

Ermittlung thermischer Sicherheitsabstände für Feuerbälle
organischer Peroxide: Experimentelle Untersuchungen und
CFD-Simulationen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

von M. Sc. Paul Tim Blankenhagel

geb. am 06. Juni 1989 in Berlin

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission: Jun.-Prof. Dr. Fabian Denner (Vorsitz)
Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich Krause (Gutachter)
Dir. u. Prof. Dr. rer. nat. Klaus-Dieter Wehrstedt (Gutachter)
Dr. rer. nat. Markus Gödde (Gutachter)

eingereicht am: 01. Februar 2019

Promotionskolloquium am: 13. Juni 2019

Zusammenfassung / Abstract

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit ist die Bestimmung thermischer Sicherheitsabstände für Feuerbälle organischer Peroxide. Hierfür werden Feuerbälle flüssiger organischer Peroxide (OP) über Groß- und Kleinversuchsanordnungen erzeugt, vermessen und für weiterführende Sicherheitsbetrachtungen untersucht. Über den Wärmeeintrag variabler Schadenfeuer auf mit Di-tert-butylperoxid (DTBP) befüllte Stahlfässer können Feuerbälle mit Brennstoffmassen (M) von 10 kg bis 168 kg charakterisiert werden. Die ermittelten Eigenschaften führen zu neuen semi-empirischen Bewertungsansätzen für die Feuerballberechnung basierend auf Modellen flüssiger Kohlenwasserstoffe. Der Durchmesser eines DTBP-Feuerballs ist bei maximaler Strahlungsleistung nach neuem Modell mit $D = 5.06 \cdot M^{0.325}$ rund 18 % kleiner, die gesamte Brenndauer mit $t = 0.80 \cdot M^{0.340}$ hingegen 95 % länger als bei flüssigen Kohlenwasserstoffen. Für die Feuerballhöhe verändert sich der Berechnungsansatz zu $H = 0.90 \cdot D$. Der Erwartungswert der oberflächengemittelten spezifischen Ausstrahlung (SEP) eines DTBP-Feuerballs beträgt 248 kW/m^2 . Unter Verwendung der experimentellen Modelle werden Berechnungsansätze zur konservativen Strahlungsbewertung vorgestellt. Für die Annahme einer normalverteilten SEP wird das 90 % - Perzentil mit 335 kW/m^2 vorgeschlagen.

Unter Berücksichtigung der Feuerballentwicklung sind zeitgemittelte Aussagen möglich: $\bar{D} = 4.38 \cdot M^{0.325}$, $\bar{H} = 1.23 \cdot \bar{D}$ und $\overline{SEP} = 167 \text{ kW/m}^2$ (oder 90 % - Perzentil mit 213 kW/m^2). Für eine Gefahrenbewertung nach der integralen Strahlungsdosis werden die gemittelten Größen über eine Sinus-Modellfunktion in eine zeitabhängige Form überführt. Mit Hilfe der neuen Modelle ist eine thermische Sicherheitsbetrachtung von DTBP-Feuerbällen nun sowohl nach maximaler kurzzeitig auftretender Bestrahlungsstärke als auch über die auftretende Strahlungsdosis mit entsprechenden Grenzwerten möglich.

Die signifikanten Unterschiede zwischen OP- und Kohlenwasserstoff-Feuerbällen werden zusätzlich auch anhand kleinskaliger Versuche mit DTBP und n-Heptan im Massenbereich von 2.4 kg bis 10.7 kg deutlich. Die Entstehung großer Kohlenwasserstoff-Feuerbälle basiert demnach meist auf einer BLEVE-Wirkung, weshalb der Durchmesser höher, und die Brenndauer aufgrund der großen Oberfläche kleiner ist. DTBP-Feuerbälle entstehen bei Umgebungsdruck aus ihrer explosionsartigen Selbstzersetzung heraus.

