



# **Korrelation der Explosionsheftigkeit mit der spezifischen Oberfläche und dem Brennwert von Stäuben**

**Dissertation  
zur Erlangung eines Doktorgrades  
(Dr.-Ing.)**

in der  
**Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik**

der  
**Bergischen Universität Wuppertal**

vorgelegt von  
**Malte Gerhold**  
aus Braunschweig

Wuppertal 2016

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20170310-142109-2

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20170310-142109-2>]

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die eingereichte Arbeit selbstständig verfasst habe und bei der Abfassung der Arbeit nur die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel benutzt und alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe.

Leverkusen, den 17.06.2016

Malte Gerhold

## Danksagung

Diese Arbeit entstand während einer Tätigkeit als Doktorand im Referat für Explosionsschutz am Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) in Sankt Augustin. Das Promotionsvorhaben wurde durch ein Stipendium der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) unterstützt.

Eine Reihe von Personen hat mich bei der Erstellung dieser Dissertation unterstützt. Ihnen möchte ich an dieser Stelle besonders Danken.

Zunächst gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Dr. Klaus-Werner Stahmer vom Referat für Explosionsschutz am IFA. Er hat meine Tätigkeit am IFA durchgehend begleitet und durch regen Austausch und kritische Diskussionen viele Anregungen in allen Bereichen des Promotionsvorhabens gegeben. Weiterhin möchte ich Sascha Hohmann, Rolf Giersig und Jürgen Timmer danken, die mich mit Rat und Tat im Laboralltag unterstützt haben. Nicht unerwähnt bleiben sollen auch die weiteren Kollegen vom IFA, die durch kleine und große Hilfestellungen dieses Projekt ermöglicht haben.

Besonders danken möchte ich Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Eberhard Schmidt dafür, dass er das Promotionsvorhaben betreut hat und immer zum wissenschaftlichen Austausch zur Verfügung stand. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch Frau Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Anke Kahl. Sie hat mich bereits während des Studiums und während der Promotionszeit darin unterstützt und bestärkt die Promotion aufzunehmen und unterstützt das Vorhaben als Vorsitzende der Prüfungskommission. Ebenfalls danken möchte ich Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Joachim M. Marzinkowski und Herrn apl. Prof. Dr. rer. pol. Ralf Pieper, die sich bereit erklärt haben, als Zweitgutachter und Beisitzer in der Prüfungskommission mitzuwirken.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz besonders herzlich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich über Jahre hinweg begleitet, unterstützt und bestärkt haben. Sie alle namentlich zu nennen würden den Rahmen sprengen. Besonders erwähnen möchte ich jedoch meine Schwester Carolin, für das Korrekturlesen dieser Arbeit, und meine Verlobte Saskia, für die fortwährende Unterstützung.

## Zusammenfassung

In vielen Industrie- und Gewerbebereichen kommt es immer wieder zu Staubexplosionen, die regelmäßig zu erheblichen Sach- und Personenschäden führen. Zur Charakterisierung des Explosionsverhaltens von Stäuben dienen verschiedene, experimentell ermittelte Kenngrößen. Diese beschreiben zum einen das Zündverhalten, zum anderen die Explosionsheftigkeit eines Staub/Luft-Gemischs. Gegenstand dieser Arbeit sind die Kenngrößen maximaler Explosionsüberdruck und maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit, die beide die Explosionsheftigkeit beschreiben.

Diese Kenngrößen werden durch spezifische Untersuchungsverfahren in einer speziellen Apparatur, der 20 l-Kugel, bestimmt. Durch die Versuchsanordnung ergibt sich, dass die Kenngrößen nicht rein stoffspezifisch sind, sondern von den Randbedingungen des Experiments beeinflusst werden. Weiterhin erfordern die Untersuchungen einen hohen Aufwand in der Durchführung und eine in Maßstäben der Laboranalytik große Probenmenge. Ziel dieser Arbeit war es daher zu prüfen, ob die genannten Explosionskenngrößen aus der spezifischen Oberfläche und dem Brennwert des Staubes bestimmt werden können.

Es ist bekannt, dass die Heftigkeit einer Staubexplosion mit abnehmender Korngröße zunimmt. Dieser Effekt beruht auf der größeren spezifischen Oberfläche feiner Partikeln, die eine größere reaktive Grenzfläche zwischen Partikeloberfläche und umgebender Atmosphäre darstellt. Durch Einbeziehung des Brennwertes wurde der chemische Energiegehalt der Proben berücksichtigt.

Die Erklärung des maximalen Explosionsüberdrucks beruht auf der Anwendung des allgemeinen Gasgesetzes als thermodynamisches Modell. Zur Beschreibung der maximalen Druckanstiegsgeschwindigkeit wird die chemische Kinetik genutzt. Die Stauboberfläche wird dabei als Repräsentant der Brennstoffkonzentration aufgefasst. Der Brennwert beeinflusst die Reaktionstemperatur und daher über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante auch die Reaktionsgeschwindigkeit.

Um eine Korrelation zwischen maximalem Explosionsüberdruck und maximaler Druckanstiegsgeschwindigkeit einerseits und spezifischer Oberfläche und Brennwert andererseits zu identifizieren, wurden 121 Staubproben aus Betrieben verschiedener Gewerbebereiche untersucht. Die Bestimmung des Brennwertes erfolgte im Bombenkalorimeter. Mittels eines Adsorptionsverfahrens, der BET-Methode, wurde die spezifische Oberfläche ermittelt. Bei 56 Proben wurde zusätzlich die Oberflächenbestimmung durch ein photometrisches Verfahren angewandt.

Die jeweils paarweise Korrelation der Kenngrößen miteinander ergab keine validen Zusammenhänge. Es ließen sich aber in einigen Fällen Tendenzen in der gegenseitigen Abhängigkeit erkennen, z. B. zwischen maximalem Druckanstieg und spezifischer Oberfläche.

In einem nächsten Schritt wurde mittels multipler Regression untersucht, ob der maximale Explosionsüberdruck bzw. die maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit jeweils mit der Kombination von spezifischer Oberfläche und Brennwert korrelieren. Es zeigte sich ein eindeutiger qualitativer Einfluss von spezifischer Oberfläche und Brennwert sowohl auf den maximalen Explosionsüberdruck als auch auf die maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit. Die quantitative Vorhersage ist jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet, so dass eine valide Bestimmung der Explosionskenngrößen aus spezifischer Oberfläche und Brennwert nicht möglich ist. Ein Grund hierfür ist, dass das Modell die Turbulenz des Staub/Luft-Gemisches, die insbesondere die maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit beeinflusst, nicht berücksichtigt. Weiterhin weisen die untersuchten Proben eine große Bandbreite in der chemischen Zusammensetzung auf, die zu unterschiedlichen Reaktionsmechanismen führt.

Der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf das Explosionsverhalten wurde gezielt an Proben homogener chemischer Zusammensetzung untersucht. Als Probenmaterial dienten Aktivkohle, Braunkohle, Polyethylen und Saccharose. Die Proben wurden in Korngrößenfraktionen geteilt; an jeder Fraktion wurden neben der spezifischen Oberfläche der maximale Explosionsüberdruck und die maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit bestimmt. Ein eindeutiger Einfluss der Oberfläche auf das Explosionsverhalten aller Proben konnte nachgewiesen werden. Der Einfluss war bei den unterschiedlichen Stoffen unterschiedlich stark ausgeprägt. Es konnten daher Schlussfolgerungen zum Reaktionsmechanismus, z. B. heterogene oder homogene Verbrennung, gezogen werden. Eine Simulation des maximalen Explosionsüberdrucks mittels des allgemeinen Gasgesetzes belegt die Validität des thermodynamischen Ansatzes.

## Abstract

Dust explosions occur consistently in different industry branches and cause injuries, fatalities and massive losses of property. To describe the explosion behaviour of dusts different experimental characteristics are used. Some of these describe the ignition behaviour of dust while others refer to the violence of the explosion caused. Scope of this thesis are the characteristics maximum explosion overpressure and maximum rate of pressure rise. Both describe the violence of an explosion.

The explosion characteristics are determined by specific test procedures. A special apparatus, the 20 L-sphere, is used for these tests. The boundary conditions caused by the experimental set-up influence the results. Hence the characteristics cannot be taken as substance-specific. Additionally to the special apparatus a high experimental effort and a large sample amount in terms of laboratory analytics are required for the tests. Aim of this thesis hence was to determine whether the mentioned explosion characteristics can be derived from the specific surface and the heat of combustion of a dust.

It is commonly known that the violence of a dust explosion increases with decreasing particle size. This effect is based on a larger specific surface of fine particles which acts as a larger reactive interface between the particles surface and the surrounding atmosphere. The chemical energy content of the dust was taken into account by the heat of combustion.

The explanation of the maximum explosion overpressure is based on the application of the ideal gas law as a thermodynamic model. The maximum rate of pressure rise is described by chemical kinetics. The dust surface is taken as representative for the fuel concentration. The heat of combustion influences the temperature of the reaction and hence via the rate constant also the reaction rate.

To identify the correlation between the maximum explosion overpressure and the maximum rate of pressure rise on the one hand and the specific surface and the heat of combustion on the other 121 dust samples from plants from different industry branches were tested. The heat of combustion was determined using a bomb calorimeter. An adsorption method, the BET method, was used to measure the specific surface. On 56 samples the specific surface was additionally determined using a photometric method.

Pairwise comparison of the characteristics did not result in valid correlations. There were nevertheless by trend dependencies between some characteristics, e. g. maximum rate of pressure rise and specific surface.

In a next step multiple correlation was used to determine whether the maximum explosion overpressure and the maximum rate of pressure rise are each influenced by the combination of specific surface and heat of combustion. There is a clear qualitative influence of specific surface and heat of combustion on the maximum explosion overpressure as well as on the maximum rate of pressure rise. The quantitative prediction comes along with large uncertainties. Therefore a valid prediction of the explosion characteristics from specific surface and heat of combustion is not possible. One reason for this is that the model does not consider the turbulence of the dust/air-mixture, which strongly influences especially the maximum rate of pressure rise. Additionally there was a broad variation in the chemical composition of the dusts resulting in different reaction mechanisms.

The influence of the specific surface on the explosion behaviour was investigated at dust of homogenous chemical composition. As samples active carbon, lignite, polyethylene and sucrose were used. The samples were divided into particle size fractions. Additionally to the specific surface the maximum explosion overpressure and the maximum rate of pressure rise were determined for each fraction. A clear influence of the specific surface on the explosion behaviour of all samples was proven. The value of the influence was different at the different substances. Hence conclusions about the reaction mechanism, e. g. homogenous or heterogeneous combustion, could be derived from the results. A simulation of the maximum explosion overpressure using the ideal gas law proofed the validity of the thermodynamic approach.

**I Inhaltsverzeichnis**

Erklärung	_____	I
Danksagung	_____	II
Zusammenfassung	_____	III
Abstract	_____	V
I	Inhaltsverzeichnis _____	VII
II	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis _____	X
III	Abkürzungsverzeichnis _____	XV
1	Einleitung _____	1
2	Zielstellung und methodisches Vorgehen _____	4
2.1	Ziel der Arbeit, Thesen _____	4
2.2	Methodische Vorgehensweise _____	4
3	Rechtliche und methodische Einordnung _____	5
3.1	Rechtliche Grundlagen _____	5
3.2	Rangfolge der Risikominderung _____	7
4	Kenntnisstand _____	10
4.1	Literaturrecherche _____	10
4.2	Sicherheitstechnische Kenngrößen brennbarer Stäube _____	10
4.3	Modellhafte Erklärung von Staubexplosionen _____	13
5	Messtechnik und Fehlerbetrachtung der Kenngrößen _____	15
5.1	Bestimmung der Explosionskenngrößen _____	15
5.1.1	Bestimmungsverfahren _____	15
5.1.2	Versuchsapparatur 20 l-Kugel _____	17
5.2	Bestimmung der spezifischen Stauboberfläche _____	20
5.2.1	Partikelbeanspruchung durch den Dispergiervorgang _____	20
5.2.2	Adsorptionsverfahren _____	21
5.2.3	Photometrisches Verfahren _____	25
5.3	Bestimmung des Brennwertes _____	27
6	Untersuchung von Staubproben aus Betrieben _____	30
6.1	Charakterisierung der Staubproben _____	30
6.2	Ergebnisse _____	30
6.2.1	Regression der Partikelkenngrößen _____	30
6.2.2	Einfache Regression der Kenngrößen _____	32

6.2.3	Multiple Regression	40
6.3	Zusammenfassung und Interpretation	48
7	Einfluss der Oberfläche - Untersuchungen an chemisch homogenen Staubproben	50
7.1	Motivation	50
7.2	Experimentelle Durchführung	50
7.3	Berechnung des Explosionsüberdrucks	52
7.4	Aktivkohle	54
7.4.1	Aktivkohle - Charakterisierung der Proben	54
7.4.2	Aktivkohle - Explosionsdruck	55
7.4.3	Aktivkohle - Druckanstiegsgeschwindigkeit	57
7.4.4	Aktivkohle - Gasanalyse und Umsatz	59
7.4.5	Aktivkohle - Berechnung des Explosionsdrucks	61
7.5	Braunkohle	62
7.5.1	Braunkohle - Charakterisierung der Proben	62
7.5.2	Braunkohle - Explosionsüberdruck	64
7.5.3	Braunkohle - Druckanstiegsgeschwindigkeit	66
7.5.4	Braunkohle - Gasanalyse und Umsatz	68
7.5.5	Braunkohle - Berechnung des Explosionsdrucks	70
7.6	Polyethylen	71
7.6.1	Polyethylen - Charakterisierung der Proben	71
7.6.2	Polyethylen - Explosionsüberdruck	73
7.6.3	Polyethylen - Druckanstiegsgeschwindigkeit	74
7.6.4	Polyethylen - Gasanalyse und Umsatz	75
7.6.5	Polyethylen - Berechnung des Explosionsüberdrucks	78
7.7	Saccharose	79
7.7.1	Saccharose - Charakterisierung der Proben	79
7.7.2	Saccharose - Explosionsüberdruck	80
7.7.3	Saccharose - Druckanstiegsgeschwindigkeit	82
7.7.4	Saccharose - Gasanalyse und Umsatz	83
7.7.5	Saccharose - Berechnung des Explosionsüberdrucks	86
7.8	Zusammenfassung	87
8	Schlussbetrachtungen	89
8.1	Überprüfung der Thesen	89

I Inhaltsverzeichnis	IX
8.2	Ausblick _____ 91
9	Glossar _____ 92
10	Quellenverzeichnis _____ 94
Anhang I	Untersuchungsergebnisse der Staubproben aus Betrieben _____ 100
Anhang II	Statistische Methoden _____ 105
Anhang III	Gas-Konzentrationen der Aktivkohlefraktionen _____ 107
Anhang IV	Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke Aktivkohle _____ 109
Anhang V	Gas-Konzentrationen der Braunkohlefraktionen _____ 111
Anhang VI	Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke Braunkohle _____ 112
Anhang VII	Gas-Konzentrationen der Polyethylen-Fraktionen _____ 113
Anhang VIII	Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke von Polyethylen _____ 114
Anhang IX	Gas-Konzentrationen der Saccharose-Fraktionen _____ 115
Anhang X	Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke der Saccharose-Fraktionen _____ 117
Anhang XI	Lebenslauf _____ 119

**II Abbildungs- und Tabellenverzeichnis**

Abbildung 1: Rechtssystematik betrieblicher Arbeitsschutz. ....	6
Abbildung 2: Rechtssystematik Produktsicherheit. ....	7
Abbildung 3: Gestaltungsrangfolge der Risikominderung nach [15], Anpassung an Explosionsschutz durch Autor (GB: Gefährdungsbeurteilung). ....	8
Abbildung 4: Häufigkeitssumme des maximalen Explosionsüberdrucks $p_{max}$ in der GESTIS-Staub- Ex-Datenbank. ....	12
Abbildung 5: Häufigkeitssumme des $k_{St}$ -Wertes in der GESTIS-Staub-Ex-Datenbank (St-Klasse: Staubexplosionsklasse). ....	12
Abbildung 6: Typischer zeitlicher Überdruckverlauf einer Staubexplosion mit dem Explosionsüberdruck $p_{ex}$ und dem maximalen zeitlichen Druckanstieg $(dp/dt)_m$ . ....	15
Abbildung 7: Maximale zeitliche Druckanstiege $((dp/dt)_m)$ von Zünder und Staubexplosion. ....	17
Abbildung 8: Schematische Darstellung 20 l-Kugel [33]. ....	18
Abbildung 9: Typen von Sorptionsisothermen [37]. ....	22
Abbildung 10: Schaubild BET-Gerät „Gemini VII“ [40]. ....	25
Abbildung 11: Maximaler (Feret Max) und minimaler (Feret Min) Feret-Durchmesser. ....	26
Abbildung 12: Temperaturverlauf kalorimetrische Messung. ....	28
Abbildung 13: Verbrennungsrückstände Brennwertbestimmung Aluminium. ....	29
Abbildung 14: Zusammenhang von $S_m$ und $x_{50,3}$ . ....	31
Abbildung 15: Zusammenhang von $S_v$ und $x_{50,3}$ . ....	31
Abbildung 16: Zusammenhang zwischen $S_m$ und $S_v$ . ....	32
Abbildung 17: Zusammenhang zwischen $k_{St}$ -Wert und Median ( $x_{50,3}$ ). ....	33
Abbildung 18: Zusammenhang zwischen $k_{St}$ - Wert und spezifischer Oberfläche ( $S_m$ ). ....	34
Abbildung 19: Zusammenhang zwischen $k_{St}$ -Wert und spezifischer Oberfläche ( $S_v$ ). ....	35
Abbildung 20: Zusammenhang zwischen $k_{St}$ -Wert und Brennwert ( $H_s$ ). ....	36
Abbildung 21: Zusammenhang zwischen maximalem Explosionsüberdruck ( $p_{max}$ ) und spezifischer Oberfläche ( $S_m$ ). ....	37
Abbildung 22: Zusammenhang zwischen maximalem Explosionsüberdruck ( $p_{max}$ ) und spezifischer Oberfläche ( $S_v$ ). ....	37
Abbildung 23: Zusammenhang zwischen maximalem Explosionsüberdruck ( $p_{max}$ ) und Brennwert ( $H_s$ ). ....	38
Abbildung 24: Zusammenhang zwischen maximalem Explosionsüberdruck ( $p_{max}$ ) und Median ( $x_{50,3}$ ). ....	39
Abbildung 25: Gemessene und berechnete $k_{St}$ -Werte nach Funktion (20). ....	41
Abbildung 26: Gemessene und berechnete $k_{St}$ -Werte nach Funktion (21). ....	42
Abbildung 27: Gemessene und berechnete $k_{St}$ nach Funktion (22). ....	43

Abbildung 28: Gemessene und berechnete maximale Explosionsüberdrücke ( $p_{\max}$ ) nach Funktion (23).....	45
Abbildung 29: Gemessene und berechnete maximale Explosionsüberdrücke ( $p_{\max}$ ) nach Funktion (24).....	46
Abbildung 30: Gemessene und berechnete maximale Explosionsüberdrücke ( $p_{\max}$ ) nach Funktion (25).....	47
Abbildung 31: Gemessene und berechnete maximale Explosionsüberdrücke ( $p_{\max}$ ) nach Funktion (26).....	48
Abbildung 32: Verdünnung der Gasprobe.....	51
Abbildung 33: Partikelgrößenverteilungssummen ( $Q_{3,\text{Volumen}}$ ) der Aktivkohle-Fraktionen.....	54
Abbildung 34: Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Aktivkohlefraktionen nach Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).....	56
Abbildung 35: Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Aktivkohlefraktionen in Abhängigkeit der Volumenkonzentration ( $S_{\text{Vol,Photo}}$ ).....	57
Abbildung 36: $k_{\text{St}}$ -Werte der Aktivkohlefraktionen in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche ( $S_v$ ).....	58
Abbildung 37: $k_m$ -Werte der Aktivkohle über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ) nach Fraktionen.....	58
Abbildung 38: Sauerstoffkonzentrationen ( $c_{\text{Sauerstoff}}$ ) der Verbrennungsluft von Aktivkohle über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ) nach Fraktionen.....	59
Abbildung 39: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Aktivkohle ( $<20 \mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).....	60
Abbildung 40: Umsatzmassen der Aktivkohlefraktionen in Abhängigkeit der Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).....	61
Abbildung 41: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Aktivkohlefraktion $<20 \mu\text{m}$ nach Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).....	62
Abbildung 42: Partikelgrößenverteilungssummen ( $Q_{3,\text{Volumen}}$ ) der Braunkohle-Fraktionen.....	63
Abbildung 43: Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Braunkohle-Fraktionen in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).....	65
Abbildung 44: Explosionsüberdruck ( $p_m$ ) von Braunkohle über BET-Volumenkonzentration ( $S_{\text{Vol,BET}}$ ).....	65
Abbildung 45: Explosionsüberdruck ( $p_m$ ) von Braunkohle über photometrischer Volumenkonzentration ( $S_{\text{Vol,Photo}}$ ).....	66
Abbildung 46: $k_m$ -Werte der Braunkohle-Fraktionen über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).....	67
Abbildung 47: $k_m$ -Werte der Braunkohle-Fraktionen über der BET- Volumenkonzentration ( $S_{\text{Vol,BET}}$ ).....	67
Abbildung 48: Sauerstoffkonzentrationen ( $c_{\text{Sauerstoff}}$ ) der Verbrennungsluft der Braunkohle-Fraktionen in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).....	68
Abbildung 49: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Braunkohle ( $<32 \mu\text{m}$ ) über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).....	69
Abbildung 50: Umsatzmassen der Braunkohle-Fraktionen über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).....	70

Abbildung 51: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ) der Braunkohlefraktion $<32 \mu\text{m}$ . .....	71
Abbildung 52: Partikelgrößenverteilungssummen ( $Q_{3,\text{Volumen}}$ ) der Polyethylen-Fraktionen. ....	72
Abbildung 53: Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Polyethylen-Fraktionen in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ). .....	73
Abbildung 54: $k_m$ -Werte der Polyethylen-Fraktionen in Abhängigkeit der Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ). .....	74
Abbildung 55: Rußhaltige Verbrennungsluft nach Versuch mit hoher Polyethylen-Konzentration. ..	75
Abbildung 56: Sauerstoffkonzentrationen ( $c_{\text{Sauerstoff}}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ) der Verbrennungsluft der Polyethylen-Fraktionen. ....	76
Abbildung 57: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Polyethylen ( $< 15 \mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ). .....	76
Abbildung 58: Umsatzmassen der Polyethylen-Fraktionen über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ). ..	77
Abbildung 59: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der PE-Fraktion $< 15 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ). .....	78
Abbildung 60: Partikelgrößenverteilungssummen ( $Q_{3,\text{Volumen}}$ ) der Saccharose-Fraktionen. ....	79
Abbildung 61: Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Saccharose Fraktionen nach Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ). .....	81
Abbildung 62: Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Saccharose-Fraktionen über den Volumenkonzentrationen ( $S_{\text{Vol,BET}}$ ). .....	81
Abbildung 63: $k_m$ -Werte der Saccharose-Fraktionen nach Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ). .....	82
Abbildung 64: $k_m$ -Werte der Saccharose über der Volumenkonzentration ( $S_{\text{Vol,BET}}$ ). .....	83
Abbildung 65: Sauerstoffkonzentrationen ( $c_{\text{Sauerstoff}}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ) der Verbrennungsluft der Saccharose-Fraktionen. ....	83
Abbildung 66: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Saccharose ( $20 \dots 32 \mu\text{m}$ ) über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ). .....	84
Abbildung 67: Umsatzmassen der Saccharose-Fraktionen in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ). .....	85
Abbildung 68: Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Saccharose-Fraktionen über der reagierten Staubmasse ( $\text{Staub}_{\text{reagiert}}$ ). .....	86
Abbildung 69: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Saccharose-Fraktion $20 \dots 32 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ). .....	87
Abbildung 70: Regressionsanalyse - Methode der kleinsten Quadrate. ....	105
Abbildung 71: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Aktivkohle ( $20 \dots 32 \mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ). .....	107
Abbildung 72: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Aktivkohle ( $32 \dots 63 \mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ). .....	107
Abbildung 73: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Aktivkohle ( $>63 \mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ). .....	108
Abbildung 74: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Aktivkohlefraktion $20 \dots 32 \mu\text{m}$ nach Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ). .....	109

Abbildung 75: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Aktivkohlefraktion 32...63 $\mu\text{m}$ nach Staubkonzentrationen ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	109
Abbildung 76: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Aktivkohlefraktion <63 $\mu\text{m}$ nach Staubkonzentrationen ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	110
Abbildung 77: Gas-Konzentrationen ( $C_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Braunkohle (<63 $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	111
Abbildung 78: Gas-Konzentrationen ( $C_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Braunkohle (63...125 $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	111
Abbildung 79: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Braunkohlefraktion <63 $\mu\text{m}$ nach Staubkonzentrationen ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	112
Abbildung 80: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Braunkohlefraktion 63...125 $\mu\text{m}$ nach Staubkonzentrationen ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	112
Abbildung 81: Gas-Konzentrationen ( $C_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Polyethylen (<30 $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	113
Abbildung 82: Gas-Konzentrationen ( $C_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Polyethylen (<80 $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	113
Abbildung 83: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Polyethylen-Fraktion <30 $\mu\text{m}$ nach Staubkonzentrationen ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	114
Abbildung 84: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Polyethylen-Fraktion <80 $\mu\text{m}$ nach Staubkonzentrationen ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	114
Abbildung 85: Gas-Konzentrationen ( $C_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Saccharose (32...63 $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	115
Abbildung 86: Gas-Konzentrationen ( $C_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Saccharose (63...125 $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	115
Abbildung 87: Gas-Konzentrationen ( $C_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Saccharose (125...250 $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	116
Abbildung 88: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Saccharose-Fraktion 32...63 $\mu\text{m}$ nach Staubkonzentrationen ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	117
Abbildung 89: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Saccharose-Fraktion 63...125 $\mu\text{m}$ nach Staubkonzentrationen ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	117
Abbildung 90: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Saccharose-Fraktion 125...250 $\mu\text{m}$ nach Staubkonzentrationen ( $C_{\text{Staub}}$ ).....	118
Tabelle 1: Sicherheitstechnische Kenngrößen aufgewirbelter Stäube.....	11
Tabelle 2: Zusammenhang zwischen $k_{\text{St}}$ -Wert und Staubexplosionsklasse (St-Klasse).....	13
Tabelle 3: Zulässige Abweichungen des $k_{\text{St}}$ [22].....	19
Tabelle 4: Kenndaten Funktion $k_{\text{St}}$ in Abhängigkeit von $S_m$ und $H_S$ :.....	40
Tabelle 5: Kenndaten Funktion $k_{\text{St}}$ in Abhängigkeit von $\ln(S_m)$ und $H_S$ :.....	42
Tabelle 6: Kenndaten Funktion $k_{\text{St}}$ in Abhängigkeit von $S_V$ und $H_S$ :.....	43
Tabelle 7: Kenndaten Funktion $p_{\text{max}}$ in Abhängigkeit von $S_m$ und $H_S$ :.....	44

---

Tabelle 8: Kenndaten Funktion $p_{\max}$ in Abhängigkeit von $\ln(S_m)$ und $\ln(H_s)$ .....	45
Tabelle 9: Kenndaten Funktion $p_{\max}$ in Abhängigkeit von $S_v$ und $H_s$ .....	46
Tabelle 10: Kenndaten Funktion $p_{\max}$ in Abhängigkeit von $S_v$ und $\ln(H_s)$ .....	47
Tabelle 11: Partikelkenngößen Aktivkohle.....	55
Tabelle 12: Partikelkenngößen Braunkohle.....	63
Tabelle 13: Partikelkenngößen Polyethylen.....	72
Tabelle 14: Partikelkenngößen Saccharose.....	80
Tabelle 15: Untersuchungsergebnisse der Staubproben aus Betrieben.....	100

## III Abkürzungsverzeichnis

## Kenngrößen

Abkürzung	Bedeutung	Einheit/Wert
A	Frequenzfaktor	dimensionslos
C	BET-Konstante	dimensionslos
$c_{\text{Gas}}$	Gaskonzentration	$\text{mol/m}^3$
$c_{\text{Kal}}$	Wärmekapazität des Kalorimetersystems	J/K
$c_p$	Wärmekapazität bei konstantem Druck	J/(kg·K)
$c_{\text{Staub}}$	Staubkonzentration	$\text{g/m}^3$
$c_v$	Wärmekapazität bei konstantem Volumen	J/(kg·K)
$(dp/dt)_m$	Maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit (Einzelversuch)	bar/s
$(dp/dt)_{\text{max}}$	Maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit (Staubprobe)	bar/s
$E_A$	Aktivierungsenergie	J/mol
$H_i$	Heizwert	J/g
$H_S$	Brennwert	J/g
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$(\text{l/mol})^{x+y-1} \cdot (1/\text{s})$
$k_m$	Normierte Kenngröße von $(dp/dt)_m$	bar·m/s
$k_{\text{St}}$	Normierte Kenngröße von $(dp/dt)_{\text{max}}$	bar·m/s
m	Masse	g
n	Stoffmenge	mol
N	Anzahl	dimensionslos
p	Überdruck	bar
$p_0$	Umgebungsdruck	bar
$p_{\text{ci}}$	Druckäußerung chemischer Zünder	bar
$p_d$	Druckdifferenz durch Einblasvorgang	bar
$p_{\text{ex}}$	Unkorrigierter Explosionsüberdruck	bar
$p_m$	Korrigierter Explosionsüberdruck	bar
$p_{\text{max}}$	Maximaler Explosionsüberdruck	bar
$p_r$	Relativdruck	dimensionslos

$Q_r$	Partikelgrößenverteilungssumme	dimensionslos
$\Delta QV$	Verdampfungswärme	J/mol
$r$	Größenart der Partikelgrößenverteilung	dimensionslos
$R$	Allgemeine Gaskonstante	8,314 J/(mol·K)
$\bar{R}^2$	Bestimmtheitsmaß	dimensionslos
$S_{Vol}$	Oberflächenkonzentration des Staubes	$m^2/m^3$
$S_m$	Spezifische Stauboberfläche, massenbezogen	$m^2/g$
$S_v$	Spezifische Stauboberfläche, volumenbezogen	$m^2/cm^3$
$T$	Temperatur	K
$t_d$	Ansprechzeit	s
$t_{krit}$	Kritischer Wert der t-Verteilung	dimensionslos
$t_v$	Zündverzögerungszeit	s
UEG	Untere Explosionsgrenze	$g/m^3$
$V$	Volumen	$m^3$
$v$	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/s
$x_{50,r}$	Median der Partikelgrößenverteilung	m
$x_{F,max/min}$	Maximaler/minimaler Feret-Durchmesser	m
$x$	Reaktionsordnung	dimensionslos
$y$	Reaktionsordnung	dimensionslos

### Weitere Abkürzungen

#### AbkürzungBedeutung

AEUV	Vertrag über die Arbeitsweise der Europäischen Union
ArbSchG	Arbeitsschutzgesetz
ATEX	Explosionsschutz-Richtlinien (franz. Atmosphères Explosibles)
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CaRo	Kalibrier-Ringversuch (engl. Calibration-Round-Robin)
CEN	Europäisches Komitee für Normung (franz. Comité Européen de Normalisation)

---

DIN	Deutsches Institut für Normung
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry)
EG	Europäische Gemeinschaft
EN	Europäische Norm
EU	Europäische Union
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
GB	Gefährdungsbeurteilung
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
GESTIS	Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
GG	Godbert – Greenwald
IFA	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
IR	Infrarot
ISO	Internationale Organisation für Normung (engl. International Organization for Standardization)
PE	Polyethylen
ProdSG	Produktsicherheitsgesetz
ProdSV	Produktsicherheitsverordnung
RL	Richtlinie
SGB	Sozialgesetzbuch
St-Klasse	Staubexplosionsklasse
TRBS	Technische Regel für Betriebssicherheit
TRGS	Technische Regel für Gefahrstoffe
VDI	Verein Deutsche Ingenieure
VE	Voll-Entsalzt

## 1 Einleitung

Durch Staubexplosionen wurden und werden in vielen Industrie- und Gewerbebereichen Unfälle mit zum Teil erheblichen Personen- und/oder Sachschäden verursacht. Zur Charakterisierung des Explosionsverhaltens dienen verschiedene, experimentell ermittelte Kenngrößen, die in die Gefährdungsbeurteilung einfließen.

Von Selle und Zehr wurde 1954 ein Verfahren vorgestellt, das die Berechnung der unteren Explosionsgrenze (UEG) eines Staubs aus dem Brennwert ( $H_S$ ) und der chemischen Zusammensetzung des Materials ermöglicht. Bei diesem Verfahren wird die Partikelgröße des Staubs nicht berücksichtigt, sie wird als infinitesimal klein angenommen [1]. Die notwendige Kenntnis der Zusammensetzung des Staubs erschwert die praktische Anwendung dieses Verfahrens. Bei vielen praktischen Fragestellungen im betrieblichen Explosionsschutz ist die genaue chemische Zusammensetzung des Stoffes nicht bekannt.

Darauf aufbauend beschrieb Schönewald 1971 ein empirisch validiertes Verfahren, das die Bestimmung der UEG aus dem Brennwert, ohne Kenntnis der chemischen Zusammensetzung erlaubt. Es wurden Funktionen zur Berechnung der UEG aus dem Brennwert für vier Substanzgruppen aufgestellt. Die Partikelgröße des Staubs wird auch hier als unendlich klein angenommen<sup>1</sup> [2]. Dieses Verfahren ist zur Bestimmung der UEG von Pulverlacken<sup>2</sup> in der DIN EN ISO 8130-4 genormt und findet so praktische Anwendung [3].

Ausgehend von den o. g. Modellen soll in dieser Arbeit untersucht werden, ob ein vereinfachtes Bestimmungsverfahren auch auf die Kenngrößen maximaler Explosionsüberdruck  $p_{max}$  und Kennwert der maximalen Druckanstiegsgeschwindigkeit  $k_{St}$  angewandt werden kann. Es ist bekannt, dass die Heftigkeit von Staubexplosionen mit abnehmender Partikelgröße zunimmt, dieser Umstand ist in zahlreichen Publikationen beschrieben [4...17]. Die Annahme unendlich kleiner Partikel würde auch hier dem worst-case entsprechen, allerdings würde das Explosionsverhalten vieler Staubproben so überbewertet werden. Daher sollen in dem Modell die Partikeleigenschaften des Staubs berücksichtigt werden. Der häufig zur Beschreibung der Partikelgröße verwendete Median der massenbezogenen Partikelgrößenverteilung  $x_{50,3}$  ist hierzu nur bedingt geeignet, weil er die Breite der Verteilung nicht berücksichtigt. Als Kenngröße wurde die spezifische Oberfläche ( $S_m$  bzw.  $S_v$ , siehe Abschnitt 5.2) des Staubs gewählt, da sowohl der Stoff- als auch der Wärmetransport während der Explosionsreaktion durch die Partikeloberfläche erfolgen.

---

<sup>1</sup> Diese Annahme spiegelt den kritischsten Fall wider und ist daher sicherheitstechnisch unbedenklich.

<sup>2</sup> In der DIN EN ISO 8130-4 wird der Begriff „untere Zündgrenze“ verwendet, er ist synonym zu UEG.

$S_m$  und  $S_V$  sind Summenmaße, die auch die Partikeln am Rand der Partikelgrößenverteilung erfassen.

Der Forschungsansatz dieses Projektes beruht auf der Annahme, dass  $p_{\max}$  eine thermodynamische Größe ist, die sich zunächst mit dem allgemeinen Gasgesetz beschreiben lässt:

$$p_{\max} = \frac{R}{V} \cdot [n_{\text{nach}} \cdot (T_0 + \Delta T) - n_{\text{vor}} \cdot T_0] \quad (1)$$

Darin sind  $n_{\text{nach}}$  und  $n_{\text{vor}}$  die Stoffmengen in der Gasphase nach und vor der Reaktion,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T_0$  die Ausgangstemperatur,  $\Delta T$  die Temperaturerhöhung durch die Verbrennungsreaktion und  $V$  das Behältervolumen. Die Änderung der Stoffmenge in der Gasphase hängt vom Reaktionsmechanismus ab. Es ist z. B. ein Unterschied, ob Sauerstoff und Kohlenstoff zu  $\text{CO}$  oder  $\text{CO}_2$  reagieren (Annahme: Kohlenstoff liegt nicht gasförmig vor):



Im ersten Fall reagiert als gasförmige Komponente ein Mol Sauerstoff zu einem Mol  $\text{CO}_2$ ; die Stoffmenge in der Gasphase ist ausgeglichen. Im zweiten Fall entstehen aus einem Mol Sauerstoff zwei Mol  $\text{CO}$ ; die Stoffmenge in der Gasphase steigt. Insbesondere bei Explosionen von Metallen können auch feste Oxide entstehen, wodurch die Stoffmenge in der Gasphase sinkt. Dieser Fall wird hier nicht weiter betrachtet.

Den wesentlichen Beitrag zur Druckentstehung einer Staubexplosion leistet die Temperaturerhöhung, die sich, unter Annahme adiabater Bedingungen, als Quotient von Wärmefreisetzung und Wärmeaufnahme ergibt:

$$\Delta T = \frac{m_{\text{verbrannt}} \cdot H_S}{m_{\text{Atmosphäre}} \cdot c_V} \quad (4)$$

Hier sind  $m_{\text{verbrannt}}$  die Masse verbrannten Staubs,  $m_{\text{Atmosphäre}}$  die Masse der Atmosphäre am Ende der Explosion und  $c_V$  die spezifische Wärmekapazität der Atmosphäre bei konstantem Volumen. Es ist zu beachten, dass  $c_V$  aufgrund der vorhandenen Verbrennungsgase und insbesondere aufgrund von unverbrannten Produktresten erheblich höher sein kann, als die spezifische Wärmekapazität von Luft.

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  einer chemischen Reaktion ist von der Konzentration  $c$  der Edukte abhängig. Allgemein berechnet sich die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion zweiter Ordnung (zwei Edukte) wie folgt:

$$\frac{v}{\frac{\text{mol}}{\text{s}}} = \frac{k}{\frac{1}{\text{s}} \cdot \left(\frac{\text{l}}{\text{mol}}\right)^{x+y-1}} \cdot \left[\frac{c_1}{\frac{\text{mol}}{\text{l}}}\right]^x \cdot \left[\frac{c_2}{\frac{\text{mol}}{\text{l}}}\right]^y \quad (5)$$

Darin ist  $k$  die Geschwindigkeitskonstante und  $x$ ,  $y$  sind die Reaktionsordnungen des jeweiligen Edukts. Diese geben den Einfluss der Konzentration jeder Komponente auf  $v$  wieder.

Für eine Staubexplosion wird hier der  $k_{\text{St}}$  als Repräsentant der Reaktionsgeschwindigkeit angesehen. Entsprechend der Annahme, dass die Explosionsreaktion von der Oberfläche  $S$  des Staubs abhängt, ergibt sich das folgende modellhafte<sup>3</sup> Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{k_{\text{St}}}{\frac{\text{bar} \cdot \text{m}}{\text{s}}} = \frac{k}{\frac{1}{\text{s}} \cdot \left(\frac{\text{l}}{\text{mol}}\right)^{x+y-1}} \cdot \left[\frac{S}{\text{m}^2}\right]^x \cdot \left[\frac{c_{\text{O}_2}}{\frac{\text{mol}}{\text{l}}}\right]^y \quad (6)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  errechnet sich mit der Arrhenius-Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (7)$$

Darin sind  $A$  der Frequenzfaktor<sup>4</sup>,  $E_A$  die Aktivierungsenergie der Reaktion,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Reaktionstemperatur. Es ergibt sich ein exponentieller Einfluss der Reaktionstemperatur auf  $k$  und somit auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Da eine Staubexplosion exotherm verläuft, findet eine Selbstbeschleunigung der Reaktion statt, die umso stärker ist, je größer die Energiefreisetzungsrates der Reaktion ist.

---

<sup>3</sup> Das Geschwindigkeitsgesetz dient der Veranschaulichung der zu Grunde liegenden Modellannahmen und nicht zur rechnerischen Bestimmung des  $k_{\text{St}}$ .

<sup>4</sup> Der Frequenzfaktor ist ein Maß für die wirksamen Stöße auf molekularer Ebene; er ist für die modellhaften Betrachtungen hier nicht von Bedeutung.

## 2 Zielstellung und methodisches Vorgehen

### 2.1 Ziel der Arbeit, Thesen

Die Ziele der Arbeit werden in den folgenden drei Hypothesen formuliert, an denen die Ergebnisse abschließend gemessen werden können:

1. Der maximale Explosionsüberdruck ( $p_{\max}$ ) und der Kennwert der maximalen Explosionsdruckanstiegsgeschwindigkeit ( $k_{St}$ ) eines Staubs steigen mit zunehmendem Brennwert ( $H_s$ ) des Materials an.
2. Der maximale Explosionsüberdruck ( $p_{\max}$ ) und der Kennwert der maximalen Explosionsdruckanstiegsgeschwindigkeit ( $k_{St}$ ) eines Staubs steigen mit zunehmender spezifischer Oberfläche des Staubs an.
3. Durch die Korrelation von Brennwert und spezifischer Oberfläche eines Staubs lassen sich die Kenngrößen  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  bestimmen.

Es ist nicht das Ziel dieser Arbeit, das Reaktionsverhalten einer Staubexplosion im Detail zu erklären. Der gewählte Ansatz wird nicht alle zu Grunde liegenden physikalisch-chemischen Vorgänge berücksichtigen können. Die Arbeit hat vielmehr einen anwendungsorientierten Forschungsansatz. Es soll geprüft werden, ob mit einem vereinfachten Verfahren die sicherheitstechnischen Kenngrößen mit einer Genauigkeit bestimmt werden können, die den Anforderungen der Explosionsschutzpraxis genügt.

### 2.2 Methodische Vorgehensweise

Um den Forschungsstand in den o. g. Bereichen der Explosionsschutzforschung zu erfassen, wurde vor der experimentellen Untersuchung eine Literaturrecherche durchgeführt.

Die in 2.1 genannten Ziele sollen durch eine experimentell-empirische Untersuchung erreicht werden. Mittels induktiver Schlussweise soll aus den erzeugten Datensätzen auf ein Modell geschlossen werden. Dabei sind auch die Grenzen des Modells zu identifizieren.

Zugunsten der anwendungsorientierten Forschung im betrieblichen Arbeitsschutz wurden Stäube aus Betrieben unterschiedlicher Branchen, die bei verschiedenen Prozessen anfallen, untersucht (siehe Kapitel 6).

Zusätzlich wurde an ausgewählten Stäuben definierter chemischer Zusammensetzung gezielt der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf das Explosionsverhalten untersucht (siehe Kapitel 7). Hier wurden zusätzlich durch Messung der Zusammensetzung der Gasatmosphäre nach der Explosion die Umsätze von atmosphärischem Sauerstoff und Brennstoff bestimmt.

### 3 Rechtliche und methodische Einordnung

#### 3.1 Rechtliche Grundlagen

Die Systematik der für den Explosionsschutz relevanten Regelwerke wird dargestellt. Die jeweiligen hier genannten Regularien basierten zur Zeit ihrer Entstehung teilweise auf anderen, zum jeweiligen Zeitpunkt gültigen Rechtsakten. Hier soll eine grundsätzliche Übersicht über die Rechtssystematik gegeben werden. Es wird daher Bezug auf die Rechtsakte genommen, die zurzeit in der jeweiligen Ebene gültig sind. Historische Dokumente werden zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht berücksichtigt.

Den Grundsätzlichen Rahmen für den betrieblichen Arbeitsschutz in der Europäischen Union (EU) legt der Artikel 153 des Vertrages über die Arbeitsweise der Europäischen Union (AEUV) fest. Dieser ermöglicht es dem Europäischen Parlament und dem Europäischen Rat, in Richtlinien Mindeststandards zur Verbesserung von Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Arbeit in den Mitgliedsstaaten zu erlassen. Es wird explizit drauf verwiesen, dass es den Mitgliedsstaaten frei steht, bei der Umsetzung der entsprechenden Richtlinien ein höheres Schutzniveau zu verwirklichen [4]. Auf dieser Grundlage beruht die Richtlinie 89/391EWG, die sogenannte „Rahmenrichtlinie-Arbeitsschutz“. Sie verpflichtet die Arbeitgeber dazu, durch eine Gefährdungsbeurteilung die bei der Arbeitsausführung bestehenden Gefährdungen zu ermitteln, zu bewerten und nötigenfalls geeignete Schutzmaßnahmen zu treffen [5]. Die Umsetzung der Richtlinie in deutsches Recht erfolgte durch das Arbeitsschutzgesetz (ArbSchG) [6].

Zur Umsetzung der Rahmenrichtlinie-Arbeitsschutz wurde die Richtlinie 99/92/EG, auch als „ATEX-Betriebsrichtlinie“ oder „ATEX 137“ bekannt, erlassen. Sie befasst sich mit dem Schutz von Arbeitnehmern vor explosionsfähigen Atmosphären [7]. Ihre Umsetzung in deutsches Recht erfolgt in der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) [8].

Die o. g. Verordnungen werden durch „Technische Regeln für Betriebssicherheit“ (TRBS) bzw. „Technische Regeln für Gefahrstoffe“ (TRGS) weiter konkretisiert. Für den Bereich der Gefährdungen durch explosionsfähige Atmosphären sind die TRBS 2152 mit ihren Teilen 1-4 relevant<sup>5</sup> [9...13]. In ihnen werden Hinweise zur Durchführung von Gefährdungsbeurteilungen in Hinblick auf Explosionsgefährdungen gegeben.

Zur weiteren Konkretisierung unterhalb der technischen Regeln können z. B. Normen oder Arbeitshilfen von Unfallversicherungsträgern, Verbänden oder Behörden herangezogen werden. Eine solche Norm ist z. B. die VDI-Richtlinie 2263-1. Diese beschreibt Methoden zur Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrößen von Stäuben [9]. U. a. sind darin auch die in dieser

---

<sup>5</sup> Die TRBS 2152, 2152-1 und 2152-2 sind jeweils identisch mit der TRGS 720, 721 und 722.

Arbeit behandelten Kenngrößen beschrieben. Eine detailliertere Beschreibung der Bestimmungsverfahren findet sich in DIN EN 14034, Teile 1-3 [15...17]. Zu beachten ist, dass die Anwendbarkeit von Normen im Bereich des betrieblichen Arbeitsschutzes durch den Anwender zu prüfen ist. Einen Rechtsakt zur Begründung einer Konformitätsvermutung gibt es, im Gegensatz zur Produktsicherheit (s. u.), nicht. Die Rechtssystematik des betrieblichen Arbeitsschutzes ist in Abbildung 1 dargestellt.

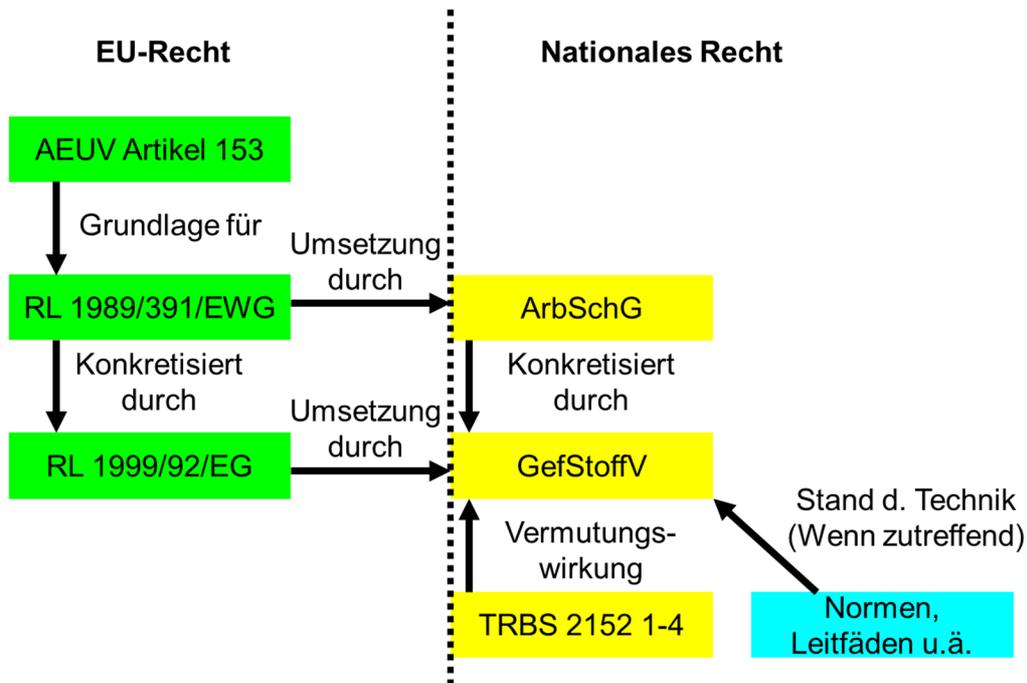


Abbildung 1: Rechtssystematik betrieblicher Arbeitsschutz.

Werden im Bereich explosionsfähiger Atmosphären Geräte oder Schutzsysteme verwendet, so müssen diese gewisse Sicherheitsanforderungen erfüllen. Grundlage hierfür ist der Artikel 114 des AEUV. Auf dieser Grundlage werden EU-weit gültige Rechtsakte erlassen, die die Mindestanforderungen an Produkte in Hinblick auf Sicherheit und Gesundheitsschutz definieren. Um den freien Warenverkehr in der EU nicht zu erschweren, dürfen diese Anforderungen durch die Mitgliedsstaaten nicht verschärft werden [4].

Ein solcher Rechtsakt ist die Richtlinie 2001/95/EG über die allgemeine Produktsicherheit [10]. Diese Richtlinie ist durch das Produktsicherheitsgesetz (ProdSG) in deutsches Recht umgesetzt worden [11]. Die Richtlinie 2014/34/EU konkretisiert die Produktsicherheitsrichtlinie in Hinblick auf Geräte zur Verwendung in explosionsfähigen Atmosphären [12]. Die Umsetzung in deutsches Recht geschieht durch die elfte Verordnung zum Produktsicherheitsgesetz (11. ProdSV, „Explosionsschutzverordnung“) [13].

Im Bereich der Produktsicherheit nehmen Normen eine besondere Position ein. Normen werden von privatwirtschaftlichen Unternehmen, z. B. dem DIN oder dem CEN, herausgegeben und entfalten daher zunächst keine Rechtskraft. Werden sie jedoch durch die Europäische Kommission

im Amtsblatt der EU veröffentlicht, handelt es sich um sogenannte „harmonisierte Normen“. Wird eine solche Norm auf ein Produkt angewendet, kann davon ausgegangen werden, dass es in den in der Norm behandelten Aspekten den Anforderungen der jeweiligen Richtlinie genügt (Konformitätsvermutung) [12]. Die Anwendung der Normen ist nicht verbindlich, Alternativverfahren dürfen verwendet werden. Die Anwendung von Normen ist allerdings in der Praxis ein sehr verbreiteter Weg. Die DIN EN 13034, Teile 1-3, sind harmonisierte Normen [14]. Die Rechtssystematik der Produktsicherheit ist in Abbildung 2 dargestellt.

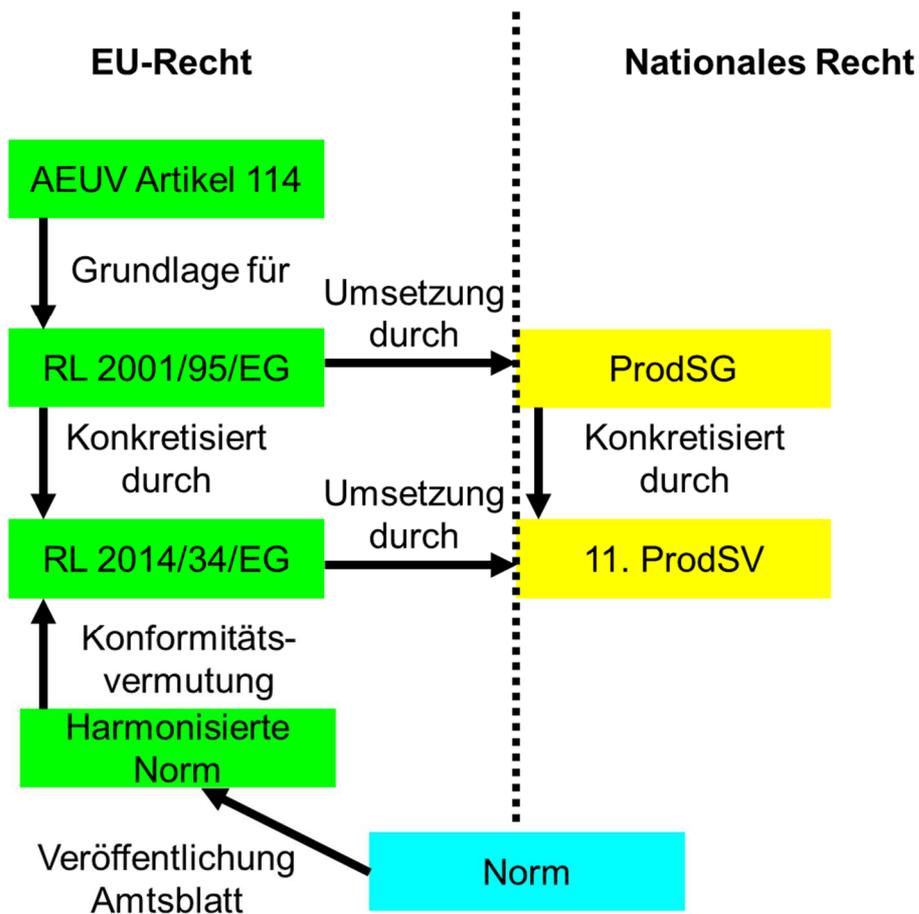


Abbildung 2: Rechtssystematik Produktsicherheit.

Eine Betrachtung in Hinblick auf das Gefahrstoffrecht geschieht hier bewusst nicht. Die hier betrachteten Kenngrößen haben keine Relevanz für die Einstufung eines Stoffes als Gefahrstoff. Weiterhin sind viele der betrachteten Stoffe, wie Lebens- und Arzneimittelstoffe sowie Stoffe mit Abfallcharakter (z. B. Schleifstaub), nicht vom Chemikaliengesetz erfasst.

### 3.2 Rangfolge der Risikominderung

Von Kahl wird eine Gestaltungsrangfolge vorgeschlagen, die die Nutzung von bis zu sechs Freiheitsgraden bei der Gestaltung von Systemen in Bezug auf ihre Sicherheit zulässt (siehe Abbildung 3) [15].

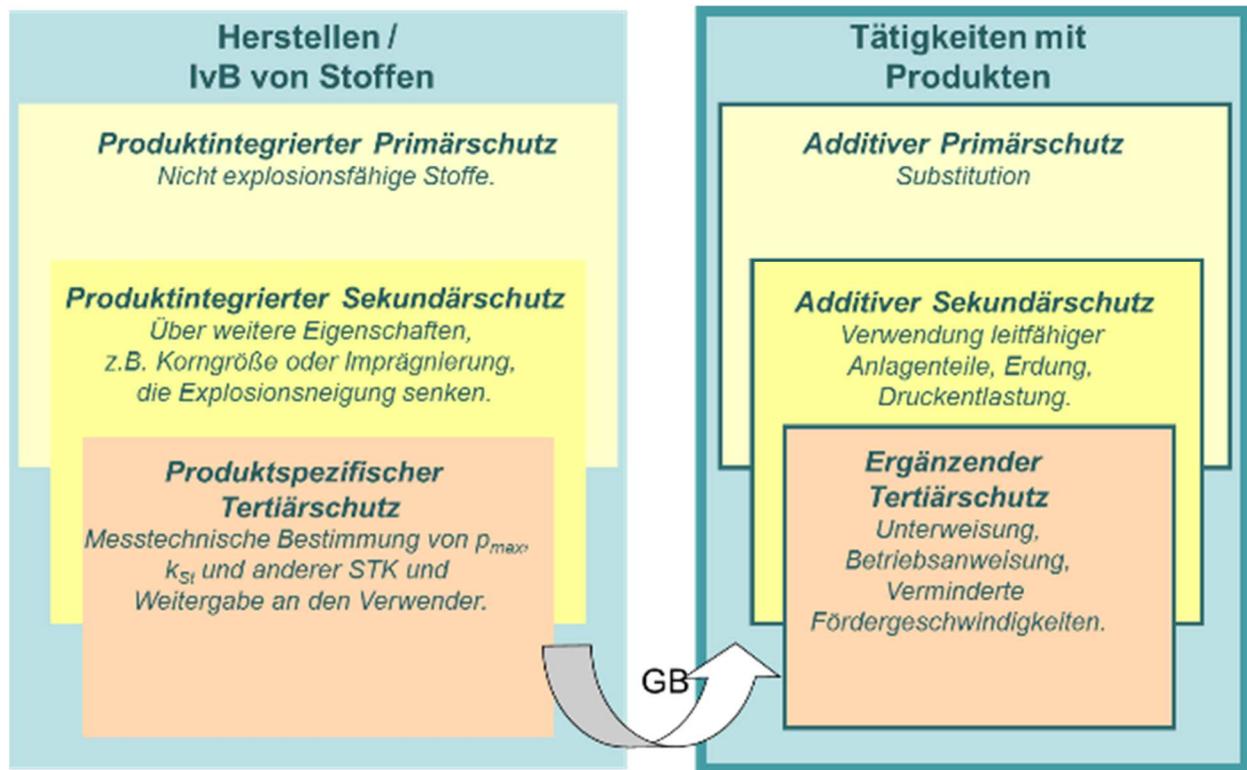


Abbildung 3: Gestaltungsrangfolge der Risikominderung nach [15], Anpassung an Explosionschutz durch Autor (GB: Gefährdungsbeurteilung).

Der produktintegrierte Primärschutz ist die wirksamste Schutzmaßnahme. Durch ihn wird der Gefährdungsfaktor komplett eliminiert [15]. In Bezug auf den Staub-Explosionsschutz würde dies bedeuten, eine Substanz zu verwenden, die aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften nicht explosionsfähig ist.

Beim produktintegrierten Sekundärschutz wird ein Produkt, welches in Bezug auf einen bestimmten Gefährdungsfaktor nicht inhärent sicher ist, durch weitere geeignete Schutzmaßnahmen ergänzt. So trägt das Produkt zwar noch das Potenzial einer Gefährdung in sich, die Schutzmaßnahmen begrenzen die Gefährdung aber auf ein sicheres Maß. Das Schutzniveau ist hier bereits niedriger, als beim produktintegrierten Primärschutz, weil die additiv getroffenen Maßnahmen versagen oder umgangen werden können [15]. Eine sekundäre Schutzmaßnahme für den Staubexplosionsschutz wäre z. B. die Verwendung von gröberen Materialien oder die Erhöhung der Materialfeuchte.

Der produktspezifische Tertiärschutz ist rein deskriptiv. Hier werden die Gefährdungen, die ein Produkt auch nach Anwendung der vorher gehenden Schutzmaßnahmen noch aufweist, ermittelt, ggf. quantifiziert und an den Anwender des Produktes weiter gegeben [15]. In diesem Gestaltungsrang liegt die hier behandelte Ermittlung sicherheitstechnischer Kenngrößen.

