

## 2.22 Brennbarer Stäube

### 2.221 Einleitung

Die Brand- und Explosionsgefahren brennbarer Stäube sind weit weniger bekannt als die von brennbaren Gasen und Flüssigkeiten. Hierdurch kann es zu Fehleinschätzungen kommen. Zur sicheren Handhabung von brennbaren Stäuben in der Praxis ist daher die Kenntnis ihrer gefährlichen Eigenschaften notwendig. Der verlässlichste Weg, sich über die Brand- und Explosionseigenschaften eines Staubes zu informieren, besteht darin, eine Probe zu untersuchen und das Prüfergebnis durch sicherheitstechnische Kenngrößen zu beschreiben.

Im folgenden werden ausgewählte Prüfmethode und die aus ihnen resultierenden sicherheitstechnischen Kenngrößen sowie deren Einflussgrößen, sofern diese hinreichend bekannt und für die Praxis bedeutsam sind, beschrieben, wobei zwischen dem abgelagerten und dem aufgewirbeltem Staub unterschieden wird.

### 2.222 abgelagerter Staub (G. Zwahlen)

In diesem Kapitel sind Prüfmethode kurz beschrieben, wie sie zum Erkennen des Gefahrenpotenzials abgelagerter Stäube in der chemischen Industrie angewendet werden. Die sicherheitstechnischen Eigenschaften, um die es im Wesentlichen geht, sind folgende:

- Entzündbarkeit und Brennbarkeit
- Selbstentzündung
- Exotherme Zersetzung
- Explosivität

Die Mehrzahl dieser Tests kann auch auf flüssige, pastöse oder granuliert Stoffe angewendet werden. Es wird jedoch nur ausnahmsweise - wenn es sich um Besonderheiten handelt - auf die Anwendung auf andere Stoffformen denn auf pulverförmigen hingewiesen.

Die folgende Zusammenstellung von Testmethoden erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit. Es gibt zu viele nationale und internationale Gremien, die eigene Prüfvorschriften entwickelt und für ihre besonderen Zwecke verbindlich erklärt haben, oft unterstützt durch die nationale oder internationale Gesetzgebung. Die

dargestellten Tests genügen jedoch zur Erkennung des Gefahrenpotenzials eines abgelagerten pulverförmigen Stoffes.

Die im Folgenden beschriebenen Prüfmethode entsprechend dem, was heute von der chemischen Industrie in der Schweiz und in Deutschland mehrheitlich angewendet wird.

## 2.2221 *Entzündbarkeit*

Abgelagerter Stäube sind als "brennbare Stäube" anzusehen, wenn sie sich mit einer Fremdzündquelle entzünden lassen, und der lokale Brand sich nach dem Entfernen der Zündquelle selbständig ausbreitet.

Im Vorversuch zur Ermittlung des Allgemeinen Zünd- und Brennverhaltens einer Staubablagerung werden Schüttungen des Produktes der Einwirkung verschiedener Zündquellen ausgesetzt, die bei Schadensfällen in der Praxis schon wiederholt eine grosse Rolle gespielt haben: mechanisch erzeugte Funken (Cereisenfunken), Zigarettenlut, brennendes Streichholz, Gasflamme (Abb.1.69).

Gegebenenfalls kann es angebracht sein, diese Prüfung bei erhöhter Staubtemperatur zu wiederholen (z.B. bei 100°C), da oft grosse Unterschiede im Verhalten der Stäube bei verschiedenen Temperaturen festgestellt werden können (vgl. Kap. 2.2222)

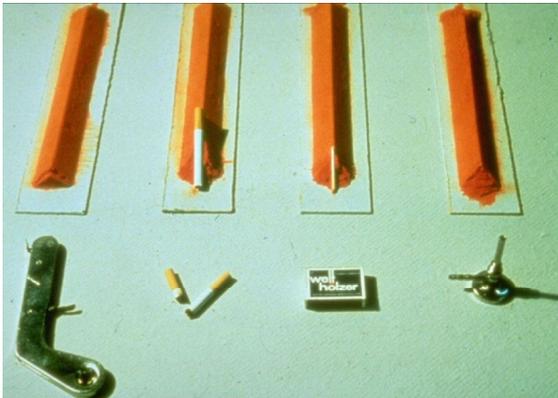


Abb.1.63: Entzündbarkeit von Staubablagerungen

## 2.2222 *Brennverhalten*

Im Falle eines brennbaren Staubes sind nicht nur seine Entzündbarkeit bzw. sein Verhalten gegenüber verschiedenen Zündquellen von Bedeutung, sondern auch das Erscheinungsbild des Brandes

und die Geschwindigkeit, mit der sich der Brand ausbreitet. Einfache Prüfungen geben Aufschluss über diese beiden Kriterien: die „Brennprüfung“ und die „Prüfung auf Abbrenngeschwindigkeit“.

Die Prüfungen werden in einer ventilierten Laborkapelle durchgeführt, wobei die Luftgeschwindigkeit am Standort der Prüfeinrichtung etwa  $0.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  beträgt (in Richtung der Reaktionsfortpflanzung). Die Überlagerung mit einem leichten Luftstrom ist notwendig, da beim Berühren des Produktes mit der Zündquelle Inertgas entstehen und das Brennverhalten des Staubes beeinträchtigen kann.

## 2.22221 Brennprüfung bei Raumtemperatur

Etwa 5 ml des gemahlene und getrocknete Produktes werden



**Abb.1.64:** Brennprüfung

auf einer feuerfesten Unterlage als Streifen von ca. 4 cm Länge und 1-2 cm Breite aufgeschüttet. Dies kann auf einer freiliegenden Keramikplatte geschehen, vorteilhafter jedoch in einer speziellen Prüfanordnung (Abb.1.64) durch welche eine genügende Luftüberlagerung und der Abtransport der Verbrennungsgase gewährleistet wird. Hierzu bedarf es zusätzlicher Hilfsmittel: eine Schüttrinne, einen Produktträger (Stahlblech, nicht rostend), ein Glasrohr und eine wärmebeständige isolierende Unterlage. Die Prüfsubstanz wird lose

gehäuft in die Schüttrinne gefüllt und mit dem Produktträger so zugedeckt, dass das Produkt in der Mitte des Trägers liegt. Beides zusammen wird umgedreht und die Schüttrinne nach oben abgehoben. Der Träger mit dem Produkt wird in das auf der Unterlage liegende Glasrohr eingeschoben.

