

# **Validierung der formalkinetischen Größen aus der adiabaten Warmlagerung**

J. Schoßig, U. Krause, M. Schmidt, J. Steinbach  
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin  
TU Berlin

# Zielsetzung

- Ermittlung der kinetischen Daten ( $E_A$  und  $k_0$ ) aus nur einem adiabaten Warmlagerungsversuch
  - Grundlage für die Beurteilung der Gefahr der Selbstentzündung von großvolumigen Schüttungen brennbarer Feststoffe
- Isoperibole Versuche
  - für verschiedene Schüttungsvolumina wird durch sukzessive Variation der Lagertemperatur die Selbstentzündungstemperatur ( $T_{SE}$ ) ermittelt
  - Vorteile: einfacher Versuchsaufbau und -durchführung
  - Nachteile: hoher Arbeitsaufwand, Versuchsdauer und Probemenge
- Adiabate Versuche
  - Vorteile: geringer Arbeitsaufwand, Versuchsdauer und Probemenge
  - Nachteile: Aufwendige Versuchsführung und -auswertung

# Ofenkonfiguration

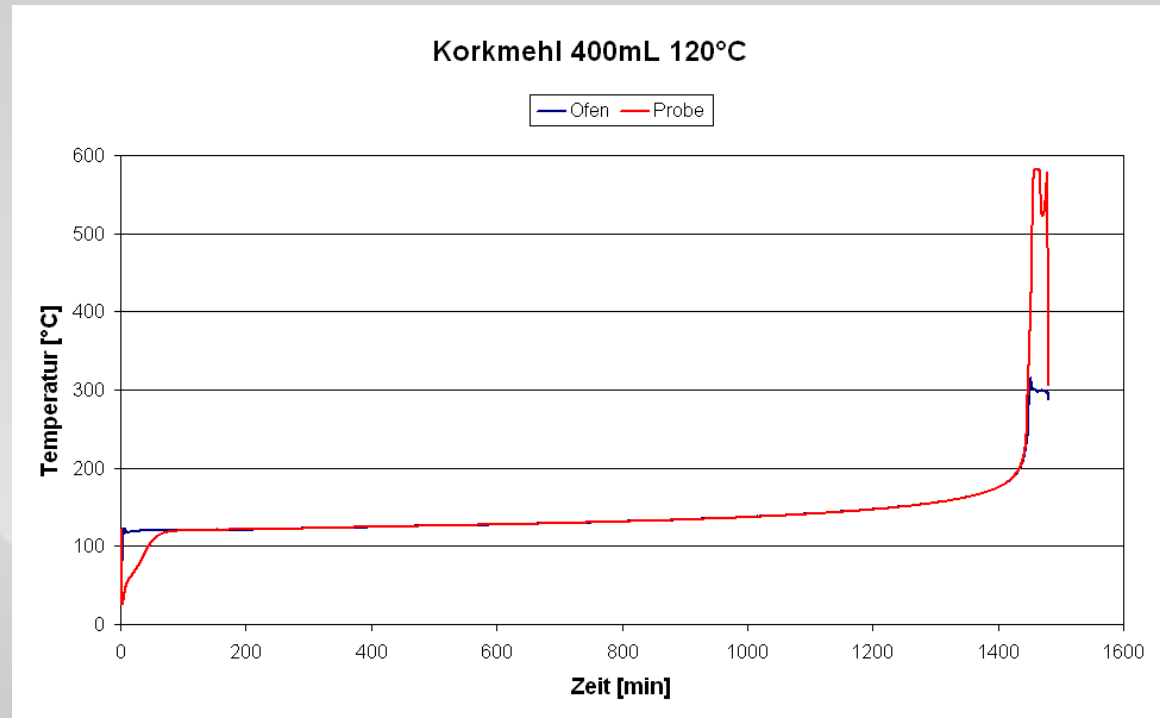
- Umluftofen und Ofen mit Zwangsdurchströmung
  - Drahtnetzgestell, teilweise zusätzlich mit Folie abgeschirmt
    - Homogenisieren des Temperaturfeldes
    - Verminderung der Wärmestrahlung
  - Einhalten der adiabaten Versuchsbedingungen
    - Regelung und Auswahl der Temperaturmessfühler → Pt100
    - Kalibrierung, Abweichungen



