,010</b>
182		1,6	98,4	2,005	2,022	1,008	<b>1,004</b>
183		1,8	98,2	2,000	2,015	1,008	<b>1,004</b>
184		2,0	98,0	2,008	2,033	1,012	<b>1,008</b>
189		2,0	98,0	2,000	2,061	1,031	<b>1,027</b>
188		2,0	98,0	2,006	2,110	1,052	<b>1,048</b>
187		2,05	97,95	2,003	6,884	3,437	<b>3,433</b>
186		2,1	97,9	2,000	7,702	3,851	<b>3,847</b>
185		2,2	97,8	1,999	8,950	4,477	<b>4,473</b>
195		2 bar, OEG	10,4	89,6	2,025	2,769	1,367
194	10,6		89,4	2,007	2,256	1,124	<b>1,120</b>
193	10,8		89,2	2,007	2,126	1,059	<b>1,055</b>
192	11,0		89,0	2,002	2,100	1,049	<b>1,045</b>
191	11,2		88,8	1,998	2,084	1,043	<b>1,039</b>
190	11,4		88,6	1,995	2,049	1,027	<b>1,023</b>
196	11,6		88,4	1,997	2,041	1,022	<b>1,018</b>
197	20 bar, UEG	1,6	98,4	19,863	19,955	1,005	<b>1,003</b>
198		1,8	98,2	19,970	20,070	1,005	<b>1,003</b>
199		1,9	98,1	19,936	20,023	1,004	<b>1,002</b>
200		2,0	98,0	19,958	20,065	1,005	<b>1,003</b>
203		2,05	97,95	19,975	20,134	1,008	<b>1,006</b>
201		2,1	97,9	20,004	21,799	1,090	<b>1,088</b>
202		2,2	97,8	19,978	90,000	4,505	<b>4,503</b>
205	20 bar, OEG	22,6	77,4	20,031	85,000	4,243	<b>4,241</b>
213		22,6	77,4	20,067	65,104	3,244	<b>3,242</b>
206		23,6	76,4	20,057	26,846	1,338	<b>1,336</b>
211		24,4	75,6	20,110	23,657	1,176	<b>1,174</b>
212		24,5	75,5	20,023	21,194	1,058	<b>1,056</b>
208		24,6	75,4	20,057	20,124	1,003	<b>1,001</b>
210		24,6	75,4	20,074	20,141	1,003	<b>1,001</b>

**Anhang 5:** Ergebnisse der Zündversuche an den Explosionsgrenzen (UEG, OEG) von H<sub>2</sub>/Luft-Gemischen bei Ausgangsdrücken von p<sub>0</sub> = (2; 20) bar

Nr.	Messreihe	x <sub>H<sub>2</sub></sub> in Mol-%	x <sub>Luft</sub> in Mol-%	p <sub>0</sub> in bar	p <sub>ex</sub> in bar	$\frac{p_{ex}}{p_0}$	$\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right) - \phi\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right)_{Blind}$	
214	2 bar, UEG	3,6	96,4	2,014	2,035	1,010	<b>1,006</b>	
215		3,8	96,2	2,029	2,053	1,012	<b>1,008</b>	
216		4,0	96,0	2,013	2,035	1,011	<b>1,007</b>	
217		4,2	95,8	2,005	2,040	1,017	<b>1,013</b>	
218		4,4	95,6	2,028	2,083	1,027	<b>1,023</b>	
219		4,6	95,4	2,020	2,130	1,054	<b>1,050</b>	
220		4,8	95,2	2,026	2,313	1,142	<b>1,138</b>	
221		5,0	95,0	2,035	2,483	1,220	<b>1,216</b>	
222		6,0	94,0	2,016	3,057	1,516	<b>1,512</b>	
246		10,0	90,0	2,031	8,052	3,965	<b>3,961</b>	
232		2 bar OEG	74,0	26,0	2,012	8,254	4,102	<b>4,098</b>
230			75,0	25,0	2,016	5,616	2,786	<b>2,782</b>
228			75,2	24,8	2,009	5,431	2,703	<b>2,699</b>

Nr.	Messreihe	$x_{H_2}$ in Mol-%	$x_{Luft}$ in Mol-%	$p_0$ in bar	$p_{ex}$ in bar	$\frac{p_{ex}}{p_0}$	$\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right) - \varnothing \left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right)_{Blind}$
226	2 bar OEG	75,6	24,4	2,033	2,062	1,014	<b>1,010</b>
224		76,0	24,0	2,033	2,056	1,011	<b>1,007</b>
223		76,6	23,4	2,021	2,043	1,011	<b>1,007</b>
233	20 bar, UEG	4,6	95,4	19,991	20,050	1,003	<b>1,001</b>
234		4,8	95,2	19,988	20,056	1,003	<b>1,001</b>
235		5,0	95,0	20,000	20,074	1,004	<b>1,002</b>
236		5,2	94,8	20,001	20,110	1,005	<b>1,003</b>
239		5,3	94,7	20,055	20,569	1,026	<b>1,024</b>
237		5,4	94,6	19,997	21,263	1,063	<b>1,061</b>
238		5,6	94,4	20,030	22,673	1,132	<b>1,130</b>
240		6,6	93,4	20,016	29,369	1,467	<b>1,465</b>
250	20 bar, OEG	70,8	29,2	20,009	84,707	4,233	<b>4,231</b>
242		71,0	29,0	20,073	83,658	4,168	<b>4,166</b>
241		71,0	29,0	19,133	19,212	1,004	<b>1,002</b>
249		71,0	29,0	20,008	20,078	1,003	<b>1,001</b>
248		71,2	28,8	19,978	20,065	1,004	<b>1,002</b>
247		71,4	28,6	19,989	20,073	1,004	<b>1,002</b>
245		71,6	28,4	19,978	20,055	1,004	<b>1,002</b>
244		71,8	28,2	20,008	20,101	1,005	<b>1,003</b>
243		72,0	28,0	19,998	20,093	1,005	<b>1,003</b>

Anhang 6: Ergebnisse der Zündversuche an den Explosionsgrenzen (UEG, OEG) von  $NH_3$ /Luft-Gemischen bei Ausgangsdrücken von  $p_0 = (2; 20)$  bar

Nr.	Messreihe	$x_{NH_3}$ in Mol-%	$x_{Luft}$ in Mol-%	$p_0$ in bar	$p_{ex}$ in bar	$\frac{p_{ex}}{p_0}$	$\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right) - \varnothing \left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right)_{Blind}$
264	2 bar, UEG	10,8	89,2	2,031	2,058	1,013	1,009
263		11,6	88,4	2,015	2,052	1,018	1,014
262		12,4	87,6	2,024	2,073	1,024	1,020
261		12,8	87,2	2,028	2,073	1,022	1,018
260		13,2	86,8	2,036	2,113	1,038	1,034
259		13,4	86,6	2,020	2,090	1,035	1,031
258		13,6	86,4	2,048	2,109	1,030	1,026
257		13,8	86,2	2,015	2,098	1,041	1,037
256		14,0	86,0	2,042	2,125	1,041	1,037
255		14,2	85,8	2,018	2,123	1,052	1,048
254		14,4	85,6	2,039	2,144	1,051	1,047
253		14,6	85,4	2,025	2,140	1,057	1,053
252		14,8	85,2	2,017	2,152	1,067	1,063
251		15,0	85,0	2,045	2,616	1,279	1,275
265		2 bar, OEG	33,0	67,0	2,005	2,180	1,087
266	34,0		66,0	2,014	2,156	1,071	1,067
267	35,0		65,0	2,040	2,154	1,056	1,052
268	36,0		64,0	1,999	2,106	1,054	1,050
269	37,0		63,0	2,006	2,101	1,047	1,043
270	38,0		62,0	2,025	2,108	1,041	1,037
271	39,0		61,0	2,017	2,095	1,039	1,035
272	40,0		60,0	2,012	2,086	1,037	1,033
273	41,0		59,0	2,014	2,088	1,037	1,033
274	43,0		57,0	2,012	2,062	1,025	1,021
275	45,0		55,0	2,031	2,080	1,024	1,020
277	20 bar, UEG	14,0	86,0	19,984	20,257	1,014	1,012
278		14,2	85,8	19,994	20,307	1,016	1,014
279		14,4	85,6	20,014	20,414	1,020	1,018
280		14,6	85,4	19,971	20,495	1,026	1,024
281		14,8	85,2	20,009	20,429	1,021	1,019
282		15,0	85,0	20,012	27,379	1,368	1,366
276		15,0	85,0	20,035	27,786	1,387	1,385

**Anhang 7:** Ergebnisse der Zündversuche an den Explosionsgrenzen (UEG, OEG) von  $C_6H_{14}$ /Luft-Gemischen bei Ausgangsdrücken von  $p_0 = (2; 10)$  bar und Anfangstemperaturen von  $T_0 = (200$  bzw.  $180)^\circ C$ , fünfte Spalte: das Explosionsdruckverhältnis, sechste und siebte Spalte: die maximale Temperatursteigerung  $h = 100$  mm über der Zündquelle und an der Autoklavoberseite ( $h = 163$  mm) (vgl. Abb. 24, Pkt. 4.4.2)

