

R. Siwek

11. Mai 1982  
TS 3 Si/jr

CIBA-GEIGY AG  
Zentraler Sicherheitsdienst

Fachgruppe Explosionstechnik

Allgemeine Wirtschaftsberatungsgesellschaft m.b.H.

- D-8138 Rottach-Egern -

EINFLUSS EINES SICHERHEITSNETZWERKES  
- FÜLLMATERIAL FÜR TANKANLAGEN -  
AUF DEN EXPLOSIONSABLAUF VON PROPAN

D 20/82

## INHALT

	<u>Seite</u>
1. Veranlassung	1
2. Untersuchung und Beurteilung von Gasen	1
2.1. Vorbemerkung	1
2.2. Explosionsgrenzen	1
2.3. Maximaler Explosionsdruck, maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit, $K_G$ -Wert	3
3. Beschreibung des Sicherheitsnetzwerkes	7
4. Versuchsanordnung	8
4.1. Versuchsanordnung	8
4.2. Untersuchungsverfahren	9
5. Versuchsergebnisse	11
6. Diskussion der Versuchsergebnisse	13
6.1. Explosionsgrenzen, Explosionsbereich	13
6.2. Optimale Explosionskennzahlen	13
6.3. Schlussfolgerungen	13
7. Zusammenfassung	16

## 1. Veranlassung

Die "Allgemeine Wirtschaftsberatungsgesellschaft m.b.H." (Rottach-Egern) beauftragte die Fachgruppe Explosionstechnik im Zentralen Sicherheitsdienst der CIBA-GEIGY AG in Basel mit orientierenden Untersuchungen in der 20 l-Kugel über den Einfluss eines Sicherheitsnetzwerkes - einem Füllmaterial für Tankanalgen zur Verhinderung von Explosionen - auf den Explosionsablauf von Propan.

## 2. Untersuchung und Beurteilung von Gasen

### 2.1. Vorbemerkung

Zur sicheren Handhabung brennbarer Gas/Luft-Gemische ist die Kenntnis ihrer gefährlichen Eigenschaften notwendig. Der verlässlichste Weg, sich über die Gefährlichkeit solcher Gas/Luft- bzw. Dampf/Luft-Gemische zu unterrichten, besteht darin, Proben davon zu untersuchen und die gefährlichen Eigenschaften durch sicherheitstechnische Kenngrößen zu beschreiben.

In den folgenden Ausführungen werden die Abhängigkeiten, denen die Explosionskennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe unterliegen, kurz beschrieben.

### 2.2. Explosionsgrenzen

Die Explosionsgrenzen schliessen einen Konzentrationsbereich des Brenngases in Mischung mit Luft ein, innerhalb dessen mittels einer vorgegebenen Zündquelle eine sich selbständig fortpflanzende Reaktion ausgelöst werden kann. Der durch die untere Explosionsgrenze  $Ex_u$  und obere Explosionsgrenze  $Ex_o$  eingegrenzte Explosionsbereich - auch Zündbereich genannt - ist das entscheidende Kriterium

dafür, ob Gas oder Dampf/Luft-Gemische als explosionsfähig anzusehen sind oder nicht. Wie aus Bild 1 ersichtlich, werden die Explosionsgrenzen von der aufgewendeten Zündenergie  $E$  und vom Vordruck  $p_v$  beeinflusst. Unter dem Vordruck ist der Anfangsdruck zu verstehen, der beim Wirksamwerden der Zündquelle herrscht.

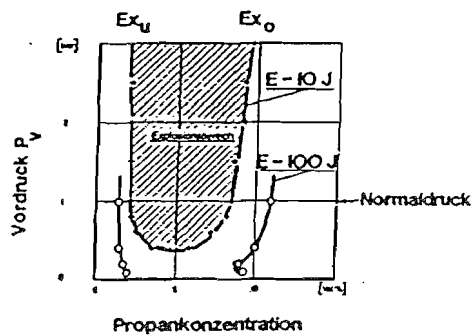


Bild 1: Explosionsgrenzen von Propan (7 l-Behälter)

- Raumtemperatur -

Besonders die obere Explosionsgrenze  $Ex_o$  wird von diesen Einflussgrößen beeinflusst.

Auch die Ausgangstemperatur beim Wirksamwerden der Zündquelle ist von Einfluss auf die Explosionsgrenze. Sie bewirkt eine lineare Verbreiterung des Explosionsbereiches mit steigender Temperatur.

### 2.3. Maximaler Explosionsdruck, maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit, $K_G$ -Wert

Der Explosionsdruck  $p_{ex}$  und die zeitliche Druckanstiegsgeschwindigkeit  $dp/dt$  - auch zeitlicher Druckanstieg genannt - beschreiben die Heftigkeit, mit der Gas- oder Dampf/Luft-Gemische beliebiger Konzentrationen im Falle einer Zündung reagieren (Bild 2).