**BAM**

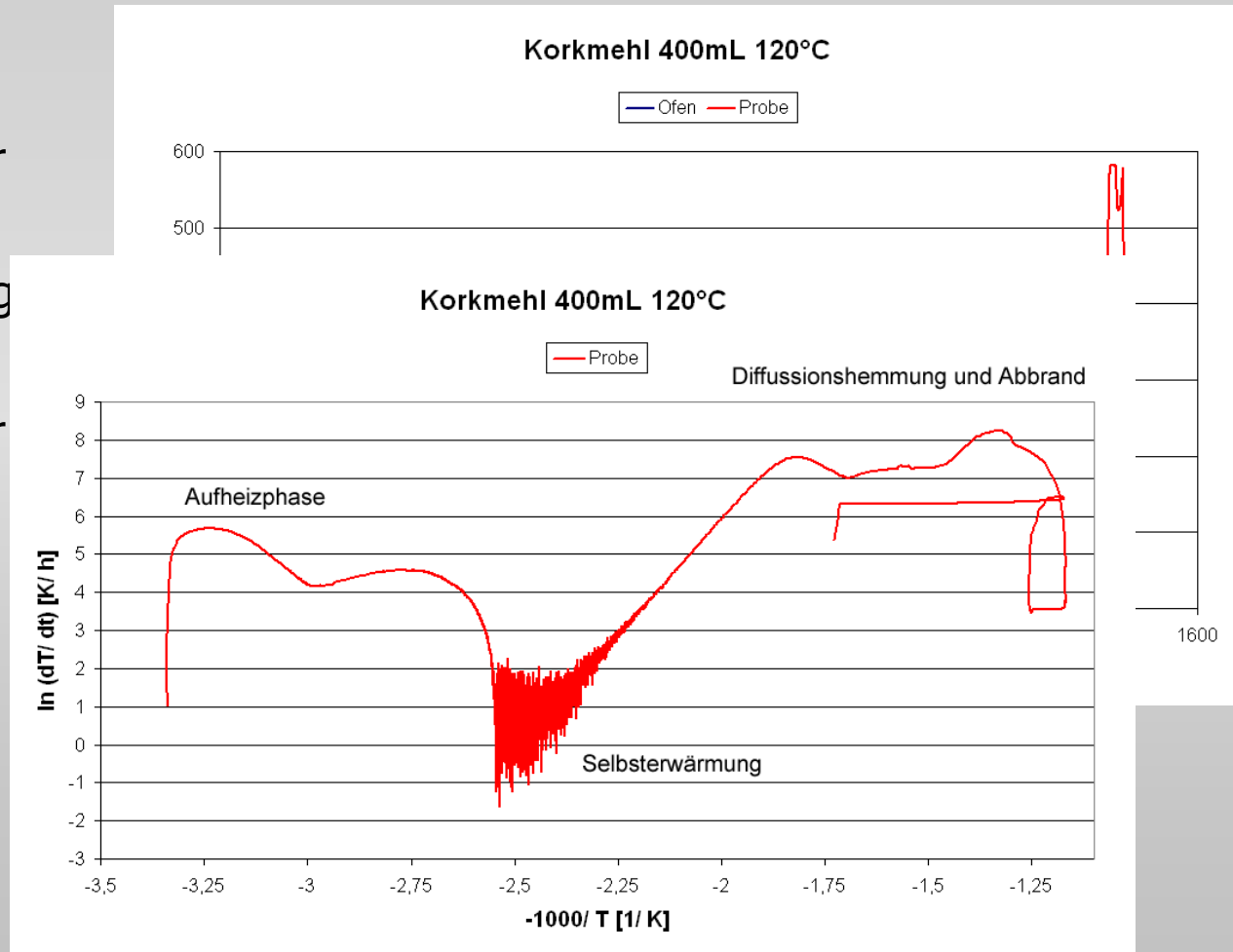
# Adiabater Warmlagerungsversuch

- Adiabater Versuch
  - Nachführen der Ofentemperatur
- Variation der Versuchsbedingungen
  - Probenvolumen
  - Starttemperatur
  - Temperaturvor- und -nachlauf



# Adiabater Warmlagerungsversuch

- Adiabater Versuch
  - Nachführen der Ofentemperatur
- Variation der Versuchsbedingung
  - Probenvolumen
  - Starttemperatur
  - Temperaturvor-nachlauf

