



Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 2121

Entzündung von wasserstoffhaltigen Atmosphären durch mechanisch erzeugte Funken („HySpark“)

Das Forschungsvorhaben wurde in Zusammenarbeit und mit finanzieller Unterstützung durch die Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI) durchgeführt.

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachbereich „Sicherheit von Energieträgern“
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Bearbeiter: Enis Askar
Thomas Grunewald

Laufzeit: 1. April 2021 bis 15. Oktober 2022

Berlin, 27. Juni 2023



1 Zusammenfassung

Im Zuge der Energiewende finden Wasserstofftechnologien in der industriellen Praxis und im öffentlichen Raum immer mehr Anwendung. Beim Einsatz von Wasserstoff als Ersatz für andere fossile Energieträger wie Erdgas müssen u.a. Explosionsschutzmaßnahmen überprüft und angepasst werden. Eine Art von Explosionsschutzmaßnahmen ist die Vermeidung von Zündquellen. Gemäß den einschlägigen Regelwerken ist die Bildung von Funken oder heißen Aufschlagstellen beim mechanischen Schlag eine mögliche Zündquelle, die vor allem beim Wasserstoff berücksichtigt werden muss. Die Zündwirksamkeit ist dabei u.a. stark von der Werkstoffpaarung und der kinetischen Schlagenergie abhängig. Der Einsatz von funkenarmen Werkzeugen aus schwer oxidierbaren Nicht-Eisen-Metallen in explosionsgefährdeten Bereichen kann z.B. eine Maßnahme sein, um diese Zündquelle zu vermeiden und wird als solche in den Regelwerken benannt. Es gibt aber kaum Quellen, die dabei helfen die Zündwirksamkeit bei Schlägen mit heterogenen Materialpaarungen einzuschätzen. In dieser Arbeit wurde zu diesem Zweck die Zündwirksamkeit von mechanischen Schlägen mit unterschiedlichen, auch nicht-metallischen Schlagpartnern in wasserstoffhaltigen Atmosphären systematisch untersucht.

Es wurden Serien von Schlagversuchen in einer Schlagfunkenapparatur mit verschiedenen Werkstoffpaarungen durchgeführt, in denen die relativen Häufigkeiten der Entzündung in definierten Wasserstoff-Luft-Gemischen und mit definierter kinetischer Schlagenergie bestimmt wurden. Die Versuche bestätigen, dass durch den Einsatz von schwer oxidierbaren Nicht-Eisen-Metallen anstelle von Edelstählen die Zündwahrscheinlichkeiten generell reduziert werden können. Somit kann der Einsatz von funkenarmen Werkzeugen eine geeignete Explosionsschutzmaßnahme sein, wenn gleichzeitig die kinetische Schlagenergie begrenzt werden kann. Bei Schlägen gegen Estrichbeton muss die kinetische Schlagenergie generell, auch beim Einsatz von funkenarmen Werkzeugen stärker begrenzt werden als bei Schlägen gegen metallische Oberflächen, um wirksame Entzündungen zu verhindern. Eine entsprechende Ergänzung des Regelwerks ist zu empfehlen.

Weiterhin wurde die Zündwirksamkeit von mechanischen Schlägen in explosionsfähigen Atmosphären mit Wasserstoff-Methan-Gemischen untersucht. Diese Gemische können bei der Beimischung von Wasserstoff ins Erdgasnetz im Zusammenhang mit „Power-to-Gas-Technologien“ auftreten. Bei Wasserstoffanteilen bis 25 Mol-% konnte bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen kein Unterschied gegenüber Methan ohne Wasserstoffbeimischung festgestellt werden. Bei einer Begrenzung der kinetischen Schlagenergie auf 61 J waren erst bei Brenngasgemischen aus 75 Mol-% Wasserstoff und 25 Mol-% Methan überhaupt erst Entzündungen zu beobachten. Insgesamt lässt sich anhand der Versuche auch bestätigen, dass eine Einschätzung der Zündwirksamkeit von mechanischen Schlägen in explosionsfähigen Atmosphären mit verschiedenen Brenngasgemischen entsprechend der Explosionsgruppeneinteilung grundsätzlich möglich ist.

Summary

In context of the energy transition, hydrogen technologies are being used more and more in industrial practice and in public spaces. When hydrogen is used as a substitute for other fossil fuels such as natural gas, explosion protection measures must be checked and adapted. One type of explosion protection measure is the avoidance of ignition sources. According to the relevant regulations, one possible ignition source that must be considered especially for hydrogen, is the formation of sparks or hot impact areas during mechanical impacts. The ignition effectiveness is strongly dependent on the material pairing and the kinetic impact energy, among other things. The use of low-sparking tools made of non-ferrous metals in hazardous areas can be a measure to avoid ignition and is mentioned as such in the regulations. However, there are hardly any sources that help to estimate the ignition effectiveness of impacts with heterogeneous material pairings. In this work, the ignition effectiveness of mechanical impacts with different, also non-metallic impact partners in hydrogen-containing atmospheres was systematically investigated for this purpose.

Many series of impact tests were carried out in an impact spark apparatus with different material pairings, determining the relative frequencies of ignition in defined hydrogen-air mixtures and with defined kinetic impact energy. The tests confirm that the use of non-ferrous metals that are difficult to oxidize instead of stainless steels can generally reduce the ignition probabilities. Thus, the use of low-sparking tools can be a suitable explosion protection measure if the kinetic impact energy can be limited at the same time. In the case of impacts against screed concrete, the kinetic impact energy must be limited to a greater extent than in the case of impacts against metallic surfaces, to prevent effective ignition, even when low-sparking tools are used. A corresponding supplement to the regulations is recommended.

Furthermore, the ignition effectiveness of mechanical impacts in explosive atmospheres with hydrogen-methane mixtures was investigated. These mixtures can occur when hydrogen is added to the natural gas grid in connection with power-to-gas technologies. For hydrogen contents of up to 25 mol%, no difference was found in the investigations carried out in this work compared to methane without hydrogen admixture. With a limitation of the kinetic impact energy to 61 J, ignitions were only observed at all with fuel gas mixtures of 75 mol-% hydrogen and 25 mol-% methane. Overall, the tests also confirm that in principle an assessment of the ignition effectiveness of mechanical impacts in explosive atmospheres with various fuel gas mixtures according to the explosion group classification is possible.

2 Inhaltsverzeichnis

	Seite	
1	Zusammenfassung	3
2	Inhaltsverzeichnis	5
3	Definition der im Bericht verwendeten Kenngrößen	6
4	Einleitung und Gegenstand der Untersuchungen	6
5	Stand von Wissenschaft und Technik	8
5.1	Sicherheitstechnische Kenngrößen für den sekundären Explosionsschutz	8
5.2	Untersuchungsmethoden und -ergebnisse für die Zündempfindlichkeit von Wasserstoff durch mechanische Schläge	10
6	Experimentelles	12
6.1	Materialien	12
6.2	Versuchsaufbau	14
6.3	Herstellung von Gasgemischen	15
6.4	Durchführung der Schlagversuche	16
6.5	Messunsicherheiten	16
7	V Versuchsergebnisse und Diskussion	17
7.1	Vorversuche	17
7.2	Versuche mit Wasserstoff	21
7.3	Versuche mit Methan-Wasserstoff-Brenngasgemischen	22
8	Schlussfolgerungen und Ausblick	24
9	Literatur	27

Der Bericht besteht aus insgesamt **28** Seiten.

3 Definition der im Bericht verwendeten Kenngrößen

Die nachfolgenden Definitionen sind der Datenbank für sicherheitstechnische Kenngrößen CHEMSAFE® [1] entnommen.

Untere und obere Explosionsgrenze (UEG, OEG)

Die untere und die obere Explosionsgrenze umschließen den Bereich explosionsfähiger Gemische, d. h. den Bereich des Gehalts an brennbarem Stoff im Gemisch mit einem Oxidationsmittel, in dem eine Explosion stattfinden kann. Die Explosionsgrenzen selbst sind nicht mehr Teil dieses Explosionsbereichs.

Explosionsbereich

Bei binären Gemischen aus Brenngas und Luft ist der Explosionsbereich der Bereich zwischen UEG und OEG. Bei ternären Gemischen, mit Anteilen von Inertgasen, ist der Explosionsbereich der Bereich innerhalb einer Grenzlinie, die die explosionsfähigen Brenngas-Inertgas-Luft-Gemische umschließt.

Mindestzündstrom (MIC)

Mindeststrom, der die Zündung eines explosionsfähigen Prüfgemischs im Funkenprüfgerät nach IEC 60079-11 einleitet [5]. Der ermittelte Mindestzündstrom wird bezogen auf den Mindestzündstrom von Methan.

Mindestzündenergie (MIE)

Die Mindestzündenergie eines brennbaren Gases oder Dampfes ist der Mindestwert der im Entladekreis kapazitiv gespeicherten elektrischen Energie, die bei Entladung über eine Funkenstrecke mit möglichst geringen Verlusten in den Zuleitungen das ruhende Gemisch in zündwilligster Zusammensetzung gerade noch entzündet.

Grenzspaltweite (MESG)

Die Normspaltweite eines brennbaren Gases oder Dampfes ist der niedrigste Wert der Grenzspaltweite, die unter Variation der Gemischzusammensetzung nach IEC 60079-20-1 gemessen wird ("Zünddurchschlag im zünddurchschlagfähigsten Gemisch"). Die Grenzspaltweite ist die Spaltweite, bei der bei gegebener Gemischzusammensetzung ein Flammendurchschlag gerade nicht möglich ist.

Selbstentzündungstemperatur (AIT)

Die Selbstentzündungstemperatur eines brennbaren Gases oder einer brennbaren Flüssigkeit ist die in einer vorgeschriebenen Versuchsanordnung ermittelte niedrigste Temperatur einer heißen Oberfläche, in dem das sich bildende zündwilligste, inhomogene Gas/Luft- oder Dampf/Luft-Gemisch gerade noch zur Verbrennung mit Flammerscheinung angeregt wird.

4 Einleitung und Gegenstand der Untersuchungen

Der Einsatz von Wasserstoff in der Chemie- und Energiewirtschaft nimmt im Zuge der Energiewende kontinuierlich zu. In vielen Bereichen wird Wasserstoff als Ersatz für fossile Energieträger, vor allem für Erdgas eingesetzt. Angesichts der nationalen und internationalen Wasserstoffstrategien in Deutschland, Europa und vielen anderen Ländern und Regionen der Welt ist davon auszugehen, dass gehandelte Wasserstoffmengen und -anwendungen zukünftig noch sehr viel stärker ansteigen werden [1][2].

Wasserstoff ist im Vergleich mit vielen anderen Brenngasen sehr zündempfindlich und hat zudem einen vergleichsweise sehr weiten Explosionsbereich. Die Mindestzündenergie von Wasserstoff ist mit 0,017 mJ deutlich niedriger als die Mindestzündenergie von vielen anderen Brenngasen, die üblicherweise in der Chemie- und Energiewirtschaft eingesetzt werden [3]. Dementsprechend wird Wasserstoff gemäß

internationaler Explosionsschutz-Regeln [4][5] der Explosionsgruppe „IIC“ mit den zündempfindlichsten Gasen zugeordnet, wohingegen z.B. Erdgas der Explosionsgruppe „IIA“ zugeordnet wird mit den vergleichsweise weniger zündwilligen Brenngasen. Diese Einteilung ist für die Realisierung von sekundären Explosionsschutzmaßnahmen zur „Vermeidung von Zündquellen“ relevant. So sind z.B. in explosionsgefährdeten Bereichen speziell zertifizierte bzw. baumustergeprüfte Geräte und Schutzsysteme entsprechend der Explosionsschutzprodukteverordnung (11. ProdSV [7]) auf Basis der Richtlinie 2014/34/EU [8] auszuwählen, um Maßnahmen zur Zündquellenvermeidung zu realisieren. Ergänzend und erweiternd zur DIN EN 1127-1:2019 [22] und DIN EN ISO 80079-36:2016 [21] beschreibt die deutsche TRGS 723 [6] Maßnahmen für den sekundären Explosionsschutz.

Mechanisch erzeugte Funken oder heiße Reibflächen, die bei mechanischen Schlagvorgängen durch den Einsatz von Werkzeugen oder Geräten bzw. Maschinen entstehen können, müssen als Zündquelle bei der Gefährdungsbeurteilung gesondert betrachtet werden. Üblicherweise wird die Mindestzündenergie bzw. die Explosionsgruppe auch für die Beurteilung der Zündwirksamkeit von mechanischen Schlägen für Brenngase herangezogen [6]. Während Schlagvorgänge als Zündquelle für explosionsfähige Atmosphären der Explosionsgruppe IIA in vielen Fällen weniger relevant sind, werden sie besonders bei Vorhandensein einer explosionsfähigen Atmosphäre der Explosionsgruppe IIC als sehr wirksame Zündquelle angesehen, die berücksichtigt werden muss. Entsprechend wird in der TRGS 723 [6] sowie der DIN EN ISO 80079-36 [21] als Schutzmaßnahme z.B. die Verwendung von funkenarmen Werkzeugen aus nicht gehärtetem schwer oxidierbarem Nicht-Eisen-Metall genannt, wobei die mögliche kinetische Schlagenergie unter 61 J bleiben und die Funkenfreiheit für die jeweils vorliegende mögliche Werkstoffpaarung (Werkstück, Stützen, Boden usw.) nachgewiesen sein muss.

