

Erarbeiten eines Screening-Workflow zur Beurteilung der Selbstentzündlichkeit von Substanzen nach dem UN.N 4 Test

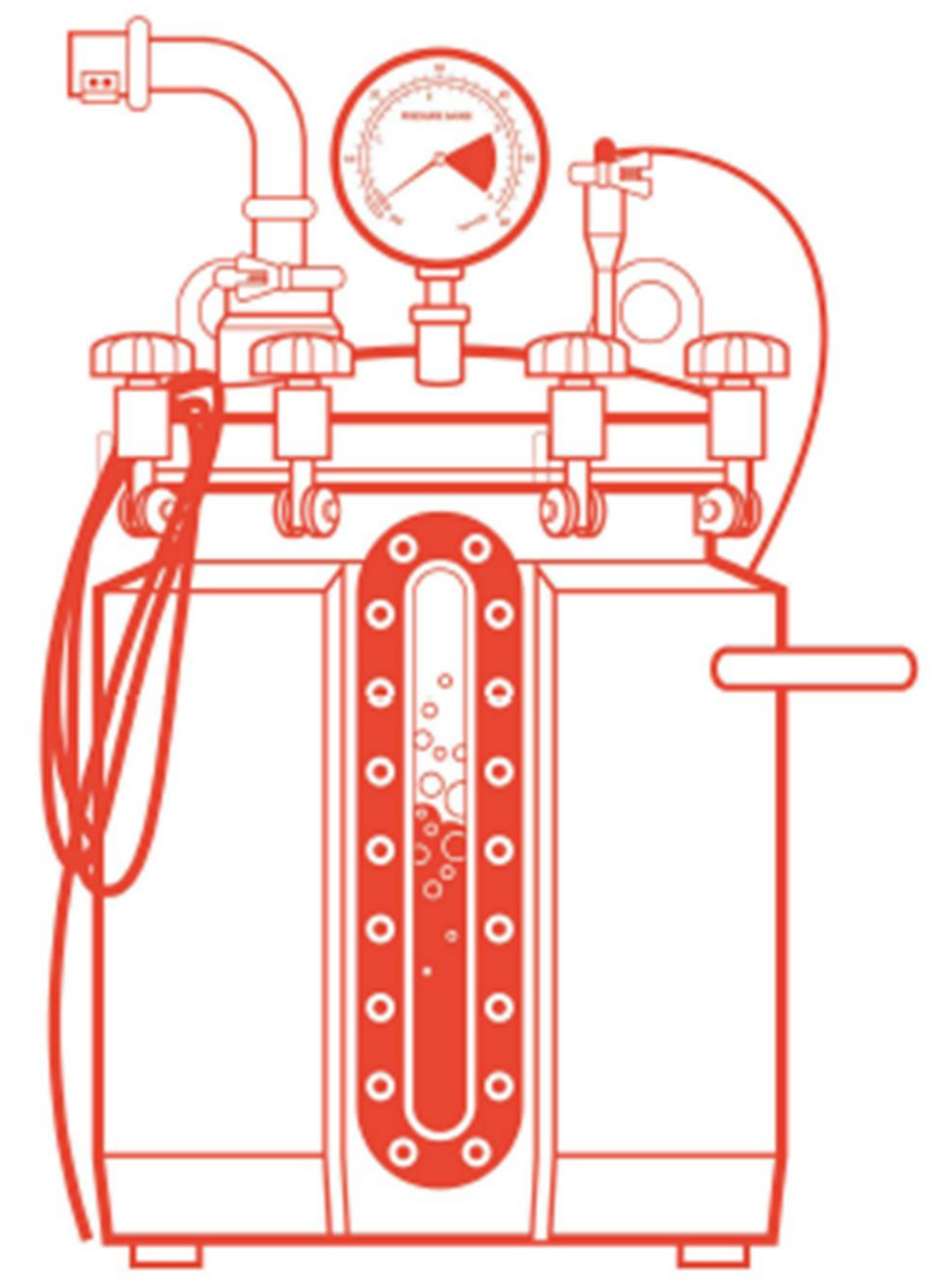
Désirée Haag

Bachelor-Thesis, Studienrichtung Chemie- und Bioprozesstechnik

Auftraggeber, Kai Wegmann F. Hoffmann-La Roche Ltd.