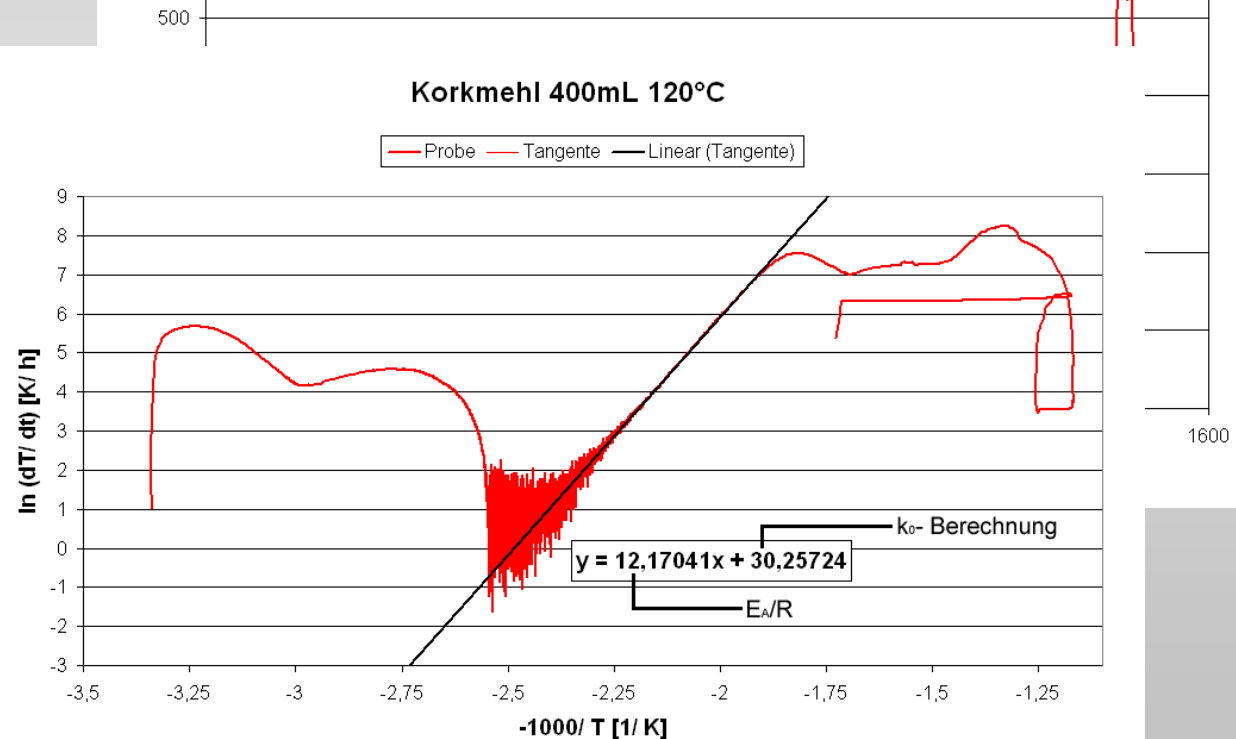


# Adiabater Warmlagerungsversuch

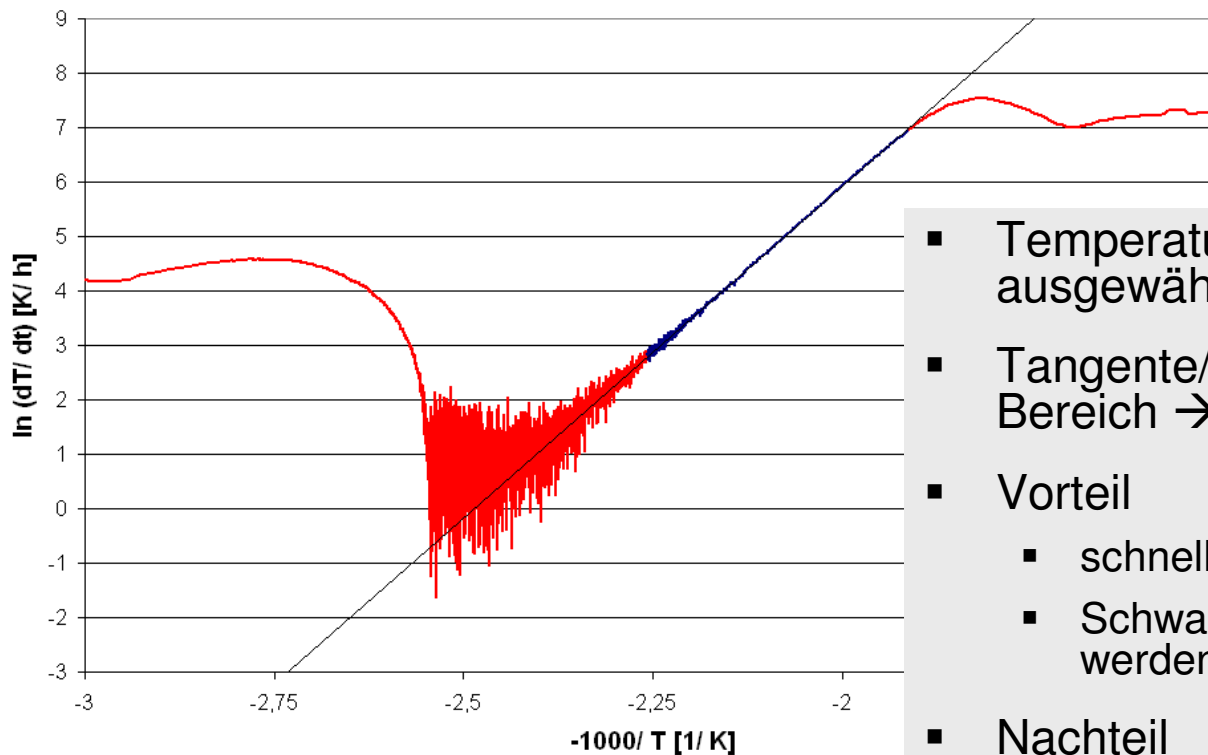
- Adiabater Versuch
  - Nachführen der Ofentemperatur
- Variation der Versuchsbedingung
  - Probenvolumen
  - Starttemperatur
  - Temperaturvor-nachlauf

## Auswertung

- Anlegen der Tangente im Punkt des steilsten Anstiegs (Wendepunkt)
- $y = mx + n \rightarrow y = E_A/R * 1/T + n$
- $k_0 = \exp(n) * c_p / dH$



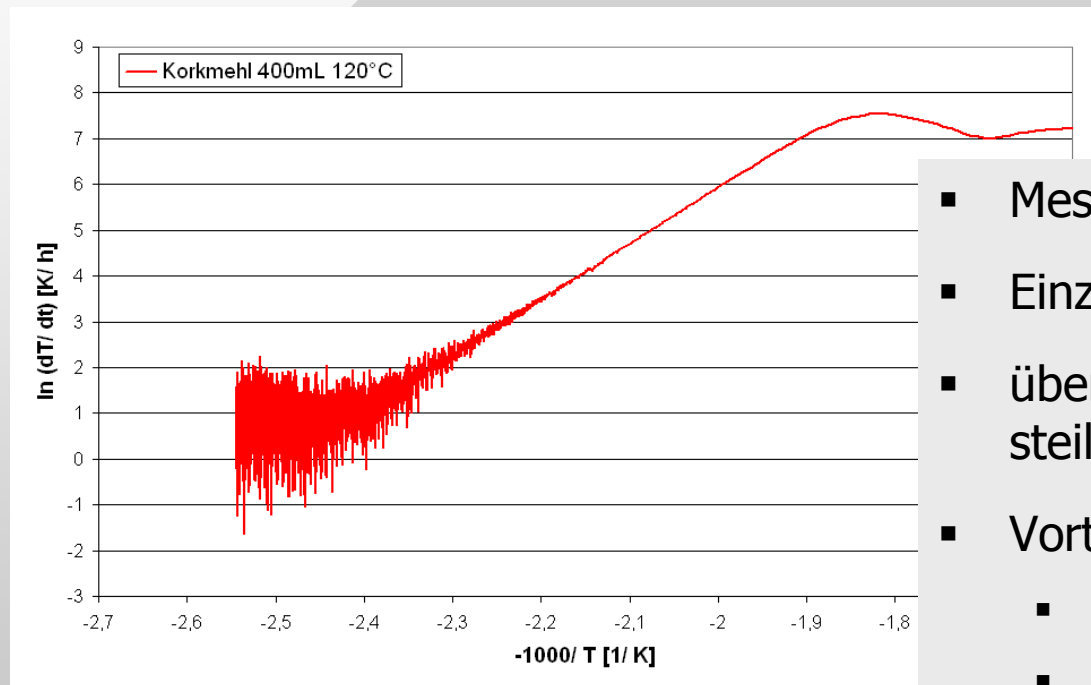
# Auswertungsmethoden -Temperaturintervall-



- Temperaturbereich wird ausgewählt
- Tangente/ Trend über den Bereich  $\rightarrow E_A/R$  und  $k_0$
- Vorteil
  - schnell und einfach
  - Schwankungen im Signal werden korrigiert
- Nachteil
  - abhängig vom jeweiligen Betrachter

