

Masterarbeit

Ermittlung der Trocknungskinetik von porösen Inertstoffen zum Einsatz in Explosionsschutzsystemen

erstellt am

Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik

Vorgelegt von:

Reinhard Lehner, BSc
0635295

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr.mont. Hannes Kern
Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Raupenstrauch

Leoben, 29.02.2016

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Leoben am 29.02.2016

Ort/Datum



Reinhard Lehner

Unterschrift

Danksagung

Bei meinem Betreuer, Dipl.-Ing. Dr.mont. Hannes Kern, möchte ich mich herzlich bedanken, da er mir bei der Erstellung dieser Masterarbeit stets mit Rat und Tat zur Seite stand und sein Input mir eine große Hilfe war.

Ein spezielles Dankeschön möchte ich dem Rektorat der Montanuniversität Leoben aussprechen, das mich mit der Zuerkennung einer Beihilfe zum Zwecke der Wissenschaft finanziell unterstützt hat und Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Raupenstrauch, der meinen Antrag auf diese Beihilfe unterstützt hat.

Bei den Mitarbeitern vom Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, die mir immer mit konstruktiven Gesprächen eine wertvolle Hilfe waren, möchte ich mich hiermit bedanken.

Ein besonderes Dankeschön möchte ich meiner Frau, Andrea, aussprechen die mich immer unterstützt hat, denn ohne Ihre Hilfe wäre der Abschluss meines Studiums nicht möglich gewesen.

Auch meinen Eltern, Doris und Wolfgang Lehner, ohne deren moralische und finanzielle Unterstützung die Absolvierung meines Studiums nicht möglich gewesen wäre, möchte ich mich herzlich bedanken.

Aber auch bei all jenen, die mich durch mein Studium begleitet und mir geholfen haben, möchte ich mich herzlich bedanken.

Kurzfassung

Ermittlung der Trocknungskinetik von porösen Inertstoffen zum Einsatz in Explosionsschutzsystemen

Der Explosionsschutz stellt einen wichtigen Bestandteil der Prozess- und Anlagensicherheit dar. Von Seiten der Wirtschaft und der Gesetzgebung gibt es ein ständiges Bestreben die Entwicklung in diesem Bereich voranzutreiben. Aus diesem Grund beschäftigt sich der Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik der Montanuniversität Leoben in der Arbeitsgruppe Anlagen- und Prozesssicherheit unter anderem mit der Untersuchung von Inertstoffen zur Verhinderung und Unterdrückung von Explosionsereignissen.

Im Zuge dieser Masterarbeit soll die Trocknungskinetik von porösen Inertstoffen (Zeolithe) untersucht werden. Dies geschieht in einem thermogravimetrischen Analysesystem um das Trocknungsverhalten bzw. die Wasserdampfabgabe zu untersuchen. Es soll eine Abschätzung der Eignung für den Einsatz im Explosionsschutz erfolgen und eine Einordnung der hier untersuchten Technologie in den aktuellen Stand der Wissenschaft. Probleme und Verbesserungsmöglichkeiten sollen aufgezeigt und damit Möglichkeiten für zukünftige Forschungstätigkeiten abgeschätzt werden.

Abstract

Determination of the drying kinetics of porous inert materials for use in explosion prevention systems

Explosion prevention is an important part of the process and plant safety. On the part of economy and legislation there are the constant efforts to advance the development in this area. One of the focus research of the Chair for Thermal Processing Technology covers the influence of inert material on explosion behavior.

In this thesis the drying kinetics of porous inert material (Zeoliths) is investigated. This is done by analyzing the drying behavior and the release of water vapor in a thermogravimetric analysis system. The suitability for use in explosion prevention should be assessed and the technology is placed in the current state of the science. Problems and opportunities for improvement are identified and opportunities for future research activities are estimated.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ausgangssituation/Problemstellung	2
1.2	Zielsetzung	3
2	Grundlagen.....	4
2.1	Explosionen	4
2.1.1	Gasexplosionen.....	6
2.1.2	Staubexplosionen	7
2.1.3	Explosionen hybrider Gemische.....	8
2.1.4	Praktische Beispiele für Explosionsereignisse	9
2.1.4.1	Holzstaubexplosionen.....	9
2.1.4.2	Kohlestaubexplosionen	10
2.1.4.3	Metallstaubexplosionen	11
2.1.4.4	Staubexplosionen in der Nahrungsmittelindustrie	13
2.2	Explosionsschutz.....	14
2.2.1	Inhärente Sicherheit	15
2.2.2	Primärer Explosionsschutz	16
2.2.3	Sekundärer Explosionsschutz	18
2.2.4	Bauliche Maßnahmen.....	19
2.2.5	Organisatorische Maßnahmen	23
2.3	Adsorption	26
2.3.1	Adsorptionsisothermen.....	28
2.3.1.1	Langmuir-Isotherme.....	28

2.3.1.2	BET-Isotherme.....	29
2.3.1.3	Freundlich-Isotherme.....	30
2.3.1.4	Temkin-Isotherme.....	30
2.3.2	Einsatzgebiete für Adsorption.....	30
2.4	Desorption	32
2.4.1	Temperaturwechsel-Desorption (TSA).....	33
2.4.2	typisches Einsatzgebiet für Desorption	35
2.5	Zeolithe.....	36
2.5.1	Chemischer Aufbau und physikalische Eigenschaften.....	36
2.5.2	Verwendete Zeolithmaterialien	39
3	Experimente	40
3.1	Versuchsaufbau.....	40
3.1.1	Waage	42
3.1.2	Waagenkette und Waagenkorb.....	43
3.1.3	Muffelofen	44
3.1.4	Probenschleuse.....	46
3.1.5	Aufgabeschieber.....	47
3.1.6	Computer + Software.....	47
3.2	Probenvorbereitung	47
3.3	Versuchsdurchführung.....	49
3.4	Messdatenerfassung – Vorgehensweise bei der Auswertung	51
3.5	Ergebnisse der Messungen	53
4	Interpretation der Ergebnisse.....	59
4.1	Trocknungsverlauf – Kinetik der Desorption.....	59
4.2	Wärmeaufnahme der Adsorption	63
4.3	Turbulenz in der Schüttung durch Wasserdampfreisetzung	64
4.4	Einordnen der Technologie.....	69
4.5	Fehlerdiskussion.....	70
4.5.1	Schwingungen und Ausreißer im Messsignal	70
4.5.2	Tatsächlicher Wassergehalt	71
4.5.3	Anzahl der Versuche pro Heizzyklus.....	72
4.5.4	Einfluss des Druckanstiegs	72
4.5.5	Verbesserungsmöglichkeiten	72
5	Zusammenfassung	74

6	Verzeichnisse	i
6.1	Literaturverzeichnis.....	i
6.2	Abkürzungsverzeichnis.....	iv
6.3	Abbildungsverzeichnis.....	vii
6.4	Tabellenverzeichnis.....	xi
7	Anhang	xii

1 Einleitung

Explosionen und deren Folgeerscheinungen, wie z.B. Brände oder die Freisetzung von gefährlichen Stoffen (z.B.: toxisch oder krebserregend), verursachen seit mehreren hundert Jahren große Schäden in Produktionsstätten, Industrie und Bergbau. Es kam dabei zum Verlust von Menschenleben und Produktionsanlagen.

Schon vor Jahrhunderten entwickelten sich die ersten Formen von Explosionsschutz, die die Auswirkungen von Explosionen minimierten. So wurden Getreidemühlen außerhalb von Siedlungen betrieben um im Falle einer Staubexplosion und eventueller Brände nicht den Verlust der ganzen Siedlung zu riskieren [1].

Die Verhinderung und Unterdrückung von Explosionsereignissen stellt heute einen wichtigen Baustein in der Prozess- und Anlagensicherheit dar. Dabei sind Themen wie

- inhärente Sicherheit
- technische Maßnahmen
 - primärer Explosionsschutz
 - sekundärer Explosionsschutz
 - bauliche Maßnahmen
- organisatorische Maßnahmen

von zentraler Bedeutung. Vor allem der Gedanke der inhärenten Sicherheit, also ein System das selbstständig einem Störfall entgegenwirkt und wieder von alleine einen sicheren Zustand einnimmt, bildet die Grundlage der Sicherheitskonzepte moderner Anlagen.

Physikalische Mechanismen, die in der Lage sind die bei einer Explosion freigesetzte Energie zu nutzen um die Explosionswirkung abzuschwächen, bieten für die Zukunft ein interessantes Forschungsfeld. Der Einsatz eines Inertstoffes, der bei Wärmeeinwirkung Wasserdampf freisetzt (siehe **Abbildung 1**), ermöglicht den physikalischen Prozess der Desorption für den Explosionsschutz zu nutzen.

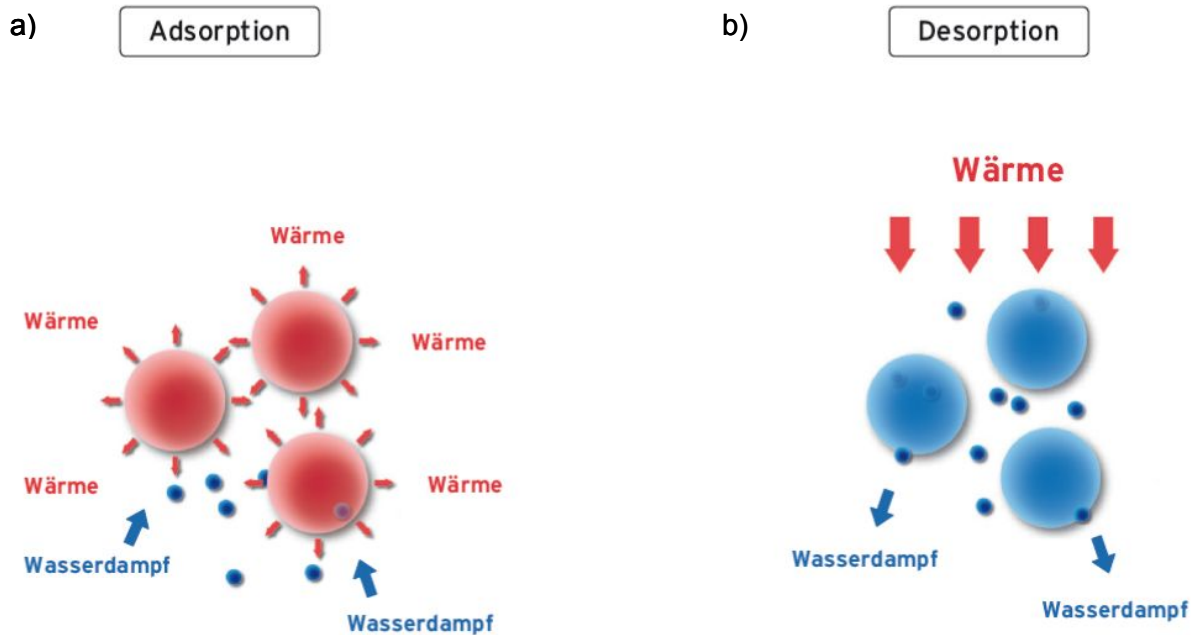


Abbildung 1: a) Adsorption und b) Desorption von Wasserdampf durch Zeolith- Materialien [2]

Die Adsorption setzt durch die Aufnahme von Wasser Wärme frei. Der gegenläufige Prozess, die Desorption, erfolgt endotherm. D.h. bei Einwirkung von Wärme, wie z.B. bei einer Explosion, wird thermische Energie vom Adsorptionsmittel aufgenommen und Wasser desorbiert. Diese Materialien besitzen eine hohe spezifische Oberfläche und sind so in der Lage Wasser aufzunehmen ohne ihr günstiges Dispersionsverhalten, ihre gute Rieselfähigkeit oder andere verfahrensrelevante Eigenschaften zu verlieren [1].

1.1 Ausgangssituation/Problemstellung

Viele wissenschaftliche Arbeiten, die sich mit Desorptionsvorgängen beschäftigen, beschreiben Versuche bei Temperaturen bis ca. 300°C [3]. Die Desorption in diesen Versuchen läuft über mehrere Stunden. Diese Versuchsdauer ist für Explosionen die im Millisekundenbereich die maximale Temperatur erreichen, eine deutlich zu große

Zeitspanne. Versuche mit höheren Temperaturen (über 800°C), wie sie bei einer Explosion erreicht werden, sollten eine deutlich kürzere Dauer für die Desorption ermöglichen.

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Masterarbeit soll die Trocknungskinetik verschiedener Zeolith-Materialien untersucht werden. Die Explosionsvorgänge, Temperaturfelder mit großem zeitlichen Temperaturgradienten, sollen in einem vorhandenen thermogravimetrischen Analysesystem am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik (TPT) nachgestellt werden. Das Trocknungsverhalten bzw. die Wasserdampfabgabe soll sowohl theoretisch wie auch praktisch untersucht werden [2]. Es soll eine Abschätzung über die Anwendbarkeit getroffen werden und die Anwendungsmöglichkeiten sollen in den Stand der Technik eingeordnet werden. Außerdem sollen mögliche weitere Forschungstätigkeiten abgeschätzt werden.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel dient dazu, die Grundlagen hervorzuheben, die nötig sind, um die in dieser Arbeit untersuchte Technologie in den aktuellen Wissensstand einzuordnen bzw. den möglichen Einsatzgebieten zuzuordnen (vgl. mit Kapitel 4.4 - Einordnen der Technologie). Um zu erkennen wie Explosionen verhindert oder deren Auswirkungen eingegrenzt werden können, befasst sich dieses Kapitel mit den Grundlagen des Zustandekommens von Explosionen. Des Weiteren beleuchtet dieses Kapitel den Stand der Technik im Explosionsschutz und gibt einen Überblick über Sorptionsvorgänge. Die Beschreibung der Zeolith-Materialien, den Inertstoffen, schließt das Kapitel der Grundlagen ab.

2.1 Explosionen

Die Definition einer Explosion nach *DIN EN 1127-1:2011* lautet: "Eine Explosion ist eine plötzliche Oxidations- oder Zerfallsreaktion mit Anstieg der Temperatur, des Druckes oder beider gleichzeitig." Grundsätzlich wird zwischen drei Arten von Explosionen unterschieden:

- Gasexplosionen
- Staubexplosionen
- Explosionen hybrider Gemische

Auf Sprengmittel, wie z.B. Dynamit oder auf militärische Explosionen wie z.B. bei Treibladungen oder auch atomare Explosionen, soll in dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

Dass es zu einer Explosion kommt, müssen an einem Ort gleichzeitig folgende drei Komponenten vorhanden sein (siehe **Abbildung 2**) [1]:

- fein verteilter Brennstoff (alle Stoffe, die zu einer exothermen Oxidationsreaktion fähig sind)
- ein Oxidationsmittel in ausreichender Menge (meist der Sauerstoff in der Luft)
- eine wirksame Zündquelle

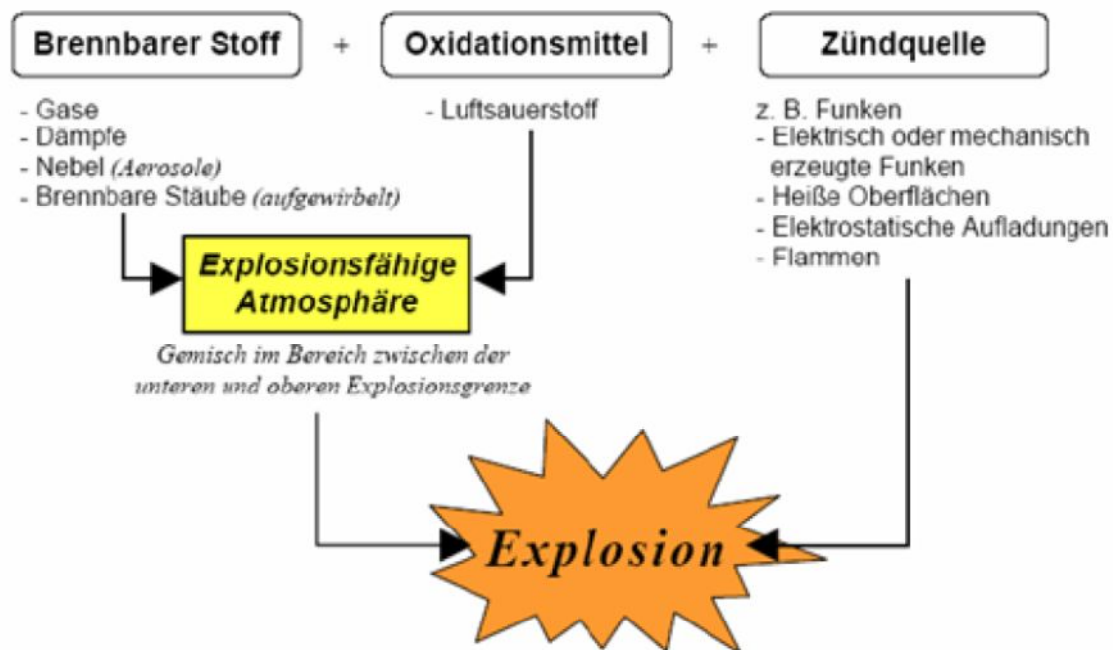


Abbildung 2: Voraussetzungen für das Auftreten einer Explosion [1]

Zu beachten ist, dass Brennstoff und Oxidationsmittel im richtigen Verhältnis (innerhalb der Explosionsgrenzen) zueinander vorliegen und miteinander ausreichend vermischt sind. Dies ist bei Gasen oder Dämpfen von Brennstoffen, Nebeln (im Oxidationsmittel fein verteilte flüssige Brennstofftröpfchen) und Staubwolken (im Oxidationsmittel fein verteilte feste Brennstoffpartikel) der Fall. Ein explosionsfähiges Gemisch aus Brennstoff und Oxidationsmittel wird unter atmosphärischen Bedingungen als explosionsfähige Atmosphäre bezeichnet [4]. Atmosphärische Bedingungen sind anhand von Druck und Temperatur in den *Technischen Regeln für Betriebssicherheit 2152* und *Technische Regeln für Gefahrstoffe 720* festgelegt:

- Druck zw. 0,8 bar und 1,1 bar
- Temperatur zw. -20 °C und +60 °

2.1.1 Gasexplosionen

Wie bereits erwähnt (siehe **Abbildung 2**) gilt auch bei Gasexplosionen, dass für deren Entstehung Brennstoff (Gas, Dampf oder Nebel), Oxidationsmittel und eine Zündquelle notwendig sind. Flüssigkeiten an sich sind unentzündlich, aber über dem Flüssigkeitsspiegel können sich brennbare Dämpfe bilden bzw. entstehen beim Verdampfen von brennbaren Flüssigkeiten große Mengen an brennbaren Dämpfen. Die notwendige Feinverteilung, auch Dispersionsgrad genannt, für die Entstehung einer explosionsfähigen Atmosphäre ist bei Gasen und Dämpfen naturgemäß gegeben. Bei Nebeln gilt ähnlich wie bei Stäuben, dass die Größe (bzw. Größenverteilung) der Tröpfchen einen Einfluss auf die Reaktionsfreudigkeit besitzt.

Da verschiedene Gase ein unterschiedliches Bestreben aufweisen mit einem Oxidationsmittel zu reagieren werden sie in verschiedenen Kategorien unterteilt. **Tabelle 1** gibt an nach welchen Kriterien entzündbare Gase den jeweiligen Kategorien nach der *CLP-Verordnung* zugeordnet werden.

Tabelle 1: Einteilung entzündbarer Gase nach der *CLP-Verordnung* - entnommen aus [1]

Einstufung Gefahrenhinweis	Kriterien
Kategorie 1 Extrem entzündbares Gas	Gase, die bei 20 °C und einem Standarddruck von 101,3 kPa: a) entzündbar sind, wenn sie im Gemisch mit Luft mit einem Volumenanteil von 13 % oder weniger (UEG ≤ 13 %) vorliegen oder b) in Luft einen Explosionsbereich von mindestens 12 Prozentpunkten (OEG - UEG ≥ 12 %) haben, unabhängig von der unteren Explosionsgrenze.
Kategorie 2 Entzündbares Gas	Nicht in Kategorie 1 fallende Gase, die im Gemisch mit Luft bei 20 °C und einem Standarddruck von 101,3 kPa einen Explosionsbereich haben.

Bei brennbaren Flüssigkeiten oder verflüssigten brennbaren Gasen ist zu beachten, dass die explosionsfähige Atmosphäre ein größeres Volumen aufweist als die ursprüngliche Flüssigkeit. So entsteht aus z.B. einem Liter flüssigen Propangas deutlich mehr als 10.000 Liter explosionsfähige Atmosphäre [1].

2.1.2 Staubexplosionen

Mit Staubexplosionen ist der Mensch schon seit Jahrhunderten konfrontiert (z.B. Explosionen in Getreidemühlen). Durch die Industrialisierung kam es zu einem signifikanten Anstieg dieser Art von Explosionen. Seit dem 20. Jahrhundert werden Staubexplosionen dokumentiert und ausgewertet [1].

Als Staub bezeichnet der Explosionsschutz, nach VDI 2263, einen brennbaren Feststoff beliebiger Form, Dichte und Struktur unter einer Korngröße von $500\ \mu\text{m}$.

Bei Staubexplosionen ist nicht nur das Vorhandensein von in Luft fein verteiltem Brennstoff im explosionsfähigen Mischungsverhältnis und eine wirksame Zündquelle notwendig um die Explosionsreaktion zu starten, sondern die Größe (bzw. die Korngrößenverteilung) des Feststoffes ist entscheidend. **Abbildung 3** verdeutlicht, dass je mehr der Brennstoff zerkleinert wird, desto mehr Oberfläche steht für die Oxidation zur Verfügung und desto schneller kann die Oxidationsreaktion ablaufen [5].

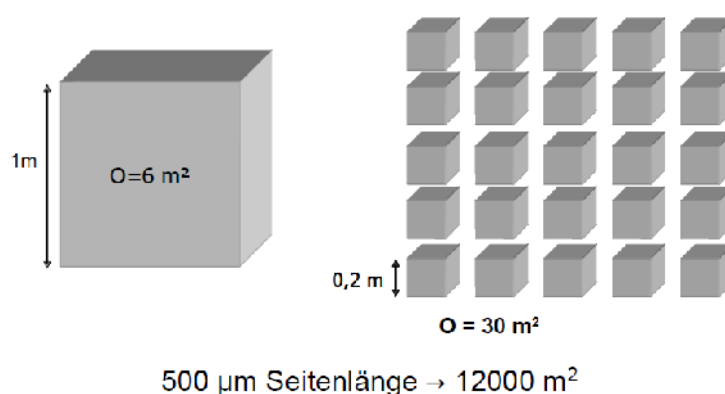


Abbildung 3: Auswirkung des Zerkleinerungsgrades auf die Gesamtoberfläche der Brennstoffkörner [1]

Der *BIA Report 11/97* [6] dokumentiert von Anfang der 70er Jahre bis einschließlich 1995 über 600 Staubexplosionen in Deutschland. **Abbildung 4** zeigt auf welche Staubarten sich diese Explosionen verteilen.

Anteile der Staubarten an Explosionen

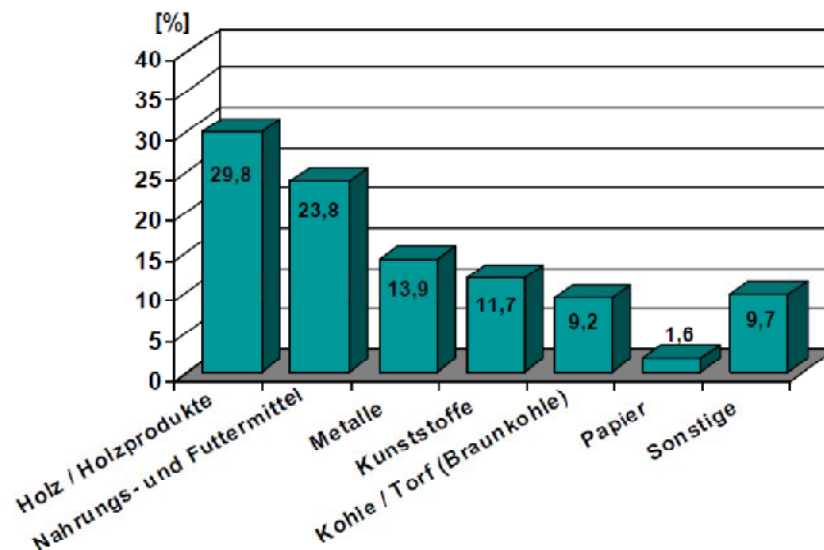


Abbildung 4: Verteilung der Staubexplosionen in Deutschland auf verschiedene Staubarten (70er Jahre bis 1995) [1], [6]

2.1.3 Explosionen hybrider Gemische

Ein hybrides Gemisch bezeichnet ein Gemisch aus einem Oxidationsmittel und verschiedenen Brennstoffen die in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen. Sie weisen oft ein anderes Explosionsverhalten als reine Gase oder Stäube auf. Dies zeigt sich, verglichen mit reinen Gas- oder Staubexplosionen, häufig in einem höheren maximalen Druckanstieg oder in einem schnelleren Druckanstieg, sowie in einer niedrigeren Mindestzündenergie. Da es für hybride Gemische keine Standardlösungen für den Explosionsschutz gibt, muss für jede Anwendung eine individuelle Lösung gefunden werden.

Hybride Gemische können ebenfalls eine explosionsfähige Atmosphäre bilden wenn die Konzentration der Bestandteile einzeln betrachtet jeweils zu niedrig für eine Explosion wäre.

Einige Beispiele für die Bildung hybrider Gemische sind:

- Methan/Kohlenstoff/Luft-Gemisch im Bergbau
- Wirbelschichttrocknung unter Verwendung brennbarer Lösungsmittel
- Zugabe brennbarer Aromen in Mischern
- Benzindampf und Benzintröpfchen mit Luft gemischt
- Mechanische Zerstäubung brennbarer Flüssigkeiten (z.B.: beim Lackieren)

2.1.4 Praktische Beispiele für Explosionsereignisse

Wie in Kapitel 1 - Einleitung beschrieben, sollen die im Zuge dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse für den Explosionsschutz im Industrie- und Bergbaubereich eingesetzt werden. Hierzu dienen einige wissenschaftliche Quellen, die sich mit Temperatur- und Druckbedingungen während einer Explosion befassen. Da für die vorliegende Arbeit auch die Dauer, bis die genannten Maximalwerte erreicht sind, entscheidend ist, werden auf Grund dieser Daten die Versuchsbedingungen gewählt.

2.1.4.1 Holzstaubexplosionen

Calle et al. [7] wiesen bei Versuchen mit Holzstaubexplosionen in einer 20-Liter-Apparatur Druckanstiege von über sieben Bar nach. Die Versuche wurden mit unterschiedlichen Probenmassen und Partikelgrößen durchgeführt. **Abbildung 5** fasst die Ergebnisse zusammen. Wie hier erkennbar, wird der jeweilige Maximaldruck schon deutlich unter 100 ms erreicht. Auch die maximalen Temperaturen werden in einer vergleichbaren Zeitspanne erreicht werden.