Durch die Gefährdungsbeurteilung (GB) erfolgt die Verbindung zwischen produktspezifischen und betrieblichen Schutzmaßnahmen. Der additive Primärschutz ist eine Schutzmaßnahme, die

bei der Verwendung eines Arbeitsmittels oder -stoffes zu treffen ist. Hier wird für die Verwendung das Produkt ausgewählt, bei dem das Gefährdungspotenzial für die vorliegende Anwendung am geringsten ist. Hierzu dienen die Informationen des produktspezifischen Tertiärschutzes [15]. Für die hier diskutierte Thematik bedeutet das, bei der Verwendung staubförmiger Produkte drauf zu achten, dass diese durch Maßnahmen des produktintegrierten Primär- und Sekundärschutzes möglichst wenig zu Staubexplosionen neigen.

Maßnahmen des additiven Sekundärschutzes sind solche, die auf betrieblicher Seite getroffen werden, um das Wirksamwerden der dem Produkt eigenen Gefährdungspotenziale zu verhindern oder zu vermindern. Sie sind von den jeweiligen Gegebenheiten und Verwendungsbedingungen eines Produktes abhängig und können daher nicht in das Produkt integriert werden [15]. Für den Staubexplosionsschutz sind dies beispielsweise die druckfeste Konstruktion von Apparaten oder die Verwendung von Explosionsunterdrückungsanlagen.

Unter dem ergänzenden Tertiärschutz sind organisatorische und personenbezogene Maßnahmen zusammen gefasst. Da sie vom Verhalten der Beteiligten abhängen, relativ leicht umgangen werden können und oft nicht gleichzeitig für alle betroffenen Personen wirken, ist ihr Schutzniveau niedrig [15]. Beispielhaft seien hier die Information der Beschäftigten durch Unterweisungen und Betriebsanweisungen oder die Einteilung von explosionsgefährdeten Bereichen in Zonen genannt.

## 4 Kenntnisstand

### 4.1 Literaturrecherche

Die Literaturrecherche zielte auf Quellen, die sich mit dem Einfluss der thermochemischen Stoffeigenschaften sowie auf den Einfluss der Partikelgröße bzw. Stauboberfläche auf das Explosionsverhalten befassen. Bezüglich der Partikeleigenschaften fanden sich reichlich Veröffentlichungen, die entweder diesen Aspekt selbst zum Gegenstand haben, oder ihn als Randbedingung behandeln [24...36, 38]. Dass in dieser Hinsicht die spezifische Oberfläche ein wesentlicher Einflussfaktor sei, klingt in vielen Quellen an. Explizite Aussagen zu diesem Aspekt finden sich seltener, z. B. bei Castellanos et al., die herausstellen, dass eine oberflächenbezogene Partikelcharakterisierung im Kontext des Explosionsschutzes sinnvoller ist als die Verwendung anderer Größenarten [16].

Weit weniger umfänglich ist die Betrachtung thermodynamischer Eingangsgrößen. Arbeiten, die den Brennwert mit dem Explosionsverhalten in Zusammenhang bringen, konnten nicht identifiziert werden. In einzelnen Quellen werden andere thermische Größen betrachtet, wie z. B. der Siedepunkt und die Verdampfungsenthalpie u. a. bei Gao et al. [17].

### 4.2 Sicherheitstechnische Kenngrößen brennbarer Stäube

In Hinblick auf den Explosionsschutz werden Stäube anhand der sicherheitstechnischen Kenngrößen nach Tabelle 1 charakterisiert. Im Weiteren werden ausschließlich  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  betrachtet.

Das Verfahren zur Bestimmung von  $p_{\max}$ ,  $k_{St}$  sowie UEG ist in Abschnitt 5.1 beschrieben. In diesem Abschnitt sollen die Kenngrößen sowie alternative Ansätze zur Bestimmung der Reaktionsstärke von Staubexplosionen kritisch diskutiert werden.

Der  $p_{\max}$  kann in Anordnungen mit verschiedenen Versuchsparametern ohne große Abweichungen zwischen den Ergebnissen bestimmt werden [18]. Der  $k_{St}$  ist in größerem Maße von den Versuchsbedingungen abhängig. Ein Versuch, bei dem  $k_{St}$  allein von den Eigenschaften der Staubprobe abhängt, müsste die folgenden Bedingungen erfüllen [19]:

- Die Explosion kann sich sphärisch ausbreiten.
- Die Flammendicke ist vernachlässigbar im Verhältnis zum Behälterradius.
- Die Verbrennungsgeschwindigkeit bleibt während der gesamten Explosion konstant.
- Die Zündquelle ist punktförmig in der Mitte des Behälters und hat einen vernachlässigbaren Energieeintrag.

*Tabelle 1: Sicherheitstechnische Kenngrößen aufgewirbelter Stäube.*

Kenngröße	Bestimmungsverfahren
Explosionsfähigkeit	Hartmann-Apparatur oder geschlossene Apparatur (VDI 2263-1 [9]) <sup>6</sup>
Untere Explosionsgrenze (UEG)	Geschlossene Apparatur (DIN EN 14034-3 [20])
Maximaler Explosionsüberdruck ( $p_{\max}$ )	Geschlossene Apparatur (DIN EN 14034-1 [21])
Kenngröße der Druckanstiegsgeschwindigkeit ( $k_{St}$ )	Geschlossene Apparatur (DIN EN 14043-2 [22])
Zündtemperatur der Staubwolke	BAM-Ofen oder Ofen nach Godbert-Greenwald (GG-Ofen) (DIN EN 50281-2-1 [23]) <sup>6</sup>
Mindestzündenergie	Ähnlich Hartmann-Apparatur (DIN EN 13821 [24])
Sauerstoffgrenzkonzentration	Geschlossene Apparatur (DIN EN 14034-4 [25])

Es wurde von einer Reihe von Autoren dargelegt, dass es bei real auftretenden Staubexplosionen zu Abweichungen von diesen Bedingungen kommen kann. So können insbesondere bei langsam brennenden Stäuben in der 20 l-Kugel Flammendicken auftreten, die signifikant im Vergleich zum Behälterradius sind [19]. Die Turbulenz der Atmosphäre wird ausschließlich über die konstante Zündverzögerungszeit definiert, der tatsächliche Turbulenzgrad ist unbekannt [41, 43, 44]. Dies trägt dazu bei, dass kleinere  $k_{St}$  größere Unsicherheitsbereiche aufweisen (siehe Abschnitt 5.1).

Es ist zu beachten, dass die präzise Beschreibung der physikalisch-chemischen Vorgänge während der Explosionsreaktion nicht der Zweck des  $k_{St}$  ist. Er ist vielmehr eine empirische Kenngröße, die im Zusammenhang mit den darauf abgestimmten Verfahren zur Auslegung von Schutzmaßnahmen (z. B. Berechnung von Entlastungsflächen nach DIN EN 14491 [26]) interpretiert werden muss. Im Kontext dieser Rahmenbedingungen ist der  $k_{St}$  eine geeignete Größe, um die Explosionsheftigkeit einer Staubexplosion zu beschreiben.

Als mögliche alternative Größe zur Bestimmung der Explosionsheftigkeit wird die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit angesehen. Da hier der Einfluss der Turbulenz auf den Reaktionsablauf entfällt, träte der Einfluss der Stoff- und Partikeleigenschaften in den Vordergrund [18]. Übersichten über die verfolgten Ansätze finden sich z. B. bei Krause [18] und Eckhoff [27]. Zur experimentellen Bestimmung der laminaren Verbrennungsgeschwindigkeit werden dabei vor allem Brennerflammen und vertikale Rohrstrecken verwendet. Bei beiden Anordnungen ist das Erzeugen einer laminaren Flamme sehr schwierig, wobei auch laminare Strömungen einen Einfluss

<sup>6</sup> Mit der prEN ISO 80079-20-2 liegt ein internationaler Normentwurf vor [70].

auf die Verbrennungsreaktion ausüben [18]. Durch Konvektion (Brennerflammen) bzw. Wärmeableitung an der Apparaturwand (Rohrstrecken) gelingt es nicht, in den Versuchsanordnungen adiabate Bedingungen sicherzustellen. Die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit selbst ist noch Gegenstand weiterer Forschung und kann nicht in validen Verfahren bestimmt werden.

Um die erhaltenen Daten an einer Referenz interpretieren zu können, wurden die Häufigkeitssummen und Quantile von  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  der organischen Stäube aus der GESTIS-Staub-Ex Datenbank (N=1908) ermittelt [28]. Die Häufigkeitssumme von  $p_{\max}$  ist in Abbildung 4 dargestellt.

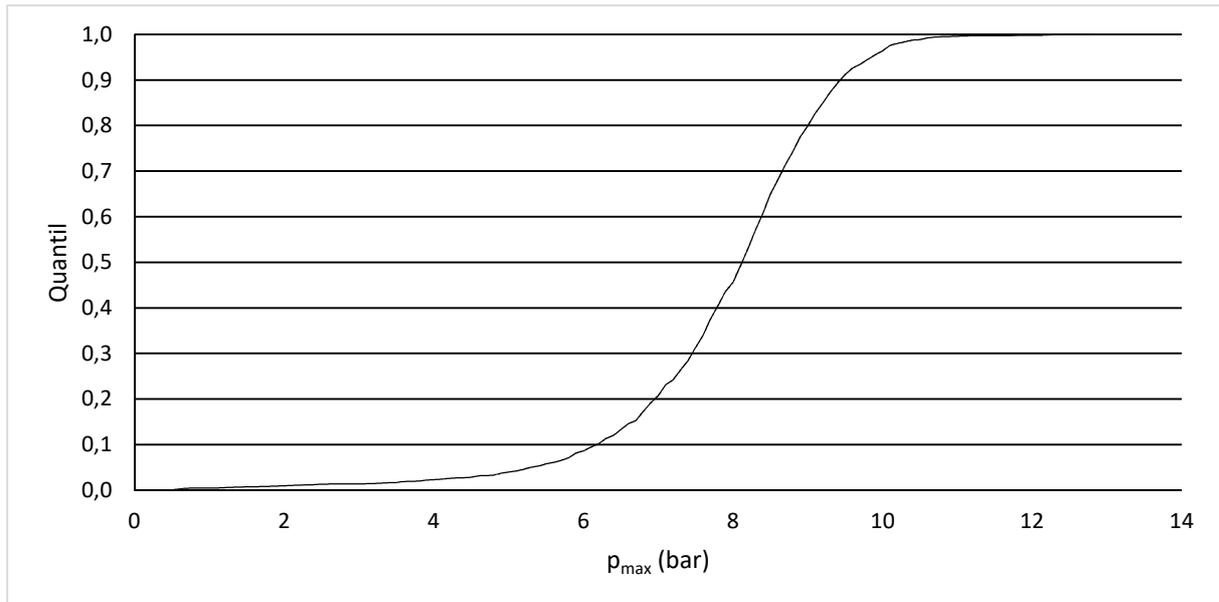


Abbildung 4: Häufigkeitssumme des maximalen Explosionsüberdrucks  $p_{\max}$  in der GESTIS-Staub-Ex-Datenbank.

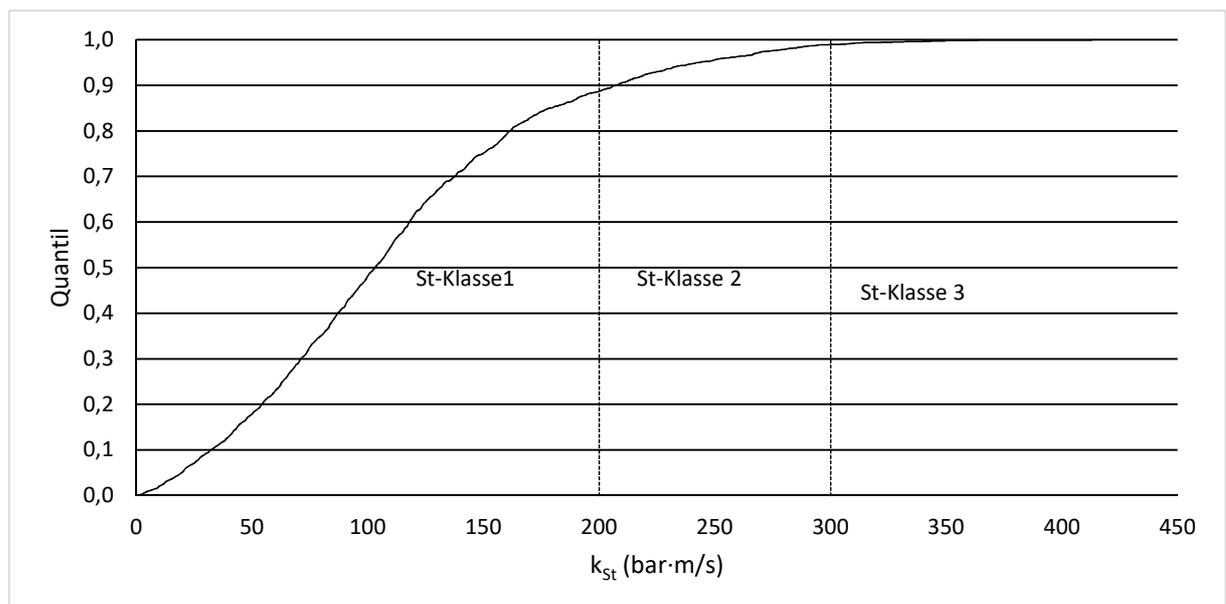


Abbildung 5: Häufigkeitssumme des  $k_{St}$ -Wertes in der GESTIS-Staub-Ex-Datenbank (St-Klasse: Staubexplosionsklasse).

Das 5 %-Quantil des  $p_{\max}$  liegt bei ca. 5,3 bar, der Median bei ca. 8,2 bar und das 95 %-Quantil bei ca. 9,9 bar [28]. Die Häufigkeitssumme der  $k_{St}$  findet sich in Abbildung 5. Für den  $k_{St}$  liegen das 5 %-Quantil, der Median und das 95 %-Quantil bei jeweils ca. 20 bar·m/s, 104 bar·m/s und 244 bar·m/s [28].

Stäube werden nach ihrem  $k_{St}$  in die Staubexplosionsklassen (St-Klassen) nach Tabelle 2 gruppiert [9].

*Tabelle 2: Zusammenhang zwischen  $k_{St}$ -Wert und Staubexplosionsklasse (St-Klasse).*

$k_{St}$ (bar·m/s)	St-Klasse
>0...200	1
>200...300	2
>300	3

Die Einteilung von Stäuben in St-Klassen wird z. B. bei der Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen nach VDI 3673-1 verwendet [29]. Aus Abbildung 5 ist ersichtlich, dass ca. 89 % der organischen Stäube zur St-Klasse 1 und weitere 10 % zur St-Klasse 2 gehören.

### 4.3 Modellhafte Erklärung von Staubexplosionen

Eine Staubexplosion ist ein komplexer Vorgang, der durch die Stoffeigenschaften des Brennstoffs, Stoff- und Wärmetransportvorgänge sowie die Strömungsbedingungen beeinflusst wird [18]. Eine vollumfängliche physikalisch-chemische Analyse und Prognose dieser Vorgänge ist aktuell nicht möglich.

Der Verlauf einer Staubexplosion kann modellhaft in drei Zonen unterteilt werden: In der Aufheizzone werden die Partikel aufgeheizt und setzen durch Pyrolyse oder Verdampfung brennbares Gas frei. In der Verbrennungszone kommt es zur Verbrennung des Gases in einer homogenen Reaktion. In der abschließenden Konvektionszone liegt eine erwärmte Atmosphäre aus Verbrennungsgasen, unverbranntem Brennstoffstaub sowie festen Verbrennungsrückständen (z. B. Asche) vor [30]. Die Ansicht, dass die Verbrennungsreaktion in der Gasphase abläuft, wird von einer Reihe von Autoren vertreten [27, 28, 33, 49, 50...53]. Cashdollar et al. haben experimentell an Kohlen mit unterschiedlichen Gehalten flüchtiger Bestandteile nachgewiesen, dass die heterogene Feststoffverbrennung bei Staubexplosionen eine untergeordnete Rolle spielt. Der „fixierte Kohlenstoff“ (wörtlich: „fixed carbon“) trägt wenig bis gar nicht zur Explosionsreaktion bei [31]. Diese Arbeitsgruppe hat anhand von Simulationen dargestellt, dass auch Metalle bei Explosionen in der Gasphase reagieren [32]. Nach einem Modell von Di Benedetto et al. können drei weitere Teilschritte des Verbrennungsvorgangs differenziert werden, die der Gasphasenverbrennung vorgelagert sind. Für die Erwärmung der Partikel sind der Wärmeübergang an der Partikeloberfläche und die Wärmeleitfähigkeit im Korn zu beachten. Erst wenn die Partikel vollständig erwärmt sind, finden die chemische Reaktion der Gasfreisetzung und anschließend die

Gasverbrennung statt. Entsprechend der chemischen und partikeltechnischen Eigenschaften des Staubs können dabei unterschiedliche Teilschritte (Wärmeübergang, -leitung, Gasfreisetzung) geschwindigkeitsbestimmend sein [30, 51].

Der Druckanstieg einer Staubexplosion wird im Wesentlichen durch die wärmebedingte Ausdehnung der Gasphase verursacht und lässt sich näherungsweise mit dem allgemeinen Gasgesetz beschreiben (siehe Kapitel 1).

## 5 Messtechnik und Fehlerbetrachtung der Kenngrößen

### 5.1 Bestimmung der Explosionskenngrößen

#### 5.1.1 Bestimmungsverfahren

Die Bestimmung von  $p_{\max}$ ,  $k_{St}$  und UEG erfolgt gemäß DIN EN 14034, Teile 1-3<sup>7</sup> [15...17]. Die Norm-Prüfeinrichtung ist der 1 m<sup>3</sup>-Behälter, als Alternativapparatur ist die 20 l-Kugel validiert. Diese wird aufgrund des geringeren experimentellen Aufwands häufig für die Bestimmung der Kenngrößen verwendet, so auch in diesem Projekt. Daher beschränkt sich die Beschreibung des Messverfahrens hier auf diese Prüfeinrichtung.

Ein beispielhafter Überdruckverlauf einer Staubexplosion in der Versuchsapparatur ist in Abbildung 6 dargestellt. Der Behälter wird zunächst auf einen Relativdruck von -0,6 bar evakuiert. So wird erreicht, dass nach dem Einströmen von Luft durch den Dispergiervorgang atmosphärische Bedingungen herrschen. Anschließend wird das Einlassventil geöffnet. Das einströmende Staub/Luft-Gemisch führt zu einem Druckanstieg bis zum Umgebungsdruck. Mit einer definierten Zündverzögerungszeit (60 ms nach Beginn des Druckanstiegs durch den Dispergiervorgang) wird das Staub/Luft-Gemisch gezündet. Durch die Explosionsreaktion steigt der Druck. Nach dem Erreichen eines Maximums fällt der Druck aufgrund von Abkühleffekten ab.

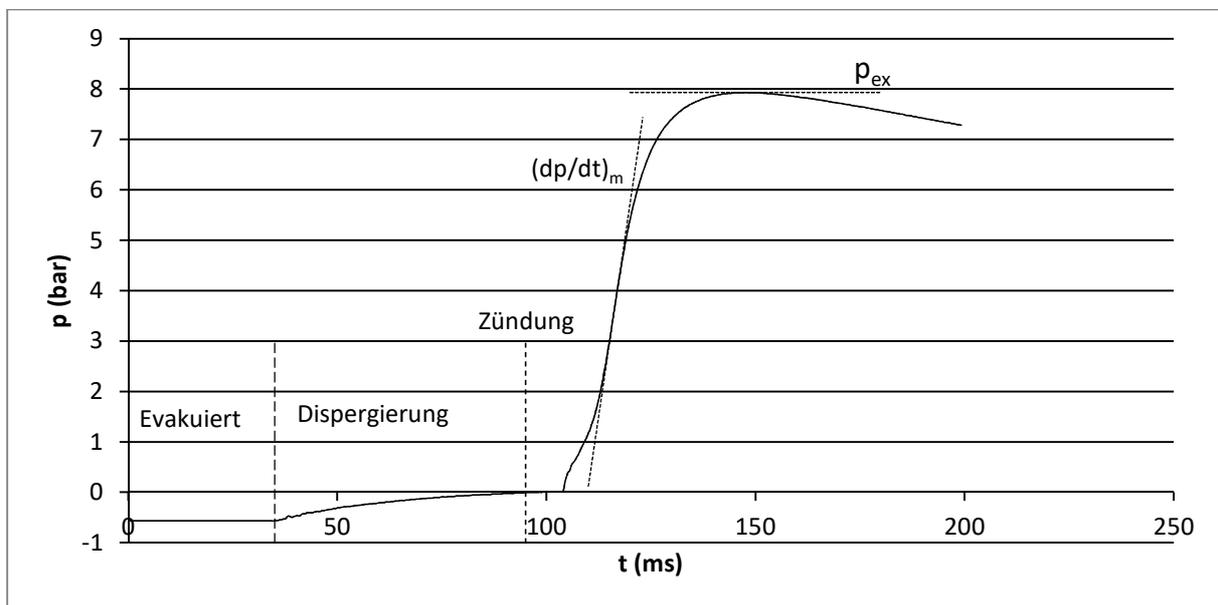


Abbildung 6: Typischer zeitlicher Überdruckverlauf einer Staubexplosion mit dem Explosionsüberdruck  $p_{ex}$  und dem maximalen zeitlichen Druckanstieg  $(dp/dt)_m$ .

<sup>7</sup> Der Teil 4 beschreibt die Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration und wird hier nicht betrachtet.

Die Punkte zur Bestimmung der STK sind das Maximum der Kurve und die Steigung im Wendepunkt. Das Maximum der Kurve  $p_{ex}$  gibt den Überdruck der Explosionsreaktion an. Dieser Wert ist in der 20 l-Kugel von Abkühlereffekten an der Kugelwand bzw. der Druckäußerung der chemischen Zünder beeinflusst. Durch Korrektur des  $p_{ex}$  um diese Effekte ergibt sich der Explosionsüberdruck der Staubexplosion  $p_m$ . Ist  $p_{ex} > 5,5$  bar wird das Ergebnis um die Abkühlereffekte durch die Kugelwand korrigiert [33]:

$$\frac{p_m}{bar} = 0,775 \cdot \left( \frac{p_{ex}}{bar} \right)^{1,15} \quad (8)$$

Für  $p_{ex} < 5,5$  bar wird die Druckäußerung der chemischen Zünder<sup>8</sup>  $p_{ci}$  wie folgt berücksichtigt [33]:

$$p_m = \frac{5,5 \cdot (p_{ex} - p_{ci})}{(5,5 - \frac{p_{ci}}{bar})} \quad (9)$$

In der Apparatedokumentation der 20 l-Kugel finden sich keine Informationen für den Fall  $p_{ex} = 5,5$  bar. Beide Korrekturrechnungen, Formeln (8) und (9), liefern in diesem Fall einen  $p_m = 5,5$  bar (bei  $p_{ci} = 1,6$  bar). Es ist daher davon auszugehen, dass bei  $p_{ex} = 5,5$  bar keine Korrektur erfolgt.

Zur Charakterisierung des Staubs wird  $p_{max}$  als Maximum von  $p_m$  durch die Variation der Staubkonzentration über einen breiten Bereich (s. u.) ermittelt.

Die Steigung der Wendetangente gibt die maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit  $(dp/dt)_m$  der Explosionsreaktion an. Auch hier wird für die Staubprobe  $(dp/dt)_{max}$  als Maximum von  $(dp/dt)_m$  über einen breiten Konzentrationsbereich ermittelt [33].

Der  $(dp/dt)_m$  ist vom Volumen der Versuchsanlage abhängig, er nimmt mit zunehmendem Behältervolumen ab. Um die Werte aus verschiedenen Apparaturen vergleichen zu können, werden diese mit dem kubischen Gesetz auf das Volumen von 1 m<sup>3</sup> normiert:

$$\frac{k_m}{\frac{bar \cdot m}{s}} = \sqrt[3]{\frac{V}{m^3}} \cdot \frac{(dp/dt)_m}{\frac{bar}{s}} \quad (10)$$

---

<sup>8</sup> Für 10 kJ-Zünder:  $p_{ci} = 1,6$  bar [50].

Der normierte Wert von  $(dp/dt)_{\max}$  wird als  $k_{St}$  bezeichnet<sup>9</sup>. Bei Stäuben mit einem niedrigen  $k_{St}$  kann es vorkommen, dass ein weiterer Wendepunkt im Bereich des Zündersignals eine größere Steigung aufweist und diese durch die Auswertesoftware als  $(dp/dt)_m$  interpretiert wird (siehe Abbildung 7). Hier muss der Wert durch visuelles Anlegen der Tangente oder Differenzieren der Druck-Zeit-Kurve korrigiert werden, um den  $(dp/dt)_m$  des Staubs zu erhalten.

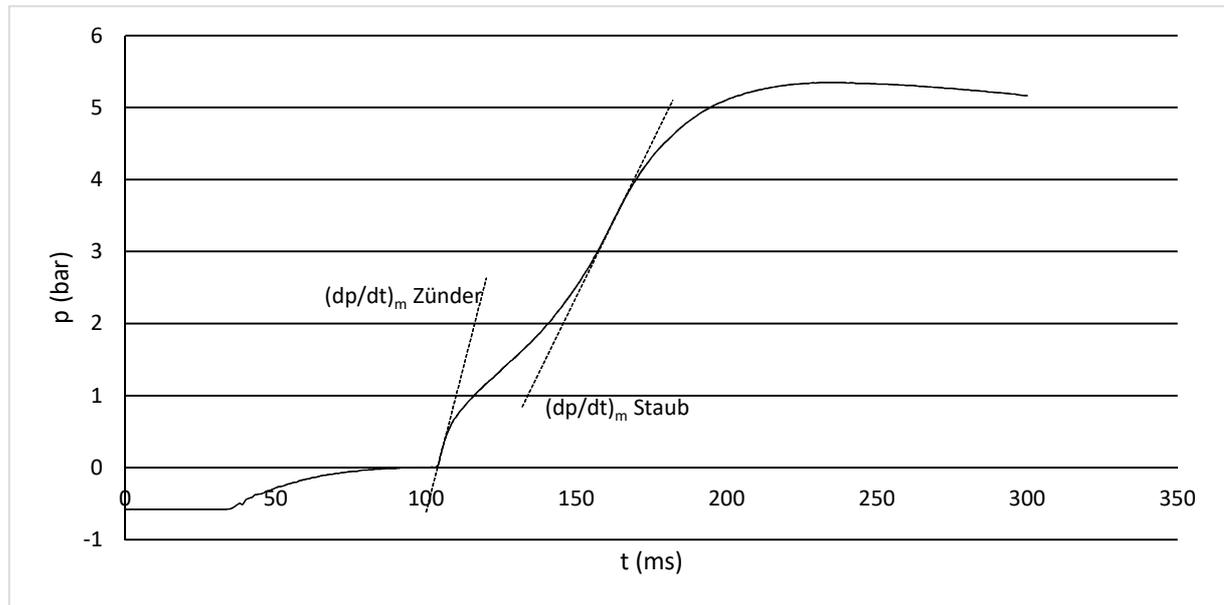


Abbildung 7: Maximale zeitliche Druckerhöhung  $((dp/dt)_m)$  von Zünder und Staubexplosion.

### 5.1.2 Versuchsanlage 20 I-Kugel

Der schematische Aufbau der 20 I-Kugel (Fa. Kühner AG) ist in Abbildung 8 dargestellt.

Der kugelförmige Reaktionsbehälter aus Edelstahl wird mit einem Wassermantel temperiert ( $T=20\text{ °C}$ ). An der Unterseite ist der Reaktionsbehälter über ein elektro-pneumatisches Schnellöffnungsventil mit dem Staubvorratsbehälter verbunden. Die Pralldüse dient der Verteilung des Staub-Luft-Gemischs im Prüfraum. Durch den Bajonettdeckel verlaufen zwei Elektroden, die den chemischen Zünder im Zentrum des Reaktionsraums aufnehmen und den elektrischen Zündimpuls übertragen. Die Steuereinheit KSEP 310, Fa. Kühner AG (in Abbildung 8 nicht dargestellt) steuert die Druckluft zur Befüllung des Staubvorratsbehälters sowie zur Betätigung des Schnellöffnungsventils. Ferner enthält sie einen Filter zum Schutz der Vakuumpumpe vor Verschmutzungen. Das piezoelektrische Messprinzip der Druckaufnehmer (Typ 701A, Fa. Kister) ermöglicht die Messung des Druckverlaufs mit einer Abtastzeit von 0,2 ms bei einer Auflösung von 10 mbar. Das Signal der Druckaufnehmer wird an der Mess- und Steuereinheit KSEP 332, Fa. Kühner AG (in Abbildung 8 nicht dargestellt) verstärkt und digitalisiert. Außerdem

<sup>9</sup> Der Index „St“ steht für Staub.

steuert diese Einheit die Ventile an und löst den Zündimpuls aus. Das Druckmesssystem arbeitet als Sicherung gegen Fehlmessungen und zur Selbstkontrolle mit zwei völlig unabhängigen Messkanälen (Kontrolle des Messablaufs: s. u.). Die Eingabe der Versuchsparameter und Auswertung der Ergebnisse erfolgt mit einem an die KSEP 332 angeschlossenen PC [33].

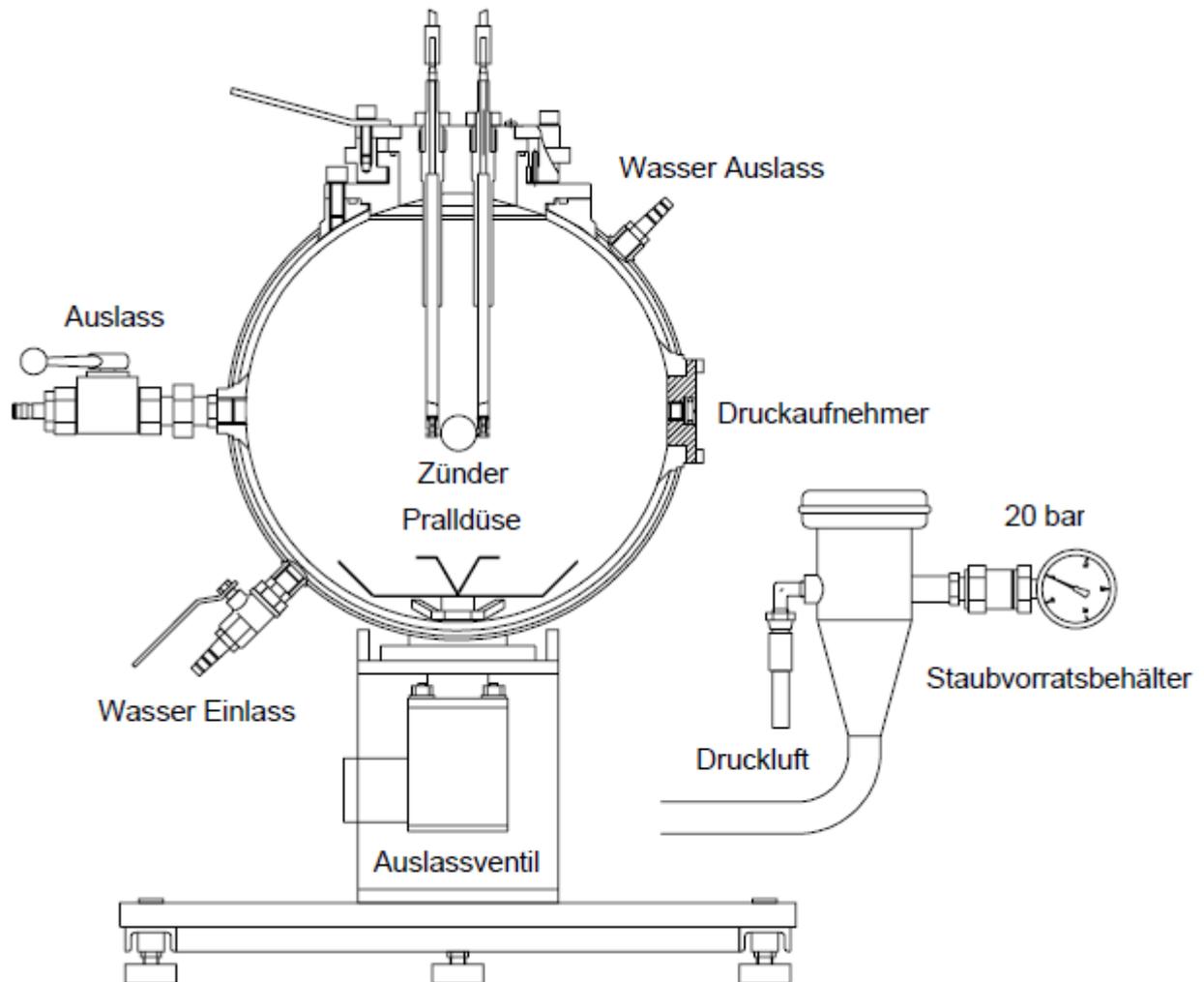


Abbildung 8: Schematische Darstellung 20 l-Kugel [33].

Bei der Versuchsdurchführung werden die Staubkonzentrationen in folgendem Bereich variiert, um die Staub-Luft-Gemische mit dem heftigsten Reaktionsverlauf<sup>10</sup> zu identifizieren:

10; 15; 30; 60; 125; 250; 500; 750;...; 2500; 2750; 3000 g/m<sup>3</sup>.

Zur Bestimmung der UEG werden die Elektroden mit einem chemischen Zünder (Zündenergie: 2 kJ) bestückt<sup>11</sup> und die Kugel mit dem Deckel verschlossen. Damit nach dem Einströmen

<sup>10</sup>  $p_{max}$  und  $k_{St}$  treten auch bei einer Staubprobe nicht immer bei der gleichen Staubkonzentration auf.

<sup>11</sup> Abweichend von der DIN EN 14034-3, wo zwei Zünder mit je 1 kJ gefordert sind [31].

der Staubvorratsbehälterluft im Prüfraum atmosphärische Bedingungen herrschen, wird dieser auf einen Absolutdruck von 0,4 bar evakuiert. Die entsprechende Staubmenge wird in den Staubvorratsbehälter gefüllt und dieser mit einem Schraubdeckel verschlossen. Im weiteren automatisierten Messablauf wird der Staubvorratsbehälter mit Druckluft (Überdruck: 20 bar) befüllt. Das Ventil wird schlagartig geöffnet und das Staub-Luft-Gemisch durch die Pralldüse im Prüfraum verteilt. Nach einer definierten Zündverzögerungszeit<sup>12</sup> ( $t_v=60$  ms) wird der Zünder gezündet und initialisiert ggf. eine Explosion der Staubwolke. In diesem Ablauf wird die Staubkonzentration so lange erhöht, bis es zu einer Staubexplosion kommt (Explosionskriterium:  $p_{ex} \geq 0,5$  bar). Bei der höchsten Konzentration, die keine Reaktion gezeigt hat, wird der Versuch wiederholt. Kommt es hier dreimal nicht zu einer Entzündung, wird diese Staubkonzentration als UEG angegeben [33].

Zur Bestimmung von  $p_{max}$  und  $(dp/dt)_{max}$  werden die Staubkonzentrationen oberhalb der UEG mit einer Zündenergie von 10 kJ (zwei Zünder mit je 5 kJ) untersucht. Die Höchstwerte von  $p_m$  und  $(dp/dt)_m$  liegen dann vor, wenn bei jeweils zwei Staubkonzentrationen ober- und unterhalb des Höchstwerts niedrigere Werte auftreten. Die Werte sind durch insgesamt drei Messserien zu validieren, als Ergebnis werden die Mittelwerte der  $p_{max}$  und  $(dp/dt)_{max}$  der einzelnen Messserien angegeben [15, 16]. Die Einzelwerte des  $p_{max}$  dürfen dabei maximal um  $\pm 10$  % vom Mittelwert abweichen [21]. Beim  $k_{St}$  müssen die Einzelwerte innerhalb der in Tabelle 3 genannten Abweichungen liegen [22].

*Tabelle 3: Zulässige Abweichungen des  $k_{St}$  [22].*

$k_{St}$ (bar·m/s)	Relative Abweichung
$\leq 50$	$\pm 30$ %
$> 50 \dots 100$	$\pm 20$ %
$> 100 \dots 200$	$\pm 12$ %
$> 200$	$\pm 10$ %

Die zulässigen Abweichungen beruhen auf empirischen Daten aus der Verfahrensentwicklung der 20 I-Kugel. Es sind die Bereiche, die erfahrungsgemäß mit dem standardisierten Versuchsablauf zu erreichen sind. Ist die Abweichung einer Messreihe größer als die angegebenen Werte, ist diese Messreihe zu wiederholen. Insbesondere bei Staubgemischen heterogener Zusammensetzung (z. B. Schleifstaub) kommt es vor, dass die genannten Abweichungen nicht eingehalten werden können. Dieser Umstand ist im Untersuchungsbericht anzugeben.

<sup>12</sup> Die Zündverzögerungszeit hat Einfluss auf die Turbulenz des Staub-Luft-Gemischs. Sie muss daher für jede Apparatur so festgelegt werden, dass Turbulenzbedingungen ähnlich denen im 1 m<sup>3</sup>-Behälter vorliegen.

Variationen im Versuchsablauf (z. B. Öffnungszeit des Ventils, Zündverzögerungszeit) haben Einfluss auf das Strömungsfeld im Behälter und damit auf den  $k_{St}$ . Um diesen Einfluss zu minimieren, führt die Steuerung der Apparatur bei jeder Einzelmessung an beiden Messkanälen eine Kontrolle der relevanten Größen des Versuchsablaufs durch. Hierbei muss die Druckdifferenz  $p_d$  im Prüfraum durch die Staubvorratsbehälterluft 0,55...0,7 bar (Nennwert: 0,6 bar) betragen. Das Ventil muss eine Ansprechzeit von  $t_d$  30...50 ms aufweisen, die Zündverzögerungszeit zwischen 55...65 ms (Nennwert: 60 ms) liegen. Abweichungen von den Sollwerten werden dem Bediener angezeigt, bei Abweichungen zwischen den Messkanälen wird der Prüfablauf unterbrochen [33].

Zur Überprüfung der Prüfapparatur sind in regelmäßigen Abständen Vergleichsversuche mit mindestens einem anderen Laboratorium an mindestens einem Prüfstaub durchzuführen. Die Ergebnisse dürfen dabei für  $p_{max}$  um maximal  $\pm 10\%$  voneinander abweichen [21], für den  $k_{St}$  gelten die Abweichungen aus Tabelle 3 [22]. Die für dieses Projekt verwendete Apparatur wird so alle zwei Jahre im Kalibrier-Ringversuch CaRo (Calibration-Round-Robin) des Herstellers Kühner AG mit Niacin als Prüfstaub kalibriert [34].

Die Druckmesskette wird halbjährlich mittels eines kalibrierten Manometers überprüft. Piezo-Druckaufnehmer weisen bauartbedingt eine Messwert-Drift auf und können daher nur relative Druckänderungen, keine Absolutdrücke, messen. Daher wird die Überprüfung quasi-statisch durchgeführt. Dafür werden beide Druckaufnehmer mitsamt ihrer Messkette an einen Druckbehälter mit bekanntem Innendruck als Referenzdruck angeschlossen. Der Druckbehälter wird entlastet und der Druck im Behälter mit dem angezeigten Differenzdruck der Druckaufnehmer verglichen, die Abweichungen sollen max.  $\pm 0,1$  bar betragen. Da die Kalibrierfaktoren der Druckaufnehmer nur in vernachlässigbarem Umfang altern, kann bei übereinstimmenden Resultaten davon ausgegangen werden, dass die Messketten in Ordnung sind [33].

Die DIN EN 13034 lässt ausdrücklich die Verwendung alternativer Bestimmungsverfahren zu. Ein Alternativverfahren muss an 35 verschiedenen Stäuben (20 St 1-Stäube, 10 St 2-Stäube, 5 St 3-Stäube) validiert werden. In den Staubproben müssen jeweils mindestens zwei Proben aus den Gruppen der Metalle, der Kohlen, der natürlichen organischen Pulver und der synthetischen organischen Pulver enthalten sein. Dabei dürfen die Abweichungen zu den im Normverfahren ermittelten Werten maximal  $\pm 10\%$  für  $p_{max}$  bzw. die in Tabelle 3 genannten Abweichungen für  $k_{St}$  betragen [15, 16].

## 5.2 Bestimmung der spezifischen Stauboberfläche

### 5.2.1 Partikelbeanspruchung durch den Dispergiervorgang

Der Dispergiervorgang in der 20 l-Kugel (siehe Abschnitt 5.1) führt zu einer starken mechanischen Belastung der Partikeln und u. U. zu einer Verschiebung der Partikelgrößenverteilung in

den feineren Bereich. Kalejaiye et al. fanden durch Versuche an Kohlestaub heraus, dass durch den Dispergiervorgang der Median der Partikelgrößenverteilung signifikant verringert wird [35]. Um den Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und Explosionsverhalten untersuchen zu können, muss die spezifische Oberfläche im Moment der Explosion, nach dem Dispergiervorgang, bekannt sein. Daher wurden die Auswirkungen des Dispergiervorganges auf die Stauboberfläche näher untersucht.

Die Untersuchungen wurden an Kristallzucker mit  $S_m=0,0136 \text{ m}^2/\text{g}$  durchgeführt. Dieses Material würde aufgrund seiner Sprödigkeit und der hohen Fehlstellendichte der groben Körner durch die mechanische Belastung stark beansprucht werden.

Die Probe wurde unter Verwendung der Pralldüse aus dem Staubvorratsbehälter in der 20 l-Kugel dispergiert (ohne Zündung). Als Mittelwert aus drei Versuchen ergab sich eine signifikant erhöhte spezifische Oberfläche von  $0,6155 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die Vorbehandlung des Staubs durch Dispergieren kann nicht während der Bestimmung der STK in der 20 l-Kugel erfolgen, da hier die Stauboberfläche durch Verbrennungsrückstände verschmutzt und so die Oberfläche verändert wird. Daher wurde ein baugleiches Dispergiersystem an einer 5 l-Kugel als Auffangbehälter für den Staub montiert. Ohne die Kugel zu evakuieren, wurde der Kristallzucker mit einem Überdruck von 20 bar aus dem Staubvorratsbehälter dispergiert. Nach der Dispergierung betrug  $S_m=0,6009 \text{ m}^2/\text{g}$  (Mittelwert aus drei Versuchen). Da sich die Dispergierbedingungen der 20 l-Kugel mittels der 5 l-Kugel gut abbilden ließen, wurde diese zur Vorbehandlung der Proben vor der Oberflächenbestimmung genutzt.

## 5.2.2 Adsorptionsverfahren

Als Adsorptionsverfahren zur Bestimmung der Stauboberfläche wurde die BET-Methode<sup>13</sup> verwendet. Es handelt sich um ein Verfahren, bei dem durch Adsorption Gasmoleküle ( $\text{N}_2$ , Kr oder Ar) auf der Oberfläche des Feststoffs (Adsorbens) angelagert werden. Die Moleküle in der Gasphase werden Adsorptiv genannt. Die wechselwirkende Schicht aus Adsorbensoberfläche und adsorbierten Gasmolekülen heißt Adsorbat. Das Verhältnis zwischen Adsorptiv und Adsorbat ist bei konstanter Temperatur druckabhängig; Druckerhöhung im Adsorptiv führt zu einer Gleichgewichtsverschiebung zum Adsorbat.

Die Oberfläche des Adsorbens ist das Produkt aus der Anzahl der Adsorbatmoleküle in der Monolage<sup>14</sup> und der Fläche, die ein Molekül einnimmt. Eine Monolage tritt bei der Adsorption an

---

<sup>13</sup> Benannt nach den Entwicklern Braunauer, Emmett und Teller.

<sup>14</sup> Adsorbatschicht, die die Partikeloberfläche vollständig bedeckt und genau eine Moleküllage dick ist.

realen Materialien nicht auf, vielmehr werden stellenweise bereits mehrere Moleküllagen ausgebildet, während andere Bereiche der Partikeloberfläche noch unbelegt sind. Das BET-Verfahren ist ein physikalisch-chemisches Modell, das es erlaubt, aus der Menge adsorbierten Gases die Molekülanzahl in der Monolage zu berechnen [36]. Dem Verfahren liegen die folgenden Annahmen zu Grunde:

- In der ersten Adsorbatlage (Monolage) ist die Adsorptionsenergie konstant.
- Bei einem bestimmten Druck ist eine bestimmte Anzahl an Adsorbat-Molekülen übereinander auf jedem Adsorptionsplatz adsorbiert.
- Bei allen Moleküllagen oberhalb der ersten werden die Moleküle durch Kondensation angelagert, hierbei wird die Kondensationswärme frei.
- Wenn Sättigung erreicht ist, geht die Anzahl der Moleküllagen gegen unendlich.
- Überdeckte Adsorbat-Moleküle können nicht desorbiert werden.
- In einer Adsorbatschicht bestehen keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen.

[36].

Wird die Adsorbatmenge über dem Relativdruck  $p/p_0$  aufgetragen, entstehen Sorptionsisothermen, die nach ihrem Verlauf in sechs Typen unterteilt werden können (siehe Abbildung 9) [37].

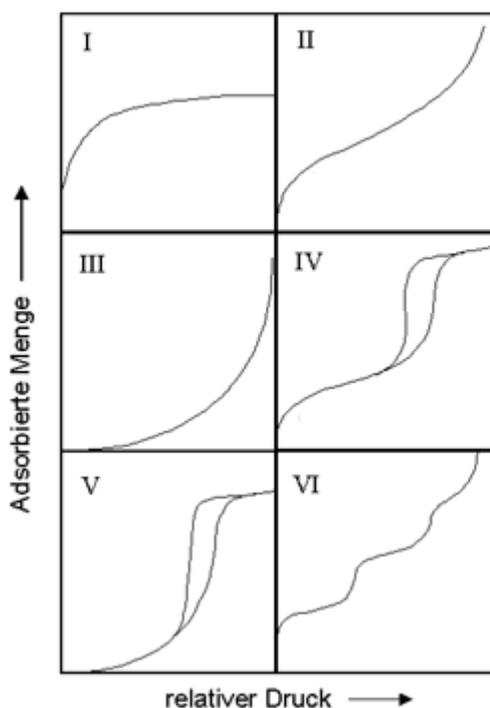


Abbildung 9: Typen von Sorptionsisothermen [37].

Das BET-Verfahren lässt sich anwenden, wenn der Isothermenverlauf den Typen II oder IV entspricht. Die Isotherme wird hierfür im Relativdruckbereich 0,05...0,30 aufgenommen [36]. Das Sorptionsverhalten lässt sich in diesem Bereich durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{p_r}{n(1 - p_r)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot p_r \quad (11)$$

Darin sind  $p_r$  der Relativdruck  $p/p_0$ ,  $n$  die adsorbierte Gasmenge und  $n_m$  die Stoffmenge in der Monolage.  $C$  ist ein dimensionsloser Parameter, der die Adsorptionsenergien enthält. Durch Umstellen lässt sich  $n_m$  und daraus die Partikeloberfläche bestimmen [38].

Aufgrund des niedrigen Drucks können während der Messung flüchtige Bestandteile von der Probe desorbiert werden und zu Beschädigungen im Messgerät führen. Zum Schutz des Messgeräts werden die Proben vor der Messung ausgeheizt. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Partikeloberfläche nicht durch den Temperatureinfluss verändert wird. Die gewählte Ausheiztemperatur von 40 °C liegt über der Proben temperatur bei der Messung, eine Veränderung der Partikeloberfläche ist hier nicht zu erwarten. Die Präparation erfolgt im Vakuum bis zu einem Absolutdruck von ca. 65 µbar.

Die Messungen werden nach DIN ISO 9277 [39] (Gerät: Gemini VII 2390 p, Fa. Micromeritics, siehe Abbildung 10) durchgeführt. Die Probe befindet sich hier in einem speziellen Probenröhrchen aus Glas, das ca. 9 ml Probe aufnehmen kann. Um die ermittelte Oberfläche auf die Masse der Probe beziehen zu können, wird die Probe nach dem Ausheizen gewogen. Neben dem Probenröhrchen ist ein baugleiches Referenzröhrchen vorhanden, in dem keine Adsorption stattfindet. Da während der Messungen in beiden Röhrchen dieselben thermischen Bedingungen herrschen, werden der Fehler der Totvolumenbestimmung vermindert und die Messgenauigkeit erhöht. Als Adsorptiv wird Stickstoff verwendet, die Probe wird mit flüssigem Stickstoff auf ca. 77 K gekühlt.

Vor der BET-Messung wird in beiden Röhrchen mit Helium das Totvolumen<sup>15</sup> gemessen, um bei der Messung die Gasmenge im Adsorptiv bestimmen zu können. Die Zugabe von Perlen und Füllstäbchen aus Glas<sup>16</sup> in beide Röhrchen minimiert das Totvolumen und verschiebt das N<sub>2</sub>-Verhältnis zwischen Adsorptiv und Adsorbat in Richtung Adsorbat.

Stickstoff wird im Manifold in zwei Behältern identischen Volumens und gleicher Temperatur (A in Abbildung 10) vorgelegt, Proben- und Referenzröhrchen sind evakuiert. Das Adsorptiv wird

---

<sup>15</sup> Volumen der Röhrchen, das nicht durch Feststoff belegt ist.

<sup>16</sup> An glatten Glasoberflächen wird kein Stickstoff adsorbiert.

über die Servoventile C und E in das Proben- und Referenzröhrchen dosiert, bis sich beim Solldruck ein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat<sup>17</sup> (Druckmesser B) und in beiden Röhrchen vorliegt (Drucksensor D). Mittels Druckmesser F wird die Druckdifferenz und daraus die Gasmengendifferenz zwischen den Behältern A bestimmt. Die Menge an Gas, die mehr in das Probenröhrchen dosiert wurde, ist das Adsorbat. Im Allgemeinen reichen fünf Gleichgewichtspunkte zur Bestimmung der Oberfläche aus.

Bei einem Relativdruck von ca. 0,98 werden die Mesoporen (Porenweite: 2-50 nm [39]) des Adsorbens mit Adsorbat gefüllt; so kann bei diesem Druckpunkt das Volumen der Mesoporen bestimmt werden. Weist das Material keine Mesoporen auf, so stellt sich an diesem Punkt kein stabiler Druck ein. Der Sättigungsdampfdruck  $p_0$  wird für jeden Druckpunkt über ein eigenes Messröhrchen (in der Abbildung nicht dargestellt) gemessen. Die gesamte Messung wird über einen angeschlossenen PC gesteuert und ausgewertet.

Wie oben erwähnt, wird beim BET-Modell davon ausgegangen, dass eine Sorptionsisotherme vom Typ II oder IV vorliegt. Typ II-Isothermen treten auf, wenn die Partikeln unporös bzw. makroporös sind. Typ IV tritt bei mesoporösen Materialien auf [37]. Die ausgewählten Prüfstäube in dieser Arbeit erfüllten diese Kriterien.

Bei Messungen mit dem verwendeten BET-Gerät soll mindestens  $0,1 \text{ m}^2$  Stauboberfläche im Probenröhrchen vorhanden sein. In diesem Fall ist von einer Messunsicherheit von ca. 20 % auszugehen.

Die Übereinstimmung des Sorptionsverhaltens mit dem BET-Modell kann anhand verschiedener Kenndaten (z. B. Korrelationskoeffizient) zum Teil abgeschätzt werden; diese werden mit der Messung ermittelt. Ein wesentlicher Punkt der Oberflächenbestimmung mit Hilfe des BET-Verfahrens ist die grundsätzliche Limitierung durch die Annahmen des zugrunde gelegten Modells.

Zum einen sind die Adsorptionsenergien in den Adsorbatlagen bei realen Stäuben nicht konstant, auf der Oberfläche einer Partikel weichen die Energien zwischen ebenen Flächen und Kanten voneinander ab. Die Annahme, dass die Kondensationsenergie oberhalb der ersten Adsorptionsschicht konstant ist, trifft nicht immer zu. Die ermittelten Oberflächen sind daher immer als messverfahrensspezifische Größen zu sehen.

Die Kalibrierung des Geräts erfolgt jährlich durch Messung an einer Referenzprobe aus Aktivkohle (Carbon-Black, Fa. Micromeritics).

---

<sup>17</sup> Der Druck ist konstant, wenn über 10 Messintervalle von jeweils 10 s keine Druckänderung auftritt.

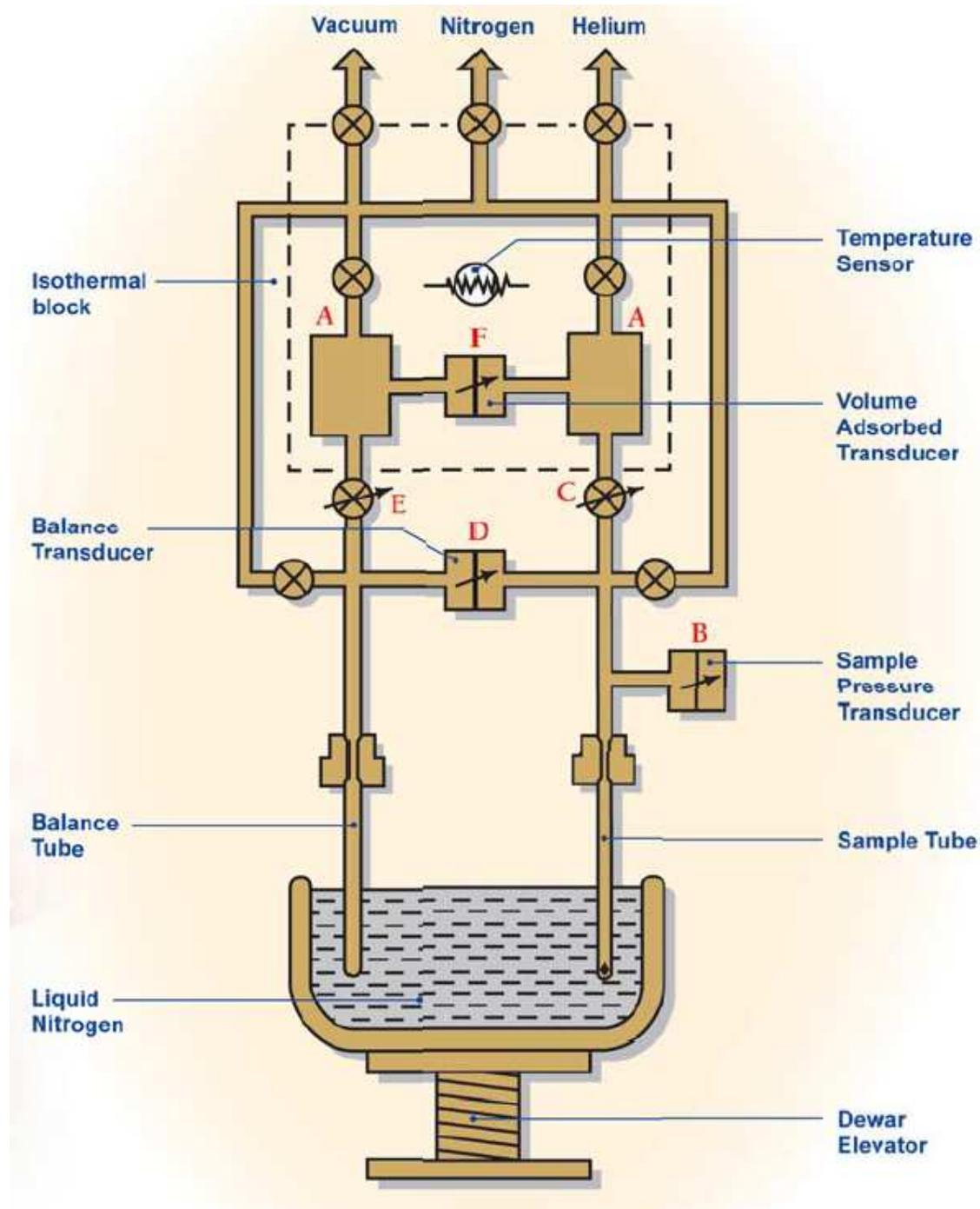


Abbildung 10: Schaubild BET-Gerät „Gemini VII“ [40].

### 5.2.3 Photometrisches Verfahren

Photometrische Messungen bieten umfangreiche Möglichkeiten der Partikelcharakterisierung, z. B. die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung oder die Ermittlung von Partikelformparametern. In diesem Projekt wurde das Messgerät Camsizer XT mit dem Druckluftdispergiermodul X-Jet (beides Fa. Retsch) verwendet. Durch die Dispergierung im Druckluftstrom werden Agglomerate weitestgehend aufgelöst und feine Primärpartikel der Messung zugänglich gemacht.

Zwei Kameras nehmen die Schattenrisse der Partikeln auf (275 Aufnahmen pro Sekunde, Auflösung: ca. 1,3 MPixel). Die Zoom-Kamera erfasst feinere Partikeln, die andere Kamera mit einem größeren Sichtfeld sorgt für statistisch repräsentative Aufnahmen. So können Partikeln von 1...1500  $\mu\text{m}$  aufgenommen werden.

Der Schattenriss jeder Partikel wird durch 64 Tangenten, die gleichmäßig um das Bild herum angelegt werden, vermessen. Die Auswertung kann nach verschiedenen Größenarten nach DIN ISO 9276-2 erfolgen [41]. Für dieses Projekt wurde bei allen Messungen der minimale Feret-Durchmesser  $x_{\text{Fmin}}$  verwendet<sup>18</sup>, der den minimalen Abstand zweier paralleler Tangenten angibt (siehe Abbildung 11).

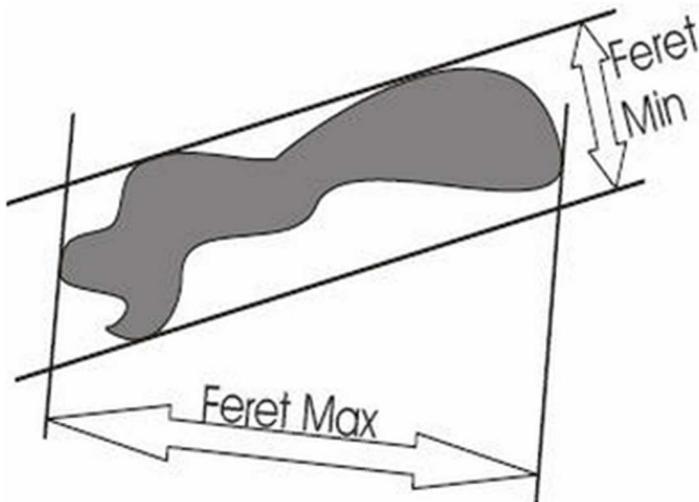


Abbildung 11: Maximaler (Feret Max) und minimaler (Feret Min) Feret-Durchmesser.

Durch die Vermessung einer großen Zahl von Einzelbildern (Richtwert: ca. 1 Mio. pro Probe) wird erreicht, dass trotz der unterschiedlichen Orientierung der Partikeln im Luftstrom ein repräsentativer Datensatz entsteht.

Aus der Gesamtheit der Informationen zur Partikelmorphologie wird ein dreidimensionales Modell der Partikelform entwickelt, welches auch die Größen von Partikeloberfläche und -volumen liefert. Die spezifische volumenbezogene Oberfläche  $S_v$  ist das Verhältnis aus diesen Größen.