# Auswertungsmethoden

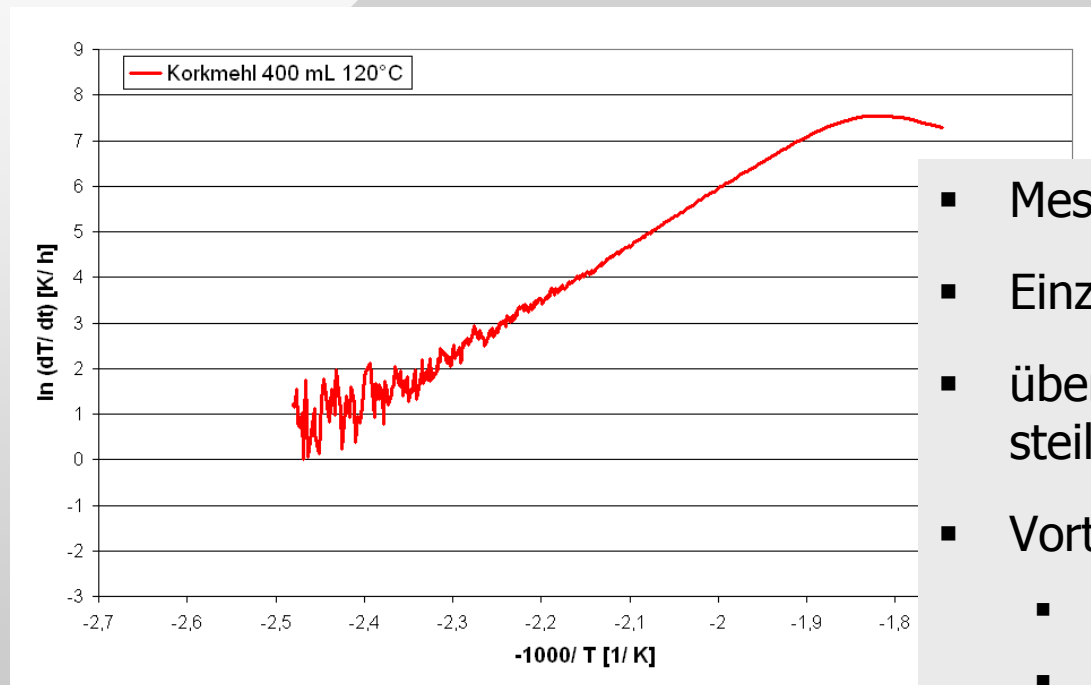
## -Mittelwert aus 100 Einzelanstiegen-



- Messdaten filtern
- Einzelanstiege bilden
- über 100 Messpunkte wird der steilste mittlere Anstieg berechnet
- Vorteil
  - geht schnell und einfach
  - unabhängig vom Betrachter
- Nachteil
  - abhängig vom Qualität des Messsignals

# Auswertungsmethoden

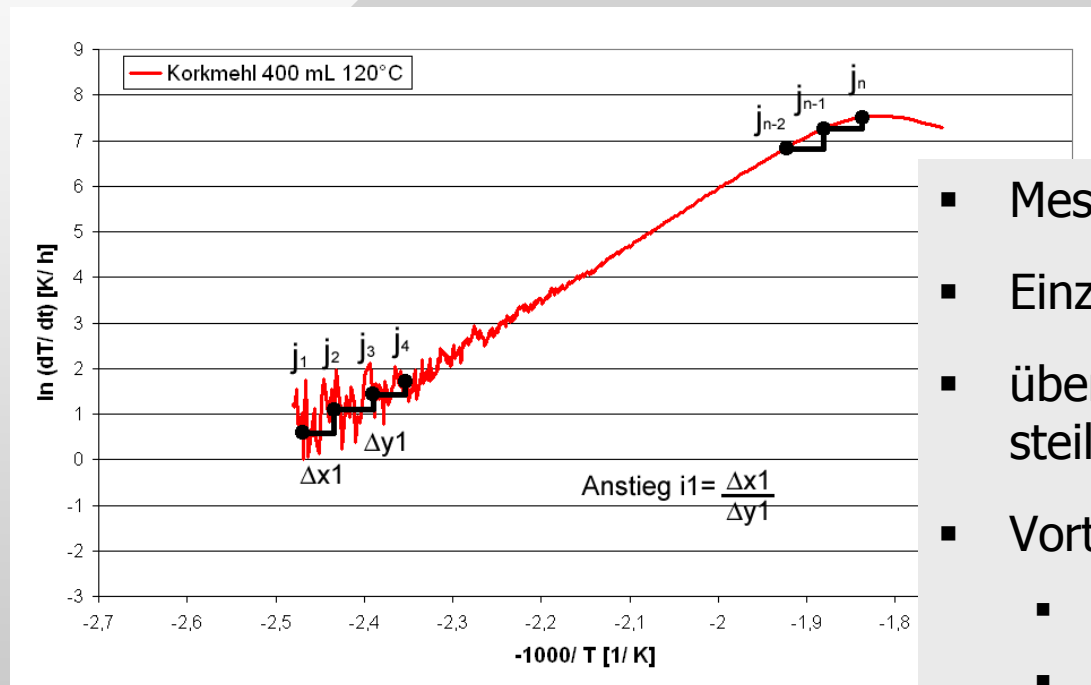
## -Mittelwert aus 100 Einzelanstiegen-



- Messdaten filtern
- Einzelanstiege bilden
- über 100 Messpunkte wird der steilste mittlere Anstieg berechnet
- Vorteil
  - geht schnell und einfach
  - unabhängig vom Betrachter
- Nachteil
  - abhängig vom Qualität des Messsignals

