1. Gefährliche Stoffeigenschaften

1.1 Entzündbarkeit

Eine Vielzahl der Stoffe, die in der Prozessindustrie gehandhabt werden, sind entzündbar (früher mit „brennbar“ oder „entzündlich“ bezeichnet). Sie reagieren mit Sauerstoff unter Freisetzung von Wärmeenergie. In der Regel handelt es sich dabei um den Sauerstoff der Luft, aber es kommen auch andere Oxidationsmittel infrage, beispielsweise Wasserstoffperoxid oder Ammoniumnitrat, die leicht Sauerstoff abspalten. Des Weiteren können Stoffe wie Chlor oder Fluor die Rolle des Oxidationsmittels übernehmen.

Die Folge eines Verbrennungsprozesses ist ein Brand oder eine Explosion. Welche der beiden Möglichkeiten eintritt, hängt von den Randbedingungen ab (vgl. /1/).

Beispiel 1.1: Empirische Wahrscheinlichkeiten für Brand und Explosion

Die Datenbank ARIA /2/ weist als Folge von Wasserstofffreisetzungen in der chemischen Industrie insgesamt 238 Ereignisse aus, bei denen Brand und/oder Explosion (auch als Mehrfachzählung) auftrat. Darunter sind a = 180 Ereignisse „Explosion oder Brand“, b = 112 Ereignisse „Explosion“ und c = 126 Ereignisse „Brand“.

Zu ermitteln sind die bedingten Wahrscheinlichkeiten (die Bedingung ist die Freisetzung, deren Eintrittswahrscheinlichkeit hier = 1 ist) für die unterschiedlichen Ereignisse.

Lösung

Die Summe der Anzahl der Ereignisse mit Brand und/oder Explosion beträgt

$$g = c + b = 126 + 112 = 238$$

wobei allerdings Ereignisse auch mitgezählt sind, bei denen Brand und Explosion gemeinsam auftraten.

Zieht man diese ab, so erhält man

$$d = g - a = 238 - 180 = 58$$

Ereignisse für Brand und Explosion.

Daraus folgen

$b - d = 112 - 58 = 54$ Ereignisse, bei denen nur eine Explosion auftrat

und

$c - d = 126 - 58 = 68$ Ereignisse, bei denen nur ein Brand auftrat.

Mithin ergeben sich die folgenden bedingten Wahrscheinlichkeiten:

- nur Brand: 68/180 = 0,378
- nur Explosion: 54/180 = 0,300
- Brand und Explosion: 58/180 = 0,322

1.2 Explosionsgrenzen

Entzündbare Gase und Dämpfe sowie entzündbare Stäube können mit einem Oxidationsmittel wie z.B. Luftsauerstoff so reagieren, dass sich nach erfolgter Zündung eine Reaktion selbstständig fortpflanzt und es zu einer Explosion kommt. Diese ist mit einer Temperatur- und Druckerhöhung verbunden.

Der Explosionsbereich ist begrenzt durch die untere (UEG) und die obere (OEG) Explosionsgrenze. Die untere Explosionsgrenze ist die niedrigste Konzentration, bei der eine Entzündung und eine selbstständige Flammenausbreitung beobachtet wird. Die obere Explosionsgrenze ist die höchste Konzentration, bei der gerade noch eine Entzündung und eine selbstständige Flammenausbreitung beobachtet wird. Die Explosionsgrenzen verändern sich mit Änderungen von Druck und Temperatur (vgl. /1/).

Die Explosionsgrenzen eines Stoffes hängen von einer Reihe von Randbedingungen ab. Deshalb ergeben sich bei unterschiedlichen Messungen differierende Werte, wie im Beispiel 1.2 für Ethylen gezeigt.