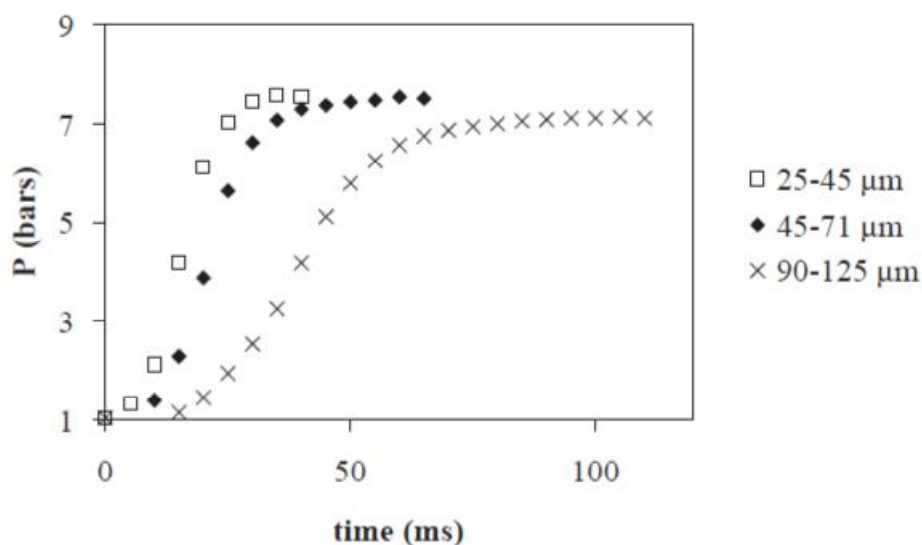


Abbildung 5: Druckverlauf bei einer Holzstaubexplosion für verschiedene Partikelgrößen [7]

2.1.4.2 Kohlestaubexplosionen

Cao et al. [8] untersuchten die Ausbreitung einer Flammenfront bei einer Kohlenstaubexplosion für verschiedene Arten von Kohlenstäuben mit unterschiedlichen Staubkonzentrationen. **Abbildung 6** zeigt die maximale Flammengeschwindigkeit mit ca. 12 m/s nach weniger als 100 ms [8].

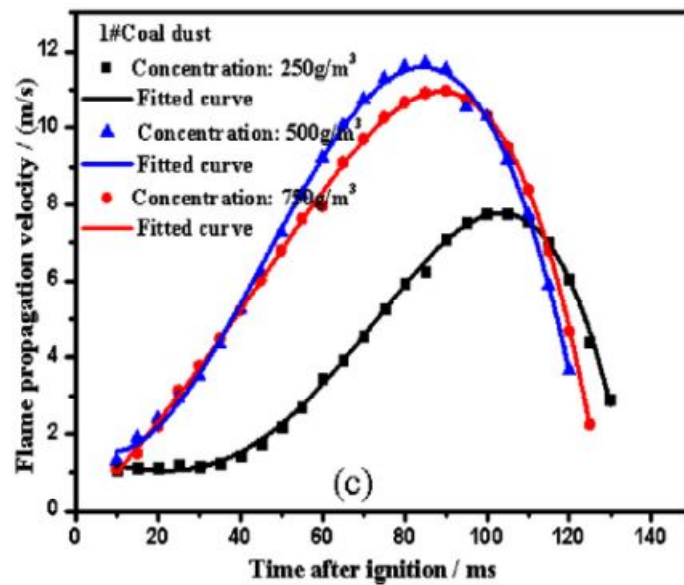


Abbildung 6: Flammengeschwindigkeit einer Kohlenstaubexplosion [8]

Kohlenstaubexplosionen können laut **Abbildung 7** Temperaturspitzen von über 1300°C in unter 100 ms erreichen [8].

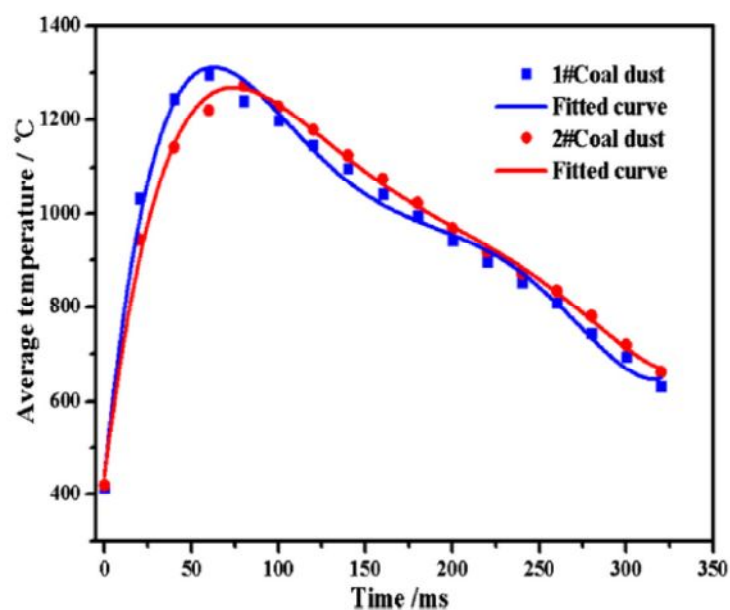


Abbildung 7: Temperaturverlauf bei einer Kohlenstaubexplosion [8]

2.1.4.3 Metallstaubexplosionen

Cashdollar [9] untersuchte in einer 20-Liter-Apparatur Kohle-, Kohlenwasserstoff- und Metallstaubexplosionen und legte die gewonnenen Daten für Sicherheitstechniker und die Entwicklung von Sicherheitssystemen offen. Für diese Versuche wurden unterschiedliche Staubkonzentrationen und unterschiedliche Partikelgrößen herangezogen. **Abbildung 8** zeigt die Gegenüberstellung der maximal erreichten Explosionsdrücke der untersuchten Stäube. Die meisten Druckmaxima treten unter 100 ms erreicht auf [9].

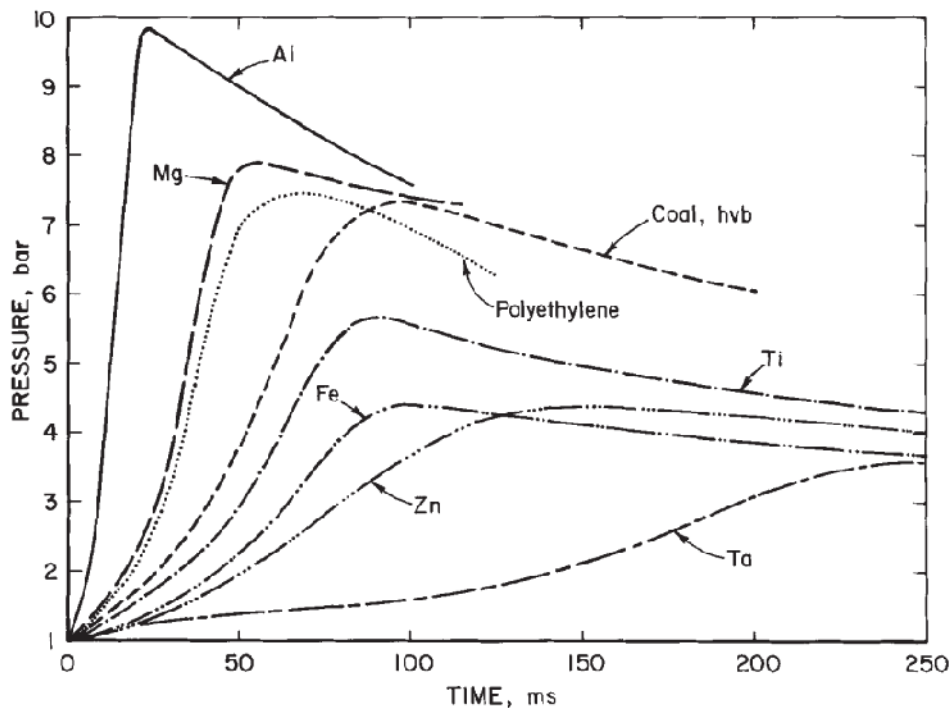


Abbildung 8: Vergleich der Druckverläufe von Explosionen verschiedener Stäube [9]

Cashdollar und Zlochower [10] ermittelten für verschiedene Metallstäube Explosionsdaten, welche **Tabelle 2** auflistet. Einige der untersuchten Metalle erreichen eine hohe Verbrennungstemperatur. So besitzen Aluminium und Magnesium beispielsweise beim Explosionsvorgang gemessene Verbrennungstemperaturen von $2800 \text{ K} \pm 100 \text{ K}$.

Tabelle 2: Explosionsdaten von Metallstäuben [10]

Dust	D_{med} , μm	MEC, g/m^3	$P_{ad,max}$ ratio	P_{max} bar, a	$C_{ad,max}$ g/m^3	$T_{ad,max}$ K	P_{equil} bar at $T_{ad,max}$	β , fraction evaporated at $T_{ad,max}$	$T_{pyrometer}$ K
B	~3	~110	10.5	7.0	130	3300	0.027	> 1	1700±100
C-1	≤1	90	9.4	5.5	120	2670	7×10^{-6}	0.006	1700±100
C-2	~1	F	9.4	~5	120	2670	7×10^{-6}	0.006	1750±100
C-3	~4	NF	9.4	1.1	120	2670	7×10^{-6}	0.001	NF
Mg	~16	55	15.7	8.5	530	3610	~ 10^3	≥ 1	2800±100
Al-1	~1	85	12.4	9.4	330	4060	50	≥ 1	–
Al-2	~7	90	12.4	9.0	330	4060	50	≥ 1	–
Al-3	~15	90	12.4	7.5	330	4060	50	≥ 1	2800±100
Al-4	~40	120	12.4	6.6	330	4060	50	≥ 1	2400±100
Si	~4	200	11.0	7.7	300	3240	0.36	> 1	~2300±100
S	~35	100	7.9	5.0	280	2360	57	≥ 1	–
Ti	~25	70	11.6	5.7	520	3990	3.4	> 1	2850±150
Cr	~10	~F	9.0	~3	610	3170	2.6	> 1	1850±50
Fe-1	~4	220	6.8	4.5	1000	2490	0.029	> 1	1800±50
Fe-2	~45	~500	6.8	3.1	1000	2490	0.029	0.3	~1600±100
Ni	~6	NF	6.7	1.0	900	2400	0.010	0.8	NF
Cu	~30	NF	4.2	1.0	~2200	1520	1.3×10^{-5}	0.0002	NF
Zn-1	~4	300	8.2	4.4	1300	2070	14	≥ 1	1750±60
Zn-2	~45	~NF	8.2	≤ 2		2070	14	≥ 1	~NF
Nb-1	~20	F	10.0	4.6	800	3540	7×10^{-4}	0.02	2100±100
Nb-2	~30	~420	10.0	~3.7		3540	7×10^{-4}	0.01	–
Mo	~5	NF	7.7	1.0	600	2660	4×10^{-6}	0.0004	NF
Sn	~8	~450	7.1	4.3	1100	2250	0.032	> 1	1550±50
Hf	~8	~180	13.5	5.2	1600	4850	0.73	> 1	2400±60
Ta	~10	~400	10.6	~4	1300	3760	2.6×10^{-4}	0.006	2350±100
W-1	≤1	~700	8.7	~3.3	1100	3100	2.3×10^{-7}	8×10^{-5}	1550±50
W-2	~10	NF	8.7	1.0	1100	3100	2.3×10^{-7}	8×10^{-6}	NF
Pb	~40	NF	5.2	1.1	3600	1830	0.33	> 1	NF

Notes. NF means the dust was nonflammable or nonignitable. F means the dust was flammable but MEC could not be determined.

2.1.4.4 Staubexplosionen in der Nahrungsmittelindustrie

Zhang und Zhang [11] führten Explosionsversuche mit Maisstaub durch. Dabei untersuchten sie die Auswirkung der Zündverzögerung auf die Explosionskennwerte indem sie die Zeitspanne zwischen Staub aufwirbeln und dem Zünden der explosionsfähigen Atmosphäre variierten. **Abbildung 9** zeigt das Erreichen des maximalen Drucks innerhalb von ca. 100 ms (gerechnet von 0 bar bis maximaler Druck und nicht von 0,0 s auf der Zeitachse bis zum Erreichen des Maximaldrucks).

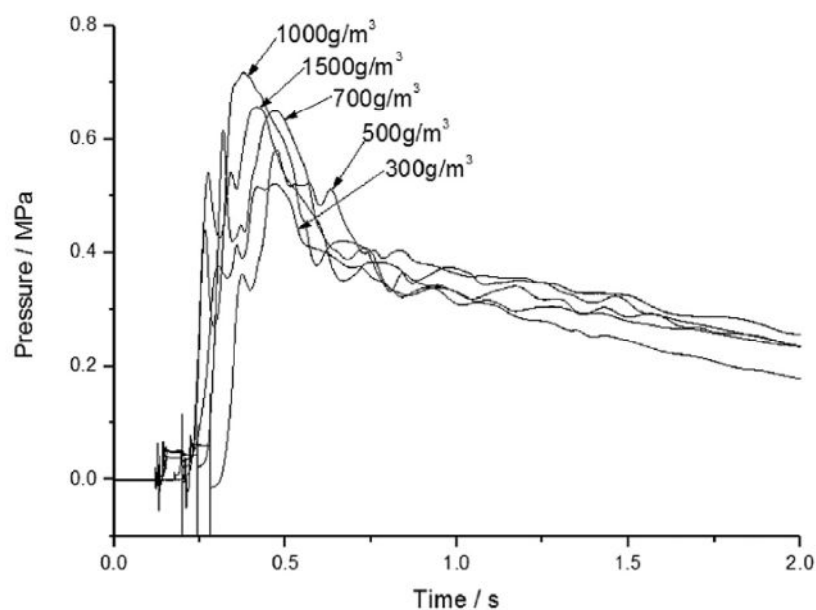


Abbildung 9: Explosionsdrücke von Explosionsversuchen mit verschiedenen Konzentrationen an Maisstaub (Zündverzögerung: 60 Millisekunden) [11]

2.2 Explosionsschutz

Der Explosionsschutz ergreift verschiedene Maßnahmen, um Explosionen zu verhindern oder zumindest deren Auswirkungen zu minimieren (siehe **Abbildung 10**). Die folgenden Unterkapitel erklären die Begriffe "inhärente Sicherheit", "primärer und sekundärer Explosionsschutz", "bauliche Maßnahmen" und "organisatorische Maßnahmen". Wie im Kapitel "Explosionen hybrider Gemische" erwähnt, sind für diese für die jeweiligen Verhältnisse individuell abgestimmte Schutzmaßnahmen zu ergreifen. Dieses Kapitel geht auf den Schutz gegen Gas- und Staubexplosionen ein.

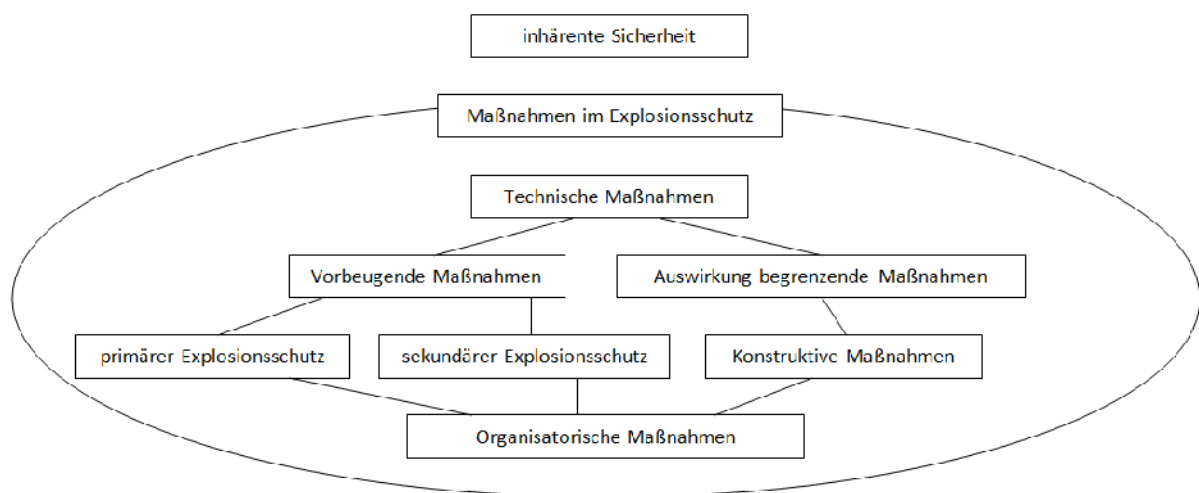


Abbildung 10: Einteilungsschema – Explosionsschutz

2.2.1 Inhärente Sicherheit

Inhärente Sicherheit bedeutet die Sicherheit, den Gesundheits- und den Umweltschutz nach Möglichkeiten schon in der Planungsphase zu berücksichtigen [12]. Ein späteres Hinzufügen ist weniger erfolgsversprechend und zudem mit einem höheren Aufwand verbunden (siehe **Abbildung 11**).

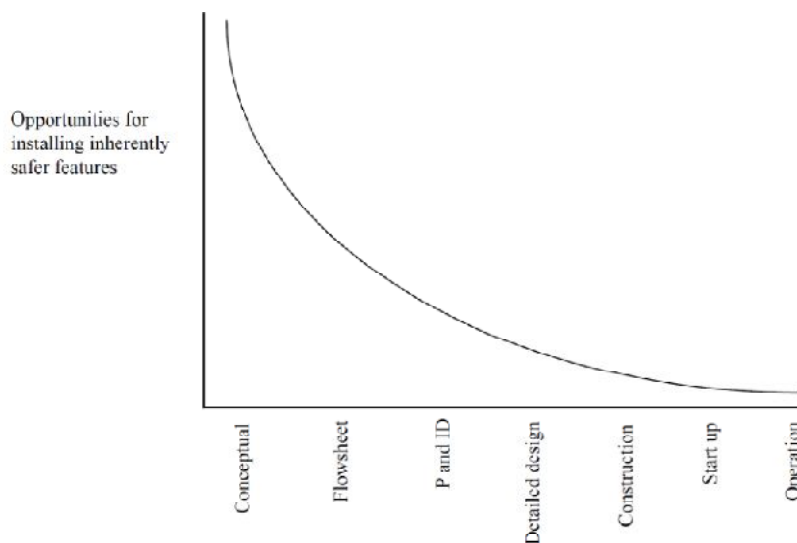


Abbildung 11: Schematische Darstellung: Zu welchem Zeitpunkt eines Projektes wie viele Möglichkeiten bestehen inhärente Sicherheit umzusetzen [12]

Inhärent sicher designte Anlagen weisen bei Unfällen ein geringeres Gefahrenpotential auf. Als Beispiel sei hier auf die Gewinnung von elektrischem Strom aus Atomenergie hingewiesen. Kernkraftwerke der vierten Generation werden grundlegend nach dem Gedanken der inhärenten Sicherheit gebaut. Das bedeutet, dass ein Atomkraftwerk, theoretisch ohne Betriebspersonal, im Störfall oder auch im vorher geplanten Ereignisfall (z.B.: Austausch verbrauchter Brennstäbe) immer wieder, auch von alleine, einen sicheren Zustand einnimmt und sicher herunterfährt [13].

Das Konzept der inhärenten Sicherheit lässt sich in drei allgemeine Grundsätze unterscheiden, um die Sicherheit eines Prozesses zu erhöhen ([12], [14]):

- *Substitution* von Stoffen: Ersetzen von gefährlichen Stoffen durch weniger gefährliche
 - nach Möglichkeit brennbare Lösemittel durch nicht brennbare Lösemittel ersetzen
 - Katalysatoren verwenden, die beim überschreiten sicherheitsrelevanter Temperaturen deaktiviert werden

- thermisch instabile Stoffe vermeiden bzw. ersetzen
- durch geeignete Verfahrensführung gefährliche Zwischenprodukte verhindern
- *Minimierung* der Stoffmengen
 - Verkleinerung der Volumina – Reaktionsvolumen und Lagerbehälter
 - kontinuierliche Verfahrensbedingungen sind der diskontinuierlichen Reaktionsführung vorzuziehen
 - bei Semi-Batch-Prozessen ist eine geeignete, minimal mögliche, Dosiergeschwindigkeit zu verwenden
- *Abschwächen* und *Vereinfachen*: Die Handhabungsform von gefährlichen Stoffen wird geändert
 - staubförmige Reinstoffe, die aufgewirbelt werden können sind zu vermeiden, stattdessen sollen diese Stoffe in pastösen Gemischen zum Einsatz kommen
 - verflüssigbare Gase sollen tiefkalt anstatt druckverflüssigt gelagert werden
 - Begrenzung des adiabatischen Temperaturanstiegs durch geeignete Reaktionsführung auf einen ungefährlichen Wert durch die Verwendung eines geeigneten Lösemittels, eine Wärmeabfuhr durch Siedekühlung ermöglichen

2.2.2 Primärer Explosionsschutz

Der primäre Explosionsschutz beschäftigt sich mit dem Verhindern des Auftretens einer explosionsfähigen Atmosphäre. D.h., dass an einem Ort entweder der Brennstoff oder das Oxidationsmittel nicht in einer für eine Explosion notwendigen Form oder Menge vorliegt.

Primärer Explosionsschutz - Gasexplosionen

- *Substitution*: Nach Möglichkeit wird ein gefährlicher Stoff durch einen weniger gefährlichen ersetzt. Z.B. ein unbrennbarer Stoff ersetzt einen brennbaren oder eine brennbare Flüssigkeit mit niedrigem Flammpunkt wird durch eine Flüssigkeit mit höherem Flammpunkt ersetzt.
- *Mengenreduktion*: Nur die für die Durchführung einer Arbeit notwendige Menge eines brennbaren Arbeitsstoffes soll am Arbeitsplatz gelagert werden.
- *Vermeidung der Freisetzung*: Eine Freisetzung von brennbaren Stoffen soll verhindert werden indem Anlagen dicht ausgeführt werden. Es wird unterschieden zwischen "auf Dauer technisch dichte Geräte", die konstruktiv so ausgeführt sind, dass sie dicht bleiben und die Dichtheit durch Überwachung und Wartung bzw. Instandsetzung

sichergestellt wird und "technisch dichte Geräte", wobei hier die seltene Freisetzung einer explosionsfähigen Atmosphäre in Kauf genommen wird, dies macht Dichtheitsüberwachung notwendig zum Beispiel mit einem Schaum bildenden Mittel oder einem Leckanzeigegerät.

- *Inertisierung*: Die Zuführung von gasförmigen Inertstoffen (z.B.: Edelgase, Stickstoff) oder pulverförmigen Inertstoffen verhindert die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre.
- *Lüftung*: Es wird zwischen natürlicher, meist nur im Freien ausreichend und technischer Lüftung unterschieden. Die technische Lüftung saugt gezielt ab, steuert exakt den Durchsatz der Luftmenge und außerdem vermeidet sie Toträume.
- *Gaswarngeräte*: Mit Hilfe dieser Geräte lassen sich Bereiche überwachen, in denen das Auftreten einer explosionsfähigen Atmosphäre nicht ausgeschlossen werden kann. Die Gaswarnanlagen sind entweder nur mit einem Alarmgeber ausgerüstet oder verfügen über eine automatische Auslösung von Schutzmaßnahmen bis hin zur Stilllegung der Anlage.

Primärer Explosionsschutz - Staubexplosionen

Ziel des primären Explosionsschutzes ist es Prozesse und Arbeitsverfahren so zu führen, dass das Zustandekommen einer explosionsfähigen Atmosphäre verhindert wird. Dies geschieht indem die Staubkonzentrationen auf Werte unter der unteren Explosionsgrenze (UEG) oder die Sauerstoffkonzentration auf Werte unter der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) gehalten werden.

Maßnahmen der Staubkonzentrationsbegrenzung:

- Vermeidung von Staubentstehung
- Vermeiden von Staubfreisetzung (z.B. durch Begrenzung der Fallhöhen)
- Vermeiden von Staubablagerungen - innerhalb von Anlagen durch geeignete Strömungsführung/-geschwindigkeit → Vermeidung von Toträumen
- Vermeiden von Ablagerungen - in Räumen z.B. durch regelmäßige Reinigung
- Beseitigen von undichten Stellen an technischen Einrichtungen

Inertisierung: Analog zur Inertisierung bei Gasexplosionen wird ein Inertgas (z.B.: Stickstoff, Kohlendioxid) zugefügt, das dafür sorgt dass die Sauerstoffgrenzkonzentration unterschritten wird. Auch die Zugabe von staubförmigen Inertstoffen kann zu einer Inertisierung der explosionsfähigen Atmosphäre führen. Meist muss dafür der Massenanteil an Inertstoff größer als 50 % sein. In einigen Anwendungsfällen sind auch mehr als 80 %

notwendig. Diese Art der Inertisierung bietet aber in den meisten Fällen keinen Schutz gegen Brände, einer Selbstentzündung, einer exothermen Zersetzung oder einer Deflagration der abgelagerten Staubschüttung [1].

2.2.3 Sekundärer Explosionsschutz

Die *europäische Richtlinie 1999/92/EG* [4] sieht als eine der grundlegenden Sicherheitsanforderungen das Vermeiden von wirksamen Zündquellen. Falls das Auftreten einer explosionsfähigen Atmosphäre nicht verhindert werden kann, müssen geeignete Maßnahmen getroffen werden um Zündquellen unwirksam zu machen oder zumindest die Wahrscheinlichkeit zu verringern, dass diese wirksam werden.

Mögliche Zündquellen nach *DIN EN 1127* können sein:

- heiße Oberflächen*
- Flammen und heiße Gase*
- mechanisch erzeugte Funken*
- elektrische Anlagen*
- elektrische Ausgleichströme / kathodischer Korrosionsschutz
- statische Elektrizität*
- Blitzschlag*
- elektromagnetische Wellen von 3×10^4 bis 3×10^{12} Hz (Radiowellen)
- elektromagnetische Wellen von 3×10^{11} bis 10^{15} Hz (impliziert sichtbares Licht)
- ionisierte Strahlung
- Ultraschall
- adiabatische Kompression, Stoßwellen strömender Gase
- Selbstentzündung*

*) Diese Zündquellen treten in der Praxis am häufigsten auf.

Grundlegende Maßnahmen zur Vermeidung wirksamer Zündquellen sind zum Beispiel:

- Bereitstellung von geeigneten Arbeitsmitteln
- Benutzung der Arbeitsmittel auf eine Art und Weise, die mögliche Zündquellen ausschließt
- Montage, Installation und Betrieb der Anlage auf eine Art und Weise, die mögliche Zündquellen nicht wirksam werden lässt

2.2.4 Bauliche Maßnahmen

Wenn der primären und der sekundären Explosionsschutz das Auftreten von Explosionen nicht sicher verhindern kann, sind konstruktive Maßnahmen zu treffen, die die Explosion zwar nicht abwenden, aber die Auswirkungen auf ein akzeptables Maß reduzieren.

Es wird zwischen vier Maßnahmen unterschieden:

- Explosionsfeste Bauweise
- Explosionsdruckentlastung
- Explosionsunterdrückung
- Explosionstechnische Entkopplung

Diese vier Maßnahmen werden in weiterer Folge kurz beschrieben.

Explosionsfeste Bauweise

Um Apparate, Silos oder andere zu schützende Anlagenteile vor den Auswirkungen von Explosionen zu bewahren, werden diese so ausgelegt, dass sie dem maximalen Explosionsüberdruck standhalten. Dabei unterscheidet *DIN EN 14460* nach im **Abbildung 12** ersichtlichem Schema nach druckfester und druckstoßfester Bauweise [1].