Ein elektrisch beheizter, glühender Platindraht mit einer Temperatur von ca. 1000°C wird am Ende der Ausschüttung während ca. 5 Sekunden in das Pulver eingetaucht (Abb.1.64).

Das Brennverhalten wird aufgrund des Reaktionsverlaufes durch eine Bewertungszahl (BZ, genannt Brennzahl) gemäss Tabelle 1.13 charakterisiert.

**Tabelle 1.13:** Brennprüfung: Zuordnung der Brennzahl und zum Prüfergebnis

Prüfergebnis		Brennzahl	Referenzsubstanz bezogen auf 20°C
Keine Entzündung	}	Keine Ausbreitung eines Brandes	1 Kochsalz
Kurzes Entzünden und rasches Erlöschen			2 Weinsäure
Örtliches Brennen oder Glühen, höchstens mit geringer Ausbreitung			3 D+ Lactose
Durchglühen ohne Funkenwurf (Glimmbrand) oder langsame flammenlose Zersetzung	}	Ausbreitung eines Brandes	4 1-Amino-8-naphthol-3.6-disulfosäure (H-Säure)
Abbrennen unter Flammenerscheinung oder Funken sprühen			5 Schwefel
Sehr rasches Abbrennen unter Flammenerscheinung oder sehr rasche flammenlose Zersetzung			6 Schwarzpulver

## 2.22222 Brennprüfung bei erhöhter Temperatur

Die Brennbarkeit eines Produktes interessiert oft nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei erhöhter Temperatur, so z.B. bei Trocknungsprozessen. Es ist deshalb empfehlenswert, die Brennprüfung sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur durchzuführen, sofern nicht schon bei Raumtemperatur eine Brennzahl 6 festgestellt wird. Oft werden dabei wesentliche Unterschiede im Brennverhalten beobachtet (Tabelle 1.14).

Bei der Angabe von Brennzahlen und ist deshalb immer die Prüftemperatur mit anzugeben.

Zur Durchführung der Prüfung kann nach Kap. 2.22221 verfahren werden, mit dem Unterschied, dass das auf der keramischen Unterlage oder im Prüfrohr aufgeschüttete Produkt in einem Laborofen auf die gewünschte Prüftemperatur vorgewärmt wird.

**Tabelle 1.14:** Beispiele unterschiedlicher Brennzahlen bei 20°C und 100°C

Produkt	BZ bei 20°C	BZ bei 100°C
Toluol-4-sulfosäurechlorid	2	5
Tetrahydrophthalsäureanhydrid	2	5
3-Hydroxychinaldin-4-carbonsäure	3	5
1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure	2	6
Dextrin	3	5

Die Entzündung erfolgt mit Hilfe des glühenden Platindrahtes direkt im Laborofen unter ausreichendem Luftangebot, oder die Prüfvorrichtung wird aus dem Ofen genommen und in einer ventilierten Kapelle die vorgewärmte Probe entzündet.

## 2.22223 Brennprüfung von Flüssigkeiten und schmelzenden Stoffen

### 2.222231 Allgemeines

Obwohl z.B. von organischen Flüssigkeiten im Allgemeinen angenommen werden darf, dass sie brennbar sind, sofern sie nicht zu viele flammenhemmende Strukturelemente oder Substituenten enthalten, wie z.B. Halogene, Sulfosäuregruppen, etc., ist es gelegentlich notwendig, ihre Entflammbarkeit/Brennbarkeit zu überprüfen. Eine Flüssigkeit lässt sich aber nicht in gleich einfacher Weise auf

Brennbarkeit prüfen wie ein Pulver. Bei Umgebungstemperatur lässt sich eine Flüssigkeit nur dann direkt entzünden, wenn die Umgebungstemperatur - und damit die Flüssigkeitstemperatur - gleich oder grösser dem Brennpunkt ist (vergl. Kap. 2.213). In der Regel ist der Brennpunkt sehr viel höher als die atmosphärische Umgebungstemperatur (Raumtemperatur), so dass auch eine brennbare Flüssigkeit bei Raumtemperatur nicht entzündet werden kann.

Dennoch gibt es eine einfache Brennprüfung für Flüssigkeiten, die sich sehr gut bewährt hat. Sie besteht darin, dass Kieselgur, eine nicht brennbare, anorganische Substanz ( $\text{SiO}_2$ ), mit der zu prüfenden Flüssigkeit stark befeuchtet wird, und dann die Mischung der Brennprüfung unterworfen wird. Brennbare Flüssigkeiten lassen sich so auch bei einer Temperatur unterhalb des Brennpunktes (siehe Kap. 2.213) und selbst unterhalb des Flammpunktes (siehe Kap. 2.212) entzünden. Dies beruht auf der Dochtwirkung (Petrollaterne!) des Kieselgurs, die eine stärkere Verdampfung und damit eine Unterhaltung der entzündeten Flamme bewirkt.

Die Beimischung von Kieselgur ist auch geeignet für die Brennprüfung von festen Produkten mit niedrigem Schmelzpunkt. Bei der Brennprüfung solcher Substanzen gemäss Kap. 2.22221 schmelzen diese im Kontakt mit der Zündquelle, so dass in der Regel Brennzahl 2 gefunden wird. Im Gemisch mit Kieselgur wird dann in den meisten Fällen Brennzahl 5 gefunden. Auch hier beruht der Effekt auf der Dochtwirkung des Kieselgurs (Kerze!).

### **2.22232 Brennprüfung von Flüssigkeiten**

1 g Kieselgur wird mit 1 - 4 ml zu prüfender Flüssigkeit getränkt/vermischt. Entzündungsversuche des Gemisches auf nicht brennbarer Unterlage (Uhrglas, Keramikplatte) mit brennendem Streichholz. Kann mit der Streichholzflamme keine Entzündung erreicht werden, können Zündversuche mit dem glühenden Platindraht zum Erfolg führen. Gegebenenfalls ist das Mischungsverhältnis Kieselgur/Flüssigkeit zu variieren (Tabelle 1.15).

