

Untersuchungen zur Selbstentzündung von Fettsäure in benetzten Strukturen

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs (o. a. Titel nach § 1 Abs. 2) genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Sven Degenkolbe

aus Hoyerswerda

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Werner Witt

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Günter Wozny

Tag der mündlichen Prüfung: 13. November 2015

Kurzfassung

Sind poröse Strukturen, wie z. B. Wärmedämmung oder Gewebepackungen, mit organischem Material benetzt, kann eine Reaktion mit Sauerstoff zu einer Selbstentzündung führen. Regelmäßig treten in der Industrie Vorfälle auf, die auf solche Selbstentzündungen zurückzuführen sind.

Für Stäube und Schüttungen sind Selbstentzündungsvorgänge bereits gut untersucht. Es existieren Standards und Normen zur Durchführung der Untersuchungen und zur Bewertung der Selbstentzündungstemperatur (SET). Für die Bewertung der SET benetzter poröser Strukturen gibt es demgegenüber noch keine Standards. Diese Arbeit liefert einen Beitrag dazu, diese Lücke zu schließen.

Die vorgeschlagenen Bewertungsmethoden beinhalten Simulationsansätze und effektive Verfahren zur Ermittlung zentraler Simulationsparameter, welche unter Einsatz des zu bewertenden Systems und der für SET-Versuche bekannten experimentellen Infrastruktur bestimmt werden. Das Verfahren zur Bestimmung der wärmetechnischen Parameter ($\dot{\lambda}_\Sigma$, $\dot{\alpha}_\Sigma^G$) beruht auf einem dynamischen Experiment. Das Verfahren zur Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter (\dot{k}_0 , \tilde{E}) basiert auf einem überadiabaten Versuch. Die Anwendung der vorgeschlagenen Bewertungsmethoden wird anhand der Systeme Steinwolle/Fettsäure Ti05 und Gewebepackungen (LEX, LDX)/Fettsäure Ti05 demonstriert.

Abstract

A combination of a residual film of flammable organic substance on a porous structure like insulation material or structured packing in contact with air may result in a self-ignition. In industrial practice incidents caused by those self-ignitions are observed regularly.

For dusts the self-ignition process is well examined. Several standards for the determination of the ignition behavior and the self-ignition temperature (SIT) exist. In contrast no standards for the determination of the self-ignition temperature in wetted porous structures exist. This work is a contribution to close this gap.

The proposed methodologies consist of a simulation approach and effective methods for the determination of important simulation parameters for the system under evaluation with the use of experimental apparatus, used for SIT experiments. The determination of the heat transfer data $(\dot{\lambda}_s, \dot{\alpha}_s^G)$ relies on a dynamic experiment. The reaction kinetic data (\dot{k}_0, \tilde{E}) is determined with an over-adiabatic experiment. The proposed methods are demonstrated for the systems stone wool/fatty acid Ti05 and structured packing (LEX, LDX)/fatty acid Ti05.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Einführung in die Problematik.....	1
1.2	Zielsetzung	1
1.3	Struktur der Arbeit	1
2	Selbstentzündungsereignisse.....	3
2.1	Wärmedämmung	3
2.2	Kolonnenpackungen	4
3	Stand des Wissens zur Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur in benetzten Systemen	6
3.1	Allgemeines	6
3.1.1	Ablauf der Selbstentzündung.....	6
3.1.2	Autoxidation von Fettsäuren.....	6
3.1.3	Kriterien zur Definition der Selbstentzündungstemperatur.....	8
3.2	Standardmodelle der Theorie der Wärmeexplosion.....	10
3.2.1	Modell nach Frank-Kamenetskii	10
3.2.2	Modell nach Thomas.....	12
3.3	Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur auf Basis isoperiboler Versuche (Standardverfahren).....	14
3.4	Experimentelle Ermittlung von Kenndaten	15
3.4.1	Bestimmung der formalkinetischen Parameter	15
3.4.1.1	Isoperiboles Verfahren.....	15
3.4.1.2	Überadiabates Verfahren	17
3.4.2	Bestimmung der Wärmetransportparameter	20
3.5	Bilanzierung des Selbstentzündungsprozesses	22
3.5.1	Übersicht.....	22
3.5.2	Beispiele.....	22
3.5.2.1	Allgemeiner Bilanzierungsansatz	22
3.5.2.2	Spezifischer Bilanzierungsansatz von Brindley	23
3.6	Bewertung der Selbstentzündungstemperatur technischer Systeme	24

3.6.1	Auf Basis von Kriterien und isoperibolen Versuchen.....	24
3.6.2	Auf Basis von Simulationsmodellen und spezifischen Messungen	26
4	Eigene Untersuchungen	27
4.1	Experimentelle Basis.....	27
4.1.1	Messeinrichtungen	27
4.1.1.1	Wärmestauapparatur, isoperibole Versuche	27
4.1.1.2	Wärmestauapparatur, überadiabate Versuche.....	27
4.1.1.3	TGA	27
4.1.1.4	DSC	28
4.1.1.5	GC	28
4.1.1.6	Messgerät für Sauerstoffmessung	28
4.1.2	Prüfmaterialien	28
4.1.2.1	Trägermaterialien.....	28
4.1.2.2	Reaktanden	30
4.1.3	Probenvorbereitung	31
4.1.3.1	Benetzungsverfahren Steinwolle	31
4.1.3.2	Benetzungsverfahren Gewebepackung	32
4.2	Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur auf Basis isoperiboler Versuche	33
4.2.1	Benetzte Steinwolle	33
4.2.1.1	Einfluss der Benetzungsmethode	33
4.2.1.2	Einfluss des Trägermaterial-Volumenanteils	34
4.2.1.3	Einfluss des TiO ₂ -Volumenanteils.....	35
4.2.1.4	Einfluss der Ofentemperatur auf das Temperaturmaximum.....	36
4.2.1.5	Einfluss des Volumens auf das Temperaturmaximum	37
4.2.2	Gewebepackungen	38
4.2.3	Sonderversuche	43
4.2.3.1	Zum Temperaturkriterium bei Gewebepackungen	43
4.2.3.1.1	Isoperibole Versuche mit erhöhtem Wärmestau	43
4.2.3.1.2	Unteradiabate Versuche.....	46
4.2.3.2	Veränderung der Sauerstoffkonzentration.....	47
4.3	Experimentelle Ermittlung von Kenndaten	49

4.3.1	Wärmeleitfähigkeit und Wärmeübergangskoeffizient	49
4.3.1.1	Benetzte Steinwolle	51
4.3.1.2	Benetzte Gewebepackungen	54
4.3.2	Kinetik.....	63
4.3.2.1	Isoperiboles Verfahren.....	63
4.3.2.1.1	Benetzte Steinwolle	65
4.3.2.2	Überadiabates Verfahren	68
4.3.2.2.1	Benetzte Steinwolle	77
4.3.2.2.2	Benetzte Gewebepackungen	93
4.3.3	Verdunstung	106
4.3.3.1	Fettsäure/Stickstoff	106
4.3.3.2	Fettsäure/Sauerstoff.....	107
4.3.3.3	Fettsäure/Luft.....	108
4.4	Simulation der Selbstentzündung.....	111
4.4.1	Bilanzierung.....	111
4.4.1.1	Energiebilanz (S/L/G)	111
4.4.1.2	Mengenbilanz Flüssigkeit (Film) (L).....	112
4.4.1.3	Mengenbilanz Gasphase (G).....	113
4.4.2	Simulationsverfahren.....	116
4.4.2.1	Crank-Nicolson-Verfahren	116
4.4.2.2	Alternating direction implicit procedure (ADIP).....	117
4.5	Bewertung der Selbstentzündungstemperatur technischer Systeme am Beispiel Steinwolle/TiO ₂ und Gewebepackungen/TiO ₂	119
4.5.1	Kriterienmethode	119
4.5.1.1	Isoperibole Versuche und grafische Extrapolation.....	119
4.5.1.2	Isoperibole Versuche und rechnerische Extrapolation	121
4.5.1.3	Überadiabate Versuche und rechnerische Extrapolation	122
4.5.2	Simulationsmethode	123
4.5.2.1	Isoperibole Versuche	123
4.5.2.1.1	Benetzte Steinwolle	123
4.5.2.2	Überadiabate Versuche.....	123
4.5.2.2.1	Benetzte Steinwolle	123
4.5.2.2.2	Benetzte Gewebepackungen	124

5	Bewertung der angewandten Untersuchungsmethoden	126
5.1	Wärmetransport.....	126
5.2	Kinetik.....	128
5.3	Validierung der Simulationsrechnung	128
5.3.1	Benetzte Steinwolle	128
5.3.2	Benetzte Gewebepackungen	130
5.4	Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur	132
5.5	Validierung	132
5.5.1	Benetzte Steinwolle	132
5.5.2	Benetzte Gewebepackungen	136
6	Mess- und Bewertungsverfahren der SET-Bestimmungsmethoden	138
6.1	Kriterienmethode	138
6.1.1	Isoperibole Versuche und grafische Extrapolation.....	138
6.1.2	Isoperibole Versuche und rechnerische Extrapolation	139
6.1.3	Überadiabate Versuche und rechnerische Extrapolation	140
6.2	Simulationsmethode	142
6.2.1	Isoperibole Versuche	142
6.2.2	Überadiabate Versuche.....	143
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	146
7.1	Zusammenfassung	146
7.2	Ausblick.....	146
8	Literaturverzeichnis	148
9	Anhang	153
9.1	Ergebnisse isoperiboler Messungen zur SET-Bestimmung.....	153
9.1.1	LEX-Packungen	153
9.1.2	LDX-Packungen.....	157
9.2	Bewertungsgrundlage der Konzentration	160
9.2.1	Zur Abnahme der Fettsäurekonzentration.....	160
9.2.1.1	Benetzte Steinwolle	161

9.2.1.2	Benetzte Gewebepackungen	163
9.2.2	Zur Abnahme der Sauerstoffkonzentration.....	165
9.2.2.1	Benetzte Steinwolle	165
9.2.2.2	Benetzte Gewebepackungen	167
9.3	Bewertung der Verdunstung.....	169
9.4	Programmbeschreibung	172

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
A	m ²	Oberfläche
$\dot{\alpha}$	m ² /s	Temperaturleitfähigkeit
Bi	–	Biot-Zahl
c _i	kg/m ³	Massenkonzentration Komponente i
\tilde{c}_i	mol/m ³	Molkonzentration Komponente i
c _p	J/(kg·K)	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
D	m	Durchmesser
\dot{D}_i^G	m ² /s	Diffusionskoeffizient
\tilde{E}	J/mol	Aktivierungsenergie
H	m	Höhe
j	–	Geometriefaktor (0 = Platte, 1 = Zylinder, 2 = Kugel)
K	–	Konstante
\dot{k}_0	1/s	Stoßfaktor
\dot{k}_0^*	m ³ /(kg·s)	modifizierter Stoßfaktor
L	m	Länge
m	kg	Masse
\tilde{M}	g/mol	molare Masse
\dot{N}	mol/s	Molstrom
N _A	mol ⁻¹	Avogadro-Konstante
$\tilde{n}_{v,v,i}^G$	mol/(s·m ³)	Molstromdichte Gas
$\tilde{n}_{v,v,i}^L$	mol/(s·m ³)	Molstromdichte Flüssigkeit
Nu	–	Nußelt-Zahl
p	Pa, bar	Druck
Pr	–	Prandtl-Zahl
q	J	Reaktionswärme
\bar{q}_R^L	J/(s·m ³)	Wärmequellichte Reaktion
$\bar{q}_{v,A}^L$	J/(s·m ³)	Wärmequellichte Verdunstung Oberfläche
$\bar{q}_{v,v}^L$	J/(s·m ³)	Wärmequellichte Verdunstung Film

Symbol	Einheit	Beschreibung
$\bar{q}_{V,WT}$	J/(s·m ³)	Wärmequellendichte Wärmetransport
r	m	Radius
\tilde{R}	J/(mol·K)	universelle Gaskonstante
Ra	–	Rayleigh-Zahl
$\tilde{r}_{R,i}^G$	mol/(s·m ³)	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i in der Gasphase
$\tilde{r}_{R,i}^L$	mol/(s·m ³)	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i im Film
s	mm	Höhe
Sh	–	Sherwood-Zahl
T	°C, K	Temperatur
t	s	Zeit
V	m ³	Volumen
V _L	m ³	Volumen Flüssigkeit
w	m/s	Geschwindigkeit
w	kg/kg	Masseverhältnis
Y	kN/mm ²	Elastizitätsmodul
\tilde{y}	mol/mol	Molanteil in der Gasphase
z	m	Höhe
α^G	W/(m ² ·K)	Wärmeübergangskoeffizient
$\dot{\beta}$	m/s	Stoffübergangskoeffizient
γ	–	Querkontraktionszahl
δ	–	Frank-Kamenetskii-/Thomas-Parameter
δ_{kr}	–	kritischer Parameter
$\delta_{kr, FK}$	–	kritischer Frank-Kamenetskii-Parameter
$\delta_{kr, Th}$	–	kritischer Thomas-Parameter
ε_{FS}^L	–	Volumenanteil Flüssigkeit
ε_{Str}	–	Emissivität
Θ	–	dimensionslose Temperatur
λ	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit
ρ	kg/m ³	Dichte

Symbol	Einheit	Beschreibung
σ	W/(m ² ·K ⁴)	Stefan-Boltzmann-Konstante
τ	–	dimensionslose Zeit
Ψ	–	Porosität
ν	–	stöchiometrischer Koeffizient
ξ	–	Massenanteil
Δh_R	J/kg	Reaktionsenthalpie

Indizes, tiefergestellt

Symbol		Symbol	
0	Ausgangszustand	max	maximal
A	Anfang	O ₂	Sauerstoff
a	Umgebung	Ofen	Ofen, Umgebung
ad	adiabat	P	Phasengrenzfläche
ax	Axial	R	Reaktion
eff	effektiv	rad	radial
Exp	Experiment	Str	Strahlung
FK	Frank-Kamenetskii	Th	Thomas
FS	Fettsäure	V	Verdunstung
H	horizontal	V	vertikal
i	Komponente	WE	Wärmeeintrag
Kern	Kern	Würfel	Würfel
Konv	Konvektion	WT	Wärmetransport
Korrektur	Korrektur	Zylinder	Zylinder
kr	kritisch	Σ	Summe, Gesamt
L	Flüssigkeit		

Indizes, höhergestellt

Symbol		Symbol	
-	mittlere	G	Gas
~	molar	L	Flüssigkeit
·	zeitbezogen		

Abkürzungen

SET Selbstentzündungstemperatur

Abbildungsverzeichnis

3.1.2-1	Darstellung der Hauptreaktionen während der Autoxidation von Fetten. Es können 3 Phasen unterschieden werden (I – Induktionsperiode, M – monomolekulare Phase, B – bimolekulare Phase (Schaich 2005).	8
3.2.1-1	Temperaturprofil, Frank-Kamenetskii-Modell	11
3.2.2-1	Temperaturprofil, Thomas-Modell	12
3.2.2-2	Der kritische Parameter $\delta_{kr, Th}$ in Abhängigkeit der Geometrie (Kugel, Zylinder, Stab) und von der Biot-Zahl (Thomas 1958)	13
3.3-1	Versuchseinrichtung mit Gewebepackung	14
3.3-2	Isoperibole Versuche mit benetzter Steinwolle 8 cm ³ , Links: keine Selbstentzündung, T _{Ofen} = 114 °C, Rechts: Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium, T _{Ofen} = 116 °C	15
3.4.1.2-1	Adiabates Diagramm (ln(dT/dt) über 1/T) eines überadiabaten Versuches	18
3.4.1.2-2	Kurven verschiedener Reaktionsordnungen im adiabaten Diagramm (nach Bohn 1999)	19
3.6.1-1	Pseudo-Arrhenius-Diagramm der Selbstentzündungstemperaturen (DIN 15188, 2007)	24
3.6.1-2	Arrhenius-Diagramm von Selbstentzündungstemperaturen (Frank-Kamenetskii) DIN 15188 (DIN 15188, 2007)	25
4.2.1-1	Verschiedene unbenetzte Proben Steinwolle 1.000 cm ³ , 125 cm ³ , 8 cm ³ , 400 cm ³ , 240 cm ³	33
4.2.1.1-1	Selbstentzündungsexperimente Würfel V = 8 cm ³ , T _{Ofen} = 116 °C	34
4.2.1.2-1	Selbstentzündungsexperimente Würfel V = 8 cm ³ , Ti05 1,8 g, T _{Ofen} = 116 °C, Lösemittel	345
4.2.1.3-1	Selbstentzündungsexperimente Würfel V = 8 cm ³ , T _{Ofen} = 116 °C, Lösemittel	35
4.2.1.4-1	Selbstentzündungsexperimente f(T): Steinwolle/Ti05 (0,5 g/1 g), Würfel V = 8 cm ³ , Lösemittel, $\varepsilon_{FS}^L = 0,14$	36
4.2.1.4-2	Selbstentzündungsexperimente f(T): Steinwolle/Ti05 (0,5 g/1 g), Würfel V = 8 cm ³ , Lösemittel, $\varepsilon_{FS}^L = 0,14$	36
4.2.1.4-3	Selbstentzündungsexperimente f(T): Steinwolle/Ti05 (1 g/2 g), Würfel V = 8 cm ³ , Lösemittel, $\varepsilon_{FS}^L = 0,28$	37
4.2.1.5-1	Selbstentzündungsexperimente f(T): Steinwolle/Ti05 (0,5 g/1 g), Würfel V = 8 cm ³ , Lösemittel, $\varepsilon_{FS}^L = 0,14$	37
4.2.1.5-2	Selbstentzündungsexperimente: Steinwolle/Ti05 (57 g/114 g), Würfel V = 1.000 cm ³ , Lösemittel, $\varepsilon_{FS}^L = 0,13$	38
4.2.2-1	Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LEX-Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 94 °C, T _{max} = 221 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,034$	39
4.2.2-2	Keine Selbstentzündung LEX-Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 92 °C, T _{max} = 101 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,034$	39
4.2.2-3	Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LDX-Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 135 °C, T _{max} = 193 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,032$	41
4.2.2-4	Keine Selbstentzündung LDX-Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 128 °C, T _{max} = 144 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,036$	42
4.2.3.1.1-1	Versuch mit erhöhtem Wärmestau, LEX-Packung in Glaswolle	43
4.2.3.1.1-2	Versuch mit erhöhtem Wärmestau T _{Ofen} = 80 °C; T _{max} = 102 °C; $\varepsilon_{FS}^L = 0,034$	44
4.2.3.1.1-3	Versuch mit erhöhtem Wärmestau T _{Ofen} = 110 °C; T _{max} = 215 °C; $\varepsilon_{FS}^L = 0,05$	44
4.2.3.1.1-4	Versuch mit erhöhtem Wärmestau T _{Ofen} = 120 °C; T _{max} = 540 °C; $\varepsilon_{FS}^L = 0,045$	45
4.2.3.1.2-1	Versuchsaufbau für (über)adiabaten Versuch, links: gedämmte Ringheizung; rechts: benetzte LDX-Packung in Ringheizung	46
4.2.3.1.2-2	Über- und unteradiabate Fahrweise in einem Versuch mit einer benetzten LEX-Packung	47
4.2.3.2-1	Temperaturanstiegsrate des überadiabaten Versuches mit Kennzeichnung der Probenahme im Kern	49
4.3.1.1-1	Vergleich Mess- und Simulationsergebnisse von benetzter Steinwolle, Zylinder V = 400 cm ³	53
4.3.1.2-1	Vergleich Mess- und Simulationsergebnisse einer benetzten LEX-Packung	55
4.3.1.2-2	Wärmeleitung in einer Gewebepackung am Beispiel einer LDX-Packung	55
4.3.1.2-3	Vergleich Mess- und Simulationsergebnisse einer benetzten LEX-Packung in Aluminiumfolie eingewickelt	58
4.3.1.2-4	Vergleich Mess- und Simulationsergebnisse einer benetzten LEX-Packung, Versuch unter Stickstoffatmosphäre	59
4.3.1.2-5	Vergleich Mess- und Simulationsergebnisse einer benetzten LDX-Packung	61

4.3.2.1.1-1	Arrhenius-Diagramm für benetzte Steinwolle ($\delta_{kr, Th}$ Gleichung 4.3.2.1-5, Biot-Zahl aus Simulation)	66
4.3.2.2-1	Temperaturverläufe bei adiabater und überadiabater Versuchsdurchführung	70
4.3.2.2-2	Messanordnung überadiabate Messung, Steinwolle	71
4.3.2.2-3	Messergebnis, überadiabater Versuch mit benetzter Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $\Delta T_{\Sigma} = 2 \text{ K}$	71
4.3.2.2-4	Messanordnung überadiabate Messung, Gewebepackungen	72
4.3.2.2-5	Beispielhafte gemessene Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten der Kerntemperatur (Messung Steinwolle $w = 2$, verschiedene T Offset)	73
4.3.2.2-6	Beispiel überadiabates Experiment mit benetzter Steinwolle $w = 2$, T Offset = 4 K	74
4.3.2.2.1-1	Temperaturanstiegsrate in Abhängigkeit von T Offset für unbenetzte Steinwolle, Zylinder	79
4.3.2.2.1-2	Simulation des Temperaturanstiegs im überadiabaten Versuch mit T Offset = 4 K bei unbenetzter Steinwolle (Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$)	810
4.3.2.2.1-3	Temperaturanstiegsrate in Abhängigkeit von T Offset für benetzte Steinwolle $w = 1$; Zylinder	81
4.3.2.2.1-4	Vergleich korrigierter Temperaturanstieg überadiabater Versuch mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 2 – 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Benetzung $w = 1$	82
4.3.2.2.1-5	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 2 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Benetzung $w = 1$	83
4.3.2.2.1-6	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 4 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Benetzung $w = 1$	84
4.3.2.2.1-7	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Benetzung $w = 1$	85
4.3.2.2.1-8	Vergleich: Temperaturanstieg überadiabater Versuche mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 2 – 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Benetzung $w = 2$	86
4.3.2.2.1-9	Vergleich: korrigierter Temperaturanstieg überadiabater Versuche mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 2 – 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Benetzung $w = 2$	87
4.3.2.2.1-10	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 2 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Benetzung $w = 2$	88
4.3.2.2.1-11	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 4 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Benetzung $w = 2$	89
4.3.2.2.1-12	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Benetzung $w = 2$	90
4.3.2.2.2-1	Temperaturanstiegsrate in Abhängigkeit von T Offset für eine unbenetzte LEX-Packung	94
4.3.2.2.2-2	Überadiabater Versuch, LEX-Packung mit Ti05 benetzt, T Offset 2 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	95
4.3.2.2.2-3	Überadiabater Versuch, LEX-Packung mit Ti05 benetzt, T Offset 4 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	96
4.3.2.2.2-4	Überadiabater Versuch, LEX-Packung mit Ti05 benetzt, T Offset 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	97
4.3.2.2.2-5	Vergleich: Temperaturanstieg überadiabater Versuche mit Ti05 benetzte LEX-Packung, T Offset 2 – 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	98
4.3.2.2.2-6	Vergleich: korrigierter Temperaturanstieg überadiabater Versuche mit Ti05 benetzte LEX-Packung, T Offset 2 – 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	98
4.3.2.2.2-7	Temperaturanstiegsrate in Abhängigkeit von T Offset für eine unbenetzte LDX-Packung	100
4.3.2.2.2-8	Überadiabater Versuch, LDX-Packung mit Ti05 benetzt, T Offset 2 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	102
4.3.2.2.2-9	Überadiabater Versuch, LDX-Packung mit Ti05 benetzt, T Offset 4 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	103
4.3.2.2.2-10	Überadiabater Versuch, LDX-Packung mit Ti05 benetzt, T Offset 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	104
4.3.2.2.2-11	Vergleich: Temperaturanstieg überadiabater Versuche mit Ti05 benetzte LDX-Packung, T Offset 2 – 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	105
4.3.2.2.2-12	Vergleich: korrigierter Temperaturanstieg überadiabater Versuche mit Ti05 benetzte LDX-Packung, T Offset 2 – 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	105
4.3.3.1-1	Versuch mit Ti05; Spülgas Stickstoff	106
4.3.3.2-1	Versuch mit Ti05; Spülgas Sauerstoff	107
4.3.3.3-1	Stufenprofil der Temperatur der TGA-Versuche	108
4.3.3.3-2	Vergleich TGA-Versuche mit Ti05; Spülgas Stickstoff und synthetische Luft, Temperaturbereich $50 - 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$	109
4.3.3.3-3	Vergleich TGA-Versuche mit Ti05; Spülgas Stickstoff und synthetische Luft, Temperaturbereich $150 - 240 \text{ }^{\circ}\text{C}$	110
4.4.2.1-1	Gitter für das Crank-Nicolson-Verfahren	116
4.4.2.2-1	Gitter für das ADIP-Verfahren	117
4.5.1.1-1	Arrhenius-Diagramm der SET-Versuche	120
4.5.1.1-2	Pseudo-Arrhenius-Diagramm der SET-Versuche	120
5.1-1	Vergleich Mess- und Simulationsergebnisse unbenetzter Steinwolle	126

5.1-2	Vergleich Mess- und Simulationsergebnisse unbenetzter Glaswolle	127
5.3.1-1	Vergleich Kerntemperatur Simulation/Experiment, Würfel 8 cm ³ Steinwolle (Benetzung mit Lösemittel Steinwolle 0,52 g/Ti05 1,0 g), links: Ofentemperatur 114 °C; rechts: Ofentemperatur 120 °C	129
5.3.1-2	Vergleich Experiment/Simulation Kerntemperatur Steinwolle Würfel 1.000 cm ³ , Benetzung Ti05 mit mechanischem Verfahren (Steinwolle 57 g/Ti05 114 g); links: Ofentemperatur 60 °C; rechts: Ofentemperatur 64 °C	130
5.3.2-1	Links: Ofentemperatur = 92 °C, maximale Kerntemperatur im Experiment 101 °C; maximale Kerntemperatur in der Simulation 106 °C Rechts: Ofentemperatur = 102 °C, maximale Kerntemperatur im Experiment 235 °C; maximale Kerntemperatur in der Simulation 285 °C	131
5.3.2-2	Links: Experiment: Ofentemperatur = 128 °C; Simulation: Ofentemperatur = 123 °C Rechts: Experiment: Ofentemperatur = 135 °C; Simulation: Ofentemperatur = 129 °C	131
9.1.1-1	LEX-Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 90 °C, T _{max} = 98 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,042$, keine Selbstentzündung	153
9.1.1-2	Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LEX-Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 96 °C, T _{max} = 209 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,044$	154
9.1.1-3	Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LEX-Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 104 °C, T _{max} = 240 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,044$	154
9.1.1-4	Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LEX -Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 110 °C, T _{max} = 250 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,044$	155
9.1.1-5	LEX-Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 120 °C, T _{max} = 270 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,042$, Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium	155
9.1.1-6	LEX-Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 150 °C, T _{max} = 320 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,042$, Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium	156
9.1.1-7	LEX-Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 170 °C, T _{max} = 300 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,034$, Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium	156
9.1.1-8	LEX-Packung mit Ti05 benetzt, auf Aluminiumfolie, T _{Ofen} = 92 °C, T _{max} = 106 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,045$, keine Selbstentzündung	157
9.1.2-1	Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LDX-Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 140 °C auf Aluminiumfolie, T _{max} = 191 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,022$	158
9.1.2-2	Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LDX-Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 140 °C, T _{max} = 168 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,022$	158
9.1.2-3	Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LDX-Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 145 °C, T _{max} = 175 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,025$	159
9.1.2-4	Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LDX-Packung mit Ti05 benetzt, T _{Ofen} = 147 °C, T _{max} = 184 °C, $\varepsilon_{FS}^L = 0,034$	159
9.2.1.1-1	Veränderung der Fettsäurekonzentration im Kern, benetzte Steinwolle w = 1	161
9.2.1.1-2	Veränderung der Fettsäurekonzentration im Kern, benetzte Steinwolle w = 2	162
9.2.1.2-1	Veränderung der Fettsäurekonzentration im Kern, LEX-Packung	163
9.2.1.2-2	Veränderung der Fettsäurekonzentration im Kern, LDX-Packung	164
9.2.2.1-1	Simulation Veränderung der Sauerstoffkonzentration im Kern, benetzte Steinwolle w = 1	165
9.2.2.1-2	Simulation Veränderung der Sauerstoffkonzentration im Kern, benetzte Steinwolle w = 2	166
9.2.2.2-1	Simulation Veränderung der Sauerstoffkonzentration im Kern, LEX-Packung	167
9.2.2.2-2	Simulation Veränderung der Sauerstoffkonzentration im Kern, LDX-Packung	168
9.3-1	Diffusion der Komponente A (Ti05) in das Spülgas (Stickstoff) (nach Baehr 2010)	169

Tabellenverzeichnis

4.1.2.1-1	Daten der Gewebepackungen (aus Datenblatt Packungen Sulzer, Datenblatt Stahl 1.4571)	29
4.1.2.2-1	Zusammensetzung Edenor Ti05 (entsprechend Datenblatt Edenor Ti05)	30
4.2.1.5-1	Selbstentzündungstemperaturen in Abhängigkeit des Probevolumens	38
4.2.2-1	Ofentemperatur und maximale Kerntemperatur bei isoperibolen Versuchen mit LEX-Packungen	40
4.2.2-2	Ofentemperatur und maximale Kerntemperatur bei isoperibolen Versuchen mit LDX-Packungen (Packungen standen auf Aluminiumfolie)	40
4.2.2-3	Selbstentzündungstemperaturen der Gewebepackungen	42
4.2.3.1.1-1	Sauerstoffkonzentration im Kern (Daten zu Versuch von Abbildung 4.2.3.1.1-4, GC-Analyse)	45
4.2.3.2-1	Veränderung der Sauerstoffkonzentration, Gasprobe: jeweils 1 ml; GC-Analyse	48
4.2.3.2-2	Veränderung der Sauerstoffkonzentration, Messungen mit Mocon, Entnahme von 5 ml	48
4.3.2.1.1-1	Selbstentzündungstemperaturen und kritischer Thomas-Parameter bei SET	65
4.3.2.1.1-2	Kinetische Daten für isoperibole Experimente mit Thomas-Kriterium und Reaktion zweiter Ordnung	67
4.3.2.2.1-1	Temperaturanstiegsrate in Abhängigkeit von T Offset für unbenetzte Steinwolle (Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$)	79
4.3.2.2.1-2	Temperaturanstiegsrate in Abhängigkeit von T Offset für benetzte Steinwolle $w = 1$; Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$	81
4.3.2.2.1-3	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 2 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 1$	83
4.3.2.2.1-4	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 4 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 1$	84
4.3.2.2.1-5	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 1$	85
4.3.2.2.1-6	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 2 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 2$	88
4.3.2.2.1-7	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 4 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 2$	89
4.3.2.2.1-8	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 2$	90
4.3.2.2.1-9	Vergleich kinetischer Parameter, Steinwolle mit unterschiedlicher Benetzung, T Offset = 2 K	91
4.3.2.2.1-10	Vergleich kinetischer Parameter, Steinwolle mit unterschiedlicher Benetzung, T Offset = 4 K	92
4.3.2.2.1-11	Vergleich kinetischer Parameter, Steinwolle mit unterschiedlicher Benetzung, T Offset = 8 K	92
4.3.2.2.2-1	Temperaturanstiegsrate für unbenetzte LEX-Packung bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$	94
4.3.2.2.2-2	Temperaturanstiegsraten für benetzte und unbenetzte LEX-Packung bei $45 \text{ }^\circ\text{C}$	95
4.3.2.2.2-3	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte LEX-Packung, T Offset 2 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$	96
4.3.2.2.2-4	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte LEX-Packung, T Offset 4 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$	96
4.3.2.2.2-5	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte LEX-Packung, T Offset 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$	97
4.3.2.2.2-6	Vergleich kinetischer Daten, LEX-Packung, 1. Abschnitt	99
4.3.2.2.2-7	Temperaturanstiegsrate bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ für unbenetzte LDX-Packung	101
4.3.2.2.2-8	Temperaturanstiegsraten für benetzte und unbenetzte LDX-Packung bei $45 \text{ }^\circ\text{C}$	101
4.3.2.2.2-9	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte LDX-Packung, T Offset 2 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$	101
4.3.2.2.2-10	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte LDX-Packung, T Offset 4 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$	102
4.3.2.2.2-11	Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte LDX-Packung, T Offset 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$	103
4.3.2.2.2-12	Vergleich kinetische Daten LDX-Packung, 1. Abschnitt	104
4.5.1.1-1	Ergebnis der Extrapolation mittels Arrhenius-Diagramm ($\delta_{kr, Th}$ berechnet nach Gleichung 3.4.1.1-5, Biot-Zahl aus Simulation), Extrapolation fett	119
4.5.1.2-1	Ergebnisse der rechnerischen Bewertung der SET für das System Steinwolle/Ti05	121
4.5.1.3-1	Ergebnisse der rechnerischen Bewertung der SET für das System Steinwolle/Ti05	122
4.5.2.1-1	Ergebnisse der rechnerischen Extrapolation der SET für das System Steinwolle/Ti05	123
4.5.2.2-1	Ergebnisse der rechnerischen Extrapolation der SET für das System Steinwolle/Ti05	124
4.5.2.2.2-1	Ergebnisse der rechnerischen Extrapolation der SET für das System LEX-Packung/Ti05	124

4.5.2.2.2-2	Ergebnisse der rechnerischen Extrapolation der SET für das System LDX-Packung/Ti05	125
5.4-1	Vergleich SET für benetzte Steinwolle aus dieser Arbeit mit SET aus Literatur (Wittl 1994)	132
5.5.1-1	Experimentelle SET im Vergleich mit der SET aus Simulationsrechnungen	133
5.5.1-2	Ergebnisse entsprechend Kriterienmethode SET	133
5.5.1-3	SET, Vergleich Ergebnisse aus Experimenten mit Simulationsrechnungen (Bestimmung $c_{FS}^L, c_{O_2}^G$ aus Simulation), kinetische Daten aus überadiabaten Versuchen	134
5.5.1-4	Beispielergebnisse der Simulationsmethode, benetzte Steinwolle	135
5.5.2-1	SET, Vergleich Ergebnisse aus Experimenten mit Simulationsrechnungen (Bestimmung $c_{FS}^L, c_{O_2}^G$ aus Simulation), kinetische Daten aus überadiabaten Versuchen	136
5.5.2-2	Beispielergebnisse der Simulationsmethode	137
9.3-1	Berechnete Konzentration mit $\tilde{R} = 8,314473 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, $p = 101.325 \text{ Pa}$	170
9.3-2	Dampfdruck p_s (aus Chemcad)	170
9.3-3	Kritische Daten (aus Chemcad)	170
9.3-4	Berechneter Diffusionskoeffizient in Luft bei 1 bar	170
9.3-5	Verdunstung berechnet für kleinen Tiegel ($D_{\text{Tiegel}} = 5 \text{ mm}$, $H_{\text{Tiegel}} = 4 \text{ mm}$) Anfangsmasse Ti05 = 45,7 mg, $s_{1 \text{ Anfang}} = 2,6 \text{ mm}$	171
9.3-6	Verdunstung berechnet für großen Tiegel ($D_{\text{Tiegel}} = 10 \text{ mm}$, $H_{\text{Tiegel}} = 11 \text{ mm}$), Anfangsmasse Ti05 = 297,14 mg, $s_{1 \text{ Anfang}} = 4,2 \text{ mm}$	171
9.3-7	Verdunstung berechnet für großen Tiegel ($D_{\text{Tiegel}} = 10 \text{ mm}$, $H_{\text{Tiegel}} = 11 \text{ mm}$), Anfangsmasse Ti05 = 140,34 mg, $s_{1 \text{ Anfang}} = 2 \text{ mm}$	171

1 Einleitung

1.1 Einführung in die Problematik

Auf porösen Strukturen verteilte Stoffe (z. B. Fettsäuren oder Fettalkohole) können derart mit Sauerstoff reagieren, dass eine Selbstentzündung auftritt.

Das Phänomen der Selbstentzündungen ist lange bekannt und im Falle einer Selbstentzündung in Stäuben/Schüttungen gut untersucht. Für die Bewertung der Selbstentzündungstemperatur von Stäuben und Schüttungen wurden Standarduntersuchungsmethoden entwickelt. Diese existieren für benetzte poröse Strukturen noch nicht. Bei benetzten porösen Strukturen kann die Reaktion nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Film stattfinden. Daneben sind physikalische Stoffwandlungen (Verdunstung/Kondensation) und Stofftransport zu beachten. Der Wärmetransport und auch der Stofftransport können durch Konvektion beeinträchtigt werden.

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Methoden zur Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur von benetzten porösen Strukturen entwickelt und am Beispiel von mit Fettstoff benetzter Steinwolle und benetzten Gewebepackungen demonstriert werden.

Die für die Simulation des Selbstentzündungsprozesses erforderlichen wärmetechnischen und kinetischen Parameter sollen – basierend auf geeigneten Versuchen – ermittelt werden.

1.3 Struktur der Arbeit

Im 2. Kapitel werden Selbstentzündungsereignisse in Wärmedämmungen und Kolonnenpackungen erörtert.

Im 3. Kapitel wird der Stand des Wissens zur Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur erläutert. Dabei wird auf die Standardmodelle der Wärmeexplosion, die Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur und die experimentelle Ermittlung von Kenndaten (wärmetechnische Parameter, kinetische Parameter) eingegangen.

Das 4. Kapitel beinhaltet die Methodenentwicklung zur Bestimmung der wärmetechnischen und reaktionstechnischen Simulationsparameter, welche zur Bestimmung der Selbstentzündungstemperaturen benetzter Systeme benötigt werden.

In Kapitel 5 werden die in Kapitel 4 präsentierten Untersuchungsmethoden bewertet. Daraus folgt, dass die verwendeten Methoden zur Bestimmung des Wärmetransports und der Kinetik gute Übereinstimmungen mit Literaturdaten zeigen. Die bei der Validierung der Simulationsrechnungen auftretenden Unterschiede zwischen den Ergebnissen aus Experimenten und Simulationsrechnungen lassen sich auf Vereinfachungen im Simulationsmodell zurückführen. Der Übergang von einer Selbsterwärmung zu einer Selbstentzündung wird durch die Simulation gut abgebildet.

Im 6. Kapitel wird – basierend auf den im 4. Kapitel beschriebenen Grundlagen – ein neuartiger Lösungsansatz abgeleitet, der die Basis für die Bestimmung der Selbstentzündungstemperaturen in benetzten porösen Strukturen bilden kann.

2 Selbstentzündungsereignisse

Selbstentzündungen für Schüttungen und Stäube sind gut untersucht. Es existieren entsprechende Normen zur Bestimmung von Kenndaten (z. B. DIN EN 15188: Bestimmung des Selbstentzündungsverhaltens von Staubschüttungen; VDI 2263 Teil 1 Staubbrände und Staubexplosionen; Gefahren, Beurteilung, Schutzmaßnahmen; Untersuchungsmethoden zur Ermittlung von sicherheitstechnischen Kenngrößen von Stäuben). Schüttungen und Stäube unterscheiden sich jedoch von den hier betrachteten benetzten Systemen.

In benetzten porösen Systemen haben Stofftransportprozesse (Diffusion, ggf. auch Konvektion) und Stoffwandlungsprozesse (Verdunstung, Kondensation) einen zusätzlichen Einfluss auf den Selbstentzündungsprozess. Außerdem beeinflusst sowohl das Trägermaterial (Wärmedämmung, Gewebepackung) als auch die Höhe der Beladung des Trägermaterials mit dem Fettstoff den Selbsterwärmungsprozess.

2.1 Wärmedämmung

Selbstentzündungsprozesse in Wärmedämmungen können auftreten, wenn brennbare Flüssigkeiten (z. B. Wärmeträgeröl) durch Undichtigkeiten an Flanschverbindungen, Ventilen usw. in die Wärmedämmung gelangen. Petkus (Petkus 1963) erwähnt kleinere Brände in einer Raffinerie, welche durch mit Öl benetzte Wärmedämmung verursacht wurden. Gugan (Gugan 1974) berichtet von einem Brand, der durch Mineralöl, welches aus einem Pumpenanschluss in die Dämmung ausgelaufen war, hervorgerufen wurde. Vaughn und Mancini (Vaughn 1993) berichten von einem Brand in Wärmedämmung, welcher durch ausgetretenes Maleinsäureanhydrid ausgelöst wurde. Britton (Britton 1991) beschreibt einen Brand in der Wärmedämmung an einer Rohrleitung. Durch eine Leckage drang warmes Methyldiethanolamin (MDEA) in die Wärmedämmung ein und löste einen Brand aus. Britton (Britton 1991) beschreibt Brände in der Wärmedämmung bei Anlagen zur Produktion von Ethylenoxid. Dabei reagierte das Ethylenoxid mit Wasser zu Ethylenglykol. Die Reaktion von Ethylenglykol mit Sauerstoff führte zur Selbstentzündung. Mellin (Mellin 1991) beschreibt eine Explosion in einer Ethylenoxid-Kolonne, welche wahrscheinlich durch eine „Hot spot“-Bildung infolge einer Selbsterwärmung hervorgerufen wurde. An einem Flansch war Ethylenoxid ausgetreten und reagierte in der Wärmedämmung (s. o.). Auch Gustin (Gustin 2001) berichtet über Ereignisse in Ethylenoxid-Produktionsanlagen.

Ein häufiger Grund für Explosionen waren dabei vorausgegangene Brände in der Wärmedämmung. Über weitere Brände in Wärmedämmungen wird u. a. von Lees (Lees 2005) und Gugan (Gugan 1974) berichtet.

Die Selbstentzündungstemperatur ist nicht nur von dem angelagerten organischen Stoff, sondern auch von der Art der Wärmedämmung abhängig. Nach Britton (Britton 1991) führen benetzte Wärmedämmmaterialien mit großer spezifischer Oberfläche zu niedrigeren Selbstentzündungstemperaturen.

2.2 Kolonnenpackungen

Im normalen Betrieb liegen in Kolonnen keine Selbstentzündungsbedingungen vor. Diese treten erst nach dem Abschalten der Kolonne für z. B. eine Wartung auf, wenn das Mannloch geöffnet wird. In der von Kister (Kister 2003) verfolgten Kolonnenfehleranalyse werden 18 Brände benannt. Davon fanden 6 Brände in den Packungen einer Kolonne statt, während diese für die Wartung geöffnet war. In den Packungen entzündeten sich Metall bzw. Metalloxid (pyrophorisch) oder die in den Packungen angelagerten brennbaren Substanzen. Die bei der Selbsterwärmung freigesetzte Wärme kann nicht nur direkt zu Schäden führen, sondern auch infolge weiterer Reaktionen, die durch den Selbsterwärmungsprozess ausgelöst werden.

In einer weiteren Veröffentlichung listet Kister (Kister 2011) mehrere Beispiele von Bränden in Kolonnenpackungen auf. In einem Fall traten in einer Vakuumkolonne während der Wartungen wiederholt Brände auf. In einem anderen Fall traten Brände in einer Vakuumkolonne bei Kampagnenwechsel auf. Als mögliche Gründe wurden Lufteinbruch bzw. die Anwesenheit von Oxidantien analysiert.

Sachdev (Sachdev 2005) erörtert eine Explosion in einer 2-Nitrotoluol-Kolonne. Die mit Gewebepackungen ausgestattete Kolonne war für Wartungsarbeiten abgeschaltet. Durch ein Leck trat Sauerstoff in die Kolonne ein, welcher mit den Nitrotoluolresten in den Packungen reagierte. Die Temperatur in der Kolonne stieg zunächst langsam und nach Eintritt von Zersetzungsreaktionen stark an. Der damit verbundene Druckanstieg zerstörte die Kolonne.

Englund (Englund 1995) berichtet von einem Brand in einer Glycol-recovery-Kolonne. Nach Öffnen der Kolonne entzündete sich das auf den Packungen verbliebene Material. Die Untersuchungen ergaben, dass sich die Zündtemperatur des Triethanolamin stark verringert, wenn es über eine große Oberfläche verteilt wird. Englund berichtet von einem weiteren Fall, bei dem sich die Substanzreste auf den Packungen entzündeten, als Luft eintrat, nachdem die Kolonne geöffnet wurde.

In der JST Failure Knowledge Database (JST) sind 2 Vorfälle von Packungsbränden in Kolonnen verzeichnet. Im ersten Fall (JST1 1991) ist bei Wartungsarbeiten ein Brand in einer Kolonne einer Ethylen-Fabrik aufgetreten, nachdem das Mannloch geöffnet wurde. Als möglicher Grund wurden die Ablagerungen von Styren und Inden in den Packungen ermittelt, welche mit dem Sauerstoff der eingetretenen Luft reagierten. Der zweite Fall (JST2 1988) ereignete sich in einer Kolonne einer Butadien-Anlage. Dort entzündete sich das in den Packungen abgelagerte Butadien nach der Öffnung des Mannlochs und dem Eintritt von Sauerstoff.

Landucci (Landucci 2014) beschreibt und untersucht einen Vorfall in einer Kolonne einer Pflanzenöl verarbeitenden Raffinerie. In dieser entzündeten sich Rückstände in Packungen, während die Kolonne für Wartungsarbeiten heruntergefahren war.

3 Stand des Wissens zur Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur in benetzten Systemen

3.1 Allgemeines

Offizielle Standards wurden bisher nur für die Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur (SET) von Stäuben/Schüttungen entwickelt (z. B. DIN 15188 und VDI 2263 Teil 1). Über die Bestimmung der SET von benetzten Wärmedämmmaterialien wird in der Literatur (z. B. von Linder 1967, Britton 1991, Witt1 1994, Witt2 1994) berichtet. Über die Bestimmung der SET in benetzten Kolonnenpackungen wurde bisher von Witt (Witt1 1994, Witt2 1994) berichtet.

3.1.1 Ablauf der Selbstentzündung

Der Selbstentzündung geht eine Selbsterwärmung voraus. Die Temperatur innerhalb des Systems steigt dabei durch Wärmefreisetzung aus exothermen Reaktionen (z. B. Oxidation) oder biologischen oder physikalischen Prozessen an. Ist die Abführung der Wärme geringer als die Wärmeproduktion, steigt die Kerntemperatur langsam an. Die zunehmende Temperatur des Systems führt zu einer Beschleunigung der Reaktion und somit zu einer stärker werdenden Selbsterwärmung, die in eine Selbstentzündung (Wärmeexplosion) übergeht. Ob es zu einer Selbstentzündung kommt oder nicht, ist u. a. von der Umgebungstemperatur und dem Volumen des Systems abhängig.

3.1.2 Autoxidation von Fettsäuren

Die Reaktion der Fettsäure mit Luftsauerstoff verläuft autokatalytisch unter Bildung von Hydroperoxiden. Dabei laufen viele unterschiedliche Teilreaktionen ab. Diese sind in der Literatur genauer beschrieben (z. B. Frankel 1980, Kamal-Eldin 2005, Schaich 2005). Hier soll nur ein kurzer Überblick über die Abläufe am Beginn des Selbstentzündungsprozesses gegeben werden.

Anfangs werden Radikale und dann Hydroperoxide gebildet, welche später zu Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren weiter reagieren können. Es werden 3 Bereiche unterschieden (Kamal-Eldin 2005):

1. Induktionsperiode

- geringer Sauerstoffverbrauch
- Reaktion nullter Ordnung

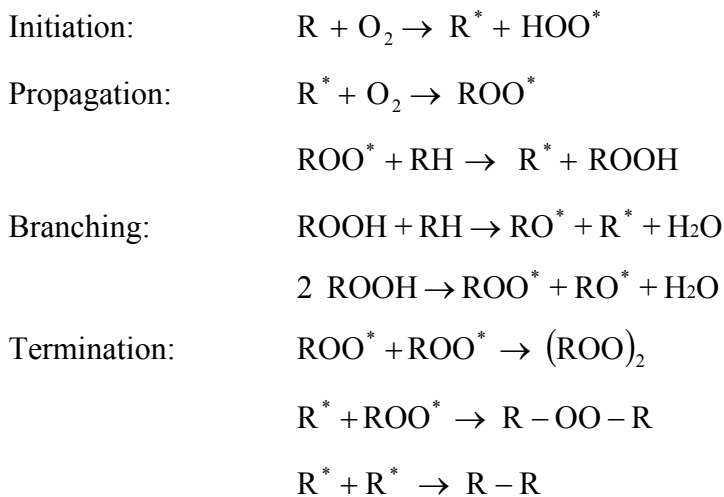
2. Hydroperoxidbildung

- ansteigender Sauerstoffverbrauch
- Bildung von sekundären Oxidationsprodukten
- Reaktion erster Ordnung bezüglich Hydroperoxid

3. Hydroperoxidabbau

- Hydroperoxidabbau größer als Neubildung
- starker Anstieg von sekundären Oxidationsprodukten
- Reaktion zweiter Ordnung bezüglich Hydroperoxid

Der Reaktionsablauf für den Anfangsbereich kann vereinfacht wie folgt beschrieben werden (Kamal-Eldin 2005):



Auf die Autoxidation hat der Grad der Ungesättigkeit der Fettsäuren einen Einfluss (Scrimgeour 2005). Ungesättigte Fettsäuren sind reaktionsfreudiger als gesättigte Fettsäuren. Weiterhin kann der erste Schritt (Initiation) – die Entstehung von freien Radikalen – nicht nur durch Wärme, sondern auch durch katalytische Wirkung von Metallionen (z. B. Eisen, Kupfer) und durch UV-Licht erfolgen (Frankel 1980).

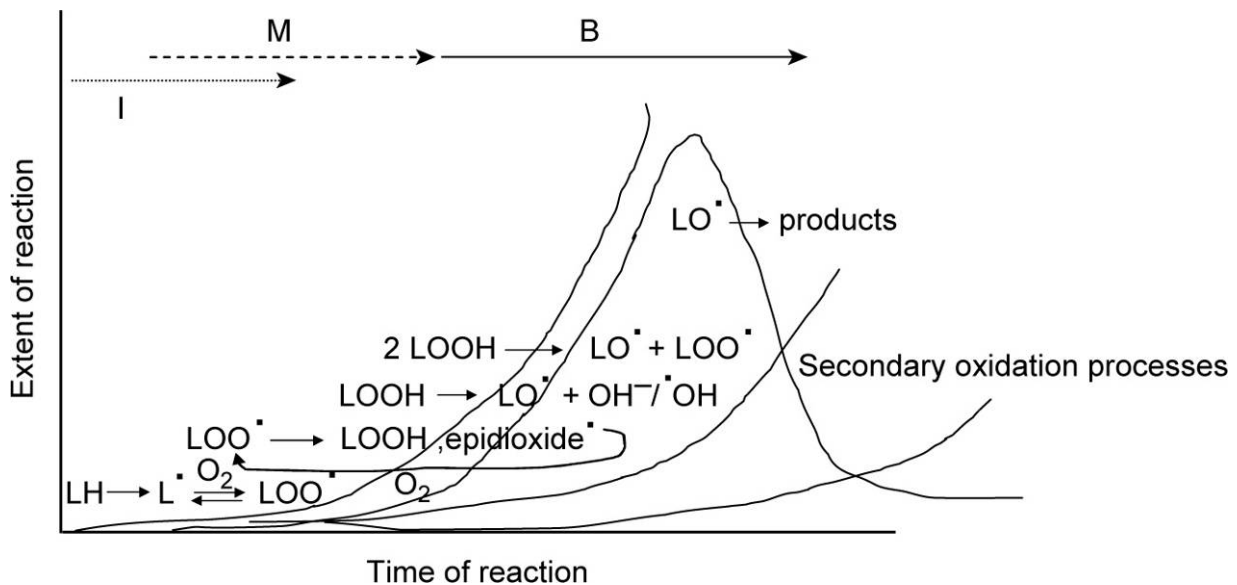


Abbildung 3.1.2-1: Darstellung der Hauptreaktionen während der Autoxidation von Fetten. Es können 3 Phasen unterschieden werden (I – Induktionsperiode, M – monomolekulare Phase, B – bimolekulare Phase (Schaich 2005).

Schaich (Schaich 2005) beschreibt den Fortschritt der Oxidation von Fettsäuren genauer. In der Induktionsperiode (in Abbildung 3.1.2-1 Bereich I) reagieren die Fettsäuren langsam mit Sauerstoff. Anschließend dominiert die Hydroperoxidbildung (in Abbildung 3.1.2-1 Bereich M). Danach folgt ein starker Anstieg des Sauerstoffverbrauchs, verbunden mit einer Änderung der Zusammensetzung des Gemisches (in Abbildung 3.1.2-1 Bereich B).

Bei Schildhauer (2001) wird der Autoxidationsprozess in 4 Phasen unterteilt. In der 1. Phase entstehen die Radikale (entspricht Induktionsperiode). Anschließend polymerisiert der Fettstoff unter starker Wärmefreisetzung (entspricht Reaktionen bis Termination). Die 3. Phase (Schwelphase) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur bei einer Selbsterwärmung ihr Maximum durchläuft. Die Polymere werden durch exotherme Abbaureaktionen verbraucht. Die Temperatur steigt weiter. Die 4. Phase (Abbrandphase) ist durch weiteren starken Temperaturanstieg und das Auftreten von Pyrolysegasen gekennzeichnet.

3.1.3 Kriterien zur Definition der Selbstentzündungstemperatur

Nach DIN 15188 (DIN 15188, 2007) wird die höchste Umgebungstemperatur, bei der keine Selbstentzündung auftritt, als Selbstentzündungstemperatur (SET) bezeichnet. Die SET wird mit zunehmendem Volumen kleiner.

In der Literatur wie auch in Regelwerken werden zwei unterschiedliche Kriterien zur Bestimmung der SET angewandt. Es wird dabei zwischen dem Erreichen einer bestimmten Kerntemperatur (Temperaturkriterium) und dem Überschreiten einer bestimmten Temperaturdifferenz zwischen Kern und Umgebung/Ofen unterschieden (Temperaturdifferenzkriterium).

Temperaturkriterium

In VDI 2263 Teil 1 (VDI 2263, 1990) ist als Bewertungskriterium der SET von Stäuben und Schüttungen ein Erreichen einer Kerntemperatur von 400 °C festgelegt. In den UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods (UN 2009) gilt für den 1.000 cm³-Versuch eine Kerntemperatur von 200 °C als Kriterium für die Einordnung in „Division 4.2, Spontaneous combustible substances“.

In dieser Arbeit wird folgender Wert zugrunde gelegt:

Keine Entzündung: Kerntemperatur < 400 °C

Entzündung: Kerntemperatur > 400 °C

Anmerkung:

In kleinen Testsystemen ist die Wärmeabfuhr derart hoch, dass Folgereaktionen ggf. nicht ablaufen können. Eine Erwärmung des Kerns auf Temperaturen über 400 °C tritt dann nicht auf. Durch geringe Veränderungen der Reaktions- oder Wärmestaubbedingungen können die unterdrückten Folgereaktionen jedoch ausgelöst werden.

Temperaturdifferenzkriterium

Beim Temperaturdifferenzkriterium wird dann von einer Selbstentzündung ausgegangen, wenn die Kerntemperatur der Probe um einen bestimmten Betrag, z. B. 50 °C, über der Ofentemperatur liegt. Dieser Ansatz wurde bereits von Britton (Britton 1991) und Brindley (Brindley 1999) für Untersuchungen mit benetzten Wärmedämmmaterialien verwendet. In UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods – Manual of Tests and Criteria Abschnitt 33.3.1.3.3 Self-heating substances (UN 2009) wird ein Temperaturanstieg im Kern der Probe (Volumen 1.000 cm³) von 60 °C innerhalb von 24 Stunden als Bedingung für eine Selbstentzündung festgelegt. In der DIN 15188 (DIN 15188, 2007) wird ebenfalls eine Temperaturdifferenz von 60 °C als Bewertungskriterium angegeben.

In dieser Arbeit wird folgender Wert zugrunde gelegt:

Keine Entzündung: Kerntemperatur minus Ofentemperatur $< 50\text{ °C}$

Entzündung: Kerntemperatur minus Ofentemperatur $> 50\text{ °C}$

3.2 Standardmodelle der Theorie der Wärmeexplosion

Semenov (Semenov 1928) entwickelte einen Ansatz zur Bewertung der Wärmeexplosion in gerührten Systemen. Der Ansatz von Frank-Kamenetskii wurde zur Bewertung der Wärmeexplosion in großen, nicht gerührten Systemen entwickelt (Frank-Kamenetskii 1959). Das Thomas-Modell berücksichtigt den Wärmeübergangswiderstand im System wie auch den Wärmeübergangswiderstand am Rand (Thomas 1958). Die Modelle von Semenov und Frank-Kamenetskii stellen Grenzfälle des Modells von Thomas dar (Thomas 1960).

Diese den stationären Zustand charakterisierenden Modelle führen i. d. R. zu konservativen Aussagen, die unabhängig von der Zeit sind. Realitätsnähere Aussagen liefern die Lösungen der das instationäre Systemverhalten beschreibenden Differentialgleichung (siehe Kapitel 3.5). Man erhält dann vom Volumen und von der Induktionsdauer abhängige Selbstentzündungstemperaturen (Krause 2013).

3.2.1 Modell nach Frank-Kamenetskii

Der Wärmetransportwiderstand liegt bei dem Modell nach Frank-Kamenetskii nur im System. Diese Annahme wird zumindest bei großen Schüttungen ($r_0 \gg \delta$) i. d. R. erfüllt. Dies entspricht

$$Bi = \dot{\alpha}_\Sigma^G \cdot r_0 / \dot{\lambda}_{\text{eff}} \Rightarrow \infty.$$

Weitere Annahmen sind dabei vor allem: konstante Umgebungstemperatur, Reaktion nullter Ordnung.

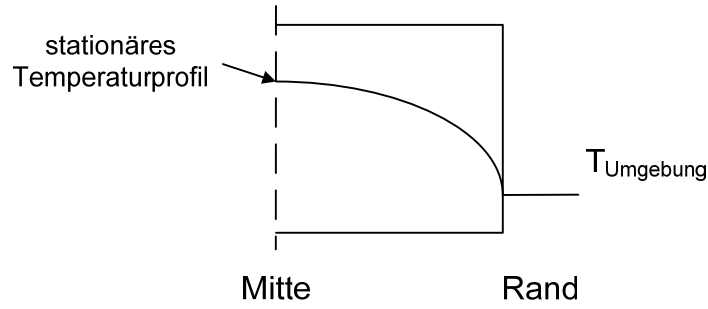


Abbildung 3.2.1-1: Temperaturprofil, Frank-Kamenetskii-Modell

Energiebilanz Beispiel Kugel $j = 2$

$$\bar{\rho} \cdot \bar{c}_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\lambda} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{j}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + (-\Delta h_R) \cdot \dot{k}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right) \cdot c_{A,0} \quad (3.2.1-1)$$

Anfangs- und Randbedingungen:

$$[T(r)]_{t=0} = T_a; T_{(r=r_0)} = T_a; \left[\frac{\partial T}{\partial r}\right]_{r=0} = 0$$

Mit den dimensionslosen Größen

$$\Theta \equiv \frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a} \cdot (T - T_a); r^* \equiv \frac{r}{r_0}; \tau \equiv \frac{(-\Delta h_R) \cdot c_{A,0}}{\bar{\rho} \cdot \bar{c}_p} \cdot \frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a} \cdot \dot{k}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a}\right) \cdot t$$

und

$$\delta \equiv \frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a} \cdot (-\Delta h_R) \cdot c_{A,0} \cdot \frac{r_0^2}{\bar{\lambda}} \cdot \dot{k}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a}\right) \quad (3.2.1-2)$$

folgt aus der Annahme $(T - T_a)/T_a \ll 1$ die nichtlineare partielle Differentialgleichung in dimensionsloser Schreibweise:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\delta} \cdot \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^{*2}} + \frac{j}{r^*} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial r^*} \right) + \exp(\Theta) \quad (3.2.1-3)$$

Anfangs- und Randbedingungen:

$$\Theta(r^* = 1) = 0; \Theta(r^*, \tau = 0) = 0; \left[\frac{\partial \Theta}{\partial r^*}\right]_{r^*=0} = 0$$

Der einzige Parameter in Gleichung 3.2.1-3 ist der Frank-Kamenetskii-Parameter δ . Er enthält alle physikalischen und chemischen Größen (Abmessung der Probe, kinetische Daten). Die stationäre Lösung der Differentialgleichung ergibt einen von der Geometrie abhängigen Wert

$\delta_{kr, FK} = f(\text{Geometrie})$, der zur Bewertung der SET herangezogen wird (Selbstentzündung, wenn $\delta > \delta_{kr, FK}$). Ist $\delta > \delta_{kr, FK}$, dann ist gemäß diesem Kriterium das System instabil. Bei $\delta < \delta_{kr, FK}$ liegen stabile Bedingungen vor.

Werte für $\delta_{kr, FK}$ sind z. B. in der DIN 15188 (DIN 15188, 2007) angegeben (Kugel $\delta_{kr, FK} = 3,32$; Zylinder ($D = H$) $\delta_{kr, FK} = 2,76$; Würfel $\delta_{kr, FK} = 2,52$).

3.2.2 Modell nach Thomas

Thomas erweiterte das Frank-Kamenetskii-Modell durch Einbezug des Wärmeübergangswiderstandes an der Oberfläche (Thomas 1958). Die Randbedingung an der Oberfläche wird bei diesem Modell durch Gleichsetzen der Wärmeströme bestimmt. Abgesehen von dieser Randbedingung ist die mathematische Formulierung des Modells mit dem Modell von Frank-Kamenetskii identisch.

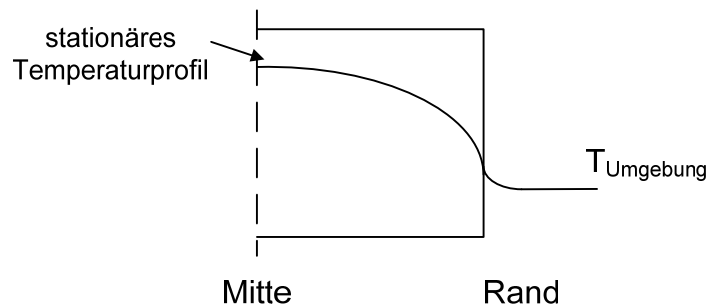


Abbildung 3.2.2-1: Temperaturprofil, Thomas-Modell

Energiebilanz Beispiel Kugel $j = 2$

$$\bar{\rho} \cdot \bar{c}_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\lambda} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{j}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + (-\Delta h_R) \cdot \dot{k}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right) \cdot c_{A,0} \quad (3.2.2-1)$$

Anfangs- und Randbedingungen:

$$T(r, t = 0) = T_a; \quad \pm \bar{\lambda}_\Sigma \cdot \left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{r=\pm r_0} = \dot{\alpha}_\Sigma^G \cdot (T_{r=r_0} - T_a); \quad \left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{r=0} = 0$$

wobei: $\dot{\alpha}_\Sigma^G = \dot{\alpha}_{Konv}^G + \dot{\alpha}_{Str}^G + \dot{\alpha}_{Korrektur}^G$

Mit den dimensionslosen Größen

$$\Theta \equiv \frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a^2} \cdot (T - T_a); \quad r^* \equiv \frac{r}{r_0}; \quad \tau \equiv \frac{(-\Delta h_R) \cdot c_{A,0}}{\bar{\rho} \cdot \bar{c}_p} \cdot \frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a^2} \cdot \dot{k}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a}\right) \cdot t$$

und

$$\delta \equiv \frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a^2} \cdot (-\Delta h_R) \cdot c_{A,0} \cdot \frac{r_0^2}{\lambda} \cdot \dot{k}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a}\right) \quad (3.2.2-2)$$

folgt aus der Annahme $(T - T_a)/T_a \ll 1$ die nichtlineare partielle Differentialgleichung in dimensionsloser Schreibweise:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\delta} \cdot \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^{*2}} + \frac{j}{r^*} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial r^*} \right) + \exp(\Theta) \quad (3.2.2-3)$$

Anfangs- und Randbedingungen:

$$\Theta(r^*, \tau = 0) = 0; \quad -\left[\frac{\partial \Theta}{\partial r^*}\right]_{r^*=\pm 1} = Bi \cdot \Theta_{\text{Rand}}; \quad \left[\frac{\partial \Theta}{\partial r^*}\right]_{r^*=0} = 0; \quad Bi = \dot{\alpha}_\Sigma^G \cdot r_0 / \dot{\lambda}_{\text{eff}}$$

Die stationäre Lösung der Differentialgleichung ergibt einen von der Geometrie und der Biot-Zahl abhängigen Wert $\delta_{\text{kr, Th}} = f(\text{Geometrie, Biot})$. Die Selbstentzündungsbedingung lautet nun: $\delta \geq \delta_{\text{kr, Th}}$.

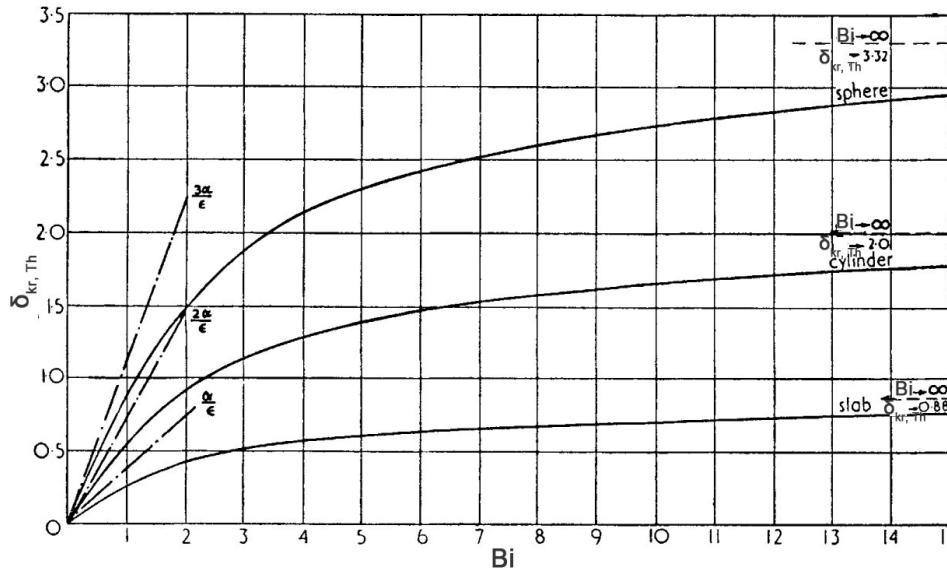


Abbildung 3.2.2-2: Der kritische Parameter $\delta_{\text{kr, Th}}$ in Abhängigkeit von der Geometrie (Kugel, Zylinder $L = \infty$, Stab $L = \infty$) und von der Biot-Zahl (reproduced from Thomas 1958 with permission of The Royal Society of Chemistry)

Abbildung 3.2.2-2 zeigt $\delta_{\text{kr, Th}}$ in Abhängigkeit von der Biot-Zahl. Bei sehr großen Biot-Zahlen entspricht $\delta_{\text{kr, Th}} = \delta_{\text{kr, FK}}$.

3.3 Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur auf Basis isoperiboler Versuche (Standardverfahren)

Standardverfahren für die Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur von Staubschüttungen mit Hilfe isoperiboler Versuche (Lagerung der Probe bei konstanter Ofentemperatur) sind kurz in der VDI 2263 Blatt 1 (VDI 2263, 1990) und ausführlicher in der DIN 15188 (DIN 15188, 2007) beschrieben.

Die experimentellen Untersuchungen sind in einem geeigneten Wärmeschrank/Ofen durchzuführen. Die Standardanforderungen der Versuchseinrichtung sind entsprechend DIN 15188 (DIN 15188, 2007):

- Öfen müssen unten über eine Lufteintrittsöffnung und oben über eine Luftaustrittsöffnung verfügen
- Volumen des Ofens sollte ca. 120 Liter betragen
- Ofen regelbar zwischen 35 °C und 300 °C
- Ofentemperatur muss im Bereich $\pm 1\%$ konstant sein
- ummantelte Thermoelemente mit 1 mm Durchmesser werden empfohlen

Bei der Durchführung der Versuche sind jeweils neue Proben bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen (= Ofentemperaturen) zu untersuchen. Dabei ist die Umgebungstemperatur solange zu verändern, bis keine Selbstentzündung eintritt. Der Abstand der Ofentemperatur zwischen dem Versuch ohne Zündung und dem Versuch mit Zündung soll z. B. nach DIN 15188 (DIN 15188, 2007) $\Delta T < 5\text{ °C}$, bzw. wenn auf größere Probevolumina extrapoliert werden soll $\Delta T < 2\text{ °C}$, betragen. Das Ergebnis der Messung ist auf den nächsten ganzzahligen Wert abzurunden.



Abbildung 3.3-1: Versuchseinrichtung mit Gewebepackung

Eine beispielhafte Anordnung einer Gewebepackung für experimentelle Untersuchung ist in Abbildung 3.3-1 dargestellt. Zur Vergleichmäßigung der Luftströmung im Ofen wurde um die Probe ein Drahtgitter gestellt.

Beispielhafte Messergebnisse für die Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur von benetzter Steinwolle ($V = 8 \text{ cm}^3$) sind in Abbildung 3.3-2 dargestellt. Bei einer Ofentemperatur von 114 °C (links) kommt es nur zu einer geringfügigen Erwärmung im Kern ($T_{\text{max}} = 122 \text{ °C}$). Bei 116 °C (rechts) kommt es entsprechend dem Temperaturdifferenzkriterium zu einer Selbstentzündung ($T_{\text{max}} = 263 \text{ °C}$).

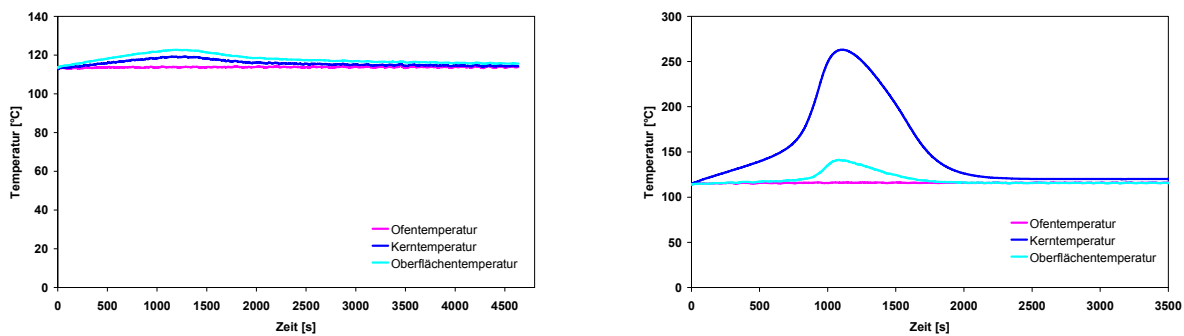


Abbildung 3.3-2: Isoperibole Versuche mit benetzter Steinwolle 8 cm^3 ,
 Links: keine Selbstentzündung, $T_{\text{Ofen}} = 114 \text{ °C}$
 Rechts: Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium,
 $T_{\text{Ofen}} = 116 \text{ °C}$

3.4 Experimentelle Ermittlung von Kenndaten

3.4.1 Bestimmung der formalkinetischen Parameter

3.4.1.1 Isoperiboles Verfahren

Aus der Umformung des Frank-Kamenetskii-Parameters δ folgt der Auswerteanatz des isoperibolen Verfahrens (Steen 2012):

$$\delta_{\text{kr}} = \delta \equiv \frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a^2} \cdot (-\Delta h_R) \cdot c_{A,0} \cdot \frac{r_0^2}{\lambda_{\text{eff}}} \cdot \dot{k}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a}\right) \quad (3.4.1.1-1)$$

$$\frac{\delta_{\text{kr}} \cdot T_a^2}{r_0^2} \equiv \frac{\tilde{E}}{\tilde{R}} \cdot (-\Delta h_R) \cdot c_{A,0} \cdot \frac{1}{\lambda_{\text{eff}}} \cdot \dot{k}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a}\right) = K \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a}\right) \quad (3.4.1.1-2)$$

$$\ln \left[\frac{\delta_{kr} \cdot T_a^2}{r_0^2} \right] \equiv \ln K - \frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a} \quad (3.4.1.1-3)$$

Sofern die SET aus isoperibolen Versuchen für mindestens 2 Volumina ermittelt wurde, kann die Auswertung der bezogenen Aktivierungsenergie \tilde{E}/\tilde{R} numerisch bzw. grafisch erfolgen. Der grafischen Auswertung liegt das Arrhenius-Diagramm zugrunde, in dem $\ln[\delta_{kr} \cdot T_a^2 / r_0^2]$ über die reziproke Temperatur ($1/T$ in $1/K$) dargestellt wird.

Die Berechnungsgleichung des Stoßfaktors folgt aus dem Auswerteansatz.

$$\dot{k}_0 = \frac{\delta_{kr} \cdot T_a^2 \cdot \dot{\lambda}_{eff} \cdot \tilde{R}}{r_0^2 \cdot (-\Delta h_R) \cdot c_{A,0} \cdot \tilde{E} \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a}\right)} \quad (3.4.1.1-4)$$

Für große Systeme bzw. große Biot-Zahlen kann für δ_{kr} der kritische Frank-Kamenetskii Parameter $\delta_{kr, FK}$ verwendet werden. Für kleinere Systeme bzw. kleinere Biot-Zahlen ist der kritische Thomas-Parameter $\delta_{kr, Th}$ zu verwenden. Hierfür muss die Biot-Zahl bekannt sein. In DIN 15188 (DIN 15188, 2007) werden folgende Näherungsgleichungen zur Berechnung von $\delta_{kr, Th}$ angegeben:

$$\delta_{kr, Th, Zylinder} (D = H) = \frac{0,8047}{0,2830 + \frac{0,7292}{Bi}} ; \delta_{kr, Th, Würfel} = \frac{0,7009}{0,2728 + \frac{0,6351}{Bi}} \quad (3.4.1.1-5)$$

Weitere Möglichkeiten, die kinetischen Daten aus isoperibolen Versuchen zu bestimmen, sind z. B. die Anwendung der „Crossing point temperature“- oder der „Heat release rate“-Methode. Bei beiden bilden mehrere isoperibole Experimente mit gleichem Probevolumen, aber unterschiedlichen Ofentemperaturen die Basis der Auswertung. Bei der „Heat release rate“-Methode wird die Steigung am Schnittpunkt von Ofen- und Kerntemperatur und bei der „Crossing point temperature“ die Steigung am Schnittpunkt von Oberflächen- und Kerntemperatur zur Auswertung genutzt. Zu diesem Zeitpunkt soll der Wärmeleiterterm in der Energiebilanz vernachlässigbar sein. Diese Methoden werden in dieser Arbeit nicht genutzt. Daher wird für eine nähere Beschreibung auf entsprechende Literatur verwiesen (z. B. Gray 1991, Gray 1992, Chen 1995).

3.4.1.2 Überadiabates Verfahren

Krause und Wildner (Krause 2006) wendeten das überadiabate Verfahren zur Bewertung der Formalkinetik von Oxidationsreaktionen in Schüttungen an. Bei diesem Verfahren lassen sich grundsätzlich die kinetischen Parameter (Aktivierungsenergie und Stoßfaktor) aus einem Einzelversuch bestimmen.

Bei dem überadiabaten Verfahren wird die Ofentemperatur typischerweise unter Bezugnahme auf die Kerntemperatur der Probe geregelt. Dabei wird der Sollwert der Ofentemperatur i. d. R. auf einen Wert von 2 – 4 °C oberhalb der Kerntemperatur der Probe vorgegeben. Ebenfalls ist es möglich, eine unteradiabate Fahrweise des Versuches anzuwenden (Schoßig 2011). Hierbei ist die Ofentemperatur etwas niedriger als die Kerntemperatur der Probe.

Zur Bilanzierung (benetztes System): $\bar{q}^L = \dot{Q}_V^L / V^L$

Energiebilanz (Zylinder):

$$\bar{\rho}_\Sigma \cdot \bar{c}_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\lambda} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{j}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \varepsilon_{FS,0}^L \cdot \bar{q}_{V,R}^L \quad (3.4.1.2-1)$$

Anfangs- und Randbedingungen:

$$T(r, z, t = 0) = T_a; \pm \bar{\lambda} \cdot [\partial T / \partial r]_{r=\pm r_0} = \dot{\alpha}_V^G \cdot (T_{r=r_0} - T_a); [\partial T / \partial r]_{r=0} = 0;$$

$$\pm \bar{\lambda} \cdot [\partial T / \partial z]_{z=\pm z_0} = \dot{\alpha}_H^G \cdot (T_{z=z_0} - T_a); [\partial T / \partial z]_{z=0} = 0$$

Bei geringem Wärmeeintrag und kleinen Systemen mit nicht zu geringer Wärmeleitfähigkeit bilden sich örtlich nur kleine Temperaturgradienten $T(\text{Ort}) \approx \text{konstant}$ aus. Für $[\partial T / \partial r] \ll$ kann die Energiebilanz entsprechend dem Ansatz nach Semenov vereinfacht werden (Krause 2006).