Nr.	Messreihe	$x_{C_6H_{14}}$ in Mol-%	$x_{Luft}$ in Mol-%	$\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right) - \varnothing \left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right)_{Blind}$	$\Delta T_{max} - \Delta T_{Blind}$ in K, $h = 100$ mm	$\Delta T_{max} - \Delta T_{Blind}$ in K, $h = 163$ mm
17	2 bar, 200°C, UEG	1,80	98,20	10,793	473,34	428,69
18		1,60	98,40	8,342	403,27	382,79
19		1,40	98,60	6,150	358,90	269,69
20		1,20	98,80	3,338	404,86	381,33
22		1,10	98,90	1,007	5,87	110,58
21		1,00	99,00	$\approx 1$	0,44	6,75
23		1,00	99,00	$\approx 1$	$\approx 0$	0,47
24		1,00	99,00	$\approx 1$	$\approx 0$	4,13
25		0,9	99,10	$\approx 1$	$\approx 0$	0,10
27		2 bar, 200°C, OEG	10,00	90,00	4,865	273,33
28	12,00		88,00	3,791	237,74	242,11
29	14,00		86,00	2,945	255,08	243,57
30	16,00		84,00	2,879	249,28	196,94
52	17,00		83,00	1,804	223,40	211,77
31	18,00		82,00	1,988	198,26	188,58
53	19,00		81,00	1,625	244,83	246,07
32	20,00		80,00	1,620	189,28	176,19
37	20,20		79,80	1,457	195,75	216,29
39	20,60		79,40	1,392	193,31	203,90
40	20,80		79,20	1,517	196,55	212,87
41	21,00		79,00	1,526	193,92	179,91
42	21,40		78,60	1,509	180,19	198,34
43	22,00		78,00	1,336	171,28	181,99
44	22,40		77,60	1,263	154,37	203,96
54	23,00		77,00	1,256	189,40	171,67
45	24,00		76,00	1,327	185,13	168,31
47	26,00		74,00	1,090	51,77	135,72
49	26,80		73,20	1,064	26,93	157,94
48	27,00		73,00	$\approx 1$	65,32	$\approx 0$
50	27,00	73,00	1,069	16,25	88,60	
51	27,60	72,40	$\approx 1$	0,68	$\approx 0$	
46	28,00	72,00	$\approx 1$	1,05	$\approx 0$	
63	10 bar, 200°C UEG	0,90	99,10	5,932	643,26	676,43
59		0,80	99,20	3,909	667,92	606,12
65		0,70	99,30	1,067	6,67	253,40
61		0,70	99,30	$\approx 1$	-0,05	3,40
64		0,70	99,30	1,000	0,93	4,31
60		0,60	99,40	$\approx 1$	$\approx 0$	$\approx 0$
69	10 bar, 180°C, OEG	42,00	58,00	1,290	165,36	177,41
70		43,00	57,00	1,155	10,02	167,28
71		44,00	56,00	1,103	6,24	154,70
72		45,00	55,00	1,081	3,92	141,76
73		46,00	54,00	1,120	6,67	151,53
74		47,00	53,00	1,058	2,70	139,26
77		48,00	52,00	1,002	0,01	15,42
75		48,00	52,00	$\approx 1$	$\approx 0$	$\approx 0$
76	48,00	52,00	$\approx 1$	$\approx 0$	$\approx 0$	



**Anhang 8:** Ergebnisse der Zündversuche an den Explosionsgrenzen (UEG, OEG) von  $C_3H_6O$ /Luft-Gemischen bei Ausgangsdrücken von  $p_0 = (2; 10; 20)$  bar und Anfangstemperaturen von  $T_0 = (200 \text{ bzw. } 180) \text{ } ^\circ\text{C}$ , fünfte Spalte: das Explosionsdruckverhältnis, sechste und siebte Spalte: die maximale Temperatursteigerung  $h = 100 \text{ mm}$  über der Zündquelle und an der Autoklavoberseite ( $h = 163 \text{ mm}$ ) (vgl. Abb. 24, Pkt. 4.4.2)

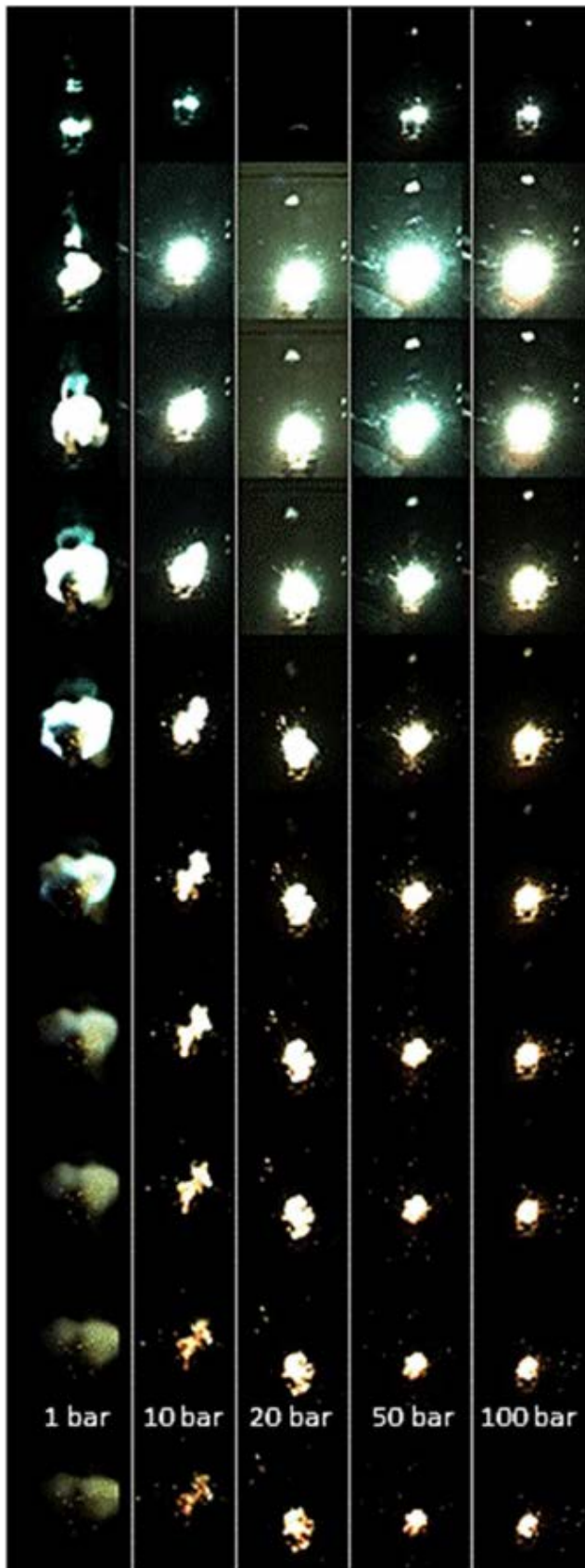
Nr.	Messreihe	$x_{C_3H_6O}$ in Mol-%	$x_{Luft}$ in Mol-%	$\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right) - \phi \left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right)_{Blind}$	$\Delta T_{max} - \Delta T_{Blind}$ in K, $h = 100 \text{ mm}$	$\Delta T_{max} - \Delta T_{Blind}$ in K, $h = 163 \text{ mm}$
161	2 bar, 200°C, UEG	1,80	98,20	1,013	≈ 0	0,47
165		1,80	98,20	1,021	3,31	4,37
164		1,80	98,20	1,034	≈ 0	3,03
162		1,90	98,10	1,028	2,46	8,16
163		1,90	98,10	3,058	354,38	411,97
160		2,00	98,00	6,771	342,66	284,89
166		2,20	97,80	7,058	349,56	321,76
168	2 bar, 200°C, OEG	12,00	88,00	2,346	243,48	327,13
170		13,00	87,00	2,102	289,50	287,94
171		13,50	86,50	1,832	189,47	291,85
175		14,50	85,50	1,544	29,92	265,30
174		15,00	85,00	1,025	≈ 0	1,08
176		15,00	85,00	1,018	≈ 0	≈ 0
177		15,00	85,00	1,026	0,14	≈ 0
178		15,00	85,00	1,009	≈ 0	≈ 0
147	10 bar, 200°C, UEG	0,80	99,20	0,993	0,50	≈ 0
148		1,00	99,00	1,006	≈ 0	≈ 0
149		1,20	98,80	1,005	≈ 0	≈ 0
150		1,40	98,60	1,004	≈ 0	≈ 0
151		1,60	98,40	1,004	0,32	≈ 0
159		1,80	98,20	1,004	≈ 0	0,10
152		1,80	98,20	1,012	2,03	4,19
156		1,90	98,10	1,010	≈ 0	≈ 0
155		1,90	98,10	1,011	0,20	2,36
154		1,90	98,10	1,030	1,66	21,10
157		2,00	98,00	1,428	42,37	538,37
153	2,00	98,00	2,380	629,47	651,71	
158	2,20	97,80	3,798	694,90	782,39	
116	10 bar, 200°C, OEG	12,00	88,00	5,303	746,96	787,82
120		12,00	88,00	5,690	785,47	788,37
121		13,00	87,00	5,223	751,60	712,14
122		14,00	86,00	4,389	770,21	789,10
123		15,00	85,00	3,100	784,31	787,45
126		16,00	84,00	2,002	594,49	581,46
127		16,50	83,50	1,839	477,67	478,19
128		17,00	83,00	1,848	509,53	508,04
129		18,00	82,00	1,817	468,52	493,81
130		19,00	81,00	1,656	218,70	473,92
131		20,00	80,00	1,059	4,23	234,60
134	20,50	79,50	1,003	0,07	≈ 0	
135	20,50	79,50	1,003	≈ 0	≈ 0	
136	20,50	79,50	1,007	2,39	12,86	
133	21,00	79,00	≈ 1	0,38	≈ 0	
200	20 bar 200°C UEG	1,40	98,60	1,000	0,75	≈ 0
205		1,60	98,40	0,999	0,56	≈ 0
203		1,60	98,40	1,001	≈ 0	≈ 0

