



Verfasser: Dr.-Ing. G. Krause

Betreff: Thermisches Verhalten von indonesischer Holzkohle. Klassifizierung für den Transport. Selbstentzündung von Holzkohle auf der MS KATRINA.

0. Zusammenfassung

Die Selbstentzündung von indonesischer Holzkohle während des Seetransports von Surabaya (Indonesien) nach Hamburg ist auf die Temperaturen ($\approx 35^\circ \text{C}$) im Sommermonat Oktober in Indonesien und auf den Seetransport im November 2015 durch das Rote Meer ($\approx 30^\circ \text{C}$) zurückzuführen. Die Holzkohle wurde mehrere Wochen (46 Tage) bei diesen Temperaturen im Laderaum gelagert.

Als die Holzkohle in Containern gelagert, Volumen ca. 56 m^3 pro Container, den Hafen von Surabaya verließ, entsprach die Temperatur in den Containern mindestens der lokalen Umgebungstemperatur. Es ist nicht auszuschließen, daß die Temperatur in den Containern anfangs sogar wesentlich höher war ($\approx 50^\circ - 60^\circ \text{C}$) infolge Solarstrahlung. Es ist wahrscheinlich, daß einige Container mit Holzkohle schon ein Glimmnest (Hot Spot) besaßen als sie verschifft wurden.

Die physikalischen Eigenschaften der Holzkohle wurden ermittelt. Die kinetischen Parameter der Holzkohle wurden experimentell bestimmt. Somit läßt sich das thermische Verhalten der Holzkohle eindeutig beschreiben.

Eine numerische Simulation ergab, daß die Holzkohle am Boden des Containers nach ca. 50 bis 60 Tagen zünden kann je nach dem, welche Annahmen getroffen werden. Die Zeitspanne, in der Zündung auftritt, besteht aus der Lagerzeit in Surabaya und der Transportzeit auf See.

Die Holzkohle, die auf der MSC KATRINA transportiert wurde, muß nach internationalen Vorschriften nicht als Gefahrgut klassifiziert werden. Diese Unterlage zeigt dennoch, daß die Masse an Holzkohle in den Seecontainern eine Reaktionswärme produziert, die ausreicht um Zündung auf einer Schiffsreise zu verursachen.

Aus dieser Analyse kann folgende Schlußfolgerung gezogen werden :

Alle internationalen Normen, Codes, Vorschriften u.ä., die Lagerung und Transport von chemisch reaktiven Feststoffen wie z.B. Schüttgütern, aber auch Flüssigkeiten (!) betreffen, sind veraltet und müßten dringend überarbeitet werden. Dabei spielt die Theorie der Wärmeexplosion eine führende Rolle.

Diese Unterlage besteht aus

- **32 Seiten**
- **22 Bildern**
- **1 Tabellen**



1. Auftrag und Gegenstand dieser Untersuchung

Der Verfasser dieser Unterlage erhielt am 04. Februar 2016 den Auftrag von der Bundesstelle für Seeunfalluntersuchung einen Brand auf der MS KATRINA zu untersuchen.

Das Containerschiff MS KATRINA hatte am 26.10.2015 in Singapur sieben Seecontainer mit indonesischer Holzkohle übernommen. Die Container verließen am 05.10.2015 den Hafen von Surabaya auf der MS MILA 3. Die Ladung war nicht als Gefahrgut klassifiziert. Die Container wurden im Laderaum untergebracht und übereinander als Turm gestapelt. Jeder Container enthielt ca. 33 (!) to Holzkohle. Das thermische Verhalten der Holzkohle war zu diesem Zeitpunkt unbekannt.

Am 20.11.2016 wurde ein Brand in den fraglichen Seecontainern entdeckt als die MS KATRINA in die Elbmündung einlief. Die Mannschaft wurde durch Feuerwehrleute unterstützt, so daß der Brand unter Kontrolle gebracht werden konnte. Der brennende Container befand sich in der 4. Lage und wurde mit Wasser geflutet. Die Temperatur in dem Container soll nach Auskunft der Feuerwehr ca. 100° C betragen haben.

Der Verfasser dieser Unterlage hat den Auftrag von der BSU, Herrn Harald Erdbeer, die Untersuchungsziele zu verfolgen

- a) Die physikalischen Parameter der Holzkohle zu bestimmen.
- b) Die kinetischen Parameter der Holzkohle zu ermitteln.
- c) Das thermische Verhalten der Holzkohle zu beschreiben unter Berücksichtigung des Seetransports.
- d) Zu untersuchen, ob die transportierte Holzkohle als Gefahrgut einzustufen ist.
- e) Einzuschätzen, wodurch der Brand auf dem Schiff verursacht worden ist.
- f) Festzustellen, ob die gegenwärtigen Vorschriften und Normen grundsätzlich geeignet sind, den sicheren Seetransport von Holzkohle zu gewährleisten.
- g) Empfehlungen auszusprechen wie ggf. Vorschriften geändert werden müßten.

Wenn in diesem Bericht von Holzkohle die Rede ist, dann ist immer diejenige indonesische Holzkohle gemeint, die auf der MS KATRINA transportiert wurde.



2. Selbstentzündung von Holzkohle auf der MS KATRINA

Die betreffende Holzkohle wurde in Indonesien hergestellt. Die Holzsorten sind nicht zu identifizieren, da vermutlich mehrere Holzarten gemischt wurden. Die Holzkohle wird an einem unbekanntem Ort produziert und anschließend in die Hafenstadt Surabaya transportiert. Dort wird die Holzkohle gelagert bis diese in Seecontainern verstaut wird. Die Dauer der Lagerzeit ist unklar. Vermutlich befanden sich die Container im Freien und waren somit zusätzlich der Solarstrahlung ausgesetzt bevor diese auf das Schiff verladen wurden.

Die Holzkohle mit einer Korngröße zwischen 20 bis 80 mm wird ca. bis in 2.0 m Höhe innerhalb der Container gestapelt – siehe Fig. 1 und Fig. 2. Das Volumen Holzkohle im Container beträgt etwa 56 m³. Bei einer durchschnittlichen Dichte von 600 kg/m³ bedeutet das ein Gesamtgewicht von 33 to Holzkohle pro Container. In den Ladepapieren wurde lediglich ein Holzkohlegewicht von 22 to angegeben.

Die Ladung Holzkohle wurde nicht als Gefahrgut deklariert. Es gab keine Klassifizierung für den Transport.

Wenn in diesem Bericht von Brand die Rede ist, dann ist damit ein Schwelbrand gemeint. Holzkohle brennt nicht mit offener Flamme sondern glüht. Dabei können Temperaturen bis zu 1300° C erreicht werden. Während der Verbrennung werden Gase produziert. Eine starke Rauchentwicklung dieser Gase ist im Labor nicht zu beobachten. Die Gase sind geruchsfrei.



Fig. 1 : Außenansicht eines Containers nach dem Öffnen im Hamburger Hafen



Fig. 2 : Innenansicht des Containers



3. Vorhandenes Gutachten über die indonesische Holzkohle

Die Holzkohle, die auf der MSC KATRINA von Surabaya nach Hamburg transportiert wurde, wurde **nicht** als Gefahrgut klassifiziert.

Die Sea Waybill spezifiziert den Shipper

PT. CITRA PRIMA UTAMA
JL. TOMAT NO. 35 BANJARBARU
KALIMANTAN SELATAN (70711)
Indonesien

und den Consignee

CARBONEX
LIEUDIT CORDELON
10250 GYE SUR SEINE, France

Der Carrier war der Reeder Mediterranean Shipping Company S.A. (MSC) mit Sitz in Panama.

Das Institut für Sicherheitstechnik GmbH – IBExU – in Freiberg hat am 24. November 2015 eine Probe der indonesischen Holzkohle im Auftrag der Eurofins Umwelt Nord GmbH untersucht. Die experimentelle Untersuchung fand in Übereinstimmung mit den Normen [1], [2] und [3] statt, siehe Bericht IB-15-5-221 vom 26.11.2016.

Das IBExU Ergebnis lautet, daß die Probe (1 Liter Drahtkubus), die einer konstanten Ofentemperatur von 140° C ausgesetzt war, innerhalb von 24 Stunden (1 Tag) keine Temperaturerhöhung von mehr als 60° C zeigte. Die maximale Probentemperatur betrug nur 146° C, also eine Temperaturerhöhung von lediglich 6° C. Somit lag keine Selbstentzündung für diesen Stoff und für dieses Volumen vor.

Dieses Testergebnis führt zu dem eindeutigen Schluß, daß die indonesische Holzkohle nicht in die UN Gefahrgutklasse 4.2 eingestuft werden muß. Im Sinne der Normen [1], [2] und [3] stellt die Holzkohle kein Gefahrgut dar.



4. Experimentelle Untersuchungen für die transportierte Holzkohle

Die Holzkohle wurde diversen isoperibolen und adiabatischen Warmlagerungsversuchen unterworfen. Der Begriff isoperibol bedeutet, konstante Umgebungs(Ofen)temperatur. Im adiabatischen Versuch wird die Holzkohle auf ein vorgegebenes Temperaturniveau vorgeheizt und dann anschließend sich selbst überlassen derart, daß die Probe an den Ofen keine Wärme abgibt.

Für diese Holzkohle wurden mit Hilfe der Warmlagerungsversuche folgende Größen ermittelt :

- scheinbare Aktivierungsenergie E/R
- Arrheniusrate Q_0
- Volumenabhängige Umgebungstemperaturen
- Adiabatische Induktionszeiten, AZT24
- Physikalische Stoffwerte wie Schüttgutdichte, spez. Wärmekapazität, Temperaturleitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit.

4.1 UN N. 4 Test

Der UN N.4 Test erfolgt in Übereinstimmung mit dem Regelwerk [1] und der Vorschrift [2], Section 33, Division 4.2. Dieser Test betrifft selbsterhitzungsfähige Substanzen, die für den Transport klassifiziert werden müssen. Der Test ist gemäß Fig. 3 durchzuführen. Das Testergebnis legt die Verpackungsgruppe fest, falls der Stoff klassifiziert werden muß.

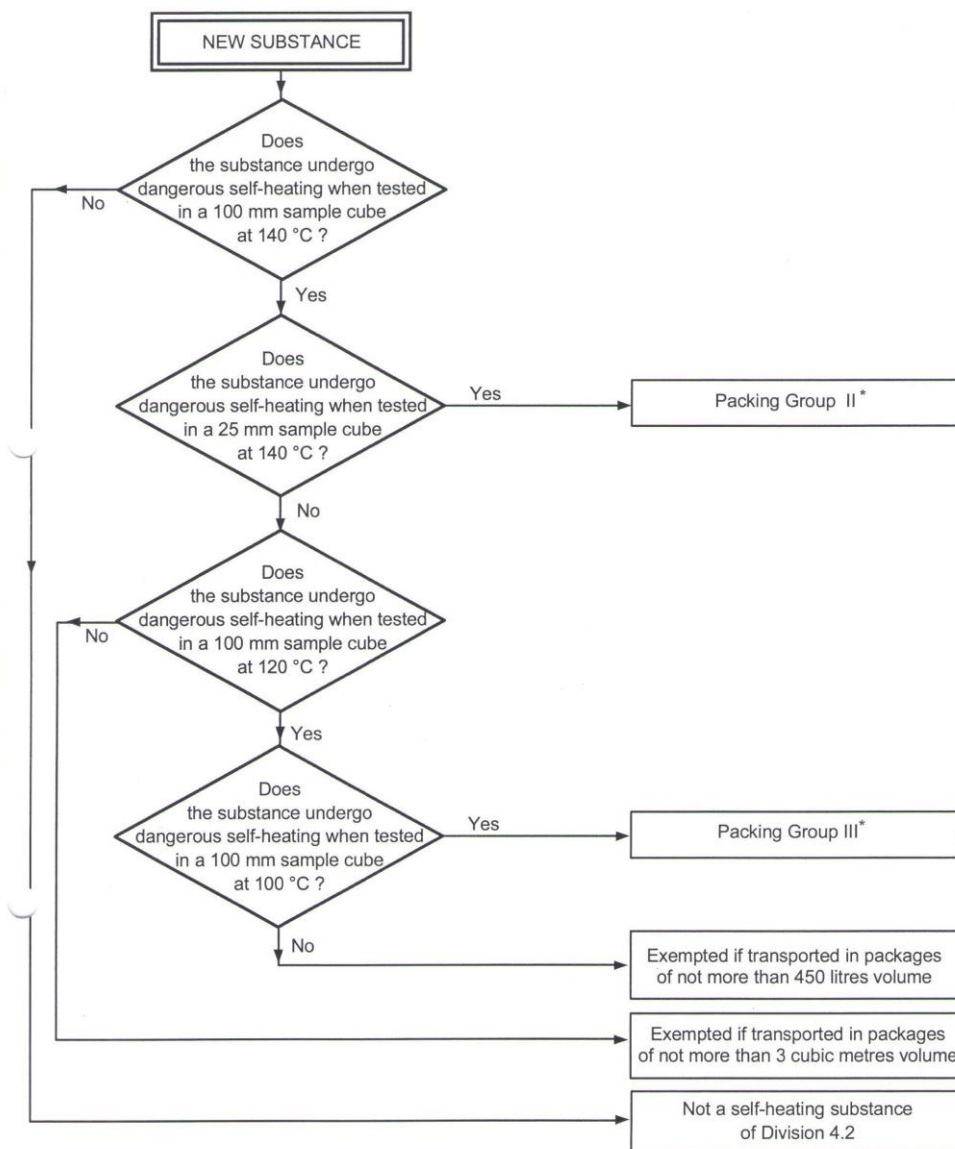
Eine selbsterhitzungsfähige Substanz ist nach diesem UN Regelwerk, das sog. Orange Book, nicht einzustufen, wenn ein Kubus von einem 1 Liter Volumen dieser Substanz eine Selbstentzündungstemperatur von mehr als 140° C aufweist. Ist das Testergebnis positiv, d.h. die Selbstentzündungstemperatur ist niedriger als 140° C, dann wird durch weitere Tests die Verpackungsgruppe bestimmt.