Für Kugelgeometrie folgt:

$$\bar{\rho}_\Sigma \cdot \bar{c}_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \varepsilon_{FS,0}^L \cdot \bar{q}_{V,R}^L + \bar{q}_{V,WT} \quad \bar{q}_{V,WT} = \frac{A}{V_\Sigma} \cdot \dot{\alpha}_\Sigma \cdot (T_{r=r_0} - T_a) \quad (3.4.1.2-2)$$

Anfangs- und Randbedingungen:

$$T(r, t = 0) = T_a; T(r) = \text{konst.}; [\partial T / \partial r]_{r=0} = 0$$

$\dot{\alpha}_\Sigma$ berücksichtigt den Gesamtwiderstand

Auswertung der kinetischen Daten für eine Reaktion nullter Ordnung:

Abbildung 3.4.1.2-1 zeigt ein beispielhaftes adiabates Diagramm für eine Reaktion nullter Ordnung. Dargestellt ist die zeitliche Temperaturänderung $\ln(dT/dt)$ in Abhängigkeit der reziproken Temperatur ($1/T$).

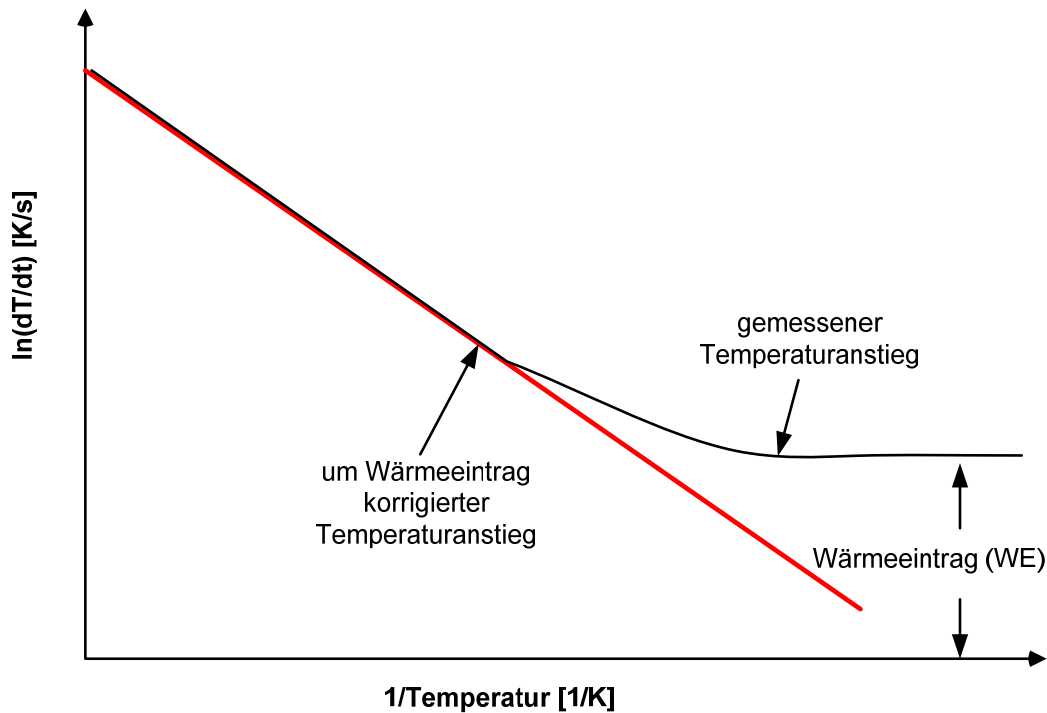


Abbildung 3.4.1.2-1: Adiabates Diagramm ($\ln(dT/dt)$ über $1/T$) eines überadiabaten Versuches

Im Bereich niedriger Temperaturen (entspricht der rechten Seite im Diagramm) ist die Temperaturanstiegsgeschwindigkeit nahezu konstant. Sie wird in diesem Bereich hauptsächlich durch den Wärmeeintrag bestimmt, der aufgrund des kleinen Temperaturunterschiedes zwischen Ofen und Probe entsteht. In diesem Bereich ist die Temperaturerhöhung durch Reaktionswärme sehr gering bzw. nahezu Null.

überadiabat

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{ad} = \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{Exp} - \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{WE}$$

unteradiabat

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{ad} = \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{Exp} + \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{WE} \quad (3.4.1.2-3)$$

Wird nun das Messergebnis $[\partial T/\partial t]_{Exp} = f(1/T)$ um den anfänglichen Wert $[\partial T/\partial t]_{WE}$ korrigiert (Gleichung 3.4.1.2-3), dann erhält man im Falle einer Reaktion nullter Ordnung im Idealfall eine Gerade (entspricht der roten Geraden im Diagramm). Der Anstieg dieser Geraden entspricht der bezogenen Aktivierungsenergie.

Aus zwei Mess-/Interpolationspunkten, die auf dieser Geraden liegen, lässt sich die bezogene Aktivierungsenergie ermitteln (1 - höhere Temperatur, 2 - niedrigere Temperatur):

$$\ln \left(\frac{\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{ad1}}{\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{ad2}} \right) = \frac{\tilde{E}}{\tilde{R}} \cdot \left(\frac{1}{T_{ad2}} - \frac{1}{T_{ad1}} \right) \quad (3.4.1.2-4)$$

Der Stoßfaktor für eine Reaktion nullter Ordnung folgt bei Kenntnis der bezogenen Aktivierungsenergie aus der vereinfachten Energiebilanz:

$$\dot{k}_0^{0,Ord} = \frac{\bar{\rho}_\Sigma \cdot \bar{c}_p \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{ad1}}{(-\Delta h_R) \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_{ad1}}\right) \cdot \varepsilon_{FS,0}^L \cdot c_{FS,0}^L} \quad (3.4.1.2-5)$$

Liegt eine Reaktion vor, die nicht nullter Ordnung ist, weicht die Kurve im adiabaten Diagramm von der Gerade ab. Abbildung 3.4.1.2-2 zeigt einen Vergleich der Kurvenverläufe in einem adiabaten Diagramm für verschiedene Reaktionsordnungen.

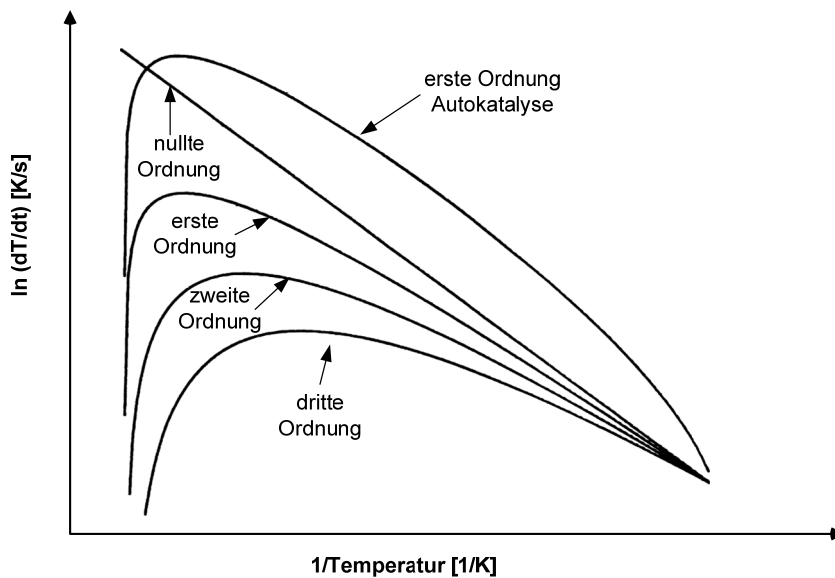


Abbildung 3.4.1.2-2: Kurven verschiedener Reaktionsordnungen im adiabaten Diagramm (nach Bohn 1999, reprinted with permission from Elsevier)

Bei der Berechnung der Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors für Reaktionen ungleich nullter Ordnung ist die Abnahme der Reaktanden entsprechend dem Reaktionsmodell zu berücksichtigen.

3.4.2 Bestimmung der Wärmetransportparameter

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Festkörpern und Schüttungen stehen verschiedene Standardmessverfahren, wie z. B. die Plattenmethode (beschrieben in DIN 52612), die Heißdrahtmethode (beschrieben in DIN EN ISO 8894-1, DIN EN ISO 22007 Teil 1) oder das Hot-Disk-Verfahren (beschrieben in DIN EN ISO 22007 Teil 2), zur Verfügung. Aufgrund der porösen Struktur der in dieser Arbeit untersuchten Systeme (benetzte Steinwolle, benetzte Gewebepackungen) wird ein anderes Messverfahren, das die Bestimmung der Wärmetransportparameter innerhalb der Messumgebung der späteren Experimente ermöglicht, bevorzugt. Damit werden eventuelle spezifische Einflüsse der Messumgebung auf die effektive Wärmeleitfähigkeit und den Wärmeübergangskoeffizienten bei der Bestimmung der Wärmetransportparameter erfasst.

Krause (Krause 2005, Krause2 2006) bestimmt näherungsweise die Temperaturleitfähigkeit von Schüttungen im oberen Temperaturbereich aus der Aufheizphase eines adiabaten Versuches. Die Starttemperatur des adiabaten Versuches sollte dabei möglichst in der Nähe der SET der Schüttung liegen. Es wird die Energiebilanz unter Vernachlässigung der Reaktion in ihrer dimensionslosen Form gelöst. Für den Wärmeübergangskoeffizienten bzw. für die Biot-Zahl muss ein fester Wert vorgegeben werden. Dieser sollte im Bereich der natürlichen Konvektion liegen (ca. 10 W/(m²·K)).

$$\bar{\rho}_\Sigma \cdot \bar{c}_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\lambda} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (3.4.2-1)$$

Anfangs- und Randbedingungen:

$$T(r, t = 0) = T_a; \quad \pm \bar{\lambda} \cdot [\partial T / \partial r]_{r=r_0} = \bar{\alpha} \cdot (T_{r=r_0} - T_a); \quad [\partial T / \partial r]_{r=0} = 0;$$

$$\pm \bar{\lambda} \cdot [\partial T / \partial z]_{z=z_0} = \bar{\alpha} \cdot (T_{z=z_0} - T_a); \quad [\partial T / \partial z]_{z=0} = 0$$

Energiebilanz für Zylinder in dimensionsloser Form für D = H

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial r^*} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^{*2}} \quad (3.4.2-2)$$

$$\text{mit } \Theta = \frac{T - T_a}{T_0 - T_a}; \quad \tau = \frac{t \cdot \bar{\lambda}_{\text{eff}}}{r^2 \cdot \bar{\rho} \cdot \bar{c}_p}; \quad r^* = \frac{r}{r_0}; \quad z^* = \frac{z}{z_0}$$

Anhand eines vorgegebenen Wertes für die Biot-Zahl und der entsprechenden Koeffizienten der Besselfunktion lässt sich die Halbwertszeit der Aufheizphase ermitteln. Mit Kenntnis der Halbwertszeit lässt sich anschließend die Temperaturleitfähigkeit der Schüttung ermitteln.

In einer anderen Veröffentlichung beschreibt Krause (Krause 2006) die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit aus einem SET-Experiment. Dazu wird die Definitionsgleichung für den Frank-Kamenetskii-Parameter (Gleichung 3.4.1.1-1) nach der Temperaturleitfähigkeit aufgelöst.

$$\bar{a}_{\text{FK}} = \frac{\bar{\lambda}_{\text{eff}}}{\bar{\rho} \cdot \bar{c}_p} = \frac{1}{\delta_{\text{kr,FK}}} \cdot \frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a^2} \cdot (-\Delta h_R) \cdot \frac{r_0^2}{\bar{c}_p} \cdot \dot{k}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_a}\right) \quad (3.4.2-3)$$

Aus der Probengröße erhält man r_0 . Der Frank-Kamenetskii-Parameter entspricht dem kritischen Frank-Kamenetskii-Parameter. Die genaue Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten $\bar{\alpha}$, der für die Simulation benötigt wird, wird von Krause (Krause 2006) nicht näher erläutert. Es wurde ein Wertebereich von 10 bis 15 W/(m²·K) angegeben.

Moschallski (Moschallski 2011) bestimmt den Wärmeübergangskoeffizienten an stationär umströmten Bauteilen aus Messungen der Oberflächentemperatur während Aufheiz- bzw. Abkühl- experimenten. Voraussetzung der Auswertung der Messungen ist, dass die Wärmeleitfähigkeit des Körpers hoch ist bzw. die Abmessungen des Probekörpers sehr klein sind, damit sich der Körper räumlich gleichmäßig aufheizt bzw. abkühlt. Durch die Wahl eines kleinen Auswertebereiches kann die Auswertung dahingehend vereinfacht werden, dass die Temperaturabhängigkeit von Stoffwerten vernachlässigt werden kann.

$$m \cdot \bar{c}_p \cdot dT = \bar{\alpha} \cdot (T_a - T) \cdot A \cdot dt \quad (3.4.2-4)$$

Durch Umformen und Integration erhält man aus Gleichung 3.4.2-4:

$$\bar{\alpha} = \ln\left(\frac{T_0 - T_a}{T - T_0}\right) \cdot \frac{m \cdot \bar{c}_p}{A \cdot t} \quad (3.4.2-5)$$

Der so ermittelte Wärmeübergangskoeffizient stellt den mittleren Wärmeübergangskoeffizienten über die Oberfläche des Probekörpers dar. Die experimentell ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten liegen bei Moschallski (Moschallski 2011) in der Nähe der mit verschiedenen Korrelationen berechneten Werte.

3.5 Bilanzierung des Selbstentzündungsprozesses

3.5.1 Übersicht

Für eine genaue Abbildung des Selbstentzündungsprozesses müssen die Bilanzen der Änderung von Energie, Stoffen und Impuls der jeweiligen Phasen (gas/flüssig/fest) aufgestellt werden. Vereinfachungen sind möglich, wenn nur die wichtigsten Bilanzgrößen und die relevanten Komponenten betrachtet werden.

3.5.2 Beispiele

3.5.2.1 Allgemeiner Bilanzierungsansatz

Allgemeingültige Wärme- und Stoffbilanzen sind z. B. von Emig (Emig 2005) aufgestellt worden.

Wärmebilanz

Zeitliche Änderung der Energie = (Änderung der Energie durch Konvektion) + Änderung der Energie durch Leitung + Änderung der Energie durch Umwandlung

Wärmebilanz in Zylinderkoordinaten, einphasiges System:

$$\bar{\rho} \cdot \bar{c}_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\rho} \cdot \bar{c}_p \cdot \left(\frac{\partial T \cdot w_{\text{rad}}}{\partial r} + \frac{\partial T \cdot w_{\text{ax}}}{\partial z} \right) + \bar{\lambda}_{\text{eff}} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \bar{q}_R \quad (3.5.2.1-1)$$

Stoffbilanz

Zeitliche Änderung der Masse im Bilanzraum = (Masseänderung durch Konvektion) + Masseänderung durch Diffusion + Masseänderung durch Reaktion

Stoffbilanz in Zylinderkoordinaten, einphasiges System für Komponente i:

$$\frac{\partial c_i(r, z, t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial c_i \cdot w_{\text{rad}}}{\partial r} + \frac{\partial c_i \cdot w_{\text{ax}}}{\partial z} \right) + \dot{D}_i \cdot \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right) + \dot{r}_{R,i}(r, z, t) \quad (3.5.2.1-2)$$

3.5.2.2 Spezifischer Bilanzierungsansatz von Brindley

Brindley (Brindley 1999, Brindley 2000) hat die Selbstentzündung langkettiger Kohlenwasserstoffe $n\text{-C}_x\text{H}_y$ in Wärmedämmmaterialien untersucht. Sein Simulationsansatz berücksichtigt neben der Energiebilanz auch die Komponentenbilanzen der Reaktanden. Dadurch konnten zusätzliche Effekte wie Sauerstoffverarmung und Verbrauch/Verlust der Kohlenwasserstoffe erfasst werden. Aufgrund des hohen Strömungswiderstands in der Wärmedämmung ist der konvektive Term klein und blieb unberücksichtigt. Der von Brindley im Jahr 2000 veröffentlichte Ansatz (Brindley 2000) liefert die Basis der eigenen Modellentwicklung. Er wird daher nachfolgend in allgemeiner Form – ohne Berücksichtigung der verwendeten Untermodelle – wiedergegeben. Bei Zylindergeometrie ($D = H$) ist $j = 1$.

Energiebilanz (Wärmequellendichte $\bar{q}_R^L = f(V_\Sigma)$; Wärmesenke (Verdunstung) $\bar{q}_{V,v}^L = f(V_\Sigma)$)

$$\bar{\rho} \cdot \bar{c}_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\lambda}_{\text{eff}} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{j}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \bar{q}_R^L - \bar{q}_{V,v}^L \quad (3.5.2.2-1)$$

Stoffbilanz des Flüssigkeitsfilms (L; $i = \text{org. Reaktand}$) $\tilde{n}_{V,v,i}^L = \dot{N}_{V,v,i} / V^L$

$$\frac{\partial \tilde{c}_i^L}{\partial t} = \dot{D}_i^L \cdot \left(\frac{\partial^2 \tilde{c}_i^L}{\partial r^2} + \frac{j}{r} \cdot \frac{\partial \tilde{c}_i^L}{\partial r} \right) - \tilde{r}_{R,i}^L - \tilde{n}_{V,v,i}^L \quad (3.5.2.2-2)$$

Stoffbilanz der Gasphase (G; $i = \text{org. Reaktand}$) $\tilde{n}_{V,v,i}^G = \dot{N}_{V,v,i} / V^G$

$$\frac{\partial \tilde{c}_i^G}{\partial t} = \dot{D}_i^G \cdot \left(\frac{\partial^2 \tilde{c}_i^G}{\partial r^2} + \frac{j}{r} \cdot \frac{\partial \tilde{c}_i^G}{\partial r} \right) + \tilde{n}_{V,v,i}^G \quad (3.5.2.2-3)$$

Stoffbilanz der Gasphase ($i = \text{O}_2$) $\tilde{r}_{R,i}^G = \dot{N}_{R,\text{O}_2} / V^G$

$$\frac{\partial \tilde{c}_i^G}{\partial t} = \dot{D}_i^G \cdot \left(\frac{\partial^2 \tilde{c}_i^G}{\partial r^2} + \frac{j}{r} \cdot \frac{\partial \tilde{c}_i^G}{\partial r} \right) - \tilde{r}_{R,i}^G \quad (3.5.2.2-4)$$

3.6 Bewertung der Selbstentzündungstemperatur technischer Systeme

3.6.1 Auf Basis von Kriterien und isoperibolen Versuchen

Isoperibole Versuche dienen dazu, die Selbstentzündungstemperatur einer Probe in Abhängigkeit des Volumens zu bestimmen. Dabei wird die Ofentemperatur bei jedem Prüfvolumen variiert, bis es in der Probe zu einer Selbstentzündung (nach Temperaturkriterium oder Temperaturdifferenzkriterium) kommt. Die Ofentemperatur, bei der es zu einer Zündung kommt, sollte nicht mehr als 5 °C (bzw. 2 °C) von der Temperatur entfernt liegen als die, bei der es zu keiner Zündung kommt (DIN 15188, 2007).

Liegen die Selbstentzündungstemperaturen für unterschiedliche Volumina vor, so lässt sich die Abhängigkeit der SET von dem Volumen beschreiben und man kann die SET-Messergebnisse auf technische Volumen extrapolieren.

Verfahren 1, DIN 15188:

Zur grafischen Extrapolation werden die Messergebnisse in einem Pseudo-Arrhenius-Diagramm (Beispiel in Abbildung 3.6.1-1) dargestellt. Dabei ist auf der x-Achse die reziproke Temperatur ($1/T$ in $1/K$) abgebildet und auf der y-Achse der Logarithmus des Verhältnisses Volumen zur Oberfläche der Probe ($\ln V/A$ in $\ln(m^3/m^2)$).

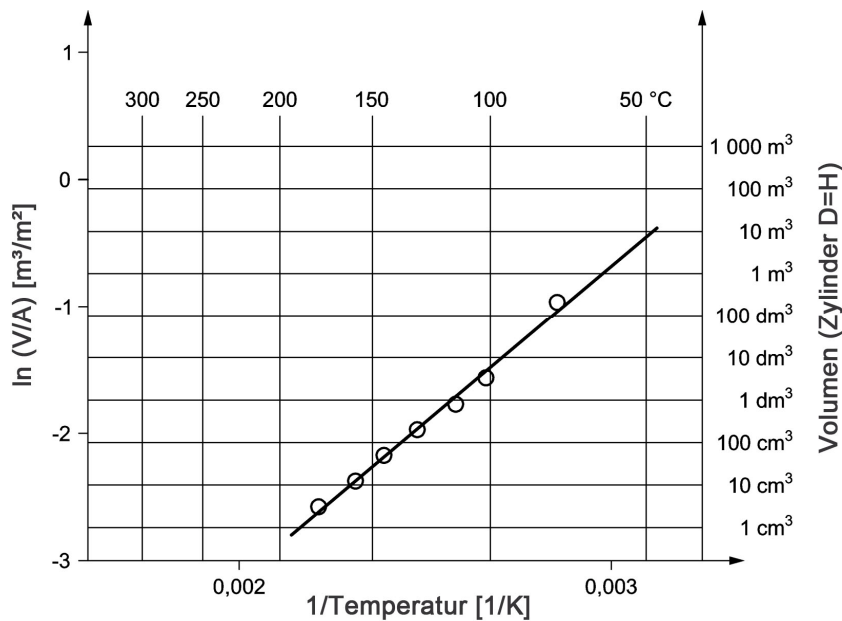


Abbildung 3.6.1-1: Pseudo-Arrhenius-Diagramm der Selbstentzündungstemperaturen (DIN 15188, 2007)

Wiedergegeben mit Erlaubnis des DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Maßgebend für das Anwenden der DIN-Norm ist deren Fassung mit dem neuesten Ausgabedatum, die bei der Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, erhältlich ist.

Verfahren 2, DIN 15188:

Zur grafischen Extrapolation werden die Messergebnisse in einem Arrhenius-Diagramm (Beispiel in Abbildung 3.6.1-2) dargestellt. Dabei ist auf der x-Achse die reziproke Temperatur ($1/T$ in $1/K$) abgebildet und auf der y-Achse $\ln[\delta_{kr} \cdot T_a^2 / r_0^2]$ in $\ln(K^2/m^2)$.

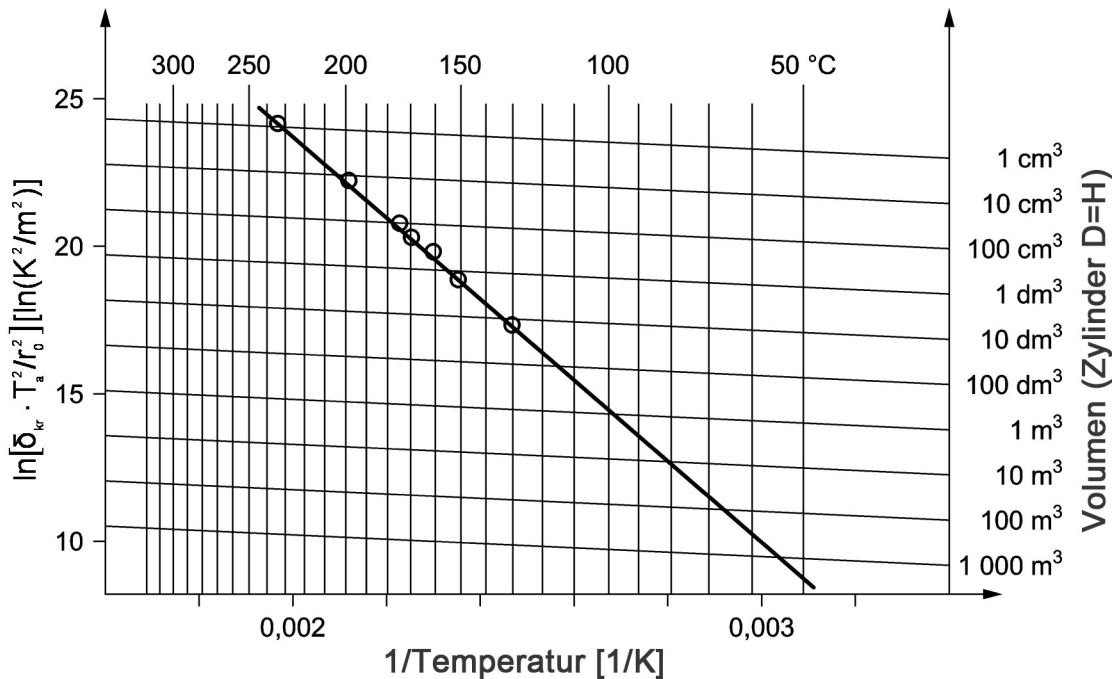


Abbildung 3.6.1-2: Arrhenius-Diagramm von Selbstentzündungstemperaturen (Frank-Kamenetskii) DIN 15188 (DIN 15188, 2007)

Wiedergegeben mit Erlaubnis des DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Maßgebend für das Anwenden der DIN-Norm ist deren Fassung mit dem neuesten Ausgabedatum, die bei der Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, erhältlich ist.

Der kritische Parameter δ_{kr} kann nach Frank-Kamenetskii (für große Systeme bzw. Biot \gg) oder nach Thomas bewertet werden. In DIN 15188 (DIN 15188, 2007) werden folgende Näherungsgleichungen zur Berechnung von $\delta_{kr, Th}$ angegeben:

$$\delta_{kr, Th \text{ Zylinder}} (D = H) = \frac{0,8047}{0,2830 + \frac{0,7292}{Bi}}; \delta_{kr, Th \text{ Würfel}} = \frac{0,7009}{0,2728 + \frac{0,6351}{Bi}} \quad (3.6.1-1)$$

Die Ergebnisse sollten sich mit einer Geraden verbinden lassen. Entlang dieser ist eine Extrapolation zu größeren Volumen möglich.

3.6.2 Auf Basis von Simulationsmodellen und spezifischen Messungen

Mit Simulationsmodellen und Daten aus spezifischen Experimenten lassen sich ebenfalls die Selbstentzündungstemperaturen ermitteln. Diese Vorgehensweise geht über den aktuellen Stand der Technik hinaus (Krause 2006). Grundlage der Simulation bilden Parameter (wie z. B. kinetische Daten, Wärmeleitfähigkeit), welche mit wenigen Experimenten im Labormaßstab ermittelt werden können.

Krause (Krause 2005, Krause 2006) beschreibt prinzipielle Vorgehensweisen zur Ermittlung der SET mit Hilfe von Messungen und Simulationen. Der von Krause formulierte Ansatz basiert dabei auf der Energiebilanz (siehe Gleichung 3.6.2-1). Die kinetischen Parameter (Stoßfaktor, scheinbare Aktivierungsenergie) werden aus isoperibolen oder adiabaten Versuchen gewonnen. Die Temperaturleitfähigkeit wird mit der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Methodik ermittelt. Der Wärmeübergangskoeffizient wird vorgegeben.

Lohrer (Lohrer 2006) verfolgt einen Ansatz für die Simulation der Selbstentzündung in Schüttgütern und Stäuben. Hierbei werden die Energiebilanz und die Stoffbilanzen (Brennstoff, Sauerstoff) sowie Verdunstung/Kondensation von Wasser betrachtet. Die kinetischen Parameter werden aus isoperibolen Versuchen und die Wärmeleitfähigkeit durch Messung ermittelt.

Brindley (Brindley 1998, 1999, 2000) verfolgt einen erweiterten Ansatz für die Simulation der Selbstentzündung in benetzter Wärmedämmung. Neben der Energiebilanz werden zusätzlich die Stoffbilanzen des Flüssigkeitsfilms, der organischen Gasphase und des Sauerstoffs betrachtet. Die Experimente werden zum Vergleich mit der Simulation herangezogen. Kinetische Parameter wurden aus anderen Literaturquellen entnommen bzw. über den kritischen Frank-Kamenetskii-Parameter errechnet. Experimente wurden zur Bestimmung des Masseverlustes durch Verdunstung durchgeführt. Weiterhin erfolgten Experimente zur Sauerstoffmessung.

Diese Arbeit beinhaltet die Simulation gemäß dem Ansatz von Brindley (Brindley 1999, Brindley 2000) in Verbindung mit der überadiabaten Methode zur Bestimmung der kinetischen Daten gemäß Krause (Krause 2006) und der Bestimmung der wärmetechnischen Parameter nach Krause (Krause 2005). Die Anwendung ist dabei auf Systeme begrenzt, bei denen Konvektion keinen dominierenden Einfluss hat.

4 Eigene Untersuchungen

4.1 Experimentelle Basis

4.1.1 Messeinrichtungen

4.1.1.1 Wärmestauapparatur, isoperibole Versuche

Die Messungen fanden unter der Verwendung der folgenden Apparate statt:

Wärmeschrank:

Heraeus Thermo Scientific UT 6200

Datenaufzeichnung/Steuerung:

ALMEMO 5690-1CPU; Software: AMR WinControl 6.7

Thermoelemente:

Typ K (NiCr-Ni), mit Messstellen 2 links und rechts neben der Probe im Ofen,

1 Oberfläche/Rand, 1 Kern

D = 1,0 mm/0,5 mm

4.1.1.2 Wärmestauapparatur, überadiabate Versuche

Die Messungen fanden unter der Verwendung der folgenden Apparate statt:

Wärmeschrank:

Heraeus Thermo Scientific UT 6200

Zusatzheizung:

Horst Mantelheizung 2,8 kW, Horst Plattenheizung oben und unten jeweils 0,98 kW

Datenaufzeichnung/Steuerung:

ALMEMO 5690-1CPU; Software: AMR WinControl 6.7

Thermoelemente:

Typ K (NiCr-Ni), mit Messstellen 2 links und rechts neben der Probe im Ofen,

3 Oberfläche/Rand, 1 Kern

D = 1,0 mm/0,5 mm

4.1.1.3 TGA

Mettler Toledo TGA/DSC 1 LF

STARe Software 9.3

4.1.1.4 DSC

Mettler Toledo DSC 1
STARe Software 9.3

4.1.1.5 GC

Shimadzu GC 2010 Plus
Säule: Agilent 19091P MS8 HP-PLOT 5A 30 m, 0.32 mm, 25 μm

4.1.1.6 Messgerät für Sauerstoffmessung

Mocon Pac Check Model 450 ES

4.1.2 Prüfmaterialien

4.1.2.1 Trägermaterialien

Steinwolle

Für die Versuche mit Steinwolle wurde Rockwool Klemmrock 035 benutzt. Die Probekörper wurden in der benötigten Größe aus einer Matte herausgeschnitten. Generell ist zu berücksichtigen, dass die bei der Produktion eingesetzten Bindemittel bei höheren Temperaturen mit Sauerstoff reagieren und damit die Messergebnisse verfälschen können. Die verwendete Steinwolle Rockwool Klemmrock 035 ist kunstharzgebunden (Phenolharz als Bindemittel) und enthält zur Hydrophobierung 2 Liter Öl pro Tonne Steinwolle. Gegebenenfalls ist die Steinwolle vor den Versuchen auszuheizen. Dies beeinträchtigt jedoch die Struktur der Steinwolle und der Probekörper wird instabil.

Im Untersuchungsbereich ($T < 150\text{ °C}$) ist die Reaktion des Kunstharzes und des Öls mit Sauerstoff vernachlässigbar.

Rohdichte der Steinwolle	$\rho_{\text{Steinwolle}} = 44\text{ kg/m}^3$	eigener Messwert
spezifische Wärmekapazität bei 20 °C	$\bar{c}_{p,\Sigma} = 840\text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$	Angabe für Dolomitgestein
Wärmeleitfähigkeit bei 10 °C	$\lambda_{\Sigma} = 0,035\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$	aus Datenblatt

spezifische Oberfläche

9200 m²/m³

eigene Berechnung auf Basis
des Faserdurchmessers

D = 6 µm (Herstellerangabe)

Glaswolle

Um einen zusätzlichen Wärmestau bei Untersuchungen mit LEX-Packungen zu erreichen, wurde in einigen Versuchen als Wärmedämmung um die Gewebepackung die Glaswolle Isover TF Twin benutzt (siehe Kapitel 4.2.3.1.1).

Diese Glaswolle ist kunstharzgebunden. Es kommt ab 150 °C zu einer relevanten Reaktion des Kunstharzes mit dem Luftsauerstoff und somit zu einem zusätzlichen Wärmeeintrag. Vor Benutzung wurde die Glaswolle bei 200 °C temperiert und dadurch wurde das Kunstharz aus der Glaswolle entfernt.

Kolonnenpackungen

Für die Versuche wurden die Drahtgewebepackungen für den Laboreinsatz LEX und LDX der Firma Sulzer eingesetzt. Sie unterscheiden sich im Drahtdurchmesser und in der Faltung der Drahtmatten. Die LEX-Packung ist feiner und hat daher eine größere spezifische Oberfläche als die LDX-Packung.

Nach den Versuchen wurden die Gewebepackungen solange mit Haushaltsreiniger (Klorix) gereinigt und im Trockenschrank getrocknet, bis das Ausgangsgewicht annähernd erreicht wurde und somit keine größeren Rückstände in der Gewebepackung verblieben.

Tabelle 4.1.2.1-1: Daten der Gewebepackungen (aus Datenblatt Fa. Sulzer, Datenblatt Stahl 1.4571)

Packungsbezeichnung		Sulzer LEX	Sulzer LDX
Material		X2 CrNiMo 1810 1.4571	X2 CrNiMo 1810 1.4571
Packungsdurchmesser	mm	80	80
Packungshöhe	mm	54	54
Drahtdurchmesser	mm	0,05	0,16
Faltung der Drahtmatten Wellenlänge/Crimphöhe	mm	3,4/1,6	6,4/2,9
Packungsgewicht	g	82	122
Dichte Stahl ^{a)}	g/cm ³	8,0	8,0
Wärmeleitfähigkeit Stahl ^{a)}	W/(m·K)	15	15

Packungsbezeichnung		Sulzer LEX	Sulzer LDX
spez. Wärmekapazität Stahl ^{a)} J/(kg·K)		500	500
Packungsdichte	g/cm ³	0,30	0,45
spez. innere Oberfläche	m ² /m ³	1.700	900
innere Packungsoberfläche	m ²	0,46	0,24
Porosität	-	0,96	0,94

^{a)} bei T = 20 °C

4.1.2.2 Reaktanden

Fettsäure

Als Fettsäure wurde Edenor Ti05 benutzt. Hierbei handelt es sich um ein handelsübliches Gemisch aus längerkettigen, ungesättigten Fettsäuren. Hauptbestandteile sind Ölsäure (67 %), Linolsäure (13 %) und Palmitoleinsäure (5 %). Es hat eine ähnliche Zusammensetzung wie Pflanzenöl, welches in Destillationskolonnen Verwendung findet.

Tabelle 4.1.2.2-1: Zusammensetzung Edenor Ti05 (Herstellerangaben entsprechend Datenblatt Edenor Ti05)

Name	Kettenlänge	spezifische Grenzwerte	typische Grenzwerte
	< C 14	0 – 1	Spuren
Myristinsäure	C 14	0 – 3	2
Pentadecansäure	C 15	0 – 1	Spuren
Palmitinsäure	C 16	3 – 6	5
Palmitioleinsäure	C 16'	3 – 7	5
Margarinsäure	C 17	0 – 2	1
Stearinsäure	C 18	0 – 2	1
Ölsäure	C 18'	65 – 74	67
Linolsäure	C 18''	9 – 14	13
Linolensäure	C 18'''	0 – 2	1
	> C 18	0 – 3	2

Synthetische Luft

Linde synthetische Luft ohne Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff 20 %, Rest Stickstoff

Stickstoff

Linde Stickstoff Reinheit > 99,8 %

Sauerstoff

Linde Sauerstoff Reinheit > 99,5 %

4.1.3 Probenvorbereitung

Zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse ist bei der Probenvorbereitung zu beachten, dass der Fettstoff möglichst gleichmäßig über den Probekörper verteilt wird. Es kamen für Gewebepackungen und Steinwolle unterschiedliche Verfahren zur Anwendung.

4.1.3.1 Benetzungsverfahren Steinwolle

Mechanisches Verfahren (ähnlich wie von Britton 1991 beschrieben)

Dieses Verfahren lässt sich nur sinnvoll bei höheren Benetzungsgraden einsetzen ($w = m_{\text{TiO}_5}/m_{\text{Steinwolle}} > 1$). Beim mechanischen Verfahren wird die Probe in mehrere Schichten zerschnitten und diese nach dem Benetzen zusammengedrückt, um das Öl gleichmäßig zu verteilen. Dadurch erhöht sich die Dichte der unbenetzten Steinwolle auf ungefähr den doppelten Wert gegenüber dem Ausgangswert und es verringert sich die Höhe der Probe.

Ablauf:

- Steinwolleprobekörper in mehrere gleich dicke Scheiben (ca. 2 cm stark) schneiden
- Erwärmung des TiO₅ auf 40 °C
- für einzustellende Benetzung benötigte Menge des TiO₅ mit einer Spritze gleichmäßig auf die einzelnen Steinwollenscheiben auftragen und verteilen
- Zusammenpressen der benetzten Steinwollenscheibe, um das Öl möglichst gleichmäßig innerhalb der Steinwolle zu verteilen
- Probekörper aus den einzelnen benetzten Schichten zusammensetzen

Verfahren mit Lösemittel (nach McIntosh 1994)

Bei diesem Verfahren wird das TiO₅ in einem Lösemittel (z. B. Diethylether) gelöst. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der mechanischen Methode besteht darin, dass auch geringere Mengen des TiO₅ gleichmäßig in der Steinwolle verteilt werden können. Dieses Verfahren ist vor allem bei kleinen Probegrößen, die mit kleiner Benetzung untersucht werden sollen, vorteilhaft.

Ablauf:

- Steinwolleprobekörper in mehrere gleich dicke Scheiben (ca. 2 cm stark) schneiden
- gewünschte Menge an TiO₂ in Diethylether lösen (40 % TiO₂, 60 % Diethylether)
- Verteilen der Lösung mit einer Spritze über die Scheiben
- benetzte Scheiben auf eine Waage legen und Diethylether verdunsten lassen
- Probekörper aus den einzelnen benetzten Schichten zusammensetzen

4.1.3.2 Benetzungsverfahren Gewebepackung

Ablauf:

- Erwärmung des Fettes auf 40 °C im Becherglas (zur besseren Benetzung und Begrenzung der Anlagerungsmenge)
- Gewichtsbestimmung der unbenetzten Gewebepackung
- vollständiges Abtauchen der Gewebepackung in das TiO₂
- Herausnehmen der benetzten Gewebepackung
- überflüssiges Öl bis zur benötigten Benetzung auf saugfähigem Material bei Raumtemperatur abtropfen lassen (minimale Benetzung der Gewebepackung nach ca. 1 Stunde Wartezeit erreicht)
- Gewichtsbestimmung der benetzten Gewebepackung

Anmerkung:

Bei zu großer Benetzung tropft die Fettsäure (TiO₂) während des Versuches ab.

4.2 Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur auf Basis isoperiboler Versuche

4.2.1 Benetzte Steinwolle

Es wurde die Selbstentzündungstemperatur von Steinwolleproben mit verschiedenen Volumina bestimmt. Von Proben in Würfelform wurden 1.000 cm^3 , 125 cm^3 und 8 cm^3 und Proben in Zylinderform mit 400 cm^3 und 240 cm^3 untersucht (Abbildung 4.2.1-1). Alle Proben wurden mit dem mechanischen Verfahren (Kapitel 4.1.3.1) benetzt. Die 8 cm^3 -Probe wurde alternativ unter Zuhilfenahme des Lösemittels Diethylether benetzt.



Abbildung 4.2.1-1: Verschiedene unbenetzte Proben Steinwolle 1.000 cm^3 , 125 cm^3 , 8 cm^3 , 400 cm^3 , 240 cm^3

Nach Gugan (Gugan 1974) liegt die kritischste Beladung für Wärmedämmung bei 6 – 12 % vol.

4.2.1.1 Einfluss der Benetzungsmethode

Vor allem für kleine Testsysteme ist die mechanische Methode zur Benetzung ungünstig. Es muss eine geringe Menge an TiO_5 gleichmäßig verteilt werden. Je kleiner das Testsystem ist, desto größer ist dabei der Einfluss einer ungleichmäßigen Verteilung. Zusätzlich sind bei kleinen Testsystemen die Einflüsse aus der Messumgebung groß. In Abbildung 4.2.1.1-1 sind Experimente mit einem 8 cm^3 -Würfel gegenübergestellt. Bei gleicher Dichte der Steinwolle und gleicher Menge an TiO_5 ergeben sich für die gleiche Ofentemperatur unterschiedliche Temperaturverläufe. Bei der Probe, welche mit dem mechanischen Verfahren benetzt wurde, kommt es nicht zur Selbstentzündung, während die Probe, die mit der Lösemittelmethode mit TiO_5 benetzt wurde, die Grenze des Temperaturdifferenzkriteriums deutlich überschritt.

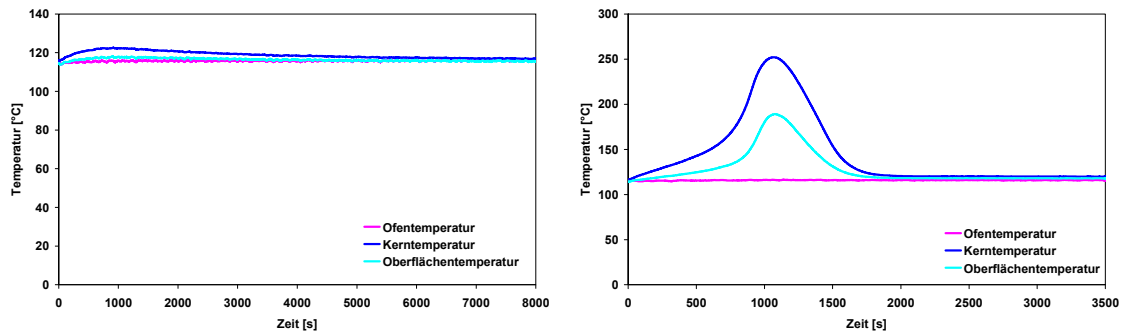


Abbildung 4.2.1.1-1: Selbstentzündungsexperimente Würfel $V = 8 \text{ cm}^3$, $T_{\text{Ofen}} = 116 \text{ }^\circ\text{C}$
 Links: kein Lösemittel Steinwolle/Ti05 (0,95 g/1,9 g) Ergebnis: $T_{\text{max}} = 126 \text{ }^\circ\text{C}$
 Rechts: Lösemittel Steinwolle/Ti05 (0,91 g/1,8 g) Ergebnis: $T_{\text{max}} = 262 \text{ }^\circ\text{C}$

Bei einem kleinen Volumen von 8 cm^3 führte die mechanische Benetzungsmethode zu einer höheren SET als bei der Benetzung mit Hilfe des Lösemittels von Diethylether. Bei der mechanischen Benetzung hatte die ungleichmäßigere Benetzung/Verteilung des Ti05 innerhalb der Probe einen Einfluss auf die SET. Bei Versuchen mit einem Volumen von 8 cm^3 wurde i. d. R. nur das Temperaturdifferenzkriterium ($\Delta T > 50 \text{ }^\circ\text{C}$) erfüllt. Alle anderen Probevolumina wurden mit der mechanischen Methode benetzt. Das Temperaturkriterium konnte bei den größeren Probevolumina immer zur Bewertung herangezogen werden.

4.2.1.2 Einfluss des Trägermaterial-Volumenanteils

Da beim mechanischen Verfahren durch das Zusammendrücken der Steinwolle die Dichte verändert wird, sollte die Frage geklärt werden, welchen Einfluss die Dichte der Steinwolle auf den Verlauf der Selbstentzündung hat. Dafür wurden Proben mit unterschiedlicher Dichte mit dem Verfahren unter Verwendung eines Lösemittels mit der gleichen Menge an Ti05 benetzt. Bei der Probe mit der niedrigeren Dichte kam es zu einer geringfügig höheren Maximaltemperatur. Dies liegt vermutlich vor allem an dem geringen Speicherterm und der geringen Wärmeleitfähigkeit. Beide Effekte sind wegen des jeweils geringen Anteils der Steinwolle nachvollziehbar gering.

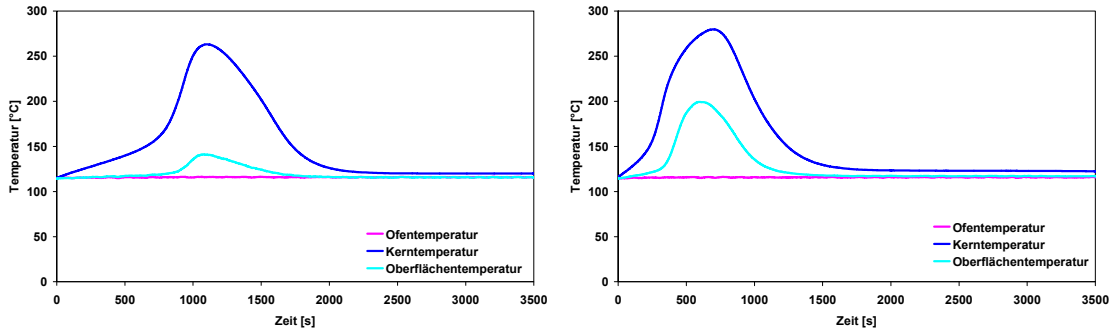


Abbildung 4.2.1.2-1: Selbstzündungsexperimente Würfel $V = 8 \text{ cm}^3$, TiO5 1,8 g, $T_{\text{Ofen}} = 116 \text{ }^\circ\text{C}$, Lösemittel

Links: Steinwolle 0,92 g $T_{\text{max}} = 262 \text{ }^\circ\text{C}$ nach $\Delta t = 15 \text{ min}$

Rechts: Steinwolle 0,52 g $T_{\text{max}} = 279 \text{ }^\circ\text{C}$ nach $\Delta t = 23 \text{ min}$

4.2.1.3 Einfluss des TiO5-Volumenanteils

Damit es zu einer Selbstzündung kommt, muss der Volumenanteil von TiO5 bzw. Massenanteil von TiO5 einen Grenzwert überschreiten. Ist der Massenanteil zu gering, reicht die bei der Reaktion abgegebene Wärme nicht aus, um eine Wärmeexplosion hervorzurufen. Hierfür wurden 8 cm^3 -Würfel mit dem Verfahren unter Benutzung eines Lösemittels (Diethylether) mit unterschiedlicher Masse an TiO5 benetzt. Bei einem Masseverhältnis Masse TiO5/Masse Steinwolle $w = 1$ ($\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,07$) kam es zu keiner Selbstzündung. Bei einem Massenverhältnis $w = 2$ ($\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,14$) wurde das Temperaturdifferenzkriterium erfüllt.

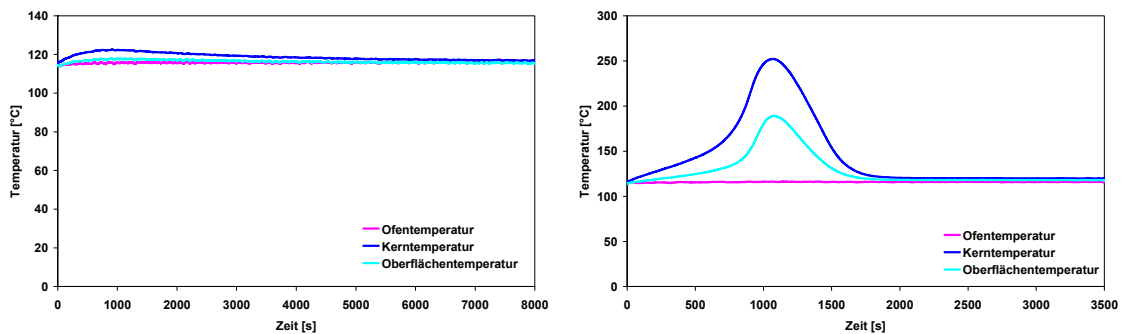


Abbildung 4.2.1.3-1: Selbstzündungsexperimente Würfel $V = 8 \text{ cm}^3$, $T_{\text{Ofen}} = 116 \text{ }^\circ\text{C}$, Lösemittel

Links: Steinwolle/TiO5 0,53 g/0,5 g $T_{\text{max}} = 122 \text{ }^\circ\text{C}$ $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,07$

Rechts: Steinwolle/TiO5 0,50 g/1,0 g $T_{\text{max}} = 252 \text{ }^\circ\text{C}$ $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,14$

Der Massenanteil von TiO₂ hat im Bereich kleiner Werte einen starken Einfluss auf die maximal erreichbare Kerntemperatur in der Probe.

4.2.1.4 Einfluss der Ofentemperatur auf das Temperaturmaximum

Aus den Messergebnissen ist zu entnehmen, dass bei dem hier vorliegenden kleinen Volumen von 8 cm³ ein starker Einfluss der Ofentemperatur auf das Temperaturmaximum vorliegt.

Bei niedrigen Ofentemperaturen ist die maximale Temperaturerhöhung gering. Diese steigt mit steigender Ofentemperatur.

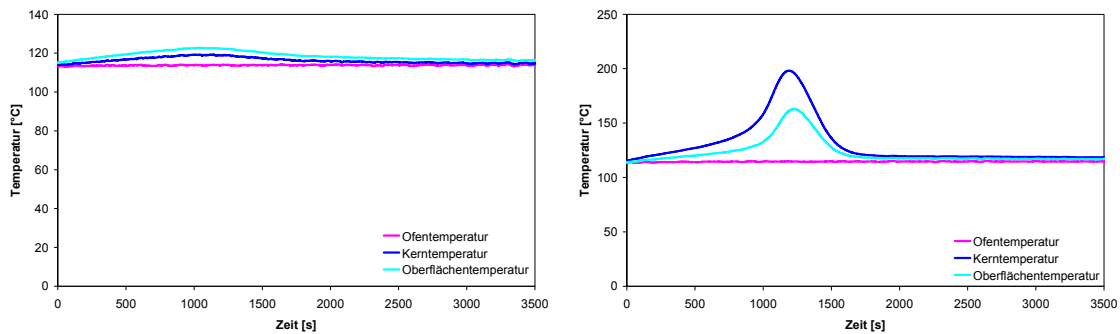


Abbildung 4.2.1.4-1: Selbstzündungsexperimente $f(T)$: Steinwolle/TiO₂ (0,5 g/1 g), Würfel $V = 8 \text{ cm}^3$, Lösemittel, $\varepsilon_{FS}^L = 0,14$

Links: Selbsterwärmung $T_{\text{Ofen}} = 114 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 119 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $\Delta t = 30 \text{ min}$

Rechts: Selbstzündung $f(\Delta T)$ $T_{\text{Ofen}} = 115 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 197 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $\Delta t = 25 \text{ min}$

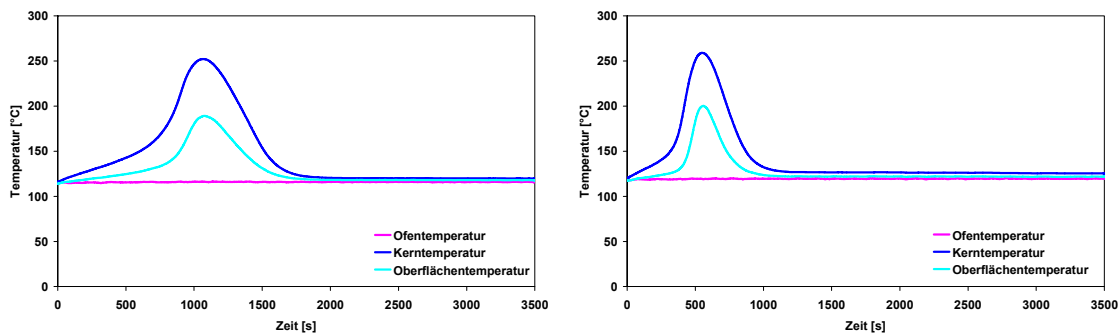


Abbildung 4.2.1.4-2: Selbstzündungsexperimente $f(T)$: Steinwolle/TiO₂ (0,5 g/1 g), Würfel $V = 8 \text{ cm}^3$, Lösemittel, $\varepsilon_{FS}^L = 0,14$

Links: Selbstzündung $f(\Delta T)$ $T_{\text{Ofen}} = 116 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 252 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $\Delta t = 22 \text{ min}$

Rechts: Selbstzündung $f(\Delta T)$ $T_{\text{Ofen}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 258 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $\Delta t = 15 \text{ min}$

Bei höherer Beladung der Probe ($\varepsilon_{FS}^L = 0,28$ vs. $\varepsilon_{FS}^L = 0,14$) wird auch eine höhere Maximaltemperatur erreicht. Die Kerntemperatur der Probe erreicht nahezu das Temperaturkriterium.

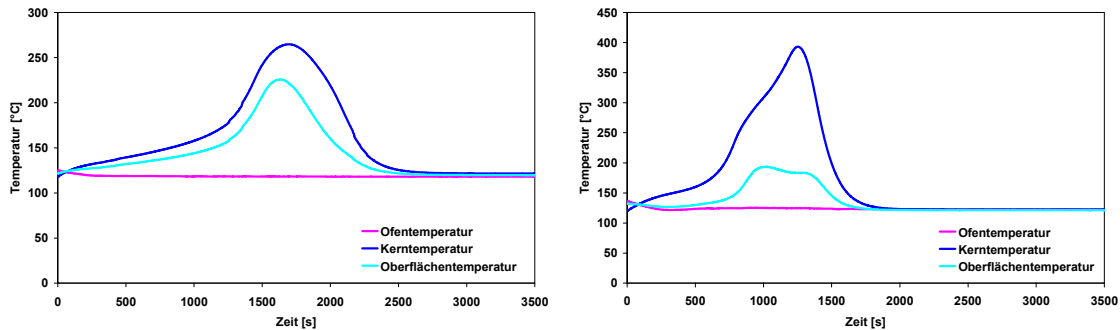


Abbildung 4.2.1.4-3: Selbstzündungsexperimente $f(T)$: Steinwolle/Ti05 (1 g/2 g), Würfel $V = 8 \text{ cm}^3$, Lösemittel, $\varepsilon_{FS}^L = 0,28$

Links: Selbstzündung $f(\Delta T)$ $T_{\text{Ofen}} = 118 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 265 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $\Delta t = 30 \text{ min}$

Rechts: Selbstzündung $f(T)$ $T_{\text{Ofen}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 393 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $\Delta t = 20 \text{ min}$

4.2.1.5 Einfluss des Volumens auf das Temperaturmaximum

Neben dem Masseanteil hat auch das Volumen einen Einfluss auf die maximal erreichbare Kerntemperatur der Probe. Mit steigendem Volumen sinkt das Verhältnis von Wärmeverlust/-produktion. Bei gleichen Masseverhältnissen werden im Übergangsbereich von der Selbsterwärmung zur Selbstzündung bei kleinem Volumen (8 cm^3) deutlich geringere Maximaltemperaturen als bei großem Volumen (1.000 cm^3) festgestellt.

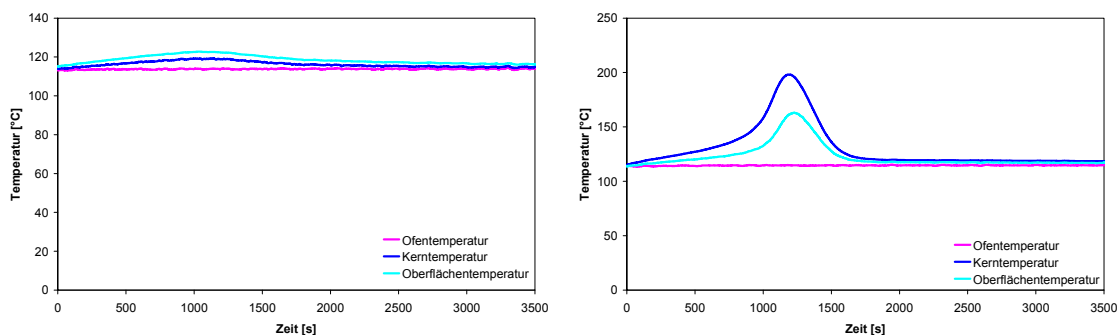


Abbildung 4.2.1.5-1: Selbstzündungsexperimente $f(T)$: Steinwolle/Ti05 (0,5 g/1 g), Würfel $V = 8 \text{ cm}^3$, Lösemittel, $\varepsilon_{FS}^L = 0,14$

Links: Selbsterwärmung $T_{\text{Ofen}} = 114 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 119 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $\Delta t = 30 \text{ min}$

Rechts: Selbstzündung $f(\Delta T)$ $T_{\text{Ofen}} = 115 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 197 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $\Delta t = 25 \text{ min}$

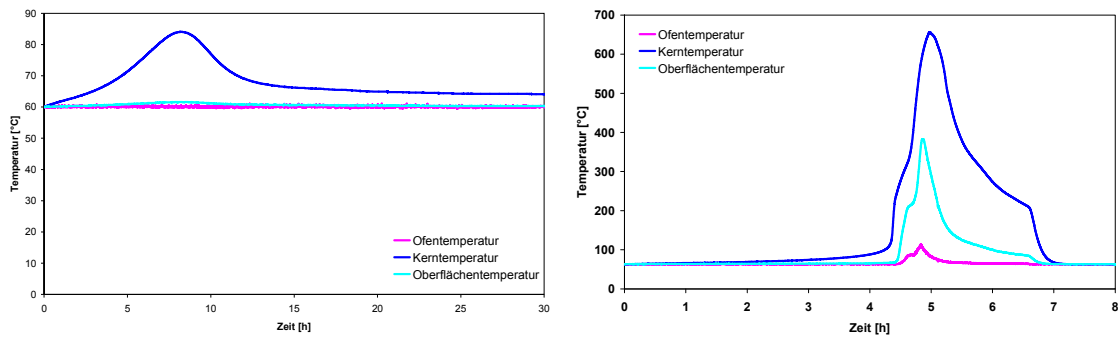


Abbildung 4.2.1.5-2: Selbstzündungsexperimente: Steinwolle/Ti05 (57 g/114 g), Würfel $V = 1.000 \text{ cm}^3$, Lösemittel, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,13$

Links: Selbsterwärmung $T_{\text{Ofen}} = 60 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 84 \text{ °C}$ bei $\Delta t = 10 \text{ h}$

Rechts: Selbstzündung $T_{\text{Ofen}} = 63 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 650 \text{ °C}$ bei $\Delta t = 5 \text{ h}$

Tabelle 4.2.1.5-1: Selbstzündungstemperaturen in Abhängigkeit des Probevolumens

Volumen cm^3	SET $^{\circ}\text{C}$	Beladung g/g	ΔT über SET $^{\circ}\text{C}$		$\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}}$ -
8	114	0,5/1	50	mit Diethylether	0,14
8	118	0,9/1,8	50	ohne Diethylether	0,25
125	80	8/16	> 400	ohne Diethylether	0,14
240	75	14/28	> 400	ohne Diethylether	0,13
1.000	60	57/114	> 400	ohne Diethylether	0,13

$\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}}$ = Flüssigkeitsvolumen/Probevolumen

4.2.2 Gewebepackungen

LEX-Packung

Das Ausgangsgewicht der LEX-Packung betrug jeweils ca. 82 g. Entsprechend der in Kapitel 4.1.3.2 beschriebenen Benetzungsmethodik ergab sich eine Benetzung mit jeweils ca. 10 g Ti05. Dies entspricht einer Beladung von $w = 0,12$ bzw. $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,04$. Nach dem Versuch mit Selbstzündung verblieben ca. 9 g bestehend aus Ti05 und den Reaktionsprodukten in der Gewebepackung.

Die Selbstzündungstemperatur der LEX-Packung liegt bei $93 \pm 1 \text{ °C}$ (Bewertung nach DIN $\text{SET}_{\text{DIN}} = 92 \text{ °C}$). Die Bewertung erfolgte nach dem Temperaturdifferenzkriterium. In den Abbildungen 4.2.2-1/2 ist je ein Messergebnis oberhalb bzw. unterhalb der SET wiedergegeben.

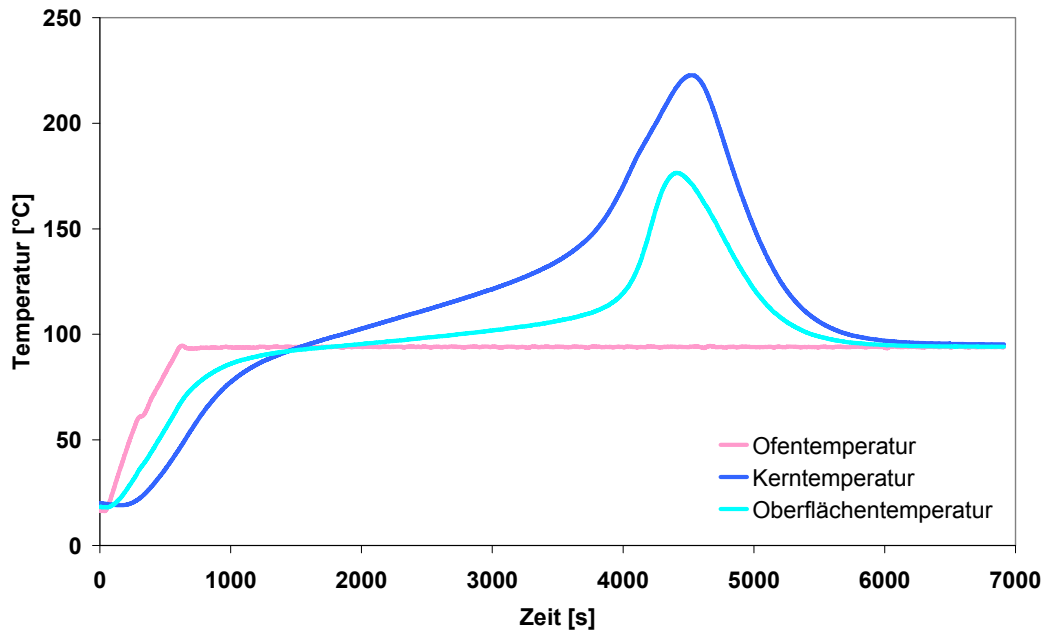


Abbildung 4.2.2-1: Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LEX-Packung mit Ti05 benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 94 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 221 \text{ °C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,034$

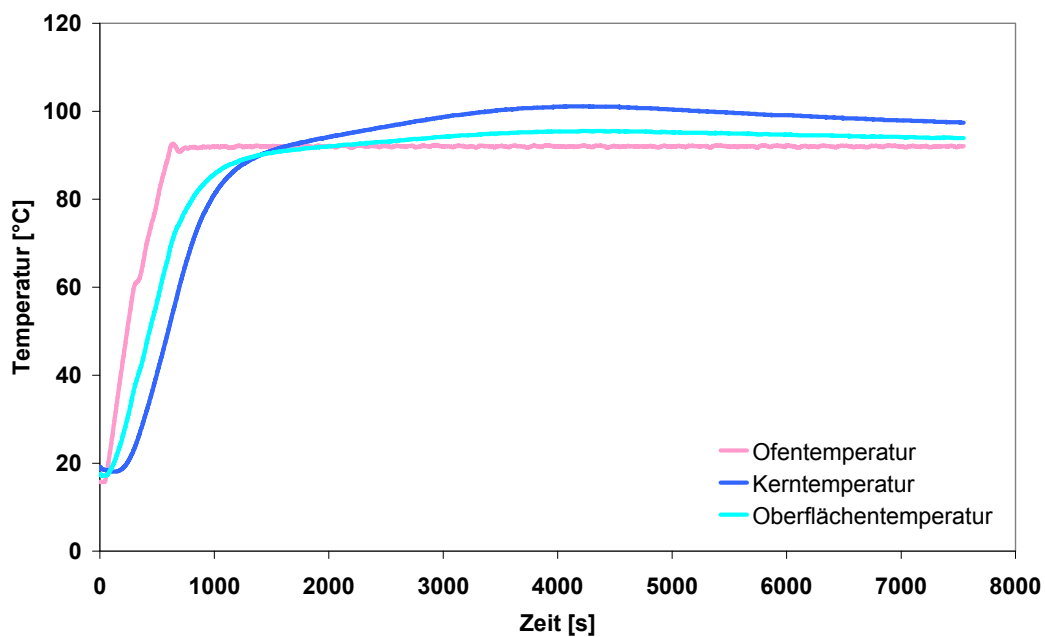


Abbildung 4.2.2-2: Keine Selbstentzündung LEX-Packung mit Ti05 benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 92 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 101 \text{ °C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,034$

Das Temperaturkriterium wird auch bei höheren Ofentemperaturen nicht erreicht. Oberhalb einer Ofentemperatur von 150 °C nimmt die maximale Kerntemperatur ab.

Tabelle 4.2.2-1: Ofentemperatur und maximale Kerntemperatur bei isoperibolen Versuchen mit LEX-Packungen

Ofentemperatur °C	maximale Kerntemperatur °C	Beladung			
		Packung g	Ti05 g	ε_{FS}^L -	nach Versuch g
90	98	82,4	10,2	0,042	10,2
92	101	82,0	8,2	0,034	8,2
94	222	82,4	8,4	0,034	7,5
96	209	82,6	10,7	0,044	10
100	228	84,1	9,6	0,039	8,3
102	236	82,0	10,5	0,043	9,2
104	240	82,3	10,7	0,044	9,0
110	250	82,1	10,8	0,044	9,4
120	270	82,1	10,3	0,042	7,5
150	320	82,3	10,2	0,042	5,8
170	300	81,1	8,4	0,034	4,9

Weitere Abbildungen zu ausgewählten Versuchen aus Tabelle 4.2.2-1 sind im Anhang zu finden.

LDX-Packung

Die Selbstentzündungstemperatur der LDX-Packung liegt bei 131 ± 3 °C, $SET_{DIN} = 128$ °C (Bewertung nach dem Temperaturdifferenzkriterium). Die Selbstentzündungstemperatur liegt in einem Temperaturbereich, bei dem auch die Verdunstung des Ti05 einen Einfluss auf die Temperatur in der Gewebepackung haben kann. In den Abbildungen 4.2.2-3/4 sind beispielhafte Messergebnisse im Bereich der SET wiedergegeben.

Tabelle 4.2.2-2: Ofentemperatur und maximale Kerntemperatur bei isoperibolen Versuchen mit LDX-Packungen (Packungen standen auf Aluminiumfolie)

Ofentemperatur °C	maximale Kerntemperatur °C	Beladung			
		Packung g	Ti05 g	ε_{FS}^L -	nach Versuch g
128	144	122,0	8,8	0,036	7,9
135	193	121,1	7,8	0,032	5,9
140	191	121,4	5,4	0,022	3,6
144	197	122,1	6,2	0,025	4,3
140 ^{a)}	168	121,0	5,3	0,022	3,5
145 ^{a)}	175	122,7	6,2	0,025	4,4
147 ^{a)}	184	121,1	8,2	0,034	5,0

^{a)} Vergleichsmessung Packung ohne Aluminiumfolie

Anmerkungen:

- Durch Verdunstung wird einerseits die für die Reaktion zur Verfügung stehende Menge an TiO₂ als auch die Temperatur in der Probe (wegen der Verdunstungswärme) verringert.
- Damit konvektive Ströme durch die Gewebepackung, welche die Verdunstung begünstigen, eingeschränkt werden, wurde die Gewebepackung bei diesen Versuchen auf Aluminiumfolie gestellt. Bei der LEX-Packung hatte diese Versuchsanordnung zu keinem nennenswerten Unterschied in der SET geführt (bei $T_{\text{Ofen}} = 92 \text{ °C}$ lag $T_{\text{max}} = 106 \text{ °C}$). Demgegenüber ergab sich bei der LDX-Packung ein Anstieg der Maximaltemperatur um ca. 20 °C (siehe Tabelle 4.2.2-2 und Abbildungen im Anhang).

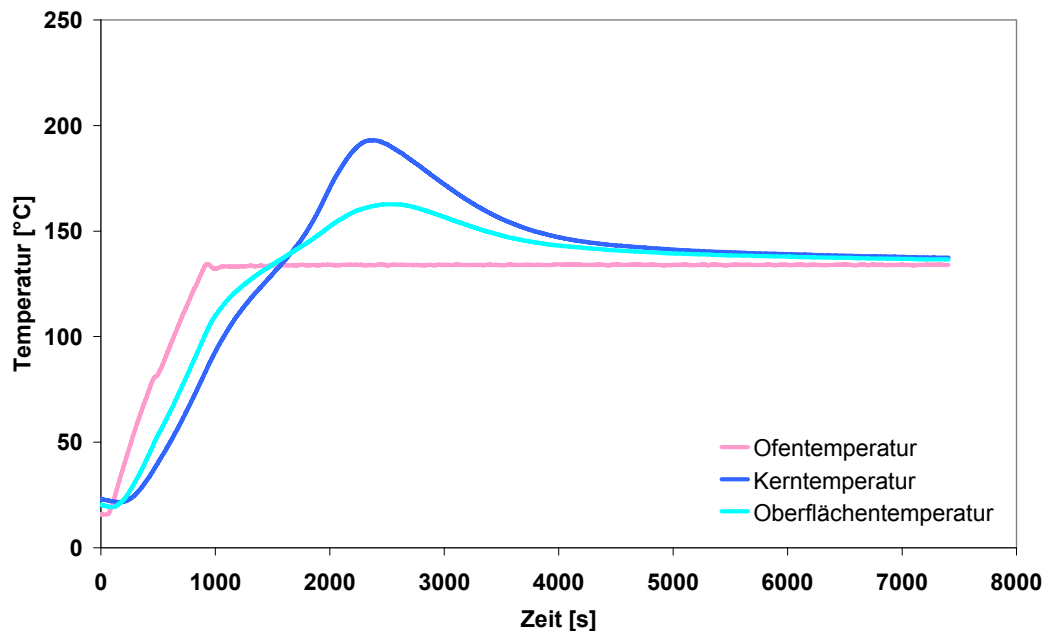


Abbildung 4.2.2-3: Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LDX-Packung mit TiO₂ benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 135 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 193 \text{ °C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,032$

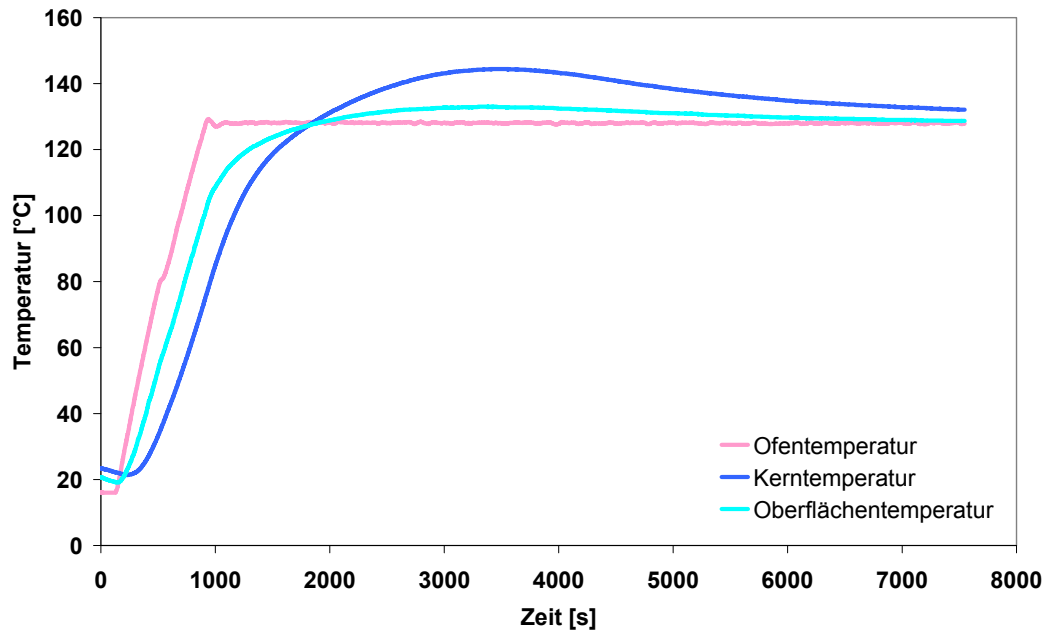


Abbildung 4.2.2-4: Keine Selbstentzündung LDX-Packung mit TiO5 benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 128 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 144 \text{ °C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,036$

Vergleich LEX- und LDX-Packung

In Tabelle 4.2.2-3 sind zentrale Größen der LEX- und LDX-Packungen einander gegenübergestellt. Die LDX-Packung erfüllte das Temperaturdifferenzkriterium von $\Delta T > 50 \text{ °C}$ nur sehr knapp. Gründe hierfür sind eine niedrige Beladung und die im Temperaturbereich von ca. 140 °C beginnende Verdunstung des TiO5, die durch die Struktur der LDX-Packung noch begünstigt wird.

Tabelle 4.2.2-3: Selbstentzündungstemperaturen der Gewebepackungen

Packung	SET °C	SET _{DIN} °C	Beladung g _{Packung} /g _{TiO5}	ΔT über SET °C	$\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}}$ -
LEX	93 ± 1	92	82/10	110	0,04
LDX	131 ± 3	128	122/8	53	0,03

4.2.3 Sonderversuche

4.2.3.1 Zum Temperaturkriterium bei Gewebepackungen

In den nachfolgenden Kapiteln wird demonstriert, dass bei veränderten Versuchsbedingungen Kerntemperaturen erreicht werden, die oberhalb des Temperaturkriteriums ($T_{\text{Kern}} > 400 \text{ °C}$) liegen. Es wird damit nachgewiesen, dass bei erhöhtem Wärmestau, der in technischen Systemen vorliegt, auch bei benetzten Gewebepackungen Wärmeexplosionen eintreten können.

Bei den LEX-Packungen wurden bei isoperibolen Standardtests Kerntemperaturen von bis zu 320 °C erreicht. Die Ofentemperatur lag bei diesem Wert jedoch um 77 °C oberhalb der nach dem Temperaturdifferenzkriterium ermittelten SET.

4.2.3.1.1 Isoperibole Versuche mit erhöhtem Wärmestau

Die durch Glaswolle erhöhte Wärmestauwirkung entspricht dem in technischen Systemen vorliegenden erhöhten Wärmestau.

Die Gewebepackung ist unten und seitlich mit Aluminiumfolie isoliert, um den Kontakt des organischen Reaktanden Ti05 mit der Glaswolle zu verhindern. Der Einsatz der Aluminiumfolie beeinträchtigt jedoch die Reaktion, weil der Sauerstofftransport nur noch von oben erfolgt.

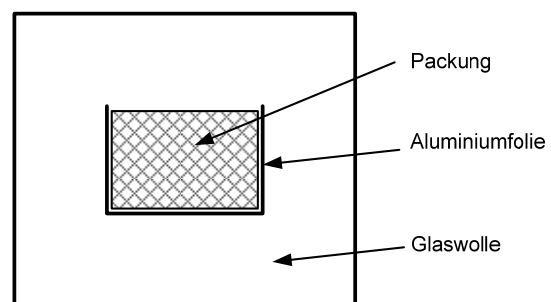


Abbildung 4.2.3.1.1-1: Versuch mit erhöhtem Wärmestau, LEX-Packung in Glaswolle

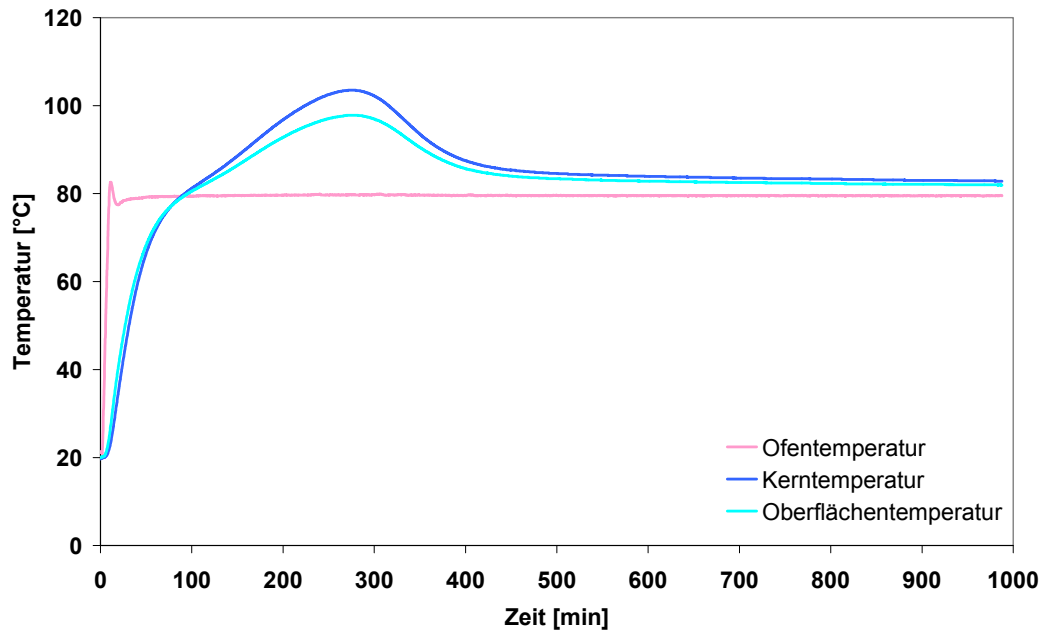


Abbildung 4.2.3.1.1-2: Versuch mit erhöhtem Wärmestau $T_{\text{Ofen}} = 80 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 102 \text{ °C}$,
 $\varepsilon_{\text{FS}}^L = 0,034$

Bei dem in Abbildung 4.2.3.1.1-2 dargestellten Versuch ($T_{\text{Ofen}} = 80 \text{ °C}$) liegt die Oberflächentemperatur immer unterhalb der Kerntemperatur. Beide haben ein ähnliches Temperaturprofil. Es kommt zu keiner Selbstentzündung.

