

Einfluss der Temperatur auf das Zünd- und Explosionsverhalten von Nikotinsäure

Abschliessender Bericht

Inhalt

| | |
|---|-----------|
| INHALT | 1 |
| 1. PROBLEMSTELLUNG | 2 |
| 2. EINFLUSS DES SAUERSTOFFGEHALTES AUF DIE MINDESTZÜNDENERGIE VON NIKOTINSÄURE | 5 |
| 2.1 UNTERSUCHUNGEN IN DER MODIFIZIERTEN HARTMANN-APPARATUR | 5 |
| 3. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DAS ZÜND- UND EXPLOSIONSV ERHALTEN VON NIKOTINSÄURE | 6 |
| 3.1 ERGEBNIS DER VORUNTERSUCHUNGEN | 6 |
| 3.2 EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE MINDESTZÜNDENERGIE | 7 |
| 3.3 EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DAS EXPLOSIONSV ERHALTEN | 9 |
| 4. SCHLUSSFOLGERUNGEN | 12 |
| 5. ZUSAMMENFASSUNG | 13 |
| 6. LITERATURANGABEN | 14 |

1. Problemstellung

Der Kunde beabsichtigt, für die Trocknung von Nikotinsäure mit dem Handelsnamen Niacin UPS Tellerdrockner (Abb.1) unter den in Tabelle 1 vorgegebenen Betriebsbedingungen zu verwenden.

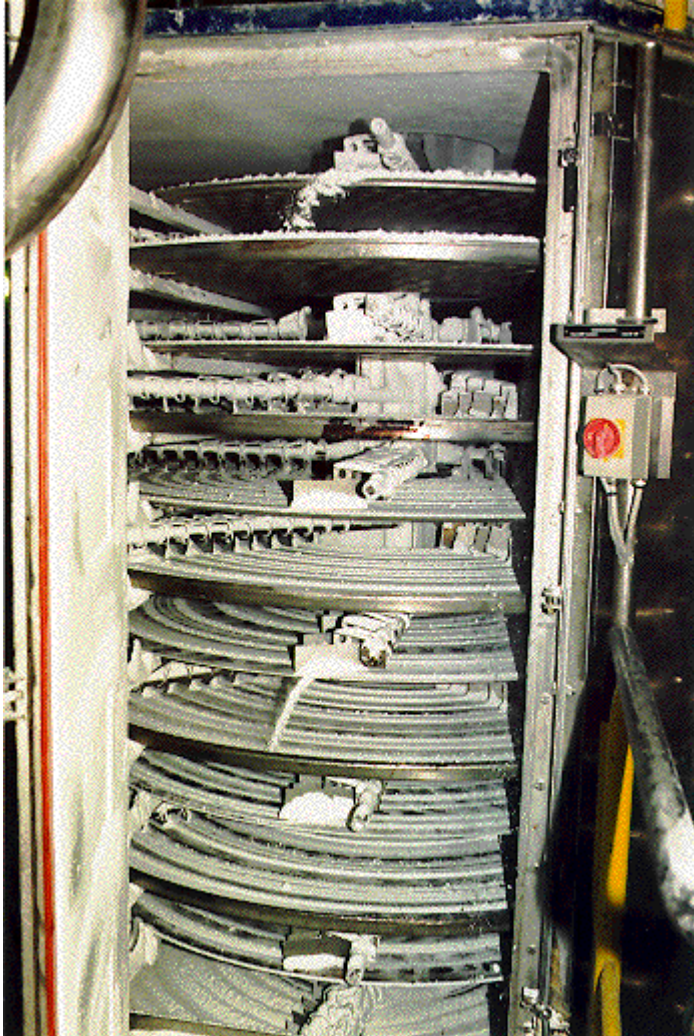


Abb.1: Blick in den Tellerdrockner.

Betriebsbedingungen für Nikotinsäure [1]

Tabelle 1: Tellerdrocknung:

| | | |
|------------------------|-----------------------|-----------|
| Trocknungsluft: | Zulufttemperatur [°C] | 100 - 110 |
| | Tellertemperatur [°C] | 140 - 150 |
| | Ablufttemperatur [°C] | ~ 90 |

| | | | | |
|---------------------|--------------------------|-------|----------------------------|-------|
| Nikotinsäure | Eintrittstemperatur [°C] | ~ 50 | Restfeuchte [Gew.%] | ~ 12 |
| | Austrittstemperatur [°C] | ~ 120 | | < 0.1 |

Nikotinsäure, ein Derivat des Pyridins, ist brennbar und daher in Staubform (Medianwert $M < 63 \mu\text{m}$) staubexplosionsfähig. Nach den Angaben von [2] sind die folgenden sicherheitstechnischen Kenngrößen, die das Explosions- und Zersetzungsverhalten beschreiben, bekannt (s. Tabelle 2):

Tabelle 2: Sicherheitstechnische Kenngrößen von Niacin UPS
- Medianwert $M = 24.5 \mu\text{m}$ -

| Sicherheitstechnische Kenngrösse: | | Bewertung: |
|------------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| Brennzahl | | BZ 5 |
| Staubexplosionsklasse ¹ | | St 2 |
| Mindestzündenergie ² | mit Induktivität | 5 mJ < MZE < 10 mJ |
| | ohne Induktivität | 5 mJ < MZE < 10 mJ |
| Zündtemperatur | abgelagerter Staub | T_Z > 365°C |
| | aufgewirbelter Staub | T_Z > 440°C |
| Thermische Zersetzung | | keine bis 230°C |

Man kann also davon ausgehen, dass unter Beachtung der in Tabelle 1 angegebenen Temperaturwerte für die Nikotinsäure-Staub/Luft-Gemische im Tellerrockner weder eine Zündgefahr durch heisse Flächen noch eine Gefahr durch Selbstentzündung gegeben ist. Ist das abgelagerte Produkt aber einmal entzündet, erfolgt Abbrennen unter Flammenerscheinung.

Als Mindestzündenergie MZE eines brennbaren Staubes im Gemisch mit Luft gilt der niedrigste Wert der kapazitiv gespeicherten elektrischen Energie, die bei der durch eine Induktivität im Entladekreis zeitlich gedehnten Entladung über eine Funkenstrecke gerade ausreicht, das zündwilligste Gemisch aus Staub und Luft bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur zu entzünden vermag [4,5,6].