Die Wirksamkeit mechanisch erzeugter Schlagfunken für Acetylen und Wasserstoff als Referenzgase der Explosionsgruppe IIC kann je nach Werkstoffpaarung durchaus unterschiedlich sein. So wurde beobachtet, dass die Zündwirksamkeit bei Schlagvorgängen zwischen unlegierten Stählen, bei denen viele oxidierende Partikel entstehen, in Acetylen-Luft-Gemischen höher ist als in Wasserstoff-Luft-Gemischen [9]. Bei Schlagvorgängen zwischen mit Chrom hochlegierten Edelmetallen hingegen konnte beobachtet werden, dass die Zündwirksamkeit in Wasserstoff-Luft-Gemischen höher ist und die Entzündung zum größten Teil an der heißen Reibfläche auftritt [10].

Die Wirksamkeit von mechanischen Schlägen als Zündquelle ist von vielen Einflussgrößen abhängig [11]. Neben der Zündwilligkeit der Brenngase und der kinetischen Schlagenergie ist vor allem die Werkstoffpaarung entscheidend. Bisherige Untersuchungen berücksichtigen fast ausschließlich homogene Werkstoffpaarungen [9][10][12], obwohl in der Praxis durchaus auch heterogene Werkstoffpaarungen relevant sein können. Ein standardisiertes Verfahren oder eine standardisierte Kenngröße speziell für die Beurteilung der Zündwirksamkeit von mechanischen Schlägen als Zündquelle für verschiedene Brenngase gibt es nicht.

Die Kenntnis der Zündwirksamkeit von mechanischen Schlägen für Wasserstoff in Abhängigkeit von der Werkstoffpaarung und der kinetischen Schlagenergie ist für die Beurteilung erforderlicher Maßnahmen wesentlich. Die BAM hat dies in dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit der BGRCI systematisch unter Berücksichtigung praxisrelevanter Werkstoffpaarungen experimentell untersucht. Ziel der Untersuchungen war es vor allem beurteilen zu können, inwiefern und unter welchen Bedingungen der Einsatz sogenannter funkenarmer Werkzeuge aus schwer oxidierbaren Nicht-Eisen-Metallen in explosionsgefährdeten Bereichen mit wasserstoffhaltigen Atmosphären eine wirksame und erforderliche Explosionsschutzmaßnahme ist. Als Schlagpartner wurden sowohl niedrig legierter Stahl und hochlegierte Edelmetalle als auch Nicht-Eisen-Metalle berücksichtigt, die als Material für funkenarme Werkzeuge eingesetzt werden. Weiterhin wurde auch Estrichbeton als typischer Bodenbelag berücksichtigt. Üblicherweise ist Estrichbeton, u.a. mit Korund-Partikeln beschickt. Auf Grundlage der Ergebnisse sollte beurteilt werden, ob eine Anpassung von bestehenden Regelwerken zum Einsatz funkenarmer Werkzeuge erforderlich ist.

Darüber hinaus wurde untersucht, wie sich die Wirksamkeit von mechanischen Schlägen als Zündquelle bei einer Beimischung von Wasserstoff zum Erdgas ändert. Wasserstoff/Erdgas-Gemische treten vor allem bei der Einspeisung von sogenanntem grünem Wasserstoff in das Erdgasnetz auf und werden

voraussichtlich auch in Zukunft durch den Hochlauf von Wasserstofftechnologien in der Chemie und Energiewirtschaft vermehrt bei praktischen Anwendungen relevant sein. In einem früheren Vorhaben [13] hat die BAM sich in Zusammenarbeit mit dem DBI-GUT und der BG ETEM mit den Auswirkungen von Wasserstoffzusätzen zum Erdgas auf den erforderlichen Explosionsschutz befasst. Dafür sind sicherheitstechnische Kenngrößen von Wasserstoff-Erdgas-Gemischen nach den in Europa geltenden Normen gemessen und Abweichungen vom Erdgas sicherheitstechnisch bewertet worden. In der vorliegenden Arbeit wurde ergänzend dazu untersucht, unter welchen Bedingungen und ab welchen Wasserstoffanteilen in Erdgas-Wasserstoff-Gemischen Schutzmaßnahmen für die Entzündung explosionsfähiger Atmosphären durch mechanische Schläge angepasst bzw. implementiert werden müssen. Die Ergebnisse sollten ggf. bei der Überarbeitung der TRGS 723 [6] aufgenommen werden.

5 Stand von Wissenschaft und Technik

5.1 Sicherheitstechnische Kenngrößen für den sekundären Explosionsschutz

Die Vermeidung von Zündquellen (sekundärer Explosionsschutz) ist neben der Vermeidung explosionsfähiger Gemische (primärer Explosionsschutz) und der Begrenzung der Auswirkungen von Explosionen (konstruktiver Explosionsschutz) eine der drei Arten von Explosionsschutzmaßnahmen, die u.a. in der ATEX-Betriebsrichtlinie [14] explizit genannt werden. Um sicherheitstechnische Eigenschaften von Brenngasen quantitativ zu erfassen und entsprechende Maßnahmen für den Explosionsschutz auszulegen werden sicherheitstechnische Kenngrößen verwendet. Sie werden experimentell ermittelt und sind in der Regel abhängig vom Bestimmungsverfahren. Für die Bestimmung werden standardisierte Prüfverfahren eingesetzt, um eine Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erreichen [15].

Für den sekundären Explosionsschutz sind insbesondere die Selbstentzündungstemperatur (AIT) und die Mindestzündenergie (MIE) bzw. der Mindestzündstrom (MIC) von Bedeutung, die die Zündwilligkeit von Brenngasen beschreiben. Für die Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur (AIT) gibt es das international standardisierte Verfahren nach DIN EN ISO/IEC 80079-20-1 [5]. Für die Bestimmung der Mindestzündenergie von Gasen gibt es kein standardisiertes Verfahren. Stattdessen wird in der Regel der Mindestzündstrom für brennbare Gase gemäß dem international standardisierten Verfahren DIN EN 60079-11 [16] bestimmt. Der Mindestzündstrom ist der Mindestwert des Stromes in einem festgelegten (ohmschen oder induktiven) Stromkreis, der die Zündung eines Brenngas-Luft-Gemisches bei der zündwilligsten Brenngaskonzentration einleitet. Der Mindestzündstrom wird bezogen auf den Mindestzündstrom für Methan, wodurch sich das Mindestzündstromverhältnis ergibt [5].

Darüber hinaus ist auch die Grenzspaltweite (MESG) für den sekundären Explosionsschutz relevant. Die gemäß DIN EN ISO/IEC 80079-20-1 [5] experimentell ermittelte Grenzspaltweite ist der nach einem genormten Verfahren bestimmte größte Abstand eines Ringspaltess definiertes Länge (25 mm), der bei jeder Konzentration des explosionsfähigen Gas-Luft-Gemisches den Durchtritt einer Flamme gerade noch verhindert. Die Grenzspaltweite korreliert direkt mit der Mindestzündenergie (und somit auch mit dem Mindestzündstromverhältnis) [17][18]. Alle drei Kenngrößen (Mindestzündstromverhältnis, Grenzspaltweite und Mindestzündenergie) sind vor allem von der laminaren Flammgeschwindigkeit der Brenngase abhängig.

Entsprechend der Zündtemperatur werden Brenngase für den praktischen Explosionsschutz in Temperaturklassen und anhand des Mindestzündstromverhältnisses und/oder der Grenzspaltweite in Explosionsgruppen eingeteilt [4][5]. In explosionsgefährdeten Bereichen, in denen gefährliche explosionsfähige Atmosphäre auftreten kann, dürfen gemäß ATEX-RL 2014/34/EU [8] nur Geräte eingesetzt werden, die für das jeweilige Brenngas geeignet sind, d.h. das Auftreten der Zündquelle „heiße Oberfläche“ und das Auftreten von elektrischen Zündquellen im Gerät sind ausgeschlossen, wenn das Gerät gemäß ATEX-RL 2014/34/EU [8] explosionsgeschützt ausgeführt und für die entsprechende Temperaturklasse und Explosionsgruppe des jeweiligen Brenngases geeignet ist.

In Tabelle 1 und Tabelle 2 ist die Einteilung in Temperaturklassen und Explosionsgruppen wiedergegeben und es sind jeweils einige Beispielgase aufgeführt. Wasserstoff ist mit einer Zündtemperatur von 560 °C der niedrigsten Temperaturklasse T1 und mit einer Grenzspaltweite von 0,29 mm der „kritischsten“ Explosionsgruppe IIC zugeordnet [3], d.h. es sind im Vergleich mit anderen Brenngasen sehr hohe Oberflächentemperaturen erforderlich, um explosionsfähige Gemische mit Wasserstoff zu entzünden, aber eine Flammenausbreitung ist schon bei sehr niedriger Energiefreisetzung in einem Volumenelement möglich. Die Grenzspaltweiten für verschiedene Methan-Wasserstoff-Gemische wurden in [13] experimentell untersucht und sind in Abbildung 1 dargestellt.

Tabelle 1: Einteilung in Temperaturklassen gemäß AIT (nach [5])

Temperaturklasse	AIT in °C	Beispielgase
T1	> 450	Wasserstoff, Methan, Ethan, Propan, Erdgas, Aceton
T2	300 - 450	Acetylen, Ethen, n-Butan, Methanol
T3	200 - 300	n-Hexan, Dieselkraftstoffe, Ottokraftstoffe
T4	135 - 200	Ethylether, Acetaldehyd
T5	100 - 135	
T6	85 - 100	Schwefelkohlenstoff

Tabelle 2: Einteilung in Explosionsgruppen gemäß MESG oder MIC-Verhältnis (nach [5])

Explosionsgruppe	MESG [mm]	MIC-Verhältnis	Beispielgase
IIA	>0.9	≥0.8	Methan, Ethan, Butan, Erdgas, Aceton, Ammoniak, Methanol
IIB	0.5-0.9	0.45-0.8	Ethen, Ethanol, Diethylether
IIC	<0.5	≤0.45	Wasserstoff, Acetylen, Schwefelkohlenstoff

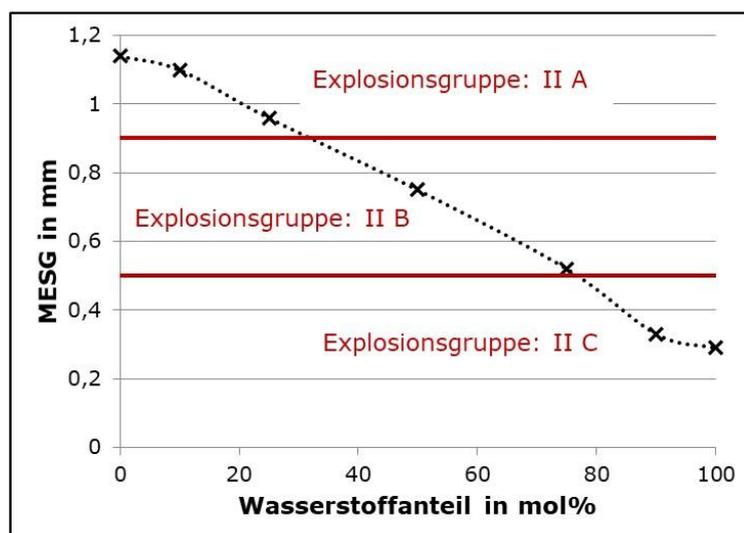


Abbildung 1: Experimentell ermittelte Grenzspaltweiten für Wasserstoff-Methan-Gemische (aus [13])

Die Wirksamkeit von mechanischen Schlägen als Zündquelle korreliert gemäß älterer wissenschaftlicher Literatur sowohl mit der Mindestzündenergie als auch mit der Selbstentzündungstemperatur des Brenngases [11]. Jedoch ist gemäß aktuellerer Literatur [19][20] keine Korrelation mit der Selbstentzündungstemperatur nach DIN EN ISO/IEC 80079-20-1 zu erkennen und es kann vor allem eine Korrelation mit der Mindestzündenergie festgestellt werden. In den gesetzlichen Regelwerken [6][21] wird in Hinblick auf die Beurteilung der Wirksamkeit der Zündquelle „mechanischer Schlag“ auch vor allem auf die Explosionsgruppe und somit auf die Mindestzündenergie der eingesetzten Brenngase verwiesen.