Beispiel 1.2: Unsicherheit von Explosionsgrenzen am Beispiel von Ethylen

In der Literatur findet man folgende Werte für die UEG von Ethylen

Untere Explosionsgrenze (UEG) von Ethylen in Vol%							
2,3	2,7	3,1	2,4	2,7	2,8	2,3	2,8

Nehmen wir an, es handele sich um N = 8 unabhängige Messungen (dies ist allerdings oftmals nicht der Fall, da Werte aus ein und derselben Quelle in verschiedenen Arbeiten zitiert werden). Dann kann man die Explosionsgrenze als eine Zufallsvariable auffassen, die einen bestimmten Wert mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit annimmt. Zufallsvariable werden durch Wahrscheinlichkeitsverteilungen beschrieben. Nachfolgend wird die logarithmische Normalverteilung (die Logarithmen der Ursprungswerte sind normalverteilt, vgl. /3/) zur Darstellung der Werte, die mit x_n bezeichnet werden, herangezogen. Diese Verteilung ist auf der positiven Halbachse definiert und deshalb geeignet für Größen, die nur positive Werte annehmen können.

Als Mittelwert (Erwartungswert) der Logarithmen der Werte von x_n erhält man

$$\mu = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^{N} \ln x_n = 0{,}9648 \qquad (1)$$

und als zugehörige Standardabweichung

$$s = \frac{1}{N-1} \cdot \left(\sum_{n=1}^{N} (\ln x_n)^2 - N \cdot \mu^2 \right) = 0{,}1073 \qquad (2)$$

Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung und Wahrscheinlichkeitsdichte-verteilung, kurz „Wahrscheinlichkeit“ und „Wahrscheinlichkeitsdichte“ genannt, sind in Abb. 1 dargestellt.

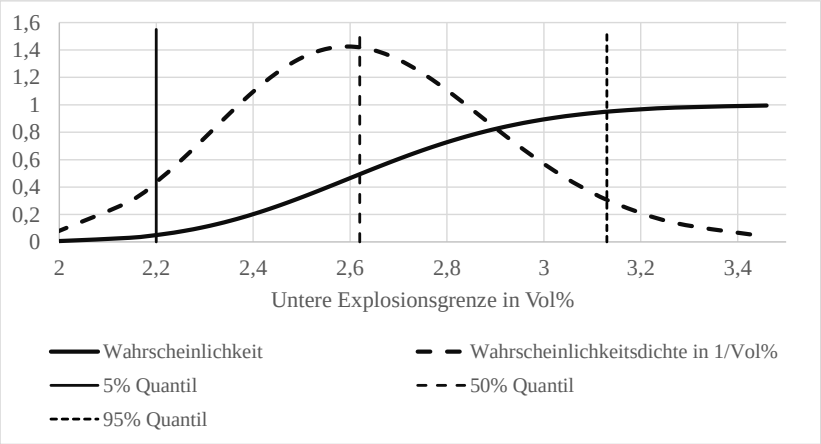

Abb. 1: Wahrscheinlichkeits- und Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der unteren Explosionsgrenze von Ethylen (Erwartungswert (Mittelwert): $\exp(\mu+s^2/2) = 2{,}64$, 50% Quantil (Median): $\lambda_{50} = \exp(\mu) = 2{,}62$, $K_{95} = 1{,}6449 \cdot s = 0{,}1765$, 5% Quantil: $\lambda_{05} = \lambda_{50}/K = 2{,}20$, 95% Quantil: $\lambda_{95} = \lambda_{50} \cdot K = 3{,}13$)

Beispiel 1.3: Berechnung der unteren und oberen Explosionsgrenze für Stadtgas

Stadtgas hatte im 20. Jahrhundert die folgenden hauptsächlichen Bestandteile

Stoff	*Anteil in Vol%*	*UEG in Vol%*	*OEG in Vol%*
Kohlenstoffmonoxid	18	10,9	76
Kohlenstoffdioxid	5	-	-
Wasserstoff	50	4,0	77
Methan	19	4,4	17
Stickstoff	6	-	-

Welchen Wert haben die untere und die obere Explosionsgrenze?

Lösung

Da in diesem Fall drei (I=3) entzündbare Gase, die nicht miteinander reagieren, vorhanden sind, wird die Regel von Le Chatelier angewandt. Man erhält

$$\mathrm{UEG} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{I} \frac{x_i}{\mathrm{UEG}_i}} \tag{1}$$

$$\mathrm{OEG} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{I} \frac{x_i}{\mathrm{OEG}_i}} \tag{2}$$

In den Gl. (1) und (2) bezeichnet x_i den Stoffmengenanteil des Stoffes i an der gesamten Mischung; UEG_i und OEG_i sind die zugehörigen Explosionsgrenzen. Es wird davon ausgegangen, dass das ideale Gasgesetz gilt; dann entspricht der Volumenanteil dem Stoffmengenanteil.