Neben der experimentellen Arbeit werden mittels CFD-Berechnung DTBP-Feuerbälle von 10 kg bis 160 kg für die Großversuche, sowie von 2.4 kg bis 10.7 kg von DTBP und n-Heptan

für die Kleinversuche simuliert. Die Reaktionsmodellierung mittels der Laminar Flamelet Methode erweist sich zusammen mit der URANS-Turbulenzmodellierung im Gegensatz zum Eddy Dissipation Modell als vielversprechend. Zwar ist die Vorhersage der Feuerballhöhen insgesamt unzureichend, doch Durchmesser, Brenndauer, SEP sowie die Unterschiede zwischen n-Heptan und DTBP werden durch die Simulation angemessen wiedergegeben. Ein kurzer Exkurs zum kostenlosen fireFoam-Löser mit LES-Turbulenzmodellierung bringt keine entscheidende Verbesserung hinsichtlich der Feuerballhöhe. Für eine Optimierung der Ergebnisse wird zukünftig eine Mehrphasensimulation vorgeschlagen.

Alle Erkenntnisse sprechen nach Ansicht des Autors für eine Modifizierung der Lagerrichtlinien der DGUV 'Vorschrift 13' für die OP-Gefahrgruppe Ia bei Metallfässern. So sollten aufgrund der durch die explosionsartige Zersetzung auftretenden Druck- bzw. Stoßwelle Mindestabstände von 30 m eingehalten werden und Betriebsgebäude in Wirkungsrichtung ohne Glasflächen auskommen. Für die Berechnung der thermischen Sicherheitsabstände in Abhängigkeit der korrigierten Abbrandrate A_K wird ein variabler Faktor von 1.5 für $A_K = 300$ kg/min bis zu 1 bei $A_K = 1200$ kg/min vorgeschlagen.

Abstract

The aim of this study is the determination of thermal safety distances of fireballs from organic peroxides. For this purpose organic peroxide (OP) fireballs were created and characterized by several small and large scale tests. In different tests, steel drums filled with 200 litres of Di-tert-butylperoxide (DTBP) are exposed to varying external fires leading to the formation of fireballs with fuel masses (M) from 10 kg to 168 kg. The evaluated fireball characteristics lead to new semi-empirical evaluation models based on those of liquid hydrocarbons. Hence, the diameter of a DTBP-fireball at its maximum radiative power with $D = 5.06 \cdot M^{0.325}$ is 18 % smaller, the duration with $t = 0.80 \cdot M^{0.340}$ is 95 % longer. A modified approach for the fireballs height is $H = 0.90 \cdot D$. The conditional mean of the specific radiative emission (SEP) is 248 kW/m². To ensure a conservative evaluation of radiation, the use of the percentile P90 SEP-value of the assumed gaussian distribution, 335 kW/m², is proposed.

Taking the whole fireball lifetime into account, the characteristics are also presented in their time-averaged formulation with $\bar{D} = 4.38 \cdot M^{0.325}$, $\bar{H} = 1.23 \cdot \bar{D}$ and $\overline{SEP} = 167$ kW/m² (or P90-value: 213 kW/m²). To consider the thermal radiation dose, the time-averaged values are converted by a time-dependent sinus function. With all these methods, thermal safety distances can be evaluated using both, a maximum irradiance and a thermal dose criterion.

The significant differences of OP- and hydrocarbon fireballs are additionally emphasized by small scale tests using DTBP and n-heptane with masses ranging from 2.4 kg to 10.7 kg. The development of large hydrocarbon fireballs are usually based on BLEVE effects, leading to larger diameters and short burning times. DTBP fireballs are formed under atmospheric conditions through their explosive self-decomposition.

Beside the experimental work, CFD-simulations for large DTBP fireballs (10 kg to 160 kg) and for small scale DTBP and n-heptane fireballs (2.4 kg to 10.7 kg) are performed. The reaction modelling using the Laminar Flamelet approach with URANS turbulence leads to the most promising results. Simulations using the Eddy Dissipation reaction Model performed less satisfactorily. Fireball diameters, durations, SEP and the differences between DTBP and n-heptane are successfully reproduced by means of CFD. Only the height is always overpredicted by using a single gas phase release. An additional approach with the LES-based solver fireFoam was not able to improve the results. For a real improvement in further investigations the use of multiphase fuel release is proposed.