Darüber hinaus wird für die Einschätzung der Wirksamkeit von mechanischen Schlägen als Zündquelle auch auf die Berücksichtigung der kinetischen Schlagenergie und auf die Werkstoffpaarung hingewiesen. Bei einigen Werkstoffpaarungen ist die Zündwahrscheinlichkeit in Acetylen-Luft-Gemischen jedoch höher als in Wasserstoff-Luft-Gemischen, obwohl die Zündenergie (MIE) von Wasserstoff niedriger ist. Bei anderen Werkstoffpaarungen hingegen ist die Zündwahrscheinlichkeit von Wasserstoff-Luft-Gemischen höher [9].

5.2 Untersuchungsmethoden und -ergebnisse für die Zündempfindlichkeit von Wasserstoff durch mechanische Schläge

In entsprechenden Regelwerken zum Explosionsschutz [6][22] werden Zündquellen durch mechanische Reib-, Schlag- und Abtrennvorgänge als eine von insgesamt 13 verschiedenen Zündquellenarten genannt, die einzeln oder in Kombination auftreten können und beurteilt werden müssen. Bartknecht [11] gab nach Auswertung vieler Unfälle in Chemieanlagen an, dass etwa 30 % der Entzündungen in Staub-Luft-Gemischen auf mechanisch erzeugte Funken zurückzuführen sind. Für Brenngas-Luft-Gemische nahm er eine etwas niedrigere Zündwahrscheinlichkeit an.

Ob ein mechanischer Reib-, Schlag- oder Abtrennvorgang eine wirksame Zündquelle darstellt, hängt vor allem von folgenden Einflussparametern ab [12][19][24]:

- Mindestzündenergie und Zusammensetzung des Brenngas-Luft-Gemisches,
- Eigenschaften der Werkstoffpaarung (v.a. Wärmeleitfähigkeiten, Härtegrade, Oxidationsfähigkeit der Werkstoffe)
- Höhe der kinetischen Schlagenergie, Schlaggeschwindigkeit, Schlagwinkel

In der Praxis wird die Zündwirksamkeit vor allem anhand der Mindestzündenergie der Brenngase bzw. der Explosionsgruppe beurteilt [6][21]. Spezielle experimentelle Standardverfahren, anhand derer die Zündwirksamkeit von Zündquellen durch mechanische Reib-, Schlag- und Abtrennvorgänge in Abhängigkeit der Brenngase, der Werkstoffpaarung und der kinetischen Schlageenergie beurteilt werden kann, gibt es nicht. Die BAM bietet im Rahmen ihres Zertifizierungsprogrammes 2.8 „Funkenarme Werkzeuge“ eine Zertifizierung der Werkstoffe zur Herstellung von handgeführten Werkzeugen an, die bestimmte Mindestanforderungen gemäß TRGS 723 [6] erfüllen. In diesem Zertifizierungsprogramm sind allgemeine Spezifikationen für Schlagfunkenprüfungen und die Prüfmuster beschrieben [25].

Zur experimentellen Untersuchung der Zündwirksamkeit von mechanischen Schlägen wurden in einzelnen wissenschaftlichen Arbeiten in der Vergangenheit Versuche in explosionsfähigen Atmosphären durchgeführt, in denen entweder metallische Platten gezielt mit Festkörpern beschossen wurden, Einschläge von Festkörpern im freien Fall verursacht wurden oder gezielt streifende Schläge von Schlagbolzen auf Schlagplatten in entsprechenden Schlagfunkenapparaturen ausgelöst wurden. In verschiedenen dieser Arbeiten wurde beobachtet, dass sich die größten Zündwahrscheinlichkeiten bei Wasserstoff-Luft-Gemische im mageren Bereich mit ca. 10 % Wasserstoff ergeben und nicht etwa wie bei der Mindestzündenergie bzw. dem Mindestzündstromverhältnis im Bereich der Stöchiometrie mit ca. 29 % Wasserstoff in Luft [12][20][26]. Dies wird zum einen damit begründet, dass mit steigenden Wasserstoffanteilen der Sauerstoffanteil sinkt und dadurch die mögliche Oxidation von abgetrennten Partikeln gehemmt wird, durch die noch mehr Wärme von den Partikeln auf das Gemisch übertragen

werden kann [12][20]. Zum anderen wird dies auf molekulare Diffusionsprozesse zurückgeführt, die einen starken Einfluss auf den Entzündungsprozess haben [19].

Proust et al. [19] haben die Zündwirksamkeit von mechanischen Schlägen anhand von Versuchen untersucht, bei denen eine angewinkelte Metallplatte mit zylindrischen Metallprojektilen verschiedener Länge und aus verschiedenen Materialien beschossen wurden. Die mechanischen Schläge wurden nicht in explosionsfähiger Atmosphäre durchgeführt. Anhand von Messungen der Oberflächentemperatur in der Nähe der Aufprallstelle wurde bei diesen Untersuchungen festgestellt, dass die Aufprallgeschwindigkeit und vor allem das Material der Projektilen entscheidend ist für den Temperaturanstieg an der Oberfläche und somit für die Zündwirksamkeit an der heißen Aufprallstelle. Proust et al. [19] nehmen an, dass die Entzündung in den meisten Fällen an der heißen Reibstelle erfolgt. Eine Entzündung an heißen Funken, die infolge des mechanischen Aufpralls erfolgen kommt demnach nur in Frage, wenn es sich um oxidierbare Partikel handelt, die heißer werden können als die heiße Reibfläche.

Averill et al. [28] haben die Zündwirksamkeit von mechanischen Schlägen durch freien Fall von Massen bis zu 50 kg in wasserstoffhaltigen Atmosphären untersucht. Die Oberflächen waren bei diesen Untersuchungen mit Magnesiumoxid oder Rost beschichtet. Entzündungen konnten nur beim Fall auf angewinkelte Platten beobachtet werden, beim Fall auf horizontale Metallplatten hingegen wurden keine Entzündungen beobachtet. Es wurde festgestellt, dass der Einschlagwinkel und die Form des Projektils einen größeren Einfluss auf die Zündwahrscheinlichkeit haben als die Masse der Gewichte.

In vielen anderen Arbeiten wurde die Zündwahrscheinlichkeit von mechanischen Schlägen in Schlagfunkenapparaturen mit streifenden Schlägen durchgeführt [9][10][11][12][20][24][27]. In einigen dieser Untersuchungen wurden die mechanischen Schläge realisiert durch rotierende kreisrunde Scheiben, die entweder angesägt [20] oder mit Schlagbolzen versehen [11] wurden, so dass die Ecken der angesägten Scheibe bzw. die angebrachten Schlagbolzen bei der Rotation gegen eine statische Schlagplatte schlagen. Durch die Variation der Materialpaarung (Schlagscheibe/Schlagplatte bzw. Schlagbolzen /Schlagplatte) konnte in diesen Arbeiten generell festgestellt werden, dass die Zündwahrscheinlichkeit für viele verschiedene Brenngase bei der Materialpaarung Aluminium und Rost besonders hoch ist, was auf eine starke Temperaturerhöhung der abgetragenen Partikel durch starke exotherme Reaktionen beim Kontakt von Eisenoxid (Rost) mit Aluminium (Thermitreaktion) zurückzuführen ist [10]. In diesen Arbeiten wurde außerdem auch die Entzündung von Wasserstoffatmosphären durch mechanische Schläge homogener und inhomogener Materialpaarungen von hochlegierten und niedriglegierten Stählen beobachtet. Die kinetische Schlagenergie wurde bei diesen Untersuchungen nicht bestimmt. Daher ist die Vergleichbarkeit zu ähnlichen Untersuchungen aus anderen Arbeiten schwierig.

Für die experimentelle Untersuchung der Zündwirksamkeit von mechanischen Schlägen beim streifenden Schlag mit definierter kinetischer Schlagenergie wurden in verschiedenen Arbeiten Versuche in einer Schlagfunkenapparatur durchgeführt, in der definierte Einzelschläge von Schlagbolzen auf einer Schlagplatte in einem bestimmten Winkel realisiert werden können [9][10][12][27]. In diesen Arbeiten wird darauf hingewiesen, dass beim streifenden Schlag durch den spitzen Winkel zwischen Schlagbolzen und Schlagplatte sowohl Schlag- als auch Reibvorgänge wirken und gleichzeitig hohe Flächenpressungen entstehen. Die Schlagenergie wird hierbei durch unterschiedlich starke Federn variiert, durch die der Hebel mit dem angebrachten Schlagbolzen bewegt wird. Aus den Versuchen lässt sich schließen, dass eine Entzündung von wasserstoffhaltigen Atmosphären bei mechanischen Schlägen mit einer unlegierten Stahlsorte schon bei Schlagenergien von 10 J möglich ist, [12] und die Zündwahrscheinlichkeit generell mit steigender kinetischer Schlagenergie deutlich zunimmt. Die Zündwahrscheinlichkeit wurde in diesen Arbeiten in Abhängigkeit der kinetischen Schlagenergie für verschiedene homogene Metallpaarungen untersucht (siehe Abbildung 2). Bei kinetischen Schlagenergien bis 60 J konnte für Wasserstoff kein Unterschied bzgl. der Zündwahrscheinlichkeit zwischen Edelstahl und unlegiertem Stahl beobachtet werden. Erst bei höheren Schlagenergien (> 60 J) ist die Zündwahrscheinlichkeit bei mit Chrom hochlegierten Stählen deutlich niedriger als bei niedrig legierten Stählen. Außerdem wurde durch Aufnahmen mit Hochgeschwindigkeits-Wärmebildkameras beobachtet, dass im Falle von Wasserstoff die Entzündung bei Schlägen von hochlegierten Stählen im Gegensatz zu unlegierten Stählen größtenteils an der heißen Reibfläche (Schlagbolzenfläche und auch Schlagplattenfläche) erfolgt [10] und nicht an

abgetragenen Partikeln. Schlagvorgänge mit inhomogenen Werkstoffpaarungen, mit schwer oxidierbaren Nicht-Eisen-Metalllegierungen, die z.B. für die Herstellung von sogenannten funkenarmen Werkzeugen verwendet werden, oder mit nicht-metallischen Werkstoffen wurden in diesen Arbeiten nicht untersucht. Auch Brenngasgemische wurden nicht berücksichtigt. Für acetylenhaltige Atmosphären wurden erste Untersuchungen zur Zündwahrscheinlichkeit bei Metall-Beton-Paarungen in [29] durchgeführt. Hier wurde vor allem untersucht, welche Beton- bzw. Zementestrichqualität als „worst case“ in Hinblick auf die Zündwirksamkeit durch mechanische Schlagvorgänge angesehen werden kann.

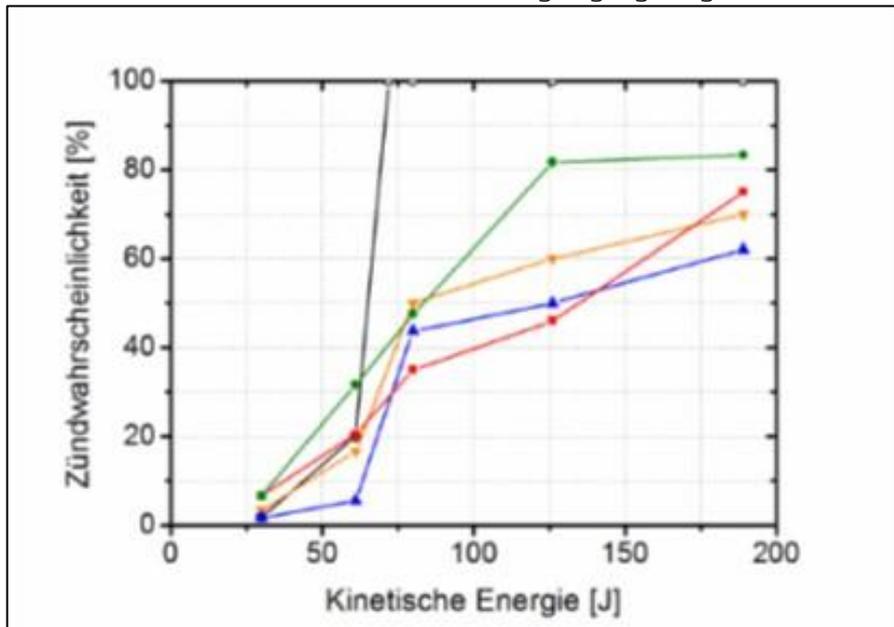


Abbildung 2: Zündwahrscheinlichkeit eines Wasserstoff-/Luft-Gemischs mit 10 % Wasserstoff durch mechanische Schlagvorgänge verschiedener nichtlegierter und legierter Stahlsorten in Abhängigkeit der Schlagenergie (orange: 1.4307, blau: 1.4313, grün: 1.4462, rot: 1.4541, schwarz 1.0570) [10]

6 Experimentelles

6.1 Materialien

Verwendete Gase:

- Wasserstoff 5.0, Reinheit > 99,999 %, Linde GmbH Gases Division
- Methan 4.5, Reinheit > 99,995%, Linde GmbH Gases Division
- Stickstoff 2.8, Reinheit >99,8 %, Linde GmbH Gases Division
- Druckluft frei von Öl und Feuchtigkeit aus Beständen der BAM

Verwendete Werkstoffe:

- Stahl (niedriglegiert) der Sorten 1.0579 und 1.0577
- Edelstahl (hochlegiert) der Sorte 1.4541
- Edelstahl (hochlegiert) der Sorte 1.4571
- Nicht-Eisen-Metalllegierung Kupfer-Beryllium (CuBe) entsprechend Sorte 2.1247
- Nicht-Eisen-Metalllegierung Aluminium-Bronze (AlBr) entsprechend Sorte 2.0966
- Estrich-Beton, hergestellt an der BAM

In den folgenden Tabellen sind die Zusammensetzungen der verwendeten Werkstoffe beschrieben sowie die physikalischen Eigenschaften zusammengefasst. Die Angaben sind jeweils den Herstellerdatenblättern entnommen. Der Estrich-Beton wurde in der BAM durch ein zertifiziertes Prüflabor hergestellt. Estrichbeton unterscheidet sich von Beton allem durch die Beimischung von Korundpartikeln [29].