Eine selbsterhitzungsfähige Substanz ist nach diesem UN Regelwerk nicht einzustufen, wenn ein Volumen dieser Substanz von 27 m³ eine Selbstentzündungstemperatur von mehr als 50° C aufweist. Ein derartiger Test ist in der Praxis nur schwer durchführbar. Es ist möglich, durch weitere experimentelle Verfahren die Selbstentzündungstemperatur für 27 m³ Volumen entweder zu extrapolieren – siehe [3] - oder nach der Theorie der Wärmeexplosion zu berechnen [4].

Im 1. Schritt wird der Test von IBExU wiederholt, um zu überprüfen, ob das Testergebnis unabhängig vom Experimentator ist.



Figure 33.3.1.3.3.1: CLASSIFICATION OF SELF-HEATING SUBSTANCES



* Substances with a temperature for spontaneous combustion higher than 50 °C for 27 m³ should not be classified in Division 4.2.

Fig. 3 : Testvorschrift zum UN N.4 Test, Division 4.2



Fig. 4 : Testergebnis für UN N.4 Test mit indonesischer Holzkohle im 1 Liter Kubus

Das Testergebnis lautet, daß beide Messungen praktisch zum selben Ergebnis führen :

Keine signifikante Erhöhung der Proben temperatur über die Ofentemperatur im 1 Liter Kubus.

Schlußfolgerung nach den Normen [1], [2] und [3] :

- Die indonesische Holzkohle ist kein Gefahrgut.

Nach UN N.4 Test wäre die Beförderung ohne Einschränkung erlaubt, wenn ein Volumen von 27 m³ eine Selbstentzündungstemperatur größer als 50° C aufweisen würde. Diese Möglichkeit wird in den nächsten Abschnitten untersucht.



4.2 Adiabatische Warmlagerungsversuche

Bei dem adiabatischen Warmlagerungsversuch handelt es sich um einen Versuch im 125 cm³ Drahtkorb mit einer Übertemperatur von 2 K. Die Starttemperatur betrug 140° C.

Die Messung, d.h. Temperatur über der Zeit, ist in Fig. 5 dargestellt.

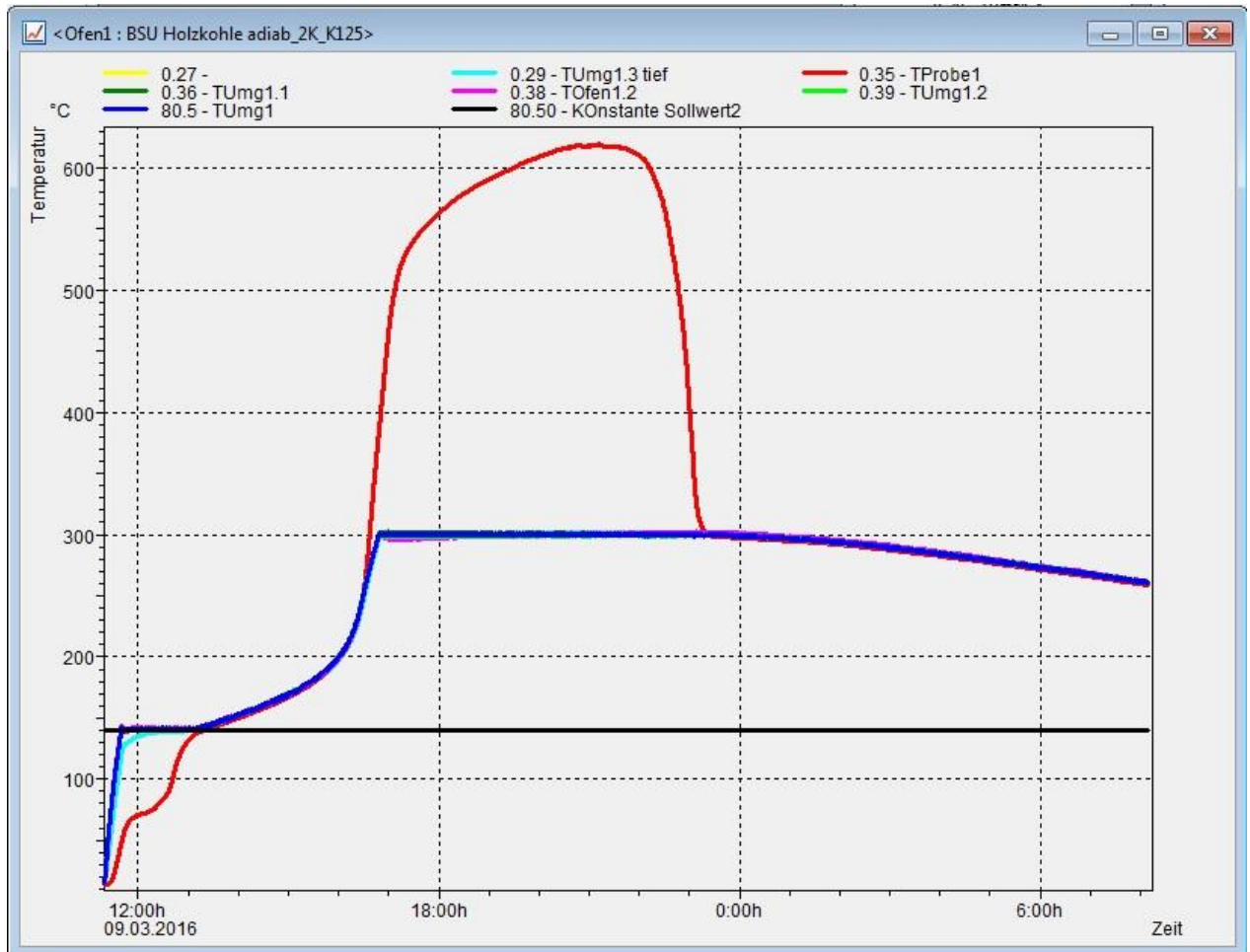


Fig. 5 : Adiabatischer Temperaturzeitverlauf im 125 cm³ Kubus

Der adiabatische Versuch hat den Vorteil, daß dieser volumenunabhängig ist. Somit lassen sich aus einem einzigen Versuch zahlreiche Schlußfolgerungen ziehen.

Der Versuch nach Fig. 5 wurde aus Qualitätsgründen wiederholt. Das Versuchsergebnis änderte sich dadurch nicht.



◆ ISAKINETIC HAUPTFÜHNDE
◆ ISAKINETIC IMPUFÜHNDE
 ===== MESSWERTE =====
 Zeit; Temperatur; Druck
 ===== DATEN =====
 Datenbank
 Parameter
 Liste Daten
 Fileoperationen
 ===== KINETIC =====
 T(t);p(t);F(t);m(t);Q(t)
 T_dot;p_dot;m_dot;F_dot
 Q_dot;Dampf-,Gasdrucke
 Kinetische Parameter
 Temperaturleitwert a
 Temperaturleitwert a(T)
 ===== VALIDIERUNG =====
 Arrhenius Quellterm
 Temperaturleitwert a
 Temperatur instationaer
 Konzentration Edukt
 ===== ANALYSE =====
 Thermische Kritikalitaet
 Internationale Normen
 Transport und Lagerung
 ===== SIMULATION =====
 Instationaere Prozesse
 ===== ERGEBNISSE =====
 Zusammenfassung

Schirm Logfile Working

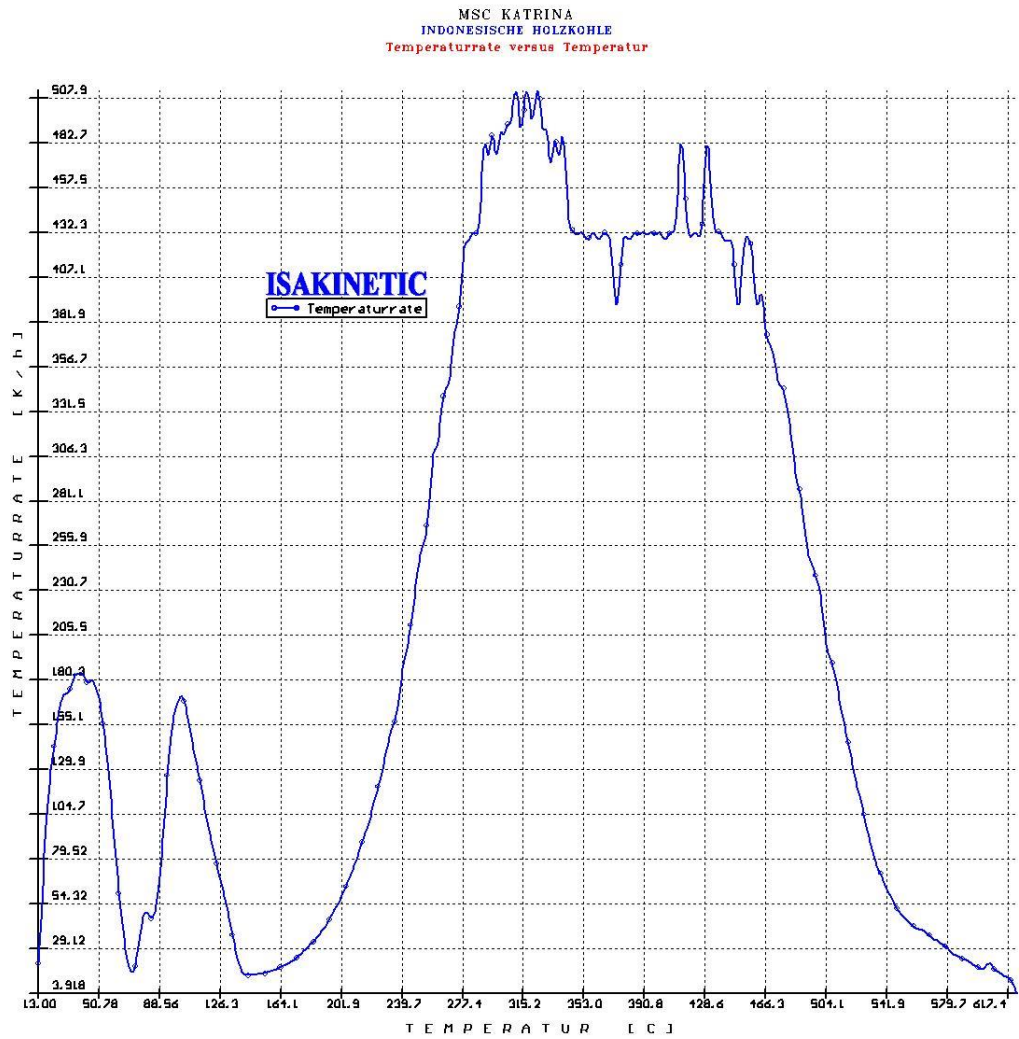


Fig. 6 : Adiabatische Temperaturrate über Temperatur



Aus dem Versuchsverlauf läßt sich mit Hilfe der spez. Wärmekapazität die Entwicklung der Reaktionswärme mit zunehmender Temperatur bestimmen.