Gemäß Gl. (1) und (2) erhält man dann

$$\mathrm{UEG} = \left(\frac{0{,}18}{10{,}9} + \frac{0{,}5}{4{,}0} + \frac{0{,}19}{4{,}4} \right)^{-1} = 5{,}41$$

$$\mathrm{OEG} = \left(\frac{0{,}18}{76} + \frac{0{,}5}{77} + \frac{0{,}19}{17} \right)^{-1} = 49{,}9$$

Erfahrungsgemäß stimmt diese Abschätzung an der unteren Explosionsgrenze für „ähnliche“ Brenngase recht gut mit experimentell ermittelten Werten überein. An der

oberen Explosionsgrenze findet man größere Abweichungen. Bei der Anwendung auf sicherheitstechnische Fragestellungen ist Vorsicht geboten, da die Abweichungen sowohl zur sicheren als zur unsicheren Seite liegen können.

Beispiel 1.4: Ermittlung der Mindestluftmenge zur Verdünnung von Propangas unter die untere Explosionsgrenze

Ein Brenner wird mit einem Gemisch aus 5Vol% Propan und Luft mit 500Nm^3/h durch eine Rohrleitung DN40 (Außendurchmesser 44,5mm, Wanddicke 1,85mm) versorgt.

Mischungen von Propan und Luft innerhalb der Explosionsgrenzen (untere Explosionsgrenze (UEG): 1,7Vol%, obere Explosionsgrenze (OEG): 10,8Vol% können zünden.

Im Falle des Versagens der Zündung des Gas/Luftgemischs würde dieses unverändert durch die Rohrleitung stromabwärts vom Brenner getragen. Bei Zündung könnte es dann dort zur Explosion kommen. Deshalb wird die Möglichkeit vorgesehen, zusätzlich Luft einzuleiten, damit die Propankonzentration unter einen vorgegebenen Wert gedrückt und somit das Gemisch zu mager für eine Zündung wird.

Bei der Analyse wird möglichen lokalen Gasansammlungen Rechnung getragen, indem ein Sicherheitsfaktor von 5 in Anlehnung an die VDI 2263, Teil 6 (Analogieschluss) gewählt wird, d.h. man nimmt an, dass eine Zündung bereits oberhalb von 20% der UEG möglich ist, also ab UEG* = 0,34Vol%. Dadurch wird berücksichtigt, dass sich nach Zufuhr der Verdünnungsluft nicht überall ein homogenes Gemisch einstellen und deshalb trotz einer globalen Konzentration unterhalb der UEG diese in Teilbereichen der Rohrleitungen überschritten werden könnte.

Datum: Das Normvolumen eines Gases (0°C und 101325Pa) beträgt V_{nm}=22,414 m^3/kmol

Lösung

Der zuströmende Massenstrom enthält folgende Bestandteile

$$\dot{n}_{C3H8} = \frac{0,05 \cdot 500\,\mathrm{m^3/h}}{22,414\,\mathrm{m^3/kmol}} = 1,1154\,\mathrm{kmol/h} \quad \text{Propan und} \tag{1}$$

$$\dot{n}_{Luft} = \frac{0,95 \cdot 500\,\mathrm{m^3/h}}{22,414\,\mathrm{m^3/kmol}} = 21,1921\,\mathrm{kmol/h\,Luft} \tag{2}$$

Um die Konzentration im Gemisch auf UEG* zu reduzieren, wird ein zusätzlicher Luftstrom von $\dot{n}_{z,Luft}$ injiziert. Man erhält diesen aus der Beziehung

$$UEG^* = \frac{\dot{n}_{C3H8}}{\dot{n}_{C3H8} + \dot{n}_{Luft} + \dot{n}_{z,Luft}} \tag{3}$$

Durch Umstellen der Gl. (3) ergibt sich

$$\dot{n}_{z,Luft} = \frac{\dot{n}_{C3H8} \cdot (1 - UEG^*) - \dot{n}_{Luft} \cdot UEG^*}{UEG^*} = \frac{1{,}1154\,kmol/h \cdot (1 - 0{,}0034) - 21{,}1921\,kmol/h \cdot 0{,}0034}{0{,}0034}$$

$$= 305{,}75\,kmol/h$$

Dies entspricht 6853,1Nm^3/h: Allerdings ist zu berücksichtigen, dass nur kurzzeitig bis zur Abschaltung der Gemischzufuhr zusätzliche Luft zu injizieren ist.