Tabelle 3: Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten Stahlsorten. Angaben in Massenprozent

Stahl-sorte	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Cu
1.0579 1.0577	≤0,22	≤0,55	≤1,60	≤0,03	≤0,03	-	-	-	-	≤0,55
1.4541	≤0,08	≤1,0	≤2,0	≤0,045	≤0,03	17,0- 19,0	9,0- 12,0	-	≤0,7	-
1.4571	≤0,08	≤1,0	≤2,0	≤0,045	≤0,03	16,5- 18,5	10,5- 13,5	2,0- 2,5	≤0,7	-

Tabelle 4: Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten Nicht-Eisen-Metalllegierungen. Angaben in Massenprozent

	Cu	Be	Co+Ni+Fe	sonst.	
CuBe	≥95,5	1,5-2,3	≤1,2	<1,0%	
	Cu	Al	Ni	Fe+Mn	sonst.
AlBr	≥75	10 - 12	4 - 6	<6	<1,0

Tabelle 5: Zusammensetzung des in dieser Arbeit verwendeten Estrich-Betons, hergestellt an der BAM. Angaben in Massenprozent

	Zuschlag	Zement	Wasser	Fließmittel
E-Beton	81 (davon 5% Korund EKF 10 und 95% Quarzsand Okrilla versch. Korngruppen)	12	6,8	0,2

Tabelle 6: Physikalische Eigenschaften der verschiedenen Werkstoffe [30][31][32]

	1.0579 1.0577	1.4541	1.4571	2.1247 (CuBe)	2.0966 (AlBr)	Estrich- Beton
Wärmeleitfähigkeit [W/(m*K)]	42 -54	15	15	120-170	50	ca. 1,4
spez. Wärmekapazität [J/(kg*K)]	461	500	500	420	-	1000
Dichte [kg/dm³]	7,85	7,9	8,0	8,3	7,6	ca. 2,0- 2,2
Elastizitätsmodul bei 20 °C [kN/mm²]	210 - 212	200	200	135	120	ca. 10-15

6.2 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau besteht aus einem 78L-Autoklav für die Herstellung der Gasgemische und einer Schlagfunkenapparatur, die aus sicherheitstechnischen Gründen in einem Schutzbunker installiert sind. Der druckfeste 78L-Autoklav für die Herstellung der Gasgemische ist zylindrisch und besteht aus Edelstahl. Er ist ausgestattet mit Anschlüssen zum Dosieren von Gasen, zum Spülen, zum Befüllen der Schlagfunkenapparatur und zum Ablassen. Die Ventile an diesen Anschlüssen werden ferngesteuert, so dass die Herstellung der Gemische aus einem Vorraum erfolgt. Im Inneren ist der Autoklav mit PC-Lüftern für die Homogenisierung von Gasgemischen ausgestattet.

Für die Schlagfunkenversuche wurde die in [9][12] näher beschriebene Schlagfunkenapparatur verwendet, in der mechanische Schläge mit beliebigen Werkstoffpaarungen in einem geschlossenen gasgefüllten Raum mit einem Volumen von ca. 29 L ausgelöst werden können. Die kinetische Schlagenergie kann stufenweise zwischen 31 Nm und 277 Nm eingestellt werden. Der mechanische Schlag erfolgt durch den Aufprall eines an einem Schlaghebel befestigten Schlagbolzens auf eine horizontale Schlagplatte. Der ausgelenkte Schlaghebel wird vor jedem Versuch mit einer Feder vorgespannt, die beim Auslösen entspannt wird. Die kinetische Schlagenergie wird eingestellt durch den Einsatz unterschiedlicher Federn. Das Volumen, in dem der mechanische Schlag erfolgt, wird an der Vorderseite mit einer Berstfolie verschlossen und kann dann mit einem beliebigen explosionsfähigen Gasgemisch gespült und befüllt werden. Die Berstfolie besteht aus Polyacetat. Bei einer Entzündung des Gasgemisches infolge des mechanischen Schlags reißt die Folie auf und muss vor dem nächsten Versuch ersetzt werden. In der folgenden Abbildung ist die verwendete Schlagfunkenapparatur abgebildet und schematisch dargestellt.

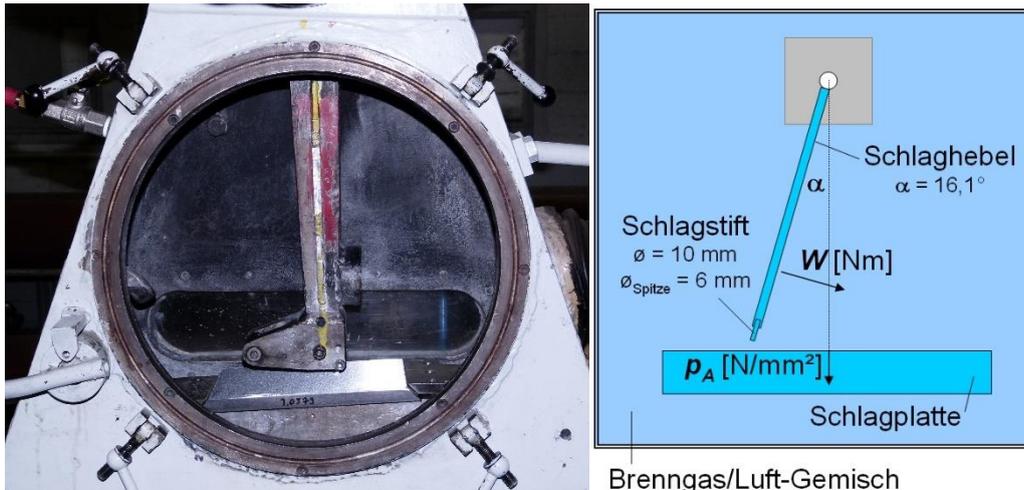


Abbildung 3: Links: Abbildung der verwendeten Schlagfunkenapparatur. Rechts: Schematische Darstellung der Schlagfunkenapparatur.

Die kinetische Schlagenergie in Abhängigkeit von verschiedenen Federn wurde für diese Apparatur in früheren Arbeiten bestimmt [9][10][12]. Dazu wurde die kinetische Schlagenergie für die Rotationsbewegung des Schlaghebels gemäß Gl. 1 bestimmt.

$$E_{kin} = \frac{1}{2} * I * \omega^2 \text{ mit } I = \text{Massenträgheitsmoment und } \omega = \text{Winkelgeschwindigkeit} \quad [1]$$

Die mittlere Winkelgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Federvorspannung wurde experimentell durch Messungen mit Lichtschranken bestimmt. Das Massenträgheitsmoment des Schlaghebels wurde aus der Masse, dem Massenschwerpunkt und der einfachen Schwingdauer des Schlaghebels ermittelt. Insgesamt ergibt sich dabei eine relative Abweichung von $\pm 8,2\%$, die aus den jeweiligen Messtoleranzen der einzelnen Messverfahren (Wägung, Ansprechzeit des Oszilloskops und der Lichtschranken etc.) sowie deren Aufsummierung errechnet worden ist. Weitere Parameter, wie die Schlaghebelgeschwindigkeiten und die Flächenpressungen in Abhängigkeit der Vorspannung wurden ebenfalls rechnerisch bestimmt und sind in [9] angegeben.

6.3 Herstellung von Gasgemischen

Die explosionsfähigen Gasgemische aus Wasserstoff, Methan und Luft für die Durchführung der Versuche in der Schlagfunkenapparatur wurden im 78L-Autoklav nach dem Partialdruckverfahren hergestellt. Dazu wird der Autoklav zunächst auf einen Absolutdruck von maximal 10 mbar evakuiert und dann nacheinander mit den Komponenten des Gasgemischs befüllt jeweils bis zum entsprechenden Partialdruck der Komponente. Der Enddruck für die hergestellten Gasgemische betrug jeweils 8 bar abs. Das Gasgemisch wird durchgehend mit den im 78L-Autoklav verbauten PC-Lüftern homogenisiert. Nach Herstellung des Gemisches wurde jeweils eine Wartezeit von ca. 5 Minuten eingehalten, um eine ausreichende Homogenisierung zu gewährleisten. Für die Druckmessung während der Herstellung der Gasgemische werden kalibrierte Manometer der Genauigkeitsklasse 0,6 der Firma Wika verwendet mit Messbereichen bis 4 bar abs. und bis 10 bar abs. Die Genauigkeit der Gasgemisch-Zusammensetzung ist im Vorfeld durch Vorversuche validiert worden. Dazu wurden Gemische aus Sauerstoff und Stickstoff mit einem Sauerstoffanteil von 10 Mol-% im 78L-Autoklav hergestellt und die Schlagfunkenapparatur mit diesen Gemischen mit einer Gasmenge gespült, die ca. dem vierfachen des Innenvolumens der Schlagfunkenapparatur entspricht. Anschließend wurde das Gasgemisch mit einem Sauerstoffanalysegerät (Typ: Servomex 570 A, Genauigkeit: $\pm 0,1$ Mol-% Sauerstoff, Linearität: besser als 0,1 % gemäß Herstellerangaben) gemessen. Die Gasproben wurden sowohl am Auslass der Schlagfunkenapparatur sowie mit einer Pumpe über einen weiteren Anschluss aus der

Schlagfunkenapparatur in Höhe der Einschlagstelle des Schlaghebels genommen. Es wurde eine maximale Abweichung der gemessenen Sauerstoffkonzentration vom gemessenen Partialdruckverhältnis im Mischautoklav von 0,3 Mol-% ermittelt.

6.4 Durchführung der Schlagversuche

Zur Vorbereitung der Schlagversuche wird die zu prüfende Schlagplatte am Boden der Schlagfunkenapparatur und der zu prüfende Schlagbolzen am Schlaghebel eingesetzt und der Schlaghebel ausgerichtet. Anschließend wird die Schlagfunkenapparatur an der offenen Stirnseite mit der Berstfolie verschlossen. Vor jedem Schlagversuch wird die Schlagfunkenapparatur dann mit dem zuvor im 78L-Autoklav hergestellten explosionsfähigen Gasgemisch gespült. Die Gasmenge, mit der die Apparatur jeweils gespült wurde, entspricht ca. dem vierfachen des Innenvolumens der Schlagfunkenapparatur (ca. 116 L). Nach dem Spülvorgang werden alle Ventile an der Schlagfunkenapparatur geschlossen und der Schlagvorgang durch Betätigung des mechanischen Schlagvorgangs ausgelöst. Bei einer Entzündung reißt die spröde Berstfolie an der Stirnseite auf und es ist ein Knall zu hören. Je nach Verschleiß werden die Schlagbolzen nach ca. 5, 10 oder 20 Schlägen ausgetauscht und eine neue Schlagspur auf der Schlagplatte verwendet oder die Schlagplatte ausgetauscht. Vor allem bei den Versuchen mit Schlagplatten aus Estrich-Beton war ein häufigerer Austausch aufgrund von hohem Verschleiß bzw. Bruch der Betonplatte erforderlich. Zur Untersuchung der Zündwahrscheinlichkeiten wurden jeweils 100 Versuche unter gleichen Bedingungen durchgeführt, aus denen dann die relative Häufigkeit der beobachteten Entzündungen ermittelt wurde.