Abbildung 12: Einteilungsschema - Explosionsfeste Bauweise [1]

Meist führt die explosionsfeste Bauweise für den maximalen Explosionsüberdruck p_{\max} zu teuren und sehr schweren Konstruktionen. Ihre Anwendung findet sie deshalb im Allgemeinen nur für kleine Apparate oder in Verbindung mit Explosionsdruckentlastung bzw. Explosionsunterdrückung für eine Auslegung auf den maximalen reduzierten Explosionsüberdruck $p_{\text{red, max}}$ (siehe auch **Abbildung 13**).

Explosionsdruckentlastung

Die Explosionsdruckentlastung öffnet eine Entlastungseinrichtung (z.B.: Berstscheiben oder Explosionsklappen) bei Erreichen eines definierten Druckes p_{stat} . Dadurch entlässt der ursprünglich geschlossene Apparat entweder vorübergehend oder dauerhaft einen Teil des Inhaltes in die Umgebung. Da bei diesem Vorgang mit einer Druckwelle oder einem Flammenstrahl zu rechnen ist, dürfen solche Entlastungseinrichtungen nur dort eingesetzt werden wo keine Menschen oder andere Anlagenteile zu Schaden kommen können. Bei möglichem Austritt von toxischen, kanzerogenen, mutagenen oder reizenden Stoffen ist die Ausführung einer Explosionsdruckentlastung untersagt.

Abbildung 13 verdeutlicht, dass der Einsatz einer Explosionsdruckentlastung zu einem niedrigeren maximalen Innendruck im Behälter führt. Da nach Erreichen von p_{stat} und Auslösen der Entlastungseinrichtung der Druck bis $p_{\text{red, max}}$ ansteigt, muss der Behälter mindestens diesem Druck standhalten.

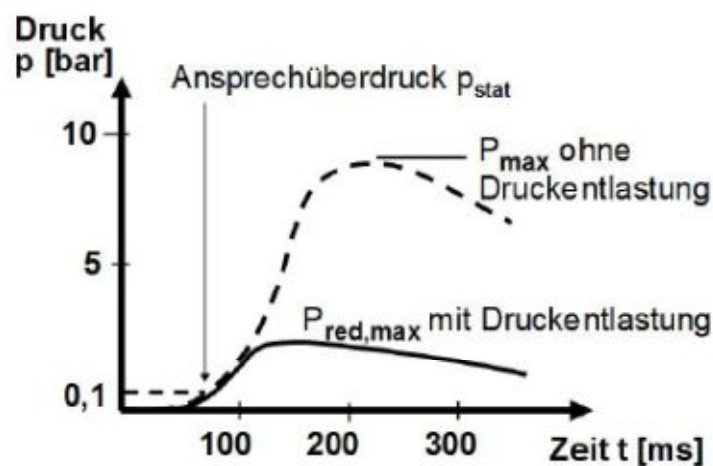


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Auswirkung anhand des Druck-Zeitverlaufs mit und ohne Explosionsdruckentlastung [1]

Explosionsunterdrückung

Systeme zur Explosionsunterdrückung erkennen eine Explosion frühzeitig mit Hilfe von Druck- oder Flammdedektoren und wirken der Explosion durch Eindüsen eines Löschmittels entgegen. Die Auslegung der geschützten Anlage erfolgt so nicht auf den maximalen Explosionsdruck p_{\max} sondern nur auf den reduzierten maximalen Explosionsdruck $p_{\text{red, max}}$.

Die Explosionsdruckkurve einer Explosionsunterdrückung (**Abbildung 14**) ähnelt der einer Explosionsdruckentlastung (**Abbildung 13**).

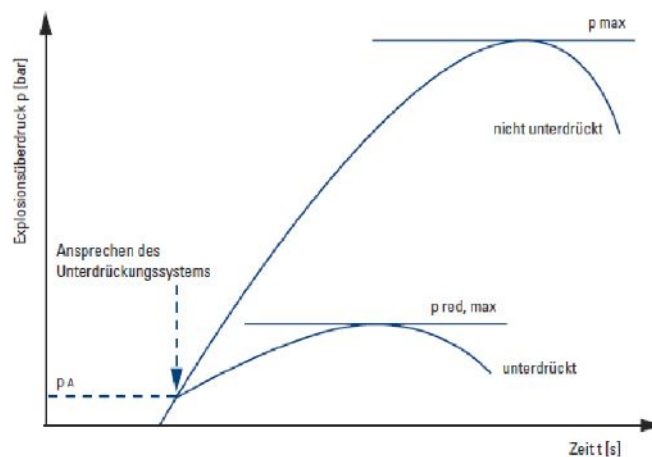


Abbildung 14: Diagramm – Schematische Darstellung der Auswirkung einer Explosionsunterdrückung [1]

Der Vorteil einer Explosionsunterdrückung gegenüber einer Explosionsdruckentlastung liegt in der Beschränkung der Explosion und deren Auswirkungen auf das Innere der Anlage. Systeme mit Explosionsunterdrückung sind somit für die Anwendung bei gefährlichen Stoffen die nicht in die Umgebung freigesetzt werden dürfen geeignet.

Je nach Ausführungsform kann der Explosionsüberdruck auf deutlich unter ein Bar reduziert werden. In der Norm *DIN EN 14373:2005* sind die Grundanforderungen für Konstruktion und Anwendung von Explosionsunterdrückungssystemen festgelegt. Diese behandelt unter anderem die Bewertung des Leistungsvermögens und der Reichweite des Unterdrückungssystems oder auch Anweisungen für Einbau und Instandhaltung des Systems.

Explosionstechnische Entkopplung

Wenn explosionsgefährdete Behälter oder Anlagen mittels Rohrleitungen oder Fördereinrichtungen miteinander verbunden sind, besteht im Falle einer Explosion die Gefahr, dass die Explosion von einer Einrichtung auf die andere übertragen wird. Es kann zur Übertragung einer Druckwelle und daraus resultierend zu Staubaufwirbelungen mit anschließender Zündung durch die Flammenfront und so zu gefährlichen Sekundärexplosionen kommen.

Daher ist es erforderlich gefährdete Anlagekomponenten untereinander und gegenüber ungeschützten Bereichen explosionstechnisch abzukoppeln.

Die verschiedenen Entkopplungseinrichtungen unterteilen sich wie folgt:

- aktive Elemente (werden über Sensoren ausgelöst)
 - Schnellschlussschieber
 - Explosionsschutzventile
 - Löschmittelsperren
- passive Elemente (nutzen physikalische Effekte wie Druckwirkung oder Gasströmungen)
 - Explosionsschutzventil
 - Entlastungsschlot
 - Flammendurchschlagsicherung
- Elemente die sich ständig im Anlagenzyklus befinden und im Explosionsfall stillgelegt werden
 - Zellenradschleuse
 - Taktschleuse
 - Förderschnecke
 - Materialpuffer

Abbildung 15 beschreibt ein Beispiel für eine passive Entkopplungseinrichtung. Bei dem abgebildeten Explosionsschutzventil befindet sich der Konus im Normalbetrieb in der Mitte (**Abbildung 15a**). Im Falle einer Explosion verschiebt die Druckwelle den Konus und verschließt die Rohrleitung (**Abbildung 15b**).

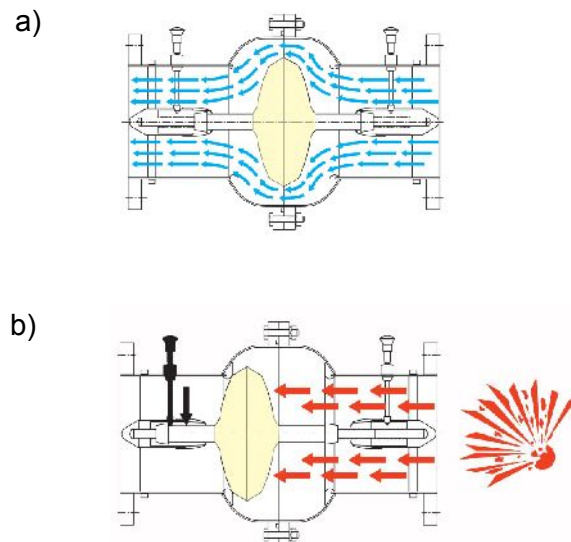


Abbildung 15: Passives Explosionsschutzventil: a) im Normalbetrieb; b) im Explosionsfall [1]

2.2.5 Organisatorische Maßnahmen

Um die Sicherheit für die Angestellten und für die Anlagen bestmöglich gewährleisten zu können ist neben dem technischen Explosionsschutz auch der organisatorische Explosionsschutz von großer Bedeutung. Mit Hilfe von organisatorischen Maßnahmen unterstützt bzw. ergänzt der Arbeitgeber die technischen Maßnahmen des Explosionsschutzes. Folgend werden die organisatorischen Maßnahmen kurz erläutert.

Bei einer *Unterweisung der Beschäftigten* durch den Arbeitgeber werden die Beschäftigten auf die Explosionsgefahren im Unternehmen hingewiesen. Ihnen werden dabei die getroffenen technischen Schutzmaßnahmen erklärt, wo sich Explosionsgefährliche Bereiche befinden und wie die Arbeitsmittel richtig einzusetzen sind, um eine Gefährdung so gering wie möglich zu halten.

In den *schriftlichen Anweisungen* gibt der Arbeitgeber dem Beschäftigten eine genaue Vorgabe über die Tätigkeiten am Arbeitsplatz und informiert über die dort lauernden Gefahren. Außerdem sind in diesen Anweisungen die für die jeweilige Tätigkeit zu treffenden Schutzmaßnahmen festgeschrieben. Tätigkeiten die eine erhebliche Gefahr beinhalten

bedürfen einer schriftlichen *Arbeitsfreigabe*, z.B. durch einen Freigabeschein, wie ein Schweißerlaubnisschein, den alle Beteiligten unterschreiben müssen. Wenn sich Personen in einem explosionsgefährlichen Bereich aufhalten ist für eine geeignete *Aufsicht* zu sorgen.

Die *Kennzeichnung der explosionsgefährdeten Bereiche* ist mit den in der europäischen *Richtlinie 1999/92 EG Anhang III* [4] festgelegten Warnzeichen (**Abbildung 16**) durchzuführen. Die Kennzeichnung erfolgt beim Eingang in den Bereich.



Abbildung 16: Warnsymbol laut *Anhang III der Richtlinie 1999/92 EG* für explosionsgefährdete Bereiche [1], [4]

In explosionsgefährdeten Bereichen ist für ein *Verbot von Zündquellen* zu sorgen. Dies bedeutet, dass Rauchen, offenes Feuer und Licht zu verbieten ist. Außerdem ist sicher zu stellen, dass *Unbefugten* der Zutritt zu explosionsgefährdeten Bereichen untersagt wird. Dies muss deutlich erkennbar und dauerhaft durch anbringen von Warnzeichen erkennbar sein (**Abbildung 17**).



Verbot von Zündquellen



Rauchverbot



Zutrittsverbot für Unbefugte

Abbildung 17: Beispiele für Warnzeichen [1], [4]

Der Betreiber einer überwachungsbedürftigen Anlage ist laut *VEXAT* in Österreich [15] dazu verpflichtet die Anlage zu überwachen und notwendige *Instandhaltungs- und Wartungsarbeiten* unverzüglich durchzuführen, sowie sämtliche den Erfordernissen der jeweiligen Tätigkeit entsprechenden Sicherheitsmaßnahmen zu treffen. Ebenfalls ist eine Gefährdungsbeurteilung der Instandhaltungsmaßnahmen zu erstellen. Sie umfasst die

Planung und Ausführung von Instandhaltungstätigkeiten, eine etwaige Störungssuche und die Erprobung bzw. Wiederinbetriebnahme nach der Instandsetzung.

Der Betreiber einer überwachungsbedürftigen Anlage ist dazu verpflichtet, den ordnungsgemäßen Zustand seiner Anlage mit Hilfe von *Prüfungen* sicherzustellen. Diese Prüfungen müssen vor erstmaliger Inbetriebnahme, nach Instandsetzungs- und Wartungsarbeiten, nach wesentlichen Veränderungen der Anlage und nach Unfällen durchgeführt werden. Unabhängig davon muss die Anlage auch regelmäßig und wiederkehrend überprüft werden [16].

Laut *Technische Regeln für Betriebssicherheit 2152 Teil 2* gelten *Reinigungsmaßnahmen* als wichtige Maßnahmen zur Verhinderung oder Begrenzung von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre. Vor allem Staubablagerungen müssen regelmäßig entfernt werden ohne den Staub dabei aufzuwirbeln. Als Grundlage können Reinigungspläne dienen, die Art, Umfang und Häufigkeit der Reinigungsmaßnahmen vorgeben. Auch bei Betriebsstörungen wie z.B. Beschädigungen oder Leckagen von Gebinden oder Rohrleitungen müssen die ausgetretenen Stoffe schnellstmöglich entfernt bzw. gesichert werden, um das Bilden einer explosionsfähigen Atmosphäre zu verhindern.

Eine weitere Maßnahme im organisatorischen Explosionsschutz ist die *Koordinierungspflicht*. Sie besagt, dass wenn an einem Arbeitsplatz oder in unmittelbarer Nähe (z.B. benachbarte Räume) zu einander unabhängige Personen oder Arbeitsgruppen tätig sind und sich diese eventuell gegenseitig gefährden könnten, muss eine Person bestimmt werden die für die sicherheitstechnische Koordination zuständig ist. Sie ist für die Information über mögliche Gefahren, die zu treffenden Schutzmaßnahmen und Einhaltung der Maßnahmen verantwortlich, dazu darf sie die dafür eventuell notwendigen Weisungen erteilen. Im Explosionsschutzdokument sind über das Ziel, die Maßnahmen und die Bedingungen der Durchführung dieser Koordinierung genaue Angaben zu machen.

2.3 Adsorption

Adsorption bezeichnet die Anlagerung von Stoffen aus der Gasphase oder Flüssigphase an der Oberfläche eines Feststoffes. Oder anders betrachtet, die Anreicherung an der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen.

Bei der Kinetik der Adsorption wird den Bereich des Stofftransportes und den Bereich des Wärmetransportes unterteilt.

Der Stofftransport lässt sich in vier Schritte unterteilen (**Abbildung 18**) [17]:

- 1→2: konvektiver bzw. diffusiver Transport in der Fluidphase (wird nicht der Adsorptionskinetik zugerechnet)
- 2→3: Stofftransport durch die den Partikel umgebende Grenzschicht
- 3→4: Stofftransport in den Poren des Partikels
- 4: Adsorption

Die Wärmetransportkinetik wird in drei Schritte unterteilt (**Abbildung 18**) [17]:

- 4→5: Energietransport im Partikel
- 5→6: Energietransport durch die den Partikel umgebende Grenzschicht
- 6→7: Wärmetransport der Fluidphase

In den Meisten Fällen ist die Diffusion in den Poren oder in der Grenzschicht der limitierende Schritt.

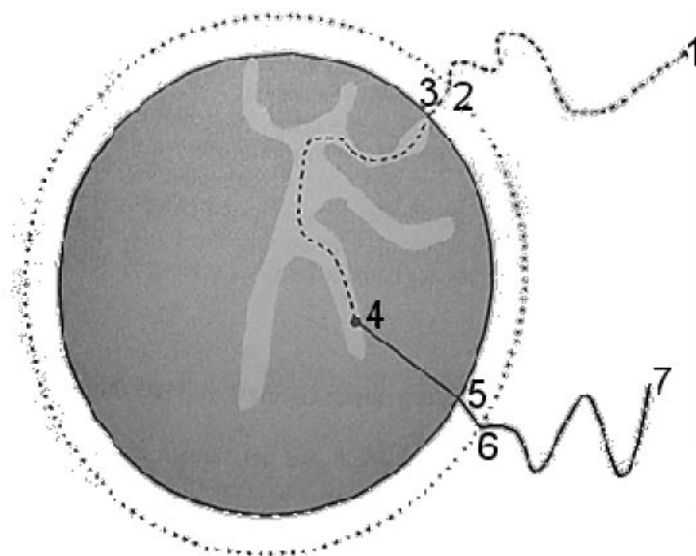


Abbildung 18: schematischer Ablauf der Adsorption [17]

In **Abbildung 19** ist die Benennung aller an einer Adsorption beteiligten Komponenten ersichtlich. So wird die freie Gas- bzw. Flüssigphase als Adsorptiv bezeichnet, während die an der Oberfläche gebundenen Gas- bzw. Flüssigkeitsmoleküle als Adsorbat bezeichnet werden. Der Feststoff der die Oberfläche für die Anlagerung zur Verfügung stellt trägt die Bezeichnung Adsorbens.

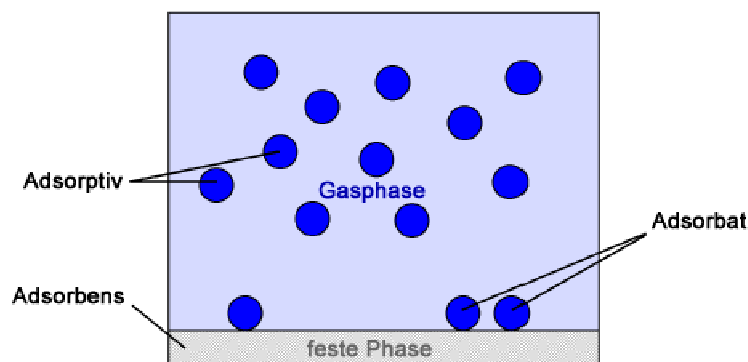


Abbildung 19: Benennung der teilnehmenden Komponenten an einer Adsorption [18]

Das Maß für die Adsorption an einer Oberfläche ist der Bedeckungsgrad θ , **Formel (1)** definiert diesen [19]:

$$\theta = \frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen}}{\text{Anzahl der vorhandenen Adsorptionsstellen}} \quad (1)$$

Allgemein wird die Adsorption nach der Art der Bindung eines Adsorbats, bereits an der Oberfläche angelagerte Stoff, an die Oberfläche in die zwei Bereiche Physisorption und Chemisorption unterteilt.

Bei der *Physisorption* erfolgt die Bindung an die Oberfläche mittels Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind zwar schwach, haben aber eine große Reichweite. Die Adsorptionseenthalpie eines Teilchens liegt bei der Physisorption in der Größenordnung der Kondensationseenthalpie. Diese Wärmemengen kann das Adsorbens aufnehmen. Die Wärmemenge die bei der Adsorption freigesetzt wird, kann bestimmt werden, indem die Temperaturerhöhung einer Probe mit bekannter Wärmekapazität während der Adsorption gemessen wird. Typische Werte für Adsorptionseenthalpien liegen bei etwa 20 kJ/mol.

Bei der *Chemisorption* werden die Teilchen meist mittels kovalenter Bindung an den Feststoff gebunden. Die Adsorptionenthalpie bei der Chemisorption ist deutlich höher als bei der Physisorption. Typische Werte liegen bei etwa 200 kJ/mol. Durch die chemische Reaktion der Gas- bzw. Flüssigkeitsmoleküle mit den Oberflächenatomen des Feststoffes werden die Moleküle „zerstört“.

2.3.1 Adsorptionsisothermen

Adsorptiv und Adsorbat stehen in einem dynamischen Gleichgewicht. Wobei der Partialdruck des Adsorptivs den Bedeckungsgrad an der Oberfläche bestimmt. Die Darstellung des Bedeckungsgrades als Funktion des Druckes bei konstanter Temperatur wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet [19]. In den folgenden Unterkapiteln werden die gängigen Isothermen kurz erläutert.

Die verschiedenen Isothermen stimmen alle nur über einen eingeschränkten Temperaturbereich mit den dazugehörigen Experimenten überein. Wenn die Parameter der für die Adsorption gültigen Isotherme bekannt sind, lässt sich der Bedeckungsgrad für verschiedene Bedingungen in den meisten Fällen ausreichend genau vorhersagen.

2.3.1.1 Langmuir-Isotherme

Die Langmuir-Isotherme beruht auf folgenden Annahmen [19]:

- An der Oberfläche bildet sich höchstens eine Monoschicht an adsorbierten Molekülen aus
- Die Oberfläche ist einheitlich – d.h. alle Bindungsstellen sind gleich
- Es gibt keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen – d.h. die Besetzung einer Stelle beeinflusst nicht die Fähigkeit einer benachbarten Stelle ein Molekül aufzunehmen.

Laut **Formel (2)** ist die Geschwindigkeit der Adsorption festgelegt. Die Änderung des Bedeckungsgrades ist proportional zum Partialdruck p des Adsorptivs und zu Anzahl an freier Bindungsstellen an der Oberfläche ($N(1 - \theta)$). Wobei k_{ad} die Geschwindigkeitskonstante für die Adsorption darstellt.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ad} \cdot p \cdot N \cdot (1 - \theta) \quad (2)$$

Laut **Formel (3)** ist die Geschwindigkeit der Desorption festgelegt. Die Änderung des Bedeckungsgrades durch Desorption ist proportional zur Anzahl der adsorbierten Teilchen an der Oberfläche ($N \cdot \theta$). k_{de} stellt die Geschwindigkeitskonstante für die Desorption dar.

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_{de} \cdot N \cdot \theta \quad (3)$$

Im Gleichgewicht entspricht die Geschwindigkeiten für die Adsorption (**Formel (2)**) jener der Desorption (**Formel (3)**). Durch Gleichsetzen und nach dem Bedeckungsgrad auflösen berechnet sich die Langmuir-Isotherme (**Formel (4)**) [19].

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \text{ mit } K = \frac{k_{ad}}{k_{de}} \quad (4)$$

2.3.1.2 BET-Isotherme

Die BET-Isotherme berücksichtigt eine Mehrschichtenadsorption.

$$\frac{V}{V_{Mono}} = \frac{c \cdot z}{(1 - z) \cdot \{1 - (1 - c) \cdot z\}} \text{ mit } z = \frac{p}{p^*} \quad (5)$$

V bezeichnet das Volumen der adsorbierten Moleküle und V_{Mono} das Volumen, das der adsorbierten Monoschicht entspricht. Mit p^* geht der Dampfdruck über einer Adsorbatschicht, die mehr als eine Moleküllage dick ist, in die **Formel (5)** ein. **Formel (6)** definiert den Koeffizienten c , dieser nimmt zu, wenn die Desorptionenthalpie $\Delta_{de}H^\ominus$ groß gegenüber der Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H^\ominus$ des flüssigen Adsorbats ist.

$$c = e^{\left(\frac{\Delta_{de}H^\ominus - \Delta_v H^\ominus}{R \cdot T}\right)} \quad (6)$$

Wenn sich für den Koeffizienten c große Werte ergeben, vereinfacht sich die BET-Isotherme nach **Formel (7)**:

$$\frac{V}{V_{Mono}} = \frac{1}{(1 - z)} \quad (7)$$

2.3.1.3 Freundlich-Isotherme

Die Freundlich-Isotherme (nach **Formel (8)**) basiert auf einem logarithmischen Zusammenhang von Adsorptionseenthalpie und Bedeckungsgrad:

$$\theta = c_1 \cdot p^{\frac{1}{c_2}} \quad (8)$$

Wobei c_1 und c_2 in **Formel (8)** Konstanten sind.

2.3.1.4 Temkin-Isotherme

Die Temkin-Isotherme (nach **Formel (9)**) geht von einem linearen Zusammenhang von Adsorptionseenthalpie und Bedeckungsgrad aus.

$$\theta = c_1 \cdot \ln c_2 \cdot p \quad (9)$$

Wobei c_1 und c_2 in **Formel (9)** Konstanten sind.

2.3.2 Einsatzgebiete für Adsorption

Die Adsorption wird in vielen Bereichen der Technik angewandt, es folgen einige Einsatzgebiete als Beispiele. Die hier angeführten Verfahren stellen keinen Anspruch auf eine vollständige Auflistung dar. Außerdem soll auf die vorherrschenden Prozessbedingungen eingegangen werden, um später einen Vergleich mit den Versuchsbedingungen, die in dieser Arbeit gewählten Parametern, herstellen zu können. Die

am öftesten eingesetzten Materialien als Adsorbens sind Aktivkohle, Silikagel und Zeolithe. Da im Zuge dieser Arbeit Zeolithe als Adsorptionsmittel eingesetzt wird, geht Kapitel „2.5 - Zeolithe“ gesondert auf diese ein.

Folgende Anforderungen werden an Adsorptionsmaterialien gestellt [20]:

Selektivität: Das gewünschte Adsorptiv wird bevorzugt abgeschieden.

Langlebigkeit: Die Beladungskapazität soll nach mehreren Be- und Entladezyklen nicht oder nur gering sinken.

Inertheit: Das Adsorptionsmittel soll keine unerwünschten Reaktionen mit dem Adsorptiv eingehen.

Einfaches Handling: Das Adsorptionsmittel soll einfach zu transportieren sein.

Beständigkeit: Das Adsorptionsmittel muss gegen die Umgebung chemisch beständig, in Bezug auf Temperaturwechsel thermisch beständig und eine minimale mechanische Festigkeit aufweisen, um Abrieb und hohen Drücken zu widerstehen.

Beladungskapazität: Das Adsorbens soll große Mengen an Adsorptiv aufnehmen

Abgasreinigung bei Müllverbrennungsanlagen.

In der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen finden als Adsorptionsmittel vor allem Aktivkohlefilter Anwendung. Wie in **Abbildung 20** ersichtlich ist, wird der Aktivkohlefilter direkt vor dem Kamin ausgeführt, um sicher zu stellen, dass die eventuell letzten verbliebenen Schadstoffe wie Schwermetalle Dioxine und Furane sicher entfernt werden [21], [17].

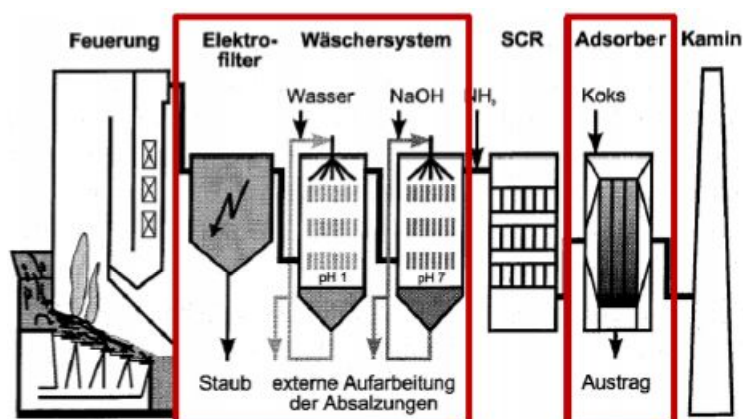


Abbildung 20: Schema einer Rauchgasreinigung anhand einer Abfallverbrennungsanlage [21]

Entfernung von Luftfeuchte

Um die Luftfeuchtigkeit in einem Gefäß zu entfernen, werden gerne hygroskopische Stoffe verwendet. Breite Anwendung findet dabei Silikagel. Als Beispiel sei hier der Exsikkator im Laboralltag genannt, in dem eine Probe nach dem sie aus dem Trockenschrank entnommen wurde auf Raumtemperatur abkühlen kann, ohne dass sie wieder Wasser aus der Umgebungsluft aufnimmt. Dem Adsorptionsmittel wird dabei meist ein Indikatorstoff beigemischt der sich bei zunehmender Wasserbeladung verfärbt, wie in **Abbildung 21** erkennbar. Ist das Silikagel mit Wasser beladen, muss es regeneriert werden (siehe dazu Kapitel „2.4 - Desorption“).