Beispiel: 1.5: Explosionsvermeidung bei der Entfernung von Ethanolresten

Ein Apparat soll von Resten von Ethanol (10kg) mit Hilfe durchströmenden Stickstoffs gereinigt werden. Der Druck des Stickstoffs beträgt p = 1,5bar, seine Temperatur, die auch für das Ethanol gilt, ϑ = 40°C.

Nach Durchströmen des Apparates wird der Volumenstrom aus Stickstoff und aufgenommenem Ethanol mit einem Luftstrom von $\dot{n}_L$ =1,115mol/s mit 20°C gemischt.

Der Volumenstrom $\dot{V}$ bzw. der Molenstrom $\dot{n}$ ist so zu bestimmen, dass bei maximaler Aufnahme von Ethanol im Stickstoff (Sättigungskonzentration) 20% der unteren Explosionsgrenze von Ethanol in Luft (3,1Vol%), d.h. UEG* = 0,2·0,031 = 0,0062, nicht überschritten werden.

Daten: M_{C2H6O}: Molmasse von Ethanol (46,07g/mol); M_{Luft}: Molmasse von Luft (28,96 g/mol); M_{N2}: Molmasse von Stickstoff (28,01g/mol); ρ_{Luft} : Dichte von Luft (1,2kg/m^3)

Lösung

In Gleichungsform lautet die Anforderung

$\dot{n}$ ist so zu bestimmen, dass

$$\frac{\dot{n} \cdot x}{\dot{n} \cdot x + \dot{n} \cdot (1 - x) + \dot{n}_{Luft}} = UEG^* \tag{1}$$

zutrifft. In der Gleichung bedeuten

$\dot{n}$: Molenstrom Stickstoff + Ethanol in mol/s

$\dot{n}_{Luft}$: Molenstrom Luft in mol/s

$\dot{n} \cdot x$: Molenstrom Ethanol in mol/s

$\dot{n} \cdot (1-x)$: Molenstrom Stickstoff in mol/s

x: Mengenanteil Ethanol im Strom (x = 0,1202, s.u.)

Zur Ermittlung von $\dot{n}$ muss der Mengenanteil Ethanol, x, bestimmt werden; dieser hängt von der Sättigungskonzentration von Ethanol im Stickstoff ab, die ihrerseits vom Sättigungsdruck abhängt.

$$x = \frac{\rho_{C2H6O} / M_{C2H6O}}{\rho_{C2H6O} / M_{C2H6O} + \rho_{N2} / M_{N2}} \qquad (2)$$

Die Dichten in der Mischung Ethanol/Stickstoff in Gl. (2) ergeben sich aus (vgl. /4/)

$$\rho_{C2H6O} = \frac{p_{sat}}{R_{C2H6O} \cdot T} \qquad \text{und} \qquad \rho_{N2} = \frac{p - p_{sat}}{R_{N2} \cdot T} \qquad (3)$$

wobei

p_{sat}: Sättigungsdruck von Ethanol bei 1,5bar und 40°C

R_{C2H6O}: spezifische Gaskonstante von Ethanol (180,47J/(kg K)):

R_{N2}: spezifische Gaskonstante von Stickstoff (296,8J/(kg K))

T: absolute Temperatur des Ethanols (T= 273,15K+ 40K =313,15K)

Den Sättigungsdruck p_{sat} in Gl. (4) erhält man gemäß /4/ aus

$$p_{sat} = p^*_{sat} \cdot \exp\left[v_k / \left(R_{C2H6O} \cdot T\right) \cdot \left(p - p^*_{sat}\right)\right], \qquad (4)$$

wobei

p^*_{sat}: Sättigungsdruck des Ethanols bei 1 bar und 40°C (0,1799bar)

p_{sat}: Sättigungsdruck des Ethanols bei 1,5 bar und 40°C (0,1804bar, s.u.)