Die kinetische Schlagenergie betrug bei den meisten Versuchen 61 J. Bei einigen Versuchsreihen wurde die kinetische Schlagenergie durch Wechsel der eingesetzten Feder für die Vorspannung des Hebels variiert. Ebenso wurden die Werkstoffpaarungen (Schlagbolzen und Schlagplatte) variiert. Die untersuchten Werkstoffpaarungen wurden gezielt danach ausgewählt, dass sie eine möglichst breite Anwendung in der Praxis haben. Im Falle des Estrichbetons wurde eine Betonrezeptur gewählt, mit der bei Schlagvorgängen in früheren Arbeiten eine möglichst hohe Zündwahrscheinlichkeit beobachtet wurde [29]. Bei den Versuchen mit Wasserstoff wurden jeweils Gemische aus 10% Wasserstoff in Luft hergestellt, weil aus früheren Arbeiten bekannt ist, dass die Zündwahrscheinlichkeiten beim mechanischen Schlag für dieses Konzentrationsverhältnis am höchsten ist ([12][20][26], siehe auch Abschnitt 5.2). Bei den Versuchen mit den Methan-Wasserstoff-Gemischen wurde der Brenngasanteil in Luft auch variiert.

6.5 Messunsicherheiten

Die Messunsicherheit für die Herstellung der Gasgemische nach Partialdruckverfahren wurde basierend auf der Messunsicherheit der verwendeten Druckmesssensoren ermittelt. Daraus ergibt sich eine maximale Abweichung von 0,6 Mol-% für die hergestellten Gemische. Es wurde ideales Verhalten der einzelnen Komponenten bei den gegebenen Bedingungen angenommen. Durch Vorversuche mit Gasanalytik (siehe Abschnitt 6.3) wurde bestätigt, dass diese maximale Abweichung nicht überschritten wird.

Die relative Messunsicherheit des Messverfahrens der Messkette für die Bestimmung der kinetischen Schlagenergie wurde in früheren Arbeiten ermittelt und beträgt $\pm 8,2 \%$ (siehe Abschnitt 6.2). Die Detektion von Entzündungen in der Schlagfunkenapparatur (Ja/Nein-Entscheidung) erfolgt anhand einer geborstenen Berstfolie mit lautem Knall.

7 Versuchsergebnisse und Diskussion

7.1 Vorversuche

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der relativen Häufigkeiten der Entzündung durch mechanische Schläge mit der verwendeten Apparatur wurden insgesamt vier Vorversuchsreihen durchgeführt. Zunächst wurde die relative Häufigkeit der Entzündung bei Schlägen mit homogener Materialpaarung mit dem hochlegierten Stahl der Sorte 1.4541 bei Schlagenergien von 61 J und 80 J mehrmals bestimmt und mit den Ergebnissen aus einer früheren Arbeit [10] verglichen. In Abbildung 4 und Abbildung 5 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihen im Vergleich mit den Ergebnissen aus der früheren Arbeit dargestellt. Die Anzahl der Schläge für die Bestimmung der relativen Häufigkeit variiert bei diesen Versuchsreihen. Um den Einfluss der Anzahl an Schlagversuchen auf die relative Häufigkeit der Entzündung einzuschätzen, sind in Abbildung 6 die relativen Häufigkeiten der Entzündungen in Abhängigkeit der Anzahl an Schlagversuchen für zwei verschiedene Versuchsreihen dargestellt. Bei einer Anzahl an Schlagversuchen zwischen 20 und 100 beträgt die maximale Abweichungsspanne der relativen Häufigkeit der Zündung in beiden Fällen nur noch weniger als 10% absolut.

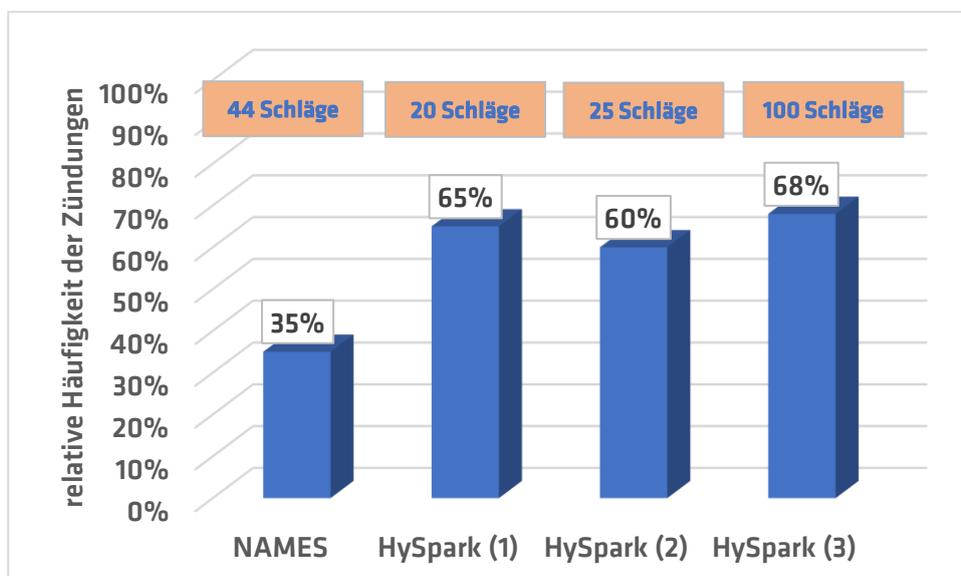


Abbildung 4: Relative Häufigkeit der Entzündung bei Schlägen mit der homogenen Werkstoffpaarung mit dem hochlegierten Stahl der Sorte 1.4541 und mit einer Schlagenergie von 80 J bei mehrmaliger Bestimmung (HySpark 1 -3) im Vergleich mit dem Ergebnis aus einer früheren Arbeit (NAMES, [10]).

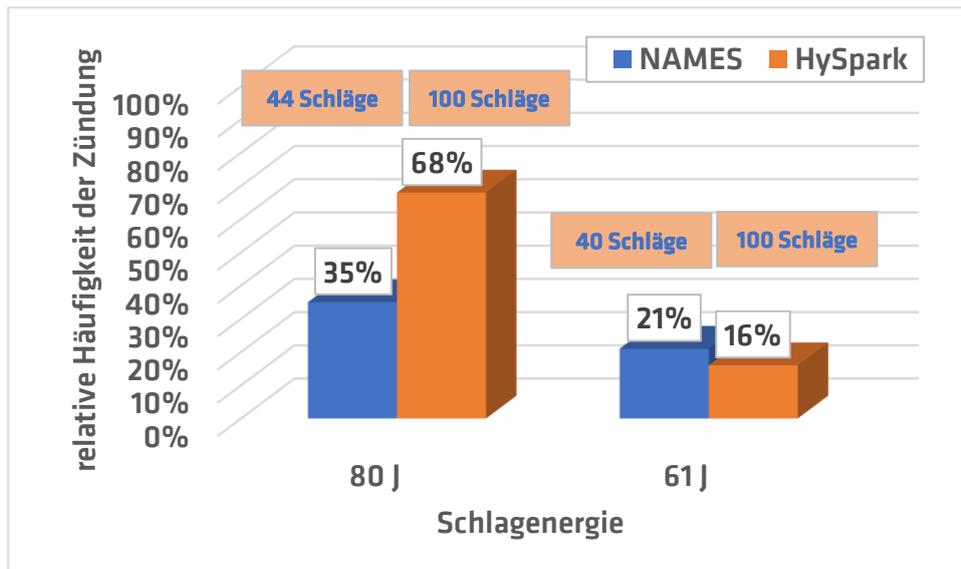


Abbildung 5: Relative Häufigkeit der Entzündung bei Schlägen mit der homogenen Werkstoffpaarung mit dem hochlegierten Stahl der Sorte 1.4541 und mit Schlagenergien von 61 J und 80 J (HySpark 3 und 4) im Vergleich mit den Ergebnissen aus einer früheren Arbeit (NAMES, [10]).

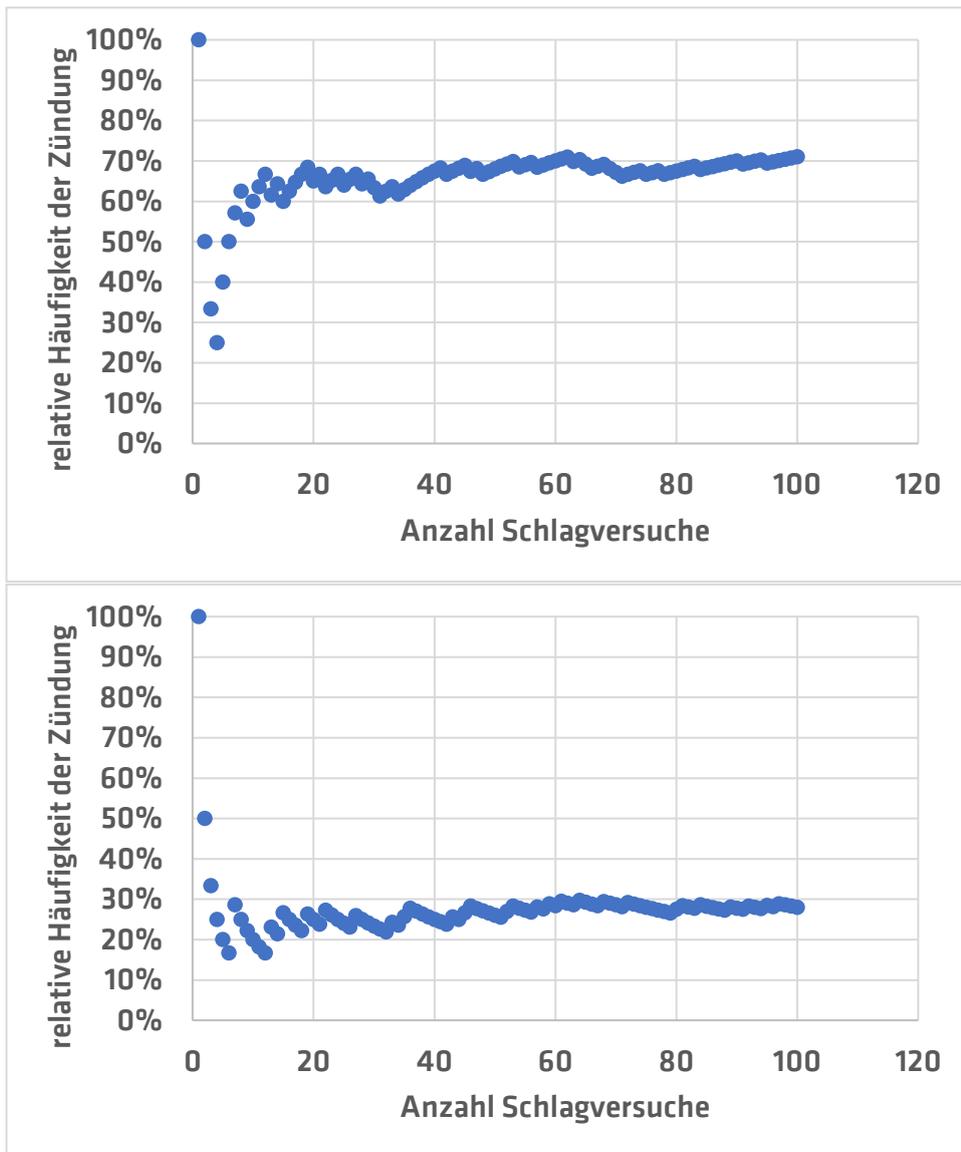


Abbildung 6: Relative Häufigkeit der Entzündung in Abhängigkeit der Anzahl an durchgeführten Schlagversuchen für die Versuchsreihen HySpark 5 und 6 jeweils mit homogener Werkstoffpaarung (hochlegierter Stahl) der Sorte 1.4571 und mit Schlagenergien von 80 J (oben) und 61 J (unten).

Bei dreimaliger Durchführung einer Versuchsreihe mit unterschiedlicher Anzahl an durchgeführten Schlagversuchen und ansonsten gleichen Bedingungen schwankt die ermittelte relative Häufigkeit der Entzündung nur zwischen 60% und 68% (siehe Abbildung 4). Das lässt insgesamt auf eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse schließen. Es ist allerdings bei einer Schlagenergie von 80 J eine höhere Abweichung zu dem Ergebnis aus [10] zu erkennen (siehe Abbildung 5). Die Ursache für diese Abweichung konnte nicht abschließend geklärt werden. Experimentelle Fehler aufgrund unterschiedlicher Qualität der Prüfmuster können ausgeschlossen werden, da diese Versuche in dieser Arbeit mit Prüfmustern derselben Charge wie bei den Versuchen in [10] durchgeführt wurden, die noch vorrätig waren. Sonstige apparative Unterschiede lagen nicht vor. Bei einer Schlagenergie von 61 J ist eine gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus [10] zu erkennen. Die absolute Abweichung von 5% ist hier kleiner als die maximale Abweichungsspanne, die zuvor bei der Wiederholung von Versuchsreihen beobachtet worden ist und auch kleiner als die Abweichungsspanne die bei Variation der Anzahl an Schlägen zur Bestimmung der relativen Häufigkeit im Bereich von 20 – 100 Schlägen beobachtet worden ist.