Using all new facts, a possible modification of the german storage regulation DGUV 'Vorschrift 13' for OP metal drums of the Gefahrgruppe Ia is proposed. Taking the shock/pressure wave of the explosive decomposition into account, minimum safety distances of 30 m are mandatory. Additionally, manufacturing buildings in impact direction should prevent windowed areas. Moreover, a linear factor for the calculation of the thermal safety distances, 1.5 for a burning rate of 300 kg/min and 1 for 1200 kg/min, is proposed to account for the high thermal radiation of OP fireballs.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung / Abstract	i
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
2 Sicherheitstechnische Grundlagen	5
2.1 Organische Peroxide	5
2.1.1 Lagerung und Transport	6
2.1.2 Brandszenarien	7
2.1.3 Stand der Forschung	9
2.1.4 Di-tert-butylperoxid	10
2.2 Methoden der Gefahrenbewertung	12
2.2.1 Kriterium: Explosionsüberdruck	12
2.2.2 Kriterium: Thermische Strahlung	13
2.3 Feuerbälle	15
2.3.1 Definition und Grundlagen	15
2.3.2 Methoden der allgemeinen Strahlungsbewertung	16
3 Experimentelle Grundlagen und Methoden	21
3.1 Messinstrumente	21
3.1.1 Wärmebildkamera	21
3.1.2 Radiometer	22
3.1.3 Thermoelemente	23
3.1.4 Kraftmessdose	24
3.2 Auswertemethoden	24
3.2.1 Bestimmung der Aufheizrate	24

3.2.2	Bestimmung der Massenabbrandraten und der Brennstoffmassen in den Feuerbällen	26
3.2.3	Bestimmung der Feuerballeigenschaften	28
3.3	Messunsicherheiten	30
3.3.1	Ausgangsgrößen / Messsignale	30
3.3.2	Zielgrößen	32
3.4	Großversuche	33
3.4.1	Zielsetzung	33
3.4.2	Aufbau und Durchführung	34
3.4.3	Herausforderungen	38
3.5	Kleinversuche	38
3.5.1	Zielsetzung	39
3.5.2	Aufbau und Durchführung	39
4	Numerische Grundlagen und Methoden	43
4.1	Modellierung	43
4.1.1	Grundgleichungen	43
4.1.2	Turbulenzmodellierung	45
4.1.3	Verbrennungsmodellierung	47
4.1.4	Strahlungsmodellierung	49
4.1.5	Diskretisierung	50
4.2	Simulation der Großversuche	52
4.2.1	Modellannahmen	52
4.2.2	Randbedingungen	54
4.2.3	Räumliche und zeitliche Diskretisierung	56
4.2.4	Auswertemethoden	59
4.3	Simulation der Kleinversuche	59
4.4	Numerische Fehler	60
5	Experimentelle Ergebnisse und Interpretation	63
5.1	Vorüberlegungen	63
5.1.1	Ursachen für die Entstehung der Feuerbälle	63
5.1.2	Anpassung bestehender Modelle auf Basis von Bruttoreaktionsgleichungen	64