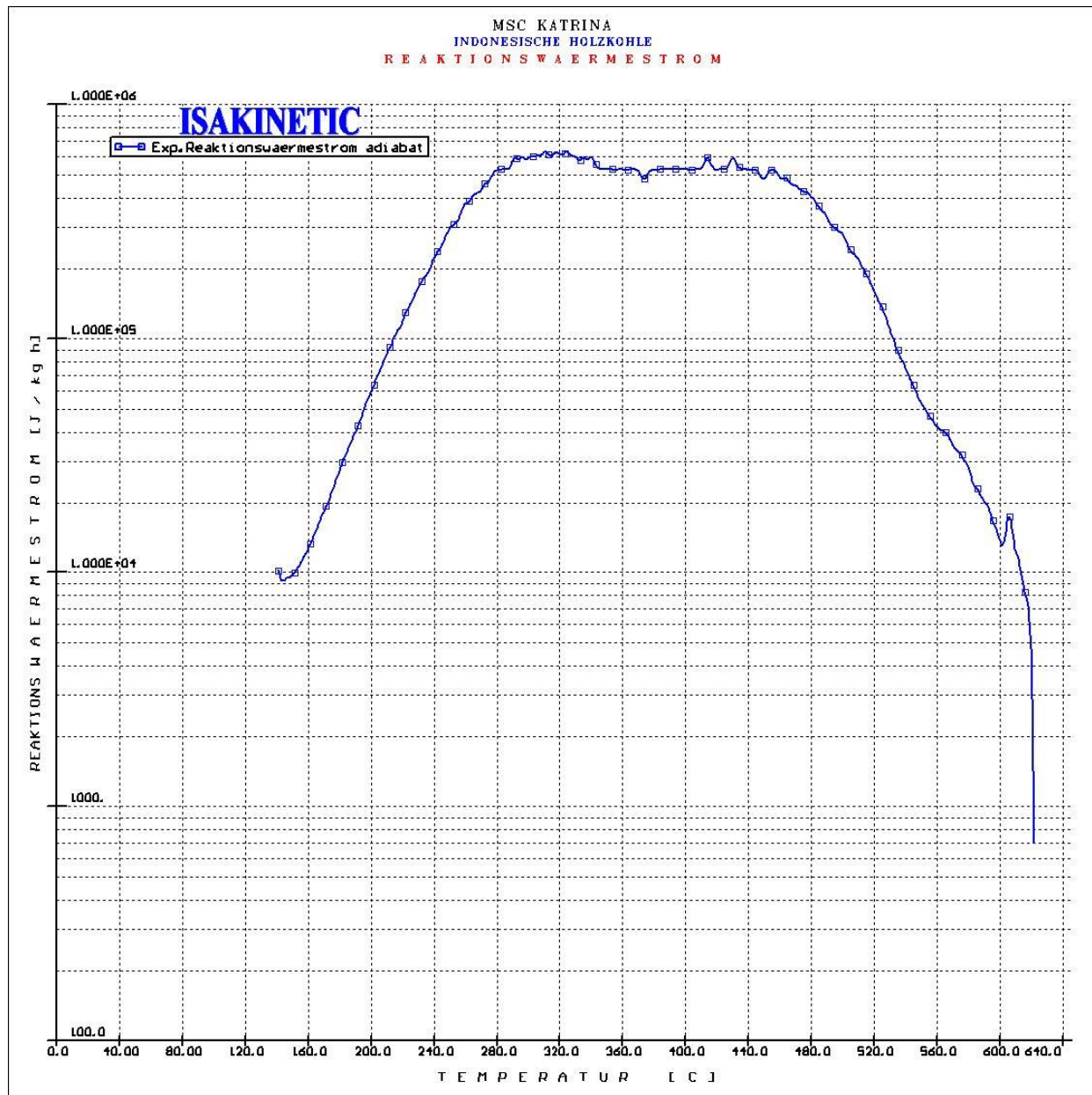


Fig. 7 : Reaktionswärmestrom der Holzkohle über Temperatur



Die Versuchsauswertung erfolgt nach Arrhenius. Zu diesem Zweck wird das adiabatische Diagramm aufgestellt – siehe Fig. 8 – das durch Umformung aus Fig. 6 abgeleitet wird.

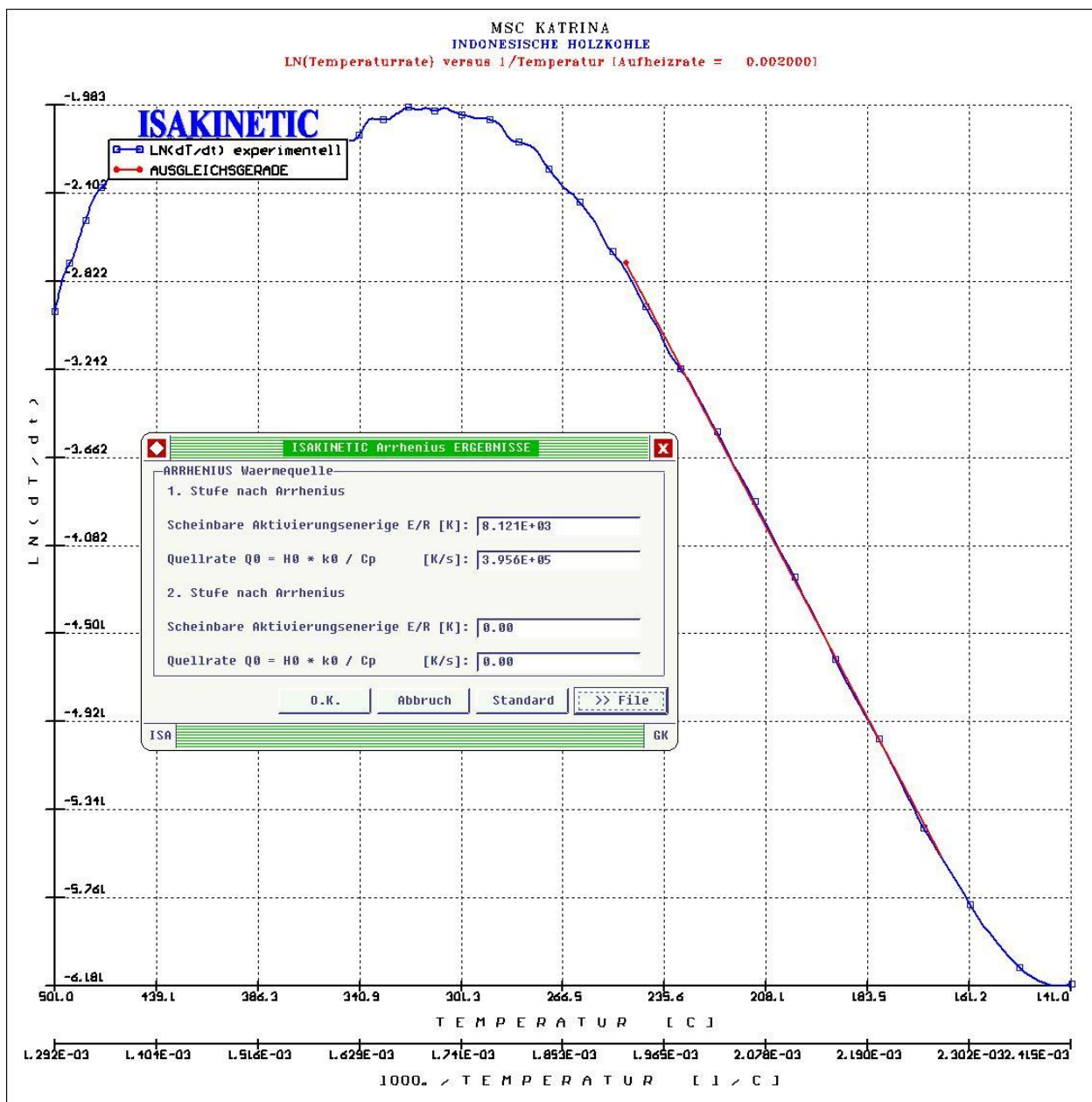


Fig. 8 : Adiabatisches Diagramm mit kinetischen Parametern für indonesische Holzkohle

Die Steigung der Geraden in Fig. 8 liefert die scheinbare Aktivierungsenergie E/R. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate bestimmt die Arrheniusrate Q_0 . Die Zahlenwerte sind Fig. 8 zu entnehmen.



Zur Ermittlung des präexponentiellen Faktors wird eine Reaktion 1. Ordnung angenommen – siehe Fig. 9.

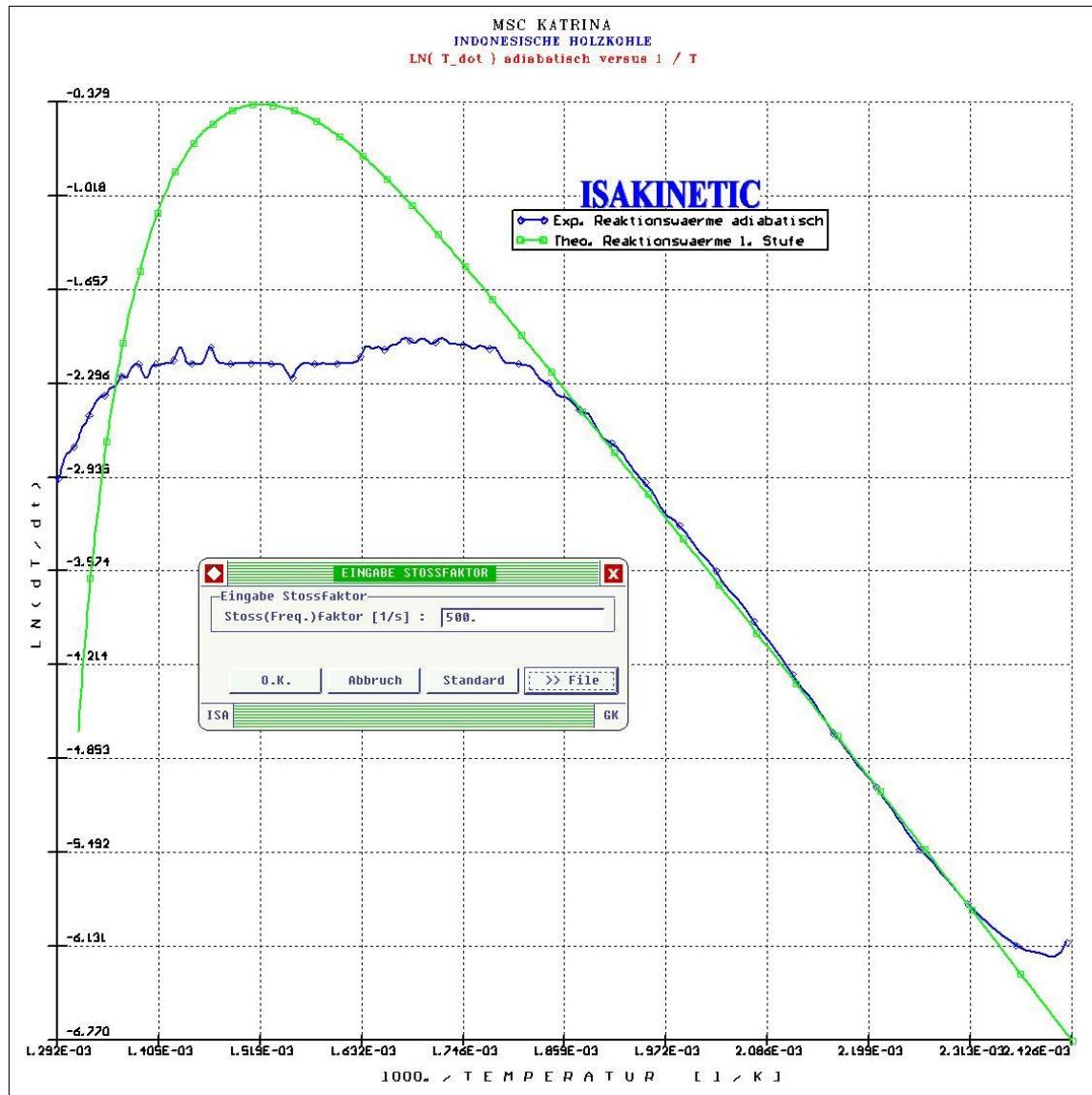


Fig. 9 : Präexponentieller Faktor für indonesische Holzkohle mit einer Reaktion 1. Ordnung

Die Auswertung des adiabatischen Versuches wird wie folgt zusammengefaßt :

Scheinbare Aktivierungsenergie : $\frac{E}{R} = 8121.$ [K] (4.1)

Arrheniusrate : $Q_0 = 3.956 \cdot 10^5$ [K / s] (4.2)

Präexponentieller Faktor : $k_0 = 500.$ [1 / s] (4.3)



4.3 Validierung der Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse nach den Beziehungen (4.1) bis (4.3) werden mit der theoretischen Wärmequelle nach Arrhenius validiert.