**Tabelle 1.15:** Brennprüfung von Flüssigkeiten ohne und mit Beimischung von Kieselgur bei 20°C

Substanz	Brennprüfung t.q. <sup>a</sup>	Brennprüfung mit Kieselgur	Flammpunkt c.c. °C	Brennpunkt °C	Siedepunkt °C
Toluol	brennt		6	18	110
Ethylglykol	brennt		43	62	135
Butylglykolacetat	brennt nicht	brennt	88	98	192
Hexadecan	brennt nicht	brennt	135	152	280
Polyethylenglykol 600	brennt nicht	brennt	244	320	
Marlotherm L <sup>b</sup>	brennt nicht	brennt	130	158	
Marlotherm S <sup>b</sup>	brennt nicht	brennt	203	250	

<sup>a</sup> Blindprobe, 5 ml Flüssigkeit ohne Kieselgur auf Uhrglas

<sup>b</sup> Wärmeträgeröl, Fa. Hüls Chemie

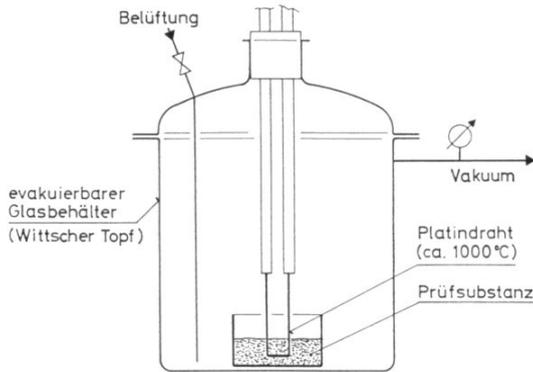
## 2.222233      Brennprüfung von schmelzenden Produkten

1 g Kieselgur wird mit 3 - 4 g Prüfsubstanz vermischt und gemäss Kap. 2.22221 und ggf. Kap. 2.22222 geprüft (Tabelle 1.16).

**Tabelle 1.16:** Brennprüfung von schmelzenden Produkten ohne und mit Beimischung von Kieselgur bei 20°C

Substanz	Brennzahl t.q. <sup>a</sup> bei 20°C	Brennzahl mit Kieselgur bei 20°C	Schmelztemperatur °C
4-Nitrophenol	2	5	54
2-(2-Methoxyethoxy)-benzol-1-sulfonamid	2	5	129
Phthalsäureanhydrid	2	5	130
4-Hydroxyazobenzol	2	5	138
2-Chlor-5-aminophenol	2	5	158
Tetrahydrophthalsäureimid	2	5	170
5-Chlor-2-benzoxazolol	2	5	180

<sup>a</sup> Ob bei Brennzahl 2 eine weitergehende Brennprüfung mit Beimischung von Kieselgur notwendig ist, hängt von der Problemstellung, resp. von der Risikoanalyse, ab.



**Abb.1.65:** Brennprüfung bei reduziertem Druck, bzw. bei reduziertem Sauerstoffgehalt

## 2.22224 Brennprüfung bei reduziertem Druck, bzw. bei reduziertem Sauerstoffgehalt

Gelegentlich interessiert es, bis zu welchem reduzierten Druck, oder bis zu welchem reduzierten Sauerstoffgehalt, ein Produkt der Brennzahl  $\geq 4$  (s. Tabelle 1.13) sich noch entzünden lässt, bzw. noch eine Ausbreitung des lokal ausgelösten Brandes zeigt.

Für die Prüfung werden 5 - 10 ml Prüfsubstanz in einer Kristallierschale oder einem Uhrglas in einen Witt'schen Topf (Volumen ca. 1 l) gestellt und mit dem glühenden, fest eingebauten Platindraht entzündet (Abb.1.65).

Je nach Fragestellung wird vor den Entzündungsversuchen der Witt'sche Topf mittels Vakuumpumpe bis zum gewünschten reduzierten Druck partiell evakuiert, wobei es vorteilhaft ist, bei dem konstanten reduzierten Druck einen geringen Luftstrom durch den Witt'schen Topf fließen zu lassen, oder man lässt durch den Witt'schen Topf ein  $N_2/O_2$ -Gemisch mit dem gewünschten  $O_2$ -Gehalt (z.B. 92%  $N_2$ , 8%  $O_2$ ) strömen. Beurteilung gemäss Tabelle 1.13.

Dieser Test kann auch verwendet werden als Screeningstest auf Deflagration (vgl. dazu im Kap. [2.222462](#))

## 2.22225 Prüfung auf Abbrenngeschwindigkeit

## Wolfgang Bartknecht

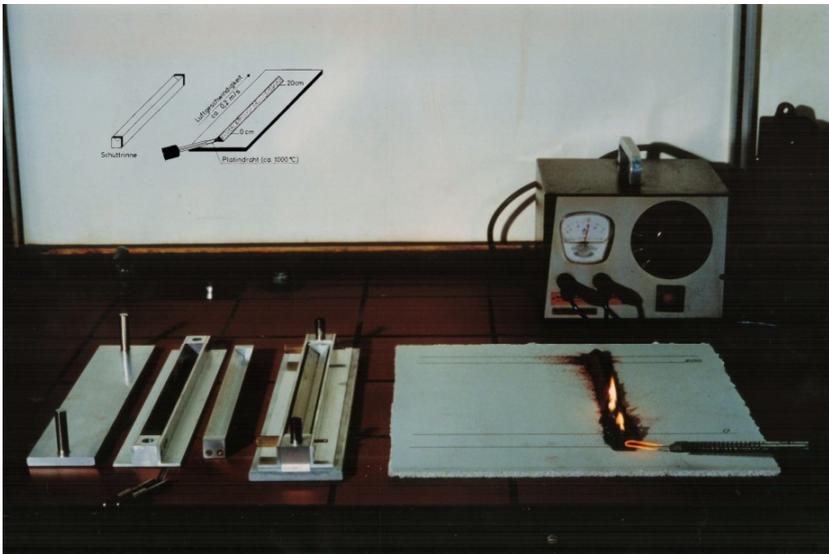
- 84 - 2.222 abgelagerter Staub (G. Zwahlen)

Die gemäss Tabelle 1.13 bestimmte Brennzahl gibt zwar Auskunft darüber, ob und ggf. mit welchem Erscheinungsbild sich ein Produkt entzünden lässt und weiterbrennt, sie sagt aber kaum etwas darüber aus, wie schnell das Produkt abbrennt, bzw. wie schnell der Brand sich ausbreitet. Dies bedeutet, dass die zusätzliche Bestimmung der Abbrenngeschwindigkeit in bestimmten Fällen für sicherheitstechnische Überlegungen von Bedeutung sein kann.