5.2	Großversuche	66
5.2.1	Allgemeine Beobachtungen	66
5.2.2	Typische Abbrandphasen im Stahlfass	67
5.2.3	Einflussfaktoren auf die Feuerballentwicklung	68
5.2.4	Feuerballeigenschaften	69
5.2.5	Modellentwicklung: Feuerballdurchmesser	74
5.2.6	Modellentwicklung: Feuerballhöhe	79
5.2.7	Modellentwicklung: Brenndauer	80
5.2.8	Modellentwicklung: Spezifische Ausstrahlung (SEP)	83
5.2.9	Bewertung der thermischen Strahlung	85
5.2.10	Bewertung des Explosionsdrucks	91
5.3	Kleinversuche	93
5.3.1	Allgemeine Beobachtungen	93
5.3.2	Feuerballeigenschaften	95
5.3.3	Bewertung der thermischen Strahlung	101
5.3.4	Vergleichbarkeit mit Großversuchen	103
5.4	Grundsätzliche Unterschiede zwischen Feuerbällen von Peroxiden und Kohlenwasserstoffen	104
6	Numerische Ergebnisse und Interpretation	107
6.1	Phänomenologie der Modellierungsansätze	107
6.2	Simulation der Fassversuche	110
6.2.1	Feuerballeigenschaften	110
6.2.2	Bewertung thermischer Strahlung	116
6.3	Simulation der Kleinversuche	118
6.3.1	Feuerballeigenschaften	118
6.3.2	Bewertung thermischer Strahlung	121
6.4	Open Source Möglichkeiten mit OpenFOAM	121
6.4.1	Durchführung der Simulation mit fireFoam	122
6.4.2	Ergebnisse	122
6.5	Zusammenfassung und Kritik an CFD-Methoden	124

7	Schlussfolgerungen und Ausblick	125
7.1	Allgemeiner Erkenntnisgewinn	125
7.2	Sicherheitstechnische Relevanz der Ergebnisse	126
7.2.1	Szenario: Lagerbrand	126
7.2.2	Empfehlungen für Regelwerke	128
7.3	Ausblick	129
	Literaturverzeichnis	131
	Anhang	139
A.1	Bestimmung der Feuerballmassen mittels Radiometer durch Kompensation verschiedener Emissionsfaktoren	139
A.2	Überbewertung des Feuerballdurchmessers bei Berechnung auf Basis der projizierten Fläche	140
A.3	Einfache Verbrennungsreaktionen von DTBP, n-Heptan und Propan	141
A.4	Zerfalls- und Reaktionsmechanismus von DTBP	142
A.5	Experimentelle Daten und Grafiken von DTBP-Feuerbällen aus Großversuchen	143
A.6	Experimentelle Daten und Grafiken von DTBP- und n-Heptan-Feuerbällen aus Kleinversuchen	146
A.7	Ergebnisse der durchgeführten CFD-Simulationen	148
	Publikationsliste	151

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Beschreibung
a, b, c, d, e	1	Konstanten
A	m^2	Entlastungsfläche (Behälter)
A_{2D}	m^2	Planare Flammenfläche
A_{Fl}	m^2	Flammenoberfläche
A_K	kg min^{-1}	Korrigierte Abbrandrate
AO	%	Aktivsauerstoffgehalt
B	m	Bildbereichbreite
c	m s^{-1}	Geschwindigkeitsvektor
c_{mol}	%	Stoffkonzentration
C_{Dose}	N V^{-1}	Kalibrationskonstante DMS
C_{σ_s}	1	Koeffizient für anisotrope Streuung
C	1	Reaktionskonstante fireFoam
d	m	Abstand
d_n	m	Skalierter Abstand
D	m	Feuerballdurchmesser
\bar{D}	m	Zeitgemittelter Feuerballdurchmesser
D_i	m	Innendurchmesser Mörser
Do	TDU, $(\text{kW m}^{-2})^{4/3}\text{s}$	Strahlungsdosis
e	J kg^{-1}	Spezifische Energie
e_{tot}	J kg^{-1}	Totale spezifische Energie
E	m	Sicherheitsabstand
E_{mod}	m	Modifizierter Sicherheitsabstand
Err	-	Gewichteter relativer Fehler
f	N m^{-3}	Spezifische Kraft