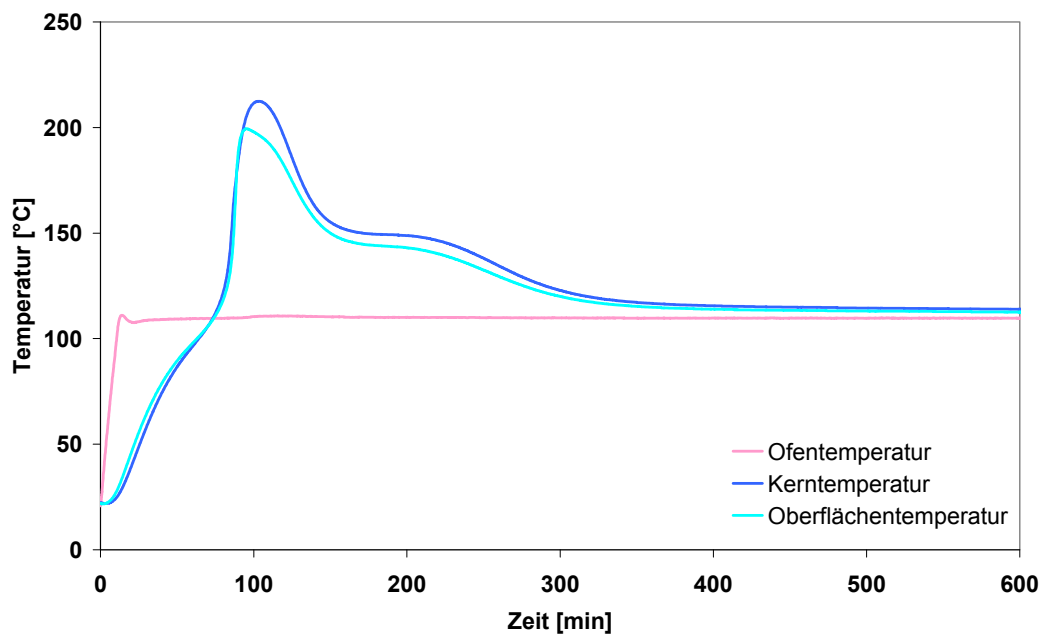


Abbildung 4.2.3.1.1-3: Versuch mit erhöhtem Wärmestau $T_{\text{Ofen}} = 110 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 215 \text{ °C}$,
 $\varepsilon_{\text{FS}}^L = 0,05$

Bei dem in Abbildung 4.2.3.1.1-3 dargestellten Versuch ($T_{\text{Ofen}} = 110 \text{ °C}$) haben Kern- und Oberflächentemperatur ähnliche Profile.

→ Nach dem Ende des schnellen Anstiegs war der Wärmeverlust höher als die Wärme-
produktion durch Reaktion. Die Temperatur in der Probe war zu niedrig, um weitere Reaktions-
schritte (Schwelphase, Abbrandphase) zu initiieren.

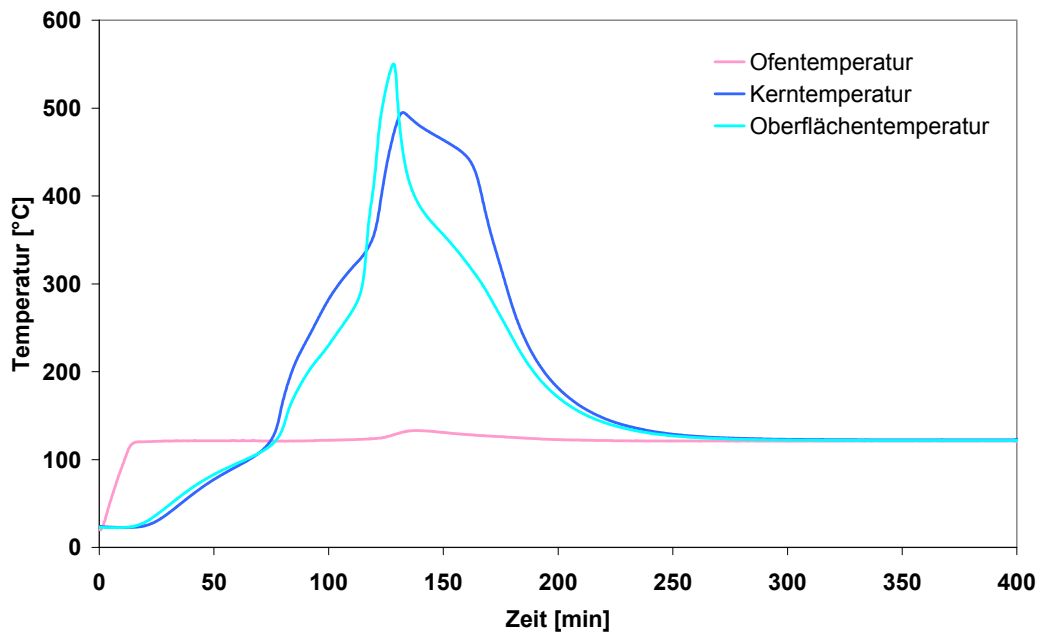


Abbildung 4.2.3.1.1-4: Versuch mit erhöhtem Wärmestau $T_{\text{Ofen}} = 120 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 540 \text{ °C}$,
 $\varepsilon_{\text{FS}}^L = 0,045$

Bei dem in Abbildung 4.2.3.1.1-4 dargestellten Versuch ($T_{\text{Ofen}} = 120 \text{ °C}$) liegt bis zu ca. 320 °C die Oberflächentemperatur unterhalb der Kerntemperatur. Danach steigt sie schnell an und fällt später wieder unter die Kerntemperatur. Bei höheren Temperaturen nimmt die Sauerstoffkonzentration im Kern stark ab (siehe Tabelle 4.2.3.1.1-1).

→ Das Temperaturkriterium wird erfüllt.

Tabelle 4.2.3.1.1-1: Sauerstoffkonzentration im Kern (Daten zu Versuch von Abbildung 4.2.3.1.1-4, GC-Analyse)

Kerntemperatur °C	Sauerstoffkonzentration kg/m ³
57	0,235
105	0,217
200	0,100
255	0,066
315	0,035
335	0,010
380	0,002

Bei einer Umgebungstemperatur von 120 °C wurde eine Kerntemperatur > 500 °C erreicht. Das Temperaturkriterium ($T_{\text{Kern}} > 400 \text{ °C}$) wurde somit erreicht.

4.2.3.1.2 Unteradiabate Versuche

Eine erhöhte Wärmestauwirkung kann auch durch das Nachführen der Umgebungstemperatur (unteradiabate Versuchsführung) erreicht werden. Die Versuchsanordnung entspricht dem Standard des (über)adiabaten Experimentes (siehe Abbildung 4.2.3.1.2-1).

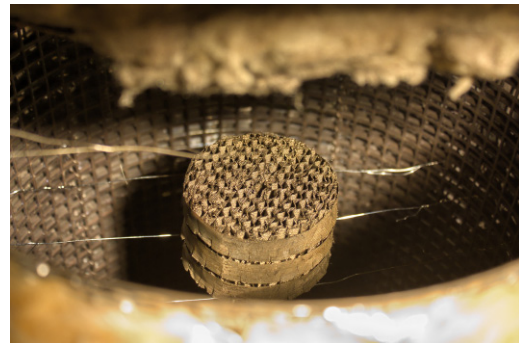


Abbildung 4.2.3.1.2-1: Versuchsaufbau für (über)adiabaten Versuch, links: gedämmte Ringheizung; rechts: benetzte LDX-Packung in Ringheizung

Ein beispielhaftes Messergebnis ist in Abbildung 4.2.3.1.2-2 wiedergegeben. Im Kern stellen sich Temperaturen von über 500 °C ein. Das Temperaturkriterium wurde somit erfüllt.

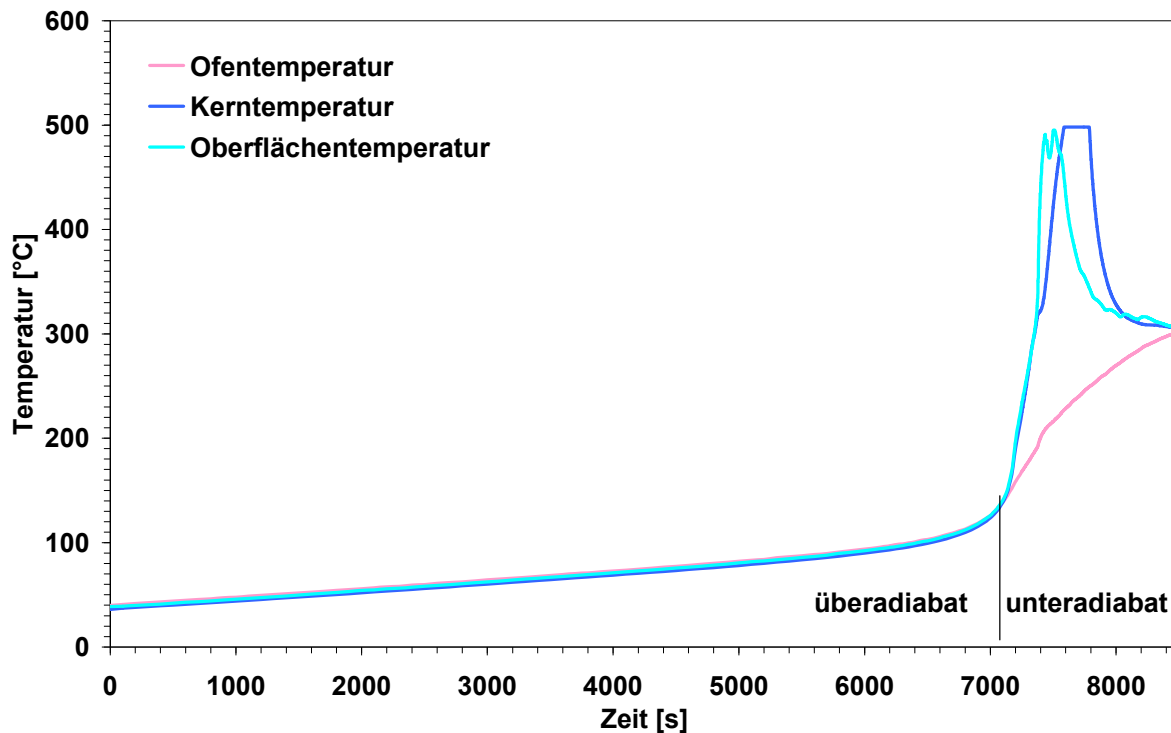


Abbildung 4.2.3.1.2-2: Über- und unteradiabate Fahrweise in einem Versuch mit einer benetzten LEX-Packung

4.2.3.2 Veränderung der Sauerstoffkonzentration

Bei mehreren Versuchen wurde die Veränderung der Sauerstoffkonzentration im Kern der Probe erfasst. Es wird beispielhaft der Verlauf der Sauerstoffkonzentration eines überadiabaten Experimentes erörtert. Der Versuch wurde mit benetzter Steinwolle (Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$) in einem Memmert-Ofen durchgeführt. Zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration wurden Gasproben aus dem Kern der Probe entnommen.

Anmerkung:

Damit die Probenahme den Verlauf des Experimentes nicht zu sehr beeinflusst, sollte die entnommene Gasmenge möglichst gering sein, denn durch die Entnahme von Gasproben wird ein konvektiver Luft- und damit Sauerstofftransport initiiert. Eine intensivere Reaktion ist die Folge.

Am Anfang des überadiabaten Versuches ist der Sauerstoffverbrauch noch sehr gering. Im Verlaufe des Versuchs steigt jedoch wegen der mit höherer Temperatur erhöhten Kinetik der Sauerstoffverbrauch. Die Sauerstoffkonzentration nimmt daher mit steigender Temperatur stark ab.

Der Abfall der Sauerstoffkonzentration im Kern der beladenen Steinwolle ist bis zu einer Versuchstemperatur von etwa 70 °C vor allem der Volumenerhöhung infolge des Temperaturanstiegs zurückzuführen.

Tabelle 4.2.3.2-1: Veränderung der Sauerstoffkonzentration, Gasprobe: jeweils 1 ml; GC-Analyse ^{a)}

Ort der Probeentnahme	Temperatur °C	Sauerstoffkonzentration bei Kerntemperatur kg/m ³
Ofen	20	0,260
Kern der Probe	20	0,258
Kern der Probe	73	0,226
Kern der Probe	83	0,219
Kern der Probe	135	0,150
Kern der Probe	186	0,034

a) Probe: Steinwolle Zylinder V = 400 cm³; Benetzung: mechanische Methode; m_{Steinwolle} = 32,6 g; m_{TiO₂} = 69,15 g; $\varepsilon_{FS}^L = 0,19$; überadiabater Versuch; T Offset = 4 K

Zum Vergleich wurde bei demselben Experiment die zeitliche Änderung der Sauerstoffkonzentration im Ofen verfolgt. Es wurden Gasproben von je 5 ml entnommen. Die Messung erfolgte dabei mit dem Sauerstoffmessgerät Mocon Pac Check Model 450 ES. Mit steigender Temperatur und somit fortgeschrittener Reaktion nimmt die Sauerstoffkonzentration auch im Ofen ab. Bei höheren Temperaturen (T > 70 °C) wird die Abnahme der Sauerstoffkonzentration im Ofen auch durch den Sauerstoffverbrauch der Probe beeinflusst. Dieser Einfluss ist jedoch vergleichsweise gering.

Tabelle 4.2.3.2-2: Veränderung der Sauerstoffkonzentration, Messungen mit Mocon, Entnahme von 5 ml

Ort der Probenahme	Temperatur °C	Sauerstoffkonzentration bei Ofentemperatur kg/m ³
Kammer	20	0,260
Ofen	20	0,260
Kern Probe	20	0,258
Ofen	70	0,211
Ofen	86	0,190
Ofen	230	0,133

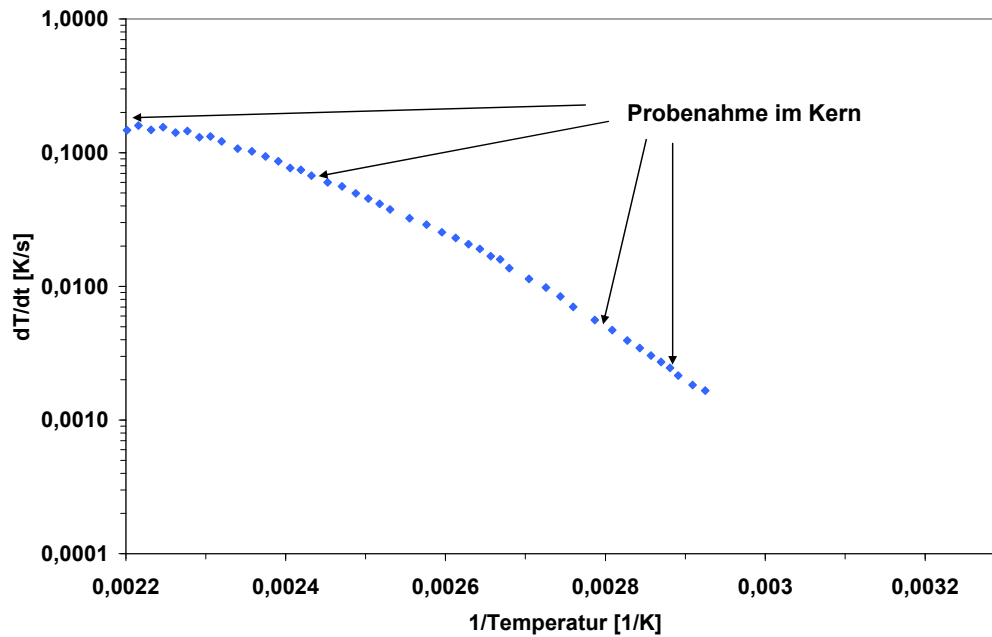


Abbildung 4.2.3.2-1: Temperaturanstiegsrate des überadiabaten Versuches mit Kennzeichnung der Probenahme im Kern

In Abbildung 4.2.3.2-1 ist das Ergebnis des überadiabaten Experimentes mit Kennzeichnung der Probenahme im Kern der Probe dargestellt. Da an den Stellen, an denen eine Probenahme erfolgte, keine Veränderungen der Steigung ersichtlich sind, kann darauf geschlossen werden, dass das Experiment allenfalls gering durch die Probenahme beeinflusst wurde.

4.3 Experimentelle Ermittlung von Kenndaten

4.3.1 Wärmeleitfähigkeit und Wärmeübergangskoeffizient

Die Parameter Wärmeleitfähigkeit und Wärmeübergangskoeffizient wurden mittels eines Aufheizversuches der benetzten Probe bestimmt. Der Bewertungsbereich wurde auf niedrige Temperaturen, bei denen die Wärmeproduktion durch Reaktion und die Verdunstung gering sind, begrenzt. Gemessen wurden die Umgebungstemperatur der Probe (Ofentemperatur), die Oberflächen- und die Kerntemperatur.

Der Wärmeübergangskoeffizient wurde durch Anpassung der simulierten Oberflächentemperatur und die Wärmeleitfähigkeit durch Anpassung der simulierten Kerntemperatur an den jeweiligen Messwert bestimmt.

Zur Simulation der Temperaturprofile

Die Basis der Simulation bildet die Energiebilanz (ohne Reaktion und Verdunstung) für einen Zylinder.

Energiebilanz:

$$\bar{\rho} \cdot \bar{c}_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\lambda} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (4.3.1-1)$$

Anfangsbedingungen: $T(t = 0) = T_a$

Randbedingungen: Oberfläche: $\pm \bar{\lambda} \cdot [\partial T / \partial r]_{r=r_0} = \dot{\alpha}_{\Sigma,V}^G \cdot (T_{r=r_0} - T_a)$
 $\pm \bar{\lambda} \cdot [\partial T / \partial z]_{z=z_0/2} = \dot{\alpha}_{\Sigma,H}^G \cdot (T_{z=z_0} - T_a)$

Kern: $[\partial T / \partial r]_{r=0} = 0$; $[\partial T / \partial z]_{z=0} = 0$

Zur Bewertung des Wärmeübergangskoeffizienten (i = vertikal, horizontal)

$$\dot{\alpha}_{\Sigma,i}^G = \dot{\alpha}_{\text{Konv},i}^G + \dot{\alpha}_{\text{Str}}^G + \dot{\alpha}_{\text{Korrektur}}^G \quad (4.3.1-2)$$

Der Gesamtwärmeübergangskoeffizient enthält die Wärmeübertragungsanteile durch freie Konvektion $\dot{\alpha}_{\text{Konv},i}^G$, Strahlung $\dot{\alpha}_{\text{Str}}^G$ und den durch Anpassung an das Experiment bestimmten Korrekturanteil $\dot{\alpha}_{\text{Korrektur}}^G$. Die Anteile durch freie Konvektion und Strahlung hängen von der Temperatur, den Temperaturunterschieden und der Größe des untersuchten Systems ab. Der Korrekturterm wird durch Anpassung des Simulationsergebnisses an die Oberflächentemperaturfunktion des Aufheizexperiments bestimmt. Der Korrekturterm beinhaltet somit die experimentellen Abweichungen zum verwendeten Berechnungsansatz.

Der Wärmeübergangskoeffizient bei freier Konvektion wird über die Nußelt-Zahl (VDI Wärmeatlas 2006) ermittelt. Für die zweidimensionale Simulation des Zylinders werden für die vertikale Oberfläche die Churchill- und Chu-Korrelation (Gleichung 4.3.1-3) und für die horizontalen Oberflächen die Korrelation nach Churchill (Gleichung 4.3.1-4/5) aus dem VDI Wärmeatlas verwendet.

Vertikale Oberfläche:

$$\text{Nu} = (0,825 + 0,387 \cdot (\text{Ra} \cdot f_1(\text{Pr}))^{1/6})^2 \quad (4.3.1-3)$$

Horizontale Oberfläche mit Wärmeabgabe an der Oberseite/Kühlung an der Unterseite (mit Anströmlänge $L = D/4$):

$$\text{Nu} = 0,766 \cdot (\text{Ra} \cdot f_2(\text{Pr}))^{1/5} \quad (4.3.1-4)$$

Horizontale Oberfläche mit Wärmeabgabe an der Unterseite/Kühlung an der Oberseite:

$$\text{Nu} = 0,6 \cdot (\text{Ra} \cdot f_1(\text{Pr}))^{1/5} \quad (4.3.1-5)$$

Für die Simulation wird der Mittelwert der Wärmeübergangskoeffizienten für die Ober- und Unterseite des Zylinders verwendet.

$$\dot{\alpha}_{\text{Konv,H}}^{\text{G}} = \frac{\dot{\alpha}_{\text{Oberseite}}^{\text{G}} + \dot{\alpha}_{\text{Unterseite}}^{\text{G}}}{2} \quad (4.3.1-6)$$

Der den Strahlungsanteil berücksichtigende Wärmeübergangskoeffizient wird über den Strahlungsansatz bestimmt (Baehr 2010).

$$\dot{\alpha}_{\text{Str}}^{\text{G}} = \varepsilon_{\text{Str,eff}} \cdot \dot{\sigma} \cdot \frac{T^4 - T_a^4}{T - T_a} \quad (4.3.1-7)$$

Für kleine Temperaturunterschiede zwischen Probe und Umgebung gilt näherungsweise (Baehr 2010):

$$\dot{\alpha}_{\text{Str}}^{\text{G}} = 4 \cdot \varepsilon_{\text{Str,eff}} \cdot \dot{\sigma} \cdot T_a^3 \quad (4.3.1-8)$$

Der Emissionsgrad für das jeweilige Material kann Literaturdaten (z. B. VDI Wärmeatlas 2006) entnommen werden.

4.3.1.1 Benetzte Steinwolle

Für die Bestimmung der Daten wurde ein Zylinder ($V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$) aus der Steinwollmatte geschnitten, nach dem mechanischen Verfahren (Kapitel 4.1.3.1) benetzt und anschließend vermessen. Als Endtemperatur wurden z. B. 60 °C festgelegt. Bei dieser Temperatur sind sowohl die Wärmeproduktionsrate durch Reaktion des TiO₅ als auch die Verdunstung sehr gering.

Untersuchungsbeispiel:

Verwendetes Material: Zylinder Steinwolle $V = 400 \text{ cm}^3$ mit TiO₅ benetzt (mechanisches Verfahren)

Dichte der Steinwolle	$\rho_{\text{Steinwolle}} = 62 \text{ kg/m}^3$
Gewicht der Steinwolle	$m_{\text{Steinwolle}} = 24,75 \text{ g}$
Dichte der Fettsäure TiO ₅	$\rho_{\text{TiO}_5} = 900 \text{ kg/m}^3$
Gewicht Fettsäure TiO ₅	$m_{\text{FS}} = 49 \text{ g}$
Dichte der Probe (Steinwolle + TiO ₅)	$\bar{\rho}_{\Sigma} = 184 \text{ kg/m}^3$
Volumenanteil der Fettsäure TiO ₅	$\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,136$
spezifische Wärmekapazität der Probe	$\bar{c}_{\text{p},\Sigma} = 1.538 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$
Abmessungen der Probe	$D = 0,08 \text{ m}; H = 0,08 \text{ m}$

Bewertungen zur Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten:

Emissivität (Schätzwert) $\varepsilon_{\text{Str, eff}} = 0,4$

Aus dem Vergleich der Oberflächentemperatur-Funktionen der Simulation und des Experimentes (siehe Abbildung 4.3.1.1-1) wurde ein geringer Korrekturwert ermittelt:

$$\dot{\alpha}_{\text{Korrektur}}^{\text{G}} = -1 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{s}).$$

Anmerkung:

Bei der Messung der Oberflächentemperatur wurde das Thermoelement etwa 1 mm unterhalb der Oberfläche positioniert.

Bewertung der Wärmeleitfähigkeit

Aus dem Vergleich der Kerntemperatur-Funktionen der Simulation und des Experimentes (siehe Abbildung 4.3.1.1-1) wurde folgender Wert für die Wärmeleitfähigkeit ermittelt:

$$\dot{\lambda}_{\Sigma} = 0,08 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K}).$$

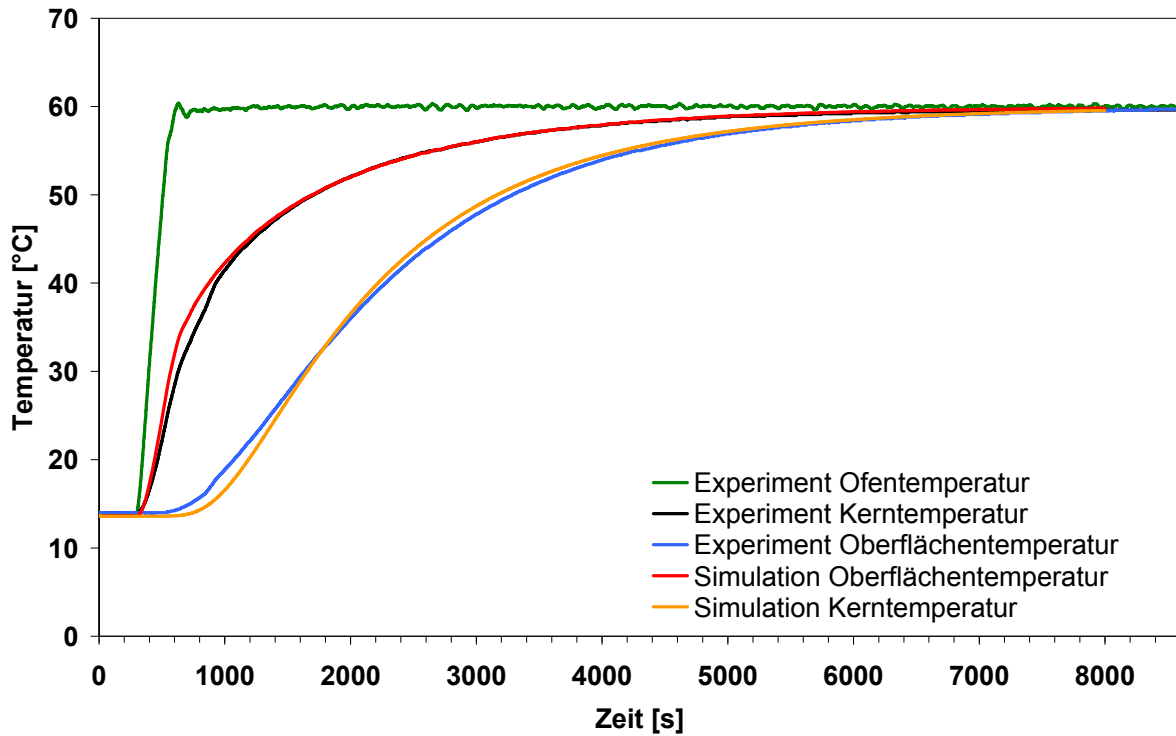


Abbildung 4.3.1.1-1: Vergleich Mess- und Simulationsergebnisse von benetzter Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$

Anmerkung: Überschlägige Bewertung der Wärmeleitfähigkeit zum Vergleich

Zur überschlägigen Bewertung der Wärmeleitfähigkeit der benetzten Steinwolle wurden die Beiträge der einzelnen Phasen (Steinwolle, Ti05 und Luft) über die Volumenanteile gewichtet.

$$\dot{\lambda}_{\Sigma} = \frac{V_{\text{Dolomit}}}{V_{\Sigma}} \cdot \dot{\lambda}_{\text{Dolomit}} + \varepsilon_{\text{FS}}^L \cdot \dot{\lambda}_{\text{FS}} + \frac{V_{\text{Luft}}}{V_{\Sigma}} \cdot \dot{\lambda}_{\text{Luft}}$$

$$\dot{\lambda}_{\Sigma} = 0,021 \cdot 3,5 + 0,136 \cdot 0,17 + 0,843 \cdot 0,026 = 0,12 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$$

Wobei: $\dot{\lambda}_{\text{Dolomit}} = 3,5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; $\rho_{\text{Dolomit}} = 2.900 \text{ kg}/\text{m}^3$; $\dot{\lambda}_{\text{FS}} = \dot{\lambda}_{\text{Olivenöl}} = 0,17 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;

$\rho_{\text{Ti05}} = 900 \text{ kg}/\text{m}^3$; $\dot{\lambda}_{\text{Luft}, 20^{\circ}\text{C}} = 0,026 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

Der hier ermittelte Wert für die Wärmeleitung der Steinwolle entspricht dem Wert, wenn die Steinwollefaser durchgängig zum Kern der Probe verlaufen würde (geometrische Länge). Tatsächlich ist die Weglänge größer, da die Steinwollefasern nicht geradlinig durch die Probe verlaufen. Daher wird die Wärmeleitfähigkeit an dieser Stelle etwas zu hoch geschätzt.

Ein Vergleich mit dem von Kohlenbach (Kohlenbach 2014) dargestellten Diagramm bestätigt den ermittelten Wert für die Wärmeleitfähigkeit der benetzten Steinwolle.

4.3.1.2 Benetzte Gewebepackungen

Für die Bestimmung der Daten wurden LEX- bzw. LDX-Packungen ($V = 270 \text{ cm}^3$) aus Drahtgewebe nach dem Tauchverfahren (siehe Kapitel 4.1.3.2) mit Ti05 benetzt und anschließend bis 60 °C aufgeheizt.

Untersuchungsbeispiel

Benetzte LEX-Packung:

Dichte der Packung	$\rho_{\text{Packung}} = 301 \text{ kg/m}^3$
Gewicht der Packung	$m_{\text{Packung}} = 81,35 \text{ g}$
Gewicht Fettsäure Ti05	$m_{\text{FS}} = 13,5 \text{ g}$
Volumenanteil Fettsäure Ti05	$\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,054$
Dichte der Probe (Packung + Ti05)	$\bar{\rho}_{\Sigma} = 348 \text{ kg/m}^3$
spezifische Wärmekapazität der Probe	$\bar{c}_{p,\Sigma} = 692 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$
Abmessungen der Probe	$D = 0,08 \text{ m}; H = 0,054 \text{ m}$

Bewertungen zur Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten:

Emissivität (Schätzwert) $\varepsilon_{\text{Str, eff}} = 0,6$

Aus dem Vergleich der Oberflächentemperatur-Funktionen der Simulation und des Experimentes (siehe Abbildung 4.3.1.2-1) wurde ein Korrekturwert ermittelt: $\alpha_{\text{Korrektur}}^{\text{G}} = 6,5 \text{ W/(m}^2\cdot\text{s)}$.

Der hohe Korrekturwert lässt sich ggf. durch die Struktur der äußeren Packungsoberfläche erklären. Durch das Drahtgewebe könnten Wirbel gebildet und dadurch der Wärmeeintrag begünstigt werden.

Bewertung der Wärmeleitfähigkeit

Aus dem Vergleich der Kerntemperaturen des Experimentes und der Simulation (siehe Abbildung 4.3.1.2-1) ergibt sich eine Wärmeleitfähigkeit von: $\dot{\lambda}_{\Sigma} = 0,35 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$.

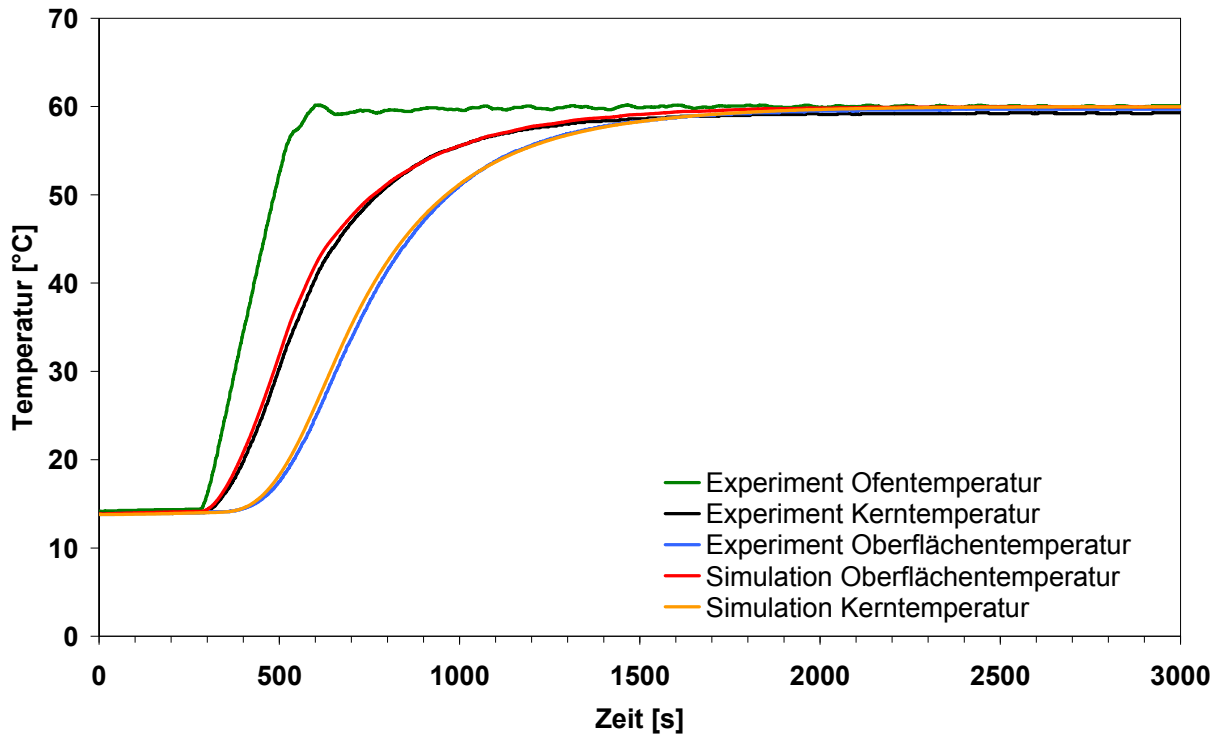


Abbildung 4.3.1.2-1: Vergleich Mess- und Simulationsergebnisse einer benetzten LEX-Packung

Anmerkung: Überschlägige Bewertung der Wärmeleitfähigkeit in der Packung zum Vergleich
Aufgrund der Struktur der Packung erfolgt die Wärmeleitung in der Packung richtungsabhängig.

Seitenansicht

Draufsicht

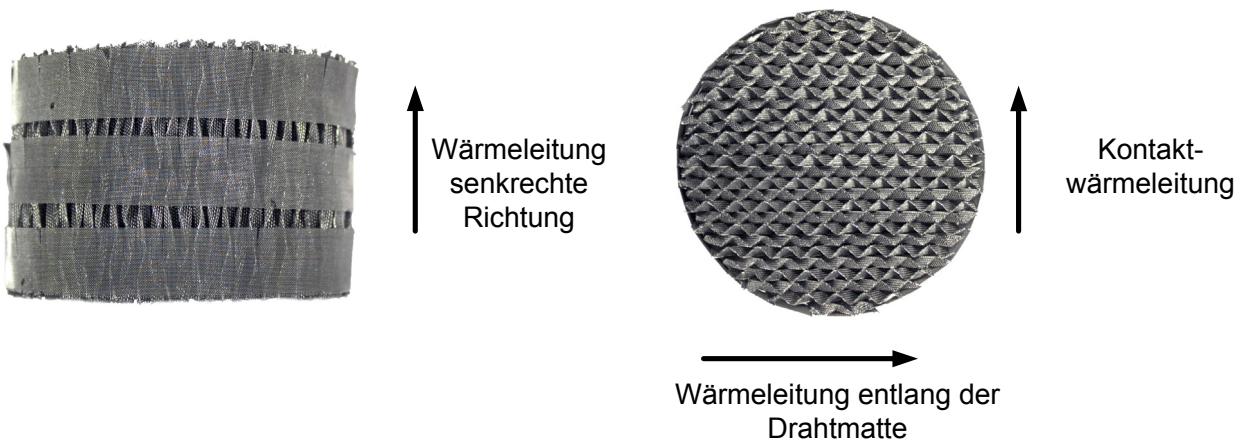


Abbildung 4.3.1.2-2: Wärmeleitung in einer Gewebepackung am Beispiel einer LDX-Packung

Bei der Fertigung der Packung sind mehrere geformte Drahtgewebematten aneinandergelagt worden. Die Wärmeleitung innerhalb der Packung ist somit richtungsabhängig.

Gemäß Abbildung 4.3.1.2-2 linke Seite erfolgt die Wärmeleitung in senkrechter Richtung. Hier ist $L_{\text{eff}} = L_{\text{geometrisch}}$. Die Berechnung erfolgt anhand des Volumenanteils an Stahl.

$$\dot{\lambda}_{\text{Packung}, \varepsilon^S} = \frac{V_{\text{Edelstahl Packung}}}{V_{\Sigma}} \cdot \dot{\lambda}_{\text{Edelstahl}} = 0,038 \cdot 15 = 0,57 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$$

wobei: $\dot{\lambda}_{\text{Edelstahl}} = 15 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; $\rho_{\text{Edelstahl}} = 7.900 \text{ kg}/\text{m}^3$

Die Wärmeleitung entlang der Drahtmatten (Abbildung 4.3.1.2-2 rechte Seite) ist $L_{\text{eff}} = L_{\text{gefaltet}}$ durch die Wellenform erhöht $L_{\text{geometrisch}}/L_{\text{eff}} = 0,73$

$$\dot{\lambda}_{\text{Packung}, \varepsilon^S, \text{eff}} = \dot{\lambda}_{\text{Packung}, \varepsilon^S} \cdot L_{\text{geometrisch}} / L_{\text{gefaltet}} = 0,57 \cdot 0,73 = 0,416 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$$

In Abbildung 4.3.1.2-2 in der Draufsicht erfolgt senkrecht die Wärmeleitung über die Kontaktflächen, die im Vergleich zur Stahlfläche relativ gering sind. Der Wert hierfür ist nach VDI Wärmetlas 2006 Kf8 sehr gering:

$$\dot{\lambda}_{\text{Packung Kontakt}} = \frac{16 \cdot (1 - \Psi)^2}{\pi^2} \cdot \frac{\dot{\lambda}_{\text{Edelstahl}}}{\frac{1}{1,86 \cdot A \cdot p^{1/3}} + \frac{1}{4 \cdot (1 - \Psi)}} = 0,006 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$$

Wobei:

$$A = ((1 - \gamma^2)/(Y \cdot (1 - \Psi)^2))^{1/3}$$

Bei der Bewertung wurden folgende Werte zugrunde gelegt: Querkontraktionszahl $\gamma = 0,22$; Elastizitätsmodul $Y = 200 \text{ kN}/\text{mm}^2$; Porosität $\Psi = 0,96$; Druck $p = 10^5 \text{ Pa}$.

Für ein kubisches System ergibt sich folgender Mittelwert, der als Näherungswert für die untersuchte zylindrische Packung zugrunde gelegt wird:

$$\begin{aligned} \dot{\lambda}_{\text{Packung}, \text{eff}} &= (2 \cdot \dot{\lambda}_{\text{Packung}, \varepsilon^S} + 2 \cdot \dot{\lambda}_{\text{Packung}, \varepsilon^S, \text{eff}} + 2 \cdot \dot{\lambda}_{\text{Packung, Kontakt}}) / 6 \\ &= (2 \cdot 0,57 + 2 \cdot 0,416 + 2 \cdot 0,006) / 6 = 0,331 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

Um die Wärmeleitfähigkeit der benetzten Packung zu erhalten, müssen noch die Beiträge des Ti05 und der Luft berücksichtigt werden: $\dot{\lambda}_{\text{Ti05}} = \dot{\lambda}_{\text{Olivenöl}} = 0,17 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.

$$\dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{\text{Packung}, \text{eff}} + \varepsilon_{\text{FS}}^L \cdot \dot{\lambda}_{\text{FS}} + \frac{V_{\text{Luft}}}{V_{\Sigma}} \cdot \dot{\lambda}_{\text{Luft}} = 0,331 + 0,054 \cdot 0,17 + 0,908 \cdot 0,026 = 0,36 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$$

Der aufgrund der Schätzung ermittelte Wert der benetzten LEX-Packung von $\dot{\lambda}_{\Sigma} = 0,36 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ liegt sehr nahe am Messwert von $\dot{\lambda}_{\Sigma, \text{Exp}} = 0,35 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.

Anmerkung: Einfluss der Messumgebung auf das Ergebnis der Messung

1. LEX-Packung in Aluminiumfolie eingeschlossen

Um den Effekt einer eventuellen Konvektion in der Packung auszuschließen, wurde in einem Sonderversuch die LEX-Packung in Aluminiumfolie eingeschlossen.

Dichte der Packung	$\rho_{\text{Packung}} = 302 \text{ kg/m}^3$
Gewicht der Packung	$m_{\text{Packung}} = 81,35 \text{ g}$
Gewicht Fettsäure Ti05	$m_{\text{FS}} = 13,15 \text{ g}$
Volumenanteil Fettsäure Ti05	$\varepsilon_{\text{FS}}^L = 0,054$
Dichte der Probe (Packung + Ti05)	$\bar{\rho}_{\Sigma} = 348 \text{ kg/m}^3$
spezifische Wärmekapazität der Probe	$\bar{c}_{p,\Sigma} = 692 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$
Abmessungen der Probe	$D = 0,08 \text{ m}; H = 0,054 \text{ m}$

Bewertungen zur Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten:

Emissivität (Schätzwert) $\varepsilon_{\text{Str, eff}} = 0,6$

Aus dem Vergleich der Oberflächentemperatur-Funktionen der Simulation und des Experimentes (siehe Abbildung 4.3.1.2-3) wurde ein Korrekturwert ermittelt: $\dot{\alpha}_{\text{Korrektur}}^G = 6,5 \text{ W/(m}^2\cdot\text{s)}$.

Bewertung der Wärmeleitfähigkeit

Aus dem Vergleich der Kerntemperaturen des Experimentes und der Simulation (siehe Abbildung 4.3.1.2-3) ergibt sich eine Wärmeleitfähigkeit von: $\dot{\lambda}_{\Sigma} = 0,2 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$.

Dieser Wert ist deutlich niedriger als der zuvor gemessene und der berechnete Wert von $\dot{\lambda}_{\Sigma, \text{Exp}} = 0,35 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ bzw. $\dot{\lambda}_{\Sigma, \text{berechnet}} = 0,36 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Als mögliche Ursachen für die Abweichung kommt neben Konvektion in der Packung auch ein durch Einsatz der Aluminiumfolie verursachter „zusätzlicher Wärmeübergangswiderstand“ in Frage.

Eine entsprechende Untersuchung von in Aluminiumfolie eingewickelter benetzter Steinwolle führte jedoch zur gleichen Wärmeleitfähigkeit wie bei einem Versuch ohne Aluminiumfolie. Da die Oberflächenstruktur der Steinwolle im Vergleich zur LEX-Packung erheblich dichter ist, verbleibt noch die Unsicherheit hinsichtlich der Übertragbarkeit dieses Ergebnisses auf die Packung.

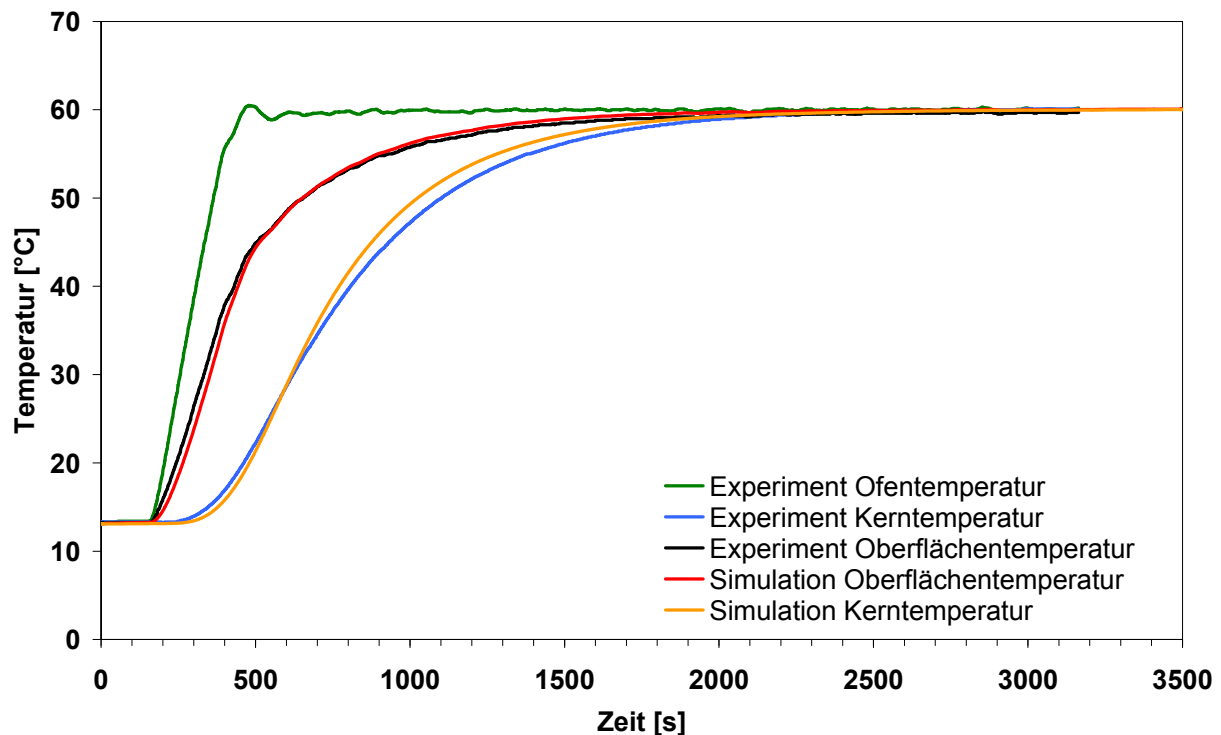


Abbildung 4.3.1.2-3: Vergleich Mess- und Simulationsergebnisse einer benetzten LEX-Packung in Aluminiumfolie eingewickelt

2. Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit

Um die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit zu bewerten und um den Wärmeeintrag durch Reaktion zu verhindern, wurde eine benetzte LEX-Packung unter Stickstoffatmosphäre untersucht. Zur Durchführung der Messung musste ein anderer Ofen (Mettler) benutzt werden. Für den Versuch wurde der Ofen mit Stickstoff solange gespült (Volumenstrom von 5 l/min), bis die Sauerstoffkonzentration auf etwa 1 % abgesunken war. Während der Messung verblieb der Stickstoffspülstrom bei 5 l/min.

Dichte der Packung	$\rho_{\text{Packung}} = 304 \text{ kg/m}^3$
Gewicht der Packung	$m_{\text{Packung}} = 82,5 \text{ g}$
Gewicht Fettsäure TiO ₂	$m_{\text{FS}} = 11,9 \text{ g}$
Volumenanteil Fettsäure TiO ₂	$\varepsilon_{\text{FS}}^L = 0,049$
Dichte der Probe (Packung + TiO ₂)	$\bar{\rho}_{\Sigma} = 347 \text{ kg/m}^3$
spezifische Wärmekapazität der Probe	$\bar{c}_{p,\Sigma} = 674 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$
Abmessungen der Probe	$D = 0,08 \text{ m}; H = 0,054 \text{ m}$

Bewertungen zur Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten:

Emissivität (Schätzwert) $\varepsilon_{\text{Str, eff}} = 0,6$

Der Korrekturwert des Wärmeausgangskoeffizienten $\dot{\alpha}_{\text{Korrektur}}^{\text{G}}$ unterscheidet sich, da dieser Wert von der Messumgebung und dem vermessenen System abhängig ist. Aus dem Vergleich der Oberflächentemperatur-Funktionen der Simulation und des Experimentes (siehe Abbildung 4.3.1.2-4) wurde ein Korrekturwert ermittelt: $\dot{\alpha}_{\text{Korrektur}}^{\text{G}} = 10,5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ (im Memmert-Ofen, mit Stickstoffspülstrom 5 l/min).

Bewertung der Wärmeleitfähigkeit

Aus dem Vergleich der Kerntemperaturen des Experimentes und der Simulation (siehe Abbildung 4.3.1.2-4) ergibt sich eine Wärmeleitfähigkeit von: $\dot{\lambda}_2 = 0,25 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ (Memmert-Ofen). Eine eindeutige Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit konnte bis 140 °C nicht festgestellt werden. Gegebenenfalls liegt es daran, dass die einsetzende Verdunstung des TiO₅ und die damit verbundene Kühlung eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit überdeckt.

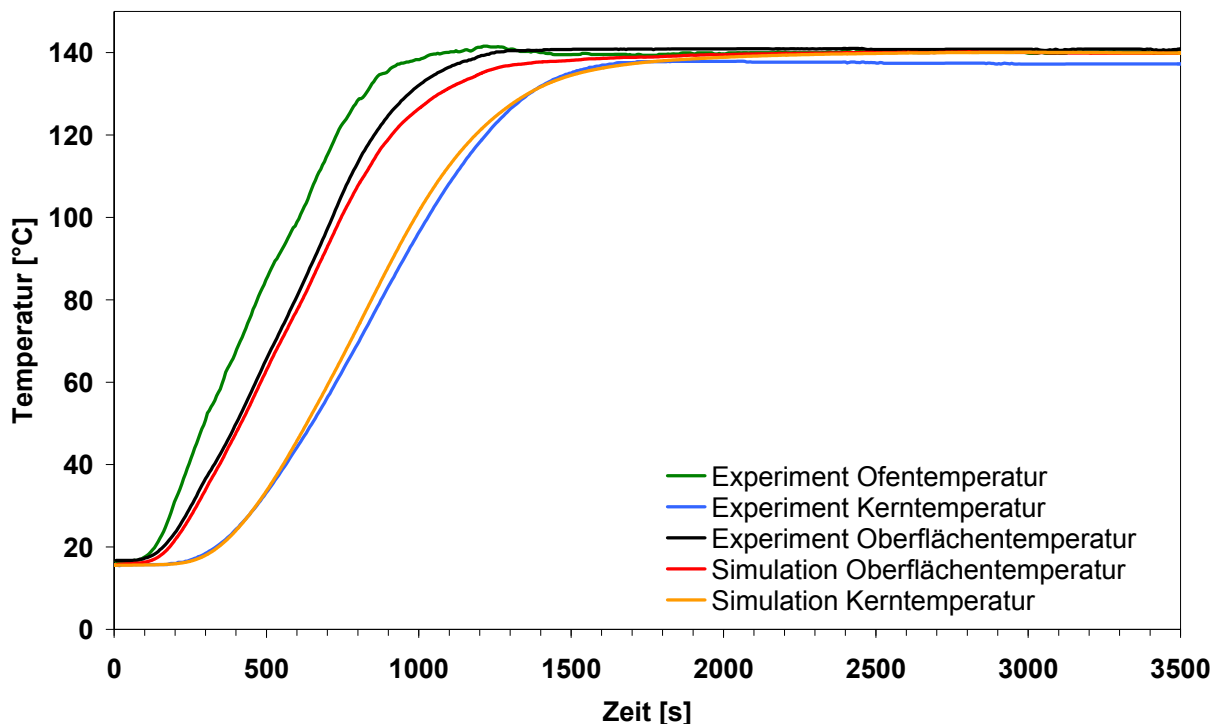


Abbildung 4.3.1.2-4: Vergleich Mess- und Simulationsergebnisse einer benetzten LEX-Packung, Versuch unter Stickstoffatmosphäre

Der niedrigere Wert der Wärmeleitfähigkeit im Memmert-Ofen im Vergleich zur Messung im Heraeus-Ofen deutet auf Einflüsse der Messumgebung auf das Ergebnis hin. Im Heraeus-Ofen

erfolgt die Belüftung mittels geringer Umluft (niedrigste Einstellung). Aufgrund der Struktur der Gewebepackung ist es möglich, dass die durch die Umluft verursachte geringe Luftströmung (Messwert: $w < 0,1$ m/s) die Erwärmung begünstigt hat, was zu einer höheren effektiven Wärmeleitfähigkeit führt.

Schlussfolgerung:

Bei den Gewebepackungen enthält die ermittelte Wärmeleitfähigkeit ebenfalls Einflüsse, welche durch den Versuchsaufbau/-umgebung entstehen. Daher ist es zur Fehlerkompensation wichtig, dass in den Experimenten zur Ermittlung der Selbstentzündungstemperatur der gleiche Ofen und der gleiche Versuchsaufbau benutzt werden.

Benetzte LDX-Packung:

Dichte der Packung	$\rho_{\text{Packung}} = 446 \text{ kg/m}^3$
Gewicht der Packung	$m_{\text{Packung}} = 122,22 \text{ g}$
Gewicht Fettsäure Ti05	$m_{\text{FS}} = 3,1 \text{ g}$
Volumenanteil Fettsäure Ti05	$\varepsilon_{\text{FS}}^L = 0,013$
Dichte der Probe (Packung + Ti05)	$\bar{\rho}_{\Sigma} = 461 \text{ kg/m}^3$
spezifische Wärmekapazität der Probe	$\bar{c}_{p,\Sigma} = 534 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$
Abmessungen der Probe	$D = 0,08 \text{ m}; H = 0,054 \text{ m}$

Bewertungen zur Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten:

Emissivität (Schätzwert) $\varepsilon_{\text{Str, eff}} = 0,6$

Aus dem Vergleich der Oberflächentemperatur-Funktionen der Simulation und des Experimentes (siehe Abbildung 4.3.1.2-5) wurde ein Korrekturwert ermittelt: $\dot{\alpha}_{\text{Korrektur}}^G = 8,5 \text{ W/(m}^2\cdot\text{s)}$.

Der im Vergleich zur LEX-Packung höhere Korrekturwert lässt sich ggf. durch die gröbere Struktur der Packung an der Oberfläche erklären. Das Drahtgewebe mit seiner rauen Oberfläche verbessert den Wärmeeintrag.

Bewertung der Wärmeleitfähigkeit

Entsprechend der höheren Dichte bzw. dem höherem Anteil an Stahl liegt die Wärmeleitfähigkeit der LDX-Packung über dem der LEX-Packung. Aus dem Vergleich der Kerntemperaturen

des Experimentes und der Simulation (siehe Abbildung 4.3.1.2-5) ergibt sich eine Wärmeleitfähigkeit von: $\dot{\lambda}_{\Sigma} = 0,55 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

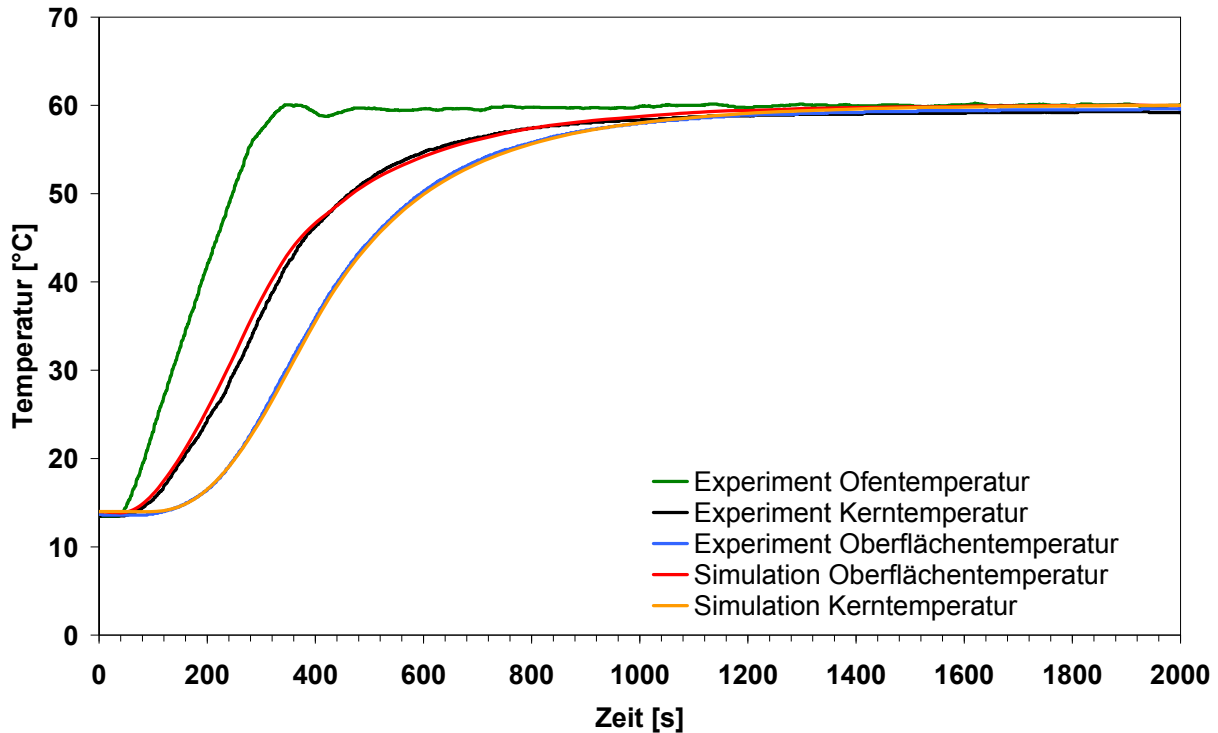


Abbildung 4.3.1.2-5: Vergleich Mess- und Simulationsergebnisse einer benetzten LDX-Packung

Anmerkung: Überschlägige Bewertung der Wärmeleitfähigkeit in der Packung zum Vergleich
 Die Schätzung für die LDX-Packung erfolgt nach der gleichen Methode wie bei der LEX-Packung. Es liegt bei der LDX-Packung ein größerer Anteil an Edelstahl vor. Entsprechend ändern sich die Porositäten. Die Drahtmatten sind auch anders gefaltet.

Gemäß Abbildung 4.3.1.2-2 linke Seite erfolgt die Wärmeleitung in senkrechter Richtung. Hier ist $L_{\text{eff}} = L_{\text{geometrisch}}$.

$$\dot{\lambda}_{\text{Packung}, \varepsilon^s} = \frac{V_{\text{Edelstahl Packung}}}{V_{\Sigma}} \cdot \dot{\lambda}_{\text{Edelstahl}} = 0,057 \cdot 15 = 0,86 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$$

wobei: $\dot{\lambda}_{\text{Edelstahl}} = 15 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; $\rho_{\text{Edelstahl}} = 7.900 \text{ kg}/\text{m}^3$

Die Wärmeleitung entlang der Drahtmatten (Abbildung 4.3.1.2-2 rechte Seite) ist $L_{\text{eff}} = L_{\text{gefaltet}}$ durch die Wellenform erhöht.

$$\dot{\lambda}_{\text{Packung}, \varepsilon^s, \text{eff}} = \dot{\lambda}_{\text{Packung}, \varepsilon^s} \cdot L_{\text{geometrisch}} / L_{\text{gefaltet}} = 0,86 \cdot 0,744 = 0,64 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$$

In Abbildung 4.3.1.2-2 in der Draufsicht erfolgt senkrecht die Wärmeleitung über die Kontaktflächen, die im Vergleich zur Stahlfläche relativ gering sind. Der Wert der Kontaktwärmeleitung ist sehr gering, aber höher als bei der LEX-Packung, da die Porosität bei der LDX-Packung etwas niedriger ist. Nach VDI Wärmeatlas 2006 Kf8 ergibt sich:

$$\dot{\lambda}_{\text{Packung Kontakt}} = \frac{16 \cdot (1 - \Psi)^2}{\pi^2} \cdot \frac{\dot{\lambda}_{\text{Edelstahl}}}{\frac{1}{1,86 \cdot A \cdot p^{1/3}} + \frac{1}{4 \cdot (1 - \Psi)}} = 0,017 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$$

Wobei:

$$A = ((1 - \gamma^2)/(Y \cdot (1 - \Psi)^2))^{1/3}$$

Bei der Bewertung wurden folgende Werte zugrunde gelegt: Querkontraktionszahl $\gamma = 0,22$; Elastizitätsmodul $Y = 200 \text{ kN/mm}^2$; Porosität $\Psi = 0,944$; Druck $p = 10^5 \text{ Pa}$.

Für ein kubisches System ergibt sich folgender Mittelwert, der als Näherungswert für die untersuchte zylindrische Packung zugrunde gelegt wird:

$$\begin{aligned} \dot{\lambda}_{\text{Packung, eff}} &= (2 \cdot \dot{\lambda}_{\text{Packung, } \varepsilon^s} + 2 \cdot \dot{\lambda}_{\text{Packung, } \varepsilon^s, \text{ eff}} + 2 \cdot \dot{\lambda}_{\text{Packung, Kontakt}}) / 6 \\ &= (2 \cdot 0,86 + 2 \cdot 0,64 + 2 \cdot 0,017) / 6 = 0,506 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

Um die Wärmeleitfähigkeit der benetzten Packung zu erhalten, müssen noch die Beiträge des Ti05 und der Luft berücksichtigt werden: $\dot{\lambda}_{\text{Ti05}} = \dot{\lambda}_{\text{Olivenöl}} = 0,17 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.

$$\dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{\text{Packung, eff}} + \varepsilon_{\text{FS}}^L \cdot \dot{\lambda}_{\text{FS}} + \frac{V_{\text{Luft}}}{V_{\Sigma}} \cdot \dot{\lambda}_{\text{Luft}} = 0,506 + 0,013 \cdot 0,17 + 0,93 \cdot 0,026 = 0,53 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$$

Als Abschätzung für eine benetzte LDX-Packung ein Wert von $\dot{\lambda}_{\Sigma} = 0,53 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ermittelt.

Dieser entspricht dem Messwert von $\dot{\lambda}_{\Sigma} = 0,55 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.

4.3.2 Kinetik

4.3.2.1 Isoperiboles Verfahren

Bewertungsverfahren nach Thomas:

Aus der stationären Lösung der Energiebilanz folgt für den Ansatz nullter Ordnung gemäß Thomas (Thomas 1958) das Stabilitätskriterium. Bei Anwendung dieses Bewertungsverfahrens auf eine Reaktion höherer Ordnung geht der Stoßfaktor $\dot{k}_0^{0,Ord}$ in den Vorfaktor über.

$$\frac{\delta_{kr,Th} \cdot T^2}{r_0^2} \geq \frac{(-\Delta h_{R,FS}) \cdot \varepsilon_{FS,0}^L \cdot c_{FS,0}^L \cdot \dot{k}_0^{0,Ord} \cdot \tilde{E}}{\dot{\lambda}_\Sigma \cdot \tilde{R}} \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right) \quad (4.3.2.1-1)$$

Für die Gleichheitsbedingungen ergibt sich:

$$\ln\left(\frac{\delta_{kr,Th,i} \cdot T_i^2}{r_{0,i}^2}\right) = \ln K_i - \frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_i} \quad (4.3.2.1-2)$$

Aus zwei unterschiedlichen Bewertungspunkten lässt sich die Aktivierungsenergie berechnen:

$$\tilde{E} = \tilde{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)^{-1} \cdot \ln\left(\frac{T_1^2}{r_{0,1}^2} \cdot \frac{r_{0,2}^2}{T_2^2} \cdot \frac{\delta_{kr,Th,1}}{\delta_{kr,Th,2}}\right) \quad (4.3.2.1-3)$$

Die Berechnungsgleichung zur Ermittlung des Stoßfaktors $\dot{k}_0^{0,Ord}$ folgt für die Reaktion nullter Ordnung aus dem Stabilitätskriterium:

$$\dot{k}_0^{0,Ord} = \frac{\delta_{kr,Th,1} \cdot T_1^2 \cdot \dot{\lambda}_\Sigma \cdot \tilde{R}}{r_{0,1}^2 \cdot (-\Delta h_{R,FS}) \cdot \varepsilon_{FS,0}^L \cdot c_{FS,0}^L \cdot \tilde{E} \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_1}\right)} \quad (4.3.2.1-4)$$

Zur Bestimmung der kinetischen Daten werden die Messergebnisse in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt und anhand der Ausgleichsfunktion Wertepaare für die Bestimmung der Kenngrößen festgelegt.

Auf der x-Achse wird die reziproke Temperatur ($1/T$ in K) abgebildet und auf der y-Achse $\delta_{kr,Th} \cdot T_a^2 / r_0^2$ in logarithmischer Skala. Der Parameter $\delta_{kr,Th}$ ist von der Biot-Zahl abhängig. Er wurde über die jeweiligen Näherungsgleichungen (DIN 15188, 2007) bestimmt (siehe Gleichung 3.4.1.1-5).

Bewertungsverfahren für Reaktion zweiter Ordnung (basierend auf Thomas):

Liegt eine andere Reaktionsordnung als nach dem Ansatz von Thomas (Thomas 1958) vor, sind die Konzentrationsterme bei der Berechnung einzubeziehen. Für eine Reaktion zweiter Ordnung folgt für das Stabilitätskriterium:

$$\frac{\delta_{kr,Th} \cdot T^2}{r_0^2} \geq \frac{(-\Delta h_{R,FS}) \cdot \varepsilon_{FS,0}^L \cdot c_{FS,0}^L \cdot \dot{k}_0 \cdot \tilde{E}}{\lambda_\Sigma \cdot \tilde{R}} \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right) \cdot c_{O_2}^G / c_{O_2,0}^G \cdot c_{FS}^L / c_{FS,0}^L \quad (4.3.2.1-6)$$

$$\text{mit } c_{FS,0}^L = \sum_i c_{FS,0,i}^L \quad \text{und} \quad c_{FS}^L = \sum_i c_{FS,i}^L$$

Für die Gleichheitsbedingung des zu bewertenden Systems mit dem Radius r_j ergibt sich:

$$\ln\left(\frac{\delta_{kr,Th,j} \cdot T_j^2}{r_{0,j}^2}\right) = \ln K_j - \frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_j} + \ln(\bar{c}_{O_2,j}^G \cdot c_{FS,j}^L / c_{FS,0}^L) \quad (4.3.2.1-7)$$

Aus den für die unterschiedlich großen Proben $r_{0,1}$ und $r_{0,2}$ bestimmten Selbstentzündungstemperaturen T_1 und T_2 lässt sich die Aktivierungsenergie berechnen:

$$\tilde{E} = \tilde{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)^{-1} \cdot \left[\ln\left(\frac{T_1^2}{r_{0,1}^2} \cdot \frac{r_{0,2}^2}{T_2^2} \cdot \frac{\delta_{kr,Th,1}}{\delta_{kr,Th,2}}\right) - \ln\left(\frac{\bar{c}_{O_2,1}^G \cdot c_{FS,1}^L}{\bar{c}_{O_2,2}^G \cdot c_{FS,2}^L}\right) \right] \quad (4.3.2.1-8)$$

Die Berechnungsgleichung zur Ermittlung des Stoßfaktors \dot{k}_0 folgt für die Reaktion zweiter Ordnung aus dem Stabilitätskriterium:

$$\dot{k}_0 = \frac{\delta_{kr,Th,1} \cdot T_1^2 \cdot \lambda_\Sigma \cdot \tilde{R}}{r_{0,1}^2 \cdot (-\Delta h_{R,FS}) \cdot \varepsilon_{FS,0}^L \cdot \tilde{E} \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_1}\right) \cdot c_{O_2,1}^G / c_{O_2,0}^G \cdot c_{FS,1}^L / c_{FS,0}^L} \quad (4.3.2.1-9)$$

Ist das Produkt der Konzentrationen $\bar{c}_{O_2,j}^G \cdot c_{FS,j}^L$ bei der Zündtemperatur der beiden betrachteten Proben annähernd gleich, so kann a) die Aktivierungsenergie nach Gleichung 4.3.2.1-3 und b) der modifizierte Stoßfaktor \dot{k}_0^* mit Hilfe des Ansatzes für eine Reaktion nullter Ordnung berechnet werden.

$$\dot{k}_0^* = \dot{k}_0^{0,Ord} / \left[c_{O_2}^G / c_{O_2,0}^G \cdot c_{FS}^L / c_{FS,0}^L \right]_{Kern,Zündung} = \dot{k}_0 \cdot c_{O_2,0}^G \quad (4.3.2.1-10)$$

Anmerkungen:

- Der beim Ansatz nullter Ordnung eingehende Vorfaktor $\dot{k}_0^{0,Ord}$ basiert auf den zum Zündzeitpunkt vorliegenden Konzentrationen.
- Der Stoßfaktor \dot{k}_0 gilt für die Reaktion der Fettsäuren mit Luft bei Normalbedingungen.

4.3.2.1.1 Benetzte Steinwolle

Für die Bestimmung der Kinetik nach dem isoperibolen Verfahren wurden nur Experimente mit benetzter Steinwolle durchgeführt, da von den Gewebepackungen keine Varianten in unterschiedlichen Größen/Volumina zur Verfügung standen.

Zur Bewertung herangezogen wurden die SET-Werte, die für 8; 125; 240; 1.000 cm³ Proben bestimmt wurden. Die 8 cm³-Proben wurden nach dem Lösemittelverfahren und alle anderen Proben nach dem mechanischen Verfahren benetzt. Die Beladung lag jeweils bei $w = 2$.

Die Werte für den Thomas-Parameter (y-Achse) wurden mit Hilfe der Gleichung 4.3.2.1-5 und den mittels Simulationsrechnungen für die jeweilige Probengröße ermittelten Biot-Zahlen berechnet. Dabei wurde, insbesondere wegen der starken Temperaturabhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α_{Σ}^G , der Übergangsbereich von der Selbsterwärmung zur Selbstentzündung (Kerntemperatur um 200 °C) zugrunde gelegt.

Tabelle 4.3.2.1.1-1: Selbstentzündungstemperaturen und kritischer Thomas-Parameter bei SET

Probe cm ³	Länge/2 Radius ^{a)} m	SET- Experiment °C	$\delta_{kr, Th}$ nach DIN -	Biot-Zahl (aus Simulation) -
8	0,01	114-115	1,00	1,49
125	0,025	80-84	1,35	2,56
240	0,031	75-77	1,45	3,03
1.000	0,05	60-62	1,63	4,06

^{a)} 1D Simulation für Kugel mit gleichem Volumen ($V_{Kugel} = 0,8 \cdot V_{Würfel}$)

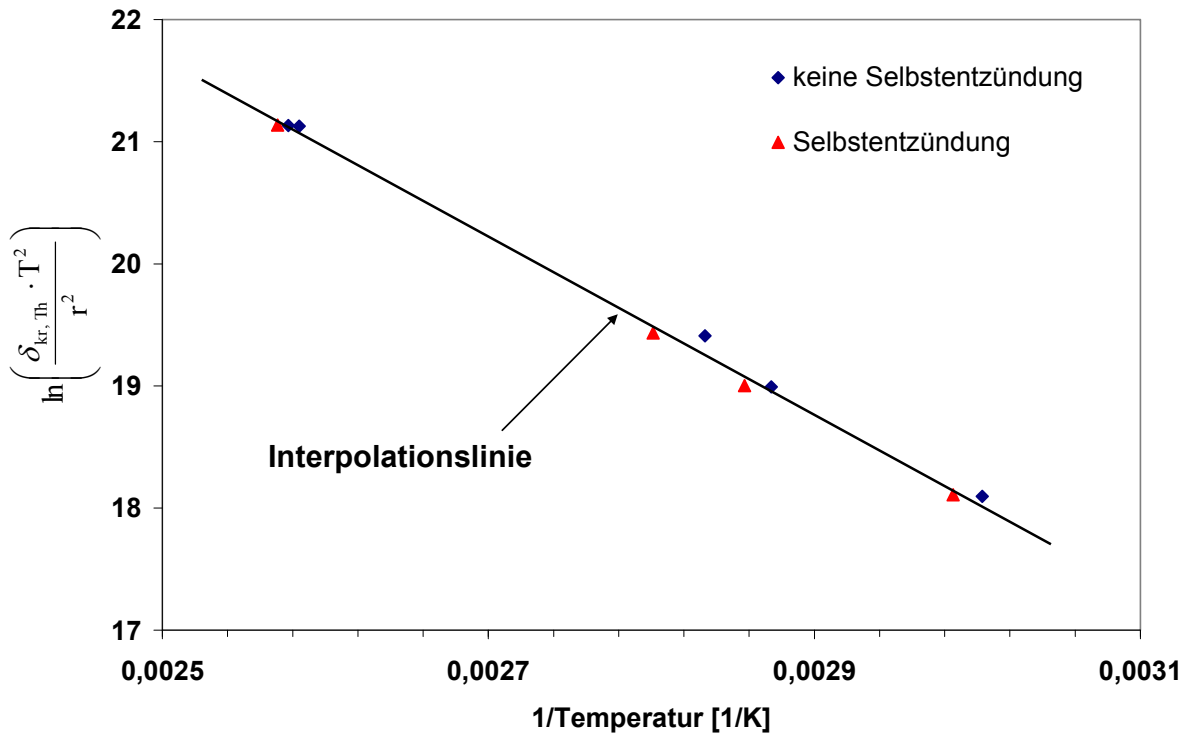


Abbildung 4.3.2.1.1-1: Arrhenius-Diagramm für benetzte Steinwolle ($\delta_{kr, Th}$ Gleichung 4.3.2.1-5, Biot-Zahl aus Simulation)

Da die mittleren Werte für den 8 cm³-Würfel $SET_2 = 114,5$ °C und den 1.000 cm³-Würfel $SET_1 = 61,5$ °C direkt mit der Interpolationslinie übereinstimmen, wurden diese Werte für die Auswertung übernommen. Mit den Werten des Parameters $\delta_{kr, Th}$ (Tabelle 4.3.2.1.1-1) erhält man entsprechend Gleichung 4.3.2.1-3 die Aktivierungsenergie $\tilde{E} = 61.500$ J/mol.

Auf Basis der Aktivierungsenergie und weiterer Parameter ($r = L/2 = 5$ cm; $T = 334$ K; $\delta_{kr, Th \text{ Würfel}} = 1,63$; $\varepsilon_{FS}^L = 0,126$; $\rho_{FS}^L = 900$ kg/m³; $\bar{c}_{p, \Sigma} = 1.533$ J/(kg·K); $\bar{\rho}_{\Sigma} = 171$ kg/m³; $\Delta h_{R, FS} = -3 \cdot 10^6$ J/kg (aus DSC Analyse); $\dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{\text{Steinwolle/Ti05}} = 0,085$ W/(m·K)) lässt sich der Vorfaktor $\dot{k}_0^{0,Ord}$ gemäß Gleichung 4.3.2.1-4 bestimmen: $\dot{k}_0^{0,Ord} = 9.920$ 1/s.

Bei den obigen Bewertungen wurde eine Reaktion nullter Ordnung angenommen. Diese liegt in diesem Bewertungsfall nicht vor. Daher sind weitere Bewertungen erforderlich.

Erweiterte Bewertung

Wenn der Volumenanteil ε_{FS}^L des TiO5 konstant ist, zeigen Simulationsergebnisse, dass die Kernkonzentrationen im Bereich der SET nur eine geringe Abhängigkeit von den Probengrößen haben.

$$\text{SET} - 0,05 \text{ K: } \frac{\left[\bar{c}_{O_2}^G \cdot c_{FS}^L / c_{FS,0}^L \right]_{\text{Kern}, 1.000 \text{ cm}^3}}{\left[\bar{c}_{O_2}^G \cdot c_{FS}^L / c_{FS,0}^L \right]_{\text{Kern}, 125 \text{ cm}^3}} \approx 1,1$$

Aus diesem Grund kann für die hier zu bewertende Reaktion zweiter Ordnung der Näherungsansatz gemäß Gleichung 4.3.2.1-10 benutzt werden.

Das Produkt der Konzentrationen des Sauerstoffs und der Fettsäure/TiO5 im Kern wurden für die Probe ($V = 8 \text{ cm}^3$, $\varepsilon_{FS,0}^L = 0,13$) iterativ ermittelt. Dabei wurde \dot{k}_0^* solange verändert, bis die durch Simulation bestimmte SET dem experimentellen Wert entsprach. Die so ermittelten Werte sind $\dot{k}_0^* = \dot{k}_0 / c_{O_2,0}^G = 60.000 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg})$ bzw. $\left[\bar{c}_{O_2}^G \cdot c_{FS}^L / c_{FS,0}^L \right]_{\text{Kern}, \text{Zündung}} = 0,165$.