v_k: spezifisches Volumen des Ethanolkondensats bei 1,5bar und 40°C (0,00128 m^3/kg)

Sättigungsdruck

Nach Gl. (4) erhält man mit den Daten der Aufgabe

$$p_{sat} = p_{sat}^{*} \cdot \exp\left[v_k / \left(R_{C2H6O} \cdot T\right) \cdot \left(p - p_{sat}^{*}\right)\right] = 0{,}1799\,\text{bar}$$

$$\cdot \exp\left[\frac{0{,}00128\,\text{m}^3/\text{kg}}{180{,}47\,\text{J}/\left(\text{kgK}\right) \cdot 313{,}15\,\text{K}} \cdot \left(150000 - 17990\right)\text{Pa} \right] = 0{,}18044\,\text{bar}$$

Dichten

Gemäß Gl (3) ergibt sich

- für Ethanol $\rho_{C2H6O} = \frac{p_{sat}}{R_{C2H6O} \cdot T} = \frac{18044\,\text{Pa}}{180{,}47\,\text{J}/\left(\text{kgK}\right) \cdot 313{,}15\,\text{K}} = 0{,}319\,\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
- für Stickstoff $\rho_{N2} = \frac{p - p_{sat}}{R_{N2} \cdot T} = \frac{150000\,\text{Pa} - 18044\,\text{Pa}}{296{,}8\,\text{J}/(\text{kg K}) \cdot 313{,}15} = 1{,}42\,\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Bestimmung des Mengenanteils an Ethanol nach Gl. (2)

$$x = \frac{\rho_{C2H6O} / M_{C2H6O}}{\rho_{C2H6O} / M_{C2H6O} + \rho_{N2} / M_{N2}} = \frac{0{,}319\,\text{kg}/\text{m}^3 / 46{,}07\,\text{kg}/\text{kmol}}{0{,}319\,\text{kg}/\text{m}^3 / 46{,}07\,\text{kg}/\text{kmol} + 1{,}42\,\text{kg}/\text{m}^3 / 28{,}01\,\text{kg}/\text{kmol}}$$

$$= 0{,}1202$$

Bestimmung des Molenstroms von Ethanol und Stickstoff

Nach Freistellen des gesuchten Molenstroms in Gl. (1) ergibt sich

$$\dot{n} = \frac{\dot{n}_L \cdot UEG^{*}}{x - UEG^{*}} = \frac{1{,}115\,\text{mol}/\text{s} \cdot 0{,}0062}{0{,}1202 - 0{,}0062} = 0{,}0606\,\frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

Die Mengenanteile in der Mischung von Luft, Stickstoff und Ethanol erhält man als den Quotienten aus dem jeweiligen Molenstrom und dem gesamten Molenstrom; die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes vorausgesetzt, sind dies auch die volumetrischen Anteile.

- Mengenanteil Ethanol 0,0062
- Mengenanteil Stickstoff 0,0454
- Mengenanteil Luft 0,9484

Die Werte liegen unterhalb des Explosionsbereichs (vgl. Abb. 1).

Die Umrechnung der vorgenannten Größe in stündliche Massenströme führt auf:

Massenstrom an Ethanol:	1,21kg/h
Massenstrom an Stickstoff:	5,38kg/h
Massenstrom Luft:	116,20kg/h

Das Ethanol ist nach 8,26h entfernt.