Experte: Jochen Butz, DSM-Firmenich

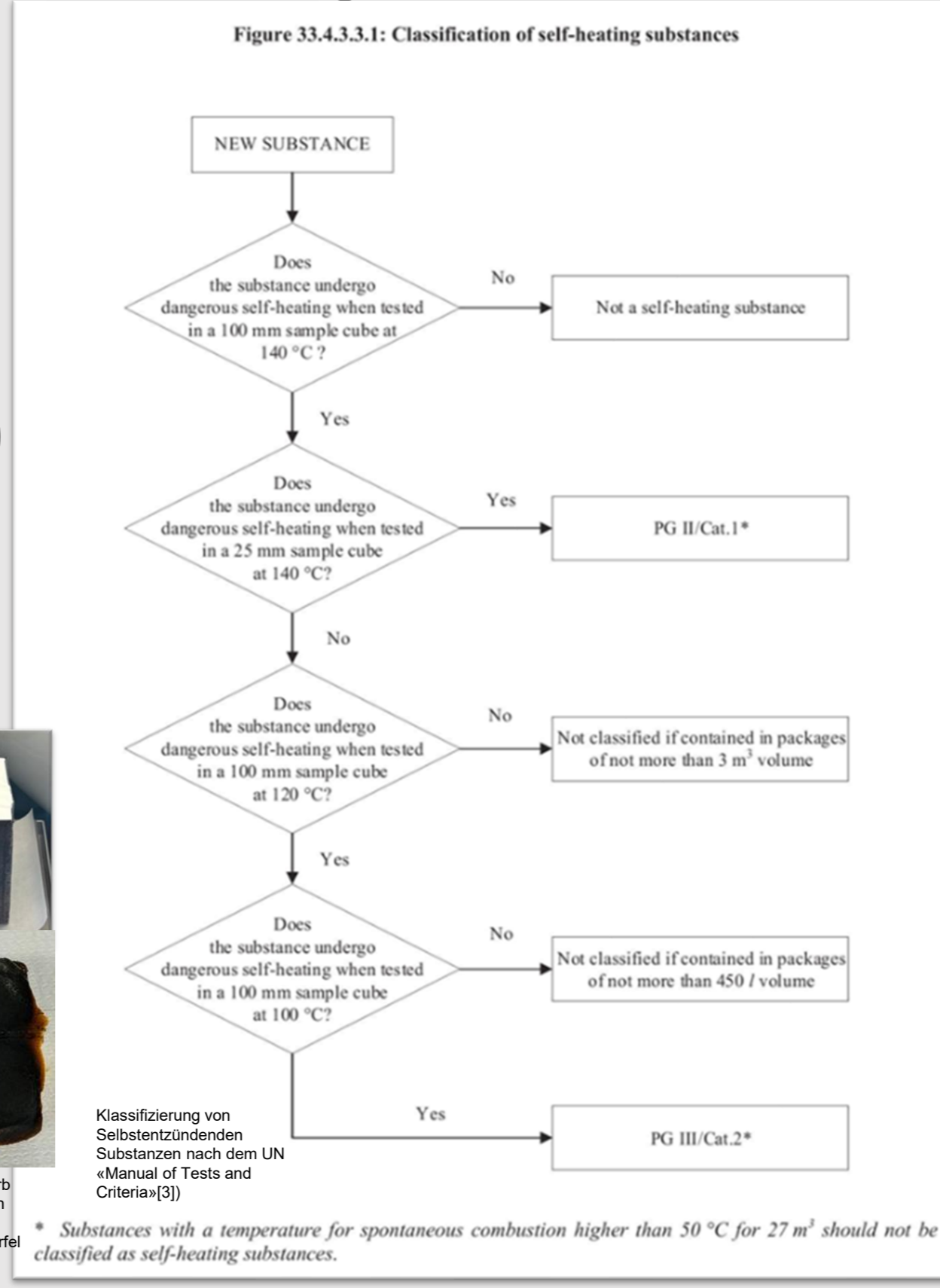
Verantwortlicher: Professor Dr. Andreas Zogg FHNW