Abbildung 21: Exsikkator in zwei Größen mit beladenem Adsorptionsmittel

2.4 Desorption

Der Vorgang, der der Adsorption entgegen läuft, wird Desorption genannt. Das heißt es werden an der Oberfläche eines Feststoffes anhaftende Moleküle abgelöst und an das umgebende Medium abgegeben. Die Desorption stellt in vielen technischen Anwendungen den kostenbestimmenden Verfahrensschritt dar [17].

Die verschiedenen Desorptionsverfahren beruhen alle auf dem Prinzip von LeChatelier, dem Prinzip des kleinsten Zwanges. Dies bedeutet, dass durch aufbringen eines äußeren Zwanges das thermodynamische Gleichgewicht zwischen der Beladung des Adsorbens und die Konzentration des Adsorptives in der fluiden Phase in die gewünschte Richtung verschoben werden kann [17].

Die Adsorption läuft bei niedrigen Temperaturen, hohen Drücken und hohen Konzentrationen des Adsorptives bevorzugt ab. So lassen sich für die Desorption drei mögliche Vorgehensweisen erkennen [17]:

- Erhöhung der Temperatur (englisch: Temperature Swing Adsorption → TSA)
- Absenken des Druckes (englisch: Pressure Swing Adsorption → PSA)
- Die Zusammensetzung der fluiden Phase ändern (englisch: Composition Swing Adsorption → CSA)

Da für die Versuche, die im Zuge dieser Arbeit durchgeführt werden, die Desorption durch Erhöhung der Temperatur realisiert wird, um einen Temperaturanstieg bei einer Explosion nachzustellen, wird in diesem Kapitel nur auf die TSA eingegangen.

2.4.1 Temperaturwechsel-Desorption (TSA)

Die TSA gilt als das Standardverfahren zur Regeneration von Adsorber-Festbetten mit einer hohen Adsorptionseenthalpie. Diese tritt häufig bei Trocknungsprozessen und Verfahren zur Abgasreinigung auf [17].

Abbildung 22 zeigt schematisch wie bei einem mit Wasser beladenem Adsorptionsmittel bei Wärmeeinwirkung Wasserdampf desorbiert wird. Zur Desorption kommt es wenn die aufgenommene Wärmemenge mindestens der Adsorptionseenthalpie entspricht.

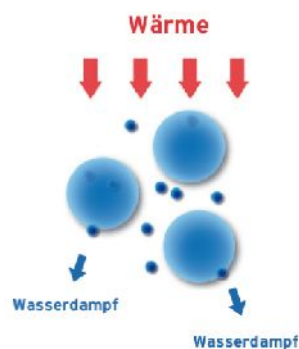


Abbildung 22: Schematische Darstellung einer Desorption [2]

Dabei ist zu beachten, dass die aufgenommene Wärmeenergie zum einen von dem Adsorbat verwendet werden kann um auf der Adsorbensoberfläche den Bindungsplatz zu wechseln ($E_{\text{MIG.}}$) und zum anderen um die Oberfläche ganz zu verlassen ($E_{\text{DES.}}$) und zu desorbieren (siehe **Abbildung 23**).

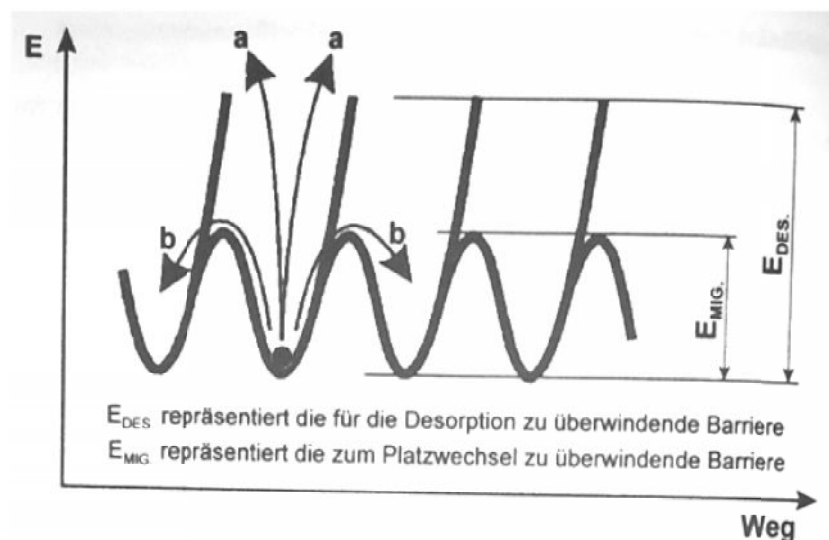


Abbildung 23: Potentialdiagramm für die Bewegung adsorbierter Moleküle im Potentialfeld des Adsorbens [22]

Die Wärmezufuhr kann bei der TSA allgemein auf folgende Arten erfolgen [17]:

- Spülen mit heißem Inertgas
- Spülen mit Wasserdampf
- Heizen durch Heizelemente
- Einleitung von elektrischem Strom
- Bestrahlung mit Mikrowellen
- Bestrahlung mit Infrarotstrahlen

Bei den Versuchen die im Zuge dieser Arbeit durchgeführt werden, wird das beladene Adsorptionsmittel schnell in einen beheizten Ofenraum eingebracht. Dies entspricht zum einen dem Spülen mit Inertgas, beim Umleren vom Aufgabeschieber in den Waagenkorb und zum anderen dem Heizen mit Heizelementen, den heißen Innenwänden des Ofens.

2.4.2 typisches Einsatzgebiet für Desorption

Die Desorption wird ebenso wie die Adsorption in vielen Bereichen der Technik angewandt. Dies liegt daran, dass Desorptionsprozesse oft als Reinigungs- bzw. Regenerationsstufen für beladene Adsorptionsmedien genutzt werden. Wie auch im Kapitel „2.3.2 - Einsatzgebiete für Adsorption“ soll das hier angeführte Einsatzgebiet nur als Beispiel dienen. Dabei geht dieses Kapitel, analog zu Kapitel „2.3.2 - Einsatzgebiete für Adsorption“, auf herrschenden Prozessbedingungen ein, um später einen Vergleich mit den in dieser Arbeit gewählten Versuchsbedingungen, herstellen zu können.

Regeneration von Adsorptionsmittel

Der Festbettadsorber ist der meistgebaute Adsorbentyp. Das Adsorptionsmittel liegt als Schüttung auf einem Stützboden und wird vom zu reinigendem/trennendem Gasgemisch durchströmt. Die Regeneration erfolgt meist im Gegenstrom zur Adsorption. Auf diese Weise ist kein kontinuierlicher Betrieb möglich, deshalb werden in der Praxis zwei oder mehr Adsorber parallel geschaltet (d.h. während z.B. ein Adsorber beladen wird, regeneriert der zweite Adsorber) um einen „quasi-kontinuierlichen“ Betrieb zu realisieren [20], [17]. In **Abbildung 24** ist eine Adsorborschaltung für „quasi-kontinuierlichen“ Betrieb dargestellt, zwischen Adsorption und Regeneration wird mittels der Ventilstellungen umgeschaltet.

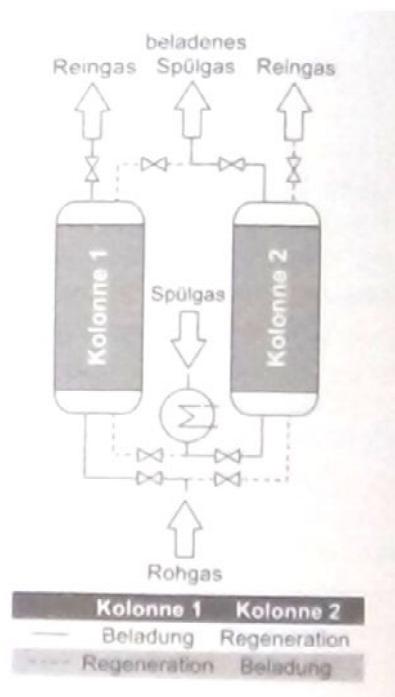


Abbildung 24: Parallele Adsorber – Regenerationsschaltung für einen „quasi-kontinuierlichen“ Betrieb [20]

Die Temperaturbedingungen bei der Desorption liegen meist im Bereich zwischen 100 – 200 °C in einigen Anwendungsfällen werden Temperaturen bis ca. 300 °C erreicht. Die Desorptionsdauer liegt meist im Stundenbereich [3], [17].

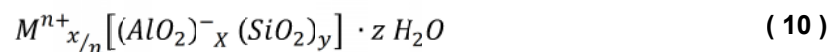
2.5 Zeolithe

Als Zeolithe werden kristalline Alumosilikate bezeichnet, die in zahlreichen Formen in der Natur vorkommen bzw. synthetisch hergestellt werden.

2.5.1 Chemischer Aufbau und physikalische Eigenschaften

Im Moment können mehr als 200-300 verschiedene Typen von Zeolithen synthetisch hergestellt werden, ca. 40 natürliche sind bekannt [17]. Beispiele für Zeolithe sind in **Tabelle 3** aufgelistet.

Die chemische Zusammensetzung von Zeolithen ist in **Formel (10)** dargestellt:



- M steht für ein Kation; üblicherweise für ein Alkali- oder Erdalkalimetalle
- n gibt die Ladung des Kations M an; typischerweise ist beträgt es 1 oder 2
- z gibt die Anzahl der Wassermoleküle an, die vom Kristallgitter aufgenommen wurden
- y/x gibt das molare Verhältnis von SiO₂ zu AlO₂ in der Summenformel an und wird als Modul bezeichnet; Die Löwensteinregel* besagt, dass das Modul nicht kleiner als 1 sein darf.

*) es darf nicht zu einer Al-O-Al-Bindung kommen[17]

Tabelle 3: Beispiele für Zeolithe

Zeolith	Zusammensetzung der Elementarzelle
Zeolith A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
Zeolith X	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$
Zeolith Y	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$
Zeolith L	$\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$
Mordenit	$\text{Na}_{8,7}[(\text{AlO}_2)_{8,7}(\text{SiO}_2)_{39,3}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
ZSM 5	$\text{Na}_{0,3}\text{H}_{3,8}[(\text{AlO}_2)_{4,1}(\text{SiO}_2)_{91,9}]$
ZSM 11	$\text{Na}_{0,1}\text{H}_{1,7}[(\text{AlO}_2)_{1,8}(\text{SiO}_2)_{94,2}]$

Bei der Darstellung zeolithischer Strukturen wird das SBU-Konzept angewandt (SBU-secondary building units oder sekundäre Baueinheiten). Es werden nur die Aluminium- und Siliziumionen dargestellt und die Sauerstoffatome befinden sich in der Mitte der Kantenlinien (siehe **Abbildung 25**) [17].

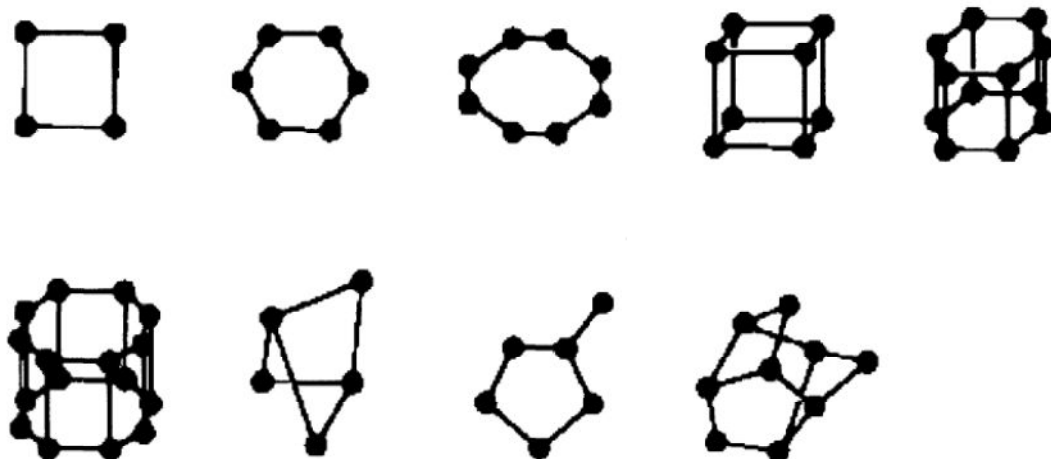


Abbildung 25: Darstellung verschiedener SBUs: unverzweigter Vierer-, Sechser- bzw. Achtereinfach- und -doppelringe, geschlossen verzweigter Vierer- bzw. Fünfering, offen verzweigter Fünfering [17]

Die Struktur von Zeolithen lässt sich oft auf verschiedene SBUs zurückführen. Die Sodalithstruktur (**Abbildung 26**) z.B. lässt sich auf acht Achtereinfach-SBUs zurückführen [17].

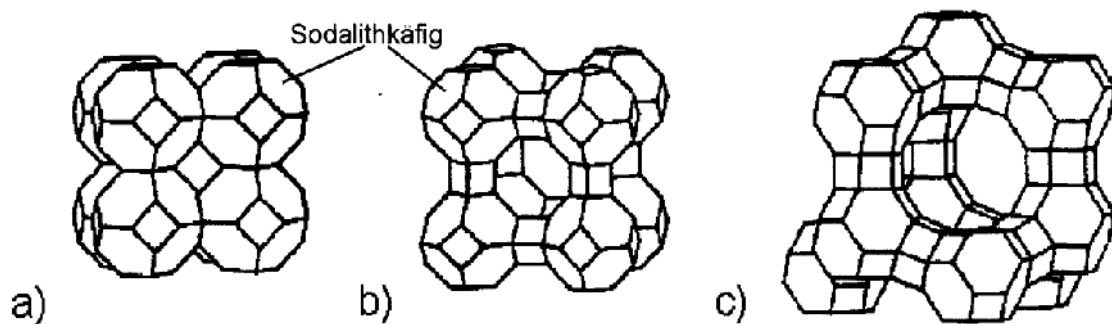


Abbildung 26: Darstellung der Struktur von Molekularsieben des Typs: a) SOD, b) LTA und c) FAU
[23]

Werden die entstehenden Polyeder miteinander kombiniert, so entstehen Hohlräume, die mit Fenstern verbunden sind. Diese Siebstruktur kann nur mehr von Molekülen mit ausreichend kleinem kinetischen Durchmesser durchquert werden. Diese Moleküle können in die Hohlräume vordringen und am Feststoff adsorbieren. Der Molekularsiebeffekt wird von der Größe der Fenster bestimmt und die Fenstergröße ist wiederum abhängig von der Anzahl der Al- und Si-Ionen in der SBU.

Zeolithe besitzen ein breites Einsatzspektrum. So werden sie auf Grund ihrer großen inneren Oberfläche und ihrer Kristallstruktur z.B. als Adsorptionsmittel, Molekularsieb, Ionenaustauscher oder als Zuschlagstoff in der Baustoffindustrie verwendet.

Adsorptionsmittel

Für den Einsatz als Adsorptionsmittel ist vor allem die hohe spezifische Oberfläche von Bedeutung, so kann ein Gramm Zeolith bis zu 1000 m² Oberfläche aufweisen [24]. Zeolithe werden bei der Anwendung in Adsorption/Desorption in einem Temperaturbereich bis ca. 300°C eingesetzt [17].

2.5.2 Verwendete Zeolithmaterialien

In dieser Arbeit wurde ein natürlicher Zeolith, ein Klinoptilolith, verwendet. Das Versuchsmaterial wurde von der Firma „Paltentaler Minerals GmbH“ bezogen, es wird dort unter dem Namen „inzeo“ verkauft. Für die Versuche wurden Zeolithe mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen verwendet. In **Tabelle 4** sind die verwendeten Zeolithmaterialien aufgelistet.

Tabelle 4: Verwendete Zeolithmaterialien

Produktname
inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14
inzeo duo 15/5 H4Y1 #08 04 14
inzeo duo 1-2,5 H4Y1 #09 07 15

3 Experimente

Im folgenden Kapitel wird die Herstellung der Versuchsproben, der Aufbau der Versuchsanlage, die Durchführung der Versuche und die Auswertung der Messergebnisse erklärt. Außerdem wird ein Auszug der Messdaten angeführt, welche dann im nächsten Kapitel (siehe Kapitel 4 - Interpretation der Ergebnisse) interpretiert werden.

3.1 Versuchsaufbau

An dieser Stelle soll der Aufbau der Anlage (**Abbildung 27**) erklärt werden. In den folgenden Unterkapiteln wird auf Besonderheiten bzw. Fehlerquellen einiger Anlagenteile eingegangen.

Für die Versuche steht am TPT der Montanuniversität Leoben eine thermogravimetrische Apparatur (TGA), die von der TU Graz übernommen wurde, zur Verfügung. Die TGA besteht grundlegend aus einem Muffelofen, in dem die Desorption erfolgt und aus einer Waage, die den Masseverlust der Zeolithschüttung erfasst.

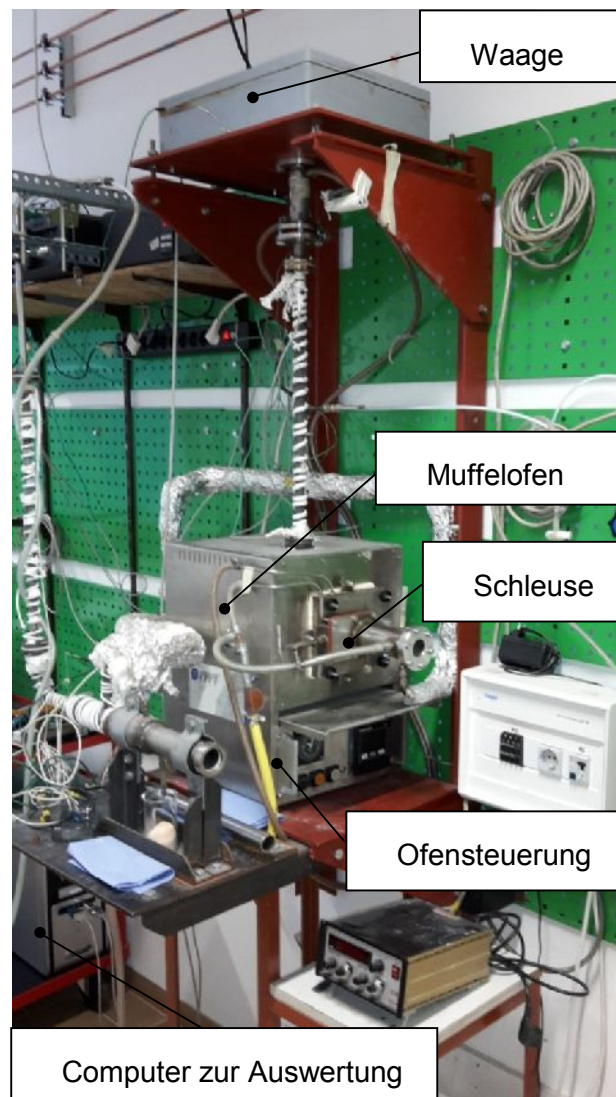


Abbildung 27: Bild der Versuchsanlage

3.1.1 Waage

Der Masseverlust der Zeolithschüttung während der Adsorption wird von einer Waage (**Abbildung 28**), die über dem Muffelofen angeordnet ist, gemessen. Die Waage der Firma „Sartorius“ vom Typ „L 420 P“ besitzt einen Messbereich von 0 bis 424 g bei einer Auflösung von 0,001 g.



Abbildung 28: Waage mit geöffnetem Deckel

Da erste Vorversuche, mit geöffnetem Deckel (**Abbildung 28**), gezeigt haben, dass die Umgebungsluft durch das Rohr mit dem die Waage mit dem Ofen verbunden ist strömt und damit zu Schwingungen des Waagenkorbes (vgl. mit Kapitel 3.1.2 Waagenkette und Waagenkorb) führt, musste das Gehäuse um die Waage gasdicht verschlossen werden (**Abbildung 29**). Schwingungen des Waagenkorbes konnten so verringert aber nicht ganz beseitigt werden.



Abbildung 29: Dichtung im Deckel

3.1.2 Waagenkette und Waagenkorb

An der Unterseite des Waagentellers ist an einem Haken eine Kette aus hitzebeständigem Draht angebracht. Ein Rohr führt die Kette bis in den Muffelofen. Am unteren Ende der Kette ist der Waagenkorb befestigt. Auf diesem Waagenkorb werden bei den Versuchen die Zeolithproben aufgegeben. Es ist unbedingt auf die senkrechte Ausrichtung des Rohres zu achten, damit die Kette nirgends am Rohr anliegt (**Abbildung 30**), da es dadurch zu erheblichen Messfehlern und zu nicht reproduzierbaren Versuchsergebnissen kommt.

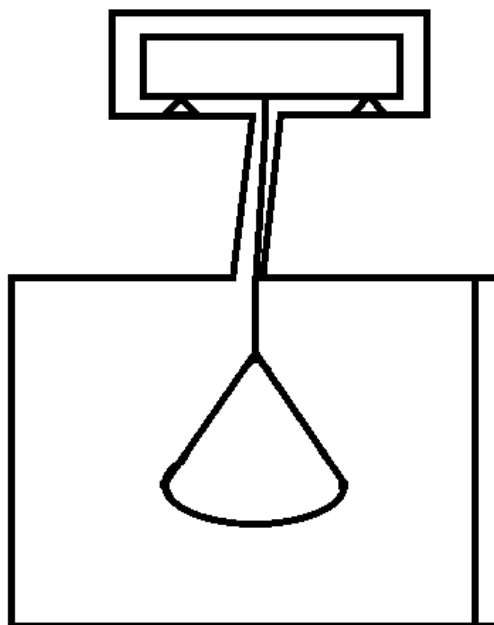


Abbildung 30: Nicht senkrechttes Rohr – Anliegen der Kette

Mit dem Verschließen des Waagengehäuses (vgl. mit Kapitel 3.1.1 Waage) konnten die Schwingungen des Korbes verringert werden, aber dennoch führt die Freisetzung des Wasserdampfes zu Schwingungen und damit zu fehlerbehafteten Messwerten. **Abbildung 31** stellt die Freisetzung von Wasserdampf und die Strömung zum Auslassrohr dar, die den Waagenkorb in Schwingung versetzt.

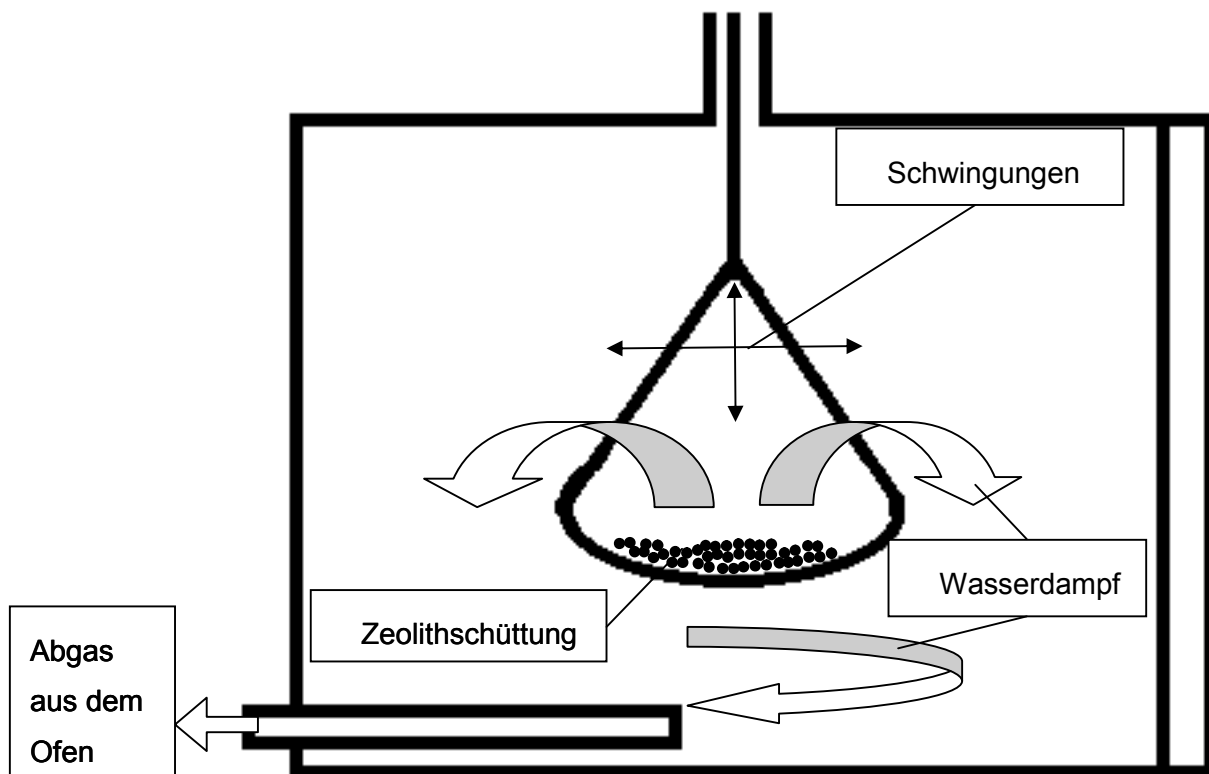


Abbildung 31: Skizze: Muffelofeninnenraum – Dampffreisetzung – Auftretenden von Schwingungen am Korb

3.1.3 Muffelofen

Der für die Desorptionsversuche zur Verfügung stehende Ofen der Firma *Linn High-Therm* vom Typ *VMK-S22* ist mit einer gasdichten Muffel ausgeführt. Die Muffel wird über Heizwendeln beheizt und ist in einer Isolierung aus Keramikfasern eingebettet. Der Muffelofen weist eine hohe thermische Trägheit auf und eignet sich deshalb für Versuche bei denen eine stationäre Betriebstemperatur erforderlich ist.

Der Innenraum der Muffel weist eine Größe von 100x90x140 mm (Breite x Höhe x Tiefe) auf. Über ein Rohr (\varnothing 8 mm x 1 mm) an der Rückseite der Muffel gelangen die Gase an die Umgebung. Da dieser Ofen auch für Pyrolyseversuche Verwendung findet, ist ein auffangen und analysieren der Abgase auch möglich. Auf der Vorderseite befindet sich ein

Wassergekühlter Flansch, auf dem die Probenschleuse angebracht ist. Diese Schleuse schließt den Ofen nach vorne gasdicht ab.

Die höchstzulässige Betriebstemperatur beträgt 1100 °C und die Heizleistung 1100 W. Es kann ein Rampenbetrieb mit konstanter Aufheizrate oder eine konstante Betriebstemperatur gefahren werden. Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde der Ofen bei einer konstanten Temperatur von 850 °C betrieben.

Für die Regelung der Ofentemperatur findet ein Regler der Firma „Eurotherm“ vom Typ „815“ Verwendung. Der Regler ist mit einem der drei Thermoelemente, die sich im Innenraum befinden verbunden.

Abbildung 32 zeigt im oberen Teil des Bildes, den auf Betriebstemperatur aufgeheizten Ofen mit offenem Schleusenschieber und unteren Teil den Regler.