Die Zündfähigkeit solcher zeitlich gedehnter Kondensatorentladungen kann nicht immer auf in der Praxis auftretende Entladungen übertragen werden. Handelt es sich z.B. um aufgeladene Metallteile, dann treten im allgemeinen rein kapazitive Funken auf. Daher ist es für Risikobetrachtungen hilfreich, die Mindestzündenergie auch mit solchen Funken, d.h. ohne Induktivität, im Entladekreis zu bestimmen.

Wie den Zahlenwerten der Tabelle 2 zu entnehmen ist, liegt die Mindestzündenergie MZE von Nikotinsäure, unabhängig davon, ob es sich um zeitlich gedehnte oder reine Kondensatorentladungen handelt, in dem Bereich unterhalb von 10 mJ. Solche Produkte sind aufgrund der Erfahrung als sehr zündempfindlich gegenüber elektrostatischen Zündquellen, z.B. Büschelentladungen, anzusehen. Dies gilt insbesondere dann, wenn man berücksichtigt, dass nach dem bisherigen Erkenntnisstand, die Mindestzündenergie von Stäuben mit zunehmender Temperatur fällt [6,7,8]. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 2 dargestellt.

¹ gemessen in der modifizierten Hartmann-Apparatur

² nach den Angaben von [3] gemessen in der modifizierten Hartmann-Apparatur

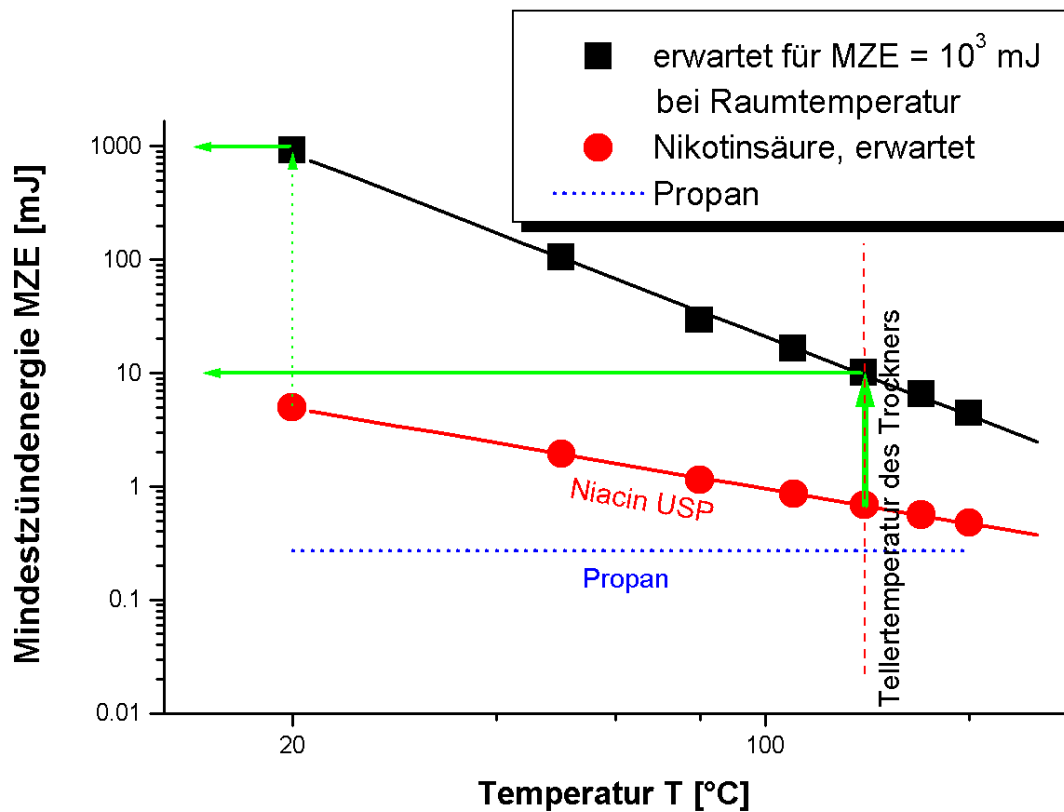


Abb.2: Erwarteter Einfluss der Temperatur T auf die Mindestzündenergie MZE von Nikotinsäure.

Weil eine weitere Herabsetzung des Mindestzündenergiebereiches bei Erhöhung der Versuchszahl mit Sicherheit nicht auszuschliessen ist, wird der auf 10 aufeinanderfolgende Nichtentzündungen bezogene Grenzwert [4] als Mindestzündenergie MZE definiert.

Wie man sieht, nähert sich bei der angegebenen Teller temperatur des Trockners von $T=140-150^{\circ}\text{C}$ die erwartete Mindestzündenergie von Nikotinsäure dem für die Brenngase (z.B. Propan, Methan) gültigen Energiebereich. Wenn auch die Zündfähigkeit von Büschelentladungen mit einer ähnlich niedrigen Äquivalentenergie bisher experimentell noch nicht nachgewiesen werden konnte, so ist doch Zündgefahr gegenüber sehr leicht entzündlichen Produkten nicht auszuschliessen.

Obige Feststellung bedeutet, dass die vorbeugende Schutzmassnahme „Vermeiden von wirksamen Zündquellen“ [5,6] zur Absicherung des Teller trockners gegen das Entstehen von Staubexplosionen nicht angewendet werden kann. Weil auch das „Vermeiden von explosionsfähigen Staub /Luft-Gemischen“ problematisch ist, galt es zu prüfen, ob nicht durch Teilinertisierung mit Stickstoff die Zündfähigkeit von Nikotinsäure-Staub/Luft-Gemischen entsprechend herabgesetzt werden kann. Hierfür ist es nach den Angaben von Abb.2 notwendig, der Verbrennungsluft solche Stickstoffmengen zuzuführen, dass das Nikotinsäure-Staub/Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch bei Raumtemperatur eine Mindestzündenergie von $MZE = 10^3$ mJ hat. Wegen des Temperatureinflusses ist in diesem Fall bei $T = 140^{\circ}\text{C}$ eine Mindestzündenergie in der Grössenordnung von $MZE = 10$ mJ zu erwarten, d.h. eine Entzündungsgefahr durch elektrostatische Büschelentladungen kann ausgeschlossen werden.

2. Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Mindestzündenergie von Nikotinsäure

2.1 Untersuchungen in der modifizierten Hartmann-Apparatur

Der Einfluss des Sauerstoff-Gehaltes in Stickstoff auf die Mindestzündenergie von Nikotinsäure wurde nach Vorschrift [9] wiederum in der modifizierten Hartmann-Apparatur bei Raumtemperatur bestimmt und unter Beibehaltung der Verfahrenstechnik zur Bestimmung der Mindestzündenergie [4] durch die Zugabe von Stickstoff der Sauerstoffgehalt in der Verbrennungsumgebung schrittweise verringert. Das Untersuchungsergebnis ist in Tabelle 3 zusammengefasst und in Abb.3 graphisch dargestellt.

Tabelle 3: Einfluss des Sauerstoffgehaltes in Stickstoff auf die Mindestzündenergie MZE von Nikotinsäure

- modifizierte Hartmann-Apparatur, Raumtemperatur -

| | | | |
|--|---------|---------|---------|
| O ₂ -Gehalt in N ₂ [Vol%] | 20.6 | 15.0 | 10.0 |
| O ₂ -Konzentration [mol·l ⁻¹] | 0.00858 | 0.00625 | 0.00417 |
| Mindestzündenergie mit Induktivität | 5 | 10 | 25 |
| MZE [mJ] ohne Induktivität | 5 | 25 | 125 |

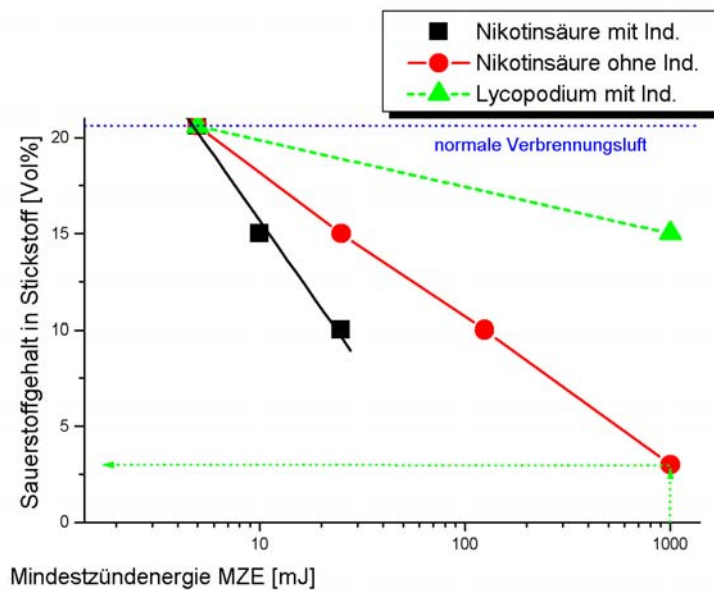


Abb.3.: Einfluss des Sauerstoffgehaltes in Stickstoff auf die Mindestzündenergie MZE von Nikotinsäure

-modifizierte Hartmann-Apparatur-

Ausgenommen in normaler Verbrennungsluft hebt sich mit abnehmendem Sauerstoff-Gehalt die Mindestzündenergie im Fall rein kapazitiver Entladungen (ohne Induktivität im Entladekreis) sehr viel stärker an als im Fall zeitlich gedehnter Kondensatorentladungen (mit Induktivität im Entladekreis). Das eigentliche Ziel dieser Untersuchungen, durch Extrapolation denjenigen Sauerstoff-Grenzwert zu bestimmen, der einer Mindestzündenergie von MZE = 10³ mJ (s. Abschnitt 1)

entspricht, konnte mit ~3 Vol% Sauerstoff in Stickstoff nur für rein kapazitive Entladungen erreicht werden. Für zeitlich gedehnte Kondensatorentladungen erhält man einen unrealistischen negativen Sauerstoffwert. Berücksichtigt man ferner, dass auch der Sauerstoff-Grenzwert mit steigender Temperatur fällt, dann lässt sich nach den Angaben von [10] ein auf eine Mindestzündenergie von $MZE = 10^3$ mJ und eine Temperatur von $T = 140^\circ\text{C}$ bezogener maximaler Sauerstoffwert für kapazitive Kondensatorentladungen von ~1,4 Vol% Sauerstoff in Stickstoff abschätzen.

Die in der modifizierten Hartmann-Apparatur zumindest mit Nikotinsäure mit abnehmendem Sauerstoffgehalt in der Verbrennungsumgebung erhaltenen Untersuchungsergebnisse sind daher nicht ausreichend aussagekräftig, vor allem deshalb nicht, weil die in geschlossenen Behältern ($V > 0,02$ m³) die auf eine deutlich höhere Zündenergie von $E = 10$ kJ bezogene Sauerstoff-Grenzkonzentration, um das Entstehen von Staubexplosionen zu vermeiden, mit Ausnahme der Metallstäube in der Größenordnung von 10 Vol% liegt (s.Abb.3: Lycopodium). Somit war der Zwang zum Übergang zu entsprechenden Versuchen in grösseren geschlossenen Apparaturen gegeben.

3. Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf das Zünd- und Explosionsverhalten von Nikotinsäure

3.1 Ergebnis der Voruntersuchungen

Für die beabsichtigten Untersuchungen wurde eine herkömmliche, für die Explosionskenngrößenbestimmung brennbarer Stäube bei Raumtemperatur geeignete 20l-Laborapparatur [6.9] für Untersuchungen bei erhöhter Temperatur umgerüstet und die Zündfunkteneinrichtung der modifizierten Hartmann-Apparatur [4] (Triggerung durch Hilfsfunken im 3-Elektrodensystem) übernommen. Stets wurde mit zeitlich gedehnten Kondensatorentladungen gearbeitet, d.h. mit einer Induktivität im Entladekreis. Die Prüfeinrichtung zeigt Abb.4.