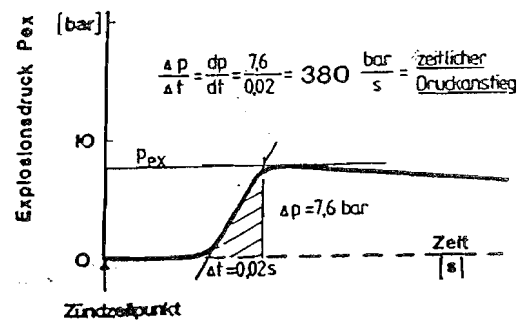


Bild 2 : Bestimmung des zeitlichen Druckanstieges  $dp/dt$  einer Brenngasexplosion

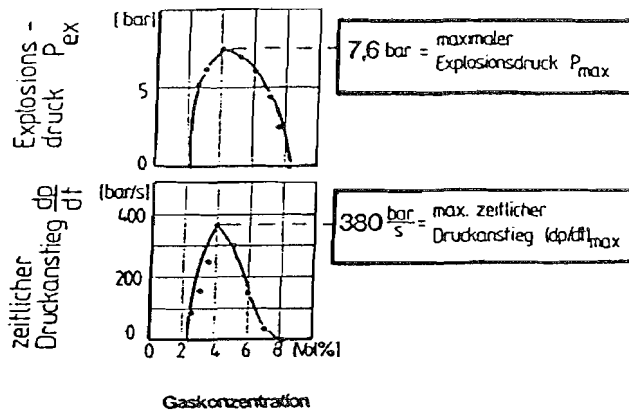


Bild 3 : Abhängigkeit der Explosionskennzahlen von der Brenngaskonzentration

Höchstwerte (maximaler Explosionsdruck  $p_{max}$ , maximale zeitliche Druckanstiegsgeschwindigkeit  $(dp/dt)_{max}$ ) ergeben sich aus Messungen über einen breiten Konzentrationsbereich (Bild 3).

Die oben genannten Explosionskennzahlen - und auch die Explosionsgrenzen - werden in einem geschlossenen, kugelförmigen Behälter hinreichender Grösse ( $V \geq 1$  Liter) bei zentraler Zündortlage ermittelt. Als Zündquelle ist es üblich, eine Dauerfunkenstrecke, deren Energie  $E$  ca. 10 J beträgt, zu verwenden. Da die Explosionskennzahlen naturgemäss weiteren Einflüssen unterworfen sind, beziehen sich die Messwerte - wenn nicht anders vermerkt - auf Raumtemperatur, Normaldruck und im ruhenden Zustand gezündete Gemische.

Der maximale Explosionsdruck  $p_{max}$  ist in geschlossenen, kugelförmigen Behältern ( $V \geq 1$  Liter) bei Anordnung der Zündquelle in Raummitte unabhängig vom Volumen.

Der maximale zeitliche Druckanstieg  $(dp/dt)_{\max}$  ist dagegen volumenabhängig. Er nimmt mit steigendem Volumen nach dem "kubischen Gesetz" ab:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{\max_1} \cdot V_1^{1/3} = \left(\frac{dp}{dt}\right)_{\max_2} \cdot V_2^{1/3} = \text{Konst.} = K_G$$

Es handelt sich beim  $K_G$ -Wert ( $\text{bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) um eine gas- und prüfverfahrenstechnische Kenngrösse, die unabhängig von der Behältergrösse ist. Die Gültigkeit des kubischen Gesetzes gilt für Volumina  $V \geq 1$  Liter als nachgewiesen.

Eine Einflussgrösse, die die Explosionskennzahlen beeinflusst, ist der Vordruck  $p_v$ . Gemäss Bild 4 bewirkt eine Anhebung des Druckes über den Normaldruck (1 bar, abs.) hinaus eine proportionale Zunahme des maximalen Explosionsdruckes und des maximalen zeitlichen Druckanstieges und damit auch des  $K_G$ -wertes.

Eine Verminderung des Druckes unter den Normaldruck bewirkt eine entsprechende proportionale Abnahme der Kenngrössen, bis bei einem bestimmten, gasabhängigen Grenzdruck eine selbständige Explosionsfortpflanzung aufhört. Bei sehr geringen Ausgangsdrücken sind die Explosionskennzahlen unabhängig von der aufgewendeten Zündenergie.

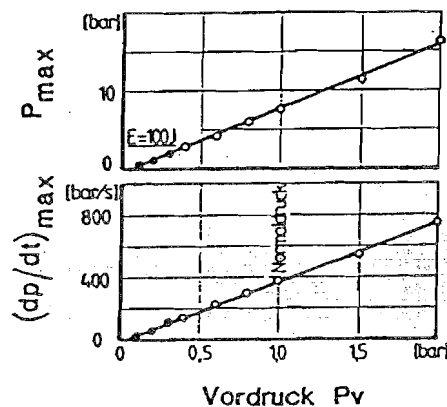


Bild 4 : Druckabhängigkeit der Explosionskennzahlen von Propan (7 l-Behälter /  $E \approx 10$  J).