# Auswertungsmethoden

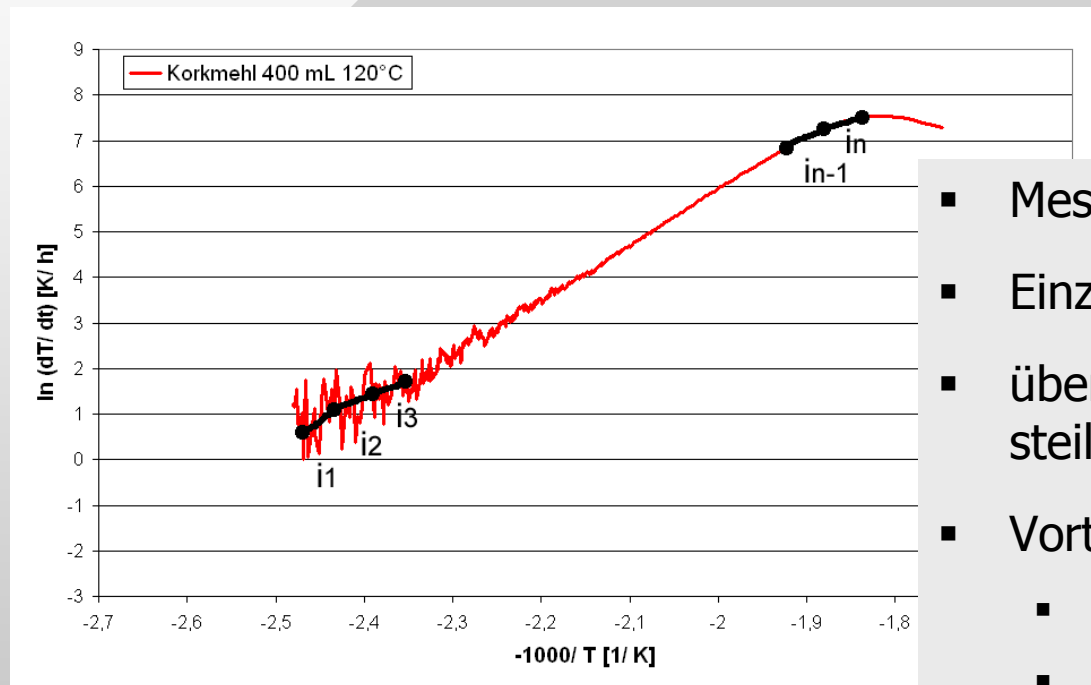
## -Mittelwert aus 100 Einzelanstiegen-



- Messdaten filtern
- Einzelanstiege bilden
- über 100 Messpunkte wird der steilste mittlere Anstieg berechnet
- Vorteil
  - geht schnell und einfach
  - unabhängig vom Betrachter
- Nachteil
  - abhängig vom Qualität des Messsignals

# Auswertungsmethoden

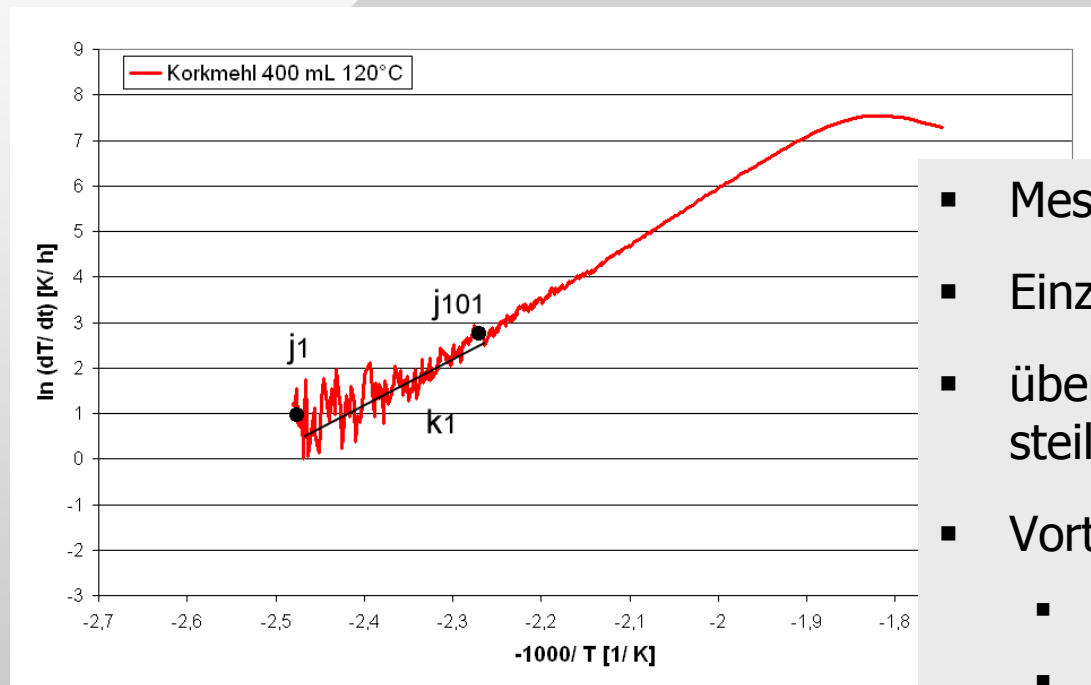
## -Mittelwert aus 100 Einzelanstiegen-



- Messdaten filtern
- Einzelanstiege bilden
- über 100 Messpunkte wird der steilste mittlere Anstieg berechnet
- Vorteil
  - geht schnell und einfach
  - unabhängig vom Betrachter
- Nachteil
  - abhängig vom Qualität des Messsignals

# Auswertungsmethoden

## -Mittelwert aus 100 Einzelanstiegen-



- Messdaten filtern
- Einzelanstiege bilden
- über 100 Messpunkte wird der steilste mittlere Anstieg berechnet
- Vorteil
  - geht schnell und einfach
  - unabhängig vom Betrachter
- Nachteil
  - abhängig vom Qualität des Messsignals

# Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung von Braunkohlenstaub

- Kinetische Parameter von Braunkohlenstaub in Abhängigkeit der Auswertungsmethode

Auswertung	E/R [K]	rel. Fehler/ Standard- abweichung	$k_0$ [sec <sup>-1</sup> ]	rel. Fehler/ Standard- abweichung	$n = \ln(k_0 \cdot dH/c_p)$	rel. Fehler/ Standard- abweichung
Alle Versuche Braunkohle						
Anstiegs- berechnung	10713	+/- 7,8%/ 334	3,88916E+05	+/- 366 % / 3,9117E+05	22,17075	+/- 9,5% / 0,81473
Temperatur- intervall	10677	+/- 5,8%/ 243	2,98345E+05	+/- 252,6%/ 1,88465E+05	22,06427	+/- 6,4%/ 0,56309
Braunkohle 400 mL 85°C						
Anstiegs- berechnung	10510	+/- 3,6%/ 379	1,79565E+05	+/- 80 % / 1,05846E+05	21,71676	+/- 4,3% / 0,59365
Temperatur- intervall	10497	+/- 1,4%/ 95	1,70331E+05	+/- 39 % / 4,21851E+04	21,66397	+/- 1,6%/ 0,22889

# Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung von Braunkohlenstaub

- Kinetische Parameter von Braunkohlenstaub in Abhängigkeit vom Probenvolumen und der Starttemperatur

Starttemperatur [°C]	Volumen [mL]	E/R [K]	$k_0$ [sec <sup>-1</sup> ]	$t_{ad}$ [min]
Isoperibole Versuche		13570	4,96041E+08	-
Mittelwert aus allen adiabaten Versuchen		10713	3,88916E+05	-
75	100	11098	6,63508e+05	1143
75	200	10786	3,16210E+05	1020
75	400	11284	1,23850E+06	967
85	100	10756	3,11755E+05	457
85	200	10542	1,94998E+05	458
85	400	10510	1,79565E+05	501
95	100	10455	1,36572E+05	242
95	200	10546	2,01900E+05	217
95	400	10592	2,19784E+05	225