Es wurden zwei weitere Vorversuchsreihen durchgeführt, bei denen die relativen Häufigkeiten der Entzündung bei Schlägen mit einer homogenen Werkstoffpaarung mit dem hochlegierten Stahl 1.4571 bei

Schlagenergien von 61 J und 80 J bestimmt wurden. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in Abbildung 7 dargestellt. Die chemischen Zusammensetzungen der hochlegierten Chrom-Stähle der Sorten 1.4541 und 1.4571 unterscheiden sich nur geringfügig (siehe Tabelle 3). In dieser Arbeit wurde im Folgenden nur die Sorte 1.4571 berücksichtigt, die auch breite Anwendung in der Praxis findet. In früheren Arbeiten wurde vielfach auch die Sorte 1.4541 verwendet. Zur Einschätzung der Vergleichbarkeit sollten die Ergebnisse für beide Stahlsorten gegenübergestellt werden. Es ist bei den Versuchen mit diesen beiden Stahlsorten sowohl bei einer Schlagenergie von 80 J als auch bei einer Schlagenergie von 61 J nur eine geringe absolute Abweichung zu erkennen (3 % bzw. 12 %).

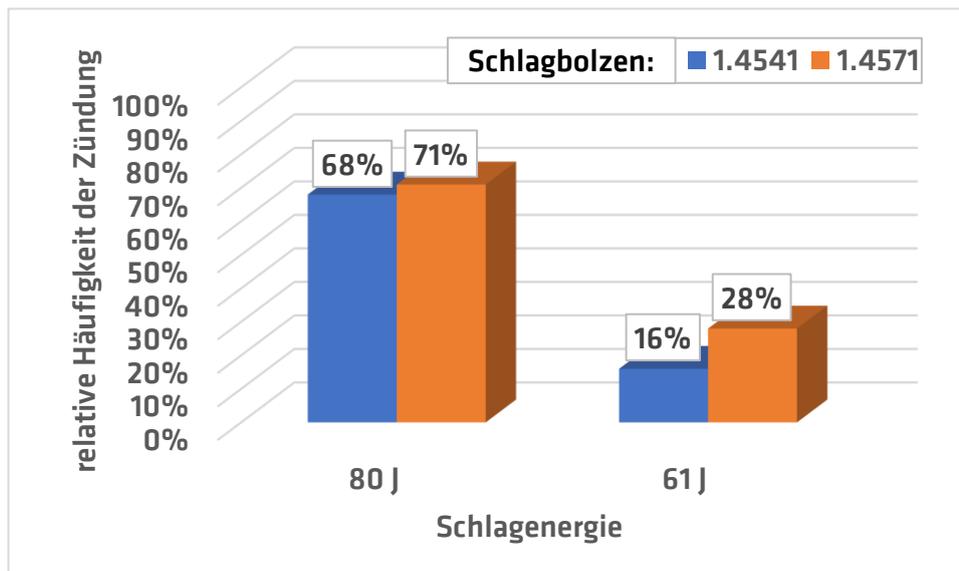


Abbildung 7: Relative Häufigkeiten der Entzündung bei jeweils 100 Schlägen mit den homogenen Werkstoffpaarungen mit dem hochlegierten Stählen der Sorten 1.4541 und 1.4571 mit Schlagenergien von 80 J und 61 J

7.2 Versuche mit Wasserstoff

Zunächst wurden 8 Versuchsreihen durchgeführt, bei denen Schläge mit Schlagbolzen aus hochlegiertem Stahl der Sorte 1.4571 und den Nicht-Eisen-Metalllegierungen Kupfer-Beryllium (CuBe) und Aluminium-Bronze (AlBr) jeweils gegen Schlagplatten aus hochlegiertem Chrom-Stahl der Sorte 1.4571, aus niedriglegiertem Stahl der Sorte 1.0579 sowie aus Estrichbeton ausgeführt wurden. Ziel dieser Versuche war es vor allem zu beurteilen, inwiefern die Zündwahrscheinlichkeit bei Schlagvorgängen gegen verschiedene Materialien reduziert wird, wenn mit Werkstoffen aus sogenannten „funkenarmen“ schwer oxidierbaren Nicht-Eisen-Metalllegierungen anstelle von Eisenstählen geschlagen wird. Die genaue chemische Zusammensetzung der eingesetzten Materialien sowie die physikalischen Eigenschaften sind in den Tabellen 3 – 6 (Abschnitt 6.1) zu finden. Alle Versuche wurden in diesen Versuchsreihen mit einer kinetischen Schlagenergie von 61 J durchgeführt und in Atmosphären mit einem Wasserstoffanteil von 10 %. In Abbildung 8 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihen zusammengefasst.

Bei Schlägen gegen die Schlagplatte aus Estrich-Beton, die eine viel geringere Wärmeleitfähigkeit hat und deutlich spröder ist als die metallischen Schlagplatten, ist die relative Häufigkeit der Entzündung generell deutlich höher. Bei den Versuchen mit der Schlagplatte aus Estrich-Beton konnten Entzündungen auch mit Schlagbolzen aus den schwer oxidierbaren Nicht-Eisen-Metalllegierungen beobachtet werden, die oft als „funkenfrei“ bezeichnet werden. Die relativen Häufigkeiten der Entzündungen lagen hier sogar zwischen 43 % und 80 %. Somit sind die relativen Häufigkeiten der Entzündung bei Schlägen der beiden Nicht-Eisen-Metalllegierungen gegen Estrichbeton-Platten beim Wasserstoff deutlich höher als bei Versuchen mit Acetylen, die in einer früheren Arbeit trotz einer höheren kinetischen Schlagenergie von 80 J nur im einstelligen Prozentbereich lagen [29]. Beide Gase sind als IIC-Gas eingestuft und haben eine sehr ähnliche Zündenergie (Wasserstoff: 0,017. mj), Acetylen: 0,019 mj [3]).

Bei Schlägen gegen die Schlagplatten aus den beiden metallischen Werkstoffen waren mit Schlagbolzen aus den beiden Nicht-Eisen-Metalllegierungen in jeweils 100 Versuchen keine Entzündungen zu beobachten im Gegensatz zu den Schlägen mit Schlagbolzen aus hochlegiertem Stahl der Sorte 1.4571.

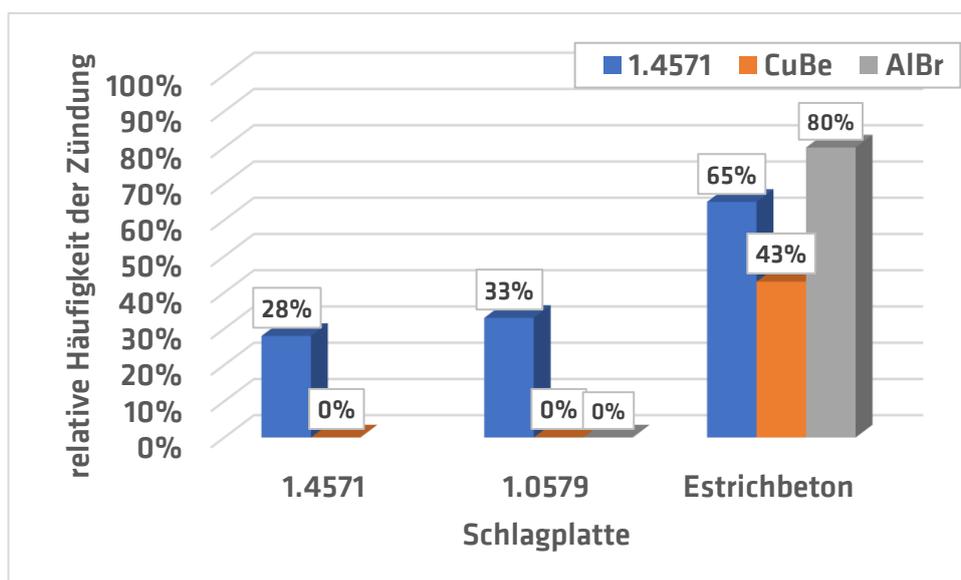


Abbildung 8: Relative Häufigkeiten der Entzündung bei jeweils 100 Schlägen mit Schlagbolzen aus verschiedenen Materialien auf Schlagplatten aus verschiedenen Materialien jeweils mit einer Schlagenergie von 61 J

Mit zwei weiteren Versuchsreihen wurde untersucht, wie sich eine Reduktion der Schlagenergie auf 31 J auf die relativen Häufigkeiten der Entzündung auswirkt. Bei diesen Versuchen wurden jeweils Schläge gegen Schlagplatten aus Estrichbeton durchgeführt, das anhand der zuvor durchgeführten Versuche als eine Art „Worst-Case“ angesehen werden kann. Als Materialien für die Schlagbolzen wurden bei diesen

Versuchen nur hochlegierter Chrom-Stahl der Sorte 1.4571 und die Nicht-Eisen-Metalllegierung CuBe eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die relative Häufigkeit in beiden Fällen deutlich abnimmt. Während bei Schlägen mit der Materialpaarung 1.4571 gegen Estrich-Beton auch bei Reduktion der kinetischen Schlagenergie auf 31 J Entzündungen beobachtet werden konnten, war bei Schlägen mit der Materialpaarung CuBe gegen Estrich-Beton bei Reduktion der kinetischen Schlagenergie bei 100 Schlägen keine Entzündung mehr zu beobachten.

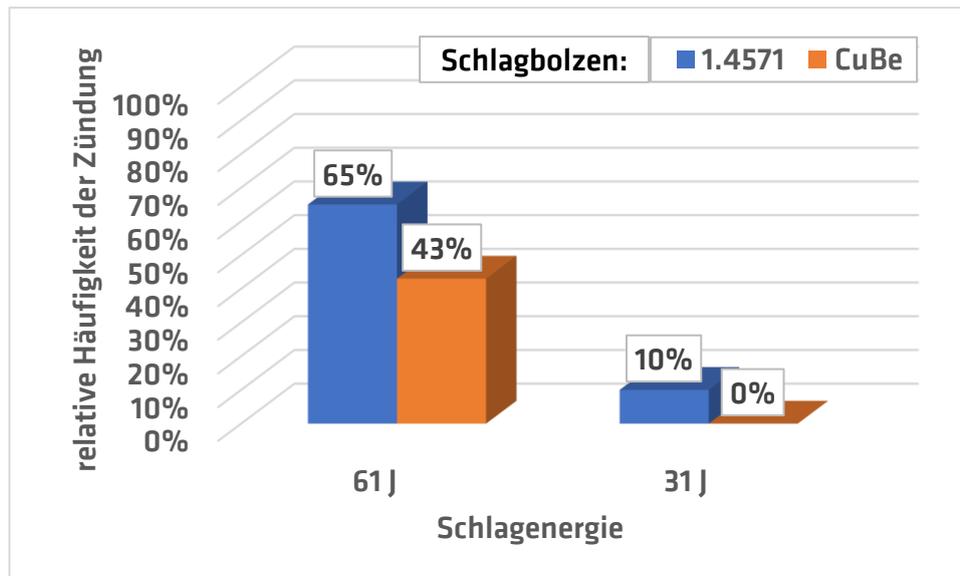


Abbildung 9: Relative Häufigkeiten der Entzündung bei jeweils 100 Schlägen mit Schlagbolzen aus verschiedenen Materialien auf Schlagplatten aus Estrich-Beton mit unterschiedlichen kinetischen Schlagenergien

7.3 Versuche mit Methan-Wasserstoff-Brenngasgemischen

Es wurden Versuchsreihen mit Methan-Wasserstoff-Brenngasgemischen durchgeführt, bei denen der Wasserstoffanteil im Brenngasgemisch schrittweise von 25 Mol-% über 50 Mol-% bis 75 Mol-% erhöht worden ist. Ziel dieser Versuchsreihen war es zu beurteilen, bei welchen Anteilen sich eine Beimischung von Wasserstoff zum Methan auf die Zündwilligkeit durch mechanische Schläge erkennbar auswirkt. Bei diesen Versuchen wurden Schläge mit der Werkstoffpaarung 1.4571 gegen Estrichbeton durchgeführt. Die Schläge gegen Estrichbeton wurden in den Versuchen zuvor als „Worst-Case“-Szenario identifiziert. In zwei Versuchsreihen wurde auch die Werkstoffpaarung 1.4571 gegen 1.0579 berücksichtigt. Die kinetische Schlagenergie lag bei diesen Versuchen bei 61 J. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in Abbildung 10 dargestellt.

Erst bei Erhöhung des Wasserstoffanteils auf 75 Mol-% war bei einem von 100 Schlagversuchen mit der Werkstoffpaarung 1.4571 gegen 1.0579 eine Zündung zu beobachten. Bei allen anderen Versuchen traten keine Entzündungen auf. Daraus lässt sich schließen, dass die Beimischung von Wasserstoff zum Methan sich erst bei hohen Wasserstoffanteilen auf die Zündwilligkeit durch mechanische Schläge auswirkt. Der Gesamt-Brenngasanteil betrug bei den Versuchen jeweils 10 Mol-% in Luft. Da es Arbeiten gibt, in denen angenommen wird, dass die Zündwilligkeit durch mechanische Schläge in methanhaltigen Atmosphären bei Anteilen zwischen 6 Mol-% und 8% am höchsten ist und somit nicht beim stöchiometrischen Anteil von 9,5 Mol-% [20], wurde die Versuchsreihe mit dem Brenngasgemisch mit hohem Methananteil (25 Mol-% Wasserstoff in 75 Mol-% Methan) auch mit explosionsfähigen Gemischen aus 7,5 Mol-% Brenngas in Luft durchgeführt. Auch bei dieser Versuchsreihe war bei 100 Schlägen keine Entzündung zu beobachten.