f_{rad}	1	Strahlungswirkungsgrad
F_v	1	Einstrahlzahl
F	N	Kraft
g	$m\ s^{-2}$	Fallbeschleunigung
G	$W\ m^{-2}$	Örtliche Bestrahlungsstärke
Δh_V	$J\ kg^{-1}$	Spezifische Verbrennungsenthalpie
Δh_{Vap}	$J\ kg^{-1}$	Spezifische Verdampfungsenthalpie
$\Delta h_{Zersetz}$	$J\ kg^{-1}$	Spezifische Zersetzungsenthalpie
H	m	Feuerballhöhe
i	1	Zählvariable 1,2,3
I	$W\ m^{-2}$	Bestrahlungsstärke
k	1	Fehlerordnung
k	$m^2\ s^{-2}$	Turbulente kinetische Energie
L	m	Rohrlänge Mörser
$L_{1,2,3}$	m	Abstände Balkenwaage
m	kg	Masse
\dot{m}	$kg\ s^{-1}$	Massenstrom
\bar{m}	$kg\ s^{-1}$	Zeitgemittelter Massenstrom
M	kg	Substanzmasse
M^{Lager}	Nm	Drehmoment im Lagerpunkt
M_{mol}	$g\ mol^{-1}$	Molare Masse
n	1	Anzahl Peroxidgruppen im Molekül
n	mol	Stoffmenge
n_i	$m\ s^{-1}$	i-te Komponente Normalenvektor
p	Pa	Druck
P_{rad}	W	Strahlungsleistung
p_s	Pa	Explosionsüberdruck
p_W	Pa	Partialdruck Wasser in Luft
q_r	$W\ m^{-3}$	Wärmefluss
\dot{q}	$W\ m^{-3}$	Spezifischer Wärmestrom
\dot{Q}	W	Wärmestrom
Q	J	Wärmeenergie
r	m	Empfängerabstand zur Feuerballmitte
R	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$	Universelle Gaskonstante
s_E	$N\ m^{-3}$	Spezifischer energetischer Quellterm
S_E	W	Energetischer Quellterm
S_I	$kg\ m^{-3}\ s^{-1}$	Quellterme für Komponente I
S_M	N	Impulsändernder Quellterme
s_M	$N\ m^{-3}$	Spezifischer impulsändernder Quellterme

SEP	$W\ m^{-2}$	Spezifische Ausstrahlung
\overline{SEP}	$W\ m^{-2}$	Zeitgemittelte spezifische Ausstrahlung
t	s	Zeitpunkt, Brenndauer
t_{ges}	s	Gesamte Abbrandzeit
t^n	s	Aktueller Zeitpunkt
t_{Pmax}	s	Brenndauer bis max. Strahlungsleistung
t_{rel}	s	Freisetzungsdauer Brennstoff
T	K	Temperatur
v_0	$m\ s^{-1}$	Anfangsgeschwindigkeit
v_G	$m\ s^{-1}$	Gurney-Geschwindigkeit
V	m^3	Flammen-/Feuerballvolumen Behälter-/Flüssigkeitsvolumen
w	$W\ m^{-3}$	Spezifische Leistung aus Volumenarbeit
W	W	Leistung aus Volumenarbeit
W_{TNT}	kg	Masse an TNT-Äquivalent
x	m	Empfängerabstand zur Feuerballoberfläche
x, y, z	-	Mehrere Komponenten einer Größe
\underline{x}	m	Ortsvektor
Δx	m	Gitterweite
Δy	m	Horizontaler Abstand
Y_I	1	Massanteil von Komponente I
z	1	Grad der Gitterverfeinerung
Z	1	Skalierungsfunktion für Sicherheitsabstände

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Beschreibung
α	1	Absorptionskoeffizient
Γ	$N\ m^{-2}$	Diffusivität
Γ_r	1	Vereinfachung in Wärmeflussgleichung
Δ	-	Differenz
Δ	-	Absoluter Fehler
δ	-	Relativer Fehler
ϵ	1	Emissionsgrad
ϵ_h	1	Diskretisierungsfehler
ϵ_t	$m^2\ s^{-3}$	Turbulente Dissipationsrate
μ	$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$	Dynamische Viskosität