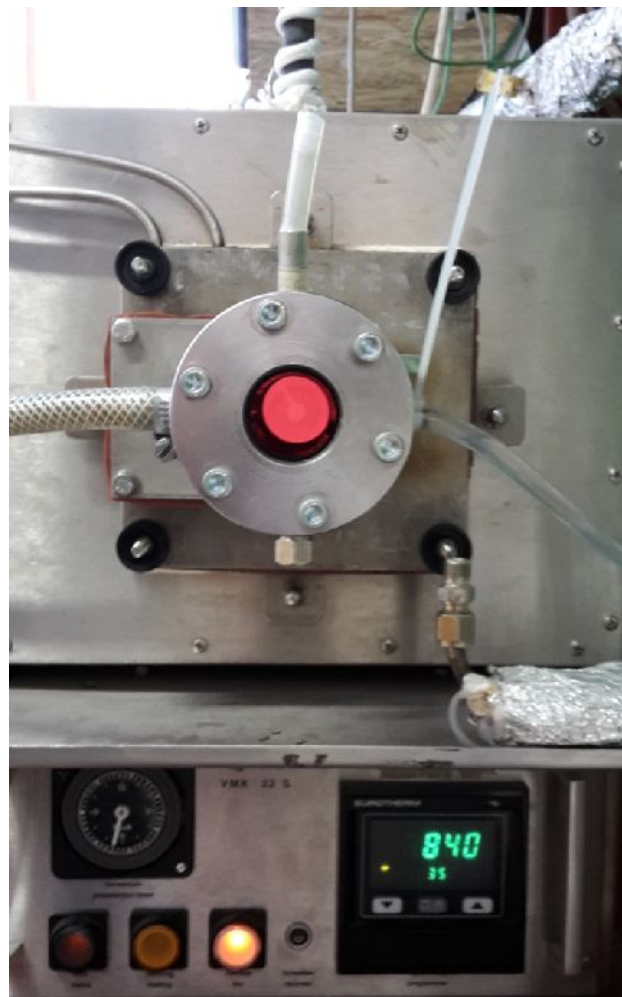


Abbildung 32: Aufgeheizter Ofen mit geöffnetem Schieber

Der Ofeninnenraum könnte mit einem Inertgas gespült werden, darauf wird bei den Versuchen die im Zuge dieser Arbeit durchgeführt werden aber verzichtet.

3.1.4 Probenschleuse

Die Probenschleuse dient dazu, die Probe in den Muffelofen einzubringen ohne dass Umgebungsluft in den Ofen eindringen kann. Dies wird erreicht indem die Schleuse mit einer Gummidichtung ausgestattet ist deren Innendurchmesser dem Außendurchmesser des Probenschiebers entspricht. Die Schleuse könnte sowie der Ofen mit einem Inertgas gespült werden, darauf wird aber verzichtet. Die Probenschleuse verfügt über eine mantelseitige Wasserkühlung, die dafür sorgt dass sich die Probe nicht in der Schleuse, also vor Erreichen des Ofenraumes erwärmt. **Abbildung 33** zeigt die Schleuse mit den Anschlüssen für Kühlwasser und Inertgaszuführung.

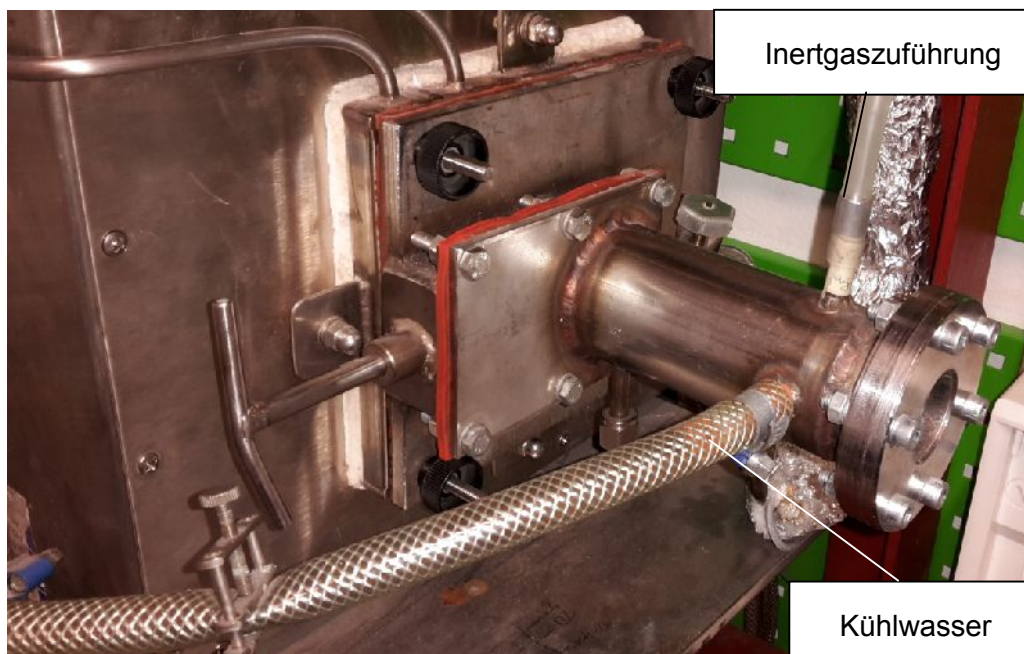


Abbildung 33: Probenschleuse mit Kühlung

3.1.5 Aufgabeschieber

Mit dem Aufgabeschieber wird die Probe in den Ofenraum eingeführt. Um feinkörnige Zeolithe untersuchen zu können wurde an einen bestehenden Schieber, der für Pyrolyseversuche verwendet wurde, ein Keramikschißchen angebracht (siehe **Abbildung 35**). Es muss beachtet werden, dass mit dem Aufgabeschieber nur eine begrenzte Menge an Probenmaterial aufgebracht werden kann.



Abbildung 34: Keramikschißchen für die Probenaufnahme

3.1.6 Computer + Software

Die Aufzeichnung der Messwerte erfolgt auf einem im Labor zur Verfügung stehendem Computer. Zur Erfassung der Messwerte wird die Software „DasyLab 7.0“ verwendet. Die Daten werden in ASC-Dateien gespeichert und werden dann in der Software *Microsoft - Excel* eingelesen und ausgewertet.

3.2 Probenvorbereitung

Da der Zeolith vor der Probenherstellung nicht getrocknet wird, sondern im Lieferzustand zu Proben verarbeitet wird, kann eine eventuell bereits vorhandene Wasserbeladung nicht ausgeschlossen werden. Die Wasserbeladung wird aus den Messdaten, die während des Versuchs gemessen werden, rückgerechnet. So erhält man die für Explosionsbedingungen „nutzbare Beladung“, die sich, in einer für die den Explosionsschutz akzeptablen Zeitspanne, freisetzen lässt. Als akzeptable Zeitspanne sei angemerkt, dass Sorptionsvorgänge oft

Stunden benötigen bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, aber eine Explosion, wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, nach der Zündung in den meisten Fällen weniger als 100 ms benötigt um das Temperaturmaximum zu erreichen.

Um die Proben für die Versuche herzustellen wird der Zeolith mit der für den jeweiligen Versuch gewünschten Menge Wasser vermischt und durch schütteln in Bewegung gehalten für eine optimale Durchmischung. **Tabelle 5** listet die hergestellten Proben auf.

Tabelle 5: Übersicht über die hergestellten Proben

Probennr.	Zeolith (Produktname)	Masse – Zeolith [g]	Masse– Wasser [g]
1	inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14	5	2,5
2	inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14	5	1
3	inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14	5	2
4	inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14	7	0
5	inzeo duo 15/5 H4Y1 #08 04 14	7	0
6	inzeo duo 15/5 H4Y1 #08 04 14	5	2,6
7	inzeo duo 15/5 H4Y1 #08 04 14	7,6	1,5
8*	inzeo duo 1-2,5 H4Y1 #09 07 15	-	-

*) Bei Probennummer acht wurde ein beladener Zeolith aus einem anderen Versuch (durchgeführt am TPT) zu Vergleichszwecken verwendet

3.3 Versuchsdurchführung

Zu Beginn muss der Ofen auf die Versuchstemperatur aufgeheizt werden, dies nimmt ca. zwei Stunden in Anspruch. Dabei ist es wichtig vorher die Kühlung für die Schleuse und das Rohr zu aktivieren, um eine Beschädigung der Dichtungen zu verhindern. Mit Erreichen der Versuchstemperatur beginnt die Messdatenaufzeichnung. Als stationäre Versuchstemperatur ist für alle Versuche 850 °C gewählt worden.

Das Keramikschiffchen des Aufgabeschiebers wird mit der zu untersuchenden Probe befüllt (**Abbildung 35**).



Abbildung 35: Probe am Schiffchen bereit zur Aufgabe

Dann wird die Lanze in die Schleuse eingeführt (**Abbildung 36**).



Abbildung 36: Schleuse mit eingestecktem Aufgabeschieber

Sobald die Tür (Schieber zwischen Muffelofen und Schleuse) geöffnet ist muss der Aufgabeschieber schnell eingeführt und um 180 ° gedreht werden (**Abbildung 37**). Dadurch wird der Zeolith auf den Waagenkorb geleert. Am Computerbildschirm ist ein sprunghafter Anstieg der Masse zu beobachten.

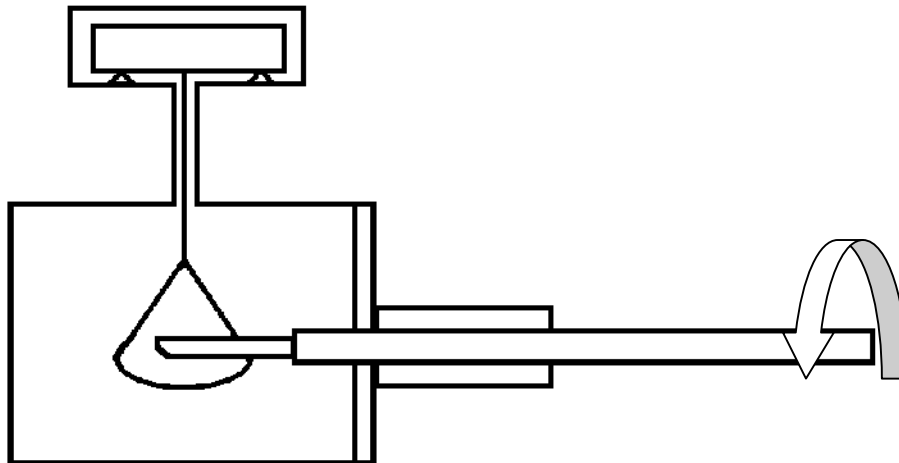


Abbildung 37: Umleeren des Probenmaterials von dem Aufgabeschieber auf den Waagenkorb

Nach dem Umleeren kann der Aufgabeschieber aus dem Muffelofen heraus gezogen und die Ofentür geschlossen werden. Die Software zeichnet den Masseverlust während des Trocknungsvorgangs auf. Bei unveränderter Masse über längeren Zeitraum kann der Versuch beendet werden. Es wurden mehrere Versuche durchgeführt bevor der Ofen heruntergefahren und der Waagenkorb ausgeleert bzw. gesäubert wurde. Um nach einem Versuch direkt einen neuen zu starten muss über die Software einfach eine neue Versuchsaufzeichnung gestartet werden.

3.4 Messdatenerfassung – Vorgehensweise bei der Auswertung

Nachdem dem Einlesen der Daten in *Excel* werden die Messwerte auf den Bereich eingegrenzt, der für die Auswertung wichtig ist. Das bedeutet alle Messpunkte vor der Aufgabe der Probe und alle Messpunkte nachdem die Waage einen konstanten Wert erreicht hat werden aussortiert (vergleiche **Abbildung 38** mit **Abbildung 39**). Bei einigen Versuchen ist es notwendig Messwerte vor Erreichen eines konstanten Wertes des Waagensignals aus der Auswertung zu entfernen, da Schwingungen um diesen Endwert die Auswertung zusätzlich erschweren würden.

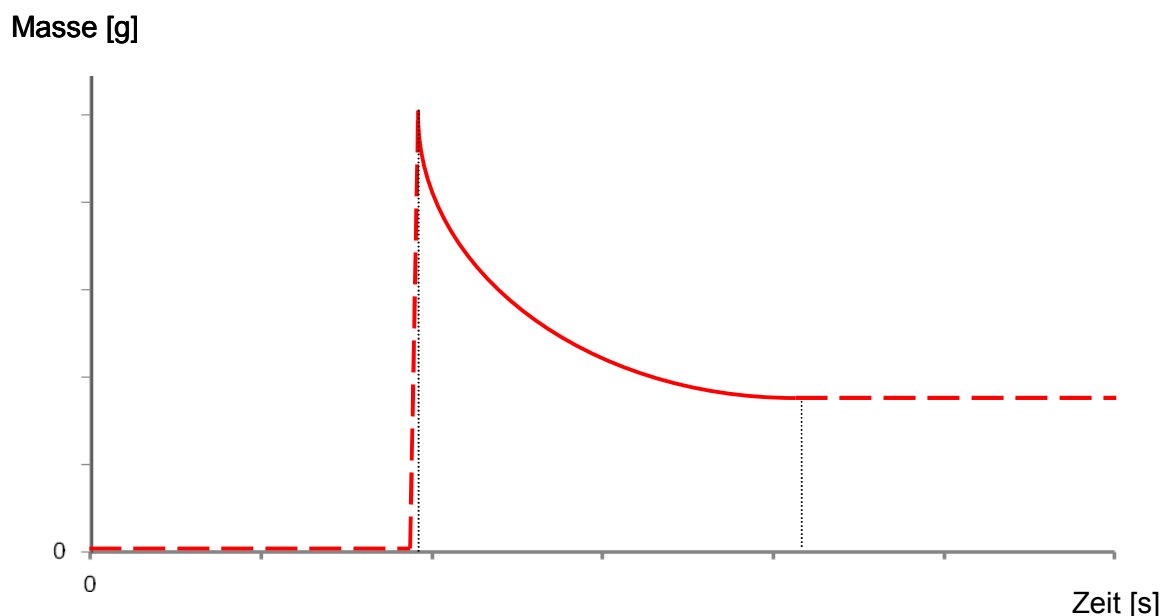


Abbildung 38: Schematische Darstellung einer gesamten Messaufzeichnung

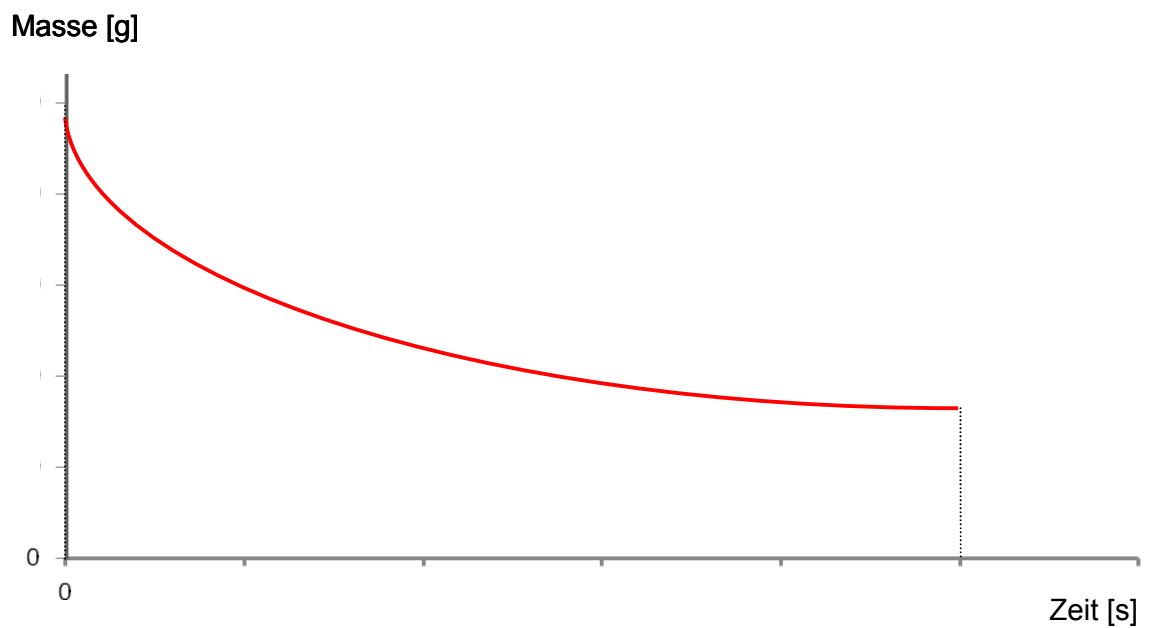


Abbildung 39: Schematische Darstellung der für die Auswertung interessanten Messpunkte (gestrichelter Bereich aus **Abbildung 38** wird entfernt)

Auf Grund von Ausreißern bilden die Messwerte keine glatte Kurve wie in den beiden vorangegangenen Abbildungen dargestellt. Diese Ausreißer sind auf die Messapparatur zurückzuführen und werden gefiltert (**Abbildung 40**).

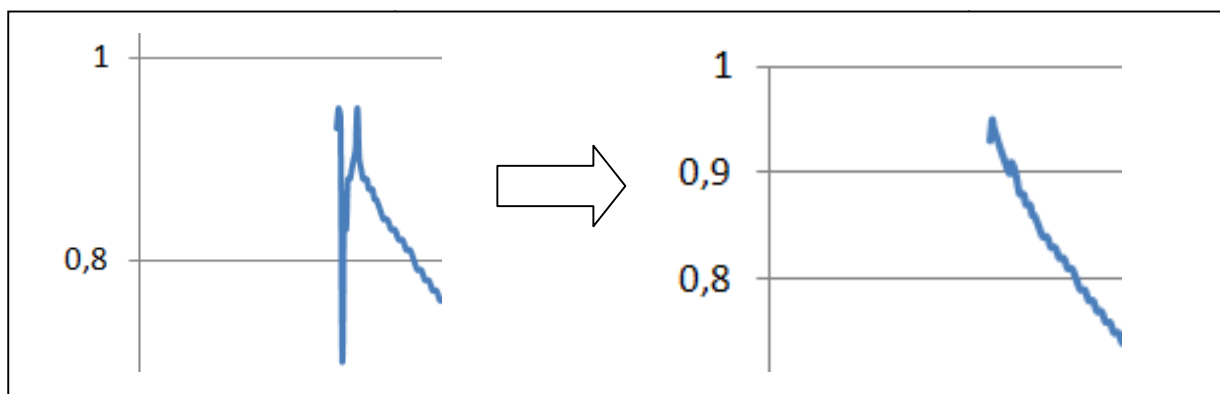


Abbildung 40: Ausreißer aussortieren (Ausschnitt aus Messverlauf – Versuch mit Probe 6 – 850 °C; inzeo duo 15/5 H4Y1 #08 04 14)

Schwingungen um den idealen Kurvenverlauf (als Bsp. siehe **Abbildung 41**) treten bei den Messungen auf. Mögliche Gründe für dieses Verhalten versucht Kapitel 4.3 - Turbulenz in der Schüttung durch Wasserdampffreisetzung zu erläutern.

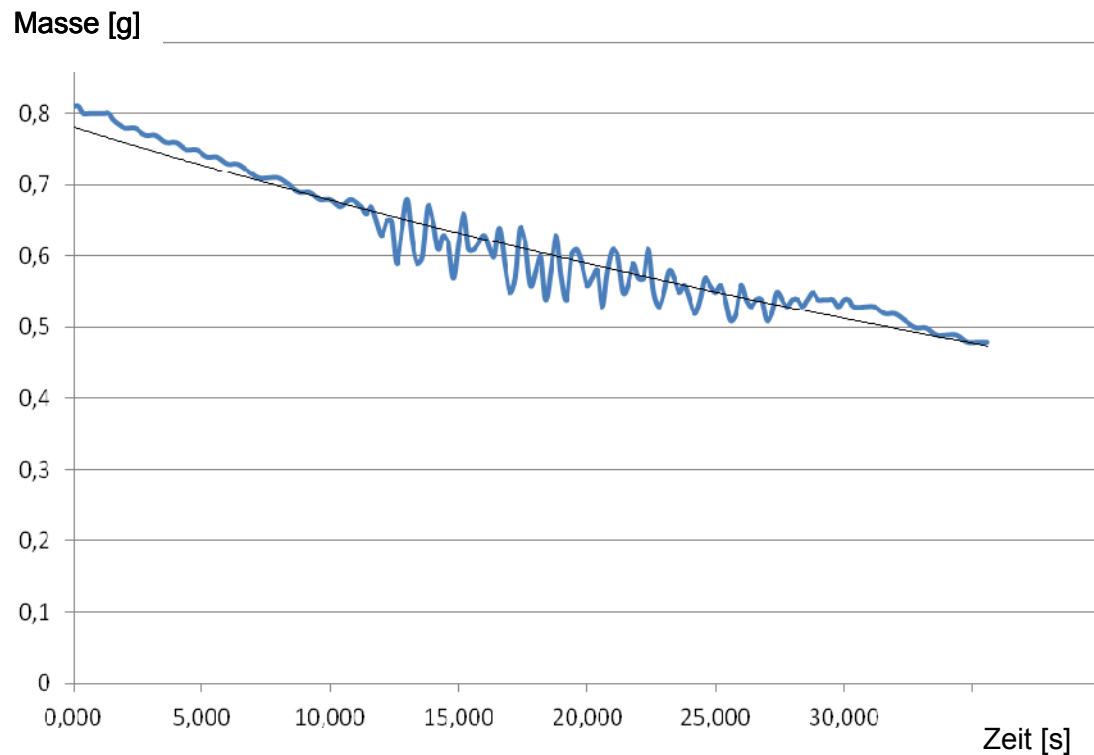


Abbildung 41: Schwingungen um den idealen Verlauf (Messverlauf – Versuch mit Probe 2 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14)

3.5 Ergebnisse der Messungen

An dieser Stelle soll ein Überblick über die Messergebnisse dargestellt werden. Auf Grund des Umfangs der Versuche sind weitere Abbildungen im Anhang einzusehen (siehe Kapitel 7 - Anhang).

Die Diagramme auf den folgenden Seiten, in **Abbildung 42** bis **Abbildung 45**, zeigen die Trocknungsverläufe der Zeolithproben.

