

Abschlussbericht Forschungsvorhaben „Validierung von formalkinetischen Größen aus der adiabatischen Warmlagerung“

Jörg Schoßig¹, Martin Schmidt^{1*} und Ulrich Krause²

- 1 Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Fachgruppe 2.2 „Reaktionsfähige Stoffe und Stoffsysteme“
 - 2 Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
Institut für Apparate- und Umwelttechnik
- * Kontakt: Unter den Eichen 87, 12205 Berlin; Tel: (030) 8104-4443,
E-Mail: martin.schmidt@bam.de

Projektträger

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachgruppe 2.2 „Reaktionsfähige Stoffe und Stoffsysteme“

Projektpartner

BG RCI, Heidelberg
AQura GmbH, Hanau-Wolfgang
Bayer Technology Services GmbH, Leverkusen
BASF AG, Ludwigshafen
Merck KGaA, Darmstadt
Siemens AG, Frankfurt

Inhaltsverzeichnis

1	Problem	3
2	Arbeitsschritte	4
3	Untersuchungen	5
3.1	Verwendete Materialien	5
3.2	Versuchsaufbau adiabate Warmlagerung	5
3.3	Versuchsdurchführung	7
3.4	Theorie des adiabaten Reaktors	9
3.5	Auswertung der adiabaten Warmlagerungsversuche	10
3.6	Auswertungsmethoden	12
3.6.1	Automatische Ermittlung des Auswertungsbereichs	12
3.6.2	Manuelle Festlegung des Auswertungsbereichs	15
4	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	17
4.1	Bestimmung des Einflusses der Auswertungsmethode auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung	17
4.1.1	Bestimmung der kinetischen Parameter mit Hilfe eines automatisch ermittelten Auswertungsbereichs	17
4.1.2	Ermittlung der kinetischen Parameter mit Hilfe der manuellen Festlegung des Auswertungsbereichs	20
4.2	Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung	24
4.2.1	Einfluss des Probenvolumens	24
4.2.2	Einfluss der Starttemperatur	28
4.2.3	Einfluss des Temperaturvor- oder -nachlaufs auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung	33
4.3	Vergleich der kinetischen Parameter aus adiabaten und isoperibolen Messungen	39
5	Numerische Simulationsrechnungen	42
5.1	Mathematisches Modell zur Berechnung des Selbstentzündungsverhaltens	42
5.2	Numerische Simulation der Temperatur-Zeit-Verläufe	46
5.3	Berechnung der Selbstentzündungstemperaturen	47
5.3.1	Laborversuche	47
5.3.2	Berechnung von 1-m ³ - und 27-m ³ - Modellschüttungen	48
6	Zusammenfassung, Ausblick	49
	Literatur	52
	Anhang	53

1 Problem

Die herkömmliche Methode zur Beurteilung der Gefahr der Selbstentzündung von großvolumigen Schüttungen brennbarer Feststoffe, die über längere Zeiträume oder bei erhöhten Temperaturen gelagert werden, besteht in folgendem Vorgehen: Es werden Proben des zu untersuchenden Feststoffes bei vorgegebener Schüttgeometrie (Verhältnis Volumen zu Oberfläche V/A) unter isothermen Umgebungsbedingungen gelagert. Durch wiederholte Versuche unter sukzessiver Variation der Lagerungstemperatur lässt sich für jedes verwendete V/A ein Intervall der Lagerungstemperatur finden, in welchem zwischen „Zündung“ und „Nicht-Zündung“ unterschieden werden kann. Per definitionem ist die dem jeweils verwendeten V/A zugeordnete Selbstentzündungstemperatur diejenige höchste Lagerungstemperatur, bei welcher keine Selbstentzündung eintritt. Im Ergebnis der Versuche erhält man die Selbstentzündungstemperatur T_{SE} des untersuchten Feststoffes als Funktion von V/A , wobei verschiedene Verfahren existieren, diesen funktionalen Zusammenhang in den Bereich technisch interessanter Volumina zu extrapolieren. Dieses Verfahren ist durch die Norm DIN EN 15188 [1] geregelt.

Der wesentliche Nachteil dieses Verfahrens ist der verhältnismäßig hohe experimentelle Aufwand, da mindestens drei, vorzugsweise vier Schüttgeometrien zu untersuchen sind, wobei für jede einzelne mehrere Einzelversuche vorzunehmen sind, um das Intervall zwischen „Zündung“ und „Nicht-Zündung“ mit einer Genauigkeit von 2 K zu finden. Eine Alternative dazu bietet die adiabate Warmlagerung, wie sie z.B. von Löffler et al. [2] beschrieben wird. Bei geschickter Versuchsführung lassen sich die reaktionskinetischen Parameter (scheinbare Aktivierungsenergie E_A , Frequenzfaktor k_0) aus nur einem Versuch gewinnen. Diese Größen werden in ein geeignetes Rechenmodell eingesetzt, welches wiederum zur Ermittlung der Abhängigkeit der Selbstentzündungstemperatur von V/A durch „numerische Experimente“ verwendet werden kann.

Durch diese Methode wird der experimentelle Aufwand zur Ermittlung der formalkinetischen Größen erheblich reduziert. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die Bestimmung dieser Größen aus nur einem einzigen Versuch hinreichend genau ist. Wie bisherige Erfahrungen zeigen, liegt eine starke Abhängigkeit der berechneten Temperaturverteilungen bei Selbstentzündung und Schwelbrandausbreitung von E_A und k_0 vor. Durch die Messung bedingte Ungenauigkeiten wirken sich vermutlich in nicht vernachlässigbarer Weise auf die für technische Schüttungen berechneten T_{SE} aus.

Ziel des Vorhabens war es deshalb, die Bewertung der Genauigkeit formalkinetischer Parameter aus adiabaten und isothermen Messungen sowie ihrer Eignung als Eingabedaten für numerische Berechnungen zur Selbstentzündung von Schüttungen im technischen Maßstab.

2 Arbeitsschritte

Zur Behandlung des dargestellten Problems wurden folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

- Auswahl geeigneter Probensubstanzen

Die Untersuchungen wurden an fünf Probensubstanzen vorgenommen. Die Substanzen wurden nach Hinweisen der Projektteilnehmer so ausgewählt, dass sie einen möglichst weiten Bereich der zu erwartenden Selbstentzündungstemperaturen (bei isoperiboler Warmlagerung) abdeckten. Im Einzelnen handelte es sich um eine Steinkohle, eine Braunkohle, Korkmehl, ein Polymerpulver sowie eine mit Wachs gecoatete Kieselsäure.

- Probencharakterisierung

Zur Probencharakterisierung wurden die physiko-chemischen sowie weitere Eigenschaften der ausgewählten Stoffe untersucht.

Im Einzelnen waren dies:

- Partikelgrößenverteilung,
- Schüttdichte,
- Wassergehalt,
- Wärmeleitfähigkeit,
- spezifische Wärmekapazität,
- Brennwert und
- Aschegehalt.

- Isoperibole Warmlagerungsversuche

Isoperibole Warmlagerungsversuche nach DIN EN 15188 [1] wurden für alle Probesubstanzen durchgeführt. Die Probenvolumina waren 400 mL, 800 mL, 1600 mL und 3200 mL (äquidistante Zylinder).

Aus den Versuchen wurde die Abhängigkeit der Selbstentzündungstemperaturen vom Verhältnis Volumen/Oberfläche der Schüttung abgeleitet. Zum Vergleich mit den zu unternehmenden Berechnungen wurde eine Extrapolation der Versuchsergebnisse in den technisch interessanten Maßstab vorgenommen.

- Adiabate Warmlagerung

Es wurden adiabate Warmlagerungsversuche für alle Probensubstanzen in Anlehnung an die von Löffler et al. [2] beschriebene Weise unternommen. Da im adiabaten Fall keine Abhängigkeit der Temperaturentwicklung von der Probengeometrie besteht, ist die Wahl des Probenvolumens im Prinzip beliebig. In einer Reihe von Vorversuchen sollte das im Weiteren verwendete, im Hinblick auf die Handhabbarkeit günstigste Probenvolumen ermittelt werden.

In den Versuchsreihen sollte zunächst überprüft werden, ob sich die Unabhängigkeit der Temperaturentwicklung vom Probenvolumen tatsächlich nachweisen lässt. Weiterhin sollten die Einflüsse von Starttemperatur und Auswertemethode, z.B. Bestimmung der Induktionszeit, auf die Ableitung der formalkinetischen Größen untersucht werden.

- Finite-Elemente-Berechnungen zur Selbstentzündung

Mit einem in der BAM entwickelten Berechnungsmodell [3] wurden Selbstentzündungsvorgänge großvolumiger Modellschüttungen vorhergesagt. Grundlage dieser Berechnungen waren die ermittelten physiko-chemischen und thermischen Stoffeigenschaften sowie die formalkinetischen Größen.

Anhand der Berechnungsergebnisse sollte ein Vergleich der berechneten mit den experimentell ermittelten Selbstentzündungstemperaturen erfolgen.

3 Untersuchungen

3.1 Verwendete Materialien

Die Warmlagerungsexperimente wurden mit Braunkohlenstaub (Deutschland), einer Steinkohle (China, Wuda) und Korkmehl durchgeführt. Weiterhin wurden für die Untersuchungen eine mit einem Wachs gecoatete Kieselsäure und ein Polymer zur Verfügung gestellt.

Die Substanzen wurden nach Empfehlungen und Erfahrungen ausgewählt, da sie:

- einen ausgeprägten Hang zur Selbsterwärmung besaßen,
- in der Praxis relevant waren, transportiert, gelagert, verarbeitet, abgebaut bzw. produziert wurden,
- und einen großen Temperaturbereich der Selbstentzündungsreaktionen abdeckten.

3.2 Versuchsaufbau adiabate Warmlagerung

Für die adiabaten Warmlagerungsversuche wurde ein Umlufttrockenschrank UT6060 der Firma Heraeus[®] modifiziert. Der Innenraum wies die folgenden Abmaße auf: Breite /Tiefe /Höhe= 403/ 339/ 380 mm. Für die Regelung der Ofentemperatur wurden jeweils spezielle Regler der Firma GEFAN verwendet, die die Vorgabe externer Sollwerte erlaubten, hier durch das Messdatenerfassungs- und Steuerprogramm TestPoint[®]. Im verwendeten Umlufttrockenschrank wurde die von außen zugeführte Luft über beheizte Innenwände in den Innenraum geleitet und mit Hilfe eines Lüfters an der Rückwand verwirbelt. Abbildung 1 zeigt die schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Der Innenraum kommerziell erhältlicher Trockenschränke weist häufig Inhomogenitäten im Temperaturfeld auf. Hierdurch entstehende Fehler können sich, insbesondere bei der adiabaten Warmlagerung, in nicht zu vernachlässigender Weise auf die Ergebnisse auswirken.

In den Innenraum des Umlufttrockenschrankes wurde aus diesem Grund eine Kammer aus feinem Drahtnetzgewebe von Breite /Tiefe /Höhe= 200/ 200/ 300 mm eingebaut, dessen obere Fläche und die Seitenflächen auf Höhe der Probe zusätzlich mit dünnem Blech abgeschirmt wurden. Mit dem Einbau der inneren Kammer wurde erreicht, das Temperaturfeld um die Probe zu homogenisieren und Einflüsse der Wärmestrahlung auf die im Ofen freihängenden Temperaturmessfühler zu minimieren. Abbildung 2 zeigt die innere Kammer (Abschirmung) im Detail.

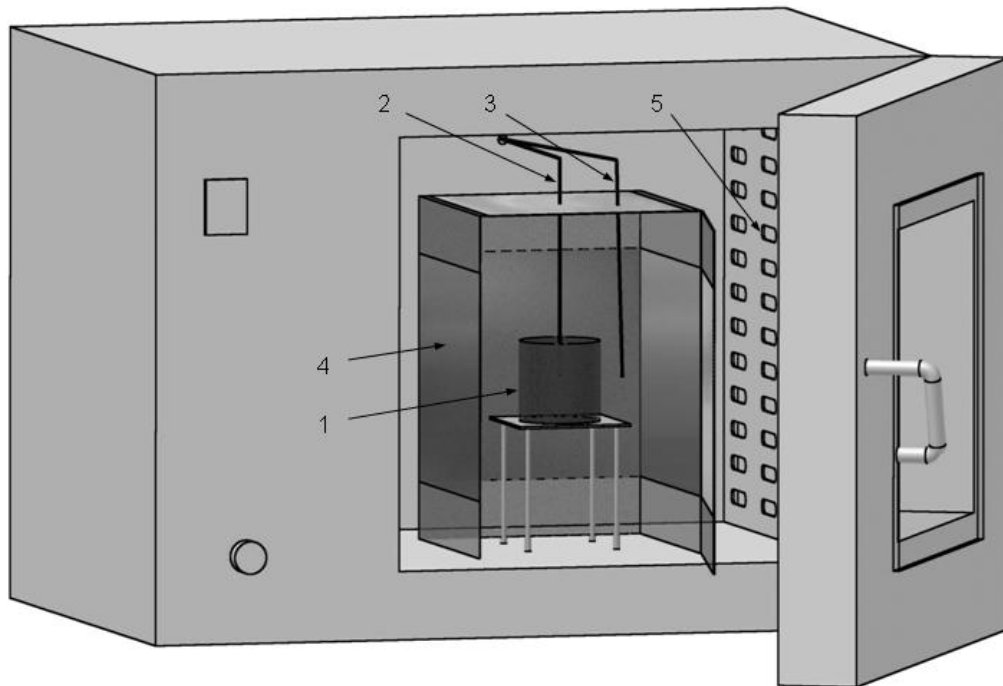


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Umlufttrockenschrankes; 1: Probenzylinder, 2: Temperaturfühler zur Messung der Probentemperatur in der Probenmitte; 3: Temperaturfühler zur Messung der Ofentemperatur, 4: innere Kammer; 5: Luftzufuhr

Die Temperatur der Probe wurde in deren Mittelpunkt, die Ofentemperatur (Lagerungstemperatur) auf gleicher Höhe in halber Distanz zwischen Probenaußenrand und innerer Kammer gemessen. Es kamen Widerstandsmessfühler des Typs Pt100 zum Einsatz.

In Abhängigkeit vom Probenvolumen wurden weitere Probentemperaturen aufgezeichnet. So wurde bei einem Probenvolumen von 100 mL zusätzlich eine Probentemperatur am Probenaußenrand (r , Zylinderinnenseite) gemessen. In adiabaten Experimenten mit 200 mL und 400 mL Probenvolumen wurde zusätzlich eine weitere Probentemperatur auf halber Distanz zwischen Probenmittelpunkt und Probenrand ($r_{1/2}$) aufgezeichnet. Durch die Aufnahme weiterer Probentemperaturen konnte das Temperaturprofil innerhalb der Probe über den gesamten Versuchsverlauf erfasst werden. Die Anpassung und Regelung der Ofentemperatur erfolgte jedoch stets an die Temperatur, die im Probenmittelpunkt gemessen wurde.

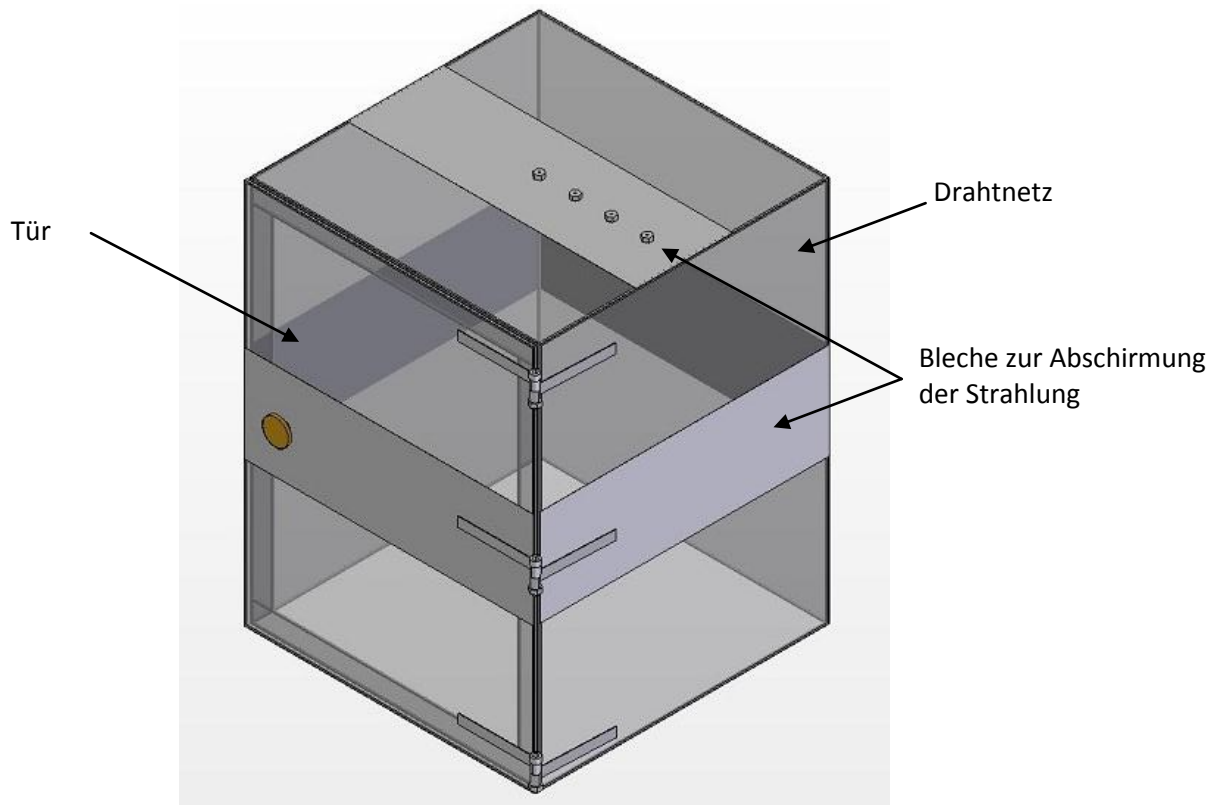


Abbildung 2: Innere Kammer (Abschirmung) zum Einbau in den Trockenschrank

Die für die Oxidationsreaktionen benötigte Luft wurde über das Gebläse in den Ofen geführt, überströmte die beheizten Innenwände des Trockenschrankes und wurde auf die im Ofen herrschende Temperatur erwärmt. Durch die teilweise Abschirmung der inneren Kammer wurde ein direktes Anströmen der Probe verhindert. Freiwerdende Brandgase konnten über eine Luftauslassöffnung in der Rückwand des Trockenschrankes abgeführt werden.

3.3 Versuchsdurchführung

Die adiabaten Warmlagerungsversuche wurden in einwandigen äquidistanten Drahtnetzzyklindern ($d=h$) der Probenvolumina 100 mL, 200 mL und 400 mL durchgeführt. Der Ofen wurde vor Beginn der Experimente stets auf eine festgelegte Starttemperatur des Versuches vorgewärmt. Nach Erreichen der Starttemperatur im Ofen wurde die zunächst auf Raumtemperatur befindliche Probe auf den Probenhalter in die Mitte der inneren Kammer eingesetzt. In Abbildung 3 ist der Temperatur- Zeit Verlauf eines adiabaten Warmlagerungsversuch mit Steinkohle mit einen Volumen von 200 mL und einer Starttemperatur von 125 °C dargestellt. Das Beispiel repräsentiert den prinzipiellen Versuchsablauf.