μ_t	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	Turbulente dynamische Viskosität
ρ	kg m^{-3}	Dichte
$\bar{\rho}$	kg m^{-3}	Mittlere Gasgemischdichte
$\bar{\rho}_{T_{ad}}$	kg m^{-3}	Mittlere Gasgemischdichte bei ad. Flammentemperatur
σ	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$	Stefan-Boltzmann Konstante
σ_s	1	Streuungskoeffizient
τ_K	1	Transmissionsgrad, IR-Kamera (7-14 μm)
τ_L	1	Transmissionsgrad, gesamter Wellenlängenbereich
τ	N m^{-2}	Schubspannung
ϕ	1	Luftfeuchte
ϕ	-	Intensive Transporteigenschaft
Φ	-	Extensive Transporteigenschaft
Ψ	-	Beliebe Zielgröße für Fehlerrechnung
Ψ	-	Gitterlösung für Fehlerrechnung

Indizes

Symbol	Beschreibung
0	Startbedingungen
1,2,3	Mehrere Komponenten einer Größe
a	Außen, Umgebung
ad	Adiabatische Flammentemperatur
b	Messbrücke
Casal	Nach Casal Modell
Dose	Kraftmessdose
exp	Experimentalwert
EDM	Eddy Dissipation Modell
f	Flamme
Fass	Versuchsfass
FB	Feuerball
FL	Flamelet Modell
Gegen	Gegengewichtsfass
ges	Gesamt
i	Innen (Durchmesser)
i,j	Zählvariablen
j	3D-Raumrichtungen 1,2,3

Lager	Lagerpunkt
max	Maximalwert
min	Minimalwert
Optimum	Optimalwert
Pool	Poolfeuer
Prad	Bei max. Strahlungsleistung
rad	Strahlung
ref	Referenz
Roberts	Nach Roberts Modell
SP	Schwarzpulver
TNT	Trinitrotoluol
V	Verbrennung
Zersetz	Selbstzersetzung

Sonstige Formelzeichen

Symbol	Beschreibung
δ	Kronecker Delta
(\sim)	Grobskalige Schwankungsgröße
($'$)	Feinskalige Schwankungsgröße
($\dot{}$)	Ableitung
($\bar{}$)	Mittelwert

Abkürzungen

1D,2D,3D	Ein-, Zwei-, Dreidimensional
ADR	Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße
AO	Active Oxygen, Aktivsauerstoffgehalt
ARC	Accelerating Rate Calorimeter
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BGV	Berufsgenossenschaftliche Vorschriften
BLEVE	Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion

CFD	Computational Fluid Dynamics
CFL	Courant-Friedrichs-Lewy Zahl
CPU	Central Processing Unit, Rechenkern
DES	Detached Eddy Simulation
DGUV	Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung
DMS	Dehnungsmessstreifen
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTBP	Di-tert-butylperoxid
EDM	Eddy Dissipation Modell
EG	Europäische Gemeinschaft
FE	Finite Elemente
FD	Finite Differenzen
FV	Finite Volumen
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
HSE	Health and Safety Executive
IBC	Intermediate Bulk Container
IR	Infrarot
KV	Kontrollvolumen
LES	Large Eddy Simulation
LNG	Liquid Natural Gas
LPG	Liquid Propane Gas
OP	Organische Peroxide
PET	Polyethylenterephthalat
RANS	Reynolds Averaged Navier Stokes
RMS	Root Mean Square
SADT	Self-Accelerating Decomposition Temperature
SAS	Scale-Adaptive Simulation
SEP	Spezifische Ausstrahlung
SprengG	Sprengstoffgesetz
SprengLR	Sprengstofflagerrichtlinie
SST	Shear Stress Transport
TDU	Thermal Dose Unit
TE	Thermoelement
TNO	Niederländische Organisation für Angewandte Naturwissenschaftliche Forschung
TNT	Trinitrotoluol
TTS	Testgelände Technische Sicherheit
UN	United Nations
URANS	Instationäre RANS

Kapitel 1

Einleitung

Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen im Umgang mit gefährlichen Stoffen kann eine Verkettung ungünstiger Umstände zu Schadensereignissen führen. Bei den selbstzersetzlichen organischen Peroxiden werden solche Umstände beispielsweise durch Wärme, Schlag, Funken, Reibung oder Verunreinigungen hervorgerufen [23]. Beim Transport, der Lagerung oder aber auch bei der Herstellung, Verarbeitung, Vermischung, Förderung und beim Fortleiten dieser Stoffe können durch die genannten Einflussfaktoren Selbstzersetzungsprozesse, Brände und Explosionen entstehen. Das Abbrandverhalten organischer Peroxide wird aufgrund des sogenannten Aktivsauerstoffgehalts und der Zersetzungsenergie im Allgemeinen als heftig charakterisiert.