Nr.	Messreihe	$x_{C_3H_6O}$ in Mol-%	$x_{Luft}$ in Mol-%	$\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right) - \varnothing \left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right)_{Blind}$	$\Delta T_{max} - \Delta T_{Blind}$ in K, h = 100 mm	$\Delta T_{max} - \Delta T_{Blind}$ in K, h = 163 mm
201	20 bar 200°C UEG	1,60	98,40	1,000	≈ 0	≈ 0
204		1,80	98,20	1,763	570,08	644,69
137		2,20	97,80	7,206	687,51	574,87
217	20 bar, 180°C, OEG	20,00	80,00	2,643	754,7118	737,4046
216		22,00	78,00	1,001	≈ 0	≈ 0
197		23,00	77,00	1,000	≈ 0	≈ 0
196		23,50	76,50	≈ 1	0,1354	≈ 0
215		24,00	76,00	1,002	0,2579	≈ 0
193		24,50	75,50	1,000	≈ 0	≈ 0
194		24,50	75,50	≈ 1	≈ 0	≈ 0
195		24,50	75,50	1,001	≈ 0	≈ 0
190		25,00	75,00	1,000	0,0747	≈ 0
189		26,00	74,00	1,000	≈ 0	≈ 0
188		27,00	73,00	1,002	≈ 0	≈ 0
187		28,00	72,00	1,002	0,8682	≈ 0
186		29,00	71,00	1,003	0,1356	≈ 0
185		30,00	70,00	1,002	0,1968	≈ 0

**Anhang 9:** Ergebnisse der Zündversuche an den Explosionsgrenzen (UEG, OEG) von  $C_4H_{10}$ /Luft-Gemischen bei einem Ausgangsdruck von  $p_0 = 2$  bar, fünfte Spalte: das Explosionsdruckverhältnis, sechste und siebte Spalte: die maximale Temperatursteigerung  $h = 165$  mm über der Zündquelle, Thermoelement Typ K,  $d = 1$  mm und  $d = 0,5$  mm

Nr.	Messreihe	$x_{C_4H_{10}}$ in Mol-%	$x_{Luft}$ in Mol-%	$\left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right) - \varnothing \left(\frac{p_{ex}}{p_0}\right)_{Blind}$	$\Delta T_{max} - \Delta T_{Blind}$ in K, d = 1 mm	$\Delta T_{max} - \Delta T_{Blind}$ in K, d = 0,5 mm
321	2 bar, UEG	1,1	98,9	≈ 1	0,68	1,06
320		1,2	98,8	≈ 1	0,87	1,25
319		1,3	98,7	≈ 1	1,12	2,35
315		1,4	98,6	1,002	1,39	2,97
316		1,5	98,5	1,005	2,61	4,83
322		1,55	98,45	1,007	2,57	5,05
324		1,58	98,4	1,026	10,33	16,68
326		1,58	98,4	1,054	19,38	43,49
325		1,58	98,4	1,100	142,81	348,64
323		1,6	98,4	1,049	37,16	67,94
317		1,6	98,4	1,144	152,28	344,52
318		1,7	98,3	4,317	407,12	720,52
328		9,0	91,0	1,268	157,86	318,35
329		9,2	90,8	1,074	43,22	99,91
330		9,3	90,7	1,044	28,28	54,60
327	9,4	90,6	1,030	9,46	19,61	
331	9,45	90,55	1,028	11,97	27,39	
332	9,5	90,5	1,022	8,11	18,73	
333	9,55	90,45	1,025	9,95	20,08	
334	9,6	90,4	1,018	5,63	12,70	
335	9,8	90,2	1,018	8,95	21,44	
336	10,0	90,0	1,015	4,26	8,55	
339	10,2	89,8	1,014	5,13	9,97	
337	10,4	89,6	1,006	3,06	4,50	
340	10,6	89,4	1,021	3,90	6,77	
338	10,8	89,2	1,003	1,45	3,00	

**Anhang 10:** Lichtbogenexpansion für explodierenden Draht ( $E_{\text{Zünd}} \approx (15 \pm 5) \text{ J}$ ) in Abhängigkeit von Anfangsdruck  $p_0$  und der Zeit, Abbildung erste Reihe:  $t = 0,2 \text{ ms}$  nach Beginn des Zündvorganges, letzte Reihe:  $t = 5,6 \text{ ms}$  nach Beginn des Zündvorganges



**Anhang 11:** Messwerte für CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> bei p<sub>0</sub> = 1 bar, bestimmt im V = 6 dm<sup>3</sup> Zündautoklav, Kriterium für Entzündung: p<sub>ex</sub>/p<sub>0</sub> = 1,05 (fett)

Nr.	Messreihe	x in Mol-%			p <sub>ex</sub> in bar	p <sub>ex</sub> /p <sub>0</sub>
		CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>		
004	UEG-b	4,4	0,0	95,6	1,04	1,033
005		4,6	0,0	95,4	1,04	1,014
006		4,8	0,0	95,2	1,05	1,014
007		5,0	0,0	95,0	1,08	1,046
008		5,2	0,0	94,8	2,77	<b>2,697</b>
009		5,0	0,0	95,0	1,07	1,041
010		5,0	0,0	95,0	1,05	1,019
011		5,0	0,0	95,0	1,07	1,030
012		5,0	0,0	95,0	1,06	1,018
013		OEG-b	70,0	0,0	30,0	1,08
014	69,6		0,0	30,4	1,10	1,050
015	69,6		0,0	30,4	1,07	1,037
016	69,4		0,0	30,6	1,08	1,044
017	69,2		0,0	30,8	1,08	<b>1,051</b>
018	69,4		0,0	30,6	1,07	1,031
019	69,4		0,0	30,6	1,07	1,037
020	69,4		0,0	30,6	1,07	1,034
021	69,4		0,0	30,6	1,07	1,036
022	SP	6,0	90,0	4,0	1,03	0,996
023		6,0	85,0	9,0	1,03	1,001
024		6,0	82,0	12,0	1,92	<b>1,869</b>
025		6,0	83,5	10,5	1,04	1,017
026		6,0	82,5	11,5	1,03	1,000
027		6,5	82,0	11,5	1,06	1,004
028		7,0	81,5	11,5	1,03	1,003
029		5,5	83,0	11,5	1,10	<b>1,066</b>
030		5,5	83,0	11,5	1,07	1,035
031		5,5	83,5	11,0	1,04	1,005
032		5,0	84,0	11,0	1,04	1,010
033		6,0	83,0	11,0	1,03	1,001
034		4,5	84,5	11,0	1,03	1,000
035		6,5	82,5	11,0	1,03	1,001
036		5,5	83,5	11,0	1,03	1,006
037		5,5	83,5	11,0	1,04	1,003
038		5,5	83,5	11,0	1,03	1,001
039		5,5	83,5	11,0	1,04	1,002
040	UEG-t	5,0	66,8	28,2	1,13	<b>1,090</b>
041		4,8	66,8	28,4	1,06	1,023
042		4,8	66,8	28,4	1,06	1,025
043		4,8	66,8	28,4	1,06	1,017
044		4,8	66,8	28,4	1,05	1,024
045		4,8	66,8	28,4	1,06	1,021
046	OEG-t	20,0	66,8	13,2	1,04	1,001
047		18,0	66,8	15,2	1,04	1,011
048		16,0	66,8	17,2	1,17	<b>1,132</b>
049		16,5	66,8	16,7	1,10	<b>1,066</b>
050		17,0	66,8	16,2	1,07	1,035
051		17,0	66,8	16,2	1,05	1,018
052		17,0	66,8	16,2	1,08	1,043
053		17,0	66,8	16,2	1,05	1,024
054		17,0	66,8	16,2	1,05	1,020

**Anhang 12:** Messwerte für CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> bei p<sub>0</sub> = 10 bar, bestimmt im V = 6 dm<sup>3</sup> Zündautoklav, Kriterium für Entzündung: p<sub>ex</sub>/p<sub>0</sub> = 1,05 (fett)