Mit Hilfe einer speziellen Schüttrinne (Abb.1.66) wird auf einer feuerfesten (keramischen) Unterlage von dem getrockneten und gemahlene Produkt ein Streifen von 25 cm Länge aufgeschüttet. Der Streifen wird mit Hilfe des glühenden Platindrahtes an einem Ende entzündet. Mit einer Stoppuhr wird die Zeit gemessen, die ein Produktstreifen von 20 Zentimeter Länge braucht um abzubrennen (Beginn der Zeitmessung, nachdem 3 cm des Streifens schon abgebrannt sind). Auf diese Prüfung kann bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

Ein Produkt gilt dann als leicht und schnell brennbarer, wenn sich der Brand in weniger als 90 s über den Produktstreifen von 20 cm ausdehnt.

In der speziellen Ausführungsform gemäss EG-Prüfrichtlinie A10



**Abb.1.66:** Prüfung auf Abbrenngeschwindigkeit  
wird die Abbrenngeschwindigkeit über eine Strecke von 100 mm

gemessen, beginnend nachdem schon 80 mm abgebrannt sind. Ein Produkt wird als leichtentzündlichen beurteilt, wenn die Abbrennzeit bei einem von sechs Versuchen kleiner ist als 45 s.

## **2.22226 Brandfördernde Eigenschaften**

### **2.222261 Allgemeines**

Ein Produkt ist brandfördernd, wenn es vermischt mit einem brennbaren Material dazu führt, dass die Mischung schneller abbrennt als jede der beiden Komponenten allein. Es kann sogar die brandfördernde Substanz allein unbrennbar sein.

Als potentiell brandfördernd gelten vor allem solche Produkte, die chemisch als Oxidationmittel wirken können, insbesondere aber organische Peroxide. Der entsprechende englische Ausdruck ist denn auch „Oxidizing Properties“. Das Kriterium ist aber ohne jede Rücksicht auf den Chemismus rein phänomenologisch begründet.

Das Ausmass der Wirkung einer brandfördernden Substanz auf die Abbrenngeschwindigkeit einer Mischung mit brennbarem Material ist abhängig vom Mischungsverhältnis. Das optimale Mischungsverhältnis ist dasjenige, bei dem die Mischung die grösste Abbrenngeschwindigkeit hat.

### **2.222262 Prüfung auf brandfördernde Eigenschaften**

#### a) Erläuterung

in der Prüfrichtlinie A17 der Europäischen Gemeinschaften [30] ist eine Methode beschrieben zur Prüfung von festen, pulverförmigen Produkten auf „brandfördernde Eigenschaften“. Es ist die erste allgemein anerkannte Prüfvorschrift. Dabei wird die zutreffende Substanz in verschiedenen Mengenverhältnissen mit einem Cellulosepulver definierter Qualität vermischt und der Prüfung auf Abbrenngeschwindigkeit (vgl. Kap. 2.22225) unterworfen. Eine Substanz wird als brandfördernd beurteilt, wenn beim Prüfverfahren die höchste Abbrenngeschwindigkeit der geprüften Gemische grösser oder gleich der höchsten Abbrenngeschwindigkeit eines Referenzgemisches ist. Die Referenzmischung besteht aus Cellulose und Bariumnitrat im optimalen Verhältnis (höchste, grösste Abbrenngeschwindigkeit). Sie besteht üblicherweise aus 40% (Masse) Cellulose und 60% (Masse) Bariumnitrat ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ).

#### b) Vorgehen

1. die Abbrenngeschwindigkeit der Referenzmischung ist bekannt.

## Wolfgang Bartknecht

- 86 - 2.222 abgelagerter Staub (G. Zwahlen)

2. Zunächst wird ein Vortest durchgeführt, um das optimale Mischungsverhältnis einzukreisen. Dazu werden Mischungen aus Cellulose und Prüfschubstanz, beide von geforderter Qualität und Kornfeinheit, im Massenverhältnis 2:8, 4:6, 6:4 und 8:2 hergestellt. Die Mengen werden so gewählt, dass je 30 - 35 ml Mischung anfallen. Vor Herstellung der Mischungen werden die Komponenten bei 105°C getrocknet.
3. Aus Gründen der eigenen Sicherheit wird mit Proben von ca. 4 ml je Mischung die Brennprüfung gemäss Kap. 2.22221 durchgeführt. Ist die Brennzahl kleiner als 6, wird mit dem restlichen Material mit jedem Mischungsverhältnis die Abbrenngeschwindigkeit gemäss Kap. 2.22225 bestimmt. Diese Vorprüfung ergibt, bei welchem Mischungsverhältnis die grösste Abbrenngeschwindigkeit zu erwarten ist.
4. Mit diesem Mischungsverhältnis um mit jenen mit 10% mehr und mit 10% weniger zu prüfender Substanz werden nun - mit getrockneten Materialien - je ca. 150 bis 200 ml Mischung hergestellt. Mit jeder Mischung wird die Brenngeschwindigkeitsprüfung gemäss Kap. 2.22225 sechsmal durchgeführt. Die Resultate müssen innerhalb vorgegebener Toleranzen liegen ( $\pm 10\%$ ).
5. Falls dabei die höchste Abbrenngeschwindigkeit bei dem mittleren Mischungsverhältnis liegt, ist die Prüfung beendet. Liegt sie beim niedrigeren oder höheren Gehalt an zu prüfender Substanz, werden weitere Mischungen, je nachdem mit mehr oder weniger Testsubstanzgehalt (10% Schritte) hergestellt und analog geprüft. Kommt man so in die Nähe der Abbrenngeschwindigkeit der Referenzmischung, werden Mischungen in Konzentrationsschritten von 5% hergestellt und geprüft.
6. Steht die Mischung mit den höchsten Abbrenngeschwindigkeit fest (schnellste Einzelprüfung aus der Serie von sechs Prüfungen), wird diese verglichen mit der Abbrenngeschwindigkeit der Referenzsubstanz:

$$\frac{\text{max. Abbrenngeschwindigkeit der Prüfmischung (mm/s.)}}{\text{max. Abbrenngeschwindigkeit der Referenzmischung (mm/s.)}} = Q \quad (20)$$

Wenn  $Q \geq 1$  gilt das Produkt als brandfördernd. Wenn  $Q < 1$  gilt das Produkt nicht als brandfördernd.

### 2.222263      **Kommentare, Bemerkungen, Besonderheiten**

a) *Einfluss der Teilchengrösse*

Teilchengrösse (-verteilung) und Teilchenform sowohl der Cellulose wie auch der zu prüfenden Substanz haben einen Einfluss auf die Abbrenngeschwindigkeit. Die Prüfvorschrift enthält deshalb entsprechende Anforderungen.

Für die Cellulose: Faserlänge von mehr als 85% zwischen 0.020 und 0.075 mm. Sie wird zudem durch ein Sieb von 0.125 mm Maschenweite gesiebt.

Für die Prüfsubstanz: Korngrösse kleiner als 0.125 mm. Diese Anforderung an die Teilchengrösse der Prüfsubstanz gilt auch für das Bariumnitrat ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) zum Herstellen der Referenzmischung.

Im Hinblick auf das Bariumnitrat ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) ist diese Spezifikation aber absolut ungenügend, weil mitzunehmender Feinheit des Bariumnitrats, auch im Bereich  $< 125 \mu\text{m}$ , die Abbrenngeschwindigkeit der Referenzmischung deutlich zunimmt. Man kann also in einem relativ grossen Bereich eine Referenzmischung mit „beliebiger“ Abbrenngeschwindigkeit herstellen. Es wäre deshalb absolut notwendig, für das Bariumnitrat nicht nur eine Korngrössenbegrenzung nach oben festzulegen, sondern auch nach unten: d.h. es ist eine Korngrössenfraktion vorzuschreiben (z.B. 75 - 125  $\mu\text{m}$ ).

### *b) Einfluss der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit*

Der Einfluss der Produkttemperatur auf das Brennverhalten ist bekannt (vgl. Kap. 2.22222). Auch die Luftfeuchtigkeit beeinflusst indirekt die Brenngeschwindigkeit über die Gleichgewichtsfeuchtigkeit (die Hygroskopizität) der Substanzen. Ein höherer Feuchtigkeitsgehalt der Substanzen hat in der Regel einen die Abbrenngeschwindigkeit verringernden Einfluss. Für die Durchführung der Prüfung werden deshalb folgende Bedingungen vorgeschrieben:

- Produkttemperatur  $20 \pm 5^\circ\text{C}$
- relative Luftfeuchtigkeit  $50\% \pm 10\%$

Für die Prüfung gemäss in die EG-Prüfrichtlinie A17[30] hat die Luftfeuchtigkeit keine Bedeutung, da die verwendeten Produkte vor der Prüfung getrocknet werden.

### *c) Einfluss der Schmelztemperatur*

Ein niedriger Schmelzpunkt der zu prüfenden Substanz kann dazu führen, dass diese während der Prüfung vorzu schmilzt und nun als Gemisch einer Flüssigkeit mit Cellulose brennt. Dadurch kann eine deutlich höhere Abbrenngeschwindigkeit auftreten als bei einer Pulver/Pulver-Mischung und kann so eine brandfördernde Eigenschaft vortäuschen.

Die Täuschung kann erkannt werden, indem die Prüfung mit einer Mischung aus zu prüfender Substanz und Kieselgur - anstelle von Cellulose - wiederholt wird. Ist mit dem unbrennbaren Kieselgur die Abbrenngeschwindigkeit immer noch grösser als diejenige der Referenzmischung, bzw. gleich oder grösser als diejenige der optimalen Prüfsubstanz/Cellulose-Mischung, gilt das Produkt *nicht* als brandfördernd. Die Erhöhung der Abbrenngeschwindigkeit kann in diesem Falle durch die Dochtwirkung der Trägersubstanz (Cellulose, Kieselgur) zustande (vgl. dazu Kap. 2.22223).

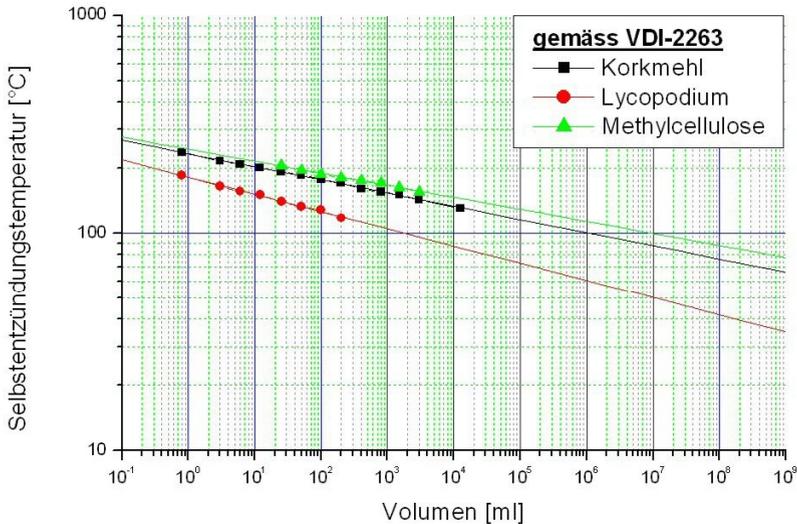
### d) Deflagrationengefahr

Produkte, die aufgrund ihrer stark oxidierenden Eigenschaften als brandfördernd eingestuft werden müssen, können durchaus auch zu deflagrationgefährlichen Mischungen führen.