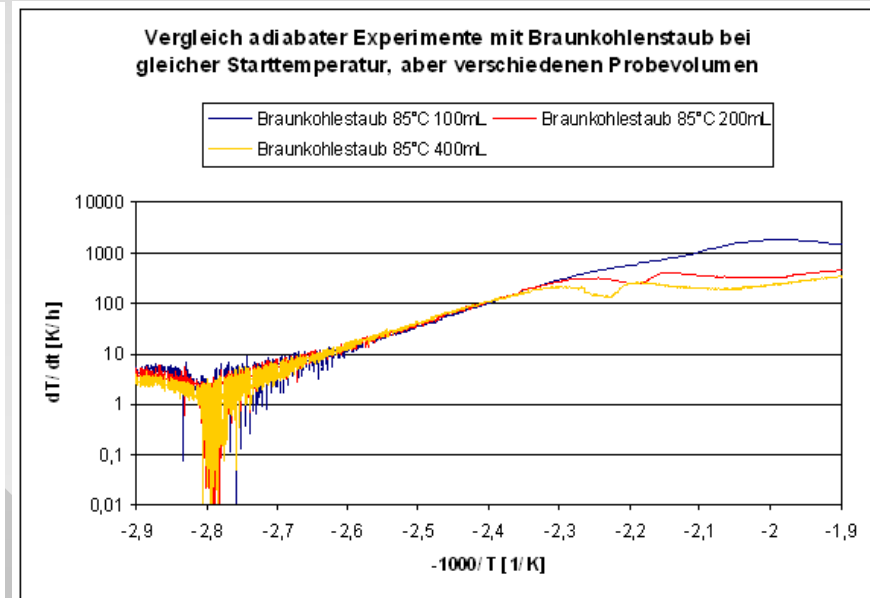
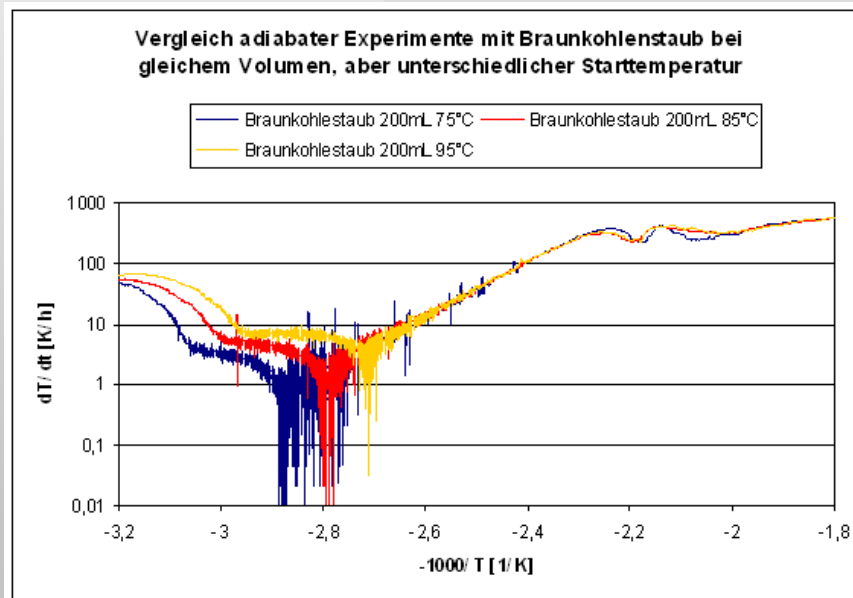
# Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung von Braunkohlenstaub

- Kinetische Parameter von Braunkohlestaub in Abhängigkeit vom Temperaturvor- und -nachlauf der Ofentemperatur

Starttemperatur [°C]	Volumen [mL]	E/R [K]	$k_0$ [sec <sup>-1</sup> ]	$t_{ad}$ [min]
Isoperibole Versuche		13570	4,96041E+08	-
Mittelwert aus Allen adiabaten Versuchen		10713	3,88916E+05	-
85	100	10756	3,11755E+05	457
85 -0,5K	100	10725	2,70614E+05	616
85 +0,5K	100	10749	3,46430E+05	401
85 +1,0K	100	11002	6,32141E+05	361
85	400	10510	1,79565E+05	501
85 -0,5K	400	10128	6,73346E+04	560
85 -1,0K	400	10323	1,10941E+05	607
85 +1,0K	400	11002	5,80615E+05	460

# Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung von Braunkohlenstaub im Einzelnen

- adiabate Warmlagerung von Braunkohlenstaub
  - bei gleichen Volumen und unterschiedlicher Ofentemperatur
  - bei gleicher Ofentemperatur und verschiedenen Volumen



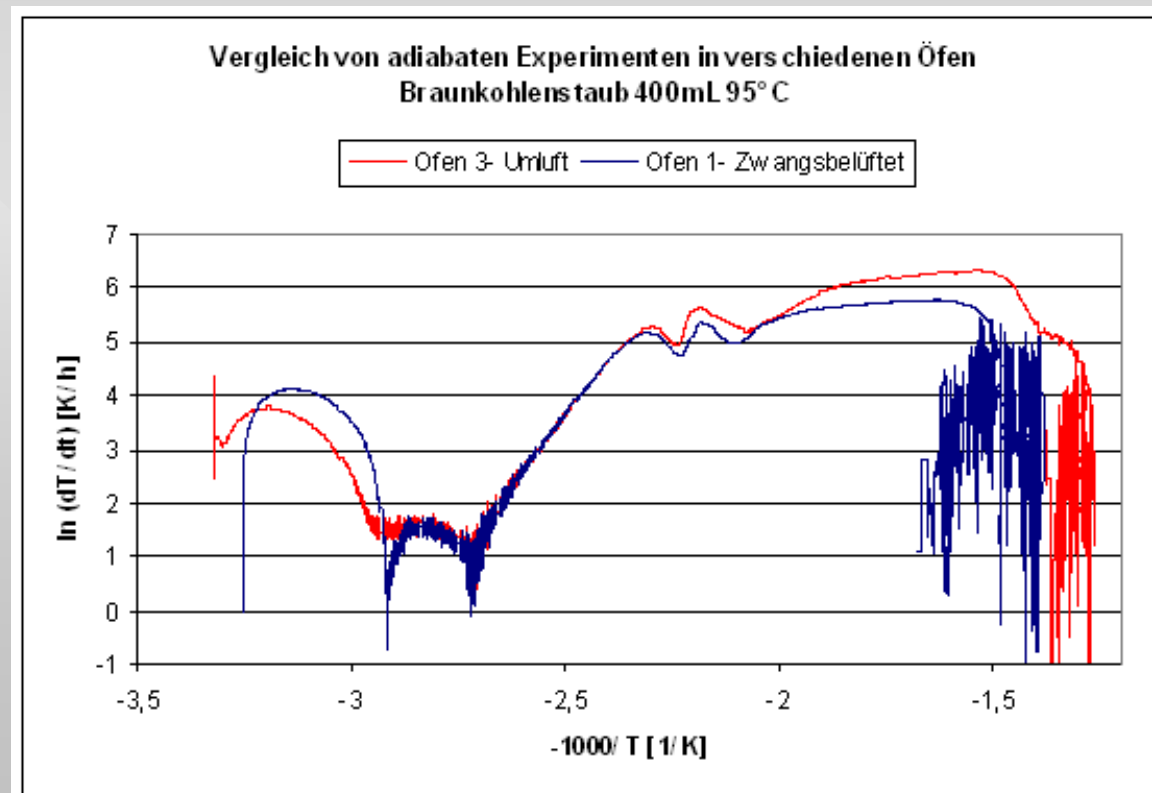
# Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung von Braunkohlenstaub