Das Gerät wird halbjährlich statisch kalibriert. Hierzu werden bedruckte Glasscheiben in den Aufnahmebereich der Kameras gesetzt und das Gerät mit einer Kalibrierroutine auf das bekannte Maß der Aufdrucke justiert.

---

<sup>18</sup> Dieser Durchmesser wurde verwendet, weil er bei der Partikelgrößenverteilung am ehesten dem Ergebnis einer Siebanalyse entspricht.

### 5.3 Bestimmung des Brennwertes

Der Brennwert  $H_s$  eines Stoffs ist die massebezogene Energie, die bei der vollständigen Verbrennung des Materials frei wird. Dabei liegen enthaltenes und entstandenes Wasser nach der Verbrennung flüssig vor. Der Heizwert ( $H_i$ ) entspricht dem Brennwert mit gasförmig vorliegendem Wasser [42].

Die Bestimmung des Brennwertes erfolgt in einem Bombenkalorimeter nach DIN 51900-1 [42]. Hier wird die Probe in einem Druckgefäß, der Bombe, unter einem Sauerstoffüberdruck von ca. 30 bar verbrannt; der Sauerstoffüberschuss stellt die vollständige Verbrennung sicher. Die Zündung erfolgt durch einen Glühdraht, der mittels eines Baumwollfadens mit der Probe verbunden ist. Die Bombe befindet sich bei der Untersuchung in einem Wasserbad. Da die Wärmekapazität des Kalorimetersystems  $C_{\text{Kal}}$  bekannt ist, kann aus der gemessenen Temperaturerhöhung des Kalorimetersystems die freigesetzte Wärmemenge berechnet werden.

Um die bei der Verbrennung entstehende Wärmemenge bestimmen zu können, muss ein Wärmeaustausch des Kalorimetersystems mit der Umgebung verhindert oder kompensiert werden. Beim verwendeten Kalorimeter C 200 (Fa. IKA) geschieht dies durch isoperibole Arbeitsweise. Das Kalorimeterwasser wird vor der Untersuchung mit einem externen Kühler auf 22 °C temperiert. Die Untersuchung beginnt mit einer Einschwingphase, in der sich eine konstante Temperatur in allen Systemteilen einstellt (siehe Abbildung 12, Bereich A). Beim Vorversuch (Bereich B) wird der Wärmeaustausch des Kalorimetersystems mit der Umgebung ermittelt. Im Hauptversuch (Bereich C) wird die Probe gezündet und verbrennt. Der abschließende Nachversuch (Bereich D) dient wiederum dazu, den Wärmeaustausch zwischen Kalorimetersystem und Umgebung, bei einer erhöhten Temperatur, zu ermitteln. Aus der gemessenen Temperaturerhöhung und den Wärmeaustauschraten wird der Brennwert berechnet. Da der  $C_{\text{Kal}}$ -Wert temperaturabhängig ist, soll die Temperaturerhöhung während der Messung 1...4 K betragen (entspricht einer Wärmemenge von ca. 10...40 kJ). In diesem Fall ist die Temperaturabhängigkeit vernachlässigbar.

Zur besseren Handhabung der Staubproben werden diese, wenn möglich, mit einer Brikettierpresse (C 21, Firma IKA) zu Tabletten von ca. 11 mm Durchmesser gepresst. Der Zünddraht wird nicht mit in die Tablette eingepresst, sondern mit einem Baumwollfaden (C 704.1, Firma IKA) mit der Probe verbunden.

Ist in der Probe Schwefel enthalten, so reagiert dieser zu Sulfat-Ionen ( $[\text{SO}_4]^{2-}$ ). In der Probe enthaltener Stickstoff, sowie zum Teil der Luftstickstoff in der Bombe, reagiert zu Nitrat-Ionen ( $\text{NO}_3^-$ ). Die Ionen lösen sich in dem bei der Verbrennung aus Wasserstoff entstehenden und in der Probe enthaltenen Wasser, es entstehen Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) bzw. Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ). Bei dieser Lösungsreaktion wird Wärme frei, um die das Messergebnis korrigiert werden

muss [42]. Daher werden vor jeder Messung 5 ml VE-Wasser in die Bombe gegeben, in dem nach der Messung die Gehalte an  $\text{SO}_4$  und  $\text{NO}_3$  ermittelt werden können. Nach der Verbrennung werden weitere 45 ml VE-Wasser zugegeben, um eine ausreichende Flüssigkeitsmenge für die Säuremessungen zu erreichen. Zunächst erfolgt die Bestimmung des pH-Werts des Wassers (pH-Meter: pHTestr20, Eutech Instruments). Mittels Teststäbchen (Quantofix, Fa. Machery-Nagel) wird der Gehalt an  $\text{SO}_4$  und  $\text{NO}_3$  halbquantitativ bestimmt. Aus den ermittelten Werten kann auf die Mengen der entstandenen Säuren geschlossen und der erhaltene Messwert gemäß DIN 51900-1 um die Lösungswärme der Säuren korrigiert werden [42].

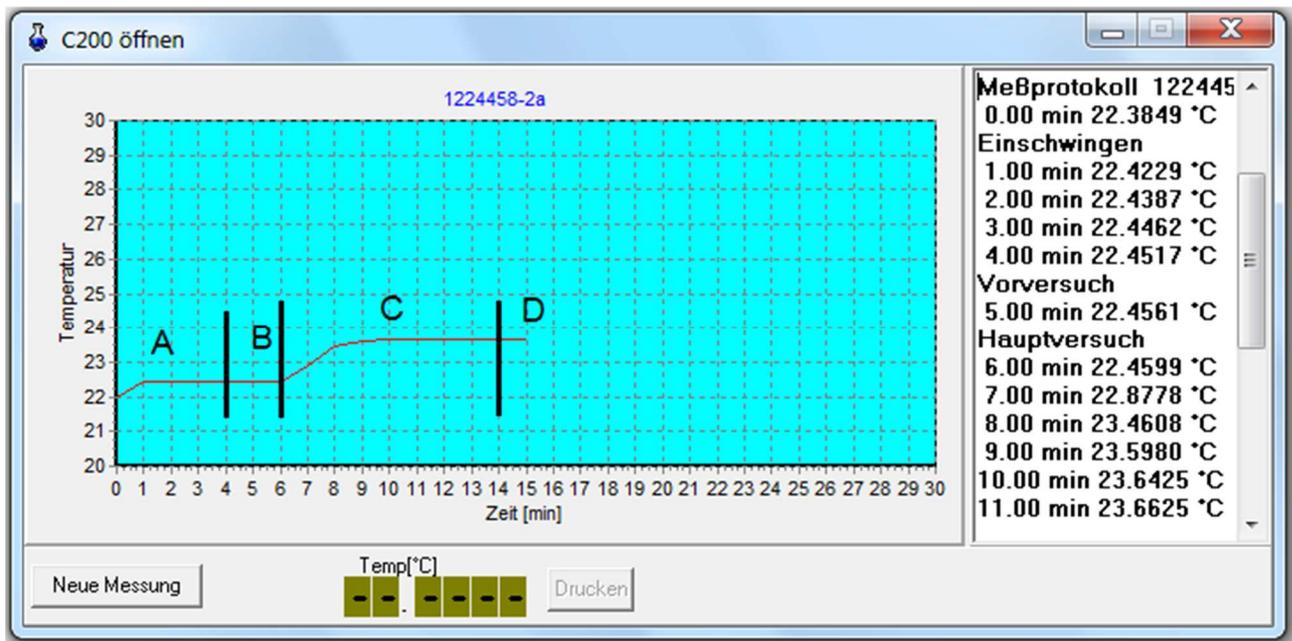


Abbildung 12: Temperaturverlauf kalorimetrische Messung.

Die Verbrennungsrückstände werden visuell auf unverbranntes Material untersucht. Die Bestimmung des Brennwertes erfolgt als Mittelwert aus mindestens zwei Einzelversuchen. Beträgt die Differenz zwischen den Einzelversuchen maximal 1 % ihres Mittelwerts, wird der Mittelwert als Brennwert verwendet. Ggf. wird der Datensatz durch weitere Messungen vergrößert. Insbesondere bei Staubgemischen kann es vorkommen, dass die Einzelproben unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Die Kalibrierung des Kalorimeters erfolgt jährlich mittels einer Kalibriersubstanz (Benzoessäure C 723, Fa. IKA).

Einige Metallstäube verbrennen unter den Bedingungen des Bombenkalorimeters unvollständig. In Abbildung 13 sind die Verbrennungsrückstände eines Aluminiumstaubs zu erkennen. Die Probe wurde zusammen mit Graphit als Brennhilfsmittel in einer Gelatine-Kapsel verbrannt. Bei

vollständiger Verbrennung wäre ausschließlich weißes Aluminiumoxid als Verbrennungsrückstand zu erwarten<sup>19</sup>. Der silber-graue Materialrest weist auf eine unvollständig verbrannte Probe hin. Es ist davon auszugehen, dass Metall- und Schlackeschmelze die anlaufende Verbrennung ersticken. Die Bestimmung des Brennwertes von Metallstäuben ist daher im Bombenkalorimeter nicht möglich. Versuche, den Brennwert von Metallen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (englisch: differential scanning calorimetry, DSC) zu bestimmen, gelangen ebenfalls nicht, da sich die Proben nicht entzündeten.



*Abbildung 13: Verbrennungsrückstände Brennwertbestimmung Aluminium.*

---

<sup>19</sup> Das auf dem Bild erkennbare weiße Pulver ist ein Bett aus Aluminiumoxid. Es wurde vor dem Versuch zum thermischen Schutz des Tiegels eingebracht und stellt keinen Verbrennungsrückstand dar.

## 6 Untersuchung von Staubproben aus Betrieben

### 6.1 Charakterisierung der Staubproben

Zur Unterstützung des Präventionsauftrags nach dem siebten Sozialgesetzbuch (SGB VII) § 14 [43] werden am IFA im Auftrag der Unfallversicherungsträger die sicherheitstechnischen Kenngrößen von Staubproben ermittelt. Das Probenaufkommen repräsentiert die Branchen und Prozesse, in denen Fragestellungen des Staubexplosionsschutzes relevant sind. Einen Teil der Proben stellen Produktstäube zur weiteren Verwendung dar, z. B. Lebensmittelzusatzstoffe, Legierungsmetalle oder pharmazeutische Stoffe. Beim anderen Teil handelt es sich um Stäube mit Abfallcharakter, wie z. B. Schleif- und Strahlstäube aus der Oberflächenbehandlung, Filterstäube oder abgelagerte Stäube. Es ist zu beachten, dass die durch die Betriebe übermittelte Probenbezeichnung den praktischen betrieblichen Erfordernissen entspricht und eine präzise Identifikation der enthaltenen Stoffe im Sinne der chemischen Nomenklatur oft nicht möglich ist. Insbesondere Abfallstäube können erhebliche Mengen an u. U. inerten Fremdbestandteilen enthalten.

Aus dieser Grundgesamtheit wurden 121 Stäube für dieses Projekt ausgewählt (siehe Anhang I). Aufgrund der Verfügbarkeit der Messtechnik liegt die photometrische Oberfläche  $S_V$  für 56 Proben vor. Da die Brennwertbestimmung von Metallen unter den Bedingungen des Bombenkalorimeters nicht möglich war (siehe Abschnitt 5.3), wurden ausschließlich organische Proben untersucht. Durch Unterschiede in der chemischen und partikeltechnischen Zusammensetzung der Stäube ist ein breites Spektrum an Materialien repräsentiert.

### 6.2 Ergebnisse

#### 6.2.1 Regression der Partikelkenngößen

Zunächst sollen die verwendeten Partikelkenngößen  $x_{50,3}$ ,  $S_m$  und  $S_V$  auf Korrelationen untereinander untersucht werden. So kann abgeschätzt werden, ob die jeweiligen Kenngößen die Partikeleigenschaften in ähnlicher Weise beschreiben. Bei den Auswertungen ist zu beachten, dass aufgrund des verwendeten Bestimmungsverfahrens (Siebanalyse) für 11 Medianwerte lediglich das Ergebnis „<10  $\mu\text{m}$ “, sowie für einen Wert „<63  $\mu\text{m}$ “ vorlag. Diese Werte wurden für diese Auswertung in „10  $\mu\text{m}$ “ bzw. „63  $\mu\text{m}$ “ umgewandelt. Ferner ist für die Auswertungen mit  $S_V$  der kleinere Probenumfang von 56 statt 121 Stäuben zu beachten.

In Abbildung 14 ist  $S_m$  über  $x_{50,3}$  aufgetragen, wobei beide Achsen logarithmisch skaliert sind. Es ergibt sich eine großflächige Punktwolke, die keine sinnvolle Korrelation zulässt. Es lässt sich allerdings anhand der Dichte der Datenpunkt in der Tendenz ein schwacher umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen den Größen erkennen. Dies spricht dafür, dass bei unporösen Stoffen  $S_m$  wesentlich durch die äußere Oberfläche bestimmt wird, welche wiederum mit  $x_{50,3}$

korreliert. Weisen die Partikel jedoch nennenswerte innere Oberflächen auf besteht kein Zusammenhang zwischen den Größen.

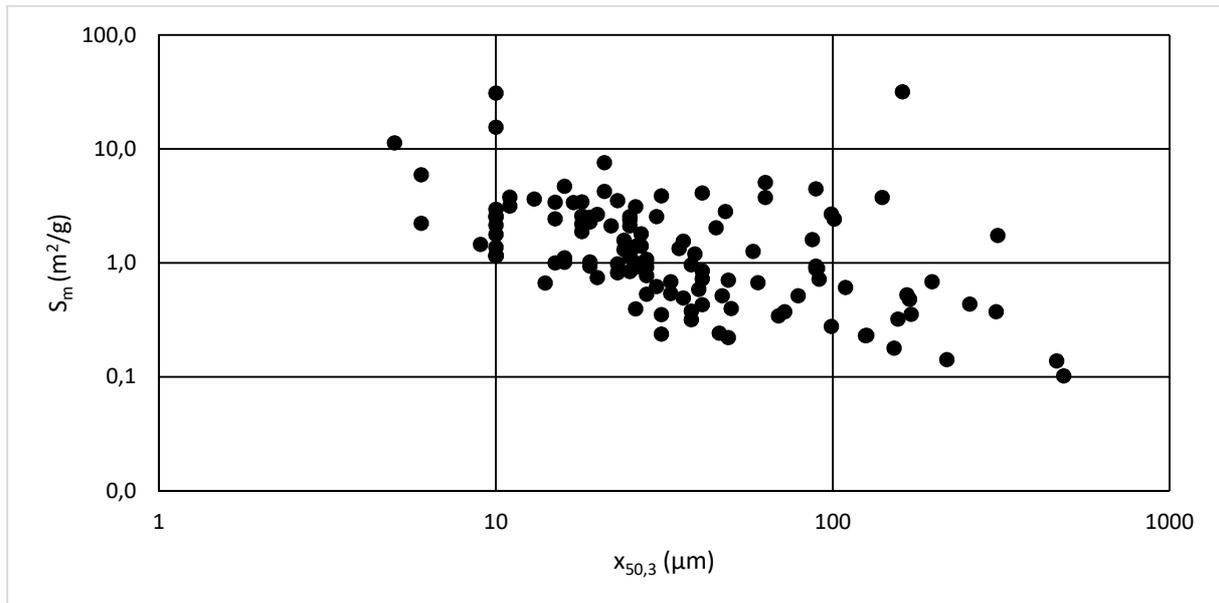


Abbildung 14: Zusammenhang von  $S_m$  und  $x_{50,3}$ .

In Abbildung 15 ist der Zusammenhang zwischen  $S_V$  und  $x_{50,3}$  dargestellt. Es zeigt sich ein guter umgekehrt proportionaler Zusammenhang, der sich durch folgenden Funktion beschreiben lässt:

$$\frac{S_V}{\frac{\text{mm}^2}{\text{mm}^3}} = 5300 \cdot \frac{1}{\frac{x_{50,3}}{\mu\text{m}}} + 140 \quad (12)$$

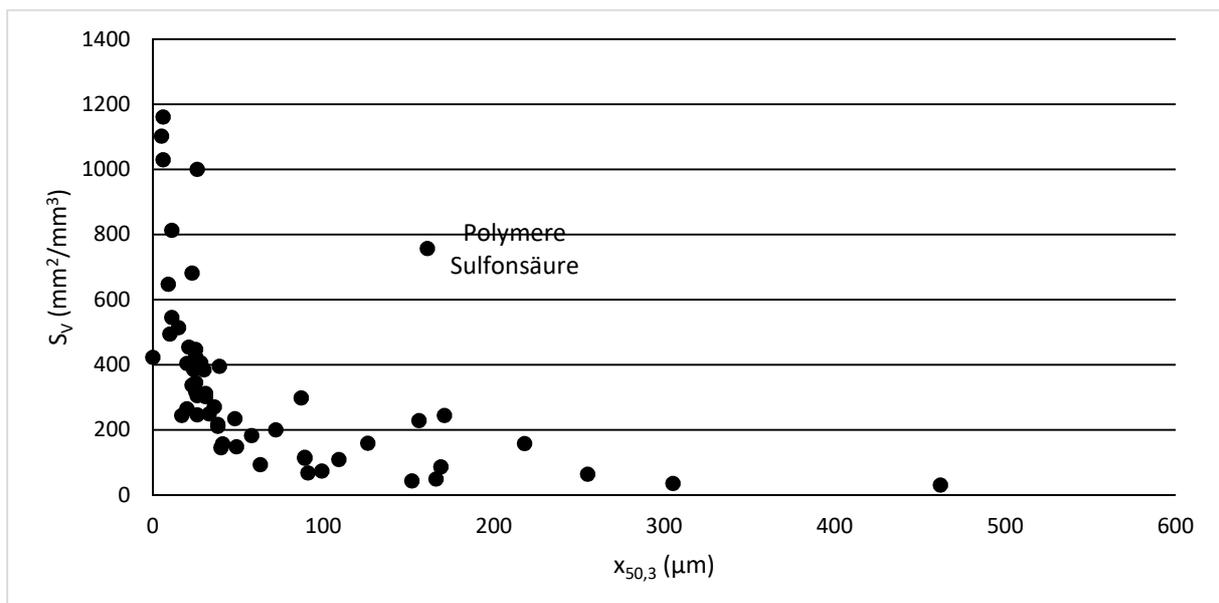


Abbildung 15: Zusammenhang von  $S_V$  und  $x_{50,3}$ .

Da  $S_V$  die Oberfläche der Partikelgeometrie wieder gibt ist ein Zusammenhang zum Durchmesser plausibel, wenn alle Staubproben ähnliche Partikelformen aufweisen. Aus der visuellen Beurteilung der untersuchten Staubproben kann abgeschätzt werden, dass diese im Wesentlichen aus kugeligen Körnern bestehen; deutlich andere Geometrien wie z. B. Fasern traten kaum auf. Lediglich eine Probe, die polymere Sulfonsäure, weicht deutlich ab. Die Gründe hierfür sind nicht bekannt. Es ist jedoch zu beachten, dass sowohl  $S_V$  als auch  $x_{50,3}$  für diese Proben mit dem photometrischen Verfahren bestimmt wurden. Der Durchmesser der Partikeln ist hier eine wesentliche Eingangsgröße für die Berechnung von  $S_V$ . Die Größen sind daher nicht unabhängig voneinander.

Abschließend ist in Abbildung 16 der Zusammenhang zwischen der Oberflächenkenngrößen  $S_m$  und  $S_V$  aufgetragen; für die y-Achse wurde die logarithmische Skalierung gewählt.

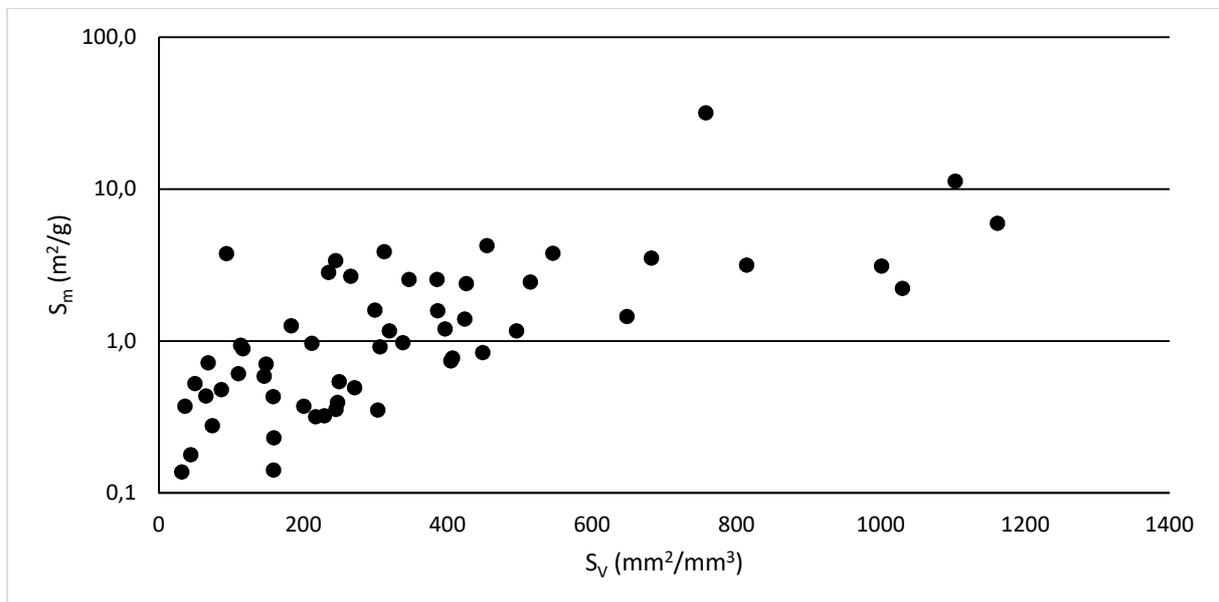


Abbildung 16: Zusammenhang zwischen  $S_m$  und  $S_V$ .

Im Bereich mit einer nennenswerten Anzahl von Datenpunkten (bis zu  $S_V=600 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$ ) liegt eine Punktwolke ohne valide Korrelation vor. Es gibt hier lediglich in der Tendenz einen schwachen linearen Zusammenhang zwischen den Größen. Da  $S_V$  im Wesentlichen von der äußeren, und  $S_m$  von der inneren Oberfläche bestimmt wird, ist es plausibel, dass kein valider Zusammenhang besteht.

## 6.2.2 Einfache Regression der Kenngrößen

Zunächst wurden die einzelnen Kenngrößen jeweils paarweise ( $p_{\max}$  und  $k_{St}$  jeweils mit  $x_{50,3}$ ,  $S_m$ ,  $S_V$  und  $H_S$ ) auf Korrelation überprüft. Ein valider Zusammenhang zur Bestimmung der Explosionskenngrößen ergab sich in keinem Fall. Es zeigen sich jedoch Tendenzen in den Abhängig-

keiten der Größen untereinander, die durch Grenzfunktionen dargestellt werden. Hier ist zu beachten, dass diese Funktionen nicht die Unsicherheitsbereiche von  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  (siehe Abschnitt 5.1) berücksichtigen. Die Funktionen sind nur für den Bereich der zugrunde liegenden Messwerte gültig.

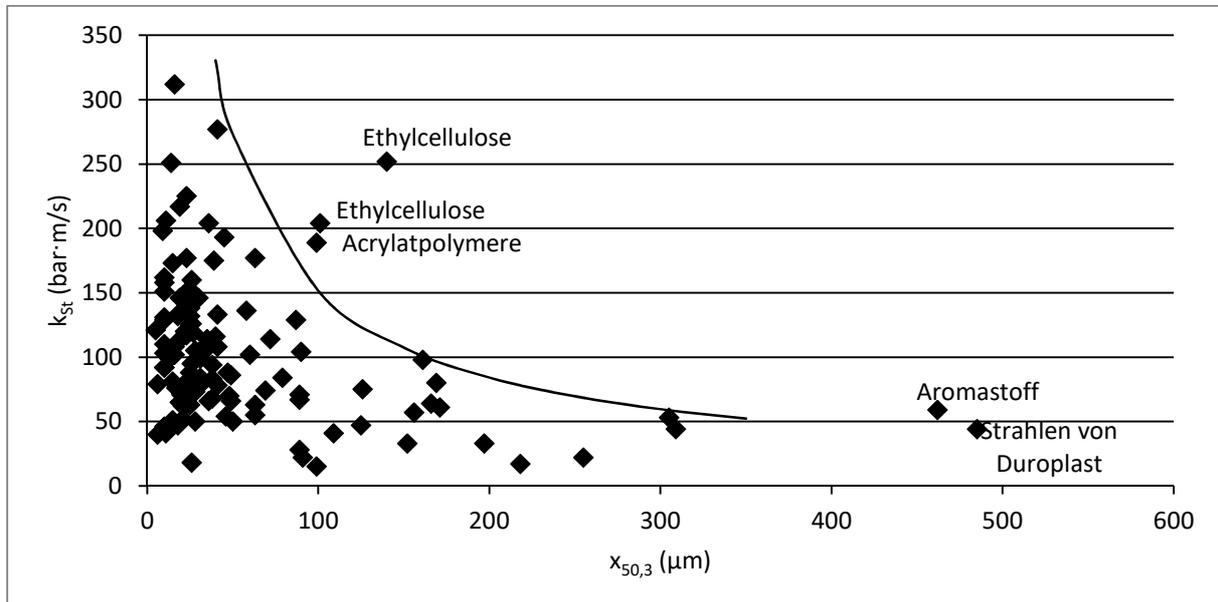


Abbildung 17: Zusammenhang zwischen  $k_{St}$ -Wert und Median ( $x_{50,3}$ ).

In Abbildung 17 ist der  $k_{St}$ -Wert über dem Median der Partikelgrößenverteilung aufgetragen<sup>20</sup>. Der Zusammenhang zwischen  $x_{50,3}$  wurde bestätigt, es ergibt sich folgende Grenzfunktion:

$$\frac{k_{St}}{\frac{\text{bar} \cdot \text{m}}{\text{s}}} = 7600 \cdot \left( \frac{x_{50,3}}{\mu\text{m}} \right)^{-0,85} \quad (13)$$

Drei Stäube (Ethylcellulose sowie ein Polymer auf Basis Butylmethacrylat und Methylmethacrylat) liegen im Bereich von ca. 100...140  $\mu\text{m}$  oberhalb dieser Funktion. Hierbei handelt es sich um reaktive synthetische Produkte, die einen schnellen Reaktionsablauf verursachen. Ab einem Median von ca. 170  $\mu\text{m}$  trat ausschließlich die St-Klasse 1 auf. Wie die beiden Proben „Aromastoff“ und „Strahlen von Duroplast“ zeigen, muss jedoch auch bei Staub mit einem Median größer 400  $\mu\text{m}$  mit einem  $k_{St}$  bis zu 50  $\text{bar} \cdot \text{m}/\text{s}$  gerechnet werden.

Die exponentielle Grenzfunktion für  $x_{50,3}$  ist damit zu erklären, dass die Oberfläche als relevante Einflussgröße quadratisch vom Durchmesser abhängt. Der Median ist ein Mittelwert, der den für

<sup>20</sup> Der  $k_{St}$  wird meist an der Partikelfraktion  $<63 \mu\text{m}$  bestimmt. Daher kommt es zu einer Häufung von Datensätzen mit einem Median  $<50 \mu\text{m}$ .

die Explosionsreaktion besonders relevanten Feinanteil nicht berücksichtigt, so dass der gefundene Zusammenhang nicht quadratisch ist.

Aus Abbildung 18 ist der Zusammenhang zwischen  $k_{St}$  und  $S_m$  ersichtlich.

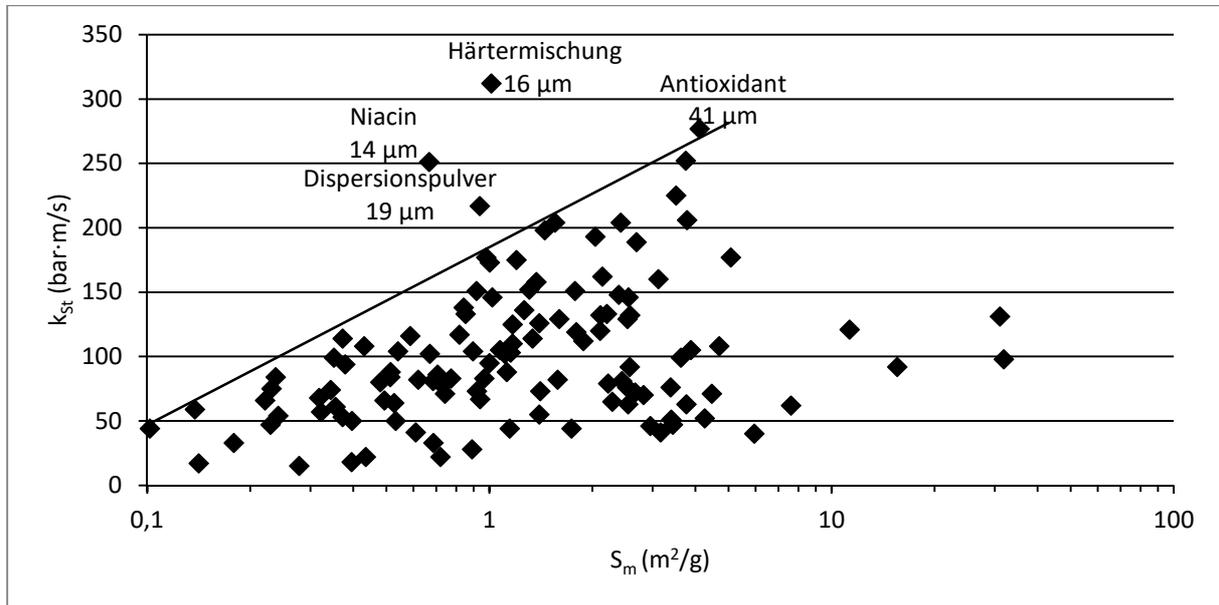


Abbildung 18: Zusammenhang zwischen  $k_{St}$ -Wert und spezifischer Oberfläche ( $S_m$ ).

Die folgende logarithmische Funktion begrenzt die Daten:

$$\frac{k_{St}}{\frac{\text{bar} \cdot \text{m}}{\text{s}}} = 60 \cdot \ln\left(\frac{S_m}{\frac{\text{m}^2}{\text{g}}}\right) + 185 \quad (14)$$

Oberhalb der Funktion liegen synthetische Produkte, bei denen der kleine Median (unter 20  $\mu\text{m}$ ) den hohen  $k_{St}$  erklärt. Das Antioxidant lässt aufgrund seiner vorgesehen Verwendung eine hohe Reaktivität erwarten. Aufgrund der Datenlage der anderen Proben ist ab einer  $S_m$  von 1,3  $\text{m}^2/\text{g}$  mit einer St-Klasse 2 zu rechnen. Die logarithmische Funktion für  $S_m$  zeigt die Grenzen der Übertragbarkeit einer Adsorptionsoberfläche auf die Beschreibung von Explosionsreaktionen. Große  $S_m$  werden durch Poren oder Rauigkeiten der Partikeloberfläche verursacht, welche einer Explosionsreaktion nicht zugänglich sind.

In Abbildung 19 ist der  $k_{St}$  über  $S_v$  aufgetragen.

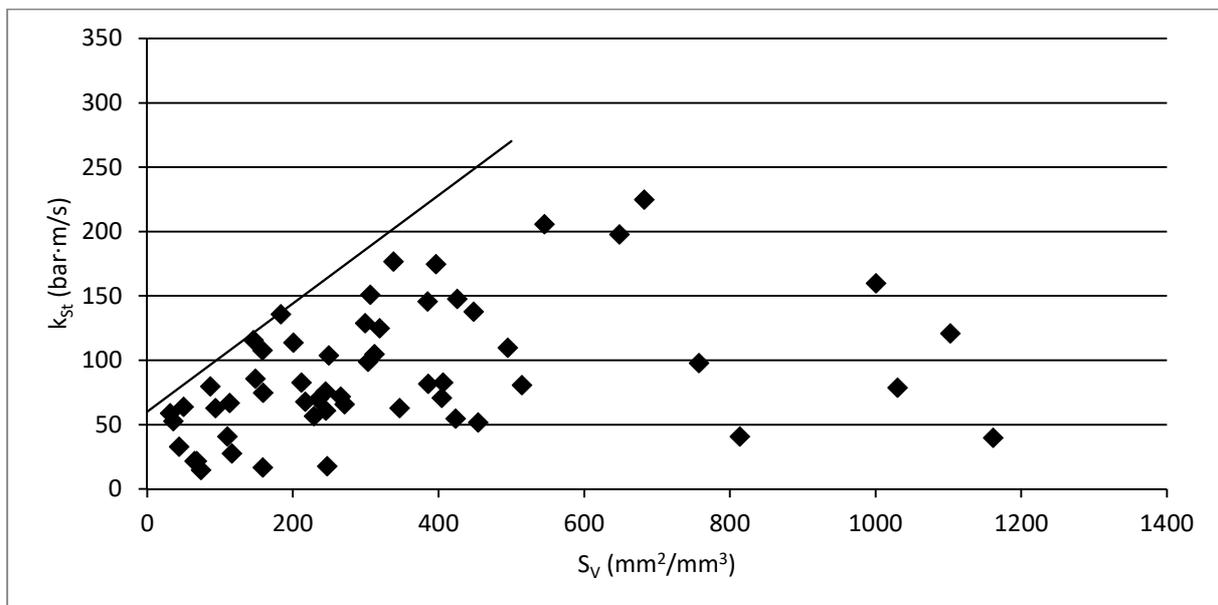


Abbildung 19: Zusammenhang zwischen  $k_{St}$ -Wert und spezifischer Oberfläche ( $S_V$ ).

Als Grenzfunktion für die Daten dient eine lineare Funktion:

$$\frac{k_{St}}{\frac{\text{bar} \cdot \text{m}}{\text{s}}} = 0,42 \cdot \frac{S_V}{\frac{\text{mm}^2}{\text{mm}^3}} + 60 \quad (15)$$

Die St-Klasse 2 wird bei einer Oberfläche von  $545 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$  erreicht. Bei weiter zunehmenden  $S_V$  weist der  $k_{St}$  noch eine große Spanne von  $40 \dots 160 \text{ bar} \cdot \text{m}/\text{s}$  auf (entspricht dem 13...79 %-Quantil der GESTIS-Daten).

Die lineare Funktion von  $S_V$  spricht dafür, dass die geometrische Oberfläche einer effektiven Wärmeaustauschfläche der Partikeln entspricht. Es kann angenommen werden, dass die Reaktionszone der Verbrennungsreaktion sich als Hüllfläche um die Partikelgeometrie ausbildet und nicht der Oberflächenstruktur folgt.

In Abbildung 20 ist der  $k_{St}$  über  $H_S$  aufgetragen, es zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang.

Alle Datensätze werden durch die folgende Funktion begrenzt:

$$\frac{k_{St}}{\frac{\text{bar} \cdot \text{m}}{\text{s}}} = 0,0123 \cdot \frac{H_S}{\frac{\text{J}}{\text{g}}} \quad (16)$$

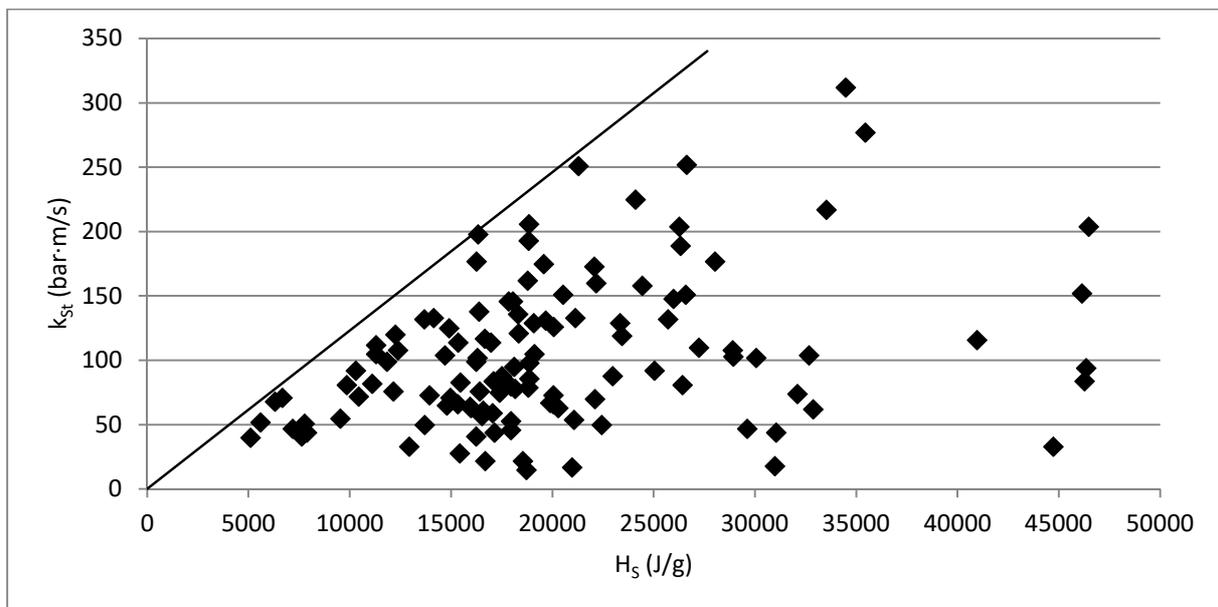


Abbildung 20: Zusammenhang zwischen  $k_{St}$ -Wert und Brennwert ( $H_s$ ).

Daraus ergibt sich, dass Stäube mit einem Brennwert unter ca. 16000 J/g maximal die St-Klasse 1 erreichen. Der sehr hohe  $k_{St}$  von 312 bar·m/s (oberhalb des 99 %-Quantils der GESTIS-Daten) wird bei einem  $H_s$  von 34489 J/g erreicht. Hierbei handelt es sich um sehr feinen ( $x_{50,3}=16 \mu\text{m}$ ) Staub einer Hartermischung. Der Feinheit des Staubs und seiner Reaktivität ist hier mehr Bedeutung beizumessen, als dem Brennwert. Die Brennwerte über 40000 J/g treten ausschließlich bei Kunststoffen und Wachsen auf. Hier fallen die  $k_{St}$  etwas ab, ein Wert von 204 bar·m/s stellt aber immer noch eine starke Explosion dar (89 %-Quantil). Die lineare Hüllkurve zeigt, dass auch eine kinetische Größe vom thermodynamischen Energiegehalt beeinflusst wird. Bei der Verbrennung eines niedrig-kalorischen Staubs ist die Energiefreisetzungsrate geringer, so dass die Reaktion gemäß der Arrhenius-Gleichung (siehe Abschnitt 2.1) in geringem Maße durch die Temperatur beschleunigt wird.

Die Abhängigkeit von  $p_{max}$  von  $S_m$  ist aus Abbildung 21 ersichtlich.

Im Bereich bis ca.  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  werden die Werte von der folgenden Funktion begrenzt:

$$\frac{p_{max}}{bar} = \ln\left(\frac{S_m}{\frac{m^2}{g}}\right) + 9 \quad (17)$$

Die Funktion ergibt für die kleinste vorliegende Oberfläche ( $S_m \approx 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) einen  $p_{max}$  von 6,7 bar (15 %-Quantil der GESTIS-Daten). Bei einer spezifischen Oberfläche von  $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$  ist mit einem  $p_{max}$  von ca. 8,1 bar zu rechnen, was dem Median der  $p_{max}$  entspricht. Der  $p_{max}$  hängt als thermodynamische Größe indirekt über den Verbrennungsumsatz mit  $S_m$  zusammen. Auch hier zeigt

sich durch den logarithmischen Zusammenhang, dass die Adsorptionsoberfläche nur bedingt zur Beschreibung der Explosionsreaktion geeignet ist.

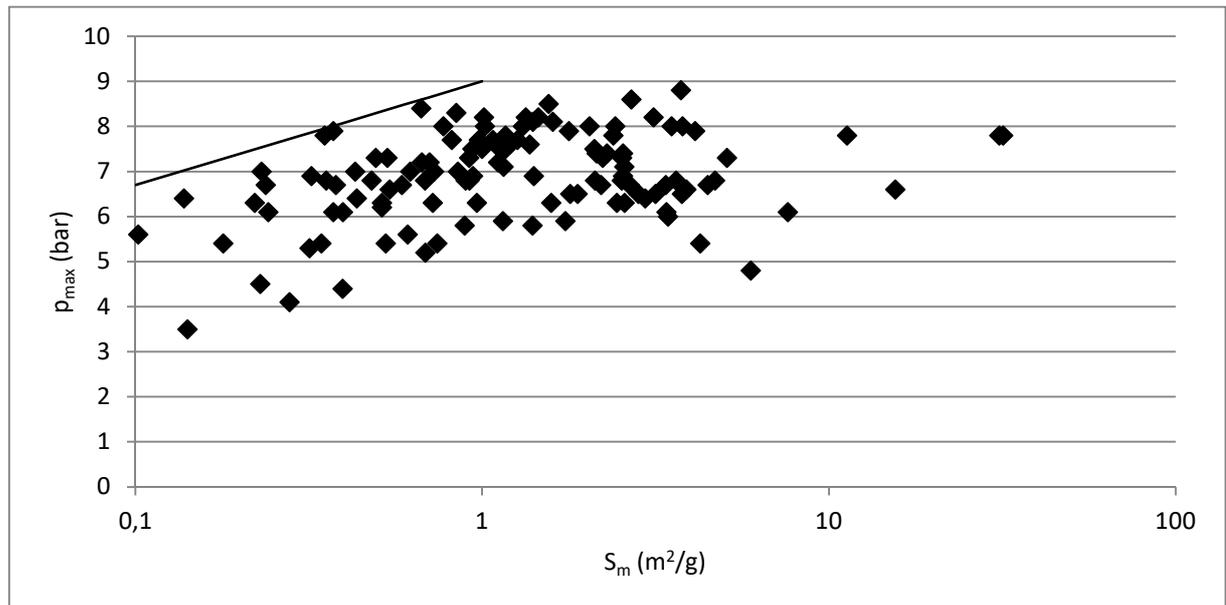


Abbildung 21: Zusammenhang zwischen maximalem Explosionsüberdruck ( $p_{\max}$ ) und spezifischer Oberfläche ( $S_m$ ).

In Abbildung 22 ist der  $p_{\max}$  über  $S_v$  aufgetragen.

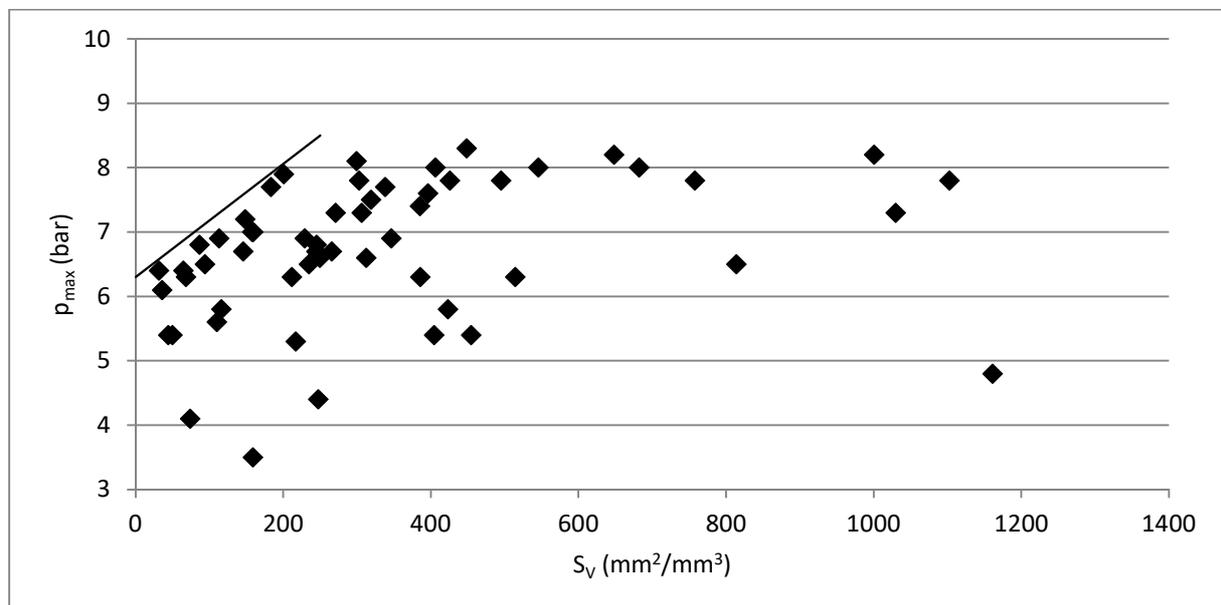


Abbildung 22: Zusammenhang zwischen maximalem Explosionsüberdruck ( $p_{\max}$ ) und spezifischer Oberfläche ( $S_v$ ).

Der Datensatz wird durch folgenden linearen Zusammenhang begrenzt:

$$\frac{p_{\max}}{\text{bar}} = 0,0088 \cdot \frac{S_V}{\frac{\text{mm}^2}{\text{mm}^3}} + 6,3 \quad (18)$$

Die Probe mit der größten  $S_V$  von über  $1160 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$  weist hier einen niedrigen  $p_{\max}$  von 4,8 bar (3 %-Quantil der GESTIS-Daten) auf. Es handelt sich um „Organische Pigmente, Kosmetikpulver, Abscheider“, der Staub weist mit  $5103 \text{ J/g}$  den niedrigsten Brennwert aller Proben auf. Vermutlich enthielt die Probe im Wesentlichen inerte Bestandteile, die sehr fein waren, aber im Sinne des allgemeinen Gasgesetzes eine Wärmesenke darstellen. Der lineare Zusammenhang lässt auf einen Einfluss der geometrischen Oberfläche auf den Wärmeaustausch während der Explosionsreaktion schließen.

Der Zusammenhang zwischen  $p_{\max}$  und  $H_S$  ist in Abbildung 23 dargestellt.

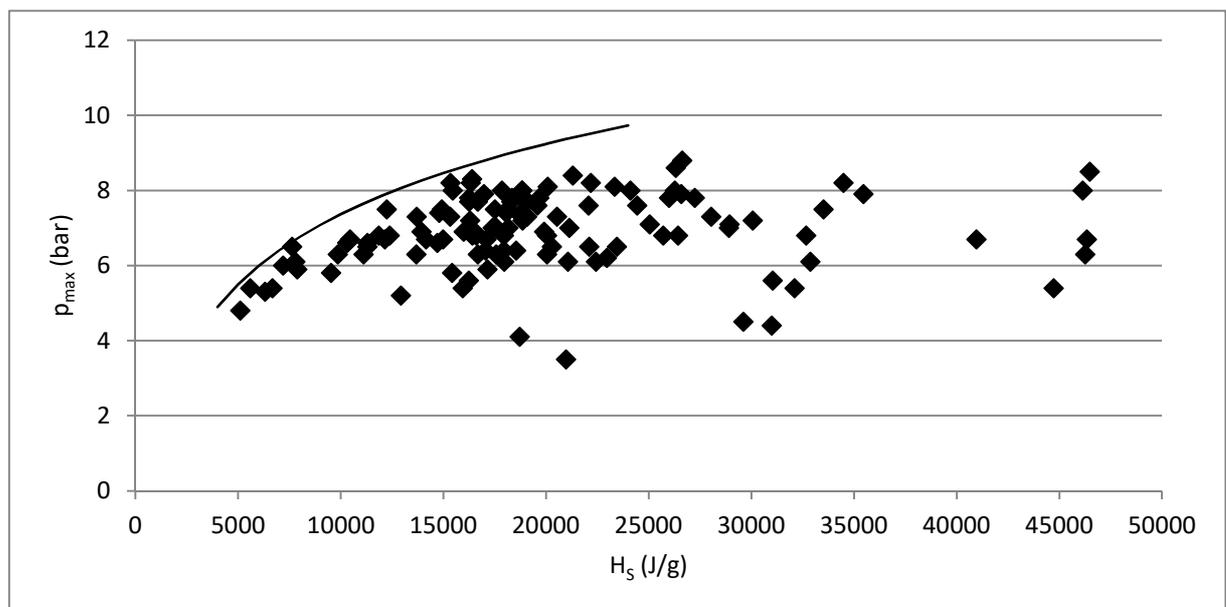


Abbildung 23: Zusammenhang zwischen maximalem Explosionsüberdruck ( $p_{\max}$ ) und Brennwert ( $H_S$ ).

Es lässt sich die folgende Grenzfunktion ermitteln.

$$\frac{p_{\max}}{\text{bar}} = 2,7 \cdot \ln\left(\frac{H_S}{\frac{\text{J}}{\text{g}}}\right) - 17,5 \quad (19)$$

Ab einem Brennwert von ca.  $13000 \text{ J/g}$  ist mit  $p_{\max}$  oberhalb des Medians (8,1 bar) zu rechnen. Die Grenzfunktion ist logarithmisch, bei hohen  $H_S$  führen also Brennwertänderungen nicht mehr

zu so starken Änderungen des  $p_{\max}$  wie bei niedrigen  $H_S$ . Bei den Stäuben mit Brennwerten über 30000 J/g handelt es sich in erster Linie um synthetische Polymere, die vermutlich alle einen ähnlichen Reaktionsmechanismus aufweisen. Hier können geschwindigkeitsbestimmende Schritte (z. B. Diffusion) einer hohen Energiefreisetzungsrate entgegenwirken. Weiterhin finden sich im Brennwertbereich über 30000 J/g Kohlenfaser- und Graphitproben. Es ist anzunehmen, dass der hier fest gebundene Kohlenstoff kaum zu der Explosionsreaktion beiträgt.

Aus Abbildung 24 ist ersichtlich, dass zwischen  $p_{\max}$  und  $x_{50,3}$  keine Korrelation besteht. Der größte Druck von 8,8 bar wird bei einem Median von 140  $\mu\text{m}$  erreicht. Drücke von über 8,0 bar treten in einem weiten Bereich der Partikelgrößen-Mediane von 9...140  $\mu\text{m}$  auf.

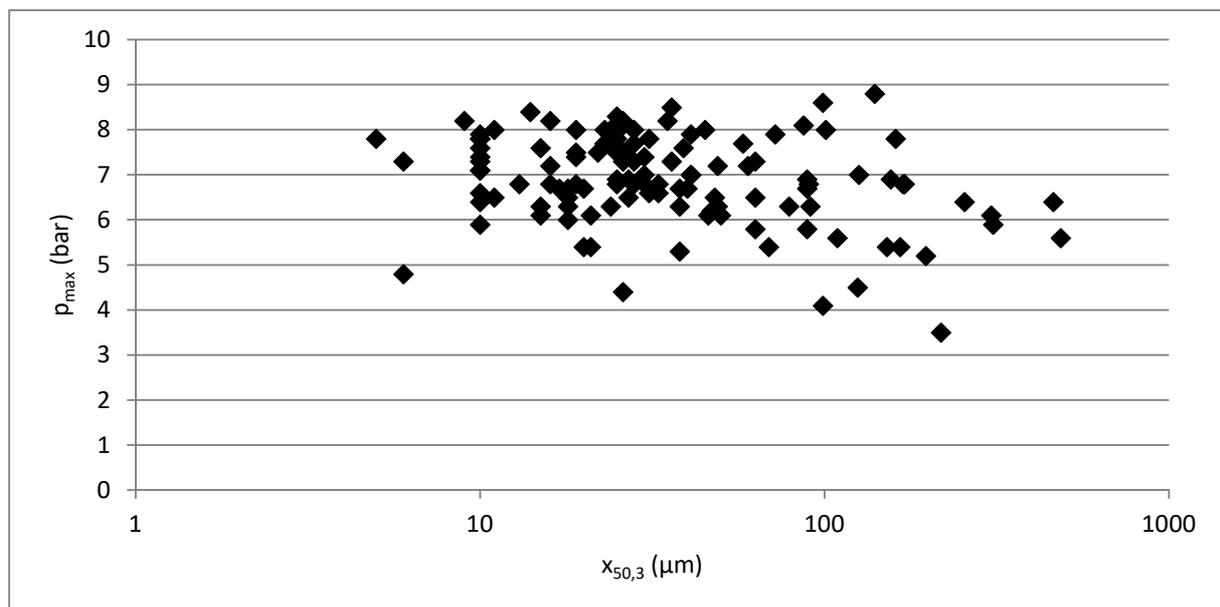


Abbildung 24: Zusammenhang zwischen maximalem Explosionsüberdruck ( $p_{\max}$ ) und Median ( $x_{50,3}$ ).

Mittels einfacher Regression konnten Grenzfunktionen gefunden werden, die einen Rahmen für den Zusammenhang zwischen  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  sowie  $x_{50,3}$ ,  $S_m$ ,  $S_v$  und  $H_S$  bilden. Die gefundenen funktionalen Zusammenhänge lassen sich qualitativ plausibel durch physikalisch-chemische Überlegungen herleiten. Dies unterstützt in der Tendenz die Annahme eines Zusammenhangs zwischen den Größen, auch wenn mittels einfacher Korrelation eine Bestimmung von  $k_{St}$  und  $p_{\max}$  nicht möglich ist. Es wird deutlich, dass die Wechselwirkungen zwischen  $H_S$  und den Oberflächenkenngrößen beachtet werden müssen. Im Sinne einer betrieblich-praktischen Anwendung können mit den genannten Funktionen worst-case-Abschätzungen in den aufgezeigten Grenzen vorgenommen werden.

### 6.2.3 Multiple Regression

Der Zusammenhang zwischen  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  sowie  $S_m$ ,  $S_v$  und  $H_s$  wurde mittels multipler linearer Regression untersucht (siehe Anhang II). Dafür wurden vier getrennte Regressionen durchgeführt: Zum einen wurde  $p_{\max}$  mit  $S_m$  und  $H_s$  sowie mit  $S_v$  und  $H_s$  korreliert, zum anderen wurde  $k_{St}$  mit  $S_m$  und  $H_s$  sowie mit  $S_v$  und  $H_s$  korreliert. Die Anpassung der Funktionen erfolgte mit der Methode der kleinsten Quadrate. Hierzu wurde die Analyse-Funktion „Regression“ der Datenanalyse der Software Excel (Fa. Microsoft) verwendet [44]. Diese liefert neben den Regressionskoeffizienten weitere Kennwerte der Regression wie das Bestimmtheitsmaß, die t-Statistik und die Regressionskoeffizienten zu einem bestimmten Konfidenzniveau. Der konstante Term wurde für alle Regressionen auf null gesetzt. Diese Annahme des Nulldurchgangs der Funktionen wurde getroffen, weil sowohl bei einem Brennwert von null als auch bei einer spezifischen Oberfläche, die gegen null konvergiert (entspricht unendlich großen Partikeln), keine Explosion auftreten wird.

#### Korrelationen für den Kennwert der Druckanstiegsgeschwindigkeit

Es wurden Regressionsfunktionen für  $k_{St}$  in Abhängigkeit von  $S_m$  und  $H_s$ , sowie für  $k_{St}$  in Abhängigkeit von  $S_v$  und  $H_s$  gebildet.

Die Funktion für den  $k_{St}$  in Abhängigkeit von  $S_m$  und  $H_s$  lautet:

$$\frac{k_{St}}{\frac{\text{bar} \cdot m}{s}} = 4,41 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{H_s}{\frac{J}{g}} + 2,93 \cdot \frac{S_m}{\frac{m^2}{g}} \quad (\bar{R}^2 = 0,756) \quad (20)$$

Die Kenndaten der Funktion finden sich in Tabelle 4 (Erläuterung der Größen in Anhang II).

*Tabelle 4: Kenndaten Funktion  $k_{St}$  in Abhängigkeit von  $S_m$  und  $H_s$ :*

	Koeffizienten	t-Statistik	untere 95 %	obere 95 %
$H_s$	$4,41 \cdot 10^{-3}$	16,9	$3,90 \cdot 10^{-3}$	$4,93 \cdot 10^{-3}$
$S_m$	2,93	2,50	$6,08 \cdot 10^{-1}$	5,25

Das adjustierte Bestimmtheitsmaß ist mit 0,756 hoch. Der Koeffizient bei  $H_s$  ist mit einer Wahrscheinlichkeit von über 0,999 von null verschieden ( $t_{\text{krit};0,999}=3,16$ ), für den Koeffizienten bei  $S_m$  liegt die Wahrscheinlichkeit über 0,99 ( $t_{\text{krit};0,99}=2,36$ ). Für beide Koeffizienten weisen die Werte im 95 %-Konfidenzintervall keinen Nulldurchgang auf. Die Breite des Konfidenzintervalls für den Koeffizienten bei  $H_s$  beträgt 0,23 des mittleren Koeffizienten. Für den Koeffizienten bei  $S_m$  beträgt das Verhältnis 1,5. Zusammenfassend betrachtet ist die Zuverlässigkeit der Funktion im Hinblick auf  $H_s$  wesentlich höher als für  $S_m$ .

Aus dem zu Grunde liegenden Datensatz wurden mittels Funktion (20) die  $k_{St}$  berechnet. Der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten ist in Abbildung 25 dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt die Äquivalenz dar, die gestrichelten Linien geben den zulässigen Unsicherheitsbereich (siehe Abschnitt 5.1.2).

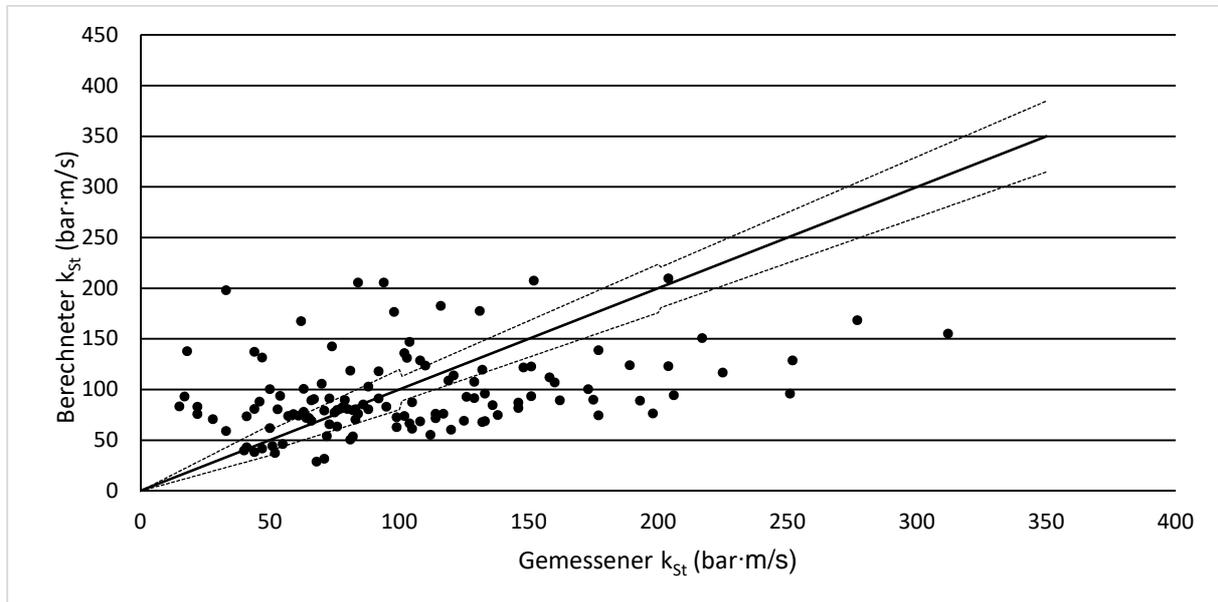


Abbildung 25: Gemessene und berechnete  $k_{St}$ -Werte nach Funktion (20).