### **2.2223 Selbstentzündung**

Unter Selbstentzündung wird der Vorgang verstanden, bei dem eine Staubschüttung bei allseitiger Wärmeeinwirkung und Anwesenheit von Luft nach vorangegangener Selbsterhitzung zur Entzündung kommt[81]. Die Umgebungstemperatur (Lagertemperatur), bei der es zur Selbstentzündung nach vorangegangener Selbsterhitzung kommt, wird als Selbstentzündungstemperatur bezeichnet[10].

Die Selbsterwärmung eines Produktes beruht dabei auf der bei Lagertemperatur bereits in der merklichen Oxidation mit Luftsauerstoff, wodurch pro Zeit- und Mengeneinheit eine gewisse Wärmemenge freigesetzt wird. Wird diese nicht vollständig an die Umgebung abgegeben, kommt es zu einer zunehmenden Temperatursteigerung. Diese aber hat eine Beschleunigung der Oxidationsreaktion zur Folge, was die Wärmeproduktion steigert und die Selbsterwärmung weiter beschleunigt. Das führt schliesslich zu einer Selbstentzündung.



**Abb.1.67:** Selbstentzundungstemperaturen zylindrischer Staubschuttungen in Abhängigkeit von der Staubmenge.

Ob es zu einer Selbsterwärmung kommt, oder gar zu einer Selbstentzündung, hängt somit vom Verhält­nis der Wärmeproduktion zur Wärmeabfuhr ab (Wärmebilanz). Die Umgebungstemperatur, bei der ein bestimmter Staub zur Selbstentzündung kommt, ist deshalb nicht nur abhängig von der Staubart (chemische Natur, Partikelgrösse, Feuchtigkeitsgehalt, u.a.), sondern ebenso von der Art der Lagerung, von Form und Grösse der Staubschuttung und von der Dauer der Wärmeeinwirkung. Ebenso aber auch vom Luftangebot bzw. vom Luftnachschub. Mit zunehmendem Volumen setzt die Selbstentzündung bei niedrigeren Temperaturen ein (Abb.1.67).

Bei Angaben von Selbstentzundungstemperaturen sind deshalb immer auch Form und Grösse der Staubschuttung anzugeben (Methodenabhangigkeit).

### **2.22231 Bestimmung der relativen Selbstentzündungstemperatur nach Grewer**

Man verwendet einen luftdurchströmten Ofen mit 6 Drahtkörbchen (Abb.1.68 und Abb.1.69), mit Temperaturregelung und Registrierung für die Ofen- und Proben temperatur. Es können gleichzeitig 5 verschiedene Substanzen geprüft werden [87].

#### *a) Temperaturprogrammierten Prüfung*

etwa 7 - 8 ml der gemahlene n und getrocknete n Prüfsu bstan z und eine gleiche Menge Graphitpulver als Referenzsu bstan z werden in je einem feinmaschigen, zylindrischen Drahtkörbchen im Warmluftstrom (2.0 l/min) mit 1°C/min bis 350°C Ofentemperatur aufgeheizt. Die Temperaturen der Proben werden kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet. Wenn die Temperatur der Prüfsu bstan z die der Referenzsu bstan z überschreitet, spricht man von Exothermie: diese Temperatur wird angegeben. Steigt die Temperatur der Probe auf 400°C oder darüber, spricht man von Selbstentzündung andernfalls von der Selbsterhitzung.

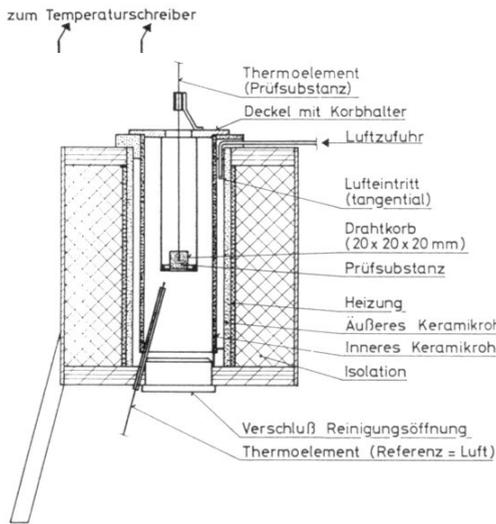
#### *b) Isoperibolen Prüfung*

In derselben Apparatur kann die Selbstentzündungstemperatur auch unter isoperibolen Bedingungen, d.h. bei konstanter Ofentemperatur, bestimmt werden. Es wird die tiefste Ofentemperatur gesucht, bei der gerade noch eine exotherme Wärmetönung festgestellt werden kann. Die isoperibole Prüfung gibt in der Regel eine etwas niedrigere relative Selbstentzündungstemperatur als die temperaturprogrammierte Prüfung. Bei der Berichterstattung sind deshalb immer Methode und Arbeitsweise anzugeben.

### **2.22232 Bestimmung der relativen Selbstentzündungstemperatur nach EG-Richtlinie A16**

#### **2.222321 Allgemeines**

Die Prüfrichtlinie A16 der Europäischen Gemeinschaft beschreibt eine besondere Methode zur Bestimmung der relativen Selbstentzündungstemperatur. Sie weicht von der Methode nach Grewer (Kap. 2.22231) im Wesentlichen dadurch ab, dass 1. anstelle eines zylindrischen Drahtkörbchens ein würfelförmiges als Probenbehälter verwendet wird, und 2. dadurch, dass der Probenbehälter nicht in eine luftdurchströmte Bohrung im Ofen eingesetzt wird, die etwa dem Querschnitt des Probenbehälters entspricht, sondern der



**Abb.1.70:** Apparatur zur Bestimmung der relativen Selbstentzündungstemperatur nach EG-Prüfvorschrift A16 (schematisch). **Abb.1.69:** Apparatur zur Bestimmung der relativen Selbstentzündungstemperatur nach Grewer (praktisch).