Tabelle 4.3.2.1.1-2: Kinetische Daten für isoperibole Experimente mit Thomas-Kriterium und Reaktion zweiter Ordnung

Experiment $\varepsilon^L = V^L / V^\Sigma = 0,13$		Grundlage: isoperibole Experimente, Thomas Kriterium, Simulation				zum Vergleich T = 420 K
Länge/2 m	SET °C	\tilde{E} J/mol	\tilde{E} / \tilde{R} K	\dot{k}_0^* m³/(s·kg)	$\bar{c}_{O_2}^G \cdot c_{FS}^L / c_{FS,0}^L$ a) m³/kg	$\dot{k}_0^* \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right)$ m³/(s·kg)
0,01 0,05	114,5 61,5	61.500	7.400	60.000	0,165	$13,4 \cdot 10^{-4}$

- a) Zu der obigen Ableitung wurde der Konzentrationsterm durch Anpassung des Simulationsergebnisses an einen Messwert ($V = 8 \text{ cm}^3$) bestimmt. Zum Vergleich werden nachstehend beispielhafte Simulationsergebnisse für ein Volumen von $V = 1.000 \text{ cm}^3$ präsentiert:

$$\text{SET} - 0,15 \text{ K: } \left[\bar{c}_{O_2}^G \cdot c_{FS}^L / c_{FS,0}^L \right]_{\text{Kern}, \text{Zündung}} = 0,135$$

$$\text{SET} - 0,05 \text{ K: } \left[\bar{c}_{O_2}^G \cdot c_{FS}^L / c_{FS,0}^L \right]_{\text{Kern}, \text{Zündung}} = 0,12$$

Die für größere Volumina im SET-Bereich simulierten Konzentrationen führen somit zu einem Konzentrationsterm, der etwas geringer ist.

4.3.2.2 Überadiabates Verfahren

Bei dem überadiabaten Verfahren liegt bestimmungsgemäß die Umgebungstemperatur oberhalb der Kerntemperatur der Probe (entspricht dem Standardfall). Der Sollwert der Umgebungstemperaturregelung ergibt sich aus der Kerntemperatur der Probe + Temperaturdifferenz (Offsettemperatur, T_{Offset}). Durch die leicht höhere Ofentemperatur kommt es zu einem geringen Wärmestrom vom Ofen in die Probe.

Anmerkungen:

- Die Zielstellung des überadiabaten Verfahrens, ein dauerhaft nahezu gleich bleibender Wärmeeintrag in die Probe, wird bei gerührten Systemen (Semenov-Fall) am besten erfüllt. Liegt jedoch der Wärmetransportwiderstand nicht mehr ausschließlich im Oberflächenbereich der Probe, dann stellt sich in der Probe ein Temperaturgradient ein. Dieser ist bei kleinen Offsettemperaturen gering, dennoch führt die im Vergleich zum Kern der Probe erhöhte Oberflächentemperatur zu einer gegenüber dem Kern leicht erhöhten Reaktionswärmeleistung am Rand. Daraus folgt im Verlaufe der Reaktion zunächst eine Verringerung des Wärmeeintrags und später – bei größeren Reaktionswärmeleistungen und Randtemperaturen, die oberhalb der Umgebungstemperatur liegen (experimenteller Befund), – ein Wärmeverlust.
- Kleinere Offsettemperaturen bewirken zwar geringere Wärmeströme und damit kleinere Temperaturgradienten in der Probe, sie führen aber zu einer größeren Auswirkung von Temperaturdifferenzen in der Umgebungsluft und dem Randbereich der Probe.
- Bei größeren Reaktionswärmeleistungen wird die Aufrechterhaltung überadiabater Versuchsbedingungen zunehmend schwieriger. Es stellen sich dann i. d. R. unteradiabate Versuchsbedingungen ein.
- Die bei größerer Reaktionswärmeleistung auftretenden Effekte können im Rahmen einer optimierten Auswertung berücksichtigt werden. Sie haben jedoch i. d. R. nur einen geringen Einfluss auf die Bewertung der Reaktionskinetik, sofern der Wärmetransport im Vergleich zur jeweiligen Reaktionswärmeleistung gering ist.
- Prinzipiell lassen sich die kinetischen Parameter (Aktivierungsenergie, Stoßfaktor) aus nur einem überadiabaten Versuch ableiten. Zum Ausschluss zufälliger Fehler sollte jedoch mindestens ein Wiederholungsversuch durchgeführt werden.

Temperaturverlauf während der Messung

Bei einem adiabaten Versuch sind die Temperaturen innerhalb der Probe gleich der Umgebungstemperatur (Abbildung 4.3.2.2-1 Fall a).

In einem überadiabaten Versuch liegt eine andere Temperaturverteilung vor (Abbildung 4.3.2.2-1 Fall b). Die Temperaturdifferenz zwischen Kern- und Umgebungstemperatur wird auf einem konstanten Wert gehalten (z. B. $\Delta T_{\Sigma} = 4 \text{ K}$). Die Temperaturdifferenzen $\Delta T_{\text{Oberfläche}} = T_{\text{Ofen}} - T_{\text{Oberfläche}}$ und $\Delta T_{\text{Kern}} = T_{\text{Oberfläche}} - T_{\text{Kern}}$ waren im Bereich bis zu mittleren niedrigen Temperaturen (T_b) nahezu gleich ($\Delta T_{\text{Oberfläche}} = 2 \text{ K}$, $\Delta T_{\text{Kern}} = 2 \text{ K}$). Bei den untersuchten Systemen wurden derartige Bedingungen bis zu folgenden Temperaturen festgestellt:

- Steinwolle bis $T_b = 100 \text{ °C}$
- LEX bis $T_b = 94 \text{ °C}$
- LDX bis $T_b = 130 \text{ °C}$

Bei höheren Temperaturen bzw. mit stärker einsetzender Reaktion wird der Anteil der äußeren Temperaturdifferenz ($\Delta T_{\text{Oberfläche}}$) zunehmend geringer (Abbildung 4.3.2.2-1 Fall c). Die Oberflächentemperatur kann auch bei Einhaltung des bestimmungsgemäßen Betriebes die Ofentemperatur erreichen. Diese Situation stellt sich bei folgenden Temperaturen ein ($\Delta T_{\Sigma} = 4 \text{ K}$):

- Steinwolle ab $T_c = 140 \text{ °C}$
- LEX ab $T_c = 118 \text{ °C}$
- LDX ab $T_c = 137 \text{ °C}$

Bei noch höheren Temperaturen stellt sich eine negative Temperaturdifferenz $\Delta T_{\text{Oberfläche}} = T_{\text{Ofen}} - T_{\text{Oberfläche}}$ ein. Das System (die Probe) hat einerseits Wärmeverluste, andererseits steigt jedoch der Wärmetransport vom Rand zum Kern (Abbildung 4.3.2.2-1 Fall d). Eine derartige Situation dominierte im Bereich folgender Temperaturen ($\Delta T_{\Sigma} = 4 \text{ K}$):

- Steinwolle ab $T_d = 154 \text{ °C}$
- LEX ab $T_d = 131 \text{ °C}$
- LDX ab $T_d = 142 \text{ °C}$

Die oben näher erörterten Veränderungen des Temperaturprofils mit zunehmender Temperatur sind bei der Festlegung der Offsettemperatur und der Auswertung zu beachten.

Ein Kriterium für die Festlegung des Grenzwertes der höheren Bewertungstemperatur ist durch den Fall c gegeben. Bei höheren Temperaturen ($T > T_d$) steigt nicht nur die Randtemperatur über die Umgebungstemperatur, es nimmt auch die Temperaturanstiegsgeschwindigkeit stark zu, so dass der Wärmetransport innerhalb der Probe gegenüber der Reaktionswärmeleistung zunehmend unbedeutender wird.

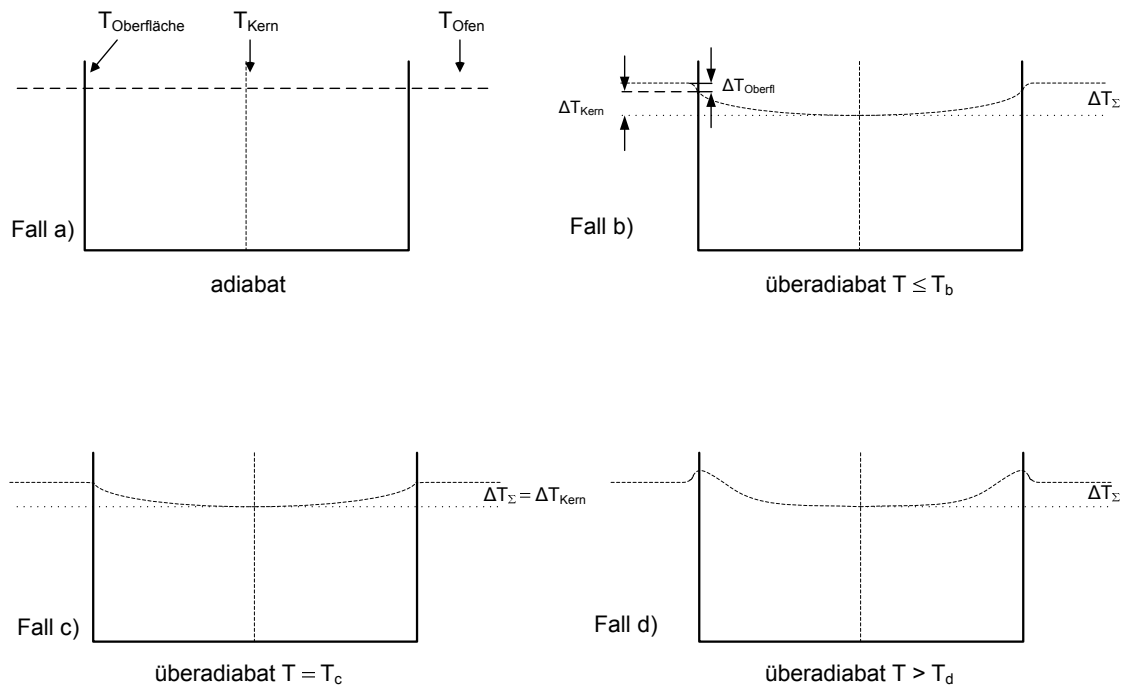


Abbildung 4.3.2.2-1: Temperaturverläufe bei adiabater und überadiabater Versuchsdurchführung

Messverfahren:

Das Messverfahren wird am Beispiel durchgeführter Standardmessungen erörtert.

Bei den durchgeführten Versuchen wurde die Ofentemperatur links und rechts neben der Probe in einem Abstand von ca. 5 cm mit Thermoelementen ($D = 1 \text{ mm}$) gemessen. Der Mittelwert dieser Messstellen bildete den Istwert der Umgebungstemperatur. Die Bewertung der Oberflächentemperatur wurde aus dem Mittelwert von 3 Messgrößen ($T_{\text{Oberfläche links}}$, $T_{\text{Oberfläche rechts}}$, $T_{\text{Oberfläche Oben}}$) bestimmt. Die Kerntemperatur wurde anhand einer Messstelle bestimmt. Zur Messung der Oberflächen- und Kerntemperaturen wurden Thermoelemente mit einem Durchmesser von $D = 0,5 \text{ mm}$ eingesetzt.

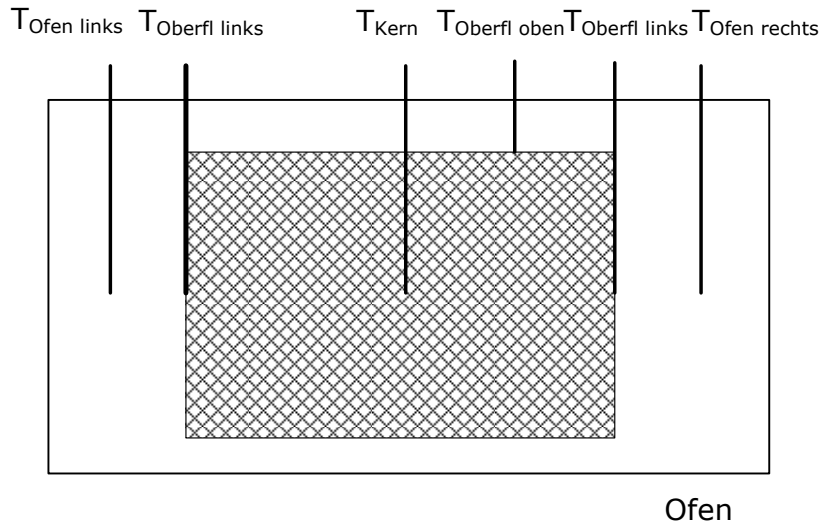


Abbildung 4.3.2.2-2: Messanordnung überadiabate Messung, Steinwolle

Die Starttemperatur des überadiabaten Experiments ist möglichst derart zu wählen, so dass anfänglich eine nahezu konstante Temperaturanstiegsgeschwindigkeit gemessen wird. Ein beispielhaftes Messergebnis ist in Abbildung 4.3.2.2-3 dargestellt.

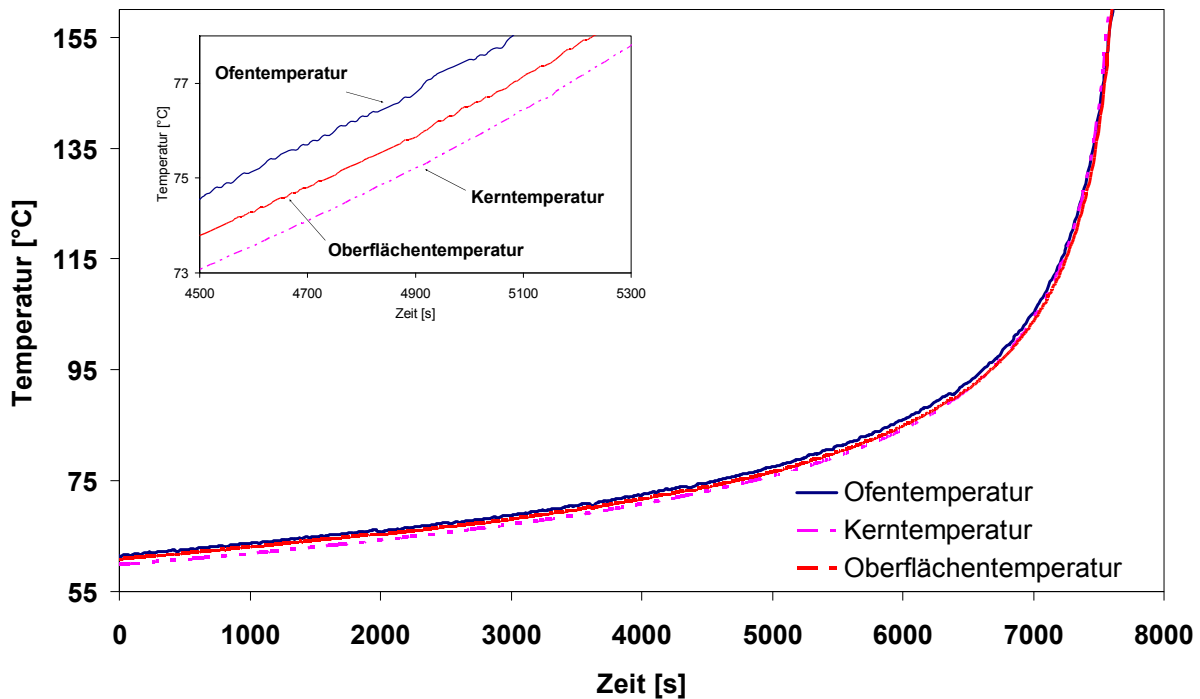


Abbildung 4.3.2.2-3: Messergebnis, überadiabater Versuch mit benetzter Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $\Delta T_{\Sigma} = 2 \text{ K}$

Damit während des Experimentes der überadiabate Betrieb länger aufrechterhalten werden konnte, wurde ein Ofen mit Zusatzheizungen (eine Ringheizung, zwei Plattenheizungen) ausgestattet. Die Anordnung der Heizungen und Messstellen der Temperaturregelung ist in Abbildung 4.3.2.2-4 dargestellt.

Die Regelung der Ofentemperatur $\Delta T_{\Sigma} = T_{\text{Ofen}} - T_{\text{Kern}}$ erfolgte über den Mittelwert der Thermoelemente $T_{\text{Ofen links}}$ und $T_{\text{Ofen rechts}}$. Sie waren in einem Abstand von ca. 5 cm von der Ofenwand platziert. Die Regelung der umfangsbezogenen Umgebungstemperatur der Probe $\Delta T_{\Sigma, \text{Umgebung}} = T_{\text{Zusatz}} - T_{\text{Kern}}$ wurde über den Mittelwert der Messstellen von $T_{\text{Zusatz links}}$ und $T_{\text{Zusatz rechts}}$ geregelt (Platzierung ca. 5 cm neben der Probe).

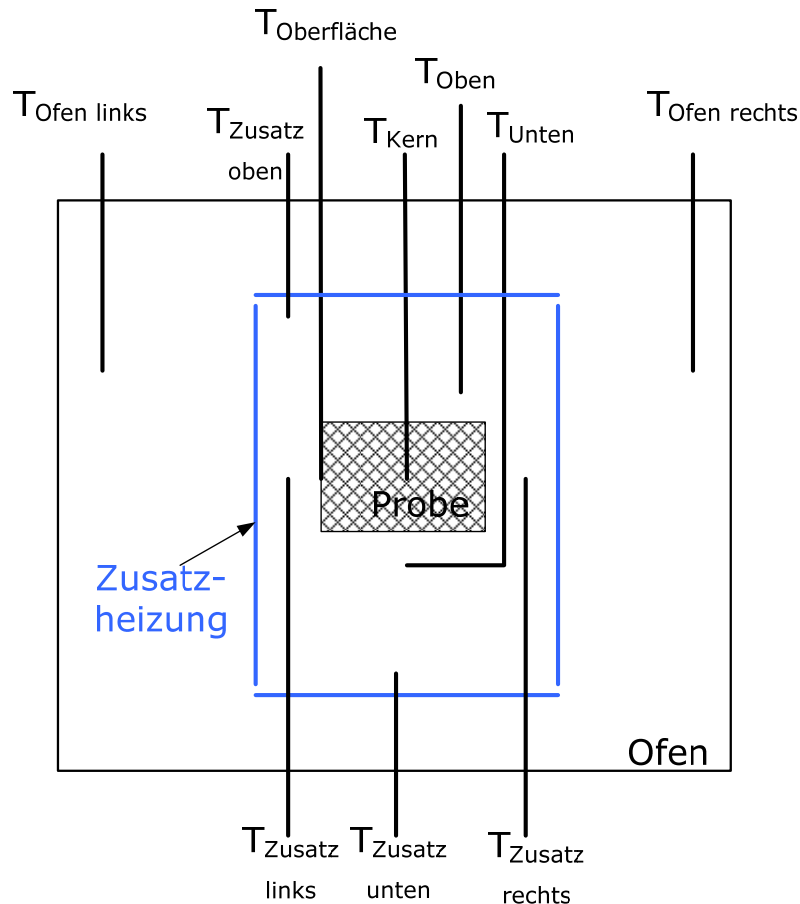


Abbildung 4.3.2.2-4: Messanordnung überadiabate Messung, Gewebepackungen

Die Regelung der Umgebungstemperatur unterhalb als auch oberhalb der Probe erfolgte über $\Delta T_{\Sigma, O/U, \text{Zusatz}} = T_{O/U, \text{Zusatz}} - T_{\text{Kern}}$. Zusätzlich wurden die Temperaturen in der Gasphase 5 cm über und unter der Probe (T_{Oben} bzw. T_{Rand}) gemessen.

Auswerteverfahren:

Beim überadiabaten Verfahren wird die zeitliche Änderung der Kerntemperatur (logarithmische Darstellung der Achse) als Funktion der reziproken Kerntemperatur der Probe ausgewertet (Beispiel Abbildung 4.3.2.2-4). Der Temperaturgradient zu einem Zeitpunkt i kann aus den Diffe-

renzen der Temperatur und der Zeit zum vorherigen Bewertungspunkt bestimmt werden (Gleichung 4.3.2.2-1).

$$\left[\frac{\partial T}{\partial t} \right]_i = \frac{T_i - T_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \quad (4.3.2.2-1)$$

Damit die ermittelte Temperaturdifferenz hinreichend groß ist, sollte bei niedrigen Temperaturen ein größerer zeitlicher Abstand gewählt werden (z. B. bei $T = 50 \text{ °C} \rightarrow \Delta t = 500 \text{ s}$). Andernfalls würde das Ergebnis auch bei einer Auflösung des Messwertes von $0,01 \text{ °C}$ zu stark beeinträchtigt werden. Demgegenüber sollte bei höherer Temperatur ein kleiner zeitlicher Abstand gewählt werden (z. B. $T = 120 \text{ °C} \rightarrow \Delta t = 5 \text{ s}$), denn die Gradientenbildung über einen großen Zeitraum hat zur Folge, dass sich die Steigung und somit die daraus bestimmte Aktivierungsenergie verringert. Die gemessene Temperaturanstiegsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen dokumentiert die Wärmeeintragsleistung (siehe Abbildung 4.3.2.2-5).

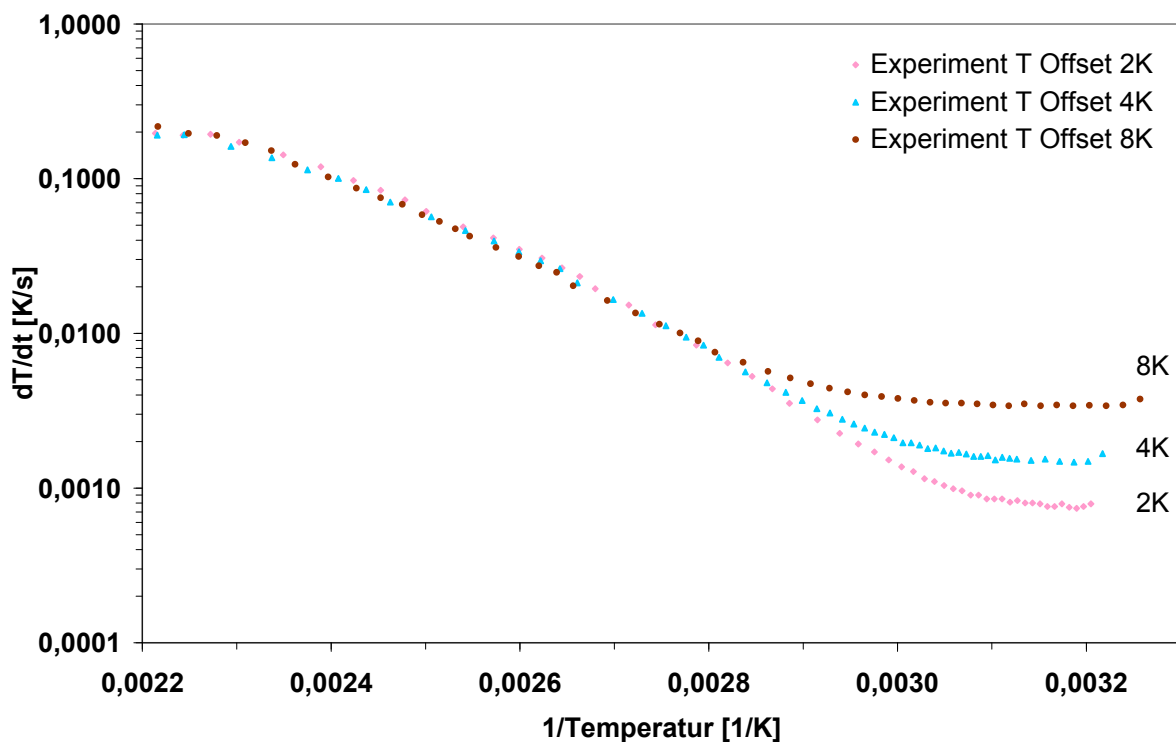


Abbildung 4.3.2.2-5: Beispielhafte gemessene Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten der Kerntemperatur (Messung Steinwolle $w = 2$, verschiedene T Offset)

Korrektur des Wärmeeintrags

Die den adiabaten Bedingungen entsprechende zeitliche Temperaturänderung $[\partial T / \partial t]_{ad}$ erhält man, wenn die aus dem Wärmeeintrag (WE) resultierende zeitliche Temperaturänderung

$[\partial T/\partial t]_{WE}$ vom Messergebnis $[\partial T/\partial t]_{Exp}$ abgezogen wird. Den Betrag des Wärmeeintrages kann man aus der Anfangsphase des Experimentes, wenn der Wärmeeintrag durch Reaktion noch sehr gering ist, oder rechnerisch ermitteln, wenn die Wärmeübergangsbedingungen bekannt sind. Ein beispielhaftes Ergebnis ist in Abbildung 4.3.2.2-6 dargestellt.

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{ad} = \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{Exp} - \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{WE} \quad (4.3.2.2-2)$$

Im Falle einer Reaktion nullter Ordnung mit einheitlicher Formalkinetik sollte sich dann idealerweise ein linearer Funktionsverlauf ergeben. Der Anstieg dieser Geraden ist dann proportional zur Aktivierungsenergie.

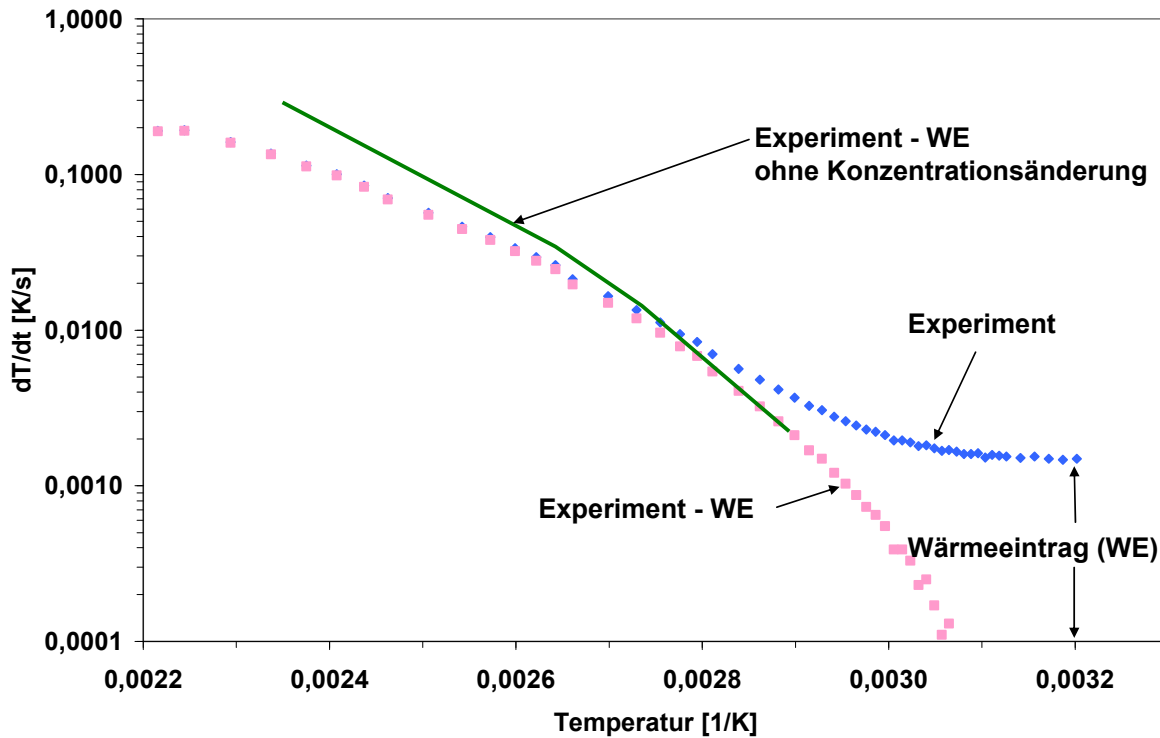


Abbildung 4.3.2.2-6: Beispiel überadiabates Experiment mit benetzter Steinwolle $w = 2$, T Offset = 4 K

Bei einer Reaktion höherer Ordnung ist die Abnahme der Reaktanden zu berücksichtigen. Unter Zugrundelegung der Reaktionsordnung (jeweils 1. Ordnung bezüglich Sauerstoff und Fettsäure) und einer Reaktionsenthalpie von $\Delta h_{R,FS} = -3.000$ kJ/kg ergab sich mittels Simulation die in Abbildung 4.3.2.2-6 als grüne Linie dargestellte Funktion.

Im Bereich niedriger Temperaturen ist die Abnahme der Reaktanden noch gering. Die betreffende Korrektur hat in diesem Bereich keinen merklichen Einfluss und entspricht dem der hinsichtlich des Wärmeeintrags korrigierten Messkurve. Der unterschiedliche Anstieg der ermittelten Funktion deutet darauf hin, dass sich der Selbsterwärmungsprozess bis zum Eintritt der Selbstentzündung nicht durch einen formalkinetischen Ansatz beschreiben lässt. Dieser Befund steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit den autokatalytischen Startbedingungen der Reaktion (siehe Kapitel 3.1.2).

Ansatz nullter Ordnung

Auswerteansatz:

Zur Auswertung der Kinetik wird zunächst die Temperaturanstiegsgeschwindigkeit auf Basis der Messwerte ermittelt und dann die den adiabaten Bedingungen entsprechende Temperaturanstiegsgeschwindigkeit bestimmt. Danach folgt die Ermittlung der Kenndaten. Der Bewertungsansatz für die Reaktion nullter Ordnung folgt der Energiebilanz.

Energiebilanz (adiabates System, Ansatz nullter Ordnung):

$$V_{\Sigma} \cdot \bar{\rho}_{\Sigma} \cdot \bar{c}_{p,\Sigma} \cdot \left[\frac{\partial T}{\partial t} \right]_{\text{ad}} = V_{\text{FS}}^L \cdot c_{\text{FS},0}^L \cdot (-\Delta h_{\text{R,FS}}) \cdot \dot{k}_0^{0,\text{Ord}} \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right) \quad (4.3.2.2-3)$$

Für einen Bewertungspunkt ergibt sich:

$$\left[\frac{\partial T}{\partial t} \right]_{\text{ad},i} = \ln K_i \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_i}\right) \quad (4.3.2.2-4)$$

Wird die Beziehung für 2 Bewertungspunkte, die auf einer Geraden liegen, angewandt, so folgt nach Division der Gleichungen die Auswertebeziehung der Aktivierungsenergie:

$$\ln\left(\frac{\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{\text{ad}1}}{\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{\text{ad}2}}\right) = \frac{\tilde{E}}{\tilde{R}} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ad}2}} - \frac{1}{T_{\text{ad}1}}\right) \quad (4.3.2.2-5)$$

Die Berechnungsgleichung zur Ermittlung des Vorfaktors $\dot{k}_0^{0,\text{Ord}}$ ergibt sich aus der Gleichung 4.3.2.2-3.

$$\dot{k}_0^{0,Ord} = \frac{V_\Sigma \cdot \bar{\rho}_\Sigma \cdot \bar{c}_{p,\Sigma} \cdot \left. \frac{dT}{dt} \right|_{ad1}}{V_{FS}^L \cdot c_{FS,0}^L \cdot (-\Delta h_{R,FS}) \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_{ad1}}\right)} \quad (4.3.2.2-6)$$

Ansatz zweiter Ordnung

Für eine Reaktion mit anderer Reaktionsordnung müssen die Konzentrationen an den jeweiligen Bewertungspunkten berücksichtigt werden

Energiebilanz für eine Reaktion zweiter Ordnung (erste Ordnung für Fettstoff und Sauerstoff)

$$V_\Sigma \cdot \bar{\rho}_\Sigma \cdot \bar{c}_{p,\Sigma} \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{ad} = V_{FS}^L \cdot c_{FS,0}^L \cdot (-\Delta h_{R,FS}) \cdot \dot{k}_0^* \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right) \cdot c_{O_2,1}^G \cdot \frac{c_{FS,1}^L}{c_{FS,0}^L} \quad (4.3.2.2-7)$$

Unter der Annahme, dass an den Auswertepunkten/Temperaturen gilt: $V_\Sigma = \text{konst.}$, $\bar{\rho}_\Sigma = \text{konst.}$, $\bar{c}_{p,\Sigma} = \text{konst.}$, $\dot{k}_0^* = \text{konst.}$, $\Delta h_{R,FS} = \text{konst.}$ erhält man durch Umformen:

$$\left[\frac{\partial T}{\partial t} \right]_{ad,i} = \ln K_i \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_i}\right) + \ln(\bar{c}_{O_2,i}^G \cdot c_{FS,i}^L / c_{FS,0}^L) \quad (4.3.2.2-8)$$

Wendet man die Gleichung 4.3.2.2-8 für 2 Bewertungspunkte, die auf einer Geraden liegen, an und dividiert sie, ergibt sich die Bewertungsgleichung der Aktivierungsenergie. Dabei entspricht 1 – der höheren Temperatur und 2 – der niedrigeren Temperatur.

$$\ln\left(\frac{\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{ad1}}{\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{ad2}}\right) = \ln\left(\frac{c_{FS,1}^L \cdot c_{O_2,1}^G}{c_{FS,2}^L \cdot c_{O_2,2}^G}\right) + \frac{\tilde{E}}{\tilde{R}} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (4.3.2.2-9)$$

Der Stoßfaktor $\dot{k}_0 = \dot{k}_0^* \cdot c_{O_2,0}^G$ für eine Reaktion zweiter Ordnung folgt aus der Umstellung von Gleichung 4.3.2.2-7.

$$\dot{k}_0 = \dot{k}_0^* \cdot c_{O_2,0}^G = \frac{V_\Sigma \cdot \bar{\rho}_\Sigma \cdot \bar{c}_{p,\Sigma} \cdot \left. \frac{dT}{dt} \right|_{ad1}}{V_{FS}^L \cdot c_{FS,0}^L \cdot (-\Delta h_{R,FS}) \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T_{ad1}}\right) \cdot \frac{c_{O_2,1}^G}{c_{O_2,0}^G} \cdot \frac{c_{FS,1}^L}{c_{FS,0}^L}} \quad (4.3.2.2-10)$$

Annahmen:

- Für die Sauerstoffkonzentration wird angenommen, dass, sofern es sich nicht um eine Oberflächenreaktion handelt, der Stoffübergangswiderstand sehr gering und die Flüssigkeitsphase ideal vermischt ist. Daher kann unabhängig vom tatsächlichen Reaktionsablauf in der Flüssigkeitsphase die Phasengrenzflächenkonzentration zugrunde gelegt werden.
- Im Weiteren wird angenommen, dass der Gasphasenwiderstand gering ist.
- Der thermodynamische Gleichgewichtskoeffizient für Sauerstoff wird als Konstante betrachtet.
- Somit kann die örtliche Sauerstoffkonzentration oberhalb des Films der Filmkonzentration gleichgesetzt werden. Da auch der Stoffübergangswiderstand in der Flüssigkeitsphase vernachlässigt wird, ist die Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeitsphase proportional der örtlichen Kernkonzentration der Gasphase. Demgemäß kann bei Gültigkeit der oben genannten Annahmen die Sauerstoffkernkonzentration der Gasphase im Reaktionsmodell verwendet werden.

4.3.2.2.1 Benetzte Steinwolle

Die Steinwolle (Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$) wurde wie in Kapitel 4.1.3.1 beschrieben mit der mechanischen Benetzungsmethode vorbereitet. Es wurden Messungen für unterschiedliche Offsets zwischen Ofen- und Kerntemperatur durchgeführt. Diese lagen bei 2, 4 und 8 K. Weiterhin wurden 2 unterschiedliche Benetzungen untersucht ($w = 1$, $w = 2$). Die Anordnung der Thermoelemente war dabei wie in Abbildung 4.3.2.2-2 beschrieben. Die Ofenumluft war auf den minimalen Wert eingestellt. Die Starttemperatur (entspricht der Ofentemperatur) für die überadiabate Fahrweise lag bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$, um aus dem im Anfangsbereich vorliegenden Messergebnis der Messung den Wert der Wärmeeintragskorrektur bestimmen zu können. Der Temperaturbereich für die Bewertung der Kinetik lag zwischen $50 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei höheren Temperaturen ($> 170\text{ °C}$) kommt es zu einer ggf. starken Abflachung der zeitlichen Temperaturänderung (dT/dt), da die Konzentration des Fettstoffes abnimmt, nicht genügend Sauerstoff nachdiffundieren kann und die Ofentemperatur aufgrund des starken Temperaturanstieges nicht nachgeregelt werden kann (Übergang zur unteradiabate Fahrweise). Daher wurden nur die Temperaturbereiche bis maximal 150 °C ausgewertet.

Anmerkungen:

Der Korrekturbetrag für den Wärmeeintrag ist für jedes Experiment gesondert zu bestimmen, da dieser nicht nur von der gewählten Temperaturdifferenz zwischen Ofen- und Kerntemperatur (T Offset), sondern auch von den Wärmeübergangsbedingungen und den Eigenschaften der jeweiligen Probe abhängt.

Bei der Auswertung der Versuche ist für den Bewertungspunkt der höheren Temperatur zu prüfen, auf welcher Basis die Wärmeeintragskorrektur vorzunehmen ist (siehe dazu Kapitel 4.3.2.2).

Überprüfung des aufgeprägten Wärmeeintrags:

Zur Überprüfung des aufgeprägten Wärmeeintrages wurden überadiabate Versuche mit unbeetzter Steinwolle (Zylinder $V = 400\text{ cm}^3$, $D = H = 8\text{ cm}$) bei unterschiedlichen Offsets, jedoch ansonsten gleichen Messbedingungen durchgeführt, d. h. die Probe wurde zwischen den Versuchen nicht aus dem Ofen genommen und die Thermolemente blieben bei jeder Messung an der selben Stelle. Die Messergebnisse sind in Abbildung 4.3.2.2.1-1 wiedergegeben. Es stellte sich über den gesamten Untersuchungsbereich zunächst ein nahezu gleicher Wärmeeintrag ein. Als Ursache der späteren Abnahme des Wärmeeintrags wird eine mit zunehmender Temperatur geringere Wärmeleitfähigkeit vermutet. Eine derartige Veränderung könnte auch durch partielle Verdunstung des herstellungsbedingten organischen Films der Steinwolle verursacht werden.

Die Unterschiede des Wärmeeintrags sind in etwa proportional der Offsettemperatur. Stärkere Abweichungen zeigten sich lediglich bei der Offsettemperatur von 1 K . Der mit abnehmender Temperaturdifferenz festzustellende stärkere Abfall ist auf die sich proportional zur Abnahme der Temperaturdifferenz ansteigende Versuchsdauer zurückzuführen.

Anmerkung:

Bei der Bewertung des Wärmeeintrags ist generell zu berücksichtigen, dass die Offsettemperatur auf Basis des Mittelwertes von 2 Messwerten der Umgebungsluft/Ofentemperatur und der Kerntemperatur gebildet wird. Beide Temperaturen sind, wie auch die Kerntemperatur, von der Positionierung der Thermoelemente abhängig.

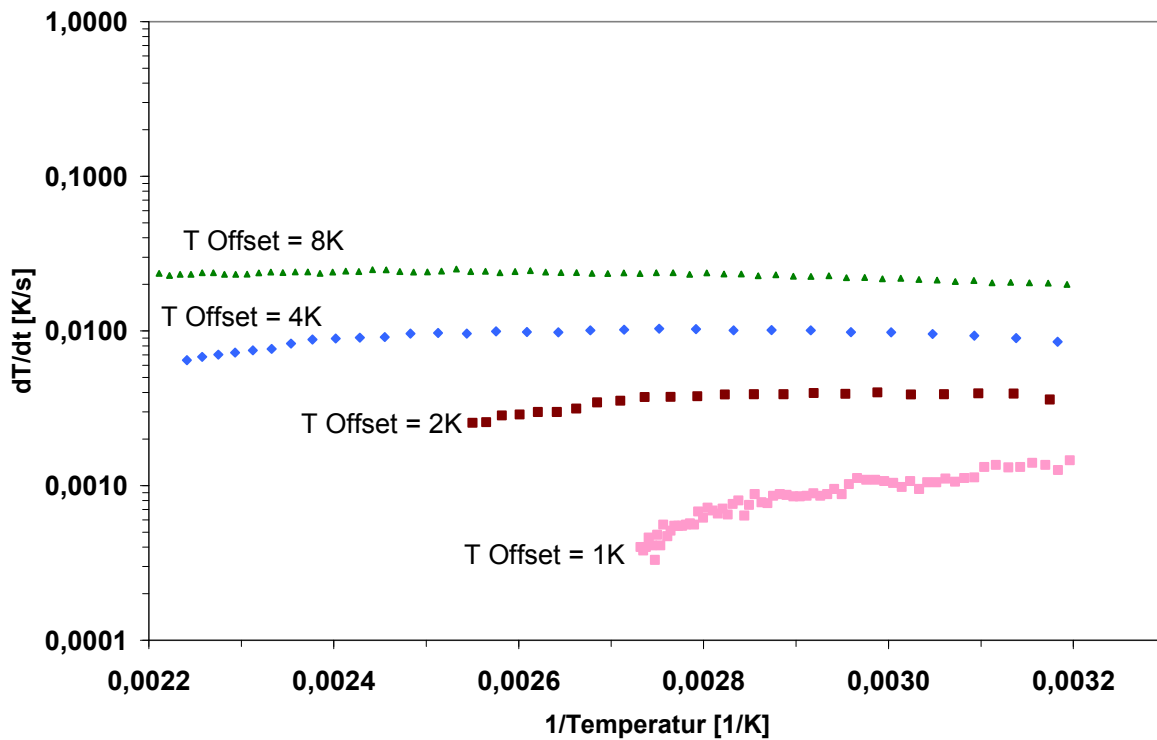


Abbildung 4.3.2.2.1-1: Temperaturanstiegsrate in Abhängigkeit von T Offset für unbenetzte Steinwolle (Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$)

Tabelle 4.3.2.2.1-1: Temperaturanstiegsrate in Abhängigkeit von T Offset für unbenetzte Steinwolle (Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$)

T Offset K	Temperaturanstiegsrate, dT/dt K/s	Temperaturbereich °C	Versuchsdauer h
1	(0,001)	40 - 92	18,0
2	0,004	39 - 119	6,5
4	0,009	37 - 173	4,2
8	0,022	40 - 181	1,6

Ein Vergleich der simulierten Oberflächen- und Kerntemperaturen mit den Messwerten des überadiabaten Versuch, durchgeführt mit unbenetzter Steinwolle bei T Offset = 4 K, ist in Abbil-

dung 4.3.2.2.1-2 wiedergegeben. Aus der guten Übereinstimmung zwischen den Mess- und Simulationswerten folgt die Bestätigung des wärmetechnischen Simulationsansatzes. Die Simulation erfolgte auf Basis der zeitabhängigen Ofentemperatur.

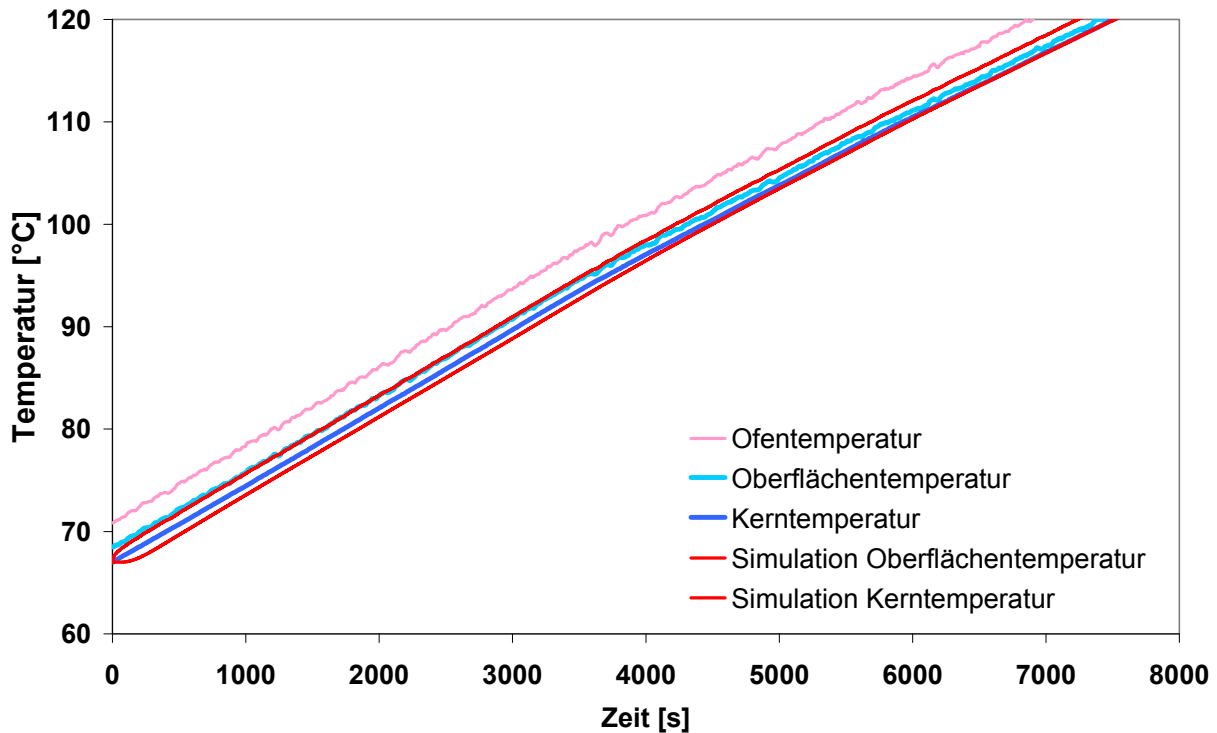


Abbildung 4.3.2.2.1-2: Simulation des Temperaturanstiegs im überadiabaten Versuch mit T Offset = 4 K bei unbenetzter Steinwolle (Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$)

Anwendung der Bewertungsmethodik für benetzte Steinwolle

Zur Ermittlung der Konzentration im Kernbereich der Probe

Für die Ermittlung der kinetischen Daten wurden die Konzentrationen für Fettstoff und Sauerstoff, welche bei den entsprechenden Kerntemperaturen vorliegen, mittels Simulation ermittelt. Dazu wurde der Kernbereich eines modifizierten isoperibolen Versuches ausgewertet. Die Modifikation besteht in der Herabsetzung des Wärmeübergangskoeffizienten auf z. B. $\alpha = 0,4 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ und Vergrößerung des Systems ($2 \cdot \text{Radius}$). Die Ofentemperatur blieb durchgehend bei der Starttemperatur ($40 \text{ }^\circ\text{C}$).

Die Sauerstoffkonzentration war bei $w = 2$ kleiner und die Zeit bis zum Erreichen der gleichen Temperatur bei $w = 2$ größer als bei $w = 1$.

Einfluss der Offsettemperatur

Mit steigender Offsettemperatur steigt der Wärmeeintrag in die Probe. Eine Verdopplung der Temperaturdifferenz führt auch zu einer Verdopplung des Wärmeeintrages. Ab einer Temperatur von ca. 100 °C bestimmt die Reaktionswärmeleistung den Verlauf der Temperaturanstiegsgeschwindigkeit.

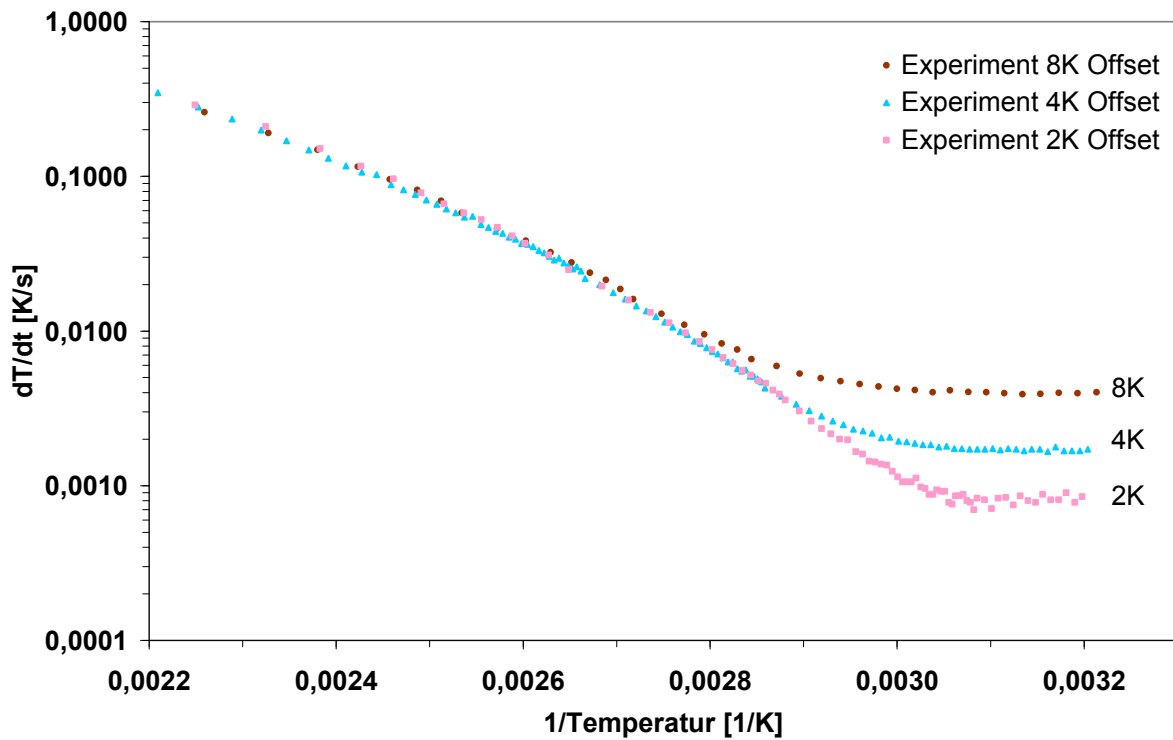


Abbildung 4.3.2.2.1-3: Temperaturanstiegsrate in Abhängigkeit von T Offset für benetzte Steinwolle $w = 1$, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$

Tabelle 4.3.2.2.1-2: Temperaturanstiegsrate in Abhängigkeit von T Offset für benetzte Steinwolle $w = 1$, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$

T Offset K	Temperaturanstiegsrate, dT/dt benetzte Steinwolle, $w=1$ K/s	Temperaturanstiegsrate, dT/dt unbenetzte Steinwolle (zum Vergleich) K/s
2	0,001	0,0035
4	0,002	0,009
8	0,004	0,022

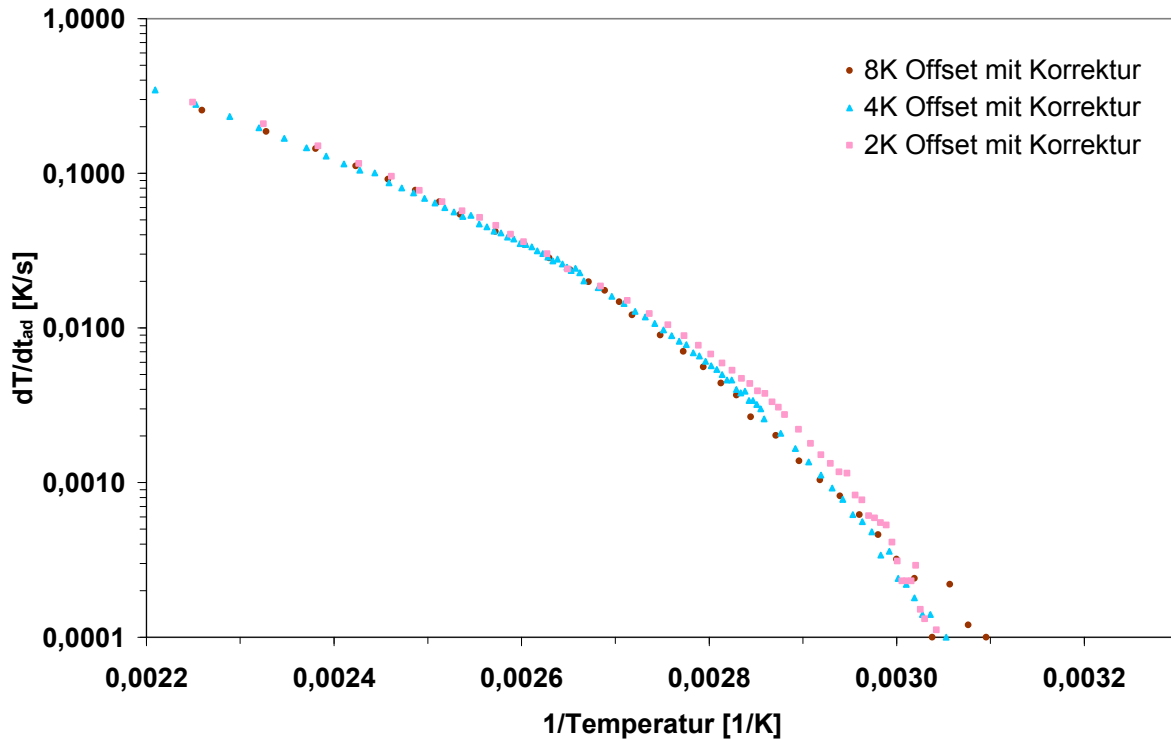


Abbildung 4.3.2.2.1-4: Vergleich korrigierter Temperaturanstieg überadiabater Versuch mit TiO₂ benetzte Steinwolle, Zylinder V = 400 cm³, D = H = 8 cm, T Offset 2 – 8 K, Starttemperatur 40 °C, Benetzung w = 1

Ein Vergleich der korrigierten Temperaturanstiege aller Versuche in Abbildung 4.3.2.2.1-4 zeigt eine gute Übereinstimmung im Bereich höherer Temperaturen (Auswertebereich des 1. Abschnittes) und stärkere Abweichungen im Bereich niedriger Temperaturen (Auswertebereich des 3. Abschnittes). Die hinsichtlich des Wärmeeintrags unkorrigierten Temperaturanstiege sind in Abbildung 4.3.2.2.1-3 ebenfalls im Bereich des 1. Abschnittes ähnlich.

Bewertung der adiabaten Temperaturanstiegsrate bei der Benetzung von w = 1 bzw.

$$\varepsilon_{FS}^L = 0,097:$$

Auswertung für 2 K

Zur Bewertung der adiabaten Temperaturanstiegsrate wurde von der experimentell ermittelten Funktion der anfänglich ermittelte Wert (0,00083 K/s) abgezogen. Die für die Kinetikauswertung benötigten Konzentrationen des Fettstoffes und des Sauerstoffes wurden durch Simulation bestimmt.

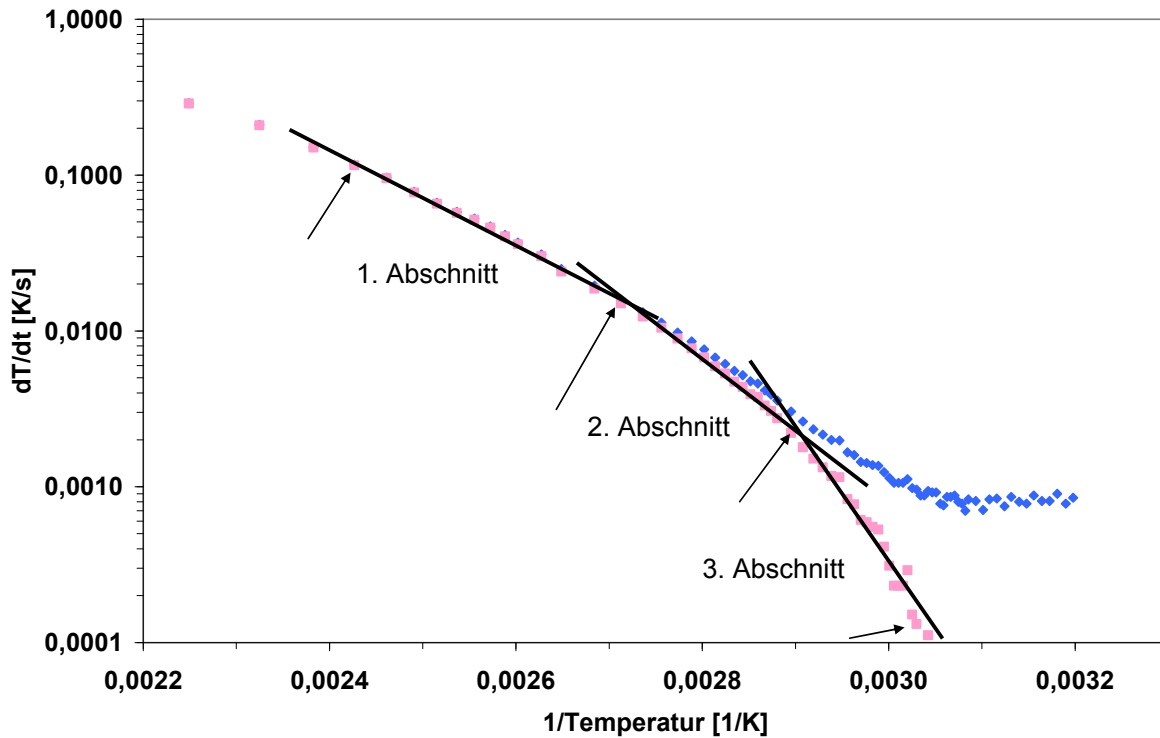


Abbildung 4.3.2.2.1-5: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 2 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 1$

Die Auswertung erfolgte an den in Abbildung 4.3.2.2.1-4 mit Pfeilen gekennzeichneten Punkten. Die Geraden repräsentieren den Basiswert der bezogenen Aktivierungsenergie \tilde{E}/\tilde{R} im jeweiligen Abschnitt. Der reale Wert der bezogenen Aktivierungsenergie \tilde{E}/\tilde{R} folgt nach der Konzentrationskorrektur. Diese ist bei höheren Temperaturen (kleine $1/T$ Werte) höher als bei niedrigen Temperaturen.

Tabelle 4.3.2.2.1-3: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 2 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 1$

	Temperatur $^\circ\text{C}$	$C_{\text{FS}}/C_{\text{FS},0}$ -	C_{O_2} kg/m^3	$[\text{dT}/\text{dt}]_{\text{ad}}$ K/s	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* $\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$
1. Abschnitt	139	0,875	0,142	0,116	7.670	101.700
	96	0,9125	0,159	0,015		
2. Abschnitt	96	0,9125	0,159	0,015	11.150	$1,25 \cdot 10^9$
	72	0,95	0,172	0,0022		
3. Abschnitt	72	0,95	0,172	0,0022	21.430	$1,06 \cdot 10^{22}$
	56	0,975	0,197	0,00011		

Auswertung für 4 K

Zur Bewertung der adiabaten Temperaturanstiegsrate wurde von der experimentell ermittelten Funktion der anfänglich ermittelte Wert (0,0017 K/s) abgezogen. Die für die Kinetikauswertung benötigten Konzentrationen des Fettstoffes und des Sauerstoffes wurden durch Simulation bestimmt.

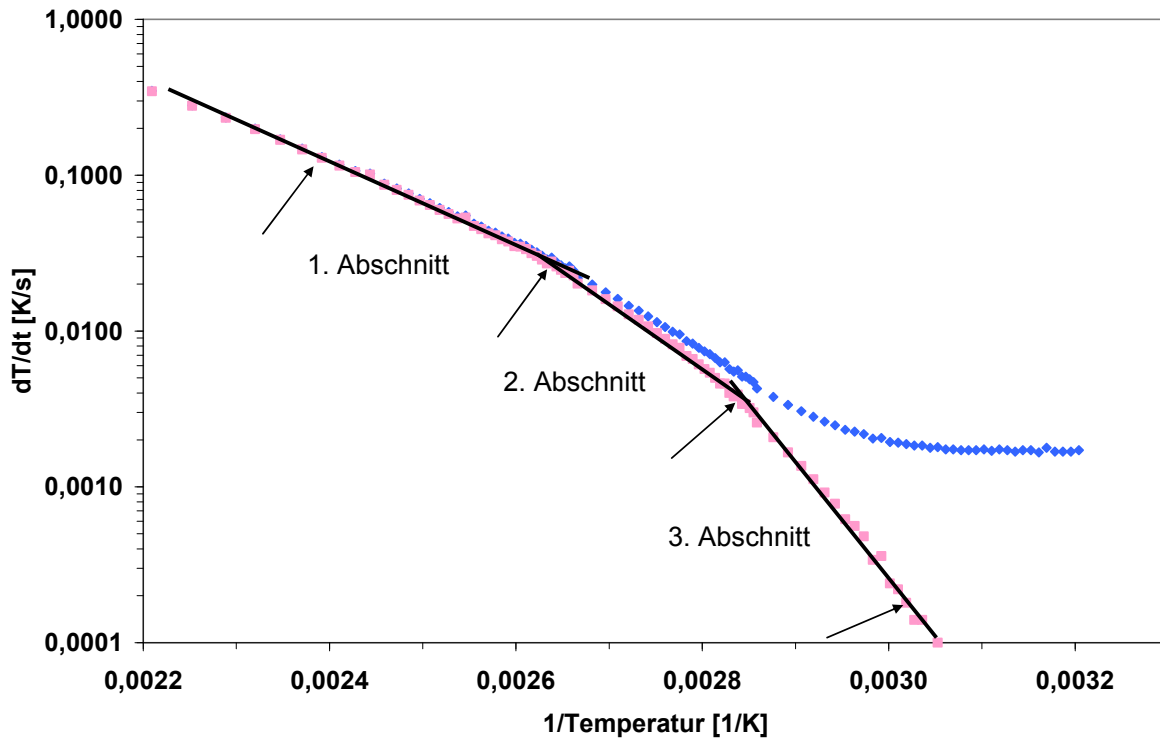


Abbildung 4.3.2.2.1-6: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 4 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 1$

Tabelle 4.3.2.2.1-4: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 4 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 1$

	Temperatur $^\circ\text{C}$	$C_{\text{FS}}/C_{\text{FS},0}$ -	C_{O_2} kg/m^3	$[dT/dt]_{\text{ad}}$ K/s	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* $\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$
1. Abschnitt	145	0,8625	0,138	0,1291	7.170	27.960
	107	0,9	0,155	0,0271		
2. Abschnitt	107	0,9	0,155	0,0271	11.000	$6,68 \cdot 10^8$
	77	0,9375	0,169	0,00258		
3. Abschnitt	77	0,9375	0,169	0,00258	17.660	$1,26 \cdot 10^{17}$
	58	0,975	0,192	0,00018		

Die Auswertung erfolgte an den in Abbildung 4.3.2.2.1-5 mit Pfeilen gekennzeichneten Punkten. Die Geraden repräsentieren den Basiswert der bezogenen Aktivierungsenergie \tilde{E}/\tilde{R} im jeweiligen Abschnitt. Der reale Wert der bezogenen Aktivierungsenergie \tilde{E}/\tilde{R} folgt nach der

Konzentrationskorrektur. Diese ist bei höheren Temperaturen (kleine $1/T$ Werte) höher als bei niedrigen Temperaturen.

Auswertung für 8 K

Zur Bewertung der adiabaten Temperaturanstiegsrate wurde von der experimentell ermittelten Funktion der anfänglich ermittelte Wert (0,00392 K/s) abgezogen. Die für die Kinetikauswertung benötigten Konzentrationen des Fettstoffes und des Sauerstoffes wurden durch Simulation bestimmt.

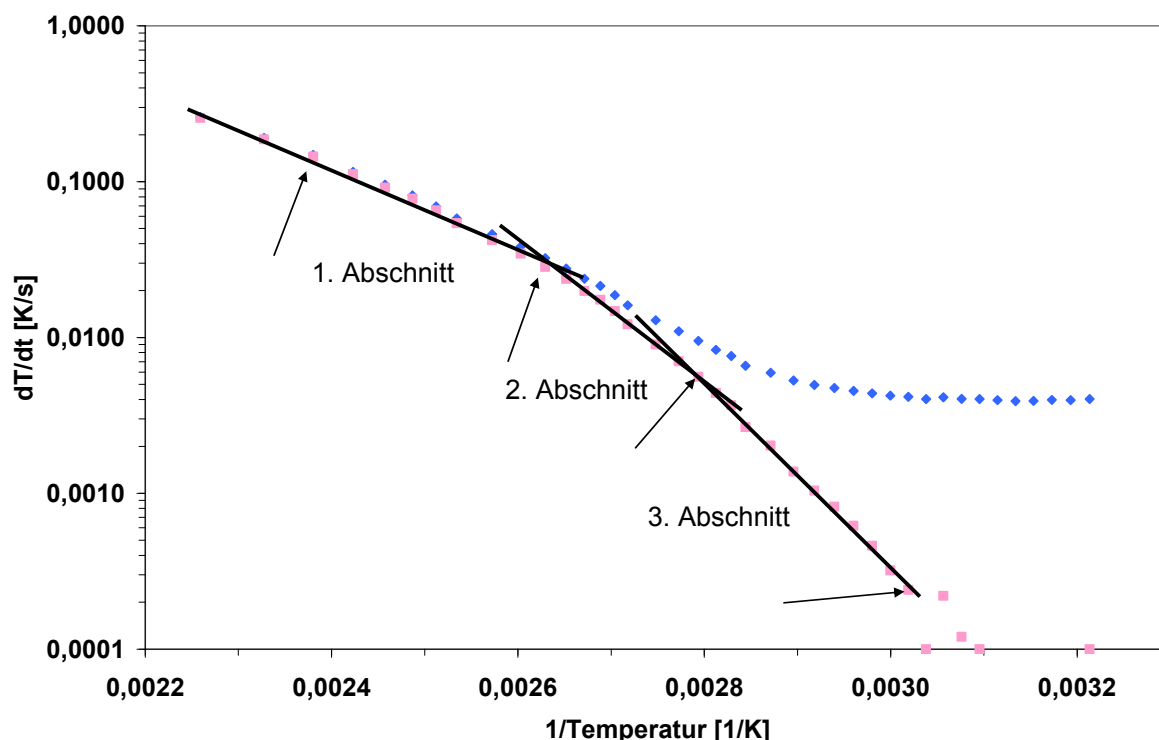


Abbildung 4.3.2.2.1-7: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 1$

Tabelle 4.3.2.2.1-5: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 1$

	Temperatur $^\circ\text{C}$	$C_{\text{FS}}/C_{\text{FS},0}$ -	C_{O_2} kg/m^3	$[\text{dT}/\text{dt}]_{\text{ad}}$ K/s	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* $\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$
1. Abschnitt	147	0,8625	0,138	0,14468	7.150	27.360
	104	0,9	0,156	0,02378		
2. Abschnitt	104	0,9	0,156	0,02378	10.420	$1,48 \cdot 10^8$
	85	0,925	0,164	0,0056		
3. Abschnitt	85	0,925	0,164	0,0056	14.900	$4,00 \cdot 10^{13}$
	58	0,975	0,191	0,00024		

Die Auswertung erfolgte an den in Abbildung 4.3.2.2.1-6 mit Pfeilen gekennzeichneten Punkten. Die Geraden repräsentieren den Basiswert der bezogenen Aktivierungsenergie \tilde{E}/\tilde{R} im jeweiligen Abschnitt. Der reale Wert der bezogenen Aktivierungsenergie \tilde{E}/\tilde{R} folgt nach der Konzentrationskorrektur. Diese ist bei höheren Temperaturen (kleine $1/T$ Werte) höher als bei niedrigen Temperaturen.

Bewertung der adiabaten Temperaturanstiegsrate bei der Benetzung von $w = 2$ bzw.

$\varepsilon_{FS}^L = 0,18:$

Generell liegen die Kurven und damit die Werte der Bewertungspunkte bzw. Geraden der 3 Abschnitte für die Versuche mit $w = 2$ unter denen der Versuche mit $w = 1$. Am Ende liegt die Messkurve von $w = 2$ deutlich unter der von $w = 1$. Dies ist auf die niedrigere Sauerstoffkonzentration im Kern zurückzuführen.

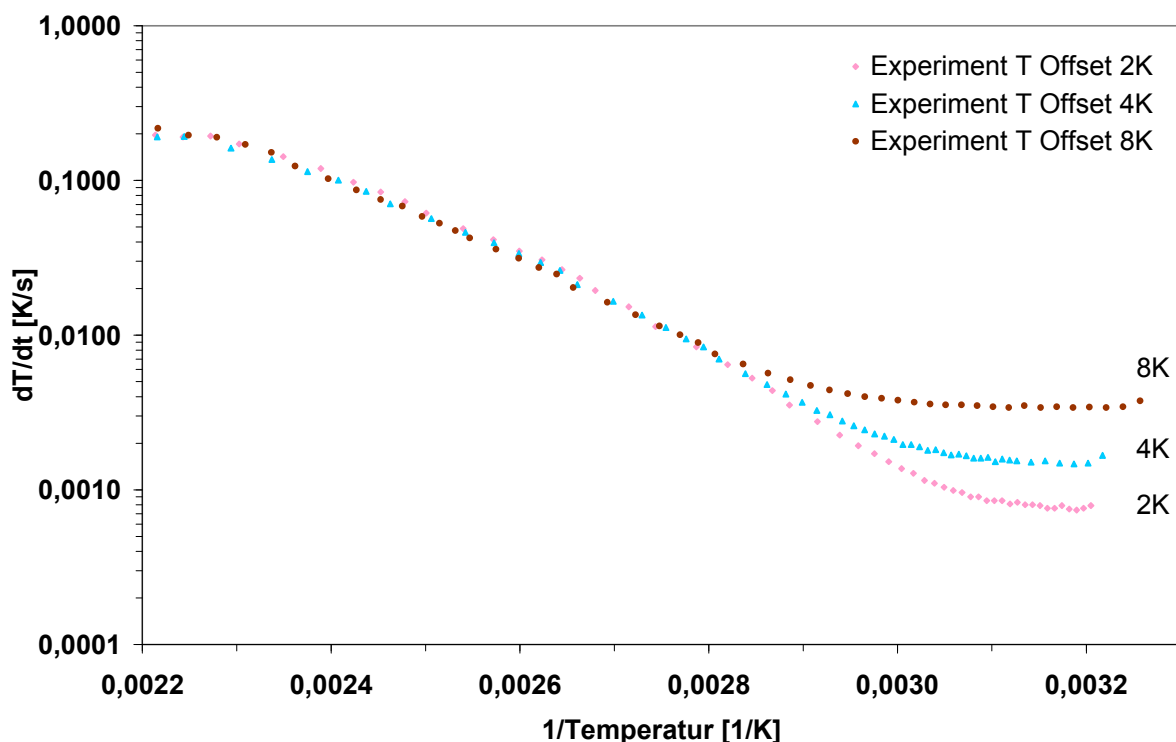


Abbildung 4.3.2.2.1-8: Vergleich: Temperaturanstieg überadiabater Versuche mit TiO₅ benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 2 – 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 2$

Nach Abzug der Wärmeeintragskorrektur ergeben sich die in Abbildung 4.3.2.2.1-9 dargestellten Verläufe der Temperaturanstiegsgeschwindigkeit. Vor allem der Versuch mit einem Offset von 8 K zeigt starke Abweichungen auf.

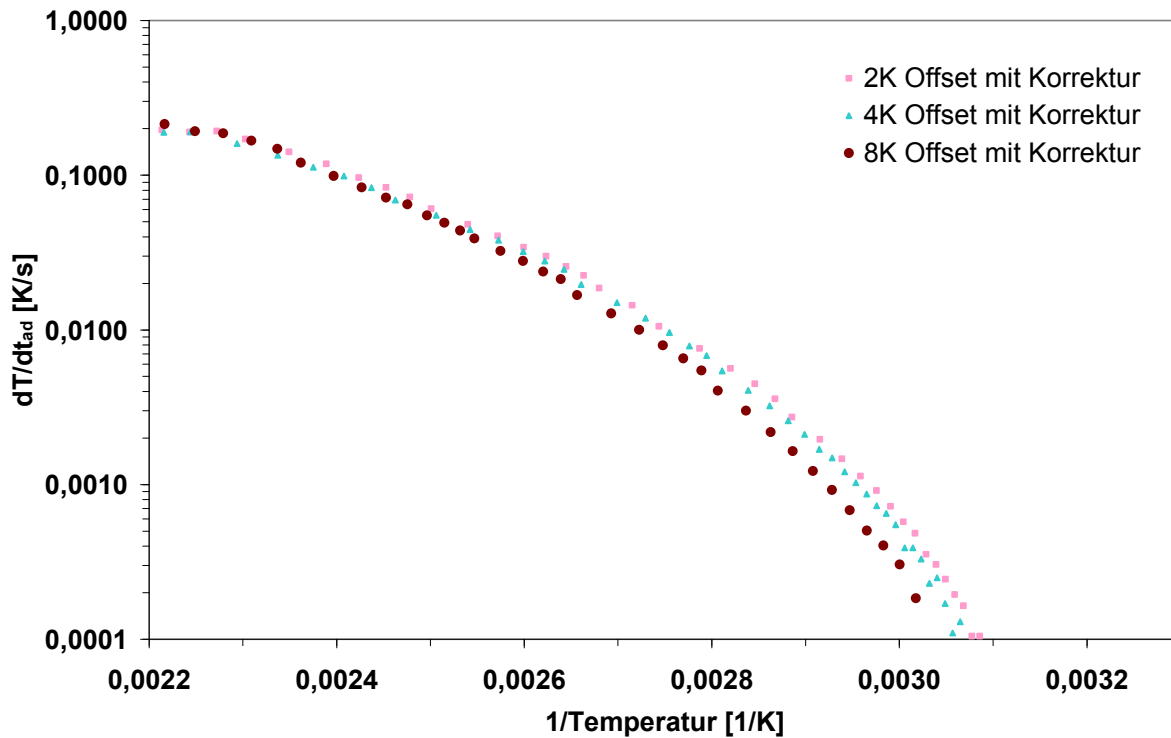


Abbildung 4.3.2.2.1-9: Vergleich: korrigierter Temperaturanstieg überadiabater Versuche mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 2 – 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 2$

Auswertung für 2 K

Zur Bewertung der adiabaten Temperaturanstiegsrate wurde von der experimentell ermittelten Funktion der anfänglich ermittelte Wert ($0,0008 \text{ K/s}$) abgezogen. Die für die Kinetikauswertung benötigten Konzentrationen des Fettstoffes und des Sauerstoffes wurden durch Simulation bestimmt. Die Auswertung erfolgte an den in Abbildung 4.3.2.2.1-10 mit Pfeilen gekennzeichneten Punkten. Die Geraden repräsentieren den Basiswert der bezogenen Aktivierungsenergie \tilde{E}/\tilde{R} im jeweiligen Abschnitt. Der reale Wert der bezogenen Aktivierungsenergie \tilde{E}/\tilde{R} folgt nach der Konzentrationskorrektur. Diese ist bei höheren Temperaturen (kleine $1/T$ Werte) höher als bei niedrigen Temperaturen.

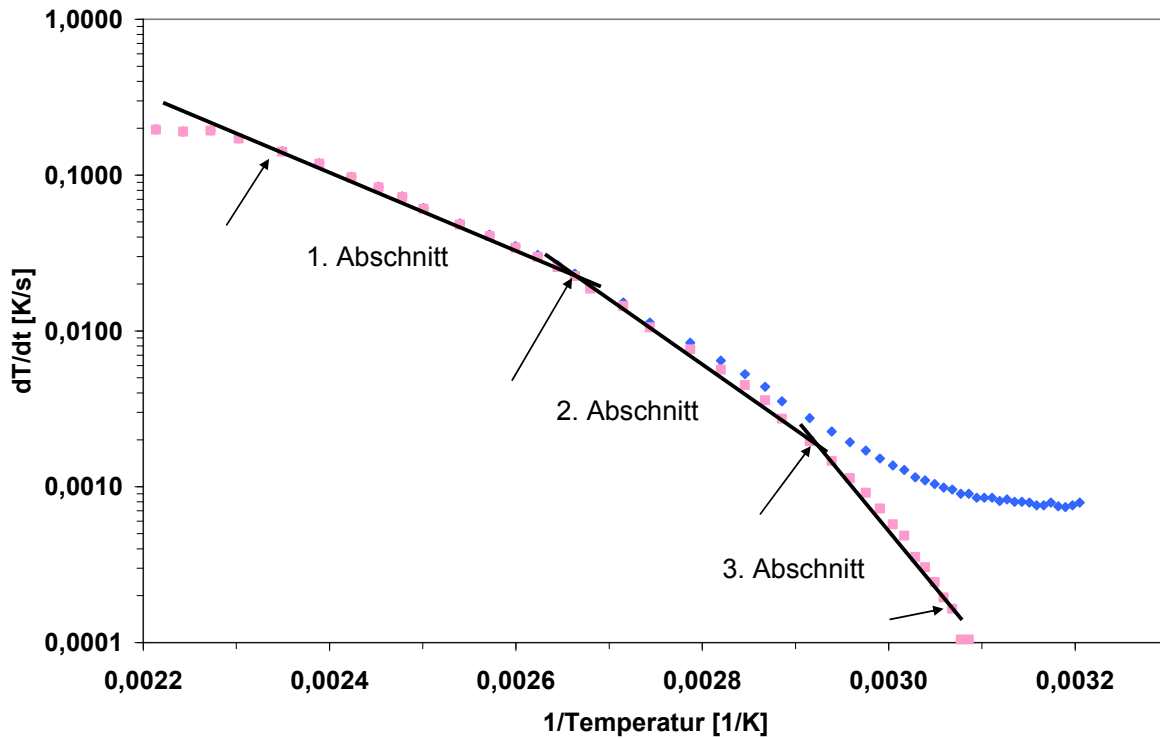


Abbildung 4.3.2.2.1-10: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, $T \text{ Offset } 2 \text{ K}$, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 2$

Tabelle 4.3.2.2.1-6: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, $T \text{ Offset } 2 \text{ K}$, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 2$

	Temperatur $^\circ\text{C}$	$C_{\text{FS}}/C_{\text{FS},0}$ -	C_{O_2} kg/m^3	$[\text{dT}/\text{dt}]_{\text{ad}}$ K/s	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* $\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$
1. Abschnitt	145	0,9	0,131	0,1184	6.770	8.160
	102	0,9375	0,153	0,0225		
2. Abschnitt	102	0,9375	0,153	0,0225	10.320	$1,04 \cdot 10^8$
	70	0,975	0,173	0,00196		
3. Abschnitt	70	0,975	0,173	0,00196	17.300	$7,04 \cdot 10^{16}$
	53	0,9875	0,202	0,000165		

Auswertung für 4 K

Zur Bewertung der adiabaten Temperaturanstiegsrate wurde von der experimentell ermittelten Funktion der anfänglich ermittelte Wert ($0,0016 \text{ K/s}$) abgezogen. Die für die Kinetikauswertung benötigten Konzentrationen des Fettstoffes und des Sauerstoffes wurden durch Simulation bestimmt. Die Auswertung erfolgte an den in Abbildung 4.3.2.2.1-11 mit Pfeilen gekennzeichneten Punkten. Die Geraden repräsentieren den Basiswert der bezogenen Aktivierungsenergie \tilde{E}/\tilde{R} im jeweiligen Abschnitt. Der reale Wert der bezogenen Aktivierungsenergie \tilde{E}/\tilde{R} folgt

nach der Konzentrationskorrektur. Diese ist bei höheren Temperaturen (kleine 1/T Werte) höher als bei niedrigen Temperaturen.