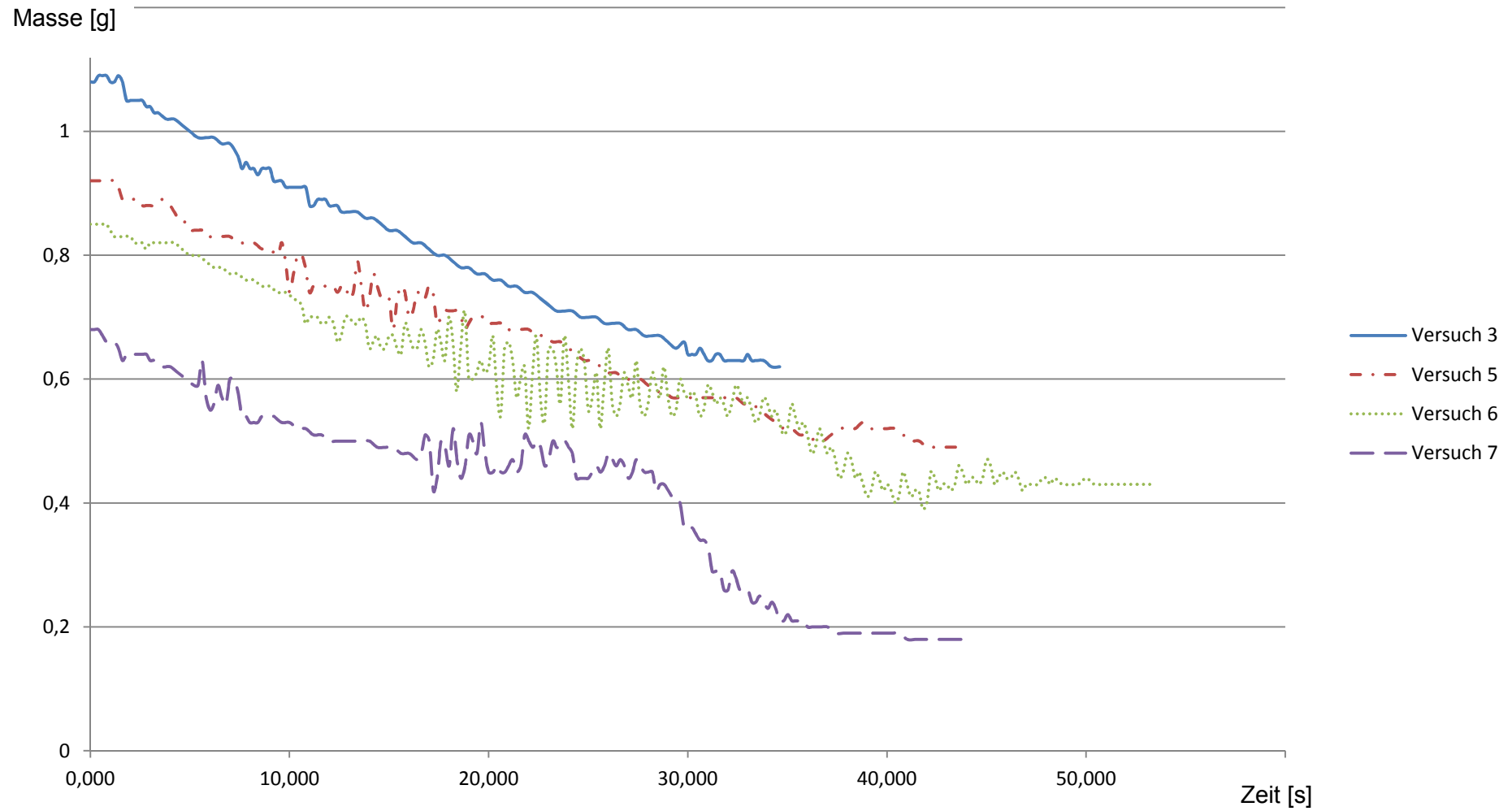


Abbildung 42: Probe 1 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14

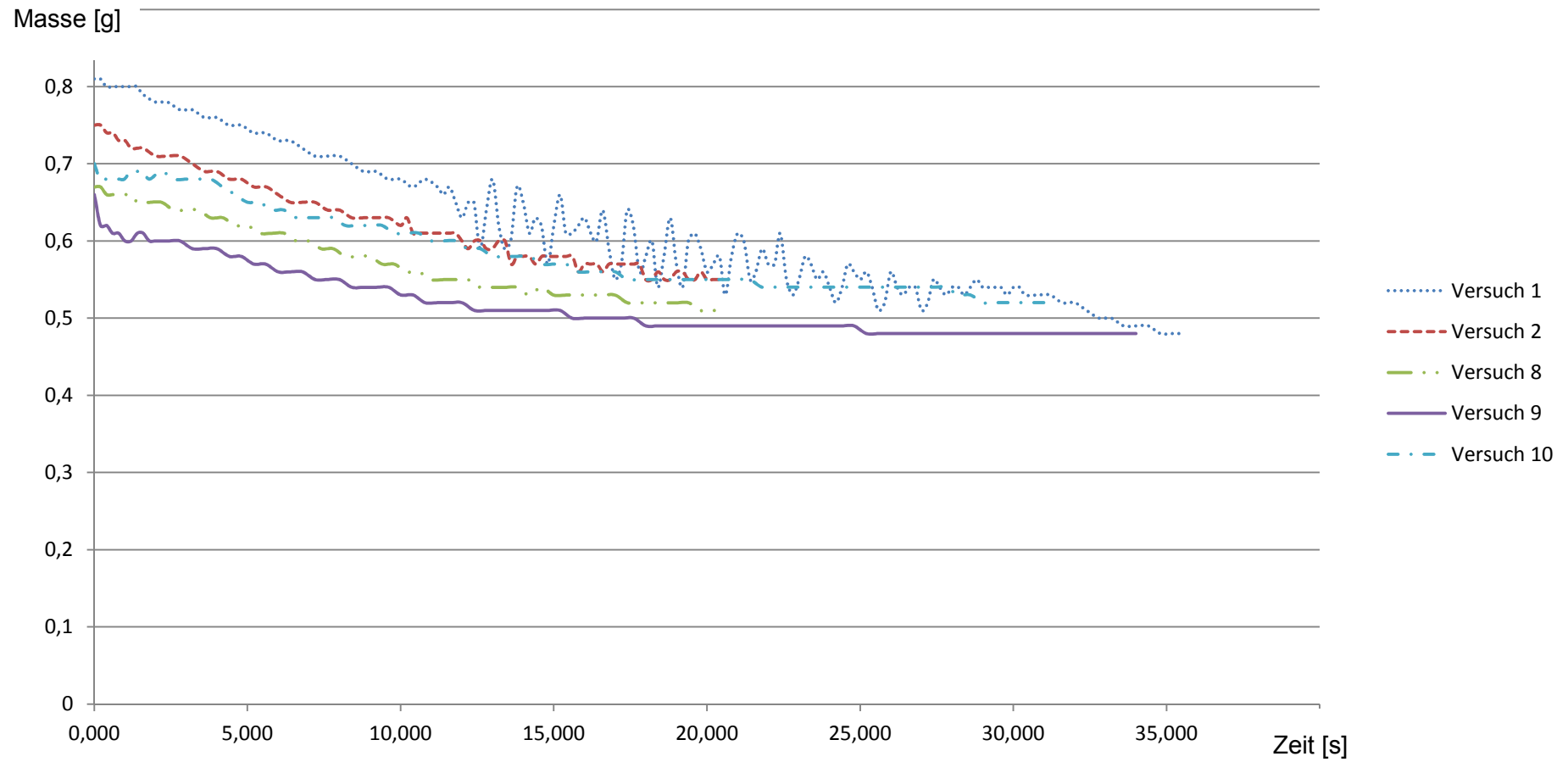


Abbildung 43: Probe 2 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14

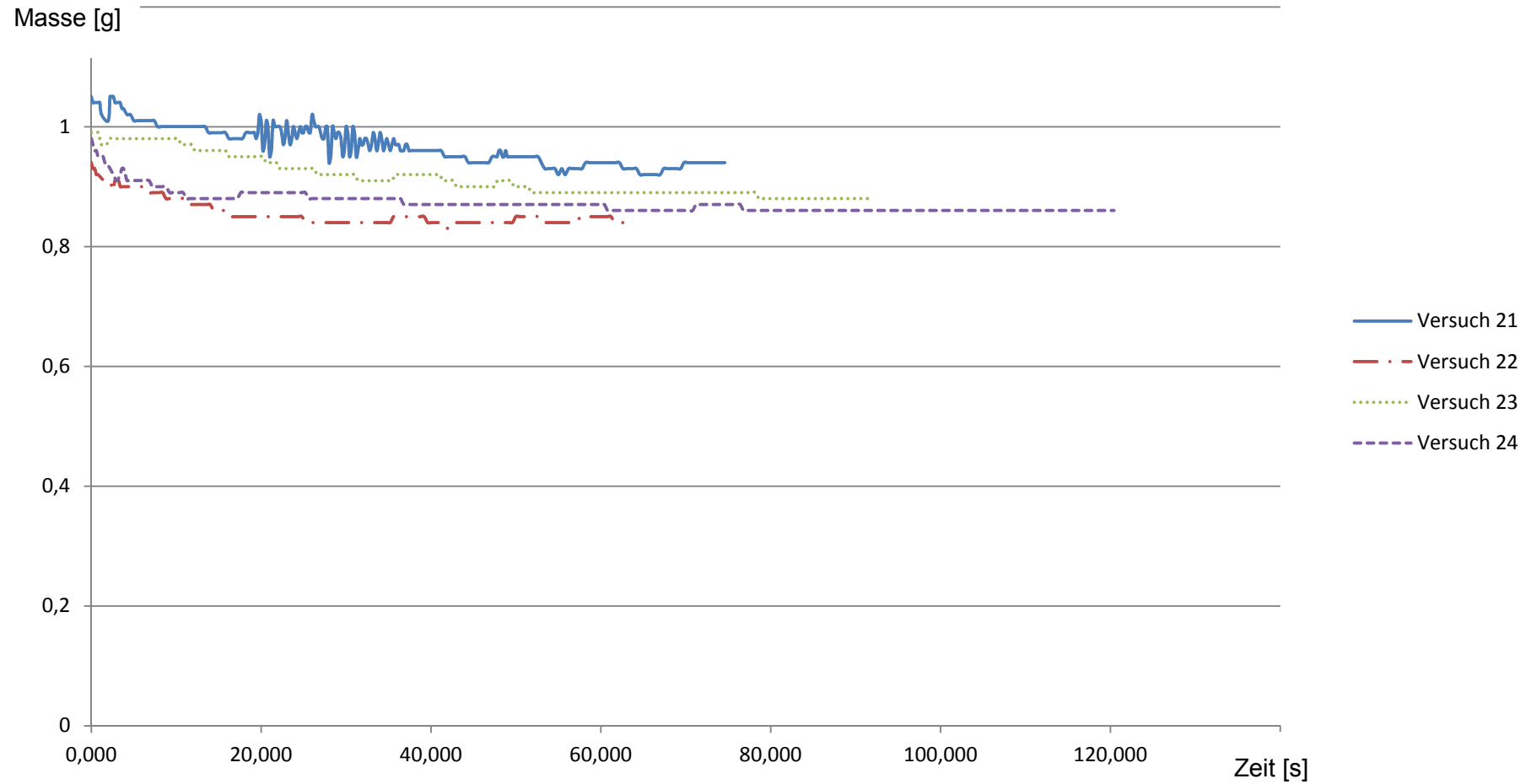


Abbildung 44: Probe 5 – 850 °C; inzeo duo 15/5 H4Y1 #08 04 14

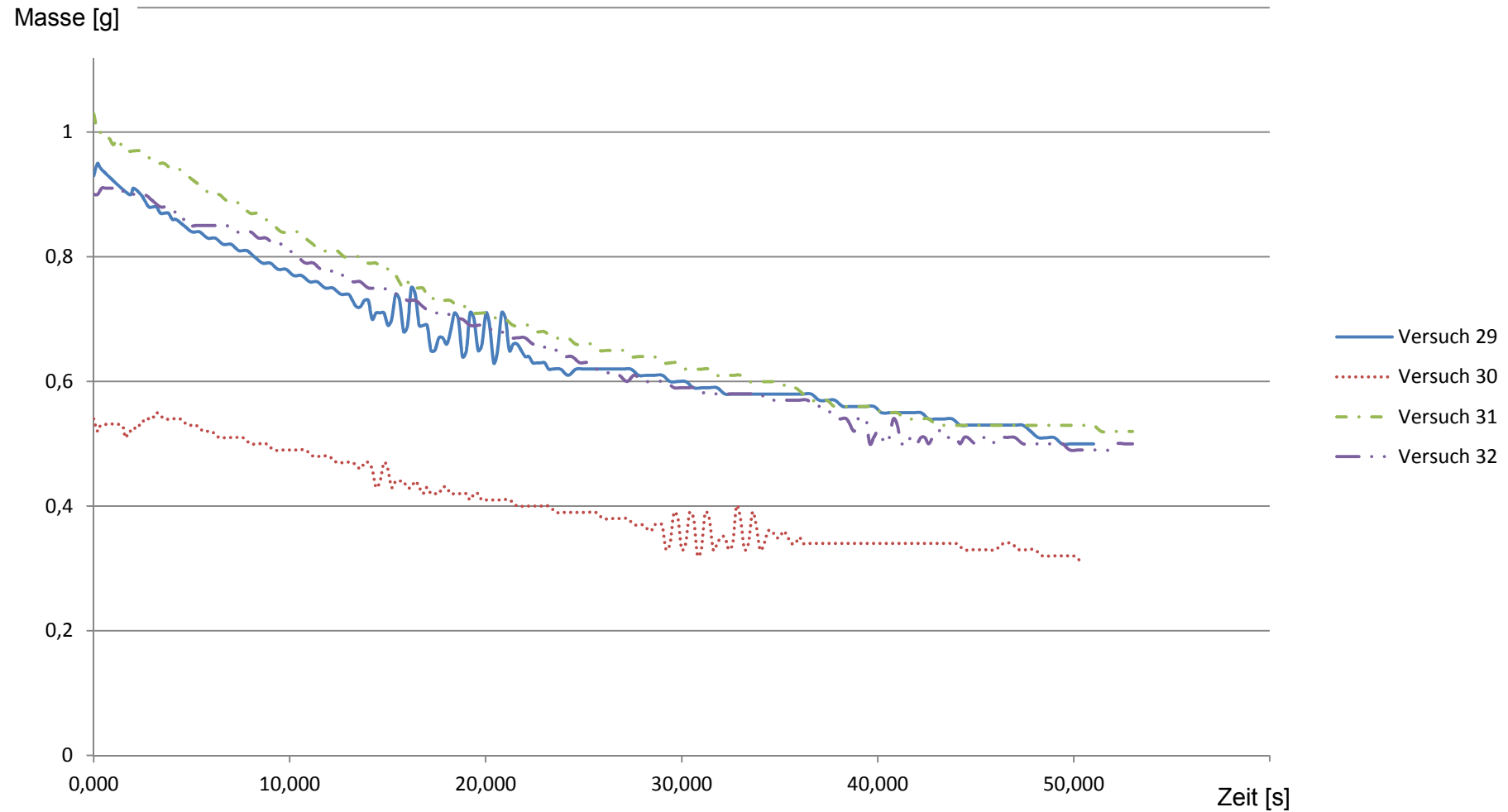


Abbildung 45: Probe 6 – 850 °C; inzeo duo 15/5 H4Y1 #08 04 14

Jede hergestellte Probe durchlief mehrere Versuche, um Rückschlüsse auf die Reproduzierbarkeit zu ziehen. In den Abbildungen der voran gegangenen Seiten ist ersichtlich, dass die einzelnen Versuche die gleichen Kurvenverläufe aufweisen (von Schwingungen abgesehen). Auf die Art der Verläufe wird in Kapitel 4.1 - Trocknungsverlauf – Kinetik der Desorption eingegangen.

Auf das in diesen Abbildungen ersichtliche Phänomen, dass ein und dieselbe Probe obwohl gut durchmischt unterschiedliche Wasserbeladungen aufweist, geht Kapitel 4.5 - Fehlerdiskussion ein.

4 Interpretation der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Versuche interpretiert. Auf Besonderheiten und Zusammenhänge soll eingegangen werden und mögliche Fehlerquellen erläutert werden.

4.1 Trocknungsverlauf – Kinetik der Desorption

Die Kinetik der Adsorption beschäftigt sich damit wie schnell die Adsorption abläuft bzw. wie schnell ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Die Stofftransportkinetik wird meist vom Stofftransport in den Poren bestimmt (siehe **Abbildung 18**), d.h. der Stofftransport in den Poren ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Für die Anwendung der Desorption im Explosionsschutz ist die Frage wie schnell Wasser freigesetzt wird von entscheidender Bedeutung. Diese interessierende Dauer wird vom schnellen Einbringen in den Ofen (Simulation des Explosionsereignisses mit großem Temperaturgradienten) bis nahe dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes (der Zeolith ist fast vollständig entladen) gemessen. Dass Desorption in herkömmlichen industriellen Anwendungen mehrere Stunden benötigt zeigen Zettl et al. [25] beim Einsatz in der Klimatechnik (siehe **Abbildung 46**). Diese Zeitspanne ist wie bereits erwähnt zu groß für die Anwendung im Explosionsschutz. Die Versuche dieser Arbeit lieferten bei einer Versuchstemperatur von 850 °C Zeitspannen von ca. 20 Sekunden bis ca. 50 Sekunden. Verglichen mit den zumindest 50 Stunden in den Versuchen von Zettl et al. [25] bedeutet dies eine Verkürzung um einen Faktor von mindestens 3600. Obwohl dies schon eine deutliche Verbesserung darstellt, ist die Desorptionszeit von 20 Sekunden (günstigster

Versuch) immer noch deutlich zu hoch und müsste noch einmal um einen Faktor 200 verkürzt werden um in einen Bereich von ca. 100 ms zu gelangen der für Explosionen relevant ist (vergleiche mit Kapitel 2.1.4 - Praktische Beispiele für Explosionsereignisse).

Zettl et al. [25] haben bei Ihren Desorptionsmessungen exponentielle Kurvenverläufe erhalten (**Abbildung 46**).

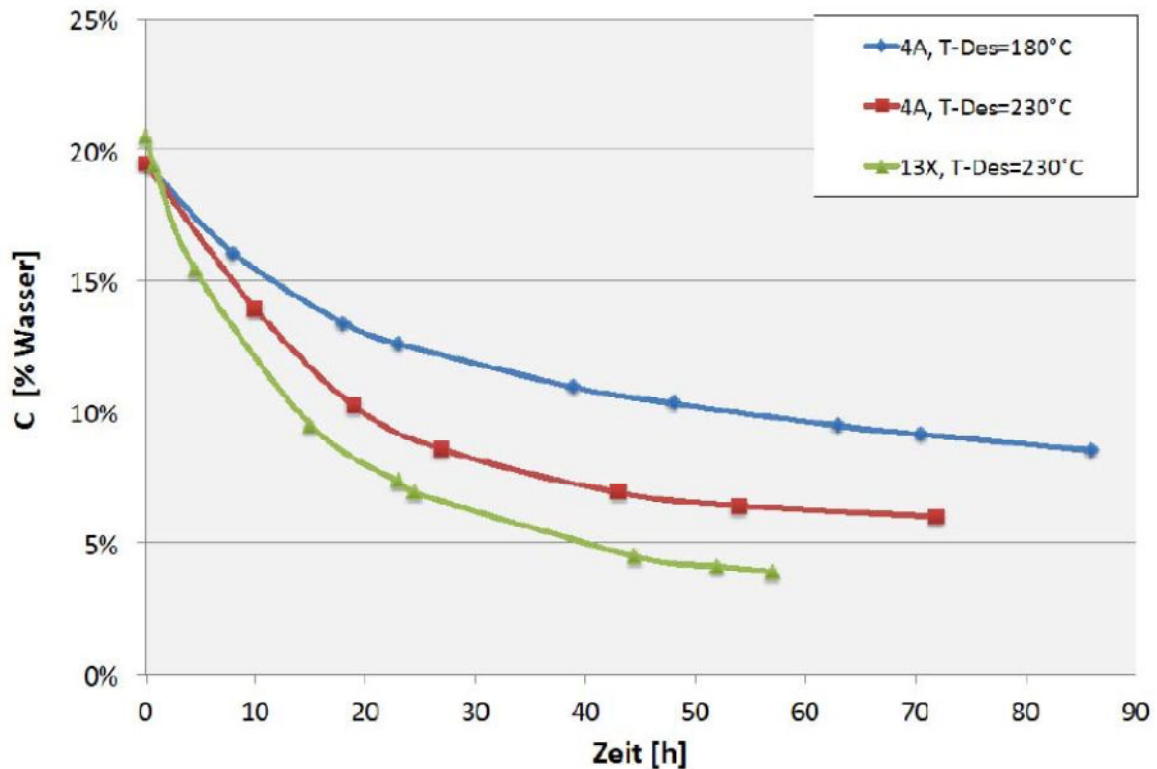


Abbildung 46: Desorptionskurven von unterschiedlichen Zeolithmaterialien bzw. bei unterschiedlichen Temperaturen (entnommen von Zettl et al. [25])

Um die experimentell erhaltenen Kurven der Desorptionsversuche mit jenen der Fachliteratur vergleichen zu können wird die Form der Messwertverläufe ausgewertet und die zugrunde liegende Funktion ermittelt. Dafür wird die Funktion *Trendlinie* von der für die Auswertung der Daten verwendeten Software *Microsoft Excel* herangezogen. **Abbildung 47** zeigt wie die dem Messverlauf entsprechende Trendlinie erzeugt wird. In **Abbildung 48** sind für repräsentative Versuche die Verläufe (Trendlinien) dargestellt. Es ist ersichtlich dass auch die Versuche dieser Arbeit exponentielle Verläufe der Desorptionskurven aufweisen.

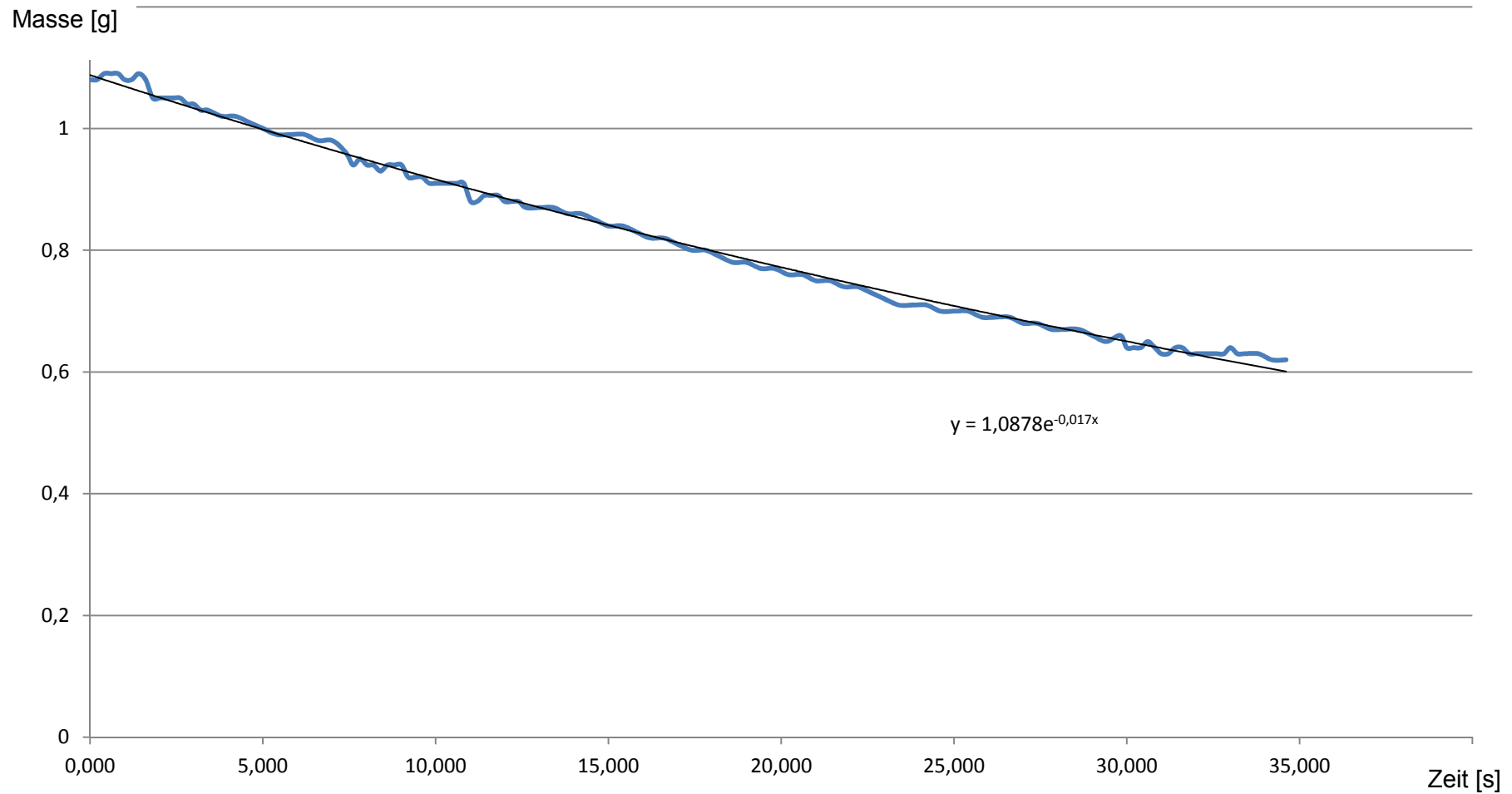


Abbildung 47: Die Trendlinie des Messverlaufs wird nach den experimentellen Messpunkten erstellt (Versuch 3 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14)

Masse [g]

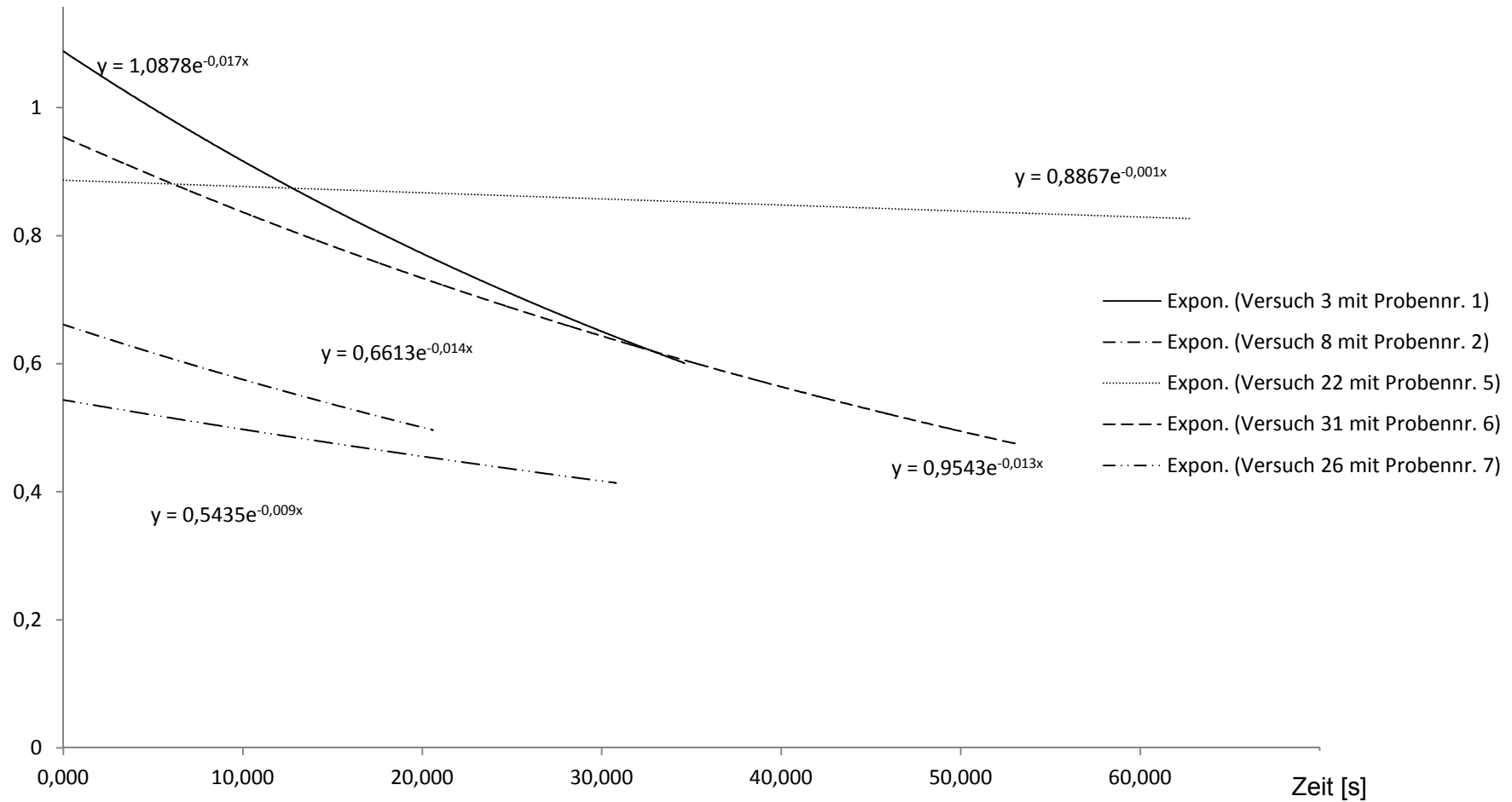


Abbildung 48: Vergleich der Kurvenverläufe ausgewählter Versuche (originale Messverläufe sind ausgeblendet)

4.2 Wärmeaufnahme der Adsorption

Um ein Molekül von der Oberfläche zu desorbieren muss mindestens die Adsorptionsenthalpie aufgebracht werden. Nach Ruthven [26] kann die Adsorptionsenthalpie für die Physisorption laut **Formel (11)** mit der Verdampfungsenthalpie (für Wasser siehe **Tabelle 6**) abgeschätzt werden.

$$\Delta h_{\text{Ads}} \approx 1,5 \text{ bis } 2 \cdot \Delta h_{\text{v}} \quad (11)$$

Auch v. Gemingen [27] schätzt die 1,5-fache Verdampfungsenthalpie als Adsorptionsenthalpie.

Tabelle 6: Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 25 °C und 100 °C [19]

Temperatur [°C]	Verdampfungsenthalpie [kJ/mol]	Verdampfungsenthalpie [kJ/g]
25 (Umgebung)	43,990	2,441
100	40,657	2,256

Alleine durch die Desorption wird somit pro freigesetztem Gramm Wasser eine Energie von 3,6615 kJ vom Zeolithmaterial aufgenommen (bei 25 °C und mit 1,5 abgeschätzt). Die Erwärmung des Zeolithmaterials und des freigewordenen Wasserdampfes auf Versuchs- bzw. Explosionstemperatur sind in dieser Abschätzung nicht berücksichtigt.

4.3 Turbulenz in der Schüttung durch Wasserdampffreisetzung

Vorversuche, bei kaltem Ofen zur Bestimmung des optimalen Chargiervorganges, zeigten die erwartete Form der Zeolithschüttung. In **Abbildung 49** ist ersichtlich, dass das Zeolithmaterial nach der Aufgabe auf den Waagenkorb eine Schüttung mit dreieckigem Querschnitt ausbildet.



Abbildung 49: Waagenkorb mit Zeolithschüttung ohne Erhitzung bzw. Wasserdampffreisetzung

Die Desorptionsversuche bei 850 °C lieferten eine gänzlich andere Form der Schüttung. **Abbildung 50** zeigt, dass bei den Versuchen die Zeolithschüttung einen Krater ausbildet.



Abbildung 50: Zeolithschüttung nach einem Versuch bei 850 °C mit Wasserdampffreisetzung

Die Frage wie sich dieses Verhalten erklären lässt ist in **Abbildung 51** dargestellt. Auf Grund der hohen Temperaturen läuft die Desorption schnell ab. Da die feinen Zeolithkörner das Gitter des Waagenkorbes verlegen steigt der Strömungswiderstand durch das Gitter und der freiwerdende Wasserdampf wählt den Weg durch die Schüttung, um wegzuströmen. Die schnelle Freisetzung einer großen Menge an Wasserdampf reißt den feinkörnigen Zeolith der Schüttung mit und die Schüttung verändert ihre Form.