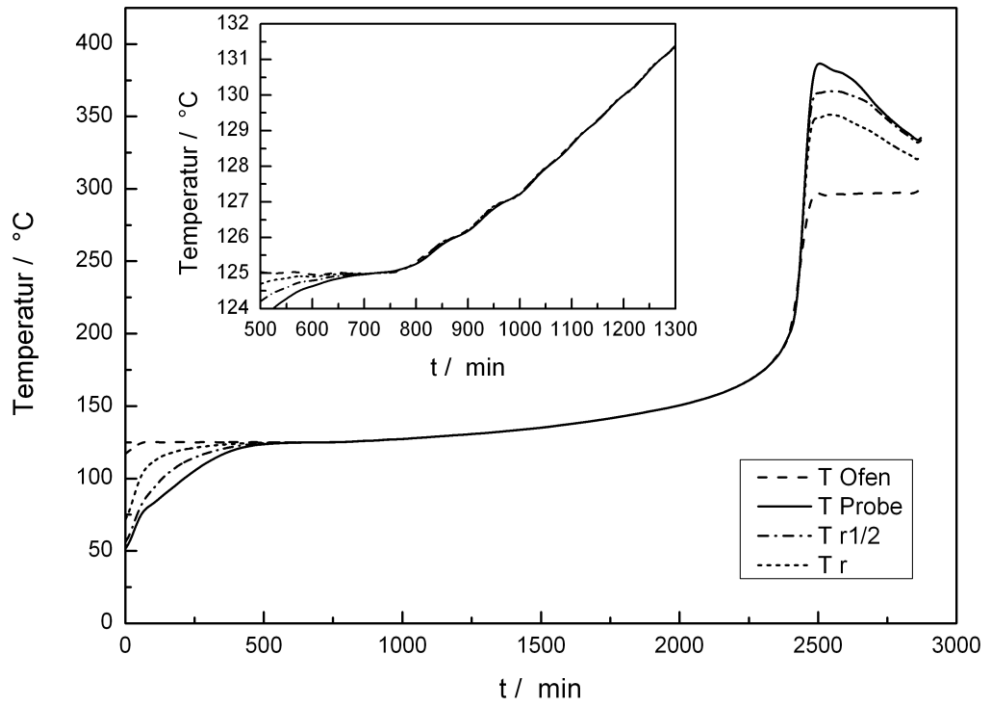


Abbildung 3: T_{Probe} : Probentemperatur gemessen im Probenzentrum; T_{Ofen} : Ofentemperatur; $T_{r1/2}$: Probentemperatur auf halber Distanz zwischen Probenmitte und Außenrand; T_r : Probentemperatur am Probenrand; großes Bild: gesamter Warmlagerungsversuch; vergrößerter Bildausschnitt: Temperatur- Zeit Verlauf nach einsetzender Regelung

Nach dem Einsetzen der Probe in den vorgewärmten Ofen erwärmte sich die Probe bis auf die Starttemperatur des Versuches. Aufgrund einsetzender Oxidationsreaktionen in der Probe überstieg deren Temperatur in der Folge die Ofentemperatur. Mit Erreichen eines Schwellenwertes (Temperaturdifferenz) zwischen 0,05 und 0,2 K erfolgte die Aktivierung der adiabaten Reaktionsführung, die Ofentemperatur wurde ab diesem Zeitpunkt der Probentemperatur nachgeführt. Die durch Oxidationsprozesse in der Probe frei werdende Wärme konnte nun nicht mehr an die Umgebung abgegeben werden und führte zu einer weiteren Erhöhung der Probentemperatur, bis es in der Folge zu einem exponentiellen Temperaturanstieg, der sogenannten Wärmeexplosion, kam, die im Abbrand der Probe endete. Erreichte die Probentemperatur 300 °C, schaltete die Regelung um und die Ofentemperatur wurde konstant bei 300 °C gehalten. Nach dem Abbrand der Probe und dem Absinken der Probentemperatur, wurde die Datenerfassung beendet und der Ofen auf die Starttemperatur des Versuches geregelt.

Durch die Trägheit des gesamten Systems aus Ofen, innerer Kammer und Probe, konnten Temperaturdifferenzen zwischen Proben und Ofen auftreten bzw. führte dies dazu, dass die Ofentemperatur periodisch um die Probentemperatur schwankte. Dies trat insbesondere zu dem Zeitpunkt auf, an dem sich die Probe auf die Starttemperatur erwärmt hatte und die Regelung die Ofentemperatur an die Probentemperatur anpasste. Dieses Reglerverhalten soll am vergrößerten

Bildausschnitt in Abbildung 3 verdeutlicht werden. In diesem Versuchsabschnitt konnten die Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Ofen bis zu $\pm 0,2$ K betragen. Im weiteren Verlauf des Experimentes wurden diese Abweichungen geringer und konnten für die fortschreitende Selbsterwärmungsreaktion vernachlässigt werden.

Im Beispiel des adiabaten Versuches mit 200 mL Steinkohle in Abbildung 3 traten bei Temperaturen im Bereich von ca. 270 – 300 °C große Reaktionsgeschwindigkeiten und damit verbunden große Temperaturanstiege auf. Wegen der Trägheit des Systems konnte bei diesen Temperaturen die Ofentemperatur nicht mehr schnell genug nachgeführt werden und die Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Ofen betrugen bis zu einigen Kelvin. Der für die Auswertung der adiabaten Versuche relevante Temperaturbereich lag allerdings unterhalb von 270 °C, so dass die Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Ofen in diesem Temperaturbereich nicht relevant waren.

3.4 Theorie des adiabaten Reaktors

Ausgehend von der Wärmeleitungsgleichung mit einer Wärmequelle, entfällt unter der Voraussetzung adiabater Randbedingungen $\dot{q}(x=r,t)=0$ der Wärmeleitungsterm und die Energiebilanz für ein ruhendes, homogenes und isotropes Stoffsystem lautet

$$c_p \cdot \rho \cdot \frac{dT}{dt} = q \quad (1)$$

Demnach herrscht an jeder Stelle des Reaktionssystems zu jeder Zeit die gleiche Temperatur. Mit der Annahme, dass die Geschwindigkeit der Reaktion mit der Arrhenius- Gleichung und unter Vernachlässigung des Reaktandenverbrauchs mit einer Reaktion nullter Ordnung erfasst werden kann, kann die Wärmequellendichte des Reaktionssystems mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$q = H_0 \cdot \rho \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (2)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2) in Gleichung (1) und anschließendem Umformen ergibt sich:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{H_0}{c_p} \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (3)$$

Dadurch, dass zwischen Reaktionssystem und Umgebung kein Wärmeübergang stattfindet, führt die durch Wärmeproduktion im Reaktionssystem freiwerdende Wärme zwangsläufig zu einer Temperaturerhöhung des Reaktionssystems und einer Erhöhung der

Temperaturänderungsgeschwindigkeit. Mit Hilfe der Gleichung (3) und der Kenntnis der Stoffwerte (H_0 , c_p) können die formalkinetischen Parameter aus nur einem adiabaten Warmlagerungsversuch im Punkt der größten zeitlichen Temperaturänderung bestimmt werden.

Zur Bestimmung der formalkinetischen Größen wählt man zweckmäßigerweise die logarithmierte Form von Gl. (3)

$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = \ln\left(\frac{H_0 \cdot k_0}{c_p}\right) - \frac{E_A}{RT} \quad (4)$$

In dieser Schreibweise ist die scheinbare Aktivierungsenergie E_A dividiert durch die universelle Gaskonstante der Anstieg der vom natürlichen Logarithmus der zeitlichen Temperaturänderung über der reziproken Temperatur gebildeten Gerade.

Der präexponentielle Faktor wird aus dem Schnittpunkt der Gerade mit der y- Achse n und den Stoffkonstanten der Probe (c_p , H_0) nach folgender Gleichung berechnet:

$$k_0 = \frac{\exp(n) \cdot c_p}{H_0} \quad (5)$$

3.5 Auswertung der adiabaten Warmlagerungsversuche

Aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus der zeitlichen Temperaturänderung über der negativen reziproken Proben temperatur können die kinetischen Parameter aus dem adiabaten Warmlagerungsversuch gewonnen werden. Die zeitliche Ableitung der Temperatur wurde nach Gleichung (5) aus Differenzenbildung der Proben temperatur und der Zeit angenähert. Darin wurde die Temperaturänderung zum Zeitpunkt i aus den Differenzen von Temperatur und Zeit am darauffolgenden Messpunkt $i+1$ und dem vorherigen Messpunkt $i-1$ berechnet.

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_i \approx \frac{T_{t_{i+1}} - T_{t_{i-1}}}{t_{i+1} - t_{i-1}} \quad (6)$$

Mit dem Zeitintervall der Messdatenerfassung von 5 s ergab sich die Differenz der Temperatur für eine Zeit i aus der Temperatur zur Zeit $t_i + 5$ s und der Temperatur zur Zeit $t_i - 5$ s, während die Differenz der Zeit zwischen den Messpunkten jeweils 10 s betrug.

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_i \approx \frac{T_{t_i+5s} - T_{t_i-5s}}{10 \text{ s}} \quad (7)$$

In Abbildung 4 wird der Verlauf des Logarithmus der zeitlichen Temperaturänderung über der negativen reziproken Proben­temperatur für den adiabaten Steinkohle- Versuch aus Abbildung 3 mit einem Probenvolumen von 200 mL und einer Starttemperatur von 125 °C dargestellt.

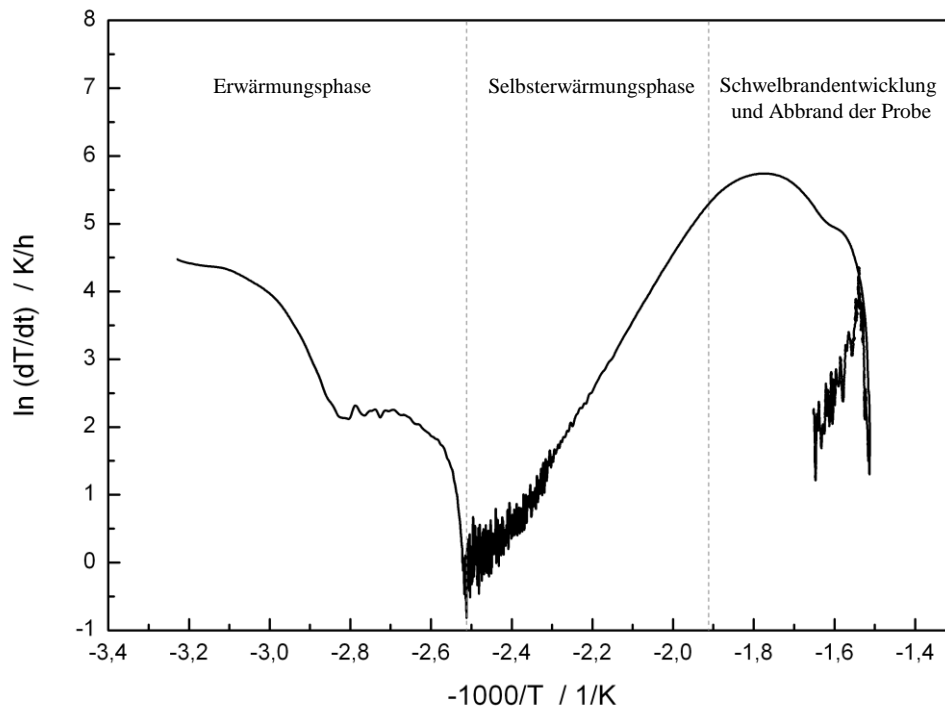


Abbildung 4: Zeitliche Änderung der Temperatur über der reziproken Proben­temperatur des adiabaten Versuches mit Steinkohle aus der Abbildung 3

Die linke Seite der Abbildung 4 zeigt die Erwärmung der Probe bis auf die Starttemperatur des Versuches. Im tiefsten Punkt der Messkurve erreichte die Proben­temperatur die des Ofens. Von diesem Zeitpunkt an wurde die Temperatur des Ofens an die der Probe angepasst (adiabate Versuchsführung). Oxidationsreaktionen innerhalb der Probe führten zu einer Wärmefreisetzung, die aufgrund der adiabaten Versuchsbedingungen nicht an die Umgebung abgegeben werden konnte und so zu einer langsamen Erwärmung der Probe führten. Die daraus abgeleiteten zeitlichen Temperaturänderungen waren ebenfalls sehr gering, unterlagen aber großen Schwankungen. Für den in Abbildung 4 dargestellten adiabaten Versuch mit Steinkohle wurden beispielsweise zwischen 125 °C und 126 °C Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten von 0,1 K/ h bis 3 K/ h ermittelt, die sich in der logarithmischen Darstellung deutlich durch hohen Schwankungen des Logarithmus der zeitlichen Temperaturänderung bemerkbar machten. Mit zunehmender Temperatur nahmen die Reaktionsgeschwindigkeiten zu und die Messkurve nahm einen nahezu linear ansteigenden Verlauf an. In dem linearen Bereich der Messkurve konnten die kinetischen Parameter durch Anlegen einer Tangente ermittelt werden. Die Abbildung 5 zeigt den Verlauf der Tangente am Punkt des größten Anstiegs der zeitlichen Temperaturänderung für den adiabaten Versuch mit Steinkohle.

Erreichte die Steinkohle- Probe Temperaturen von über 250 °C ging der Versuch in die Schwelbrandphase über. Im diesem Versuchsabschnitt wurde der Reaktions- und damit auch Kurvenverlauf nun nicht mehr nur von den Eigenschaften der Probe bestimmt, sondern unter anderem auch von der Verfügbarkeit von Sauerstoff innerhalb der Probe.

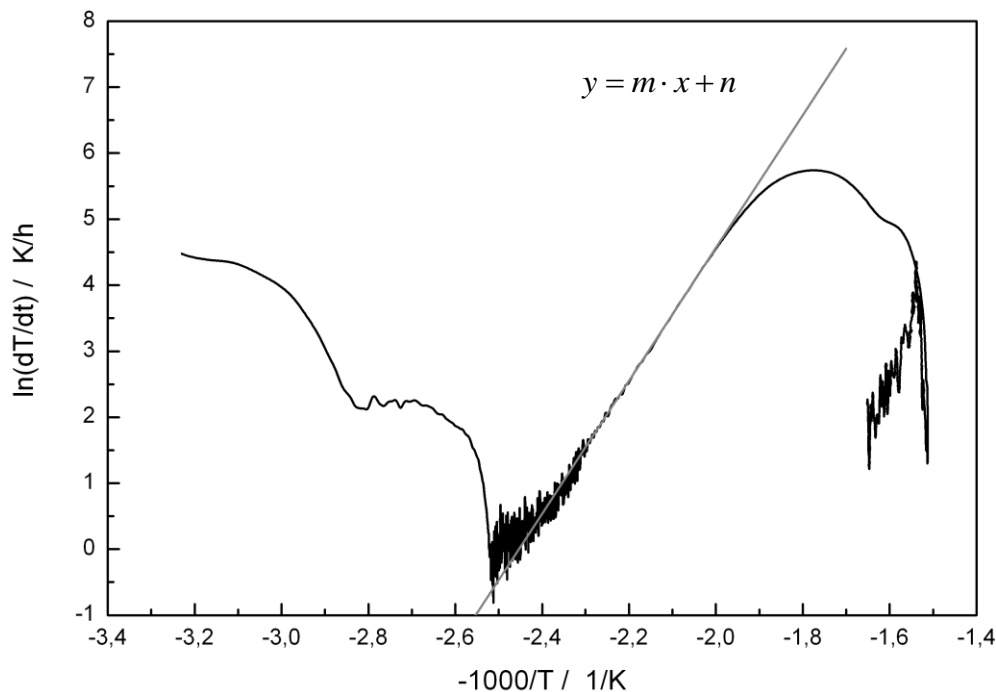


Abbildung 5: Verlauf der Tangente im größten Anstieg der zeitlichen Temperaturänderung

3.6 Auswertungsmethoden

Das Auffinden des linearen Bereiches der Temperaturänderung und das Anlegen der Tangente können mit Hilfe verschiedener Methoden erfolgen. Mögliche Auswertungsmethoden werden nachfolgend näher erläutert.

3.6.1 Automatische Ermittlung des Auswertungsbereichs

In dieser Auswertungsmethode wurden die kinetischen Parameter über mehrere Messdaten automatisch im Temperaturbereich um den größten Anstieg der zeitlichen Temperaturänderung ermittelt. Zur Auswertung der adiabaten Versuche nach dieser Methode wurden folgende Festlegungen getroffen:

- der für die Selbsterwärmungsreaktion charakteristische größte Anstieg der zeitlichen Temperaturänderung wird im nahezu linear ansteigenden Bereich der Messkurve gefunden und

- der Fehler, der sich ergibt, wenn die kinetischen Parameter nicht im Punkt der größten Steigung der zeitlichen Temperaturänderung ermittelt wurden, sondern über mehrere Messdaten im Bereich um diesen Punkt, ist vernachlässigbar.

Der Temperaturbereich um den größten Anstieg der zeitlichen Temperaturänderung wurde bestimmt, indem automatisch über mehrere Messdaten der größte mittlere Anstieg der Temperaturanstiegsgeschwindigkeit ermittelt wurde. In Abbildung 6 wird das Fließschema dieser Auswertungsmethode dargestellt.

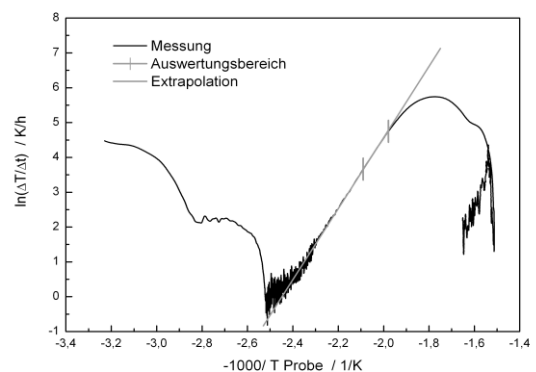
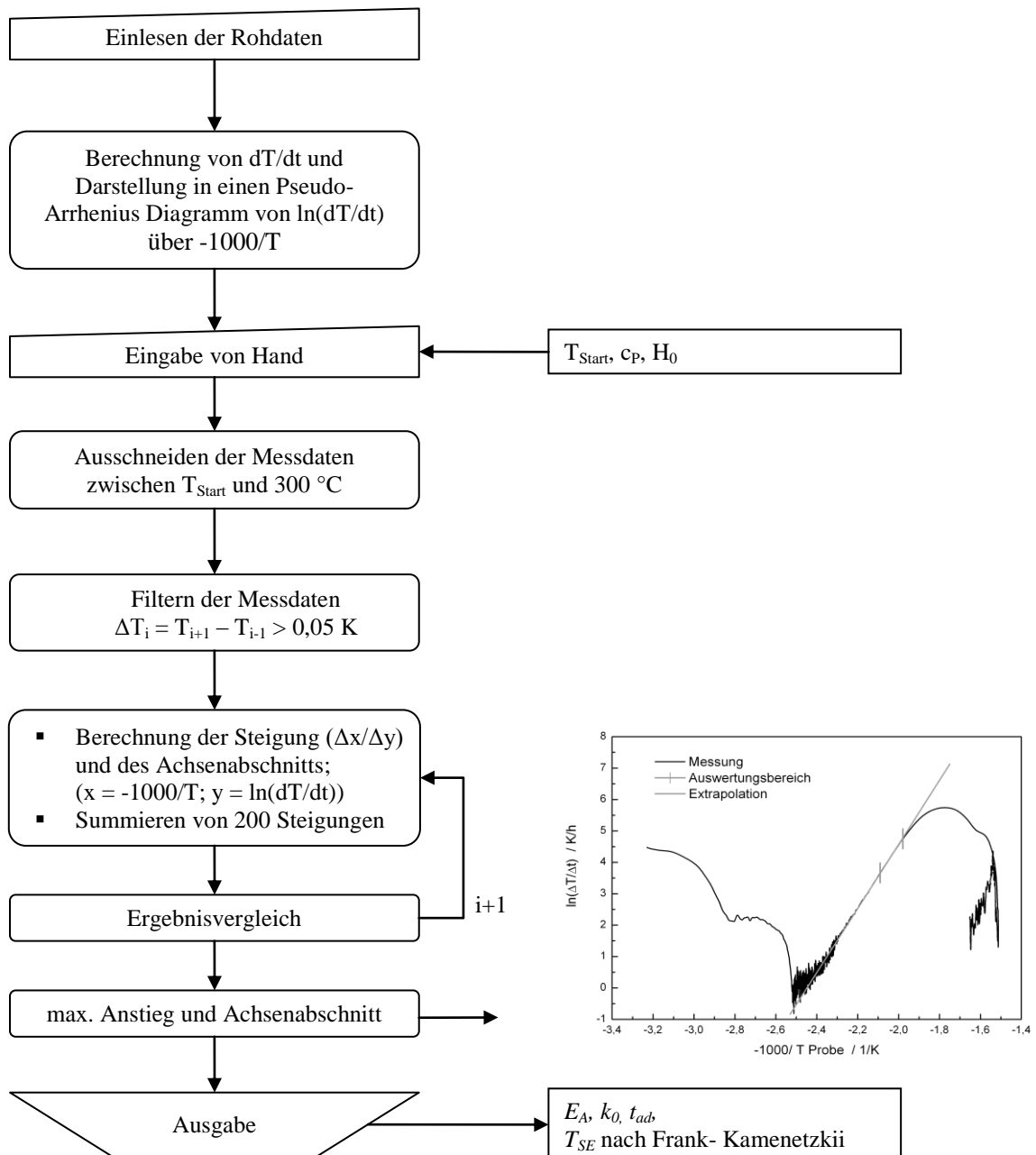