- Vergleich der formalkinetischen Parameter in Abhängigkeit des im Experiment verwendeten Ofens

Starttemperatur [°C]	Volumen [mL]	E/R [K]	$k_0$ [sec <sup>-1</sup> ]	$t_{ad}$ [min]
<b>Umluftofen</b>				
75	400	11284	1,33205E+06	967
85	400	10510	2,03558E+05	501
95	400	10592	2,40672E+05	225
<b>Ofen mit Zwangsbelüftung</b>				
75	400	10732	3,49323E+05	1027
85	400	10318	1,14126E+05	506
95	400	10733	3,59965E+05	226

# Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung von Braunkohlenstaub

- adiabate Warmlagerungsversuche unter identischen Versuchsbedingungen, aber in unterschiedlichen Versuchsofen



# Zusammenfassung der Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung

- Formalkinetische Parameter aus der adiabaten Warmlagerung
  - unabhängig vom Probenvolumen
  - unabhängig von der Starttemperatur des Ofens
  - unabhängig vom Temperaturvor- oder –nachlauf (Berücksichtigung in der Auswertung)
  - unabhängig von dem im Experiment verwendeten Ofen
  - unabhängig von der Auswertungsmethode
  - exakte Versuchsdurchführung

# Numerischen Simulationen

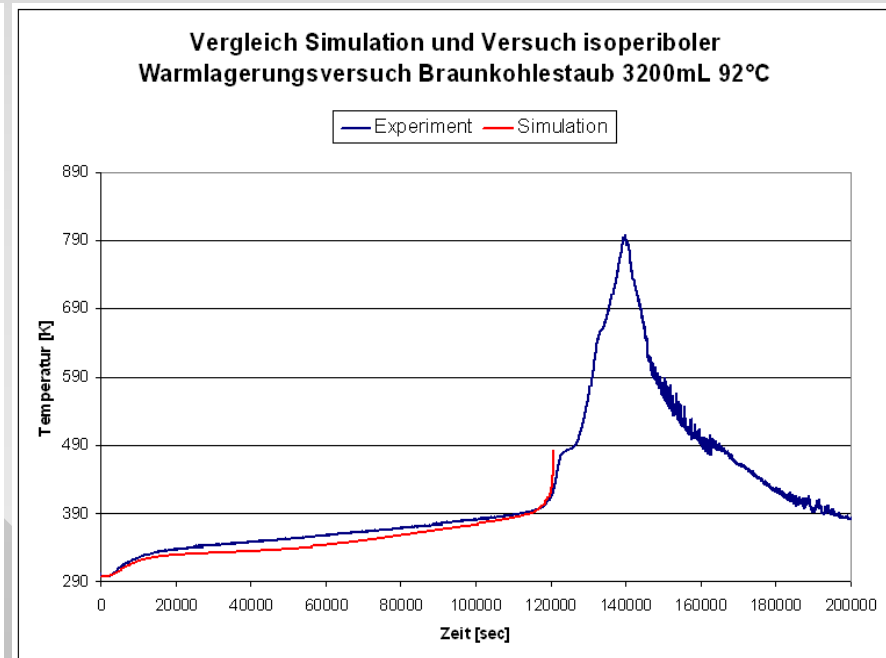
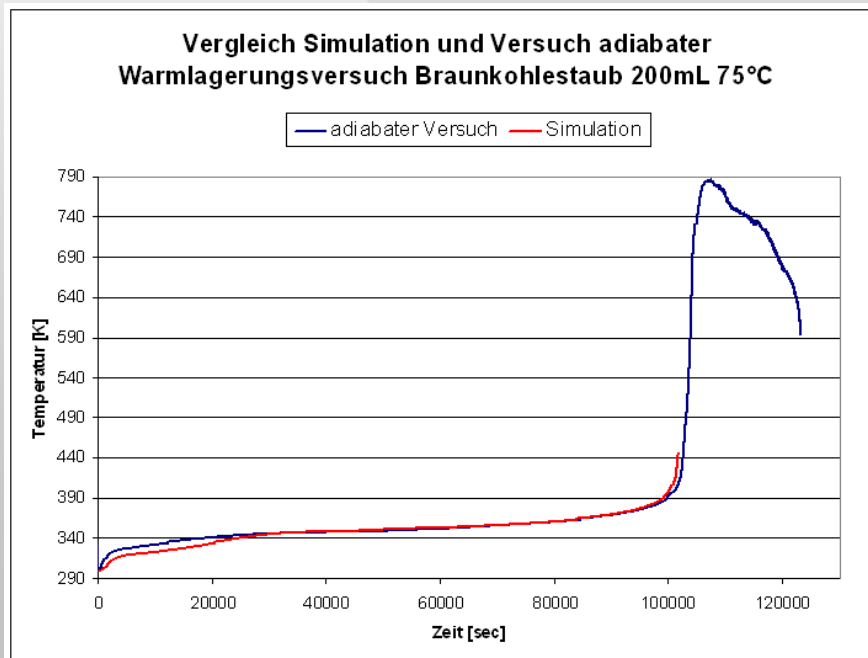
- Finite-Elemente Simulationssoftware Comsol® zur Lösung gekoppelter Differentialgleichungen für den Wärme- und Stofftransport
- Volumen, Geometrie und Randbedingungen sind frei wählbar
- Model für die Simulation:
  - Einschrittreaktion  $v_{Br}BR + v_{O_2}O_2 \rightarrow v_{FP}FP + v_{GP}GP + \text{Reaktionswärme}$
  - Reaktionsrate:
    - Brennstoff als Leitkomponente
    - Arrhenius- Ansatz
  - Berücksichtigung von der:
    - Abnahme der Sauerstoffkonzentration
    - Sauerstoffdiffusion in die Probe und Diffusion der Brandgase aus der Probe
    - Verdampfung und Kondensation von Wasser