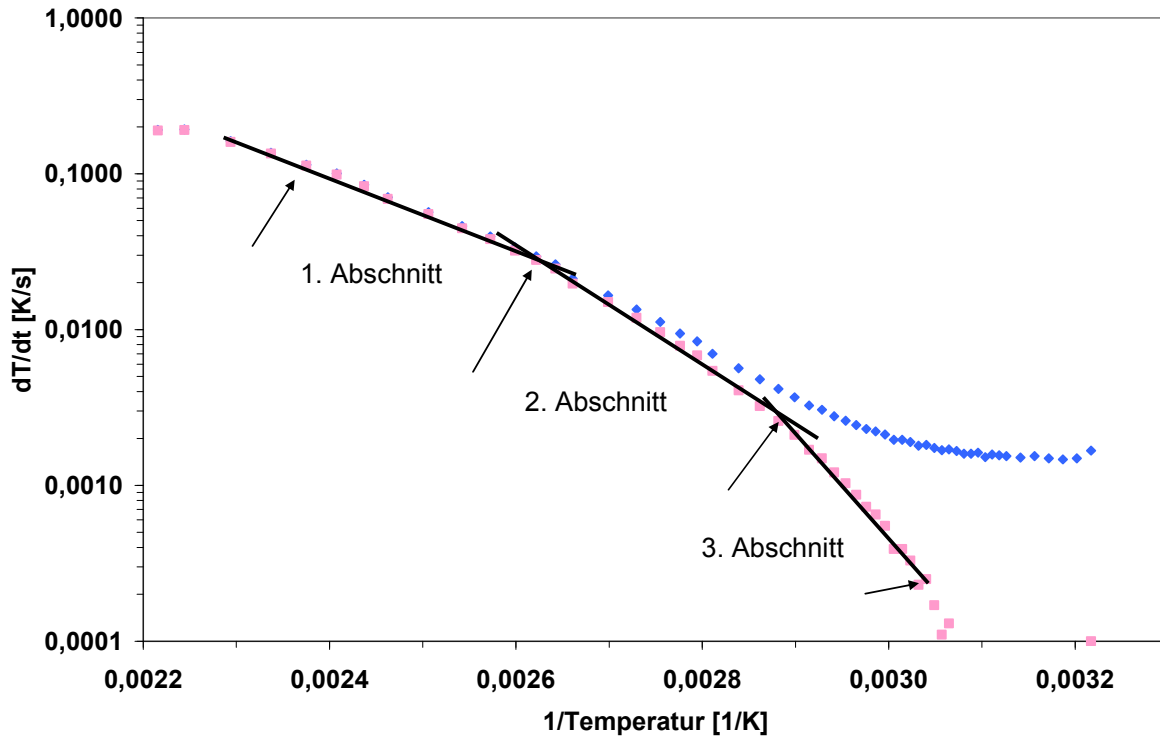


Abbildung 4.3.2.2.1-11: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 4 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 2$

Tabelle 4.3.2.2.1-7: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 4 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 2$

	Temperatur $^\circ\text{C}$	$C_{\text{FS}}/C_{\text{FS},0}$ -	C_{O_2} kg/m^3	$[\text{dT}/\text{dt}]_{\text{ad}}$ K/s	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* $\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$
1. Abschnitt	148	0,9	0,131	0,11263	6.360	2.610
	108	0,9375	0,15	0,02793		
2. Abschnitt	108	0,9375	0,15	0,02793	9.720	$1,73 \cdot 10^7$
	74	0,9625	0,169	0,00259		
3. Abschnitt	74	0,9625	0,169	0,00259	15.790	$6,87 \cdot 10^{14}$
	56	0,9875	0,195	0,00025		

Auswertung für 8 K

Zur Bewertung der adiabaten Temperaturanstiegsrate wurde von der experimentell ermittelten Funktion der anfänglich ermittelte Wert ($0,0035 \text{ K/s}$) abgezogen. Die für die Kinetikauswertung benötigten Konzentrationen des Fettstoffes und des Sauerstoffes wurden durch Simulation be-

stimmt. Die Auswertung erfolgte an den in Abbildung 4.3.2.2.1-12 mit Pfeilen gekennzeichneten Punkten. Die Geraden repräsentieren den Basiswert der bezogenen Aktivierungsenergie \tilde{E}/\tilde{R} im jeweiligen Abschnitt. Der reale Wert der bezogenen Aktivierungsenergie \tilde{E}/\tilde{R} folgt nach der Konzentrationskorrektur. Diese ist bei höheren Temperaturen (kleine $1/T$ Werte) höher als bei niedrigen Temperaturen.

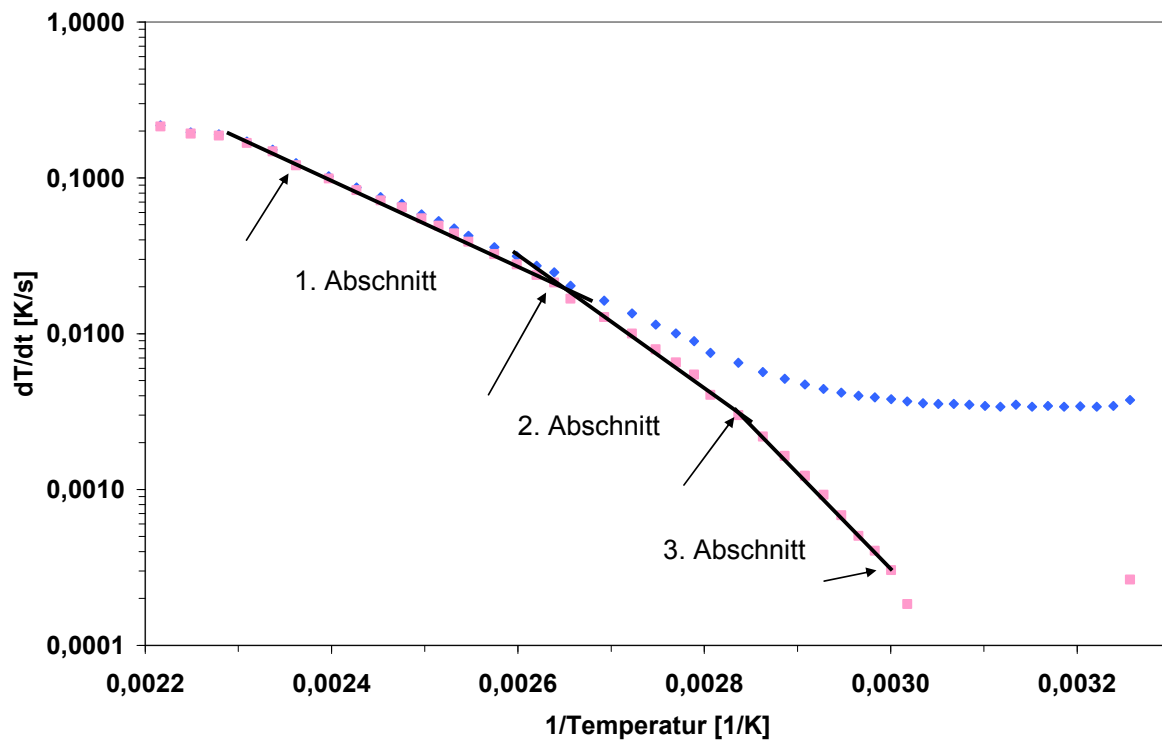


Abbildung 4.3.2.2.1-12: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 2$

Tabelle 4.3.2.2.1-8: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte Steinwolle, Zylinder $V = 400 \text{ cm}^3$, $D = H = 8 \text{ cm}$, T Offset 8 K, Starttemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Benetzung $w = 2$

	Temperatur $^\circ\text{C}$	$C_{\text{FS}}/C_{\text{FS},0}$ -	C_{O_2} kg/m^3	$[dT/dt]_{\text{ad}}$ K/s	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* $\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$
1. Abschnitt	150	0,9	0,131	0,121	6.960	11.030
	106	0,9375	0,151	0,0213		
2. Abschnitt	106	0,9375	0,151	0,0213	10.470	$1,16 \cdot 10^8$
	80	0,9625	0,164	0,003		
3. Abschnitt	80	0,9625	0,164	0,003	14.810	$2,59 \cdot 10^{13}$
	60	0,975	0,186	0,0003		

Einfluss der Benetzung

Laut Guban (Guban 1974) liegt die gefährlichste Beladung von Dämmmaterial bei 6 – 12 % vol. Eine Beladung von $w = 1$ entspricht bei den überadiabaten Versuchen ca. 9 % vol., während $w = 2$ ca. 18 % vol. entspricht.

In der Literatur wird bei der Autoxidation von Fettsäuren von einer Oberflächenreaktion ausgegangen (Brindley 2000). Im Falle einer Oberflächenreaktion sollten sich die Verläufe der Versuche bei unterschiedlicher Benetzung um einen Faktor unterscheiden, der durch den unterschiedlichen Wert des Wärmespeicherterms bestimmt wird, da die benetzten Oberflächen in erster Näherung gleich sein sollten.

Findet die Reaktion jedoch im Film statt, so sollte die Reaktionswärmeleistung bei höherer Benetzung größer sein, da die Schichtdicke des Filmes größer ist. Bei der Bewertung ist neben der Volumenvergrößerung des Films aber auch die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase und ggf. das Konzentrationsgefälle des Sauerstoffs im Film zu berücksichtigen. Während die Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens eine proportionale Erhöhung der Reaktionswärmeleistung erwarten lässt, wirkt die Abnahme der Sauerstoffkonzentration dem entgegen.

In den Tabellen 4.3.2.2.1-9 bis 11 sind die kinetischen Parameter der einzelnen überadiabaten Versuche zum Vergleich gegenübergestellt. Für die ersten beiden Abschnitte liegen die Vergleichswerte der Reaktionsgeschwindigkeit (bei 420 K) der jeweiligen Benetzung in der gleichen Größe. Bei dem Offset von 4 K und der Benetzung von $w = 2$ war die Abweichung am größten.

Tabelle 4.3.2.2.1-9: Vergleich kinetischer Parameter, Steinwolle mit unterschiedlicher Benetzung, T Offset = 2 K

Abschnitt	w = 1			w = 2		
	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* m ³ /(kg·s)	$\dot{k}_0^* \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right)$ T = 420 K	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* m ³ /(kg·s)	$\dot{k}_0^* \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right)$ T = 420 K
1	7.670	101.700	$1,19 \cdot 10^{-3}$	6.770	8.160	$8,15 \cdot 10^{-4}$
2	11.150	$1,25 \cdot 10^9$	$3,69 \cdot 10^{-3}$	10.320	$1,04 \cdot 10^8$	$2,22 \cdot 10^{-3}$
3	21.430	$1,06 \cdot 10^{22}$	$7,34 \cdot 10^{-1}$	17.300	$7,04 \cdot 10^{16}$	$9,09 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4.3.2.2.1-10: Vergleich kinetischer Parameter, Steinwolle mit unterschiedlicher Be-
netzung, T Offset = 4 K

Abschnitt	w = 1			w = 2		
	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* m ³ /(kg·s)	$\dot{k}_0^* \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right)$ T = 420 K	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* m ³ /(kg·s)	$\dot{k}_0^* \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right)$ T = 420 K
1	7.170	27.960	1,08·10 ⁻³	6.360	2.610	6,92·10 ⁻⁴
2	11.000	6,68·10 ⁸	2,82·10 ⁻³	9.720	1,73·10 ⁷	1,54·10 ⁻³
3	17.660	1,26·10 ¹⁷	6,91·10 ⁻²	15.790	6,87·10 ¹⁴	3,23·10 ⁻²

Tabelle 4.3.2.2.1-11: Vergleich kinetischer Parameter, Steinwolle mit unterschiedlicher Be-
netzung, T Offset = 8 K

Abschnitt	w = 1			w = 2		
	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* m ³ /(kg·s)	$\dot{k}_0^* \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right)$ T = 420 K	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* m ³ /(kg·s)	$\dot{k}_0^* \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right)$ T = 420 K
1	7.150	27.360	1,11·10 ⁻³	6.990	11.880	7,03·10 ⁻⁴
2	10.420	1,48·10 ⁸	2,49·10 ⁻³	10.470	1,16·10 ⁸	1,73·10 ⁻³
3	14.900	4,00·10 ¹³	1,57·10 ⁻²	14.810	2,59·10 ¹³	1,26·10 ⁻²

Sensitivität der Wärmeeintragsrechnung

Die für den 3. Abschnitt ermittelten Reaktionskennwerten unterscheiden sich am stärksten. Dies ist auf die geringe Reaktion und Wärmefreisetzung in diesem Bereich zurückzuführen. In diesem Abschnitt haben die Wärmeeintragskorrektur und Messungenauigkeiten ebenfalls einen hohen Einfluss auf das Ergebnis.

Sensitivität der Konzentrationsbewertung

Der Korrekturwert hat großen Einfluss auf die Temperaturanstiegsrate, vor allem bei geringer Reaktion bzw. bei niedrigen Temperaturen.

Sonstiges

Je größer der Unterschied zwischen Ofen- und Kerntemperatur (entspricht der Offsettemperatur) ist, desto größer ist der Einfluss auf die korrelierte Temperaturanstiegsrate. Bei einer kleineren Offsettemperatur haben Temperaturunterschiede im Umfeld der Probe einen größeren Einfluss auf die Messung. Ebenfalls ist die für das Experiment benötigte Zeit größer.

Die Wahl der Auswertetemperaturen spielt auch eine Rolle. Bei zu hohen Temperaturen können die angenommenen Auswertebedingungen (überadiabat bzw. voreingestellter Temperaturunter-

schied zwischen Ofen und Kern der Probe) nicht mehr erfüllt sein. In diesem Fall muss der Korrekturwert unter Berücksichtigung der vorliegenden Bedingungen angepasst werden.

4.3.2.2.2 Benetzte Gewebepackungen

Die LEX- und LDX-Packungen wurden wie in Kapitel 4.1.3.2 beschrieben mit TiO₂ benetzt. Es lag bei der LEX-Packung ein Flüssigkeitsvolumenanteil von durchschnittlich $0,032 < \varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} < 0,036$ und bei der LDX-Packung von durchschnittlich $0,031 < \varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} < 0,034$ vor. Für beide Gewebepackungen wurden Versuche mit Offsettemperaturen von $\Delta T = 2, 4, 8$ K durchgeführt. Der Korrekturwert für den Wärmeeintrag wurde auch hier für jedes Experiment separat aus dem anfänglichen Temperaturanstieg ermittelt. Die obere und untere Zusatzheizung waren während dieser Messungen noch nicht in Betrieb.

LEX-Packungen

Wärmeeintrag unbenetzte Packung

Zur Überprüfung der Betrachtungen zum Wärmeeintrag wurde eine unbenetzte LEX-Packung in überadiabaten Experimenten bei verschiedenen Offsettemperaturen ($\Delta T = 1, 2, 4, 8$ K) vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3.2.2.2-1 und Tabelle 4.3.2.2.2-1 dargestellt. Für die Experimente wurde immer dieselbe Packung benutzt. Die Anordnung der Thermoelemente war identisch.

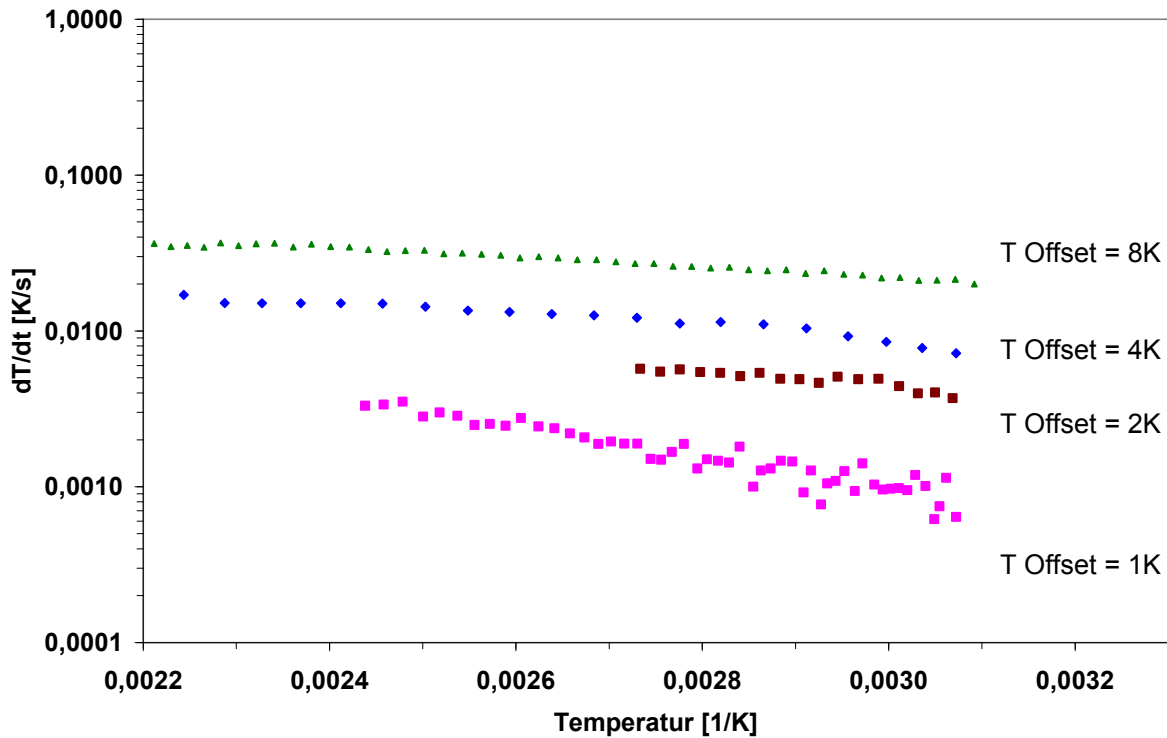


Abbildung 4.3.2.2.2-1: Temperaturanstiegsrate in Abhängigkeit von T Offset für eine unbenetzte LEX-Packung

Im Vergleich mit der unbenetzten Steinwolle fällt auf, dass sich bei der Gewebepackung der Wärmeeintrag mit steigender Temperatur erhöht. Ursachen sind die von Temperatur abhängigen Parameter, wie die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit des Gewebepackungsmaterials Edelstahl. Ebenso steigt der Wert des Strahlungsanteils des Wärmeübergangskoeffizienten α_{Σ} mit steigender Temperatur.

Daraus folgt für die Auswertung der Versuche mit den benetzten Gewebepackungen, dass ein auf Basis der anfänglichen Temperaturanstiegsrate der berücksichtigte Wärmeeintrag bei steigender Temperatur unterschätzt wird. Dies führt zu einer geringfügig höheren adiabaten Temperaturanstiegsrate und letztendlich zu einer etwas höheren Kinetik.

Tabelle 4.3.2.2.2-1: Temperaturanstiegsrate für unbenetzte LEX-Packung bei 90 °C

T Offset K	Temperaturanstiegsrate, bei 90 °C dT/dt K/s	Temperaturbereich °C	Versuchsdauer h
1	0,0019	45 - 174	22
2	0,0056	45 - 146	5,5
4	0,013	45 - 300	4
8	0,027	47 - 300	2

Die Temperaturanstiegsrate ist nahezu proportional zur eingestellten Offsettemperatur. Sie liegt über der der unbenetzten Steinwolle.

Im Vergleich mit der benetzten Packung liegen die ermittelten Temperaturanstiegsraten der unbenetzten Packung geringfügig höher (siehe Tabelle 4.3.2.2.2-2).

Tabelle 4.3.2.2.2-2: Temperaturanstiegsraten für benetzte und unbenetzte LEX-Packung bei 45 °C

T Offset K	Temperaturanstiegsrate, dT/dt benetzte LEX-Packung K/s	Temperaturanstiegsrate, dT/dt unbenetzte LEX-Packung K/s
2	0,0025	0,0037
4	0,006	0,0071
8	0,0144	0,021

Auswertung für 2 K

Zur Bewertung der adiabaten Temperaturanstiegsrate wurde von der experimentell ermittelten Funktion (blaue Punkte) der anfänglich ermittelte Wert (0,0025 K/s) abgezogen. Die für die Kinetikauswertung benötigten Konzentrationen des Fettstoffes und des Sauerstoffes wurden durch Simulation bestimmt.

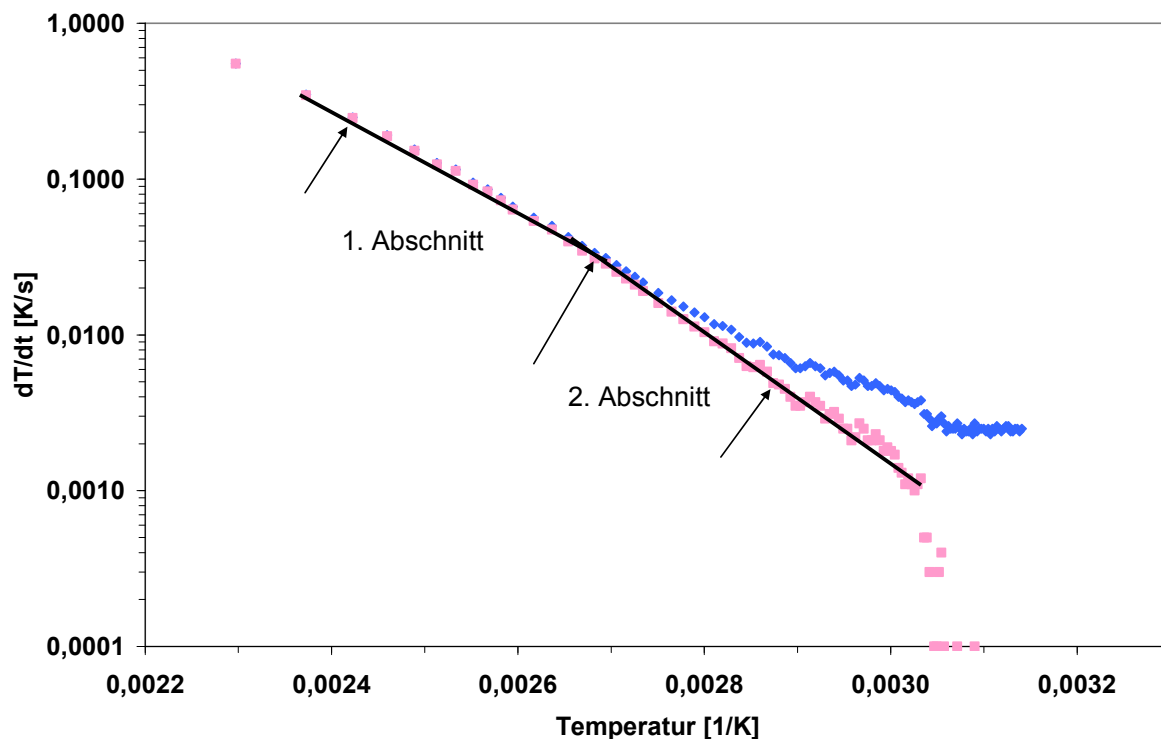


Abbildung 4.3.2.2.2-2: Überadiabater Versuch, LEX-Packung mit Ti05 benetzt, T Offset 2 K, Starttemperatur 40 °C

Tabelle 4.3.2.2.2-3: Überadiabater Versuch, mit TiO5 benetzte LEX-Packung, T Offset 2 K, Starttemperatur 40 °C

	Temperatur °C	$C_{FS}/C_{FS,0}$ -	C_{O_2} kg/m ³	$[dT/dt]_{ad}$ K/s	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* m ³ /(kg·s)
1. Abschnitt	139,7	0,7625	0,154	0,2462	8.560	$4,74 \cdot 10^6$
	101,7	0,85	0,16	0,0346		
2. Abschnitt	101,7	0,85	0,16	0,0346	10.200	$3,73 \cdot 10^8$
	74,9	0,9125	0,171	0,0049		

Auswertung für 4 K

Zur Bewertung der adiabaten Temperaturanstiegsrate wurde von der experimentell ermittelten Funktion (blaue Punkte) der anfänglich ermittelte Wert (0,006 K/s) abgezogen. Die für die Kinetikauswertung benötigten Konzentrationen des Fettstoffes und des Sauerstoffes wurden durch Simulation bestimmt. Die kinetischen Daten wurden nur für den 1. Abschnitt ausgewertet.

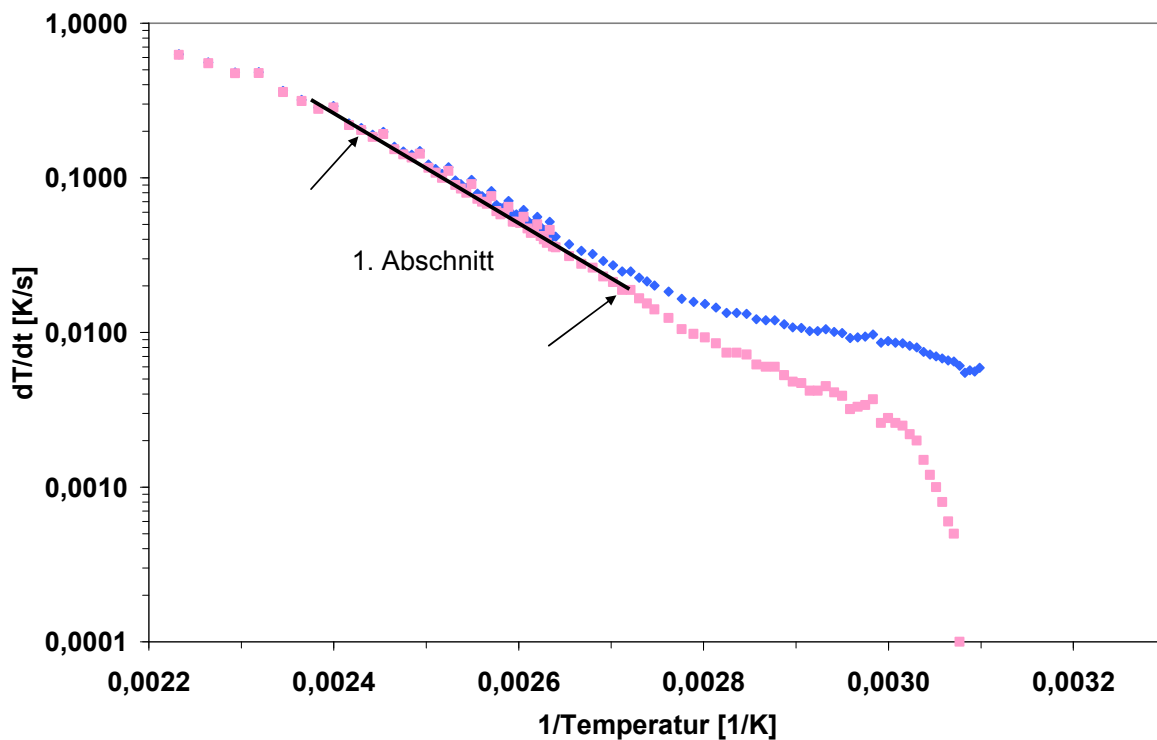


Abbildung 4.3.2.2.2-3: Überadiabater Versuch, LEX-Packung mit TiO5 benetzt, T Offset 4 K, Starttemperatur 40 °C

Tabelle 4.3.2.2.2-4: Überadiabater Versuch, mit TiO5 benetzte LEX-Packung, T Offset 4 K, Starttemperatur 40 °C

	Temperatur °C	$C_{FS}/C_{FS,0}$ -	C_{O_2} kg/m ³	$[dT/dt]_{ad}$ K/s	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* m ³ /(kg·s)
1. Abschnitt	138,6	0,7625	0,155	0,204	8.900	$1,01 \cdot 10^7$
	93,3	0,8625	0,162	0,0166		

Auswertung für 8 K

Zur Bewertung der adiabaten Temperaturanstiegsrate wurde von der experimentell ermittelten Funktion (blaue Punkte) der anfänglich ermittelte Wert (0,0144 K/s) abgezogen. Die für die Kinetikauswertung benötigten Konzentrationen des Fettstoffes und des Sauerstoffes wurden durch Simulation bestimmt. Die kinetischen Daten wurden nur für den 1. Abschnitt ausgewertet

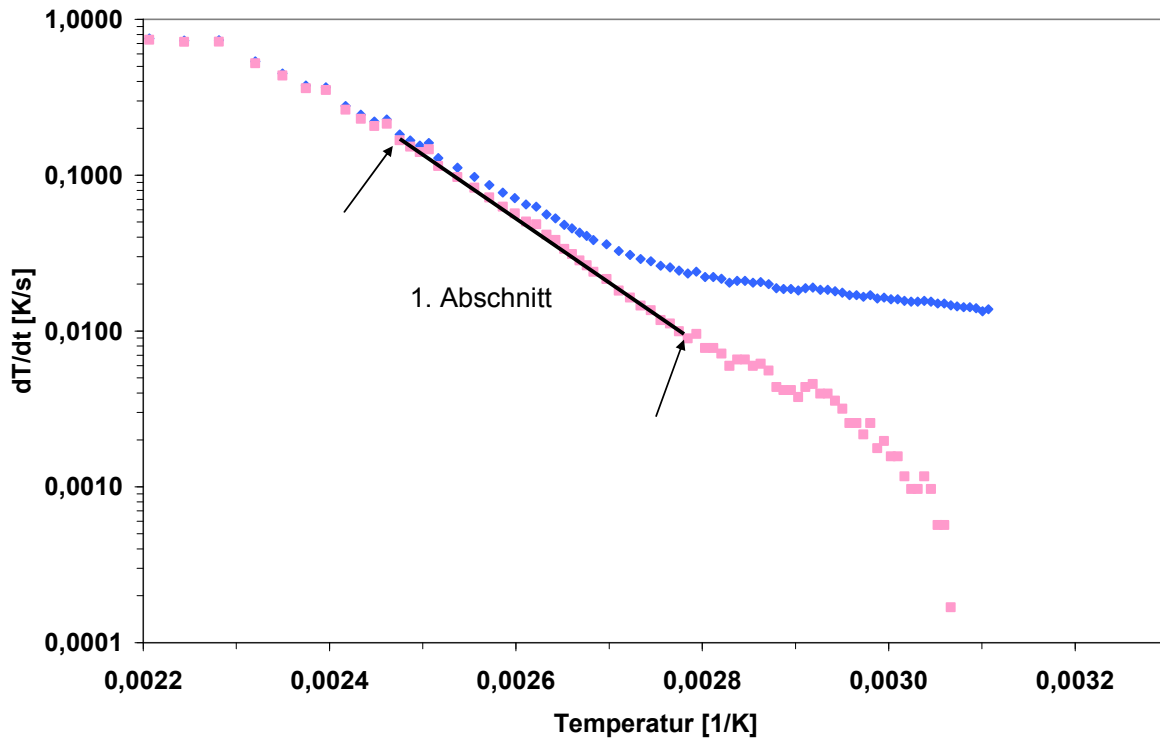


Abbildung 4.3.2.2.2-4: Überadiabater Versuch, LEX-Packung mit Ti05 benetzt, T Offset 8 K, Starttemperatur 40 °C

Tabelle 4.3.2.2.2-5: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte LEX-Packung, T Offset 8 K, Starttemperatur 40 °C

	Temperatur °C	$C_{FS}/C_{FS,0}$ -	C_{O_2} kg/m ³	$[dT/dt]_{ad}$ K/s	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* m ³ /(kg·s)
1. Abschnitt	131,0	0,7875	0,156	0,167	9.990	$1,79 \cdot 10^8$
	86,1	0,875	0,165	0,009		

Vergleich der bei unterschiedlichen Offsettemperaturen von $\Delta T = 2, 4, 8$ K ermittelten Temperaturanstiegsraten

Die in Abbildung 4.3.2.2.2-5 dargestellten Temperaturanstiegsraten zeigen im Bereich mittlerer Temperaturen nahezu gleiche Werte. Die um den Wärmeeintrag korrigierten Temperaturanstiegsraten zeigen nur geringe Abweichungen im Auswertebereich (siehe Abbildung 4.3.2.2.2-6).

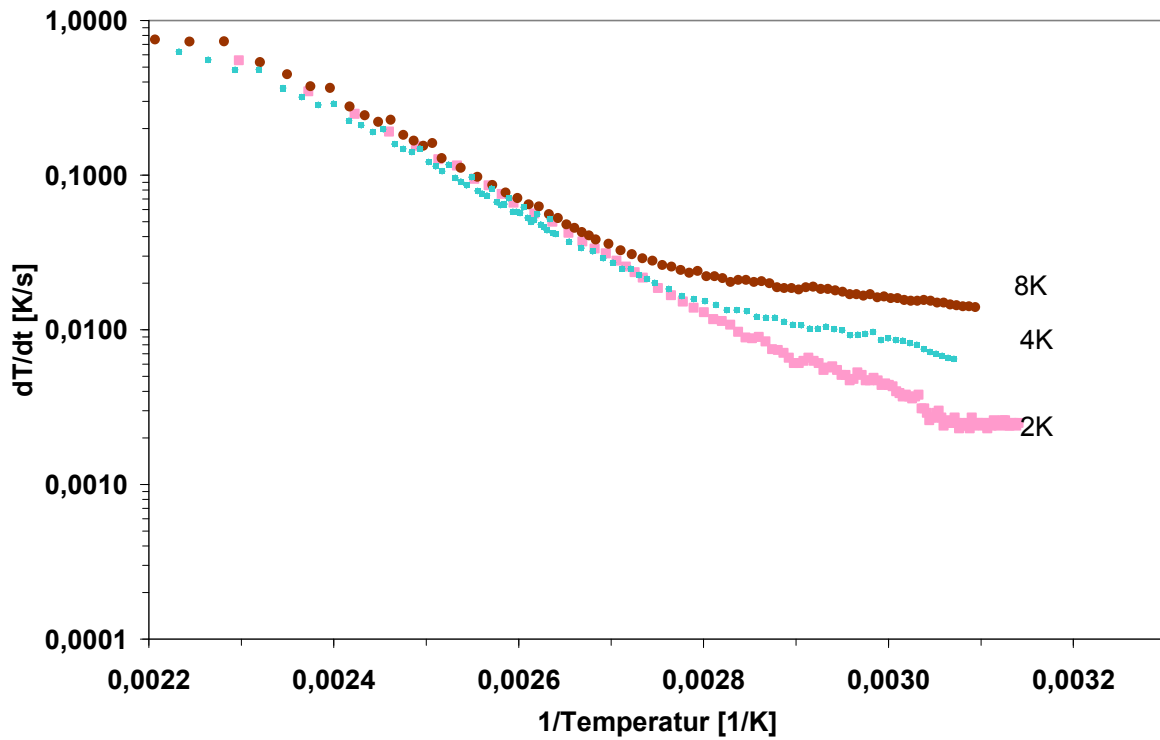


Abbildung 4.3.2.2.2-5: Vergleich: Temperaturanstieg überadiabater Versuche mit TiO₅ benetzte LEX-Packung, T Offset 2 – 8 K, Starttemperatur 40 °C

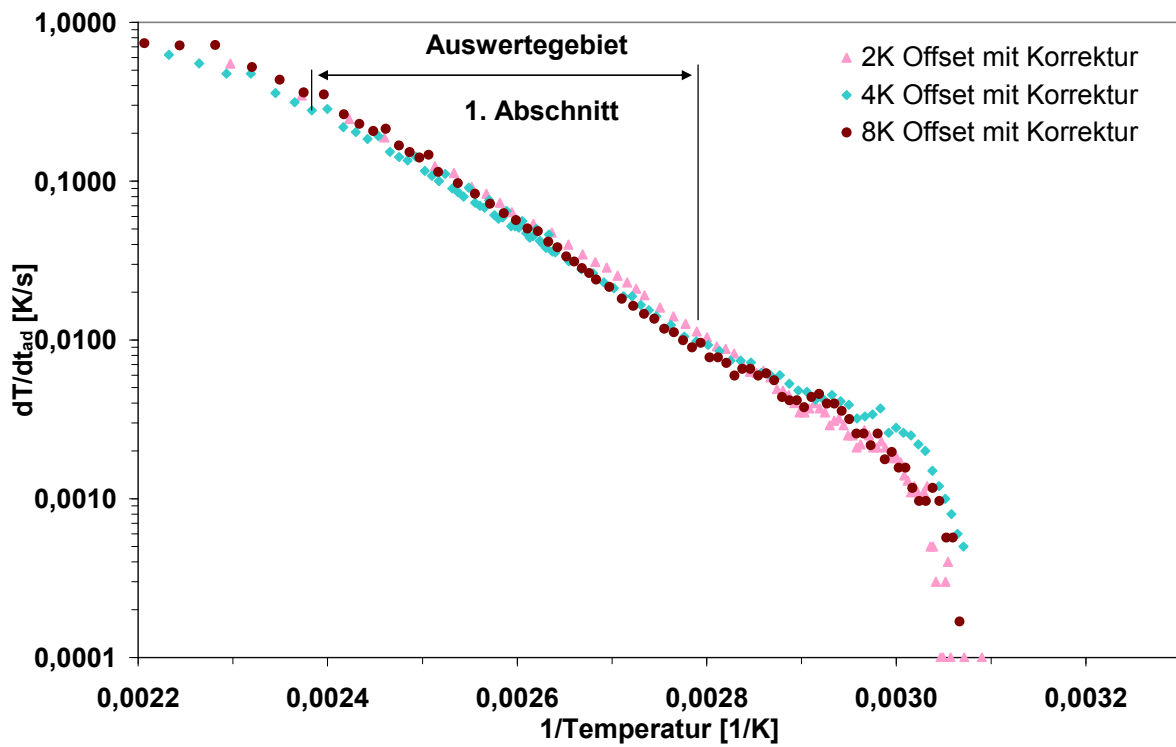


Abbildung 4.3.2.2.2-6: Vergleich: korrigierter Temperaturanstieg überadiabater Versuche mit TiO₅ benetzte LEX-Packung, T Offset 2 – 8 K, Starttemperatur 40 °C

Zusammenstellung und Diskussion der ermittelten Reaktionskenndaten

Die auf Basis unterschiedlicher Offsettemperaturen ermittelten Reaktionskenndaten sind in Tabelle 4.3.2.2.2-6 wiedergegeben. Der Vergleichswert der Reaktionsgeschwindigkeit (bei $T = 420 \text{ K}$) ist für die Versuche mit einem Offset von 2 und 4 K nahezu gleich. Der Versuch mit einem Offset von 8 K weicht bei den Reaktionskenndaten als auch im Vergleichswert der Reaktionsgeschwindigkeit (bei $T = 420 \text{ K}$) ab. Die wohl entscheidende Ursache dafür wurde bereits am Ende des vorherigen Kapitels bzw. in Kapitel 4.3.2.2 diskutiert.

Tabelle 4.3.2.2.2-6: Vergleich kinetischer Daten, LEX-Packung, 1. Abschnitt

T Offset	Gewicht Packung	Gewicht Ti05	$\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}}$	\tilde{E}/\tilde{R}	\dot{k}_0^*	$\dot{k}_0^* \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right)$
K	g	g	-	K	$\text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{s})$	T = 420 K
2	82,5	8,7	0,036	8.560	$4,74 \cdot 10^6$	$6,67 \cdot 10^{-3}$
4	82,4	7,8	0,032	8.900	$1,01 \cdot 10^7$	$6,33 \cdot 10^{-3}$
8	82,5	7,8	0,032	9.990	$1,79 \cdot 10^8$	$8,37 \cdot 10^{-3}$

Allgemeine Aspekte

Einflüsse auf die Messung können unzureichend gereinigte Packungen und ungenaue/unterschiedliche Positionierungen der Thermoelemente sein. So kann z. B. das Thermoelement, mit welchem die Kerntemperatur gemessen wird, in der Gasphase platziert sein oder Kontakt mit dem Metall der Packung haben. Dadurch bedingt ergeben sich Unterschiede in den Messwerten. Über systematische Einflüsse, wie z. B. die Bewertung und Berücksichtigung des Wärmeeintrags, wurde schon an anderer Stelle berichtet (Ende vorheriges Kapitel bzw. Kapitel 4.3.2.2).

Sensitivitäten bei der Messung bei Gewebepackungen

- Bei den Packungen erhöht sich der Wärmeeintrag mit steigender Temperatur. Dies ist auf die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit, der spezifischen Wärmekapazität und den steigenden Strahlungsanteil des Wärmeübergangskoeffizienten zurückzuführen. Somit sollte der Korrekturbetrag für den Wärmeeintrag bei höheren Temperaturen größer sein als der zum Start des Experimentes.
- Mit steigender Temperatur nimmt die Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Oberfläche der Packung ab. Bei höheren Temperaturen (ca. $150 \text{ }^\circ\text{C}$) sind beide fast gleich. Dieser Effekt ist besonders bei der LDX-Packung zu beobachten, da die Wärmeleitfähigkeit höher ist als bei der LEX-Packung.

- Am Rand ist durch die höhere Sauerstoffkonzentration und höhere Temperatur die Reaktionswärmeleistung größer als im Kern. Somit steigt am Rand die Temperatur stärker an als im Kern. Dadurch wird mit steigender Temperatur der Wärmefluss von der Oberfläche zum Kern verstärkt. Dieser Effekt wird mit zunehmender Offsettemperatur größer. Bei kleinen Temperaturdifferenzen zwischen Ofen und Kern (Offsettemperatur) verringert sich dieser Effekt.

LDX-Packungen

Wärmeeintrag unbenetzte Packung

Bei gegenüber der LEX-Packung unverändertem Versuchsaufbau wurde der Wärmeeintrag in die unbenetzte LDX-Packung bei verschiedenen Offsettemperaturen gemessen.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3.2.2.2-7 und Tabelle 4.3.2.2.2-7 wiedergegeben. Bei der Offsettemperatur von 1 K schwankt der Wert der Temperaturanstiegsrate stark. Ein Anstieg der Temperaturanstiegsrate mit zunehmender Temperatur lässt sich aus den Messergebnissen nicht ableiten. Bei den größeren Offsettemperaturen ist demgegenüber ein geringer Anstieg festzustellen.

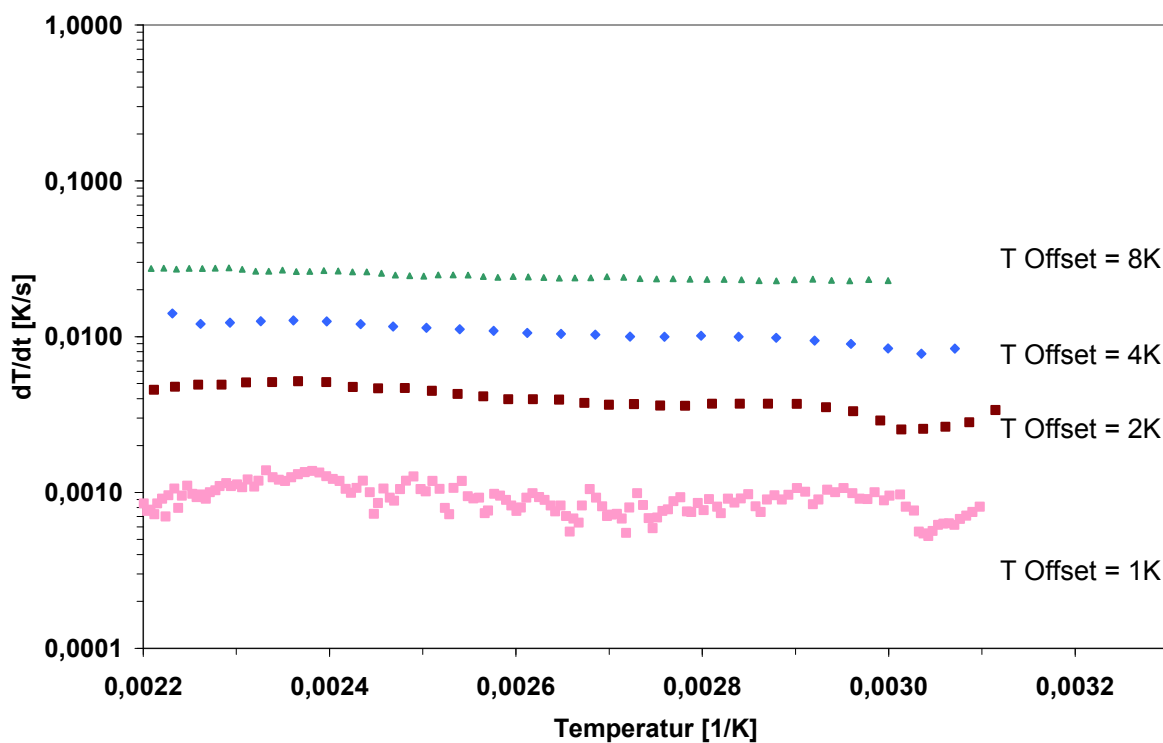


Abbildung 4.3.2.2.2-7: Temperaturanstiegsrate in Abhängigkeit von T Offset für eine unbenetzte LDX-Packung

Tabelle 4.3.2.2.2-7: Temperaturanstiegsrate bei 90 °C für unbenetzte LDX-Packung

T Offset K	Temperaturanstiegsrate, dT/dt K/s	Temperaturbereich °C	Versuchsdauer h
1	(0,00083)	40-190	46
2	0,0036	40-190	10
4	0,01	40-175	3,5
8	0,0233	60-200	1,9

Auch bei der LDX-Packung erhöht sich der Wärmeeintrag mit steigender Temperatur. Die Temperaturanstiegsrate der LDX-Packung liegt leicht unter der der LEX-Packung. Die Temperaturabhängigkeit der Temperaturanstiegsrate ist bei der LDX-Packung geringer als bei der LEX-Packung.

Tabelle 4.3.2.2.2-8: Temperaturanstiegsraten für benetzte und unbenetzte LDX-Packung bei 45 °C

T Offset K	Temperaturanstiegsrate, dT/dt benetzte LDX-Packung K/s	Temperaturanstiegsrate, dT/dt unbenetzte LDX-Packung K/s
2	0,0025	0,0025
4	0,01	0,0084
8	0,015	0,02

Auswertung für 2 K

Zur Bewertung der adiabaten Temperaturanstiegsrate wurde von den experimentell ermittelten Werten (blaue Punkte) der anfänglich ermittelte Wert (0,0025 K/s) abgezogen. Die für die Kinetikauswertung benötigten Konzentrationen des Fettstoffes und des Sauerstoffes wurden durch Simulation bestimmt.

Tabelle 4.3.2.2.2-9: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte LDX-Packung, T Offset 2 K, Starttemperatur 40 °C

	Temperatur °C	C_{FS}/C_{FS,0} -	C_{O2} kg/m³	[dT/dt]_{ad} K/s	\tilde{E} / \tilde{R} K	\dot{k}_0^* m³/(kg·s)
1. Abschnitt	140,9	0,675	0,139	0,0805	7.870	4,7·10 ⁵
	93,3	0,825	0,16	0,0096		

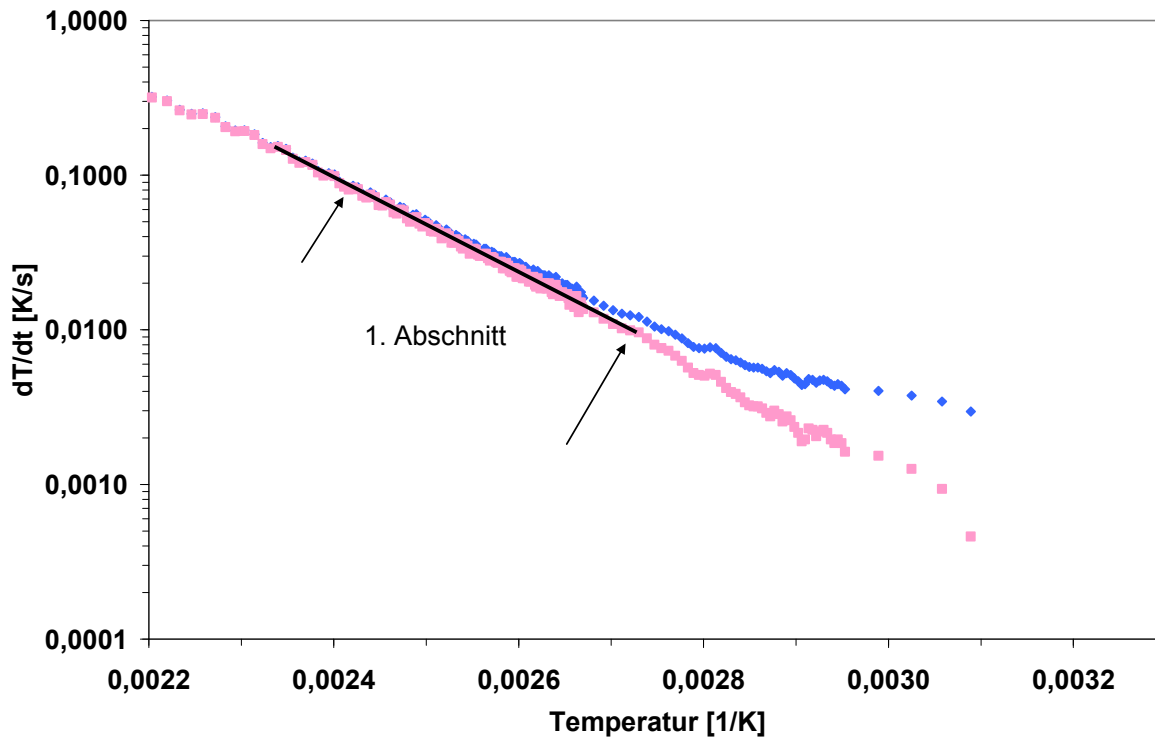


Abbildung 4.3.2.2.2-8: Überadiabater Versuch, LDX-Packung mit Ti05 benetzt, T Offset 2 K, Starttemperatur 40 °C

Auswertung für 4 K

Zur Bewertung der adiabaten Temperaturanstiegsrate wurde von den experimentell ermittelten Werten (blaue Punkte) der anfänglich ermittelte Wert (0,01 K/s) abgezogen. Die für die Kinetikauswertung benötigten Konzentrationen des Fettstoffes und des Sauerstoffes wurden durch Simulation bestimmt.

Tabelle 4.3.2.2.2-10: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte LDX-Packung, T Offset 4 K, Starttemperatur 40 °C

	Temperatur °C	$C_{FS}/C_{FS,0}$ -	C_{O_2} kg/m ³	$[dT/dt]_{ad}$ K/s	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* m ³ /(kg·s)
1. Abschnitt	146,7	0,65	0,135	0,094	9.530	$2,54 \cdot 10^7$
	100,7	0,80	0,157	0,0082		

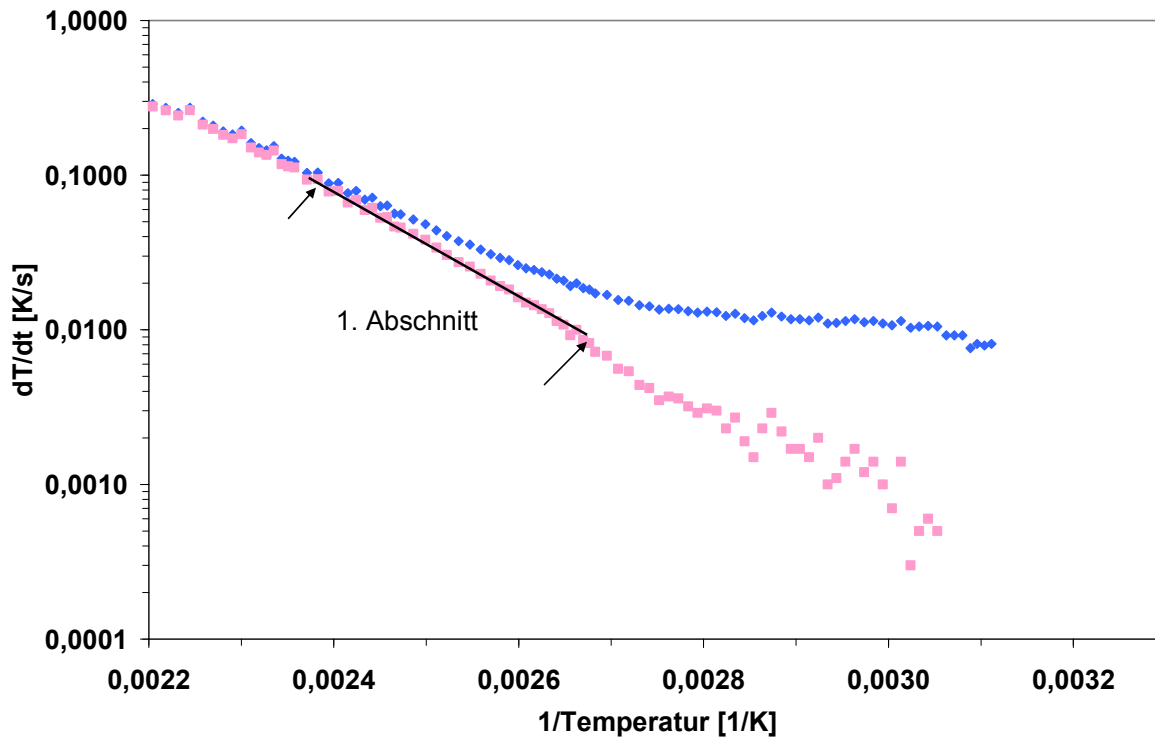


Abbildung 4.3.2.2.2-9: Überadiabater Versuch, LDX-Packung mit Ti05 benetzt, T Offset 4 K, Starttemperatur 40 °C

Auswertung für 8 K

Zur Bewertung der adiabaten Temperaturanstiegsrate wurde von den experimentell ermittelten Werten (blaue Punkte) der anfänglich ermittelte Wert (0,015 K/s) abgezogen. Die für die Kinetikauswertung benötigten Konzentrationen des Fettstoffes und des Sauerstoffes wurden durch Simulation bestimmt.

Tabelle 4.3.2.2.2-11: Überadiabater Versuch, mit Ti05 benetzte LDX-Packung, T Offset 8 K, Starttemperatur 40 °C

	Temperatur °C	$C_{FS}/C_{FS,0}$ -	C_{O_2} kg/m ³	$[dT/dt]_{ad}$ K/s	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0^* m ³ /(kg·s)
1. Abschnitt	150,1	0,65	0,135	0,0935	9.330	$1,24 \cdot 10^7$
	111,3	0,775	0,153	0,0133		

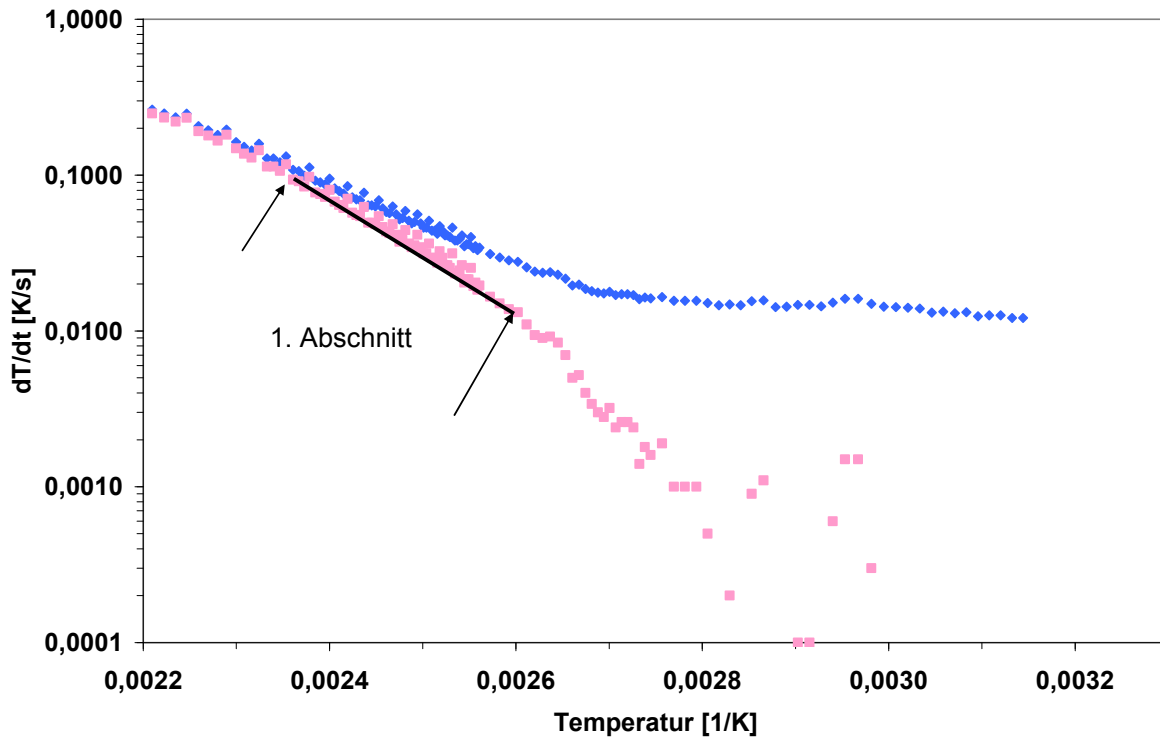


Abbildung 4.3.2.2.2-10: Überadiabater Versuch, LDX-Packung mit Ti05 benetzt, T Offset 8 K, Starttemperatur 40 °C

Vergleich der bei unterschiedlichen Offsettemperaturen von $\Delta T = 2, 4, 8$ K ermittelten Temperaturänderungsraten

Die genaue Positionierung des Thermoelementes zur Messung der Kerntemperatur war aufgrund der groben Struktur der Packung schwierig. Die in der LDX-Packung gemessenen Kerntemperaturen schwankten stark.

Zusammenstellung und Diskussion der ermittelten Reaktionskenndaten

Die kinetischen Daten konnten nicht im gleichen Temperaturbereich ermittelt werden. Aufgrund der niedrigen Benetzung ($\varepsilon_{FS}^L \approx 0,033$) nimmt die Konzentration des Ti05 schnell ab. Fehler in der Bestimmung der Konzentration wirken sich so stärker aus.

Tabelle 4.3.2.2.2-12: Vergleich kinetische Daten LDX-Packung, 1. Abschnitt

T Offset K	Gewicht Packung g	Gewicht Ti05 g	ε_{FS}^L -	\tilde{E}/\tilde{R} K	\dot{k}_0 $m^3/(kg \cdot s)$	$\dot{k}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right)$ T = 420 K
2	121,9	8,4	0,034	7.870	$4,7 \cdot 10^5$	$3,42 \cdot 10^3$
4	120,3	7,6	0,031	9.530	$2,54 \cdot 10^7$	$3,55 \cdot 10^3$
8	121,6	8,1	0,033	9.330	$1,24 \cdot 10^7$	$2,79 \cdot 10^3$

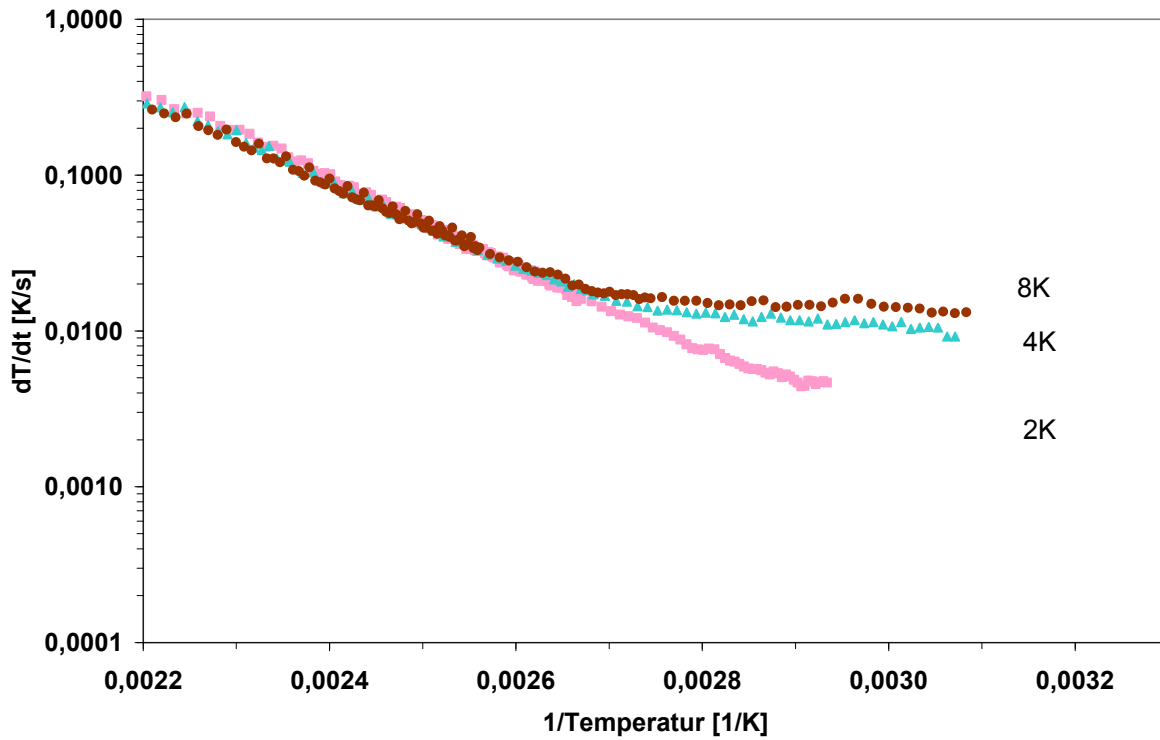


Abbildung 4.3.2.2.2-11: Vergleich: Temperaturanstieg überadiabater Versuche mit TiO5 benetzte LDX-Packung, T Offset 2 – 8 K, Starttemperatur 40 °C

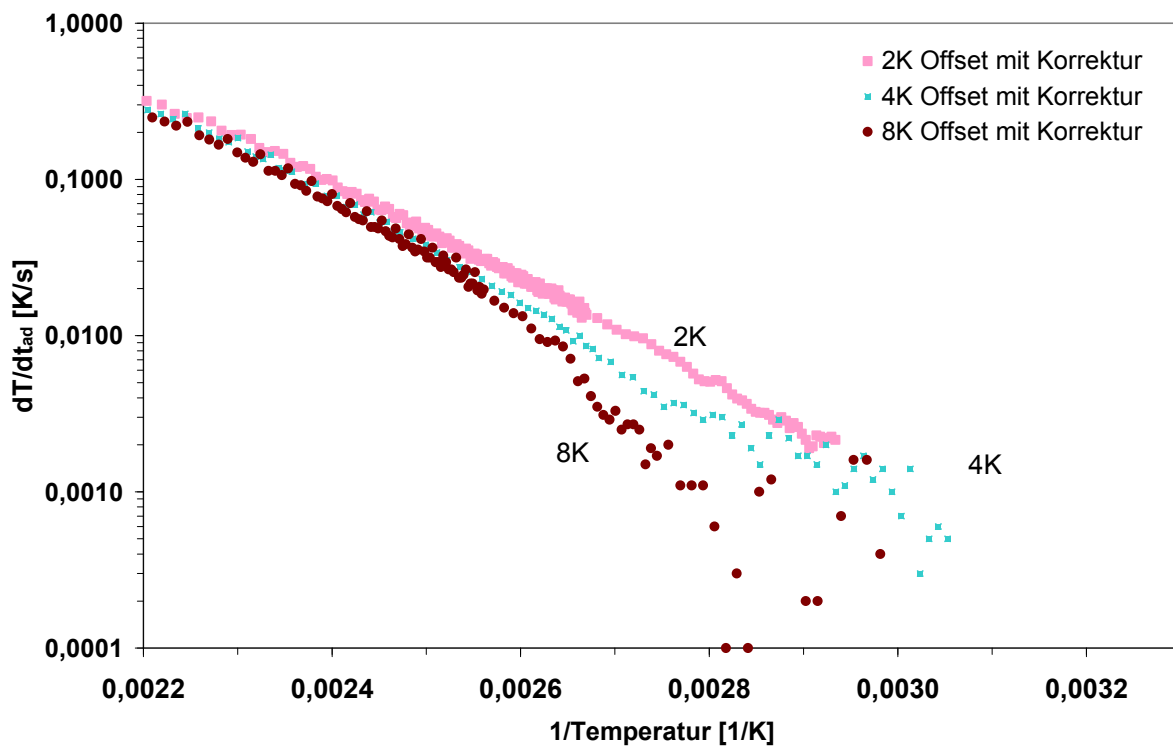


Abbildung 4.3.2.2.2-12: Vergleich: korrigierter Temperaturanstieg überadiabater Versuche mit TiO5 benetzte LDX-Packung, T Offset 2 – 8 K, Starttemperatur 40 °C

4.3.3 Verdunstung

Experimentelle Untersuchungen

Für eine Bewertung der Verdunstung des TiO₂ wurden Proben mit einer Thermowaage/TGA untersucht und der Gewichtsverlust bewertet (siehe Kapitel 9.3). Um den Einfluss der Reaktion mit dem Luftsauerstoff festzustellen, wurden auch Messungen mit Stickstoff durchgeführt.

4.3.3.1 Fettsäure/Stickstoff

In Abbildung 4.3.3.1-1 wird das Ergebnis eines beispielhaften TGA-Versuches mit Stickstoff als Spülgas wiedergegeben. Die Versuchsbedingungen waren:

- Standard-Aluminiumtiegel ohne Stift (40 µl) mit gelochtem Deckel (Anordnung entsprechend DSC-Versuche)
- Temperaturanstiegsrate 2 K/min von 30 bis 450 °C
- Einwaage 3,1 mg

Wird Stickstoff als Spülgas verwendet, dann findet bis 170 °C nur eine sehr geringe Verdunstung statt. Ab 200 °C steigt die Verdunstung deutlich an. Bei 270 °C ist TiO₂ nahezu vollständig verdunstet.

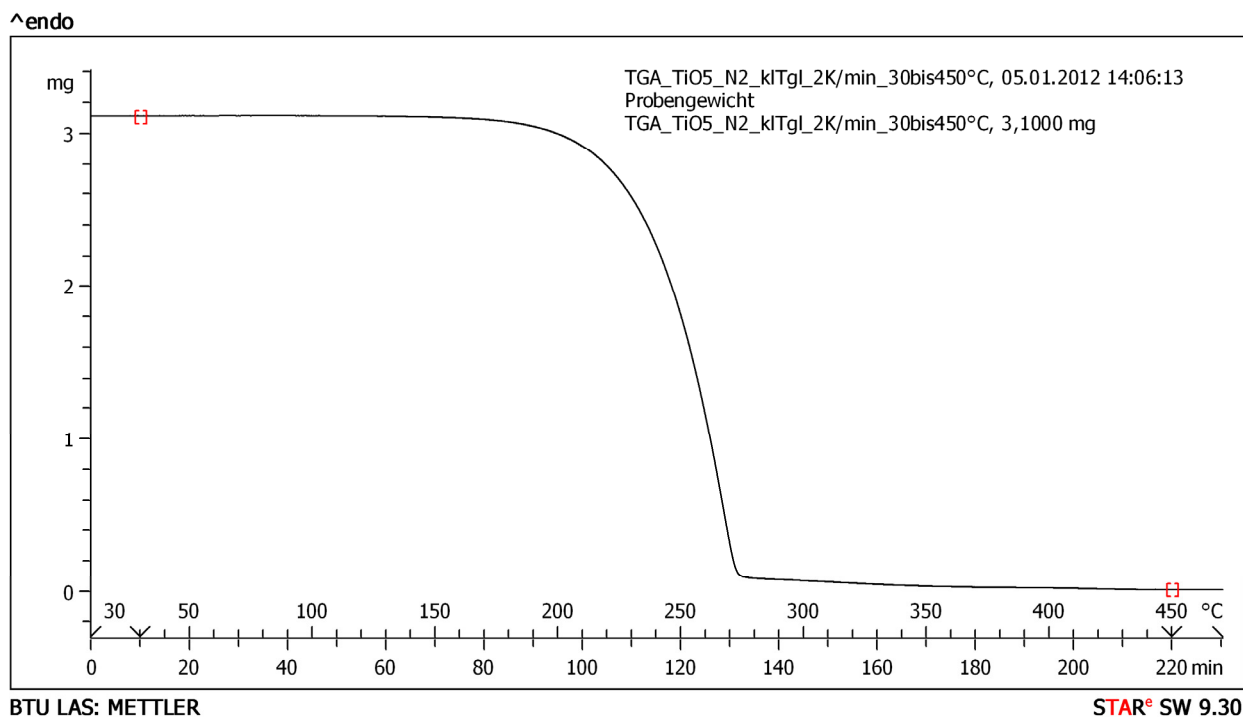


Abbildung 4.3.3.1-1: Versuch mit TiO₂; Spülgas Stickstoff

4.3.3.2 Fettsäure/Sauerstoff

In Abbildung 4.3.3.2-1 wird das Ergebnis eines beispielhaften TGA-Versuches mit Sauerstoff als Spülgas wiedergegeben. Die Versuchsbedingungen waren:

- Standard-Aluminiumtiegel ohne Stift (40 µl) mit gelochtem Deckel (Anordnung entsprechend DSC-Versuche)
- Temperaturanstiegsrate 2 K/min von 30 bis 450 °C
- Einwaage 2,8 mg TiO₅

Im Temperaturbereich von 140 – 170 °C nimmt das Gewicht geringfügig zu. Mit zunehmender Temperatur sinkt das Gewicht zunächst stärker als unter Stickstoffatmosphäre.

Bei 200 °C war der Masseverlust unter Sauerstoffatmosphäre 0,3 mg (Einwaage ca. 2,8 mg), während er bei der gleichen Temperatur unter Stickstoffatmosphäre 0,1 mg (Einwaage ca. 3,1 mg) betrug. Der unterschiedliche Masseverlust könnte auf Verdunsten von Wasser, welches bei der Reaktion mit Sauerstoff gebildet wurde, zurückzuführen sein.

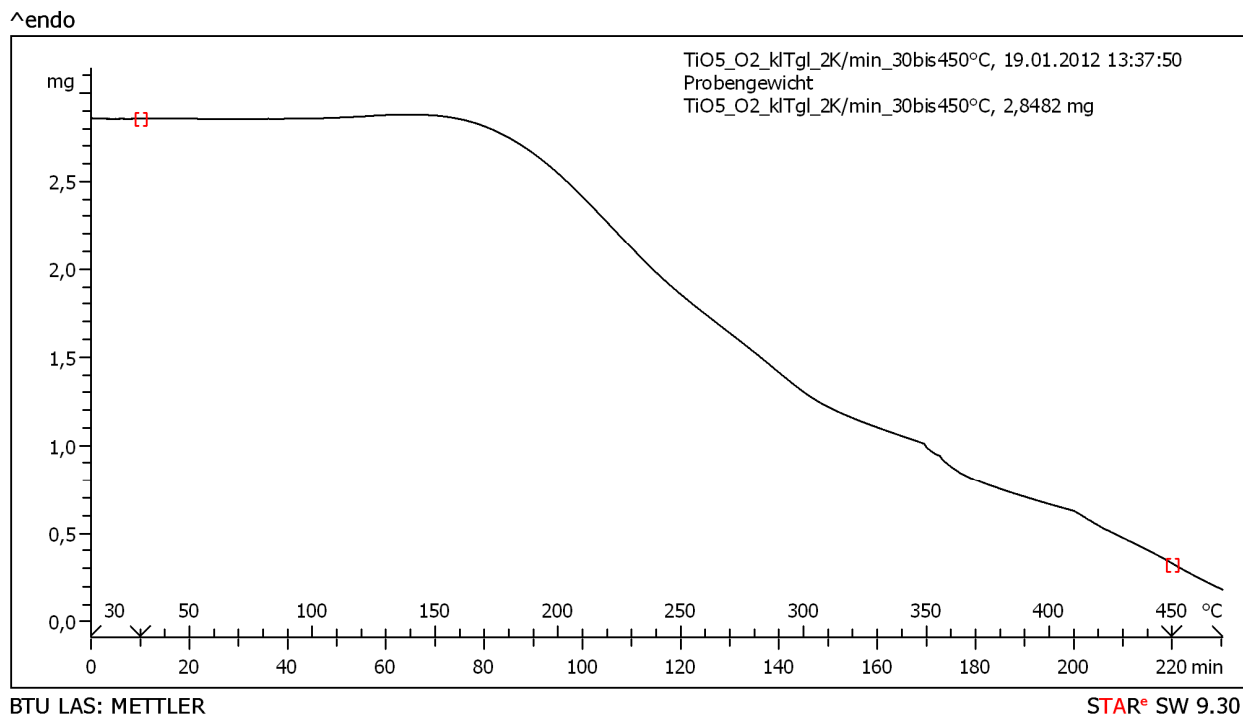


Abbildung 4.3.3.2-1: Versuch mit TiO₅; Spülgas Sauerstoff

Im Bereich höherer Temperaturen (> 210 °C) sinkt das Gewicht in Sauerstoffatmosphäre deutlich geringer als in Stickstoffatmosphäre. Unter Sauerstoffatmosphäre war bei 270 °C ca. 50 %

der Ausgangsmasse verdunstet. Demgegenüber war bei dieser Temperatur unter Stickstoffatmosphäre die gesamte Probemenge bereits verdunstet.

Dieser Befund lässt sich durch Umwandlung der Fettsäure TiO₅ in schwerer flüchtige Produkte erklären.

4.3.3.3 Fettsäure/Luft

In Abbildung 4.3.3.3-1 ist ein Versuchsablauf mit einem Temperaturstufenprofil wiedergegeben, wobei die Probe jeweils eine Stunde bei einer konstanten Temperatur gehalten wurde. Dabei wurde die Gewichtsänderung aufgezeichnet. Die Temperaturänderung beträgt jeweils 10 °C. Versuchstechnisch bedingt wurde der Tiegel nach dem 140 °C-Schritt aus der TGA entfernt und bei 150 °C wieder eingesetzt und das Stufenprofil fortgesetzt.