Die zuvor erläuterten Ausführungen gingen davon aus, dass im Augenblick der Zündung, sich die explosiblen Gas/Luft-Gemische im ruhenden Zustand befinden. In der Praxis hat man häufig mit bewegten, d.h. turbulenten Gemischen zu tun. Bild 5 zeigt anhand von Methan, welchen Einfluss die "Turbulenz" auf die Explosionskennzahlen nimmt. Im Gegensatz zum Explosionsdruck nimmt die Explosionsheftigkeit fast um das 10-fache zu. Allgemein ist erwiesen, dass der Explosionsablauf von Brenngasen mit geringer normaler Verbrennungsgeschwindigkeit viel stärker dem Einfluss der Turbulenz unterliegt als von Brenngasen mit hoher normaler Verbrennungsgeschwindigkeit bzw. Druckanstiegsgeschwindigkeit. Die Turbulenz des Gasgemisches erweitert den Explosionsbereich nur geringfügig.

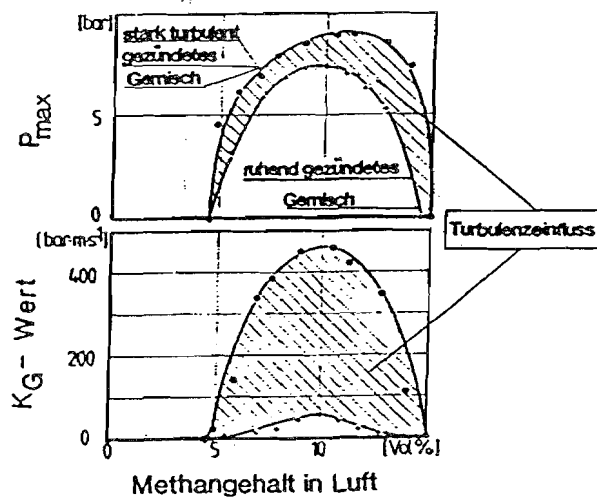


Bild 5 : Einfluss der Turbulenz auf die Explosionskennzahlen von Methan ( $E \approx 10 \text{ J}$ )

### 3. Beschreibung des Sicherheitsnetzwerkes

Das zu untersuchende Sicherheitsnetzwerk - in den folgenden Ausführungen kurz "SNW" genannt (Bild 6) - besteht aus einer speziellen Legierung aus Aluminium und Magnesium, hat eine Dicke von ca. 2 mm und ist korrosionsbeständig.

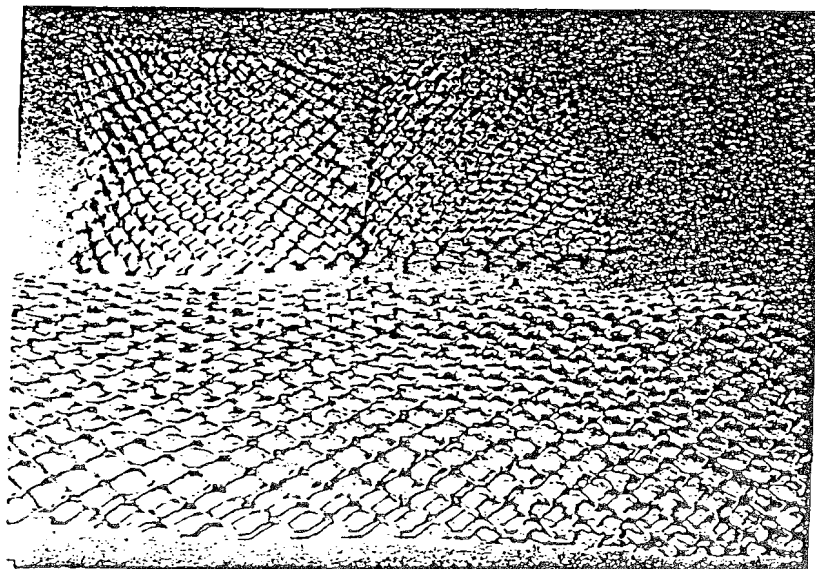
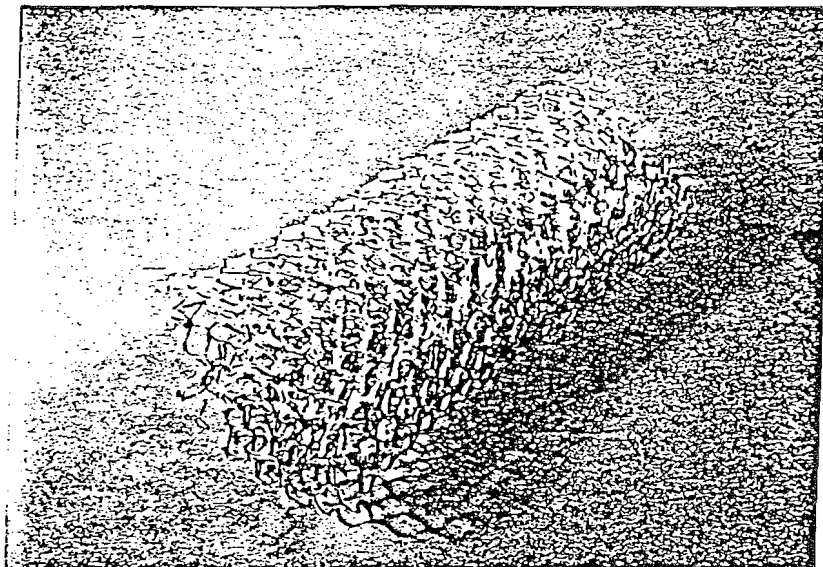


Bild 6 : Sicherheitsnetzwerk

Es handelt sich hierbei um ein Füllmaterial - z.B. für Gasbehälter aber auch für Behälter die brennbare Flüssigkeiten enthalten - das durch Wärmeentzug Explosionen verhindern soll.