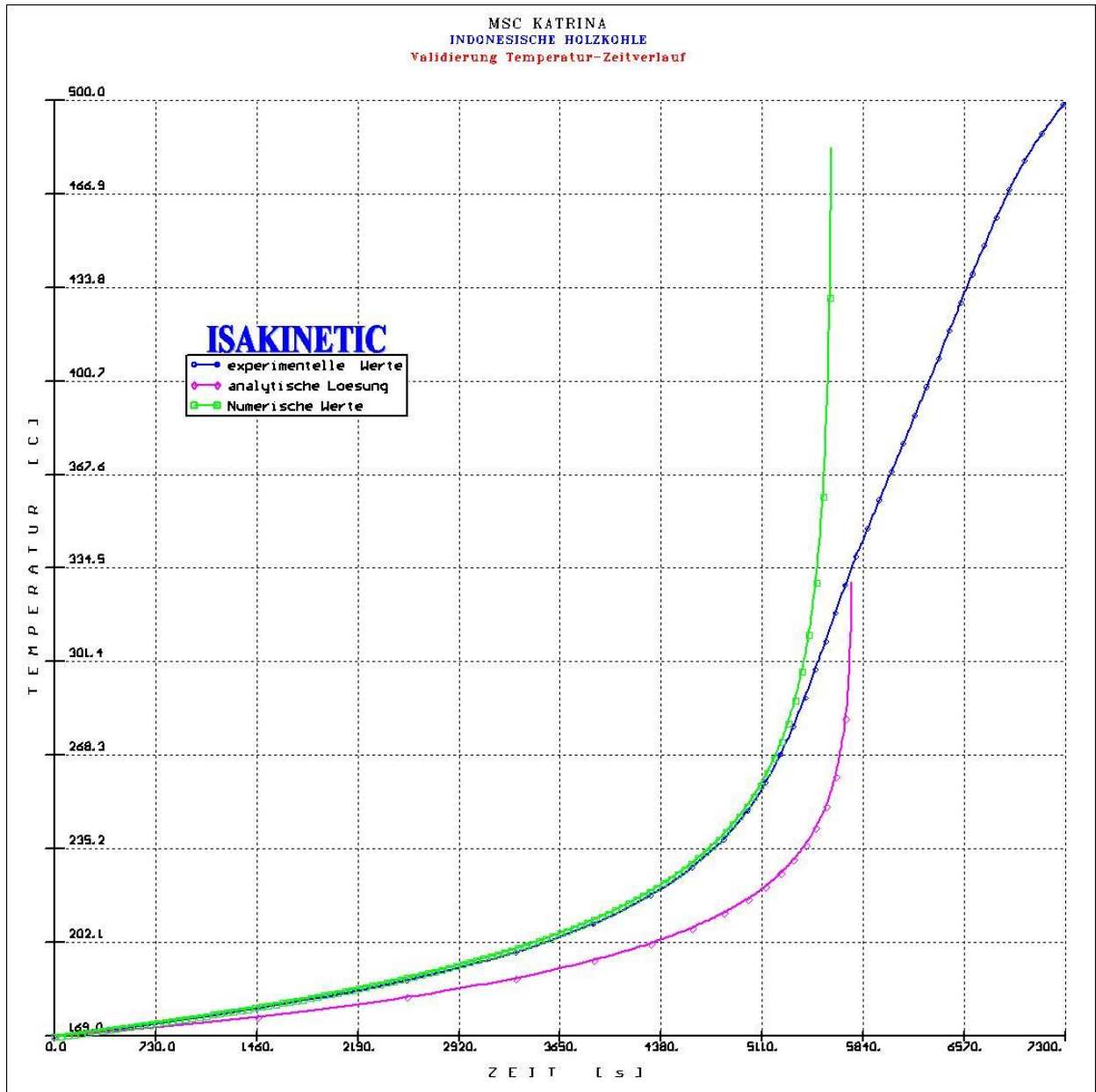


Fig. 10 : Validierung des theoretischen Temperatur-Zeitverlaufes

In Fig. 10 ist der gemessene Temperaturzeitverlauf (blaue Kurve) und die numerische Lösung der adiabatischen Wärmeleitungsgleichung nach Fourier mit Arrheniusquelle (grüne Kurve) zu sehen. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend.

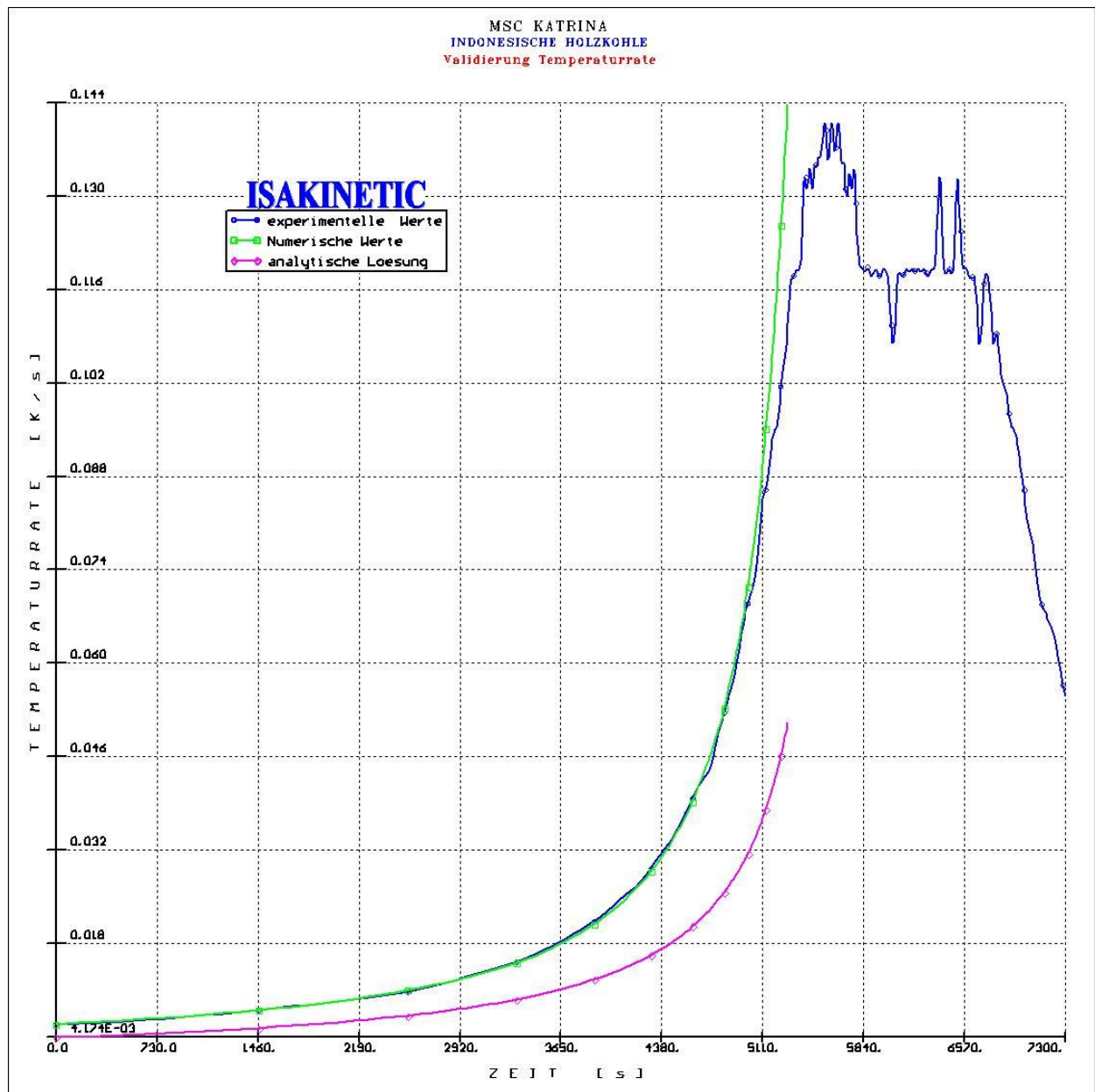


Fig. 11 : Validierung der theoretischen Temperaturrate

In Fig. 11 sind die gemessene Temperaturrate (blaue Kurve) und die numerische Temperaturrate, die sich aus der Lösung der adiabatischen Wärmeleitungsgleichung ergibt (grüne Kurve), zu sehen. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend.

Die analytische Lösung der adiabatischen Wärmeleitungsgleichung (Magenta) nach Frank-Kamenetzki ist nur der Vollständigkeit halber dargestellt.



MSC KATRINA
INDONESISCHE HOLZKOHLE
WAERMESTROM ueber TEMPERATUR

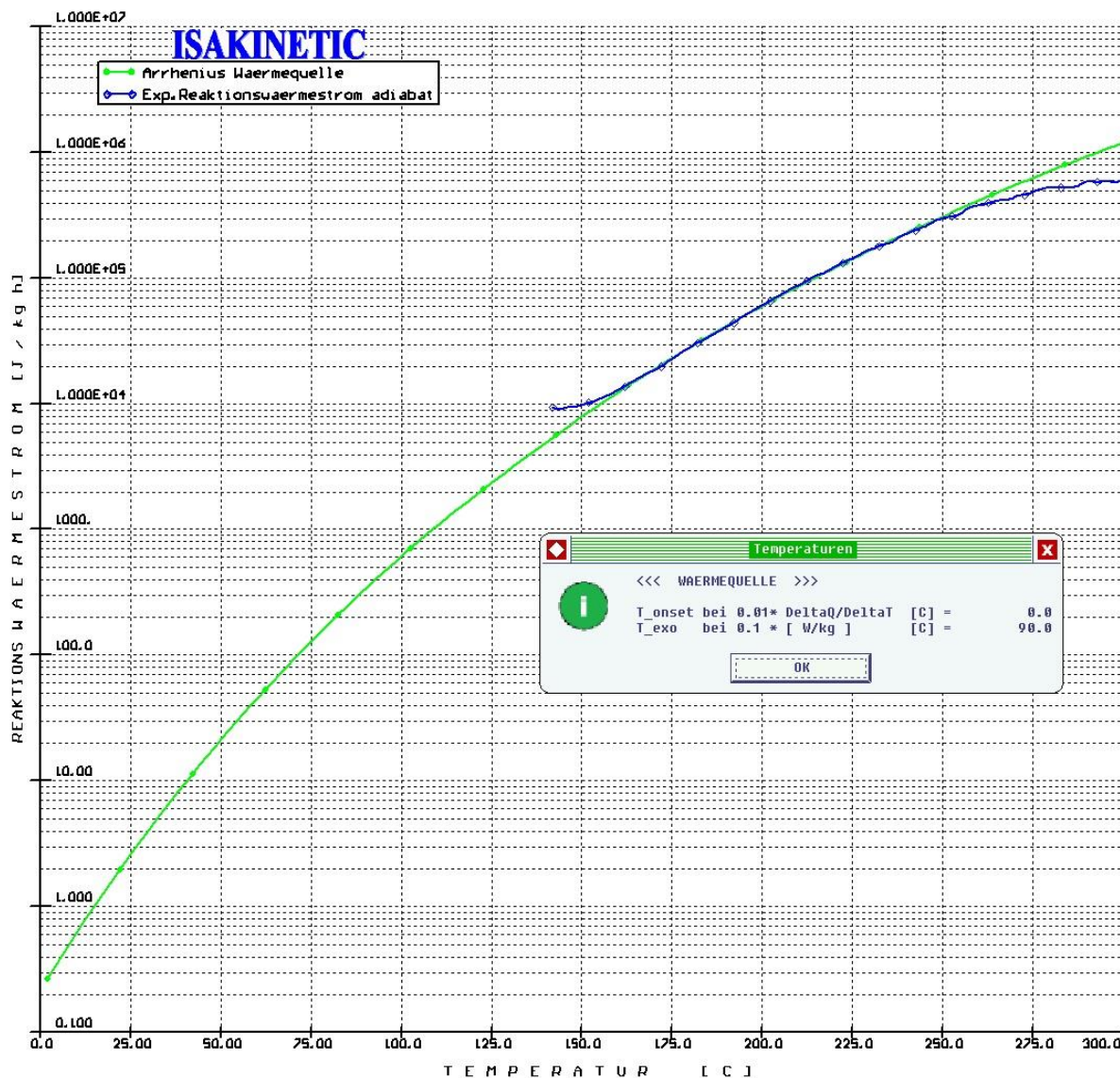


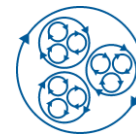
Fig. 12 : Validierung der Arrhenius Wärmequelle

Die gemessene Wärmequelle (blaue Kurve) wird mit der theoretischen Wärmequelle (grün) nach Arrhenius verglichen. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend.