Bereits bei den ersten Zündversuchen, die zur Erprobung der Versuchseinrichtung bei einer Produkt- und einer Apparatetemperatur von $T=140^\circ\text{C}$ und einer maximal möglichen Kondensatorentladungsenergie von $E = 12,5$ J durchgeführt wurden, ergab sich, trotz deutlich sichtbarer Funken, über einen breiten Staubkonzentrationsbereich überraschend keine Entzündung der Nikotinsäure-Staub/Luft-Gemische niedriger Turbulenz. Erst beim Einsatz von pyrotechnischen Zündern als Zündquelle mit einer Energie von $E \geq 500$ J gelang unter den vorgegebenen Temperaturbedingungen eine Gemischentzündung. Diese Feststellung führte zu der Schlussfolgerung, dass sich zumindest im Fall von Nikotinsäure die Mindestzündenergie nicht, wie eigentlich erwartet, mit zunehmender Temperatur fällt, sondern steigt, weil

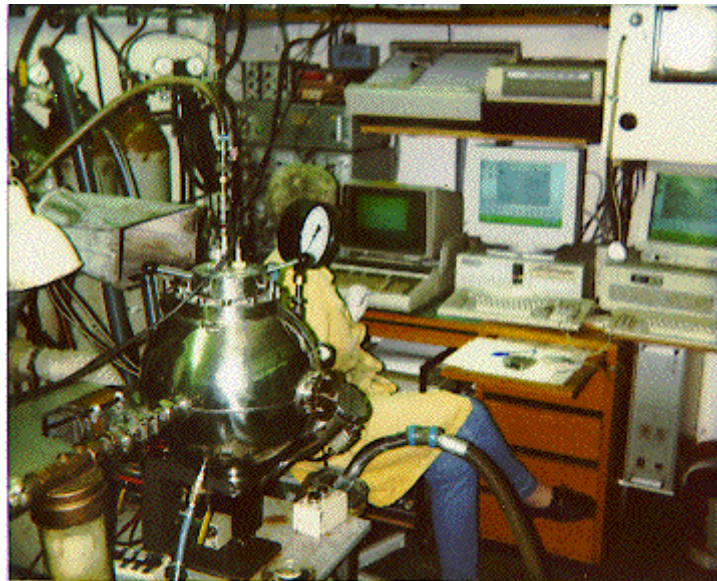


Abb.4: Beheizbare 20-l Laborapparatur für die Bestimmung der Mindestzündenergie brennbarer Stäube bei erhöhter Temperatur einschliesslich der Steuer- und Messeinrichtungen

die Mindestzündenergie dieses Produktes nach den Angaben von Tabelle 2 bei Raumtemperatur im Bereich von $MZE = 5 - 10$ mJ zu erwarten ist. Auf die beabsichtigten Versuche zur Bestimmung der Sauerstoff-Grenzkonzentration bezogen auf eine Zündenergie von $E = 1000$ mJ

(s.Abb. 2/3) wurde daher verzichtet und der Einfluss der Temperatur auf die Mindestzündenergie von Nikotinsäure systematisch untersucht.

3.2 Einfluss der Temperatur auf die Mindestzündenergie

Die Bestimmung der Mindestzündenergie von Nikotinsäure in der 20-I-Laborapparatur erfolgte zwar nach Vorschrift [6], d.h. stets über einen breiten Konzentrationsbereich, wegen des relativ hohen Versuchsaufwandes wurde jedoch die Anzahl der an sich geforderten „Nicht-Entzündungen“ sinnvoll reduziert. Weil zeitlich gedehnte Kondensatorentladungen im allgemeinen zündwilliger als reine Kondensatorentladungen sind, befand sich, wie bereits bemerkt, bei den Zündversuchen stets eine Induktivität im Entladekreis. Das in Abb.5 dargestellte Prüfergebnis lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

- Durch Agglomeration erhöht sich mit zunehmender Produkttemperatur der Medianwert M, der 50%-Wert der Kornverteilungskurve.
- Die Nichtübereinstimmung der bei Raumtemperatur in der modifizierten Hartmann-Apparatur und in der 20I-Laborapparatur gemessenen Mindestzündenergien (MZE = 5 mJ bzw. MZE = 10 mJ) ist im zuletzt genannten Fall auf die gezielte Verminderung der Anzahl der Zündversuche zurückzuführen, aber für die folgenden Betrachtungen ohne wesentliche Bedeutung.
- Die zündwilligsten Staubkonzentrationen liegen in Bezug auf die niedrige Gemischturbulenz (Zündverzögerungszeit $t_v = 120$ ms) mit $c > 1500 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ relativ hoch.
- Bei konstanter Produkttemperatur ($T_{St} = 20^\circ\text{C}$) ist die Zündgrenzkurve, die den Zündbereich vom Bereich der Nichtentzündung trennt (Abb.5, links) und damit die Mindestzündenergie im Rahmen der Versuchsgenauigkeit unabhängig von der in der Apparatur vorherrschenden Temperatur ($T_A = 20^\circ\text{C}$ bzw. $T_A = 140^\circ\text{C}$).
- Die Mindestzündenergie von Nikotinsäure nimmt im Bereich von $T_{St} = T_A = 20 - 140^\circ\text{C}$ mit steigenden Temperaturen eindeutig zu und nicht, wie eigentlich erwartet, ab.

Das Prüfergebnis fasst Tabelle 4 bei zusätzlicher Angabe der Sauerstoffkonzentration in Stickstoff zusammen.

Tabelle 4: Einfluss der Temperatur auf den Medianwert M und die Mindestzündenergie MZE von Nikotinsäure

- 20I-Laborapparatur, $t_v=120\text{ms}$, zeitlich gedehnte Kondensatorentladung -

| Produkttemperatur T_{St} [°C] | Apparatetemperatur T_A [°C] | Medianwert M [µm] | Sauerstoffkonzentration $c(\text{O}_2)$ [mol·l ⁻¹] | Mindestzündenergie MZE [mJ] |
|------------------------------------|----------------------------------|----------------------|---|--------------------------------|
| 20 | 20 | 24.5 | 0.00877 | 10 |
| | 140 | | 0.0060 | |
| 80 | 80 | 27.2 | 0.00730 | 125 |
| 140 | 140 | 41.8 | 0.0060 | ≥12500 |