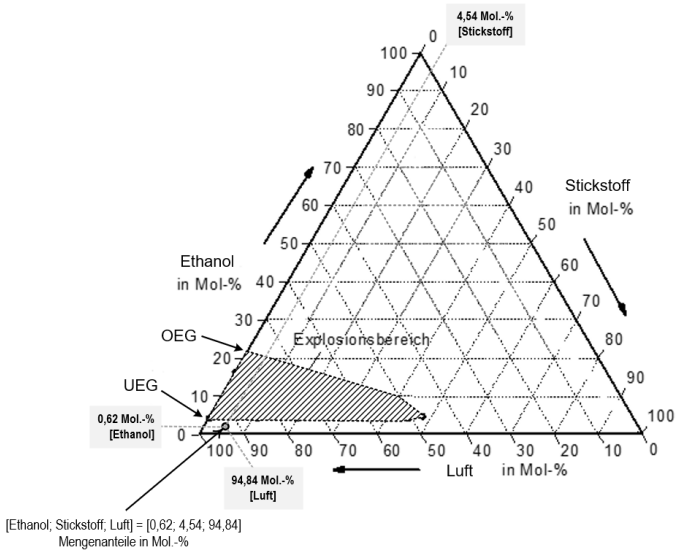

Abb. 1 Ternäres Diagramm Ethanol-Stickstoff-Luft (nach /5/)

1.3 Mindestzündenergie

Die Mindestzündenergie, abgekürzt MZE, ist eine sicherheitstechnische Kenngröße. Sie beschreibt die Zündempfindlichkeit eines Stoffes gegenüber Entladungen statischer Elektrizität. Ihre Kenntnis ist zur Anwendung der explosionstechnischen Schutzmaßnahme „Vermeiden wirksamer Zündquellen“ erforderlich.

Die Mindestzündenergie ist die unter festgelegten Versuchsbedingungen ermittelte kleinste, in einem Kondensator gespeicherte Energie, die bei Entladung in einem Funken ausreicht, das zündwilligste Gemisch einer explosionsfähigen Atmosphäre zu entzünden. Sie wird in mJ (Millijoule) angegeben.

Rechnerisch wird die Mindestzündenergie nach

$$E = \frac{C \cdot U^2}{2} \qquad (1)$$

bestimmt. In Gl. (1) ist E die Zündenergie in J, C die Kapazität des Kondensators in Farad ($1F \triangleq 1J/V^2$) und U die an den Kondensator angelegte Spannung in V. Durch Variieren der Energie E wird diejenige aufgesucht, bei der das zu untersuchende Gemisch gerade noch zündet, die MZE.

Beispiel 1.6: Zündung von Wasserstoff oder Methan

Ein Kondensator mit einer Kapazität von C = 600pF (1pF = 10^{-12}F) wird mit einem Gleichstrom von U_0 = 220V geladen. Würde seine Entladung bei Wasserstoff oder Methan zur Zündung führen (MZE_{H2} = 0,012mJ, MZE_{CH4}= 0,29mJ)?

Lösung

Setzt man die Zahlenwerte in Gl. (1) ein, so erhält man

$$E = \frac{600 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{F} \cdot (220\,\mathrm{V})^2}{2} = 0{,}0145\ \mathrm{mJ}$$

Da 0,0145mJ > 0,012mJ, aber < 0,29mJ würde man im Falle von Wasserstoff mit einer Zündung rechnen, bei Methan hingegen nicht.

Beispiel 1.7: Zündung von Ethanol und Benzol

Ein Kondensator mit einer Kapazität von C = 12000pF (1pF = 10^{-12}F) wird mit Gleichstrom von U_0 = 220V geladen. In einen Raum mit einem Volumen V = 100m^3 dringen 4kg Benzoldampf bzw. 3kg Ethanoldampf ein, die sich homogen verteilen. Dadurch wird Luft aus dem Raum verdrängt. Die Lufttemperatur beträgt 25°C, der Luftdruck 1 bar. Würde die Entladung des Kondensators bei Ethanol oder Benzol zur Zündung führen?

Daten: Mindestzündenergie MZE_{Benzol} = 0,2mJ; Mindestzündenergie $MZE_{Ethanol}$ = 0,28mJ; untere Explosionsgrenze UEG_{Benzol} = 1,2Vol%; untere Explosionsgrenze $UEG_{Ethanol}$ = 3,4Vol%; Molmasse M_{Benzol} = 78,11g/mol; Molmasse $M_{Ethanol}$ = 46,068g/mol; Molmasse M_{Luft}= 28,965g/mol; Dichte ρ_{Luft} = 1,1688kg/m^3; Molvolumen von Luft bei 1bar und 25°C V_m= 24,78m^3/kmol