Probenbehälter hängt frei im Ofenraum - Volumen ca. 2 l - eines luftdurchströmten Ofens. Das Probenvolumen ist bei beiden Methoden ca. 8 ml.

Die Ergebnisse der Prüfungen nach EG-Prüfrichtlinie A16 und der Prüfungen nach Grewer weichen in der Regel kaum voneinander ab.

## 2.222322 Vorgehen bei der Prüfung

Das mit der Prüfsubstanz gefüllte würfelförmige Drahtkörbchen aus nichtrostendem Stahldrahtgewebe, Maschenweite 0.045 mm, Kantenlänge 20 mm, wird in den Ofenraum eines mit 2.0 l/min Luft durchströmten, elektrisch beheizten Ofens gehängt und mit 0.5°C/min temperaturprogrammiert bis maximal 400° Ofentemperatur aufgeheizt. Als Prüfapparatur hat sich ein modifizierter, mit Zwangsbelüftung versehener Ofen gemäss DIN 54836 bewährt (Abb.1.70). Die EG-Prüfvorschrift A16 erlaubt auch einen Ofen mit natürlicher Luftzirkulation.

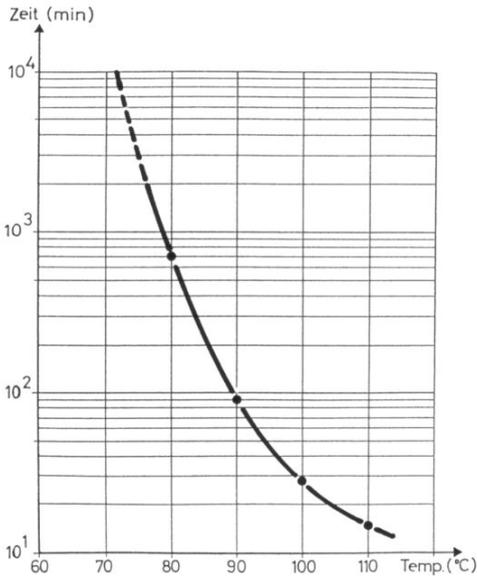
Die Temperaturen des Ofens und der Probe werden mit Thermoelementen gemessen und als Temperatur/Zeit-Kurve aufgezeichnet. Die Selbsterwärmung der Probe beginnt da, wo die Proben temperatur die Ofentemperaturen überschreitet. Erreicht die Proben temperatur durch Selbsterwärmung 400°C, gilt dies als Selbstentzündung. Als relative Selbstentzündungstemperatur gilt diejenige Ofentemperatur, bei der die Proben temperatur 400°C erreicht.

### **2.22233 Warmlagerprüfung im Drahtkorb**

Zur genaueren Beurteilung der Gefahren beim Umgang mit größeren Produktmengen werden sog. Warmlagerversuche durchgeführt. Während die Ergebnisse der Prüfungen nach Grever (Kap. 2.22231) und nach EG Prüfrichtlinie A16 (Kap. 2.22232) nicht in jedem Fall unmittelbar für eine sichere Prozessführung in der Betriebspraxis dienen können, ergeben die Warmlagerversuche in der Regel auch für die Betriebspraxis unmittelbar verwendbare Resultate. Allerdings sind bei der Versuchsführung die Betriebsverhältnisse zu berücksichtigen.

Bei der - wohl am häufigsten durchgeführten - Warmlagerprüfung werden die zu untersuchenden Stäube in zylindrische Drahtkörbchen gefüllt (Durchmesser = Höhe) und in einem luftdurchströmten und Heizschrank (ca. 2 l/min) mit Entlastungsöffnung bei konstanter Ofentemperatur gelagert (isoperibole Verhältnisse). Gewöhnlich werden Drahtkörbe mit 400 ml Inhalt verwendet, gelegentlich auch von 100 ml, 1000 ml, 1600 ml Inhalt oder mehr. Mit zunehmendem Volumen sinkt in der Regel die relative Selbstentzündungstemperatur (Abb.1.67). Wiederum wird der Temperaturverlauf in der Prüfsubstanz mit dem Verlauf der Ofentemperatur verglichen.

Warmlagerversuche mit C.I. Pig-Gelb 13, resiniert  
im 400 ml - Drahtkorb.



**Abb.1.71:** Induktionszeit in Abhängigkeit von der Lagertemperatur (bei konstantem Volumen)

Anstelle der zylindrischen Drahtkörbe werden auch würfelförmige verwendet[84]. Die Prüfung wird mit frischen Substanzproben bei abgestuften Temperaturen so lange wiederholt, bis während 24 Stunden nach Erreichen der Ofentemperatur durch die Probe keine Exothermie mehr festgestellt werden kann. Wenn bei einer bestimmten Ofentemperatur eine Exothermie beobachtet wird, verlängert man die Prüfdauer solange, bis das Maximum der Selbsterwärmung erreicht oder durchlaufen ist. Der Bericht muss, ausser dem Hinweis auf die Form des Probenbehälters (zur Berechnung der Oberfläche des Probenvolumens), Probenvolumen, Ofentemperatur, maximal erreichte Probentemperatur die Induktionszeit (Zeit vom Erreichen der Ofentemperatur durch die Probe bis zum Maximum der Probentemperatur) enthalten. Beim Ausbleiben einer Selbsterwärmung wird die gesamte Prüfdauer angegeben. Je nach Anwendung kann es vorteilhaft sein, die Ergebnisse einer Untersuchungsreihe graphisch darzustellen, z.B. Selbstentzündungstemperatur in Abhängigkeit vom Probenvolumen (bei konstanter Lager-

temperatur) (Abb.1.67), Induktionszeit in Abhängigkeit von der Lagertemperatur (bei konstantem Volumen) (Abb.1.71) oder in Abhängigkeit vom Probenvolumen (bei konstanter Lagertemperatur).