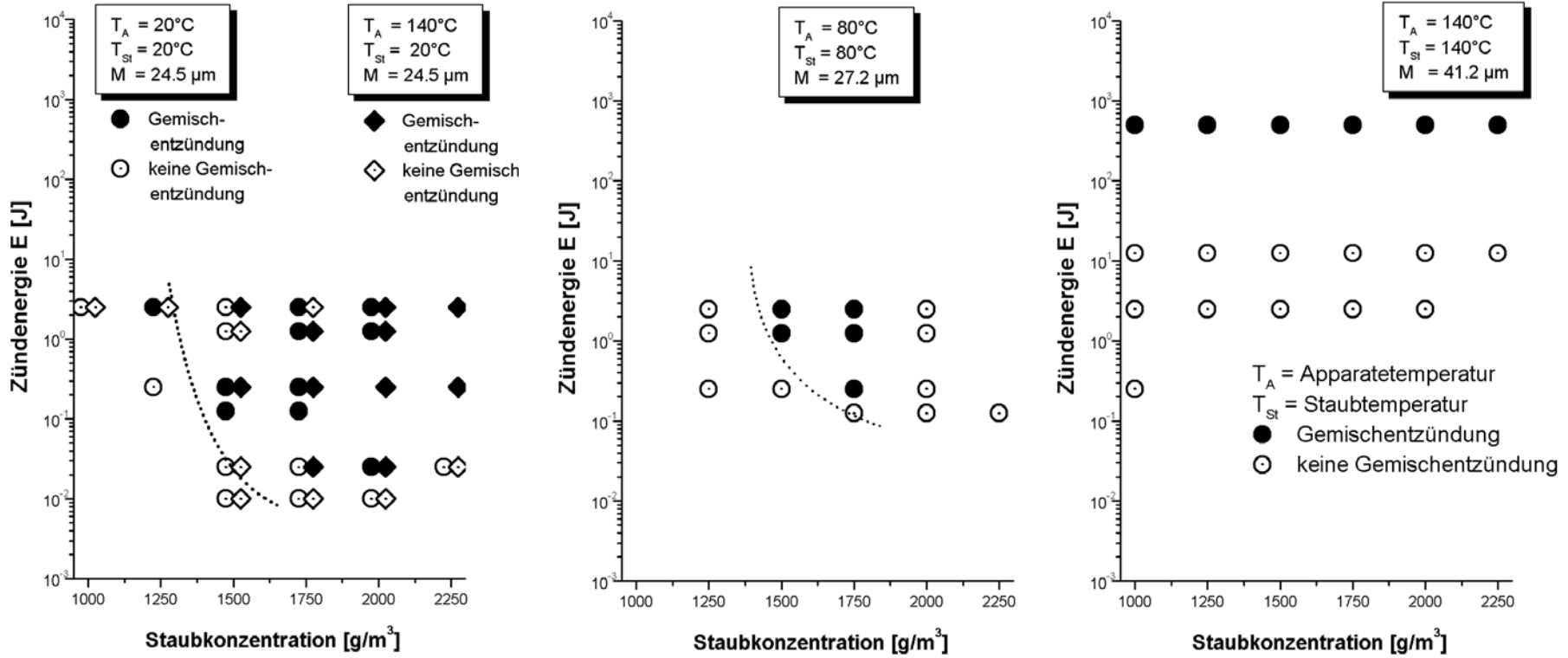


Abb.5: Nikotinsäure: Einfluss der Produkttemperatur T_{St} und der Apparatetemperatur T_A auf den Explosionsbereich
 - 20l-Laborapparat, zeitlich gedehnte Kondensatorentladung -

Nikotinsäure-Staub/Luft-Gemische haben also bei Anhebung der Temperatur gegenüber Kondensatorentladungen ein anomales Zündverhalten. Diese Anomalität ist auch dann vorhanden, wenn der Zusammenhang zwischen der Mindestzündenergie und der Sauerstoffkonzentration einerseits und dem Medianwert andererseits betrachtet wird (Abb.6).

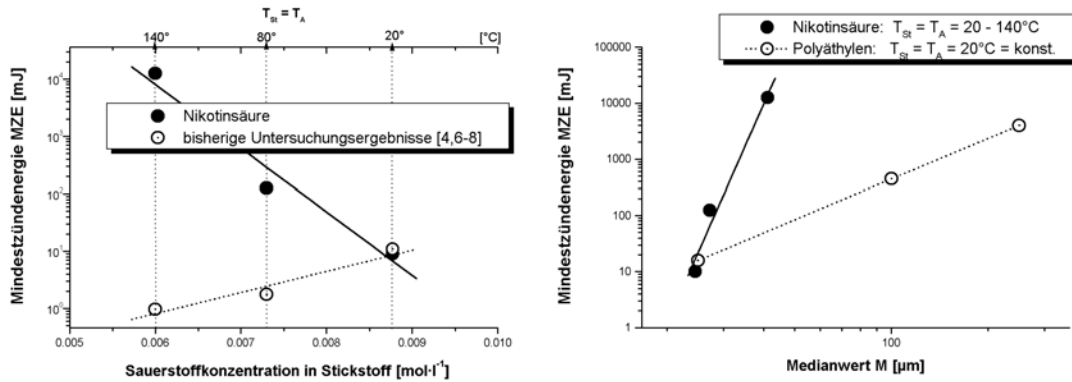


Abb.6: Mindestzündenergie MZE von Nikotinsäure in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration $c(O_2)$ und dem Medianwert M : Vergleich mit dem bisherigen Erkenntnisstand

- 20l-Laborapparat, $p_v = 1$ bar (abs), zeitlich gedehnte Kondensatorentladung -

Unabhängig von der Produktart verändert sich in doppellogarithmischer Darstellung die Mindestzündenergie linear zur Sauerstoffkonzentration (Abb.6, links). Während nach dem bisherigen Erkenntnisstand [4,6-8] Temperaturanhebung trotz Abnahme der Sauerstoffkonzentration eine Abnahme des Energiegrenzwertes zur Folge hat, ist im Fall von Nikotinsäure eine deutliche Zunahme zu verzeichnen.

Es besteht auch grundsätzlich ein linearer Zusammenhang zwischen der Mindestzündenergie und dem Medianwert (Abb.6, rechts). Während nach dem bisherigen Erkenntnisstand der Gradient der Zunahme des Energiegrenzwertes mit steigender Korngröße annähernd konstant ist [6], ist im Fall von Nikotinsäure die Zunahme deutlich stärker, wobei zusätzlich Temperaturüberlagerung zu berücksichtigen ist.

Nikotinsäure verhält sich also grundsätzlich anders als alle anderen diesbezüglich untersuchten brennbaren Stäube. Es handelt sich hierbei um ein Derivat des Pyridins mit einem sehr komplexen Molekülaufbau. Es ist nicht auszuschließen, dass Temperaturerhöhung die Molekülstruktur verändert, wodurch indirekt auch das Entzündungsverhalten gegenüber Kondensatorentladungen beeinflusst wird. Hierauf deuten die Untersuchungsergebnisse hin, die bei gleicher Produkt - aber unterschiedlicher Apparatetemperatur erhalten worden sind (s. Tabelle 4).