Nr.	Messreihe	x in Mol-%			P <sub>ex</sub> in bar	P <sub>ex</sub> /p <sub>0</sub>
		CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>		
058	UEG-b	4,8	0,0	95,2	10,61	1,049
059		5,0	0,0	95,0	14,82	<b>1,465</b>
060		4,8	0,0	95,2	15,36	<b>1,525</b>
061		4,6	0,0	95,4	15,97	<b>1,587</b>
062		4,4	0,0	95,6	10,20	1,006
063		4,4	0,0	95,6	10,15	1,000
064		4,4	0,0	95,6	10,17	1,000
065		4,4	0,0	95,6	10,08	1,002
066		4,4	0,0	95,6	10,15	0,998
067		OEG-b	90,0	0,0	10,0	10,13
068	85,0		0,0	15,0	10,12	1,001
069	82,0		0,0	18,0	10,19	0,999
070	80,0		0,0	20,0	10,21	1,004
071	77,0		0,0	23,0	10,13	1,003
072	75,0		0,0	25,0	10,28	1,013
073	73,0		0,0	27,0	57,66	<b>5,689</b>
074	74,5		0,0	25,5	51,15	<b>5,069</b>
075	75,0		0,0	25,0	15,06	<b>1,495</b>
076	75,5		0,0	24,5	10,23	1,008
077	75,5		0,0	24,5	10,28	1,007
078	75,5		0,0	24,5	10,19	1,008
079	75,5		0,0	24,5	10,24	1,010
080	75,5		0,0	24,5	10,27	1,008
081	SP	5,3	90,0	4,7	10,16	1,004
082		5,3	87,0	7,7	10,13	1,001
083		5,3	84,0	10,7	10,16	1,001
084		5,3	83,0	11,7	10,12	0,998
085		5,3	81,0	13,7	10,16	1,002
086		5,3	78,0	16,7	13,09	<b>1,296</b>
087		5,3	79,0	15,7	12,07	<b>1,193</b>
088		5,3	80,0	14,7	10,17	1,006
089		5,3	79,5	15,2	10,24	1,009
090		4,8	80,0	15,2	10,09	1,001
091		5,8	79,0	15,2	16,14	<b>1,598</b>
092		5,8	79,5	14,7	18,08	<b>1,797</b>
093		5,8	80,0	14,2	14,16	<b>1,402</b>
094		5,8	80,5	13,7	13,08	<b>1,294</b>
095		5,8	81,0	13,2	12,86	<b>1,273</b>
096		5,8	82,0	12,2	10,13	0,999
097		5,8	81,5	12,7	10,12	1,001
098		6,3	81,0	12,7	10,17	1,008
099		5,3	82,0	12,7	10,12	0,999
100		6,8	80,5	12,7	10,12	1,000
101		4,8	82,5	12,7	10,06	0,997
102		5,8	81,5	12,7	10,18	1,002
103		5,8	81,5	12,7	10,22	1,001
104		5,8	81,5	12,7	10,36	1,021
105		5,8	81,5	12,7	10,06	0,999

Nr.	Messreihe	x in Mol-%			P <sub>ex</sub> in bar	P <sub>ex</sub> /p <sub>0</sub>	
		CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>			
106	UEG-t	4,8	65,2	30,0	10,14	1,009	
107		5,4	65,2	29,4	43,57	<b>4,308</b>	
108		5,0	65,2	29,8	10,48	1,026	
109		5,2	65,2	29,6	15,63	<b>1,542</b>	
110		5,0	65,2	29,8	10,44	1,022	
111		5,0	65,2	29,8	10,17	1,011	
112		5,0	65,2	29,8	10,37	1,024	
113		5,0	65,2	29,8	10,29	1,015	
114		OEG-t	20,0	65,2	14,8	10,15	0,999
115			17,0	65,2	17,8	61,86	<b>6,116</b>
116	18,5		65,2	16,3	10,51	1,029	
117	18,0		65,2	16,8	15,86	<b>1,561</b>	
118	18,2		65,2	16,6	14,49	<b>1,423</b>	
119	18,4		65,2	16,4	10,36	1,016	
120	18,4		65,2	16,4	10,21	1,007	
121	18,4		65,2	16,4	10,21	1,010	
122	18,4		65,2	16,4	12,34	<b>1,212</b>	
123	18,5		65,2	16,3	10,23	1,012	
124	18,5		65,2	16,3	10,23	1,009	
125	18,5		65,2	16,3	10,80	<b>1,066</b>	
126	19,0		65,2	15,8	10,23	1,005	
127	19,0		65,2	15,8	10,19	1,004	
128	19,0		65,2	15,8	10,19	1,007	
129	19,0		65,2	15,8	10,21	1,001	
130	19,0		65,2	15,8	10,22	1,003	

**Anhang 13:** Messwerte für CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> bei p<sub>0</sub> = 50 bar, bestimmt im V = 3 dm<sup>3</sup> Zündautoklav, Kriterium für Entzündung: p<sub>ex</sub>/p<sub>0</sub> = 1,05 (fett)

Nr.	Messreihe	x in Mol-%			P <sub>ex</sub> in bar	P <sub>ex</sub> /p <sub>0</sub>	
		CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>			
260	UEG-b	3,0	0,0	97,0	50,18	1,002	
261		3,2	0,0	96,8	49,96	1,001	
262		3,4	0,0	96,6	50,37	1,000	
263		3,6	0,0	96,4	50,37	1,001	
264		3,8	0,0	96,2	49,73	1,001	
265		4,0	0,0	96,0	50,38	1,000	
266		4,2	0,0	95,8	50,49	1,002	
267		4,4	0,0	95,6	257,99	<b>5,148</b>	
268		4,2	0,0	95,8	51,12	1,012	
269		4,2	0,0	95,8	50,57	1,006	
270		4,2	0,0	95,8	50,41	1,004	
271		4,2	0,0	95,8	50,42	1,005	
272		UEG-t	95,0	0,0	5,0	50,40	1,001
273			93,0	0,0	7,0	50,35	1,000
274	91,0		0,0	9,0	50,56	1,006	
275	90,0		0,0	10,0	51,38	1,021	
276	89,0		0,0	11,0	50,52	1,003	
277	88,0		0,0	12,0	50,53	1,004	
278	87,0		0,0	13,0	50,50	1,004	
279	86,0		0,0	14,0	50,53	1,004	
280	85,0		0,0	15,0	50,50	1,005	
281	84,0		0,0	16,0	50,44	1,003	
282	83,0		0,0	17,0	250,49	<b>4,998</b>	
283	83,5		0,0	16,5	50,73	1,010	
284	83,5		0,0	16,5	50,80	1,010	
285	83,5		0,0	16,5	50,96	1,013	
286	83,5		0,0	16,5	50,65	1,010	
287	83,5		0,0	16,5	73,54	<b>1,467</b>	
288	84,0		0,0	16,0	50,32	1,005	
289	84,0		0,0	16,0	50,39	1,005	
290	84,0		0,0	16,0	50,85	1,008	
291	84,0		0,0	16,0	50,29	1,006	
292	SP	3,3	90,0	6,7	50,21	1,004	
293		4,0	88,0	8,0	50,32	1,002	
294		4,7	86,0	9,3	50,57	1,003	
295		5,0	85,0	10,0	50,26	1,002	
296		5,3	84,0	10,7	50,50	1,005	
297		5,7	83,0	11,3	50,57	1,005	
298		6,0	82,0	12,0	50,72	1,006	
299		6,3	81,0	12,7	89,53	<b>1,782</b>	
300		6,2	81,5	12,3	51,07	1,011	
301		6,7	81,0	12,3	50,83	1,009	
302		7,2	80,5	12,3	50,67	1,005	
303		5,7	82,0	12,3	50,93	1,009	
304		5,2	82,5	12,3	50,76	1,006	
305		6,2	81,5	12,3	50,82	1,005	
306		6,2	81,5	12,3	50,39	1,005	
307		6,2	81,5	12,3	50,67	1,009	
308		6,2	81,5	12,3	50,58	1,010	

Nr.	Messreihe	x in Mol-%			P <sub>ex</sub> in bar	P <sub>ex</sub> /p <sub>0</sub>
		CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>		
309	UEG-t	4,4	65,2	30,4	115,54	<b>2,298</b>
310		4,2	65,2	30,6	51,03	1,013
311		4,2	65,2	30,6	51,34	1,012
312		4,2	65,2	30,6	50,71	1,013
313		4,2	65,2	30,6	51,05	1,014
314		4,2	65,2	30,6	50,94	1,014
315		OEG-t	24,0	65,2	10,8	50,85
316	23,0		65,2	11,8	50,51	1,002
317	22,0		65,2	12,8	50,53	1,004
318	21,0		65,2	13,8	260,95	<b>5,223</b>
319	21,5		65,2	13,3	50,89	1,011
320	21,5		65,2	13,3	50,94	1,004
321	21,5		65,2	13,3	50,85	1,008
322	21,5		65,2	13,3	50,64	1,005
323	21,5		65,2	13,3	50,67	1,004

**Anhang 14:** Messwerte für  $C_2H_4/N_2/O_2$  bei  $p_0 = 1$  bar, bestimmt im  $V = 6$  dm<sup>3</sup> Zündautoklav, Kriterium für Entzündung:  $p_{ex}/p_0 = 1,05$  (fett)