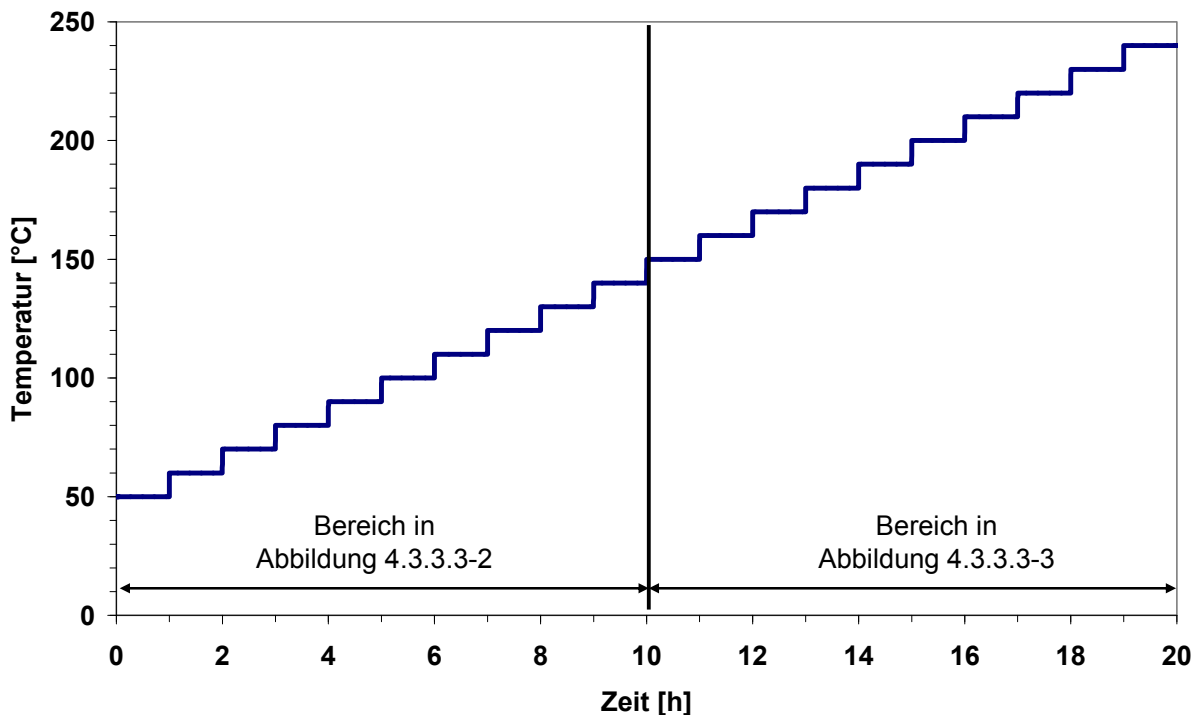


Abbildung 4.3.3.3-1: Stufenprofil der Temperatur der TGA-Versuche

In den Abbildungen 4.3.3.3-2 und 4.3.3.3-3 wird jeweils ein TGA-Versuchsergebnis mit synthetischer Luft und im Vergleich dazu ein Versuchsergebnis mit Stickstoff als Spülgas wiedergegeben. Die Versuchsbedingungen waren dabei: Spülgas (50 ml/min), Aluminiumoxidtiegel ohne

Deckel (900 μ l, $D_{\text{Tiegel}} = 10$ mm, $H_{\text{Tiegel}} = 11$ mm) Anfangsmasse TiO₅ m = 140,6 mg, Tiegel-
füllstand ca. 1 mm.

Bei dem Einsatz von synthetischer Luft als Spülgas erfolgte eine Gewichtszunahme von 140,6 mg auf 140,9 mg bei 100 °C, danach verlief die Reaktion mit Gewichtsabnahme. Die bei synthetischer Luft in der Anfangsphase beobachtete leichte Gewichtszunahme ist bei dem Stickstoffversuch nicht zu beobachten. Hier sinkt kontinuierlich das Gewicht, bis die gesamte Probenmenge an TiO₅ verdunstet ist. Hingegen ist bei synthetischer Luft am Ende des Versuches (siehe Abbildung 4.3.3.3-3) noch das schwerer flüchtige Reaktionsprodukt im Tiegel verblieben (Restgewicht 59,22 mg). Der Tiegel war nach dem Versuch schwarz und klebte am Sensor fest.

Anmerkung: Im Anhang ist eine Nachrechnung der Verdunstung von TiO₅ für die Anteile Myristin- und Ölsäure dokumentiert.

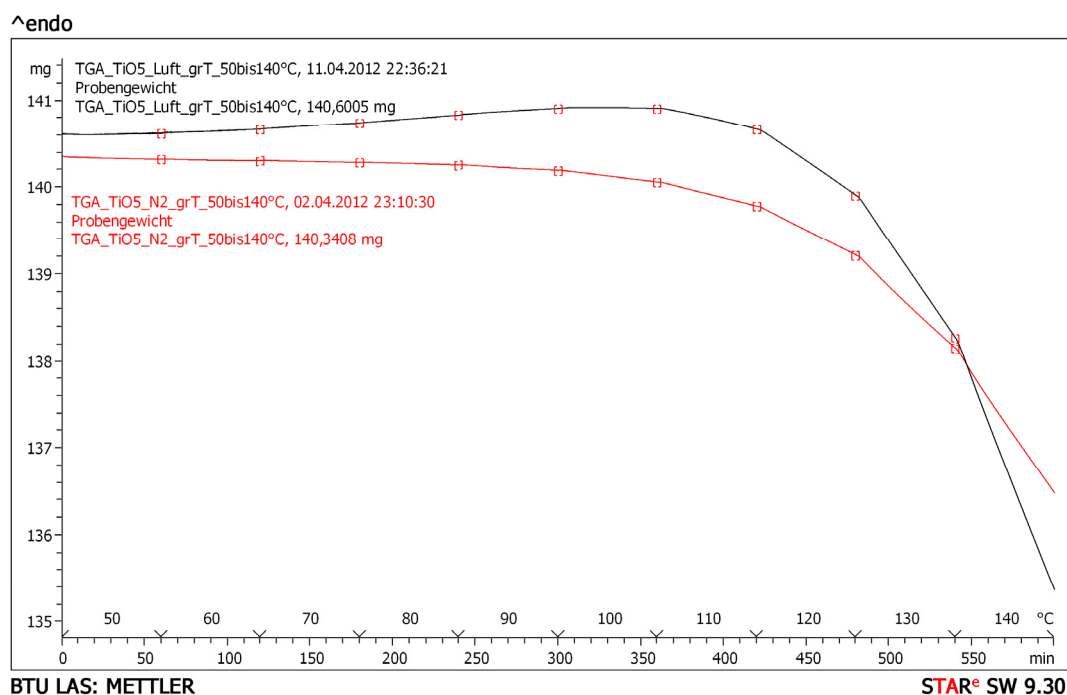


Abbildung 4.3.3.3-2: Vergleich TGA-Versuche mit TiO₅; Spülgas Stickstoff und synthetische Luft, Temperaturbereich 50 – 140 °C

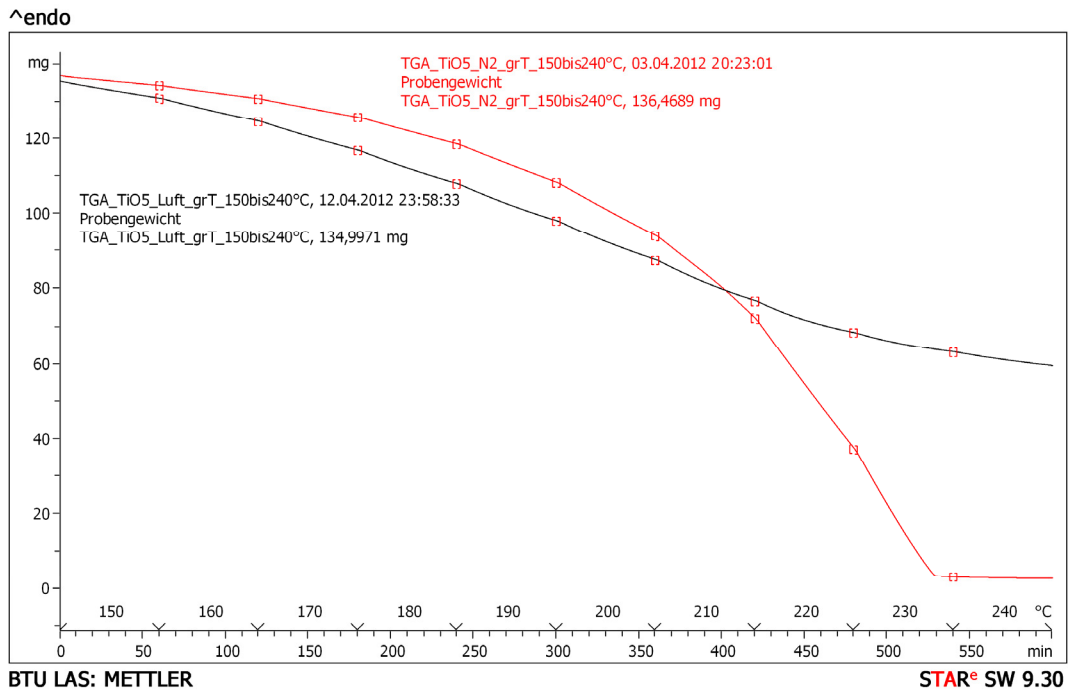


Abbildung 4.3.3.3-3: Vergleich TGA-Versuche mit TiO₅; Spülgas Stickstoff und synthetische Luft, Temperaturbereich 150 – 240 °C

4.4 Simulation der Selbstentzündung

4.4.1 Bilanzierung

Bei den dieser Arbeit zugrunde liegenden Bedingungen kommt es bis zum Eintritt der Selbstentzündung zu einer deutlichen Abnahme der Reaktanden. Daher sind neben der Energiebilanz zumindest auch die Stoffbilanzen einzubeziehen (Brindley 1998).

Hauptannahmen:

- ideale Vermischung der Flüssigkeitsphase (des Films) bzw. örtlich gleiche Konzentration
- thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der Flüssigkeitsphase im betrachteten Volumenelement
- Reaktion nur in der Flüssigkeitsphase (Basis: Reaktion im Film; Formalkinetik bis zur Selbstentzündung)
- Reaktion erster Ordnung jeweils für Fettsäuren und Sauerstoff
- keine Konvektion

4.4.1.1 Energiebilanz (S/L/G)

Wird eine Konvektion innerhalb der porösen Struktur ausgeschlossen, dann lassen sich die Bilanzräume für Feststoff (S), Flüssigkeit (L) und Gas (G) in einer Gleichung zusammenfassen. Der Wärmetransport in der benetzten porösen Struktur erfolgt dann ausschließlich durch Wärmeleitung.

zusätzliche Annahme:

- gleichmäßige Verteilung von Feststoff, Flüssigkeit und Gas in der porösen Struktur

Energiebilanz bei Kugelgeometrie (Basis Gesamtvolumen)

$$\bar{\rho}_\Sigma \cdot \bar{c}_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\lambda}_\Sigma \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \bar{q}_{V,R}^L \cdot \varepsilon^L - \bar{q}_{V,V}^L \cdot \varepsilon^G \quad (4.4.1.1-1)$$

Anfangsbedingungen: $T(t = 0) = T_a$

Randbedingungen: Oberfläche: $\pm \bar{\lambda} \cdot [\partial T / \partial r]_{r \pm r_0} = \dot{\alpha}_\Sigma^G \cdot (T_{r=r_0} - T_a) + \bar{q}_{V,A}^L \cdot \varepsilon_A^L$

Kern: $[\partial T / \partial r]_{r=0} = 0$

Die durch die Oxidation des Fettstoffes innerhalb der porösen Struktur (Steinwolle oder Packung) freiwerdende Wärme wird durch den Term $\bar{q}_{V,R}^L$ erfasst. Es wird angenommen, dass in dem hier betrachteten Übergang von der Selbsterwärmung zur Selbstentzündung Reaktionen in der Gasphase keine relevante Wärmefreisetzung zur Folge haben.

Die endotherme Verdunstung des Fettstoffes im Volumenelement geht über den Term $\bar{q}_{V,V}^L$ in die Bilanz ein.

An der äußeren Oberfläche der Probe ist die Verdunstung deutlich höher. Hier sind die Konzentrationsunterschiede dauerhaft sehr groß, da die Umgebungskonzentration nahezu Null ist. Der Stofftransport erfolgt hier konvektiv. Die Verdunstung an der äußeren Oberfläche wird über den Term $\bar{q}_{V,A}^L$ in der Randbedingung berücksichtigt.

Anmerkung:

Sobald Konvektion auftritt, ist die Gasphase separat zu bilanzieren.

4.4.1.2 Mengenzbilanz Flüssigkeit (Film) (L)

Durch Reaktion und Verdunstung verändert sich die Menge der Fettsäurekomponenten.

zusätzliche Annahmen:

- gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit auf der porösen Struktur
- $c_i^L(r, t) = \bar{c}_i^L(r, t)$ mittlere Konzentration

Mengenzbilanz bei Kugelgeometrie (Basis Flüssigkeitsvolumen)

$$\frac{\partial c_i^L(r, z, t)}{\partial t} = \dot{D}_i^L \cdot \left(\frac{\partial^2 c_i^L}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_i^L}{\partial r} \right) - \dot{r}_{FS,i}^L - \dot{m}_{V,V,i} \cdot \varepsilon^G / \varepsilon^L \quad (4.4.1.2-1)$$

Anfangsbedingungen: $c_i^L(r) = c_{i,0}^L$

Randbedingungen:

$$r = 0 \quad \frac{\partial c_i^L}{\partial r} = 0$$

$$r = r_0 \quad \dot{D}_i^L \cdot \frac{\partial c_i^L(r_0, t)}{\partial r} = -\dot{\beta}_i^G \cdot (c_{i,p}^G - c_{i,B}^G)$$

Da die Bilanzierung für den Flüssigkeitsfilm erfolgt, wird die auf das Gasvolumen bezogene Größe $\dot{m}_{v,v,i}$ mit dem Volumenanteil des Gases ε^G multipliziert und durch den Volumenanteil der Flüssigkeitsphase ε^L dividiert.

Die betrachteten Komponenten sind:

- a) Komponenten des Fettsäuregemisches mit den höchsten Anteilen ($i = 1 - 3$)
- b) Reaktionsprodukt der ersten formalen Reaktion ($i = 4$)

Annahmen: keine Reaktion, geringe Verdunstung

4.4.1.3 Mengenzbilanz Gasphase (G)

Es werden folgende Aspekte, die zu einer Konzentrationsänderung in der Gasphase führen, berücksichtigt:

Organische Komponenten

Zur Verdunstung der flüssigen Phase im Volumenelement:

- Die Verdunstungsrate $\dot{m}_{v,v,i}$ ist allgemein abhängig vom Konzentrationsunterschied in der Gasphase und dem Stoffübergangskoeffizienten.
- In dieser Arbeit wird im betrachteten Volumenelement thermodynamisches Gleichgewicht angenommen, so dass $\dot{m}_{v,v,i}$ direkt aus der Ableitung der maximalen Konzentrationsänderung nach der Zeit folgt: $\dot{m}_{v,v,i} = \partial(c_{FS,i}^G) / \partial t = (c_{i,p}^G - c_i^G) / \Delta t$.
- Da bei den in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen größere Temperaturänderungen auftreten, wird die Bilanzierung der Gasphase auf Basis der Massenanteile umgesetzt. Die Gaskonzentrationen werden nach Lösung der Mengenzbilanz auf Basis der örtlichen Massenanteile und der örtlichen Gesamtkonzentration berechnet:

$$c_i^G = c_{\Sigma}^G(T) \cdot \zeta_i^G \quad \text{mit} \quad c_{\Sigma}^G(T) = \sum_i c_{FS,i}^G + c_{Pr od}^G + c_{O_2}^G$$

Zur Reaktion

Die Bilanzierung erfasst die Reaktion in der Gasphase formell mit. In dieser Arbeit wird dieser Term jedoch nicht berücksichtigt.

Die betrachteten Komponenten sind:

- a) Komponenten des Fettsäuregemisches (Ti05) mit den höchsten Anteilen ($i = 1 - 3$)
- b) Reaktionsprodukt der betreffenden Formalkinetik ($i = 4$)
- c) Sauerstoff

Mengenbilanz bei Kugelgeometrie (Basis Gasvolumen)

Fettsäuren

$$c_{\Sigma}^G(T) \cdot \frac{\partial \zeta_i^G}{\partial t} = \dot{D}_i^G \cdot c_{\Sigma}^G(T) \cdot \left(\frac{\partial^2 \zeta_i^G}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \zeta_i^G}{\partial r} \right) - \dot{m}_{v,v,i} - [\dot{r}_{R,i}^G] \quad (4.4.1.3-1)$$

Anfangsbedingungen: $\zeta_i^G(r) = 0$

Randbedingungen:

$$r = 0 \quad \frac{\partial \zeta_i^G}{\partial r} = 0$$

$$r = r_0 \quad \dot{D}_i^G \cdot \frac{\partial \zeta_i^G(r_0, t)}{\partial r} = -\dot{\beta}_i^G \cdot (\zeta_{i,p}^G - \zeta_{i,B}^G)$$

Der Verdunstungsterm $\dot{m}_{v,v,i}$ und der Reaktionsterm $\dot{r}_{R,i}^G$ sind auf das Gasvolumen bezogen.

Zurzeit wird $\dot{r}_{R,i}^G$ noch nicht berücksichtigt.

Reaktionsprodukt

$$c_{\Sigma}^G(T) \cdot \frac{\partial \zeta_i^G}{\partial t} = \dot{D}_i^G \cdot c_{\Sigma}^G(T) \cdot \left(\frac{\partial^2 \zeta_i^G}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \zeta_i^G}{\partial r} \right) - \dot{m}_{v,v,i} \quad (4.4.1.3-2)$$

Anfangsbedingungen: $\zeta_i^G(r) = 0$

Randbedingungen:

$$r = 0 \quad \frac{\partial \zeta_i^G}{\partial r} = 0$$

$$r = r_0 \quad \dot{D}_i^G \cdot \frac{\partial \zeta_i^G(r_0, t)}{\partial r} = -\dot{\beta}_i^G \cdot (\zeta_{i,p}^G - \zeta_{i,B}^G)$$

Der Verdunstungsterm $\dot{m}_{v,v,i}$ ist auf das Gasvolumen bezogen.

Sauerstoff

Zur Reaktion

- Die Sauerstoffbilanz berücksichtigt in dieser Arbeit nur die Reaktion in der flüssigen Phase des Volumenelements $\dot{r}_{R,O_2}^G < 0$.

$$c_{\Sigma}^G(T) \cdot \frac{\partial \zeta_{O_2}^G}{\partial t} = \dot{D}_i^G \cdot c_{\Sigma}^G(T) \cdot \left(\frac{\partial^2 \zeta_{O_2}^G}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \zeta_{O_2}^G}{\partial r} \right) + \dot{r}_{R,O_2}^G \quad (4.4.1.3-3)$$

$$\dot{r}_{R,O_2} = \tilde{M}_{O_2} \cdot \varepsilon^L / \varepsilon^G \cdot \sum_i \left(\nu_{O_2} \cdot \dot{r}_{R,i}^L / \tilde{M}_{FS,i} \right) + \left[\tilde{M}_{O_2} \cdot \sum_i \left(\nu_{O_2} \cdot \dot{r}_{R,i}^G / \tilde{M}_{FS,i} \right)_i \right] \quad (4.4.1.3-4)$$

Anfangsbedingungen: $c_{O_2}^G(r) = c_{O_2,0}^G$

Randbedingungen:

$$r = 0 \quad \frac{d\zeta_{O_2}^G}{dr} = 0$$

$$r = r_0 \quad \dot{D}_{O_2}^G \cdot \frac{\partial \zeta_{O_2}^G(r_0, t)}{\partial r} = \dot{\beta}_{O_2}^G \cdot (\zeta_{O_2,R}^G - \zeta_{O_2,B}^G)$$

Anmerkung:

Die durch Temperaturänderung bedingte Konzentrationsänderung wird nach jedem Iterationsschritt separat berechnet.

4.4.2 Simulationsverfahren

4.4.2.1 Crank-Nicolson-Verfahren

Das Crank-Nicolson-Verfahren wurde 1947 von Crank und Nicolson entwickelt (Crank 1947). Es basiert auf einer Finiten-Differenzen-Methode (FDM). Dabei wird das Modellgebiet, für das die Gleichung gelten soll, in eine endliche Anzahl Gitterpunkte unterteilt. An diesen Gitterpunkten wird der Differentenquotient der Gleichung berechnet. Das Crank-Nicolson-Verfahren ist eine Kombination aus dem expliziten und impliziten Euler-Verfahren. Für jeden Zeitschritt ist ein Gleichungssystem zu lösen.

Zentrale Aspekte des Differenzenverfahrens werden nachfolgend am Beispiel der eindimensionalen Wärmeleitgleichung erörtert. Die Strecke ist in äquidistante Längenabschnitte Δx untergliedert. Der Parameter i kennzeichnet den Ort und der Parameter n den Zeitschritt Δt .

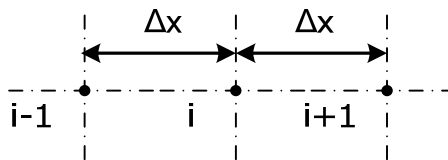


Abbildung 4.4.2.1-1: Gitter für das Crank-Nicolson-Verfahren

Die partielle Differentialgleichung für eindimensionale Wärmeleitung lautet:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4.4.2.1-1)$$

Die im Zeitschritt Δt eintretende Temperaturänderung wird über die Änderung der Temperaturen von aktueller Zeit (n) bis zum nächsten Zeitschritt ($n + 1$) beschrieben.

$$\frac{\partial T}{\partial t} \approx \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} \quad (4.4.2.1-2)$$

Für die zweite Ableitung der örtlichen Temperaturänderung führt das Differenzenverfahren zu folgendem Ansatz:

$$\frac{\partial T}{\partial x} \approx \frac{T_{i-1}^n + 2 \cdot T_i^n + T_{i+1}^n}{\Delta x^2} \quad (4.4.2.1-3)$$

Die betreffende Wärmeleitgleichung in Differenzenschreibweise lautet:

$$\frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = \dot{a} \cdot \frac{T_{i-1}^n + 2 \cdot T_i^n + T_{i+1}^n}{\Delta x^2} \quad (4.4.2.1-4)$$

Wird $b = \dot{a} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x^2}$ gesetzt und die Gleichung umgestellt, erhält man für die Temperatur des nächsten Zeitschrittes:

$$T_i^{n+1} = b \cdot (T_{i-1}^n + T_{i+1}^n) + (1 - 2 \cdot b) \cdot T_i^n \quad (4.4.2.1-5)$$

Die Umsetzung dieses Verfahrens für alle Gitterpunkte führt zu einem linearen Gleichungssystem, wobei an den Rändern die jeweiligen Randbedingungen zu beachten sind. Das Lösungsverfahren startet mit den vorgegebenen Anfangsbedingungen ($n = 1$).

4.4.2.2 Alternating direction implicit procedure (ADIP)

Für mehrdimensionale Betrachtungen wurden mehrere Methoden entwickelt. Das Crank-Nicolson-Verfahren ist auch nutzbar, jedoch müssen komplexe Gleichungssysteme gelöst werden. In dieser Arbeit wird das von Douglas (Douglas 1956) entwickelte Verfahren „Alternating direction implicit procedure“ angewandt. Es werden dabei die Differenzgleichungen der jeweiligen Richtung (x-, y-Richtung) einzeln aufgestellt und nacheinander gelöst. Der Zeitschritt wird dafür in zwei halbe Zeitschritte geteilt. Zunächst wird erst das Gleichungssystem der x-Richtung mit ersten halben Zeitschritten und anschließend das Gleichungssystem der y-Richtung mit dem zweiten halben Zeitschritten gelöst.

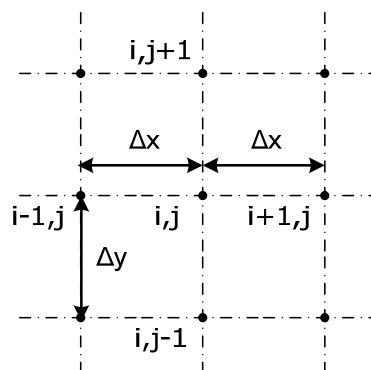


Abbildung 4.4.2.2-1: Gitter für das ADIP-Verfahren

Beispiel: zweidimensionale Wärmeleitung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \dot{a} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \dot{a} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (4.4.2.2-1)$$

In der ersten Hälfte des Zeitschrittes werden die Effekte in der x-Richtung einbezogen.

$$\frac{T_{i,j}^{n+1/2} - T_{i,j}^n}{\Delta t / 2} = \dot{a} \cdot \frac{T_{i-1,j}^n + 2 \cdot T_{i,j}^n + T_{i+1,j}^n}{\Delta x^2} \quad (4.4.2.2-2)$$

Das so entstandene Gleichungssystem wird gelöst und bildet die Grundlage der zweiten Hälfte des Zeitschrittes, in den die Effekte der y-Richtung einbezogen werden.

$$\frac{T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j}^{n-1/2}}{\Delta t / 2} = \dot{a} \cdot \frac{T_{i,j-1}^{n-1/2} + 2 \cdot T_{i,j}^{n-1/2} + T_{i,j+1}^{n-1/2}}{\Delta y^2} \quad (4.4.2.2-3)$$

Am Ende der Berechnung liegen die Temperaturprofile zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ vor.

4.5 Bewertung der Selbstentzündungstemperatur technischer Systeme am Beispiel Steinwolle/TiO₂ und Gewebepackungen/TiO₂

4.5.1 Kriterienmethode

Die Bewertung der Selbstentzündung technischer Systeme auf Basis von isoperibolen Versuchen kann entweder auf grafische Weise oder durch rechnerische Extrapolation erfolgen. Die Grundlagen zu beiden Verfahren wurden im Kapitel 3.6.1 erörtert.

4.5.1.1 Isoperibole Versuche und grafische Extrapolation

Die grafische Extrapolation erfolgt mit Hilfe des Arrhenius-Diagramms oder des Pseudo-Arrhenius-Diagramms. Ein Beispiel wurde in Abbildung 3.6.1-2 dargestellt. Die kritischen Parameter kann man nach Gleichung 3.6.1-1 ermitteln. Die dafür benötigte Biot-Zahl kann entweder berechnet oder durch Simulation ermittelt werden.

Variante 1

Die Bewertungsgrundlage bildet das Arrhenius-Diagramm der Selbstentzündungsversuche (Abbildung 4.5.1.1-1). Entlang der Interpolationslinie in Abbildung 4.5.1.1-1 erfolgt die Extrapolation zu größeren Volumina. Die in Tabelle 4.5.1.1-1 angegebenen Biot-Zahlen und der Wärmeübergangskoeffizient wurden mit Hilfe von Simulationsrechnungen ermittelt und der kritische Thomas-Parameter $\delta_{kr, Th}$ anschließend nach Gleichung 3.4.1.1-5 berechnet.

Tabelle 4.5.1.1-1: Ergebnis der Extrapolation mittels Arrhenius-Diagramm ($\delta_{kr, Th}$ berechnet nach Gleichung 3.4.1.1-5, Biot-Zahl aus Simulation), Extrapolation fett

Volumen cm ³	SET °C	$\delta_{kr, Th}$ -	Biot-Zahl -	$\dot{\alpha}_\Sigma^G$ W/(m ² ·K)
8	114-115	1,00	1,49	12,7
125	80-84	1,35	2,56	8,7
240	75-77	1,45	3,03	8,3
1.000	60-63	1,63	4,06	6,9
10.000	40	1,92	6,90	5,3
100.000	20	2,13	11,3	4,1

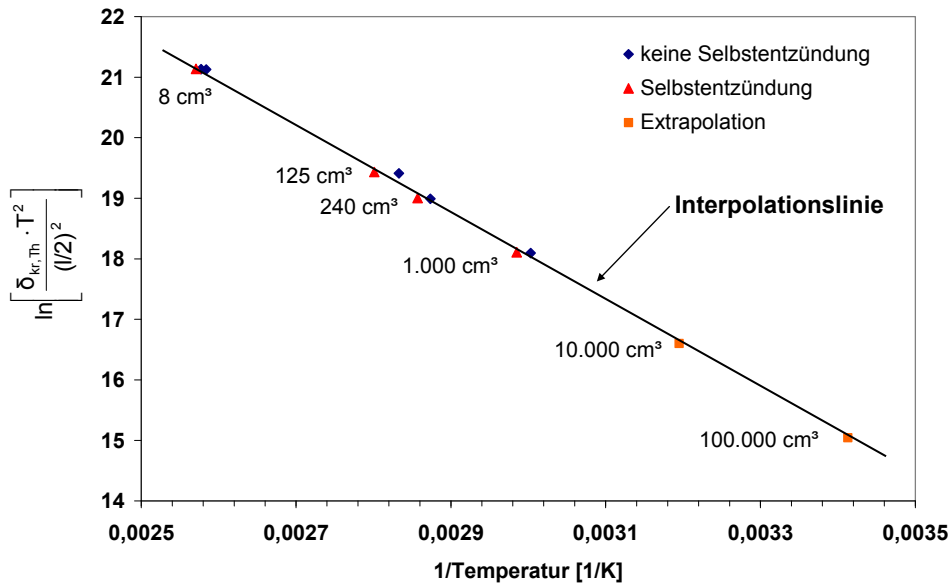


Abbildung 4.5.1.1-1: Arrhenius-Diagramm der SET-Versuche

Variante 2

Die Nutzung des Pseudo-Arrhenius-Diagramms (siehe Abbildung 4.5.1.1-2) ist eine zu Variante 1 alternative Vorgehensweise (siehe DIN 15188 (DIN 15188, 2007)). Hierbei kann man die SET ohne vorherige Berechnungen auf größere Volumina extrapolieren. Entlang der Interpolationslinie, welche durch die experimentell bestimmten SETs verläuft, erfolgt die Extrapolation. Die extrapolierten SETs entsprechen denen, die auch mit dem Arrhenius-Diagramm ermittelt wurden (siehe Tabelle 4.5.1.1-1).

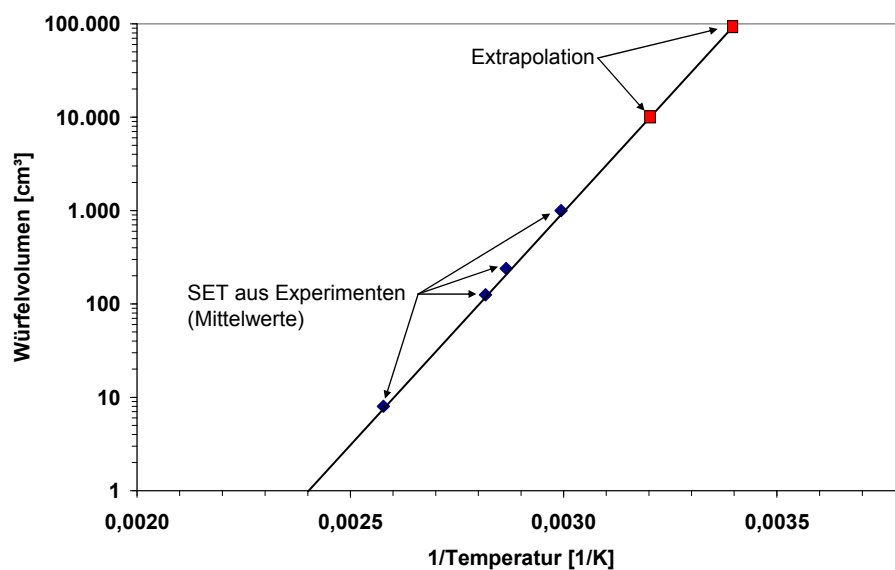


Abbildung 4.5.1.1-2: Pseudo-Arrhenius-Diagramm der SET-Versuche

4.5.1.2 Isoperibole Versuche und rechnerische Bewertung

Für eine rechnerische Bewertung muss die Gleichung 3.4.1.1-1 für das jeweilige Volumen bzw. den dafür charakteristischen Radius iterativ gelöst werden. Die dafür benötigten kinetischen Parameter sind aus den isoperibolen Experimenten, wie in Kapitel 3.4.1.1 beschrieben, zu bestimmen.

Unabhängig davon, welche Methodik benutzt wird, sollte man beachten, inwiefern die Messbedingungen im Labor auf die Umgebungsbedingungen im technischen Einsatz übertragbar sind. Sind diese nicht übertragbar, dann unterscheidet sich die extrapolierte SET von der tatsächlich auftretenden. Die SET in technischen Systemen kann z. B. bei reduziertem Sauerstofftransport höher als vorhergesagt sein. Die Selbstentzündung kann aber ggf. auch bei einer niedrigeren Temperatur als vorhergesagt auftreten, wenn die Verdunstung an der äußeren Oberfläche unterbunden wird (Labor – offenes System; Technik – geschlossenes System).

Mit Hilfe der in Kapitel 4.3.2.1.1 ermittelten kinetischen Parameter und unter Verwendung von Gleichung 3.4.1.1-1 wurde die SET für das System Steinwolle/Ti05 bestimmt. Die in Tabelle 4.5.1.2-1 fett dargestellten Ergebnisse der SET wurden berechnet.

Tabelle 4.5.1.2-1: Ergebnisse der rechnerischen Bewertung der SET für das System Steinwolle/Ti05

kinetische Parameter	Volumen cm ³	$\delta_{kr, Th}$ -	SET °C
Basis: 8 cm ³ /1.000 cm ³ Experimente (SET: 114,5 °C/61,5 °C) $\tilde{E} / \tilde{R} = 7.400 \text{ K}; \dot{k}_0^{0,Ord} = 9.920 \text{ 1/s}$	8	1,00	114,5
	125	1,35	82,7
	240	1,45	75,0
	1.000	1,63	61,5
	10.000	1,92	39,6
	100.000	2,13	20,5

Weitere Daten: $\varepsilon_{FS}^L = 0,126$; $\bar{c}_{p,\Sigma} = 1.533 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$; $\bar{\rho}_\Sigma = 171 \text{ kg/m}^3$; $\Delta h_{R,FS} = -3 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$;

$$\dot{\lambda}_\Sigma = \dot{\lambda}_{\text{Steinwolle/Ti05}} = 0,085 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$$

Da die rechnerische Methode und die grafische Methode die gleichen Basisdaten benutzen, sind die Ergebnisse auch nahezu gleich.

4.5.1.3 Überadiabate Versuche und rechnerische Bewertung

Für eine rechnerische Bewertung muss die Gleichung 3.4.1.1-1 für das jeweilige Volumen bzw. den dafür charakteristischen Radius iterativ gelöst werden. Die dafür benötigten kinetischen Parameter sind aus den überadiabaten Experimenten, wie in Kapitel 3.4.1.2 beschrieben, zu bestimmen. Es wurden Ergebnisse der Bestimmung der kinetischen Parameter für beide Benetzungen ($w = 1$ und $w = 2$) zur Berechnung genutzt. Für die Beschreibung der Selbstentzündung ist der mit 1. Abschnitt bezeichnete Bereich bei den Auswertungen der überadiabaten Versuche von Bedeutung. Der Vorfaktor für den Ansatz nullter Ordnung $\dot{k}_0^{0,Ord}$ wurde für eine Temperatur von 420 K bewertet.

Tabelle 4.5.1.3-1: Ergebnisse der rechnerischen Bewertung der SET für das System Steinwolle/TiO₂

kinetische Parameter	Volumen cm ³	SET °C
Basis: Experimente $w = 1$ $\tilde{E} / \tilde{R} = 7.150 \text{ K}$; $\dot{k}_0^* = 27.360 \text{ m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$ $\dot{k}_0^{0,Ord} = 3.260 \text{ 1/s}$ ($c_{O_2} \cdot c_{FS} / c_{FS,0} = 0,119 \text{ kg/m}^3$) bei 420 K	8	127
	125	91,8
	240	83,9
	1.000	68,7
	10.000	45,6
	100.000	24,9
Basis: Experimente $w = 2$ $\tilde{E} / \tilde{R} = 6.990 \text{ K}$; $\dot{k}_0^* = 11.880 \text{ m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$ $\dot{k}_0^{0,Ord} = 1.410 \text{ 1/s}$ ($c_{O_2} \cdot c_{FS} / c_{FS,0} = 0,1184 \text{ kg/m}^3$) bei 420 K	8	139
	125	101
	240	92,5
	1.000	76,3
	10.000	51,0
	100.000	29,4

Weitere Daten: $\varepsilon_{FS}^L = 0,126$; $\rho_{FS}^L = 900 \text{ kg/m}^3$; $\dot{\lambda}_\Sigma = \dot{\lambda}_{\text{Steinwolle/TiO}_2} = 0,085 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;

$$\Delta h_{R,FS} = -3 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$$

Generell liegen die extrapolierten SETs höher als die im Experiment ermittelten. Große Abweichungen liegen vor allem bei den kleinen Volumina vor. Die Extrapolationen auf Basis der Experimente mit größerer Benetzung ($w = 2$) zeigen große Abweichungen. Gründe hierfür wurden bereits am Ende des Kapitels 4.3.2.2.1 diskutiert.

4.5.2 Simulationsmethode

4.5.2.1 Isoperibole Versuche

4.5.2.1.1 Benetzte Steinwolle

In Tabelle 4.5.2.1-1 sind Simulationsergebnisse auf Basis der mit isoperibolen Versuchen ermittelten kinetischen Daten aufgeführt. Die ermittelten SETs liegen generell über den experimentell ermittelten SETs und auch über den in Kapitel 4.5.1.2 ermittelten SETs. Der Unterschied wird mit steigendem Volumen größer. Ein möglicher Grund kann der Einfluss der Sauerstoffkonzentration im Kern sein, der bei der Simulation berücksichtigt wird.

Tabelle 4.5.2.1-1: Ergebnisse der rechnerischen Extrapolation der SET für das System Steinwolle/Ti05

kinetische Parameter	Volumen cm ³	SET °C
Basis: 8 cm ³ /1.000 cm ³ Experimente (SET: 114,5 °C/61,5 °C) $\tilde{E}/\tilde{R} = 7.400 \text{ K}$; $\dot{k}_0^{0,Ord} = 9.920 \text{ 1/s}$ $\dot{k}_0^* = 60.000 \text{ m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$	8	114
	125	85
	240	79
	1.000	65
	10.000	44
	100.000	27

Weitere Daten: $\varepsilon_{FS}^L = 0,126$; $\rho_{FS}^L = 900 \text{ kg/m}^3$; $\bar{c}_{p,\Sigma} = 1.533 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$; $\bar{\rho}_\Sigma = 171 \text{ kg/m}^3$;

$$\Delta h_{R,FS} = -3 \cdot 10^6 \text{ J/kg}; \dot{\lambda}_\Sigma = \dot{\lambda}_{\text{Steinwolle/Ti05}} = 0,085 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$$

4.5.2.2 Überadiabate Versuche

4.5.2.2.1 Benetzte Steinwolle

In Tabelle 4.5.2.2-1 sind die Ergebnisse der rechnerischen Extrapolation der SET für das System Steinwolle/Ti05 mit kinetischen Parametern, welche mit Hilfe überadiabater Experimente gewonnen wurden, dargestellt. Die auf Basis der kinetischen Parametern aus Versuchen mit einer Benetzung von $w = 1$ ($\varepsilon_{FS}^L = 0,096$) simulierten SETs liegen etwas höher als die experimentell ermittelten SETs. Wird die Selbstentzündung mit den kinetischen Parametern aus überadiabaten Versuchen mit $w = 2$ ($\varepsilon_{FS}^L = 0,18$) simuliert, liegen die simulierten SETs teilweise deutlich über den experimentell ermittelten SETs.

Anmerkung:

Die unterschiedlichen Messbedingungen des überadiabaten Experiments ($\varepsilon_{FS}^L = 0,18$) und des isoperibolen Experiments ($\varepsilon_{FS}^L = 0,126$) führten dazu, dass die Annahme eines Sauerstoffkonzentrationsgradienten im Film bei $\varepsilon_{FS}^L = 0,18$ weniger erfüllt wird als bei $\varepsilon_{FS}^L = 0,126$.

Tabelle 4.5.2.2-1: Ergebnisse der rechnerischen Extrapolation der SET für das System Steinwolle/Ti05

kinetische Parameter	Volumen cm ³	SET °C
Basis: überadiabate Experimente w = 1 $\tilde{E}/\tilde{R} = 7.150 \text{ K}; \dot{k}_0^* = 27.360 \text{ m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$	8	119
	125	84
	240	78
	1.000	63
	10.000	41
	100.000	25
Basis: überadiabate Experimente w = 2 $\tilde{E}/\tilde{R} = 6.990 \text{ K}; \dot{k}_0^* = 11.880 \text{ m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$	8	131
	125	92
	240	83
	1.000	70
	10.000	48
	100.000	31

Weitere Daten: $\varepsilon_{FS}^L = 0,126$; $\rho_{FS}^L = 900 \text{ kg/m}^3$; $\bar{c}_{p,\Sigma} = 1.533 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$; $\bar{\rho}_\Sigma = 171 \text{ kg/m}^3$;

$$\Delta h_{R,FS} = -3 \cdot 10^6 \text{ J/kg}; \lambda_\Sigma = \lambda_{\text{Steinwolle/Ti05}} = 0,085 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$$

4.5.2.2.2 Benetzte Gewebepackungen

LEX-Packungen

Die mit den kinetischen Parametern, welche aus überadiabaten Experimenten ermittelt wurden, durchgeführten Simulationsrechnungen der SET der Packung ($V = 270 \text{ cm}^3$) stimmt mit der im isoperibolen Versuch ermittelten SET im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

Tabelle 4.5.2.2.2-1: Ergebnisse der rechnerischen Extrapolation der SET für das System LEX-Packung/Ti05

kinetische Parameter	Volumen cm ³	SET °C
$\tilde{E}/\tilde{R} = 8.569 \text{ K}; \dot{k}_0^* = 4,74 \cdot 10^6 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg})$	270	92
	1.000	79
	10.000	61
	100.000	46

Weitere Daten: $\varepsilon_{FS}^L = 0,035$; $\rho_{FS}^L = 900 \text{ kg/m}^3$; $\bar{c}_{p,\Sigma} = 632 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$; $\bar{\rho}_{\Sigma} = 336 \text{ kg/m}^3$;

$$\Delta h_{R,FS} = -3 \cdot 10^6 \text{ J/kg}; \dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{LEX/Ti05} = 0,35 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$$

LDX-Packungen

Die durch Simulation ermittelte SET der LDX-Packung liegt im gleichen Bereich wie die experimentell bestimmte SET.

Tabelle 4.5.2.2.2-2: Ergebnisse der rechnerischen Extrapolation der SET für das System LDX-Packung/Ti05

kinetische Parameter	Volumen cm ³	SET °C
$\tilde{E} / \tilde{R} = 9.530 \text{ K}; \dot{k}_0^* = 2,54 \cdot 10^7 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg})$	270	126
	1.000	114
	10.000	97
	100.000	77

Weitere Daten: $\varepsilon_{FS}^L = 0,03$; $\rho_{FS}^L = 900 \text{ kg/m}^3$; $\bar{c}_{p,\Sigma} = 582 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$; $\bar{\rho}_{\Sigma} = 471 \text{ kg/m}^3$;

$$\Delta h_{R,FS} = -3 \cdot 10^6 \text{ J/kg}; \dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{LDX/Ti05} = 0,55 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$$

5 Bewertung der angewandten Untersuchungsmethoden

5.1 Wärmetransport

Unbenetzte Steinwolle

Zur Überprüfung des Simulationsprogramms zur Ermittlung der Wärmetransportparameter wurde von Richter (Richter 2015) ein Zylinder aus unbenetzter Steinwolle vermessen und mit den Angaben im Datenblatt der Steinwolle (Rockwool 2013) verglichen.

Verwendetes Material: Zylinder Steinwolle

Dichte der Steinwolle $\rho_{\text{Steinwolle}} = 51,75 \text{ kg/m}^3$

Gewicht der Steinwolle $m_{\text{Steinwolle}} = 20,81 \text{ g}$

spezifische Wärmekapazität der Probe $\bar{c}_{p,\Sigma} = 840 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$

Abmessungen der Probe $D = 0,08 \text{ m}; H = 0,08 \text{ m}$

Bewertung der Wärmeleitfähigkeit

Aus dem Vergleich der Kerntemperaturfunktionen der Simulation und des Experimentes (siehe Abbildung 5.1-1) wurde folgender Wert für die Wärmeleitfähigkeit ermittelt:

$$\lambda_{\Sigma} = 0,05 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}.$$

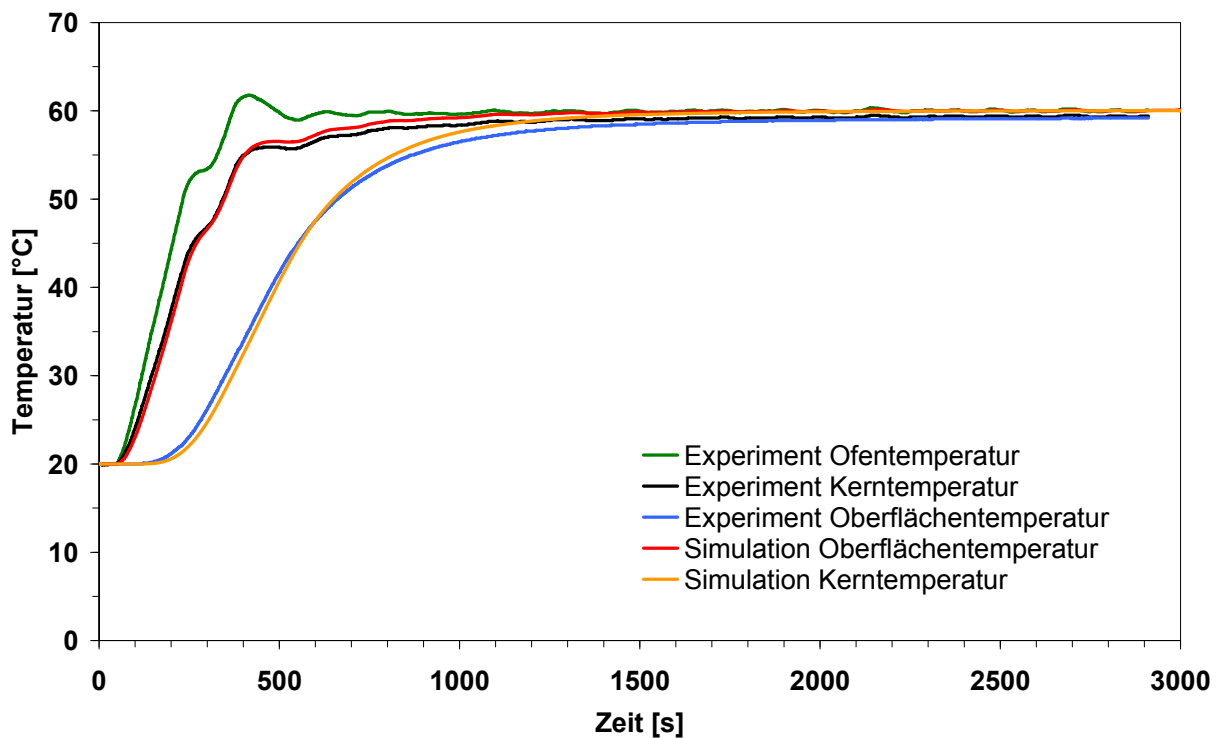


Abbildung 5.1-1: Vergleich Mess- und Simulationsergebnisse unbenetzter Steinwolle

Im Datenblatt der Steinwolle ist die Wärmeleitfähigkeit mit $\dot{\lambda} = 0,035 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ bei einer Rohdichte von $40 \text{ kg}/\text{m}^3$ und einer Temperatur von $10 \text{ }^\circ\text{C}$ angegeben. Unter weiterer Berücksichtigung des Einflusses der Dichte (die untersuchte Probe hatte eine höhere Dichte) und einer Extrapolation auf $10 \text{ }^\circ\text{C}$ folgt aus dem Messwert die dem Datenblatt zugrunde liegende Bedingungen: $\dot{\lambda}_{\text{exp,extr}} = 0,038 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

Unbenetzte Glaswolle

Zur weiteren Überprüfung des Simulationsprogramms zur Ermittlung der Wärmetransportparameter wurde ein Zylinder aus unbenetzter Glaswolle (siehe Kapitel 4.1.2.1) vermessen.

Verwendetes Material: Zylinder Glaswolle

Dichte der Steinwolle $\rho_{\text{Glaswolle}} = 16,6 \text{ kg}/\text{m}^3$

Gewicht der Steinwolle $m_{\text{Glaswolle}} = 60 \text{ g}$

spezifische Wärmekapazität der Probe $\bar{c}_{p,\Sigma} = 840 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$

Abmessungen der Probe $D = 0,17 \text{ m}; H = 0,16 \text{ m}$

Bewertung der Wärmeleitfähigkeit

Aus dem Vergleich der Kerntemperaturfunktionen der Simulation und des Experimentes (siehe Abbildung 5.1-2) wurde folgender Wert für die Wärmeleitfähigkeit ermittelt: $\dot{\lambda}_{\Sigma} = 0,042 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

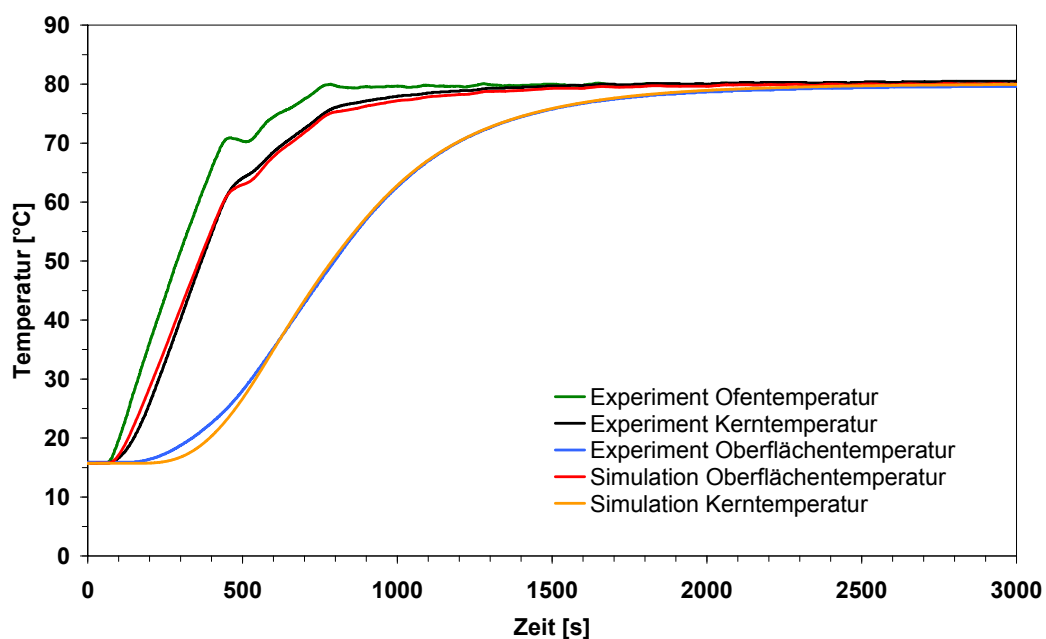


Abbildung 5.1-2: Vergleich Mess- und Simulationsergebnisse unbenetzter Glaswolle

Im Datenblatt (Isover 2014) der Glaswolle ist die Wärmeleitfähigkeit mit $\dot{\lambda} = 0,04 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ angegeben. Eine Extrapolation des experimentell ermittelten Wertes auf $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ergibt einen Wert von: $\dot{\lambda}_{\text{exp,extr}} = 0,04 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

5.2 Kinetik

Die Methodiken für die Bestimmung der kinetischen Parameter können untereinander verglichen werden und somit einen Anhaltspunkt für die Korrektheit der ermittelten Daten geben. Die aus isoperibolen Versuchen ermittelten kinetischen Parameter für benetzte Steinwolle wurden in Kapitel 4.5.1.2 für die Extrapolation auf größere Volumina genutzt. Die ermittelte SET liegt im gleichen Temperaturbereich wie die SET, welche mit den kinetischen Parametern aus überadiabaten Versuchen ermittelt wurden.

5.3 Validierung der Simulationsrechnung

Das Modell zur Simulation der Anfangsphase der Selbstentzündung ist in Kapitel 4.4.1 beschrieben.

Die Simulationen wurden in 1D durchgeführt. Da das vereinfachte Simulationsmodell auf Kugelgeometrie basiert, mussten die Daten der Experimente, bei denen die Proben Würfel bzw. im Fall der Packungen Zylinder waren, umgerechnet werden.

5.3.1 Benetzte Steinwolle

Die Geometriekorrektur wurde auf Basis des Verhältnisses des Frank-Kamenetskii-Parameters

vorgenommen: $\delta_{\text{kr,FK,Kugel}} / \delta_{\text{kr,FK,Würfel}} \approx r_{\text{Kugel}}^2 / (L/2)_{\text{Würfel}}^2$

Dadurch entstehen folgende Korrekturen der charakteristischen Länge und das Volumen:

$r_{\text{Kugel}}/(L/2)_{\text{Würfel}} = 1,15$ bzw. $V_{\text{Kugel}} = V_{\text{Würfel}} \cdot 0,66$

Für die folgenden Simulationen wurden die auf Basis der isoperibolen Experimente ermittelten kinetischen Daten zugrunde gelegt.

Wichtige Eingangsdaten der Simulation sind:

$$\varepsilon_{\text{FS},0}^{\text{L}} = 0,126; c_{\text{FS},0}^{\text{L}} = 900 \text{ kg/m}^3; \bar{c}_{\text{p},\Sigma} = 1.533 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}; \bar{\rho}_{\Sigma} = 171 \text{ kg/m}^3; \tilde{E} / \tilde{R} = 7.400 \text{ K};$$

$$\dot{k}_0 = 9.920 \text{ 1/s}; \Delta h_{\text{R,FS}} = -3 \cdot 10^6 \text{ J/kg}; \dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{\text{SW/Ti05}} = 0,085 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$$

Vergleich mit 8 cm³-Experiment:

Der Übergang von der Selbsterwärmung zur Selbstentzündung sowie der zeitliche Verlauf wurde für den 8 cm³-Würfel in guter Qualität abgebildet (siehe Abbildung 5.3.1-1). Die Abweichungen im Temperaturmaximum des Kerns lassen sich u. a. durch die Sensitivität des Experimentes in Abhängigkeit der Ofentemperatur erklären. Aus der Abbildung 4.2.1.4-1 geht beispielsweise hervor, dass bei einer Ofentemperatur von 115 °C bereits ein Temperaturmaximum von 200 °C erreicht wurde.

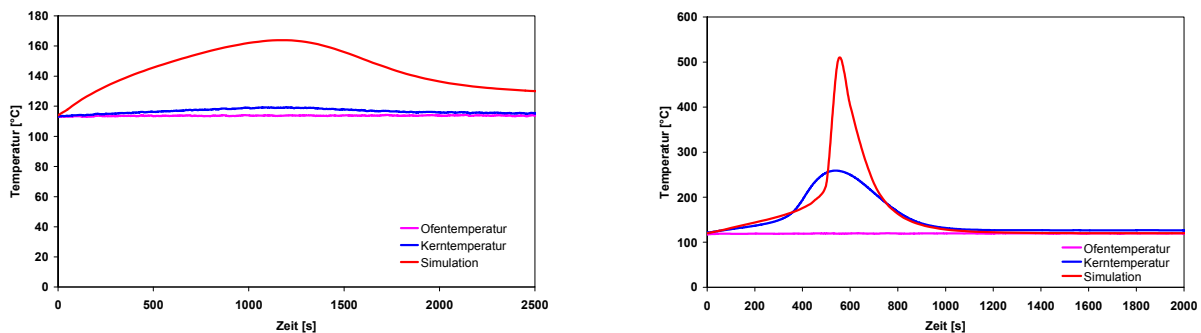


Abbildung 5.3.1-1: Vergleich Kerntemperatur Simulation/Experiment, Würfel 8 cm³ Steinwolle (Benetzung mit Lösemittel Steinwolle 0,52 g/Ti05 1,0 g), links: Ofentemperatur 114 °C; rechts: Ofentemperatur 120 °C

Vergleich mit 1.000 cm³-Experiment:

Auch bei einem Volumen von 1.000 cm³ wird der Übergang von der Selbsterwärmung zur Selbstentzündung durch die Simulation in guter Qualität beschrieben. Die Abweichungen im Temperaturmaximum bei der rechten Abbildung 5.3.1-2 lassen sich durch die Komplexität der ablaufenden chemischen Reaktion erklären. In der Simulation wird die vor der Selbstentzündung gültige Formalkinetik zugrunde gelegt. Dadurch ist im Bereich niedrigerer Temperaturen die simulierte Reaktionswärmeleistung höher als im Experiment. Sowohl die anfänglich überhöhte Temperaturentwicklung als auch die kürzere Dauer bis zur Wärmeexplosion lassen sich somit erklären.

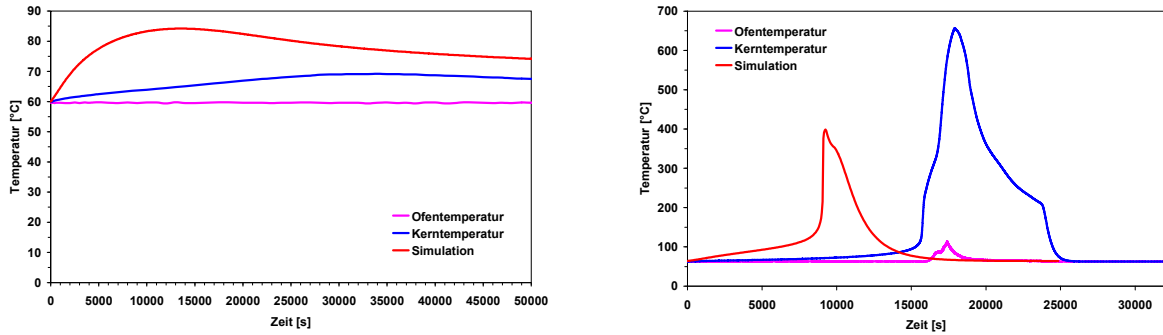


Abbildung 5.3.1-2: Vergleich Experiment/Simulation Kerntemperatur Steinwolle Würfel 1.000 cm³, Benetzung Ti05 mit mechanischem Verfahren (Steinwolle 57 g/Ti05 114 g); links: Ofentemperatur 60 °C; rechts: Ofentemperatur 64 °C

Die Berücksichtigung mehrerer Reaktionsschritte oder die Verwendung des autokatalytischen Reaktionsmodells, wie Brindley (Brindley 1999) es vorschlägt, würde das zeitliche Verhalten der Simulation verbessern.

5.3.2 Benetzte Gewebepackungen

Der der Packungsgeometrie ($D = 8$ cm, $H = 5,4$ cm) äquivalente Kugelradius wurde durch Simulation ermittelt. Der Radius der Kugel, die die gleiche SET wie die Packung hat, ist $r_{\text{Kugel}} = 3,76$ cm. Der Korrekturfaktor für das äquivalente Volumen ist damit sehr gering $V_{\text{Kugel}} = 1,02 \cdot V_{\text{Zylinder}}$.

Anmerkung:

Im Falle eines Zylinders mit $D = H$ führt die gleiche Methode zu einem Kugelradius von $r_{\text{Kugel}} = 4,32$ cm und einer Volumenkorrektur von $V_{\text{Kugel}} = 0,84 \cdot V_{\text{Zylinder}}$.

Vergleich: Simulationsergebnis vs. Experiment LEX-Packung

Wichtige Eingangsdaten der Simulation sind:

$$\varepsilon_{\text{FS},0}^L = 0,035; c_{\text{FS},0}^L = 900 \text{ kg/m}^3; \bar{c}_{p,\Sigma} = 632 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}; \bar{\rho}_{\Sigma} = 336 \text{ kg/m}^3; \tilde{E}/\tilde{R} = 8.560 \text{ K};$$

$$\dot{k}_0^* = 4,74 \cdot 10^6 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg}); \Delta h_{\text{R,FS}} = -3 \cdot 10^6 \text{ J/kg}; \dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{\text{LEX/Ti05,50}^\circ\text{C}} = 0,35 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$$

Der Übergang von einer Selbsterwärmung zur Selbstentzündung wird durch die Simulation gut abgebildet. Die maximalen Kerntemperaturen unterscheiden sich jeweils nicht allzu stark in der

Höhe, aber jedoch in der Zeit. Die Abweichungen im zeitlichen Verlauf lassen sich auf das vereinfachte Reaktionsmodell zurückführen, das die anfänglichen Reaktionen nicht berücksichtigt.

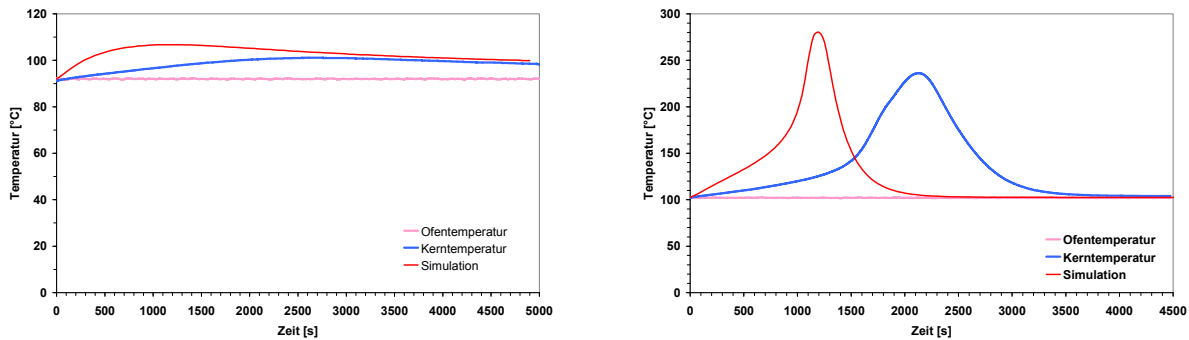


Abbildung 5.3.2-1: Links: Ofentemperatur = 92 °C, maximale Kerntemperatur im Experiment 101 °C, maximale Kerntemperatur in der Simulation 106 °C
Rechts: Ofentemperatur = 102 °C, maximale Kerntemperatur im Experiment 235 °C, maximale Kerntemperatur in der Simulation 285 °C

Vergleich: Simulationsergebnis vs. Experiment LDX-Packung

Wichtige Eingangsdaten der Simulation sind:

$$\varepsilon_{FS,0}^L = 0,03; c_{FS,0}^L = 900 \text{ kg/m}^3; \bar{c}_{p,\Sigma} = 582 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}; \bar{\rho}_{\Sigma} = 471 \text{ kg/m}^3; \tilde{E}/\tilde{R} = 9.530 \text{ K};$$

$$\dot{k}_0^* = 2,54 \cdot 10^7 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg}); \Delta h_{R,FS} = -3 \cdot 10^6 \text{ J/kg}; \dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{LDX/Ti05,50^{\circ}\text{C}} = 0,55 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$$

Bei den LDX-Packungen wird der Übergang von einer Selbsterwärmung zur Selbstentzündung bei leicht veränderten Bedingungen gut abgebildet (siehe Abbildung 5.3.2-2). Die Ofentemperaturen liegen in der Simulation niedriger als im Experiment.

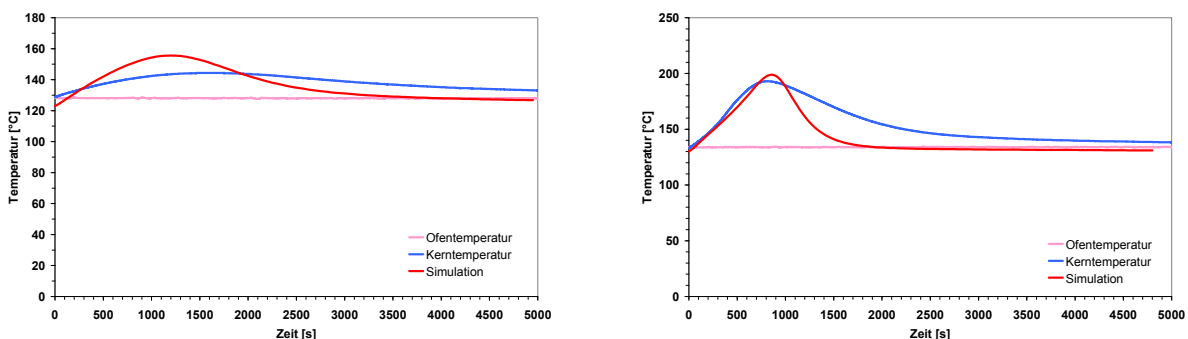


Abbildung 5.3.2-2: Links: Experiment: Ofentemperatur = 128 °C, Simulation: Ofentemperatur = 123 °C
Rechts: Experiment: Ofentemperatur = 135 °C, Simulation: Ofentemperatur = 129 °C

Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der Struktur der Packung und den in der Simulation nicht abgebildeten Effekten auf der Oberfläche in der LDX-Packung. Im Vergleich zur LEX-Packung sind die Schichtdicken des Ti05 ungefähr doppelt so groß. Bei der Simulation wird von einer Volumenreaktion ausgegangen. Mit steigender Schichtdicke nimmt aber die Sauerstoffkonzentration im Film ab. Dies hat wiederum Auswirkungen auf die Reaktion. Daneben ist zu berücksichtigen, dass im Experiment aufgrund der größeren Struktur der LDX-Packung ein konvektiver Wärmetransport vorliegt.

5.4 Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur

Ein Vergleich mit SET-Werten für das System Steinwolle/Fettsäure Ti05 aus der Veröffentlichung von Witt (Witt1 1994) zeigt sehr gute Übereinstimmungen. Bei Witt wurden die Steinwolleproben mit der mechanischen Methode benetzt. Es lagen höhere Benetzungsverhältnisse vor als in dieser Arbeit (bei Witt $w = 3$, hier $w = 2$).

Tabelle 5.4-1: Vergleich SET für benetzte Steinwolle aus dieser Arbeit mit SET aus Literatur (Witt1 1994)

Volumen cm ³	SET °C	SET bei Witt °C
8	114	112
125	80	81
1.000	60	60

5.5 Validierung

5.5.1 Benetzte Steinwolle

Validierung Kriterienmethode

Die kinetischen Daten wurden gemäß Kapitel 4.3.2.1.1 anhand der SET-Bewertung für den 8 cm³-Würfel (SET = 114,5 °C ± 0,5 °C) und den 1.000 cm³-Würfel (SET = 61,5 °C ± 1,5 °C) ermittelt.

Die Simulationsergebnisse sind in Tabelle 5.5.1-1 den Messergebnissen gegenübergestellt.

Tabelle 5.5.1-1: Experimentelle SET im Vergleich mit der SET aus Simulationsrechnungen

Experiment		Simulation ^{a)}	
Länge/2 m	SET °C	Radius m	SET °C
0,010	114-115	0,012	114,5
0,025	80-84	0,029	82,3
0,031	75-77	0,036	75,6
0,050	60-63	0,058	61,8

^{a)} Simulation für Kugel ($V_{\text{Kugel}} = 0,8 \cdot V_{\text{Würfel}}$)

Diskussion:

- Da der Wert des Konzentrationsterms mit Hilfe eines SET-Experimentes ermittelt wurde, liegen die simulierten SETs nahe an den experimentell ermittelten Werten. Die geringe Abweichung zeigt, dass die Aktivierungsenergie ($\tilde{E}/\tilde{R} = 7.400 \text{ K}$) und der Wärmeübergangskoeffizient des Gesamtsystems α_{Σ}^G den experimentellen Bedingungen entsprechen.
- Da die Wärmeleitfähigkeit λ_{Σ} und die Konzentrationen $\bar{c}_{\text{O}_2}^G, c_{\text{FS}}^L$ sowohl in der Simulation als auch bei der Berechnung des Stoßfaktors k_0^* berücksichtigt werden, ist ihre Sensitivität gering.
- Die geringe Abweichung zwischen Experiment und Simulation deutet darauf hin, dass die Annahme, dass keine Konvektion vorliegt, gerechtfertigt ist.

Bestimmung der SET und der Selbstentzündungszeit

Ergebnisse der Simulation der Experimente und extrapolierte Volumina sind in Tabelle 5.5.1-2 dargestellt.

Tabelle 5.5.1-2: Ergebnisse entsprechend Kriterienmethode SET

kinetische Parameter	Volumen cm ³	$\delta_{\text{kr, Th}}$ ^{b)} -	SET °C	SE-Zeit h
Basis: 8 cm ³ /1.000 cm ³ Experimente (SET: 114,5 °C/61,5 °C) $\tilde{E}/\tilde{R} = 7.400 \text{ K}; k_0^* = 60.000 \text{ m}/(\text{s}\cdot\text{kg})$ ($c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{FS},0} = 0,165 \text{ kg}/\text{m}^3$) ^{a)}	8	1,00	114,5	0,4
	125	1,35	82,3	1,8
	240	1,45	75,6	2,5
	1.000	1,63	61,8	6,8
	10.000	1,92	41,8	19,3
	100.000	2,13	22,9	113

^{a)} Wert basiert auf Vergleich Experiment/Simulation für 8 cm³

^{b)} entspricht Simulation kurz vor Zündtemperatur

Diskussion

- Die ermittelten SETs sind etwas größer als die in Kapitel 4.5.1.1 ermittelten Werte. Eine mögliche Ursache ist die Berücksichtigung des Speicherterms in der Simulation.
- Für technische Anwendungen liefert die SE-Zeit wichtige zusätzliche Informationen.
- Die Simulation kann für Sensitivitätsstudien genutzt werden.

Validierung Simulationsmethode

In Tabelle 5.5.1-3 sind Simulationsergebnisse dargestellt, welche mittels kinetischer Daten, die aus überadiabaten Versuchen stammen, durchgeführt wurden. Die jeweiligen Konzentrationen des TiO₅ und des Sauerstoffes stammen aus der Simulation.

Tabelle 5.5.1-3: SET, Vergleich Ergebnisse aus Experimenten mit Simulationsrechnungen (Bestimmung c_{FS}^L , $c_{O_2}^G$ aus Simulation), kinetische Daten aus überadiabaten Versuchen

Experiment		Simulation für Kugel ($V_{Kugel} = 0,8 \cdot V_{W\u00fcrfel}$)			
L/2 m	SET °C	w = 2 $\tilde{E}/\tilde{R} = 6.920$ K SET (°C) ^{a)}	w = 2 $\tilde{E}/\tilde{R} = 7.140$ K SET (°C) ^{b)}	w = 1 $\tilde{E}/\tilde{R} = 7.150$ K SET (°C) ^{c)}	w = 1 $\tilde{E}/\tilde{R} = 7.170$ K SET (°C) ^{d)}
0,010	114-115	129,0	130,5	119,8	120,7
0,025	80-84	90,6	93,1	85,1	85,9
0,031	75-77	82,8	85,5	77,9	78,8
0,050	60-63	67,2	70,1	63,4	64,1

a) $\dot{k}_0^* = 12.100 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg})$; $\varepsilon_{FS,0}^L = 0,18$; $\Delta T = 2 \text{ K}$

b) $\dot{k}_0^* = 18.970 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg})$; $\varepsilon_{FS,0}^L = 0,17$; $\Delta T = 8 \text{ K}$

c) $\dot{k}_0^* = 27.500 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg})$; $\varepsilon_{FS,0}^L = 0,095$; $\Delta T = 8 \text{ K}$

d) $\dot{k}_0^* = 27.960 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg})$; $\varepsilon_{FS,0}^L = 0,095$; $\Delta T = 4 \text{ K}$

Werden die kinetischen Daten aus den Messungen mit hohem Gewichtsanteil ($w = 2$) benutzt, ergeben sich höhere Selbstentzündungstemperaturen als bei niedrigem ($w = 1$). Die Selbstentzündungstemperaturen für $w = 1$ liegen im Bereich der experimentell ermittelten SETs.

Anmerkungen

Die Aktivierungsenergie \tilde{E} und somit auch der Stoßfaktor \dot{k}_0^* sind sehr sensitiv bezüglich der Konzentrationen $\bar{c}_{O_2}^G$, c_{FS}^L . Da die Konzentrationen für die Auswertung der überadiabaten Expe-

perimente mittels eines isoperibolen Simulationsmodells unter adiabaten Bedingungen (geringer Wärmeübergangskoeffizient) durchgeführt wurden, ist anzunehmen, dass die Sauerstoffkonzentration $\bar{c}_{O_2}^G$ zu groß für die überadiabaten Versuche ist. Dies führt bei der Auswertung zu einem zu niedrigen Wert für den Stoßfaktor \dot{k}_0^* . Bei der Simulation führt dies zu einer zu hohen SET.

Da die Wärmeleitfähigkeit λ_{Σ} und der Gesamtwärmeübergangskoeffizient α_{Σ}^G nur in der Simulation und nicht bei der Bestimmung der kinetischen Daten berücksichtigt werden, ist diese Methode sensitiv bezüglich beider wärmetechnischer Werte.

Bestimmung der SET und der Selbstentzündungszeit

Mit den kinetischen Daten aus den überadiabaten Versuchen wurden die Selbstentzündungstemperatur und die SE-Zeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5.1-4 dargestellt.

Tabelle 5.5.1-4: Beispielergebnisse der Simulationsmethode, benetzte Steinwolle

kinetische Parameter	Volumen cm ³	SET °C	SE-Zeit h
w = 1 $\tilde{E} / \tilde{R} = 7.150 \text{ K}; \dot{k}_0^* = 27.360 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{kg})$ $(c_{O_2} \cdot c_{FS,0} = 0,119 \text{ kg/m}^3)^a$	8	119,8	0,5
	125	85,1	1,8
	240	77,9	3,2
	1.000	63,4	6,2
	10.000	42,2	25,6
	100.000	22,6	108,0
w = 2 $\tilde{E} / \tilde{R} = 6.990 \text{ K}; \dot{k}_0^* = 11.880 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{kg})$ $(c_{O_2} \cdot c_{FS,0} = 0,1184 \text{ kg/m}^3)^a$	8	129,0	0,4
	125	90,6	1,7
	240	82,8	2,6
	1.000	67,2	5,5
	10.000	44,6	21,9
	100.000	23,8	111,0

^{a)} Konzentrationen für den oberen Temperaturbereich bei der Auswertung des überadiabaten Experimentes (421 K)

Diskussion

- Die ermittelten SETs sind höher als die mit Kriterienmethode ermittelten (vgl. Tabelle 5.5.1-2; stärkere Abweichung bei w = 2 als bei w = 1). Eine mögliche Ursache der Unterschiede zwischen w = 1 und w = 2 kann die größere Schichtdicke bei w = 2 sein, welche einen höheren Stofftransportwiderstand aufweist.
- SE-Zeiten sind sensitiv bezüglich der Temperatur, welche am Ende des Iterationsprozesses der Simulation gewählt wird (Grenze: $SET_{sim} - SET_{real} < 0,1 \text{ K}$). Daher ist die Abweichung von der Iterationsmethodik beeinflusst.

- Die Experimente mit einer Benetzung $w = 1$ sollten für die Bestimmung der kinetischen Daten bevorzugt genutzt werden.

5.5.2 Benetzte Gewebepackungen

Validierung Simulationsmethode

In Tabelle 5.5.2-1 sind Simulationsergebnisse für LEX- und LDX-Packungen dargestellt, welche mittels kinetischer Daten, die aus überadiabaten Versuchen stammen, durchgeführt wurden. Die jeweiligen Konzentrationen des TiO₂ und des Sauerstoffes stammen aus der Simulation.

Tabelle 5.5.2-1: SET, Vergleich Ergebnisse aus Experimenten mit Simulationsrechnungen (Bestimmung c_{FS}^L , $c_{O_2}^G$ aus Simulation), kinetische Daten aus überadiabaten Versuchen

Volumen cm ³	Simulation für Kugel ($V_{Kugel} = 0,84 \cdot V_{Zylinder}$)			
	LEX ^{a)}	LEX ^{b)}	LDX ^{c)}	LDX ^{d)}
270	92	92	129	126
1.000	79	79	115	114
10.000	61	63	91	97
100.000	46	48	69	77

a) $\tilde{E}/\tilde{R} = 8.569 \text{ K}$; $\dot{k}_0^* = 4,74 \cdot 10^6 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{kg})$; $\Delta T = 2 \text{ K}$

b) $\tilde{E}/\tilde{R} = 8.900 \text{ K}$; $\dot{k}_0^* = 1,01 \cdot 10^7 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{kg})$; $\Delta T = 4 \text{ K}$

c) $\tilde{E}/\tilde{R} = 7.870 \text{ K}$; $\dot{k}_0^* = 4,7 \cdot 10^5 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{kg})$; $\Delta T = 2 \text{ K}$

d) $\tilde{E}/\tilde{R} = 9.530 \text{ K}$; $\dot{k}_0^* = 2,54 \cdot 10^7 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{kg})$; $\Delta T = 4 \text{ K}$

Der Vergleich von Simulationsrechnungen mit kinetischen Parametern aus unterschiedlichen überadiabaten Experimenten zeigt bei der LEX-Packung eine gute Übereinstimmung, mit leichten Abweichungen bei den größeren Volumina. Bei der LDX-Packung kommt es bei größeren Volumina zu größeren Abweichungen der simulierten SET. Die Aktivierungsenergie \tilde{E} und somit auch der Stoßfaktor $\dot{k}_0^* \cdot c_{O_2,0}^G$ sind sehr sensitiv bezüglich der Konzentrationen $\bar{c}_{O_2}^G$, c_{FS}^L . Daher ist vor allem bei Simulationen mit den unterschiedlichen kinetischen Parametern der LDX-Packung ein größerer Unterschied zwischen den 2 gewählten Experimenten festzustellen. Bei der LDX-Packung ist im Verhältnis zur Masse der unbenetzten Packung wenig Fettstoff angelagert. Dies führt zu einer geringen Temperaturerhöhung im Falle einer Selbstentzündung.

Bestimmung der SET und der Selbstentzündungszeit

Mit den kinetischen Daten aus den überadiabaten Versuchen wurden die Selbstentzündungstemperatur und die SE-Zeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5.2-2 dargestellt.