Einleitung

Auch bei moderner Logistik führen Selbstentzündliche Stoffe Bränden, ein tragisches Beispiel ist der Brand auf dem Containerfrachter YM Mobility im Hafen von Ningbo-Zhoushan (August 2024), bei mindestens sechs Menschen ums Leben kamen [1]. Das UN-Handbuch der Prüfverfahren definiert mit dem UN-Test N.4 ein international anerkanntes Verfahren zur Klassifizierung solcher Stoffe [2]. Dieser erfordert jedoch grosse Probenmengen, lange Versuchsdauer und ist mit erhöhten Sicherheitsrisiken verbunden. Ziel dieser Arbeit war es, zunächst einen Screening-Workflow zu entwickeln, der auf Basis von DSC/TGA-Daten eine Vorabschätzung der Selbstentzündungsfähigkeit ermöglicht, um den Bedarf an UN N.4-Tests zu reduzieren. Dabei ergeben sich folgende Vorteile:

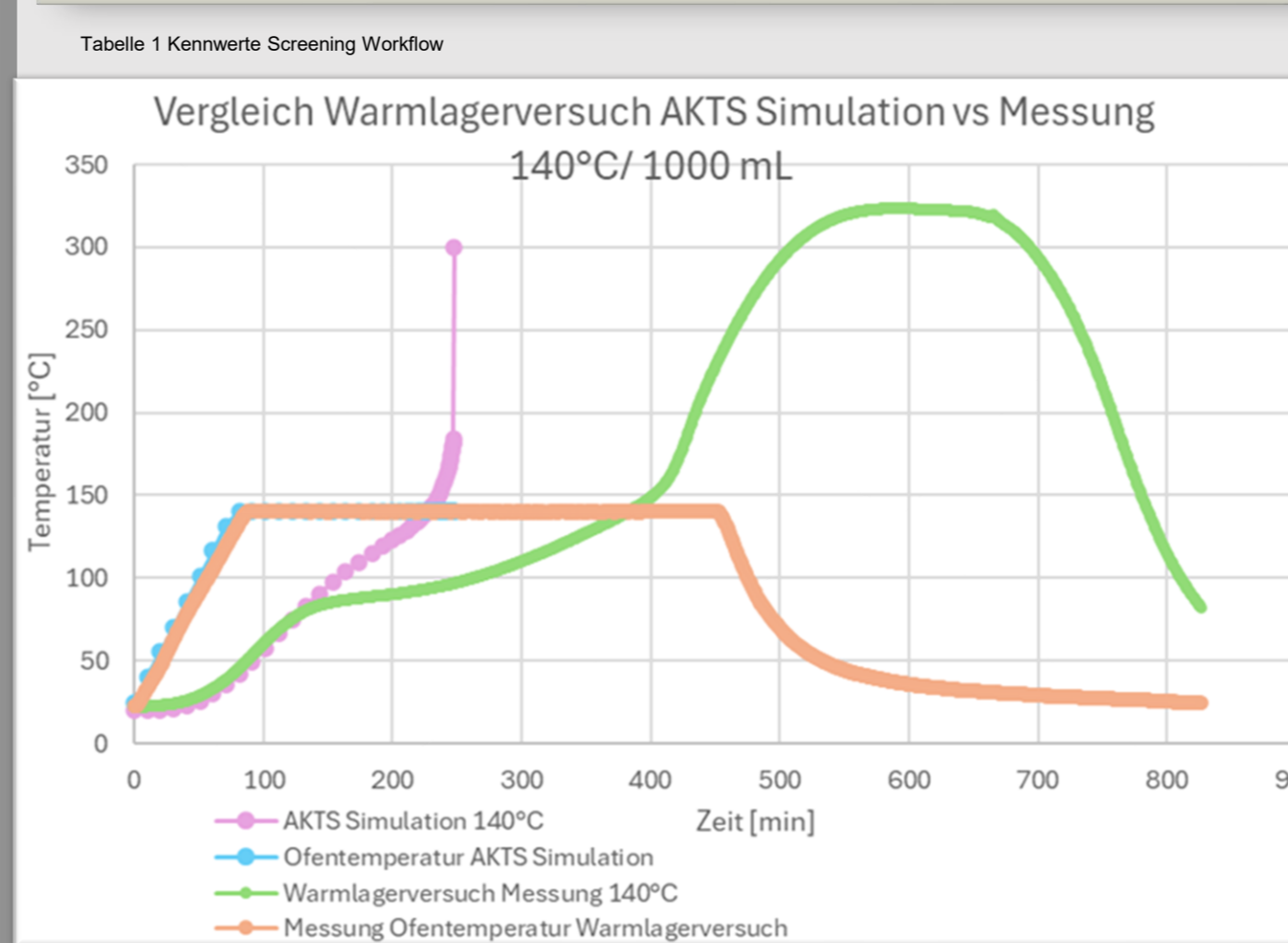
- Arbeitssicherheit im Umgang mit hochaktiven Stoffen
- Reduktion der Probenmengen –von 1 L auf 0.1mL
- Kostenersparnis (UN N.4-Test > 150'000 CHF)
- Automatisierung & Standardisierung möglich