Nr.	Messreihe	x in Mol-%			$p_{ex}$ in bar	$p_{ex}/p_0$
		CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>		
136	UEG-b	2,5	0,0	97,5	1,34	<b>1,306</b>
137		2,4	0,0	97,6	1,06	1,027
138		2,4	0,0	97,6	1,06	1,018
139		2,4	0,0	97,6	1,07	1,012
140		2,4	0,0	97,6	1,08	1,009
141		2,4	0,0	97,6	1,07	1,015
142	OEG-b	90,0	0,0	10,0	1,06	0,996
143		80,0	0,0	20,0	1,12	<b>1,057</b>
144		81,0	0,0	19,0	1,06	1,003
145		80,5	0,0	19,5	1,07	1,021
146		80,5	0,0	19,5	1,07	1,028
147		80,5	0,0	19,5	1,10	1,011
148		80,5	0,0	19,5	1,09	1,031
149		80,5	0,0	19,5	1,04	1,002
150	SP	2,9	90,0	7,1	1,04	1,000
151		2,9	80,0	17,1	4,49	<b>4,332</b>
152		2,9	84,0	13,1	4,36	<b>4,115</b>
153		2,9	86,0	11,1	3,68	<b>3,633</b>
154		2,9	88,0	9,1	1,48	<b>1,443</b>
155		2,9	89,0	8,1	1,03	1,002
156		2,9	88,5	8,6	1,06	1,013
157		3,1	88,3	8,6	1,38	<b>1,358</b>
158		3,1	88,8	8,1	1,06	1,013
159		3,3	88,6	8,1	1,03	1,005
160		2,7	89,2	8,1	1,06	1,000
161		2,5	89,4	8,1	1,04	0,999
162		3,5	88,4	8,1	1,03	1,009
163		3,1	88,8	8,1	1,06	1,036
164		3,1	88,8	8,1	1,02	1,000
165		3,1	88,8	8,1	1,06	1,003
166		3,1	88,8	8,1	1,03	1,004
167	UEG-t	3,0	71,0	26,0	4,95	<b>4,877</b>
168		2,6	71,0	26,4	2,13	<b>2,092</b>
169		2,2	71,0	26,8	1,06	1,032
170		2,4	71,0	26,6	1,25	<b>1,227</b>
171		2,2	71,0	26,8	1,06	1,037
172		2,2	71,0	26,8	1,03	1,014
173		2,2	71,0	26,8	1,05	1,015
174		2,2	71,0	26,8	1,04	1,006
175	OEG-b	18,0	71,0	11,0	1,04	1,012
176		15,0	71,0	14,0	1,89	<b>1,873</b>
177		16,0	71,0	13,0	1,07	<b>1,054</b>
178		16,5	71,0	12,5	1,04	1,020
179		16,5	71,0	12,5	1,04	1,021
180		16,5	71,0	12,5	1,04	1,018
181		16,5	71,0	12,5	1,04	1,017
182		16,5	71,0	12,5	1,05	1,013

**Anhang 15:** Messwerte für  $C_2H_4/N_2/O_2$  bei  $p_0 = 10$  bar, bestimmt im  $V = 6$  dm<sup>3</sup> Zündautoklav, Kriterium für Entzündung:  $p_{ex}/p_0 = 1,05$  (fett)

Nr.	Messreihe	x in Mol-%			$p_{ex}$ in bar	$p_{ex}/p_0$	
		CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>			
186	UEG-t	2,2	0,0	97,8	12,21	<b>1,213</b>	
187		2,0	0,0	98,0	10,12	1,008	
188		2,0	0,0	98,0	10,08	1,001	
189		2,0	0,0	98,0	10,08	1,001	
190		2,0	0,0	98,0	10,04	1,002	
191		2,0	0,0	98,0	10,07	1,001	
192		OEG-b	90,0	0,0	10,0	10,11	1,003
193	85,0		0,0	15,0	79,65	<b>7,926</b>	
194	89,0		0,0	11,0	11,60	<b>1,152</b>	
195	89,5		0,0	10,5	10,36	1,026	
196	89,5		0,0	10,5	10,37	1,027	
197	89,5		0,0	10,5	10,40	1,038	
198	89,5		0,0	10,5	10,34	1,029	
199	89,5		0,0	10,5	10,38	1,034	
200	SP		2,4	90,0	7,6	10,09	1,009
201			2,4	89,0	8,6	10,10	1,008
202		2,4	88,0	9,6	10,10	1,008	
203		2,4	87,0	10,6	10,15	1,007	
204		2,4	86,0	11,6	10,10	1,010	
205		2,4	85,0	12,6	10,25	1,016	
206		2,4	84,0	13,6	10,28	1,014	
207		2,4	83,0	14,6	10,20	1,011	
208		2,4	82,0	15,6	10,21	1,008	
209		2,6	81,8	15,6	10,20	1,018	
210		2,8	81,6	15,6	10,29	1,013	
211		2,4	81,0	16,6	10,11	1,010	
212		2,4	79,0	18,6	10,24	1,016	
213		2,4	77,0	20,6	10,23	1,013	
214		2,8	76,6	20,6	10,33	1,031	
215		2,8	75,6	21,6	10,32	1,023	
216		3,4	75,0	21,6	53,36	<b>5,330</b>	
217		3,4	78,0	18,6	50,63	<b>5,044</b>	
218		3,4	83,0	13,6	47,50	<b>4,733</b>	
219		3,4	86,0	10,6	42,68	<b>4,237</b>	
220		3,4	89,0	7,6	10,24	1,014	
221		3,4	88,0	8,6	10,24	1,006	
222		3,4	87,0	9,6	20,26	<b>2,013</b>	
223		3,4	87,5	9,1	10,29	1,016	
224		3,2	87,2	9,6	13,56	<b>1,341</b>	
225		3,0	87,4	9,6	10,24	1,008	
226		3,2	87,7	9,1	13,71	<b>1,360</b>	
227		3,2	88,2	8,6	10,11	1,006	
228		3,6	87,8	8,6	10,17	1,007	
229		3,0	88,4	8,6	10,13	1,007	
230		2,8	88,6	8,6	10,08	1,006	
231		3,2	88,2	8,6	10,09	1,004	
232		3,2	88,2	8,6	10,20	1,006	
233		3,2	88,2	8,6	10,18	1,005	
234	3,2	88,2	8,6	10,27	1,009		

Nr.	Messreihe	x in Mol-%			$p_{ex}$ in bar	$p_{ex}/p_0$	
		CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>			
235	UEG-t	3,2	70,6	26,2	52,27	<b>5,203</b>	
236		3,0	70,6	26,4	17,01	<b>1,688</b>	
237		2,8	70,6	26,6	12,73	<b>1,259</b>	
238		2,6	70,6	26,8	10,37	1,029	
239		2,6	70,6	26,8	10,33	1,020	
240		2,6	70,6	26,8	10,34	1,024	
241		2,6	70,6	26,8	10,44	1,029	
242		2,6	70,6	26,8	10,39	1,023	
243		OEG-t	20,0	70,6	9,4	10,22	1,010
244			18,5	70,6	10,9	12,48	<b>1,229</b>
245	19,0		70,6	10,4	10,27	1,008	
246	19,0		70,6	10,4	11,43	<b>1,120</b>	
247	19,5		70,6	9,9	10,21	1,006	
248	19,5		70,6	9,9	10,16	1,006	
249	19,5		70,6	9,9	10,13	1,004	
250	19,5		70,6	9,9	10,21	1,004	
251	19,5		70,6	9,9	10,19	1,006	



**Anhang 16:** Messwerte für  $C_2H_4/N_2/O_2$  bei  $p_0 = 50$  bar, bestimmt im  $V = 3$  dm<sup>3</sup> Zündautoklav, Kriterium für Entzündung:  $p_{ex}/p_0 = 1,05$  (fett)

Nr.	Messreihe	x in Mol-%			P <sub>ex</sub> in bar	P <sub>ex</sub> /p <sub>0</sub>	
		CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>			
370	UEG-b	1,0	0,0	99,0	50,45	1,000	
371		1,0	0,0	99,0	52,05	1,022	
372		1,0	0,0	99,0	51,28	1,013	
373		1,2	0,0	98,8	51,20	1,013	
374		1,4	0,0	98,6	51,06	1,010	
375		1,6	0,0	98,4	51,31	1,012	
376		1,8	0,0	98,2	51,04	1,014	
377		2,0	0,0	98,0	221,50	<b>4,400</b>	
378		1,6	0,0	98,4	51,59	1,020	
379		1,8	0,0	98,2	50,95	1,013	
380		1,8	0,0	98,2	51,04	1,012	
381		1,8	0,0	98,2	51,20	1,014	
382		1,8	0,0	98,2	51,41	1,012	
330		OEG-b	99,0	0,0	1,0	45,69	1,003
331			98,0	0,0	2,0	50,53	1,008
332	97,0		0,0	3,0	51,24	1,012	
333	96,0		0,0	4,0	50,38	1,007	
334	95,0		0,0	5,0	51,01	1,012	
335	94,0		0,0	6,0	51,54	1,023	
336	93,5		0,0	6,5	499,99	<b>9,959</b>	
337	94,0		0,0	6,0	51,07	1,013	
338	94,0		0,0	6,0	51,34	1,020	
339	94,0		0,0	6,0	51,37	1,022	
340	94,0		0,0	6,0	50,94	1,013	
342	SP		2,5	90,0	7,5	50,82	1,006
343		2,8	89,0	8,2	50,72	1,003	
344		2,9	88,5	8,6	50,71	1,002	
345		3,0	88,0	9,0	50,62	1,003	
346		3,1	87,5	9,4	50,83	1,005	
347		3,3	87,0	9,7	77,46	<b>1,533</b>	
348		3,3	87,3	9,4	51,24	1,013	
349		3,5	87,1	9,4	51,04	1,011	
350		2,9	87,7	9,4	50,87	1,008	
351		2,7	87,9	9,4	51,01	1,009	
352		3,1	87,5	9,4	51,20	1,004	
353		3,1	87,5	9,4	50,86	1,008	
354		3,1	87,5	9,4	51,11	1,011	
355		3,1	87,5	9,4	51,37	1,011	