3.3 Einfluss der Temperatur auf das Explosionsverhalten

Weil im Entzündungsfall stets der zeitliche Druckverlauf der Staubexplosionen in der 20l-Laborapparat mittels piezoelektrischer Druckmesskette verfolgt wurde, gelingt es auch eine Aussage über den Einfluss zu machen, den die Gemischtubulenz, die Temperatur und vor allem die Zündart und Zündenergie auf den Explosionsablauf von Nikotinsäure nehmen.

Aus den bisherigen Untersuchungen mit zahlreichen brennbaren Stäuben wie z.B. Kohlenstaub, Nahrungsmittelstäube, Zucker, Beschichtungspulver, Flock u.a. resultiert der heutige, bisherige Erkenntnisstand bezüglich des Einflusses der Zündenergie auf die maximalen Explosionskenngrößen in geschlossenen Behältern bei mittlerer Gemischturbulenz ([6], Seite 209/210):

- Bei Produkten die durch Kondensator-Entladungsfunken als leicht oder normal entzündlich anzusehen sind, ist es für die Höhe der Druck- bzw. Druckanstiegswerte gleichgültig, ob die in Raummitte angeordnete Zündquelle punktförmig (Kondensatorentladung mit einer Energie $E \geq MZE$) oder in Form eines Flammenstrahls (pyrotechnische Zünder mit einer Energie $E \leq 10'000$ J) wirksam ist.
- Bei Produkten, die durch Kondensator-Entladungsfunken oder pyrotechnische Zünder als schwer entzündlich anzusehen sind, vermindern sich im allgemeinen die Druckanstiegswerte (weniger die Druckwerte) mit zunehmender Zündenergie.

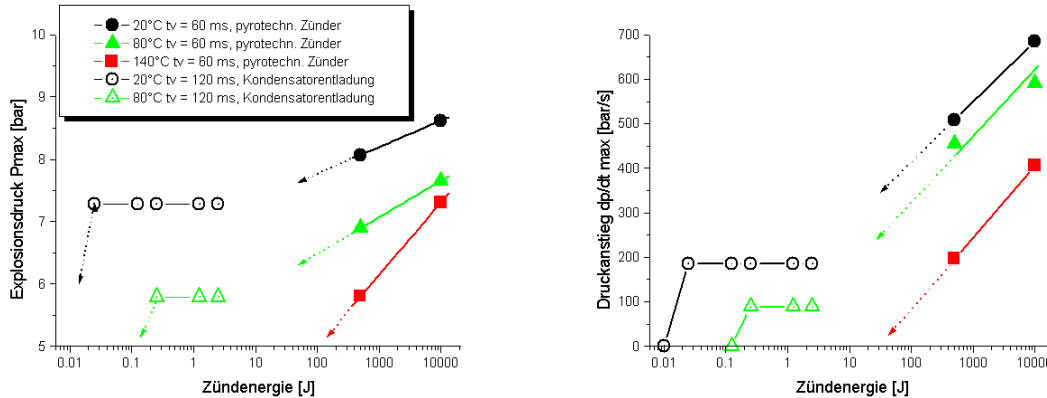


Abb.7: Nikotinsäure: Einfluss der Zündenergie E, Temperatur und Gemischturbulenz auf die maximalen Explosionskenngrößen

- 20I-Laborapparatur -

Nikotinsäure ist, wie bekannt, ein bei Raumtemperatur leicht entzündliches Produkt. Im Gegensatz zur Erwartung werden aber die maximalen Explosionskenngrößen beim Einsatz pyrotechnischer Zünder als Zündquelle ($E = 500 - 10'000$ J) herabgesetzt, zwar abhängig von der Temperatur, jedoch unabhängig von der Gemischturbulenz (s. Abb.7). Erst beim Einsatz von Kondensatorentladungen als Zündquelle ($E = 12.5$ J) deutet sich, bezogen auf niedrige Gemischturbulenz, Konstanz der den Explosionsablauf beschreibenden maximalen Kenngrößen an. Im Falle von Nikotinsäure wird also der Explosionsablauf von der Art der Zündquelle (punktförmige Zündquelle: Kondensatorentladung, Flammenstrahl: Pyrotechnische Zünder) geprägt. Tabelle 5 fasst das in der 20I-Laborapparatur erhaltene Untersuchungsergebnis zusammen:

Tabelle 5: Nikotinsäure: Einfluss der Zündverzögerungszeit (Gemischturbulenz) und der Temperatur auf die maximalen Explosionskenngrößen

- 20I-Laborapparatur -

| tv [ms] | 60 (mittlere Turbulenz) | | | 120 (niedrige Turbulenz) | | |
|---------|-------------------------|-----------------|--|--------------------------|-------------------|--|
| TA [°C] | Zündenergie E [J] | p_{max} [bar] | $(dp/dt)_{max}$ [bar·m·s ⁻¹] | Zündenergie E [J] | p^*_{max} [bar] | $(dp/dt)^*_{max}$ [bar·m·s ⁻¹] |
| 20 | 10000 | 8.6 | 700 | ≤12.5 | 7.0 | 170 |
| 80 | | 7.7 | 591 | | 5.8 | 89 |
| 140 | | 7.1 | 458 | | 5.0 | 107 |

^{*)} Mittelwerte

Bei den für die niedrige Gemischturbulenz angegebenen Zahlenwerten handelt es sich um die Mittelwerte, die bei den Zündversuchen anfielen. Sie sind daher naturgemäss mit einem grösseren

ren Fehler behaftet. Die Standardabweichung für die Druckwerte liegt im Bereich von $\delta = 5 - 10\%$, diejenigen für die Druckanstiegswerte in der Größenordnung von $\delta = \pm 30\%$.