Resultate

Die Validierung an drei Substanzen zeigte deutliche Unterschiede in der Vorhersagequalität

Substanz	Temperatur [°C] / Volumen [mL]	Start Grewer erster Peak Messung [°C]	Start Grewer erster Peak [°C] (Sphäre/Zylinder)	Differenz Messung-Simulation [°C]	Messung Selbstentzündlich positiv/negativ	Simulation Selbstentzündlich positiv/negativ	Isotherme Messung gibt an in 24h
Natrium Dithionit	140/1000mL	143/149	135/143	7	positiv	positiv	Nein
Natrium Dithionit	110/100	143/149	135/143	7	negativ	positiv	Nein
PVP	140/1000	162/165	155/174	-1	positiv	positiv	Nein
PVP	100/1000	162/165	155/174	-1	negativ	positiv	Nein
Substanz Z	140/1000	188	290/315	-114	positiv	negativ	Nein
Substanz Z	100/1000	188	290/315	-114	negativ	negativ	Nein



In der oberen Tabelle sind die grünen Substanzen, Natrium Dithionit und Polyvinylpyrrolidon, ergaben konservative Modelle und Falsch-Positive Ergebnisse und die roten Substanz Z ergab falsch-negative Ergebnisse. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass das rein kinetische Modell komplexe Transport- und Reaktionsprozesse nicht erfasst werden können.