Es ist zu erkennen, dass ca. 26 % der Werte innerhalb des Unsicherheitsbereichs liegen. Die Prognose weist einen wesentlich schmaleren Wertebereich auf als die Messungen. Insbesondere hohe Werte werden von der Prognose nicht erfasst.

Die einfache Regression (siehe Abschnitt 6.2.2) ergab in der Tendenz einen Zusammenhang zwischen  $k_{St}$  und  $H_S$  sowie zwischen  $k_{St}$  und dem Logarithmus von  $S_m$ . Die multiple Regression wurde daher unter Berücksichtigung dieser funktionalen Zusammenhänge wiederholt, es ergab sich folgende Funktion:

$$\frac{k_{St}}{\frac{\text{bar} \cdot \text{m}}{\text{s}}} = 4,56 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{H_S}{\frac{\text{J}}{\text{g}}} + 25,5 \cdot \ln \left( \frac{S_m}{\frac{\text{m}^2}{\text{g}}} \right) \quad (\bar{R}^2 = 0,797) \quad (21)$$

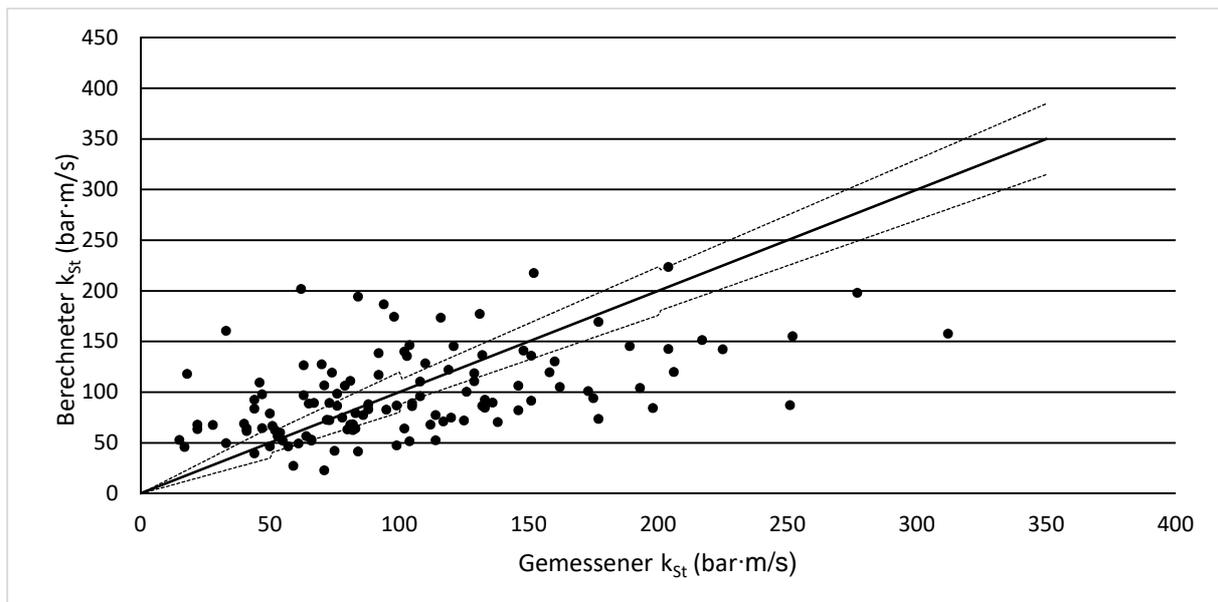
Die Kenndaten der Funktion sind in Tabelle 5 angegeben (Erläuterung der Größen in Anhang II).

Tabelle 5: Kenndaten Funktion  $k_{St}$  in Abhängigkeit von  $\ln(S_m)$  und  $H_S$ :

	Koeffizienten	t-Statistik	untere 95 %	obere 95 %
$H_S$	$4,56 \cdot 10^{-3}$	20,9	$4,13 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$
$\ln(S_m)$	25,5	5,69	16,6	34,3

Das adjustierte Bestimmtheitsmaß von 0,797 weist auf eine starke Korrelation der Daten hin. Die Koeffizienten bei  $H_S$  und  $\ln(S_m)$  sind mit einer Wahrscheinlichkeit von mehr als 0,999 von null verschieden ( $t_{krit;0,999}=3,16$ ). Im 95 %-Konfidenzintervall weisen die Koeffizienten keinen Vorzeichenwechsel auf. Die Breite der Konfidenzintervalle im Vergleich zu den mittleren Koeffizienten beträgt 0,19 für den Koeffizienten bei  $H_S$  und 0,70 für den Koeffizienten bei  $\ln(S_m)$ . Hier weist der Term mit  $S_m$  ebenfalls eine größere Unsicherheit auf als der mit  $H_S$ . Verglichen mit der rein linearen Funktion (20) ist die Zuverlässigkeit der Prognose deutlich verbessert.

Die mittels Funktion (21) berechneten  $k_{St}$ -Werte sind in Abbildung 26 dargestellt (durchgezogene Linie: Äquivalenz, gestrichelte Linien: Unsicherheitsbereiche).

Abbildung 26: Gemessene und berechnete  $k_{St}$ -Werte nach Funktion (21).

Hier liegen ca. 25 % der berechneten Werte im zulässigen Unsicherheitsbereich. Obwohl die Regressionsfunktion nach den statistischen Kenngrößen besser angepasst ist, ergibt sich für die Umsetzung der Prognose kein Vorteil.

Im Folgenden sind die Ergebnisse für die Korrelation von  $k_{St}$  in Abhängigkeit von  $H_S$  und der photometrischen spezifischen Oberfläche  $S_V$  dargestellt. Bei der Interpretation ist die kleinere Zahl der Ergebnisse (56 für  $S_V$ , 121 für  $S_m$ ) zu beachten.

Die Regressionsfunktion für  $k_{St}$  in Abhängigkeit von  $H_S$  und  $S_V$  lautet:

$$\frac{k_{St}}{\frac{\text{bar} \cdot \text{m}}{\text{s}}} = 2,96 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{H_S}{\frac{\text{J}}{\text{g}}} + 9,86 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{S_V}{\frac{\text{mm}^2}{\text{mm}^3}} \quad (\bar{R}^2 = 0,778) \quad (22)$$

Die Kenndaten der Funktion sind in Tabelle 6 aufgelistet (Erläuterung der Größen in Anhang II).

Tabelle 6: Kenndaten Funktion  $k_{St}$  in Abhängigkeit von  $S_V$  und  $H_S$ :

	Koeffizienten	t-Statistik	untere 95 %	obere 95 %
$H_S$	$2,96 \cdot 10^{-3}$	6,76	$2,08 \cdot 10^{-3}$	$3,84 \cdot 10^{-3}$
$S_V$	$9,86 \cdot 10^{-2}$	5,10	$5,99 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-1}$

Das adjustierte Bestimmtheitsmaß ist mit 0,778 hoch. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Koeffizienten bei  $H_S$  und  $S_V$  von null verschieden sind, ist größer als 0,999 ( $t_{\text{krit};0,999}=3,25$ ). Die 95 %-Konfidenzintervalle der Koeffizienten sind über die ganze Breite positiv. Die Breite der Konfidenzintervalle relativ zum mittleren Koeffizienten beträgt 0,59 für den Koeffizienten bei  $H_S$  und 0,79 für den bei  $S_V$ . Die relativen Breiten der Konfidenzintervalle liegen in der gleichen Größenordnung, die Zuverlässigkeit der Regressionsfunktion ist also im Hinblick auf  $H_S$  und  $S_V$  etwa gleich. Dass die relativen Breiten der Konfidenzintervalle hier im Ganzen größer sind als bei den Funktionen für  $H_S$  und  $S_V$  kann durch den kleineren Datensatz erklärt werden.

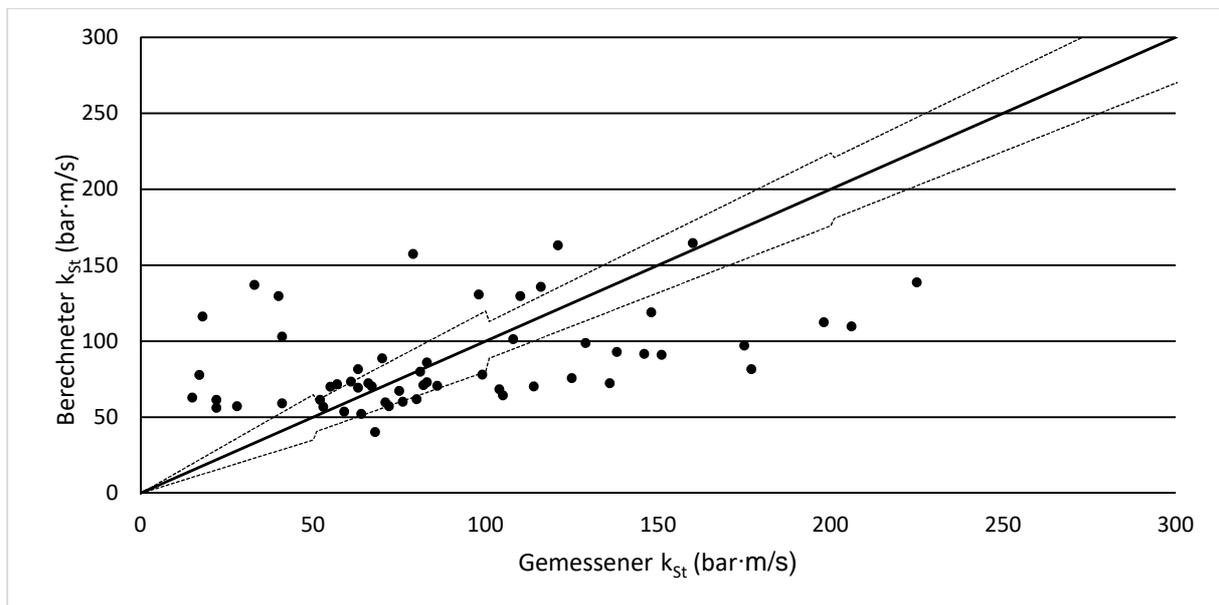


Abbildung 27: Gemessene und berechnete  $k_{St}$  nach Funktion (22).

In Abbildung 27 sind die mit Funktion (22) berechneten  $k_{St}$  über den Messwerten aufgetragen. Es liegen ca. 29 % der Prognosewerte im zulässigen Unsicherheitsbereich. Die berechneten Werte weisen eine wesentlich kleinere Bandbreite auf als die Messwerte.

Die einfache Regression der Kenngrößen hatte für die Korrelation von  $k_{St}$  sowohl zu  $H_S$  als auch zu  $S_V$  in der Tendenz eine lineare Abhängigkeit ergeben. Eine multiple Regression mit anderen funktionalen Zusammenhängen als dem linearen wurde daher nicht durchgeführt.

### Korrelationen für den maximalen Explosionsüberdruck

Die Regressionsanalyse wurde zunächst für  $p_{max}$  in Abhängigkeit von  $H_S$  und  $S_m$  sowie  $H_S$  und  $S_V$  in der linearen Form durchgeführt.

Für  $p_{max}$  in Abhängigkeit von  $H_S$  und  $S_m$  ergibt sich folgende Funktion:

$$\frac{p_{max}}{bar} = 2,75 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{H_S}{\frac{J}{g}} + 2,00 \cdot 10^{-1} \cdot \frac{S_m}{\frac{m^2}{g}} \quad (\bar{R}^2 = 0,853) \quad (23)$$

Die Kenndaten der Funktion finden sich in Tabelle 7 (Erläuterung der Größen in Anhang II).

*Tabelle 7: Kenndaten Funktion  $p_{max}$  in Abhängigkeit von  $S_m$  und  $H_S$ :*

	Koeffizienten	t-Statistik	untere 95 %	obere 95 %
$H_S$	$2,75 \cdot 10^{-4}$	23,3	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$2,98 \cdot 10^{-4}$
$S_m$	$2,00 \cdot 10^{-1}$	3,76	$9,46 \cdot 10^{-2}$	$3,05 \cdot 10^{-1}$

Aufgrund des hohen adjustierten Bestimmtheitsmaßes von 0,853 kann von einer starken Korrelation der Daten ausgegangen werden. Die Koeffizienten sind mit einer Wahrscheinlichkeit von über 0,999 von null verschieden ( $t_{krit;0,999}=3,16$ ). Die 95 %-Konfidenzintervalle der Koeffizienten weisen keinen Vorzeichenwechsel auf. Die relative Breite der Konfidenzintervalle ist für den Koeffizienten bei  $S_m$  mit 1,1 deutlich größer als für den Koeffizienten bei  $H_S$  (0,17). Es kann also grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass sowohl  $H_S$  als auch  $S_m$  einen Einfluss auf  $p_{max}$  aufweisen. Für  $S_m$  ist die Prognose aber mit größeren Unsicherheiten behaftet.

In Abbildung 28 sind die mit Funktion (23) berechneten und gemessenen  $p_{max}$  dargestellt (durchgezogene Linie: Äquivalenz, gestrichelte Linien: Unsicherheitsbereich). Es liegen ca. 15 % der Prognosewerte im zulässigen Unsicherheitsbereich. Die Berechnung führt zu einer größeren Bandbreite der Werte als die Messung. Ein großer Teil der Werte wird durch die Funktion zu niedrig prognostiziert.

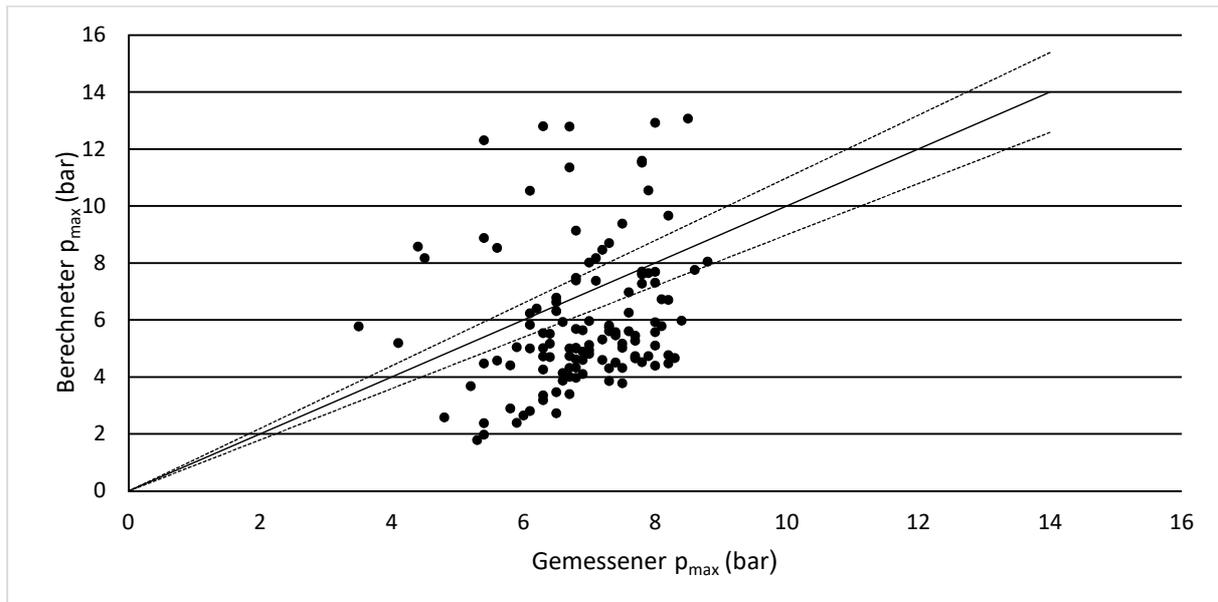


Abbildung 28: Gemessene und berechnete maximale Explosionsüberdrücke ( $p_{max}$ ) nach Funktion (23).

Die einfache Regression weist in der Tendenz darauf hin, dass sowohl  $H_S$  als auch  $S_m$  einen logarithmischen Einfluss auf  $p_{max}$  haben. Für diesen funktionalen Zusammenhang ergibt sich die folgende Regressionsfunktion:

$$\frac{p_{max}}{bar} = 6,94 \cdot 10^{-1} \cdot \ln\left(\frac{H_S}{\frac{J}{g}}\right) + 3,82 \cdot 10^{-1} \cdot \ln\left(\frac{S_m}{\frac{m^2}{g}}\right) \quad (\bar{R}^2 = 0,984) \quad (24)$$

Die Kenndaten der Funktion sind in Tabelle 8 aufgeführt (Erläuterung der Größen in Anhang II).

Tabelle 8: Kenndaten Funktion  $p_{max}$  in Abhängigkeit von  $\ln(S_m)$  und  $\ln(H_S)$ .

	Koeffizienten	t-Statistik	untere 95 %	obere 95 %
$\ln(H_S)$	$6,94 \cdot 10^{-1}$	85,5	$6,78 \cdot 10^{-1}$	$7,10 \cdot 10^{-1}$
$\ln(S_m)$	$3,82 \cdot 10^{-1}$	5,10	$2,34 \cdot 10^{-1}$	$5,30 \cdot 10^{-1}$

Das adjustierte Bestimmtheitsmaß von 0,984 weist auf eine sehr gute Anpassung der Regressionsfunktion hin. Die Koeffizienten sind mit einer Wahrscheinlichkeit von über 0,999 von null verschieden ( $t_{krit;0,999}=3,16$ ), sie weisen im 95 %-Konfidenzintervall keinen Vorzeichenwechsel auf. Mit einer relativen Breite von 0,05 zum mittleren Koeffizienten ist das Konfidenzintervall des Koeffizienten bei  $\ln(H_S)$  sehr schmal, in Bezug auf  $H_S$  ist die Regressionsfunktion also sehr zuverlässig. Für den Koeffizienten bei  $\ln(S_m)$  ist das Konfidenzintervall mit einer relativen Breite von 0,78 deutlich breiter und die Funktion im Hinblick auf  $S_m$  unzuverlässiger.

Die gemessenen und mit Funktion (24) berechneten  $p_{max}$  sind in Abbildung 29 dargestellt.

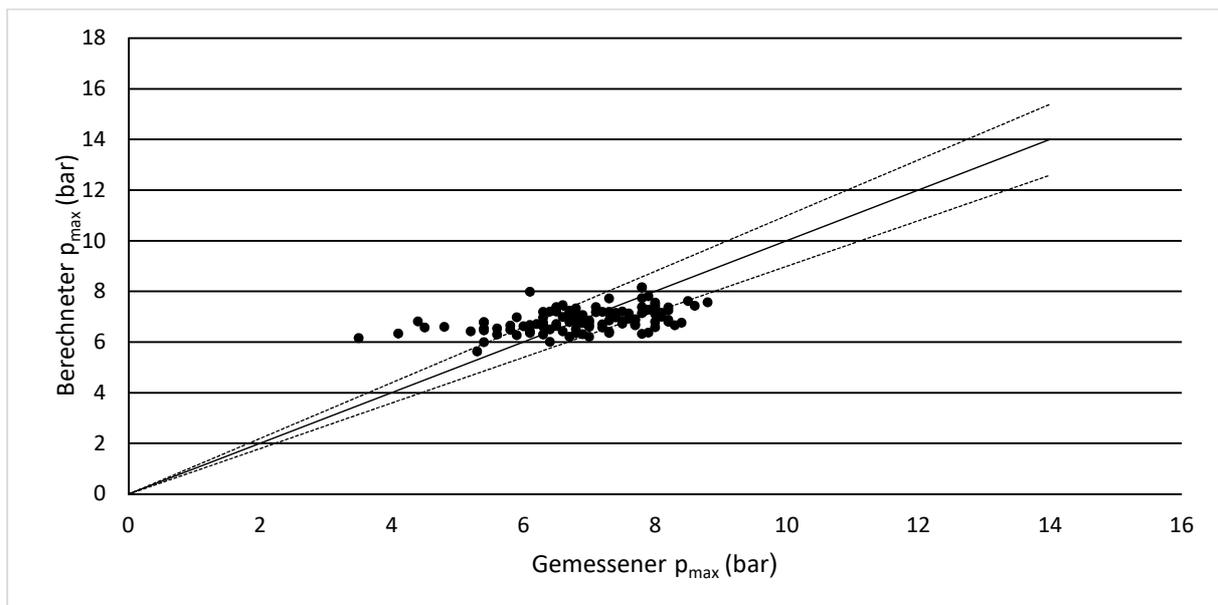


Abbildung 29: Gemessene und berechnete maximale Explosionsüberdrücke ( $p_{max}$ ) nach Funktion (24).

Ca. 60 % der Prognosewerte liegen im zulässigen Unsicherheitsbereich. Die Bandbreite der Prognosewerte ist mit 5,6...8,0 bar wesentlich schmäler als die der Messwerte (3, 5...8,8 bar).

Zur Bestimmung von  $p_{max}$  aus  $S_V$  und  $H_S$  ergibt sich die folgende Regressionsfunktion:

$$\frac{p_{max}}{bar} = 2,47 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{H_S}{\frac{J}{g}} + 5,22 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{S_V}{\frac{mm^2}{mm^3}} \quad (\bar{R}^2 = 0,955) \quad (25)$$

Die Kenndaten der Funktion finden sich in Tabelle 9 (Erläuterung der Größen in Anhang II):

Tabelle 9: Kenndaten Funktion  $p_{max}$  in Abhängigkeit von  $S_V$  und  $H_S$ .

	Koeffizienten	t-Statistik	untere 95 %	obere 95 %
$H_S$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	12,8	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$
$S_V$	$5,22 \cdot 10^{-3}$	6,12	$3,51 \cdot 10^{-3}$	$6,92 \cdot 10^{-3}$

Das adjustierte Bestimmtheitsmaß von 0,955 weist auf eine gute Anpassung der Regressionsfunktion hin. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Koeffizienten von null verschieden sind, ist größer als 0,999 ( $t_{krit;0,999}=3,25$ ). Die Koeffizienten sind in ihrem jeweiligen 95 %-Konfidenzintervall positiv. Die Breiten der Konfidenzintervalle betragen relativ zum mittleren Koeffizienten 0,31 (Koeffizient bei  $H_S$ ) bzw. 0,66 (Koeffizient bei  $S_V$ ). Die Daten lassen sowohl im Hinblick auf  $H_S$  als auch auf  $S_V$  eine zuverlässige Prognose erwarten.

Die gemessenen und mit Funktion (25) prognostizierten Werte sind in Abbildung 30 dargestellt.

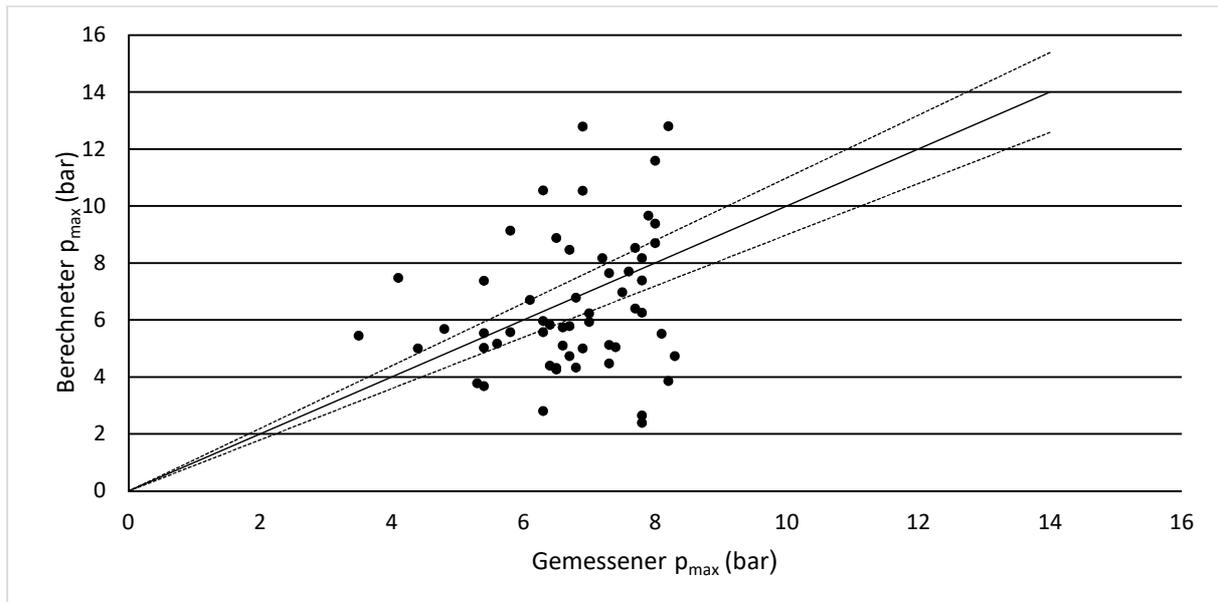


Abbildung 30: Gemessene und berechnete maximale Explosionsüberdrücke ( $p_{max}$ ) nach Funktion (25).

Von den berechneten Werten liegen ca. 13 % innerhalb des Unsicherheitsbereichs. Die Prognosewerte decken ein größeres Intervall ab als die Messergebnisse.

Werden gemäß der Ergebnisse der einfachen Regression  $S_V$  linear und  $H_S$  logarithmisch betrachtet, ergibt sich folgende Regressionsfunktion für  $p_{max}$ :

$$\frac{p_{max}}{bar} = 6,41 \cdot 10^{-1} \cdot \ln\left(\frac{H_S}{\frac{J}{g}}\right) + 1,48 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{S_V}{\frac{mm^2}{mm^3}} \quad (\bar{R}^2 = 0,999) \quad (26)$$

Die Kenndaten der Funktion sind in Tabelle 10 aufgelistet (Erläuterung der Größen in Anhang II).

Tabelle 10: Kenndaten Funktion  $p_{max}$  in Abhängigkeit von  $S_V$  und  $\ln(H_S)$ .

	Koeffizienten	t-Statistik	untere 95 %	obere 95 %
$\ln(H_S)$	$6,41 \cdot 10^{-1}$	30,0	$5,98 \cdot 10^{-1}$	$6,84 \cdot 10^{-1}$
$S_V$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	3,12	$5,30 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$

Das sehr hohe adjustierte Bestimmtheitsmaß von 0,999 lässt auf eine sehr gute Anpassung der Funktion an die Daten schließen. Der Koeffizient bei  $\ln(H_S)$  ist mit einer Wahrscheinlichkeit von über 0,999 von null verschieden ( $t_{krit;0,999}=3,25$ ), für den Koeffizienten bei  $S_V$  ist die Wahrscheinlichkeit größer als 0,99 ( $t_{krit;0,99}=2,40$ ). Im 95 %-Konfidenzintervall weisen die Koeffizienten keine Vorzeichenwechsel auf. Während die relative Breite des Konfidenzintervalls für den Koeffizienten bei  $\ln(H_S)$  mit 0,13 schmal ist, ist sie mit 1,29 für den Koeffizienten bei  $S_V$  sehr breit. In Bezug

auf den Einfluss von  $H_S$  ist die Funktion also sehr zuverlässig, in Bezug auf den Einfluss von  $S_V$  ist sie mit sehr großen Unsicherheiten behaftet.

Die mit Funktion (26) berechneten Werte und die Messwerte sind in Abbildung 31 dargestellt.

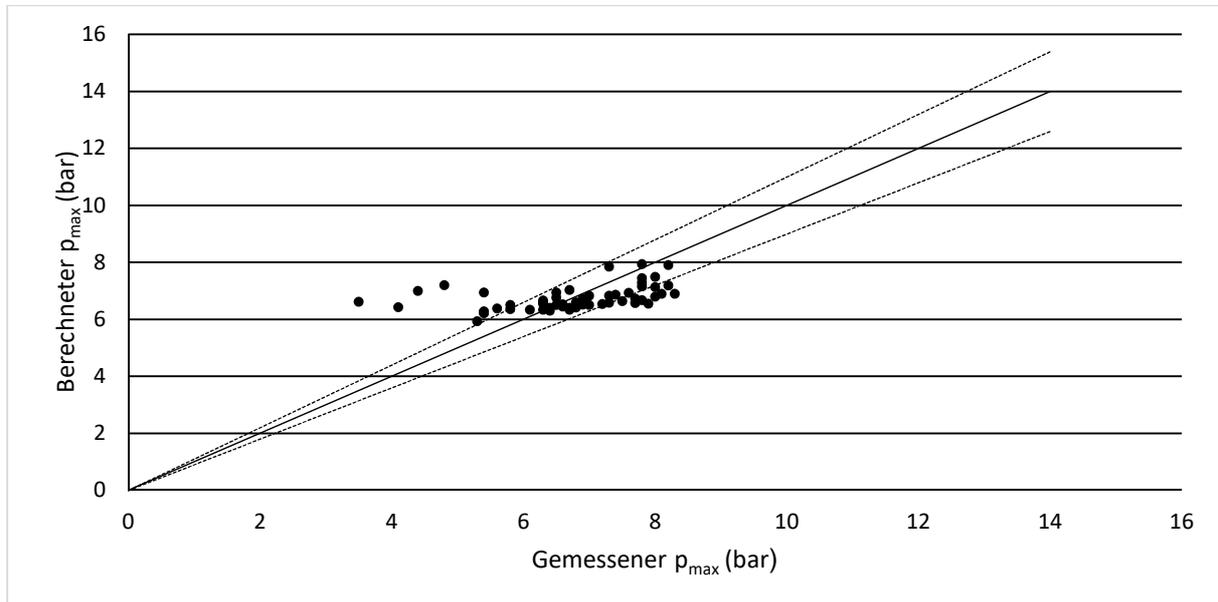


Abbildung 31: Gemessene und berechnete maximale Explosionsüberdrücke ( $p_{max}$ ) nach Funktion (26).

Es befinden sich ca. 63 % der Prognosewerte im zulässigen Unsicherheitsbereich. Es ist zu beachten, dass das Intervall der berechneten Werte (5,9...7,9 bar) wesentlich schmäler ist als das der Messwerte (3, 5...8,3 bar).

### 6.3 Zusammenfassung und Interpretation

Aus der einfachen Regression konnte kein valider Zusammenhang zwischen den Kenngrößen abgeleitet werden. Erwartungsgemäß können die Kenngrößen  $p_{max}$  und  $k_{St}$  nicht jeweils allein durch die spezifische Oberfläche oder den Brennwert des Staubs bestimmt werden. Für Hüllkurven lassen sich in der Tendenz Korrelationen finden, deren funktionaler Zusammenhang physikalisch-chemisch erklärbar ist. Ob diese für die betriebliche Praxis anwendbar sind, ist im Einzelfall zu prüfen.

Durch Anwendung einer multiplen Regressionsanalyse lassen sich Funktionen bestimmen, deren statistische Kenngrößen auf eine valide Korrelation zwischen  $p_{max}$  und  $k_{St}$  einerseits sowie  $S_m$ ,  $S_V$  und  $H_S$  andererseits hindeuten. Das adjustierte Bestimmtheitsmaß  $\bar{R}^2$  weist für alle Funktionen Werte über 0,75 auf, es ist also davon auszugehen, dass die Funktionen gut an die Datensätze angepasst sind. Es entspricht der Modellvorstellung, dass die Koeffizienten der Funktionen positiv sind und im 95 %-Konfidenzintervall keine Vorzeichenwechsel aufweisen. Daraus

kann geschlossen werden, dass  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  zumindest qualitativ von  $H_S$  und  $S_m$  bzw.  $S_V$  beeinflusst werden.

Die  $\bar{R}^2$  sind für die Funktionen zur Bestimmung von  $p_{\max}$  etwas höher als die zur Bestimmung von  $k_{St}$ . Die 95 %-Konfidenzintervalle der Koeffizienten sind für die  $p_{\max}$ -Funktionen kleiner als für die  $k_{St}$ -Funktionen. Die Korrelation ist also für  $p_{\max}$  stärker als für  $k_{St}$ . Die relative Intervallbreite ist bei jeder Funktion für den Koeffizienten bei  $H_S$  kleiner als für den Koeffizienten bei  $S_m$  bzw.  $S_V$ . Die Werte der t-Statistik sind bei  $H_S$  ebenfalls höher. Der Einfluss von  $H_S$  lässt sich zuverlässiger belegen als der von  $S_m$  bzw.  $S_V$ .

Die Berechnung von  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  mit den ermittelten Funktionen zeigt, dass bei linearen Zusammenhängen unter 30 % der Prognosewerte im zulässigen Unsicherheitsbereich der Messwerte liegen. Werden einzelne oder beide unabhängigen Variablen logarithmisch statt linear berücksichtigt, verbessern sich die statistischen Parameter der Funktionen. Hier ist bei der Interpretation zu beachten, dass bei diesen funktionalen Zusammenhängen die Intervallbreiten der Prognosewerte so klein werden, dass sie die Bandbreite der Messergebnisse bei weitem nicht mehr abdecken. Es liegt also keine Verbesserung der Funktion aufgrund der Berücksichtigung physikalisch-chemischer Zusammenhänge vor. Vielmehr werden die berechneten Werte in einen Bereich verschoben, in dem ein großer Teil der normalverteilten Messwerte liegt. Die großen quantitativen Unsicherheiten der Regressionsfunktionen führen dazu, dass eine valide Bestimmung von  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  aus  $H_S$  und  $S_m$  bzw.  $S_V$  für praktisch auftretende Staubproben nicht möglich ist.

Es ist anzumerken, dass die Funktionen mit  $S_m$  und  $S_V$  zu ähnlich guten Prognoseergebnissen führen. Dabei ist der kleinere Datensatz für  $S_V$  zu berücksichtigen. Eine Aussage, welche Art der Oberflächenbestimmung für die Beschreibung von Staubexplosionen besser geeignet ist, lässt sich anhand der Daten nicht treffen.

Mehrere Gründe sind dafür verantwortlich, dass die Regressionsfunktionen zu Ergebnissen mit großen Unsicherheitsbereichen führen. Ein wesentlicher Grund ist, dass das Modell den Einfluss der Turbulenz auf die Explosionsreaktion nicht berücksichtigt. Dies wird daran deutlich, dass die Unsicherheiten beim  $k_{St}$ , der sich bekanntermaßen stärker mit der Turbulenz ändert, größer sind als beim  $p_{\max}$ . Weiterhin ist zu vermuten, dass die große Bandbreite an untersuchten Stoffen zu den großen Unsicherheitsbereichen beigetragen hat. Die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen der Proben führen zu Unterschieden bei für die Verbrennung relevanten Parametern wie Gehalt flüchtiger Bestandteile, Stofftransport im Feststoff, Molekülstruktur oder Selbstzersetzungsfähigkeit. Diese Unterschiede können nicht in einer Funktion abgebildet werden.

## 7 Einfluss der Oberfläche - Untersuchungen an chemisch homogenen Staubproben

### 7.1 Motivation

Die Untersuchungen an betrieblichen Stäuben haben gezeigt, dass die spezifische Oberfläche und der Brennwert einen Einfluss auf den Explosionsverlauf haben, sich ein valider quantitativer Zusammenhang aber nicht ableiten lässt. Daher wurden weitergehende Untersuchungen zum Einfluss der Oberfläche auf das Explosionsverhalten an Proben homogener chemischer Zusammensetzung vorgenommen. Es wurden Proben von Aktivkohle, Braunkohle, Polyethylen und Saccharose untersucht. Die vier Stoffe weisen eine organische Grundstruktur auf, sie unterscheiden sich aber durch die genaue stoffliche Zusammensetzung der Moleküle, die Molekülstruktur sowie ihre Neigung, Gas freizusetzen. Aus dem Kohlenstoffgehalt der Proben kann durch Analyse der CO und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen der Verbrennungsluft auf den Stoffumsatz geschlossen werden. Während der Explosionsreaktion entstehen weitere Verbrennungsgase, z. B. Methan und Wasserstoff [45]. Da diese aber verglichen mit CO und CO<sub>2</sub> in geringen Mengen auftreten, werden sie hier nicht weiter betrachtet.

### 7.2 Experimentelle Durchführung

Hier werden die allgemeinen Aspekte der Versuchsdurchführung dargestellt. Spezifische Abweichungen hiervon werden in den Abschnitten der jeweiligen Stoffe beschrieben.

Bei Aktivkohle, Braunkohle und Saccharose wurden die Ausgangsmaterialien mittels Luftstrahlsiebung (200 LS, Fa. Alpine) in Fraktionen geteilt. Die Braunkohle und die Saccharose wurden zuvor mit einer Schlagrotormühle (SR 3, Fa. Retsch) gemahlen. Die Polyethylenproben waren vom Hersteller fraktioniert geliefert worden. Die Oberflächen wurden nach dem BET-Verfahren und photometrisch bestimmt, das photometrische Verfahren lieferte darüber hinaus die Partikelgrößenverteilungen. Die Proben wurden vor der Oberflächenbestimmung in der 5 l-Kugel vorbehandelt (siehe Abschnitt 5.2).

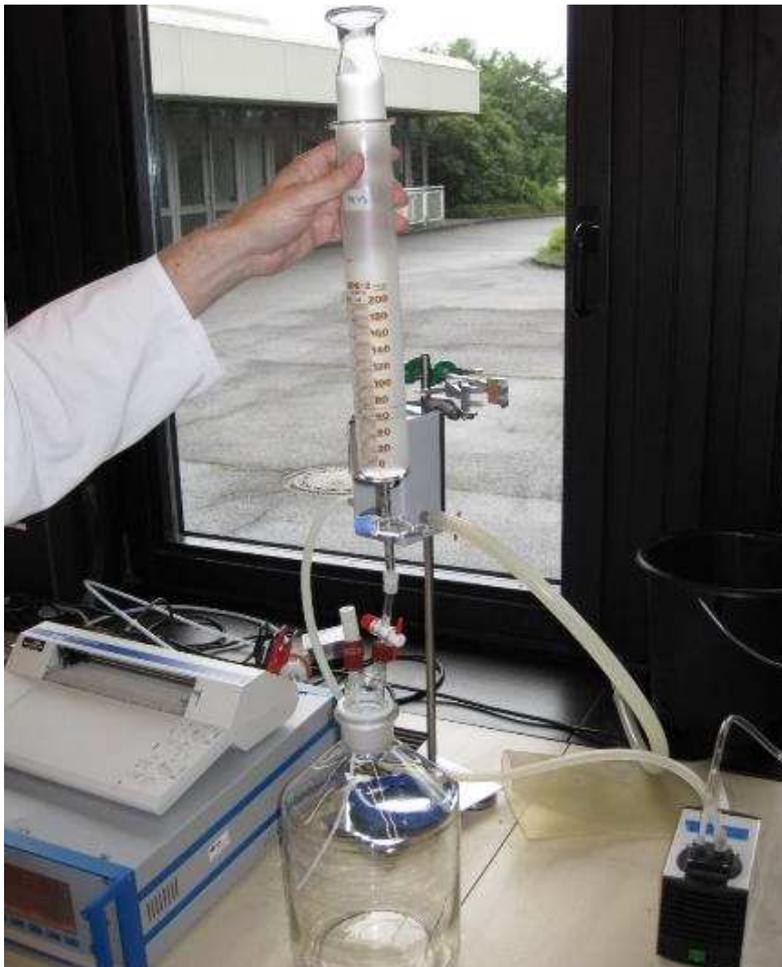
Die Brennwertbestimmung erfolgte im Bombenkalorimeter (siehe Abschnitt 5.3). Durch stichprobenartige Untersuchung unterschiedlicher Fraktionen der jeweiligen Stoffe hat sich bestätigt, dass die Fraktionen im Rahmen der Messunsicherheit identische Brennwerte und daher einheitliche chemische Zusammensetzungen aufweisen. Durch Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Konzentration<sup>21</sup> der Luft in der Bombe nach der Verbrennung wurde der Kohlenstoffgehalt der Proben ermittelt.

---

<sup>21</sup> Durch den Sauerstoffüberschuss in der Bombe entstand ausschließlich CO<sub>2</sub>, CO brauchte nicht berücksichtigt zu werden.

Die Ermittlung von  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  erfolgte in der 20 l-Kugel. Abweichend vom Normverfahren nach EN 13034 wurde für jede Probe eine statt drei vollständigen Messserien durchgeführt. Um Aussagen zur Messunsicherheit zu erhalten, wurden einzelne Messungen stichprobenartig wiederholt. Aus der Erfahrung zahlreicher Voruntersuchungen an chemisch homogenen Stoffen konnte abgeleitet werden, dass die Abweichungen zwischen den Messserien innerhalb der zulässigen Unsicherheitsbereiche liegen. Um eine gute Verteilung des Staubs im Reaktionsraum zu erreichen, wurde die Pralldüse zur Dispergierung verwendet. Lediglich für die Saccharose-Proben wurde der Zerstäuberpilz (siehe Abschnitt 5.2.1) verwendet.

Unmittelbar nach dem Explosionsversuch wurden ca. 1000 ml der Verbrennungsluft aus der 20 l-Kugel in einen Gasprobennahmebeutel überführt. An der Gasprobe wurde direkt der Sauerstoffgehalt mit einem paramagnetischen Sensor gemessen (Messgerät: Oxgen Analyser 570 A, Fa. Servomex).



*Abbildung 32: Verdünnung der Gasprobe.*

Die Messung von CO und CO<sub>2</sub> erfolgte mit einem IR-Messgerät (NGA 2000, Fa. Rosemount). Die CO-Konzentration der Gasproben lag oberhalb des Messbereichs (0...5000 ppm). Daher wurden mit einer Gasspritze 50 ml Rohgas in einen evakuierten Kolben (V=5000 ml) überführt und mit Umgebungsluft verdünnt (siehe Abbildung 32). Die Messung von CO und CO<sub>2</sub> erfolgte

an dem verdünnten Gas. Die Totvolumina von Verbindungsleitungen und einem Schutzfilter führten zu einem Eintrag von Atmosphärenluft in die Sauerstoffmessungen, die den Messwert um ca. 0,5 Vol.-% (entspricht ca. 0,2 mol/m<sup>3</sup>) erhöhten. Für die CO-/CO<sub>2</sub>-Messung konnte der Lufteintrag durch Spülen der Leitungen vermieden werden.

### 7.3 Berechnung des Explosionsüberdrucks

Wie in Abschnitt 2.1 dargestellt, wird angenommen, dass die Druckentstehung einer Staubexplosion durch das allgemeine Gasgesetz erklärt werden kann (Formel (1)). Die Temperaturerhöhung wird dabei mittels Formel (4) berechnet. Wesentlich für diese Vorgehensweise ist die Annahme adiabater Bedingungen. Um dieses Modell zu überprüfen, wurden für alle Stäube aus den vorliegenden Daten die Explosionsdrücke der Einzelversuche berechnet und die Ergebnisse mit den Messwerten verglichen. Hierfür wurde Formel (4) erweitert. Im Term der Energiefreisetzung wurde zwischen der vollständigen Verbrennung zu CO<sub>2</sub> und der unvollständigen Verbrennung zu CO unterschieden. Die Standardbildungsenthalpie von CO beträgt mit -110,53 kJ/mol 28 % derer von CO<sub>2</sub> (-393,51 kJ/mol) [46]. Für den Staub, der zu CO<sub>2</sub> verbrannt ist, wurde daher der gemessene Brennwert und für die Verbrennung zu CO 28 % dieses Werts berücksichtigt. Die Verdampfungswärme des Wassers wurde berücksichtigt. Der Stickstoffgehalt der Verbrennungsluft wurde mit konstant 35,2 mol/m<sup>3</sup> (entspricht 79 vol.-%) angenommen. Für die Wärmekapazität des Wassers wurde nur das Wasser aus der Probenfeuchte berücksichtigt. Die Menge an Wasser, die ggf. durch die Verbrennung des im Molekül enthaltenen Wasserstoffs entsteht, ist nicht bekannt. So ergibt sich für die Berechnung der Temperaturerhöhung  $\Delta T$  im konkreten Fall Formel (27):

$$\Delta T = \frac{m_{CO_2} \cdot H_S + m_{CO} \cdot H_S \cdot 0,28 - n_{H_2O} \cdot \Delta Q_V}{n_{O_2} \cdot c_{V,O_2} + n_{CO_2} \cdot c_{V,CO_2} + n_{CO} \cdot c_{V,CO} + n_{N_2} \cdot c_{V,N_2} + m_{Rest} \cdot c_{p,Staub} + n_{H_2O} \cdot c_{V,H_2O}} \quad (27)$$

Mit den folgenden Definitionen und Werten:

$m_{CO_2}$	Masse Staub, der zu CO <sub>2</sub> verbrannt ist	(g)
$H_S$	Brennwert des Staubs	(J/g)
$m_{CO}$	Masse Staub, der zu CO verbrannt ist	(g)
$n_{H_2O}$	Stoffmenge Wasser in der Probe	(mol)

$\Delta Q_V$	Verdampfungswärme Wasser	40,657 kJ/mol	[47]
$n_{O_2}$	Stoffmenge O <sub>2</sub> in der Verbrennungsluft	(mol)	
$c_{V,O_2}$	Spezifische Wärmekapazität O <sub>2</sub>	26,8521 J/mol·K	[48]
$n_{CO_2}$	Stoffmenge CO <sub>2</sub> in der Verbrennungsluft	(mol)	
$c_{V,CO_2}$	Spezifische Wärmekapazität CO <sub>2</sub>	46,1275 J/(mol·K)	[48]
$n_{CO}$	Stoffmenge CO in der Verbrennungsluft	(mol)	
$c_{V,CO}$	Spezifische Wärmekapazität CO	25,3747 J/(mol·K)	[48]
$n_{N_2}$	Stoffmenge N <sub>2</sub> in der Verbrennungsluft	(mol)	
$c_{V,N_2}$	Spezifische Wärmekapazität N <sub>2</sub>	24,9654 J/(mol·K)	[48]
$m_{Rest}$	Masse unverbrannten Staubs	(g)	
$c_{p,Staub}$	Spezifische Wärmekapazität Staub		
	Aktivkohle	1,2 J/(g·K)	[49]
	Braunkohle	1,5 J/(g·K)	[50]
	Polyethylen	1,85 J/(g·K)	[51]
	Saccharose	1,24 J/(g·K)	[52]
$c_{V,H_2O}$	Spezifische Wärmekapazität Wasser	35,6602 J/(mol·K)	[48]

Die spezifischen Wärmekapazitäten sind Mittelwerte für das Intervall 0...2000 °C.

Bei der Berechnung der Druckerhöhung ist zu beachten, dass es zu einer nennenswerten Erhöhung der Stoffmenge in der Gasphase kommen kann.

## 7.4 Aktivkohle

### 7.4.1 Aktivkohle - Charakterisierung der Proben

Die Aktivkohle wurde in die Fraktionen  $<20\ \mu\text{m}$ ,  $20\dots32\ \mu\text{m}$ ,  $32\dots63\ \mu\text{m}$  und  $>63\ \mu\text{m}$  geteilt. Die Partikelgrößenverteilungen der Fraktionen sind in Abbildung 33 dargestellt (durchgezogene Linien: vor der Dispergierung, gestrichelte Linien danach).

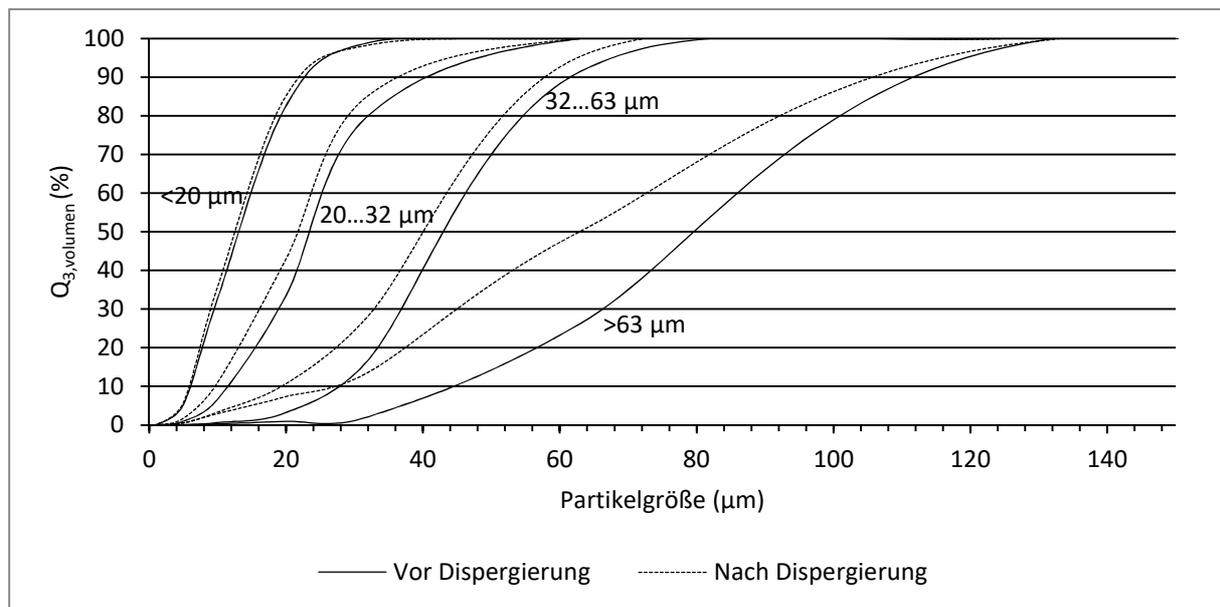


Abbildung 33: Partikelgrößenverteilungssummen ( $Q_{3,Volumen}$ ) der Aktivkohle-Fraktionen.

Die Fraktionen sind an den Intervallgrenzen nicht scharf getrennt. Unterkorn wird durch Agglomeration feiner Partikeln an groben Körnern und durch das Verblocken von Maschen beim Sieb der unteren Intervallgrenze verursacht. Überkorn tritt durch verschobene Maschen beim Sieb der oberen Intervallgrenze auf. Trotz der Überlagerungen lassen sich die Fraktionen anhand der Partikelgrößenverteilungen deutlich unterscheiden. Die Dispergierbeanspruchung führt bei der größeren Fraktion aufgrund der größeren Fehlstellendichte in der Partikelstruktur zu einer stärkeren Verschiebung der Partikelgrößenverteilung. Bei einem spröden Material wie Aktivkohle entspricht dieses Verhalten den Erwartungen.

Tabelle 11: Partikelkenngößen Aktivkohle.

Fraktion ( $\mu\text{m}$ )	<20		20...32		32...63		>63	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Dispergierung								
$x_{50,3}$ ( $\mu\text{m}$ )	13,2	12,5	24,1	21,6	44,1	40,1	79,1	62,9
$S_v$ ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ )	0,521	0,542	0,293	0,336	0,146	0,187	0,0860	0,137
$S_m$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	765,511	766,491	---	798,503	---	819,601	811,845	815,809

In Tabelle 11 sind die Partikelkenngößen der Aktivkohlefraktionen dargestellt. Es besteht ein funktionaler Zusammenhang zwischen geometrischer Oberfläche  $S_v$  und dem Median  $x_{50,3}$ . Der Zusammenhang entspricht näherungsweise dem Sauterdurchmesser<sup>22</sup>:

$$S_v = \frac{6}{x_{50,3}} \quad (28)$$

Die BET-Oberfläche  $S_m$  ist im Rahmen der Messunsicherheit als konstant anzusehen. Dies liegt darin begründet, dass die Adsorptionsoberfläche fast ausschließlich durch die Porenoberfläche gebildet wird, welche von der Partikelgröße unabhängig ist.

Für die Aktivkohle wurde ein Brennwert von 29424 J/g ermittelt. Aus der Konzentration an  $\text{CO}_2$  in der Verbrennungsluft ergibt sich ein Kohlenstoffanteil der Proben von ca. 89 %, wobei die Proben etwa 10 % Feuchte<sup>23</sup> enthielten. Die Messwerte stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein: Die Standardbildungsenthalpie von  $\text{CO}_2$  beträgt -394 kJ/mol [46], was 32750 J/g entspricht. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 89 % ergeben sich 29148 J/g. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheit kann davon ausgegangen werden, dass die Aktivkohle praktisch ausschließlich aus Kohlenstoff bestand und keine nennenswerten weiteren Bestandteile (z. B. Wasserstoff oder Sauerstoff) im Molekül vorhanden waren.

## 7.4.2 Aktivkohle - Explosionsdruck

In Abbildung 34 sind die  $p_m$  der Aktivkohlefraktionen über die Staubkonzentrationen aufgetragen. Im Bereich niedriger Staubkonzentrationen (bis  $250 \text{ g/m}^3$ ) ist ein deutlicher Einfluss der Partikelgröße auf den Explosionsüberdruck zu erkennen. Hier liegt Sauerstoff im Überschuss vor, so dass die Reaktion durch den Brennstoff kontrolliert wird. Im weiteren Verlauf sind die  $p_m$  im Rah-

<sup>22</sup> Sauterdurchmesser: Durchmesser einer Kugel mit dem gleichen Oberfläche-Volumen-Verhältnis wie die Staubprobe.

<sup>23</sup> Die Feuchtebestimmung erfolgte auf Trockenwaagen bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  über 90 Minuten.

men der Messunsicherheiten für alle Fraktionen gleich groß. Bei der in diesem Bereich sauerstoffkontrollierten Reaktion ist der Einfluss des Brennstoffs von untergeordneter Bedeutung. Unverbrannte Staubreste stellen hier eine zunehmende Wärmesenke dar, was den Abfall der  $p_m$  erklärt.

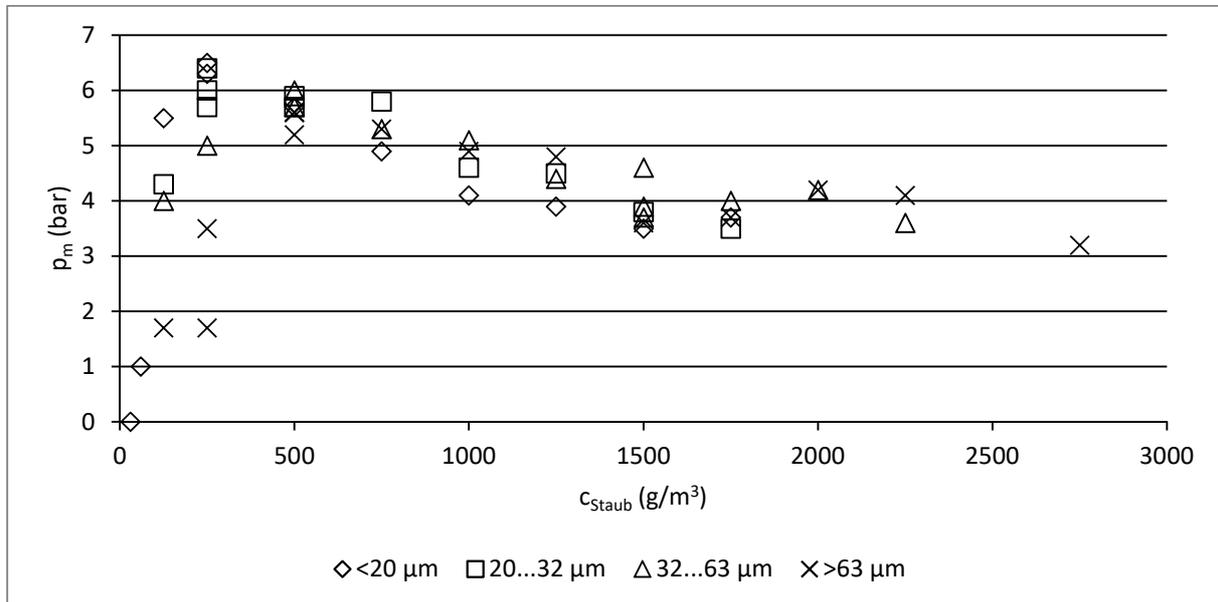


Abbildung 34: Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Aktivkohlefraktionen nach Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

Wird die Staubkonzentration mit der spezifischen Oberfläche multipliziert, ergibt sich die Volumenkonzentration  $S_{\text{Vol}}$ , die der Explosionsreaktion zur Verfügung steht. Da  $S_m$  bei Aktivkohle faktisch von der Partikelgröße unabhängig ist (siehe Abschnitt 7.4.1), unterscheidet sich für die BET-Oberfläche diese Betrachtung nicht von der Darstellung über der Staubkonzentration (Abbildung 34). In Abbildung 35 ist  $p_m$  über der photometrischen Volumenkonzentration aufgetragen. Im Bereich vor den Maxima der jeweiligen Fraktionen (bis ca.  $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) ist  $p_m$  über alle Fraktionen hinweg von  $S_{\text{Vol}}$  abhängig. Hier findet die Reaktion unter Sauerstoffüberschuss statt und ist im Wesentlichen vom zur Verfügung stehenden Brennstoff, der proportional zu  $S_{\text{Vol}}$  ist, abhängig. Zwar liegen hier bereits Unterschiede in den Umsatzgraden der einzelnen Fraktionen vor (siehe Abschnitt 7.4.4). Die Mengen unverbrannten Staubs sind aber so gering, dass sie über ihre Wärmesenke noch keinen nennenswerten Einfluss auf  $p_m$  haben. Oberhalb von ca.  $200 \text{ m}^2/\text{m}^3$  führen die sauerstoffkontrollierten Reaktionsbedingungen zur unvollständigen Verbrennung. Die unverbrannten Staubreste stellen eine Wärmesenke dar und führen zum Abfall der  $p_m$ . In diesem Bereich sind die  $p_m$  deutlich von den Fraktionen abhängig. Bei den groben Fraktionen ist hier, bei gleicher  $S_{\text{Vol}}$ , eine größere Staubmenge und damit auch eine größere Menge an unverbranntem Reststaub im System. Dies führt zu einer geringeren Reaktionstemperatur.

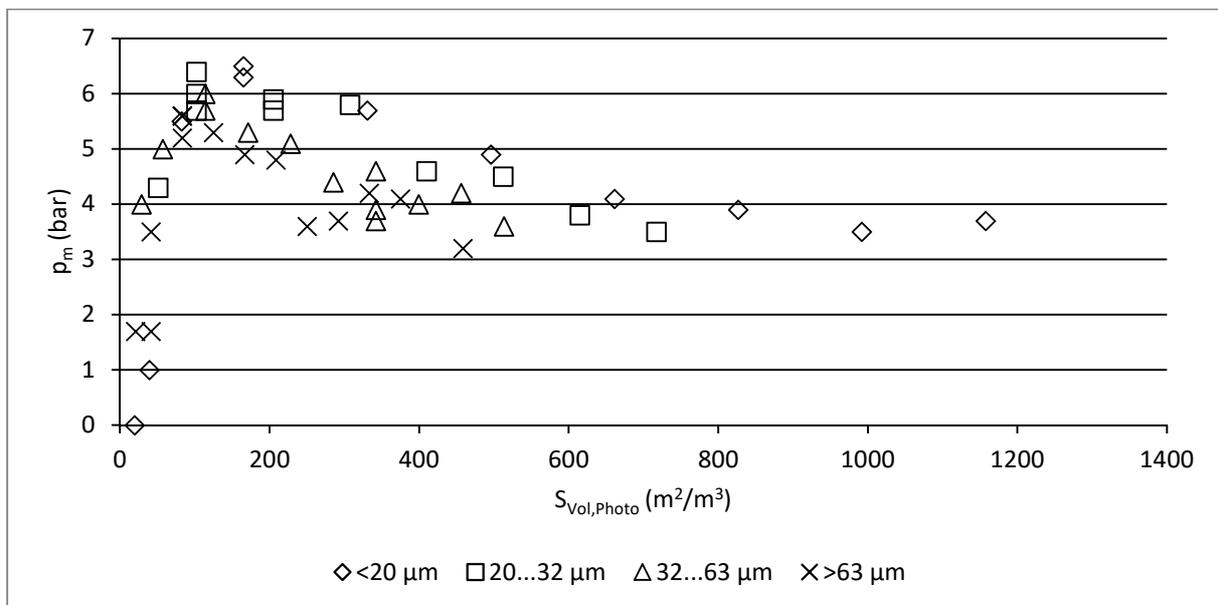


Abbildung 35: Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Aktivkohlefraktionen in Abhängigkeit der Volumenkonzentration ( $S_{\text{Vol,Photo}}$ ).