Im Einzelfall ist zu definieren, was als Selbstentzündungstemperatur verstanden wird: Entweder diejenige tiefste Ofentemperatur (Umgebungstemperatur), bei der gerade noch eine exotherme Wärmetönung festgestellt wird (auch als Korbgrenztemperatur bezeichnet), oder diejenige Ofentemperatur, bei der die Probenentemperatur durch Selbsterhitzung 400°C erreicht. Beides ist üblich.

Für vergleichende Zwecke sollte die für ein Probenvolumen von 1000 cm<sup>3</sup> ermittelte Selbstentzündungstemperatur angegeben werden[84].

### **2.22234 Warmlagerprüfung im offenen Dewargefäss**

Bei diesem Test handelt es sich um eine spezielle Ausführungsform der im Kap. 2.22244 beschriebenen „*Wärmestauprüfung im Dewargefäss*“. Im Zusammenhang mit der „*Selbstentzündungsfahrt*“ wird er erfolgreich dann eingesetzt, wenn es um wärmestauende Situationen im Kontakt mit Luft geht. Beispiele: AktivkohleadSORBER zur Reinigung vom Prozessabluft, Bestimmung der zulässigen maximalen Heissauslade- oder Heissabfülltemperatur für grössere Behälter (z.B. 1 m<sup>3</sup> Container), u.a.

Die Ausführung des Tests ist im Kap. 2.222443 beschrieben. Die Warmlagerprüfung im offenen Dewargefäss erwies sich gegenüber den Warmlagerprüfungen in Drahtkörben vergleichbarer Grösse als deutlich empfindlicher.

## 2.22235 Glimmtemperatur

Die Glimmtemperatur eines Staubes ist eine Kenngrösse, durch die die Zündgefahren flacher Staubschichten an heissen Oberflächen beschrieben werden. Sie ist definiert[88] als die niedrigste Temperatur einer erhitzten freiliegenden Oberfläche, bei der auf dieser in 5 mm dicker Schicht abgelagerter Staub zur Entzündung gelangt. Bei grösseren Schichtdicken kann Glimmen unterhalb dieser Glimmtemperatur einsetzen. Die Glimmtemperatur kann nur von solchen Stoffen bestimmt werden, die sich nicht schon vor Erreichen der erforderlichen Temperatur zersetzen, schmelzen oder verdampfen. Sie ist nicht nur von der chemischen Struktur oder Zusammensetzung eines Stoffes abhängig, sondern auch von der physikalischen Beschaffenheit, wie Korngrösse und Schüttdichte. Mit abnehmender Teilchengrösse erniedrigt sich erfahrungsgemäss die Glimmtemperatur (Tabelle 1.17 und 1.18).

Der Angabe einer Glimmtemperatur muss deshalb für eine zuverlässige Interpretation des Ergebnisses die Korngrösse, die Schüttdichte und die Schichtdicke/Schichthöhe der geprüften Staubablagung hinzugefügt werden.

**Tabelle 1.17:** Beispiele für die Glimmtemperaturen (aus VDE 0165/8. 69)

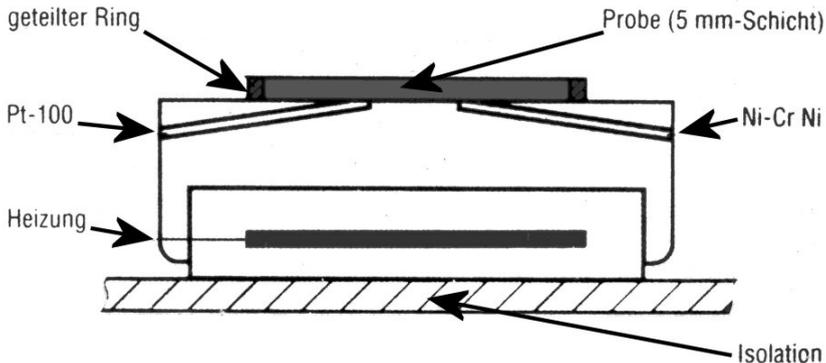
Produkt	Max. Teilchengrösse ( $\mu\text{m}$ )	Hauptsächliche Teilchengrösse ( $\mu\text{m}$ )	Schüttdichte kg/l	Glimmtemperatur °C
Phosphor, rot	150	30 - 50	0.99	305
Eisenpulver	500	100 - 150	1.6	240
Roggenmehl	200	30 - 50	0.31	325
Holzstaub (Buche)	150	70 - 100	0.22	315
Holzkohle	20	1 - 2	0.36	340
Naphthalin	300	80 - 100	0.53	schmilzt
Polyvinylchlorid	10	4 - 5	0.55	verkohlt

**Tabelle 1.18:** Abhängigkeit der Glimmtemperatur von der Korngröße und Schichthöhe des abgelagerten Staubes [12]

Staub	Siebfraktion	Glimmtemperatur (°C)	
		bei Schichthöhe 3 mm	bei Schichthöhe 6 mm
Flammkohle	< 200 µm	295	270
	< 70 µm	270	230
Gaskohle	< 200 µm	400	270
	< 70 µm	270	245
Magerkohle	< 200 µm	450	350
	< 70 µm	340	280

### 2.222351      Bestimmung der Glimmtemperatur

Für die Bestimmung der Glimmtemperatur liegt ein Normvorschlag der IEC vor (International Electrotechnical Commission), der aber noch nicht in Kraft gesetzt ist[89].



**Abb.1.72:** Apparatur zur Bestimmung der Zündtemperatur (schematisch)

Als Prüfapparatur dient eine elektrisch beheizte Metallplatte,  $\varnothing$  200 mm, Dicke  $\geq$  20 mm, mit Temperaturregelung und Registrier-  
vorrichtung für die Platten- und Proben-temperatur. Die Platte muss ohne aufgelegte Staubschicht auf eine Temperatur von 400°C auf-  
geheizt werden können. Mit Hilfe eines Ringes wird eine Staubschicht bekannter Korngröße und bekannter Schüttdichte von 100  
mm Durchmesser und 5 mm Dicke auf die Heizplatte aufgebracht. Zum Messen der Proben-temperatur wird ein Thermoelement in einem Abstand von 2 - 3 mm quer über die heiße Platte durch die  
Staubschicht parallel zur Oberfläche der Platte gespannt. Die