Fig. 12 gestattet folgende Schlußfolgerung zu ziehen :

Bei einer Lagertemperatur von z.B. 25° C wird ein Reaktionswärmestrom von 3 J pro kg und Stunde erzeugt. Das ist die innere Wärmeproduktion der Holzkohle. Eine Masse von ca. 33 t Holzkohle, die in jedem Container enthalten ist, erzeugt eine Reaktionswärme von ca. 100 kJ pro Stunde. Das entspricht 28 W pro Container. Das scheint nicht viel zu sein. Diese Wärme muß durch die Belüftung des Laderaumes an die Umgebung abgeführt werden. Sonst wird der Laderaum ständig aufgeheizt.

Bei einer Lagertemperatur von z.B. 50° C beträgt die Reaktionswärme 183 [W].



4.4 Isoperibole Warmlagerungsversuche

Die isoperibolen Warmlagerungsversuche dienen zur experimentellen Bestimmung von volumenabhängigen Selbstentzündungstemperaturen. Der Begriff isoperibol bedeutet, konstante Umgebungs(Ofen)temperatur.

In den isoperibolen Warmlagerungsversuchen wurde ein Drahtkubus mit 1 Liter Volumen eingesetzt. Der Sinn dieses isoperibolen Versuches besteht darin, herauszufinden, wo die Selbstentzündungstemperatur (SET) der Holzkohle mit diesem Volumen liegt. Im Abschnitt 4.1 wurde lediglich festgestellt, daß die SET größer als 140° C ist.

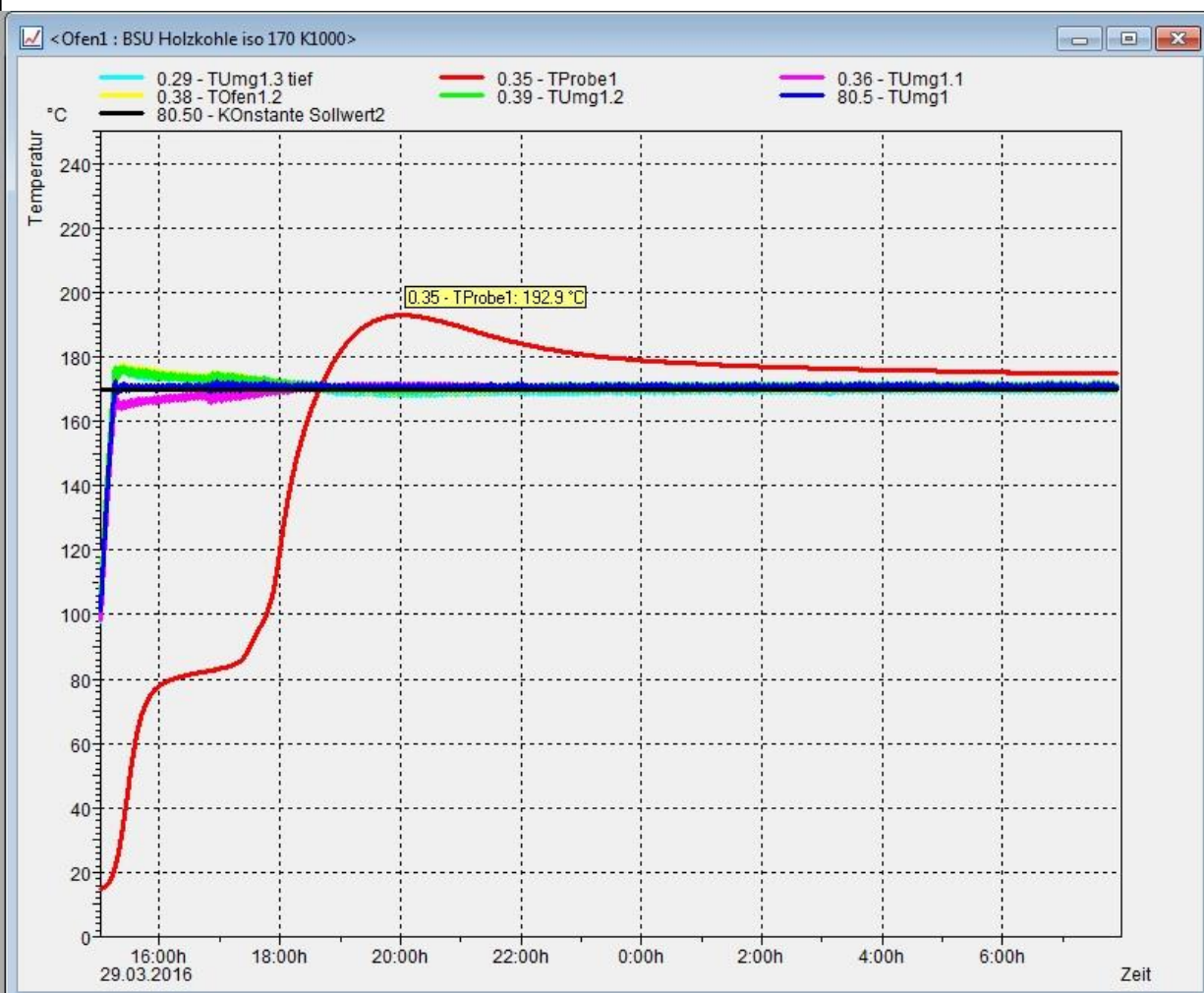


Fig. 13 : Isoperiboler Temperaturzeitverlauf von Holzkohle im 1 Liter Kubus bei 170° C

Die max. Temperatur der Holzkohle beträgt 193° C. Es tritt eine Temperaturerhöhung von 23° C auf. Es tritt keine Zündung auf. Die SET von dieser Holzkohle im 1 Liter Kubus liegt etwas höher.

Das Versuchsergebnis nach Fig. 13 gibt einen deutlichen Hinweis, daß die hier untersuchte Holzkohle entweder ein Gemisch mit anderen Stoffen ist oder es handelt sich um speziell präparierte, nachbehandelte Holzkohle (Aktivkohle).



5.0 Thermophysikalische Stoffwerte für indonesische Holzkohle

Die vier physikalischen Materialkennwerte (5.1) bis (5.4) wurden durch extra Messungen bestimmt [8]. Diese Kennwerte werden für die nachfolgenden Auswertungen und Berechnungen benötigt.

Die Schüttdichte der Holzkohle wurde bestimmt zu

$$\rho \approx 600. \pm 70. \quad [\text{kg} / \text{m}^3] \quad (5.1)$$

Die spez. Wärmekapazität der Holzkohle beläuft sich auf

$$c_p = 1290. \quad [\text{J} / \text{kg K}] \quad (5.2)$$

Die Temperaturleitfähigkeit a wurde ermittelt zu

$$a = 1.9 \cdot 10^{-7} \quad [\text{m}^2 / \text{s}] \quad (5.3)$$

Die Wärmeleitfähigkeit der Holzkohle beträgt somit

$$\lambda = 0.15 \quad [\text{W} / \text{m K}] \quad (5.4)$$



6.0 Theoretische Analyse

6.1 Volumenabhängige kritische Umgebungstemperaturen

Fig. 14 zeigt die volumenabhängigen kritischen Umgebungstemperaturen, die nicht überschritten werden dürfen, wenn Zündung vermieden werden soll. Fig.14 ist die graphische Darstellung der Beziehung (6.1) für die kritische Umgebungstemperatur mit den kinetischen Parametern (4.1) und (4.2).

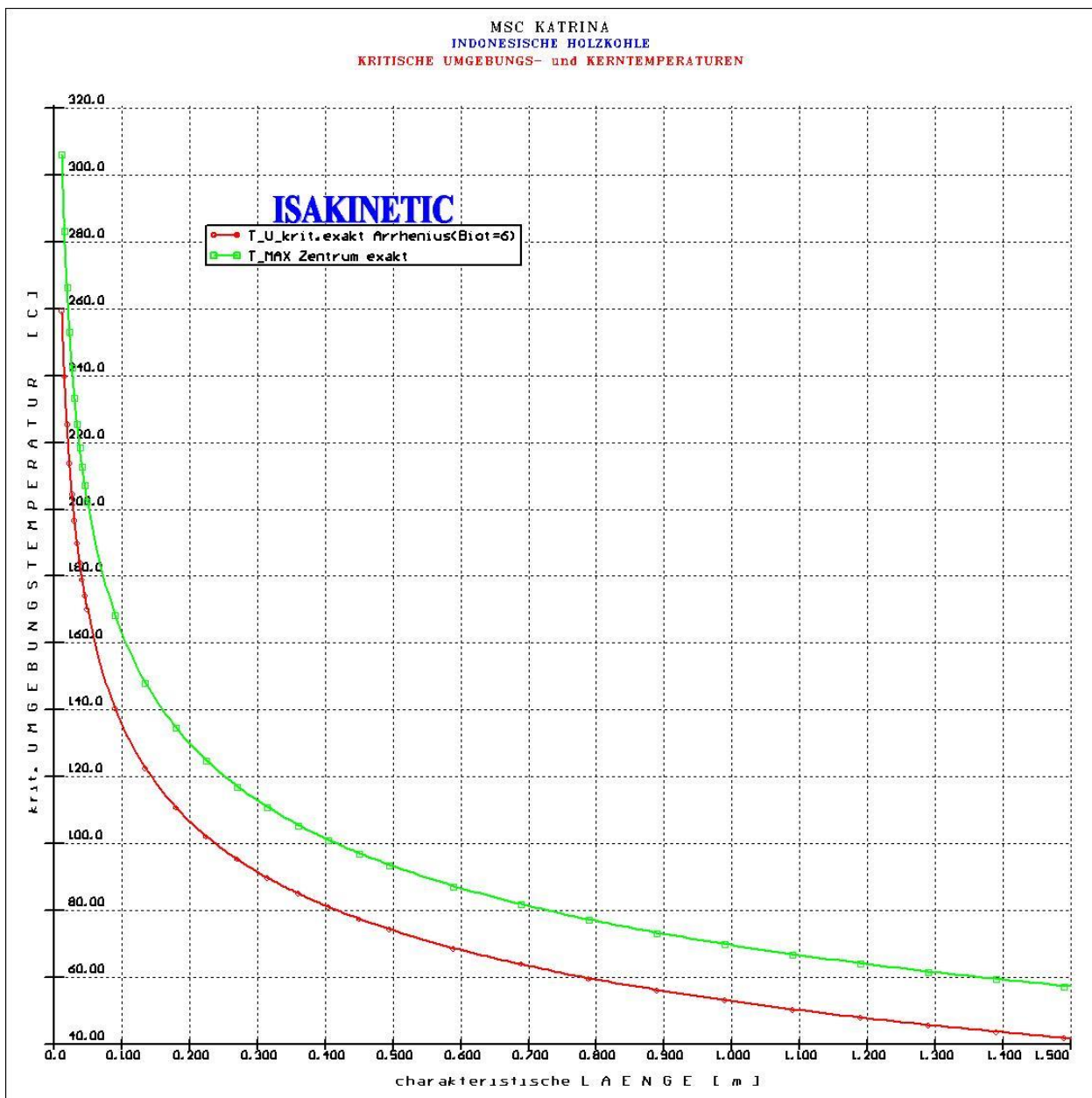


Fig. 14 : Volumenabhängige kritische Umgebungstemperaturen für Holzkohle

Die Funktion $T_{U,krit.}(L)$ in Abhängigkeit der charakteristischen Länge L beruht auf den kinetischen Parametern (4.1) und (4.2) sowie auf der Temperaturleitfähigkeit (5.3). Der spezielle Seecontainer geht in diese Betrachtung noch nicht ein.



Für die kritische Umgebungstemperatur nach der Theorie der Wärmeexplosion gilt der Ausdruck

$$T_{U,krit} = \frac{2.0}{\left(a_0 + a_1 \left(\ln \frac{Q_0}{a} - \ln \frac{E}{R} + 2 \ln L \right) \right)^{1/2} + a_2} \cdot \frac{E}{R} \quad [K] \quad (6.1)$$

	a0	a1	a2
kartesisch	910473.0	4364.0	-947.53
zylindrisch	895699.5	4340.3	-941.63
sphärisch	893875.0	4500.7	-982.67

TABELLE 1 : Koeffizienten zur Berechnung von $T_{U,krit}$.

Schlußfolgerung :

Aus Fig. 14 wird die kritische Umgebungstemperatur für ein Volumen von 27 m³ abgelesen. Dieses Volumen entspricht einer charakteristischen Länge von L = 1.5 [m]. Die kritische Selbstentzündungstemperatur liegt bei

$$T_{U,krit.} (27 \text{ m}^3) = 41^\circ \text{ C} \quad (6.2)$$

Der Temperaturwert von 41° C für ein Volumen von 27 m³ liegt deutlich unter der von der Norm UN N.4 geforderten Temperatur von 50° C. Somit wäre nach dieser Vorschrift die Holzkohle ein Gefahrgut, wenn das Kriterium SET > 140° C nicht Priorität hätte.