### 7.4.3 Aktivkohle - Druckanstiegsgeschwindigkeit

Die große innere Oberfläche der Aktivkohle führt nicht zu hohen Druckanstiegsgeschwindigkeiten. Die  $k_{\text{St}}$ -Werte von 20...35 bar·m/s entsprechen etwa dem 5...11 %-Quantil der GESTIS-Daten. In Abbildung 36 sind  $k_{\text{St}}$ -Werte der einzelnen Fraktionen dargestellt. Da die BET-Oberfläche der Fraktionen faktisch identisch ist (siehe Tabelle 11), wurde der  $k_{\text{St}}$  über der photometrischen Oberfläche aufgetragen. Die Kreuze stellen die Werte der Einzelmessungen dar, die Raute die Mittelwerte. Die Fehlerbalken geben den zulässigen Unsicherheitsbereich des Normprüfverfahrens ( $\pm 30\%$ ) an. Es ist zu beachten, dass alle Messwerte um den Einfluss des chemischen Zünders korrigiert wurden (siehe Abschnitt 5.1.1). Angesichts der sich deutlich überlappenden Unsicherheitsbereiche sind die gemessenen  $k_{\text{St}}$ -Werte als identisch anzusehen. Lediglich der Wert der Fraktion 20...32  $\mu\text{m}$  ( $S_V=0,3362 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ) liegt etwas höher als die anderen Werte, der Unterschied ist allerdings nicht signifikant. Dass die Explosionsheftigkeit der Aktivkohle nicht mit der Partikelgröße korreliert, liegt an dem geringen Anteil flüchtiger Bestandteile in der Aktivkohle. Die heterogene Verbrennung des Feststoffs ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Reaktionsablauf und verhindert hohe Reaktionsraten.

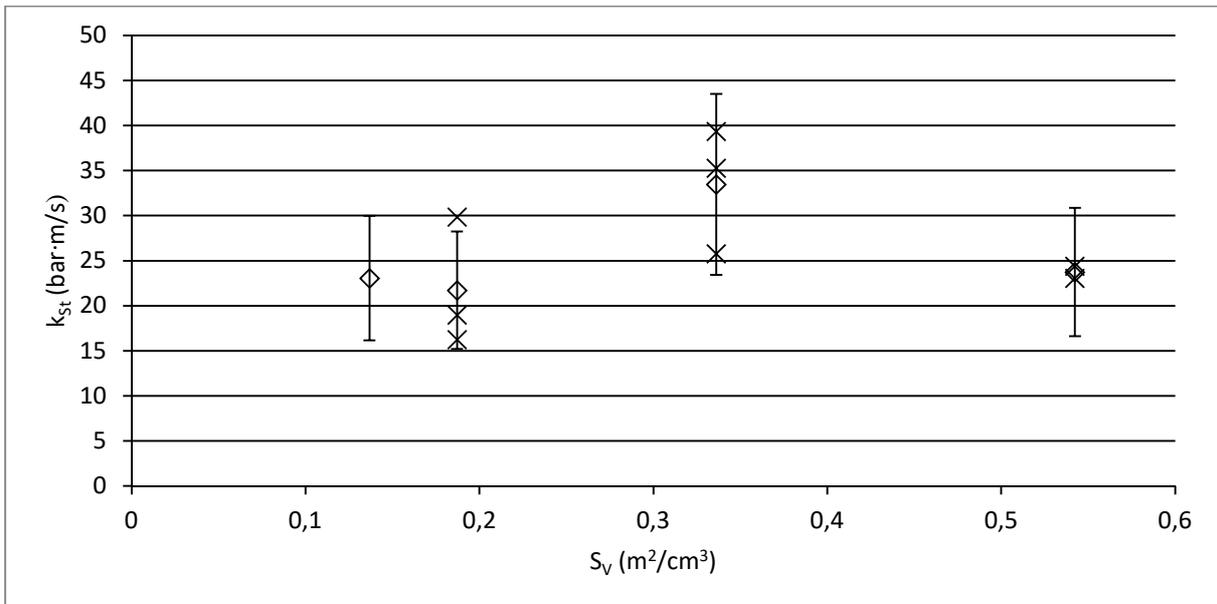


Abbildung 36:  $k_{Sr}$ -Werte der Aktivkohlefraktionen in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche ( $S_V$ ).

In Abbildung 37 sind die  $k_m$ -Werte der Aktivkohlefraktionen über der Staubkonzentration dargestellt. Es zeigt sich in der Tendenz ein Abfall der Werte im Bereich von Staubkonzentrationen über  $500 \text{ g/m}^3$ . Durch die sauerstoffkontrollierte Reaktion steigt die Menge unverbrannten Staubs, der als Wärmesenke die Reaktionstemperatur senkt. Hierdurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert. Eine weitergehende Interpretation der Ergebnisse, insbesondere der Unterschiede zwischen den Fraktionen, wird durch die großen Messunsicherheiten erschwert.

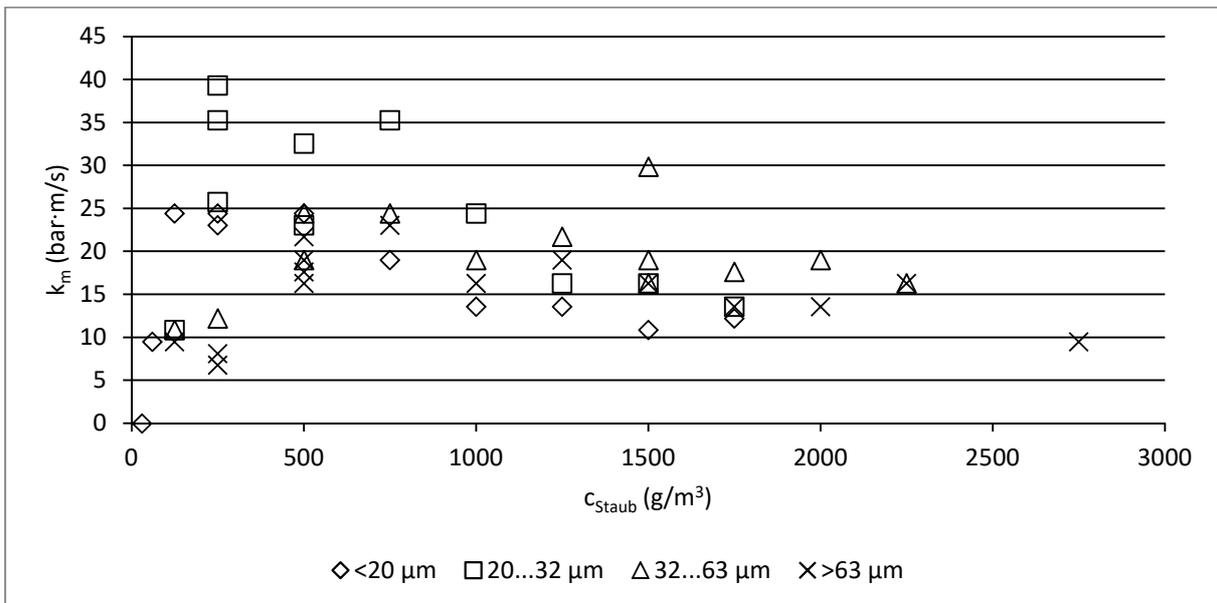


Abbildung 37:  $k_m$ -Werte der Aktivkohle über der Staubkonzentration ( $c_{Staub}$ ) nach Fraktionen.

### 7.4.4 Aktivkohle - Gasanalyse und Umsatz

Die Sauerstoffkonzentrationen in der Verbrennungsatmosphäre sind für die Aktivkohlefraktionen in Abbildung 38 dargestellt<sup>24</sup>. Bei Staubkonzentrationen von 250 g/m<sup>3</sup> (Fraktionen < 20 µm und 20...32µm) bzw. 500 g/m<sup>3</sup> (Fraktionen 32...63 µm und > 63 µm) ist der Sauerstoff vollständig verbraucht. Auch bei niedrigeren Staubkonzentrationen ist ein höherer Sauerstoffverbrauch der feineren Fraktionen zu erkennen. Die Aktivkohle verfügt über einen Kohlenstoffgehalt von ca. 89 % (siehe Abschnitt 7.4.1). Die stöchiometrische Konzentration für die vollständige Verbrennung in Luft liegt bei ca. 126 g/m<sup>3</sup>. Es wird also bei der Explosionsreaktion, auch bei Sauerstoffüberschuss, nicht die gesamte Aktivkohle umgesetzt.

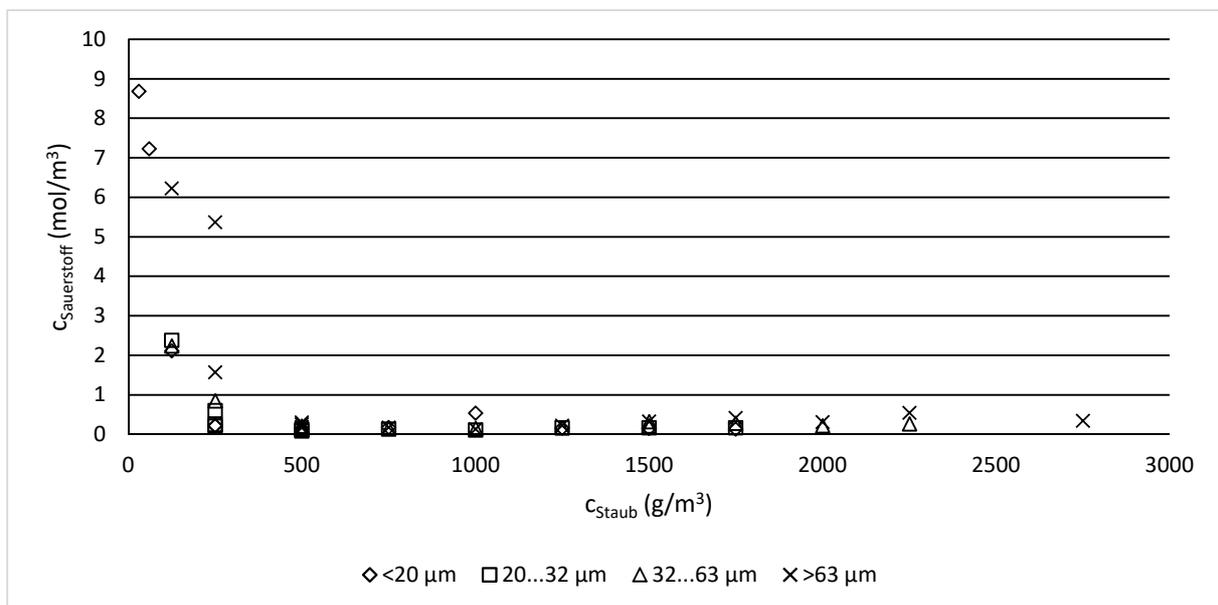


Abbildung 38: Sauerstoffkonzentrationen ( $c_{\text{Sauerstoff}}$ ) der Verbrennungsluft von Aktivkohle über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ) nach Fraktionen.

Zur Bestimmung des Stoffumsatzes wurden die Konzentrationen von CO und CO<sub>2</sub> in der Verbrennungsluft nach den Explosionsversuchen gemessen. Die Werte für die Fraktion <20 µm sind exemplarisch in Abbildung 39 dargestellt, die Ergebnisse der anderen Fraktionen finden sich in Anhang III.

<sup>24</sup> Bei Sauerstoffkonzentrationen unter 0,25 mol/m<sup>3</sup> kann von vollständigem Sauerstoffverbrauch ausgegangen werden, da die Messwerte durch Totvolumina etwas erhöht sind (siehe Abschnitt 7.2).

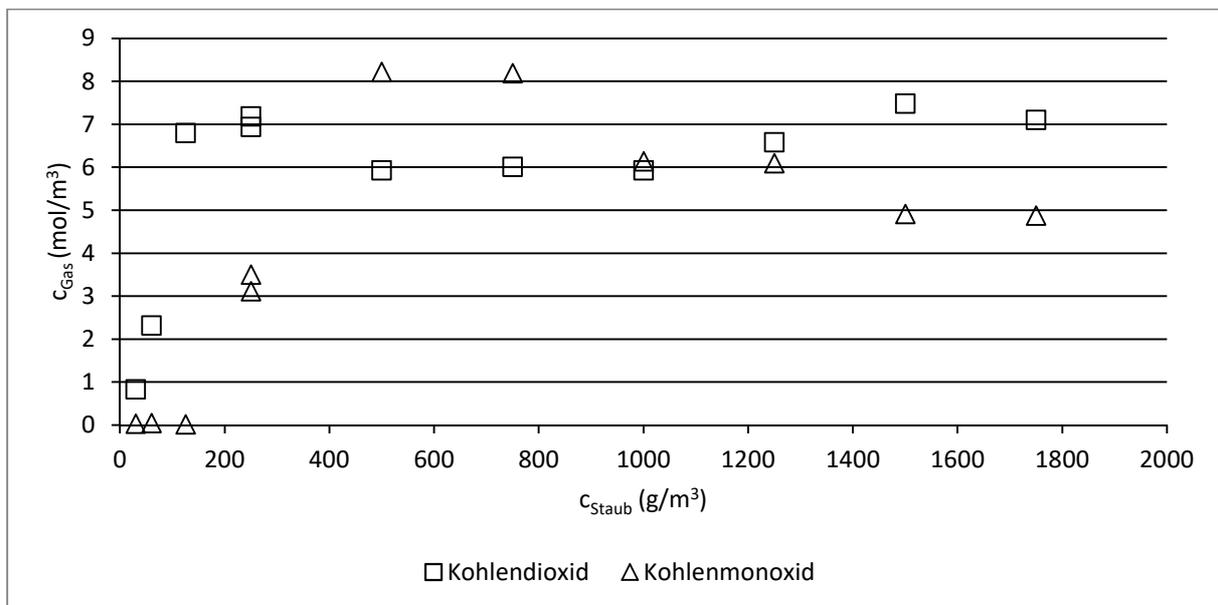
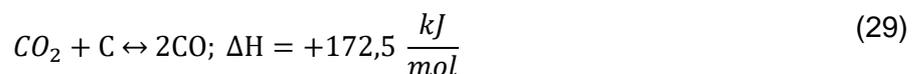


Abbildung 39: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Aktivkohle ( $<20 \mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

Im Bereich niedriger Staubkonzentrationen, wo Sauerstoff im Überschuss vorliegt, entsteht faktisch ausschließlich  $\text{CO}_2$ . Mit dem Übergang in sauerstoffkontrollierte Reaktionsbedingungen (Staubkonzentrationen:  $250 \dots 500 \text{ g/m}^3$ ) setzt eine signifikante Entstehung von  $\text{CO}$  ein, der  $\text{CO}_2$ -Anteil geht zurück. Bei den feineren Fraktionen ist dieser Effekt stärker ausgeprägt, die  $\text{CO}$ -Konzentration übersteigt hier die von  $\text{CO}_2$ . Bei weiter erhöhten Staubkonzentrationen ( $750 \dots 1000 \text{ g/m}^3$ ) kehrt sich dieser Effekt wieder um, der  $\text{CO}_2$ -Anteil steigt. Die maximalen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen sind dabei mit ca.  $8 \text{ mol/m}^3$  bei allen Fraktionen gleich. Die  $\text{CO}$ -Konzentration der Fraktion  $<20 \mu\text{m}$  beträgt ebenfalls  $8 \text{ mol/m}^3$ , während sie bei der Fraktion  $>63 \mu\text{m}$   $3,3 \text{ mol/m}^3$  nicht überschreitet. Eine Erklärung hierfür könnte das Boudouard-Gleichgewicht zwischen  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  bei vorhandenem Kohlenstoff sein:



Die endotherme Reaktion verschiebt sich mit zunehmenden Temperaturen hin zu  $\text{CO}$ . Liegt der Brennstoff bei der Explosionsreaktion deutlich im Überschuss vor, stellen unverbrannte Staubreste eine Wärmesenke dar, die die Reaktionstemperatur senken. Grobe Partikeln verbrennen aufgrund ihres Oberfläche-Volumen-Verhältnisses in geringerem Maße. Das Boudouard-Gleichgewicht sollte in diesem Zusammenhang als qualitative Erklärung betrachtet werden. Eine Einstellung der Stoffmengenverhältnisse entsprechend der Temperatur erfolgt in der kurzen Zeit der Explosionsreaktion nicht vollständig.

Aus den CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen der Verbrennungsluft sowie dem Kohlenstoffgehalt der Proben wurden Umsatzmassen der Explosionsversuche berechnet, sie sind in Abbildung 40 dargestellt.

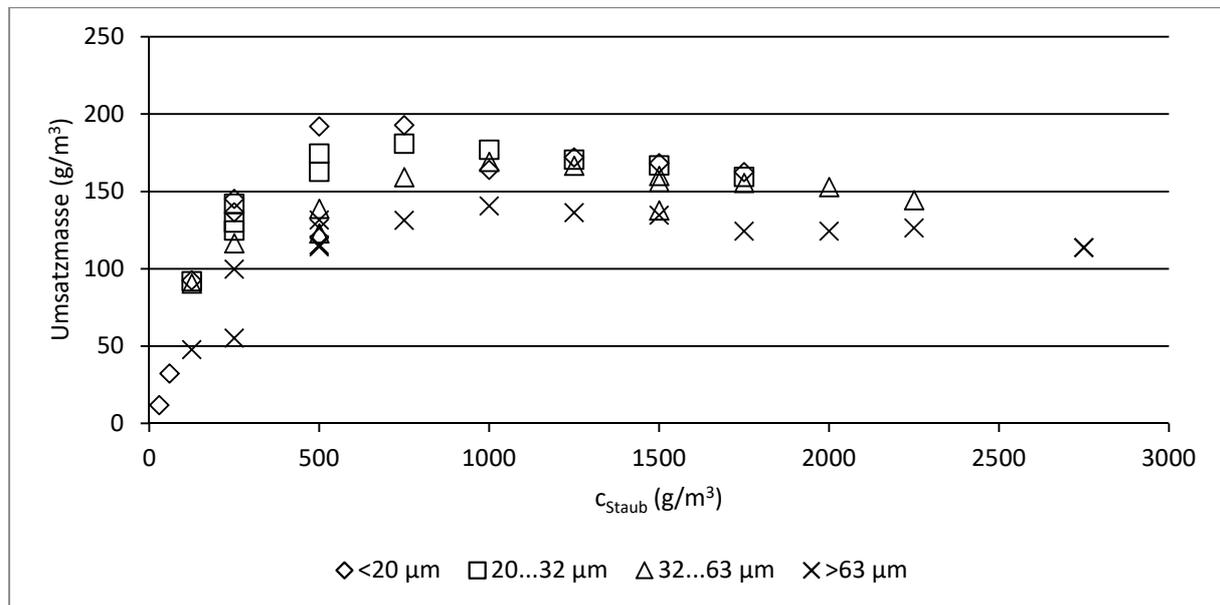


Abbildung 40: Umsatzmassen der Aktivkohlefraktionen in Abhängigkeit der Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).

Es ist zu erkennen, dass die Reaktion immer unvollständig erfolgt. Der höchste relative Umsatz tritt bei einer Staubkonzentration von 125 g/m<sup>3</sup> an der <20 µm-Fraktion auf und beträgt 74 %. Die größten absoluten Umsätze treten im Bereich 750...1000 g/m<sup>3</sup> auf, wo sauerstoffkontrollierte Reaktionsbedingungen einsetzen. Hier treten sowohl die vollständige Verbrennung zu CO<sub>2</sub> als auch die unvollständige Verbrennung zu CO in großem Maße auf. Im weiteren Verlauf führt die Erhöhung der Staubkonzentration zu einem erhöhten Anteil unverbrannten Reststaubs. Dieser stellt eine Wärmesenke dar und reduziert die Reaktionstemperatur. Damit fallen auch die Reaktionsgeschwindigkeit und der Umsatz. Darüber hinaus ist ein deutlicher Einfluss der Partikelgröße zu erkennen. Das Oberfläche-Volumen-Verhältnis von Staubpartikeln führt dazu, dass bei zunehmender Partikelgröße der Verbrennungszone eine vergleichsweise große Partikelmasse gegenübersteht. So werden hier die Reaktionstemperatur und dadurch der Umsatz gesenkt.

#### 7.4.5 Aktivkohle - Berechnung des Explosionsdrucks

Für alle Aktivkohle-Versuche wurde aus den vorliegenden Daten der Explosionsüberdruck  $p_m$  (siehe Abschnitt 7.3) berechnet. Die so ermittelten  $p_m$  sind zusammen mit den Messwerten beispielhaft für die Fraktion < 20 µm in Abbildung 41 dargestellt. Die Ergebnisse der anderen Fraktionen finden sich im Anhang IV.

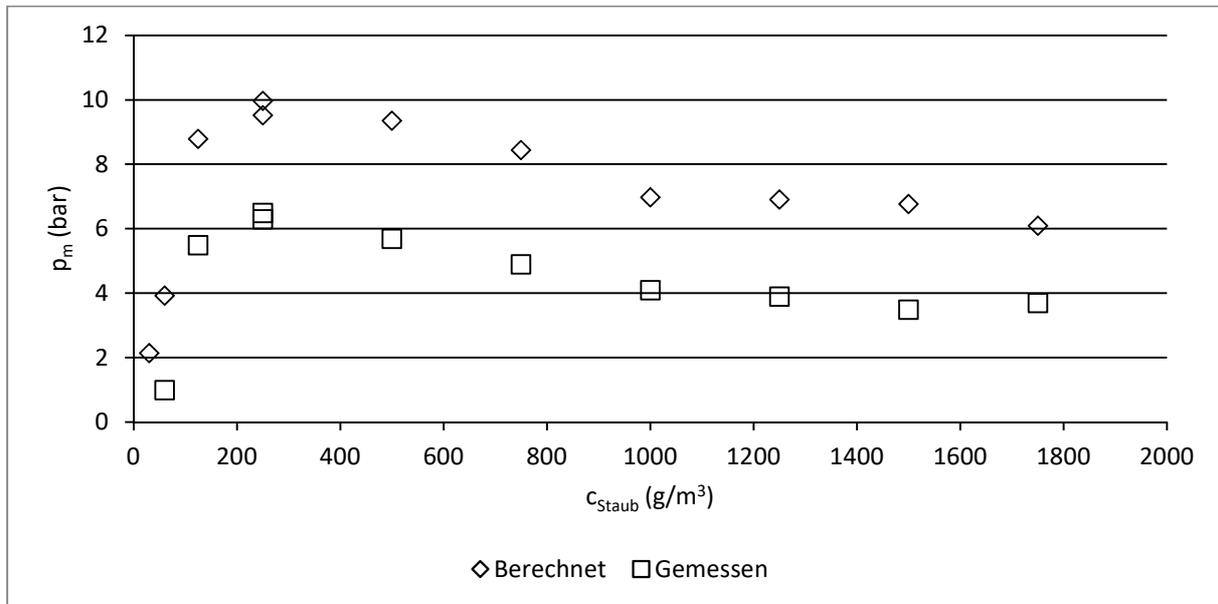


Abbildung 41: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Aktivkohlefraktion  $<20 \mu\text{m}$  nach Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).

Der Verlauf der berechneten Werte folgt im Wesentlichen den Messwerten, allerdings ergibt die Berechnung bei den meisten Versuchen deutlich höhere Werte. Lediglich bei der Fraktion  $>63 \mu\text{m}$  entsprechen bei Staubkonzentrationen über  $2000 \text{ g/m}^3$  im Rahmen der Messgenauigkeit die berechneten Werte den Messwerten. Eine wesentliche Ursache für die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung kann sein, dass die Annahme adiabater Bedingungen bei Aktivkohle nicht zutreffend ist. Für die Aktivkohle-Versuche lassen die Druck-Zeit-Kurven vergleichsweise lange Reaktionszeiten erkennen. So vergehen bei der Aktivkohlefraktion  $<20 \mu\text{m}$  bei einer Staubkonzentration von  $250 \text{ g/m}^3$  ca. 100 ms von der Zündung bis zum Erreichen des  $p_m$ .

## 7.5 Braunkohle

### 7.5.1 Braunkohle - Charakterisierung der Proben

Die Braunkohle wurde nach dem Mahlen in die Fraktionen  $<32 \mu\text{m}$ ,  $<63 \mu\text{m}$  und  $63\dots125 \mu\text{m}$  geteilt. Die beiden feineren Fraktionen weisen keine definierte Intervall-Untergrenze auf. Vorversuche hatten ergeben, dass auch nach dem Sieben mit einem feineren Sieb ( $20 \mu\text{m}$  bzw.  $32 \mu\text{m}$ ) erhebliche Anteile an Unterkorn in den Fraktionen verblieben waren. Die Partikelgrößenverteilungen der Fraktionen sind in Abbildung 42 dargestellt (durchgezogene Linien: vor der Dispergierung, gestrichelte Linien danach).

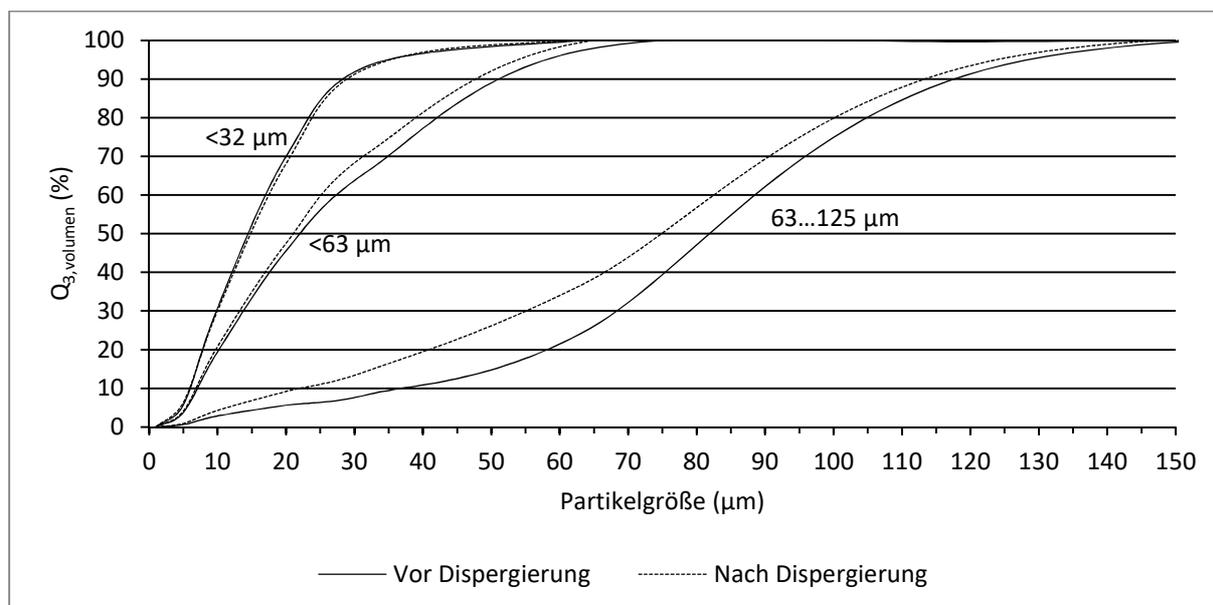


Abbildung 42: Partikelgrößenverteilungssummen ( $Q_{3,volumen}$ ) der Braunkohle-Fractionen.

Alle Fraktionen weisen Überkorn durch verschobene Maschen im Sieb der oberen Intervallgrenze in der Größenordnung von 5...10 % auf. In der Fraktion 63...125 µm ist Unterkorn durch Agglomeration bzw. verblockte Siebmaschen am Sieb der unteren Intervallgrenze enthalten. Trotz der Überlagerungen lassen sich die Fraktionen anhand der Partikelgrößenverteilungen deutlich unterscheiden. Die Dispergierbeanspruchung führt bei der größeren Fraktion aufgrund der größeren Fehlstellendichte in der Partikelstruktur zu einer stärkeren Verschiebung der Partikelgrößenverteilung. Bei einem spröden Material wie Braunkohle entspricht dieses Verhalten den Erwartungen.

Die Partikelkenngrößen der Braunkohle sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Partikelkenngrößen Braunkohle.

Fraktion (µm)	<32		<63		63...125	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach
$x_{50,3}$ (µm)	14,6	15,1	22,1	21,0	79,5	72,8
$S_v$ (m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	0,491	0,498	0,367	0,382	0,110	0,138
$S_m$ (m <sup>2</sup> /g)	---	3,4074	---	3,0376	---	2,3532

Die Kenngrößen  $S_v$  und  $x_{50,3}$  stehen zueinander in umgekehrt proportionalem Zusammenhang.  $S_m$  korreliert ebenfalls mit  $x_{50,3}$  (umgekehrt proportional) und  $S_v$  (linear). Bei der Interpretation dieser Zusammenhänge ist allerdings der kleine Datensatz von  $S_m$  zu beachten. Die BET-Oberfläche ist wesentlich größer, als die Partikelgeometrie es erwarten lässt, obwohl die Messung des Porenvolumens (siehe Abschnitt 5.2.2) keine Porosität ergab. Es ist davon auszugehen,

dass die Adsorptionsoberfläche durch große Poren, die anschaulich eher als Rauigkeit der Oberfläche zu interpretieren sind, verursacht wird.

Die angelieferte Braunkohle wies eine breite Partikelgrößenverteilung auf. Eine visuelle und haptische Beurteilung ergab eine heterogene Struktur der Partikeln von faserig-zäh bis körnig-spröde. Es ist davon auszugehen, dass dies auf unterschiedliche Inkohlungsgrade<sup>25</sup> zurückzuführen ist und die einzelnen Bestandteile unterschiedliche stoffliche Eigenschaften aufweisen. Die Grundgesamtheit wurde durch das Mahlen homogenisiert. Durch die unterschiedlichen Festigkeiten und Härten der einzelnen Komponenten ist es möglich, dass gewisse stoffliche Zusammensetzungen in bestimmten Partikelgrößenintervallen verstärkt auftreten.

Die Braunkohle wurde mit einem Massegehalt an Wasserfeuchte von ca. 10 % untersucht. Es wurden ein Brennwert von 29424 J/g und ein Kohlenstoffgehalt von 61,5 % bestimmt. Da beim Naturprodukt Braunkohle erhebliche Abweichungen in der Zusammensetzung auftreten, ist ein Vergleich mit Literaturwerten schwierig. Es werden massenbezogene Kohlenstoffgehalte von 68...74 % angegeben [48]. Allerdings bezieht sich dieser Wert auf wasser- und aschefreie Kohle, so dass der o. g. Wert plausibel erscheint.

## 7.5.2 Braunkohle - Explosionsüberdruck

Die Explosionsüberdrücke der Braunkohle sind nach Fraktionen über der Staubkonzentration in Abbildung 43 dargestellt. Auffällig ist, dass die Fraktionen im Rahmen der Messgenauigkeit gleiche Ergebnisse aufweisen. Die Explosionsüberdrücke der Braunkohle werden also, zumindest im vorliegenden Partikelgrößenbereich, im Wesentlichen von der chemischen Zusammensetzung der Proben bestimmt. Braunkohle weist einen Gehalt flüchtiger Bestandteile von ca. 50 % auf [48]. Diese sind für die Verbrennungsreaktion gut zugänglich.

Im Bereich niedriger Staubkonzentrationen bis  $500 \text{ g/m}^3$  variieren die  $p_m$  sehr stark mit der Staubkonzentration. Bis zur Staubkonzentration  $250 \text{ g/m}^3$  liegt Sauerstoff im Überschuss vor, so dass die Brennstoffkonzentration die Reaktion kontrolliert. Bei  $500 \text{ g/m}^3$  wird ein optimales Verhältnis aus Wärmefreisetzung durch Staubverbrennung (Umsatzmassen: ca.  $230...260 \text{ g/m}^3$ ) und Wärmesenke durch unverbrannten Staub erreicht. Im weiteren Verlauf steigt der Staubumsatz noch leicht auf ca.  $300 \text{ g/m}^3$  an und verbleibt auf diesem Niveau. Das vermehrte Auftreten von unverbranntem Staub als Wärmesenke ab einer Staubkonzentration von  $1000 \text{ g/m}^3$  führt dann zum Abfall der Drücke.

---

<sup>25</sup> Inkohlung: Umwandlung pflanzlicher Ausgangsstoffe zu reinem Kohlenstoff.

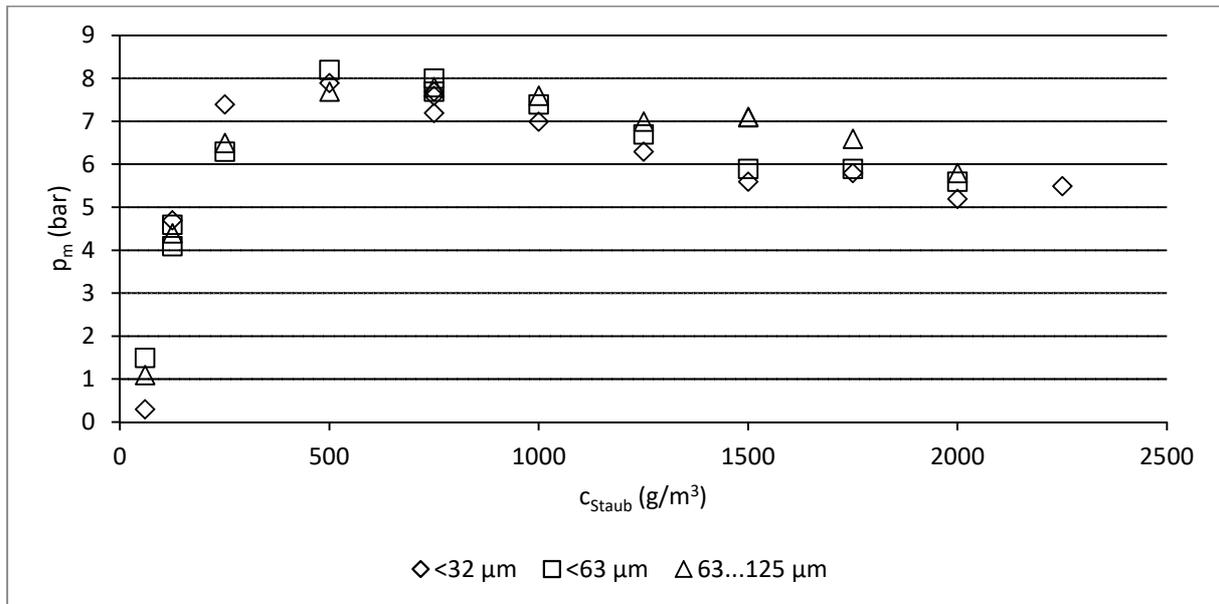


Abbildung 43: Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Braunkohle-Fractionen in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

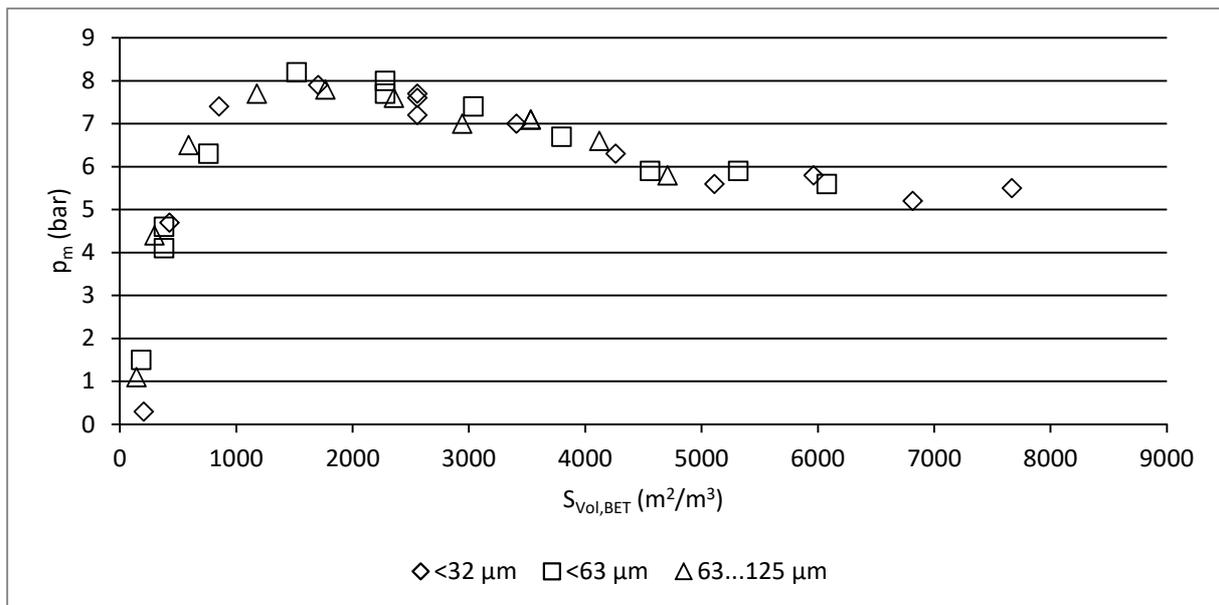


Abbildung 44: Explosionsüberdruck ( $p_m$ ) von Braunkohle über BET-Volumenkonzentration ( $S_{\text{Vol,BET}}$ ).

Wird die spezifische Oberfläche des Staubs mit der Staubkonzentration multipliziert, ergibt sich die Volumenkonzentration, die der Explosionsreaktion zur Verfügung steht. In Abbildung 44 sind getrennt nach Fraktionen die  $p_m$  über der BET-Volumenkonzentration dargestellt. Es zeigt sich über alle Fraktionen ein geschlossener Verlauf. Die gleiche Darstellung findet sich für die photometrische Oberfläche in Abbildung 45. Hier weist die größte Fraktion im Bereich niedriger Volumenkonzentration größere  $p_m$  auf und erreicht das Maximum von  $p_m$  bei einer kleineren Oberfläche. Im weiteren Verlauf bleiben die  $p_m$  der groben Fraktion unterhalb derer der feineren Fraktionen. Dass hier kein Unterschied bei den feinen Fraktionen untereinander auftritt, ist vermutlich

darauf zurückzuführen, dass diese sich partikeltechnisch sehr ähnlich sind. Dass  $p_m$  besser mit der BET- als der photometrischen Oberfläche korreliert ist ein Hinweis darauf, dass für Braunkohle das Explosionsverhalten im Hinblick auf  $p_m$  durch die BET-Oberfläche besser beschrieben wird.

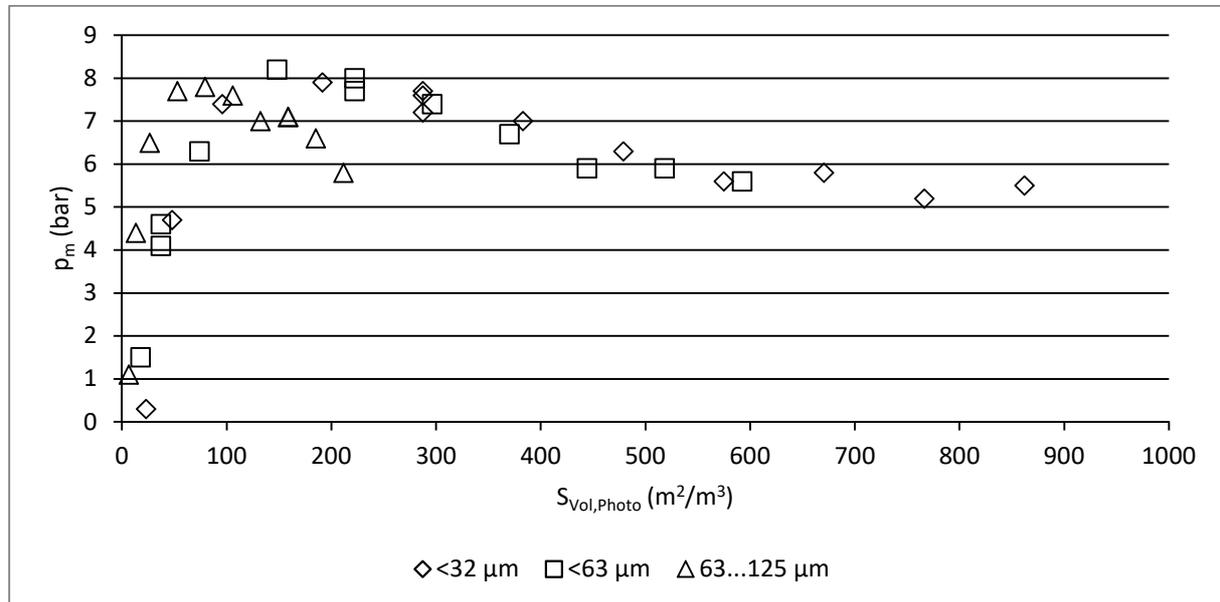


Abbildung 45: Explosionsüberdruck ( $p_m$ ) von Braunkohle über photometrischer Volumenkonzentration ( $S_{\text{Vol,Photo}}$ ).

### 7.5.3 Braunkohle - Druckerstiegschwindigkeit

Die Druckerstiegschwindigkeiten der Braunkohle-Fractionen sind in Abbildung 46 über der Staubkonzentration dargestellt. Insbesondere im Bereich der Maxima bei  $500 \dots 750 \text{ g/m}^3$  reagieren die feinen Fractionen heftiger als das grobe Material. Dass die beiden Feinfractionen ähnliche Verläufe aufweisen liegt darin begründet, dass diese ähnliche partikeltechnische Eigenschaften aufweisen. Auffallend ist, dass sich das Bild oberhalb von  $1000 \text{ g/m}^3$  umkehrt: Hier weist die feinste Fraction die kleinsten und die gröbste Fraction die größten Werte auf. Eine Begründung hierfür kann sein, dass feinere unverbrannte Partikeln aufgrund ihres höheren Oberfläche-Massen-Verhältnisses schneller Wärme aufnehmen können und so eine größere Wärmesenke darstellen.

Der Abfall der  $k_m$  nach den Maxima ist zum einen durch die Wärmesenke zu erklären, die der unverbrannte Staub bildet. Die daraus resultierende geringere Reaktionstemperatur führt zu einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit. Hinzu kommt, dass höhere Staubkonzentrationen zu einer geringeren Turbulenz führen, wodurch ebenfalls kleinere  $k_m$  auftreten [53].

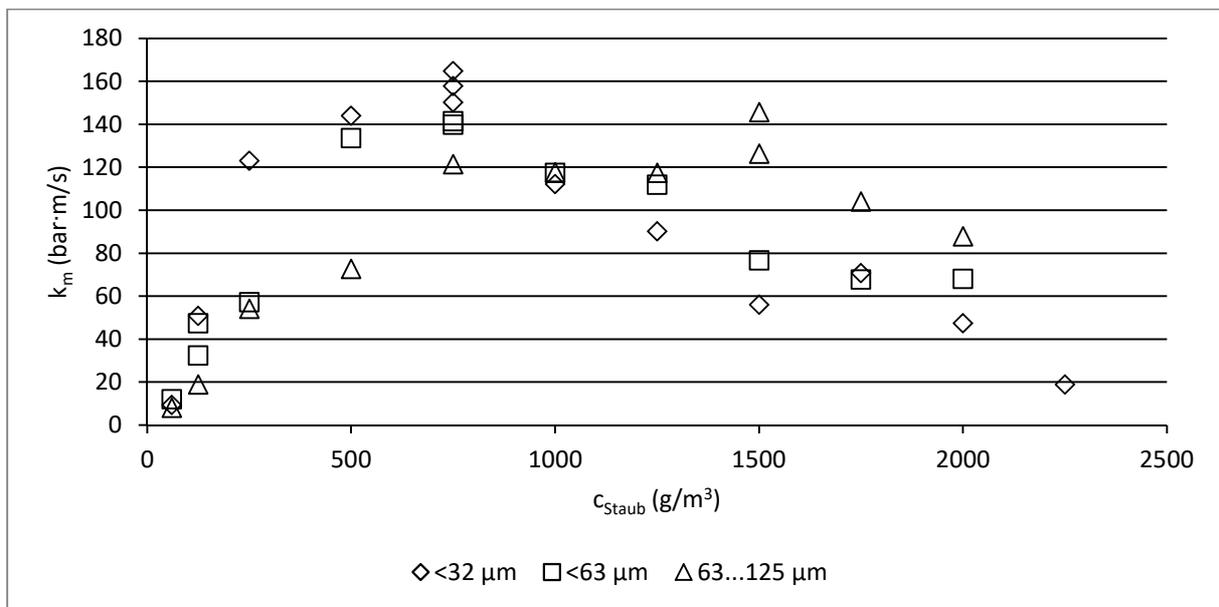


Abbildung 46:  $k_m$ -Werte der Braunkohle-Fractionen über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

In Abbildung 47 sind die  $k_m$ -Werte der Braunkohle-Fractionen über der BET- Volumenkonzentration aufgetragen. Die beiden feinen Fractionen weisen einen ähnlichen Verlauf auf, was mit der ähnlichen Partikelgrößenverteilung zu erklären ist. Die Fraction 63...125  $\mu\text{m}$  weist insbesondere im Bereich der Maxima (ca. 2500  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) etwas niedrigere  $k_m$ -Werte auf. Hier liegen aufgrund des Oberfläche/Volumen-Verhältnisses der groben Partikeln weniger flüchtige Bestandteile im Bereich der Oberfläche vor.

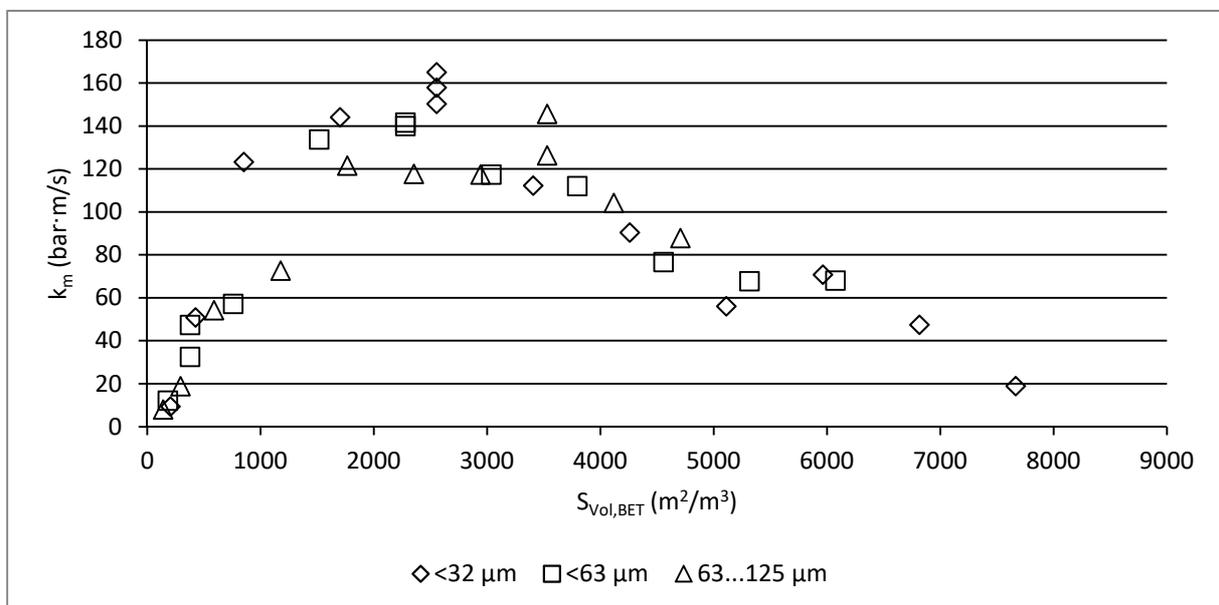


Abbildung 47:  $k_m$ -Werte der Braunkohle-Fractionen über der BET- Volumenkonzentration ( $S_{\text{Vol,BET}}$ ).

### 7.5.4 Braunkohle - Gasanalyse und Umsatz

Hinweis: Für die Fraktion  $<32 \mu\text{m}$  konnte bei einer Staubkonzentration von  $60 \text{ g/m}^3$  kein ausreichendes Gasvolumen aus der 20 l-Kugel entnommen werden, so dass hier keine Messwerte vorliegen.

Die Sauerstoffkonzentrationen in der Verbrennungsluft nach den Braunkohle-Versuchen sind in Abbildung 48 dargestellt<sup>26</sup>. Der Sauerstoff ist bei Staubkonzentrationen von  $250 \text{ g/m}^3$  bei allen Fraktionen verbraucht; auch ansonsten weisen die Fraktionen im Rahmen der Messunsicherheit identische Werte auf. Da Braunkohle neben Kohlenstoff eine Vielzahl weiterer Elemente enthält, lässt sich eine stöchiometrische Konzentration nicht angeben. In der Literatur findet sich die Angabe, dass zur Verbrennung von 1 kg Braunkohle (Feuchte: 59 %) mindestens  $2,7 \text{ m}^3$  Luft benötigt werden [48]. Dieser Wert für eine verfahrenstechnisch optimierte Brennkammer lässt sich nicht direkt auf die Bedingungen einer Staubexplosion übertragen.

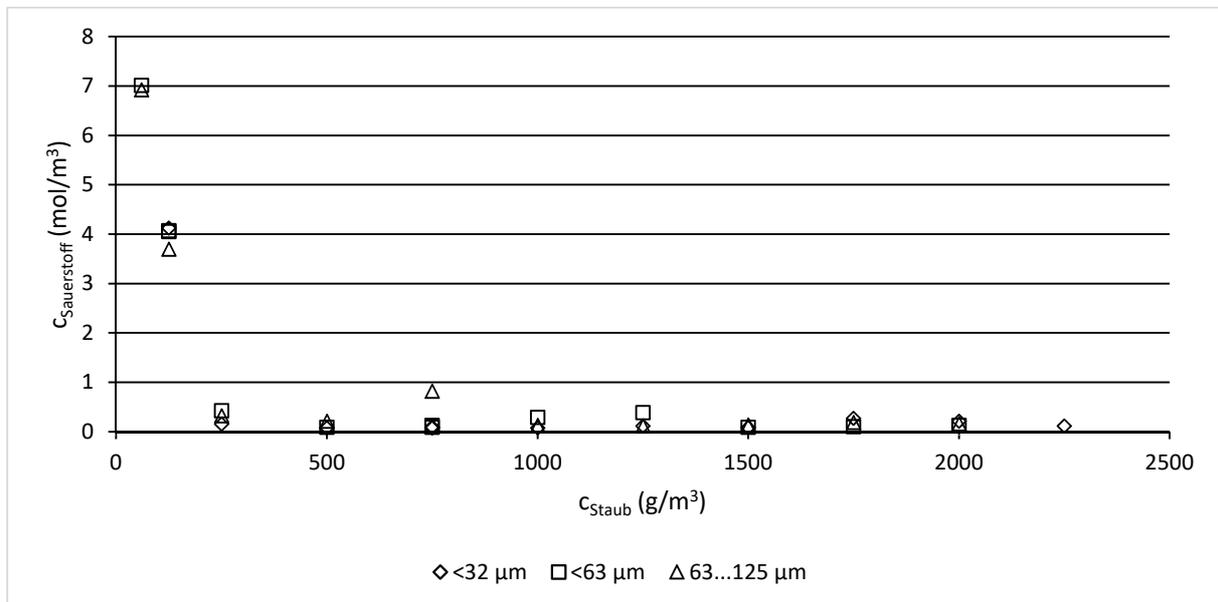


Abbildung 48: Sauerstoffkonzentrationen ( $c_{\text{Sauerstoff}}$ ) der Verbrennungsluft der Braunkohle-Fraktionen in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

Zur Bestimmung des Stoffumsatzes wurden die Konzentrationen von  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  in der Verbrennungsluft nach den Explosionsversuchen gemessen. Die Werte für die Fraktion  $<32 \mu\text{m}$  sind exemplarisch in Abbildung 49 dargestellt, die Ergebnisse der anderen Fraktionen finden sich in Anhang V.

<sup>26</sup> Bei Sauerstoffkonzentrationen unter  $0,25 \text{ mol/m}^3$  kann von vollständigem Sauerstoffverbrauch ausgegangen werden, da die Messwerte durch Totvolumina etwas erhöht sind (siehe Abschnitt 7.2).

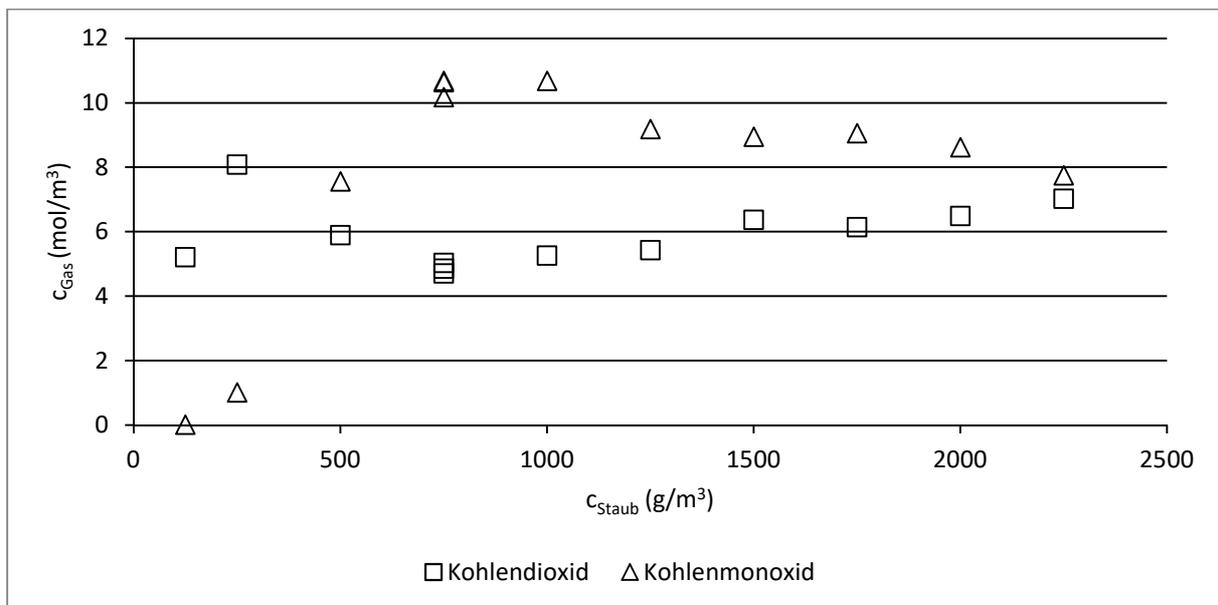


Abbildung 49: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Braunkohle ( $<32 \mu\text{m}$ ) über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

Im Bereich von Staubkonzentrationen bis  $250 \text{ g/m}^3$ , wo Sauerstoff im Überschuss vorliegt, entsteht faktisch ausschließlich  $\text{CO}_2$ . Mit dem Übergang in sauerstoffkontrollierte Reaktionsbedingungen setzt eine signifikante Entstehung von CO ein und übersteigt den  $\text{CO}_2$ -Anteil. Die maximalen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen sind dabei mit ca.  $8 \text{ mol/m}^3$  bei allen Fraktionen etwa gleich. Die CO-Konzentrationen liegen zwischen  $8,9 \text{ mol/m}^3$  bei der Fraktion  $63 \dots 125 \mu\text{m}$  und  $10,5 \text{ mol/m}^3$  bei der Fraktion  $<32 \mu\text{m}$ . Dieses Verhalten kann qualitativ mit dem Boudouard-Gleichgewicht erklärt werden, allerdings ist der Effekt schwach ausgeprägt. Dies ist ein weiterer Hinweis drauf, dass die Reaktion von Braunkohle in hohem Maße von der chemischen Zusammensetzung bestimmt ist.

Die aus den CO- und  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen bestimmten Umsatzmassen der Braunkohle-Fraktionen sind in Abbildung 50 über den Staubkonzentrationen aufgetragen. Der Wert der  $63 \dots 125 \mu\text{m}$ -Fraktion bei einer Staubkonzentration von  $750 \text{ g/m}^3$  ist als Ausreißer, verursacht durch Abweichungen bei der Gasmessung, zu interpretieren.

Es treten hohe Umsätze von über 90 % bei der Staubkonzentration  $60 \text{ g/m}^3$  bzw. über 80 % bei  $125 \text{ g/m}^3$  auf. Obwohl schon bei Staubkonzentrationen von  $250 \text{ g/m}^3$  der Sauerstoff vollständig verbraucht ist, treten die maximalen Umsätze bei Staubkonzentrationen von  $750 \text{ g/m}^3$  auf. Hier entsteht bei allen Fraktionen in erheblichem Umfang CO, dessen Konzentration übersteigt die von  $\text{CO}_2$ . Die Umsatzmassen bleiben mit zunehmenden Staubkonzentrationen faktisch konstant auf einem Niveau von ca.  $300 \text{ g/m}^3$ . Es ist ein geringer Einfluss der Partikelgröße feststellbar, die Fraktion  $63 \dots 125 \mu\text{m}$  weist etwas geringere Umsatzmassen auf. Braunkohle weist eine komplexe Molekülstruktur auf und enthält eine Vielzahl von Elementen. Zu den Mechanismen der

vollständigen und unvollständigen Verbrennung an Luftsauerstoff kommt die Pyrolyse unter Sauerstoffabschluss als Quelle für CO hinzu. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass auf diese Weise noch weitere Stoffgruppen (z. B. Aldehyde, Ketone) auftreten.