Abbildung 6: Fließschema der automatischen Festlegung des Auswertungsbereichs

Die automatische Ermittlung des Auswertungsbereichs wurde in Excel mit Hilfe eines Makros durchgeführt. Es kann aber auch jedes andere Datenverarbeitungsprogramm zur Verwendung kommen. Die Messdaten der zeitlichen Temperaturänderung und die negative reziproke Proben­temperatur wurden zwischen der Starttemperatur des Versuches und 300 °C in das Programm eingelesen und anschließend gefiltert. Dabei wurde ein Datenpaar i aus zeitlicher Temperaturänderung ($\Delta T/\Delta t$) und negativer reziproker Proben­temperatur ($-1000/T$), entfernt, wenn die Differenz zwischen der Proben­temperatur zum Zeitpunkt T_{i+1} und T_{i-1} weniger als 0,05 K betrug.

$$T_{i+1} - T_{i-1} < 0,05 \text{ K} \quad (8)$$

Anschließend wurden die Ansteige der zeitlichen Temperaturänderung j an der Temperatur i $j(T)_i$ durch Differenzenbildung aus der zeitlichen Temperaturänderung ($\Delta T/\Delta t$) und der negativen reziproken Proben­temperatur ($-1000/T$) aus dem darauffolgenden Messdaten t_{i+1} und den vorherigen Messdaten t_{i-1} berechnet:

$$\left(\frac{\Delta(\Delta T/\Delta t)}{\Delta(-1000/T)} \right)_i = j(T)_i = \frac{(\Delta T/\Delta t)_{i+1} - (\Delta T/\Delta t)_{i-1}}{(-1000/T)_{i+1} - (-1000/T)_{i-1}} \quad (9)$$

Aus den ersten zweihundert Anstiegen der zeitlichen Temperaturänderung von $j(T)_1$ bis $j(T)_{200}$ wurde die Summe aus den einzelnen Steigungen $j(T)_{ms1}$ gebildet und zwischengespeichert. Nachfolgend wurde aus den Steigungen der zeitlichen Temperaturänderungen von $j(T)_2$ bis $j(T)_{201}$ die Summe $j(T)_{ms2}$ berechnet mit dem gespeicherten Wert $j(T)_{ms1}$ verglichen. War der Wert $j(T)_{ms2}$ größer als der gespeicherte Wert wurde dieser gespeichert, war $j(T)_{ms2}$ kleiner, verblieb der bisherige Wert im Speicher. Entsprechend wurde für alle Messdaten verfahren bis am Ende des Durchlaufs der Bereich ermittelt werden konnte, in dem die größte mittlere Steigung aus der Summe aus 200 Anstiegen der zeitlichen Temperaturänderung vorlag. Mit Hilfe einer Extrapolationsgeraden wurde aus dem Anstieg dieses Bereiches die scheinbare Aktivierungsenergie und mit Hilfe des Achsenabschnitts der präexponentielle Faktor bestimmt.

Für den adiabaten Versuch mit Steinkohle aus Abbildung 3 wurde der Temperaturbereich zur Ermittlung der kinetischen Parameter zwischen 205 °C und 232 °C bestimmt. Aus dem Anstieg der Extrapolationsgerade wurde eine scheinbare Aktivierungsenergie von 81 kJ/mol abgeleitet. Der präexponentielle Faktor ist zusammen mit den kinetischen Parametern der anderen Auswertungsmethoden in Tabelle 1 aufgeführt.

3.6.2 Manuelle Festlegung des Auswertungsbereichs

In der Praxis kommt anstelle einer automatischen Auswertung der adiabaten Versuche häufig eine manuelle Auswertung zum Einsatz. Hierzu wird im $\ln(dT/dt) - 1/T$ - Diagramm der lineare Bereich manuell ausgewählt. Nachfolgend wird diese Auswertungsmethode beschrieben.

Wie auch bei der automatischen Methode wurde die Auswertung nicht am Punkt der größten Steigung der zeitlichen Temperaturänderung vorgenommen, sondern über einen Temperaturbereich um diesen Punkt. Dabei wurde von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

- der für die Selbsterwärmungsreaktion charakteristische größte Anstieg der zeitlichen Temperaturänderung wird im nahezu linear ansteigenden Bereich der Messkurve gefunden und
- der Fehler der sich ergibt, wenn die kinetischen Parameter nicht im Punkt der größten Steigung der zeitlichen Temperaturänderung ermittelt werden, sondern über mehrere Messdaten im Bereich um diesen Punkt ist vernachlässigbar.

Hierbei wurde von dem Bobachter nach eigenem Ermessen der Temperaturbereich festgelegt, in dem der für die Selbsterwärmungsreaktion charakteristische lineare Anstieg des Logarithmus der zeitlichen Temperaturänderung vorlag. Mittels einer Extrapolationsgeraden durch die Messdaten wurden aus Anstieg und Achsenabschnitt die kinetischen Parameter ermittelt. In Abbildung 7 ist das Fließschema dieser Auswertungsmethode dargestellt.

Für den adiabaten Versuch mit Steinkohle aus Abbildung 3 wurde der für die Selbsterwärmungsreaktion charakteristische nahezu lineare Anstieg des Logarithmus der zeitlichen Temperaturänderung zwischen 200 °C und 230 °C festgelegt. In diesem Bereich lagen 272 Messpunkte. Mit Hilfe einer Extrapolationsgeraden durch die Messdaten wurden die kinetischen Parameter ermittelt. Für den adiabaten Versuch mit Steinkohle wurde aus dem Anstieg der Geraden eine scheinbare Aktivierungsenergie von 83 kJ/ mol ermittelt. Die Ergebnisse der Auswertungsmethoden sind Tabelle 1 gegenübergestellt.

Tabelle 1: kinetische Parameter des adiabaten Warmlagerungsversuch mit Steinkohle aus Abbildung 2 mit einem Probenvolumen von 200 mL und 125 °C Starttemperatur in Abhängigkeit von der Auswertungsmethode

Auswertungsmethode	E_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}
automatische Festlegung des Auswertungsbereichs		
205 – 232 °C (200 Messdaten)	81	5,51E+02
manuelle Festlegung des Auswertungsbereichs		
200 – 230 °C (272 Messdaten)	83	7,13E+02

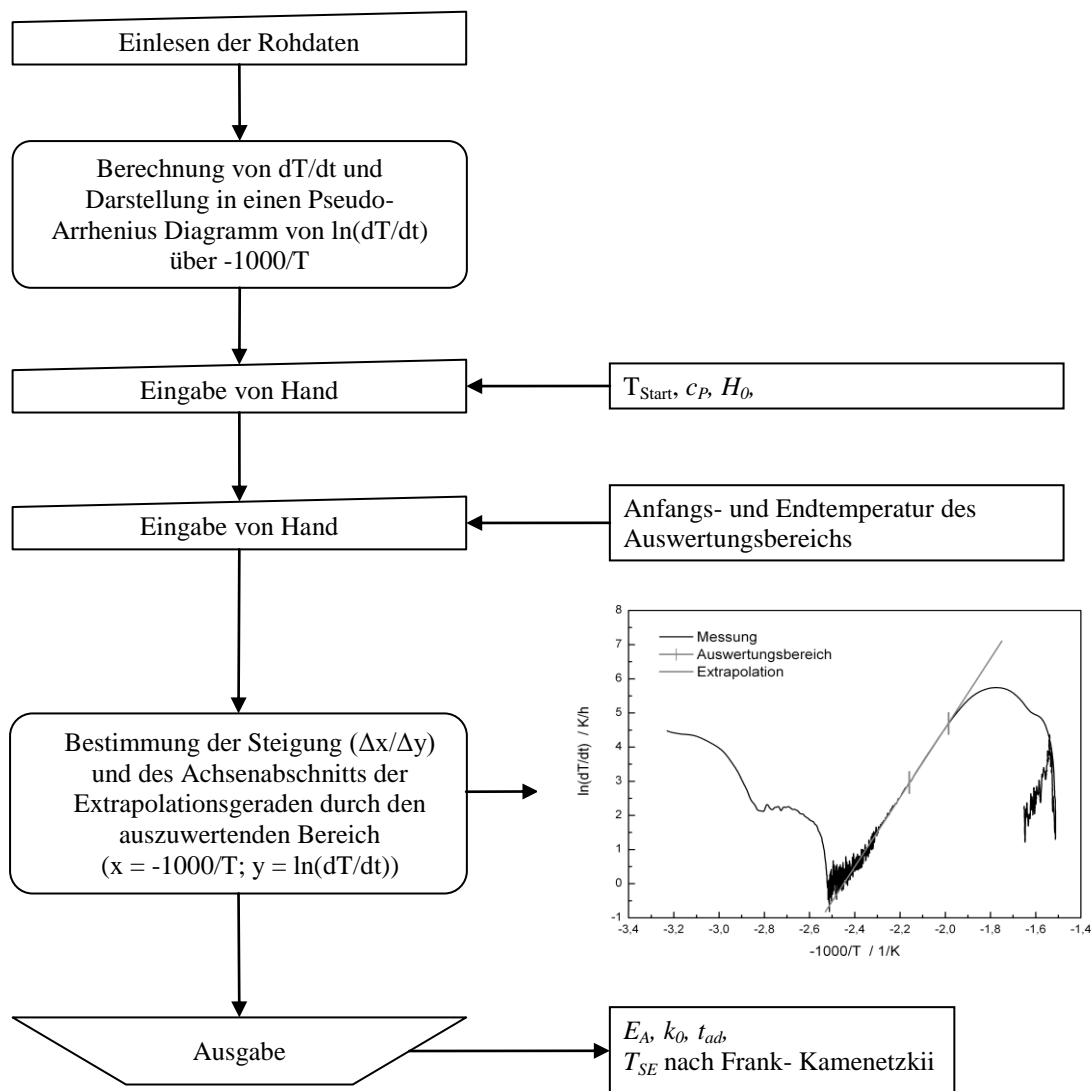


Abbildung 7: Fließschema der manuellen Festlegung des Auswertungsbereichs

Mit Hilfe der automatischen und manuellen Methode wurden für den betrachteten Versuch annähernd identische Temperaturbereiche zur Bestimmung der kinetischen Parameter ermittelt, woraus sich auch die ähnlichen Ergebnisse der beiden Auswertungsmethoden ergaben. Auch stimmte die Anzahl der Messdaten, aus denen die Ergebnisse bestimmt wurden, gut überein. Im manuell festgelegten Auswertungsbereich lagen 272 Messdaten, bei der automatischen Festlegung des Auswertungsbereichs 200 Messdaten.

Der Vergleich der kinetischen Parameter für den betrachteten adiabaten Versuch mit Steinkohle zeigte, dass mit den unterschiedlichen Auswertungsmethoden gleichwertige Ergebnisse erhalten wurden.

Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass, abhängig von der auswertenden Person, unterschiedliche Ergebnisse erlangt werden. Im Kapitel 4 wird auf Einflussparameter bei Anwendung dieser Methode eingegangen.

4 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

4.1 Bestimmung des Einflusses der Auswertungsmethode auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung

Ein wichtiges Ziel dieses Vorhabens bestand in der Ermittlung der Zuverlässigkeit, mit der die kinetischen Parameter aus nur einem adiabatischen Warmlagerungsversuch bestimmt werden können. Dazu wurde zunächst der Einfluss der Auswertungsmethode auf die Ergebnisse der adiabaten Messungen untersucht und anschließend die Genauigkeit ermittelt, mit der die kinetischen Parameter bestimmt werden konnten. In Abhängigkeit von der Auswertungsmethode wurden dafür die Ergebnisse der Messungen statistisch ausgewertet und die Streuung der kinetischen Parameter ermittelt. Weiterhin konnten mit Hilfe der statistischen Auswertung die Einflüsse der Versuchsbedingungen, wie des Probenvolumens, der Starttemperatur und die Abweichungen von der adiabaten Reaktionsführung in Versuchen mit Temperaturvor- und -nachlauf auf die kinetischen Parameter charakterisiert werden. Zunächst soll jedoch der Einfluss der Auswertungsmethode auf die kinetischen Parameter anhand eines adiabaten Versuches mit Korkmehl bei einer Starttemperatur von 130 °C und einem Probenvolumen von 200 mL charakterisiert werden.

4.1.1 Bestimmung der kinetischen Parameter mit Hilfe eines automatisch ermittelten Auswertungsbereichs

Mit Hilfe dieser Auswertungsmethode wurde der Bereich zur Ermittlung der kinetischen Parameter, wie im Kapitel 3.6.1 beschrieben, automatisch festgelegt. Für den adiabaten Korkmehl- Versuch mit einem Probenvolumen von 200 mL und einer Starttemperatur von 130 °C wurde mit dieser Methode eine scheinbare Aktivierungsenergie von 87 kJ/ mol und ein präexponentieller Faktor von $6,66E+04 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Die Abbildung 8 zeigt für diesen Versuch die zeitliche Änderung der Temperatur über der reziproken Proben temperatur im Bereich der Selbsterwärmungsphase, den automatisch ermittelten Auswertungsbereich und die Extrapolationsgerade durch die Messdaten des Auswertungsbereichs.

Der Auswertungsbereich zur Bestimmung der kinetischen Parameter wurde über 400 Messdaten festgelegt. Der so ermittelte Bereich lag zwischen 167- 175 °C Proben temperatur bzw. 20 Minuten. Die Abtast rate der Datenerfassung betrug drei Sekunden.

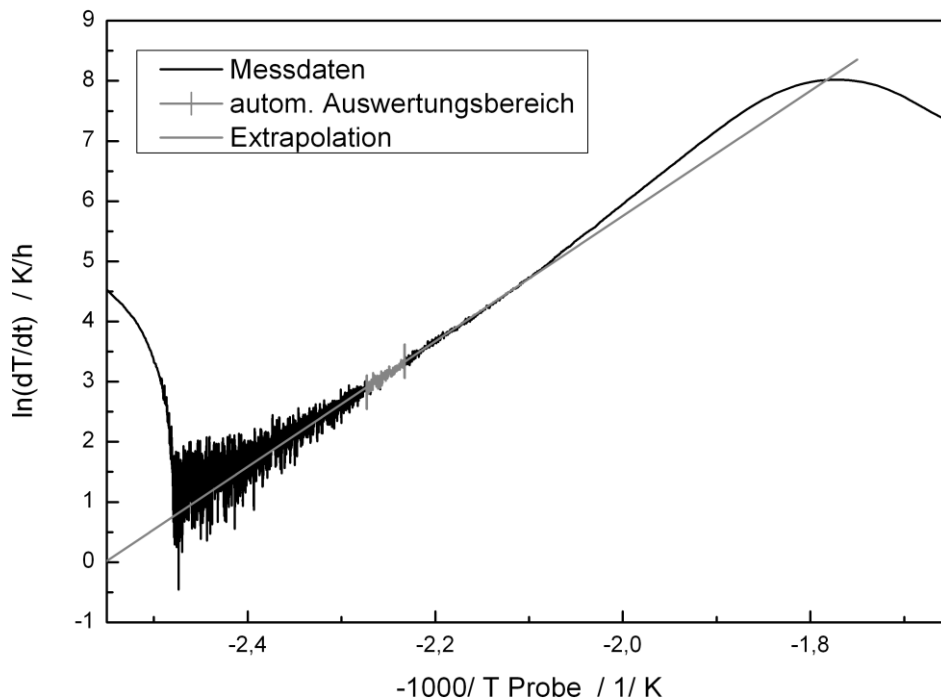


Abbildung 8: Darstellung des Logarithmus der zeitlichen Temperaturänderung über der reziproken Proben temperatur des adiabaten Versuchs mit Korkmehl (200 mL, Starttemperatur 130 °C), automatisch ermittelte Auswertungsbereich; Extrapolationsgerade durch die Messdaten des Auswertungsbereichs

Durch Variation der Anzahl an Messdaten, aus denen der automatisch festgelegte Auswertungsbereich abgeleitet wurde, soll deren Einfluss auf die ermittelten kinetischen Daten bestimmt werden. Die Ergebnisse für Bereiche, bestimmt aus 100 bis 1000 Messdaten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Für den adiabaten Versuch mit Korkmehl konnte die scheinbare Aktivierungsenergie mit einer Genauigkeit von 87 ± 2 kJ/ mol bestimmt werden, wenn der automatische Auswertebereich mit 300 bis 700 Messdaten ermittelt wurde.

Wurden die kinetischen Parameter aus mehr als 700 Messdaten ermittelt, verschob sich der Auswertungsbereich geringfügig zu höheren Temperaturen und es wurden aufgrund des veränderten Verlaufs der zeitlichen Temperaturänderung bei Temperaturen über 210 °C höhere kinetischen Parameter erhalten. Wurden hingegen die kinetischen Parameter aus weniger als 300 Messdaten ermittelt, konnten sich aufgrund von Schwankungen im Verlauf der zeitlichen Temperaturänderung veränderte kinetische Parameter ergeben. Im Fall des adiabaten Versuchs mit Korkmehl wurden, insbesondere bei der Verwendung von nur 100 Messdaten, höhere kinetische Parameter erhalten. Auch bei dieser Auswertungsmethode wurden mit Hilfe des Verlaufs der Extrapolationsgeraden

durch die Messdaten des Auswertungsbereichs und dem Vergleich zwischen der gemessenen und berechneten adiabaten Induktionszeiten die Ergebnisse der Auswertung überprüft.

Tabelle 2: Ermittelte kinetische Daten in Abhängigkeit von der Anzahl an Messdaten des Auswertungsbereichs

Anzahl der Messdaten	Temperaturbereich	E_A	k_0	t_{ad}
	°C	kJ/ mol	s^{-1}	min
400	167- 175	87	6,66E+03	431
500	165- 175	86	6,29E+03	427
700	164- 178	88	1,08E+04	445
1000	171- 235	91	2,39E+04	482
300	170- 176	89	1,10E+04	446
200	170- 174	91	1,88E+04	490
100	161- 163	102	3,16E+05	725

In den adiabaten Versuchen mit Braunkohle, Steinkohle, dem Polymer und der gecoateten Kieselsäure wurden in Abhängigkeit vom Verlauf der Selbsterwärmungsreaktion und der Abtastrate die Ergebnisse mit Hilfe der automatischen Festlegung des Auswertungsbereichs zum Teil aus weniger als 400 Messdaten ermittelt. In Tabelle 3 wurden die Anzahl der Messdaten und der Temperaturbereich aus denen die kinetischen Parameter mit Hilfe des automatisch bestimmten Auswertungsbereichs ermittelt wurden, zusammengefasst. Weiterhin sind in Tabelle 3 die über eine Minute gemittelten Temperaturgradienten am Anfang und Ende des automatisch ermittelten Auswertungsbereichs aufgeführt.

Tabelle 3: Anzahl der Messdaten und der Temperaturbereich aus denen die kinetischen Parameter mit Hilfe der automatischen Festlegung des Auswertungsbereichs bestimmt wurden

	Steinkohle	Braunkohle	Polymer	gecoatete Kieselsäure
Anzahl der Messdaten	200	400	200	150
Temperaturbereich / °C	190-200	120-150	170-185	120-150
dT/dt / K/h	17... 30	25... 140	75... 180	100... 600
Δt / min	~23	~35	~23	~18
Abtastrate / s	7	5	7	7

Die Anzahl der Messdaten, aus denen die kinetischen Parameter mit Hilfe der automatischen Festlegung des Auswertungsbereichs bestimmt werden konnten, war zum einen abhängig vom Verlauf der Selbsterwärmungsreaktion der jeweiligen Substanz und zum anderen von der Abtastrate. So erfolgte in den adiabaten Versuchen mit Korkmehl und Braunkohle eine Messdatenerfassung alle

4 s bzw. 5 s und es konnten im gleichen Zeitraum mehr Messdaten aufgezeichnet werden als in den anderen Versuchen, bei denen die Messdaten mit einer Abtastrate von 7 s aufgenommen wurden. In adiabaten Versuchen mit Substanzen, bei denen die Selbsterwärmungsreaktionen sehr schnell abliefen, wie z.B. für die gecoatete Kieselsäure, wurden die kinetischen Parameter aus deutlich weniger Messdaten und über einen kürzeren Zeitraum ermittelt. Der Auswertungsbereich in den adiabaten Versuchen mit Steinkohle, Braunkohle, des Polymers und des Korkmehls betrug ca. 23 min - 35 min, während der Auswertungsbereich der gecoateten Kieselsäure lediglich etwa 18 min betrug. Der Vergleich der Temperaturgradienten zeigt, dass für die gecoatete Kieselsäure innerhalb des Auswertungsbereichs die höchsten zeitlichen Temperaturänderungen ermittelt wurden.