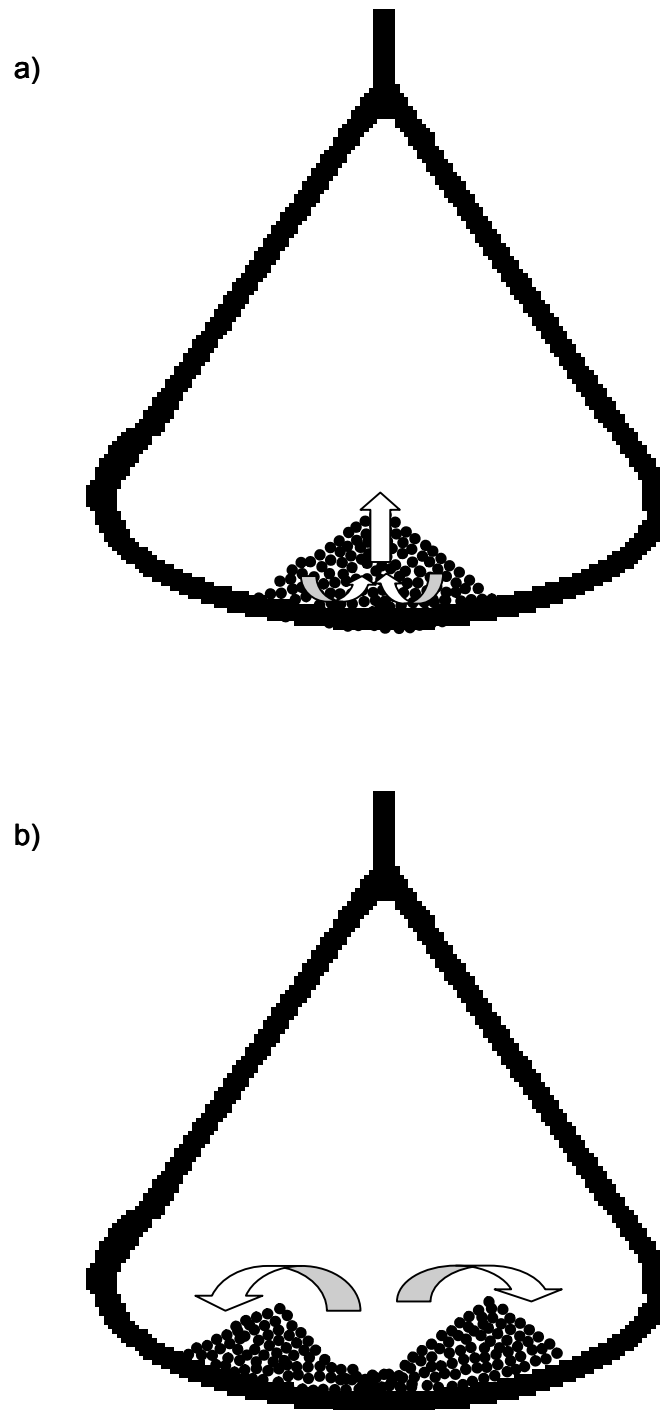


Abbildung 51: Turbulenz in der Schüttung (Darstellung im Querschnitt) durch die Wasserdampffreisetzung; a) der Wasserdampf weicht dem hohen Widerstand des Gitter aus; b) durch die Strömung hat sich die Form der Schüttung verändert

Dieser Vorgang kann bei geöffneter Schleusentüre gut beobachtet werden. Die Dampfbläschen steigen durch die Zeolithschüttung auf, sodass eine Ähnlichkeit mit einer siedenden Flüssigkeit erkennbar ist. Die starke Turbulenz in der Schüttung, bei der Wasserdampffreisetzung, bringt zwei negative Begleiterscheinungen mit sich:

Erstens führt die turbulente Strömung des Wasserdampfes zu vermehrten Schwingungen des Waagenkorbes. Dies kann, im ungünstigsten Fall, so stark ausgeprägt sein, dass der jeweilige Messverlauf nicht auswertbar ist. Als Beispiel dafür ist in **Abbildung 52** ein Versuchsdurchlauf dargestellt bei dem es zu einem Resonanzverhalten gekommen sein dürfte.

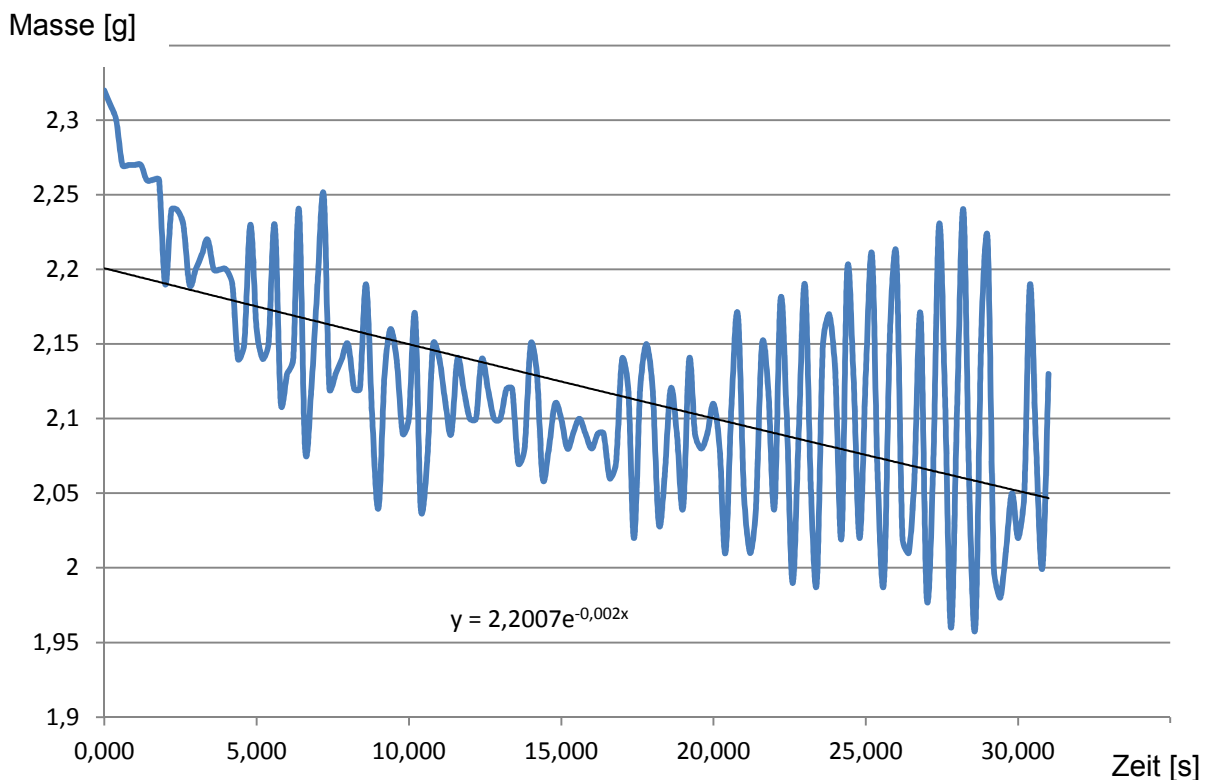


Abbildung 52: Besonders starke Schwingungen auf Grund der turbulenten Freisetzung des Wasserdampfes (Versuch mit Probenr. 8 – 850 °C; inzeo duo 1-2,5 H4Y1 #09 07 15)

Zweitens führt das Aufsteigen der Dampfblasen und das Platzen dieser, an der Oberfläche der Schüttung, zu einer starken Staubaufwirbelung im Ofenraum (**Abbildung 53**) und damit verbunden, zu einer fehlerbehafteten Messwertaufzeichnung durch die Waage.



Abbildung 53: Der Zeolith wird bei sehr hohen Wasserbeladungen im Ofenraum verteilt

4.4 Einordnen der Technologie

In Kapitel 2 - Grundlagen werden die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Themen und der Stand der Technik im Explosionsschutz erklärt. In diesem Kapitel wird an Hand der gewonnen theoretischen und praktischen Erkenntnisse versucht, die Technologie *Entgegenwirken eines Explosionsereignisses durch trocknen eines Inertstoffes* in den bestehenden Wissenstand einzuordnen.

Wenn sich bei der Anwendung der mit Wasser beladene Zeolith bereits in der explosionsfähigen Atmosphäre fein verteilt befindet, liefert die Explosion die notwendige Energie um das Wasser zu desorbieren und damit die Explosion abzuschwächen. Oder mit anderen Worten, die Explosion hilft dabei sich selbst zu schwächen. Damit erfüllt diese Technologie einen Grundgedanken der inhärenten Sicherheit – die Abschwächung.

Da mit dieser Technologie weder eine explosionsfähige Atmosphäre (primärer Explosionsschutz) noch ein Zündfunke (sekundärer Explosionsschutz) verhindert werden kann ist die Zuteilung zu den Baulichen Maßnahmen denkbar. Ein Einsatz ähnlich eines Löschmittels (Explosionsunterdrückung) bzw. einer Löschmittelsperre (explosionstechnische Entkopplung) sind eventuell möglich. Für eine genauere Definition der Möglichkeiten in der Anwendung ist noch mehr Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet notwendig.

4.5 Fehlerdiskussion

Dieser Teil der vorliegenden Arbeit weist auf Einflussgrößen hin die zu Ungenauigkeiten in den Ergebnissen führen. Außerdem wird die Vorgehensweise der Versuchsführung kritisch hinterfragt um für die Zukunft Verbesserungspotentiale aufzuzeigen.

4.5.1 Schwingungen und Ausreißer im Messsignal

Wie in Kapitel 3.4 - Messdatenerfassung – Vorgehensweise bei der Auswertung schon erwähnt, treten bei nahezu allen Versuchsdurchläufen Schwingungen und Ausreißer auf.

Die Schwingungen lassen sich in den meisten Fällen einfach erkennen da sie um den eigentlichen Verlauf pendeln (**Abbildung 54**). Mehrere Ursachen für das Auftreten der Schwingungen konnten gefunden werden. So führen z.B. eine Gasbewegung im Ofen oder eine Bewegung in der Schüttung bei der Wasserdampffreisetzung zu einer Schwingung des Waagenkorbes und damit zu einer fehlerbehafteten Aufzeichnung der Massenabnahme durch die Waage.

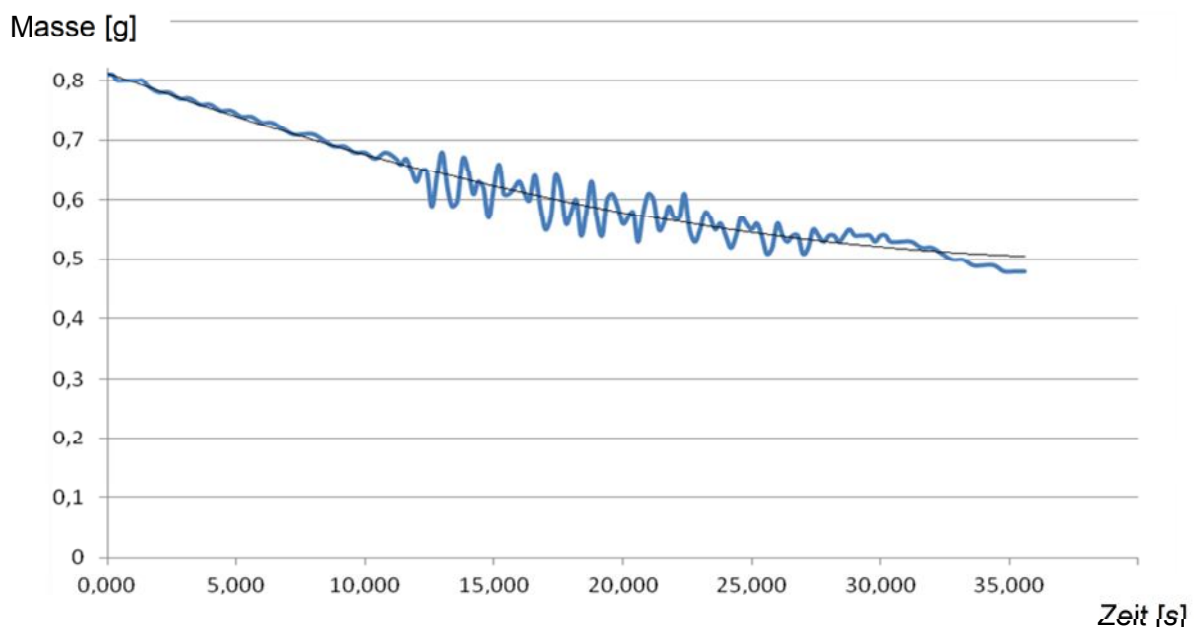


Abbildung 54: Messverlauf von Versuch mit Probe 2 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14 (fette blaue Linie); zu Grunde liegende Kurve um die der Messverlauf schwingt (schwarze dünne Linie)

Ausreißer im Vergleich dazu, können wenn sie zusätzlich mit Schwingungen kombiniert sind dazu führen, dass der Versuch nur schwer auszuwerten ist bzw. beim Auswerten Informationen verloren gehen. **Abbildung 55** zeigt als Beispiel dafür, dass der gesamte Bereich von 16 bis 32 Sekunden von der Kurve davor und danach abweicht. Bei einer mathematischen Korrektur würde die Information von ca. der halben Messwertaufzeichnung verloren gehen.

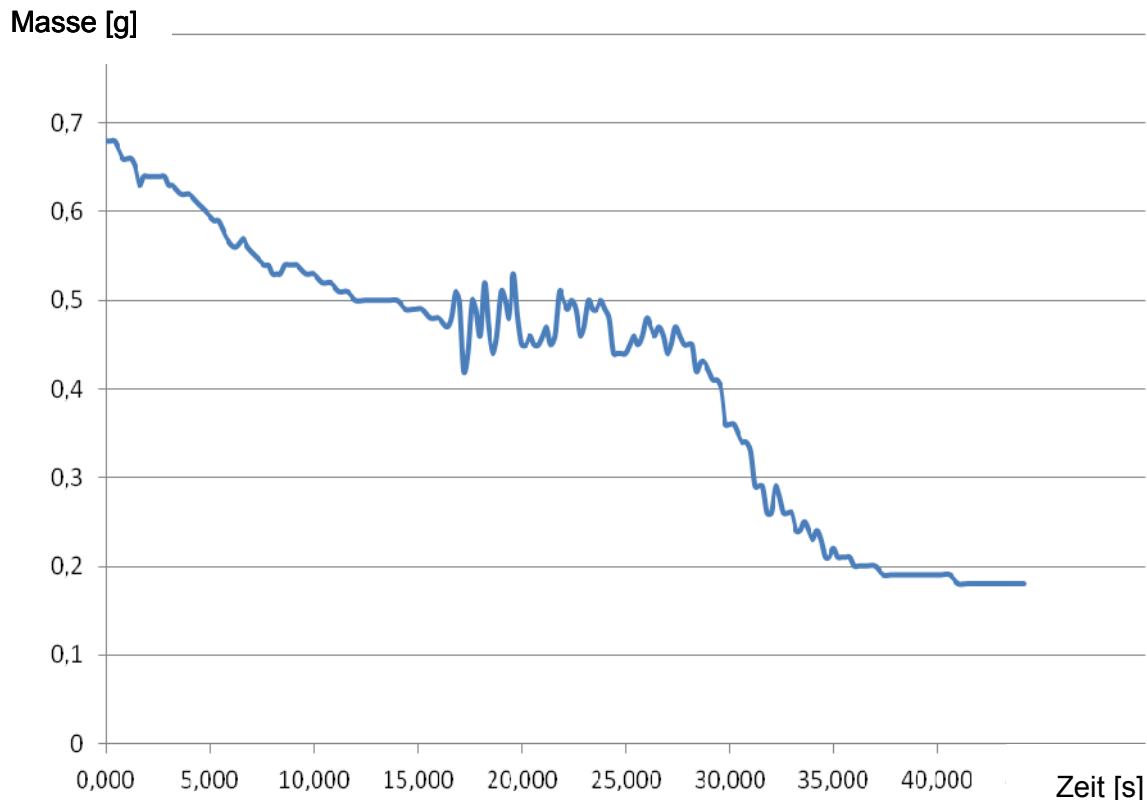


Abbildung 55: Messverlauf Versuch mit Probe 1 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14; Überlagerung Schwingung und Ausreißer

Als Ursache für dieses Verhalten kann angeführt werden, dass die Glieder der Waagenkette sich bei Belastung ruckartig neu Ausrichten bzw. dass durch die Schwingungen die Kette die Innenseite des Verbindungsrohres berührt.

4.5.2 Tatsächlicher Wassergehalt

Da durch Aufwirbeln des Inertmaterials, vor allem bei hohen Wasserbeladungen, ein Teil vom Waagenkorb geschleudert wird (vgl. mit **Abbildung 53**) lässt sich der Wassergehalt nur annähernd bestimmen.

4.5.3 Anzahl der Versuche pro Heizzyklus

Um bei den Versuchen Zeit zu sparen wurde untersucht ob ein signifikanter Unterschied im Messverlauf erkennbar ist je nachdem ob pro Heizzyklus (Aufheizen → Desorptionsversuch → Abkühlen) ein Versuch und damit eine Probe am Waagenkorb oder mehrere Versuche (bis zu fünf) durchgeführt werden. Es hat sich gezeigt, dass die Anzahl der Versuche pro Heizzyklus keinen Einfluss auf die Form (Funktion, Schwingungen und Ausreißer) der Messwertaufzeichnung hat. Dies lässt sich eventuell damit erklären, dass der Wasserdampf weder beim ersten Versuch (mit leeren Korb) noch bei den anderen (mit den schon gefüllten Korb) nach unten wegströmt, sondern hauptsächlich nach oben (vgl. mit **Abbildung 51**).

4.5.4 Einfluss des Druckanstiegs

Ein Aspekt den diese Arbeit nicht berücksichtigt ist, dass es bei einer Explosion nicht nur zu einem Temperaturanstieg kommt, sondern dass auch ein Druckanstieg von mehreren Bar Überdruck (vgl. mit Kapitel 2.1.4 - Praktische Beispiele für Explosionsereignisse) zu verzeichnen ist. Da die Desorption umso schneller abläuft je höher die Temperatur und je niedriger der Systemdruck ist, kann erwartet werden dass der Druckanstieg einer Explosion der Desorption entgegen wirkt und die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse relativieren.

Außerdem muss beachtet werden, dass der freigesetzte Wasserdampf ebenfalls einen Beitrag zum Gesamtdruck liefert und diesen noch erhöht. Bei entsprechendem signifikanten Beitrag kann dies einen erheblichen Nachteil, der in dieser Arbeit untersuchten Technologie, darstellen.

4.5.5 Verbesserungsmöglichkeiten

Um das Verhalten bei Schwingungen zu optimieren, könnte der Waagenkorb und die Kette erneuert werden. Vor allem beim Korb könnte durch eine steifere Ausführung das Verhalten verbessert werden. Außerdem könnte der Korb eventuell so gestaltet werden, dass durch das Aufwirbeln des Zeolithmaterials, nichts mehr den Korb verlässt, um so die Genauigkeit bei der Bestimmung der Wasserbeladung zu verbessern.

Um den Einfluss des Druckes zu untersuchen sollten in Zukunft, bei den nächsten durchgeführten Versuchen, die Versuchsbedingungen mit Überdruck gewählt und der Druckverlauf gemeinsam mit der Masse aufgezeichnet werden.

Um bei allen Versuchen einheitliche Bedingungen im Ofen zu gewährleisten sollte der Ofenraum während des gesamten Versuches mit einem Inertgas gespült werden. So lassen sich unter Umständen optimalere Trocknungsbedingungen herstellen und die Bedingungen sind, unabhängig ob eine kleine oder große Menge Wasser freigesetzt wird, gleichbleibend. Dabei ist aber darauf zu achten, dass der zusätzliche Gasstrom nicht zu Schwingungen des Waagenkorbes führt und so das Wägen der Versuchsprobe beeinflusst.

5 Zusammenfassung

An dieser Stelle werden die zu Beginn dieser Arbeit gestellten Fragen angeführt. Deren Beantwortung fasst die gesamte Arbeit zusammen und liefert einen Überblick über die gewonnenen Erkenntnisse.

Es folgen die zu Beginn der vorliegenden Arbeit aufgeworfenen Fragen:

- Bietet sich die Möglichkeit die am TPT vorhandene Apparatur für die Versuche zu adaptieren?
- Kann die hohe Temperatur beim Explosionsvorgang genutzt werden um Wasser von einem Inertstoff zu desorbieren?
- Findet die Desorption in einem Zeitraum statt sodass dieser Vorgang als Technologie im Explosionsschutz genutzt werden kann?
- Wie könnte eine Anwendung aussehen?

Zu a) Für die Durchführung der Versuche musste das am TPT vorhandene thermogravimetrischen Analysesystem adaptiert werden. Dazu wurde eine neue Waage installiert und der Aufgabeschieber für die Untersuchung staubförmiger bzw. körniger Proben umgebaut. Außerdem konnte das vorhandene Programm zur Messwertaufzeichnung in der Software *DasyLab* an die hier geforderten Eigenschaften angepasst werden. Diese Apparatur zeichnete den Masseverlust der Zeolithschüttung, während der Desorption im Ofen, auf.

Zu b) und c) Die Versuche zeigten, dass die Desorption in einem Temperaturfeld mit großem zeitlichen Temperaturgradient und hoher Endtemperatur, wie sie bei Explosionen auftreten (eine Temperatur von über 800 °C wird in ca. 100 Millisekunden erreicht), dazu führen, dass das Wasser nahezu vollständig in 20 bis 50 Sekunden abgegeben wird. Verglichen mit Desorptionen in industriellen Anwendungen, die bei ca. 200 °C meist über mehrere Stunden laufen, bedeutet dies eine Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit um mehrere Zehnerpotenzen (die Dauer konnte von z.B. 50 Stunden auf 50 Sekunden um einen Faktor 3600 verkürzt werden). Jedoch muss, um in die Dimension einer Explosion zu gelangen, die Geschwindigkeit noch signifikant erhöht werden. Die Wasserfreisetzung sollte zumindest im Zehntelsekundenbereich angestrebt werden.

Zu d) Bei der Anwendung im Explosionsschutz bieten sich zwei Möglichkeiten an:

- Zum einen könnte das mit Wasser beladene Inertmaterial in der explosionsfähigen Atmosphäre fein verteilt sein. Im Falle einer Explosion liefert diese die notwendige Energie zur Desorption, sie wirkt der Explosion entgegen und schwächt diese ab. Eine solche Anwendung ist nur dann denkbar wenn sich das Inertmaterial am Ende des Prozesses einfach und kostengünstig vom Produkt abtrennen lässt.
- Zum anderen könnte die untersuchte Technologie ähnlich eines Löschmittels in der Explosionsunterdrückung bzw. einer Löschmittelsperre bei der explosionstechnischen Entkopplung) eingesetzt werden (den baulichen Maßnahmen des Explosionsschutzes zugeordnet).

Die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit zeigen das Potential von wasserbeladenen Inertstoffen im Explosionsschutz. Sie eignen sich als Ausgang für weiterführende Forschungsarbeit und zeigen die Verbesserungsmöglichkeit des bestehenden Versuchsaufbaus wie die Spülung der Versuchskammer mit Inertgas oder ein Umbau des Waagenkorbes. Ein interessantes Themenfeld für zukünftige Forschungstätigkeit weist der Einfluss des Druckes auf.

6 Verzeichnisse

6.1 Literaturverzeichnis

- [1] Onlineseminar - Explosionsschutz. URL <http://explosionsschutz.fsa.bgn-akademie.de/>. — Explosionsschutz im Betrieb, Juli 2015
- [2] KERN, HANNES: Trocknungskinetik_Zeolith (2015)
- [3] MERSMANN, A. ; FILL, B. ; HARTMANN, R. ; MAURER, S.: The Potential of Energy Saving by Gas-Phase Adsorption Processes. In: *Chemical Engineering & Technology* Bd. 23 (2000), Nr. 11, S. 937–944
- [4] EUROPÄISCHES PARLAMENT, RAT DER EUROPÄISCHEN UNION: RL 1999/92/EG — Richtlinie 1999/92/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 1999 über Mindestvorschriften zur Verbesserung des Gesundheitsschutzes und der Sicherheit der Arbeitnehmer, die durch explosionsfähige Atmosphären gefährdet werden können (Fünfzehnte Einzelrichtlinie im Sinne von Artikel 16 Absatz 1 der Richtlinie 89/391/EWG), 1999
- [5] BARTKNECHT, W. ; ZWAHLEN, G. (Hrsg.): *Explosionsschutz: Grundlagen und Anwendung*. Berlin : Springer, 1993 — ISBN 978-3-540-55464-6
- [6] BECK, HARTMUT ; GLIENKE, NORBERT ; MÖHLMANN, CARSTEN: *Brenn- und Explosionskenngrößen von Stäuben, BIA-Report*. Sankt Augustin : HVBG, 1997 — ISBN 978-3-88383-468-9
- [7] CALLÉ, S. ; KLABA, L. ; THOMAS, D. ; PERRIN, L. ; DUFAUD, O.: Influence of the size distribution and concentration on wood dust explosion: Experiments and reaction modelling. In: *Powder Technology* Bd. 157 (2005), Nr. 1-3, S. 144–148
- [8] CAO, WEIGUO ; GAO, WEI ; LIANG, JIYUAN ; XU, SEN ; PAN, FENG: Flame-propagation behavior and a dynamic model for the thermal-radiation effects in coal-dust explosions. In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* Bd. 29 (2014), S. 65–71
- [9] CASHDOLLAR, KENNETH L.: Overview of dust explosibility characteristics. In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* Bd. 13 (2000), Nr. 3-5, S. 183–199

-
- [10] CASHDOLLAR, KENNETH L. ; ZLOCHOWER, ISAAC A.: Explosion temperatures and pressures of metals and other elemental dust clouds. In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* Bd. 20 (2007), Nr. 4-6, S. 337–348
- [11] ZHANG, QI ; ZHANG, BO: Effect of ignition delay on explosion parameters of corn dust/air in confined chamber. In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* Bd. 33 (2015), S. 23–28
- [12] KERN, HANNES: Anlagensicherheit I (Vorlesungsskript). Montanuniversität Leoben, 2013
- [13] LANGEGGER, EILEEN ; SIEGL, OLIVER ; SEDLAZECK, PHILIPP ; MISCHITZ, ROBERT: Einführung in die Kernenergie (Vorlesungsskript). Montanuniversität Leoben, 2015
- [14] 3.1 Welche Möglichkeiten gibt es, Prozesse inhärent sicher zu gestalten? - BG RCI. URL <http://www.bgrci.de/exinfode/ex-schutz-wissen/expertenwissen/exotherme-reaktionen-und-instabile-stoffe/3-massnahmen-zur-sicheren-fuehrung-von-prozessen/31-welche-moeglichkeiten-gibt-es-prozesse-inhaerent-sicher-zu-gestalten/>. - abgerufen am 2015-11-29
- [15] REPUBLIK ÖSTERREICH: VEXAT 2004 — Verordnung des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit über den Schutz der Arbeitnehmer/innen vor explosionsfähigen Atmosphären und mit der die Bauarbeiterschutzverordnung und die Arbeitsmittel-Verordnung geändert werden (Verordnung explosionsfähige Atmosphären - VEXAT), 2012
- [16] STOCK, CHRISTOPH: Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz (Vorlesungsskript). Montanuniversität Leoben, 2014
- [17] BATHEN, DIETER ; BREITBACH, MARC: *Adsorptionstechnik*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2001 — ISBN 978-3-642-18235-8
- [18] *Grundlagen der Adsorption - Chemgapedia*. URL http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/grundlagen_der_adsorption.vlu.html. - abgerufen am 2015-12-23
- [19] ATKINS, PETER WILLIAM ; DE PAULA, JULIO: *Physikalische Chemie. [Hauptbd.]: [...]. 4., vollst. überarb. Aufl., 2. Nachdr. Aufl.* Weinheim : Wiley-VCH, 2012 — ISBN 978-3-527-31546-8
- [20] SCHWISTER, KARL ; LEVEN, VOLKER: *Verfahrenstechnik für Ingenieure: Lehr- und Übungsbuch ; mit 51 Tabellen*. München : Fachbuchverl. Leipzig im Carl Hanser Verl, 2013 — ISBN 978-3-446-43070-9
- [21] BAUER, MARKUS: Thermische Abfallverwertung (Vorlesungsskript). Montanuniversität Leoben, 2014
- [22] STEINWEG, BENNO: *Über den Stofftransport bei der Ad- und Desorption von Schadstoffen an/von Aktivkohle im Bereich umweltrelevanter Gaskonzentrationen, Berichte aus der Verfahrenstechnik*. Als Ms. gedr. Aufl. Aachen : Shaker, 1996 — ISBN 978-3-8265-1271-1
- [23] GEMBICKI, STANLEY A. ; REKOSKE, JAMES ; OROSKAR, ANIL ; JOHNSON, JAMES: Adsorption, Liquid Separation. In: JOHN WILEY & SONS, INC. (Hrsg.): *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2002 — ISBN 978-0-471-23896-6
- [24] *inzeo*. URL <http://www.paltentaler-minerals.at/inzeo.5347.html>. - abgerufen am 2016-01-04