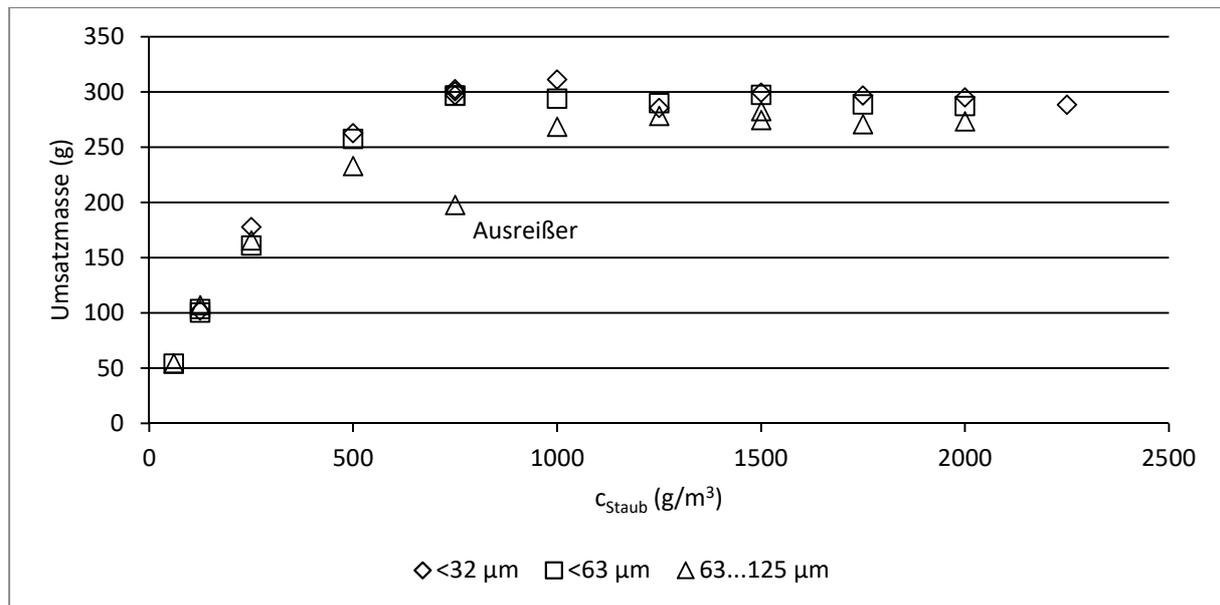


Abbildung 50: Umsatzmassen der Braunkohle-Fractionen über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

### 7.5.5 Braunkohle - Berechnung des Explosionsdrucks

Für die Braunkohle-Versuche wurden nach dem allgemeinen Gasgesetz aus den vorliegenden Daten die Explosionsüberdrücke  $p_m$  berechnet (siehe Abschnitt 7.3). Die Ergebnisse sind für die Fraktion  $<32 \mu\text{m}$  exemplarisch mit den Messwerten in Abbildung 51 dargestellt. Die Ergebnisse der anderen Fraktionen finden sich in Anhang VI. Bei der Fraktion  $63 \dots 125 \mu\text{m}$  ist der Wert bei einer Staubkonzentration von  $750 \text{ g/m}^3$  (Abbildung 80 in Anhang VI) als Ausreißer, verursacht durch Abweichungen bei der Gasmessung, zu interpretieren.

Die berechneten  $p_m$  korrelieren im Bereich hoher Staubkonzentrationen (über  $1000 \text{ g/m}^3$ ) gut mit den Messwerten. Bei niedrigeren Staubkonzentrationen liegen die berechneten Werte erheblich über den Messwerten. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die beprobte Atmosphäre nicht der Zusammensetzung unmittelbar nach der Explosion entspricht. Verfahrensbedingt musste die manuelle Entnahme von Gas aus der 20 l-Kugel einige Sekunden nach der eigentlichen Explosionsreaktion erfolgen. Es ist möglich, dass die Braunkohle hier durch Glimmen oder erhöhte Temperaturen weiter zersetzt wurde und so insbesondere CO entstanden ist.

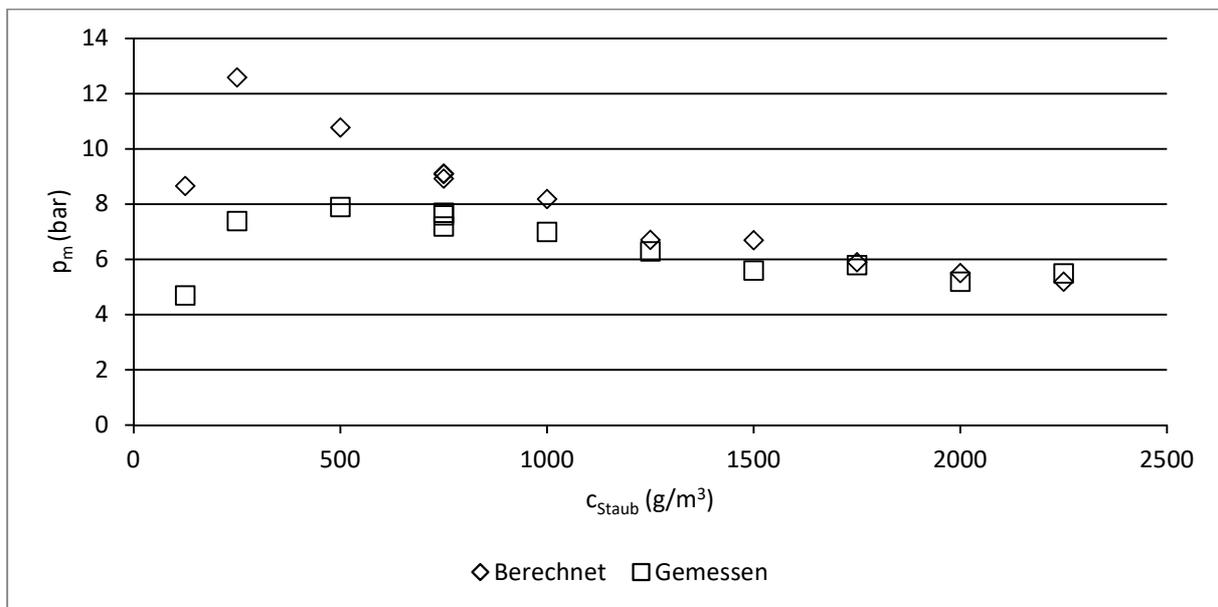


Abbildung 51: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ) der Braunkohlefraktion  $<32 \mu\text{m}$ .

## 7.6 Polyethylen

### 7.6.1 Polyethylen - Charakterisierung der Proben

Es wurden drei Proben Polyethylen (PE) untersucht. Die Proben wiesen herstellereitig unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen auf. Bedingt durch das Verfahren zur Herstellung der Partikelfraktionen (Sprühkondensation) weisen die Fraktionen keine definierten Untergrenzen auf. Die Benennung der Proben durch den Hersteller erfolgte anhand der Partikelgröße beim 99 %-Quantil ( $15 \mu\text{m}$ ,  $30 \mu\text{m}$  und  $80 \mu\text{m}$ ). Zur Vereinfachung erfolgt hier die Benennung der Proben mit  $<15 \mu\text{m}$ ,  $<30 \mu\text{m}$  und  $<80 \mu\text{m}$ . Wie aus den Partikelgrößenverteilungen in Abbildung 52 ersichtlich ist, konnten die Herstellerangaben bezüglich der Partikelgröße bestätigt werden. Die Dispergierung in der 5 l-Kugel führte bei allen Fraktionen nicht zu einer nennenswerten Änderung der Partikelgrößenverteilung. Dies entspricht bei einem duktilen Material wie PE den Erwartungen.

Die weiteren Partikelkenngrößen des PE sind in Tabelle 13 aufgeführt. An den Kenngrößen  $x_{50,3}$  und  $S_v$  bestätigt sich, dass die Dispergierung kaum einen Einfluss auf die Partikelgröße ausübt. Daher wurde  $S_m$  bei den feineren Fraktionen nur nach der Dispergierung bestimmt.

Es besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen  $S_V$  und  $S_m$ , die Sauterdurchmesser<sup>27</sup>  $x_{1,2}$  sind den Medianwerten ähnlich. Die spezifischen Oberflächen sind daher erwartungsgemäß von der Geometrie bestimmt, Porosität liegt nicht vor.

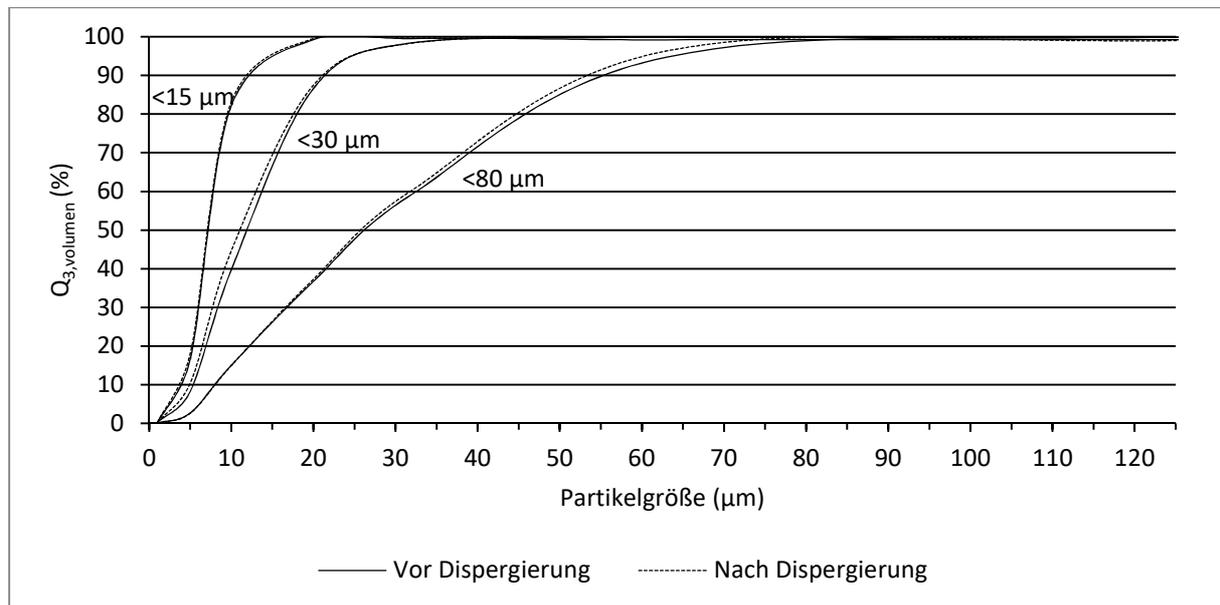


Abbildung 52: Partikelgrößenverteilungssummen ( $Q_{3,volumen}$ ) der Polyethylen-Fractionen.

Tabelle 13: Partikelkenngrößen Polyethylen.

Fraktion ( $\mu\text{m}$ )	<15		<30		<80	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach
vor/nach Dispergierung						
$x_{50,3}$ ( $\mu\text{m}$ )	7,2	7,0	11,7	10,8	27,1	26,7
$x_{1,2}$ ( $\mu\text{m}$ )	7,0	6,8	10,1	9,27	18,5	18,4
$S_v$ ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ )	0,856	0,887	0,597	0,647	0,324	0,326
$S_m$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	---	1,8539	---	1,2530	0,7445	0,9081

Für das vorliegende PE wurde ein Brennwert von 46398 J/g bestimmt. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Literaturwerten (z. B. 45000 J/g bei Koltzenburg et al. [54]) überein. Werte dieser Größenordnung finden sich auch bei PE-Stäuben aus den Betrieben (siehe Anhang I).

Anhand der CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Verbrennungsluft der kalorimetrischen Bombe wurde für das PE ein massenbezogener Kohlenstoffgehalt von 92 % ermittelt. Anhand der Struktur des Monomers Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) wäre ein Kohlenstoffanteil von 86 % zu erwarten. Da das reale PE-Molekül Verkettungen aufweist, ist ein erhöhter Kohlenstoffgehalt plausibel.

<sup>27</sup> Sauterdurchmesser: Durchmesser einer Kugel mit dem gleichen Oberfläche-Volumen-Verhältnis wie die Staubprobe.

### 7.6.2 Polyethylen - Explosionsüberdruck

Die Explosionsüberdrücke für die PE-Fractionen sind in Abbildung 53 dargestellt. Die  $p_{\max}$  treten für die beiden feineren Fraktionen bei Staubkonzentrationen von  $250 \text{ g/m}^3$  auf. Die Fraktion  $< 80 \text{ g/m}^3$  erreicht bei  $500 \text{ g/m}^3$  bzw.  $750 \text{ g/m}^3$  im Rahmen der Messunsicherheit gleiche Werte als  $p_{\max}$ . Bis zu den Maxima zeigen die  $p_m$  eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Staubkonzentration. Hier liegt Sauerstoff im Überschuss vor, die Staubkonzentration beeinflusst im Sinne einer Brennstoffkonzentration den Explosionsverlauf. Bei Staubkonzentrationen oberhalb der Maxima liegt der Brennstoff im Überschuss vor, eine Erhöhung der Staubkonzentration führt zu größeren Mengen unverbrannten Staubs. Dieser stellt eine Wärmesenke dar, in der Folge sinken die Explosionsüberdrücke.

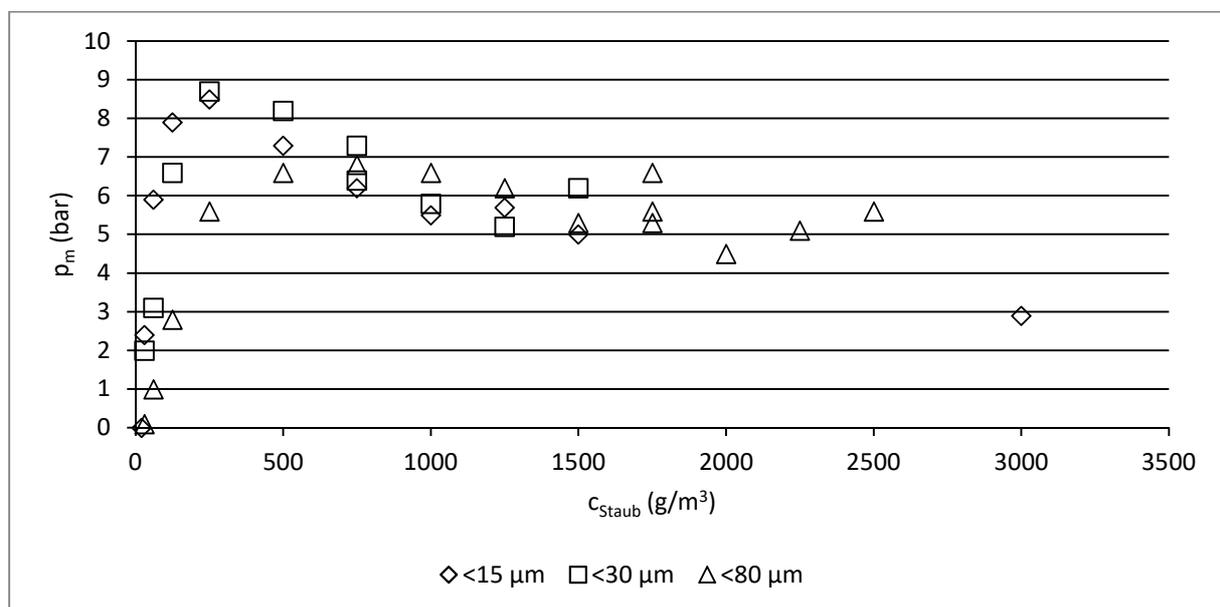


Abbildung 53: Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Polyethylen-Fractionen in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

Im Bereich des Sauerstoffüberschusses zeigen die feinen Fraktionen aufgrund ähnlicher Partikelgrößenverteilungen ähnliche Verläufe, die Fraktion  $< 80 \mu\text{m}$  zeigt schwächere Reaktionen. Die geringere Oberfläche führt hier zu einer geringeren Brennstoffkonzentration. Im Bereich sauerstoffkontrollierter Reaktionen weisen die Fraktionen im Rahmen der Messunsicherheit keine Unterschiede mehr auf. Es ist zu beachten, dass sich im Verlauf der einzelnen Messreihen vermehrt aus der Schmelze erstarrte Produkt- und Verbrennungsrückstände in der 20 l-Kugel angesammelt haben; hierdurch kann es zu Ergebnisabweichungen gekommen sein.

Während die Maxima der feinen Fraktionen bei Staubkonzentrationen von  $250 \text{ g/m}^3$  erreicht werden, tritt der  $p_{\max}$  der  $< 80 \mu\text{m}$  Fraktion erst im Bereich  $500 \dots 750 \text{ g/m}^3$  auf. Dies kann dadurch erklärt werden, dass diese Fraktion bedingt durch die Partikelgrößenverteilung erst hier vollstän-

digen Sauerstoffumsatz und damit das Maximum des Brennstoffumsatzes erreicht (siehe Abschnitt 7.6.4). Diese Beobachtung sollte jedoch nicht überinterpretiert werden, da die Versuchsdurchführung in diskreten Konzentrationsintervallen eine präzise Bestimmung der optimalen Staubkonzentration im physikalisch-chemischen Sinne nicht zulässt.

### 7.6.3 Polyethylen - Druckanstiegsgeschwindigkeit

Die Druckanstiegsgeschwindigkeiten der PE-Fractionen sind in Abbildung 54 über den Staubkonzentrationen aufgetragen. Die einzelnen Fraktionen zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Partikelgröße, die feineren Fraktionen reagieren erwartungsgemäß heftiger. Daraus resultieren für die Fraktionen auch deutlich unterschiedliche  $k_{St}$ -Werte. Die Fraktion  $< 15 \mu\text{m}$  weist mit 290 bar·m/s einen für organische Substanzen hohen  $k_{St}$  auf (entspricht ca. dem 87 %-Quantil der GESTIS-Daten). Die  $k_m$ -Werte der feineren Fraktionen reagieren sehr deutlich auf die Veränderung der Staubkonzentration. Dieser Effekt ist nicht auf den Bereich des Sauerstoffüberschusses beschränkt (bis  $250 \text{ g/m}^3$ ), sondern erstreckt sich über einen breiten Konzentrationsbereich bis  $1000 \text{ g/m}^3$ .

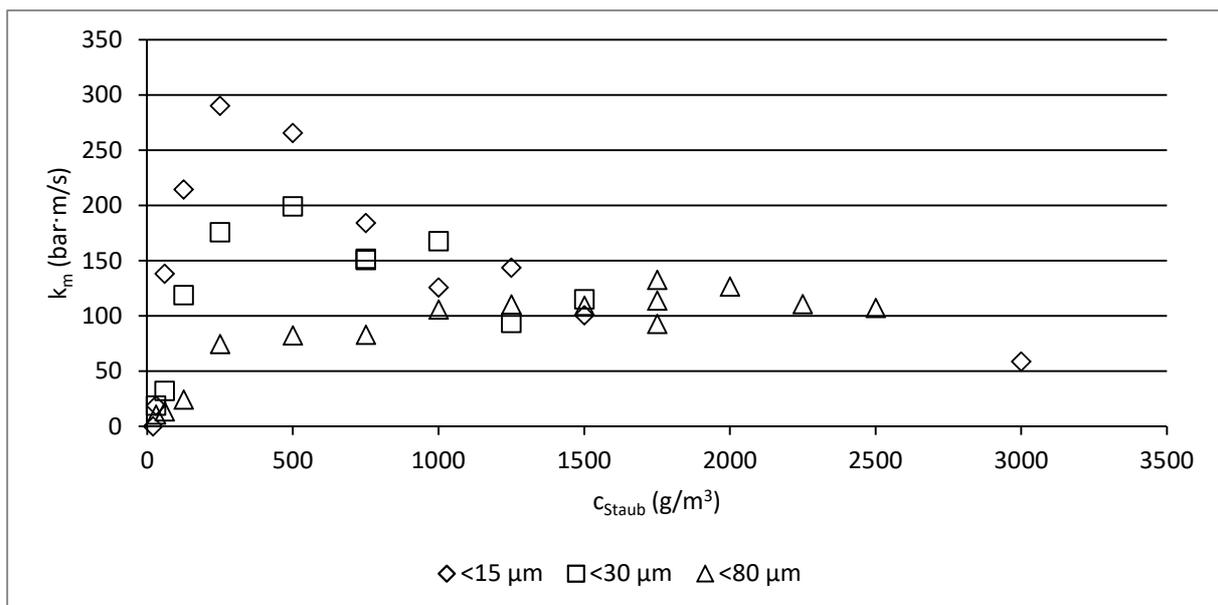


Abbildung 54:  $k_m$ -Werte der Polyethylen-Fractionen in Abhängigkeit der Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).

Es ist davon auszugehen, dass PE bei Sauerstoffüberschuss einem klaren Reaktionsmechanismus folgt: Unter Wärmeeinfluss wird das Molekül pyrolysiert, es entstehen Alkene, insbesondere Ethen. Diese hochreaktiven Verbindungen verbrennen unter den herrschenden Bedingungen (hohe Temperaturen, Sauerstoffüberschuss) spontan. Findet diese Reaktion unter Sauerstoffmangel statt, treten verstärkt Nebenreaktionen auf. Durch das Auftreten mehrerer Reaktionsschritte wird die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion gesenkt und resultiert in kleineren  $k_m$ -Werten.

ten. Auf einen solchen Reaktionsmechanismus weist auch der erhebliche Rußgehalt in der Verbrennungsluft bei hohen PE-Konzentrationen hin (siehe Abbildung 55). Hinzu kommt der Effekt, dass im Bereich hoher Staubkonzentrationen große Mengen unverbrannten Staubs vorliegen und als Wärmesenke fungieren. Bei der Fraktion  $< 80 \mu\text{m}$  ist der gesamte Reaktionsablauf durch das ungünstigere Oberflächen-Volumen-Verhältnis verlangsamt. Dies führt sowohl unmittelbar durch eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit als auch indirekt durch einen geringeren Umsatz (siehe Abschnitt 7.6.4) zu geringeren  $k_m$ -Werten.



Abbildung 55: Rußhaltige Verbrennungsluft nach Versuch mit hoher Polyethylen-Konzentration.

#### 7.6.4 Polyethylen - Gasanalyse und Umsatz

In Abbildung 56 sind für die PE-Fractionen die Sauerstoffkonzentrationen<sup>28</sup> in der Verbrennungsluft über der Staubkonzentration aufgetragen. Vollständiger Sauerstoffverbrauch tritt für die Fraktionen  $< 15 \mu\text{m}$ ,  $< 30 \mu\text{m}$  und  $< 80 \mu\text{m}$  jeweils bei Staubkonzentrationen von  $125 \text{ g/m}^3$ ,  $250 \text{ g/m}^3$  und  $500 \text{ g/m}^3$  auf. Bei den feineren Fraktionen steht der Reaktion durch die größere spezifische Oberfläche eine höhere Brennstoffkonzentration zur Verfügung, was im stöchiometrischen Reaktionsverlauf zu einem größeren Sauerstoffumsatz führt.

---

<sup>28</sup> Bei Sauerstoffkonzentrationen unter  $0,25 \text{ mol/m}^3$  kann von vollständigem Sauerstoffverbrauch ausgegangen werden, da die Messwerte durch Totvolumina etwas erhöht sind (Abschnitt 7.2).

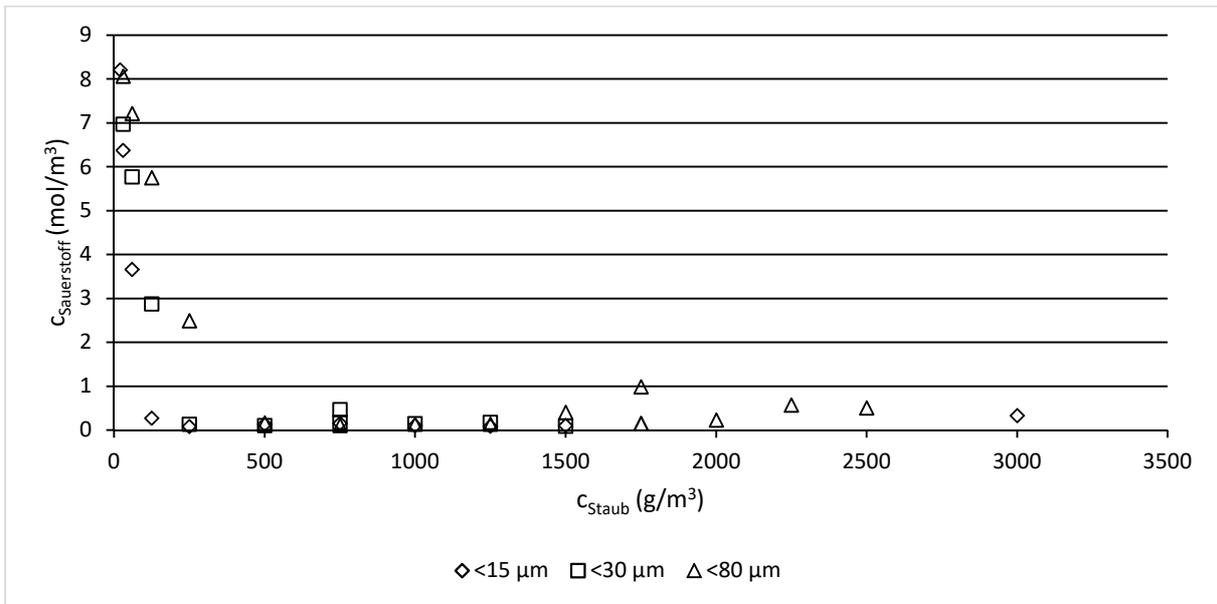


Abbildung 56: Sauerstoffkonzentrationen ( $c_{\text{Sauerstoff}}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ) der Verbrennungsluft der Polyethylen-Fractionen.

Die CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Verbrennungsluft von PE sind für die Fraktion < 15 µm exemplarisch in Abbildung 57 dargestellt, die Diagramme für die anderen Fraktionen finden sich in Anhang VII.

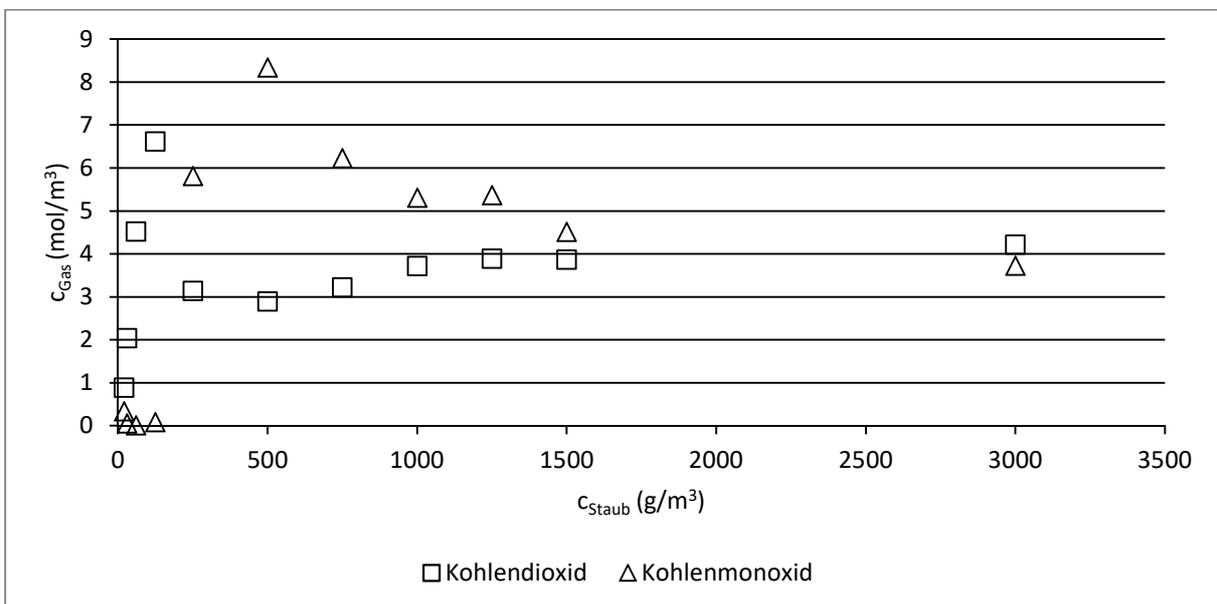


Abbildung 57: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Polyethylen (< 15 µm) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

Es ist zu erkennen, dass bei den Staubkonzentrationen, bei denen die Reaktionen in den Bereich des Sauerstoffmangels übergehen (125 g/m<sup>3</sup>, 250 g/m<sup>3</sup> und 500 g/m<sup>3</sup>), durch die vollständige Verbrennung die höchsten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen auftreten. Bei den Fraktionen < 30 µm und

< 80  $\mu\text{m}$  kommt es hier bereits zu einer signifikanten CO-Konzentration. Im Bereich des Sauerstoffmangels verschiebt sich das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis zunächst deutlich zum CO, im weiteren Verlauf nähern sich die Konzentrationen wieder an. Die maximalen CO-Konzentrationen der einzelnen Fraktionen unterscheiden sich leicht (6,6...8,3 mol/m<sup>3</sup>). Dieser Effekt kann qualitativ mit dem Boudouard-Gleichgewicht erklärt werden. Die CO-Konzentrationen sind im Vergleich zur Braunkohle (bis 10,6 mol/m<sup>3</sup>) etwas geringer. Ein Grund hierfür ist, dass das PE-Molekül keinen Sauerstoff aufweist, eine CO-Entstehung ausschließlich durch Pyrolyse ist so nicht möglich.

Die Umsatzmassen der PE-Fraktionen in Abhängigkeit von der Staubkonzentration sind in Abbildung 58 dargestellt. Bis zur Staubkonzentration von 500 g/m<sup>3</sup> zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des Umsatzes von der Partikelgröße. Das günstigere Oberfläche-Volumen-Verhältnis der feineren Fraktion erhöht den Umsatz. Die Fraktionen < 15  $\mu\text{m}$  und < 30  $\mu\text{m}$  erreichen den maximalen Umsatz von ca. 140 g/m<sup>3</sup> bei einer Staubkonzentration von 500 g/m<sup>3</sup>, anschließend fällt der Umsatz mit zunehmender Staubkonzentration bis auf etwa 115 g/m<sup>3</sup>. Unter Sauerstoffmangel können entstehende Neben- und Zwischenprodukte (z. B. Alkane, Alkene, Wasserstoff, Ruß) nicht zu CO und CO<sub>2</sub> weiterreagieren und konnten daher mit den verwendeten Messmethoden nicht nachgewiesen werden.

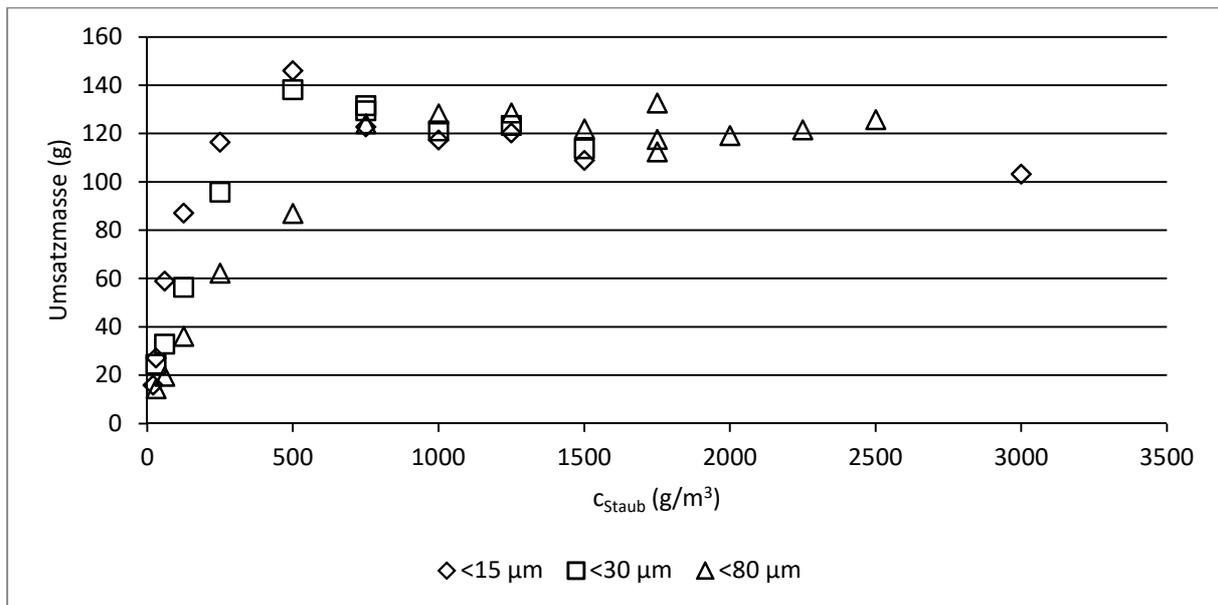


Abbildung 58: Umsatzmassen der Polyethylen-Fraktionen über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

Abweichend hiervon erreicht die Fraktion > 80  $\mu\text{m}$  den maximalen Umsatz von ca. 120 g/m<sup>3</sup> bei einer Staubkonzentration von 750 g/m<sup>3</sup>, die Umsatzmasse bleibt im Rahmen der Messunsicherheit konstant. Während die Verbrennung der feinen Partikeln der idealisierten Vorstellung einer Durchmischung auf molekularer Ebene noch vergleichsweise nahe kommt, gelingt dies bei den größeren Partikeln nicht mehr. Hier ist die Partikelgröße unabhängig von der Sauerstoff- und Staubkonzentration ein hemmender Faktor, der den Reaktionsablauf wesentlich bestimmt.

### 7.6.5 Polyethylen - Berechnung des Explosionsüberdrucks

Für die PE-Versuche wurden mit Hilfe des allgemeinen Gasgesetzes aus den gemessenen Gaskonzentrationen die  $p_m$  berechnet (siehe Abschnitt 7.3). Da die PE-Proben keine Feuchtigkeit aufwiesen, wurde der entsprechende Term im Zähler von Formel (27) nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse für die Fraktion  $< 15 \mu\text{m}$  sind exemplarisch in Abbildung 59 dargestellt, die Ergebnisse der anderen Fraktionen finden sich in Anhang VIII.

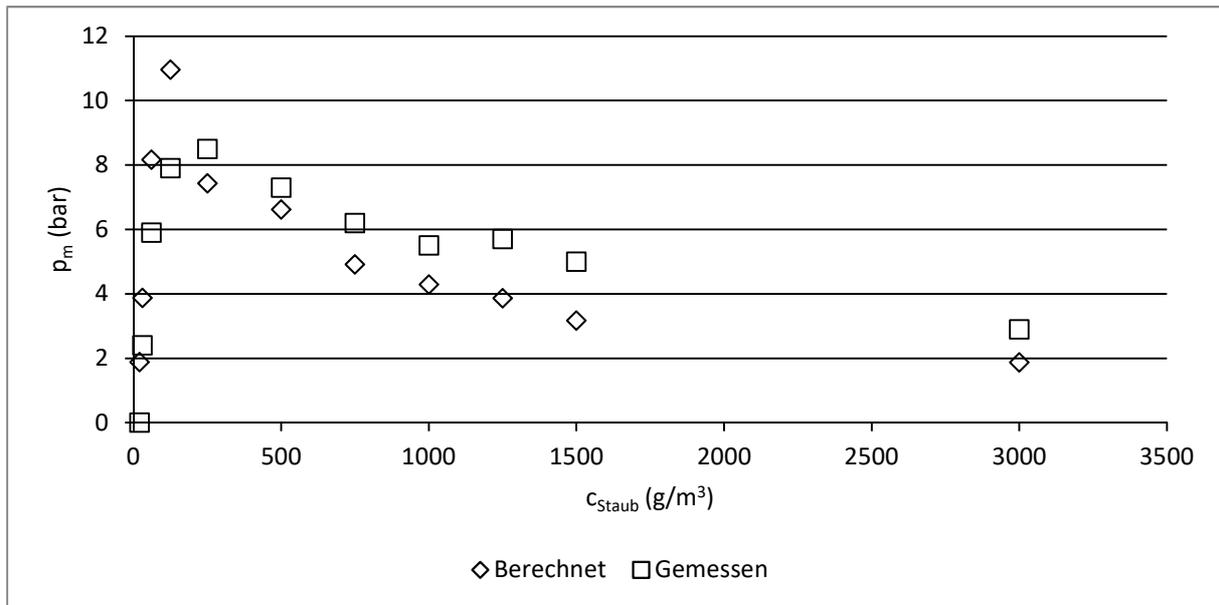


Abbildung 59: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der PE-Fraktion  $< 15 \mu\text{m}$  in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

Die berechneten Werte liegen im Bereich niedriger Staubkonzentrationen oberhalb der Messwerte, wobei die Differenzen bei der Fraktion  $< 30 \mu\text{m}$  vergleichsweise klein sind. Es ist denkbar, dass sich durch vorhergehende Versuche (z. B. zur UEG-Bestimmung) Substanzreste im Innern der 20 l-Kugel in Form einer erstarrten Schmelzeschicht angesammelt haben. Diese können unter dem unmittelbaren Einfluss der Explosion im Sauerstoffüberschuss zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt worden sein.

Im weiteren Verlauf übersteigen die Messwerte die berechneten Werte. Hier wurde das PE pyrolytisch zu Nebenprodukten wie Alkenen, Alkanen und Wasserstoff zersetzt. Diese Stoffe erhöhten den Stoffmengenanteil in der Gasphase und so den  $p_m$ , konnten aber mit der verwendeten Messtechnik nicht nachgewiesen werden.

## 7.7 Saccharose

### 7.7.1 Saccharose - Charakterisierung der Proben

Die Saccharose wurde nach dem Mahlen in die Fraktionen 20...32  $\mu\text{m}$ , 32...63  $\mu\text{m}$ , 63...125  $\mu\text{m}$  und 125...250  $\mu\text{m}$  geteilt. Die Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 60 dargestellt. Da zum Dispergieren anstelle der Pralldüse der sog. Zerstäuberpilz verwendet wurde, traten keine Verschiebungen der Partikelgrößenverteilungen durch den Dispergiervorgang auf (siehe Abschnitt 5.2.1).

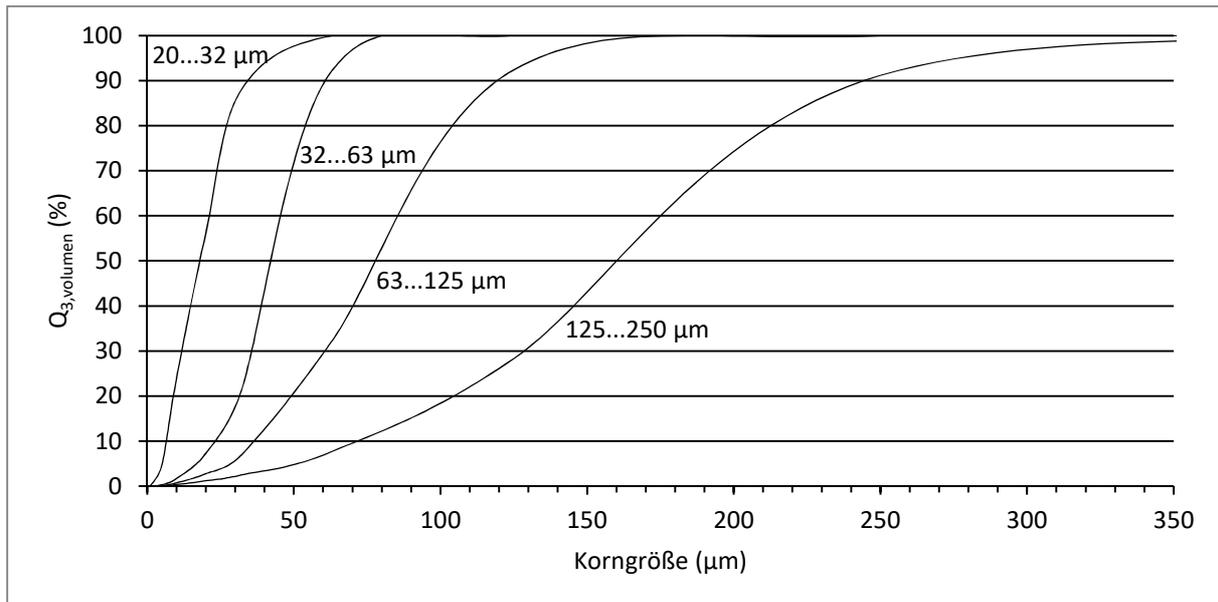


Abbildung 60: Partikelgrößenverteilungssummen ( $Q_{3,volumen}$ ) der Saccharose-Fraktionen.

Alle Fraktionen weisen nennenswerte Unterkornanteile auf (bis zu 56 % bei der Fraktion 20...32 $\mu\text{m}$ ). Dies ist durch die adhäsiven Eigenschaften des Zuckers zu erklären, die zur Bildung von Agglomeraten aus feinen und groben Partikeln führen. Weiterhin werden die Siebmaschen leicht durch Zuckerpartikeln verblockt, was die Trennleistung senkt. Die Fraktionen weisen jedoch deutlich getrennte Partikelgrößenverteilungen auf.

Die Partikelkenngrößen der Saccharose-Fraktionen sind in Tabelle 14 dargestellt. Es ist zu beachten, dass bei der BET-Messung der Fraktion 125...250  $\mu\text{m}$  eine Gesamtoberfläche des Staubs von 0,1  $\text{m}^2$  nicht erreicht wurde und der Messwert daher eine größere Unsicherheit aufweist (siehe 5.2.2).

Tabelle 14: Partikelkenngrößen Saccharose.

Fraktion ( $\mu\text{m}$ )	20...32	32...63	63...125	125...250
$x_{50,3}$ ( $\mu\text{m}$ )	18,0	43,4	77,3	160,1
$S_v$ ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ )	0,430	0,162	0,0950	0,0497
$S_m$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	0,8430	0,4008	0,1700	0,0993

Der Medianwert der Fraktion 20...32  $\mu\text{m}$  liegt aufgrund des erheblichen Anteils an Unterkorn unterhalb der Intervalluntergrenze. Da die BET-Oberfläche im linearen Zusammenhang zur photometrischen Oberfläche steht und bei der BET-Messung keine Porosität festgestellt werden konnte, ist davon auszugehen, dass die Proben erwartungsgemäß glatte Oberflächen aufwiesen.

Für die Saccharose wurde ein Brennwert von 16453 J/g ermittelt, der sehr gut mit dem Literaturwert von 16510 J/g [55] korreliert. Es wurde ein Feuchtegehalt von 10 m.-% bestimmt. Es ist zu beachten, dass Saccharose hygroskopisch ist und daher der Wassergehalt, insbesondere der feineren Fraktionen, stark mit der Luftfeuchte der Umgebungsluft schwanken kann.

Bei der Gasanalyse sowie der Bilanzierung der Reaktion ist zu beachten, dass das Saccharosemolekül (Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) massebezogen zu 51 % aus Sauerstoff besteht.

### 7.7.2 Saccharose - Explosionsüberdruck

Die Explosionsüberdrücke der Saccharose-Fraktionen sind in Abbildung 61 über den Staubkonzentrationen dargestellt.

Es zeigt sich deutlich eine Abhängigkeit von  $p_m$  von der Partikelgröße. Keine der Fraktionen weist ein ausgeprägtes Maximum auf. Vielmehr stellt sich für jede Fraktion ein im Rahmen der Messunsicherheit konstanter Messwert ein. Lediglich bei der Fraktion 125...250  $\mu\text{m}$  steigen die Werte im untersuchten Konzentrationsbereich weiter an. Hier ist zu beachten, dass sowohl nach den  $p_m$  als auch den  $k_m$ -Werten (siehe Abschnitt 7.7.3) äußerst schwache Explosionen vorliegen.

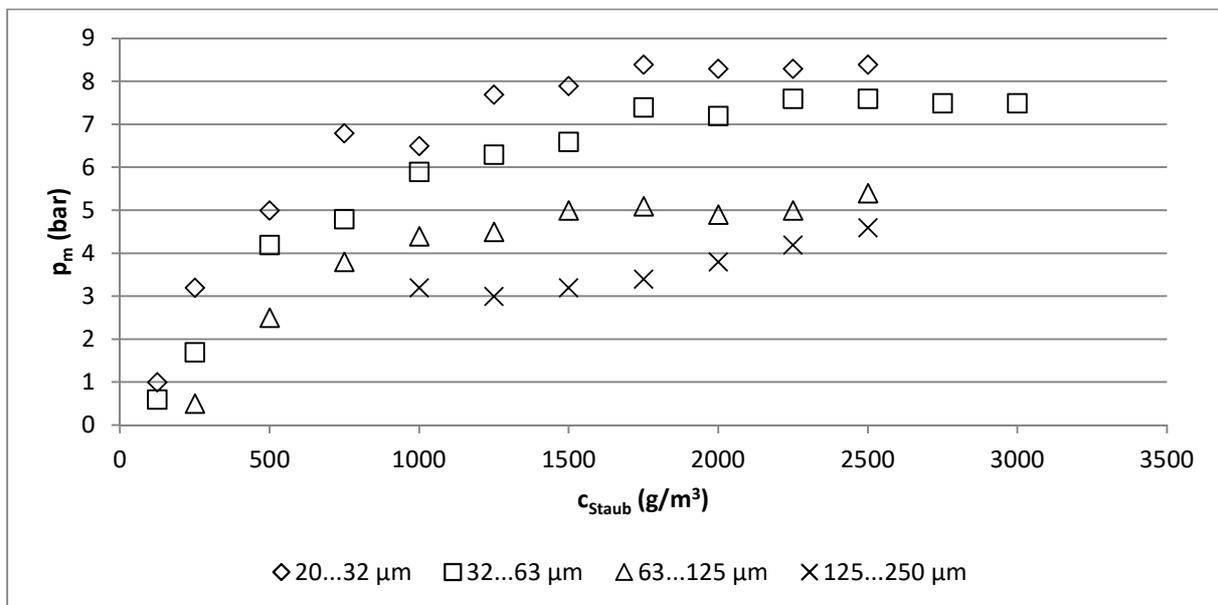


Abbildung 61: Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Saccharose Fraktionen nach Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

In Abbildung 62 sind die  $p_m$  der Saccharose-Fractionen über der Volumenkonzentration (Produkt aus BET-Oberfläche und Staubkonzentration) aufgetragen.

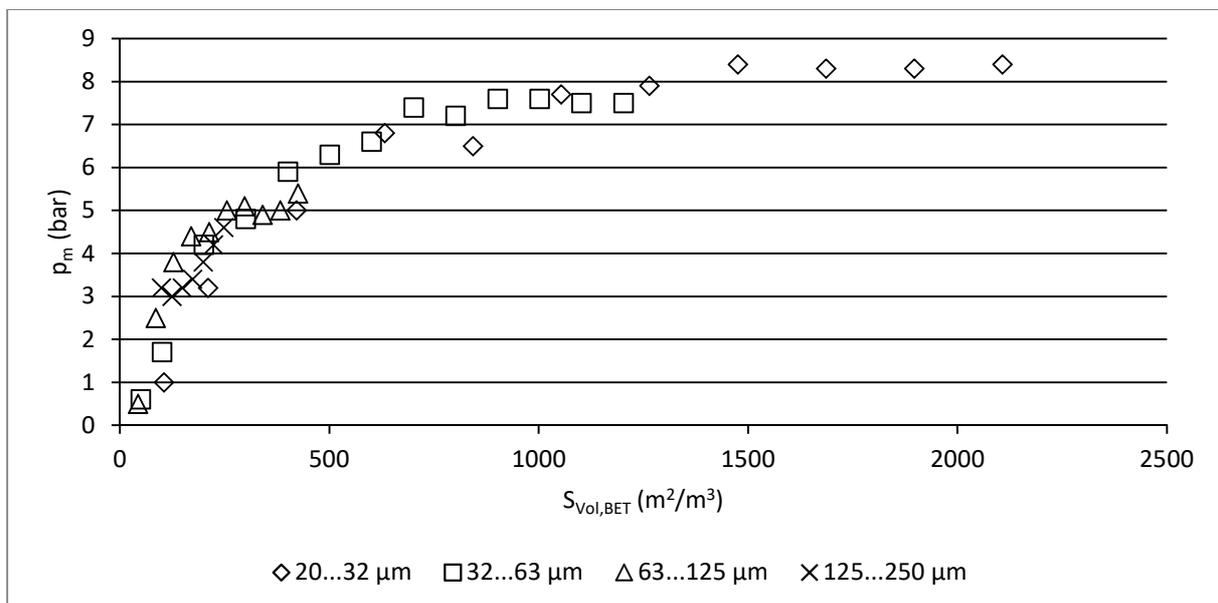


Abbildung 62: Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Saccharose-Fractionen über den Volumenkonzentrationen ( $S_{\text{Vol,BET}}$ ).

Es ergibt sich ein über alle Fraktionen hinweg im Rahmen der Messunsicherheit geschlossener Kurvenverlauf. So besteht für Saccharose ein logarithmischer Zusammenhang zwischen  $p_m$  und Volumenkonzentration, der weitgehend unabhängig von der Partikelgröße ist. Wie in 7.7.4 gezeigt wird, besteht ein Zusammenhang zwischen  $p_m$  und dem Umsatz an Saccharose. Die Verbrennung der Saccharose während der Explosionsreaktion scheint nur in begrenztem Maße in

die Tiefe der Partikeln fortschreiten zu können. Anschaulich verbrennt eine Schale gewisser Dicke von der Partikeloberfläche; die so verbrannte Staubmasse ist direkt proportional zur Volumenkonzentration. Saccharose durchläuft unter Wärmeeinfluss verschiedene, sich überlagernde chemische Umwandlungen, die in der Lebensmitteltechnik zusammenfassend als „karamellisieren“ bezeichnet werden. Die karamellierte Schicht an der Partikeloberfläche kann den weiteren Stofftransport aus dem Innern der Partikel hinaus in die Verbrennungszone unterbinden.

### 7.7.3 Saccharose - Druckanstiegsgeschwindigkeit

In Abbildung 63 sind die Druckanstiegsgeschwindigkeiten der Saccharose-Fractionen über den Staubkonzentrationen aufgetragen. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des  $k_m$ -Werts von der Partikelgröße. Insbesondere die Werte der Fraktion 20...32  $\mu\text{m}$  schwanken sehr stark. Ein Grund hierfür kann in dem verwendeten Dispergiervorgang (Zerstäuberpilz) liegen. Die beiden größeren Fraktionen weisen sehr kleine  $k_m$ -Werte auf (20 bar·m/s entspricht etwa dem 5 %-Quantil der GESTIS-Daten), so dass hier die Messunsicherheit erhöht ist.

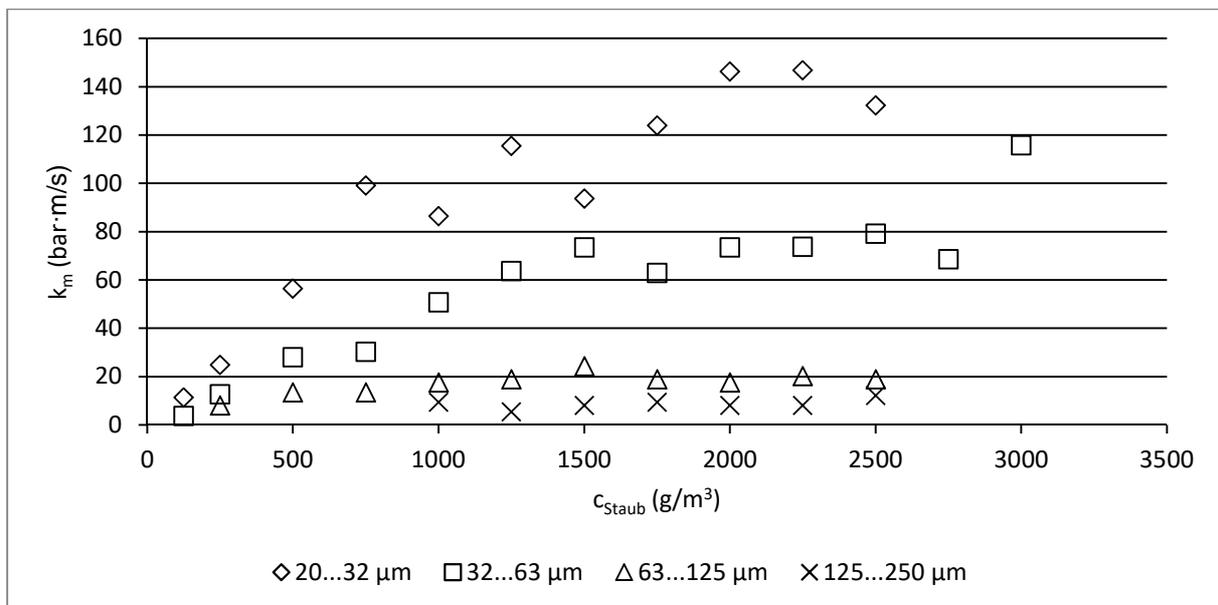


Abbildung 63:  $k_m$ -Werte der Saccharose-Fractionen nach Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

In Abbildung 64 sind die Druckanstiegsgeschwindigkeiten der Saccharose-Fractionen über der Volumenkonzentration (Produkt aus BET-Oberfläche und Staubkonzentration) aufgetragen. Es zeigt sich zunächst ein geschlossener Verlauf der Fraktionen. Für jede Fraktion tritt bei einer bestimmten  $S_{\text{Vol}}$  der Fall ein, dass die  $k_m$ -Werte nicht weiter steigen, sondern einen weitgehend konstanten Wert annehmen. Dies geschieht umso früher, je größer die Fraktion ist. Der Grund hierfür ist, dass bei den größeren Fraktionen eine Volumenkonzentration mit einer höheren Staubkonzentration verbunden ist. Die größere Masse an unverbranntem Staub stellt eine Wärmesenke dar, die die weitere Beschleunigung der Explosionsreaktion hemmt.

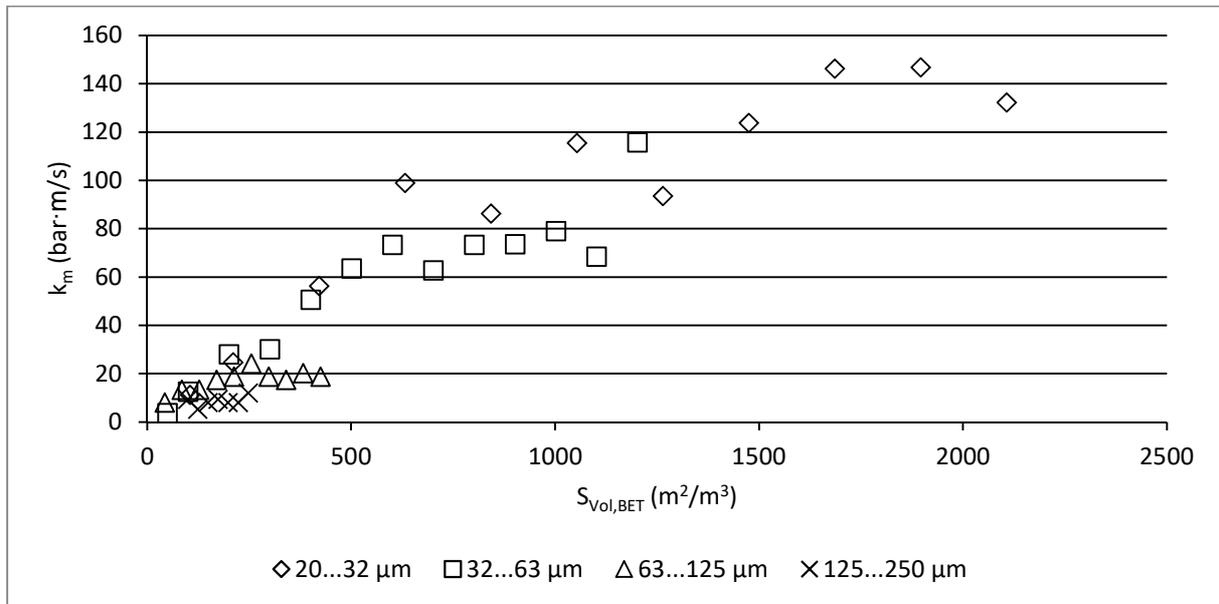


Abbildung 64:  $k_m$ -Werte der Saccharose über der Volumenkonzentration ( $S_{Vol,BET}$ ).

#### 7.7.4 Saccharose - Gasanalyse und Umsatz

In Abbildung 65 sind die Sauerstoffkonzentrationen in der Verbrennungsluft nach den Versuchen mit Saccharose dargestellt.

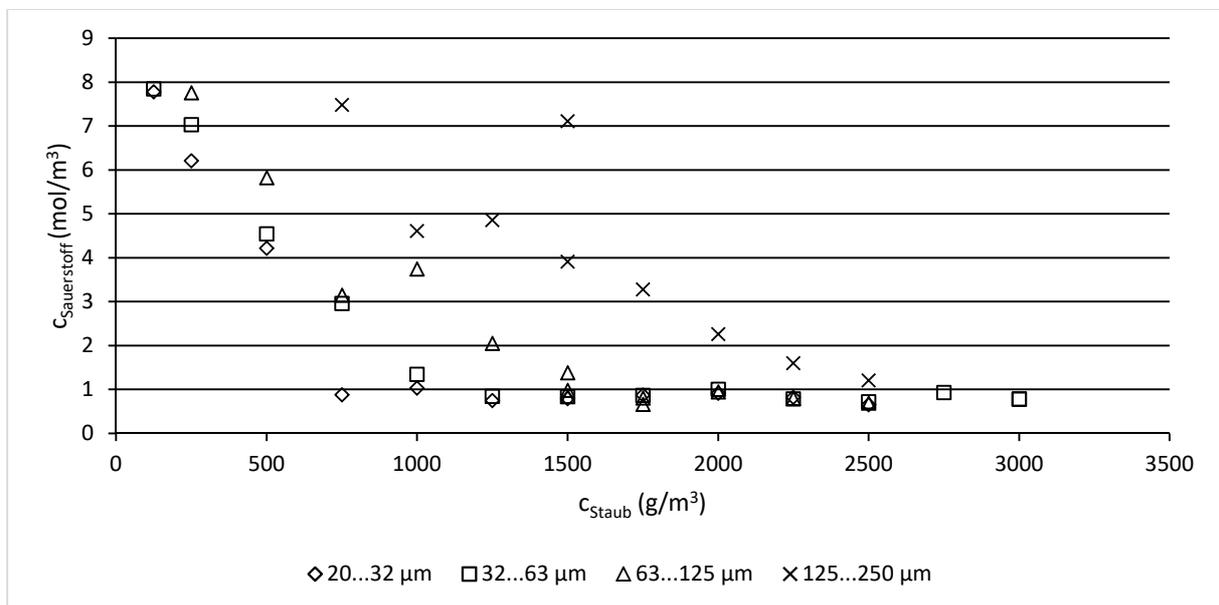


Abbildung 65: Sauerstoffkonzentrationen ( $c_{Sauerstoff}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{Staub}$ ) der Verbrennungsluft der Saccharose-Fractionen.

Es verbleiben, abhängig von der untersuchten Fraktion, mit 0,7...1,2 mol/m<sup>3</sup> signifikante Sauerstoffkonzentrationen in der Atmosphäre. Ferner werden die minimalen Sauerstoffkonzentrationen erst bei Staubkonzentrationen von 750...1750 g/m<sup>3</sup>, bei der Fraktion 125...250 µm erst bei

2500 g/m<sup>3</sup> erreicht. Hier liegt Saccharose deutlich überstöchiometrisch vor (bei vollständiger Verbrennung zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O liegt die stöchiometrische Konzentration bei 267 g/m<sup>3</sup>). Da aber sowohl der  $p_{\max}$ - als auch der  $k_{\text{St}}$ -Wert in diesen Bereichen noch weiter steigen (siehe Abschnitte 7.7.2 und 7.7.3), muss eine exotherme Selbstzersetzungsreaktion ohne Luftsauerstoff als Edukt stattfinden.