# Vergleich der SET aus der numerischer Simulation und dem Experiment für Braunkohlestaub

Braunkohlestaub			
		numerische Simulation mit Eingabe der kinetischen Parameter aus	
	isoperibole Experimente	adiabate Warmlagerung	isoperibolen Warmlagerung
E/R [K]	-	10713	13570
$k_0$ [s <sup>-1</sup> ]	-	3,88916E+05	4,96041E+08
Volumen [mL]	T <sub>SE</sub> [°C]		
100	119	110	107
400	108	101	100
800	103	95	95
1600	98	91	92
3200	91	86	88

# Ergebnisse der adiabaten Warmlagerung von Braunkohlenstaub

- Vergleich der Temperatur in Probenmitte, Simulation und Experiment
  - Simulation divergiert, Temperaturanstieg  $\rightarrow \infty$  Temperatur bricht ab
- $E/R = 10713 \text{ K}$   $k_0 = 3,88916\text{E}+05 \text{ s}^{-1}$



# Simulierte $T_{SE}$ von Braunkohlestaub und Korkmehl

Eingabewerte für die numerische Simulation aus	E/R [K]	$k_0$ [ $s^{-1}$ ]	$T_{SE}$ aus der numerische Simulation			F-K Ausw.
			Zyl. d=h 3200mL (gem. 91 °C)	Zyl. d=h 10 m <sup>3</sup>	Halde 20m*20m*4m	Zyl. d=h 10 m <sup>3</sup>
<b>Braunkohlestaub</b>						
adiabate Warmlagerung	10713	3,89E+05	86	32	11	31
isoperibole Versuche	13570	4,96E+08	88	45	27	44
<b>Korkmehl</b>						
	E/R [K]	$k_0$ [ $s^{-1}$ ]	Zyl. d=h 12800 mL (gem. 145 °C)	Zyl. d=h 10 m <sup>3</sup>	Halde 20m*20m*4m	Zyl. d=h 10 m <sup>3</sup>
adiabate Warmlagerung	12261	3,23E+05	141	85	61	86
isoperibole Versuche	12588	6,33E+05	142	87	63	88

# Simulationsrechnung

- Schnitt durch eine Halde von 20\*20\*4 m von Braunkohlenstaub

- $T_{0\text{Kohle}} = 10 \text{ °C}$

- $T_u = 13 \text{ °C}$

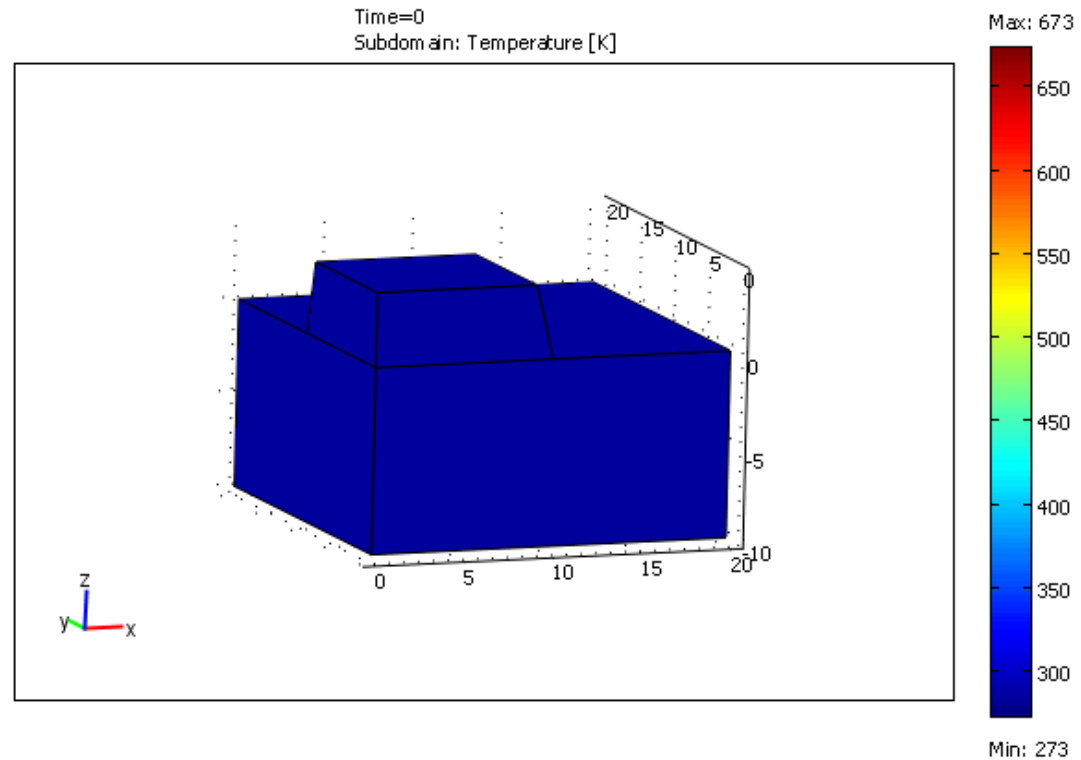
1 Jahr = 3,15 E+07 sec

3 Jahre = 9,46 E+07 sec

5 Jahre = 1,58 E+08 sec

Ergebnisse der Arbeit:

- DIN EN 15188



**Vielen Dank für Ihre  
Aufmerksamkeit!**



**BAM**

IVSS- Workshop Explosionsschutz „adiabate Warmlagerung“, Frankfurt 14. Mai 2009