Der 1 Liter Versuch, der eine deutliche SET >> 140° C ergeben hat, vermeidet entsprechend dem Flußdiagramm nach Fig. 3 die Klassifizierung der Holzkohle als Gefahrstoff. Die Aussage nach Fig. 14 ist jedoch eindeutig.

Hier liegt u.a. eine Schwäche der einschlägigen Normen und Vorschriften. Das Kriterium, daß ein Volumen von 1 Liter eine SET > 140° C aufweisen muß, um die Einstufung als Gefahrgut zu vermeiden, ist unsinnig. Transportgebinde weisen in der Regel ein Volumen von wesentlich größer als 1 Liter auf. Daraus folgt, daß das 27 m³ Kriterium maßgebend ist.

Die Tatsache, daß die Aussage (6.2) zutrifft, hätte den Absender der Holzkohle stutzig machen müssen. Hier greift die Eigenverantwortung. Das Erfüllen einer Norm entbindet nicht von der Eigenverantwortung des Produzenten.



6.2 Adiabatische Induktionszeiten

In der chemischen Sicherheitstechnik spielt die adiabatische Induktionszeit eine große Rolle. Das ist diejenige Zeit, die unter adiabatischen Bedingungen vergeht, bis von einer vorgegebenen Umgebungstemperatur das Durchgehen der chemischen Reaktion eintritt. Die adiabatische Induktionszeit ist i.a. konservativ, d.h. die Zeiten liegen auf der sicheren Seite.

Daraus folgt, daß die gesamte Zeit bestehend aus Lagerzeit und Transportzeit kleiner sein muß als die Induktionszeit. Ist das nicht der Fall, dann kommt es während der Lagerung bzw. während des Transports zur Zündung des betreffenden Stoffes, hier also der Holzkohle.

Die adiabatische Induktionszeit wird mit Hilfe der kinetischen Parameter (4.1) und (4.2) nach der Formel berechnet.

$$\tau_{ad} = \frac{1}{Q_0} \frac{R}{E} T_0^2 \exp\left(\frac{E}{R} \frac{1}{T_0}\right) \tag{6.3}$$

In diese Berechnung geht der spezielle Container nicht ein sondern nur die Kinetik des Stoffes.

MSC KATRINA
INDONESISCHE HOLZKOHLE
TMR : Time to Maximum Rate

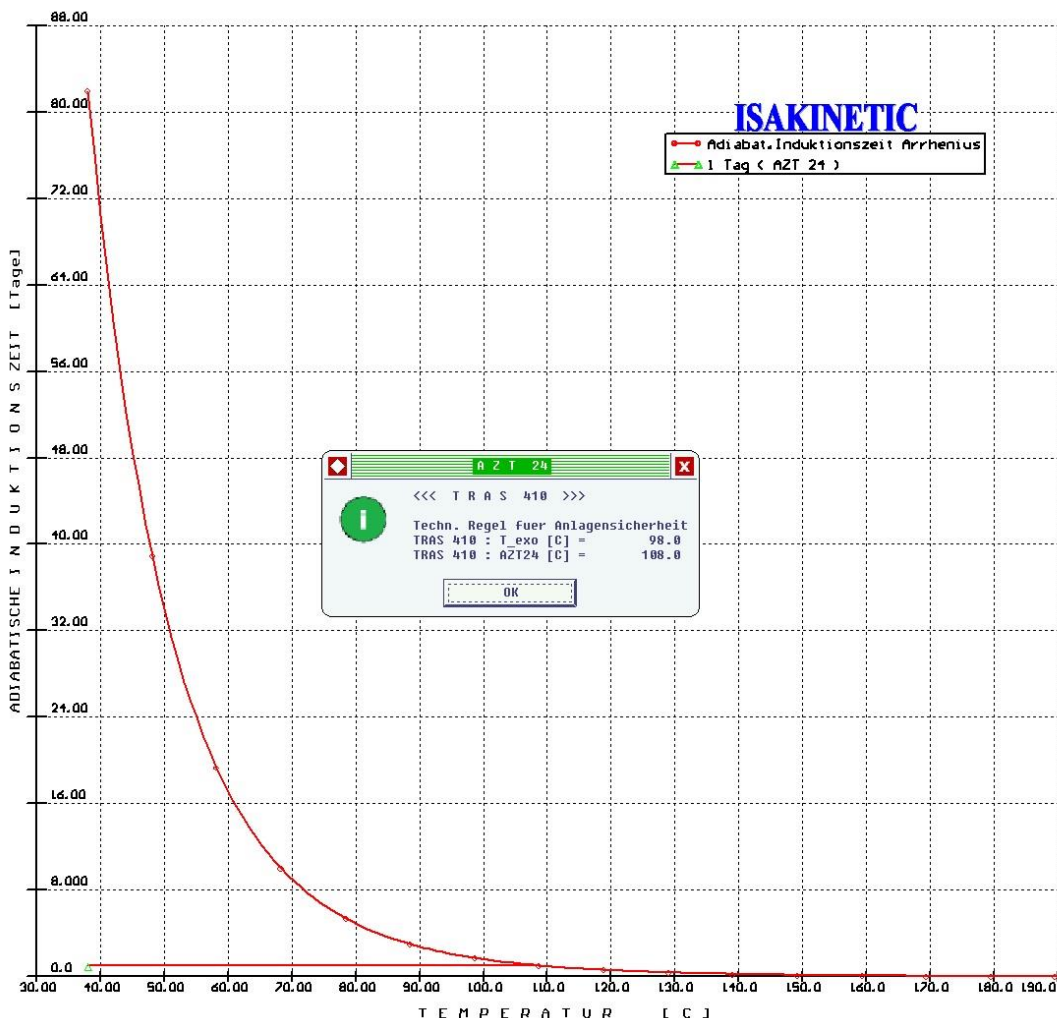


Fig. 15 : Adiabatische Induktionszeiten für indonesische Holzkohle

Dr. Krause GmbH, Ahornstr. 28-32, Haus 55, Tel.: 0331 740 0105 , Fax : 0331 704 66 29
 Alle Rechte an dieser Unterlage und Beilagen, auch für den Fall der Patenterteilung und der Eintragung eines anderen gewerblichen Schutzrechtes, verbleiben bei uns.
 Soweit nicht ausdrücklich genehmigt, dürfen sie weder vervielfältigt, weitergegeben, verwendet noch dritten Personen mitgeteilt werden. Zuwiderhandlungen verpflichten zu Schadensersatz.



Fig. 15 sagt aus, daß z.B. zu einer Temperatur von 40° C eine Induktionszeit von 72 Tagen gehört. Steigt die Temperatur auf 50° C an, dann verringert sich die Induktionszeit auf 32 Tage. Dies ist ein Hinweis dafür, wie stark die Induktionszeit von der Umgebungstemperatur abhängt.

Die Transportzeit zur See betrug 46 Tage. Die Lagerzeit der Holzkohle bis zum Auslaufen des Schiffes aus dem Hafen von Surabaya muß mit mindestens 10 Tagen angesetzt werden. Insgesamt muß die Induktionszeit mit größer als 56 Tagen angesetzt werden, wenn Zündung vermieden werden soll.

Mit diesen allgemeinen Überlegungen ergibt sich nach Fig. 15 eine Temperatur von ca. 44° C unter adiabatischen Bedingungen.

Die Beziehungen (6.1) und (6.3) werden mit dem Programm ISAKINETIC [6] berechnet.



7. Finite Elemente Analyse für den HC Stahlcontainer

Ergänzend zu den bisherigen Überlegungen und Berechnungen soll ein Container wie in Fig. 1 und Fig. 2 abgebildet mit finiten Elementen modelliert werden. Dieses Berechnungsmodell wird einer Temperaturbelastung unterworfen, die für die in Frage kommende Jahreszeit für Indonesien und des Seetransports nach Hamburg charakteristisch ist.

7.1 Technische Daten des 40' High Cube Container

Die Technischen Daten werden dem Auftragschreiben entnommen. Die Werte, die für die hier vorliegende Berechnung relevant sind, werden daraus zitiert.

Abmessungen innen des 40' HC Containers :

$$\text{Länge :} \quad l = 12.032 \quad [\text{ m }] \quad (7.1)$$

$$\text{Breite :} \quad b = 2.350 \quad [\text{ m }] \quad (7.2)$$

$$\text{Höhe :} \quad h = 2.700 \quad [\text{ m }] \quad (7.3)$$

$$\text{Volumen :} \quad V_C = 76.2 \quad [\text{ m}^3] \quad (7.4)$$

$$\text{Leergewicht :} \quad G_L = 3.900 \quad [\text{ kg }] \quad (7.5)$$



7.2 Finite Elemente Modell

Das Finite Elemente Modell bildet ein Container mit Inhalt Holzkohle ab. Der Füllgrad beträgt ca. 72%. Die Füllhöhe der Holzkohle wird mit 2.0 m angenommen.

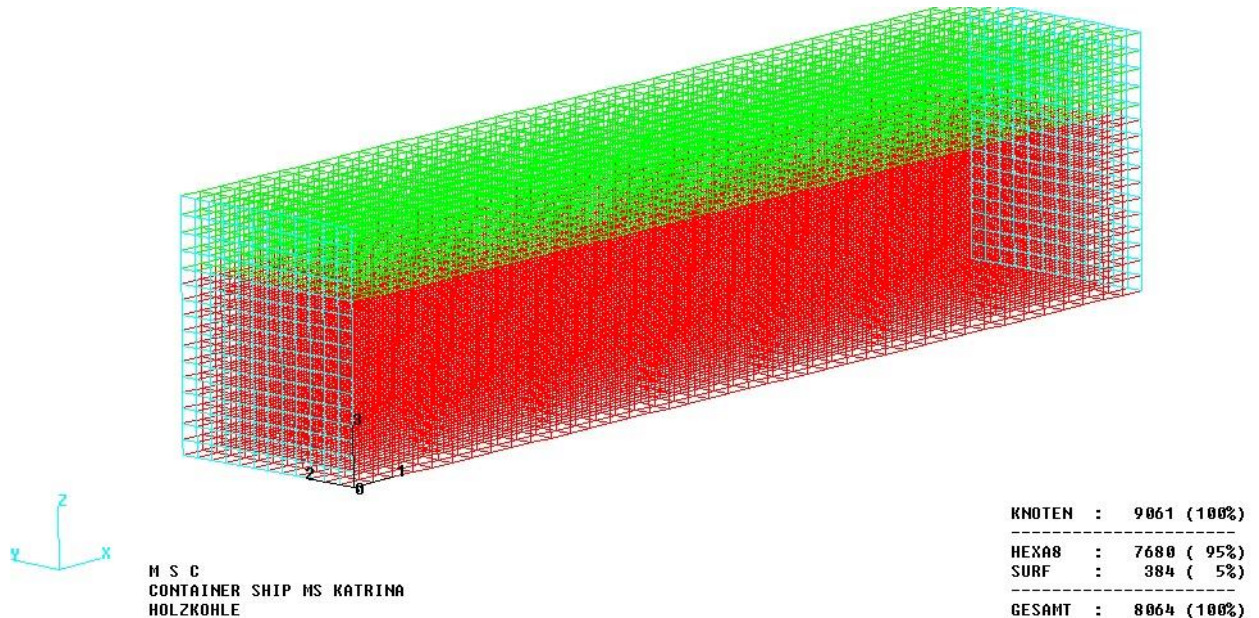


Fig. 16 : Containermodell mit Holzkohle, Luftpolster und Wärmeübergang

Das gesamte Modell besteht aus 8069 Elementen und 9067 Knoten. Das Modell ist ein Volumenmodell. Die Volumenelemente der Holzkohle sind rot und die des Luftpolsters grün markiert. Die Wärmeübergangselemente haben die Farbe cyan.

Der Stahlcontainer kann nur Wärme nach außen über die Stirnflächen abgeben. An den Seitenflächen, an der Deck- und Bodenfläche befanden sich Nachbarcontainer. Der Wärmeaustausch zwischen den benachbarten Containern ist nur eingeschränkt möglich, da alle Container unabhängig von der Ladung die gleiche Temperatur im Hafen von Surabaya aufweisen mußten.