Die Konzentrationen von CO und CO<sub>2</sub> in der Verbrennungsluft sind für die Fraktionen 20...32 µm beispielhaft in Abbildung 66 dargestellt. Die Werte der anderen Fraktionen finden sich in Anhang IX. Bei allen Fraktionen steigen die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen auf Werte von ca. 7...8 mol/m<sup>3</sup> an, wo sie im Rahmen der Messunsicherheit konstant bleiben. Diese konstanten Bereiche treten auf, wenn die Sauerstoffkonzentrationen ihre Minima erreicht haben. Mit weiter steigender Staubkonzentration steigen die CO-Konzentrationen. Die CO-Konzentrationen der feinen Fraktionen sind dabei deutlich höher, bei der Fraktion 125...250 µm liegt mit 0,25 mol/m<sup>3</sup> kaum noch ein signifikanter Gehalt vor.

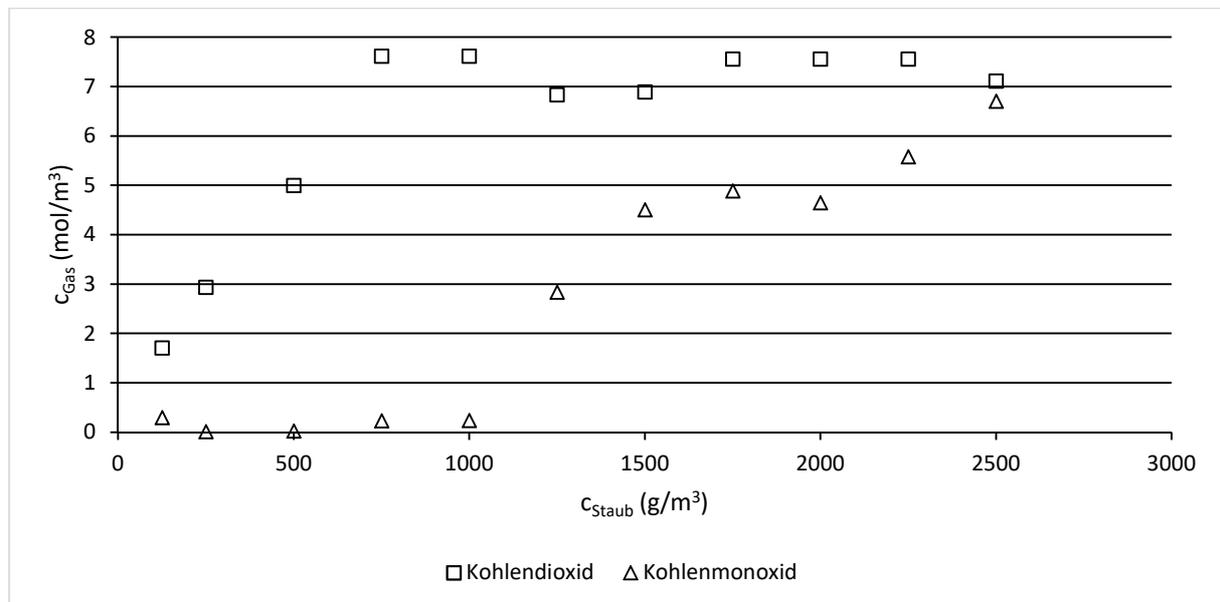


Abbildung 66: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Saccharose (20...32 µm) über der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

Im Gegensatz zu den anderen Stoffen steigt die CO-Konzentration bei Saccharose stetig an. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration erreicht ein Maximum und bleibt im Rahmen der Messunsicherheit auf diesem Niveau. Das Boudouard-Gleichgewicht kann nicht als Erklärung der Konzentrationsverläufe herangezogen werden. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass die Saccharose unter Wärmeinfluss pyrolysiert wird und so CO sowie weitere Stoffe, die hier messtechnisch nicht erfasst wurden, entstanden. Es ist zu beachten, dass sich im Laufe einer Versuchsserie Karamell-Ablagerungen im Innern der 20 l-Kugel bildeten. Diese können durch den Wärmeinfluss der folgenden Versuche zusätzliche Pyrolyseprodukte freigesetzt haben.

Die Umsatzmassen der Saccharose-Fractionen sind in Abbildung 67 über der eingesetzten Staubkonzentration aufgetragen. Es treten bei den beiden feineren Fraktionen maximal Umsätze von unter 50 % auf, die Werte fallen mit zunehmender Staubkonzentration auf ca. 15 %. Die Umsätze der Fraktion 63...125  $\mu\text{m}$  betragen zwischen 20 % und 10 %, die Fraktion 125...250  $\mu\text{m}$  weist Umsätze von ca. 10 % auf. Die absoluten Umsatzmassen steigen jedoch für alle Fraktionen durch pyrolytische Zersetzung stetig an.

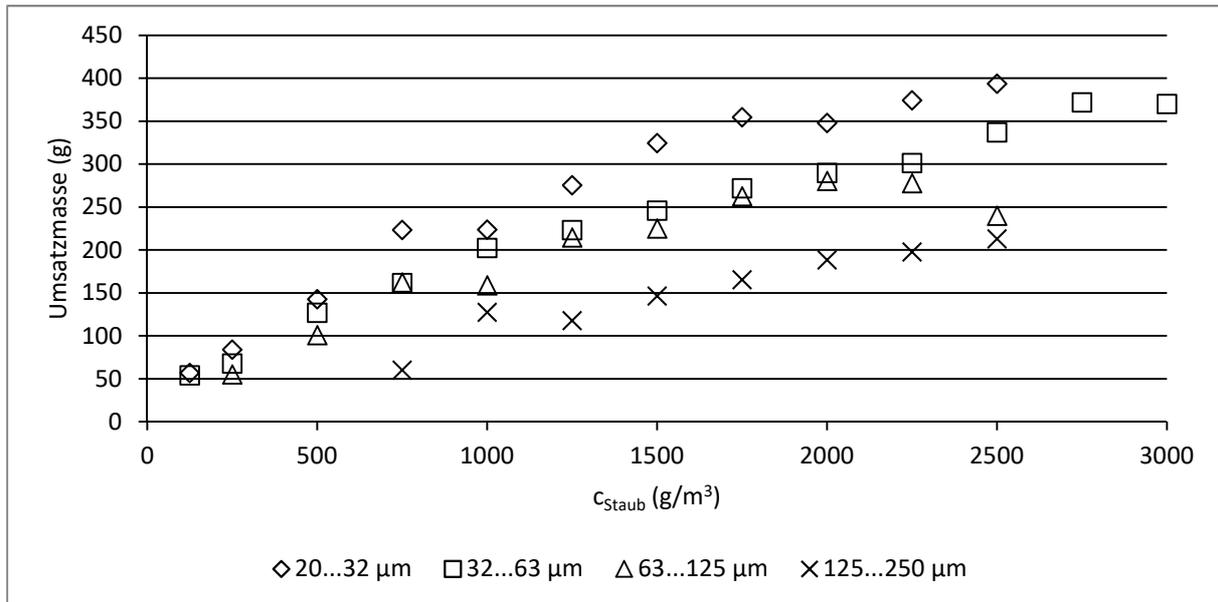


Abbildung 67: Umsatzmassen der Saccharose-Fractionen in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

In Abbildung 68 sind die  $p_m$  der Saccharose-Fractionen über den reagierten Staubmassen aufgetragen. Es zeigt sich ein vergleichsweise geschlossener Kurvenverlauf über alle Fraktionen hinweg, für alle Fraktionen korreliert  $p_m$  mit der Masse reagierten Staubs. Lediglich oberhalb einer reagierten Staubmasse von ca. 180  $\text{g}/\text{m}^3$  weisen die beiden größeren Fraktionen etwas niedrigere Werte auf. Die Saccharose weist kein Maximum bei der Umsatzmasse auf, die Menge der freigesetzten Energie nimmt also mit zunehmender Staubmasse immer weiter zu. Dieser steigenden Umsatzmasse steht jeweils eine zunehmende Masse unverbrannten Staubs gegenüber. Im Gegensatz zu den anderen Proben wirkt dieser unverbrannte Staub hier aber nicht als Wärmesenke, die die Reaktionstemperatur und damit die  $p_m$  senkt. Vielmehr müssen Reaktionen auftreten, die die Gesamtenergiemenge erhöhen (z. B. exotherme Selbstzersetzung). Die dabei entstehenden Produkte konnten mit der verwendeten Messtechnik nicht nachgewiesen werden.

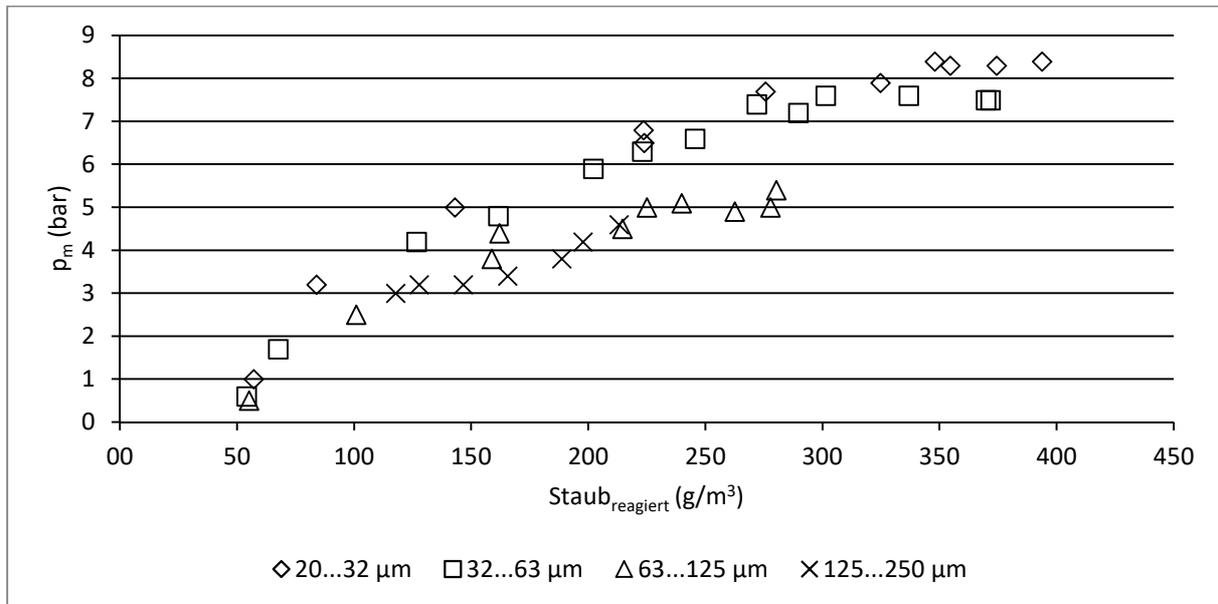


Abbildung 68: Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Saccharose-Fractionen über der reagierten Staubmasse (Staub<sub>reagiert</sub>).

### 7.7.5 Saccharose - Berechnung des Explosionsüberdrucks

Für die Saccharose-Versuche wurden mit Hilfe des allgemeinen Gasgesetzes aus den gemessenen Gaskonzentrationen die  $p_m$  berechnet (siehe Abschnitt 7.3). Die Ergebnisse für die Fraktion 20...32 µm sind exemplarisch in Abbildung 69 dargestellt, die Ergebnisse der anderen Fraktionen finden sich in Anhang X.

Insbesondere für hohe Staubkonzentrationen (ab ca. 1000 g/m<sup>3</sup>) stimmen die berechneten Werte im Rahmen der Messunsicherheit gut mit den Messwerten überein. Bei kleineren Staubkonzentrationen liegen die Messwerte zum Teil mehr als 3 bar unter den berechneten Werten. Bei der Fraktion 125...250 µm besteht eine gute Korrelation für alle Staubkonzentrationen. Die Abweichungen können durch die Verhältnisse von unverbranntem zu verbranntem Staub erklärt werden. Bei kleinen Staubkonzentrationen steht eine relativ große Menge an Verbrennungswärme einer vergleichsweise kleinen Masse unverbrannten Staubs gegenüber. Werden die Staubreste nicht nur erwärmt, sondern zum großen Teil auch geschmolzen, stellen sie eine größere Wärmesenke dar, als in der Berechnung angenommen. Hinzu kommt, dass sich im Laufe einer Versuchsserie geschmolzenes Restmaterial im Innern der 20 l-Kugel ansammelt. Hierdurch kann in nachfolgenden Versuchen durch den Wärmeeinfluss zusätzliches Gas freigesetzt werden. Bei größeren Massen unverbrannten Staubs kommt es nicht in großem Umfang zu Schmelzvorgängen, und die Annahme der Wärmekapazität als Wärmesenke ist zutreffend.

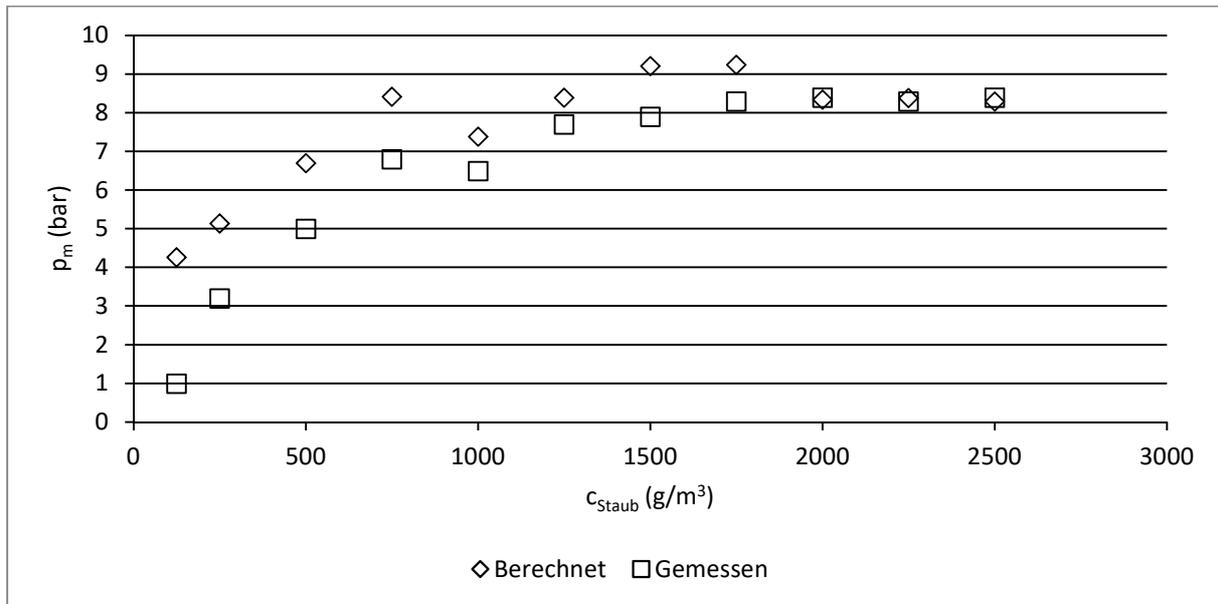


Abbildung 69: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Saccharose-Fraktion 20...32  $\mu\text{m}$  in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

## 7.8 Zusammenfassung

Um den Einfluss der spezifischen Oberfläche auf das Explosionsverhalten zu untersuchen, wurden die Stoffe Aktivkohle, Braunkohle, Polyethylen und Saccharose fraktioniert und an den Fraktionen die Kenngrößen  $p_m$ ,  $k_m$  sowie Partikelkenngrößen bestimmt. Ergänzend wurden nach jedem Explosionsversuch die Konzentrationen von Sauerstoff, CO und CO<sub>2</sub> in der Verbrennungsluft bestimmt. Obwohl alle untersuchten Stoffe eine organische Grundstruktur aufweisen, sind ihre chemische Zusammensetzung und der Molekülaufbau deutlich unterschiedlich.

Bei allen Stoffen außer Braunkohle zeigte  $p_m$  eine deutliche Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche der Fraktionen. Bei Braunkohle wird der Einfluss der Partikelgröße durch die stofflichen Eigenschaften überdeckt. Die spezifische Oberfläche und  $p_m$  sind indirekt über den Reaktionsumsatz miteinander verknüpft. Auch bei  $k_m$  zeigte sich erwartungsgemäß ein deutlicher Einfluss der spezifischen Oberfläche, wobei die Werte für Aktivkohle aufgrund der sich überlappenden Unsicherheitsbereiche nur eingeschränkt interpretiert werden können.

Außer bei Saccharose trat bei allen Stoffen ein vollständiger Verbrauch des atmosphärischen Sauerstoffs auf. Der vollständige Sauerstoffverbrauch trat nicht bei stöchiometrischen Brennstoff-/Sauerstoff-Verhältnissen, sondern erst bei Brennstoffüberschuss auf. Bei Aktivkohle und Polyethylen war der Sauerstoffverbrauch der feinen Fraktionen bei gleicher Staubkonzentration größer. Alle Explosionsversuche führten, auch unter Sauerstoffüberschuss, zu einem unvollständigen Umsatz des Staubs. Lediglich bei Braunkohle und Polyethylen traten bei den feinen Fraktionen und geringen Staubkonzentrationen Umsätze von über 90 % auf.

Sowohl die  $p_m$ - als auch die  $k_m$ -Werte fielen bei Aktivkohle, Braunkohle und Polyethylen nach Erreichen eines Maximums mit zunehmender Staubkonzentration wieder ab. Der gleiche Effekt trat für den Umsatz bei Aktivkohle und Polyethylen auf. Hier führt die Erhöhung der Staubkonzentration zu einer Zunahme an unverbranntem Staub, der als Wärmesenke die Reaktionstemperatur senkt. Für  $k_m$  kommt hinzu, dass durch die höheren Staubkonzentrationen die Turbulenz abnimmt.

Die Berechnung der  $p_m$  aus den vorliegenden Daten stimmte unterschiedlich gut mit den Messwerten überein. Die Abweichungen sind teilweise den Unsicherheiten der Annahmen bei der Berechnung (z. B. Wärmekapazitäten in einem bestimmten Temperaturintervall) geschuldet. Ein wesentlicher Grund liegt allerdings darin, dass verschiedene physikalische Vorgänge mit erheblichem Einfluss auf die Wärmebilanz (z. B. Schmelzen, Verdampfen, Kondensieren) nicht berücksichtigt werden konnten.

Zusammenfassend wurde der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Explosionsheftigkeit von Stäuben bestätigt. Auch die Annahme, dass es sich bei einer Staubexplosion um eine Verbrennungsreaktion handelt und die Druckentstehung durch das allgemeine Gasgesetz beschrieben werden kann, hat sich als im Wesentlichen richtig herausgestellt. Allerdings tritt bei Stäuben keine Vermischung von Brennstoff auf quasi-molekularer Ebene auf, so dass durch die heterogenen Reaktionsschritte keine vollständige Verbrennung erreicht wird. Weiter kommt es zu Nebenreaktionen wie Pyrolyse oder Selbstzersetzung. Ihr Auftreten ist neben der Partikelgröße von verschiedenen Stoffeigenschaften, wie z. B. Gehalt flüchtiger Bestandteile, Stofftransport, Sauerstoffgehalt im Molekül oder Selbstzersetzungsfähigkeit, abhängig. So wird die umfassende Erklärung der Reaktionsmechanismen erschwert.

## 8 Schlussbetrachtungen

### 8.1 Überprüfung der Thesen

In der vorliegenden Arbeit wurde mittels der eingangs dargelegten Methodik experimentell überprüft, ob das Explosionsverhalten organischer Stäube vom Brennwert und der spezifischen Oberfläche der Stäube beeinflusst wird. Hierzu wurden neben Stäuben aus der betrieblichen Praxis auch spezifische Staubproben untersucht. Die Ziele der Arbeit wurden in Thesen formuliert (siehe Abschnitt 2.1). Zur Bewertung der erhaltenen Ergebnisse werden diese Thesen herangezogen:

1. Der maximale Explosionsüberdruck ( $p_{\max}$ ) und der Kennwert der maximalen Explosionsdruckanstiegsgeschwindigkeit ( $k_{St}$ ) eines Staubs steigen mit zunehmendem Brennwert ( $H_S$ ) des Materials an.

In Abschnitt 6.2.2 wurde eine einfache Regression der verschiedenen sicherheitstechnischen Kenngrößen von Stäuben mit dem Brennwert vorgenommen. Dabei zeigte sich sowohl für  $p_{\max}$  als auch für den  $k_{St}$  in der Tendenz eine Abhängigkeit vom Brennwert, aus der Funktionen für Hüllkurven zur konservativen Abschätzung von  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  aus  $H_S$  abgeleitet werden konnten.

Bei der Durchführung multipler Regressionen in Abschnitt 6.2.3 zeigte sich, dass der Brennwert einen sehr signifikanten Einfluss auf die Berechnung von  $p_{\max}$  wie auch von  $k_{St}$  hat.

Bei der Berechnung des korrigierten Explosionsüberdruckes  $p_m$  für spezifische Staubproben in Kapitel 7 stellt der Brennwert bzw. die Verbrennungswärme die Wärmequelle der Gesamtbilanz dar. Die Unsicherheiten dieser Berechnungen liegen im Bereich der Wärmesenken, der Brennwert als Wärmequelle kann als valide angesehen werden.

Insofern ist die These vom Einfluss des Brennwertes auf  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  zu verifizieren. Bei Staubexplosionen wird durch die Verbrennung des Staubs eine zum Brennwert proportionale Wärmemenge freigesetzt, die zur Temperaturerhöhung der Staub-/Gas-Atmosphäre führt und gemäß dem allgemeinen Gasgesetz eine Druckerhöhung zur Folge hat. In Bezug auf den  $k_{St}$  führt diese Temperaturerhöhung zusätzlich über den Temperatur-Term der Arrhenius-Gleichung zu einer Beschleunigung der Reaktion. Bei dieser Betrachtung ist zu beachten, dass der Brennwert nur die vollständige Verbrennung des Staubs beschreibt. Für Reaktionen mit einem anderen Energiebetrag, wie unvollständige Verbrennungen oder Selbstzersetzung, ist er nicht zutreffend.

2. Der maximale Explosionsüberdruck ( $p_{\max}$ ) und der Kennwert der maximalen Explosionsdruckanstiegsgeschwindigkeit ( $k_{St}$ ) eines Staubs steigen mit zunehmender spezifischer Oberfläche des Staubs an.

Sowohl die einfachen Regressionen in Abschnitt 6.2.2 als auch die multiplen Regressionen in Abschnitt 6.2.3 belegen einen Einfluss der spezifischen Oberfläche auf  $p_{\max}$  und  $k_{St}$ . Das gleiche gilt für die Untersuchung an spezifischen Staubproben in Kapitel 7. Hier konnte in Bezug auf  $p_{\max}$  gezeigt werden, dass eine große spezifische Oberfläche den Reaktionsumsatz des Staubs steigert und so indirekt den Explosionsüberdruck beeinflusst.

Ein Einfluss der spezifischen Oberfläche auf  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  kann daher verifiziert werden. Es lässt sich allerdings nicht eindeutig feststellen, welches Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche geeignet ist, den Staub in Hinblick auf sein Explosionsverhalten zu charakterisieren. Bei der Untersuchung von Stäuben aus der betrieblichen Praxis (siehe Abschnitt 6.2) lieferten beide Kenngrößen Korrelationsfunktionen von ähnlicher Qualität, wobei der geringere Probenumfang bei der photometrischen Oberfläche zu beachten ist. Bei den spezifischen Staubproben in Kapitel 7 war teils das photometrische-, teils das BET-Verfahren überlegen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass große spezifische Oberflächen, die durch Porosität verursacht werden (messbar mit dem BET-Verfahren), keinen Einfluss auf das Explosionsverhalten haben.

3. Durch die Korrelation von Brennwert und spezifischer Oberfläche eines Staubs lassen sich die Kenngrößen  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  bestimmen.

Wie anhand der multiplen Regressionen in Abschnitt 6.2.3 gezeigt werden konnte, ließen sich Korrelationsfunktionen finden, in denen sowohl der Brennwert als auch die spezifische Oberfläche einen sehr signifikanten Einfluss auf  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  haben. Allerdings sind die Zahlenwerte der Regressionskoeffizienten mit großen Unsicherheiten bzw. Konfidenzintervallen behaftet. Entsprechend ergab die Berechnung der Kenngrößen mit den ermittelten Funktionen aus dem vorliegenden Datensatz einen großen Anteil an Ergebnissen, die außerhalb des zulässigen Unsicherheitsbereichs des Normverfahrens lagen. Wenn auch eine valide qualitative Korrelation nachgewiesen werden konnte, so ist doch die These im Hinblick auf eine quantitative Prognose mit einem hinnehmbaren Unsicherheitsbereich zu falsifizieren.

Es gibt mehrere Gründe, warum die quantitative Bestimmung von  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  aus Brennwert und spezifischer Oberfläche nicht gelungen ist. Ein Wesentlicher ist, dass Brennwert und spezifische Oberfläche physikalisch-chemische Größen der Stoffe sind, während  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  über die Stoffeigenschaften hinaus sehr wesentlich von der Versuchsdurchführung beeinflusst werden. Insbesondere die Turbulenz bei der Untersuchung und das starke Zündinitial durch die chemischen Zünder beeinflussen den Reaktionsablauf erheblich, bleiben aber im vorgestellten Modell unberücksichtigt. Ferner kann das Modell die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der verschiedenen untersuchten Stoffe nicht berücksichtigen. So haben z. B. der Gehalt flüchtiger Bestandteile, Stofftransportvorgänge, Schmelz- und Siedeverhalten sowie stoffspezifische kinetische Parameter einen Einfluss auf die Reaktionsmechanismen und daher auf das Ergebnis.

## 8.2 Ausblick

Die Bestimmung von  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  aus Brennwert und spezifischer Oberfläche ergibt mit dem vorgestellten Modell keine Werte im akzeptablen Unsicherheitsbereich. Es wäre ein denkbarer Ansatz, dieses Modell weiter auszubauen und um weitere Parameter zu ergänzen. Hierfür wären neben zusätzlichen Größen zur Charakterisierung der Stoffeigenschaften auch Kenngrößen des Strömungsfelds der turbulenten Staumatmosphäre nötig. Dies setzt in großem Umfang Forschung an den verschiedenen Parametern, die den Verlauf einer Staubexplosion beeinflussen, voraus. Ob sich die Vielzahl der relevanten Einflussgrößen in einem anwendbaren Modell abbilden lassen ist ungewiss. Weiterhin ist zu vermuten, dass die Zahl der relevanten Parameter so groß wäre, dass der Aufwand zu ihrer Bestimmung für die Anwendung in der Praxis zu groß wäre. Ein Vorgehen, das die physikalisch-chemischen Vorgänge der Explosionsreaktion auf einen praktisch anwendbaren Umfang reduziert, scheint daher nicht zielführend.

Vielmehr zeigt die praktische Anwendung, dass die Kenngrößen  $p_{\max}$  und  $k_{St}$ , trotz aller Unzulänglichkeiten, die sie im wissenschaftlichen Sinne aufweisen, gut geeignet sind, um Prozesse mit der Gefahr von Staubexplosionen sicher zu gestalten. Es ist daher sinnvoll, Schutzmaßnahmen auch zukünftig anhand von  $p_{\max}$  und  $k_{St}$  auszulegen. Allerdings liegt ein Potenzial zur Verringerung des experimentellen Aufwands in der Nutzung der bereits vorhandenen Daten. Die beiden Kenngrößen sind mit nennenswerten Unsicherheiten behaftet, so dass die Unterschiede zwischen den Ergebnissen ähnlicher Stäube oft nicht signifikant sind. Hinzu kommt, dass die Untersuchungsbedingungen, insbesondere der Grad der Turbulenz und die Stärke des Zündinitials, worst-case-Bedingungen abbilden. Entsprechend sind die daraus abgeleiteten Schutzmaßnahmen konservativ ausgelegt. Unter Beachtung dieser Randbedingungen sollte es möglich sein, für umfänglich untersuchte Stoffe bzw. Stoffgruppen  $p_{\max}$ - und  $k_{St}$ -Werte anhand der Stoff- bzw. Stoffgruppenbezeichnung und z. B. der Partikelgrößenverteilung in definierten Grenzen abzuschätzen.

## 9 Glossar

Im Folgenden sind wesentliche Begriffe definiert. Die Definitionen orientieren sich dabei an dem Kontext, in dem die Begriffe in dieser Arbeit verwendet werden.

**Adsorbat:** Wechselwirkende Schicht adsorbierter Moleküle (hier: Gasmoleküle) an der Feststoffoberfläche.

**Adsorbens:** Feststoff, auf dessen Oberfläche bei der Adsorption Moleküle (hier: Gasmoleküle) angelagert werden.

**Adsorptiv:** Zu adsorbierender Stoff (hier: Gas).

**BET-Verfahren:** Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Stäuben, benannt nach den Entwicklern Brunauer, Emmett und Teller. Bei dem Adsorptionsverfahren kann aus der Stoffmenge an Gas, die auf einem Feststoff angelagert ist, auf die Feststoffoberfläche geschlossen werden.

**Brennwert:** Massenbezogene spezifische Energie, die bei vollständiger Verbrennung eines Stoffes frei wird, wobei Wasser in kondensierter Form vorliegt.

**Explosionsüberdruck:** Maximaler Überdruck, der durch eine Explosionsreaktion in einer geschlossenen Versuchsapparatur verursacht wird. Es sind zu unterscheiden:

- Maximaler Überdruck des Einzelversuchs, inklusive der Druckäußerung der chemischen Zünder ( $p_{ex}$ ).
- Maximaler Überdruck des Einzelversuchs, korrigiert um die Druckäußerung der chemischen Zünder ( $p_m$ ).
- Maximaler Überdruck einer Staubprobe ( $p_{max}$ ).

**Feret-Durchmesser:** Abstand zweier paralleler Tangenten an den Umriss einer Partikel. Es wird u. A. zwischen dem minimalen und maximalen Feret-Durchmesser unterschieden.

**Heizwert:** Massenbezogene spezifische Energie, die bei vollständiger Verbrennung eines Stoffes frei wird, wobei Wasser dampfförmig vorliegt.

**$k_{st}$ -Wert:** Kennwert der maximalen Druckanstiegsgeschwindigkeit einer Staubprobe  $(dp/dt)_{max}$ , normiert auf ein Volumen von einem Kubikmeter.

**Maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit:** Größte Druckänderung mit der Zeitänderung einer Explosionsreaktion in einer geschlossenen Versuchsapparatur. Es sind zu unterscheiden:

- Maximale Druckerhöhungsgeschwindigkeit des Einzelversuchs  $(dp/dt)_m$
- Maximale Druckerhöhungsgeschwindigkeit einer Staubprobe  $(dp/dt)_{max}$

Die Druckerhöhungsgeschwindigkeit ist erheblich vom Volumen der Versuchsanordnung abhängig.

**Median der Partikelgrößenverteilung:** Partikeldurchmesser, der eine Staubprobe in exakt zwei Hälften teilt. Im Kontext dieser Arbeit bezogen auf die Masse bzw. das Volumen der Staubprobe.

**Mesopore:** Pore einer Partikel mit einer Weite von 2...50 nm.

**Monolage:** Adsorbatschicht, die die Oberfläche einer Partikel vollständig bedeckt und exakt aus einer Moleküllage besteht.

**Staubexplosionsklasse:** Halbquantitative Kenngröße, die die Heftigkeit einer Staubexplosion beschreibt und u. A. aus dem  $k_{St}$ -Wert bestimmt werden kann.

**Untere Explosionsgrenze:** Minimale massenbezogene Konzentration eines in Luft dispergierten Staubes, die die Fortpflanzung einer Explosion ermöglicht. Wird experimentell in diskreten Intervallen ermittelt.

**Volumenkonzentration:** Gesamtoberfläche des Staubes in einem Staub/Luft-Gemisch von 1 m<sup>3</sup> Volumen. Kann sowohl auf die BET- als auch auf die photometrische Oberfläche bezogen sein.

## 10 Quellenverzeichnis

- [1] H. Selle und J. Zehr, „Beurteilung der Experimentalwerte für die untere Zündgrenze von Staub/Lauf-Gemischen mit Hilfe thermochemischer Berechnungen,“ *Staub*, Nr. 38, pp. 583-599, 1954.
- [2] I. Schönewald, „Vereinfachte Methode zur Berechnung der unteren Zündgrenze von Staub/Luft-Gemischen,“ *Staub- Reinhaltung der Luft*, Nr. 31, pp. 376-378, 1971.
- [3] *DIN EN ISO 8130-4- Pulverlacke –Teil 4: Berechnung der unteren Zündgrenze*, Berlin: Beuth Verlag, 2011.
- [4] Europäische Union, *Vertrag über die Arbeitsweise der Europäischen Union (konsolidierte Fassung)*, Luxemburg: Amt für Veröffentlichungen der Europäischen Union, 2012.
- [5] Rat der Europäischen Gemeinschaften, *Richtlinie 89/391/EWG über die Durchführung von Maßnahmen zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Arbeitnehmer bei der Arbeit*, 1989.
- [6] *Gesetz über die Durchführung von Maßnahmen des Arbeitsschutzes zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten bei der Arbeit (Arbeitsschutzgesetz - ArbSchG)*, Bonn: Bundesanzeiger Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
- [7] Europäische Gemeinschaften, *Richtlinie 99/92/EG über Mindestvorschriften zur Verbesserung des Gesundheitsschutzes und der Sicherheit der Arbeitnehmer, die durch explosionsfähige Atmosphären gefährdet werden können*, 2000.
- [8] *Verordnung zur Neuregelung der Anforderungen an den Arbeitsschutz bei der Verwendung von Arbeitsmitteln und Gefahrstoffen*, Bonn: Bundesanzeiger Verlag GmbH, 2015.
- [9] *VDI 2263-1: Staubbrände und Staubexplosionen; Gefahren, Beurteilung, Schutzmaßnahmen; Untersuchungsmethoden zur Ermittlung von sicherheitstechnischen Kenngrößen von Stäuben*, Berlin: Beuth Verlag, 1990.
- [10] Europäische Gemeinschaften, *Richtlinie 2001/95/EG über die allgemeine Produktsicherheit*, 2002.
- [11] *Gesetz über die Bereitstellung von Produkten auf dem Markt (Produktsicherheitsgesetz- ProdSG)*, Bonn: Bundesanzeiger Verlag GmbH, 2011.
- [12] Europäische Union, *Richtlinie 2014/34/EU zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen*, 2014.
- [13] *Elfte Verordnung zum Produktsicherheitsgesetz (Explosionsschutzverordnung - 11. ProdSV)*, Bonn: Bundesanzeiger Verlag GmbH., 2011.
- [14] Europäische Union, *Mitteilung der Kommission im Rahmen der Durchführung der Richtlinie 94/9/EG des Europäischen Parlaments und des Rates*, 2011.
- [15] A. Kahl, „Bachelor-Lehrveranstaltung "Arbeitssicherheit",“ Wuppertal, WS 2014/2015.

- [16] D. Castellanos, V. H. Carreto-Vazquez, C. V. Mashuga, R. Trottier, A. F. Mejia und M. S. Mannan, „The effect of particle size polydispersity on the explosibility characteristics of aluminium dust,“ *Powder Technology*, Bd. 254, pp. 331-337, 2014.
- [17] W. Gao, S. Zhong, T. Mogi, H. Liu, J. Rong und R. Dobashi, „Study on the influence of material thermal characteristics on dust explosion parameters of three long-chain monobasic alcohols,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Bd. 26, pp. 186-196, 2013.
- [18] U. Krause, Wärme- und Stofftransportvorgänge bei sicherheitstechnischen Untersuchungsverfahren für Staubbrände und Staubexplosionen, Aachen: Shaker Verlag, 2002.
- [19] A. E. Dahoe, J. F. Zevenbergen, S. M. Lemkowitz und B. Scarlett, „Dust explosions in spherical vessels: The role of flame thickness in the validity of the ‘cube-root law’,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Bd. 9, Nr. 1, pp. 33-44, 1996.
- [20] *DIN EN 14034-3: Bestimmung der Explosionskenngrößen von Staub/Luft-Gemischen - Teil 3: Bestimmung der unteren Explosionsgrenze UEG von Staub/Luft-Gemischen*, Berlin: Beuth Verlag, 2011.
- [21] *DIN EN 14034-1- Bestimmung der Explosionskenngrößen von Staub/Luft-Gemischen - Teil 1: Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes  $p_{max}$  von Staub/Luft-Gemischen*, Berlin: Beuth Verlag, 2011.
- [22] *DIN EN 14034-2: Bestimmung der Explosionskenngrößen von Staub/Luft-Gemischen - Teil 2: Bestimmung des maximalen zeitlichen Druckanstiegs  $(dp/dt)_{max}$  von Staub/Luft-Gemischen*, Berlin: Beuth Verlag, 2011.
- [23] *DIN EN 50281-2-1- Elektrische Betriebsmittel zur Verwendung in Bereichen mit brennbarem Staub- Untersuchungsverfahren; Verfahren zur Bestimmung der Mindestzündtemperatur von Staub*, Berlin: Beuth Verlag, 1999.
- [24] *DIN EN 13821- Explosionsfähige Atmosphären - Explosionsschutz - Bestimmung der Mindestzündenergie von Staub/Luft-Gemischen*, Berlin: Beuth Verlag, 2003.
- [25] *DIN EN 14034-4- Bestimmung der Explosionskenngrößen von Staub/Luft-Gemischen - Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration SGK von Staub/Luft-Gemischen*, Berlin: Beuth Verlag, 2011.
- [26] *DIN EN 14491- Schutzsysteme zur Druckentlastung von Staubexplosionen*, Berlin: Beuth Verlag, 2012.
- [27] R. K. Eckhoff, Dust explosions in the process industries, 3 Hrsg., Gulf Professional Publishing, 2003.
- [28] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V., „GESTIS-STAUB-EX,“ [Online]. Available: <http://staubex.ifa.dguv.de/>. [Zugriff am 06 März 2015].
- [29] *VDI 3673-1 Druckentlastung von Staubexplosionen*, Berlin: Beuth Verlag, 2002.

- [30] M. Bidabadi und A. Rahbari, „Modeling Combustion of Lycopodium Particles by Considering the Temperature Difference between the Gas and the Particles,“ *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Nr. 3, pp. 278-285, 2009.
- [31] K. L. Cashdollar, M. Hertzberg und I. A. Zlochower, „Effect of volatility on dust flammability limits for coals, gilsonite, and polyethylene,“ in *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, 1988.
- [32] K. L. Cashdollar und I. A. Zlochower, „Explosion Temperatures and pressures of metals and other elemental dust clouds,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, pp. 337-348, 2007.
- [33] C. Cesana und R. Siwek, KSEP 7.0- Handbuch, Birsfelden: Kühner AG, 2011.
- [34] Adolf Kühner AG, „Schlussbericht Kalibrier-Ringversuch CaRo 13,“ Birsfelden (Schweiz), 2014.
- [35] O. Kalejaiye, P. R. Amyotte, M. J. Pegg und K. L. Cashdollar, „Effectiveness of dust dispersion in the 20-L Siwek chamber,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Nr. 1, pp. 46-59, Januar 2010.
- [36] G. Fagerlund, „Determination of specific surface by the BET method,“ *Materials and Structures*, pp. 239-245, 1 Mai 1973.
- [37] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol und T. Siemieniewska, „Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity,“ *Pure and Applied Chemistry*, Bd. 57, Nr. 4, pp. 603-619, 1985.
- [38] M. Stieß, Mechanische Verfahrenstechnik- Partikeltechnologie 1, 3. Hrsg., Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
- [39] *DIN ISO 9277- Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption – BET-Verfahren*, Berlin: Beuth-Verlag, 2014.
- [40] Micromeritics Instrument Corporation, „Gemini VII Series- Surface Area Analyzers,“ Norcross, USA, o. J..
- [41] *DIN ISO 9276-6 Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen –Teil 6: Deskriptive und quantitative Darstellung der Form und Morphologie von Partikeln*, Berlin: Beuth-Verlag, 2012.
- [42] *DIN 51900-1- Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes - Teil 1: Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren*, Berlin: Beuth-Verlag, 2000.
- [43] *Siebttes Buch Sozialgesetzbuch - Gesetzliche Unfallversicherung*, Bonn: Bundesanzeiger Verlag GmbH, 1996.
- [44] *Excel*, Microsoft Corporation, 2010.

- [45] J. Lucas, „Explosionsrestgase bei Staubexplosionen: Zusammensetzung und Gefährdungen,“ in *VDI-Berichte Nr. 2182*, Düsseldorf, VDI Verlag GmbH, 2012, pp. 187-199.
- [46] D. R. Lide, Hrsg., „Codata key values for thermodynamics,“ in *CRC Handbook of Chemistry*, Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005, pp. 5-1.
- [47] „Enthalpy of vaporization of water,“ in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version*, Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005.
- [48] K.-H. Grote und J. Feldhusen, Hrsg., *Dubbel- Taschenbuch für den Maschinenbau*, 24 Hrsg., Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2014, p. D 42.
- [49] T. Sattelmayer und W. Polifke, *Übungsaufgaben Thermodynamik II*, München: Technische Universität München- Lehrstuhl für Thermodynamik, Sommersemester 2002.
- [50] F. Brandt, *Brennstoffe und Verbrennungsrechnung*, 3. Hrsg., B. u. R. e. V. FDBR-Fachverband Dampfkessel-, Hrsg., Essen: Vulkan-Verlag, 1999.
- [51] W. Steele, „The standard enthalpies of formation of a series of C7, bridged-ring hydrocarbons: norbornane, norbornene, nortricyclene, norbornadiene, and quadricyclane,“ *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Nr. 10, pp. 919-927, 1978.
- [52] L. Finegold, F. Franks und R. Hatley, „Glass/rubber transitions and heat capacities of binary sugar blends,“ *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, pp. 2945-2951, 1989.
- [53] V. Di Sarli, P. Russo, R. Sanchirico und A. Di Benedetto, „CFD simulations of dust dispersion in the 20 L vessel: Effect of nominal dust concentration,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, pp. 8-12, 2014.
- [54] S. Koltzenburg, M. Maskos und O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2014.
- [55] M. Wächter, *Tabellenbuch der Chemie- Daten zur Analytik, Laborpraxis und Theorie*, Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [56] F. Brosius, *SPSS 8.0: Professionelle Statistik unter Windows*, Bonn: MITP-Verlag, 1998.
- [57] *TRBS 2152 Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre - Allgemeines-*, Köln: Bundesanzeiger Verlag GmbH, 2006.
- [58] *TRBS 2152 Teil 1 Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre – Beurteilung der Explosionsgefährdung -*, Köln: Bundesanzeiger Verlag GmbH, 2006.
- [59] *TRBS 2152 Teil 2 Vermeidung oder Einschränkung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre*, Berlin, 2012.
- [60] *TRBS 2152, Teil 3 Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre – Vermeidung der Entzündung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre*, Berlin, 2009.

- [61] TRBS 2152, Teil 4 Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre – Maßnahmen des konstruktiven Explosionsschutzes, welche die Auswirkung einer Explosion auf ein unbedenkliches Maß beschränken, Berlin, 2012.
- [62] A. E. Dahoe, R. S. Cant, M. J. Pegg und B. Scarlett, „On the transient flow in the 20-liter explosion sphere,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Bd. 14, pp. 475-487, 2001.
- [63] S. P. Boilard, P. R. Amyotte, F. I. Khan, A. G. Dastidar und R. K. Eckhoff, „Explosibility of micron- and nano-size titanium powders,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Bd. 26, pp. 1646-1654, 2013.
- [64] J. Bouillard, A. Vignes, O. Dufaud und D. Thomas, „Ignition an explosion risks of nanopowders,“ *Journal of Hazardous Materials*, Bd. 181, pp. 873-880, 2010.
- [65] S. Callé, L. Klabá, D. Thomas, L. Perrin und O. Dufaud, „Influence of the size distribution and concentration on wood dust explosion: Experiments and reaction modelling,“ *Powder Technology*, Bd. 157, pp. 144-148, 2005.
- [66] K. L. Cashdollar, „Overview of dust explosibility characteristics,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Bd. 13, pp. 183-199, 2000.
- [67] A. Di Benedetto, P. Russo, P. Amyotte und N. Marchand, „Modelling the effect of particle size on dust explosions,“ *Chemical Engineering Science*, Bd. 65, pp. 772-779, 2010.
- [68] R. K. Eckhoff, „Understanding Dust Explosions- The Role of Powder Science and Technology,“ *Bulk Solids Handling*, Bd. 29, Nr. 2, pp. 90-102, 2009.
- [69] C. Man und M. Harris, „Participation of Large Particles in coal dust explosions,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Bd. 27, pp. 49-54, 2014.
- [70] M. Mittal, „Explosion characteristics of micron- and nano-size magnesium powders,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Bd. 27, pp. 55-64, 2014.
- [71] C. Proust und B. Veyssiere, „Fundamental Properties of Flames Propagating in Starch Dust-Air Mixtures,“ *Combustion Science and Technology*, pp. 149-172, 1988.
- [72] C. Proust, „A few fundamental aspects about ignition and flame propagation in dust clouds,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, pp. 104-120, 2006.
- [73] prEN ISO 80079-20-2- Explosionsfähige Atmosphären- Werkstoffeigenschaften- Prüfverfahren für brennbare Stäube, Berlin: Beuth Verlag, 2014.
- [74] K. L. Cashdollar, „Coal dust explosibility,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Bd. 9, Nr. 1, pp. 65-76, 1996.
- [75] J.-L. Chen, R. Dobashi und T. Hirano, „Mechanisms of flame propagation through combustible particle clouds,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Bd. 3, pp. 225-229, 1996.

- [76] O. Dufaud, M. Traoré, L. Perrin, S. Chazelet und D. Thomas, „Experimental investigation and modelling of aluminium dusts explosions in the 20 L sphere,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Bd. 23, pp. 226-236, 2010.
- [77] R. K. Eckhoff, „Does the explosion risk increase when moving from  $\mu\text{m}$ -particle powder to powders of nanoparticles?,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Bd. 25, pp. 448-459, 2012.
- [78] P. Russo, P. R. Amyotte, F. I. Khan und A. Di Benedetto, „Modelling the Effect of size on flocculent dust explosions,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Bd. 26, pp. 1634-1638, 2013.
- [79] O. Dufaud, A. Vignes, F. Henry, L. Perrin und J. Bouillard, „Ignition and explosion of nanopowders: something new under the dust,“ in *Nanosafe 2010: International Conference on Safe Production and Use of Nanomaterials*, 2011.
- [80] A. Di Benedetto und P. Russo, „Thermo-kinetic modelling of dust explosions,“ *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, pp. 303-309, 2007.

## Anhang I Untersuchungsergebnisse der Staubproben aus Betrieben

In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der Staubproben aus Betrieben aufgelistet.

„Zustand“ gibt an, wie die Probe vor der Untersuchung fraktioniert wurde. Die Zahlen stehen für die Maschenweite des Siebes (in  $\mu\text{m}$ ), mit dem die Probe fraktioniert wurde. „O.-S.“ bedeutet, dass keine Fraktionierung vorgenommen wurde.

*Tabelle 15: Untersuchungsergebnisse der Staubproben aus Betrieben.*

Bezeichnung	Zu- stand	$d_{50,3}$ ( $\mu\text{m}$ )	UEG ( $\text{g}/\text{m}^3$ )	$p_{\text{max}}$ (bar)	$k_{\text{St}}$ ( $\text{bar}\cdot\text{m}/\text{s}$ )	$H_{\text{S}}$ ( $\text{J}/\text{g}$ )	$S_{\text{m}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{v}}$ ( $1/\text{mm}$ )
Kunststoff LDPE	63	33	15	6,8	81	26425	0,6845	
Kunststoff LDPE	125	79	60	6,3	84	46266	0,5136	
Dispersionspulver	O.-S.	19	15	7,5	217	33523	0,9377	
Gummi/Kunststoff/Lack, Schleifen, aus Entstaubungsanlage	125	90	15	6,8	104	32671	0,8951	
Antioxidant	O.-S.	41	60	7,9	277	35455	4,117	
Kokosnussschalen, gemahlen	O.-S.	28	30	7,7	105	19112	1,075	
Propolis	63	<63	30	7,3	177	28036	5,0807	
Strahlstaub, Strahlm.: Urea-Formaldehyd-Harz	125	89	60	6,7	71	14978	4,4698	
Lack, Schleifen, aus Lackiervorbereitungsraum	O.-S.	16	60	6,8	108	12383	4,6944	
Bico/Polyester/Baumwolle, Reißen, Mischen, Sieben, aus Filter	63	28	125	6,8	73	20049	0,9197	
Kunststoff, Mahlen, aus Mühle	125	69	500	5,4	74	32105	0,3441	
Kunststoff, aus Abscheider von Materialtransport	63	47	125	6,2	88	22971	0,5141	
Guar-2-Hydroxypropylether	63	31	60	6,7	84	17093	0,2376	
Kohlenstofffaserverstärker Kunststoff, Fräsen, Bohren, Schleifen	63	16	60	7,2	102	30067	1,1109	
Ginkgo Extrakt, aus Mahlanlage	63	19	60	8	146	17850	1,0193	
Härter	O.-S.	45	125	8	193	18829	2,0408	
Polyethylen HDPE	O.-S.	38	15	6,7	94	46343	0,3788	
Polyurethan, aus Kunststoffmahlanlage vor Big-Bag-Absaugung	250	125	125	4,5	47	29613	0,2293	
Holz/Kunststoff, auf Hochregallager abgelagerter Staub	O.-S.	26	60	8,1	126	20077	1,3997	
Futterergänzungsmittel	63	15	250	6,1	51	7781	3,4027	
Futterergänzungsmittel	63	19	125	6,8	76	16416	2,5257	
Polyacrylsäure Copolymer	O.-S.	<10	125	7,8	131	19678	31,0175	
Polyurethan, Schuppen, Schlichten, aus Industriestaubsauger	63	<10	60	7,4	162	18787	2,1387	

Bezeichnung	Zu- stand	d <sub>50,3</sub> (µm)	UEG (g/m <sup>3</sup> )	p <sub>max</sub> (bar)	k <sub>St</sub> (bar·m/s)	H <sub>s</sub> (J/g)	S <sub>m</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>v</sub> (1/mm)
Glasfaserverstärkter Kunststoff (Epoxidharzbasis), Schleifen	63	41	60	7	133	21133	0,8518	
Rohstoff für Kautschukmischung, abgelagerter Staub	O.-S.	<10	125	6,6	92	10307	15,5619	
Rohstoff für Kautschukmischung, aus Absaugung Verwiegeplätze	O.-S.	<10	60	7,3	129	19080	2,5339	
Carbon, Schleifen, aus Umluftabsaugung Oberflächenvorbereitung	63	<10	60	7,6	158	24441	1,3724	
Carbon, Schleifen, aus Umluftabsaugung Medizintechnik-Montage	O.-S.	<10	60	7,9	151	26585	1,7806	
Carbon-/glasfaserverstärkter Kunststoff, Fräsen, aus Absaugung	63	<10	60	7,8	110	27239	1,1681	495,2
Polyurethan/Aluminium, Schleifen, Schneiden, Fräsen, Absaugung	O.-S.	41	60	7	78	18160	0,7273	
Polyurethan, Schleifen, Schneiden, Fräsen, Absaugung	63	<10	1000	5,9	44	7878	1,147	
Papier, Schreddern, aus Filter (Zellradschleuse) Aktenvernichtungsanl.	63	18	250	6	47	7192	3,4357	
Polyetherpolyden m. Füllstoffen, Fräsen, nach Separierung Hauptfilter	63	15	30	7,6	173	22077	1,0024	
Füllstoff/Hart 1:1, aus Mischer	O.-S.	<10	250	6,4	46	17954	2,953	
Füllstoff/Hart 1:3, aus Mischer	O.-S.	<10	60	7,1	92	25042	2,5712	
Graphit, Fräsen, aus Staubsammelbehälter	63	21	60	6,1	62	32871	7,6111	
Polyester, Laserbearbeitung, aus Absaugung der Filterfertigung	63	25	60	6,8	132	25712	2,1136	
Butylacrylat/Methylmethacrylat, ca. 11 % mineralisches Backmittel	63	27	30	6,5	119	23445	1,7954	
Gärreste, Bandtrocknung, abgelagerter Staub	500	309	1000	5,9	44	17148	1,739	
Papier, abgelagerter Staub	63	35	60	8,2	114	15347	1,3376	
Altpapier, abgelagerter Staub	63	22	125	7,5	120	12248	2,109	
Grundierung 2K EP Beigegrau, Schleifen, aus Abscheider	O.-S.	18	60	6,7	133	14146	2,2038	
Grundierung 2K EP Beigegrau, Schleifen, aus Industrieentstauber	O.-S.	18	60	6,3	132	13687	2,5773	
Härtermischung aus Phenylimidazolin	O.-S.	16	30	8,2	312	34489	1,0127	
Fischmehl, aus Schiff	63	50	125	6,1	50	22435	0,397	
Fischmehl, aus Speicher I (Waage "K")	63	46	125	6,1	54	21072	0,2417	
Fischmehl, aus Speicher III (Schüttboden 1)	63	49	60	6,3	66	20054	0,2209	
Rohkaffee, aus Silo I (Aspirationsabfall)	63	25	60	7,5	88	17515	1,1255	
Rohkaffee, aus Speicher II (Waage "235")	O.-S.	26	60	7,5	95	18122	0,9993	
Lebensmittelfarbstoff	O.-S.	26	60	8,2	160	22175	3,1198	1001
Lebensmittelfarbstoff	63	28	60	8	83	15459	0,7731	406,4
Strahlstaub, Strahlen v. Duroplast, Strahlm: glasfaserverstärktes Polyamid	O.-S.	485	1250	5,6	44	31046	0,1018	
1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)-cyanur-säure	63	23	60	7,7	117	16670	0,8179	
Glycin	250	197	125	5,2	33	12935	0,6859	
Carbonfaser in Harzmatrix, Fräsen, aus Zyklonvorabscheider	63	<10	60	7,1	103	28941	1,1538	

Bezeichnung	Zu- stand	d <sub>50,3</sub>	UEG	p <sub>max</sub>	k <sub>St</sub>	H <sub>s</sub>	S <sub>m</sub>	S <sub>v</sub>
		(µm)	(g/m <sup>3</sup> )	(bar)	(bar·m/s)	(J/g)	(m <sup>2</sup> /g)	(1/mm)
Fruchtpulver, gemahlen	63	28	60	7,3	50	13697	0,5331	
Brennesselpulver, gemahlen	63	19	125	7,4	65	14803	2,2879	
glasfaserverstärkter Kunststoff, Schleifen, abgelagerter Staub	63	18	125	6,5	112	11295	1,8844	
glasfaserverstärkter Kunststoff, Schleifen, aus Abscheider	O.-S.	13	125	6,8	99	11843	3,6279	
Lebensmittelfarbstoff	O.-S.	27	125	6,9	73	13940	1,4094	
Lebensmittelfarbstoff	O.-S.	60	60	7,2	102	16300	0,6706	
Lebensmittelfarbstoff	O.-S.	30	60	7	82	17587	0,6201	
Niacin USP spezial CaRo13	O.-S.	14	125	8,4	251	21302	0,6671	
Resysta, PVC 40%/Reisschalen 60%, Schleifen, Absaugung	125	89	60	5,8	28	15425	0,8898	116,3
Lacke/Farben, Beschichten, Staubsauger	63	38	30	6,3	83	17577	0,9659	211,9
Gewürzextrakt Typ Paprika, Paprikaextrakt, Vakuumtrocknung	O.-S.	218	125	3,5	17	20976	0,1414	158,9
Hesperitin, Vakuumtrocknung	O.-S.	23	60	8	225	24112	3,517	682,3
Orangen Aroma Vormischung, Aromastoffe/Trägerstoffe	O.-S.	156	30	6,9	57	16523	0,3221	229,2
Orangen Aroma Vormischung, Aromastoffe/Trägerstoffe	O.-S.	171	60	6,8	61	16599	0,3551	245,3
Paraffinwaxse/Kohlenwasserstoff	O.-S.	36	20	8,5	204	46483	1,5561	
Ethylcellulose	O.-S.	101	30	8	204	26275	2,4197	
Ethylcellulose	O.-S.	140	30	8,8	252	26638	3,7461	
Mikronisierte, modifizierte Wachszubereitung	O.-S.	24	20	8	152	46138	1,3098	
Perlpolymerisat, Basis n-Butylmethacrylat und Methymethacrylat	O.-S.	99	20	8,6	189	26323	2,6925	
Organische Pigmente, Kosmetikpulver, Abscheider	O.-S.	6	250	4,8	40	5103	5,9531	1161
Gewebeschleifband-Staub, Schneiden, Abscheider	O.-S.	11	250	6,5	41	7636	3,1645	813,8
Polyester/Glasfaser, Schleifen	63	23	30	7,7	177	16250	0,979	338,1
Papier/Kunststoff, Rollenschneider, Absaugung	63	17	60	6,7	76	12152	3,385	245,0
Papier, Hülsenschneidmaschine, Absaugung	63	20	60	6,7	72	10450	2,6658	265,7
Futterergänzungsmittel	63	31	60	6,6	105	11303	3,8844	312,3
Epoxydharz Formmasse	63	0	125	5,8	55	9531	1,3983	423,4
Holz/Papier/Spuren Melamin/Phenol/Formaldehyd, Schneiden/Fräsen	125	89	20	6,9	67	19903	0,9403	113,3
Buchenholz, Sägen, abgelagerter Staub	63	49	30	7,2	86	18858	0,7057	148,6
Extrudierter Polystyrol-Hartschaum, Mühle, Abscheider	63	40	10	6,7	116	40960	0,5872	145,9
Polyoxymethylen	125	91	30	6,3	22	16685	0,7199	68,29
Kohlefaser aufbereitet, gemahlen	63	26	125	4,4	18	30985	0,3958	247,3
Lack, Schleifen, Absaugung	O.-S.	11	60	8	206	18843	3,7833	545,6

Bezeichnung	Zu- stand	$d_{50,3}$	UEG	$p_{\max}$	$k_{St}$	$H_s$	$S_m$	$S_v$
		( $\mu\text{m}$ )	( $\text{g}/\text{m}^3$ )	(bar)	( $\text{bar}\cdot\text{m}/\text{s}$ )	( $\text{J}/\text{g}$ )	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $1/\text{mm}$ )
Kunststoff, Fräsen, Absaugung Sammelbehälter, (17/14)	63	24	125	6,3	82	11105	1,5821	385,9
Kunststoff, Schleifen, Absaugung Sammelbehälter, (16/14)	63	15	125	6,3	81	9856	2,4444	514,3
Gummi, Granulataufgabe, Absaugung	63	41	30	7	108	28900	0,4306	158,2
Glattlack Serie 1, RAL 5014	63	33	15	6,6	104	14708	0,5404	249,4
Arzneimittel	63	25	60	7,5	125	14915	1,1691	319,1
glasfaser-/kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff/PU, Sägen, Absaugung	63	26	30	7,3	151	20531	0,9171	306,2
glasfaser-/kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff/PU, Schleifen, Absaugung	63	39	60	7,6	175	19575	1,2011	396,4
Härter, Premix	O.-S.	6	60	7,3	79	18822	2,2256	1030
Polymere Sulfonsäure	O.-S.	161	60	7,8	98	18856	31,8479	757,6
Dodecansäure/2-Sulfoethylester/Natriumsalz	250	25	60	7,8	148	25984	2,3918	425,8
Getreidestärke	O.-S.	31	60	7,8	99	16248	0,3514	303,0
torrefizierte Holzreste	O.-S.	87	60	8,1	129	23345	1,6003	299,3
Polyethylen, Schleifen	250	152	60	5,4	33	44730	0,1792	44,08
Weichbraunkohle	63	25	125	6,9	63	15981	2,546	346,4
Polyamid/Glasfaser, Granulieren, Absaugung Filter	O.-S.	99	250	4,1	15	18722	0,278	73,94
Futterergänzungsmittel	250	169	60	6,8	80	17955	0,4799	86,65
Arzneimittel, Papain	63	30	60	7,4	146	18056	2,5492	385,2
Gummi Arabicum	63	36	60	7,3	66	15332	0,4935	271,2
Gummimischung, Walzenschleifen, Filter	63	38	250	5,3	68	6309	0,318	217,1
Leder; Schleifen; Abscheider	125	48	30	6,5	70	22100	2,8247	234,8
Leder (Fahrzeugleder); Walken; Abscheider	125	63	60	6,5	63	20290	3,7657	93,79
Verstärkeraroma; Sprühtrocknung; Abfüllung	O.-S.	72	60	7,9	114	16974	0,3722	200,7
Modulation Aroma; Sprühtrocknung; Abfüllung	O.-S.	126	30	7	75	17398	0,2308	159,3
Zitronen Aroma; Granulationsverfahren; Abfüllung	O.-S.	462	30	6,4	59	17050	0,1379	31,50
glasfaserverstärkter Kunststoff; Schleifen; Staubsauger	63	20	125	5,4	71	6670	0,7419	404,4
PVC/CaCO <sub>3</sub> /Reishülsen/ Additive; Schleifen; Absaugung	250	166	250	5,4	64	15936	0,5268	49,91
Reishülsen/Kunststoff; Schleifen	125	109	125	5,6	41	16246	0,6098	110,1
Holz; Sägen/Fräsen	500	305	60	6,1	53	17958	0,3723	35,93
Holz; Hacker	500	255	250	6,4	22	18541	0,4351	64,88
Holz; Schleifen; Filter	O.-S.	58	60	7,7	136	18308	1,2636	183,3
Annatto Pulver; 94 % Maltodextrin/2,5 % Annattosamenextrakt/...	O.-S.	25	60	8,3	138	16389	0,8417	448,4

Bezeichnung	Zu- stand	$d_{50,3}$	UEG	$p_{\max}$	$k_{St}$	$H_s$	$S_m$	$S_v$
		( $\mu\text{m}$ )	( $\text{g}/\text{m}^3$ )	(bar)	( $\text{bar}\cdot\text{m}/\text{s}$ )	( $\text{J}/\text{g}$ )	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $1/\text{mm}$ )
Carmin 20 % P-WS; 70 % Kaliumcarbonat/25 % Carmin/....	O.-S.	21	250	5,4	52	5599	4,2561	454,4
Carmin 60 %; 90 % Carmin/10 % Maltodextrin	O.-S.	5	60	7,8	121	18338	11,2889	1103
Bright Red p-WS; 85 % Maltodextrin/14 % Anthocyane/1 % Citronensäure	O.-S.	9	60	8,2	198	16337	1,4529	648,2

## Anhang II Statistische Methoden

Mit Hilfe der Regressionsanalyse lässt sich eine Funktion bestimmen, die den funktionalen Zusammenhang in einem gegebenen Datensatz bestmöglich beschreibt. Dabei wird die abhängige Variable  $x$  durch eine oder mehrere unabhängige Variable  $y$  beschrieben. Dies erfolgt mit der „Methode der kleinsten Quadrate“. Die Beschreibung der Methode erfolgt in verkürzter Form, um das angewandte Vorgehen nachvollziehen zu können. Eine detaillierte Beschreibung findet sich z. B. bei Brosius [56]. Zum besseren Verständnis wird zunächst der Fall der einfachen linearen Regression, bei der ein Zusammenhang zwischen einer abhängigen Variablen  $Y$  und genau einer unabhängigen Variablen  $X$  untersucht wird, dargestellt. Zur Veranschaulichung des Vorgehens ist in Abbildung 70 ein fiktives Beispiel dargestellt.