Nr.	Messreihe	x in Mol-%			P <sub>ex</sub> in bar	P <sub>ex</sub> /p <sub>0</sub>	
		CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>			
356	UEG-t	0,8	70,0	29,2	51,08	1,011	
357		1,0	70,0	29,0	50,80	1,006	
358		1,2	70,0	28,8	51,16	1,012	
359		1,4	70,0	28,6	50,82	1,003	
360		1,6	70,0	28,4	51,09	1,010	
361		1,8	70,0	28,2	50,84	1,010	
362		2,0	70,0	28,0	50,81	1,003	
363		2,2	70,0	27,8	50,70	1,006	
364		2,4	70,0	27,6	204,73	<b>4,067</b>	
365		2,2	70,0	27,8	51,38	1,010	
366		2,2	70,0	27,8	50,87	1,012	
367		2,2	70,0	27,8	50,97	1,006	
368		2,2	70,0	27,8	51,11	1,010	
383		OEG-t	21,5	70,0	8,5	299,07	<b>5,955</b>
384			23,0	70,0	7,0	58,89	<b>1,167</b>
385	23,5		70,0	6,5	51,25	<b>1,014</b>	
386	23,5		70,0	6,5	51,24	1,019	
387	23,5		70,0	6,5	51,32	1,014	
388	23,5		70,0	6,5	51,49	1,024	
389	23,5		70,0	6,5	51,53	1,013	

**Anhang 17:** Zündversuche mit CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-Gemischen für p<sub>0</sub> = (1; 5) bar, Druckaufzeichnung mit piezoresistivem Druckaufnehmer (Fa. Keller, Typ PA-10, Resonanzfrequenz f = 30 kHz, Messbereichsendwert p = 20 bar (für p<sub>0</sub> = 1 bar) und p = 100 bar (für p<sub>0</sub> = 5 bar)) und piezoelektrischem Druckaufnehmer (Fa. PCB, Resonanzfrequenz f > 400 kHz, Typ 101A04 (für p<sub>0</sub> = 1 bar) und Typ 102A03 (für p<sub>0</sub> = 5 bar)), Aufnahme mit Frequenz (20.000 ≤ f ≤ 160.000) kHz, für jeden Druckaufnehmer aus dem Druck-Zeit-Signal mit Viewer 1.2 bestimmt: (dp/dt)<sub>ex</sub>, (dp/dt)<sub>ex red</sub>, KG, KG<sub>red</sub>, Werte gerundet nach den Regeln der EN 15967

164

Nr.	p <sub>0</sub>	x <sub>CH<sub>4</sub></sub> in Mol-%	f in Hz
395	1 bar	6	20.000
396		8	20.000
397		10	20.000
398		12	20.000
399		14	50.000
400		16	100.000
401		18	100.000
402		20	100.000
403		22	100.000
404		24	100.000
414		42	160.000
413	47	160.000	
417	50	160.000	
412	52	160.000	
411	57	160.000	
420	5 bar	8	160.000
421		10	160.000
422		12	160.000
423		14	160.000
424		16	160.000
436		53	160.000
433		56	160.000
430		57	160.000
429		62	100.000
428		67	20.000

Piezoresistiver Druckaufnehmer			
(dp/dt) <sub>ex</sub> in bar/s	(dp/dt) <sub>ex red</sub> in bar/s	KG in (bar·m)/s	KG <sub>red</sub> in (bar·m)/s
31	30	5,6	5,4
260	250	48	46
880	860	160	160
2200	2000	400	380
3800	3600	700	660
6200	6000	1200	1100
11700	11000	2200	2100
16100	15500	3000	2900
22100	20900	4100	3800
35800	34200	6600	6300
44900	41900	8200	7700
12600	12100	2300	2200
8600	7900	1600	1500
1600	1500	300	280
520	480	95	87
850	170	160	31
5300	1100	970	190
22400	4500	4100	820
28700	5600	5300	1100
42000	8200	7700	1500
Messzelle zerstört			
Messzelle beschädigt			
3100	600	570	110
1200	230	220	42
260	51	48	9,2

Piezoelektrischer Druckaufnehmer			
(dp/dt) <sub>ex</sub> in bar/s	(dp/dt) <sub>ex red</sub> in bar/s	KG in (bar·m)/s	KG <sub>red</sub> in (bar·m)/s
52	51	9,5	9,0
240	240	44	44
870	860	160	160
2300	2200	420	410
3900	3900	710	700
6700	6600	1300	1200
9800	9500	1800	1800
15200	14900	2800	2700
19300	18600	3600	3400
24900	24200	4600	4500
46200	44200	8400	8100
14400	14000	2700	2600
8800	8300	1600	1600
1800	1700	330	310
820	760	150	140
1500	310	280	56
8500	1800	1600	320
28800	5900	5300	1100
41800	8700	7600	1600
61200	12200	11200	2300
27100	5300	5000	970
5100	990	930	190
3300	650	600	130
1100	210	200	40
260	52	48	9,2

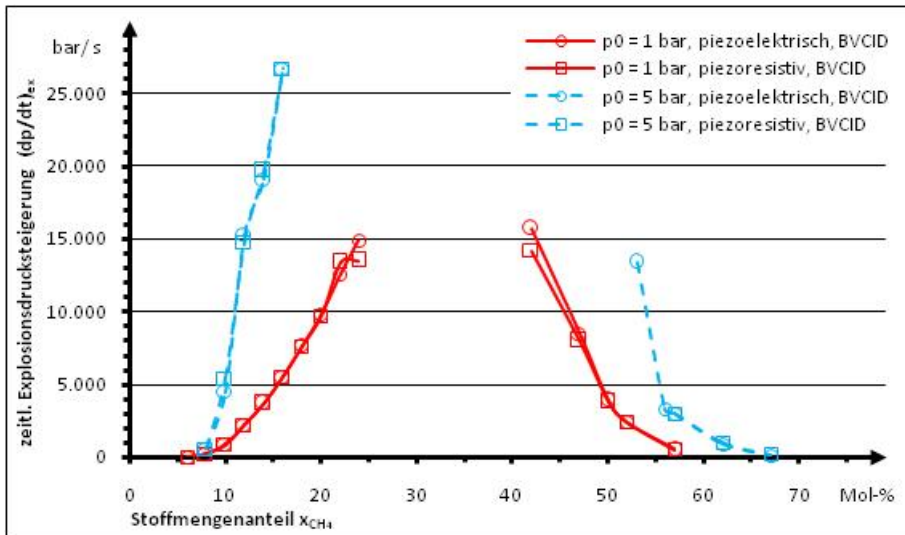
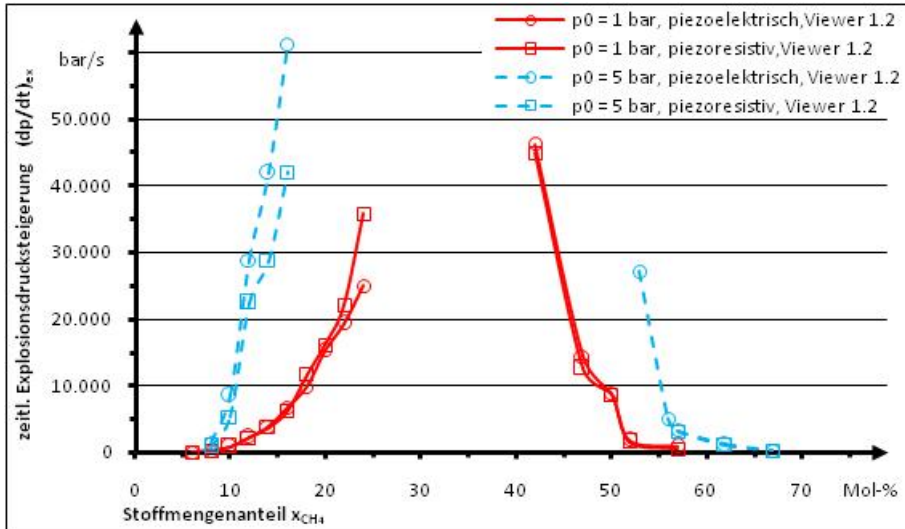
**Anhang 18:** Zündversuche mit CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-Gemischen für p<sub>0</sub> = (1; 5) bar, Druckaufzeichnung mit piezoresistivem Druckaufnehmer (Fa. Keller, Typ PA-10, Resonanzfrequenz f = 30 kHz, Messbereichsendwert p = 20 bar (für p<sub>0</sub> = 1 bar) und p = 100 bar (für p<sub>0</sub> = 5 bar)) und piezoelektrischem Druckaufnehmer (Fa. PCB, Resonanzfrequenz f > 400 kHz, Typ 101A04 (für p<sub>0</sub> = 1 bar) und Typ 102A03 (für p<sub>0</sub> = 5 bar)), Aufnahme mit Frequenz (20 ≤ f ≤ 160) kHz, für jeden Druckaufnehmer aus dem Druck-Zeit-Signal mit BVCID [96] bestimmt: (dp/dt)<sub>ex</sub>, (dp/dt)<sub>ex red</sub>, K<sub>G</sub>, K<sub>G red</sub>, Werte gerundet nach den Regeln der EN 15967