4.1.2 Ermittlung der kinetischen Parameter mit Hilfe der manuellen Festlegung des Auswertungsbereichs

Mit Hilfe dieser Auswertungsmethode wurden, wie bereits beschrieben, die kinetischen Parameter über mehrere Messdaten in dem für die Selbsterwärmungsreaktion charakteristischen nahezu linear ansteigenden Bereich der zeitlichen Temperaturänderung ermittelt. Der Temperaturbereich des nahezu linearen Anstiegs der Messkurve wurde in dieser Auswertungsmethode vom Betrachter selbst festgelegt. Dabei können aber die Ergebnisse dieser Auswertungsmethode vor allem von subjektiven Einflüssen abhängen. Durch Variation des Auswertungsbereichs wurde der Einfluss des Temperaturbereichs, der als der nahezu linear ansteigende Verlauf der zeitlichen Temperaturänderung festgelegt wurde, auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung untersucht. Zur Bestimmung des Einflusses unterschiedlich gewählter Auswertebereiche wurden die kinetischen Parameter für verschiedene Temperaturbereiche ermittelt. In den Abbildungen 9 bis 12 sind die unterschiedlichen Temperaturintervalle zur Ermittlung der kinetischen Parameter und die Extrapolationsgeraden durch die Messdaten des Auswertungsbereichs dargestellt.

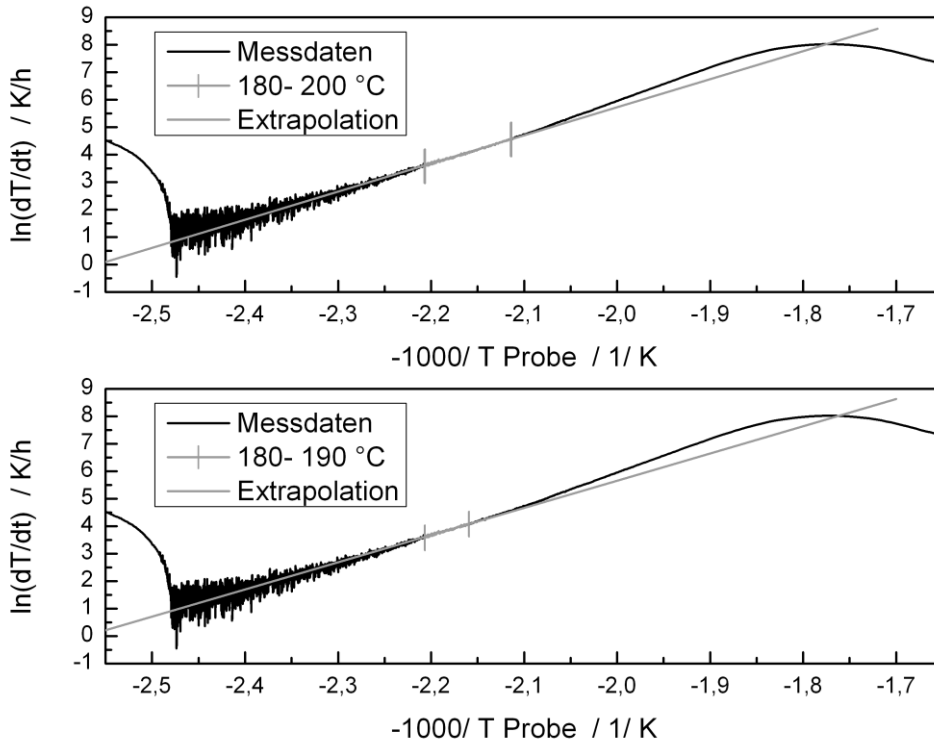


Abbildung 9: Ermittlung der kinetischen Parameter mit Hilfe des manuell festgelegten Auswertungsbereichs im Temperaturbereich zwischen 180 - 200 °C (oberes Bild) und 180 - 190 °C (unteres Bild)

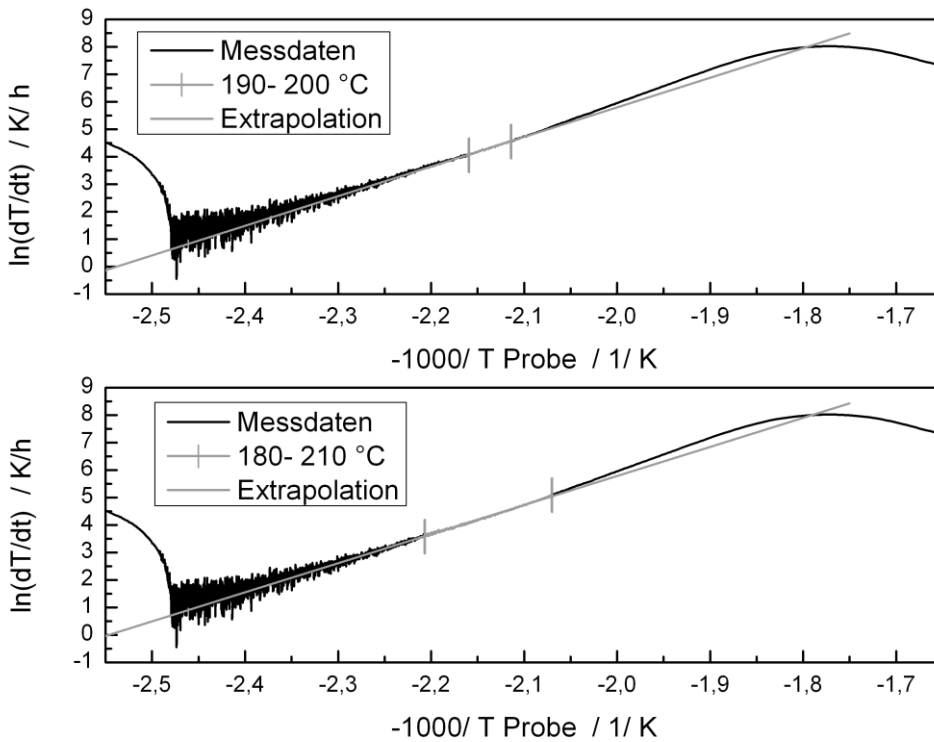


Abbildung 10: Ermittlung der kinetischen Parameter mit Hilfe des manuell festgelegten Auswertungsbereichs im Temperaturbereich zwischen 190 - 200 °C (oberes Bild) und 180 - 210 °C (unteres Bild)

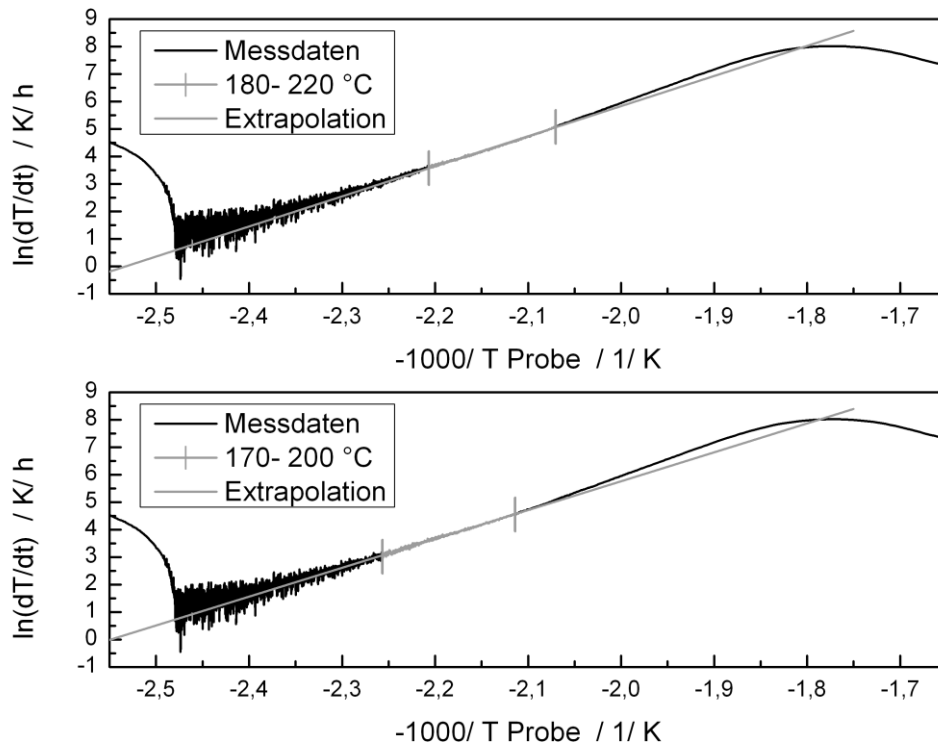


Abbildung 11: Ermittlung der kinetischen Parameter mit Hilfe des manuell festgelegten Auswertungsbereichs im Temperaturbereich zwischen 180 - 220 °C (oberes Bild) und 170 - 200 °C (unteres Bild)

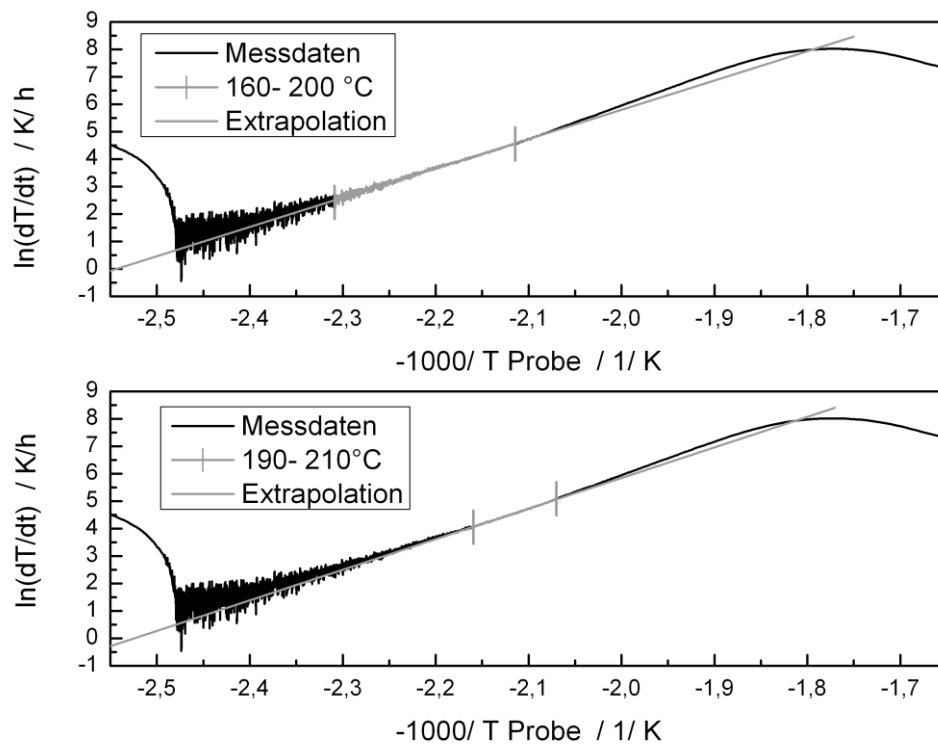


Abbildung 12: Ermittlung der kinetischen Parameter mit Hilfe des manuell festgelegten Auswertungsbereichs im Temperaturbereich zwischen 160 - 200 °C (oberes Bild) und 190 - 210 °C (unteres Bild)

Die Ergebnisse für die scheinbare Aktivierungsenergie E_A und den präexponentiellen Faktor k_0 , die in Abhängigkeit vom Auswertungsbereich erhalten wurden, sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Auswertung eines adiabaten Korkmehl- Versuchs in Abhängigkeit des manuell festgelegten Auswertungsbereichs

Temperaturbereich	Anzahl der Messdaten	E_A	k_0
°C	-	kJ/ mol	s^{-1}
180 - 200	416	85	4,44E+03
180 - 190	256	82	2,11E+03
190 - 200	160	90	1,42E+04
180 - 210	514	88	9,49E+03
180 -220	571	91	2,11E+04
170 - 200	844	87	7,95E+03
160 - 200	1577	89	1,16E+04
190 - 210	267	93	2,97E+04
Mittelwert		88	1,26E+04

Über alle betrachteten Auswertebereiche ergab sich ein Mittelwert von 88 kJ/mol mit einer Standardabweichung von $\pm 2,6$ kJ/mol; dies entspricht 3 % vom Mittelwert. Die maximale Abweichung betrug 6,125 kJ/mol bzw. 7 % vom Mittelwert. Diese verhältnismäßig große Abweichung trat auf, als nur ein relativ enger Temperaturbereich von 180 bis 190 °C berücksichtigt wurde. Für den adiabaten Korkmehl- Versuch mit einem Probenvolumen von 200 mL und einer Starttemperatur von 130 °C wurde Temperaturbereich zwischen 180- 210 °C festgelegt, da hier die geringste Abweichung zum Mittelwert aller betrachteten Auswertebereiche bestand. Das automatische Auswerteverfahren gemäß Abschnitt 3.6.1 ergab für diesen Versuch eine scheinbare Aktivierungsenergie von 87 kJ/mol und ein k_0 von $6,84E+03 s^{-1}$.

Die manuelle Festlegung des Auswertebereiches erfolgt, je nach Person, subjektiv und kann zu Streuungen in den Ergebnissen führen. Aus diesem Grund wird die Anwendung einer automatischen Auswertemethode, wie sie in Kapitel 3.6.1 vorgestellt wurde, empfohlen.

4.2 Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung

Durch Variation verschiedener Versuchsparameter, wie Starttemperatur, Probenvolumen oder ein Temperaturvor- bzw. -nachlauf, wurde deren Einfluss auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerungsversuche untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war es, versuchstechnische Anforderungen festzulegen, die sicherstellen sollen, vergleichbare Versuchsergebnisse zu erhalten. Die Auswertung der in den nachfolgenden Abschnitten aufgeführten Untersuchungen wurde mit der Hilfe der automatischen Festlegung des Auswertungsbereichs durchgeführt.

4.2.1 Einfluss des Probenvolumens

Der Einfluss des Probenvolumens auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung wurde in adiabaten Experimenten mit Braunkohle, Steinkohle, Korkmehl, dem Polymer und der gecoateten Kieselsäure untersucht. Es kamen Probenvolumina von 100 mL, 200 mL und 400 mL zum Einsatz. Je Material und Probenvolumen wurden zwischen 6 und 32 Einzelversuche durchgeführt. Die Starttemperaturen der adiabaten Versuche lagen für jede Probe immer deutlich unter der isoperibolen Selbstentzündungstemperatur des größten verwendeten Probenvolumens von 400 mL. Der Einfluss des Probenvolumens auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung soll zunächst anhand der Versuche mit der Steinkohle und dem Polymer dargestellt werden. In Abhängigkeit vom Probenvolumen wurden aus den adiabaten Versuchen die Mittelwerte der kinetischen Parameter und die maximalen Abweichungen der kinetischen Parameter von deren Mittelwerten in Tabelle 5 zusammengefasst.

Die adiabaten Versuche mit Steinkohle zeigten keine signifikante Abhängigkeit der ermittelten kinetischen Parameter vom verwendeten Probenvolumen. In den Versuchen mit einem Probenvolumen von 400 mL wurde hier zwar eine geringere Streuung der kinetischen Parameter als bei den Versuchen mit einem Probenvolumen von 100 mL und 200 mL ermittelt, aber für die Mittelwerte der kinetischen Parameter ergab sich unabhängig vom Probenvolumen eine gute Übereinstimmung.

Die Streuung der Ergebnisse des präexponentiellen Faktors k_0 fiel deutlich größer aus. Die Streuung der Ergebnisse des präexponentiellen Faktors betrug in einigen Fällen ein Vielfaches des Mittelwertes. Die Ursache dafür liegt darin, dass Veränderungen im Verlauf der zeitlichen Temperaturänderung exponentiell in die Änderung von k_0 eingehen.

Tabelle 5: Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung mit Steinkohle und dem Polymer in Abhängigkeit vom Probenvolumen

Volumen mL	Anzahl Versuche	E_A kJ/mol		k_0 s ⁻¹	
		Mittelwert	Standard- abweichung	Mittelwert	Abweichungen max/min Δk_0
Steinkohle					
100	18	86	± 2,9	1,86E+03	+4,75E+03/ -1,32E+03
200	11	85	± 2,3	1,08E+03	+2,62E+03/ -5,60E+02
400	19	87	± 2,4	1,78E+03	+1,48E+03/ -6,77E+02
Mittelwert		86	± 2,4	1,62E+03	+5,00E+03/ -1,10E+03
Polymer					
100	16	104	± 2,3	2,20E+06	+3,43E+06/ -1,46E+06
200	7	105	± 1,7	2,97E+06	+3,19E+06/ -1,45E+06
400	17	96	± 4,4	2,12E+05	+1,86E+05/ -1,36E+05
Mittelwert		101	± 4,6	8,40 E+05	+5,31E+06/-7,70E+05

Zur Unterstützung der Aussage der Volumenunabhängigkeit der Ergebnisse aus den adiabaten Versuchen mit Steinkohle sind in Abbildung 13 die zeitlichen Temperaturänderungen über der reziproken Proben temperatur der adiabaten Warmlagerungsversuche mit Steinkohle bei einer Starttemperatur von 115 °C und Probenvolumina von 100 mL, 200 mL und 400 mL dargestellt.

Die Messkurven in Abbildung 13 zeigen im Bereich der Selbsterwärmungsphase unabhängig vom Probenvolumen eine sehr gute Übereinstimmung. Unterschiede konnten lediglich dahingehend festgestellt werden, dass mit größer werdendem Probenvolumen die Probe bei niedrigeren Temperaturen in die Schwelbrandphase übergang und sich dadurch der Temperaturbereich zur Ermittlung der kinetischen Parameter zu niedrigeren Temperaturen hin verschob.



Abbildung 13: Zeitliche Temperaturänderungen über der reziproken Proben-Temperatur adiabater Warmlagerungsversuche mit Steinkohle bei einer Starttemperatur von 115 °C in Abhängigkeit vom Probenvolumen

Im Gegensatz zur Steinkohle wurde bei den Versuchen mit dem Polymer eine Abhängigkeit der ermittelten kinetischen Parameter vom Probenvolumen festgestellt. Hier resultierten aus Versuchen mit einem Probenvolumen von 400 mL geringere kinetische Parameter als aus den Versuchen mit 100 mL und 200 mL Probenvolumen. In Abbildung 14 sind die zeitlichen Temperaturänderungen der Versuche mit Polymer bei einer Starttemperatur von 100 °C für die Probenvolumina 100 mL, 200 mL und 400 mL über der reziproken Proben-Temperatur aufgetragen.

Abbildung 14 zeigt, dass die Messkurve des Versuchs mit Probenvolumen von 400 mL im Vergleich zu denen der Versuche mit 100 mL und 200 mL Probenvolumen einen flacheren Verlauf aufweist. Die Ursache für die veränderten Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten des Polymers ab einem Probenvolumen von 400 mL konnte jedoch nicht ermittelt werden. Es kann vermutet werden, dass der Reaktionsverlauf in Versuchen bei einem Probenvolumen größer 200 mL bereits bei niedrigen Temperaturen ab ca. 120 °C durch einen unzureichenden Sauerstofftransport in die Probe soweit beeinflusst wurde, dass sich dadurch die veränderten Temperaturänderungsgeschwindigkeiten ergaben. Bereits Löffler et al. [2] führten die „Diffusionshemmung“ als mögliche Erklärung für abweichende zeitliche Temperaturänderungen an. Diese traten in seinen Untersuchungen erst bei höheren Temperaturen und entsprechen hohen Reaktionsraten auf. In den adiabaten Experimenten mit dem Polymer könnte der verminderte Sauerstofftransport bereits bei niedrigeren Temperaturen dafür verantwortlich sein, dass veränderte zeitliche Temperaturänderungen gemessen wurden und sich daraus die niedrigen kinetischen Parameter ergaben.