Tabelle 5.5.2-2: Beispielergebnisse der Simulationsmethode

kinetische Parameter	Volumen cm ³	SET °C	SE-Zeit h
LEX $\tilde{E}/\tilde{R} = 8.569 \text{ K}; \dot{k}_0^* = 4,74 \cdot 10^6 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{kg})$ ($c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{FS},0} = 0,118 \text{ kg/m}^3$) ^{a)}	270	92	0,7
	1.000	79	1,3
	10.000	61	5,5
	100.000	46	17,6
LDX $\tilde{E}/\tilde{R} = 9.530 \text{ K}; \dot{k}_0^* = 2,54 \cdot 10^7 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{kg})$ ($c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{FS},0} = 0,088 \text{ kg/m}^3$) ^{a)}	270	126	0,3
	1.000	114	0,6
	10.000	97	1,0
	100.000	77	7,5

^{a)} Konzentrationen für den oberen Temperaturbereich bei der Auswertung des überadiabaten Experimentes

Bei der LDX-Packung ist die SE-Zeit generell kleiner als bei der LEX-Packung. Für beide Packungen ist die SE-Zeit aus der Simulation im gleichen Bereich wie die SE-Zeit aus den Experimenten.

6 Mess- und Bewertungsverfahren der SET-Bestimmungsmethoden

Zur Bestimmung der Selbstentzündungsbedingungen für benetzte poröse Systeme wurden mehrere Methoden mit dem Ziel entwickelt, dass diese auch praktisch umsetzbar sind.

6.1 Kriterienmethode

6.1.1 Isoperibole Versuche und grafische Extrapolation

Diese Methode orientiert sich an dem für Stäube bekannten Verfahren (DIN/VDI). Sie basiert auf isoperibolen Experimenten zur Bestimmung der $SET = f(V, \varepsilon_{FS,0}^L = \text{konst.})$ für mindestens 2 Volumina im Labormaßstab und Extrapolation der Ergebnisse auf Basis eines Kriteriums (Thomas-Kriterium).

Messverfahren:

- Bereitstellung der Messeinrichtung/Messdatenerfassung (siehe Kapitel 3.3 und 4.1)
- Durchführung der Benetzung (siehe Kapitel 4.1.3)
- Bestimmung der SET von mindestens 2 Probegrößen (siehe Kapitel 4.2)
- ggf. Ermittlung der Wärmetransportkenndaten (Gesamtwärmeübergangskoeffizient, effektive Wärmeleitfähigkeit) aus einem Aufheizexperiment (siehe Kapitel 4.3.1)

Bewertungsverfahren:

- grafische Extrapolation (siehe Kapitel 3.6.1 und 4.5.1)
- Für die Bestimmung des Thomas-Parameters ($\delta_{kr, Th}$) müssen der Gesamtwärmeübergangskoeffizient und die effektive Wärmeleitfähigkeit im Zündbereich bestimmt werden. Hierfür muss die Oberflächentemperatur bekannt sein. Diese kann gemessen (in den SET-Experimenten) oder durch Simulation bestimmt werden (siehe Kapitel 4.3.1).

Hinweise:

Sollte bei kleinen Probevolumina das Temperaturkriterium ($T_{Kern} > 400 \text{ °C}$) nicht erfüllt werden, dann kann das Temperaturdifferenzkriterium (z. B. $\Delta T = 50 \text{ °C}$) angewandt werden.

Geometrische Veränderungen können über $\delta_{kr, Th}$ berücksichtigt werden.

Vorteile:

- Verfahren in Anlehnung an das Standardverfahren für Stäube
- geringster Bewertungsaufwand

Nachteile:

- hoher Messaufwand

Anwendungsgrenzen:

- keine Konvektion im System
- geringe Verdunstung

6.1.2 Isoperibole Versuche und rechnerische Bewertung

Diese Methode orientiert sich an dem für Stäube bekannten Verfahren (DIN/VDI). Sie basiert auf isoperibolen Experimenten zur Bestimmung der $SET = f(V, \varepsilon_{FS,0}^L = \text{konst.})$ für mindestens 2 Volumina im Labormaßstab und Extrapolation der Ergebnisse auf Basis des Thomas-Kriteriums.

Messverfahren:

- Bereitstellung der Messeinrichtung/Messdatenerfassung (siehe Kapitel 3.3 und 4.1)
- Durchführung der Benetzung (siehe Kapitel 4.1.3)
- Bestimmung der SET von mindestens 2 Probegrößen (siehe Kapitel 4.2)
- ggf. Ermittlung der Wärmetransportkenndaten (Gesamtwärmeübergangskoeffizient, effektive Wärmeleitfähigkeit) aus einem Aufheizexperiment (siehe Kapitel 4.3.1)

Bewertungsverfahren:

- Für die Bestimmung des Thomas-Parameters ($\delta_{kr, Th}$) müssen der Gesamtwärmeübergangskoeffizient und die effektive Wärmeleitfähigkeit im Zündbereich bestimmt werden. Hierfür muss die Oberflächentemperatur bekannt sein. Diese kann gemessen (in den SET-Experimenten) oder durch Simulation bestimmt werden (siehe Kapitel 4.3.1).
- Ermittlung der kinetischen Parameter (siehe Kapitel 4.3.2.1)
- iterative Berechnung der $SET = f(V)$

Hinweise:

Sollte bei kleinen Probevolumina das Temperaturkriterium ($T_{\text{Kern}} > 400 \text{ °C}$) nicht erfüllt werden, dann kann das Temperaturdifferenzkriterium (z. B. $\Delta T = 50 \text{ °C}$) angewandt werden.

Außer geometrischen Veränderungen (über $\delta_{\text{kr, Th}}$) können Veränderungen des Volumenanteils der Flüssigkeit ($\varepsilon_{\text{FS},0}^{\text{L}}$) berücksichtigt werden.

Vorteile:

- Verfahren in Anlehnung an das Standardverfahren für Stäube
- Variation des Volumenanteils der Flüssigkeit ($\varepsilon_{\text{FS},0}^{\text{L}}$) wird erfasst
- numerisches Verfahren

Nachteile:

- hoher Messaufwand

Anwendungsgrenzen:

- keine Konvektion im System
- geringe Verdunstung

6.1.3 Überadiabate Versuche und rechnerische Bewertung

Diese Methode basiert auf einem überadiabaten Experiment zur Bestimmung der Reaktionskenndaten (Aktivierungsenergie, Stoßfaktor) und Bewertung der SET auf Basis des erweiterten Thomas-Kriteriums (Ansatz: Reaktion zweiter Ordnung).

Messverfahren:

- Bereitstellung der Messeinrichtung/Messdatenerfassung (siehe Kapitel 3.3 und 4.1)
- Durchführung der Benetzung (siehe Kapitel 4.1.3)
- Durchführung eines überadiabaten Experiments zur Bestimmung der Reaktionskenndaten (Aktivierungsenergie, Stoßfaktor) (siehe Kapitel 4.3.2.2)
- Ermittlung der adiabaten Temperaturanstiegsrate (siehe Kapitel 4.3.2.2)
- ggf. Konzentrationsmessung $c_{\text{O}_2, \text{Kern, SET-Bereich}}^{\text{G}}$

- ggf. Ermittlung der Wärmetransportkenndaten (Gesamtwärmeübergangskoeffizient, effektive Wärmeleitfähigkeit) aus einem Aufheizexperiment (siehe Kapitel 4.3.1)
- mindestens ein isoperiboles Experiment zur Validierung

Bewertungsverfahren:

- Für die Bestimmung des Thomas-Parameters ($\delta_{kr, Th}$) müssen der Gesamtwärmeübergangskoeffizient und die effektive Wärmeleitfähigkeit im Zündbereich bestimmt werden. Hierfür muss die Oberflächentemperatur bekannt sein. Diese kann gemessen (in den SET-Experimenten) oder durch Simulation bestimmt werden (Kapitel 4.3.1).
- Die Konzentrationen müssen experimentell und/oder mittels Simulation für die Bewertungspunkte bestimmt werden (siehe Kapitel 4.3.2.2).
- Die Reaktionskenndaten (Aktivierungsenergie, Stoßfaktor) müssen unter Berücksichtigung der an den Bewertungspunkten vorliegenden Konzentrationen ermittelt werden (siehe Kapitel 4.3.2.2).
- iterative Berechnung der SET

Hinweise:

- Im Rahmen der Bewertung des Validierungsexperiments kann das Temperaturkriterium ($T_{Kern} > 400 \text{ °C}$) oder das Temperaturdifferenzkriterium (z. B. $\Delta T = 50 \text{ °C}$) angewandt werden.
- Außer geometrischen Veränderungen (über $\delta_{kr, Th}$) können Veränderungen des Volumenanteils der Flüssigkeit ($\varepsilon_{FS,0}^L$) berücksichtigt werden.

Vorteile:

- numerisches Verfahren
- reduzierter Messaufwand
- Abhängigkeit der SET vom Volumenanteil der Flüssigkeit ($\varepsilon_{FS,0}^L$) kann bewertet werden (Sensitivitätsbetrachtung innerhalb der Grenzen ($\varepsilon_{FS,0,min}^L < \varepsilon_{FS,0}^L < \varepsilon_{FS,0,max}^L$))

Nachteile:

- neues und noch wenig erprobtes Verfahren
- die Konzentrationen müssen für die Bewertungspunkte ermittelt werden

Anwendungsgrenzen:

- keine Konvektion im System

6.2 Simulationsmethode

6.2.1 Isoperibole Versuche

Diese Methode basiert auf einem geeigneten Simulationsmodell unter der Verfügbarkeit qualifizierter Simulationsparameter, die möglichst unter Bedingungen des zu bewertenden Systems experimentell zu ermitteln sind.

Messverfahren:

- Bereitstellung der Messeinrichtung/Messdatenerfassung (siehe Kapitel 3.3 und 4.1)
- Durchführung der Benetzung (siehe Kapitel 4.1.3)
- Bestimmung der SET von mindestens 2 Probegrößen (siehe Kapitel 4.2)
- ggf. Konzentrationsmessung $c_{O_2, Kern, SET\text{-Bereich}}^G$
- möglichst Ermittlung der Wärmetransportkenndaten (Gesamtwärmeübergangskoeffizient, effektive Wärmeleitfähigkeit) aus einem Aufheizexperiment (siehe Kapitel 4.3.1)

Bewertungsverfahren:

- Bewertung des Gesamtwärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Kapitel 4.3.1)
- Bewertung der effektiven Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und ε_{FS}^L (siehe Kapitel 4.3.1)
- Ermittlung der Aktivierungsenergie (siehe Kapitel 4.3.2.1)
- Ermittlung des Stoßfaktors unter Berücksichtigung der im Selbstentzündungsbereich vorliegenden Konzentrationen (siehe Kapitel 4.3.2.1)
- Entwicklung eines Simulationsmodells zur Bestimmung der SET (siehe Kapitel 4.4)
- iterative Bestimmung der SET = f(V, t)

Hinweise:

- Sollte bei kleinen Probevolumina das Temperaturkriterium ($T_{Kern} > 400 \text{ °C}$) nicht erfüllt werden, dann kann das Temperaturdifferenzkriterium (z. B. $\Delta T = 50 \text{ °C}$) angewandt werden.

- Außer geometrischen Veränderungen können Veränderungen des Volumenanteils der Flüssigkeit ($\varepsilon_{FS,0}^L$) berücksichtigt werden.
- Die Anwendung einer Simulation ermöglicht die Vorhersage der SET in Abhängigkeit der Zeit sowie Sensitivitätsuntersuchungen.

Vorteile:

- Abhängigkeit der SET vom Volumenanteil der Flüssigkeit ($\varepsilon_{FS,0}^L$) kann bewertet werden (Sensitivitätsbetrachtung innerhalb der Grenzen ($\varepsilon_{FS,0,\min}^L < \varepsilon_{FS,0}^L < \varepsilon_{FS,0,\max}^L$))
- Verfahren ermöglicht Sensitivitätsstudien
- Verfahren liefert $SET = f(V, t, \varepsilon_{FS,0}^L)$

Nachteile:

- hoher Messaufwand
- neues und noch wenig erprobtes Verfahren
- Verfahren ist noch nicht durch die Untersuchung technischer Systeme validiert
- ein geeignetes Simulationsprogramm muss verfügbar sein

Anwendungsgrenzen:

- zurzeit Ausschluss der Konvektion im System (Ein ggf. vorliegender konvektiver Wärme- und Stofftransport wurde im zurzeit benutzten Modell nicht berücksichtigt.)

6.2.2 Überadiabate Versuche

Diese Methode basiert auf einem geeigneten Simulationsmodell unter der Verfügbarkeit qualifizierter Simulationsparameter, die möglichst unter Bedingungen des zu bewertenden Systems experimentell zu ermitteln sind. Das Simulationsergebnis ist mit mindestens einem isoperibolen Experiment im Labormaßstab zu validieren.

Messverfahren:

- Bereitstellung der Messeinrichtung/Messdatenerfassung (siehe Kapitel 3.3 und 4.1)
- Durchführung der Benetzung (siehe Kapitel 4.1.3)
- Durchführung eines qualifizierten überadiabaten Experiments (siehe Kapitel 4.3.2.2)

- Ermittlung der adiabaten Temperaturanstiegsrate (siehe Kapitel 4.3.2.2)
- ggf. Konzentrationsmessung $c_{\text{O}_2, \text{Kern, SET-Bereich}}^{\text{G}}$
- möglichst Ermittlung der Wärmetransportkenndaten (Gesamtwärmeübergangskoeffizient, effektive Wärmeleitfähigkeit) aus einem Aufheizexperiment (siehe Kapitel 4.3.1)
- mindestens ein isoperiboles Experiment zur Validierung

Bewertungsverfahren:

- Bewertung des Gesamtwärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Kapitel 4.3.1)
- Bewertung der effektiven Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}}$ (siehe Kapitel 4.3.1)
- Bestimmung der Konzentrationen für die Bewertungspunkte mittels Simulation (Validierung der Sauerstoffkonzentration anhand eines Experiments)
- Ermittlung der Aktivierungsenergie unter Berücksichtigung der an den Bewertungspunkten vorliegenden Konzentrationen (siehe Kapitel 4.3.2.2)
- Ermittlung des Stoßfaktors unter Berücksichtigung der am Bewertungspunkt vorliegenden Konzentration (siehe Kapitel 4.3.2.2)
- Entwicklung eines Simulationsmodells zur Bestimmung der SET (siehe Kapitel 4.4)
- iterative Bestimmung der SET

Hinweise:

- Sollte bei kleinen Probevolumina das Temperaturkriterium ($T_{\text{Kern}} > 400 \text{ °C}$) nicht erfüllt werden, dann kann das Temperaturdifferenzkriterium (z. B. $\Delta T = 50 \text{ °C}$) angewandt werden.
- Außer geometrischen Veränderungen können Veränderungen des Volumenanteils der Flüssigkeit ($\varepsilon_{\text{FS},0}^{\text{L}}$) berücksichtigt werden.
- Die Anwendung einer Simulation ermöglicht sowohl die Vorhersage der SET in Abhängigkeit von der Zeit als auch Sensitivitätsuntersuchungen.

Vorteile:

- geringer Messaufwand
- Abhängigkeit der SET vom Volumenanteil der Flüssigkeit ($\varepsilon_{\text{FS},0}^{\text{L}}$) kann bewertet werden (Sensitivitätsbetrachtung innerhalb der Grenzen ($\varepsilon_{\text{FS},0,\text{min}}^{\text{L}} < \varepsilon_{\text{FS},0}^{\text{L}} < \varepsilon_{\text{FS},0,\text{max}}^{\text{L}}$))
- Verfahren ermöglicht Sensitivitätsstudien

- Verfahren liefert $SET = f(V, t, \varepsilon_{FS,0}^L)$

Nachteile:

- neues und noch wenig erprobtes Verfahren
- Verfahren ist noch nicht durch die Untersuchung technischer Systeme validiert
- ein geeignetes Simulationsprogramm muss verfügbar sein

Anwendungsgrenzen:

- zurzeit Ausschluss der Konvektion im System (Ein ggf. vorliegender konvektiver Wärme- und Stofftransport wurde im zurzeit benutzten Modell nicht berücksichtigt.)

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Zur Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur von benetzten porösen Strukturen wurden mehrere Methoden entwickelt und mit den Systemen Steinwolle/Gewebepackungen, welche mit dem Fettsäuregemisch Ti05 benetzt wurden, erprobt. Die modellbasierten Methoden haben den Nachteil des höheren experimentellen Aufwands. Die simulationsbasierten Methoden setzen demgegenüber ein geeignetes Simulationsmodell und die Kenntnis systemspezifischer Simulationsparameter voraus.

Basierend auf den Erkenntnissen der Experimente und Auswertungen der wärmetechnischen und reaktionstechnischen Daten wurden Methodiken zur effizienten Ermittlung der Selbstentzündungstemperatur entwickelt.

Zur Ermittlung der wärmetechnischen Parameter ($\dot{\lambda}_s$, $\dot{\alpha}_s^G$) wurde ein dynamischer Ansatz und zur Ermittlung der reaktionskinetischen Parameter ein überadiabater Ansatz entwickelt. Diese Ansätze basieren auf Versuchstechniken, die eine Modifizierung der Standardversuchsumgebung zur Bestimmung der Selbstentzündungsparameter sind.

Die Eignung der entwickelten Ansätze zur Bestimmung der wärmetechnischen Parameter und der Reaktionsparameter wurde durch Vergleich mit bekannten Werten nachgewiesen. Die Eignung der simulationsbasierten Methode zur Ermittlung der Selbstentzündungstemperatur (SET) wurde durch Vergleich mit experimentell ermittelten SET-Werten bestätigt.

Wesentliche Grenzen der dieser Arbeit zugrunde liegenden Methodenentwicklungen sind:

- kein Einbezug leicht flüchtiger Stoffe
- keine direkte Berücksichtigung der Konvektion

7.2 Ausblick

Die benutzten und entwickelten Methoden zur Ermittlung der wärmetechnischen und kinetischen Parameter sollten mit anderen Träger-/Stoffsystemen bei unterschiedlicher Benetzung

überprüft und weiterentwickelt werden. Gegebenenfalls sollte auch der Reaktionsansatz bei der Auswertung der kinetischen Daten angepasst werden.

Das bestehende Simulationsprogramm für die Abbildung der Selbstentzündung sollte dahingehend erweitert werden, dass auch die überadiabaten Experimente simuliert werden können. Durch Anpassung des simulierten Temperaturprofils anderer experimenteller Ergebnisse lassen sich Fehler bei der Ermittlung der kinetischen Parameter verringern. Durch Einbindung der Konvektion in die Simulation lässt sich der Anwendungsbereich der Simulationsmethode zur SET-Bestimmung auf größere Gewebe- und Blechpackungen erweitern.

In der technischen Welt liegen benetzte poröse Systeme eher in einer geschlossenen Umgebung vor, während das System in der experimentellen Realität offen ist. Somit üben Verdunstungsprozesse im Experiment einen kleineren Einfluss aus als im technischen System. Versuche in geschlossenen großen Systemen sollten daher zur Validierung der Simulation herangezogen werden.

Eine erweiterte Simulation – u. a. durch Einbeziehung der Konvektion – kann ergänzend genutzt werden, um folgende Fragen zu klären:

- Welchen Einfluss haben die den Selbstentzündungsvorgang in benetzten Strukturen beeinflussenden Größen unter Einbaubedingungen?
- Unter welchen konstruktiven Bedingungen lassen sich Selbstentzündungsgefahren ausschließen (Durchmesser, Wärmedämmung, Art der Packung)?
- Unter welchen betrieblichen Bedingungen lassen sich Selbstentzündungsgefahren ausschließen (Temperatur, Sauerstoffkonzentration)?
- Wie ist der zeitliche Zusammenhang zwischen der Störungsart und dem Eintritt der Selbstentzündung?
- Wie können Sicherheits- bzw. Schutzmaßnahmen am wirksamsten umgesetzt werden (Ort und Art der Temperaturüberwachung, Inertisierung)?

Entsprechend lassen sich aus einer erweiterten Simulation qualifiziertere Handlungsempfehlungen in Abhängigkeit des jeweiligen Träger-/Stoffsystems geben, damit eine Selbstentzündung wirkungsvoll verhindert werden kann.

8 Literaturverzeichnis

Baehr 2010

BAEHR, Hans Dieter; STEPHAN, Karl. Wärme- und Stoffübertragung. Springer, 2010.

Bohn 1999

BOHN, Manfred A. Determination of the kinetic data of the thermal decomposition of energetic plasticizers and binders by adiabatic self heating. *Thermochimica acta*, 1999, 337. Jg., Nr. 1, S. 121-139.

Brindley 1998

BRINDLEY, J., et al. Critical criteria for ignition of combustible fluids in insulation materials. *AIChE journal*, 1998, 44. Jg., Nr. 5, S. 1027-1037.

Brindley 1999

BRINDLEY, J., et al. Criteria for autoignition of combustible fluids in insulation materials. *Process safety and environmental protection*, 1999, 77. Jg., Nr. 2, S. 61-68.

Brindley 2000

BRINDLEY, J., et al. Effects of vaporization, diffusion and condensation on the combustion of reactive fluids in hot porous media. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2000, 456. Jg., Nr. 1996, S. 997-1017.

Britton 1991

BRITTON, Laurence G. Spontaneous fires in insulation. *Plant/Operations Progress*, 1991, 10. Jg., Nr. 1, S. 27-44.

Chen 1962

CHEN, Ning Hsing; OTHMER, Donald F. New generalized equation for gas diffusion coefficient. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1962, 7. Jg., Nr. 1, S. 37-41.

Chen 1995

CHEN, X. D.; CHONG, L. V. Some characteristics of transient self-heating inside an exothermically reactive porous solid slab. *Process safety and environmental protection*, 1995, 73. Jg., Nr. 2, S. 101-107.

Crank 1947

CRANK, John; NICOLSON, Phyllis. A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge University Press, 1947. S. 50-67.

Douglas 1956

DOUGLAS, Jim; RACHFORD, H. H. On the numerical solution of heat conduction problems in two and three space variables. *Transactions of the American mathematical Society*, 1956, S. 421-439.

DIN 15188, 2007

DIN, E. N. 15188: 2007: Bestimmung des Selbstentzündungsverhaltens von Staubschüttungen. 2007.

Emig 2005

EMIG, Gerhard; KLEMM, Elias. Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktions-technik (Springer-Lehrbuch). Springer, 2005.

Englund 1995

ENGLUND, Stanley M. Inherently safer plants: Practical applications. *Process Safety Progress*, 1995, 14. Jg., Nr. 1, S. 63-70.

Frank-Kamenetskii 1959

FRANK KAMENETSKII, D.A.; Wärme- und Stoffübertragung in der chemischen Kinetik; Springer Verlag; 1959.

Frankel 1980

FRANKEL, E. N. Lipid oxidation. *Progress in lipid research*, 1980, 19. Jg., Nr. 1, S. 1-22.

Gray 1991

GRAY, B. F.; MERKIN, J. H.; GRIFFITHS, J. F. The prediction of a practical lower bound for ignition delay times and a method of scaling times-to-ignition in large reactant masses from laboratory data. In: *Symposium (International) on Combustion*. Elsevier, 1991. S. 1775-1782.

Gray 1992

GRAY, B. F.; LITTLE, S. G.; WAKE, G. C. The prediction of a practical lower bound for ignition delay times and a method of scaling times-to-ignition in large reactant masses from laboratory data—II. In: *Symposium (International) on Combustion*. Elsevier, 1992. S. 1785-1791.

Gugan 1974

GUGAN, K. Lagging fires: the present position. In: *Symposium on Chemical Hazards with Special Reference to Plant Design, Symposium series*. 1974.

Gustin 2001

GUSTIN, Jean-Louis. Safety of ethoxylation reactions. *Loss Prevention Bulletin Institution of chemical engineers*, 2001, 157. Jg., S. 11-18.

Isover 2014

Datenblatt Glaswolle Isover Akustic TF Twin

www.isover.de/Portaldata/1/Resources/produktwelt/produkte/Akustic/TD_akustic_tf_twin.pdf
Aufgerufen am 12. Dezember 2014.

JST

JST Failure Knowledge Database; <http://www.sozogaku.com/fkd/en/index.html>
Aufgerufen am 11. September 2014.

JST1 1991

JST Failure Knowledge Database; Fire during renewal work of packing materials of a gasoline column at a ethylene manufacturing plant
<http://www.sozogaku.com/fkd/en/cfen/CC1200062.html>
Aufgerufen am 11. September 2014.

JST2 1988

JST Failure Knowledge Database; Fire and explosion in a butadiene rectifying column during preparation for turnaround shutdown maintenance;
<http://www.sozogaku.com/fkd/en/cfen/CC1000002.html>
Aufgerufen am 11. September 2014.

Kamal-Eldin 2005

KAMAL-ELDIN, Afaf; POKORNÝ, Jan (Hg.). *Analysis of lipid oxidation*. Amer Oil Chemists Society, 2005.

Kister 2003

KISTER, Henry Z. What caused tower malfunctions in the last 50 years? *Chemical Engineering Research and Design*, 2003, 81. Jg., Nr. 1, S. 5-26.

Kister 2011

KISTER, Henry Z. *Distillation troubleshooting*. Wiley, 2011.

Kohlenbach 2014

KOHLLENBACH, Paul, et al. Influence of Oil-soaked Insulation on the Heat Loss of Thermal Oil Piping Used in High-temperature Solar Cooling Applications. *Energy Procedia*, 2014, 48. Jg., S. 739-748.

Krause 2005

KRAUSE, Gerhard. *Schulungsunterlagen zu ISAKINETIC*. 2005.

Krause 2006

KRAUSE, Gerhard; WILDNER, Werner. Volumenabhängigkeit der Selbstentzündungstemperaturen aus experimentell ermittelten thermokinetischen Parametern. *Chemie Ingenieur Technik*, 2006, 78. Jg., Nr. 10, S. 1551-1559.

Krause2 2006

KRAUSE, Gerhard. Neue Wege zur Bestimmung von Selbstentzündungstemperaturen. *Schüttgut*, 2006, Vol. 12 Nr. 6.

Krause 2013

KRAUSE, Gerhard, Adiabatische Induktionszeit volumenabhängig. 11. Fachtagung „Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit“, 2013.

Landucci 2014

LANDUCCI, Gabriele, et al. Safety issues related to the maintenance operations in a vegetable oil refinery: a case study. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2014.

Lees 2005

MANNAN, Sam; LEES, Frank P. *Lees' loss prevention in the process industries: hazard identification, assessment, and control*. Elsevier, 2005.

Lindner 1967

LINDNER, H.; SEIBRING, H. Selbstentzündung organischer Substanzen an Isoliermaterial. *Chemie Ingenieur Technik*, 1967, 39. Jg., Nr. 11, S. 667-671.

Lohrer 2006

LOHRER, Christian. Einflussgrößen auf die Selbstentzündung von Schüttgütern und Stäuben: experimentelle Untersuchungen und numerische Simulationen. Wirtschaftsverl. NW, Verlag für Neue Wiss., 2006.

McIntosh 1994

MCINTOSH, A. C., et al. Autoignition of combustible fluids in porous insulation materials. *Combustion and flame*, 1994, 99. Jg., Nr. 3, S. 541-550.

Mellin 1991

MELLIN, B. E. Ethylene oxide plant explosion, 3 July 1987 BP Chemicals, Antwerp, Belgium. *Loss Prevention Bulletin*, 1991, 100. Jg., S. 13-20.

Moschallski 2011

MOSCHALLSKI, Andreas; RÜCKERT, Jan Philipp; HERWIG, Heinz. Praxisnahe Bestimmung von Wärmetübergangskoeffizienten an Körpern unterschiedlicher Geometrie. *Chemie Ingenieur Technik*, 2011, 83. Jg., Nr. 8, S. 1256-1261.

Petkus 1963

PETKUS, J. J. Spontaneous combustion of oil-soaked thermal insulations. ASME PET. 8 Petroleum Mechanical Engineering Conference, Tulsa, USA, September 1963, Paper 63.

Richter 2015

RICHTER, Sven. Experimentelle Untersuchungen zur qualifizierten Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur von Fettsäure benetzter Strukturen auf Basis von Simulationsrechnungen, Masterarbeit, Lehrstuhl für Anlagen- und Sicherheitstechnik, BTU Cottbus-Senftenberg, 2015.

Rockwool 2013

Deutsche Rockwool Mineralwoll GmbH & Co KG; Datenblatt zu Klemmrock 035; Ausgabe 11/2013.

Sachdev 2005

SACHDEV, Ashok; TODD, Jeff. Incident investigation of mono-nitro toluene still explosion. *Journal of loss prevention in the process industries*, 2005, 18. Jg., Nr. 4, S. 531-536.

Schaich 2005

SCHAICH, K. M. Lipid oxidation: theoretical aspects. *Bailey's industrial oil and fat products*, 2005.

Schildhauer 2001

SCHILDHAUER, Peter. Selbstentzündung ungesättigter Pflanzenöle auf saugfähigen Trägerstoffen: Untersuchungen zum Ablauf bei Raumtemperatur und neue Untersuchungsmethoden. VdS-Schadenverhütung, 2001.

Schoßig 2011

SCHOßIG, Jörg; SCHMIDT, Martin; KRAUSE, Ulrich. Abschlussbericht Forschungsvorhaben „Validierung von formalkinetischen Größen aus der adiabatischen Warmlagerung“, 2011.

Scrimgeour 2005

SCRIMGEOUR, Charlie. Chemistry of fatty acids. *Bailey's industrial oil and fat products*, 2005.

Semenov 1928

SEMENOFF, N. Zur Theorie des Verbrennungsprozesses. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1928, 48. Jg., Nr. 7, S. 571-582.

Steen 2012

STEEN, Henrikus (Hg.). *Handbuch des Explosionsschutzes*. Wiley, 2012.

Thomas 1958

THOMAS, P. H. On the thermal conduction equation for self-heating materials with surface cooling. *Transactions of the Faraday Society*, 1958, 54. Jg., S. 60-65.

Thomas 1960

THOMAS, P. H. Some approximations in the theory of self-heating and thermal explosion. *Transactions of the Faraday Society*, 1960, 56. Jg., S. 833-839.

UN 2009

UN. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria; 5th edition, 2009.

Vaughn 1993

VAUGHN, Craig B.; MANCINI, Robert A. Ignition of maleic anhydride soaked insulation. *Journal of loss prevention in the process industries*, 1993, 6. Jg., Nr. 1, S. 61-62.

VDI 2263, 1990

VDI 2263 Teil 1, Untersuchungsmethoden zur Ermittlung von sicherheitstechnischen Kenngrößen von Stäuben, V. D. I. Richtlinie 2263. *Beuth-Verlag, Berlin, Blatt*, 1990, 1. Jg., S. 7-9.

VDI Wärmeatlas 2006

WÄRMEATLAS, V. D. I. VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC)(Hrsg.), 10. Auflage, bearb. u. erw. 2006.

Witt1 1994

WITT, W.; JEROMIN, L. Selbstentzündungsvorgänge in mit Fettstoffen benetzten Wärmedämmmaterialien und Kolonnenpackungen. *Technische Überwachung*, 1994, 35. Jg., Nr. 4, S. 144-150.

Witt2 1994

WITT, W.; JEROMIN, L. Selbstentzündungsvorgänge in mit Fettstoffen benetzten Wärmedämmmaterialien und Kolonnenpackungen - Teil 2. *Technische Überwachung*, 1994, 35. Jg., Nr. 10, S. 410-417.

9 Anhang
9.1 Ergebnisse isoperiboler Messungen zur SET-Bestimmung
9.1.1 LEX-Packungen

Im Folgenden werden ergänzend für das Kapitel 4.2.2 Messergebnisse von weiteren ausgewählten isoperibolen Versuchen dargestellt. Abbildungen 9.1.1-1 bis 9.1.1-7 sind Standardversuche. Bei dem Versuch in Abbildung 9.1.1-8 wurde die LEX-Packung auf Aluminiumfolie gestellt.

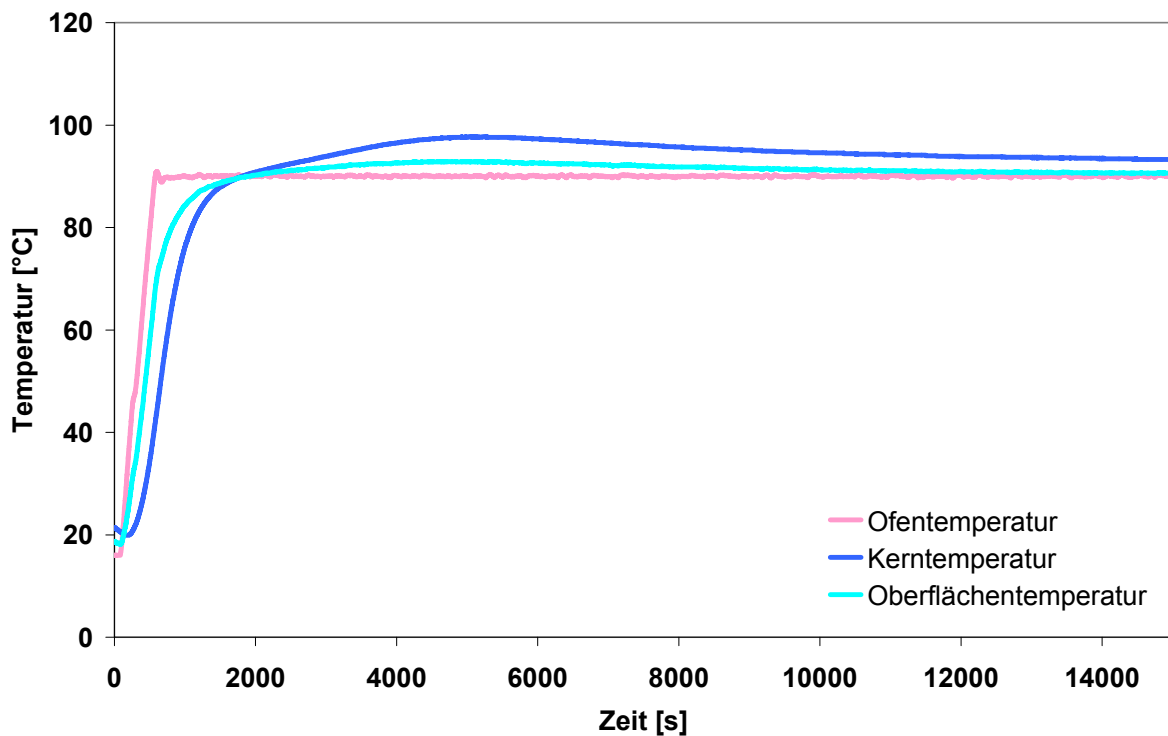


Abbildung 9.1.1-1: LEX-Packung mit Ti05 benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 90 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 98 \text{ °C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,042$, keine Selbstentzündung

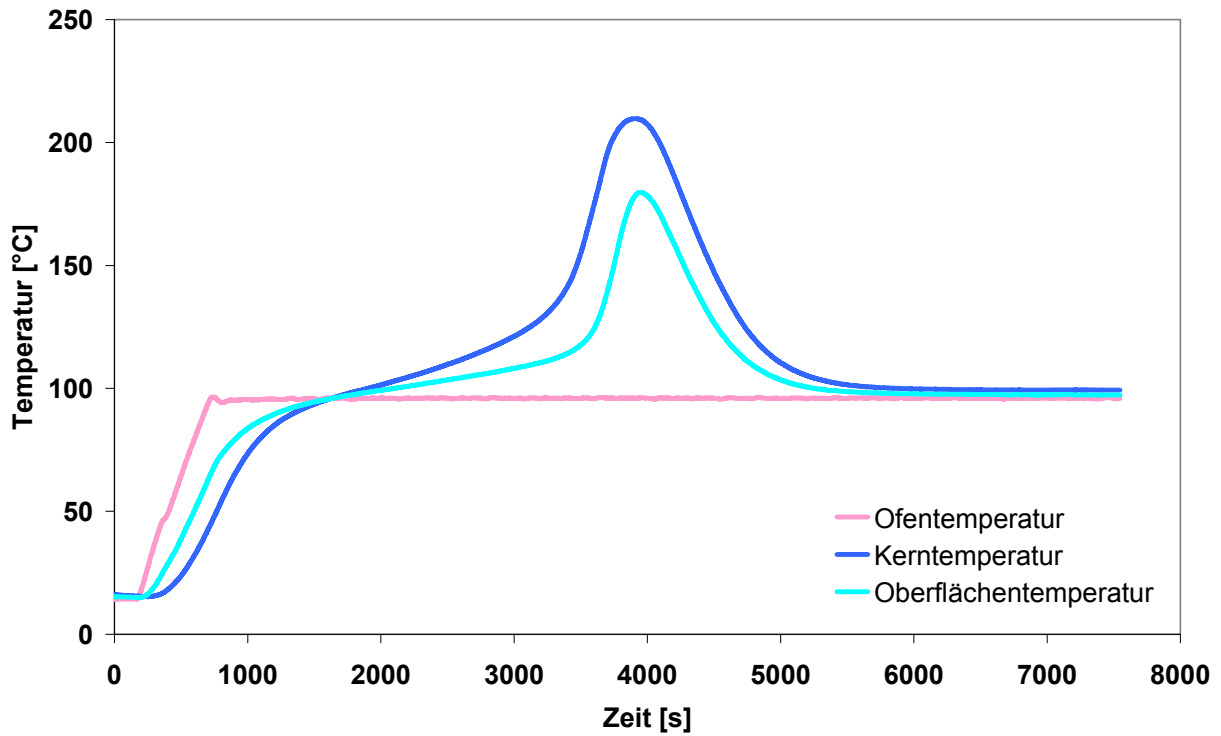


Abbildung 9.1.1-2: Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LEX-Packung mit TiO5 benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 96 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 209 \text{ °C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^L = 0,044$

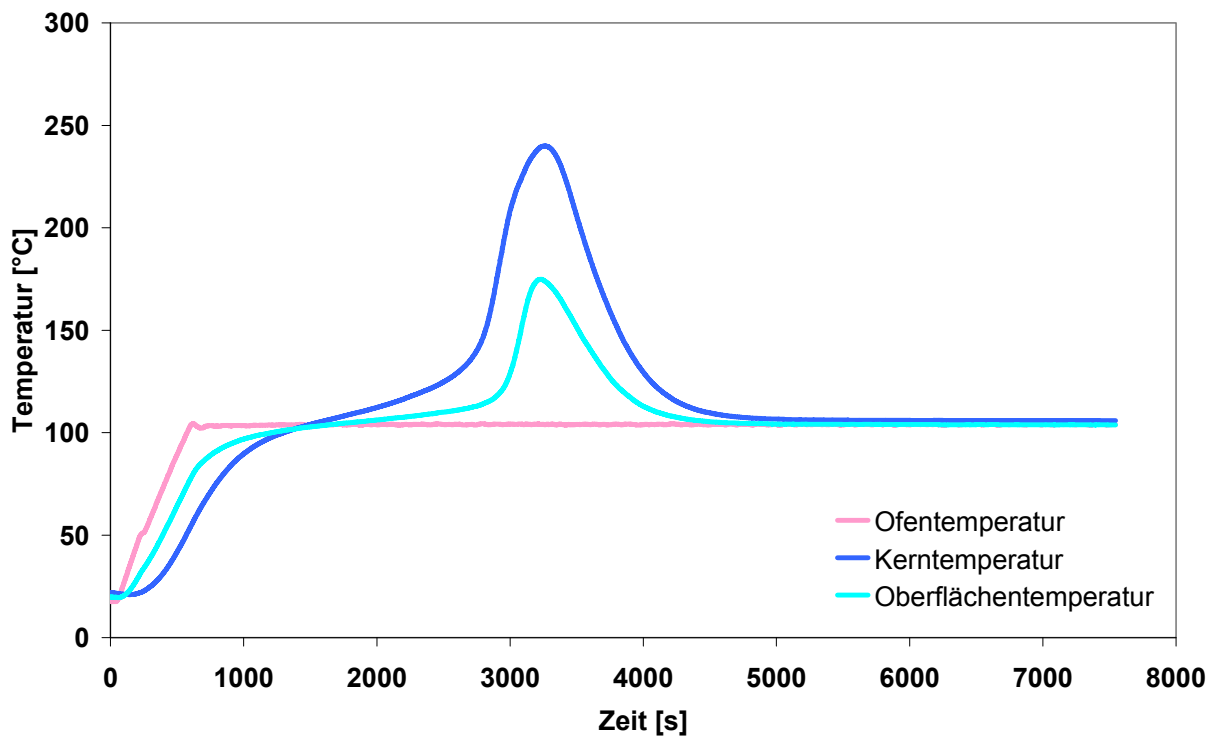


Abbildung 9.1.1-3: Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LEX-Packung mit TiO5 benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 104 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 240 \text{ °C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^L = 0,044$

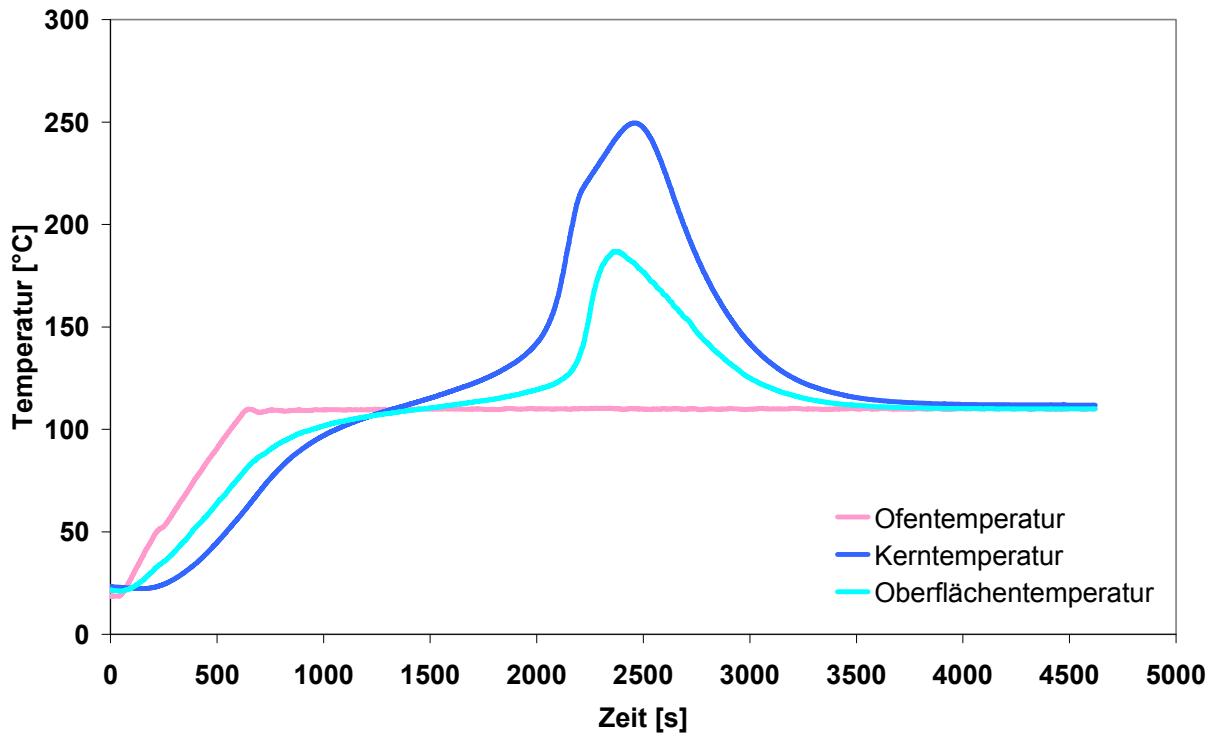


Abbildung 9.1.1-4: Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LEX-Packung mit TiO5 benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 110 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 250 \text{ °C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,044$

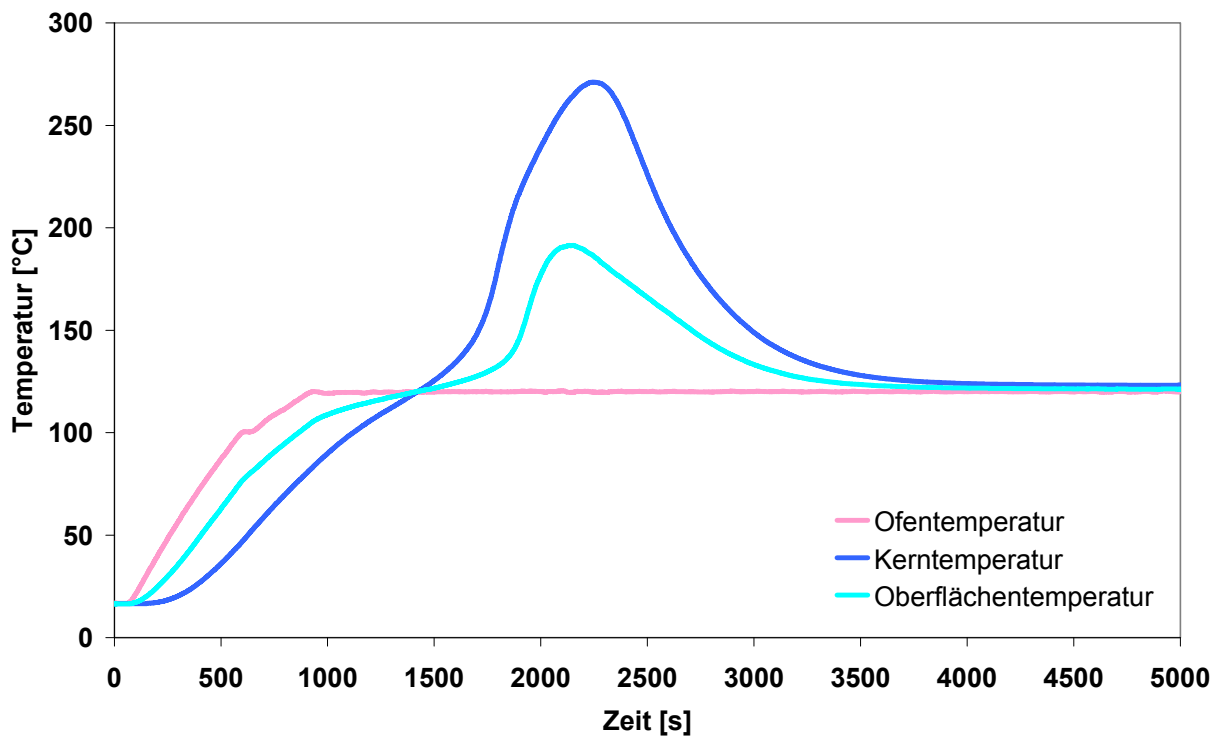


Abbildung 9.1.1-5: LEX-Packung mit TiO5 benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 120 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 270 \text{ °C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,042$, Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium

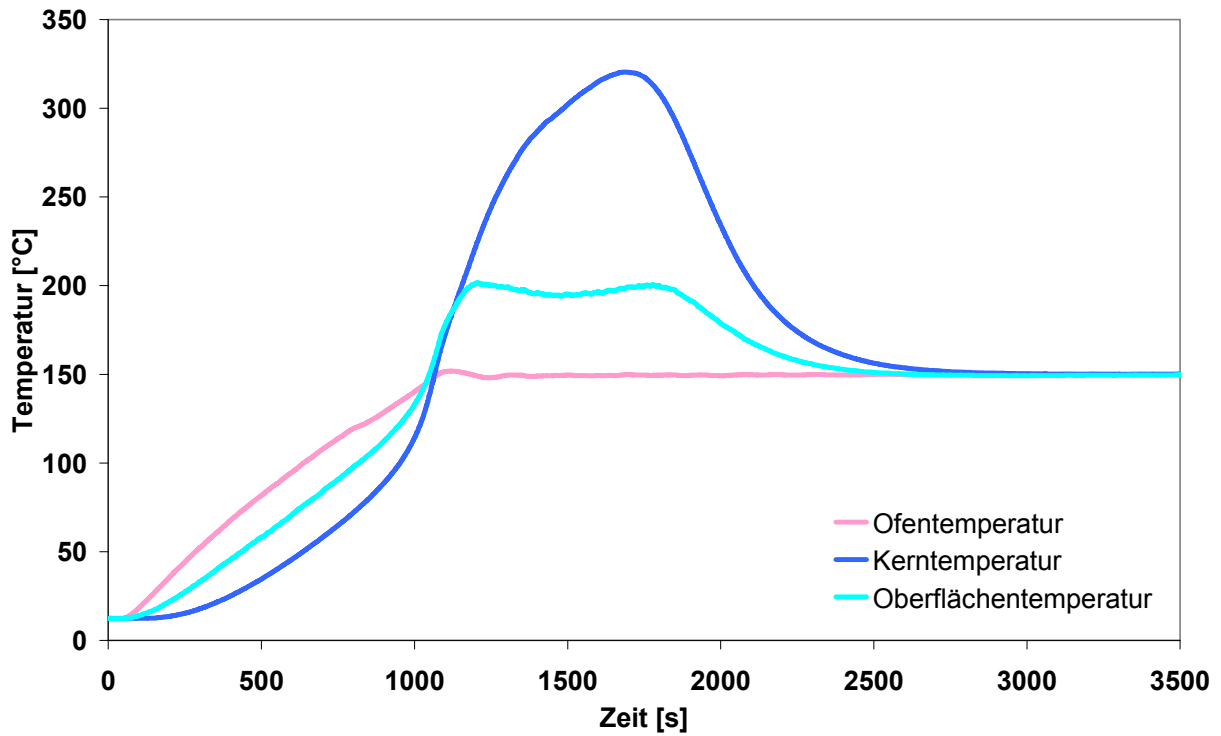


Abbildung 9.1.1-6: LEX-Packung mit Ti05 benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{max}} = 320 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,042$, Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium

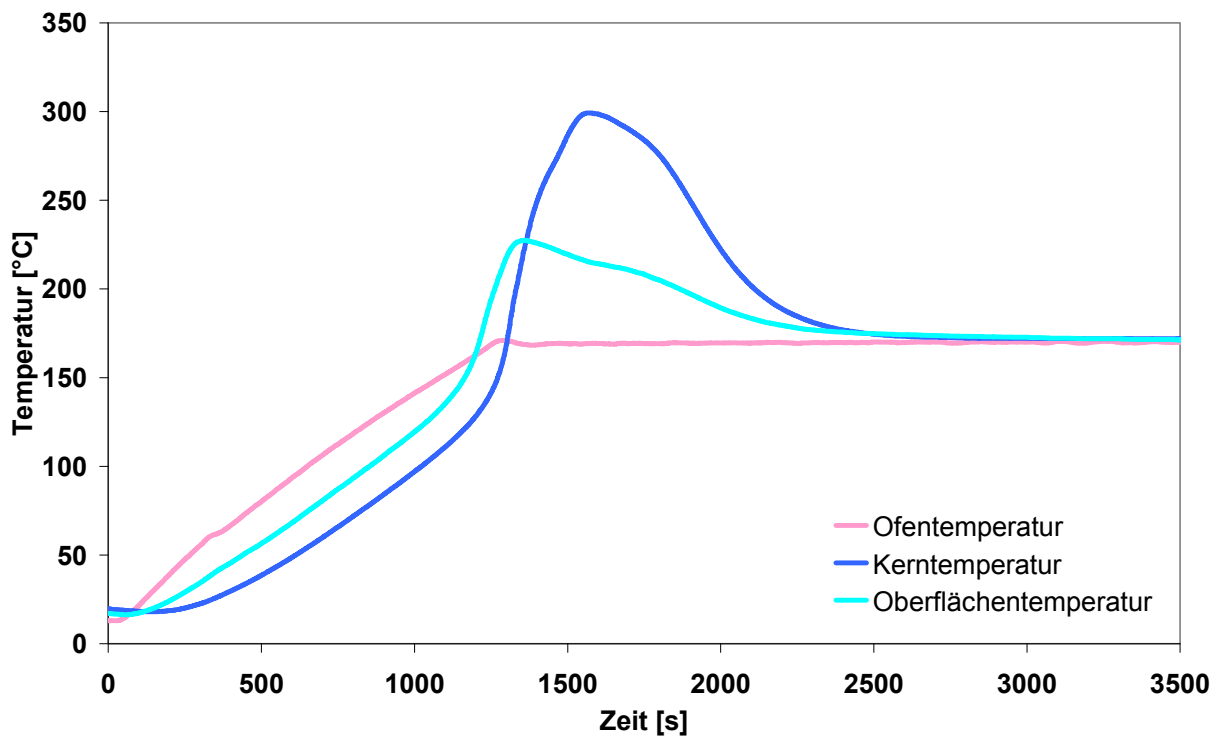


Abbildung 9.1.1-7: LEX-Packung mit Ti05 benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 170 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{max}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,034$, Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium

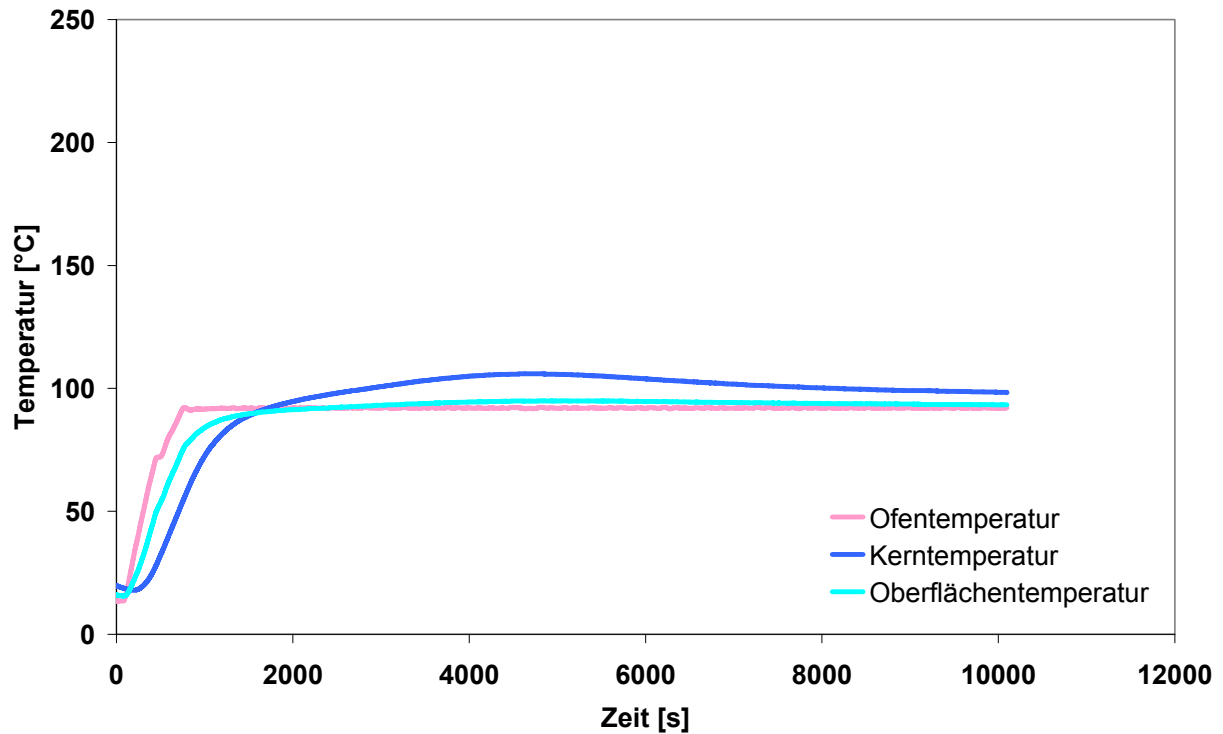


Abbildung 9.1.1-8: LEX-Packung mit Ti05 benetzt, auf Aluminiumfolie, $T_{\text{Ofen}} = 92 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 106 \text{ }^\circ\text{C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,045$, keine Selbstentzündung

9.1.2 LDX-Packungen

Im Folgenden werden ergänzend für das Kapitel 4.2.2 Messergebnisse von weiteren ausgewählten isoperibolen Versuchen dargestellt. Der Versuch in Abbildung 9.1.2-1 erfolgte mit Aluminiumfolie unter der Packung. Die Versuche in den Abbildungen 9.1.2-2 bis 9.1.2-4 erfolgten ohne Aluminiumfolie unter der Packung.

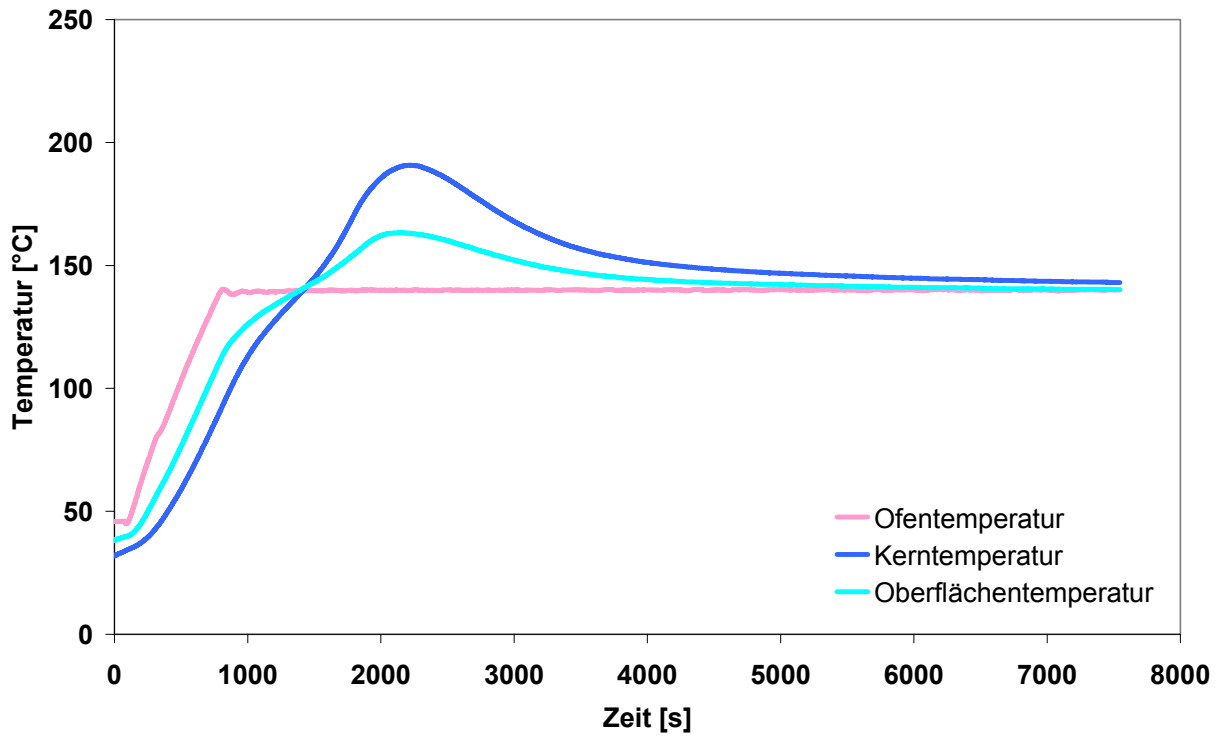


Abbildung 9.1.2-1: Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LDX-Packung mit Ti05 benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 140 \text{ °C}$ auf Aluminiumfolie, $T_{\text{max}} = 191 \text{ °C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^L = 0,022$

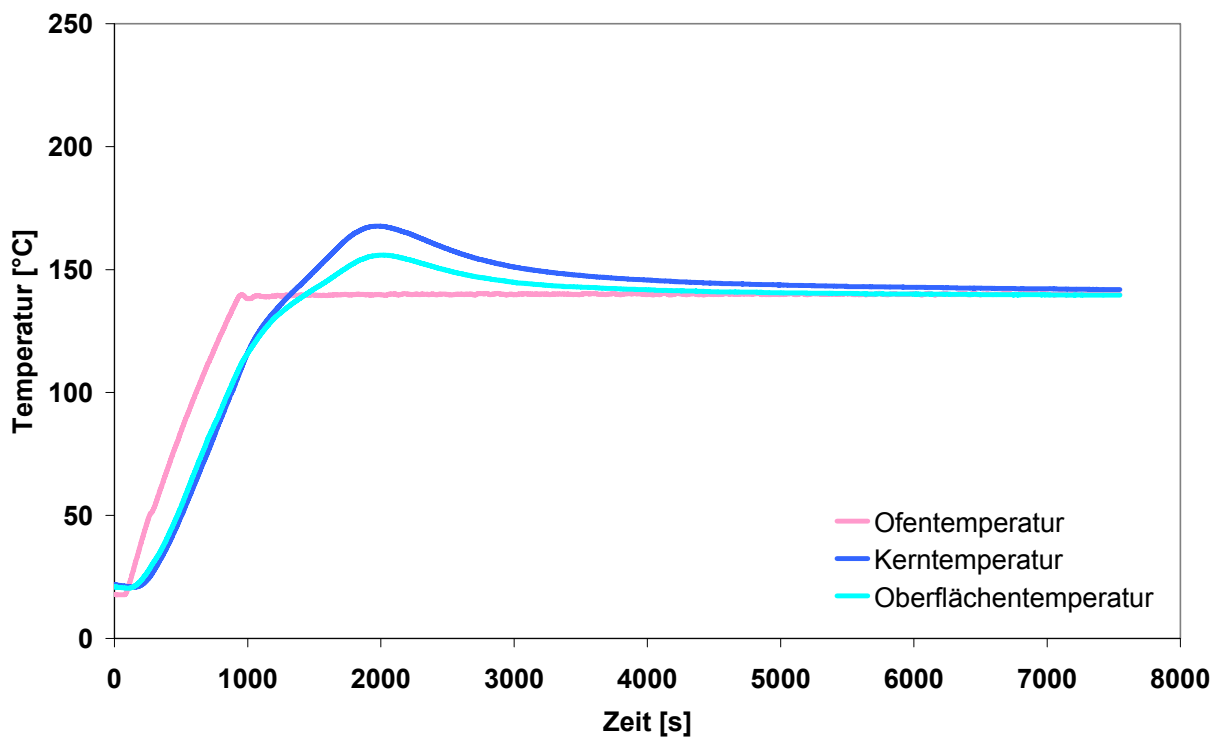


Abbildung 9.1.2-2: Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LDX-Packung mit Ti05 benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 140 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 168 \text{ °C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^L = 0,022$

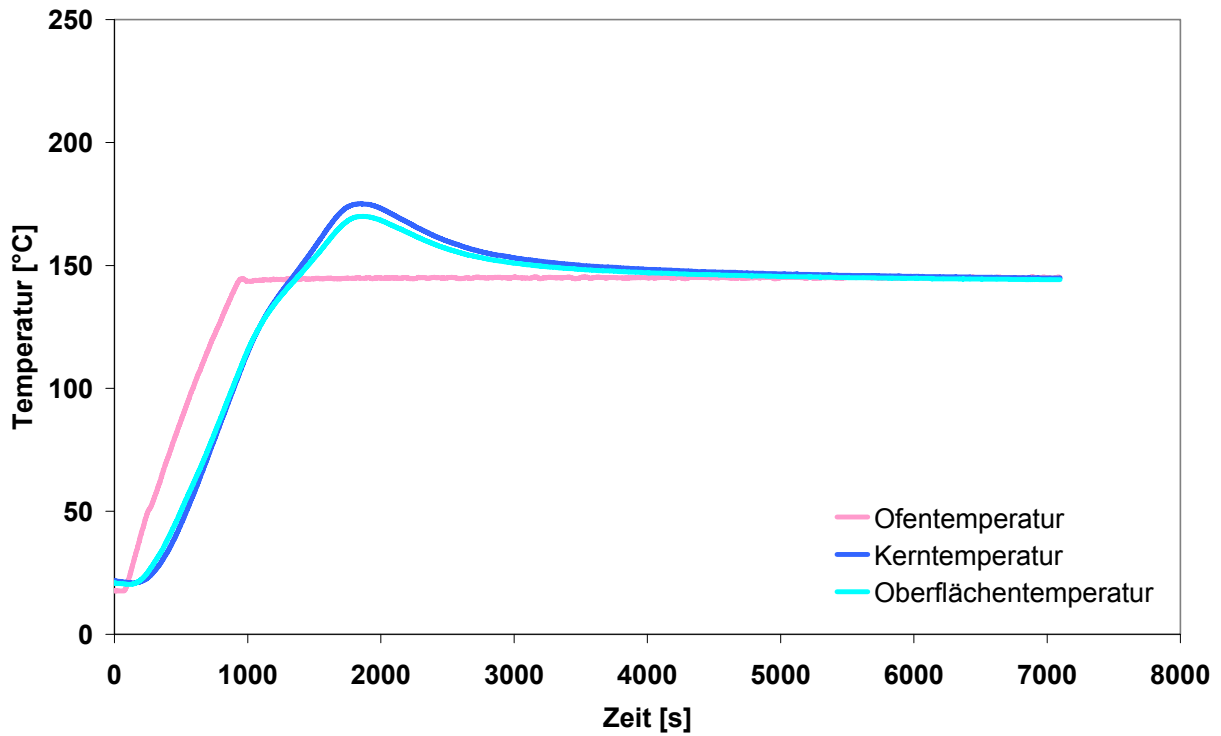


Abbildung 9.1.2-3: Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LDX-Packung mit TiO5 benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 145 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 175 \text{ °C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,025$

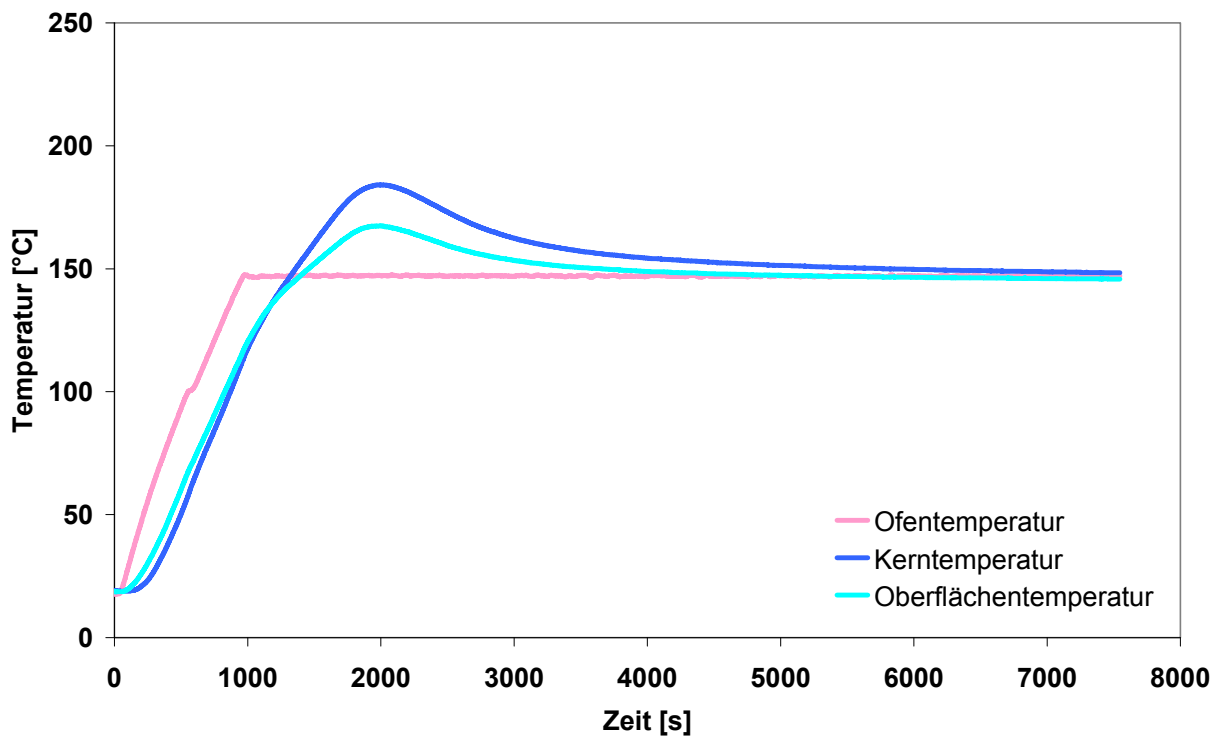


Abbildung 9.1.2-4: Selbstentzündung nach Temperaturdifferenzkriterium LDX-Packung mit TiO5 benetzt, $T_{\text{Ofen}} = 147 \text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 184 \text{ °C}$, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,034$

9.2 Bewertungsgrundlage der Konzentration

In den folgenden Abbildungen sind die Bewertungsgrundlagen zur Bestimmung der Konzentrationsterme von Fettsäure ($c_{FS}/c_{FS,0}$) und Sauerstoff (c_{O_2}) für adiabate Bedingungen dargestellt. Die Bewertungsgrundlagen wurden mit Hilfe der quasi-adiabaten Simulation ermittelt, indem isoperibole Simulationsrechnungen mit sehr niedrigen Wärmeübergangskoeffizienten (0,4 – 0,6 W/(m²·K)) durchgeführt wurden. Dabei entsprach die Umgebungstemperatur (Ofentemperatur) der Starttemperatur der überadiabaten Experimente ($T_{Ofen} = 40 \text{ °C}$).

9.2.1 Zur Abnahme der Fettsäurekonzentration

Die in den Abbildungen dargestellte Konzentration des Fettrohstoffes ($c_{FS}/c_{FS,0}$) entspricht den Hauptbestandteilen des Ti05 (Ölsäure und Linolsäure). Diese haben zusammen einen Anteil von ca. 80 % am Gesamtfettrohstoff (siehe auch Kapitel 4.1.2.2).