Zufolge der relativ komplizierten Gestaltung des Sicherheitsnetzwerkes, sind die in den folgenden Ausführungen beschriebenen Versuchsergebnisse grundsätzlich auf die Gesamtfläche bezogen.

#### 4. Versuchsanordnung

##### 4.1. Versuchsapparatur

Die Explosionsversuche wurden in einem thermostatisierten, kugelförmigen Gefäß von 20 l-Inhalt (Bild 7) durchgeführt.

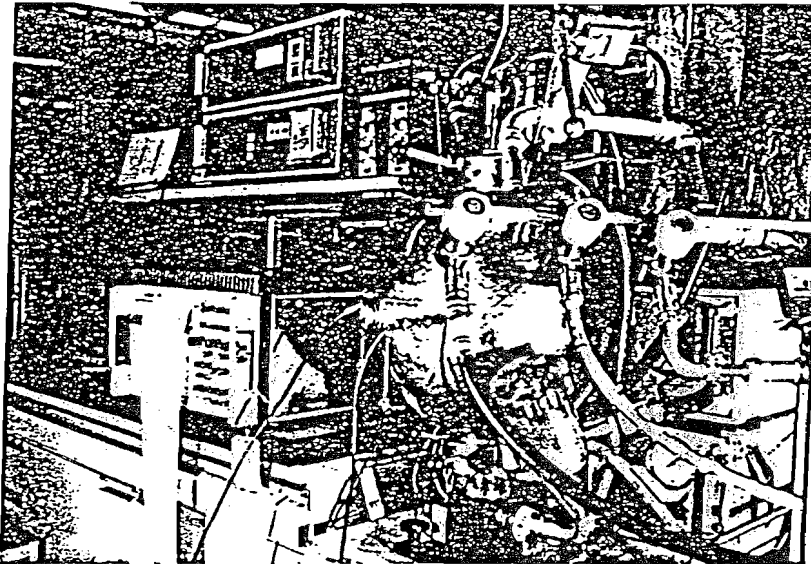


Bild 7 : Laborapparatur: 20 l-Kugel für die Kennzahlenbestimmung brennbarer Gase und Dämpfe

Die Herstellung der jeweiligen Gemische erfolgte nach dem Partialdruckverfahren. Dieses Verfahren wurde deshalb gewählt, weil ohne zusätzlichen Mehraufwand eine sehr genaue Konzentrationsangabe gemacht werden kann. Die Einleitung der Explosionen der unterschiedlichen Gas/Luft-Gemische wurde grundsätzlich in Raummitte der Kugel vorgenommen. Als Zündquelle wurde die übliche Wechselstrom-Dauerfunkenstrecke (DF) verwendet, deren Zündenergie etwa  $E = 10 \text{ J}$  beträgt.

Die Bestimmung des zeitlichen Druckverlaufes der Explosionen erfolgte mittels piezoelektrischer Druckmessketten in Verbindung mit einem Lichtpunktlinienschreiber.

#### 4.2. Versuchsverfahren

Die beabsichtigten Untersuchungen wurden mit Propan durchgeführt, das bei einem maximalen Explosionsdruck von  $p_{\max} = 7,5 \text{ bar}$ , einen  $K_G$ -Wert aufweist (Zylindrische Behälter:  $K_G = 75 \text{ bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , kugelförmige Behälter:  $K_G = 100 \text{ bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) der demjenigen der bekanntesten Lösungsmitteldämpfe ähnlich ist.

Für die Versuche wurde die 20 l-Kugel systematisch - d.h. mit zunehmender Oberfläche des SNW - befüllt (Bild 8).