Limitierungen

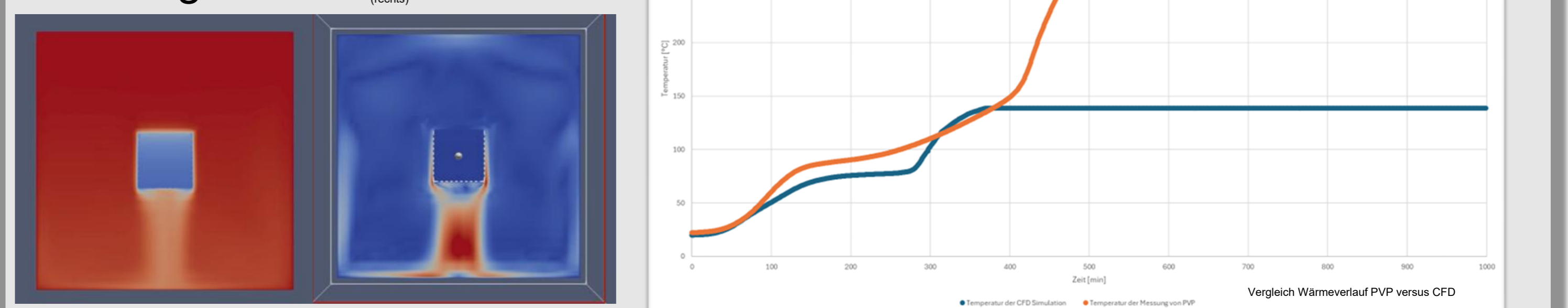
Die Limitierungen des Screening-Workflows sind:

- fehlende Berücksichtigung von Konvektion und Sauerstoffdiffusion
- keine Abbildung von Konzentrationsgradienten
- eingeschränkte Eignung bei mehrstufigen Reaktionen.
- keine Erfassung von Peroxid-Bildung und autokatalytischem Zerfall, wie er bei Substanz Z auftritt.

Diese Limitierungen führten zur Entscheidung, eine CFD-Modellierung einzusetzen, um den UN N.4 abzubilden.

CFD

Das CFD-Modell wurde in OpenFOAM implementiert und bildet den thermischen Aufheizprozess der Probe im UN N.4-Test ab. Es umfasst drei gekoppelte Bereiche: umgebende Luft, poröse Probe und metallischer Probenkorb und berücksichtigt konjugierte Wärmeübertragung durch Leitung, Konvektion und Strahlung. Die Modellierung schafft die Grundlage, in einem nächsten Schritt chemische Reaktionen und Sauerstoffdiffusion einzubinden, um eine vollständige Abbildung des Zündverhaltens unter realen Lager- und Transportbedingungen zu ermöglichen.



Konklusion

Der mehrstufige Ansatz aus Screening-Workflow, experimenteller Validierung und CFD-Modellierung bietet eine Grundlage zur Risikobewertung selbstentzündlicher Feststoffe. Während der Screening-Workflow eine effiziente Vorauswahl ermöglicht, liefert erst die CFD-Erweiterung das Potenzial, Transport- und Geometrieeffekte zu erfassen. Die Kombination beider Ansätze kann den Einsatz des UN N.4-Tests gezielter steuern, Ressourcen einsparen und die Sicherheit im Umgang mit reaktiven Stoffen erhöhen.

Ziele

- Entwicklung eines Screening-Workflows
 - Kombination von Laborversuchen und Simulation
 - Validierung des Workflows und Identifikation der Grenzen des aktuellen Modells
- Ableitung von Optimierungsbedarf

Screening Workflow

DSC/TGA-Messungen unter Luft und Stickstoff

- Vergleich der Reaktionen in oxidierender vs. inerte Atmosphäre
- Unterschied → Hinweis auf oxidative Prozesse & potenzielle Selbstentzündung
- Kein Unterschied → keine Selbstentzündung zu erwarten