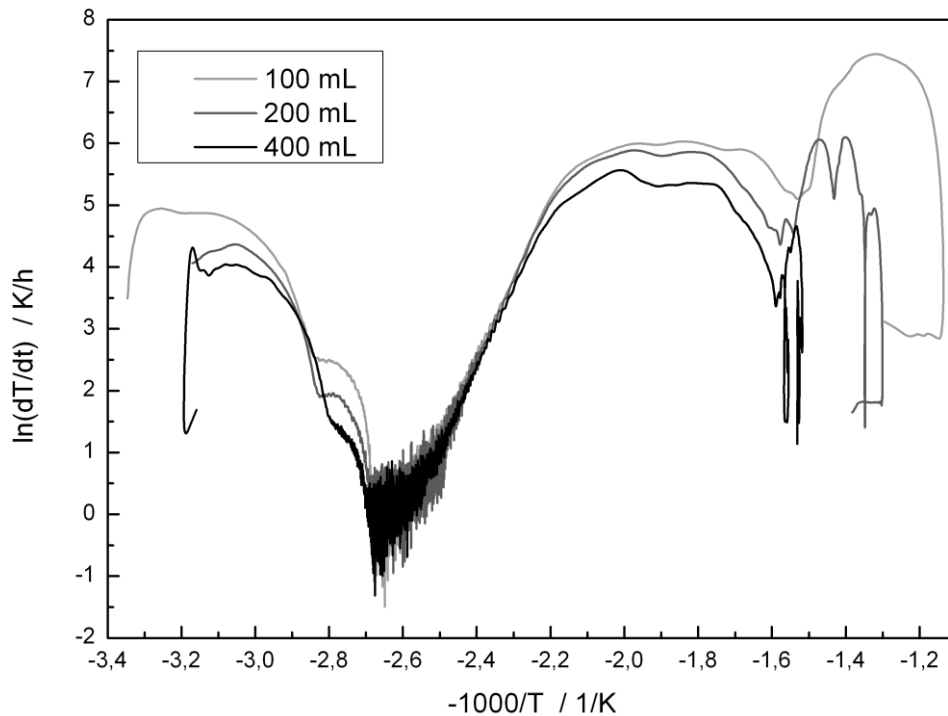


Abbildung 14: Zeitliche Temperaturänderung über der reziproken Proben­temperatur adiabater Warmlagerungsversuche mit dem Polymer bei einer Starttemperatur von 100 °C in Abhängigkeit des Proben­volumens

Die mittlere scheinbare Aktivierungsenergie aus den adiabaten Versuchen mit dem Polymer bei einem Proben­volumen von 400 mL betrug 96 kJ/ mol. Aus den Versuchen mit 100 mL und 200 mL Proben­volumen wurde eine mittlere scheinbare Aktivierungsenergie von 104 kJ/ mol bzw. 105 kJ/ mol ermittelt. Die Auswertung der Einzelversuche ergab bei einem Proben­volumen von 400 mL in keinem Fall eine E_A größer 98 kJ/mol, während die niedrigste aus einem Einzelversuch ermittelte E_A bei einem Proben­volumen von 100 ml bzw. 200 mL 101 kJ/mol betrug.

Zur weiteren Charakterisierung der Abhängigkeit der kinetischen Parameter vom Proben­volumen wurden mit dem Polymer adiabate Versuche mit einem Proben­volumen von 800 mL durchgeführt. Hier wurde eine scheinbare Aktivierungsenergie E_A von 98 kJ/ mol ermittelt. Dieser Wert lag im Bereich der kinetischen Parameter der adiabaten Versuche mit einem Proben­volumen von 400 mL. Somit konnte keine weitere Verringerung der kinetischen Parameter mit größer werdendem Proben­volumen beobachtet werden. Untersuchungen mit einem Proben­volumen > 800 mL ließen sich mit dem Versuchsaufbau nicht realisieren.

Der Einfluss des Proben­volumens auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung wurde auch für Korkmehl, Braunkohle und gecoatete Kieselsäure untersucht. Die Mittelwerte der kinetischen Parameter und die maximale Streuung der Ergebnisse vom Mittelwert wurden in Abhängigkeit vom Proben­volumen in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: kinetische Parameter der adiabaten Warmlagerung mit Korkmehl, Braunkohle und der gecoateten Kieselsäure in Abhängigkeit vom Probenvolumen

Volumen mL	Anzahl Versuche	E_A kJ/mol		k_0 s ⁻¹	
		Mittelwert	Standard- abweichung	Mittelwert	Abweichungen max/min Δk_0
Korkmehl					
100	7	94	± 4,3	4,51E+04	+3,56E+04/ -4,07E+04
200	26	96	± 4,0	6,47E+04	+2,77E+05/ -5,91E+04
400	42	98	± 4,1	1,23E+05	+4,34E+05/ -1,12E+05
Mittelwert		97	± 4,2	9,05E+04	+4,66E+05/ -8,61E+04
Braunkohle					
100	29	86	± 2,1	1,07E+05	+2,38E+05/ -7,47E+04
200	10	87	± 1,1	1,52E+05	+8,39E+04/ -6,00E+04
400	22	86	± 2,1	1,02E+05	+2,49E+05/ -6,22E+04
Mittelwert		86	± 2,0	1,11E+05	+2,40E+05/ -7,95E+04
gecoatete Kieselsäure					
100	10	98	± 1,1	1,16E+08	+1,07E+08/ -3,54E+07
200	6	99	± 0,9	1,66E+08	+7,81E+07/ -5,29E+07
400	12	101	± 1,6	2,49E+08	+6,13E+08/ -9,89E+07
Mittelwert		100	± 1,8	1,85E+08	+6,77E+08/ -1,05E+08

Die Ergebnisse aus den adiabaten Versuchen mit Korkmehl, Braunkohle und der gecoateten Kieselsäure ließen keine signifikante Abhängigkeit der ermittelten kinetischen Parameter vom Probenvolumen erkennen.

Eine Abhängigkeit der kinetischen Parameter vom im adiabaten Versuch verwendeten Probenvolumen trat somit nur bei dem Polymer auf. In diesen Versuchen ergaben sich ab einem Probenvolumen von 400 mL niedrigere Aktivierungsenergien, als aus Experimenten mit einem Probenvolumen von 100 mL und 200 mL.

4.2.2 Einfluss der Starttemperatur

Durch Variation der Starttemperaturen der adiabaten Warmlagerungsversuche wurde deren Einfluss auf die kinetischen Parameter untersucht. Nach der Empfehlung von Löffler et al. [2] sollen die Starttemperatur der adiabaten Versuche deutlich unterhalb der in isoperibolen Versuchen bestimmten Selbstentzündungstemperatur für das im Experiment verwendete Probenvolumen liegen. Die Versuche wurden mit allen zu Verfügung stehenden Proben bei mindesten drei unterschiedlichen

Starttemperaturen mit Probenvolumen von 100 mL, 200 mL und 400 mL durchgeführt. In Tabelle 7 wurde für die verwendeten Substanzen eine Übersicht der untersuchten Starttemperaturen zusammengestellt. Zusätzlich wurde in der Tabelle die isoperibole Selbstentzündungstemperatur für das in den adiabaten Versuchen größte untersuchte Probenvolumen von 400 mL aufgeführt.

Tabelle 7: Starttemperaturen der adiabaten Warmlagerungsversuche

	Starttemperaturen				T _{SE} (400 mL)
	°C				°C
Braunkohle	75	85	95		107
Steinkohle	115	125	135		183
Korkmehl	120	130	140	150	182
Polymer	90	100	110		127
gecoatete Kieselsäure	70	75	80		103

Die Starttemperaturen lagen in den adiabaten Versuchen stets deutlich unterhalb der Selbstentzündungstemperatur des im Experiment untersuchten Volumens. Für jede Starttemperatur wurden mindestens 6 Versuche durchgeführt. Aus den Ergebnissen wurden die Mittelwerte der kinetischen Parameter ermittelt und die maximalen Abweichungen von den Mittelwerten der kinetischen Parameter ermittelt. Die Ergebnisse dieser Auswertung zusammen mit den Mittelwerten der kinetischen Parameter aus allen adiabaten Versuche und deren Streuungen sind in den Tabellen 8 und 9 aufgeführt.

Tabelle 8: Ergebnisse adiabater Warmlagerungsversuche (Steinkohle, Polymer) in Abhängigkeit von der Starttemperatur

Starttemp. °C	Anzahl Versuche	E _A kJ/mol		k ₀ s ⁻¹	
		Mittelwert	Standard- abweich.	Mittelwert	Abweichungen max/min Δk ₀
Steinkohle					
115	11	86	± 3,7	1,80E+03	+4,08E+03/ -1,29E+03
125	9	86	± 1,4	1,23E+03	+1,34E+03/ -3,99E+03
135	28	86	± 1,9	1,69E+03	+3,01E+03/ -1,14E+03
Mittelwert		86	± 2,4	1,62E+03	+5,00E+03/ -1,10E+03
Polymer					
90	6	102	± 3,8	1,55E+06	+2,00E+06/ -1,22E+06
100	26	100	± 4,8	7,54E+06	+5,13E+06/ -6,85E+05
110	7	101	± 5,0	1,06E+06	+5,10E+06/ -8,82E+05
Mittelwert		101	± 4,6	8,40E+05	+5,32E+06/ -7,67E+05

Tabelle 9: Ergebnisse adiabater Warmlagerungsversuche (Korkmehl, Braunkohle, gecoatete Kieselsäure) in Abhängigkeit von der Starttemperatur

Starttemp. °C	Anzahl Versuche	E_A kJ/mol		k_0 s ⁻¹	
Korkmehl					
120	12	99	± 2,7	1,33E+05	+2,09E+05/ -9,43E+04
130	11	96	± 4,0	7,37E+04	+1,89E+05/ -6,69E+04
140	22	98	± 3,8	1,09E+05	+4,48E+05/ -8,35E+04
150	22	96	± 5,0	6,94E+04	+3,66E+05/ -6,50E+04
Mittelwert		97	± 4,2	9,05E+04	+4,66E+05/ -8,61E+04
Braunkohle					
75	12	87	± 2,5	1,36E+05	+2,15E+05/ -1,04E+05
85	31	85	± 1,9	9,64E+04	+1,68E+05/ -5,63E+04
95	11	87	± 1,5	1,27E+05	+1,07E+05/ -7,65E+04
Mittelwert		86	± 2,0	1,11E+05	+2,40E+05/ -7,95E+04
gecoatete Kieselsäure					
70	6	101	± 2,3	2,39E+08	+6,24E+08/ -1,26E+08
75	15	99	± 1,7	1,57E+08	+2,05E+08/ -7,23E+07
80	7	100	± 1,5	1,70E+08	+1,52E+08/ -9,03E+07
Mittelwert		100	± 1,8	1,85E+08	+6,77E+08/ -1,05E+08

Die in Tabellen 8 und 9 aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass für die untersuchten Materialien keine signifikante Abhängigkeit der ermittelten kinetischen Daten von der Starttemperatur besteht, solange die gewählte Starttemperatur deutlich unter der Selbstentzündungstemperatur des Probenvolumens lag.

Ein Einfluss der Starttemperatur auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung wurde erst erkennbar, wenn deutlich zu hohe Starttemperaturen (im Bereich der isoperibolen Selbstentzündungstemperatur) für das im Versuch verwendete Volumen gewählt wurden. Der Einfluss zu hoch gewählter Anfangstemperaturen auf die kinetischen Parameter wurde anhand von Versuchen mit Steinkohle und dem Polymer untersucht. Die Versuche mit Steinkohle wurden mit Probenvolumen von 200 mL und 400 mL bei Starttemperaturen von 155 °C und 175 °C (unterhalb der entsprechenden Selbstentzündungstemperatur) und bei 195 °C (oberhalb der Selbstentzündungstemperatur) durchgeführt. Es wurden mindestens zwei Versuche bei den jeweiligen erhöhten Starttemperaturen durchgeführt. Aus den Ergebnissen der Versuche wurden die Mittelwerte der kinetischen Parameter bestimmt und in Tabelle 10 in Abhängigkeit von der Starttemperatur aufgelistet. Zum Vergleich sind die Mittelwerte der kinetischen Parameter der

adiabaten Versuchen mit Steinkohle bei einem Probenvolumen von 200 mL und 400 mL und einer Starttemperatur von 135 °C aufgeführt.

Tabelle 10: Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung mit Steinkohle in Abhängigkeit der Starttemperatur

Steinkohle					
200 mL Probenvolumen			400 mL Probenvolumen		
T _{Start} °C	E _A kJ/ mol	k ₀ s ⁻¹	T _{Start} °C	E _A kJ/ mol	k ₀ s ⁻¹
135	85	1,41E+03	135	86	1,67E+03
155	82	5,29E+02	155	85	1,22E+03
175	79	3,10E+02	175	79	2,53E+02
195	76	1,50E+02	195	70	3,42E+01

Die Ergebnisse der Versuche mit Starttemperaturen im Bereich der Selbstentzündungstemperatur zeigen, dass aus diesen Versuchen geringere kinetische Parameter erhalten wurden. Während die Ergebnisse bei einer Starttemperatur von 155 °C noch recht gut mit den kinetischen Parametern der Versuche bis 135 °C übereinstimmten, waren bei den Starttemperaturen von 175 °C und 195 °C deutliche Abweichungen zu verzeichnen. In der Abbildung 15 sind die Verläufe der Temperaturänderungsgeschwindigkeiten der Versuche mit Steinkohle mit einem Probenvolumen von 400 mL dargestellt.

Die in Abbildung 15 dargestellten Messkurven zeigen, dass bei Starttemperaturen im Bereich der Selbstentzündungstemperatur schon während der Aufheizphase und zu Beginn der Selbsterwärmungsphase höhere Temperaturänderungsgeschwindigkeiten beobachtet wurden, als in Versuchen mit deutlich niedrigeren Anfangstemperaturen. Aus dem daraus resultierenden flacheren Verlauf ergaben sich die geänderten kinetischen Parameter. Erst bei Temperaturen von ca. 240 °C, in dem aber die Probe bereits in die Schwelbrand- und Abbrandphase übergang, wurden wieder übereinstimmende Kurvenverläufe erhalten.

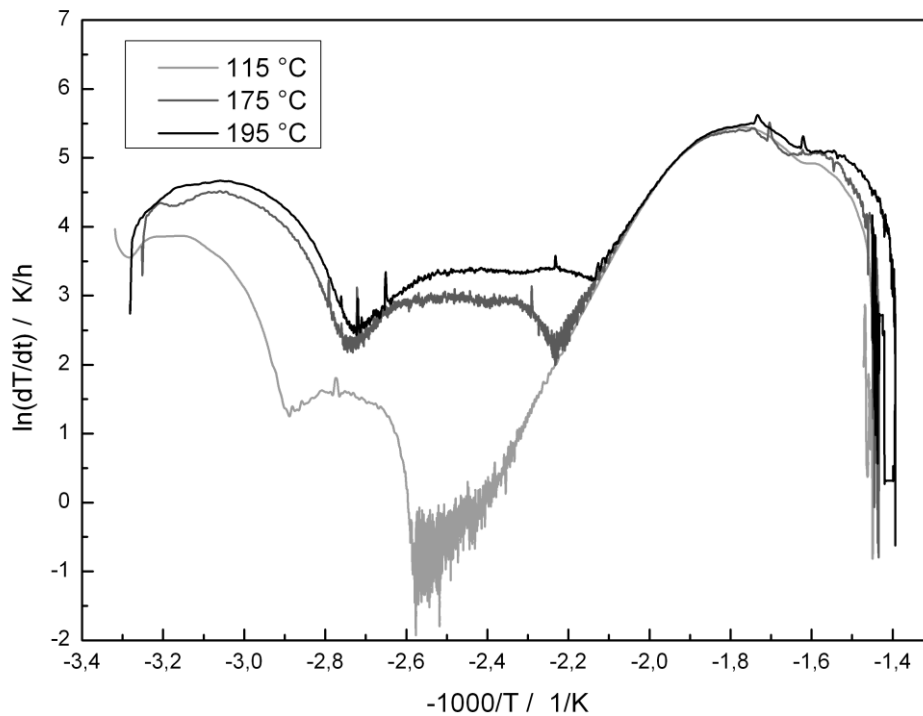


Abbildung 15: Temperaturänderungsgeschwindigkeiten über der reziproken Probestemperatur adiabater Warmlagerungsversuche mit Steinkohle (400 mL) bei Starttemperaturen im kritischen Bereich geringfügig unterhalb der Selbstzündungstemperatur und deutlich unterhalb der Selbstzündungstemperatur

Der Einfluss der kritischen Starttemperaturen wurde weiterhin in Experimenten mit dem Polymer mit einem Probenvolumen von 400 mL bei Anfangstemperaturen von 100 °C und 110 °C (unterhalb der Selbstzündungstemperatur dieses Volumens) sowie 130 °C (oberhalb der Selbstzündungstemperatur) untersucht. In Tabelle 11 sind die Mittelwerte der kinetischen Parameter in Abhängigkeit von der Starttemperatur zusammengefasst.

Tabelle 11: kinetische Parameter adiabater Versuche mit dem Polymer mit einem Probenvolumen von 400 mL bei Starttemperaturen unter- und oberhalb der Selbstzündungstemperatur

Polymer		
400 mL Probenvolumen		
Starttemperatur °C	E_A kJ/mol	k_0 s^{-1}
100	96	2,01E+05
110	96	2,56E+05
130	95	1,60E+05

Die kinetischen Parameter der Versuche bei Starttemperaturen oberhalb der Selbstentzündungstemperatur unterschieden sich für das Polymer nur unwesentlich von den Ergebnissen, die bei Starttemperaturen unterhalb der Selbstentzündungstemperatur ermittelt wurden. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Steinkohle konnte in den adiabaten Versuchen mit dem Polymer kein Einfluss der Starttemperatur auf die Ergebnisse der Messungen ermittelt werden, selbst wenn die Anfangstemperatur des Versuches oberhalb der Selbstentzündungstemperatur lag. Dies verdeutlicht auch Abbildung 16, in der die Verläufe der zeitlichen Temperaturänderung dargestellt sind.

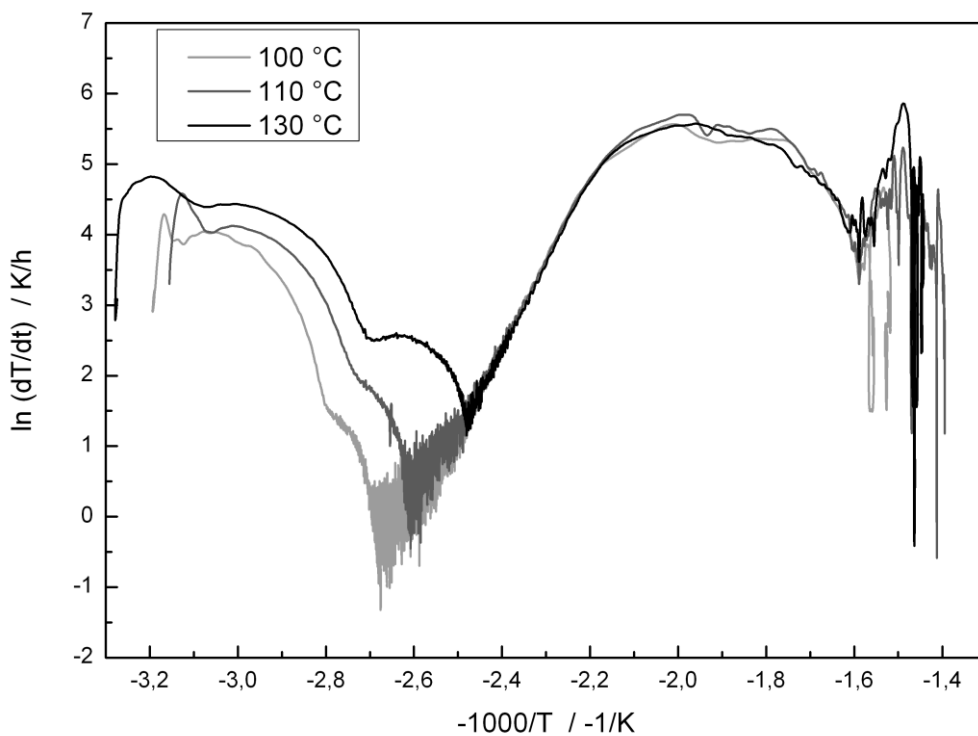


Abbildung 16: Temperaturänderungsgeschwindigkeiten über der reziproken Proben-Temperatur adiabater Warmlagerungsversuche mit Polymer (400 mL) bei Starttemperaturen unter- und oberhalb der Selbstentzündungstemperatur

Die Verläufe der Temperaturänderungsgeschwindigkeiten zeigen unabhängig von der Starttemperatur des Versuches im Bereich der Selbsterwärmungsphase eine gute Übereinstimmung.