Die Ursache für die Abnahme des maximalen Explosionsdruckes mit zunehmender Temperatur kann nur die, nach dem „idealen Gasgesetz“ zu errechnende Sauerstoffkonzentration in Stickstoff sein, wie Abb.8, oben für Nikotinsäure-Staub/Luft-Gemische unterschiedlicher Turbulenz und andere brennbare Stäube zeigt. Temperaturerhöhung bewirkt eine Abnahme dieser Konzentration und damit eine produktabhängige lineare Herabsetzung des maximalen Explosionsdruckes [7]

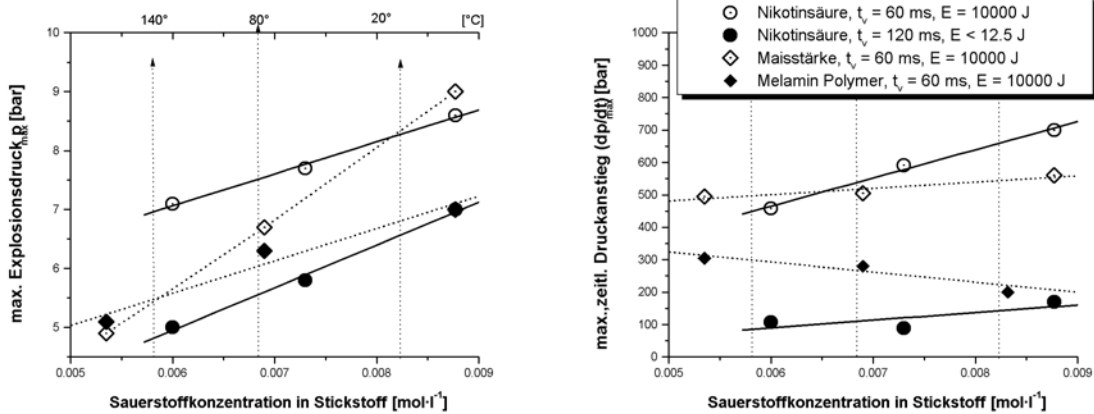


Abb.8: Zusammenhang zwischen den maximalen Explosionskenngrößen von Nikotinsäure bei verschiedener Turbulenz und anderen Stäuben und der Sauerstoffkonzentration in Stickstoff.

Grundsätzlich kann eine Temperaturerhöhung und damit einer Verminderung der Sauerstoffkonzentration mit einer produktabhängigen Abnahme des maximalen zeitlichen Druckanstieges verbunden sein. Dies gilt nach den Angaben von Abb.8 (unten) für Nikotinsäure bei unterschiedlicher Gemischturbulenz ebenso wie für Maisstärke. Bei anderen Stäuben wirkt sich eine Temperaturerhöhung überhaupt nicht auf die Explosionsschnelligkeit aus [7]. In diesem Fall kompensiert die Temperatur die erwartete Abnahme der Druckanstiegswerte durch Verminderung der Sauerstoffkonzentration. Bei anderen Stäuben wiederum (s.Abb.8.unten), wie z.B. Melamin Polymer, wirkt sich eine Temperaturerhöhung als lineare Anhebung des maximalen zeitlichen Druckanstieges aus. Hier wird die Reaktionsschnelligkeit so beschleunigt, dass der hemmende Effekt der Sauerstoffkonzentrationsverminderung mehr als kompensiert wird.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die maximalen Explosionskenngrößen von Nikotinsäure-Staub/Luft-Gemischen bei mittlerer und niedriger Turbulenz in Abhängigkeit von der Temperatur den bisher bekannten Gesetzmässigkeiten folgen.

4. Schlussfolgerungen

Unter Berücksichtigung der Ausführungen in den Abschnitten 3.2 und 3.3 sind in Tabelle 6 die sicherheitstechnischen Kenngrößen von Niacin USP (Nikotinsäure)-Feinstäuben zusammengefasst.

Tabelle 6: Sicherheitstechnische Kenngrößen von Niacin USP (Nikotinsäure)

| Kenngröße: | | Bewertung: |
|--------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| maximaler Explosionsdruck p_{\max} | | 8.6 bar |
| staubspezifische Kenngröße K_{St} | | 190 [bar·m·s⁻¹] |
| Staubexplosionsklasse | | St1 |
| Mindestzündenergie MZE | ohne Induktivität: T=20°C | 5 - 10 mJ |
| | mit Induktivität: T=20°C | 5 - 10 mJ |
| | mit Induktivität: T=80°C | 125 mJ |
| | mit Induktivität: T=140°C | ≥12500 mJ |
| Zündtemperatur | aufgewirbelter Staub | >440°C |
| | abgelagerter Staub | >365°C |
| Brennzahl | | BZ 5 |
| Thermische Zersetzung | | keine bis 230°C |

Unter den in der Tabelle 1 angegebenen Betriebsbedingungen für die Teller Trocknung von Nikotinsäure bestehen unter der Voraussetzung einer einwandfreien elektrostatischen Erdung [11,12] keine Bedenken gegen die Anwendung der vorbeugenden Schutzmassnahme gegen das Entstehen von Staubexplosionen „Vermeiden von wirksamen Zündquellen“ mit der Begründung:

- Es wurde experimentell einwandfrei nachgewiesen, dass sich mit zunehmender Temperatur die Mindestzündenergie von Nikotinsäure anhebt.
- Das Produkt hat daher bei einer Eintrittstemperatur von 50°C bereits eine Mindestzündenergie, die deutlich über der Äquivalentenergie für elektrostatische Büschelentladungen ([8], $E_{Ae} = 3\text{mJ}$) liegt und durch die Restfeuchte von 12 Gew% Wasser [6] zusätzlich noch angehoben wird.

Im Teller Trockner sind daher weder zündwirksame elektrostatische Entladungen zu erwarten noch Gemischentzündung durch heisse Oberflächen oder Selbstentzündung, weil die in Tabelle 1 angegebenen maximalen Temperaturwerte deutlich unter den gemessenen Zündtemperaturen, bzw. unter den für eine Zersetzung erforderlichen Temperaturen liegen.

5. Zusammenfassung

Der Kunde setzt für die Trocknung von Nikotinsäure Tellerrockner ein. Eine Analyse der möglichen Zündquellen ergab, dass die vorgegebenen maximalen Luft-, Teller- und Produkttemperaturen eine Gemischentzündung im Trockner durch heisse Oberflächen oder thermische Zersetzung nicht erwarten lassen. Allerdings liegt die Mindestzündenergie von Nikotinsäure bereits bei Raumtemperatur in der Grössenordnung von 5 mJ, und man kann aufgrund der bisherigen Erkenntnisse davon ausgehen, dass bei Berücksichtigung der Temperaturverhältnisse im Trockner dieser Wert auf unter 1 mJ abfällt. Während durch geeignete Erdungsmassnahmen zündfähige elektrostatische Funken- und Gleitstielbüschelentladungen (Schüttkegelentladungen sind auszuschliessen) verhindert werden können, bleibt die Gefahr des Auftretens zündfähiger Büschelentladungen mit einer Aequivalentenergie von ca. 3 mJ bestehen. Daher ist im vorliegenden Fall die Anwendung der vorbeugenden, das Entstehen von Staubexplosionen verhindernden Schutzmassnahme „Vermeiden von wirksamen Zündquellen“ gesichert nicht möglich.