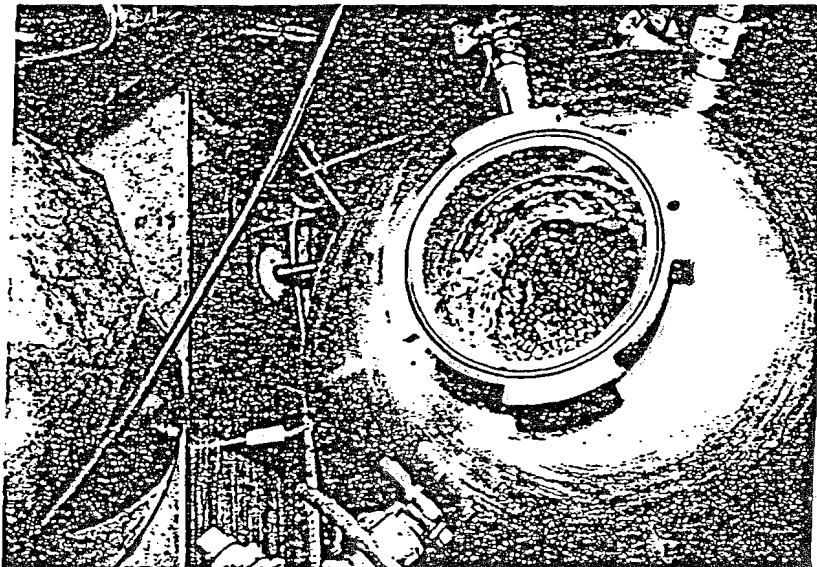


Bild 8 : 20 l-Kugel mit Sicherheitsnetzwerk befüllt

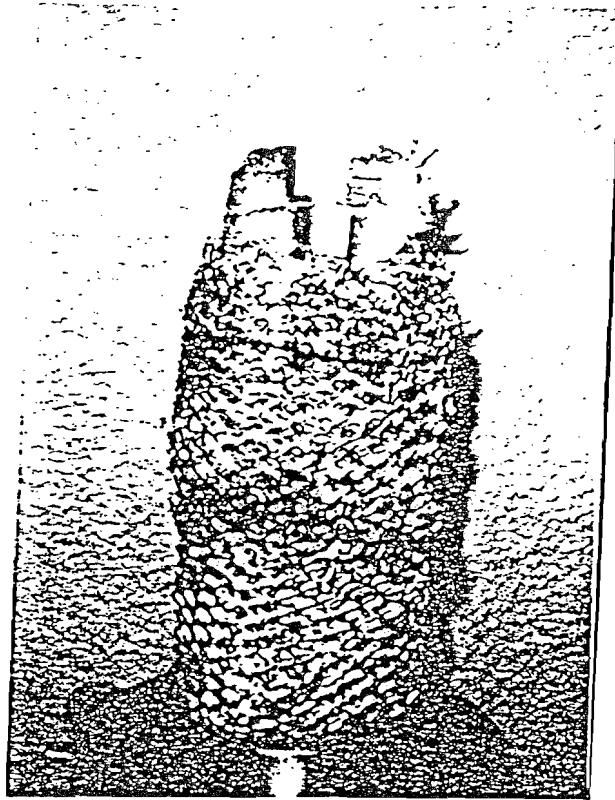


Bild 9 : Elektroden mit Asbest isoliert und mit Sicherheitsnetzwerk umhüllt.

Um zu verhindern dass die Elektroden für den Funkenüberschlag in der 20 l-Kugel durch das SNW kurzgeschlossen werden, wurden diese mit Asbest isoliert und anschliessend mit SNW umhüllt. Hierdurch konnte ein sehr hoher Befüllungsgrad mit dem Netzwerk erreicht werden (Bild 9).

## 5. Versuchsergebnisse

Die Explosionsversuche wurden über den gesamten Explosionsbereich von Propan in Luft (2 Vol % - 9,5 Vol %) bei einem jeden Befüllungsgrad des SNW durchgeführt. Das hierbei hinsichtlich der optimalen Explosionskennzahlen erhaltene Versuchsergebnis ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1 : Einfluss des Sicherheitsnetzwerkes auf die Explosionskennzahlen von Propan in Luft

- 20 l-Kugel, Raumtemperatur, Normaldruck -

- DF  $E \sim 10$  J, Partialdruckverfahren -

Zugabe an Sicherheitsnetzwerk (m <sup>2</sup> )	Ex <sub>u</sub> (Vol %)	Ex <sub>o</sub> (Vol %)	Explosionsbereich (Vol %)	P <sub>max</sub> (bar)	K <sub>G</sub> (bar·m·s <sup>-1</sup> )
0	2	9,5	7,5	8,5	112
0,8	2,25	9,5	7,25	6,6	93
1,2	2,5	9,0	6,5	5,4	91
3,2	2,5	7,5	5	2,9	73
5,6	1,5	5,5	4	0,7	14

Der Einfluss, den die Propankonzentration selbst auf das Untersuchungsergebnis nimmt ist in Bild 10 graphisch dargestellt.