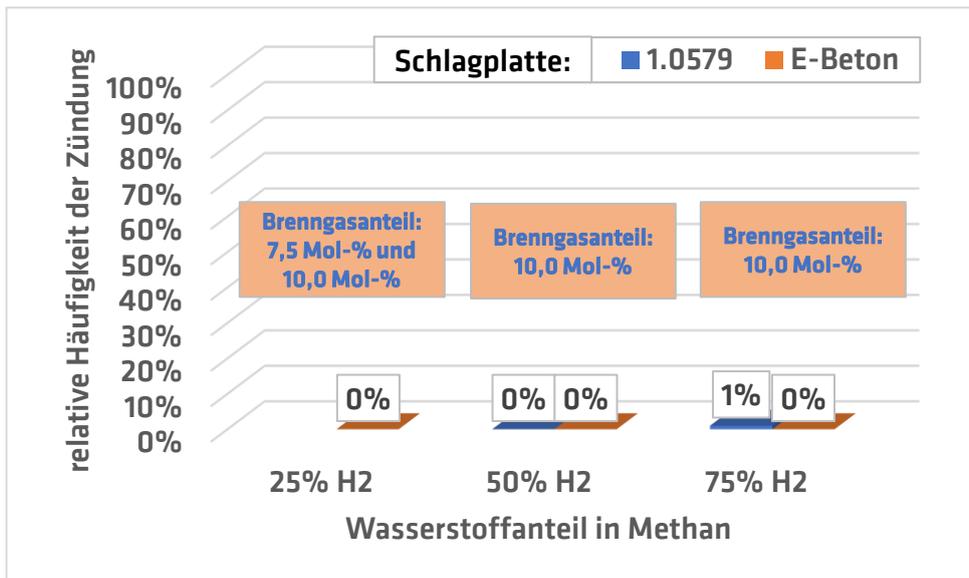


Abbildung 10: Relative Häufigkeiten der Entzündung bei jeweils 100 Schlägen mit Schlagbolzen aus 1.4571 auf Schlagplatten aus verschiedenen Materialien jeweils mit einer Schlagenergie von 61 J in explosionsfähigen Atmosphären mit verschiedenen Methan-Wasserstoff-Gemischen.

Das Methan-Wasserstoff-Gemisch mit einem Wasserstoffanteil von 25 Mol-% hat eine hohe Praxisrelevanz in Bezug auf die Einspeisung von Wasserstoff in Erdgasnetze. Daher wurden weitere Versuchsreihen mit diesem Brenngasgemisch sowie mit Methan ohne Wasserstoffbeimischung durchgeführt, bei denen die kinetische Schlagenergie schrittweise erhöht worden ist. Ziel dieser Versuchsreihen, war es zu beurteilen, ob ein Unterschied bzgl. der Zündwilligkeit durch mechanische Schläge zu erkennen ist im Vergleich zu Methan. Es wurde bei diesen Versuchen nur die Werkstoff-Kombination 1.4571 gegen Estrich-Beton berücksichtigt. Der Brenngasanteil betrug bei allen Versuchen 10 Mol-%. Die Anzahl an Schlägen wurde bei den Versuchen mit einer kinetischen Schlagenergie von 190 J aufgrund des hohen experimentellen Aufwands reduziert auf 50.

Auch bei Erhöhung der kinetischen Schlagenergie bis auf 190 J, trat bei keinem der Versuche eine Entzündung auf (siehe Abbildung 11). Somit konnte kein Unterschied bzgl. der Zündwilligkeit durch mechanische Schläge zwischen Gemischen aus 25 Mol-% Wasserstoff in Methan und Methan ohne Wasserstoffbeimischung beobachtet werden.

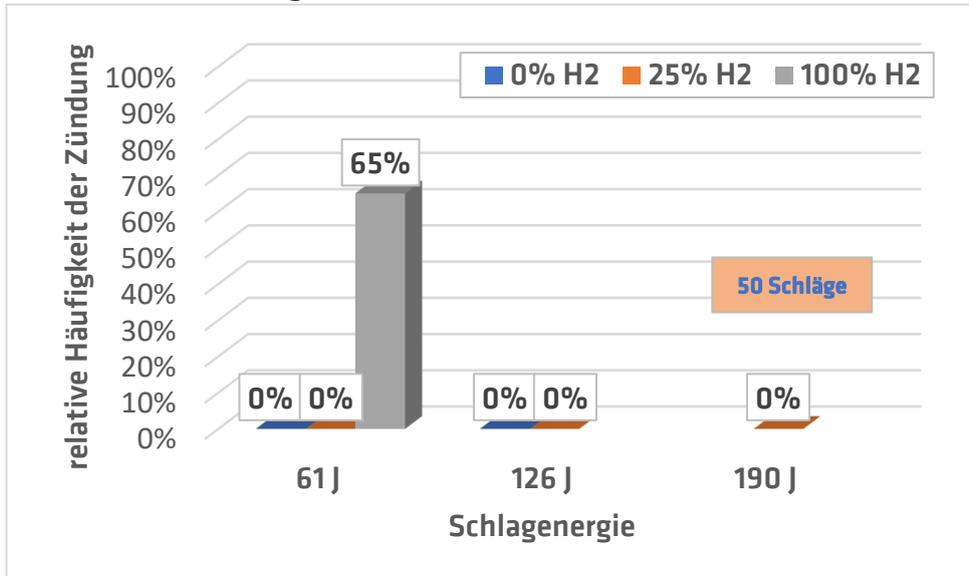


Abbildung 11: Relative Häufigkeiten der Entzündung bei jeweils 100 Schlägen mit Schlagbolzen aus 1.4571 auf Schlagplatten aus Estrichbeton mit verschiedenen Schlagenergien mit Gemischen aus 25 Mol-% Wasserstoff in Methan und Methan ohne Wasserstoffbeimischung

8 Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Zusammenhang mit dem Arbeitsschutz müssen im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung u.a. Explosionsgefahren beurteilt werden [14]. Wenn diese Explosionsgefahren nicht ausgeschlossen werden können, müssen entsprechende Schutzmaßnahmen getroffen werden, die im Explosionsschutzdokument zu dokumentieren sind [33][34]. Eine mögliche Explosionsschutzmaßnahme ist die Vermeidung von wirksamen Zündquellen (Sekundärer Explosionsschutz) in explosionsgefährdeten Bereichen.

Mechanische Schlagvorgänge können durch die Bildung von abgetrennter heißer Partikel oder partiell heißen Oberflächen eine wirksame Zündquellen in explosionsfähigen Atmosphären darstellen und müssen daher für die Realisierung sekundärer Explosionsschutzmaßnahmen berücksichtigt und vermieden werden. In den einschlägigen Regelwerken [6][21][22] werden mechanische Schlagvorgänge daher explizit als mögliche wirksame Zündquelle benannt und es werden Bedingungen, wie bestimmte Werkstoffpaarungen, maximale kinetische Schlagenergien oder Aufschlaggeschwindigkeiten genannt, unter denen nicht von der Wirksamkeit von mechanischen Schlägen als Zündquelle zu rechnen ist. Insbesondere für explosionsfähige Atmosphären der Explosionsgruppe IIC, die z.B. im Falle wasserstoffhaltiger Atmosphären vorliegen kann, wird die Wirksamkeit von mechanischen Schlägen in vielen Fällen als Zündquelle hervorgehoben. In Atmosphären der Explosionsgruppe IIA, die z.B. im Falle erdgashaltiger Atmosphären vorliegen kann, wird die Wirksamkeit von mechanischen Schlägen als Zündquelle in vielen Fällen als nicht als sehr wahrscheinlich betrachtet.

Zu der Zündwirksamkeit bei Schlägen mit heterogener Werkstoffpaarung gibt es sowohl in Regelwerken als auch in der wissenschaftlichen Literatur bisher nur wenige Hinweise. Insbesondere für die Bewertung von Schlägen gegen nicht-metallische Oberflächen gibt es kaum hilfreiche Erkenntnisse. Daher hat diese Forschungsarbeit dieses Thema aufgegriffen. Bei Schlägen von Werkstoffen aus schwer oxidierbaren Nicht-Eisen-Metallen, die für die Herstellung von funkenarmen Werkzeugen verwendet werden, wird zwar in der TRGS 723 [6] darauf hingewiesen, dass die Funkenfreiheit für die jeweils vorliegende Werkstoffpaarung nachgewiesen sein muss. Es gibt aber keine weiteren Hinweise zur Einschätzung der Zündwirksamkeit bei Schlägen gegen andere Werkstoffe. Mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen.

Wasserstoff

Zunächst einmal wird bestätigt, dass die Verwendung funkenarmer Werkzeuge aus bestimmten schwer oxidierbaren Nicht-Eisen-Metallen in explosionsgefährdeten Bereichen, in denen Wasserstoff-Luft-Gemische auftreten können, unter genauer Betrachtung der betrieblichen Randbedingungen und Begrenzung der kinetischen Schlagenergie eine wirksame Explosionsschutzmaßnahme sein kann. Bei Schlägen mit Werkstoffen aus zwei verschiedenen schwer oxidierbaren Nicht-Eisen-Metallen gegen verschiedene metallische Werkstoffe konnte keine Entzündung wasserstoffhaltiger Atmosphären beobachtet werden, wenn die kinetische Schlagenergie auf maximal 61 J begrenzt wurde.

Bei Schlägen mit Werkstoffen aus Edelstahl gegen die gleichen metallischen Schlagplatten konnten unter ansonsten gleichen Bedingungen mehrfach Entzündungen nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, dass die Wirksamkeit des Einsatzes sogenannter funkenarmer Werkzeuge als Explosionsschutzmaßnahme zum einen auf die geringere Funkenbildung bei schwer oxidierbaren Nicht-Eisen-Metallen zurückzuführen ist. Da die Zündwahrscheinlichkeit beim Einsatz von Nicht-Eisen-Metallen auch bei Schlägen gegen hochlegierte Stähle reduziert wird, bei denen die Entzündung überwiegend an der heißen Aufprallstelle auftritt [10], ist dies zum anderen aber auch auf die sehr hohe Wärmeleitfähigkeit der schwer oxidierbaren Nicht-Eisen-Metalle zurückzuführen, die eine sehr schnelle Wärmeabfuhr begünstigt.

Aus den Versuchen lässt sich auch schließen, dass bei mechanischen Schlägen von denselben funkenarmen Werkzeugen gegen Estrichbeton, der z.B. als Bodenmaterial in der industriellen Praxis Anwendung findet, oder Beton als Baumaterial, in wasserstoffhaltigen Atmosphären Entzündungen zu erwarten sind, wenn die Schlagenergie nicht noch weiter begrenzt wird. Bei der untersuchten

Werkstoffkombination muss z.B. die kinetische Schlagenergie auf 31 J reduziert werden, um die Zündwirksamkeit zu vermeiden. Generell kann die Verwendung funkenarmer Werkzeuge aber auch in diesem Fall eine wirksame Explosionsschutzmaßnahme sein. Bei gleicher kinetischer Schlagenergie kann die wirksame Entzündung von wasserstoffhaltigen Atmosphären durch Schläge von Werkzeugen aus Edelstahl gegen Estrichbeton nicht ausgeschlossen werden.

Eine Ergänzung des Regelwerks um diese Erkenntnis hat Praxisrelevanz und ist zu empfehlen. Da Estrichbeton vor allem als Bodenmaterial eingesetzt wird und sich Wasserstoff bei Freisetzung in der Regel aufgrund der geringen Dichte nach oben ausbreitet, muss die Zündwirksamkeit von mechanischen Schlägen gegen Estrichbeton in Bodennähe in vielen Fällen möglicherweise nicht betrachtet werden. Jedoch sind auch realistische Szenarien denkbar, in denen ggf. länger verbleibende Wasserstoff-Luft-Gemische in Bodennähe berücksichtigt werden müssen oder in denen Beton nicht nur als Bodenmaterial verwendet wird. Außerdem werden im Rahmen von Gefährdungsbeurteilungen häufig ganze Räume als explosionsgefährdeter Bereich definiert ohne genauere Differenzierung [35]. In diesen Fällen müssen ggf. auch Schläge gegen Beton als Zündquelle beurteilt werden. Der Einsatz geeigneter Werkstoffe in Kombination mit der ausreichenden Begrenzung der kinetischen Schlagenergie kann dann eine geeignete Explosionsschutzmaßnahme sein. Ggf. kann auch die Abdeckung von Böden mit geeignetem, elektrisch leitfähigem Material beim Einsatz von metallischen Werkzeugen eine wirksame Explosionsschutzmaßnahme sein. Es müsste dann jedoch unbedingt beachtet werden, dass auf diese Weise nicht eine andere Art von Zündquelle in das System eingebracht wird, z.B. durch die Möglichkeit elektrostatischer Entladungen.