- [25] ZETTL, BERNHARD ; ENGLMAIR, GERALD ; STEINMAUER, GERALD ; REICHL, CHRISTOPH: Entwicklung eines offenen Adsorptionsprozesses in einem Trommelreaktor. Gleisdorf, 2014
- [26] RUTHVEN, DOUGLAS M.: *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York : Wiley, 1984 — ISBN 978-0-471-86606-0
- [27] GEMMINGEN, ULRICH VON: Technical Adsorption - Modern Processes. In: *Chemie Ingenieur Technik* Bd. 83 (2011), Nr. 1-2, S. 36–43

6.2 Abkürzungsverzeichnis

TPT	Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik
TU	Technische Universität
VEEXAT	Verordnung über explosionsfähige Atmosphäre
BIA	Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit
CLP	Classification, Labelling and Packaging
TSA	Temperature Swing Adsorption
PSA	Pressure Swing Adsorption
CSA	Composition Swing Adsorption
SBU	secondary building units
TGA	thermogravimetrische Apparatur
UEG	untere Explosionsgrenze
OEG	obere Explosionsgrenze
vgl.	vergleiche
d.h.	das heißt
z.B.	zum Beispiel
Bsp.	Beispiel
etc.	et cetera
bzw.	beziehungsweise
k_{ad}	Geschwindigkeitskonstante für die Adsorption
k_{de}	Geschwindigkeitskonstante für die Desorption
$\Delta_{de}H^{\ominus}$	Desorptionsenthalpie im Bezugszustand
$\Delta_v H^{\ominus}$	Verdampfungsenthalpie im Bezugszustand
t	Zeit
θ	Bedeckungsgrad
p	Druck

p_{stat}	Explosionsüberdruck bei dem Sicherheitseinrichtungen ansprechen
p_{max}	maximaler Explosionsüberdruck
$p_{\text{red,max}}$	reduzierter maximaler Explosionsüberdruck
N	Anzahl der Teilchen (Atome/Moleküle)
k	Verhältnis von k_{ad} zu k_{de}
R	Gaskonstante
T	Temperatur
Z	Verhältnis von Partialdruck zu Dampfdruck
c	Koeffizient bei BET-Isotherme
V	Volumen
V_{Mono}	Volumen der Monoschicht
c_1, c_2	Konstanten bei Isothermen
E_{MIG}	Energie zu Wechseln des Bindungsplatzes
E_{DES}	Energie zum Desorbieren
n	Ladung des Kations
M	Kation
x	Anzahl der AlO_2 -Moleküle
y	Anzahl der SiO_2 -Moleküle
z	Anzahl der Wassermoleküle
H	Wasserstoff
O	Sauerstoff
Na	Natrium
Si	Silizium
Al	Aluminium
mm	Millimeter
ms	Millisekunde
kPa	Kilopascal
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius

K	Kelvin
%	Prozent
kJ	Kilojoule
mol	Molmenge
s	Sekunde
m	Meter
W	Watt
g	Gramm
Hz	Hertz

6.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: a) Adsorption und b) Desorption von Wasserdampf durch Zeolith-Materialien [2]..... 2

Abbildung 2: Voraussetzungen für das Auftreten einer Explosion [1]..... 5

Abbildung 3: Auswirkung des Zerkleinerungsgrades auf die Gesamtoberfläche der Brennstoffkörner [1]..... 7

Abbildung 4: Verteilung der Staubexplosionen in Deutschland auf verschiedene Staubarten (70er Jahre bis 1995) [1], [6] 8

Abbildung 5: Druckverlauf bei einer Holzstaubexplosion für verschiedene Partikelgrößen [7]..... 9

Abbildung 6: Flammgeschwindigkeit einer Kohlenstaubexplosion [8]..... 10

Abbildung 7: Temperaturverlauf bei einer Kohlenstaubexplosion [8]..... 10

Abbildung 8: Vergleich der Druckverläufe von Explosionen verschiedener Stäube [9] 11

Abbildung 9: Explosionsdrücke von Explosionsversuchen mit verschiedenen Konzentrationen an Maisstaub (Zündverzögerung: 60 Millisekunden) [11] 13

Abbildung 10: Einteilungsschema – Explosionsschutz..... 14

Abbildung 11: Schematische Darstellung: Zu welchem Zeitpunkt eines Projektes wie viele Möglichkeiten bestehen inhärente Sicherheit umzusetzen [12]..... 15

Abbildung 12: Einteilungsschema - Explosionsfeste Bauweise [1]..... 19

Abbildung 13: Schematische Darstellung der Auswirkung anhand des Druck-Zeitverlaufs mit und ohne Explosionsdruckentlastung [1]..... 20

Abbildung 14: Diagramm – Schematische Darstellung der Auswirkung einer Explosionsunterdrückung [1] 21

Abbildung 15: Passives Explosionsschutzventil: a) im Normalbetrieb; b) im Explosionsfall [1]..... 23

Abbildung 16: Warnsymbol laut *Anhang III* der *Richtlinie 1999/92 EG* für explosionsgefährdete Bereiche [1], [4]..... 24

Abbildung 17: Beispiele für Warnzeichen [1], [4]..... 24

Abbildung 18: schematischer Ablauf der Adsorption [17]	26
Abbildung 19: Benennung der teilnehmenden Komponenten an einer Adsorption [18] ...	27
Abbildung 20: Schema einer Rauchgasreinigung anhand einer Abfallverbrennungsanlage [21].....	31
Abbildung 21: Exsikkator in zwei Größen mit beladenem Adsorptionsmittel.....	32
Abbildung 22: Schematische Darstellung einer Desorption [2].....	33
Abbildung 23: Potentialdiagramm für die Bewegung adsorbierter Moleküle im Potentialfeld des Adsorbens [22]	34
Abbildung 24: Parallele Adsorber – Regenerationsschaltung für einen „quasi-kontinuierlichen“ Betrieb [20]	35
Abbildung 25: Darstellung verschiedener SBUs: unverzweigter Vierer-, Sechser- bzw. Achtereinfach- und -doppelringe, geschlossen verzweigter Vierer- bzw. Fünfering, offen verzweigter Fünfering [17].....	37
Abbildung 26: Darstellung der Struktur von Molekularsieben des Typs: a) SOD, b) LTA und c) FAU [23]	38
Abbildung 27: Bild der Versuchsanlage	41
Abbildung 28: Waage mit geöffnetem Deckel	42
Abbildung 29: Dichtung im Deckel	42
Abbildung 30: Nicht senkrecht Rohr – Anliegen der Kette	43
Abbildung 31: Skizze: Muffelofeninnenraum – Dampffreisetzung – Auftretenden von Schwingungen am Korb	44
Abbildung 32: Aufgeheizter Ofen mit geöffnetem Schieber	45
Abbildung 33: Probenschleuse mit Kühlung.....	46
Abbildung 34: Keramikschiffchen für die Probenaufgabe	47
Abbildung 35: Probe am Schiffchen bereit zur Aufgabe	49
Abbildung 36: Schleuse mit eingestecktem Aufgabeschieber	49
Abbildung 37: Umleeren des Probenmaterials von dem Aufgabeschieber auf den Waagenkorb.....	50
Abbildung 38: Schematische Darstellung einer gesamten Messaufzeichnung	51

Abbildung 39: Schematische Darstellung der für die Auswertung interessanten Messpunkte (gestrichelter Bereich aus Abbildung 38 wird entfernt).....	52
Abbildung 40: Ausreißer aussortieren (Ausschnitt aus Messverlauf – Versuch mit Probe 6 – 850 °C; inzeo duo 15/5 H4Y1 #08 04 14)	52
Abbildung 41: Schwingungen um den idealen Verlauf (Messverlauf – Versuch mit Probe 2 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14)	53
Abbildung 42: Probe 1 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14	54
Abbildung 43: Probe 2 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14	55
Abbildung 44: Probe 5 – 850 °C; inzeo duo 15/5 H4Y1 #08 04 14	56
Abbildung 45: Probe 6 – 850 °C; inzeo duo 15/5 H4Y1 #08 04 14	57
Abbildung 46: Desorptionskurven von unterschiedlichen Zeolithmaterialien bzw. bei unterschiedlichen Temperaturen (entnommen von Zettl et al. [25])	60
Abbildung 47: Die Trendlinie des Messverlaufs wird nach den experimentellen Messpunkten erstellt (Versuch 3 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14).....	61
Abbildung 48: Vergleich der Kurvenverläufe ausgewählter Versuche (originale Messverläufe sind ausgeblendet).....	62
Abbildung 49: Waagenkorb mit Zeolithschüttung ohne Erhitzung bzw. Wasserdampffreisetzung.....	64
Abbildung 50: Zeolithschüttung nach einem Versuch bei 850 °C mit Wasserdampffreisetzung.....	65
Abbildung 51: Turbulenz in der Schüttung (Darstellung im Querschnitt) durch die Wasserdampffreisetzung; a) der Wasserdampf weicht dem hohen Widerstand des Gitter aus; b) durch die Strömung hat sich die Form der Schüttung verändert.....	66
Abbildung 52: Besonders starke Schwingungen auf Grund der turbulenten Freisetzung des Wasserdampfes (Versuch mit Probennr. 8 – 850 °C; inzeo duo 1-2,5 H4Y1 #09 07 15)67	
Abbildung 53: Der Zeolith wird bei sehr hohen Wasserbeladungen im Ofenraum verteilt68	
Abbildung 54: Messverlauf von Versuch mit Probe 2 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14 (fette blaue Linie); zu Grunde liegende Kurve um die der Messverlauf schwingt (schwarze dünne Linie).....	70
Abbildung 55: Messverlauf Versuch mit Probe 1 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14; Überlagerung Schwingung und Ausreißer.....	71

Abbildung 56: Probe 3 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14 xiii

Abbildung 57: Probe 4 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14 xiv

Abbildung 58: Probe 7 – 850 °C; inzeo duo 15/5 H4Y1 #08 04 14 xv

Abbildung 59: Probe 8 – 850 °C; inzeo duo 1-2,5 H4Y1 #09 07 15 xvi

6.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung entzündbarer Gase nach der <i>CLP-Verordnung</i> - entnommen aus [1]6	
Tabelle 2: Explosionsdaten von Metallstäuben [10].....	12
Tabelle 3: Beispiele für Zeolithe	37
Tabelle 4: Verwendete Zeolithmaterialien	39
Tabelle 5: Übersicht über die hergestellten Proben.....	48
Tabelle 6: Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 25 °C und 100 °C [19].....	63

7 Anhang

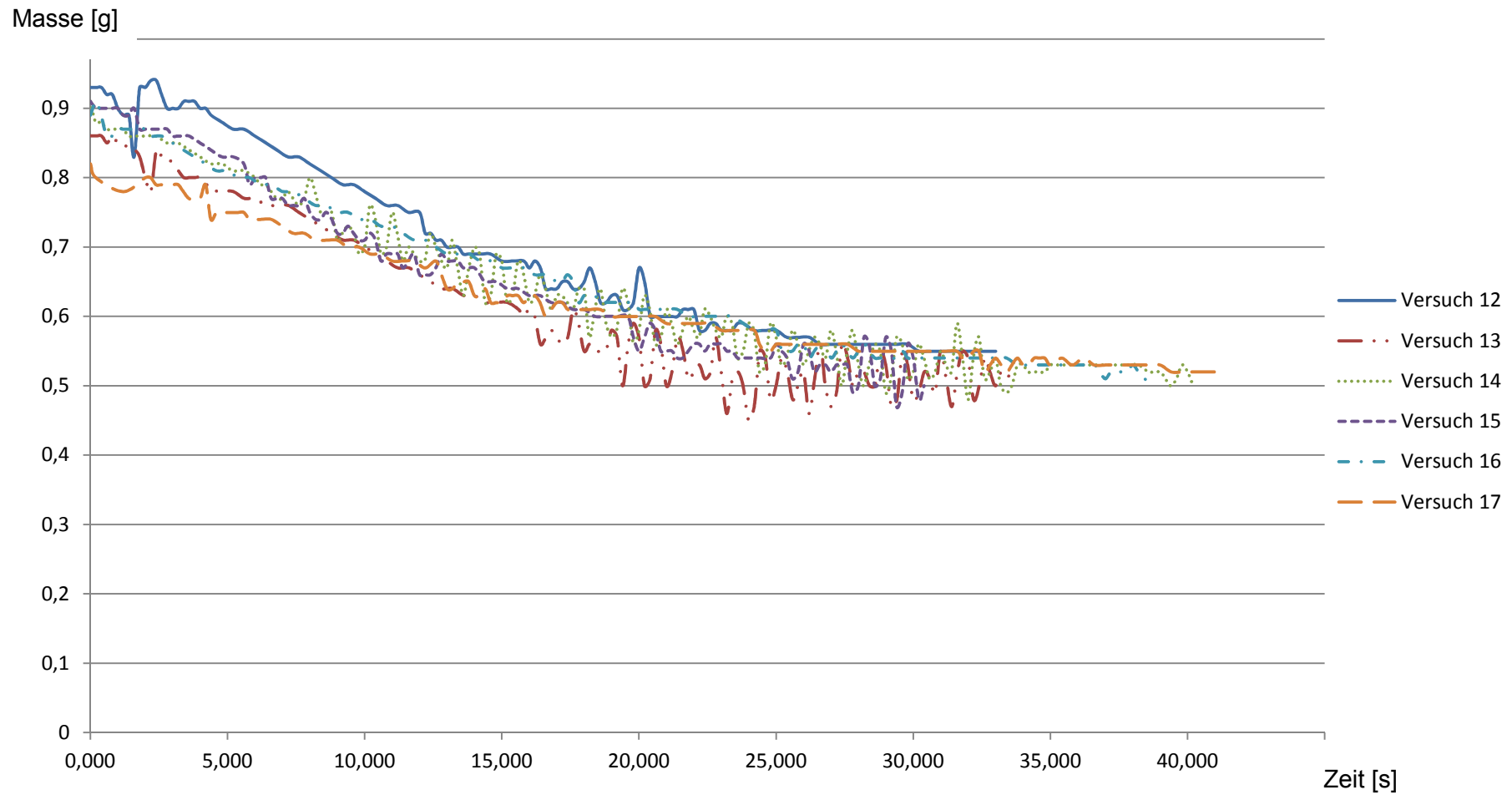


Abbildung 56: Probe 3 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14

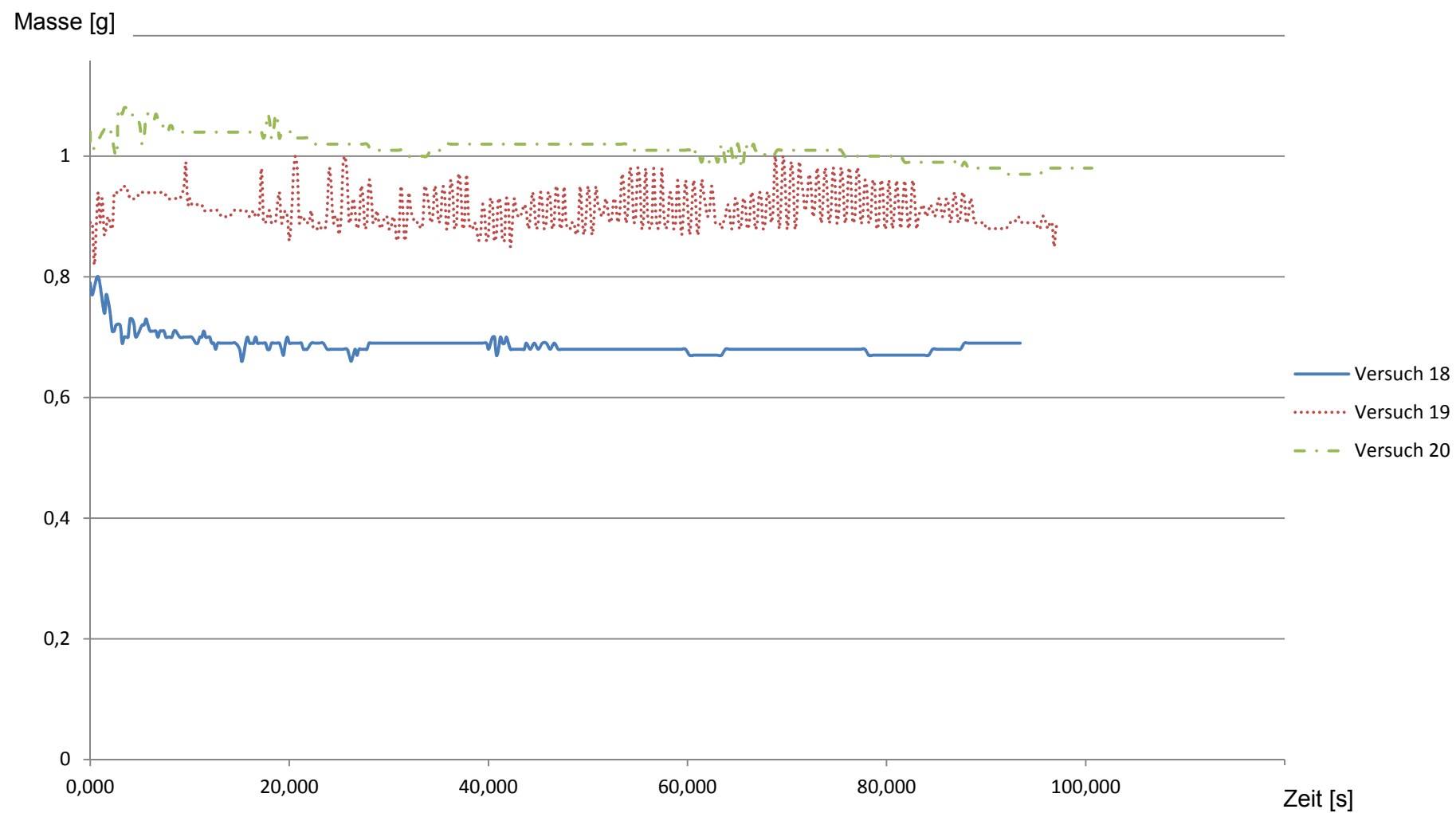


Abbildung 57: Probe 4 – 850 °C; inzeo duo 50/7 H4Y1 #15 01 14

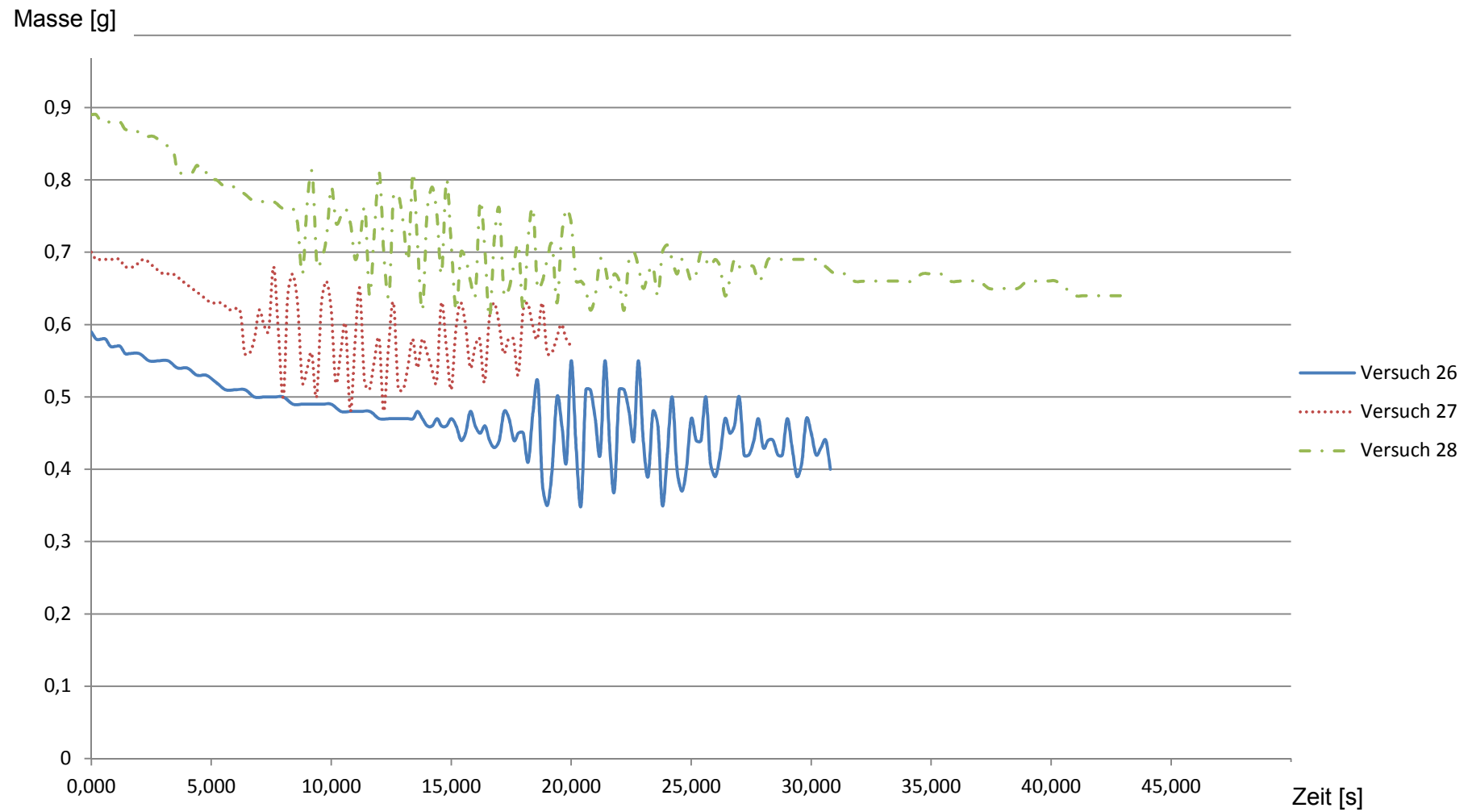


Abbildung 58: Probe 7 – 850 °C; inzeo duo 15/5 H4Y1 #08 04 14

Masse [g]

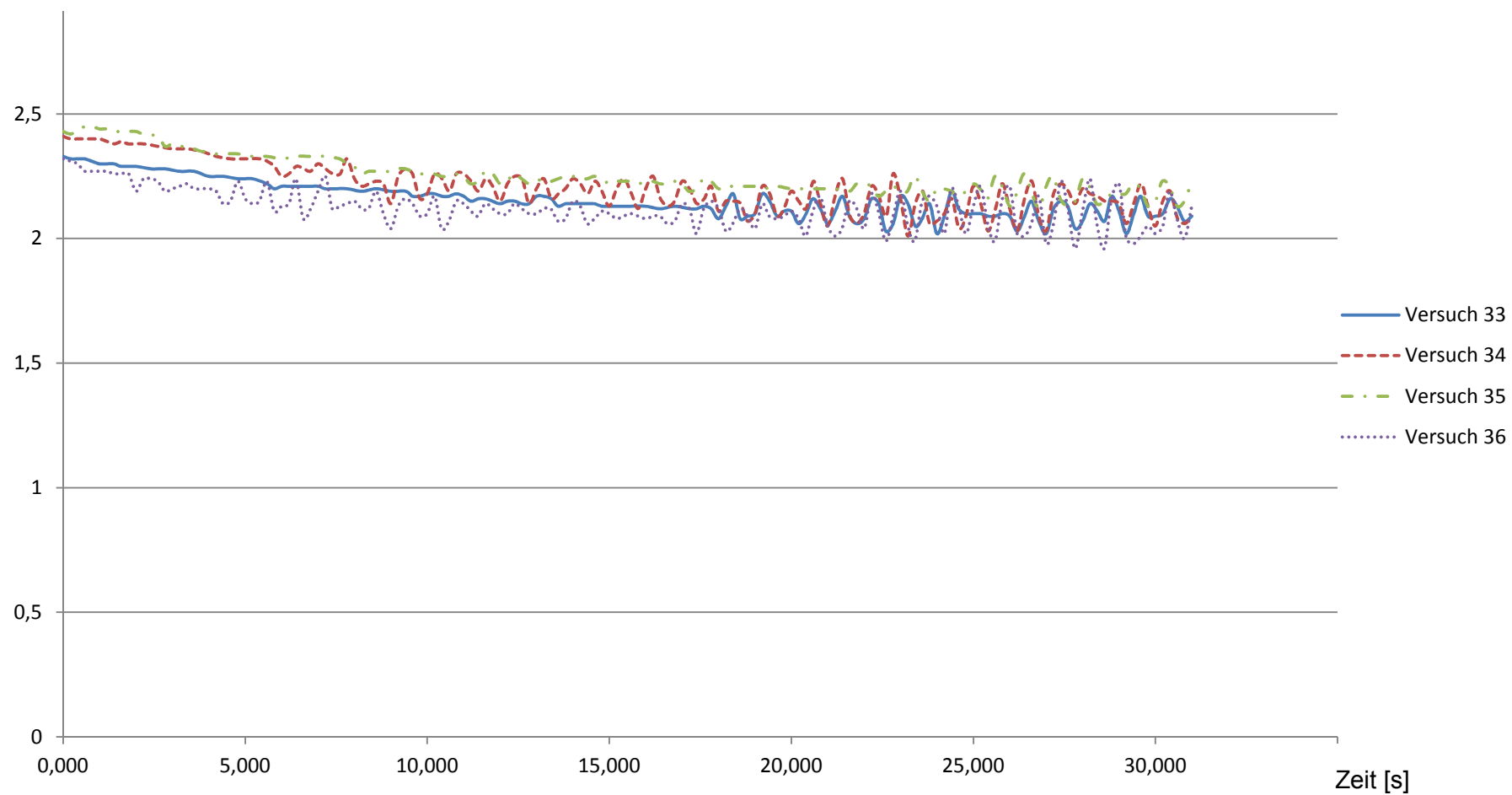


Abbildung 59: Probe 8 – 850 °C; inzeo duo 1-2,5 H4Y1 #09 07 15