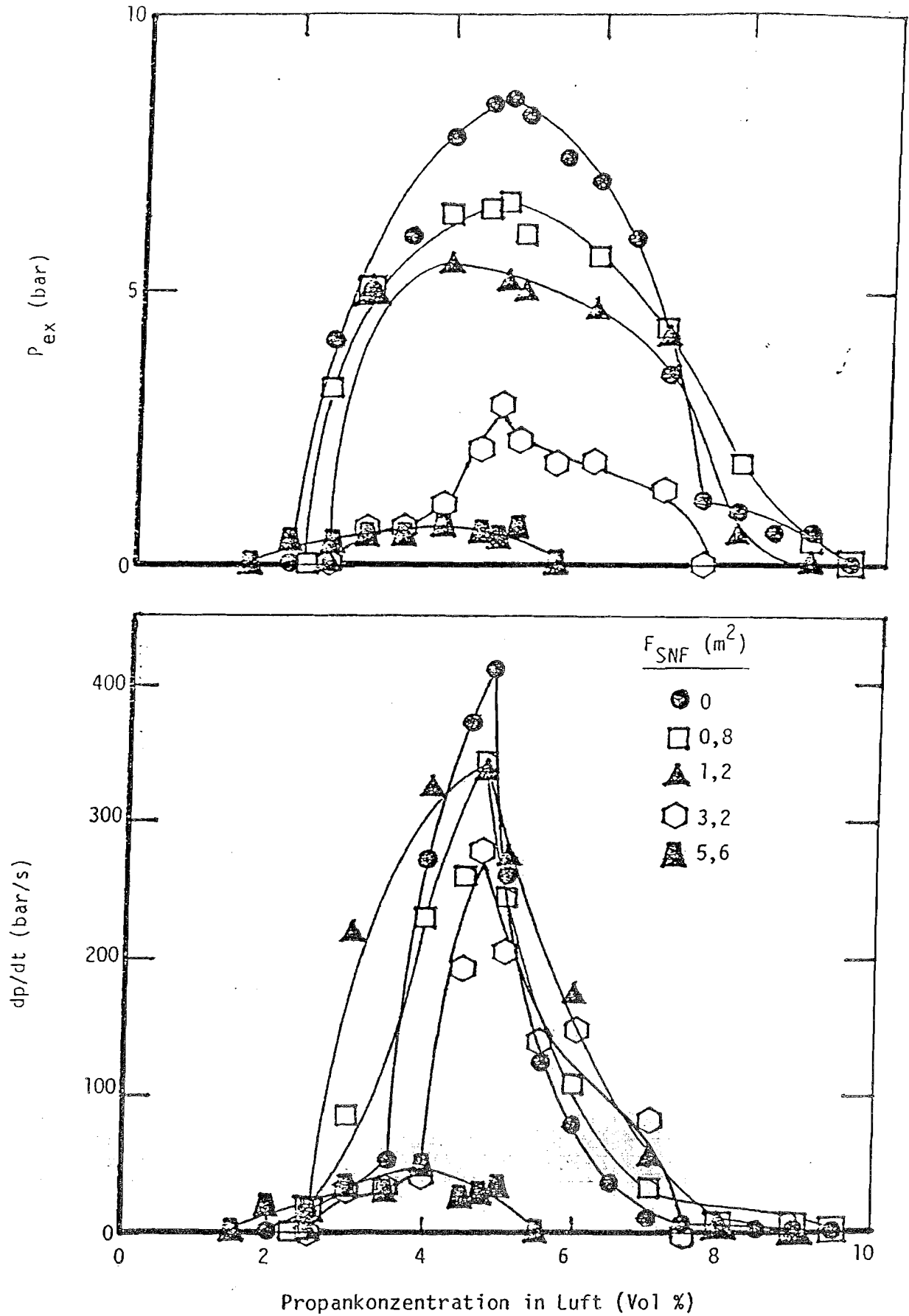


Bild 10 : Einfluss des Sicherheitsnetzwerkes (SNW) auf die Explosionskennzahlen von Propan/Luft-Gemischen

- 20 l-Kugel,  $E \sim 10$  J,  $p_v = 1,0$  bar (abs), Raumtemperatur -

## 6. Diskussion der Versuchsergebnisse

### 6.1. Explosionsgrenzen, Explosionsbereich

Der Einfluss, den die in die 20 l-Kugel eingebrachte Fläche an SNW auf die obere bzw. die untere Explosionsgrenze - und damit auf den Explosionsbereich - nimmt, ist in Bild 11 graphisch veranschaulicht.

Wie zu erkennen ist, scheint - im Rahmen der Messgenauigkeit - die untere Explosionsgrenze  $Ex_U$  von der Zusatzoberfläche unbeeinflusst zu sein. Die obere Explosionsgrenze  $Ex_O$  engt sich dagegen stark ein. Beide Grenzkurven schneiden sich bei einer Zusatzfläche von  $F = 8 \text{ m}^2$ .

Obige Aussage bedeutet, dass bei einer Befüllung der 20 l-Kugel mit  $8 \text{ m}^2$  SNW - sehr wahrscheinlich - keine Propanexplosionen - bezogen auf die vorgegebene Zündquelle - mehr zu erwarten sind.

### 6.2. Optimale Explosionskennzahlen

Der Einfluss, der die Zusatzoberfläche auf die optimalen Explosionskennzahlen - maximaler Explosionsdruck  $p_{\max}$ ,  $K_G$ -Wert - von Propan nimmt, veranschaulicht Bild 12. Wie zu erkennen ist, nimmt der Druckwert stärker als proportional ab, während sich der  $K_G$ -Wert linear verändert. In beiden Fällen ergibt sich durch Extrapolation ein Grenzwert von knapp  $8 \text{ m}^2$  an SNW bei denen keine Propanexplosionen mehr zu erwarten sind. Damit konnten die Ausführungen des Abschnittes 6.1 bestätigt werden.

### 6.3. Schlussfolgerungen

Die orientierend in der 20 l-Kugel mit dem zur Verfügung gestellten Sicherheitsnetzwerk durchgeführten Explosionsversuche mit Propan haben eindeutig ergeben, dass diese Zusatzoberfläche durch Wärmeaufnahme den Explosionsablauf behindert und - vermutlich sogar - verhindern kann. Hierfür sind  $8 \text{ m}^2$  an Zusatzoberfläche erforderlich.