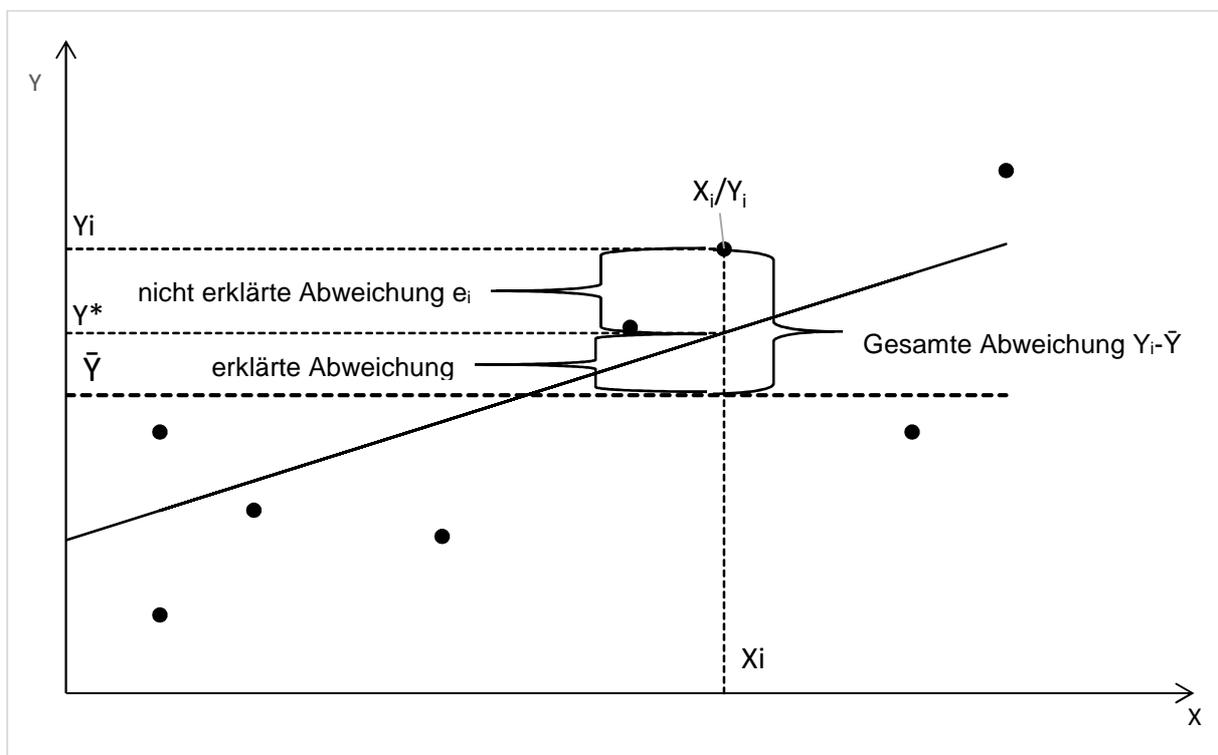


Abbildung 70: Regressionsanalyse - Methode der kleinsten Quadrate.

Die schwarzen Punkte stellen den zu Grunde liegenden Datensatz dar, die durchgezogene Linie ist eine mögliche Regressionsfunktion. Der Mittelwert der  $Y$ -Werte aller Daten ist durch  $\bar{Y}$  dargestellt. Ein beliebiger Datenpunkt  $X_i/Y_i$  weist eine Abweichung vom Mittelwert in  $Y$ -Richtung auf (gesamte Abweichung  $Y_i - \bar{Y}$ ). Von dieser gesamten Abweichung wird der Teil  $Y^* - \bar{Y}$  durch den funktionalen Zusammenhang der Regressionsfunktion erklärt. Die verbleibende Abweichung  $Y_i - Y^*$  wird als Residuum  $e_i$  bezeichnet. Das Residuum lässt sich nicht durch die Regressionsfunktion erklären, es stellt also eine Abweichung vom Regressionsmodell dar. Zur Bestimmung der Regressionsfunktion werden die Residuen aller Datenpunkte ermittelt, jeweils quadriert und aufsummiert. Die Regressionsfunktion ist die Funktion, bei der diese Quadratsumme minimal ist [56].

Liegt ein Zusammenhang zwischen einer abhängigen Variablen  $Y$  und mehreren unabhängigen Variablen  $X$  vor, so spricht man von einer multiplen Regression. Das mathematische Vorgehen ist hier mit dem der einfachen Regression identisch: Die Quadratsumme der Residuen wird minimiert. Allerdings geht die Anschaulichkeit im Sinne eines Abstands zwischen einem Punkt und einer Geraden verloren.

Ein Maß zur Bestimmung der Anpassungsgüte der Regressionsfunktion ist das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ . Es berechnet sich als Verhältnis der Quadratsummen der erklärten Abweichungen zu den Quadratsummen der gesamten Abweichungen:

$$R^2 = \frac{\sum(Y^* - \bar{Y})^2}{\sum(Y_i - \bar{Y})^2} \quad (30)$$

Je höher  $R^2$  ist, desto besser beschreibt die Regressionsfunktion den Zusammenhang der Daten.

Zur Überprüfung der Qualität einer Regressionsfunktion ist von Interesse, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Regressionskoeffizienten von null verschieden sind. Ist ein Regressionskoeffizient gleich null so hat der dazu gehörige Parameter keinen Einfluss auf das Regressionsmodell. Hierfür wird der t-Test angewendet. Dafür wird zunächst der t-Wert des Regressionskoeffizienten aus dem Koeffizienten selbst und seiner geschätzten Varianz bestimmt. Weiterhin wird der kritische t-Wert benötigt, der sich aus dem Stichprobenumfang und dem gewünschten Signifikanzniveau ergibt und üblicherweise aus Tabellenwerken abgelesen wird. Ist der t-Wert des Regressionskoeffizienten größer als der kritische t-Wert, ist der Regressionskoeffizient mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit von null verschieden.

Zur Beschreibung der Signifikanz haben sich die folgenden Begriffe etabliert:

- Wahrscheinlichkeit  $>0,95$ : signifikant
- Wahrscheinlichkeit  $>0,99$ : sehr signifikant
- Wahrscheinlichkeit  $>0,999$ : hochsignifikant

**Anhang III Gas-Konzentrationen der Aktivkohlefraktionen**

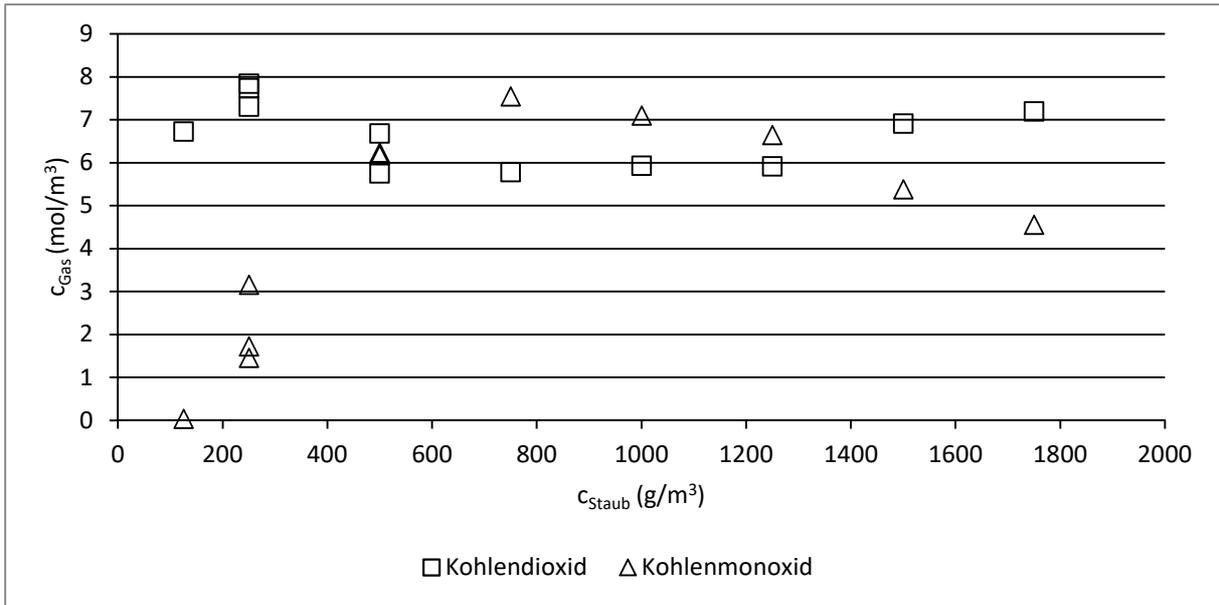


Abbildung 71: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Aktivkohle (20...32  $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

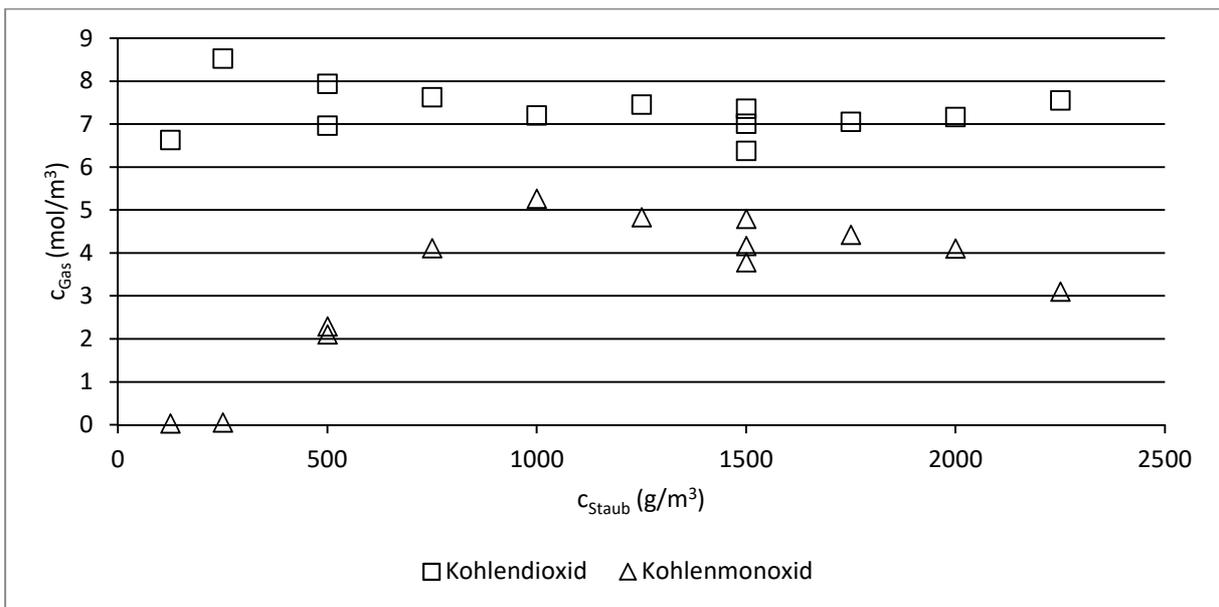


Abbildung 72: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Aktivkohle (32...63  $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

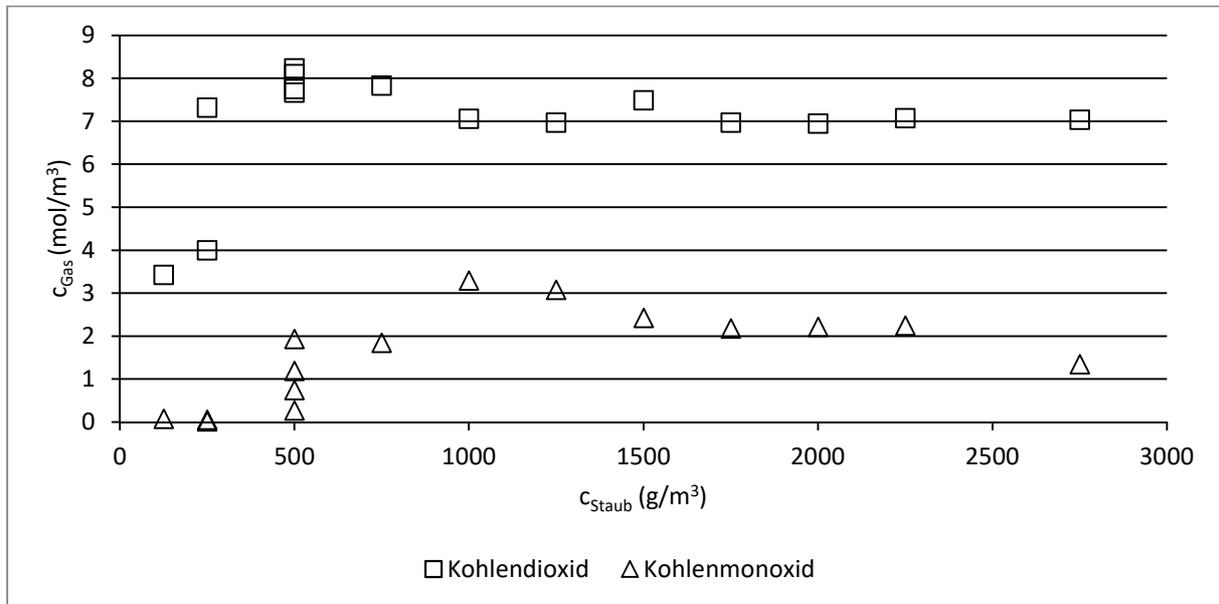


Abbildung 73: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Aktivkohle ( $>63 \mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

**Anhang IV Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke Aktivkohle**

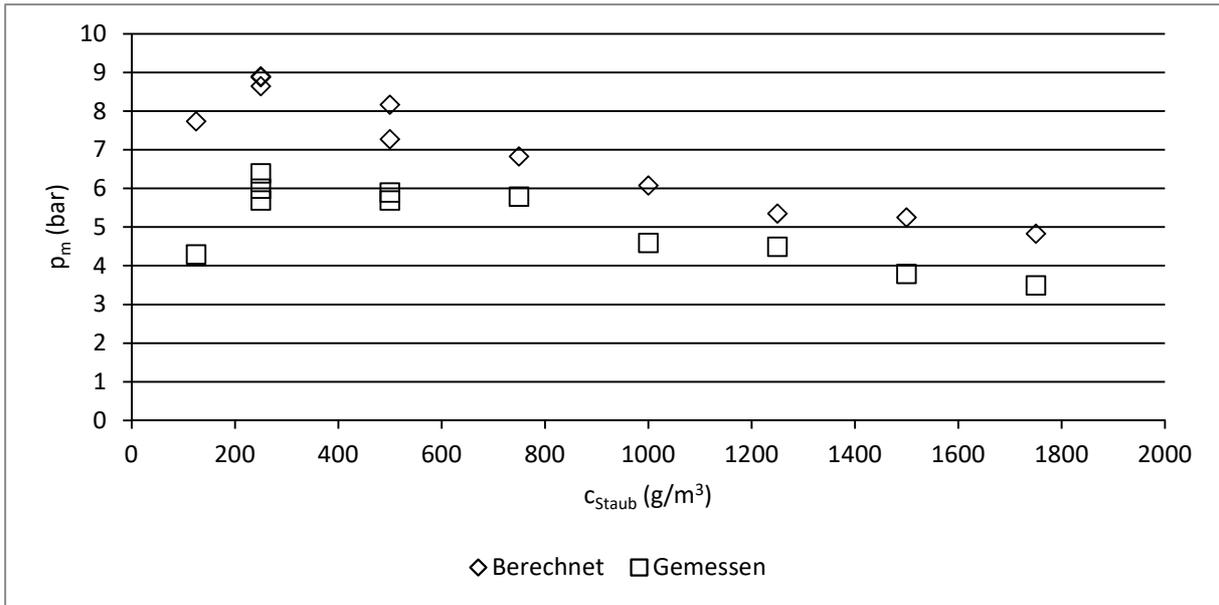


Abbildung 74: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Aktivkohlefraktion 20...32  $\mu\text{m}$  nach Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).

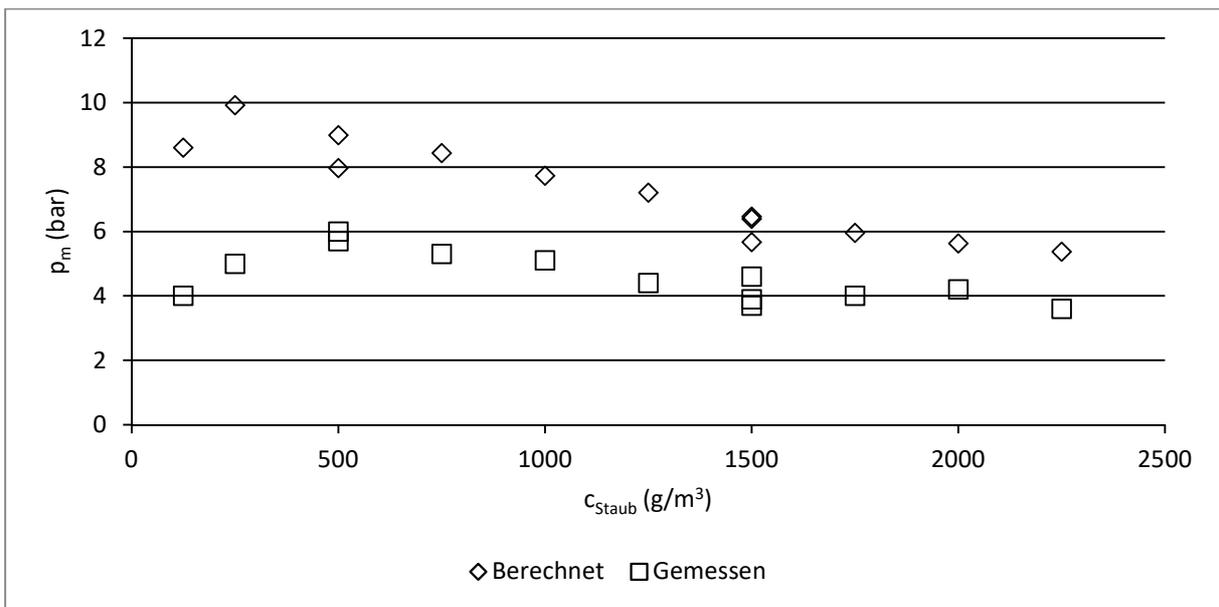


Abbildung 75: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Aktivkohlefraktion 32...63  $\mu\text{m}$  nach Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).

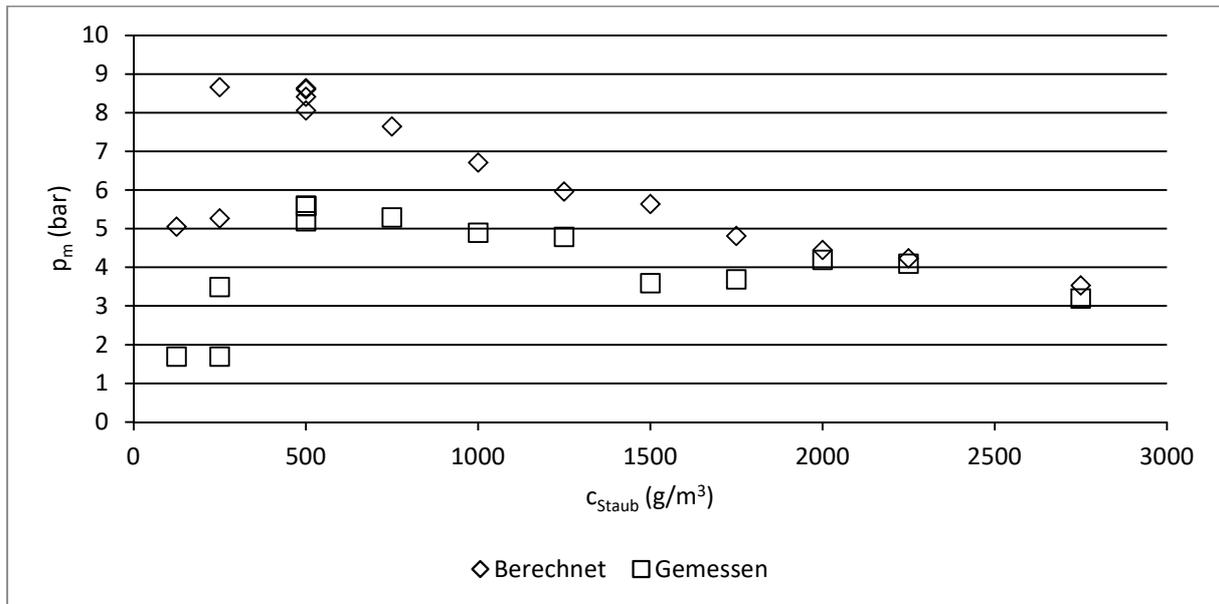


Abbildung 76: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Aktivkohlefraktion  $<63 \mu\text{m}$  nach Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).

**Anhang V Gas-Konzentrationen der Braunkohlefraktionen**

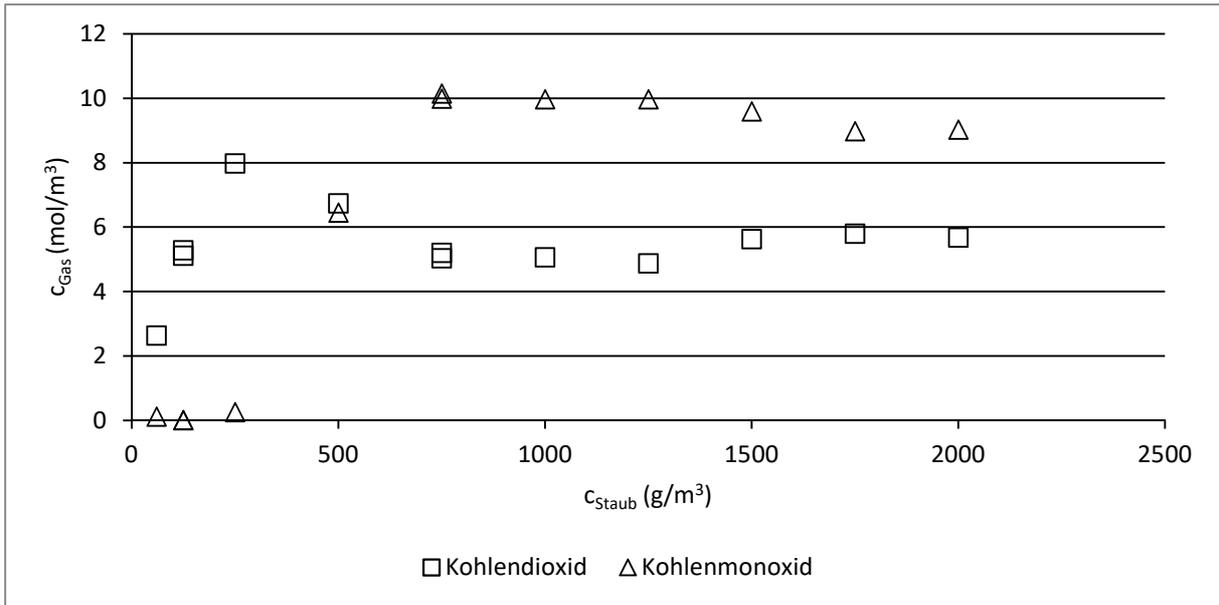


Abbildung 77: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Braunkohle (<63  $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

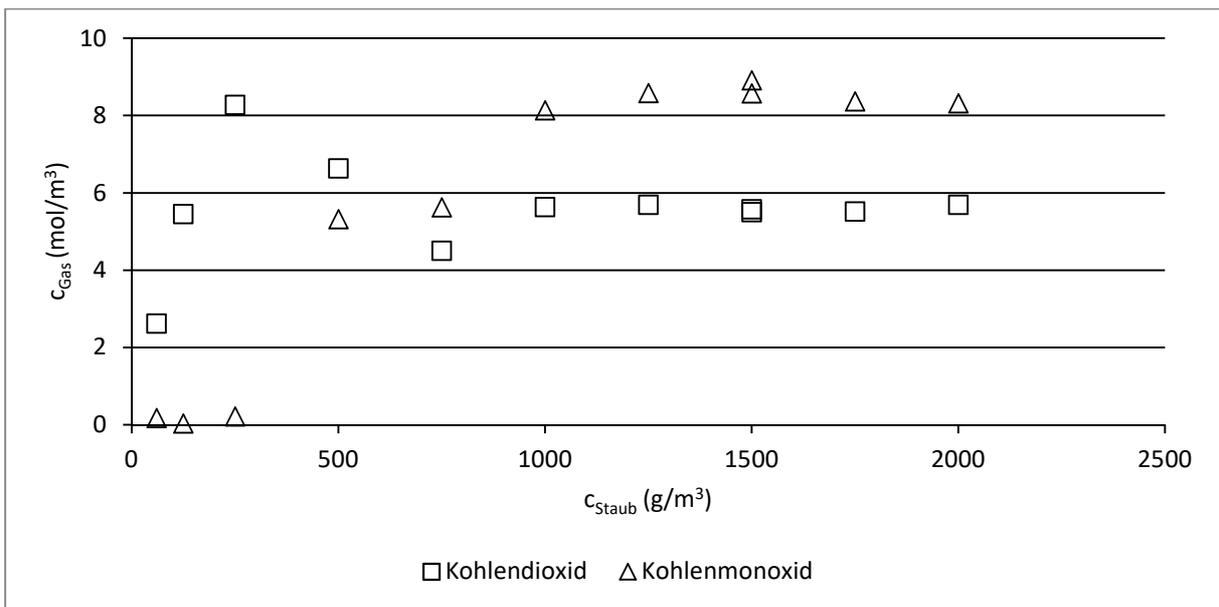


Abbildung 78: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Braunkohle (63...125  $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

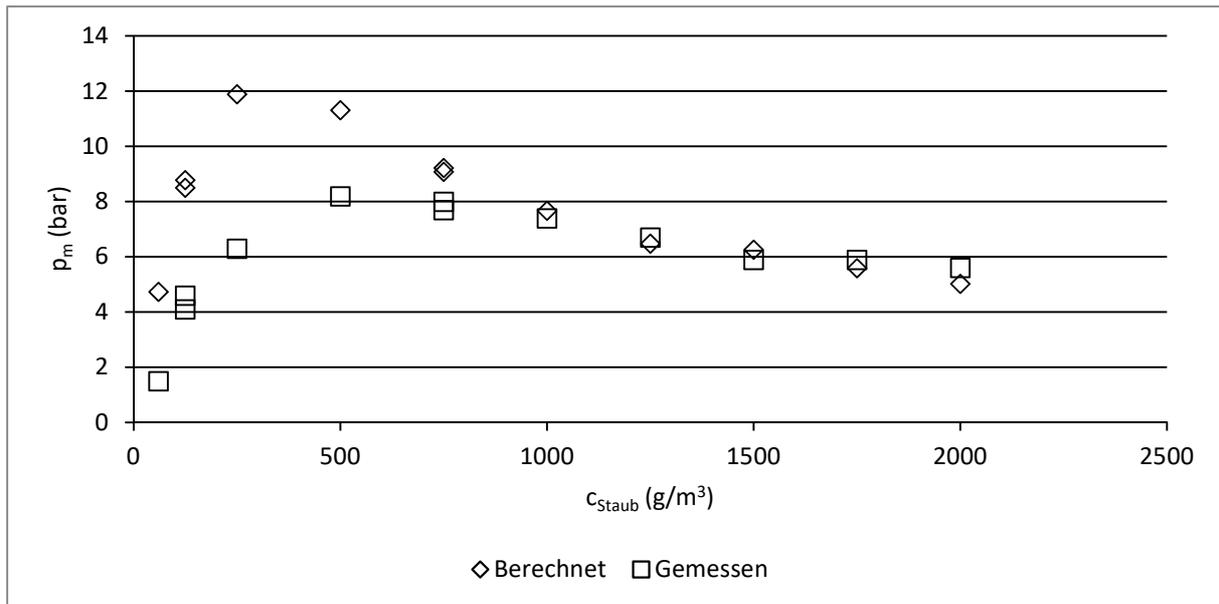
**Anhang VI Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke Braunkohle**

Abbildung 79: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Braunkohlefraktion  $<63 \mu\text{m}$  nach Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).

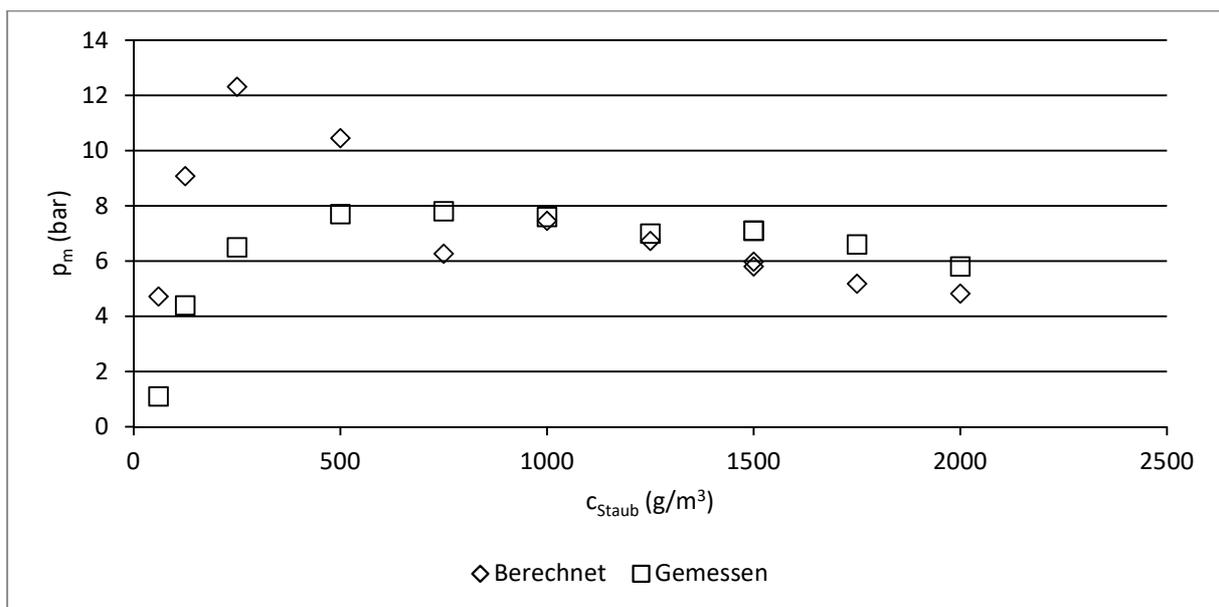


Abbildung 80: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Braunkohlefraktion  $63 \dots 125 \mu\text{m}$  nach Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).

**Anhang VII Gas-Konzentrationen der Polyethylen-Fractionen**

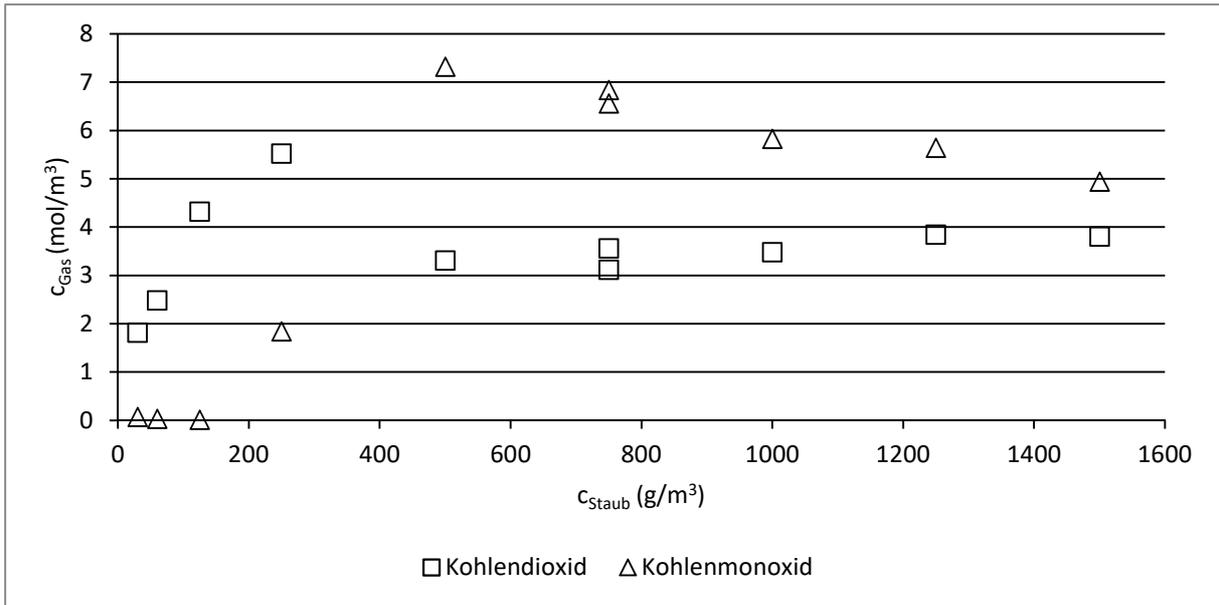


Abbildung 81: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Polyethylen (<30  $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

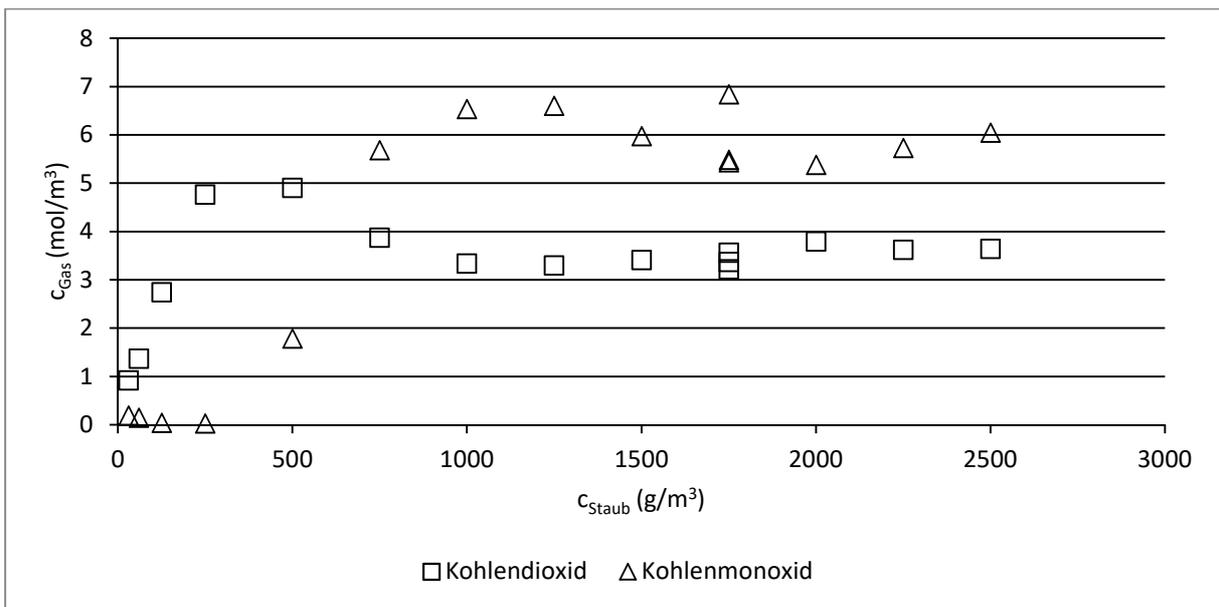


Abbildung 82: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Polyethylen (<80  $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

**Anhang VIII Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke von Polyethylen**

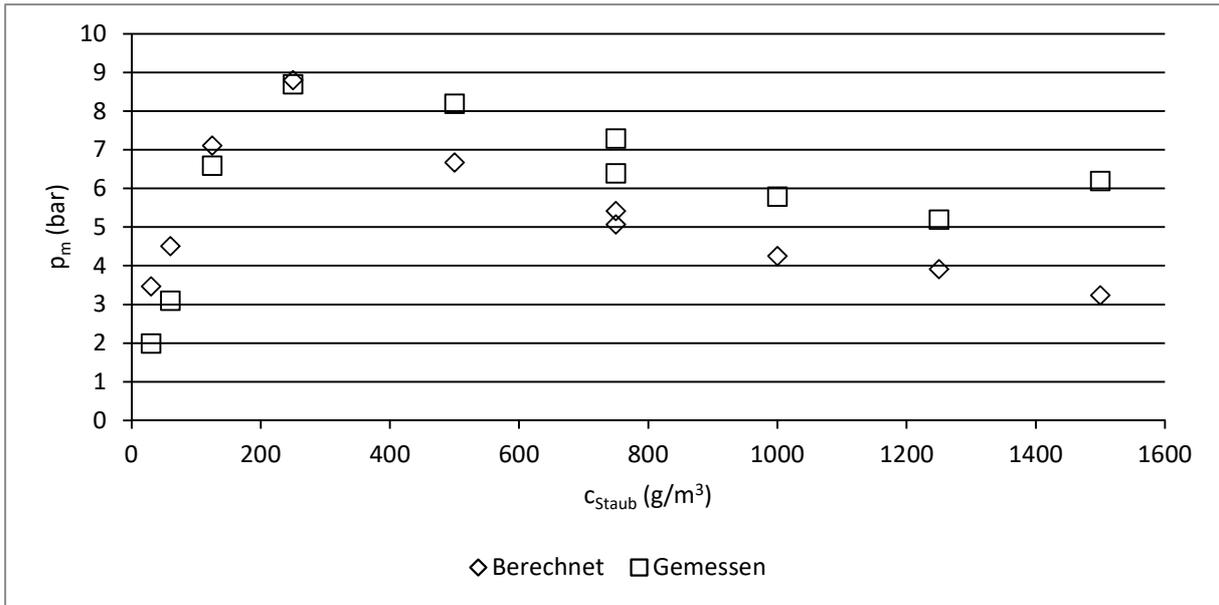


Abbildung 83: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Polyethylen-Fraktion  $<30 \mu\text{m}$  nach Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).

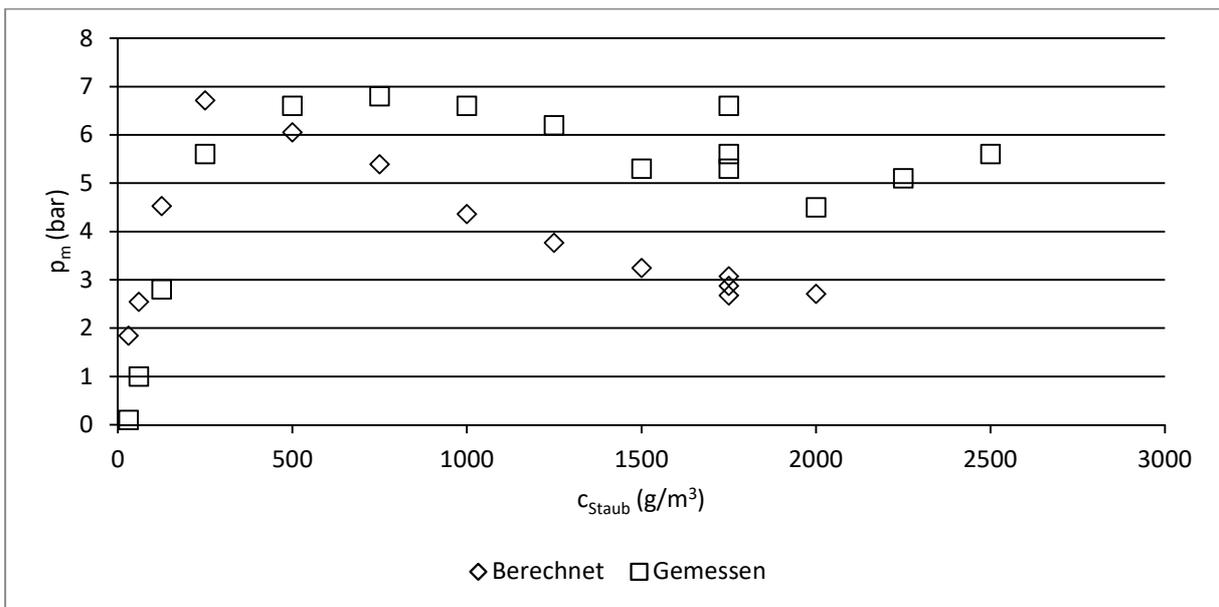


Abbildung 84: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Polyethylen-Fraktion  $<80 \mu\text{m}$  nach Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).

**Anhang IX Gas-Konzentrationen der Saccharose-Fractionen**

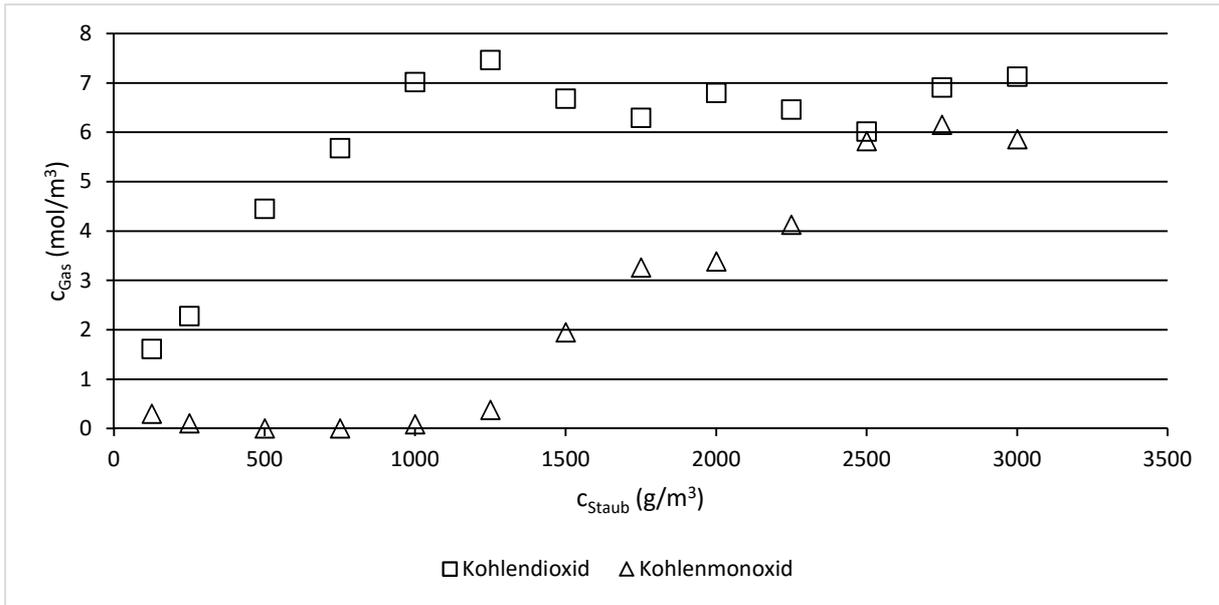


Abbildung 85: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Saccharose (32...63  $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

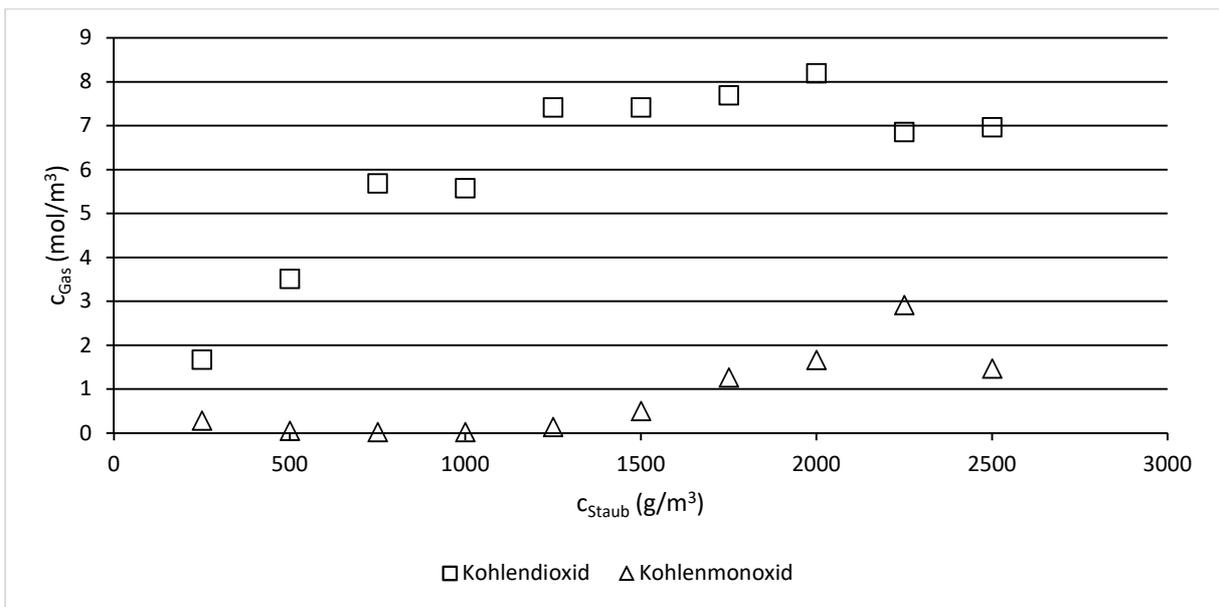


Abbildung 86: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Saccharose (63...125  $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

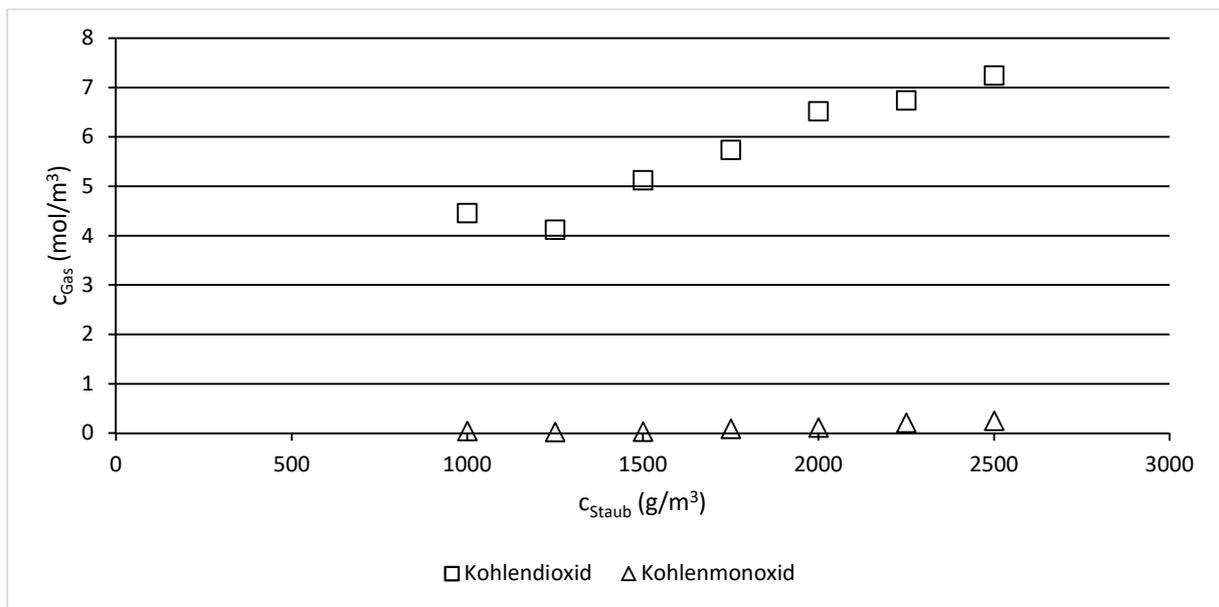


Abbildung 87: Gas-Konzentrationen ( $c_{\text{Gas}}$ ) der Verbrennungsluft von Saccharose (125...250  $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit der Staubkonzentration ( $c_{\text{Staub}}$ ).

**Anhang X Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke der Saccharose-Fractionen**

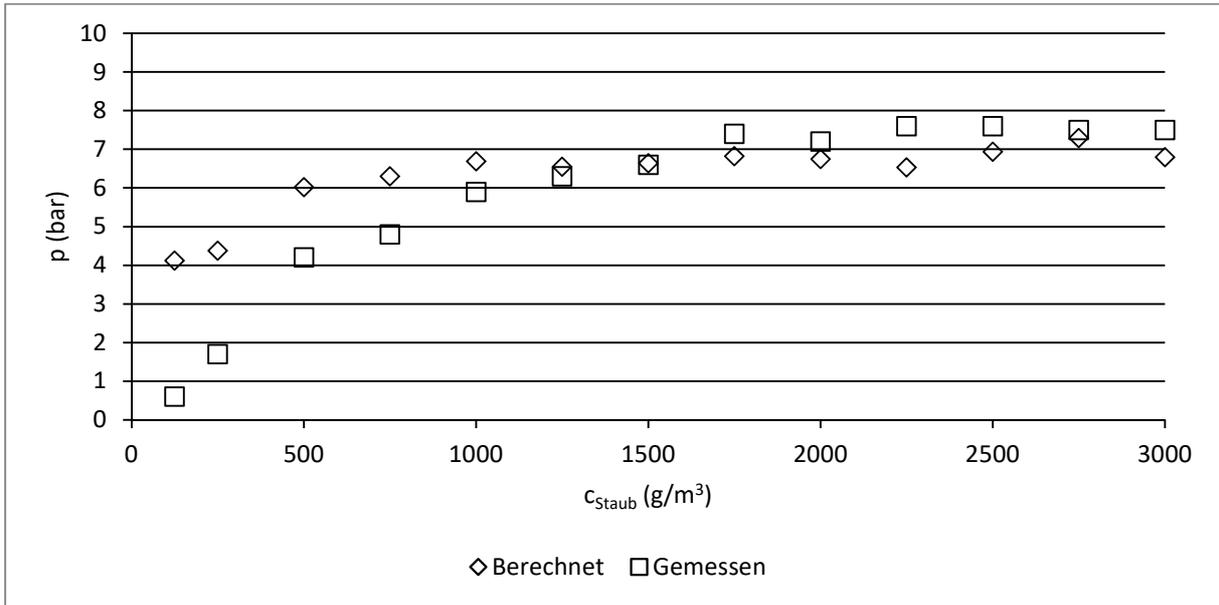


Abbildung 88: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Saccharose-Fraktion 32...63  $\mu\text{m}$  nach Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).

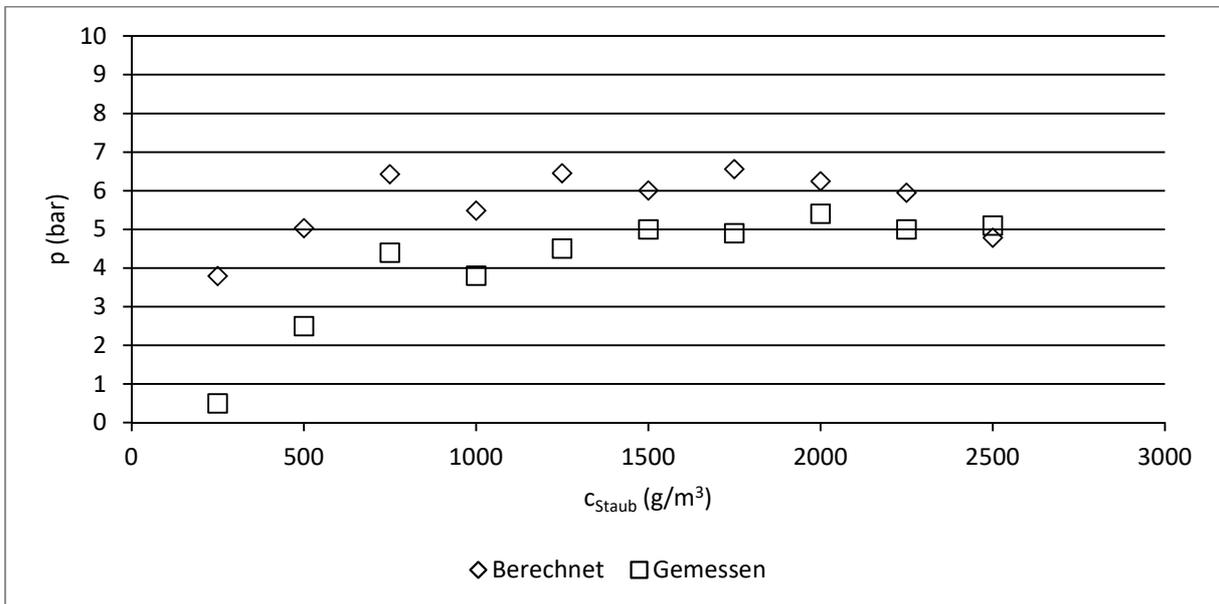


Abbildung 89: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Saccharose-Fraktion 63...125  $\mu\text{m}$  nach Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).

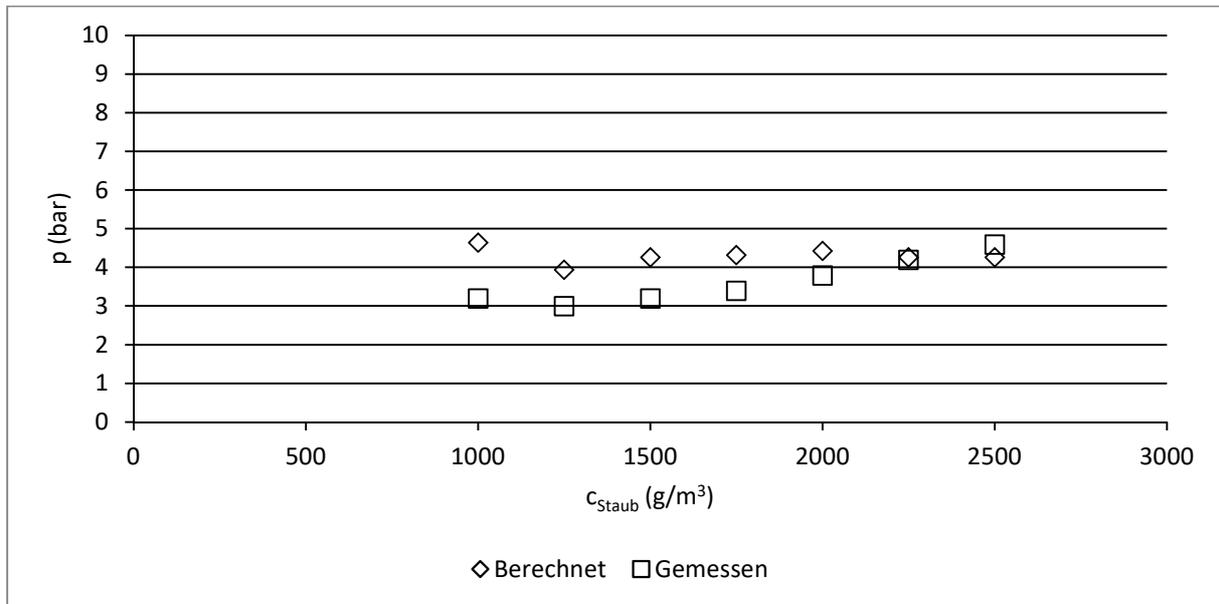


Abbildung 90: Berechnete und gemessene Explosionsüberdrücke ( $p_m$ ) der Saccharose-Fraktion 125...250  $\mu\text{m}$  nach Staubkonzentrationen ( $c_{\text{Staub}}$ ).

**Anhang XI      Lebenslauf**

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.