Während der Seereise nimmt das Schiff die Wassertemperatur der See an. Das kann im Roten Meer z.B. 30° C bedeuten. Die Belüftung des Laderaumes erfolgt mit Umgebungsluft, d.h. Seeluft. Kühlaggregate im Laderaum geben ebenfalls Wärme ab. Im Laderaum kann nach Auskunft von Reedereien an heißen Tagen eine Temperatur von 50° C bis 60° C auftreten. Mit Durchschnittstemperaturen zwischen 30° C bis 40° C ist zu rechnen.

Über die genauen Lager- und Transportbedingungen der Holzkohle während der Seereise können nur Vermutungen angestellt werden. Verlässliche Informationen liegen nicht vor.



7.3 Berechnungsgrundlagen

In der Berechnung werden die Stoffwerte (5.1) bis (5.4) und die kinetischen Parameter (4.1) und (4.2) benutzt. Die Daten des Containers sind in den Angaben (7.1) bis (7.5) festgehalten. Diese Daten sind Grundlage der numerischen Simulation.

Die Anfangstemperatur der Holzkohle im Container wird festgelegt mit :

$$\text{Anfangstemperatur :} \quad T_0 = 45^\circ \text{ C} \quad (7.6)$$

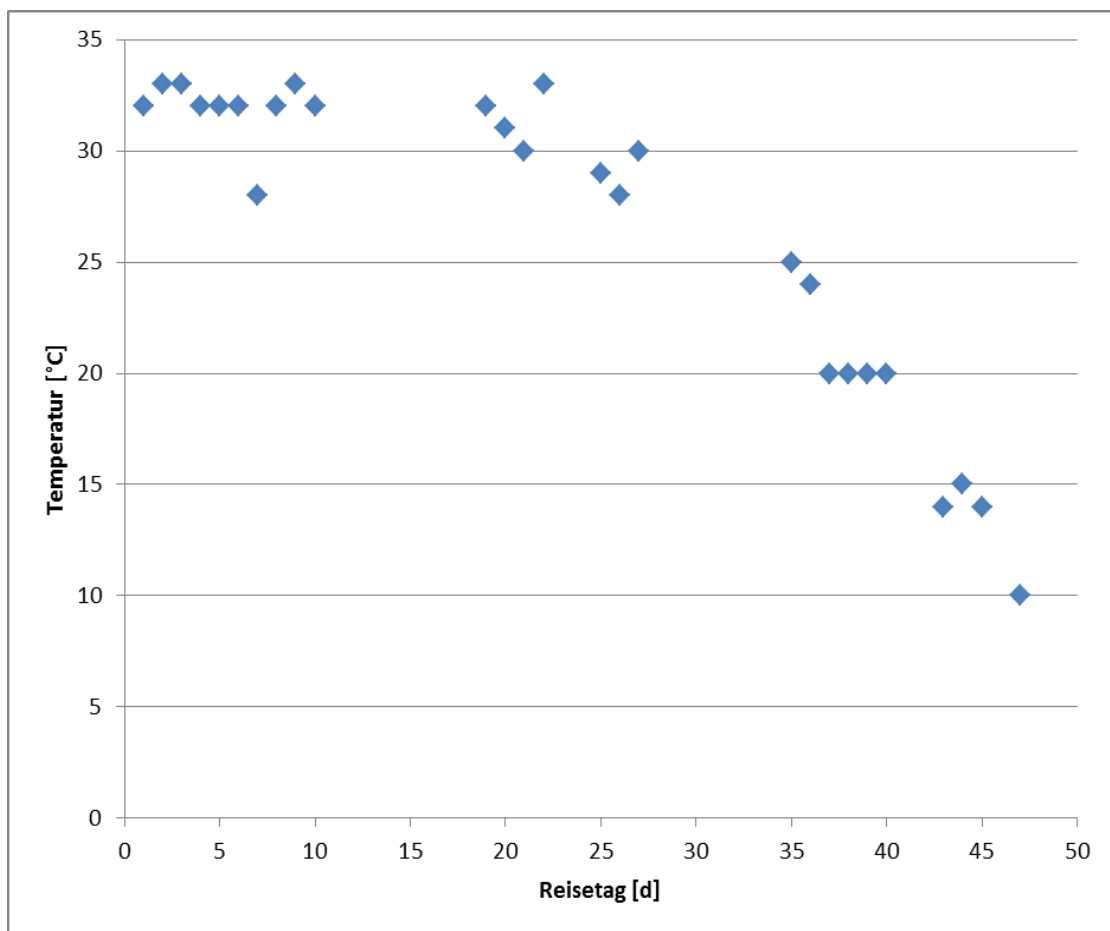


Fig. 17 : Außentemperaturen der MS KATRINA während der Seereise

Die Umgebungstemperatur wird anfangs mit 34° C vereinbart. Diese Umgebungstemperatur wird entsprechend Fig. 17 in der Berechnung angepaßt.



7.4 Berechnungsergebnisse

7.4.1 Transportsimulation von Surabaya nach Hafen Hamburg (1. Fall)

In der 1. Berechnung werden die Anfangs- und Randbedingungen zugrunde gelegt wie in (7.6) und Fig. 17 vereinbart. Diese sind realistisch. Die Berechnung ergibt eine Zeit in Tagen nach der im Container eine Temperatur von 100° C auftritt, die die Feuerwehr beim Löschen beobachtet hat.

In Fig. 18 ist die Temperaturverteilung in der Holzkohle und im Luftpolster zu sehen.

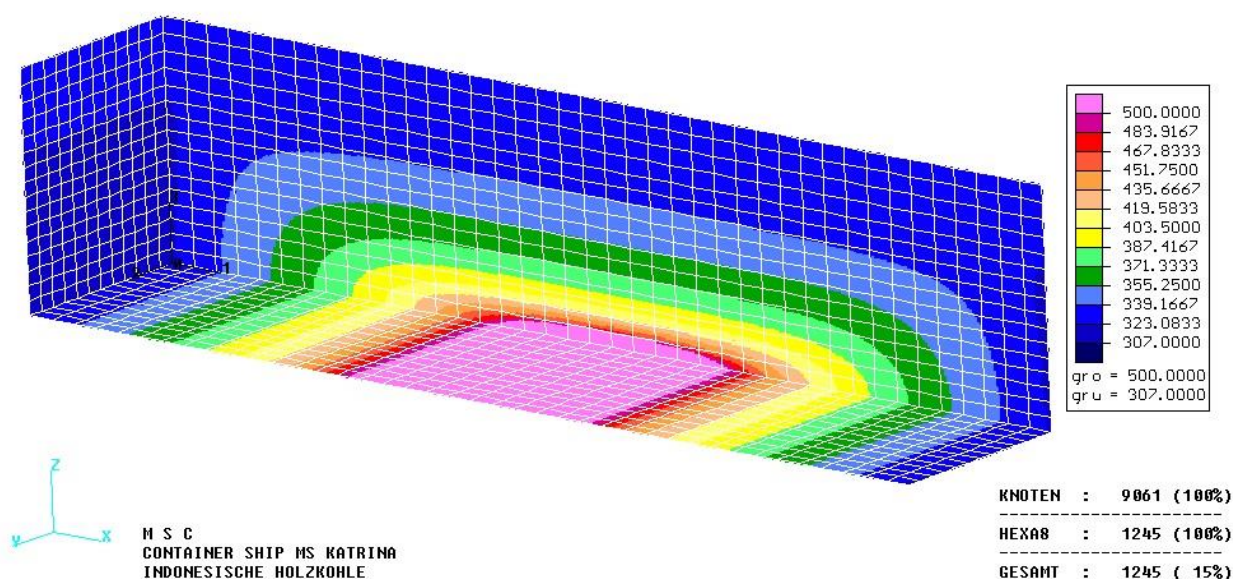


Fig. 18 : Temperaturverteilung in der Holzkohle nach 52 Tagen

Unter den vereinbarten Annahmen bildet sich am Boden des Containers eine heiße Zone aus. Nach 52 Tagen tritt Wärmeexplosion ein – siehe Fig. 19.



Die grüne Linie in Fig. 19 gibt den idealisierten Verlauf der Umgebungstemperatur wieder.

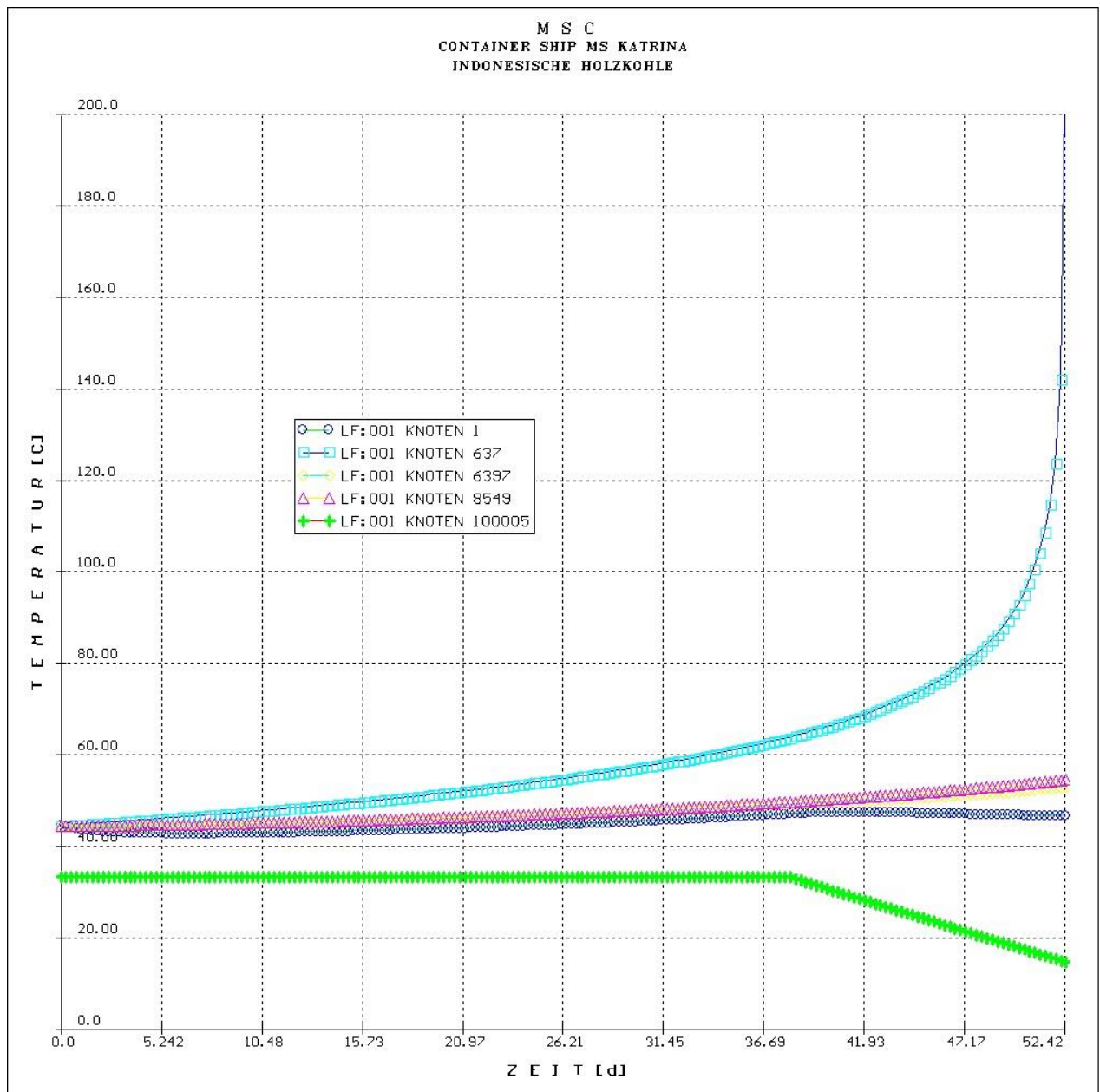


Fig. 19 : Temperaturzeitverläufe an ausgewählten Orten in der Holzkohle

Fig. 19 zeigt, daß ein Temperaturniveau von 100° C nach 50 Tagen am Boden des Containers erreicht wird.