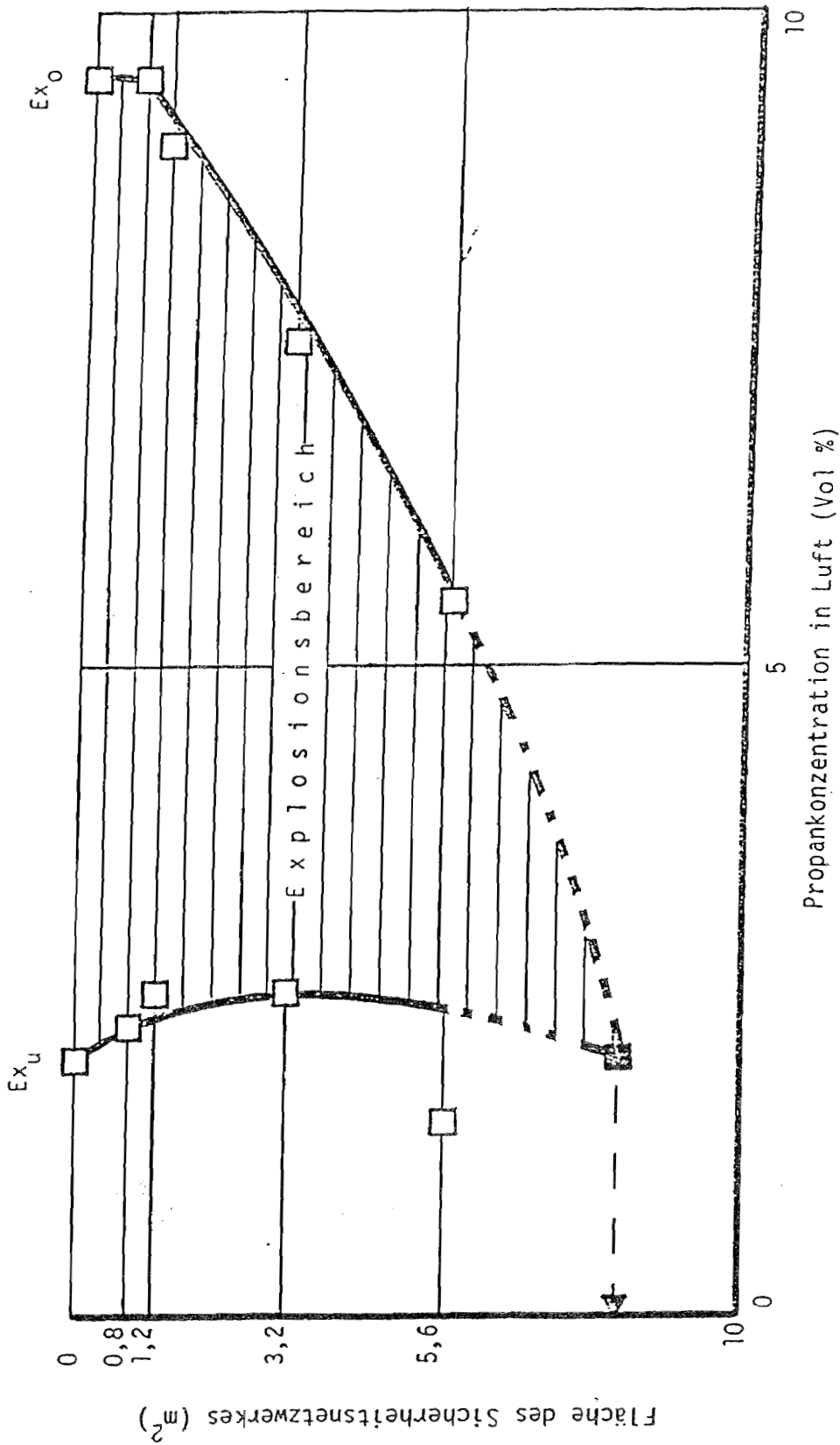


Bild 11 : Einfluss des Sicherheitsnetzwerkes auf die Explosionsgrenzen von Propan/Luft-Gemischen