165

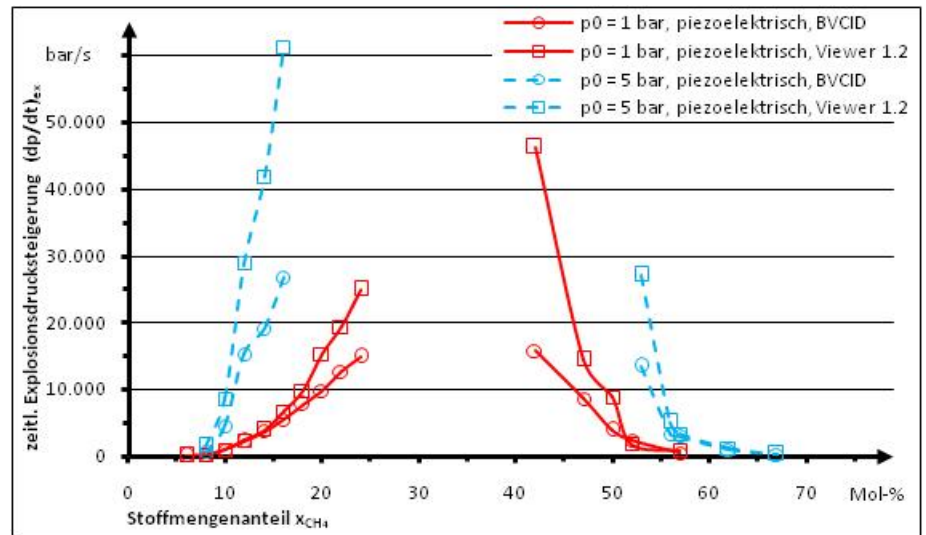
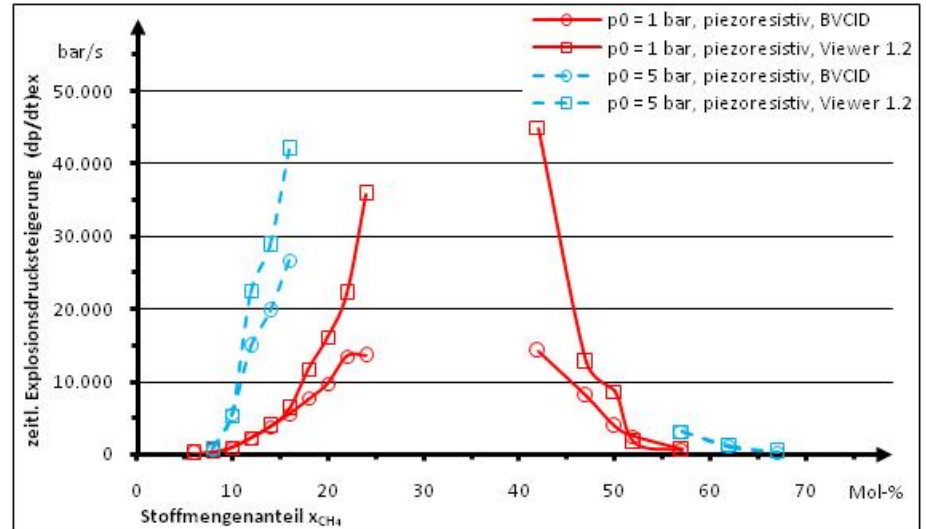
Nr.	p <sub>0</sub>	x <sub>CH<sub>4</sub></sub> in Mol-%	f in Hz	Piezoresistiver Druckaufnehmer				Piezoelektrischer Druckaufnehmer			
				(dp/dt) <sub>ex</sub> in bar/s	(dp/dt) <sub>ex red</sub> in bar/s	K <sub>G</sub> in (bar·m)/s	K <sub>G red</sub> in (bar·m)/s	(dp/dt) <sub>ex</sub> in bar/s	(dp/dt) <sub>ex red</sub> in bar/s	K <sub>G</sub> in (bar·m)/s	K <sub>G red</sub> in (bar·m)/s
395	1 bar	6	20.000	27	26	4,9	4,8	25	25	4,6	4,4
396		8	20.000	250	240	46	44	220	220	40	40
397		10	20.000	870	850	160	160	860	860	160	160
398		12	20.000	2200	2100	400	380	2200	2100	400	390
399		14	50.000	3700	3500	680	640	3700	3700	680	670
400		16	100.000	5500	5300	1000	970	5500	5400	1000	990
401		18	100.000	7600	7200	1400	1400	7700	7400	1400	1400
402		20	100.000	9700	9300	1800	1700	9800	9600	1800	1800
403		22	100.000	13400	12700	2500	2400	12600	12200	2300	2300
404		24	100.000	13500	12900	2500	2400	14900	14500	2800	2700
414		42	160.000	14200	13300	2600	2500	15700	15000	2900	2800
413		47	160.000	8000	7600	1500	1400	8500	8300	1600	1500
417		50	160.000	3800	3500	700	640	3900	3700	710	670
412		52	160.000	2400	2200	440	410	2400	2300	440	420
411	57	160.000	570	520	110	95	490	450	90	83	
420	5 bar	8	160.000	590	120	110	22	590	120	110	22
421		10	160.000	5400	1100	990	200	4500	900	820	170
422		12	160.000	14800	3000	2700	540	15300	3200	2800	580
423		14	160.000	19700	3900	3600	700	19100	4000	3500	720
424		16	160.000	26700	5200	4900	940	26700	5400	4900	970
436		53	160.000	Messzelle zerstört				13400	2700	2500	480
433		56	160.000	Messzelle beschädigt				3300	640	600	120
430		57	160.000	3000	580	550	110	3000	590	550	110
429	62	100.000	980	190	180	35	900	180	170	33	
428	67	20.000	190	36	35	6,8	150	30	28	5,4	

**Anhang 19:** Zündversuche mit  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Gemischen für  $p_0 = (1; 5)$  bar, zeitl. Explosionsdrucksteigerung  $(dp/dt)_{ex}$  in Abhängigkeit zum  $\text{CH}_4$ -Anteil (vgl. Anhang 17 und 18)

Vergleich zwischen dem piezoresistiven und piezoelektrischen Druckaufnehmer, ausgewertet mit dem Viewer 1.2 (oben) und BVCID (unten)



Vergleich zwischen den Auswertungsprogrammen BVCID und Viewer 1.2 für den piezoresistiven (oben) und den piezoelektrischen Druckaufnehmer (unten)



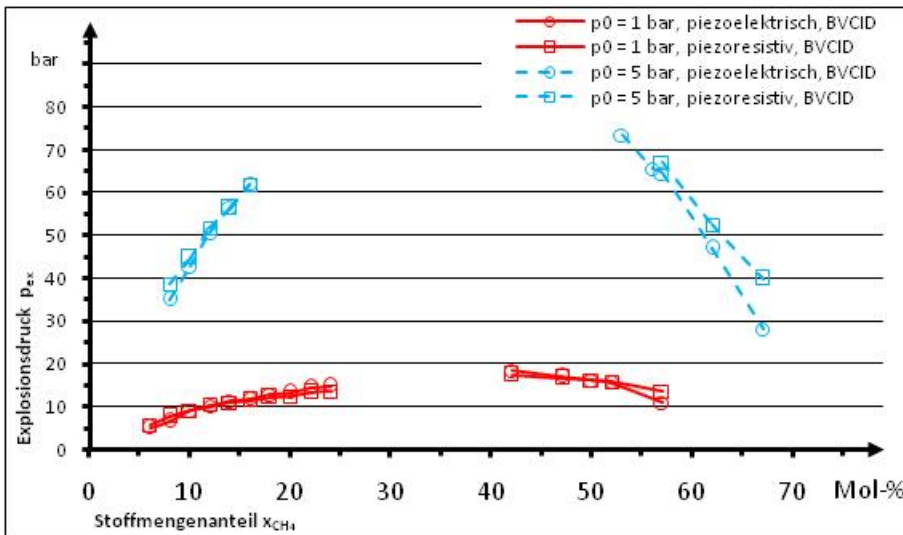
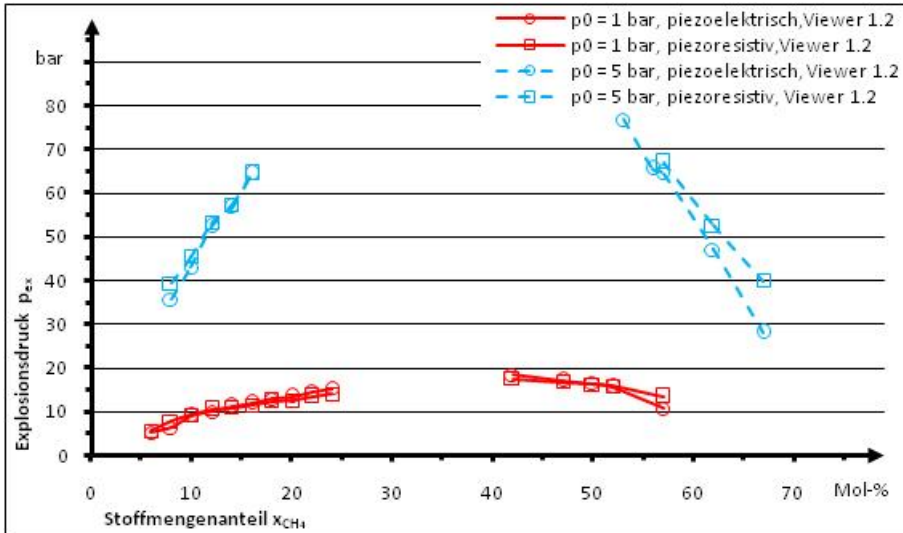
**Anhang 20:** Zündversuche mit CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-Gemischen für p<sub>0</sub> = (1; 5) bar, Druckaufzeichnung mit piezoresistivem Druckaufnehmer (Fa. Keller, Typ PA-10, Resonanzfrequenz f = 30.000 kHz, Messbereichsendwert p = 20 bar (für p<sub>0</sub> = 1 bar) und p = 100 bar (für p<sub>0</sub> = 5 bar)) und piezoelektrischem Druckaufnehmer (Fa. PCB, Resonanzfrequenz f > 400 kHz, Typ 101A04 (für p<sub>0</sub> = 1 bar) und Typ 102A03 (für p<sub>0</sub> = 5 bar)), Aufnahme mit Frequenz (20 ≤ f ≤ 160) kHz, für jeden Druckaufnehmer aus dem Druck-Zeit-Signal mit Viewer 1.2 und BVCID [96] bestimmt: p<sub>ex</sub>, p<sub>ex</sub>/p<sub>0</sub>