Da organische Peroxide als Radikalstarter bei der Polymerisation in der Kunststoffherstellung, als Härter für ungesättigte Polyesterharze oder als Vernetzer in der Gummiherstellung eingesetzt werden, sind die weltweit benötigten Mengen beträchtlich. Im wirtschaftlichen Sinne der herstellenden und verarbeitenden Firmen ist das Interesse an möglichst großen Tanks und Einzelverpackungen sowie an möglichst hohen Stoffkonzentration groß. Leider wächst auch das Gefahrenpotenzial mit diesen Anforderungen.

Mehrere Unfälle zeigten in der Vergangenheit, dass trotz bestehender hoher Sicherheitsanforderungen an Lagerung und Transport Brände und Explosionen von organischen Peroxiden mögliche Gefahrenszenarien sind. Die Ursachen können hier sehr unterschiedlich sein: Im Jahr 1992 führte die fehlerhafte Kommunikation zwischen Mitarbeitern nach Schichtwechsel zu Explosionen und Bränden, nachdem einem Reaktionsprozess Wärme hinzugeführt wurde [6]. Der ausführende Mitarbeiter ging von einem anderen Reaktionsprozess aus und handelte fehl, wodurch sich letztendlich drei Mitarbeiter verletzten. Bei einem weiteren Unfall 1993 schaltete sich beim Herunterfahren einer Anlage für Spezialharze die Peroxid-führende Katalysatorpumpe nicht ab [7]. Die durch die Pumpe entstehende Wärme führte letztlich zur Zersetzung, Explosion und zu einem Brand. Weitaus schlimmere Folgen hatte ein Brand und eine heftige Explosion von flüssigen organischen Peroxiden 2008 bei 'AT plastics', bei der neun Personen verletzt wurden [51].

Sofern menschliche oder technische Risiken minimiert sind, können sogar äußere Umwelteinflüsse zu einem Disaster führen, wie im August 2017, als Überschwemmungen infolge eines Hurrikans die 'Arkema' Anlagen überfluteten und sämtliche Stromzufuhren und

Ersatzaggregate vernichteten. Die Kühlperoxide erwärmten und zersetzten sich und verbrannten folglich heftig [73].

Letzteres, durch die stoffliche Gleichheit des in dieser Arbeit untersuchten Peroxids, bedeutendes Szenario ist die Explosion und der Brand eines mit Di-tertiär-butylperoxid gefüllten Stahlfasses während der Verarbeitung in einem Betrieb im Jahr 1998 [5]. Als Ursache wird ein nicht detektiertes kleines Feuer in der Nähe des Fasses vermutet, dass letztendlich eine Zersetzung und ein Deckelaufriss mit starkem Brand ermöglichte. Trotz aller vorhandener Sicherheitsvorkehrungen konnte auch dieses Ereignis nicht verhindert werden.