4.2.3 Einfluss des Temperaturvor- oder -nachlaufs auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung

In Versuchen mit Temperaturvor- und -nachlauf wurde bewusst unter definierten Bedingungen von der adiabaten Reaktionsführung abgewichen. In Versuchen mit Temperaturnachlauf wurde, sobald die Proben-Temperatur die Starttemperatur des Versuches erreicht hatte, die Temperatur des Ofens

so nachgeführt, dass diese stets mit einem konstanten Betrag unterhalb der Proben­temperatur lag. In der Auswertung der Versuche wurde der aus der Temperatur­differenz resultierende Wärmeverlust durch eine Korrektur der Messkurve berücksichtigt. Der Korrekturwert $(dT/dt)_{kor}$ wurde aus einer Abkühlkurve einer inerten Substanz unter identischen Versuchsbedingungen bestimmt.

In Versuchen mit Temperatur­vorlauf wurde die Ofentemperatur auf einen konstanten Betrag oberhalb der Proben­temperatur eingeregelt. Während bei den Versuchen ohne Vor- bzw. Nachlauf die zeitliche Temperatur­änderung der Probe bei einsetzender adiabater Regelung gegen null ging, trat bei den Versuchen mit Temperatur­vorlauf hier eine zeitliche Temperatur­änderung > 0 auf. Der Betrag dieser zeitlichen Temperatur­änderung ergab den Korrekturwert $(dT/dt)_{kor}$.

Die korrigierte Temperatur­änderungs­geschwindigkeit $(dT/dt)_{i,kor}$ berechnet sich für die Versuche mit Temperatur­nachlauf gemäß

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{i,kor} = \left(\frac{dT}{dt}\right)_{i,gem} + \left(\frac{dT}{dt}\right)_{kor} \quad (10)$$

und für Versuche mit Temperatur­vorlauf gemäß

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{i,kor} = \left(\frac{dT}{dt}\right)_{i,gem} - \left(\frac{dT}{dt}\right)_{kor} \quad (11)$$

Hierbei entspricht $(dT/dt)_{i,gem}$ der gemessenen zeitlichen Temperatur­änderung.

Am Beispiel eines Steinkohle Versuches bei einer Starttemperatur von 135 °C mit einem Proben­volumen von 400 mL und einem Temperatur­vorlauf von 1 K soll der Einfluss der Korrektur auf den Verlauf der zeitlichen Temperatur­änderung verdeutlicht werden. In Abbildung 17 sind die unkorrigierten sowie die korrigierten Temperatur­änderungs­geschwindigkeiten über der reziproken Proben­temperatur dargestellt.

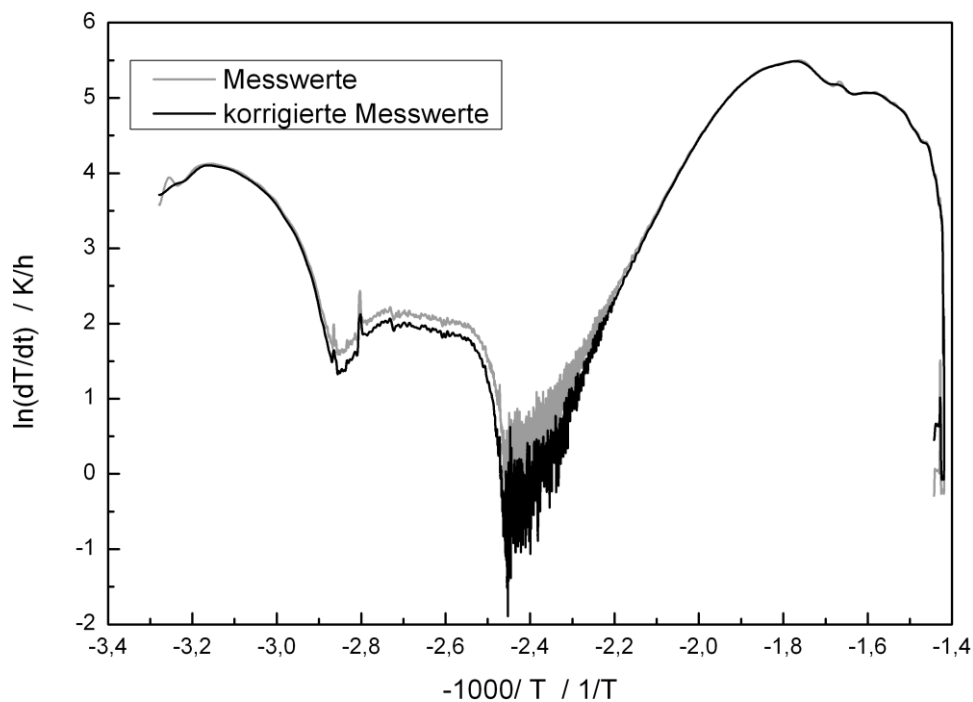


Abbildung 17: Verlauf der zeitlichen Temperaturänderungen über der reziproken Proben- und Ofentemperatur eines Steinkohleversuchs mit einem Temperaturvorlauf von 1 K mit und ohne Korrektur

Der Einfluss des Temperaturvor- und -nachlaufs auf die ermittelten kinetischen Parameter wurde mit allen zur Verfügung stehenden Proben in Versuchen mit Probenvolumen von 400 mL und zur Ergänzung in einigen Versuchen mit 100 mL bei Starttemperaturen unterhalb der Selbstentzündungstemperatur untersucht. Es wurden jeweils mindestens zwei Versuche unter identischen Versuchsbedingungen durchgeführt.

Der Einfluss des Temperaturvor- und -nachlaufs soll zunächst anhand der Versuche mit Steinkohle und dem Polymer charakterisiert werden. Für Steinkohle betrug in Versuchen mit Temperaturvorlauf die Differenz zwischen der Temperatur in der Probenmitte und der Ofentemperatur 0,5 K, 1 K, 2 K und in einigen Versuchen bis zu 3 K bzw. 5 K. In Versuchen mit Temperaturnachlauf wurde die Ofentemperatur der Temperatur in der Probenmitte mit einem Betrag von 0,5 K und 1 K nachgeführt. Die kinetischen Parameter aus den Versuchen mit Temperaturvor- und -nachlauf mit Steinkohle bei einer Starttemperatur von 135 °C und einem Probenvolumen von 100 mL und 400 mL sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Weiterhin sind in Tabelle 12 die Ergebnisse der adiabaten Versuche ohne Temperaturvor- bzw. -nachlauf bei einer Starttemperatur von 135 °C mit Probenvolumen von 100 mL und 400 mL zusammen mit den Mittelwerten der kinetischen Parameter aller adiabaten Versuche mit Steinkohle und deren Streuung aufgeführt.

Tabelle 12: kinetische Parameter der Steinkohle- Versuche mit Temperaturvor- und nachlauf bei 135 °C Starttemperatur und Probenvolumen von 100 mL und 400 mL

Steinkohle				
	Volumen 100 mL		Volumen 400 mL	
Starttemperatur und Temperaturvor- bzw. -nachlauf	E_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}	E_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}
135 °C – 0,5 K	85	1,30E+03	87	1,72E+03
135 °C – 1 K	85	1,22E+03	85	1,30E+03
135 °C + 0,5 K	87	2,45E+03	87	2,09E+03
135 °C + 1 K	84	1,20E+03	87	1,90E+03
135 °C + 2 K	-	-	85	1,15E+03
135 °C + 3 K	-	-	86	1,54E+03
135 °C + 5 K	-	-	88	2,51E+03
135 °C	86	1,64E+03	86	1,67E+03
	E_A kJ/ mol	ΔE_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}	Δk_0 s^{-1}
Mittelwert aller adiabaten Versuchen	86	+6/ -5	1,62E+03	+5,00E+03/ - 1,10E+03

Die kinetischen Parameter der Versuche zeigen unabhängig vom Probenvolumen und Temperaturvor- bzw. -nachlauf eine gute Übereinstimmung. Bei den Versuchen mit Steinkohle konnten keine Abhängigkeiten zwischen den kinetischen Parametern und dem Temperaturvor- bzw. -nachlauf ermittelt werden. Die Ergebnisse dieser Versuche lagen innerhalb der Streuung, in der die kinetischen Parameter aus den adiabaten Versuchen ohne Temperaturvor- bzw. -nachlauf ermittelt wurden.

Der Einfluss des Temperaturvor- und -nachlaufs wurden in Versuchen mit dem Polymer bei einer Starttemperaturen von 100 °C und Probenvolumen von 100 mL und 400 mL untersucht. Die Versuche wurden mit Temperaturvorläufen von 0,5 K, 1 K und 2 K sowie mit einem Temperaturnachlauf von 0,5 K durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: kinetische Parameter aus den korrigierten Messkurven der Versuche mit dem Polymer mit und ohne Temperaturvor- und -nachlauf bei Starttemperaturen von 100 °C und Probenvolumen von 100 mL und 400 mL

Polymer			
Volumen 100 mL			
Starttemperatur und Temperaturvor- bzw. -nachlauf	E_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}	
100 °C – 0,5 K	106	4,46E+06	
100 °C + 0,5 K	107	5,27E+06	
100 °C + 1 K	102	1,19E+06	
100 °C + 2 K	104	1,74E+06	
100 °C	104	2,51E+06	
Mittelwerte Probenvolumen 100 mL	E_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}	Δk_0 s^{-1}
	104 ± 2,3	2,48E+06	+3,43E+06/ -1,46E+06
Volumen 400 mL			
Starttemperatur und Temperaturvor- bzw. -nachlauf	E_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}	
100 °C – 0,5 K	96	2,03E+05	
100 °C + 0,5 K	93	1,13E+05	
100 °C + 1 K	97	2,76E+05	
100 °C + 2 K	96	2,20E+05	
100 °C	96	2,01E+05	
Mittelwert Probenvolumen 400 mL	E_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}	Δk_0 s^{-1}
	96 ± 4,4	2,13E+05	+1,86E+05/ -1,39E+05

In Abhängigkeit vom Probenvolumen wurden aus den Versuchen mit Temperaturvor- bzw. -nachlauf keine signifikant abweichenden kinetischen Parameter erhalten als aus den adiabaten Versuchen (Abweichung der Temperaturregelung $\pm 0,2$ K). Eine Abhängigkeit der kinetischen Parameter vom Temperaturvor- bzw. -nachlauf konnte auch für das Polymer nicht festgestellt werden, wenn in der Auswertung der Versuche die entsprechende Korrektur durchgeführt wurde.

Der Einfluss des Temperaturvor- und -nachlaufs wurde für Korkmehl bei einer Starttemperatur von 140 °C und einem Probenvolumen von 400 mL untersucht. Des Weiteren wurden Versuche mit

Temperaturvorlauf bei Anfangstemperaturen von 100 °C und 120 °C durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche mit Korkmehl sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Ergebnisse der Versuche mit dem Korkmehl mit und ohne Temperaturvor- und -nachlauf bei Starttemperaturen von 100 °C, 120 °C und 140 °C mit Probenvolumen von 400 mL

Korkmehl			
Starttemperatur und Temperaturvor- bzw. -nachlauf	Volumen 400 mL		
	E_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}	
140 °C – 0,5 K	93	3,67E+04	
140 °C – 1 K	97	9,68E+04	
140 °C + 0,5 K	104	5,30E+05	
140 °C + 1 K	102	3,35E+05	
140 °C	99	1,64E+05	
120 °C + 0,5 K	98	1,17E+05	
120 °C + 1 K	99	1,63E+05	
120 °C + 2 K	100	2,34E+05	
120 °C	98	1,24E+05	
100 °C + 0,5 K	101	2,53E+05	
100 °C + 1 K	98	1,13E+05	
100 °C + 2 K	95	5,22E+04	
100 °C	99	1,41E+05	
Mittelwert	E_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}	Δk_0 s^{-1}
	97 ± 4,2	9,05E+04	+4,66E+05/ -8,61E+04

Für Korkmehl wurden aus Versuchen mit Temperaturnachlauf bei einer Starttemperatur von 140 °C niedrigere kinetische Parameter ermittelt, als aus den Versuchen mit Temperaturvorlauf. Aus den Versuchen mit Temperaturvorlauf wurden bei Starttemperaturen von 100 °C mit ansteigendem Temperaturvorlauf höhere kinetische Parameter ermittelt, wohingegen bei den Versuchen bei 120 °C Starttemperatur ein umgekehrter Trend beobachtet werden konnten. Bei allen Versuchen lagen die Ergebnisse innerhalb der Streuung, mit der die kinetischen Parameter aus Versuchen ohne Temperaturvor- oder -nachlauf ermittelt werden konnten. Eine klare Abhängigkeit der Ergebnisse vom Temperaturvor- oder -nachlauf bestand somit auch für Korkmehl nicht.

Die Versuche für Braunkohle und die gecoatete Kieselsäure zeigten ebenso keinen Einfluss eines Temperaturvor- bzw. -nachlaufs auf die Versuchsergebnisse, vgl. Tabellen A-11 und A-12 im Anhang.

4.3 Vergleich der kinetischen Parameter aus adiabaten und isoperibolen Messungen

Das Selbstentzündungsverhalten von Stäuben und Schüttgütern wird üblicherweise gemäß DIN EN 15188 mit Hilfe isoperiboler Warmlagerungsversuche bestimmt. Hierfür werden für mindestens 4 Probenvolumina die Selbstentzündungstemperaturen ermittelt. Die Übertragung auf praktische Verhältnisse erfolgt durch Extrapolation des sich aus der Auswertung nach Frank-Kamenetzki ergebenden linearen Zusammenhangs zwischen dem Ausdruck $\ln(\delta_c T^2/r^2)$ und der reziproken Temperatur. Die kinetischen Daten des Selbstentzündungsvorganges lassen sich ebenso aus den isoperibolen Warmlagerungsversuchen bestimmen. Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit bestand darin zu untersuchen, ob aus den isoperibolen und adiabaten Versuchen vergleichbare kinetische Daten ermittelt werden.

Zur Vermeidung von Fehlern durch Alterungsprozesse der Proben wurden hierfür die isoperibolen und adiabaten Versuche etwa zeitgleich und unter identischen Bedingungen, wie gleicher Schüttdichte, Feuchte und Korngrößenverteilung, durchgeführt.

In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der adiabaten und isoperibolen Versuche zusammengefasst, wobei für Korkmehl, Braunkohle, Steinkohle und gecoatete Kieselsäure die Mittelwerte aus allen adiabaten Versuchen und für das Polymer aufgrund der Volumenabhängigkeit der Ergebnisse die Mittelwerte aus den adiabaten Versuchen mit einem Probenvolumen von 400 mL aufgeführt sind.

Tabelle 15: Kinetische Parameter aus der adiabaten und isoperibolen Warmlagerung

	adiabate Messungen		isoperibole Messungen	
	E_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}	E_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}
Braunkohle	86	1,11E+05	82	2,50E+04
Steinkohle	86	1,62E+03	89	2,57E+03
Korkmehl	97	9,05E+05	95	4,01E+05
Polymer	96	2,12E+05	96	4,37E+06
gecoatete Kieselsäure	100	1,85E+08	68	4,27E+03

Die Ergebnisse der adiabaten und isoperibolen Warmlagerung zeigen für Braunkohle, Steinkohle, Korkmehl und das Polymer eine sehr gute Übereinstimmung.

Erhebliche Abweichungen zwischen den Ergebnissen der adiabaten und der isoperibolen Warmlagerungsversuche traten bei der gecoateten Kieselsäure auf. Hier wurden aus den isoperibolen Messungen deutlich niedrigere kinetische Parameter ermittelt als aus den adiabaten Versuchen. Eine Erklärung für die deutlichen Unterschiede in den Ergebnissen konnte zunächst nicht

gefunden werden, da sowohl aus den Messdaten der adiabaten, wie auch aus den isoperibolen Messungen keine Auffälligkeiten erkennbar waren. Als Beispiel ist in Abbildung 18 der Temperatur-Zeit Verlauf eines adiabaten Warmlagerungsversuches mit gecoateter Kieselsäure bei 75 °C Starttemperatur und einem Probenvolumen von 400 mL und in Abbildung 19 die zeitlichen Temperaturänderungen über der reziproken Probentemperatur des Versuches dargestellt.

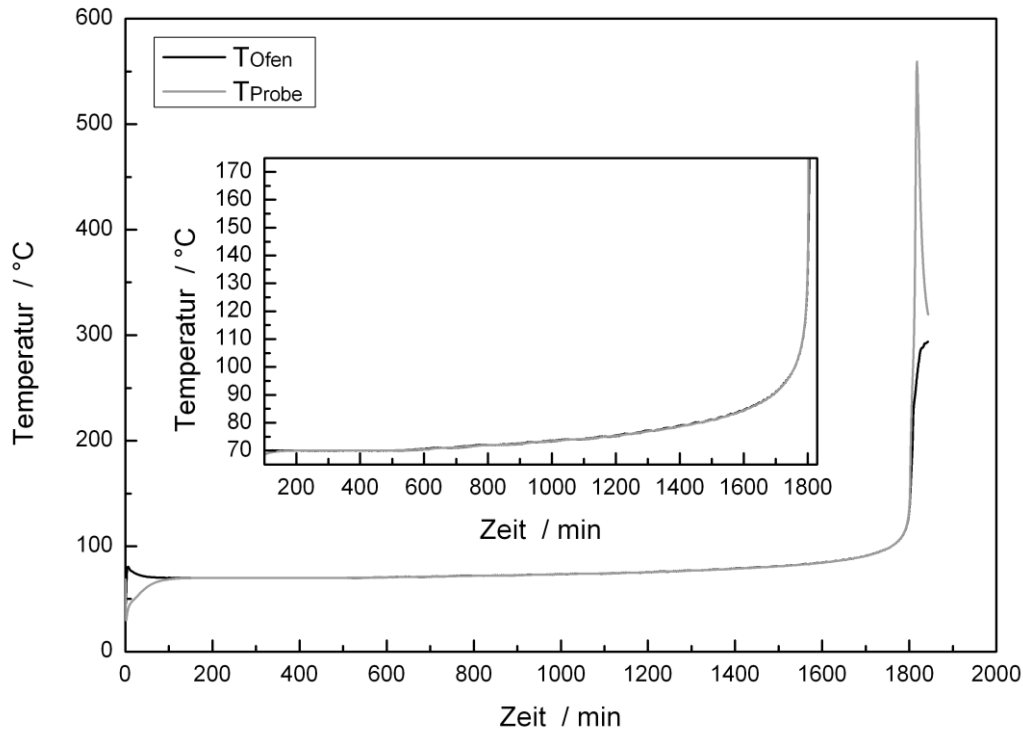


Abbildung 18: Temperatur- Zeit Verlauf eines adiabaten Versuchs mit gecoateter Kieselsäure bei Starttemperatur von 70 °C und einem Probenvolumen von 400 mL; großes Bild: vollständiger Versuch; kleineres Bild: vergrößerter Bereich des Versuchs von 65 °C bis 175 °C

Die in Abbildungen 18 und 19 dargestellten Messkurven des adiabaten Versuchs mit der gecoateten Kieselsäure zeigten weder im Temperatur- Zeit Diagramm, noch in der Darstellung der zeitlichen Temperaturänderung über der reziproken Probentemperatur Auffälligkeiten in den Kurvenverläufen, die auf ein außergewöhnliches Reaktionsverhalten schließen und die abweichenden kinetischen Parameter erklären würden. Auch die isoperibolen Versuche zeigten keinerlei Auffälligkeiten.