- 20 l-Kugel,  $E \sim 10$  J,  $p_v = 1,0$  bar (abs), Raumtemperatur -

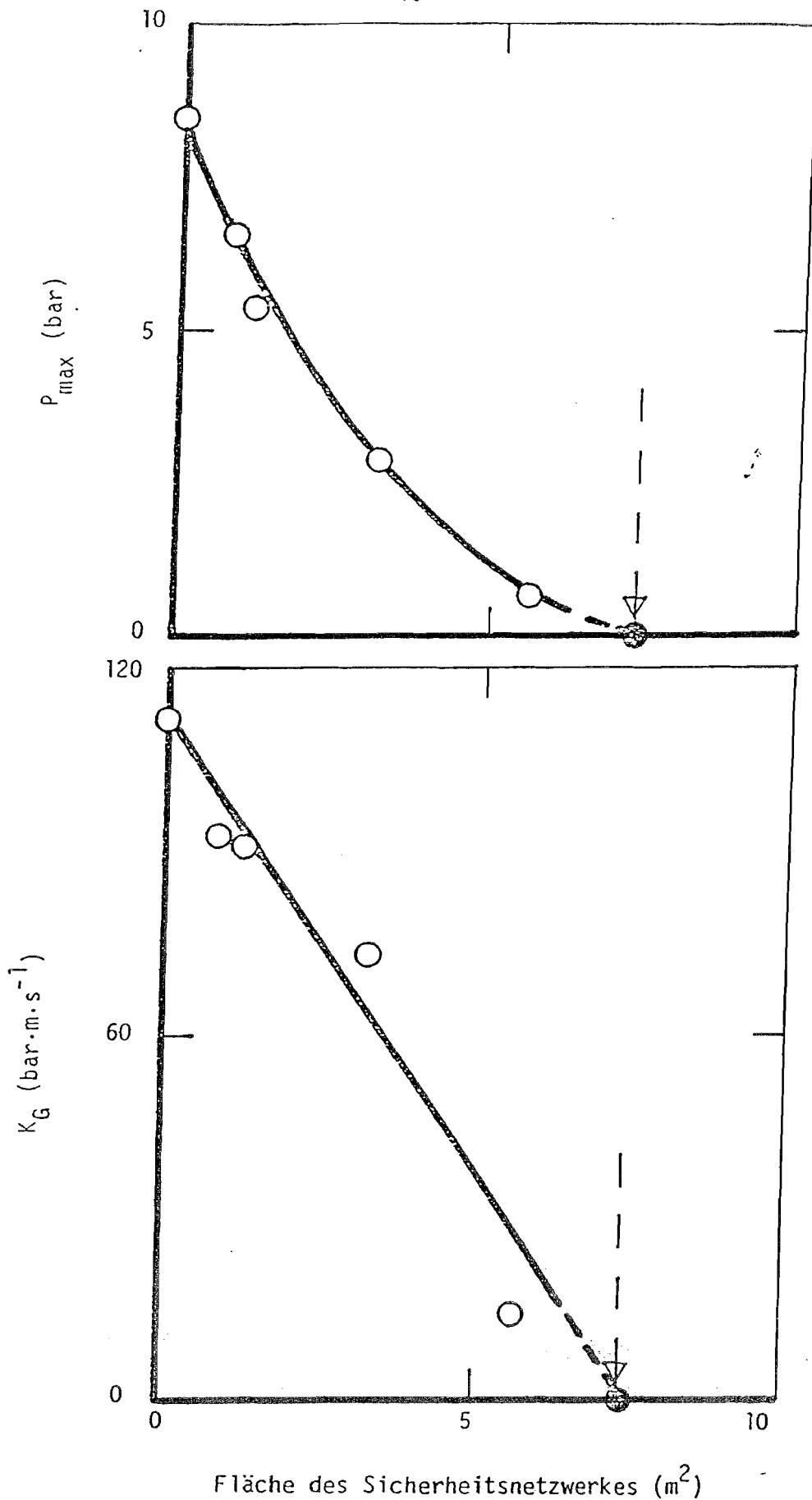


Bild 12 : Einfluss des Sicherheitsnetzwerkes auf die maximalen Explosionskennzahlen von Propan/Luft-Gemischen

- 20 l-Kugel, E ~ 10 J, p<sub>v</sub> = 1,0 bar (abs), Raumtemperatur -

Der ermittelte Wert der Zusatzoberfläche des Sicherheitsnetzwerkes von  $400 \text{ m}^2/\text{m}^3$  bezieht sich natürlich zunächst nur auf ein Volumen von  $V = 20 \text{ l}$ . Um den o. gen. Grenzwert für grössere Behälter in der Praxis anwenden zu können, sind weiterführende Untersuchungen - z.B. in einem  $1 \text{ m}^3$ -Behälter oder in einem  $10 \text{ m}^3$ -Behälter - zwingend erforderlich. Solche Explosionsbehälter stehen der Fachgruppe "Explosionstechnik" zur Verfügung. Zu überlegen wäre auch, ob es nicht sinnvoll ist zu untersuchen, ob das Sicherheitsnetzwerk nicht auch für die Explosionsdämpfung - oder sogar Verhinderung von heftiger als Propan reagierenden Brenngase - z.B. von Wasserstoff - wirksam eingesetzt werden kann.


### 7. Zusammenfassung

Im Auftrag der "Allgemeinen Wirtschaftsberatung m.b.H. (Rottach-Egern) wurde untersucht, ob in einer 20 l-Kugel durch Befüllung mit einem Sicherheitsnetzwerk - einem Füllmaterial - der Explosionsablauf von Propan gedämpft oder sogar verhindert werden kann.

Nach dem zunächst ein allgemeiner Ueberblick über den Explosionsablauf und den Explosionsbereich beschrieben Kenngrössen gegeben wird, werden das Sicherheitsnetzwerk, die Versuchsapparatur und das Versuchsverfahren beschrieben.

Die Versuchsergebnisse sagen aus, dass bei Vorhandensein einer Zusatzoberfläche an Sicherheitsnetzwerk in der 20 l-Kugel von  $F = 8 \text{ m}^2 = 400 \text{ m}^2/\text{m}^3$  Propanexplosionen - bezogen auf die vorgegebene Zündquelle in Form einer Dauerfunkenstrecke:  $E \approx 10 \text{ J}$  - nicht mehr möglich sind.

Um das Versuchsergebnis in die Praxis umsetzen zu können, sind Zusatzversuche in grösseren Behältern zwingend erforderlich.

  
R. Siwek