Es war daher beabsichtigt durch Teilinertisierung der Verbrennungsluft so viel Stickstoff zuzuführen, dass, bezogen auf die Temperaturverhältnisse im Trockner, die Mindestzündenergie von Nikotinsäure ca. 10 mJ beträgt, um die Gefahr einer Gemischentzündung durch Büschelentladung auszuschliessen. Dies entspricht einer auf Raumtemperatur bezogenen Mindestzündenergie von ca. 1 J. Die entsprechenden Untersuchungen wurden in der einseitig offenen „modifizierten Hartmann-Apparatur“ durchgeführt und ergaben kein realistisches Ergebnis. Zu grösseren, geschlossenen Apparaturen musste daher übergegangen werden, um die zulässige Sauerstoffkonzentration in Stickstoff zu bestimmen. Als geeignet wurde die geschlossene, kugelförmige 20l-Laborapparatur angesehen. Bereits nach den ersten Zündversuchen, die bei überhöhter Temperatur durchgeführt wurden, ergab sich die Vermutung, dass die Mindestzündenergie von Nikotinsäure mit zunehmender Temperatur nicht fällt, sondern entgegen den bisherigen Erkenntnissen steigt. Auf die Bestimmung der erwähnten zulässigen Sauerstoffkonzentration wurde daher verzichtet und durch die Ergebnisse systematischer Zündversuche die Vermutung des Zunehmens der Mindestzündenergie mit der Temperatur bestätigt. Mit diesem Ergebnis konnte die Gefahr der Gemischentzündung im Trockner durch elektrostatische Büschelentladungen ausgeschlossen werden, weil das zu trocknende Produkt bei zusätzlicher Berücksichtigung der Restfeuchte im Eintrittszustand eine Mindestzündenergie hat, die bereits deutlich über der angegebenen Aequivalentenergie für Büschelentladungen liegt. Damit ist der Weg frei für die Anwendung der vorbeugenden Schutzmassnahme „Vermeiden von wirksamen Zündquellen“.

Die Ergebnisse der Zündversuche in der 20l-Laborapparatur lieferten auch Informationen über das Explosionsverhalten von Nikotinsäure. Es handelt sich hierbei um ein Produkt der Staubexplosionsklasse St 1 (Dass die modifizierte Hartmann-Apparatur, die Nikotinsäure in die Staubexplosionsklasse St 2 einstuft, die Explosionsheftigkeit brennbarer Stäube über - teils auch unterschätzt, ist seit langer Zeit bekannt). Druck- und Druckanstieg fallen mit steigender Temperatur wie erwartet, bedingt durch die Abnahme der Sauerstoffkonzentration. Die Höhe der Absolutwerte beider Kenngrössen hängt von der Art der Zündquelle (Punktförmige: Kondensatorentladung; Flammenstrahl: Pyrotechnische Zünder) ab. Auch diesbezüglich zeigt sich ein anderes Verhalten, als bisher beobachtet.

Die mit Nikotinsäure durchgeführten Untersuchungen zeigen im Ergebnis, dass die Angaben von sicherheitstechnischen Kenngrössen einschliesslich ihrer Abhängigkeiten von betrieblichen Parametern in Tabellen von Veröffentlichungen oder Tabellenwerken nur richtungweisend sein können und nicht unbedingt allgemeingültig sind. Auf die Bestimmung solcher Kenngrössen sollte daher nicht verzichtet werden, um den materiellen aber auch finanziellen Aufwand an Schutzmassnahmen zu minimieren. Dies ist im Anwendungsfall: „Trocknung von Nikotinsäure im Tellerrockner“ im vollem Umfang gelungen.

6. Literaturangaben

- [1] **Der Kunde:** Trocknung von Nikotinsäure, Physikalisches Labor, Mitteilung vom 3.06.1997
- [2] **Der Kunde:** Sicherheitsdatenblatt Niacin USP, 6.03.1997
- [3] **Dr. PELLMONT Explosionsschutz:** Prüfbericht 97/010, Niacin USP (Nikotinsäure) vom 4.04.1997
- [4] **W. Berthold (HRSG):** Bestimmung der Mindestzündenergie von Staub/Luft-Gemischen, VDI-Fortschritts-Berichte Reihe 3, Verfahrenstechnik Nr.134, VDI-Verlag, 1987
- [5] **VDI-2263:** Staubbrände und Staubexplosionen: Gefahren - Beurteilung - Schutzmassnahmen, Mai 1992
- [6] **W. Bartknecht: Explosionsschutz:** Grundlagen und Anwendung, Springer-Verlag 1993
- [7] **Th. Glarner:** VDI-Berichte 494, VDI-Verlag Düsseldorf, 1984, S.109-118
- [8] **W. Bartknecht, R. Siwek:** Bedeutung von Mindestzündenergie und Zündtemperatur für die Beurteilung der Zündwirksamkeit von Zündquellen in Staub/Luft-Gemischen, Staub-Reinhalung der Luft, 54 (1994) 325-330 und 415-421, Springer-Verlag 1994
- [9] **VDI-2263, Blatt 1:** Staubbrände und Staubexplosionen: Gefahren - Beurteilung - Schutzmassnahmen: Untersuchungsmethoden zur Ermittlung von sicherheitstechnischen Kenngrössen von Stäuben, Mai 1990
- [10] **W. Wiemann:** Untersuchung des Explosionsverhaltens von Methan und Kohlenstäuben bei hohen Temperaturen und vermindertem Sauerstoffgehalt, Abschlussbericht Bergbau-Versuchsstrecke, Dortmund-Derne, 3.04.1987
- [11] **Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie:** Richtlinie Nr.4 „Statische Elektrizität“, Ausgabe 4/1980, Verlag Chemie GmbH, Weinheim
- [12] **Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie:** Beispielsammlung zur Richtlinie „Statische Elektrizität“, Merkblatt T033,4188