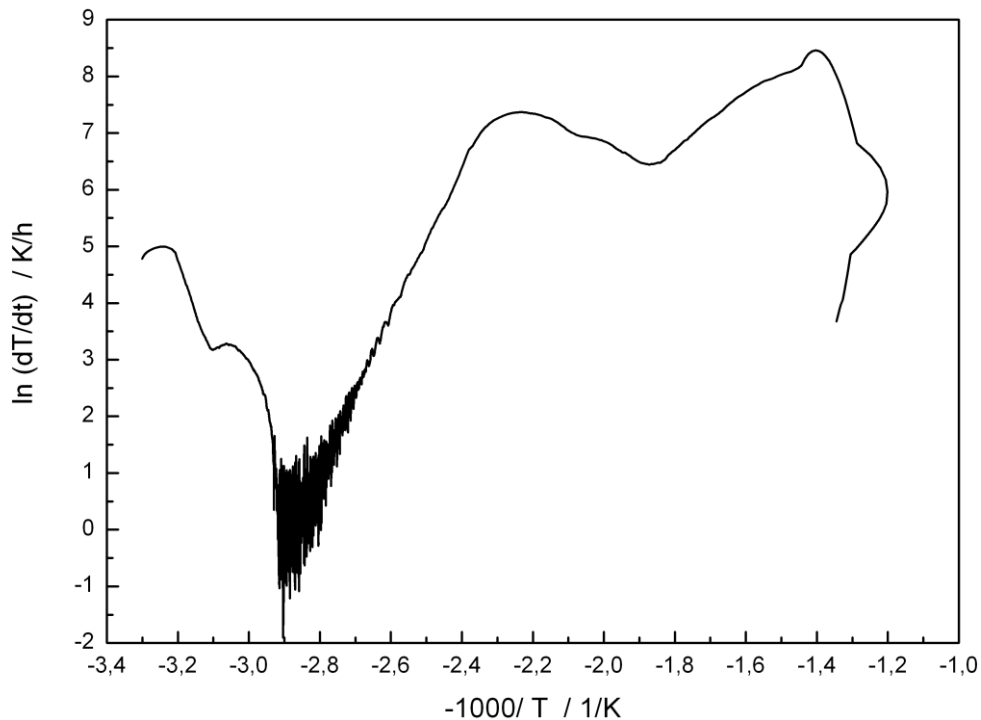


Abbildung 19: Zeitliche Temperaturänderungen über der reziproken Proben­temperatur des adiabaten Versuchs mit gecoateter Kieselsäure

Eine Möglichkeit zur Überprüfung der aus den adiabaten Versuchen bestimmten kinetischen Daten bietet der Vergleich der experimentellen mit der nach Gl. (12) berechneten adiabaten Induktionszeit. Die von der gewählten Starttemperatur des Versuchs $T_{a,st}$ abhängige adiabate Induktionszeit berechnet sich nach

$$t_{ad} = \frac{c_p \cdot R \cdot T_{a,st}^2}{H_0 \cdot E_A \cdot k_0} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R \cdot T_{a,st}}\right). \quad (12)$$

Im Fall der gecoateten Kieselsäure überstieg die gemessene adiabate Induktionszeit in allen Fällen die berechnete adiabate Induktionszeit mindestens um den Faktor 2, vgl. Tabelle 16.

Dies galt sowohl für die Berechnung der adiabaten Induktionszeit unter Verwendung der kinetischen Parametern aus der adiabaten Warmlagerung als auch der isoperibolen Warmlagerung. Die gemessenen und die berechneten adiabaten Induktionszeiten für alle anderen untersuchten Substanzen wichen hingegen maximal 15 % voneinander ab.

Tabelle 16: Vergleich der gemessenen und berechneten adiabate Induktionszeiten für den adiabaten Warmlagerungsversuch mit gecoateter Kieselsäure bei einer Starttemperatur von 70 °C

gecoatete Kieselsäure (400 mL, 70°C)			
	E_A kJ/ mol	k_0 s ⁻¹	t_{ad} min
adiabate Warmlagerung	102	4,29E+08	576
isoperibole Warmlagerung	68	4,27E+03	531
gemessene adiabate Induktionszeit	-	-	1597

Ursachen der Unterschiede der gemessenen und theoretischen adiabatischen Induktionszeiten können Mehrschrittreaktionen des Materials sein, ggf. können auch endotherme Teilreaktionen oder Phasenübergänge ablaufen.

Mit Hilfe einer Simultanen Thermische Analysen (STA- Messung) in einer STA- 409 PC der Firma Netzsch konnte der Verlauf der Zersetzungsreaktionen der gecoateten Kieselsäure näher untersucht werden. In der STA- 409 PC konnten gleichzeitig DSC- und Thermogravimetrische Messungen im offenen Tiegel im Luftstrom durchgeführt werden. Die Messungen bestätigten einen Reaktionsablauf in mehreren Schritten. Die Untersuchungen zum genauen Reaktionsablauf der gecoateten Kieselsäure sind noch nicht abgeschlossen.

Es wird zur Überprüfung der aus den adiabaten Versuchen ermittelten kinetischen Daten empfohlen, die adiabatische Induktionszeit zu berechnen und mit dem experimentellen Wert zu vergleichen.

5 Numerische Simulationsrechnungen

Mit Hilfe numerischer Simulationsrechnungen lassen sich experimentelle Untersuchungen sinnvoll ergänzen und die im Labormaßstab gewonnenen Ergebnisse auf beliebige Schüttungsvolumina und -geometrien im technischen Maßstab erweitern. Das Lösen gekoppelter Differentialgleichungen für den Wärme- und Stofftransport unter Berücksichtigung innerer Wärmequellen erlaubt die Beschreibung des Selbstentzündungsverhaltens mit frei wählbaren Randbedingungen. Weiterhin können über den gesamten Reaktionsverlauf Informationen über die Temperatur, Spezieskonzentrationen und Reaktionsraten an jedem Ort der Schüttung gewonnen werden.

Das Lösen der gekoppelten Differentialgleichungen erfolgte mit der Methode der Finiten Elemente. Hierfür kam die kommerziell erhältliche Software Comsol[®] zum Einsatz.

5.1 Mathematisches Modell zur Berechnung des Selbstentzündungsverhaltens

Das verwendete mathematische Modell wurde von Krause, Schmidt und Lohrer entwickelt und bereits erfolgreich auf die Beschreibung des Selbstentzündungsverhaltens von Braun- und Steinkohle

angewendet. Das verwendete mathematische Modell ist in [4-7] ausführlich beschrieben. Mit Hilfe des Modells lassen sich die Phasen der Selbstentzündung, beginnend bei der Erwärmung unter Berücksichtigung von Kondensation-, Adsorptions- und Verdampfungsprozessen von Wasser und Wasserdampf innerhalb der Schüttung, einer eventuellen Zündung sowie bis hin zur Schwelbrandentwicklung und –ausbreitung beschreiben, wobei für die Berechnungen folgende Vereinfachungen getroffen werden:

- es werden in den Zwischenräumen der Schüttung nur diffusive Transportvorgänge berücksichtigt (Vernachlässigung der Konvektion in den Zwischenräumen),
- die Materialeigenschaften der Schüttung sind weder zeit- noch ortsabhängig,
- die Schüttung wird als homogen und isotrop angenommen,
- die Diffusionskoeffizienten D_k der einzelnen Gaskomponenten sind nur von der Temperatur abhängig,
- es wirken keine äußeren Kräfte und
- für die Luft und Rauchgase wird ideales Verhalten angenommen.

Für die Berechnungen wurde die Geometrie in hinreichend viele Elemente unterteilt. In den Eckpunkten der Elemente, den sogenannten Knoten, erfolgte die gekoppelte Berechnung der Temperatur und Spezieskonzentrationen von Brennstoff, Sauerstoff, Koks, der Reaktionsgase, des Stickstoffs sowie von flüssigem Wasser und Wasserdampf.

Die zeitliche Entwicklung der Temperatur wird durch die Fourierschen Differentialgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho \cdot c_p} (\lambda \cdot \Delta T) + \frac{S_T}{\rho \cdot c_p} \quad (13)$$

und die zeitliche Änderung der Konzentration der Spezies k wird durch das 2. Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \cdot \Delta C_k + S_{C,k} \quad (14)$$

In den Gleichungen gibt $S_{C,k}$ die Reaktionsrate der Spezies k und S_T die summarische Reaktionswärmerate aus endothermen und exothermen Prozessen nach Gleichung (16) an. Die Zeit- und Ortsabhängigkeit der Temperatur T und der Konzentration C_k einer Spezies k werden durch den Laplace Operator Δ beschrieben. Die Schüttdichte ρ_s ist definiert als die Summe der Spezieskonzentrationen in der Schüttung.

$$\rho_s = \sum_{k=1}^n C_k \quad (15)$$

$$\rho \cdot c_p = \rho_s \cdot c_{p_s} + C_w \cdot c_w \quad (16)$$

Die summarische Reaktionswärmerate S_T aller betrachteten endothermen und exothermen Prozesse ergibt sich gemäß Gleichung (17).

$$S_T = S_{C,Br} \cdot \Delta H_{Br} - S_{C,Koks} \cdot \Delta H_{Koks} - S_{C,Gasf.} \cdot \Delta H_{Gasf.} + CDEV \cdot \Delta H_V \quad (17)$$

Dabei erfolgt die Berechnung der Reaktionswärmerate des Brennstoffes $S_{C,Br}$ mit Hilfe eines modifizierten Arrheniusansatzes:

$$S_{C,Br} = - \left(\frac{c_{Br}}{c_{Br,0}} \right) \cdot \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2} + c_{GP}} \right) \cdot \rho_S \cdot k_0 \cdot \exp \left(- \frac{E_A}{R \cdot T} \right) \quad (18)$$

unter Berücksichtigung der Brennstoffkonzentration c_{Br} und des Verhältnisses der Sauerstoffkonzentrationen c_{O_2} mit dem im Reaktionsverlauf gebildeten Konzentrationen an gasförmigen Reaktionsprodukten. Hierbei wurde die Brennstoffkonzentration als Leitkomponente für die Berechnung der Reaktionsraten für den Sauerstoff, Koks und der Reaktionsgase gewählt. Die Berechnung der Reaktionsraten erfolgt mit folgender Formel:

$$S_{C,k} = \left(\frac{v_k}{v_{Br}} \right) \cdot \left(\frac{M_k}{M_{Br}} \right) \cdot S_{C,Br} \quad (19)$$

mit Hilfe der Verhältnisse der stöchiometrischen Koeffizienten v und der molaren Massen M der jeweiligen Komponente k und des Brennstoffs unter Berücksichtigung der Reaktionswärmerate des Brennstoffs $S_{C,Br}$.

Der in Gleichung (17) auftretende Term $CDEV$ beschreibt die Berechnung der Verdampfungsrate des in der Schüttung gebundenen Wassers:

$$CDEV = c_{CD} \cdot C_D - c_{EV} \cdot C_W \cdot \exp \left(- \frac{\Delta H_V \cdot M_W}{R \cdot T} \right) \quad (20)$$

Die Verdampfung und Desorption der im Feststoff gebundenen Feuchtigkeit wird durch den exponentiellen Ansatz in Gleichung (20) beschrieben. Die Kondensationsvorgänge von Wasserdampf in der Schüttung mit anschließender Adsorption von Wasser an der Festkörperoberfläche werden durch den linearen Term in Gleichung (20) erfasst. Für den Fall, dass endotherme Prozesse bei der Erwärmung der Schüttung überwiegen, nimmt die Gleichung (20) ein negatives Vorzeichen und im Falle überwiegender exothermer Reaktionen nimmt Gleichung (20) ein positives Vorzeichen an. Hierbei wirken sich die Verdampfung von Feuchtigkeit hemmend und die Kondensation und Adsorption der Feuchtigkeit beschleunigend auf den Temperaturanstieg aus. Die Faktoren der Kondensation (condensation) c_{CD} und der Verdampfung (evaporation) c_{EV} wurden mit Hilfe isoperiboler oder adiabater Warmlagerungsversuchen bestimmt. Die Werte dieser Faktoren hängen sehr stark vom zu untersuchenden V/A- Verhältnis ab. In Abbildung 20 sind die Parameter c_{CD} und c_{EV} für Braunkohle und Steinkohle in Abhängigkeit des V/A- Verhältnisses dargestellt.

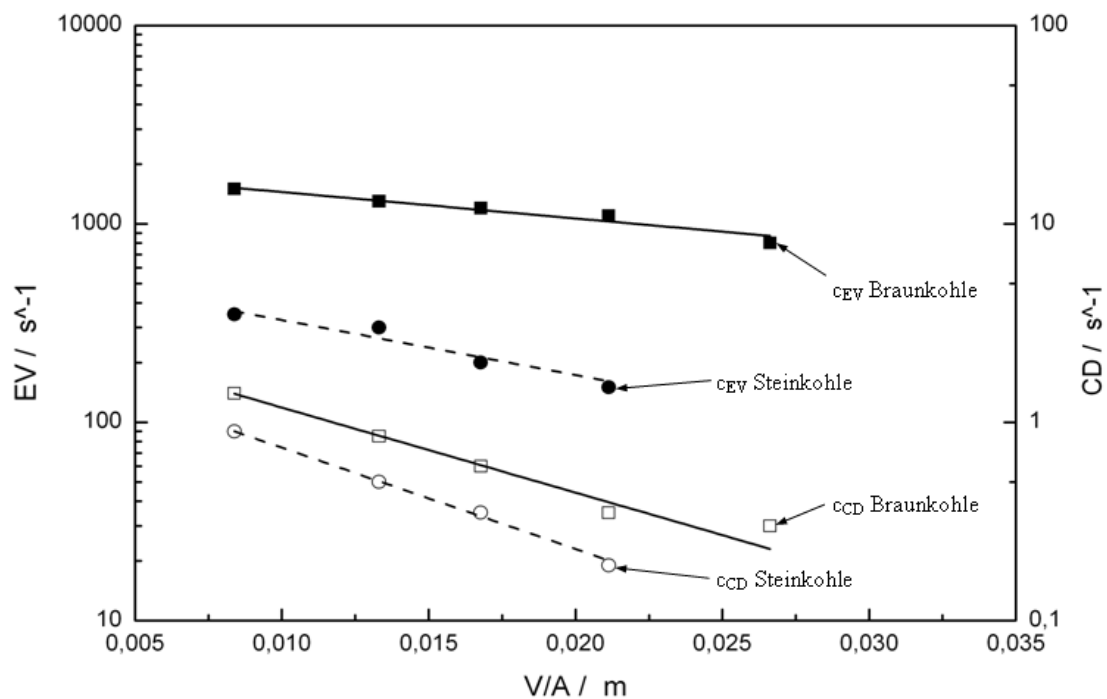
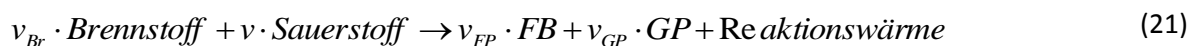


Abbildung 20: Faktoren der Verdampfung und Desorption c_{EV} und die Faktoren der Adsorption und Kondensation c_{CD} in Abhängigkeit des V/A - Verhältnisses für Braunkohle und Steinkohle

Die Anpassungsfunktionen der Faktoren c_{CD} und c_{EV} für Braunkohle und Steinkohle aus Abbildung 20 sind zusammen mit den Bestimmtheitsmaß und den Anpassungsfunktion für das Polymer, Korkmehl und der gecoateten Kieselsäure in Tabelle A- 13 im Anhang aufgeführt. Mit Hilfe der Anpassungsfunktionen können die Faktoren c_{CD} und c_{EV} beliebiger Schüttungen aus deren V/A -Verhältnis berechnet werden.

Für die Beschreibung der Selbsterwärmungsreaktion wurde von einem einstufigen Reaktionsmodell ausgegangen, in dem sich der Brennstoff mit Luftsauerstoff zu einem festen (FP) und gasförmigen (GP) Reaktionsprodukten unter der Freisetzung von Wärme umgesetzt.



Die Bestimmung der prozentualen Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff im Brennstoff und der festen Verbrennungsrückstände erfolgt mit Hilfe von Elementaranalysen. Nach Schmidt, der in seiner Arbeit [7] die Brandgase von unter Sauerstoffmangel verschwelen Braunkohleproben bei Temperaturen von 200 °C - 400 °C analysierte, setzen sich die Schwelgase hauptsächlich aus CO_2 und CO zusammen. Der Anteil dabei entstehender Kohlenwasserstoffverbindungen war sehr gering und wurde für die numerischen Simulationen vernachlässigt.

Die Randbedingungen für den Wärmetransport und -übergang lassen sich an das zu untersuchende Problem anpassen. Für die Berechnungen des Temperaturfeldes bei isoperibolen Versuchen und der

Konzentrationsfelder der Gase wurden Newtonsche Übergangsbedingungen (Randbedingungen 3. Art) definiert.

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{Rand} = \alpha_m \cdot (T_{Rand} - T_U) \quad (22)$$

$$\dot{n} = -D \cdot \left(\frac{\partial c_k}{\partial x} \right)_{Rand} = \beta_m \cdot (C_{k,Rand} - C_{k,U}) \quad (23)$$

An den Symmetrieachsen wurden von Neumannsche Übergangsbedingungen gewählt.

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{Rand} = 0 \quad (24)$$

$$\dot{n} = -D \cdot \left(\frac{\partial c_k}{\partial x} \right)_{Rand} = 0 \quad (25)$$

Für die adiabaten Bedingungen wurde für alle Ränder ein Wärmestromdichte von null (thermische Isolation) zwischen Probe und Umgebung definiert.

5.2 Numerische Simulation der Temperatur-Zeit-Verläufe

Zur Validierung des mathematischen Modells erfolgte zunächst die Simulation der isoperibolen und adiabaten Laborversuche. Abbildung 21 zeigt die Temperatur-Zeit-Verläufe des adiabaten Versuchs sowie die der Simulationen unter Verwendung der kinetischen Daten aus den adiabaten und isoperibolen Warmlagerungsversuchen.

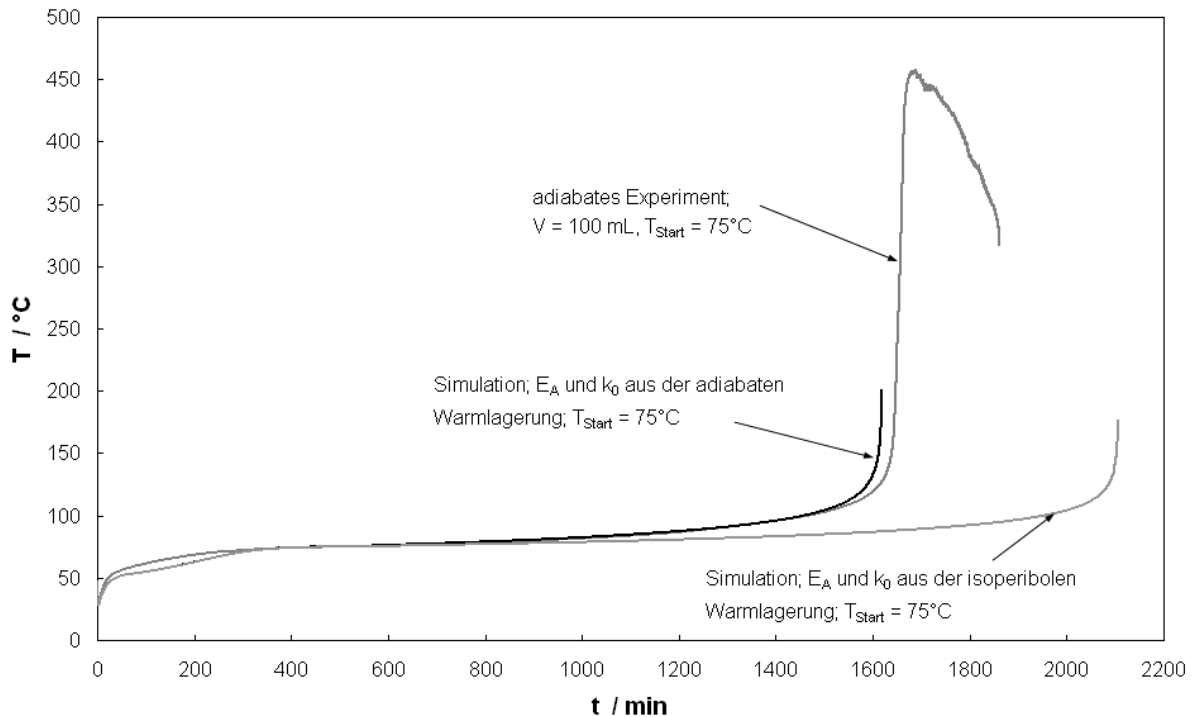


Abbildung 21: Simulierte und experimentelle Temperatur- Zeit Verläufe eines adiabaten Warmlagerungsversuchs mit Braunkohle bei einer Starttemperatur von 75 °C und einem Volumen von 100 mL

Versuch und Simulation zeigen eine gute Übereinstimmung bei Verwendung der kinetischen Daten aus der adiabaten Warmlagerung. Bei Verwendung der kinetischen Daten aus der isoperibolen Warmlagerung wurden in Vergleich zum Versuch größere Induktionszeiten berechnet.