Eine weitere Schlussfolgerung, die sich aus den durchgeführten Versuchen ableiten lässt, ist dass die Zündwirksamkeit durch mechanische Schläge in Atmosphären mit Wasserstoff und mit Acetylen, die beide der Explosionsgruppe IIC zugeordnet werden und eine ähnliche, sehr niedrige Mindestzündenergie [3] haben, je nach Materialpaarung sehr unterschiedlich sein kann. Bei Schlägen von hochlegierten Stählen als homogene Werkstoffpaarung, bei denen kaum oxidierbare Partikel abgetragen und die Entzündung überwiegend an der heißen Aufprallstelle auftritt, ist die Zündwahrscheinlichkeit in Wasserstoff-Luft-Gemischen höher [10]. Dasselbe gilt, wie in dieser Arbeit untersucht, bei Schlägen von Edelstahl gegen Estrichbeton, bei denen aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit des Estrichbetons lokal sehr hohe Temperaturen über vergleichsweise längere Zeit zu erwarten sind, jedoch keine oxidierbaren Partikel abgetragen werden [29]. Bei Schlägen von niedrig legierten Stählen hingegen, bei denen oxidierbare Partikel abgetragen werden können, ist die Zündwahrscheinlichkeit in Acetylen-Luft-Gemischen höher [9] als in Wasserstoff-Luft-Gemischen. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass aufgrund der physikalischen Eigenschaften der Gase, z.B. der Wärmeleitfähigkeit, höhere Schlagenergien in Wasserstoff-Luft-Gemischen im Vergleich zu Acetylen-Luft-Gemischen erforderlich sind, um oxidierte Partikel durch mechanische Schläge zu erzeugen [9]. Die Vermutung konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht abschließend bestätigt werden.

Wasserstoff-Methan-Gemisch

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die Beurteilung von Wasserstoff-Methan-Gemischen hinsichtlich der Zündempfindlichkeit durch mechanische Schläge. Diese Gemische treten z.B. durch Beimischung von Wasserstoff in bestehende Erdgasleitungen auf. Während mechanische Schläge im Falle von Methan-Luft-Gemischen als explosionsfähige Gemische der Gruppe IIA gemäß den einschlägigen Regelwerken [6][21] in vielen Fällen bei Begrenzung der kinetischen Schlagenergie auf 61 J nicht als wirksame Zündquelle betrachtet werden müssen, muss eine Zündwirksamkeit von mechanischen Schlägen in Wasserstoff-Luft Gemischen als explosionsfähige Gemische der Gruppe IIC, in vielen Fällen angenommen werden. Die Beurteilung der Zündwirksamkeit von mechanischen Schlägen in explosionsfähigen Atmosphären mit Wasserstoff-Methan-Gemischen kann beispielsweise bei Wartungsarbeiten an Gasdruckwechselanlagen in geschlossenen Räumen praxisrelevant sein.

Beurteilt man die Zündempfindlichkeit von entzündbaren Gasen durch mechanische Schläge anhand der Mindestzündenergie, wie es in den einschlägigen Regelwerken [6][21] überwiegend der Fall ist, können anhand früherer Arbeiten [13] bereits Schlussfolgerungen gezogen werden. Demnach sind Gemische bis etwa 25 Mol-% Wasserstoff in Methan der Explosionsgruppe IIA zuzuordnen. Erst ab Wasserstoffanteilen

von etwa 75 Mol-% in Methan sind die Gemische der Explosionsgruppe IIC zuzuordnen und somit besonders zündempfindlich gegenüber mechanischen Schlägen. Diese Schlussfolgerungen konnten durch die experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit bestätigt werden. Auch bei Versuchen mit den kritischsten Werkstoffpaarungen, war eine Entzündung von explosionsfähigen Atmosphären mit Wasserstoff-Methan-Gemischen überhaupt erst bei Wasserstoffanteilen von 75 Mol-% zu beobachten, wenn die kinetische Schlagenergie auf 61 J begrenzt wurde, wobei die Zündwahrscheinlichkeit im einstelligen Prozentbereich bei diesen Gemischen offensichtlich immer noch sehr niedrig ist.

Eine Erhöhung der Zündempfindlichkeit durch Beimischung von bis zu 25 Mol-% Wasserstoff zu Methan gegenüber Methan ohne Wasserstoffbeimischung konnte bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuchen generell nicht festgestellt werden. Auch bei Erhöhung der kinetischen Schlagenergie bis auf 190 J konnten in beiden Fällen auch bei kritischer Werkstoffpaarung (hochlegierter Stahl gegen Estrichbeton) keine Entzündungen beobachtet werden.

Ausblick

In Hinblick auf die Praxisrelevanz sind insgesamt weitere systematische Untersuchungen mit anderen praxisrelevanten Werkstoffpaarungen, insbesondere mit oxidationsfähigen Leichtmetalllegierungen, erforderlich, um die Zündwirksamkeit von mechanischen Schlägen auch in diesen Fällen beurteilen zu können. Leichtmetalle und ihre Legierungen können vor allem in Anwesenheit von Rost stark exotherme, funkenbildende Reaktionen (Thermitreaktion) auslösen [6]. In der Praxis werden z.B. Aluminiumbeschichtungen oder Aluminiumfarben eingesetzt, um eine bessere elektrostatische Ableitfähigkeit von Fußböden zu erreichen. In der TRGS 723 [6] werden zwar vereinzelt Anteile an Leichtmetallen in Legierungen, Anstrichfarben oder -beschichtungen angegeben, die in explosionsgefährdeten Bereichen zu vermeiden sind, wenn mechanische Schlagvorgänge nicht auszuschließen sind. Jedoch decken diese Angaben zum einen nur wenige praxisrelevante Szenarien ab. Zum anderen gibt es kaum Quellen, um entsprechende Grenzwerte hinreichend statistisch zu bewerten und somit wissenschaftlich zu belegen.

9 Literatur

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi): „Die Nationale Wasserstoffstrategie“, BMWi, Berlin, 2020
- [2] Europäische Kommission: „Eine Wasserstoffstrategie für ein klimaneutrales Europa“, EC, Brüssel, 2020
- [3] CHEMSAFE – Database for Safety Characteristics in Explosion Protection, Version 07/2022, PTB und BAM, Online auf: <https://www.chemsafe.ptb.de>, 2022
- [4] DIN EN IEC 60079-0:2019: „Explosionsgefährdete Bereiche - Teil 0: Betriebsmittel - Allgemeine Anforderungen“
- [5] DIN EN ISO/IEC 80079-20-1:2020: „Explosionsfähige Atmosphären - Teil 20-1: Stoffliche Eigenschaften zur Klassifizierung von Gasen und Dämpfen - Prüfverfahren und Daten“
- [6] TRGS 723: „Gefährliche explosionsfähige Gemische – Vermeidung der Entzündung gefährlicher explosionsfähiger Gemische“, (Fassung v. 02.10.2020)
- [7] Explosionsschutzprodukteverordnung (11. ProdSV)
- [8] Richtlinie 2014/34/EU (ATEX-Produktrichtlinie)
- [9] Grunewald, Finke & Grätz: „Untersuchungen zur Zündwahrscheinlichkeit und Datenanalyse zur Erfassung der Einflussgrößen mechanisch erzeugter Stahl-Schlagfunken in explosionsfähigen Brenngas/Luft-Gemischen“, Forschungsbericht 292, BAM, Berlin, 2010
- [10] Holländer, Grunewald, Grätz: „Entwicklung normativer Anforderungen an explosionsgeschützte nichtelektrische Geräte resultierend aus der Zünd-fähigkeit mechanisch erzeugter Schlagfunken (NAMES)“, Abschlussbericht TNS-Vorbundvorhaben, BAM, Berlin, 2015
- [11] Bartknecht: „Explosionsschutz: Grundlagen und Anwendung“, Springer-Verlag, Berlin, 1993
- [12] Grunewald & Grätz: „Ermittlung der Zündwahrscheinlichkeit mechanisch erzeugter Schlagfunken in explosionsfähigen Brenngas/Luft-Gemischen“, Forschungsbericht 279, BAM, Berlin, 2007
- [13] Schröder, Askar, Tashqin & Habib: „Sicherheitstechnische Eigenschaften von Erdgas-Wasserstoff-Gemischen“, Forschungsbericht Vh2539, BAM, Berlin, 2016
- [14] Richtlinie 1999/92/EG (ATEX Betriebsrichtlinie)
- [15] Hattwig & Steen: “Handbook of Explosion Prevention and Protection”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004
- [16] DIN EN 60079-11: „Explosionsgefährdete Bereiche - Teil 11: Geräteschutz durch Eigensicherheit“
- [17] Nabert, Schön & Redeker: „Sicherheitstechnische Kenngrößen brennbarer Gase und Dämpfe“, Deutscher Eichverlag 2004
- [18] Glassmann & Yeter: „Combustion. Fourth Edition“, Elsevier, 2008
- [19] Proust et al.: “Development of a method for predicting the ignition of explosive atmospheres by mechanical friction and impacts (MECHEX)”, Journal of Loss Prevention in the Process Industries 20 (2007), S. 349 – 365
- [20] Shebeko, Shebeko, Zuban & Golov: “An investigation of an ignition of flammable gaseous mixtures with mechanical sparks”, Fire Safety Journal 78 (2015), S. 122 – 129
- [21] DIN EN ISO 80079-36:2016: “Explosionsfähige Atmosphären – Teil 36: Nicht-elektrische Geräte für den Einsatz in explosionsfähigen Atmosphären – Grundlagen und Anforderungen“
- [22] DIN EN 1127-1:2019: „Explosionsfähige Atmosphären – Explosionsschutz – Teil 1: Grundlagen und Methodik
- [23] Billinge: „The frictional ignition hazard in industry a survey of reported incidents from 1958 to 1978”, Fire Prevention Science and Technology 24 (1979), S. 13 – 19
- [24] Averill, Ingram, Battersby, Holborn & Nolan: “Ignition of hydrogen/air mixtures by glancing mechanical impact”, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014), S. 20404 – 20410
- [25] Zertifizierungsprogramm 2.8 der BAM

- [26] Averill, Ingram, Battersby, Holborn: "Ignition of flammable hydrogen/air mixtures by mechanical stimuli. Part 1: Ignition with clean metal surfaces sliding under high load conditions", International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014), S. 18472 – 18479
- [27] Holländer, Grunewald & Grätz: "Ignition probability of fuel gas/air mixtures due to mechanical impacts between stainless steel components", Journal of Loss Prevention in the Process Industries 32 (2014), S. 393 – 398
- [28] Averill, Ingram, Holborn, Battersby & Benson: "Ignition of flammable hydrogen/air mixtures by high-mass mechanical impact of Magnox contaminated surfaces", International Journal of Hydrogen Energy 45 (2020), S. 3372 – 3380
- [29] Grunewald, Grätz & Kühne: "Werkzeuge zur Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen – Erkenntnisse zur Zündwahrscheinlichkeit von Edelstahl und NE-Metallen gegen Baustahl und Estrichbeton in Wasserstoff und Acetylen", Technische Sicherheit, ISSN 2191-007, 11. Jahrgang 2021, VDI Fachmedien GmbH & Co.KG, Düsseldorf
- [30] Werkstoffdatenblätter, thyssenkrupp Materials Services GmbH, MX/TIS_00/01.2017, MX/TIS_07.2018, abgerufen auf: <https://www.thyssenkrupp-schulte.de/de/produkte/stahl> und <https://de.materials4me.com>
- [31] Kupfer-Aluminium-Legierungen, Informationsdruck i.6, Auflage 03/2010, Deutsches Kupferinstitut Auskunfts- und Beratungsstelle für die Verwendung von Kupfer und Kupferlegierungen, abgerufen auf: https://q9j8s3a5.rocketcdn.me/wp-content/uploads/2019/09/DKI_i006.pdf
- [32] Datenblatt, Metalcor GmbH, abgerufen auf: <http://www.metalcor.de/datenblatt/137>
- [33] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV), Ausfertigungsdatum: 26.11.2010
- [34] Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Verwendung von Arbeitsmitteln (Betriebssicherheitsverordnung - BetrSichV), Ausfertigungsdatum: 03.02.2015
- [35] DGUV Regel 113-001 - Explosionsschutz-Regeln (EX-RL), Anlage 4 - Beispielsammlung zur Einteilung explosionsgefährdeter Bereiche in Zonen nach TRBS 2152 Teil 2, Anhang Pkt. 2, Fachbereich Rohstoffe und chemische Industrie der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV), Sachgebiet Explosionsschutz, Januar 2021