9.2.1.1 Benetzte Steinwolle

Steinwolle w = 1

Wichtige Eingangsdaten der Simulation

$$\varepsilon_{FS,0}^L = 0,095; r = 0,058 \text{ m}; \bar{c}_{p,\Sigma} = 1.380 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}; \bar{\rho}_{\Sigma} = 170 \text{ kg/m}^3; \tilde{E}/\tilde{R} = 7.700 \text{ K};$$

$$\dot{k}_0^* = 11.700 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg}); \Delta h_{R,FS} = -3\cdot 10^6 \text{ J/kg}; \dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{SW/Ti05,50^{\circ}\text{C}} = 0,09 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$$

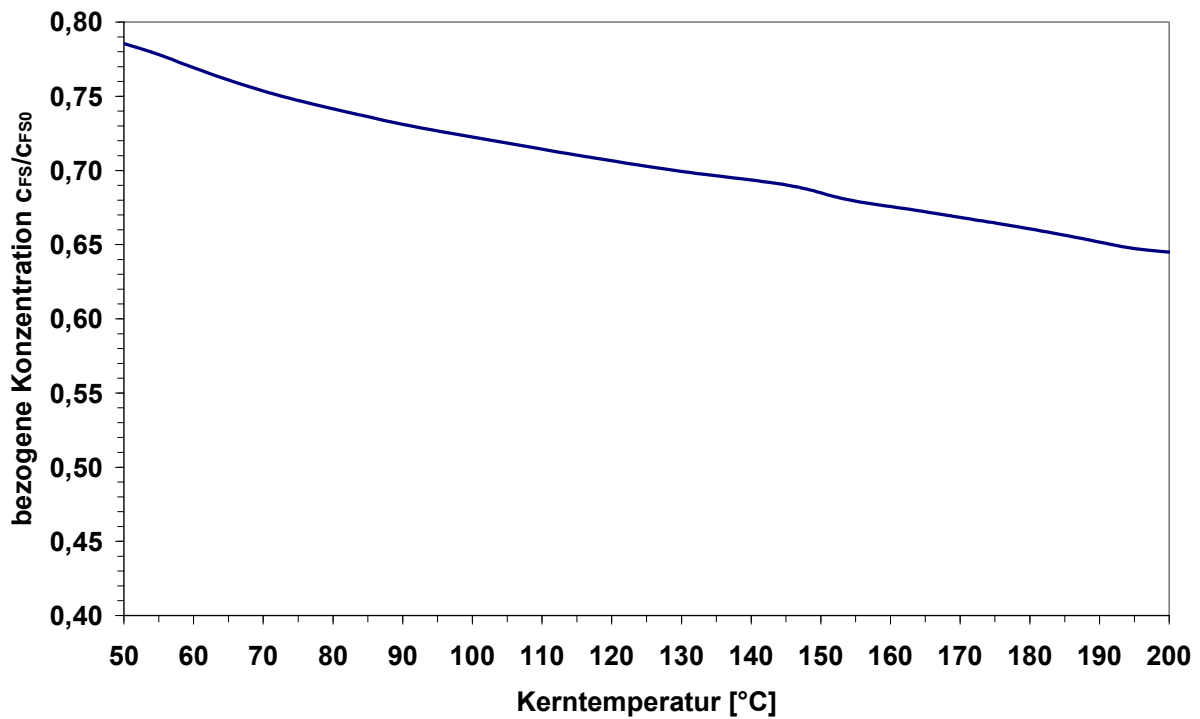


Abbildung 9.2.1.1-1: Veränderung der Fettsäurekonzentration im Kern, benetzte Steinwolle w = 1, $\varepsilon_{FS}^L = 0,095$

Steinwolle w = 2

Wichtige Eingangsdaten der Simulation

$$\varepsilon_{FS,0}^L = 0,18; r = 0,058 \text{ m}; \bar{c}_{p,\Sigma} = 1.533 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K}); \bar{\rho}_{\Sigma} = 247 \text{ kg}/\text{m}^3; \tilde{E}/\tilde{R} = 6.975 \text{ K};$$

$$\dot{k}_0^* = 14.240 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg}); \Delta h_{R,FS} = -3\cdot 10^6 \text{ J}/\text{kg}; \dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{SW/Ti05,50^{\circ}\text{C}} = 0,11 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$$

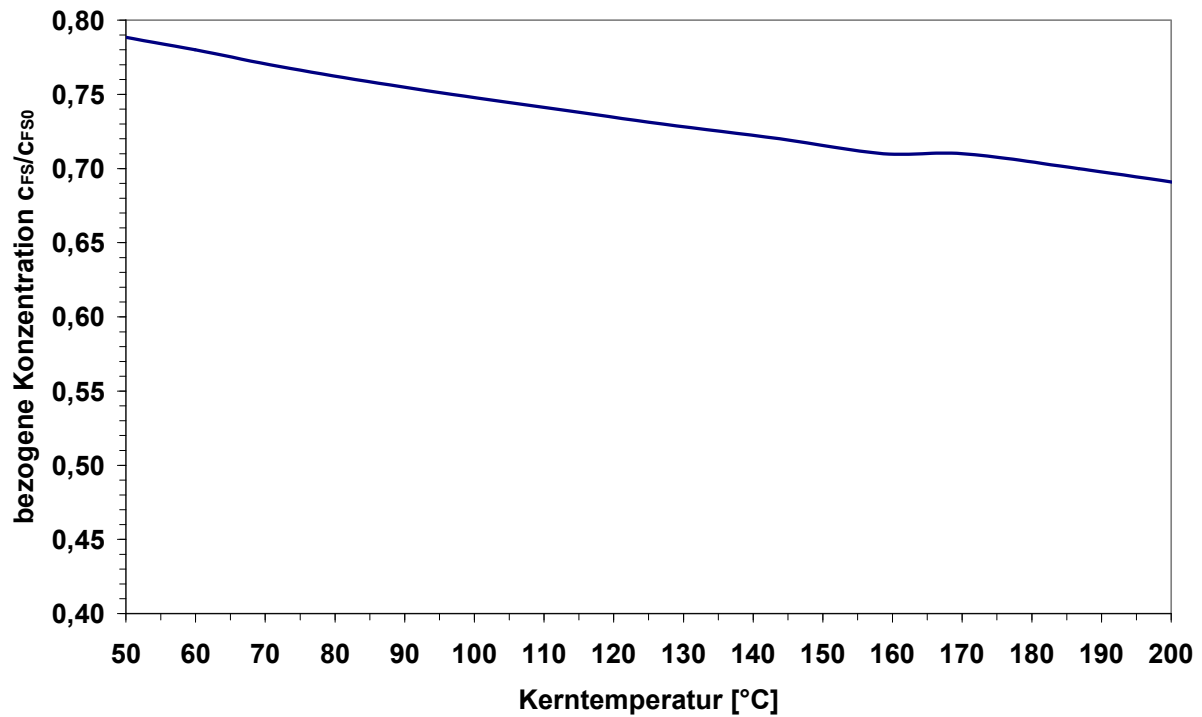


Abbildung 9.2.1.1-2: Veränderung der Fettsäurekonzentration im Kern, benetzte Steinwolle w = 2, $\varepsilon_{FS}^L = 0,18$

9.2.1.2 Benetzte Gewebepackungen

LEX-Packung

Wichtige Eingangsdaten der Simulation

$$\varepsilon_{\text{FS},0}^{\text{L}} = 0,035; r = 0,058 \text{ m}; \bar{c}_{\text{p},\Sigma} = 631 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K}); \bar{\rho}_{\Sigma} = 336 \text{ kg}/\text{m}^3; \tilde{E} / \tilde{R} = 7.150 \text{ K};$$

$$\dot{k}_0^* = 27.500 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg}); \Delta h_{\text{R,FS}} = -3\cdot 10^6 \text{ J}/\text{kg}; \dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{\text{LEX}/\text{Ti}05,50^{\circ}\text{C}} = 0,35 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$$

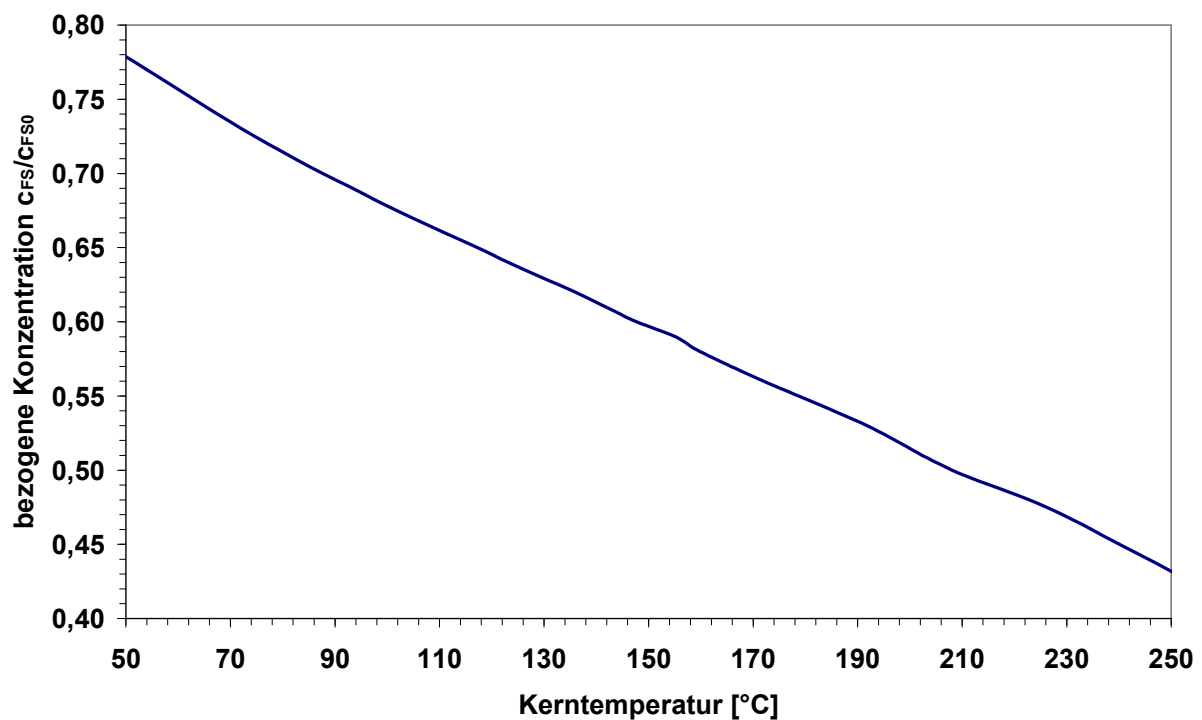


Abbildung 9.2.1.2-1: Veränderung der Fettsäurekonzentration im Kern, LEX-Packung,
 $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,035$

LDX-Packung

Wichtige Eingangsdaten der Simulation

$$\varepsilon_{FS,0}^L = 0,03; r = 0,058 \text{ m}; \bar{c}_{p,\Sigma} = 592 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}; \bar{\rho}_{\Sigma} = 471 \text{ kg/m}^3; \tilde{E} / \tilde{R} = 8.650 \text{ K};$$

$$\dot{k}_0^* = 4,74 \cdot 10^6 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg}); \Delta h_{R,FS} = -3 \cdot 10^6 \text{ J/kg}; \dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{LDX/Ti05,50^{\circ}\text{C}} = 0,7 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$$

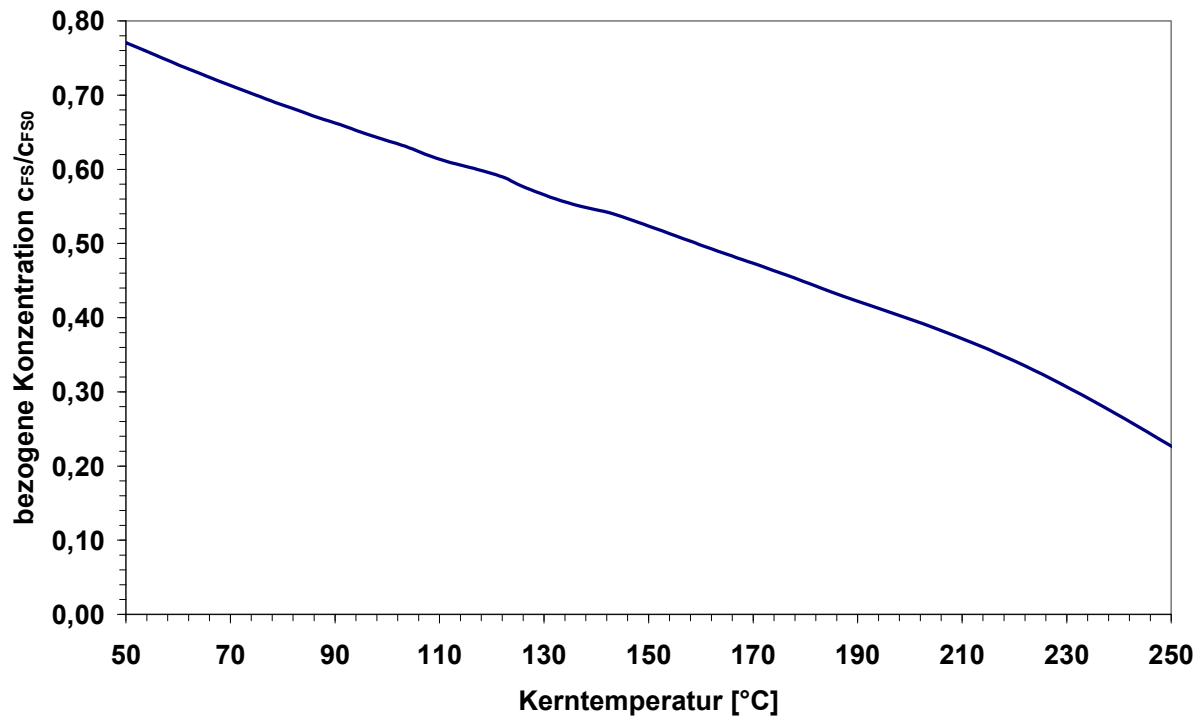


Abbildung 9.2.1.2-2: Veränderung der Fettsäurekonzentration im Kern, LDX-Packung,
 $\varepsilon_{FS}^L = 0,03$

9.2.2 Zur Abnahme der Sauerstoffkonzentration

9.2.2.1 Benetzte Steinwolle

Steinwolle $w = 1$

Wichtige Eingangsdaten der Simulation

$$\varepsilon_{\text{FS},0}^{\text{L}} = 0,095; r = 0,058 \text{ m}; \bar{c}_{\text{p},\Sigma} = 1.380 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K}); \bar{\rho}_{\Sigma} = 170 \text{ kg}/\text{m}^3; \tilde{E}/\tilde{R} = 7.700 \text{ K};$$

$$\dot{k}_0^* = 11.700 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg}); \Delta h_{\text{R,FS}} = -3\cdot 10^6 \text{ J}/\text{kg}; \dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{\text{SW}/\text{Ti}05,50^{\circ}\text{C}} = 0,09 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$$

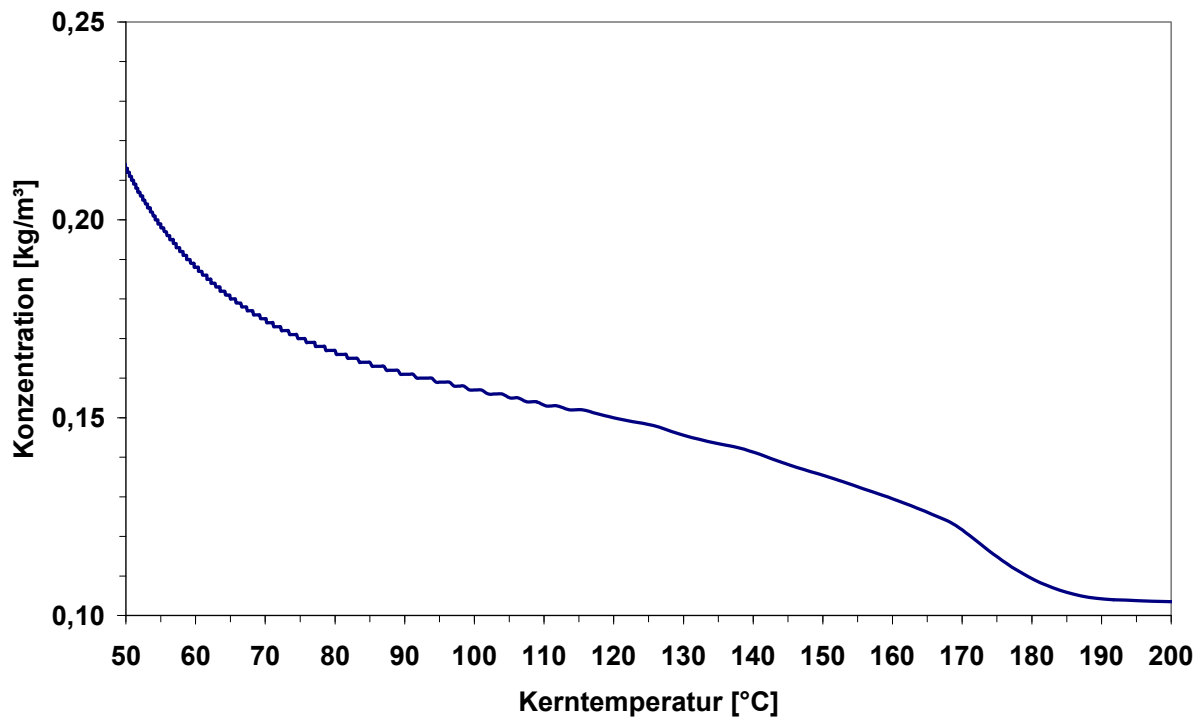


Abbildung 9.2.2.1-1: Simulation Veränderung der Sauerstoffkonzentration im Kern, benetzte Steinwolle $w = 1$, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,095$

Steinwolle w = 2

Wichtige Eingangsdaten der Simulation

$$\varepsilon_{\text{FS},0}^{\text{L}} = 0,18; r = 0,058 \text{ m}; \bar{c}_{\text{p},\Sigma} = 1.533 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K}); \bar{\rho}_{\Sigma} = 247 \text{ kg}/\text{m}^3; \tilde{E}/\tilde{R} = 6.975 \text{ K};$$

$$\dot{k}_0^* = 14.240 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg}); \Delta h_{\text{R,FS}} = -3\cdot 10^6 \text{ J}/\text{kg}; \dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{\text{SW}/\text{Ti}05,50^{\circ}\text{C}} = 0,11 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$$

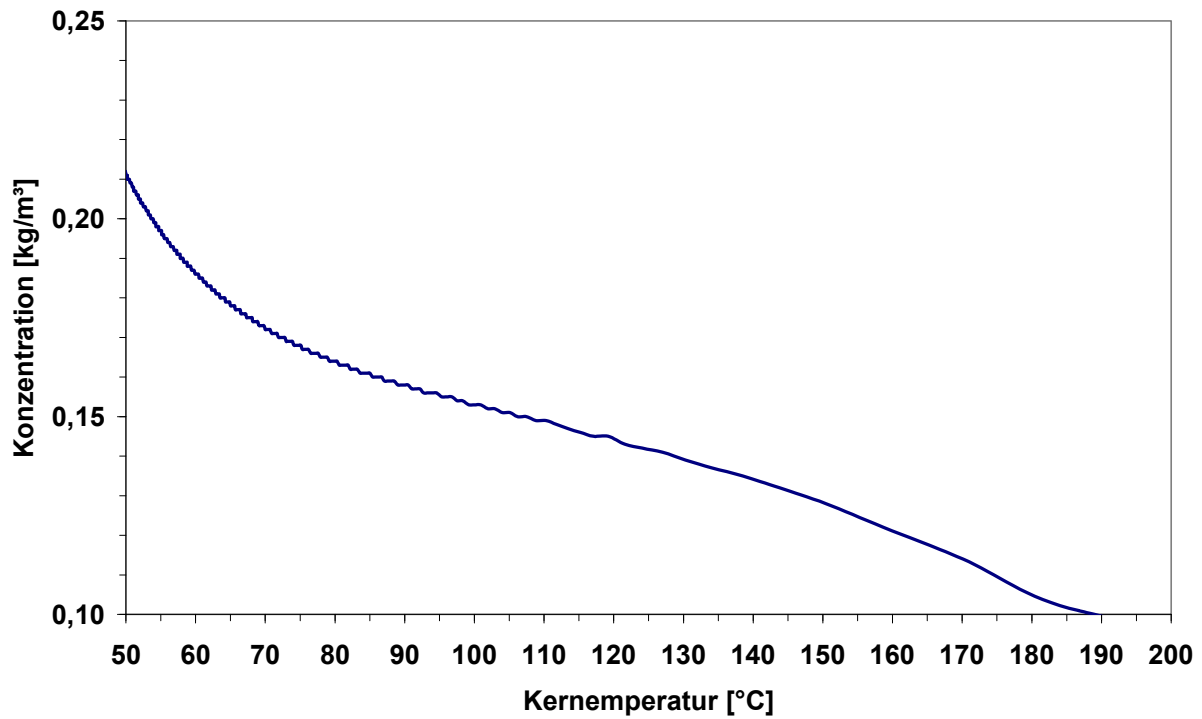


Abbildung 9.2.2.1-2: Simulation Veränderung der Sauerstoffkonzentration im Kern, benetzte Steinwolle w = 2, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,18$

9.2.2.2 Benetzte Gewebepackungen

LEX-Packung

Wichtige Eingangsdaten der Simulation

$$\varepsilon_{\text{FS},0}^{\text{L}} = 0,035; r = 0,058 \text{ m}; \bar{c}_{\text{p},\Sigma} = 631 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K}); \bar{\rho}_{\Sigma} = 336 \text{ kg}/\text{m}^3; \tilde{E} / \tilde{R} = 7.150 \text{ K};$$

$$\dot{k}_0^* = 27.500 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg}); \Delta h_{\text{R,FS}} = -3\cdot 10^6 \text{ J}/\text{kg}; \dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{\text{LEX}/\text{Ti}05,50^{\circ}\text{C}} = 0,35 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$$

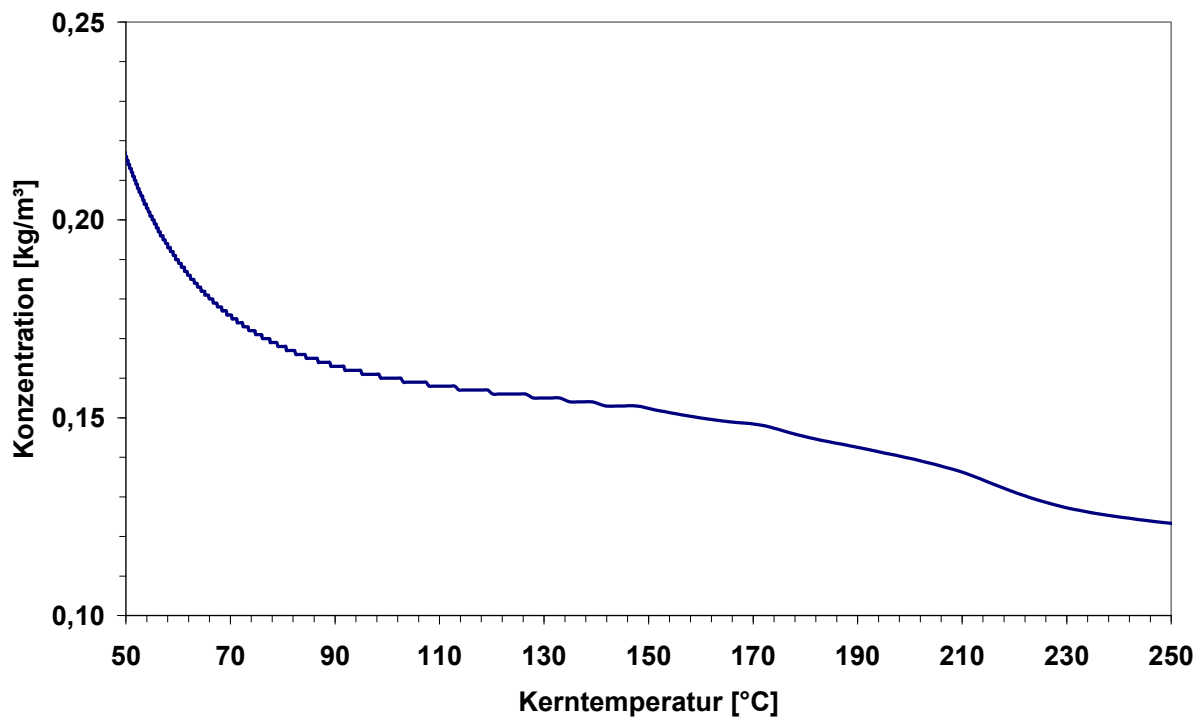


Abbildung 9.2.2.2-1: Simulation Veränderung der Sauerstoffkonzentration im Kern, LEX-Packung, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,035$

LDX-Packung

Wichtige Eingangsdaten der Simulation

$$\varepsilon_{\text{FS},0}^{\text{L}} = 0,03; r = 0,058 \text{ m}; \bar{c}_{\text{p},\Sigma} = 592 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K}); \bar{\rho}_{\Sigma} = 471 \text{ kg}/\text{m}^3; \tilde{E} / \tilde{R} = 8.650 \text{ K};$$

$$\dot{k}_0^* = 4,74 \cdot 10^6 \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg}); \Delta h_{\text{R,FS}} = -3 \cdot 10^6 \text{ J}/\text{kg}; \dot{\lambda}_{\Sigma} = \dot{\lambda}_{\text{LDX}/\text{Ti}05,50^{\circ}\text{C}} = 0,7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$$

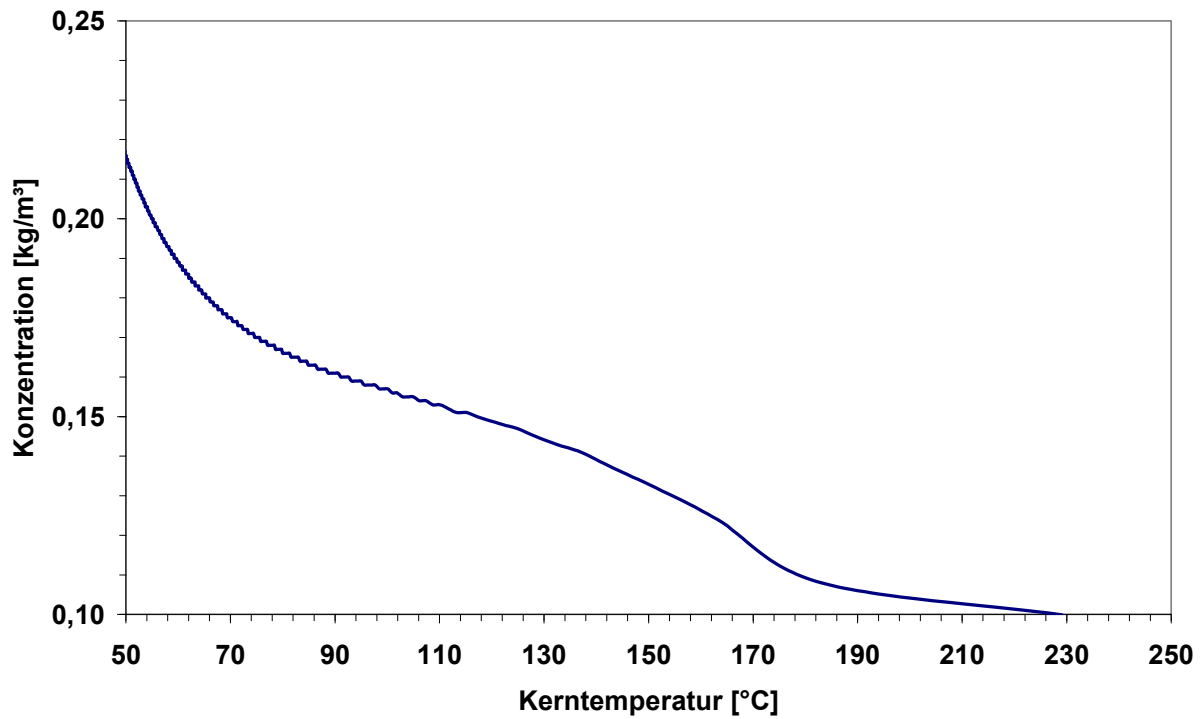


Abbildung 9.2.2.2-2: Simulation Veränderung der Sauerstoffkonzentration im Kern, LDX-Packung, $\varepsilon_{\text{FS}}^{\text{L}} = 0,03$

9.3 Bewertung der Verdunstung

Die Bewertung der Verdunstung erfolgte auf Basis der einseitigen Diffusion (Baehr 2010). Dabei wurde davon ausgegangen, dass die Löslichkeit von Stickstoff in TiO₂ vernachlässigbar ist. Für die Messung wurde TiO₂ in einem TGA-Aluminiumoxidtiegel mit dem Füllstand s_1 gefüllt. Während der Messung strömte in der Höhe s_2 (Tiegelhöhe) ein Stickstoffstrom (Spülgas).

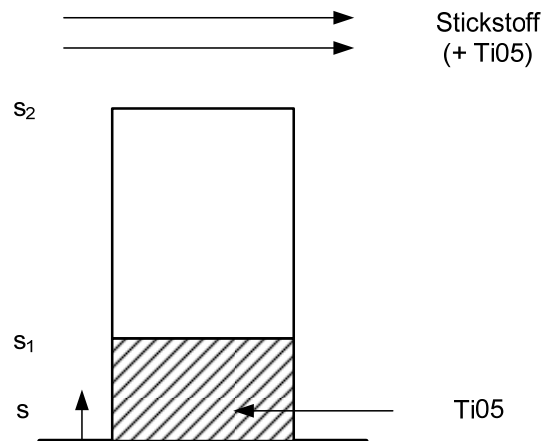


Abbildung 9.3-1: Diffusion der Komponente A (TiO₂) in das Spülgas (Stickstoff) (nach Baehr 2010)

Der Molstrom $D_{A, \text{Luft}}$ (pro Zeit und Fläche) errechnet sich aus:

$$\dot{n}_A = \frac{\bar{c}_A \cdot D_{ij}}{s_2 - s_1} \cdot \ln \frac{1 - \tilde{y}_{A2}}{1 - \tilde{y}_{A1}} \quad (9.3-1)$$

Der Molanteil von TiO₂ in der Gasphase oberhalb des Tiegels ist $\tilde{y}_{A2} = 0$. Der Anteil von TiO₂ über der Oberfläche des Flüssigkeitsspiegels des Tiegels in der Gasphase entspricht dem Verhältnis von Dampfdruck und Gesamtdruck ($\tilde{y}_{A1} = p_s/p_\Sigma$).

Bei einem idealen Gas ergibt sich die Konzentration aus:

$$\bar{c}_A = \frac{N_A}{V} = \frac{p_\Sigma}{\tilde{R} \cdot T} \quad (9.3-2)$$

Der Diffusionskoeffizient wurde nach Slattery und Bird berechnet (Chen 1962).

$$D_{ij} = 2,745 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{ci} \cdot T_{cj}}} \right)^{1,823} \cdot (p_{ci} \cdot p_{cj})^{1/3} \cdot (T_{ci} \cdot T_{cj})^{5/12} \cdot \left(\frac{1}{\tilde{M}_i} + \frac{1}{\tilde{M}_j} \right)^{1/2} \quad (9.3-3)$$

Tabelle 9.3-1: Berechnete Konzentration mit $\tilde{R} = 8,314473 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $p = 101.325 \text{ Pa}$

Temperatur °C	Konzentration mol/m ³
56	37,04
100	32,67
140	29,5
200	25,93

Tabelle 9.3-2: Dampfdruck p_s (aus Chemcad)

Temperatur °C	Dampfdruck	
	Myristinsäure bar	Ölsäure bar
58	$4,41 \cdot 10^{-7}$	$4,90 \cdot 10^{-8}$
101	$3,83 \cdot 10^{-5}$	$6,61 \cdot 10^{-6}$
144	$9,92 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 9.3-3: Kritische Daten (aus Chemcad)

kritische Daten	Myristinsäure	Ölsäure	Luft
T_{ci} K	754	780	132
P_{ci} bar	17	13,89	37,2
M_i g/mol	228,38	282,46	29

Tabelle 9.3-4: Berechneter Diffusionskoeffizient in Luft bei 1 bar

Temperatur °C	berechneter Diffusionskoeffizient	
	Myristinsäure m ² /s	Ölsäure m ² /s
56	$6,06 \cdot 10^{-6}$	$5,51 \cdot 10^{-6}$
100	$7,57 \cdot 10^{-6}$	$6,93 \cdot 10^{-6}$
140	$9,18 \cdot 10^{-6}$	$8,34 \cdot 10^{-6}$
200	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$

Es wurde mit Gleichung 9.3-1 die theoretisch verdunstete Menge an Myristinsäure als flüchtigste Komponente im Ti05 (2 % Anteil) und Ölsäure als Komponente mit dem größten Anteil (67 %) im Ti05 berechnet. Grundlage der Berechnung bildete die im TGA-Experiment ermittelte Masse von Ti05 und der daraus berechnete Flüssigkeitsstand s_1 . Weiterhin wurde davon ausgegangen, dass Ti05 nur aus Myristinsäure oder Ölsäure besteht, da die wahre Zusammensetzung des Tiegelinhaltes bei den unterschiedlichen Temperaturen unbekannt ist. Die berechneten

Werte stellen daher die maximal mögliche Menge an Myristinsäure bzw. Ölsäure dar, die bei der Temperatur innerhalb einer Stunde verdunsten würde. Die im Experiment gemessene Gewichtsabnahme sollte bei niedrigen Temperaturen im Bereich der berechneten Abnahme der Myristinsäure liegen. Bei hohen Temperaturen sind im Experiment wahrscheinlich die Myristinsäure und andere leichtflüchtige Komponenten des Ti05 bereits verdunstet. Daher sollte der experimentell ermittelte Wert der Gewichtsabnahme dort im Bereich der Ölsäure liegen.

Tabelle 9.3-5: Verdunstung berechnet für kleinen Tiegel ($D_{\text{Tiegel}} = 5 \text{ mm}$, $H_{\text{Tiegel}} = 4 \text{ mm}$) Anfangsmasse Ti05 = 45,7 mg, $s_{1 \text{ Anfang}} = 2,6 \text{ mm}$

1 h bei Temperatur °C	Myristinsäure mg	Ölsäure mg	Experiment mg
56	0,00114	0,00014	0,05
100	0,11	0,02	0,05
140	3,03	0,58	0,38
200	39,01	11,89	5,65

Tabelle 9.3-6: Verdunstung berechnet für großen Tiegel ($D_{\text{Tiegel}} = 10 \text{ mm}$, $H_{\text{Tiegel}} = 11 \text{ mm}$), Anfangsmasse Ti05 = 297,14 mg, $s_{1 \text{ Anfang}} = 4,2 \text{ mm}$

1 h bei Temperatur °C	Myristinsäure mg	Ölsäure mg	Experiment mg
56	0,00095	0,00012	0,07
100	0,09	0,018	0,07
140	2,57	0,49	0,6
200	46,1	14,05	16,13

Tabelle 9.3-7: Verdunstung berechnet für großen Tiegel ($D_{\text{Tiegel}} = 10 \text{ mm}$, $H_{\text{Tiegel}} = 11 \text{ mm}$), Anfangsmasse Ti05 = 140,34 mg, $s_{1 \text{ Anfang}} = 2 \text{ mm}$

1 h bei Temperatur °C	Myristinsäure mg	Ölsäure mg	Experiment mg
58	0,0007	0,00009	0,03
103	0,062	0,012	0,13
141	1,75	0,33	1,52
199	32,22	9,79	13,24
218	95,57	28,68	32,69

Bei niedrigen Temperaturen verdunstet im Experiment mehr Masse als für Myristinsäure oder Ölsäure berechnet wurde. Dies liegt daran, dass Ti05 noch weitere leichter flüchtige Komponenten enthält. Bei höheren Temperaturen liegt der experimentell ermittelte Wert zwischen den berechneten Ergebnissen. Die mit dem großen Tiegel ermittelten Messwerte sind qualifizierter als die mit dem kleinen Tiegel ermittelten Messwerte.

9.4 Programmbeschreibung

Für die Ermittlung der Wärmetransportparameter wird die Energiebilanz ohne Reaktion in ihrer dimensionslosen Form gelöst. Für die Lösung des Gleichungssystems wird das ADIP-Verfahren benutzt.

Energiebilanz ohne Reaktion (D = H)

Lösung der Gleichung

$$\bar{\rho} \cdot \bar{c}_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\lambda}_{\text{eff}} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (9.4-1)$$

$$\text{Randbedingungen : Oberfläche: } \pm \lambda_{\Sigma} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} = \dot{\alpha}_{\Sigma,V}^G \cdot (T_{\text{Oberfläche}} - T_a) \quad \text{für } r = \pm r_0$$

$$\pm \lambda_{\Sigma} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = \dot{\alpha}_{\Sigma,H}^G \cdot (T_{\text{Oberfläche}} - T_a) \quad \text{für } z = \pm z_0$$

$$\text{Kern: } \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{für } r = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad \text{für } z = 0$$

Lösung der dimensionslosen Form der Gleichung:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial r^*} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^{*2}} \quad (9.4-2)$$

$$\text{mit } \Theta = \frac{T - T_a}{T_0 - T_a}; \quad \tau = \frac{t \cdot \bar{\lambda}_{\text{eff}}}{r^2 \cdot \bar{\rho} \cdot \bar{c}_p}; \quad r^* = \frac{r}{r_0}; \quad z^* = \frac{z}{z_0}$$

Anfangsbedingung (gleiche Temperatur im ganzen Körper):

$$\text{bei } \tau = 0 \quad \Theta = 1 \quad \text{für } 0 < r^* < 1; 0 < z^* < 1$$

Randbedingungen (dimensionslos):

$$\text{bei } r^* = 0 \quad \frac{\partial \Theta}{\partial r^*} = 0 \quad \text{bei } z^* = 0 \quad \frac{\partial \Theta}{\partial z^*} = 0$$

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial r^*} \right|_{r^*=1} = -\text{Bi} \cdot (\Theta(r^*) - \Theta(1, z^*)) \quad \left. \frac{\partial \Theta}{\partial z^*} \right|_{z^*=1} = -\text{Bi} \cdot (\Theta(z^*) - \Theta(r^*, 1))$$

$$\text{Bi} = \frac{\dot{\alpha}_{\Sigma}^{\text{G}} \cdot r_0}{\dot{\lambda}_{\text{eff}}} \quad (9.4-3)$$

Im Programmcode ist die Möglichkeit vorgesehen, die Energiebilanz mit einer Reaktion nullter Ordnung zu lösen.

Energiebilanz mit Reaktion nullter Ordnung (D = H)

$$\bar{\rho} \cdot \bar{c}_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\lambda}_{\text{eff}} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + (-\Delta h_{\text{R}}) \cdot \dot{k}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot T}\right) \quad (9.4-4)$$

In dimensionsloser Form

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial r^*} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^{*2}} + \frac{(-\Delta h_{\text{R}}) \cdot \dot{k}_0 \cdot r^{*2}}{\bar{\lambda}_{\text{eff}} \cdot (T_0 - T_a)} \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{E}}{\tilde{R} \cdot (\Theta \cdot (T_0 - T_a) + T_a)}\right) \quad (9.4-5)$$

Anfangs-/Randbedingungen: siehe oben

Die sich verändernde Umgebungstemperatur wird in der Simulation durch nach jedem Zeitschritt neu formulierte Anfangsbedingungen (aktuelles Temperaturprofil im Körper) berücksichtigt.

9.4.1 Quellcode

9.4.1.1 waerme.for

```
c experimentelle daten, nsteps-datensätze
  module tempfelder
  integer :: nsteps
  real,allocatable:: time1(:),tempofen(:),tempkern(:),tempoberf(:)
  real,allocatable:: zeitsim(:),tempofen1(:),temperatur1(:, :)
  real,allocatable:: temperatur(:, :, :)
  end module tempfelder

c dimensionslose zeit und temperatur
  module dimlos
  integer :: nzeit, mradius
  real,allocatable:: thetat(:, :, :), zeit(:)
  real,allocatable:: theta(:, :), thetac(:, :)
  end module dimlos

c stoffdaten, transportdaten, reaktionsdaten
  module stoffdaten
  real :: ar, bio, q, alpha, alpha1, alph
  real :: radius, rho, cp, expo
  real :: lambda, er, dhr, k0, hoehe, tofen
  real :: epsilonst, dt, hhoehe
  real :: alphas, alphaz
  real,allocatable :: delta(:, :)
  real,allocatable :: xlambd(:, :)
  end module stoffdaten

c steuerungsparameter
  module steuerung
  integer :: k, ml, nfo, mz1
  real :: dfo, dfol
  real :: ex, sig, sig1
  logical :: mitrk
  end module steuerung

c matrizen definierter groeße
  module matrixkoeff

  real :: a1(101,101),a2(101,101),a3(101,101)
  real :: az1(101,101),az2(101,101),az3(101,101)
  real :: b1(101,101),b2(101,101),b3(101,101)
  real :: bz1(101,101),bz2(101,101),bz3(101,101)
  real :: r(101),s1(101),s2(101),s3(101)
  real :: d1(101),d2(101),d3(101),d4(101),d5(101)
  real :: z(101)
  real :: dz1(101),dz2(101),dz3(101),dz4(101),dz5(101)
  real :: b(101,101),bb(101,101),bbz(101,101)
  real :: a(101,101),aa(101,101),az(101,101),aaz(101,101)

  end module matrixkoeff

c -----
c programm zur berechnung der waermeleitung mittels adip
c -----
c
c zentrale randbedingung (mitte) gemäß diplomarbeit, witt
c wärmeübergangsbedingung (rand) gemäß baehr/stephan s. 224-225
c
```

```

program waerme

use tempfelder
use dimlos
use stoffdaten
use steuerung

implicit none

real,allocatable :: timefo(:)
integer :: n,m,i,mz

c -----
c daten einlesen
c -----

open(27,file='in.dat',status = 'old',form = 'formatted')
read(27,*) k
read(27,*) m1
read(27,*) mz1
read(27,*) dfo1
read(27,*) sig
read(27,*) sig1
read(27,*) mitrk
read(27,*) nfo
read(27,*) radius
read(27,*) hoehe
read(27,*) rho
read(27,*) cp
read(27,*) lambda
read(27,*) expo
read(27,*) er
read(27,*) dhr
read(27,*) k0
read(27,*) alpha1
read(27,*) epsilonst
read(27,*) alph
close (27)

allocate(zeit(1:nfo))
allocate(thetat(1:nfo,1:m1+1,1:mz1+1))
allocate(theta(1:m1+1,1:mz1+1))
allocate(thetac(1:m1+1,1:mz1+1))
allocate(timefo(1:nfo))
allocate(temperatur(1:nfo,1:m1+1,1:mz1+1))
allocate(delta(1:m1,1:mz1))
allocate(xlambda(1:m1,1:mz1))

c -----
c experimentelle temperaturprofile einlesen und umrechnen
c -----

open (28,file='temp.dat',form = 'formatted',status = 'old')
read(28,*) nsteps

allocate(time1(1:nsteps))
allocate(tempofen(1:nsteps))
allocate(tempoberf(1:nsteps))
allocate(tempkern(1:nsteps))
allocate(zeitsim(1:nsteps))
allocate(tempofen1(1:nsteps))
allocate(temperatur1(1:m1+1,1:mz1+1))

read(28,*)

```

```

c (time1(i), tempofen(i),tempoberf(i), tempkern(i), i=1,nsteps)
  close(28)

c umspeichern von oberfltemp auf ofentemp bei alpha unendlich
c wenn alpha zu gross ist, dann kommen schwingungen in die oberflaechentemp
c alpha von 1000 reicht auch aus oberfltemp entspricht dann der ofentemp
  if (alpha1>100) then
    tempofen=tempoberf
  end if

c umrechnen von °c in kelvin
  tempofen=tempofen+273.15
  tempkern=tempkern+273.15
  tempoberf=tempoberf+273.15

c umrechnen zeitschrittweite von dimensionsbehaftet in dimlos
  dfol=dfol/((radius*radius)*rho*cp/lambda)
  hhoeh=hoeh/2.

c -----
c dgl loesen, lambda aus eingangsdaten, biot wird berechnet
c -----

  call diff

c -----
c dimlosen temperatur die temperatur berechnen
c -----

  do n=1,nfo
    timefo(n)=zeit(n)*(radius*radius)*rho*cp/lambda

c schleife ueber experimentelle zeitschritte
  do i=1, nsteps
    if (time1(i)>=timefo(n)) then
c verlaesst die do schleife
      exit
    end if
c ende schleife ueber experimentelle zeitschritte
  end do

c abfrage ob die sim-zeit groesser als experiment zeit
  if (timefo(n)>time1(nsteps)) then
    temperatur(n,m1+1,mz1+1)=tempofen(nsteps)
  else

    if (i>1) then
      temperatur(n,m1+1,mz1+1)= tempofen(i-1)
c +((tempofen(i)-tempofen(i-1))/(time1(i)-time1(i-1)))
c *(timefo(n)-time1(i-1))
    else
      temperatur(n,m1+1,mz1+1)=tempofen(i)
    end if

  end if

c temperaturen ueber radius berechnen
  do m=1,m1
    do mz=1,mz1
      temperatur(n,m,mz)=temperatur(n,m1+1,mz1+1)*(1-thetat(n,m,mz))
c +tempkern(1)*thetat(n,m,mz)
    end do
  end do

```

```

c     ende zeitschleife
      end do

c     -----
c     ergebnisausgabe
c     -----
      open(30,file='resultkern.dat',form = 'formatted')
      write(30,*) 'kerntemp lambda = ', lambda,
      do n=1, nfo
        write(30,*)   timefo(n),';', (temperatur(n,1,1)-273.15)
      end do
      close (30)

      open(30,file='resultoberfl.dat',form = 'formatted')
      write(30,*) 'oberflaechentemp lambda = ', lambda
      do n=1, nfo
        write(30,*)   timefo(n),';', (temperatur(n,m1,1)-273.15)
      end do
      close (30)

      open(30,file='resultalle.dat',form = 'formatted')
      write(30,*) 'Zeit [s]; Ofen [°C]; Oberfl [°C]; Kern [°C]'
      do n=1, nfo
        write(30,*)   timefo(n),';', (temperatur(n,m1+1,mz1+1)-273.15),
c      ';', (temperatur(n,m1,1)-273.15),';', (temperatur(n,1,1)-273.15)
      end do
      close (30)

      end

```

9.4.1.2 diff.for

```

subroutine diff
c     loesung der dgl
c     lambda abh
      use dimlos
      use stoffdaten
      use steuerung
      use tempfelder

      implicit none

      external kons
      external tempv
      external f_temperatur
      external f_alpha
      external f_alphah
      external f_alphahu

      integer :: i, m, j
      real :: delta_t, f_alpha, f_alphah, f_alphahu, tempr, tempz
      real :: alphazo, alphazu, fo

c     wertzuweisung der anfangstemperatur
c     fuer den ersten zeitschritt

      do j=1,mz1
      do m=1,m1
        theta(m,j)=1.
        thetat(1,m,j)=theta(m,j)

```

```

    temperatur1(m,j)=tempkern(1)
end do
end do

    theta(m1+1,mz1+1)=0.
    zeit(1)=0.
    fo=0.
    dfo=dfol
    tofen=tempkern(1)

c-----
c   schleife ueber zeitschritte

    do i=2,nfo

        fo=fo+dfo
        zeit(i)=fo
c   neue temperaturverteilung in abhängigkeit von
c   aktueller ofentemperatur brechnen
c   ausgabe der oberflaechentemperatur für r und z
c   tempr,tempz -> neue temperaturen
c   tempof -> ofentemperatur zur gleichen zeit
    call f_temperatur(fo, tempr,tofen,tempz)

    do j=1, mz1
    do m=1, m1
c   berechnung dimlose temperatur mit neuer ofentemperatur
        theta(m,j)=(temperatur1(m,j)-tofen)/(tempkern(1)-tofen)
    end do
    end do

c   delta_t ist temperaturunterschied zwischen ofen/umgebung und oberfläche

    if (alpha1<0) then
c   alpha berechnen
c   temperaturdifferenz festlegen
        delta_t=abs(tofen-tempz)
c   vertikal
        alphas= f_alpha(tofen, delta_t,tempz,hoehe,radius,epsilonst,alpha)
c   horizontal oben
        alphazo= f_alphah(tofen, delta_t,tempr,radius,epsilonst,alpha)
c   horizontal unten
        alphazu= f_alphahu(tofen, delta_t,tempr,radius,epsilonst,alpha)
c   mittelwert für alphaz
        alphaz=(alphazo+alphazu)/2

        else
c   alpha aus datei
        alphas=alpha1
        alphaz=alpha1
    end if

c   delta wird nicht als frank kamenetskii parameter
c   benutzt, da andere dimlose werte
c   delta enthaelt die tempabhaengigkeit
c   delta(zeit,radius,hhoehe)=lambda*(temp(zeit,radius,hoehe)/273.15)**1.5
c   belegung von delta oder xlambda führen zum gleichen Ergebnis

c   werte fuer radius und hoehe

    if (expo>-900) then
c   wenn exponente kleiner -900 dann wird mit
c   temperaturabhängigkeit gerechnen

```

```

do m=1, m1
do j=1, mz1
  xlambda(m,j)=(1/(((tofen*(1-theta(m,j))+tempkern(1)*theta(m,j))
c      /273.15)**expo))
end do
end do

else
c  kein temperaturabhängiges lambda
  xlambda=1
end if

  delta=1.

c  stuetzstellenverteilung festlegen
  call kons

c  temperaturverteilung berechnen
  call tempv

  do m=1, m1
  do j=1, mz1
c  abspeichern des temperaturfeldes
    thetat(i,m,j)=theta(m,j)
c  berechnung neuer temperaturverteilung mittels aktueller ofentemp
    temperatur1(m,j)=tofen*(1-theta(m,j)) +tempkern(1)*theta(m,j)
  end do
end do

c  abbruch wenn kerntemp zu hoch
  if (temperatur1(1,1)>800.) then
c  bei abbruch für korrekte ausgabe/anzahl der zeitschritte ändern
    nfo=i
    exit
  end if

c  -----
c  ende schleife ueber zeitschritte
end do

end

```

9.4.1.3 f_temperatur.for

```

subroutine f_temperatur(zeitfo,tempo,tempr,tempz)

c  funktion berechnet aus der gegebenen dimensionslosen temperatur
c  die dimensionsbehaftete temperatur an der oberflaeche
c  und sucht die ofentemperatur zum jeweiligen zeitschritt raus

c  EINGABE
c  zeitfo      dimensionslose zeit

c  AUSGABE
c  tempof      ofentemperatur zur zeitfo (aus experimentdaten) (K)
c  tempr       mittlere horizontale oberflachentemp (K)
c  tempz       mittlere vertikale oberflaechentemp (K)

use tempfelder
use dimlos
use stoffdaten

```

```

use steuerung

implicit none

real :: zeitfo
real :: dimzeit, tempr, tempz, tempof
integer :: i, mz, mr

c -----
c aus dimlosen temperatur wird die temperatur berechnet
c -----
dimzeit=zeitfo*(radius*radius)*rho*cp/lambda

c schleife ueber experimentelle zeitschritte
do i=1, nsteps
  if (time1(i)>=dimzeit) then
c   verlaesst die do schleife
    exit
  end if
c ende schleife ueber experimentelle zeitschritte
end do

c abfrage ob die sim-zeit groesser als experiment zeit
if (dimzeit>=time1(nsteps)) then
  tempof=tempofen(nsteps)
else
c lineare interpolation
  tempof= tempofen(i-1)
c +((tempofen(i)-tempofen(i-1))/(time1(i)-time1(i-1)))
c *(dimzeit-time1(i-1))
  end if

  tempr=0
  tempz=0

c mittlere oberflaechentemp
c   f_temp=f_temp/(mz1+m1)

  tempz=tempof*(1-theta(m1,1))+tempkern(1)*theta(m1,1)
  tempr=tempof*(1-theta(1,mz1))+tempkern(1)*theta(1,mz1)

end subroutine

```

9.4.1.4 f_alpha.for

```

function f_alpha(t,delta_t,toberfl,hoehe,radius,epsilonst,alph)

c funktion gibt für vertikale fläche alpha in
c abhängigkeit der temperatur und mit strahlung aus
c
c gleichungen aus waermeatlas fa1-3
c
c achtung: berechnung fuer vertikale umstroemten zylinder

c AUSGABE
c f_alpha = waermeuebergangskoeffizient alpha (w/(m2*k))

c EINGABE
c t = temperatur der umgebung (k)
c delta_t = temperaturdifferenz zwischen umgebung und objekt (k)

```



```

c   toberfl = oberflaechentemperatur (k)
c   epsilonst = emissionsgrad stahl

c   sonstige variablen
c   g = fallbeschleunigung
c   l = hoehe bzw anströmlaenge des objektes (m)
c   kinvis = kinematische viskosität (m2/s)
c   beta = thermischer ausdehnungskoeffizient des fluids
c   pr = prandtl zahl
c   gr = grashof zahl
c   ra = rayleigh zahl
c   nu = nusselt zahl
c   lambdaluft = lambda der luft in abhaengigkeit der temperatur

implicit none

real :: t, f_alpha, alphastr, alph
real :: g, beta, delta_t, kinvis, toberfl
real :: nu, ra, gr, fpr, pr, sigma
real :: lambdaluft, hoehe, epsilonst, radius

c   fallbeschleunigung
c   g=9.81
c   stefan boltzmann konstante (w/(m2k4)
c   sigma=5.6706e-8

c   beta (gleichung waermeatlas)
c   beta=1/t

c   prandtl luft: 0,7179 (0 °c, 1 bar abs); 0,7194 (500 °c, 1 bar abs)
c   f(pr) 0,7179 0°C ->0,34876544
c   f(pr) 0,7194 500°C->0,34909093
c   pr=0.7180
c   fpr=0.34876544

c   kinematische viskosität von luft wird als linear im bereich angenommen
c   und interpoliert t in °c
c   bei 20°C -> 153,5*10-7 m²/s
c   bei 100°C -> 235,1*10-7 m²/s
c   bei 200°C -> 354,4*10-7 m²/s
c   kinvis=0.0000001*((t+delta_t/2)-273.15) + 0.0000135

c   grashof zahl
c   gr=(g*(hoehe**3))*beta*delta_t/(kinvis**2)

c   rayleigh zahl
c   ra=gr*pr

c   nusselt zahl
c   wenn ra=0 ist wegen delta_t=0
c   compiler berechnet nicht null hoch zahl
c   if (ra==0.0) then
c     nu=(0.825)**2
c   else
c     nu=(0.825+0.387*(ra*fpr)**(0.166))**2
c   end if

c   umrechnung nusselt platte zu nusselt zylinder
c   fuer zylinder fa2 gleichung 14 (wärmeatlas 10.Auflage)
c   nu=nu +0.435*hoehe/(2*radius)

c   berechnung von lambda luft rein
c   lambdaluft=0.026

```

```

c      alpha = strahlungsterm + konvektionsterm
c      aus baehr waerme und stoffuebertragung seite 32

      if ((toberfl-t)/=0) then
        alphastr=epsilonst*sigma*(toberfl**4-t**4)/(toberfl-t)
      else
        alphastr=epsilonst*4*sigma*t**3
      endif

      f_alpha=alphastr+nu*lambdaluft/hoehe+alph

end function f_alpha

```

9.4.1.5 f_alphah.for

```

function f_alphah(t,delta_t,toberfl,radius,epsilonst,alph)

c      funktion gibt alpha horizontal in abhängigkeit
c      der temperatur und mit strahlung aus
c
c      gleichungen aus waermeatlas fa4
c
c      achtung: berechnung fuer oberseite

c      AUSGABE
c      f_alpha = waermeuebergangskoeffizient alpha (w/(m2*k))

c      EINGABE
c      t = temperatur der umgebung (k)
c      delta_t = temperaturdifferenz zwischen umgebung und objekt (k)
c      toberfl = oberflaechentemperatur (k)
c      epsilonst = emissionsgrad stahl

c      sonstige variablen
c      g = fallbeschleunigung
c      l = hoehe bzw anstromlaenge des objektes (m)
c      kinvis = kinematische viskosität (m2/s)
c      beta = thermischer ausdehnungskoeffizient des fluids
c      pr = prandtl zahl
c      gr = grashof zahl
c      ra = rayleigh zahl
c      nu = nusselt zahl
c      lambdaluft = lambda der luft in abhaengigkeit der temperatur
c      alphastr = strahlungsanteil von alpha

      implicit none

      real :: t, f_alphah,toberfl, alphastr,alph
      real :: g,beta,delta_t,kinvis,l
      real :: nu, ra,gr,f2pr,pr,sigma
      real :: lambdaluft, epsilonst,radius

c      anstroemlange kreisscheibe
      l=(2*radius)/4

c      fallbeschleunigung
      g=9.81

c      stefan boltzmann konstante (w/(m2k4))
      sigma=5.6706e-8

```

```

c beta (gleichung waermeatlas)
  beta=1/t

c prandtl luft: 0,7179 (0 °c, 1 bar abs); 0,7194 (500 °c, 1 bar abs)
  pr=0.7180
  f2pr=(1+(0.322/pr)**(11./20.))**(-20./11.)

c kinematische viskosität von luft wird als linear im bereich angenommen
c und interpoliert t in °c
c bei 20°C -> 153,5*10-7 m²/s
c bei 100°C -> 235,1*10-7 m²/s
c bei 200°C -> 354,4*10-7 m²/s
  kinvis=0.0000001*((t+delta_t/2)-273.15) + 0.0000135

c grashof zahl
  gr=(g*(l**3))*beta*delta_t/(kinvis**2)

c rayleigh zahl
  ra=gr*pr

c nusselt zahl
c unterscheidung laminare/turbulente stroemung

  if (ra==0.0) then
    nu=0
  else
    if ((ra*f2pr)>7.0e04) then
c      turbulente stroemung
      nu=0.15*(Ra*f2pr)**(0.3333333)
    else
c      laminare stroemung
      nu=0.766*(Ra*f2pr)**(0.2)
    end if
  end if

c berechnung von lambda luft rein
  lambdaluft=0.026

c alpha = strahlungsterm + konvektionsterm

c neu aus baehr waerme und stoffuebertragung seite 32
  if ((toberfl-t)/=0) then
    alphastr=epsilonst*sigma*(toberfl**4-t**4)/(toberfl-t)
  else
    alphastr=epsilonst*4*sigma*t**3
  endif

  f_alphah=alphastr+nu*lambdaluft/l+alph

end function f_alphah

```

9.4.1.6 f_alphahu.for

```

function f_alphahu(t,delta_t,toberfl,radius,epsilonst,alph)

c funktion gibt alpha horizontal in abhängigkeit der
c temperatur und mit strahlung aus
c
c gleichungen aus waermeatlas fa4
c

```

```

c      achtung: berechnung fuer unterseite

c      AUSGABE
c      f_alpha = waermeuebergangskoeffizient alpha (w/(m2*k))

c      EINGABE
c      t = temperatur der umgebung (k)
c      delta_t = temperaturdifferenz zwischen umgebung und objekt (k)
c      toberfl = oberflaechentemperatur (k)
c      epsilonst = emissionsgrad stahl

c      sonstige variablen
c      g = fallbeschleunigung
c      l = hoehe bzw anstroemlaenge des objektes (m)
c      kinvis = kinematische viskosität (m2/s)
c      beta = thermischer ausdehnungskoeffizient des fluids
c      pr = prandtl zahl
c      gr = grashof zahl
c      ra = rayleigh zahl
c      nu = nusselt zahl
c      lambdaluft = lambda der luft in abhaengigkeit der temperatur
c      alphastr = strahlungsanteil von alpha

implicit none

real :: t, f_alphahu,toberfl, alphastr,alph
real :: g,beta,flpr,delta_t,kinvis,l
real :: nu, ra,gr,pr,sigma
real :: lambdaluft, epsilonst,radius

c      anstroemlange kreisscheibe
l=(2*radius)/4

c      fallbeschleunigung
g=9.81

c      stefan boltzmann konstante (w/(m2k4)
sigma=5.6706e-8

c      beta (gleichung waermeatlas)
beta=1/t

c      prandtl luft: 0,7179 (0 °c, 1 bar abs); 0,7194 (500 °c, 1 bar abs)
pr=0.7180
flpr=(1.+(0.492/pr)**(9./16.))**(-16./9.)

c      kinematische viskosität von luft wird als linear im bereich angenommen
c      und interpoliert t in °c
c      bei 20°c -> 153,5*10-7 m2/s
c      bei 100°c -> 235,1*10-7 m2/s
c      bei 200°c -> 354,4*10-7 m2/s
kinvis=0.0000001*((t+delta_t/2)-273.15) + 0.0000135

c      grashof zahl
gr=(g*(l**3))*beta*delta_t/(kinvis**2)

c      rayleigh zahl
ra=gr*pr

c      nusselt zahl
c      unterscheidung laminare/turbulente stroemung
if (ra==0.0) then
nu=0
else

```

```

nu=0.6*(ra*flpr)**(1./3.)
end if

c   berechnung von lambda luft rein
lambdauft=0.026

c   alpha = strahlungsterm + konvektionsterm

c   neu aus baehr waerme und stoffuebertragung seite 32
if ((toberfl-t)/=0) then
  alphastr=epsilonst*sigma*(toberfl**4-t**4)/(toberfl-t)
else
  alphastr=epsilonst*4*sigma*t**3
endif

f_alphahu=alphastr+nu*lambdauft/1+alph

end function f_alphahu

```

9.4.1.7 koef.for

```

subroutine koef
c   berechnet die unveraenderlichen koeffizienten der linken matrixseiten
c
c   xlambda(m,mz) kann z.B. die temperaturabhängigkeit von lambda enthalten
c   da sich die temp aendert, sind die koeffizienten auch zeitabhängig
c   und die routine muss für jeden schritt erneut aufgerufen werden.

use stoffdaten
use steuerung
use matrixkoeff

implicit none

integer :: m,mz
real, dimension (101,101) :: fd1, fd2, fd3
real :: fd

c-----
c r-richtung

do mz=1,mz1
do m=2,m1-1
  fd1(m,mz)=2./(xlambda(m,mz)+xlambda(m-1,mz))
  fd2(m,mz)=1./ xlambda(m,mz)
  fd3(m,mz)=2./(xlambda(m,mz)+xlambda(m+1,mz))
end do
  fd1(m1,mz)=2./(xlambda(m1,mz)+xlambda(m1-1,mz))
  fd2(m1,mz)=1./ xlambda(m1,mz)
  fd3(m1,mz)=1./xlambda(m1,mz)
end do

do mz=1,mz1

fd=1./xlambda(1,mz)

a1(1,mz)= 0.0
a2(1,mz)= delta(1,mz) * fd*d2(1) + 1./(dfo/2.)
a3(1,mz)= delta(1,mz) * (-fd)*d2(1)

```

```

do m=2,m1-1
  a1(m,mz) = delta(m,mz) * (-fd1(m,mz)*d1(m)+fd2(m,mz)*d2(m))
  a2(m,mz) = delta(m,mz) * ( fd1(m,mz)*d1(m)-fd2(m,mz)*d3(m)
c          + fd3(m,mz)*d4(m))
c          + 1./(dfo/2.)
  a3(m,mz) = delta(m,mz) * (-fd2(m,mz)*d5(m)-fd3(m,mz)*d4(m))
end do

  a1(m1,mz) = delta(m,mz) * (-fd1(m,mz)*d1(m1)+fd2(m,mz)*d2(m1))
c          + delta(m,mz) * (-fd2(m,mz)*d5(m1)-fd3(m,mz)*d4(m1))
  a2(m1,mz) = delta(m,mz) * ( fd1(m,mz)*d1(m1)-fd2(m,mz)*d3(m1)
c          + fd3(m,mz)*d4(m1))
c          + (1./(dfo/2.0))
c          - (-fd2(m,mz)*d5(m1)-fd3(m,mz)*d4(m1))
c          * 2.0 * (r(m1)-r(m1-1))*radius * alphas / lambda
  a3(m1,mz) = 0.0

end do

```

```

c-----
c z-richtung
c koeff. der linken matrixseite

do m=1,m1
do mz=2,mz1-1
fd1(m,mz)=2./(xlambd(m,mz)+xlambd(m,mz-1))
fd2(m,mz)=1./ xlambd(m,mz)
fd3(m,mz)=2./(xlambd(m,mz)+xlambd(m,mz+1))
end do
fd1(m,mz1)=2./(xlambd(m,mz1)+xlambd(m,mz1-1))
fd2(m,mz1)=1./ xlambd(m,mz1)
fd3(m,mz1)=1./xlambd(m,mz1)

end do

do m=1,m1
fd=1./xlambd(m,1)

az1(m,1)= 0.0
az2(m,1)= delta(m,1) * fd*dz2(1) + 1./(dfo/2.)
az3(m,1)= delta(m,1) * (-fd)*dz2(1)

do mz=2,mz1-1
az1(m,mz) = delta(m,mz) * (-fd1(m,mz)*dz1(mz)+fd2(m,mz)*dz2(mz))
az2(m,mz) = delta(m,mz) * ( fd1(m,mz)*dz1(mz)-fd2(m,mz)*dz3(mz)
c          + fd3(m,mz)*dz4(mz))
c          + 1./(dfo/2.)
az3(m,mz) = delta(m,mz) * (-fd2(m,mz)*dz5(mz)-fd3(m,mz)*dz4(mz))
end do

  az1(m,mz1) = delta(m,mz1) * (-fd1(m,mz1)*dz1(mz1)+fd2(m,mz1)*dz2(mz1))
c          +delta(m,mz1) * (-fd2(m,mz1)*dz5(mz1)-fd3(m,mz1)*dz4(mz1))
  az2(m,mz1) = delta(m,mz1) * ( fd1(m,mz1)*dz1(mz1)-fd2(m,mz1)*dz3(mz1)
c          +fd3(m,mz1)*dz4(mz1))
c          + 1./(dfo/2.)
c          - (-fd2(m,mz1)*dz5(mz1)-fd3(m,mz1)*dz4(mz1))
c          *2.0 * (z(mz1)-z(mz1-1))*hhoehe * alphas/lambda
  az3(m,mz1) = 0.0

end do

end

```

9.4.1.8 kons.for

```
subroutine kons

use stoffdaten
use steuerung
use matrixkoeff

implicit none

integer :: fk,m,mz
real :: r31, r21, r32, ffm, fm1, fm11, fm, dz
real :: z31, z21, z32

c -----
c r-richtung

ex=1
fk=k+1.
fm1=real(m1)
fm11=real(m1-1)

c festlegung der stuetzstellen
do m=2,m1-1
  fm=m
  ffm=(fm1-fm)/fm11
  r(m)=1.-ffm**ex
end do

r(m1)=1.0
r(1)=0.0
r(m1+1)= r(m1)+ (r(m1)-r(m1-1))

c konstanten der matixkoeffezienten
r32=(r(2)-r(1))/2.
d2(1)=fk/(2.*r32*r32)

do m=2,m1
  r21=(r(m)-r(m-1))/2.
  r32=(r(m+1)-r(m))/2.
  r31=(r(m+1)-r(m-1))/2.

  d1(m)=(r32/(2.*r21*r21*r31)) * ((r(m)+r(m-1))/(2.*r(m)))**k
  d2(m)=(r32-r21)/(2.*r31*r21*r21)
  d3(m)=(r32-r21) * (r32-r21)/(2.*r21*r32*r21*r32)
  d4(m)=(r21/(2.*r32*r32*r31)) * ((r(m)+r(m+1))/(2.*r(m)))**k
  d5(m)=(r32-r21)/(2.*r32*r32*r31)
end do

c -----
c z-richtung

c stuetzstellen in z-richtung
z(mz1)=hhoehe/radius
dz=z(mz1)/mz1

z(1)=0.0
do mz=2,mz1-1
  z(mz)=z(mz-1)+dz
end do
z(mz1+1)= z(mz1)+ (z(mz1)-z(mz1-1))
```

```

c konstanten der matixkoeffezienten
  z32=(z(2)-z(1))/2.
  dz2(1)=1./(2.*z32*z32)

  do mz=2,mz1
    z21=(z(mz)-z(mz-1))/2.
    z32=(z(mz+1)-z(mz))/2.
    z31=(z(mz+1)-z(mz-1))/2.

    dz1(mz)=(z32/(2.*z21*z21*z31))
    dz2(mz)=(z32-z21)/(2.*z31*z21*z21)
    dz3(mz)=(z32-z21)*(z32-z21)/(2.*z21*z32*z21*z32)
    dz4(mz)=(z21/(2.*z32*z32*z31))
    dz5(mz)=(z32-z21)/(2.*z32*z32*z31)
  end do

end

```

9.4.1.9 tempv.for

```

subroutine tempv
c adip verfahren
c berechnung der koeffizienten und loesung der gleichungssystems

  use dimlos
  use stoffdaten
  use steuerung
  use matrixkoeff
  use tempfelder

  implicit none

  external koef

  integer :: m,mm,mz,mm1

  real,dimension(101,101) :: thetal
  real,dimension(101,101) :: fd1, fd2, fd3

c berechnung der rechten matrixseite
c fd berechnen

  fd1=0
  fd2=0
  fd3=0

  do mz=1,mz1

c erste stelle
  b1(1,mz)=0.0
  b2(1,mz)=delta(1,mz)*(-d2(1))+1./(dfo/2.)
  b3(1,mz)=delta(1,mz)*d2(1)

c stellen bis zum rand
  do m=2,m1-1
    fd1(m,mz)=2./(xlambd(m,mz)+xlambd(m-1,mz))
    fd2(m,mz)=1./xlambd(m,mz)
    fd3(m,mz)=2./(xlambd(m,mz)+xlambd(m+1,mz))

    b1(m,mz)=delta(m,mz)*(fd1(m,mz)*d1(m)-fd2(m,mz)*d2(m))
    b2(m,mz)=delta(m,mz)*(-fd1(m,mz)*d1(m)+fd2(m,mz)*d3(m))
  end do

```



```

c      - fd3(m,mz)*d4(m)
c      + 1./(dfo/2.)
b3(m,mz) = delta(m,mz)*(fd2(m,mz)*d5(m)+fd3(m,mz)*d4(m))
end do

fd1(m1,mz) = 2./(xlambd(m1,mz) + xlambd(m1-1,mz))
fd2(m1,mz) = 1./ xlambd(m1,mz)
fd3(m1,mz) = 1./xlambd(m1,mz)

c  stelle am rand
b1(m1,mz) = delta(m1,mz)*(fd1(m,mz)*d1(m1)-fd2(m,mz)*d2(m1))+
c          delta(m1,mz)*(fd2(m,mz)*d5(m1)+fd3(m,mz)*d4(m1))
b2(m1,mz) = delta(m1,mz)*(-fd1(m,mz)*d1(m1)+fd2(m,mz)*d3(m1)
c          -fd3(m,mz)*d4(m1))
c          + (1.0/(dfo/2.)) -
c          (fd2(m,mz)*d5(m1)+fd3(m,mz)*d4(m1))*
c          2.0*(r(m1)-r(m1-1))*radius* alphar / lambda
b3(m1,mz) = 0.0
end do

c  z-richtung

do m=1,m1
c  erste stelle
bz1(m,1) =0.0
bz2(m,1) =delta(m,1)*(-dz2(1)) + 1./(dfo/2.)
bz3(m,1) =delta(m,1)* dz2(1)

c  alle anderen stellen
do mz=2,mz1-1
fd1(m,mz) = 2./(xlambd(m,mz) + xlambd(m,mz-1))
fd2(m,mz) = 1./ xlambd(m,mz)
fd3(m,mz) = 2./(xlambd(m,mz) + xlambd(m,mz+1))

bz1(m,mz) = delta(m,mz)*(fd1(m,mz)*dz1(mz)-fd2(m,mz)*dz2(mz))
bz2(m,mz) = delta(m,mz)*(-fd1(m,mz)*dz1(mz)+fd2(m,mz)*dz3(mz)
c          - fd3(m,mz)*dz4(mz))
c          + 1./(dfo/2.)
bz3(m,mz) = delta(m,mz)*(fd2(m,mz)*dz5(mz)+fd3(m,mz)*dz4(mz))
end do

fd1(m,mz1) = 2./(xlambd(m,mz1) + xlambd(m,mz1-1))
fd2(m,mz1) = 1./ xlambd(m,mz1)
fd3(m,mz1) = 1./ xlambd(m,mz1)

c  stelle am rand
bz1(m,mz1) = delta(m,mz1)*(fd1(m,mz)*dz1(mz1)-fd2(m,mz)*dz2(mz1))
c          + delta(m,mz1)*(fd2(m,mz)*dz5(mz1)+fd3(m,mz)*dz4(mz1))
bz2(m,mz1) = delta(m,mz1)*(-fd1(m,mz)*dz1(mz1)+fd2(m,mz)*dz3(mz1)
c          - fd3(m,mz)*dz4(mz1))
c          + (1.0/(dfo/2.))
c          - (fd2(m,mz)*dz5(mz1)+fd3(m,mz)*dz4(mz1))
c          * 2.0*(z(mz1)-z(mz1-1))*hhoehe* alphaz / lambda
bz3(m,mz) =0.0

end do

c-----
c r-richtung
c 1-ter lauf
c-----

c mit oder ohne reaktion

```

```

if ((tempkern(1)-tofen)/=0.0 .and. mitrk) then

c   mit reaktion
do mz=1,mz1
c   kern
    b(1,mz) = b2(1,mz)*theta(1,mz) +b3(1,mz)*theta(2,mz)
c   + 0.5*((-dhr)*k0*radius**2/(lambda*(tempkern(1)-tofen))*
c   exp(-er/(theta(1,mz)*tempkern(1)+tofen*(1-theta(1,mz))))))

c   rest
do m=2,m1-1
    b(m,mz)=b1(m,mz)*theta(m-1,mz)
c   + b2(m,mz)*theta(m,mz) + b3(m,mz)*theta(m+1,mz)
c   + 0.5*((-dhr)*k0*radius**2/(lambda*(tempkern(1)-tofen))*
c   exp(-er/(theta(m,mz)*tempkern(1)+tofen*(1-theta(m,mz))))))
end do

c   rand
    b(m1,mz)=b1(m1,mz)*theta(m1-1,mz) + b2(m1,mz)*theta(m1,mz)
c   + 0.5*((-dhr)*k0*radius**2/(lambda*(tempkern(1)-tofen))*
c   exp(-er/(theta(m1,mz)*tempkern(1)+tofen*(1-theta(m1,mz))))))
end do

    else
c   keine reaktion
do mz=1,mz1
c   kern
    b(1,mz) = b2(1,mz)*theta(1,mz) +b3(1,mz)*theta(2,mz)
c   rest
do m=2,m1-1
    b(m,mz)=b1(m,mz)*theta(m-1,mz)
c   + b2(m,mz)*theta(m,mz) + b3(m,mz)*theta(m+1,mz)
end do
c   rand
    b(m1,mz)=b1(m1,mz)*theta(m1-1,mz) + b2(m1,mz)*theta(m1,mz)
end do

end if

c   speicherung der werte der rechten matrixseite
bb=b

    call koef

c   berechnung der linken matrixseite nach dem gausschen eliminationsverfahren
c   richtung r
do mz=1,mz1

do m=2,m1
    a1(m,mz)=a1(m,mz)/a2(m-1,mz)
    a2(m,mz)=a2(m,mz)-a1(m,mz)*a3(m-1,mz)
    bb(m,mz)=bb(m,mz)-a1(m,mz)*bb(m-1,mz)
end do

theta1(m1,mz) = theta(m1,mz)
theta(m1,mz) = bb(m1,mz)/a2(m1,mz)
theta(m1,mz) = (1.-sig1)*theta(m1,mz)+sig1*theta1(m1,mz)

do mm=2,m1
m = m1+1-mm
theta1(m,mz) = theta(m,mz)
theta(m,mz) = (bb(m,mz)-a3(m,mz)*theta(m+1,mz))/a2(m,mz)

```

```

        theta(m,mz) = (1.-sig1)*theta(m,mz)+sig1*thetal(m,mz)
    end do

end do

c -----
c r-richtung
c 2-ter lauf
c -----
c mit oder ohne reaktion
  if ((tempkern(1)-tofen)/=0.0 .and. mitrk) then
c mit reaktion
  do mz=1,mz1
c kern
    b(1,mz) = b2(1,mz)*thetal(1,mz) +b3(1,mz)*thetal(2,mz)
c +0.5*((-dhr)*k0*radius**2/(lambda*(tempkern(1)-tofen))*
c exp(-er/(thetal(1,mz)*tempkern(1)+tofen*(1-thetal(1,mz)))))
c rest
    do m=2,m1-1
      b(m,mz)=b1(m,mz)*thetal(m-1,mz) + b2(m,mz)*thetal(m,mz)
c + b3(m,mz)*thetal(m+1,mz)
c +0.5*((-dhr)*k0*radius**2/(lambda*(tempkern(1)-tofen))*
c exp(-er/(thetal(m,mz)*tempkern(1)+tofen*(1-thetal(m,mz)))))
    end do
c rand
    b(m1,mz)=b1(m1,mz)*thetal(m1-1,mz) + b2(m1,mz)*thetal(m1,mz)
c +0.5*((-dhr)*k0*radius**2/(lambda*(tempkern(1)-tofen))*
c exp(-er/(thetal(m1,mz)*tempkern(1)+tofen*(1-thetal(m1,mz)))))
    end do

    else
c keine reaktion
    do mz=1,mz1
      b(1,mz) = b2(1,mz)*thetal(1,mz) +b3(1,mz)*thetal(2,mz)

      do m=2,m1-1
        b(m,mz)=b1(m,mz)*thetal(m-1,mz) + b2(m,mz)*thetal(m,mz)
c + b3(m,mz)*thetal(m+1,mz)
      end do

      b(m1,mz)=b1(m1,mz)*thetal(m1-1,mz) + b2(m1,mz)*thetal(m1,mz)
    end do

    end if

c speicherung der werte der rechten matrixseite
  bb=b
  theta = thetal

c berechnung der linken matrixseite nach dem gausschen eliminationsverfahren
c richtung r 2 ter lauf

  call koef

  do mz=1,mz1

    do m=2,m1
      a1(m,mz)=a1(m,mz)/a2(m-1,mz)
      a2(m,mz)=a2(m,mz)-a1(m,mz)*a3(m-1,mz)
      bb(m,mz)=bb(m,mz)-a1(m,mz)*bb(m-1,mz)
    end do

    thetal(m1,mz) = theta(m1,mz)

```

```

theta(m1,mz) = bb(m1,mz)/a2(m1,mz)
theta(m1,mz) = (1.-sig1)*theta(m1,mz)+sig1*thetal(m1,mz)

do mm=2,m1
  m = m1+1-mm
  thetal(m,mz) = theta(m,mz)
  theta(m,mz) = (bb(m,mz)-a3(m,mz)*theta(m+1,mz))/a2(m,mz)
  theta(m,mz) = (1.-sig1)*theta(m,mz)+sig1*thetal(m,mz)
end do

end do

c -----
c richtung z
c 1-ter lauf
c -----

c soll mit oder ohne reaktion gerechnet werden
c if ((tempkern(1)-tofen)/=0.0 .and. mitrk) then
c mit reaktion

do m=1,m1
c kern
  b(m,1) = bz2(m,1)*theta(m,1) +bz3(m,1)*theta(m,2)
c +0.5*((-dhr)*k0*radius**2/(lambda*(tempkern(1)-tofen))*
c exp(-er/(theta(m,1)*tempkern(1)+tofen*(1-theta(m,1))))))

c rest
do mz=2,mz1-1
  b(m,mz)=bz1(m,mz)*theta(m,mz-1)
c + bz2(m,mz)*theta(m,mz)+bz3(m,mz)*theta(m,mz+1)
c +0.5*((-dhr)*k0*radius**2/(lambda*(tempkern(1)-tofen))*
c exp(-er/(theta(m,mz)*tempkern(1)+tofen*(1-theta(m,mz))))))
end do

c rand
  b(m,mz1)=bz1(m,mz1)*theta(m,mz1-1) + bz2(m,mz1)*theta(m,mz1)
c +0.5*((-dhr)*k0*radius**2/(lambda*(tempkern(1)-tofen))*
c exp(-er/(theta(m,mz1)*tempkern(1)+tofen*(1-theta(m,mz1))))))
end do

else
c ohne reaktion
do m=1,m1
c kern
  b(m,1) = bz2(m,1)*theta(m,1) +bz3(m,1)*theta(m,2)
c rest
do mz=2,mz1-1
  b(m,mz)= bz1(m,mz)*theta(m,mz-1)
c + bz2(m,mz)*theta(m,mz)+bz3(m,mz)*theta(m,mz+1)
end do
c rand
  b(m,mz1)=bz1(m,mz1)*theta(m,mz1-1) + bz2(m,mz1)*theta(m,mz1)
end do

end if

c speicherung der werte der rechten matrixseite
bb=b

c berechnung der linken matrixseite nach dem gausschen eliminationsverfahren
c richtung z

call koef

```

```

do m=1,m1

do mz=2,mz1
  az1(m,mz)=az1(m,mz)/az2(m,mz-1)
  az2(m,mz)=az2(m,mz)-az1(m,mz)*az3(m,mz-1)
  bb(m,mz)=bb(m,mz)-az1(m,mz)*bb(m,mz-1)
end do

thetal(m,mz1) = theta(m,mz1)
theta(m,mz1) = bb(m,mz1)/az2(m,mz1)
theta(m,mz1) = (1.-sig1)*theta(m,mz1)+sig1*thetal(m,mz1)

do mm=2,mz1
  mm1 = mz1+1-mm
  thetal(m,mm1) = theta(m,mm1)
  theta(m,mm1) = (bb(m,mm1)-az3(m,mm1)*theta(m,mm1+1))/az2(m,mm1)
  theta(m,mm1) = (1.-sig1)*theta(m,mm1)+sig1*thetal(m,mm1)
end do

end do

c -----
c z-richtung
c 2-ter lauf
c -----
c mit oder ohne reaktion
  if ((tempkern(1)-tofen)/=0.0 .and. mitrk) then
c mit reaktion
  do m=1,m1

c kern
  b(m,1) = bz2(m,1)*thetal(m,1) +bz3(m,1)*thetal(m,2)
  c +0.5*((-dhr)*k0*radius**2/(lambda*(tempkern(1)-tofen)))*
  c exp(-er/(thetal(m,1)*tempkern(1)+tofen*(1-thetal(m,1))))
c rest
  do mz=2,mz1-1
  b(m,mz)=bz1(m,mz)*thetal(m,mz-1)
  c + bz2(m,mz)*thetal(m,mz)+bz3(m,mz)*thetal(m,mz+1)
  c +0.5*((-dhr)*k0*radius**2/(lambda*(tempkern(1)-tofen)))*
  c exp(-er/(thetal(m,mz)*tempkern(1)+tofen*(1-thetal(m,mz))))
  end do
c rand
  b(m,mz1)=bz1(m,mz1)*thetal(m,mz1-1) + bz2(m,mz1)*thetal(m,mz1)
  c +0.5*((-dhr)*k0*radius**2/(lambda*(tempkern(1)-tofen)))*
  c exp(-er/(thetal(m,mz1)*tempkern(1)+tofen*(1-thetal(m,mz1))))

  end do

  else
c ohne reaktion
  do m=1,m1
c kern
  b(m,1) = bz2(m,1)*thetal(m,1) +bz3(m,1)*thetal(m,2)
c rest
  do mz=2,mz1-1
  b(m,mz)=bz1(m,mz)*thetal(m,mz-1)
  c + bz2(m,mz)*thetal(m,mz)+bz3(m,mz)*thetal(m,mz+1)
  end do
c rand
  b(m,mz1)=bz1(m,mz1)*thetal(m,mz1-1)+ bz2(m,mz1)*thetal(m,mz1)
  end do

```

```

end if

c speicherung der werte der rechten matrixseite
  bb=b
  theta = thetal

c berechnung der linken matrixseite nach dem gausschen eliminationsverfahren
c richtung z

call koef

do m=1,m1
  do mz=2,mz1
    az1(m,mz)=az1(m,mz)/az2(m,mz-1)
    az2(m,mz)=az2(m,mz)-az1(m,mz)*az3(m,mz-1)
    bb(m,mz)=bb(m,mz)-az1(m,mz)*bb(m,mz-1)
  end do

  thetal(m,mz1) = theta(m,mz1)
  theta(m,mz1) = bb(m,mz1)/az2(m,mz1)
  theta(m,mz1) = (1.-sig1)*theta(m,mz1)+sig1*thetal(m,mz1)

  do mm=2,mz1
    mm1 = mz1+1-mm
    thetal(m,mm1) = theta(m,mm1)
    theta(m,mm1) = (bb(m,mm1)-az3(m,mm1)*theta(m,mm1+1))/az2(m,mm1)
    theta(m,mm1) = (1.-sig1)*theta(m,mm1)+sig1*thetal(m,mm1)
  end do

end do

end

```