167

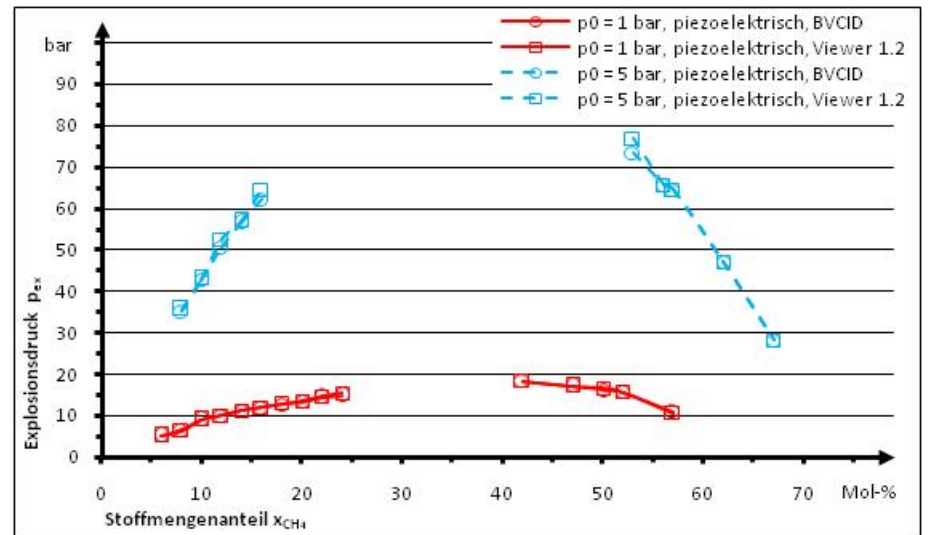
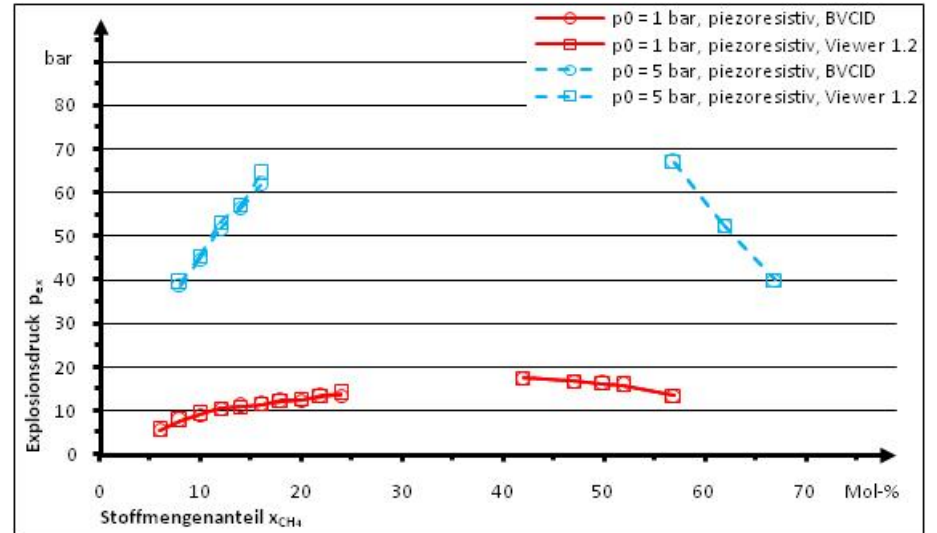
Nr.	p <sub>0</sub>	XCH <sub>4</sub> in Mol-%	f in Hz	Piezoresistiver Druckaufnehmer				Piezoelektrischer Druckaufnehmer			
				p <sub>ex</sub> in bar mit Viewer 1.2	p <sub>ex</sub> in bar mit BVCID	p <sub>ex</sub> /p <sub>0</sub> mit Viewer 1.2	p <sub>ex</sub> /p <sub>0</sub> mit BVCID	p <sub>ex</sub> in bar mit Viewer 1.2	p <sub>ex</sub> in bar mit BVCID	p <sub>ex</sub> /p <sub>0</sub> mit Viewer 1.2	p <sub>ex</sub> /p <sub>0</sub> mit BVCID
395	1 bar	6	20.000	5,6	5,6	5,3	5,4	5,2	5,2	4,9	4,9
396		8	20.000	7,8	7,8	7,5	7,5	6,4	6,6	6,2	6,4
397		10	20.000	9,2	9,1	9,0	8,9	9,0	9,0	8,8	8,8
398		12	20.000	10,5	10,5	9,9	9,8	10,0	10,0	9,4	9,5
399		14	50.000	11,0	11,0	10,4	10,5	11,2	11,2	10,6	10,7
400		16	100.000	11,5	11,4	11,1	11,1	12,0	11,9	11,6	11,5
401		18	100.000	12,4	12,2	11,7	11,5	13,0	12,8	12,3	12,1
402		20	100.000	12,6	12,5	12,1	12,0	13,5	13,3	13,0	12,9
403		22	100.000	13,4	13,3	12,7	12,6	14,7	14,4	13,9	13,6
404		24	100.000	14,0	13,5	13,4	12,9	15,4	14,9	14,7	14,2
414		42	160.000	17,6	17,4	16,4	16,3	18,4	18,4	17,2	17,1
413		47	160.000	16,9	16,7	16,1	16,0	17,1	17,1	16,4	16,3
417		50	160.000	16,3	16,2	15,0	14,9	16,5	16,3	15,2	15,0
412		52	160.000	15,9	15,8	14,8	14,7	15,7	15,7	14,6	14,6
411		57	160.000	13,5	13,5	12,4	12,4	10,7	11,0	9,8	10,1
420		5 bar	8	160.000	39,4	38,7	7,7	7,6	35,6	35,0	7,0
421	10		160.000	45,5	44,8	9,0	8,8	43,0	42,7	8,5	8,4
422	12		160.000	53,2	51,7	10,6	10,3	52,4	50,6	10,4	10,1
423	14		160.000	57,3	56,4	11,2	11,0	56,8	56,5	11,1	11,0
424	16		160.000	64,4	61,9	12,5	12,0	64,5	62,1	12,5	12,0
436	53		160.000	Messzelle zerstört				76,9	73,4	14,6	13,9
433	56		160.000	Messzelle beschädigt				65,6	65,6	12,5	12,5
430	57		160.000	67,05	67,0	13,0	13,0	64,5	64,5	12,5	12,5
429	62		100.000	52,52	52,5	10,0	10,0	47,0	47,0	9,0	9,0
428	67		20.000	39,96	40,0	7,8	7,8	28,2	28,1	5,5	5,5

Anhang 21: Zündversuche mit CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-Gemischen für p<sub>0</sub> = (1; 5) bar, Explosionsdruck p<sub>ex</sub> in Abhängigkeit zum CH<sub>4</sub>-Anteil (vgl. Anhang 20)

Vergleich zwischen dem piezoresistiven und piezoelektrischen Druckaufnehmer, ausgewertet mit dem Viewer 1.2 (oben) und BVCID (unten)



Vergleich zwischen den Auswertungsprogrammen BVCID und Viewer 1.2 für den piezoresistiven (oben) und den piezoelektrischen Druckaufnehmer (unten)



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name, Vorname Tschirschwitz, Rico  
Geburtsdatum 12.11.1986  
Geburtsort Räckelwitz, Sachsen  
Familienstand ledig  
Staatsangehörigkeit deutsch

## Beruflicher und wissenschaftlicher Werdegang

- Seit 09.2015 » wissenschaftlicher Mitarbeiter, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung in Berlin, Fachbereich 2.4 „Konstruktiver Brand- und Explosionsschutz Gase“
- 08.2014 – 08.2015 » Fertigstellung der Promotion
- 07.2011 – 07.2014 » wissenschaftlicher Mitarbeiter, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung in Berlin, Fachbereich 2.1 „Gase, Gasanlagen“
- 05.2011 – 07.2011 » Sicherheitsaufsicht, Dräger Safety Shutdown & Rental Management, Krefeld
- 01.2011 – 03.2011 » wissenschaftlicher Mitarbeiter, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung in Berlin, Fachbereich 2.1 „Gase, Gasanlagen“

## Studium

- 04.2009 – 12.2010 » Masterstudiengang Sicherheit und Gefahrenabwehr, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
- 10.2005 – 04.2009 » Bachelorstudiengang Sicherheit und Gefahrenabwehr, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

## Schulbildung

- 09.1999 – 07.2005 » Gotthold-Ephraim-Lessing-Gymnasium, Kamenz



Rico Tschirschwitz, M. Sc.