7.4.2 Transportsimulation von Surabaya nach Hafen Hamburg (2. Fall)

In der 2. Berechnung bleiben die Randbedingungen gemäß Fig. 17 unverändert. Die Anfangstemperatur der Holzkohle im Container wird neu vereinbart mit

Anfangstemperatur : $T_0 = 40^\circ \text{ C}$ (7.7)

Außerdem wird unterstellt, daß beim Einfüllen der Holzkohle in den Container möglicherweise eine gewisse Menge Holzkohle mit höherer Temperatur eingelagert wurde. Diese Hot Spot Temperatur soll betragen

Hot Spot Temperatur : $T_0 = 60^\circ \text{ C}$ (7.8)

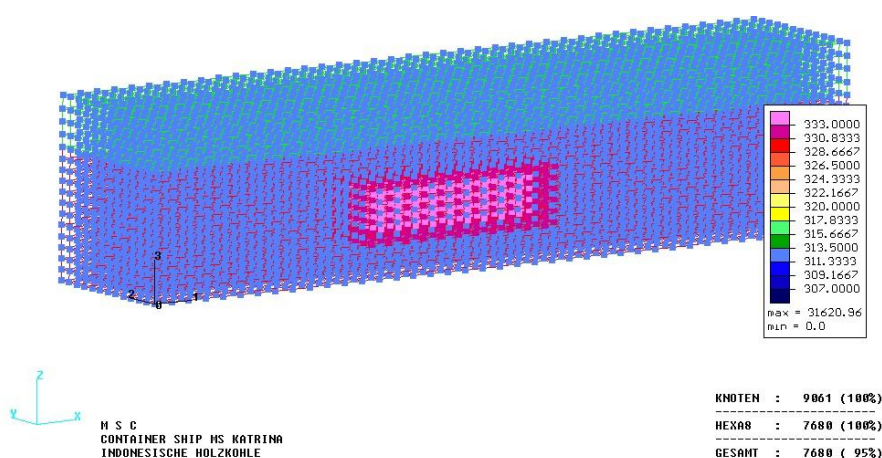


Fig. 20 : Hot Spot in der Holzkohle beim Einfüllen in den Container

Dieses Szenario gemäß Fig. 20 ist nicht belegt, könnte aber eingetreten sein.

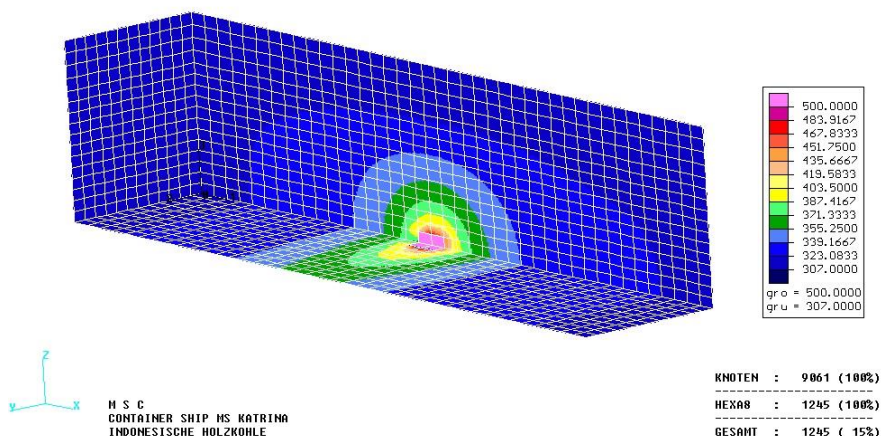


Fig. 21 : Temperaturverteilung in der Holzkohle mit Hot Spot am Anfang

Diese Simulation beweist, daß Zündung eintreten kann, obwohl die Anfangstemperatur verringert wurde. Die Existenz eines Hot Spots mit höherer Temperatur reicht aus, um Zündung zu verursachen.

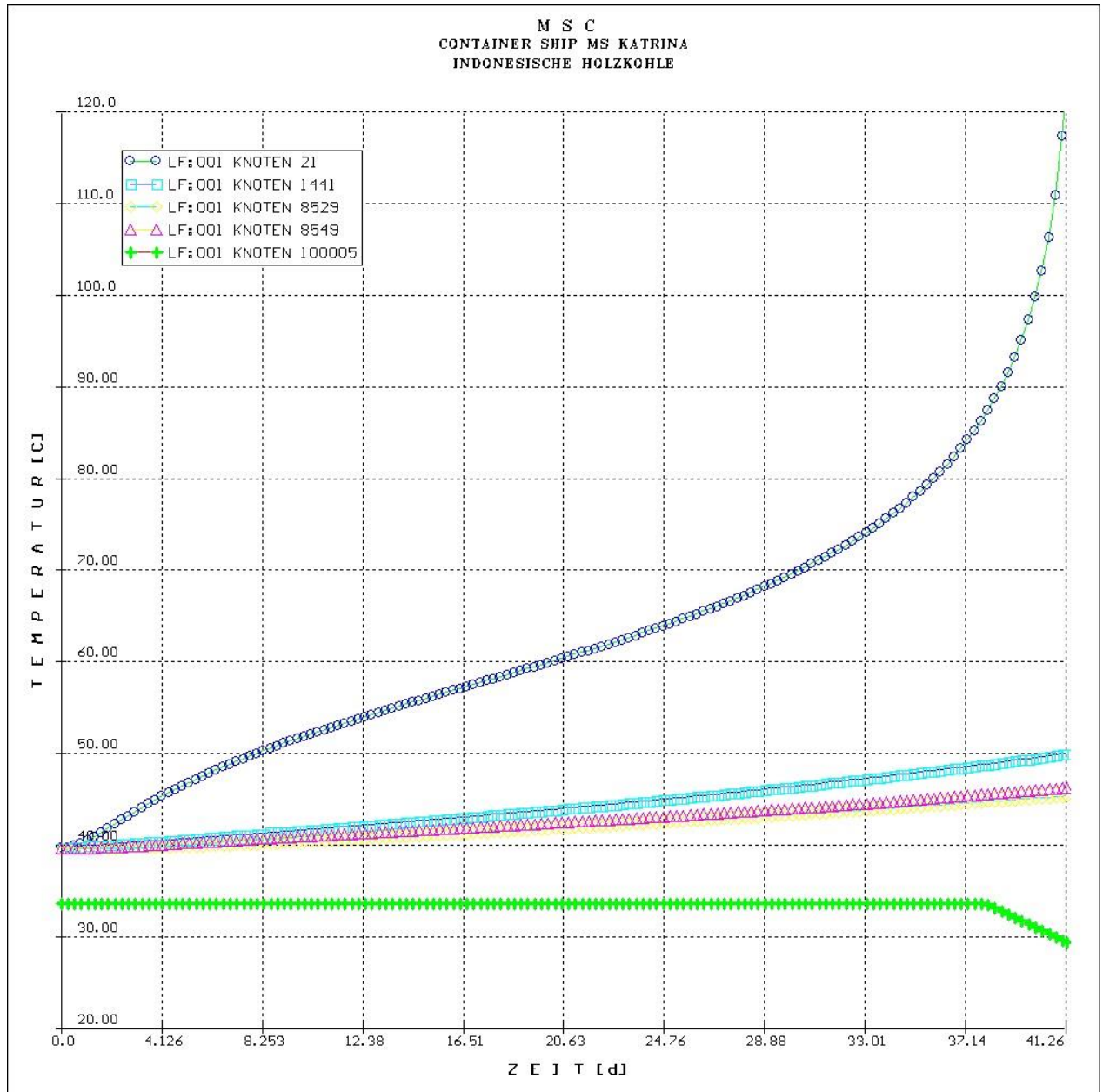


Fig. 22 : Temperaturzeitverläufe an ausgewählten Orten in der Holzkohle

Fig. 22 zeigt, daß in diesem angenommen Fall ein Temperaturniveau von 100° C nach 40 Tagen am Boden des Containers erreicht wird.



8. Normen, Vorschriften und Empfehlungen

In [9] wurde der Versuch unternommen, die bestehenden Transportvorschriften zu kritisieren und Verbesserungsvorschläge zu unterbreiten. Die Interessenvertreter, die Deutschland offiziell in internationalen Gremien vertreten, haben trotz Ansprache nicht reagiert.

In [10] wurde darauf aufmerksam gemacht, daß die lineare Extrapolation von Laborvolumina auf industrielle Maßstäbe, die nach EN 15188 und nach VDI 2263 erlaubt ist, theoretisch unhaltbar ist. Diese Vorgehensweise kann zu falschen Ergebnissen führen. Der Verfasser hat in Arbeitskreisen mehrmals - auch vor Vertretern von DAX notierten Chemiekonzernen – hingewiesen. Trotzdem wird in der Praxis aus Bequemlichkeit an dieser Methode festgehalten.

Die Nichtklassifizierung der hier untersuchten Holzkohle als Gefahrgut, weil der 1 Liter Drahtkorbtest bestanden wird, und die Tatsache, daß trotzdem ein Unfall für größere Gebinde auftrat, ist ein in der Praxis nicht unbekanntes Phänomen.

Die UN Klassifizierung nach Klasse 4.2 ist auch für alle anderen Codes maßgebend. Diese Einstufung stammt aus einer Zeit als es noch keine Computer gab und das sicherheitstechnische Bewußtsein für durchgehende Reaktionen in den Anfängen steckte. Das maßgebliche Flußdiagramm Fig. 3 setzt keine Kenntnisse der chemisch reaktiven Substanz voraus. Man kommt ohne physikalische Stoffwerte und ohne kinetische Parameter aus.

Allerdings hätte den Urhebern sämtlicher Normen die Arbeit von Frank-Kamenetzki [5] bekannt sein müssen. Aus dieser Theorie geht z.B. hervor, daß das 60° C Kriterium zu hoch angesetzt ist. Theoretisch kann man sich überlegen, daß bei einer Temperaturerhöhung von mehr als 40° C bereits Zündung einsetzen muß. Mit Frank-Kamenetzki läßt sich zeigen, daß die lineare Extrapolation falsch ist [10].

Das Kriterium, daß für einen 1 Liter Kubus 140° C und für 27 m³ 50° C gelten soll, bedeutet, daß die kinetischen Parameter die Werte annehmen [10] :

$$\text{Scheinbare Aktivierungsenergie : } \quad \frac{E}{R} = 10924. \quad [\text{ K }] \quad (8.1)$$

$$\text{Arrheniusrate : } \quad Q_0 = 8.094 \cdot 10^8 \quad [\text{ K / s }] \quad (8.2)$$

Der Vergleich mit (4.1) und (4.2) zeigt, daß die indonesische Holzkohle unbedingt als Gefahrgut hätte deklariert werden müssen.



In den bestehenden Vorschriften existieren u.a. gravierende Mängel :

- Die Wärmeübergangszahl eines realen Gebindes stimmt mit der Wärmeübergangszahl im Labor in der Regel nicht überein.
- In den isoperibolen Drahtkorbversuchen wird die „kalte“ Probe aufgeheizt. Es wird experimentell versucht, volumenabhängige Selbstentzündungstemperaturen zu bestimmen. Es bleibt offen, wie sich die SET verändert, wenn die Probe schon „heiß“ ist.
- In den isoperibolen Drahtkorbversuchen spielt bisher die Reaktionskinetik keine Rolle. Das bedeutet, daß für autokatalytisch reagierende Stoffe die SET unter Umständen experimentell zu hoch bestimmt wird. Der Stoff ist scheinbar thermisch stabiler.
- Effekte wie Hot Spot oder Wärmestrahlung durch Solarstrahlung bleiben gänzlich unberücksichtigt.

Grundsätzlich gilt, daß die Erfüllung einer Norm nicht von der Eigenverantwortung entbindet (Schlagwort : responsible care). Im Rahmen der Produkthaftung müßte jeder Produzent im Falle eines Unfalls in Verantwortung genommen werden, auch wenn gegen einschlägige Vorschriften nicht verstoßen wurde.



9. Literatur

- [1] United Nations : Recommendation on the Transport of Dangerous Goods. Manual of Tests and Criteria, 5th revisited Edition, New York and Geneva 2009, ISBN 92-1-139087-7
- [2] United Nations : Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Model Regulations, 18th revisited Edition, New York and Geneva 2013
- [3] European Standard : Determination of the spontaneous ignition behaviour of dust accumulations. EN 15188, March 2007
- [4] G. Krause : Volume-Dependent Self-Ignition Temperatures for Explosive Materials. Propellants, Explosives and Pyrotechnics, 2012, 37 (1)
- [5] D.A. Frank-Kamenetskii : Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik. Springer Verlag Berlin, 1959
- [6] G. Krause : ISAKINETIC, Dr. Krause GmbH, Potsdam, Germany, 2016. www.selbstentzuendung.com
- [7] G. Krause : ISAFEM/3D Dr. Krause GmbH, Potsdam, Germany, 2016. www.isafem.de
- [8] G. Krause : Testing Records Solid : Charcoal KATRINA Report GK_BSU001, dated 29/03/2016
- [9] G. Krause : Ein Beitrag zur UN-Klassifizierung zum Transport selbstentzündlicher Stoffe nach Unterklasse 4.2 Chemie Ingenieur Technik, 2009, 81, No. 10
- [10] G. Krause : Über das Selbstentzündungsverhalten rheinischer Braunkohle. Technische Überwachung, 48, 3, 32., 2007