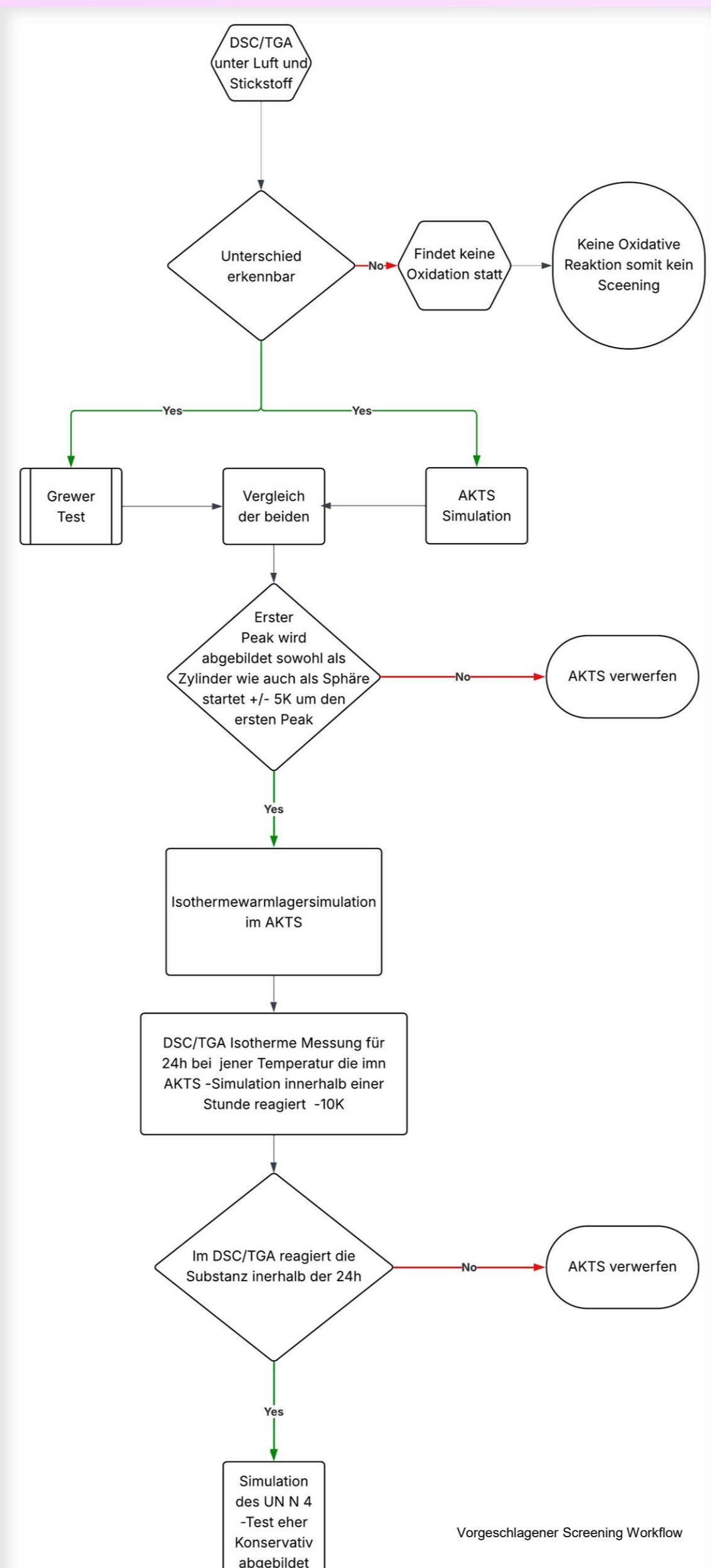
Greuer-Test (AKTS-Simulation)

- Simulation des Greuer-Ofens auf Basis der DSC/TGA Daten
- Schneller Vergleich im kleinen Massstab
- Ergebnisse sind aufgrund der Ähnlichkeit zu DSC/TGA einfach zu vergleichen

Isotherme DSC/TGA-Messung (24 h)

- Temperaturwahl: abgeleitet aus Isothermer Simulation
- Abbildung des Zeiteinflusses
- Validierung des Modells

Simulation des UN N 4. Testes



[1] Taiwanese shipping firm Yang Ming Marine Transport confirms cargo ship fire, Reuters, 9. August 2024. Zugriffen: 15. April 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.reuters.com/world/china/major-chinese-port-reports-blast-cargo-ship-cctv-says-2024-08-09/>

[2] United Nations, Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, 20th Revised Edition., Bd. 1, 2 Bde. New York and Geneva: United Nations Publication, 2017.

[3] United Nations, Manual of Tests and Criteria, Seventh Revised Edition. New York and Geneva: United Nations Publication, 2019.