5.3 Berechnung der Selbstentzündungstemperaturen

5.3.1 Laborversuche

Für diese Berechnungen wurde das vorgestellte mathematische Modell in der Weise vereinfacht, dass nur die Berechnung des Temperaturfeldes erfolgte. Die Berechnung der Reaktionswärmerate erfolgte durch einen Reaktionsansatz 0. Ordnung. Die zeitliche Temperaturänderung ergab sich demnach wie folgt:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho \cdot c_p} (\lambda \cdot \Delta T) + \frac{\Delta H}{\rho \cdot c_p} \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (26)$$

Dabei dienten die kinetischen Parameter aus der isoperibolen und adiabaten Warmlagerung gemäß Tabelle 15 als die Eingabedaten. Die weiteren physiko- chemischen Eigenschaften der Proben sind im Anhang aufgeführt. Die Differenz zwischen der niedrigsten Ofentemperatur, die gerade noch zur Zündung geführt hat und der höchste Ofentemperatur, die zu keine Zündung führte, betrug in den numerischen Simulationen 1 K. In Tabelle 17 sind die T_{SE} aus den Simulationen und der isoperibolen Experimente für Braunkohle zusammengefasst.

Tabelle 17: Experimentell und berechnete T_{SE} für Braunkohle

Volumen	experimentelle T_{SE} (isoperibol)	T_{SE} aus der numerischen Simulation	
		kinetische Parameter aus der isoperibolen Warmlagerung	kinetische Parameter aus der adiabaten Warmlagerung
mL	°C	°C	°C
100	119	109	113
400	108	101	103
800	103	96	97
1600	98	92	94
3200	91	88	88

Die Simulationen ergaben sowohl bei Verwendung der kinetischen Daten aus der isoperibolen als auch aus der adiabaten Warmlagerung niedrigere T_{SE} als aus den isoperibolen Versuchen. Mit Zunahme des Volumens verringerte sich die Differenz zwischen den experimentellen und den berechneten Werten. Die Berechnungen unter Verwendung der kinetischen Daten aus der adiabaten Warmlagerung zeigten dabei die geringeren Abweichungen zu den experimentell bestimmten T_{SE} .

5.3.2 Berechnung von 1-m³- und 27-m³- Modellschüttungen

Zur Übertragung der im Labormaßstab bestimmten T_{SE} auf technische Volumina wurden Simulationsrechnungen für zylindrische Schüttungen mit einem Volumen von 1 m³ und 27 m³ durchgeführt. Zum Vergleich der mittels numerischer Simulation bestimmten T_{SE} wurden die gemäß DIN EN 15188 mit Hilfe des Arrhenius-Diagramms extrapolierten T_{SE} der isoperibolen Warmlagerung herangezogen. In Tabelle 18 sind die Werte aufgelistet.

Tabelle 18: Extrapolierte und berechnete T_{SE} für Braunkohle

Volumen	experimentelle T_{SE} Extrapolation gemäß DIN EN 15188	T_{SE} aus der numerischen Simulation	
		kinetische Parameter aus der isoperibolen Warm-lagerung	kinetische Parameter aus der adiabaten Warm-lagerung (Mittelwerte)
m ³	°C	°C	°C
1	53	54	47
27	35	37	27

Für die Berechnung der T_{SE} aus den kinetischen Daten der adiabaten Warmlagerung wurden die Mittelwerte aus allen adiabaten Versuchen verwendet, vgl. Tabelle 15. Die so aus den adiabaten Versuchen berechneten T_{SE} für die 1 m³ und 27 m³ Modellschüttungen liegen etwas niedriger als die gemäß DIN EN 15188 extrapolierten T_{SE} und aus den mit den kinetischen Daten aus den isoperibolen Warmlagerungen berechneten T_{SE} .

Zu beachten ist, dass bei Verwendung der kinetischen Daten aus nur einem adiabaten Versuch Abweichungen zum Mittelwert aus Tabelle 18 auftreten können.

6 Zusammenfassung, Ausblick

Die Bestimmung des Selbstentzündungsverhaltens brennbarer Feststoffe ist ein unverzichtbares Werkzeug zur Beurteilung der bei der Lagerung zu erwartenden Brandgefahren. Im Vergleich zur isoperibolen Warmlagerung kann durch adiabate Versuchsführung ein wesentliches Ersparnis an Zeit und Material erreicht werden.

Die adiabate Warmlagerung von Schüttgütern wurde im Rahmen des Forschungsprojektes hinsichtlich ihrer Eignung als zuverlässige Bestimmungsmethode des Selbstentzündungsverhaltens brennbarer Schüttgüter untersucht. Von besonderem Interesse war hierbei, wie sich apparative Einflüsse, die Versuchsführung sowie die Versuchsauswertung auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung auswirken.

Vorgeschlagen wurde ein Versuchsaufbau, der es erlaubt, handelsübliche Laboröfen so zu modifizieren, dass eine adiabate Versuchsführung ermöglicht wird. Insbesondere in den Öfen auftretende Temperaturinhomogenitäten sowie Strahlungseinflüsse, welche sich in nicht vernachlässigbarer Weise auf die Versuche auswirken würden, konnten durch den Einsatz einer Drahtnetzabschirmung minimiert werden.

Mögliche Einflüsse der Versuchsführung auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung wurden systematisch untersucht.

Es erfolgten Untersuchungen an Proben mit einem Volumen von 100 bis 800 mL. Eine Abhängigkeit der Versuchsergebnisse vom Probenvolumen wurde nur bei einem Versuchsmaterial festgestellt. Ein Grund hierfür kann in der Diffusionshemmung zu suchen sein; in dem Fall kann der für die Reaktion notwendige Sauerstoff bei Überschreiten einer bestimmten Probengröße nicht mehr in ausreichender Menge in das Probenzentrum transportiert werden. Bis zu einem Probenvolumen von 200 mL war keine Abhängigkeit der Versuchsergebnisse feststellbar.

Zu Beginn eines Versuches wird die Probe zunächst auf eine gewählte Starttemperatur aufgeheizt. Überschreitet die Temperatur der Probe diese Starttemperatur, wird die Ofentemperatur der Proben temperatur adiabatisch nachgeführt. Ein Einfluss der gewählten Starttemperatur auf die Versuchsergebnisse konnte nicht festgestellt werden, solange diese nicht im Bereich oder oberhalb der entsprechenden Selbstentzündungstemperatur des untersuchten Volumens lag. Eine zu niedrig gewählte Starttemperatur wird das Ergebnis der Versuche nicht beeinflussen. In diesem Fall wird sich allerdings die Versuchsdauer vergrößern, unter Umständen kann in diesem Fall auch die Mess- und Regeltechnik nicht sensitiv genug sein, um auf die geringen Reaktionsgeschwindigkeiten und damit Temperaturänderungen innerhalb der Probe zu reagieren.

Häufig wird bei Versuchsdurchführung bewusst in der Weise von den adiabaten Bedingungen abgewichen, dass die Versuche mit einem konstanten Temperaturvor- oder -nachlauf gefahren werden. Zur Überprüfung, ob hierdurch Abweichungen in den Ergebnissen zu erwarten sind, wurden Versuche mit einem Temperaturnachlauf von bis zu 1 K (Temperatur des Ofens unterhalb der Proben temperatur) und mit einem Temperaturvorlauf von bis zu 5 K durchgeführt. Wird in der beschriebenen Weise von der adiabaten Versuchsführung abgewichen, ergeben sich Wärmeströme über die Schüttungsgrenzen; hier ist eine entsprechende Korrektur bei der Versuchsauswertung notwendig. Nach erfolgter Korrektur wurden bei keinem der untersuchten Materialien Einflüsse eines Temperaturvor- oder -nachlaufes auf die Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung festgestellt.

Der Vergleich der Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung mit denen der isoperibolen Versuche ergab für 4 der untersuchten Materialien eine gute Übereinstimmung. Für ein Material wurden jedoch aus den isoperibolen Versuchen wesentlich niedrigere scheinbare Aktivierungsenergien bestimmt als aus den adiabaten Versuchen. Einzeln betrachtet, zeigten die Temperatur-Zeit-Verläufe beider Versuchsreihen keinerlei Hinweise, die Rückschlüsse auf solche Abweichungen zulassen würden. Bei alleiniger Durchführung adiabater Warmlagerungsversuche wäre die Entzündungsgefahr unter Umständen unterschätzt worden. Ein nachträglicher Vergleich der theoretischen und gemessenen adiabaten Induktionszeit zeigten Abweichungen, die darauf schließen lassen, dass die adiabate Warmlagerung zu nicht korrekten Ergebnissen führte.

Vorgelegt wurde eine Methode zur automatischen Auswertung der Versuchsergebnisse. Diese Auswertemethode ist einer subjektiven, manuellen Auswertung vorzuziehen.

Fazit und Ausblick

Die adiabate Warmlagerung erlaubt eine schnelle Bestimmung der kinetischen Parameter des Selbstentzündungsprozesses brennbarer Schüttgüter bei geringem Materialeinsatz. Der Einfluss verschiedener zu wählender Versuchsparameter auf die Ergebnisse war bei den untersuchten Materialien gering. Ohne vorherige Kenntnis des Reaktionsverhaltens eines Materials besteht dennoch die Gefahr, dass Versuchsparameter gewählt werden, die zu nicht korrekten Versuchsergebnissen führen. Insbesondere für die Wahl einer geeigneten Starttemperatur ist die Kenntnis der Selbstentzündungstemperatur des entsprechenden Probenvolumens von Vorteil. Unter Umständen können aus adiabaten Warmlagerungsversuchen Ergebnisse erlangt werden, die zu einer Unterschätzung der Selbstentzündungsgefahr führen. Der Vergleich der theoretischen und experimentellen adiabaten Induktionszeit kann ein Hinweis darauf geben, ob die aus den adiabaten Versuchen ermittelten Werte korrekt sind. Es besteht hier jedoch noch weiterer Untersuchungsbedarf. Die zusätzliche Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur eines Probenvolumens mit Hilfe isoperiboler Warmlagerungsversuche kann sowohl als Überprüfungsmechanismus dienen als auch Hinweise für zu wählende Versuchsparameter geben. Zum jetzigen Kenntnisstand ist die zusätzliche Durchführung isoperiboler Versuche für zumindest ein Probenvolumen zu empfehlen.

Im Rahmen dieses Projektes wurde eine große Anzahl von Einzelversuchen durchgeführt, zum Teil unter identischen Versuchsbedingungen. Die Versuche lieferten reproduzierbare Ergebnisse, dennoch traten Streuungen in den ermittelten kinetischen Parametern auf. Für den Fall, dass die Ergebnisse aus nur einem adiabaten Versuch z.B. mit Hilfe numerischer Simulationsrechnungen auf praxisrelevante Volumina übertragen werden sollen, können sich hierdurch Unsicherheiten ergeben. Auch in diesem Fall ist die zusätzliche Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur eines Probenvolumens mit Hilfe isoperiboler Warmlagerungsversuche zu empfehlen.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei den Projektpartnern für die finanzielle Unterstützung sowie die fachlichen Diskussionen und Anregungen.

Literatur

1. DIN EN 15188:2007 Bestimmung des Selbstentzündungsverhaltens von Staubschüttungen, Beuth Verlag, Berlin, 2007
2. Hensel, W.; Krause, U.; Löffler, U., Selbstentzündung fester Stoffe (einschließlich Stäube), Kapitel 2.7 in Steen H. (Hrsg.): Handbuch des Explosionsschutzes, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2000
3. Krause, U., Zündgefahren lagernder Staubschüttungen und –schichten, VDI Fortschrittsberichte Reihe 3, Nr. 422, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1996
4. Lohrer, C.: Einflussgrößen auf die Selbstentzündung von Schüttgütern und Stäuben – experimentelle Untersuchungen und numerische Simulation, BAM Dissertationsreihe, Band 13, Berlin, 2006
5. Krause, U.; Schmidt, M.; Lohrer, C.: A numerical model to simulate smouldering fires in bulk materials and dust deposits, Journal of Loss Prevention in the Process Industries 19 (2006), S. 218-226, Elsevier Science Ltd.
6. Schmidt, M.; Lohrer, C.; Krause, U.: Self-ignition of dusts at reduced volume fractions of ambient oxygen, Journal of Loss Prevention in the Process Industries 16 (2003), S. 141- 147, Elsevier Science Ltd.
7. Schmidt, M.: Untersuchungen zu Schwelbränden in Feststoffschüttungen verursacht durch Glimmnester und eingeschüttete heiße Gegenstände, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2001

Anhang

Tabelle A-1: Korngrößenverteilung Braunkohlestaub

Korngrößenfraktion	Braunkohlestaub
[μm]	[Ma%]
<25	34,4
25-45	9,3
45-63	15,4
63-125	17,7
125-250	18,3
250-355	4,1
355-500	0,8
>500	0,0

Tabelle A-2: Stoffeigenschaften Braunkohlestaub

Stoffeigenschaft	Einheit	Braunkohlestaub
Brennwert H_0	J/ kg	$22560 \cdot 10^3$
Wärmekapazität c_p	J/ (kg·K)	1500
Wärmeleitfähigkeit λ	W/(m·K)	0,100
Schüttdichte ρ	kg/m ³	546,4
Feuchte	%	11,95
Aschegehalt	%	5,87

Tabelle A-3: Korngrößenverteilung Steinkohle

Korngrößenfraktion	Steinkohle
[μm]	[Ma%]
25-40	0,0
40-63	0,3
63-125	0,9
125-250	9,8
250-500	20,3
500-630	13,1
630-1250	26,5
1250-2500	28,7
>2500	0,4

Tabelle A-4: Stoffeigenschaften Steinkohle

Stoffeigenschaft	Einheit	Steinkohle
Brennwert H_0	J/ kg	$22982 \cdot 10^3$
Wärmekapazität c_p	J/ (kgK)	1500
Wärmeleitfähigkeit λ	W/(m·K)	0,123
Schüttdichte ρ	kg/m ³	905
Feuchte	%	14,08
Aschegehalt	%	4,85

Tabelle A-5: Korngrößenverteilung Korkmehl

Korngrößenfraktion	Korkmehl
[μm]	[Ma%]
<25	14,9
25-45	20,3
45-63	10,7
63-125	31,4
125-250	17,0
250-355	3,7
355-500	1,0
>500	1,0

Tabelle A-6: Stoffeigenschaften Korkmehl

Stoffeigenschaft	Einheit	Korkmehl
Brennwert H_0	J/ kg	$26500 \cdot 10^3$
Wärmekapazität c_p	J/ (kgK)	1800
Wärmeleitfähigkeit λ	W/(m·K)	0,040
Schüttdichte ρ	kg/m ³	67,8
Feuchte	%	3,26
Aschegehalt	%	1,42

Tabelle A-7: Korngrößenverteilung Kieselsäure (gecoatet)

Korngrößenfraktion	Kieselsäure (gecoatet)
[μm]	[Ma%]
<25	54,6
25-45	23,4
45-63	7,1
63-125	12,5
125-250	1,3
250-355	0,0
355-500	1,8
500-1000	0,0
>1000	0,5

Tabelle A-8: Stoffeigenschaften Kieselsäure (gecoatet)

Stoffeigenschaft	Einheit	Kieselsäure (gecoatet)
Brennwert H_0	J/ kg	$2613 \cdot 10^3$
Wärmekapazität c_p	J/ (kg·K)	1100
Wärmeleitfähigkeit λ	W/(m·K)	0,035
Schüttdichte ρ	kg/m ³	182,2
Feuchte	%	0,67
Aschegehalt	%	91,3

Tabelle A-9: Korngrößenverteilung Polymer

Korngrößenfraktion	Polymer
[μm]	[Ma%]
<25	3,4
25-45	18,3
45-63	12,0
63-125	56,0
125-250	10,3
250-355	0,0
355-500	0,0
500-1000	0,7
>1000	0,0

Tabelle A-10: Stoffeigenschaften Polymer

Stoffeigenschaft	Einheit	Polymer
Brennwert H_0	J/ kg	$29214 \cdot 10^3$
Wärmekapazität c_p	J/ (kg·K)	1800
Wärmeleitfähigkeit λ	W/(m·K)	0,055
Schüttdichte ρ	kg/m ³	447,8
Feuchte	%	3,35
Aschegehalt	%	0,0

Tabelle A-11: Kinetische Parameter aus den korrigierten Messkurven der Versuche mit gecoateter Kieselsäure mit und ohne Temperaturvor- und -nachlauf bei 75 °C Starttemperaturen und Probenvolumen von 100 mL und 400 mL

Kieselsäure (gecoatet)				
	Volumen 100 mL		Volumen 400 mL	
Starttemperatur und Temperaturvor- bzw. -nachlauf	E_A kJ/ mol	k_0 s ⁻¹	E_A kJ/ mol	k_0 s ⁻¹
75 °C – 0,5K	98	1,16E+08	100	2,07E+08
75 °C – 1K	99	1,18E+08	100	1,97E+08
75 °C	97	8,47E+07	100	2,45E+08
	E_A kJ/ mol	ΔE_A kJ/ mol	k_0 s ⁻¹	Δk_0 s ⁻¹
Mittelwert aller adiabaten Versuche	100	+5/ -3	1,85E+08	+6,77E+08/ - 1,05E+08

Tabelle A-12: Kinetische Parameter aus den korrigierten Messkurven der Versuche mit Braunkohle mit und ohne Temperaturvor- und -nachlauf bei 75 °C Starttemperaturen und Probenvolumen von 100 mL und 400 mL

Braunkohle				
	Volumen 100 mL		Volumen 400 mL	
Starttemperatur und Temperaturvor- bzw. -nachlauf	E_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}	E_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}
85 °C – 0,5K	87	1,22E+05	84	6,46E+04
85 °C – 1K	88	1,66E+05	84	5,32E+04
85 °C + 0,5K	87	1,62E+05	86	9,09E+04
85 °C + 1K	84	6,33E+04	86	9,85E+04
85 °C + 2K	85	8,10E+04	85	8,69E+04
85 °C	85	8,01E+04	86	9,97E+04
75 °C + 0,5K	86	9,09E+04	-	-
75 °C + 1K	84	6,79E+04	-	-
75 °C	88	2,02E+05		
95 °C - 0,5K	88	1,54E+05	86	1,04E+05
95 °C - 1K	88	1,66E+05	86	1,32E+05
95 °C	86	9,32E+04	86	1,09E+05
	E_A kJ/ mol	ΔE_A kJ/ mol	k_0 s^{-1}	Δk_0 s^{-1}
Mittelwert aller adiabaten Versuche	86	+4/ -4	1,11E+05	+2,40E+05/ - 7,95E+04

Tabelle A- 13: Anpassungsfunktionen und Bestimmtheitsmaß R^2 für die Faktoren den Verdampfung und Desorption c_{CD} und die Faktoren der Kondensation und Adsorption c_{EV} in Abhängigkeit von V/A

	C_{CD} s^{-1}	R^2	C_{EV} s^{-1}	R^2
Steinkohle	$2,5079 \cdot e^{-120,6064 \cdot V/A}$	0,9968	$669,0434 \cdot e^{-69,6898 \cdot V/A}$	0,9510
Braunkohle	$2,7439 \cdot e^{-88,5952 \cdot V/A}$	0,9613	$2027,5970 \cdot e^{-32,6182 \cdot V/A}$	0,9492
Polymer	$2,0168 \cdot e^{-66,494 \cdot V/A}$	0,9953	$1219,2036 \cdot e^{-61,6418 \cdot V/A}$	0,9660
Korkmehl	$0,7926 \cdot e^{-86,1705 \cdot V/A}$	0,9784	$21408,8913 \cdot e^{-77,2208 \cdot V/A}$	0,9805
Kieselsäure (gecoatet)	$1 \cdot e^{-1 \cdot V/A}$	1	$1 \cdot e^{-1 \cdot V/A}$	1