Die genannten Schadenfälle sind lediglich eine Auswahl, heben aber die Vielfalt der Ursachen für die Entstehung von Selbstzersetzungsprozessen oder Bränden von organischen Peroxiden hervor. Da keine Gefahr vollständig ausgeschlossen werden kann, ist es umso wichtiger, die Folgen eines Brandereignisses vorherzusagen und so Anlagen und Lagerstätten mit ausreichenden Sicherheitsabständen zu planen. Dabei ist in allen Fällen immer das Worst-Case-Szenario zu bewerten, das sich je nach Verpackungstyp unterscheiden kann. Für organische Peroxide in Stahlbehältern wäre dies ein Außenfeuer, für Kunststoffverpackungen beispielsweise eine langsame kontinuierlich initiierte innere Zersetzung der Substanz. Über derartige Untersuchungen sind an der BAM im Rahmen von Gefahr- bzw. Lagergruppenzuordnungen zahlreiche Szenarien untersucht worden. Poolfeuer organischer Peroxide können so hinsichtlich der Abbrandraten, Flammendimensionen und der thermischen Strahlung hinreichend genau bewertet werden. Bei der Initiierung der inneren Zersetzung eines Peroxidgemischs in einem Kunststoff-IBC (Intermediate Bulk Container) des Typs 31HA1 mit Stahlgitter trat vor einigen Jahren ein Feuerball mit explosivem Charakter auf, der sich durch wesentlich höhere Abbrandraten und damit auch durch eine höhere thermische Strahlung im Vergleich zu einem Poolfeuer auszeichnet (siehe Abb. 1.1). Auch dieses Szenario muss die Sicherheitstechnik exakt bewerten können, um Schäden an benachbarten Anlagen und vor allem an Personen im Vorfeld zu verhindern.

Feuerbälle brennbarer Flüssigkeiten werden in der Regel hinsichtlich ihres Durchmessers, ihrer Brenndauer und ihrer spezifischen Ausstrahlung mit Hilfe semi-empirischer Korrelationen beschrieben. Aus experimentellen Daten wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl Konstanten ermittelt, um die Feuerballeigenschaften lediglich als Funktion der Brennstoffmasse darzustellen [48]. Diese Modelle versagen jedoch deutlich bei der Vorhersage des Feuerballs aus Abb. 1.1. Eine realistische Sicherheitsbetrachtung auf Basis der bestehenden Modelle für flüssige Kohlenwasserstoffe ist damit nicht auf organische Peroxide übertragbar. Die Auswirkungen von Gefahrenszenarien insbesondere großer Lagerstätten oder Transportbehälter sind derzeit nicht abzuschätzen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit der experimentellen Charakterisierung von Feuerbällen organischer Peroxide aus realistischen Brandszenarien. Ziel der Versuche und Bewertungen ist die Entwicklung neuer semi-empirischer Modelle für die Charakterisierung der auftretenden Feuerbälle in Abhängigkeit von der Brennstoffmasse. Zusätzlich werden die zumeist statischen (=zeitkonstanten) Modelle zur Bewertung maximal auftretender Bestrahlungsspitzen in eine zeitabhängige Form überführt, um so für kurz auftretende Strahlungsereignisse die Bewertung nach einer thermischen Strahlungsdosis zu etablieren.



Abbildung 1.1 – Entwicklung des Feuerballs eines 900 Liter Peroxid-Gemischs nach Initiierung der inneren Zersetzung

Mit dieser Methode ist es möglich in Abhängigkeit von der Brennstoffmasse Sicherheitsabstände nach entsprechenden Grenzwerten festzulegen.

Darüber hinaus wird die Möglichkeit untersucht, Feuerbälle mittels numerischer Strömungssimulation (CFD) vorherzusagen. Eine besondere Herausforderung ist hier der Selbstzersetzungsprozess der organischen Peroxide, der für Feuerbälle flüssiger Kohlenwasserstoffe nicht modelliert werden muss. Ziel ist die Reproduktion der experimentell ermittelten Charakteristiken, um weitaus größere Ereignisse in Zukunft mittels CFD vorherzusagen, da die Anwendung ressourcen-, personal- und umweltschonender im Vergleich zu einem oder mehreren Abbrandversuchen ist.

Abschließend werden die Ergebnisse hinsichtlich ihrer Vereinbarkeit mit bestehenden nationalen und internationalen Vorschriften bewertet und entsprechende Empfehlungen für mögliche Änderungen gegeben.

Kapitel 2

Sicherheitstechnische Grundlagen

Die folgenden Abschnitte betrachten die Stoffeigenschaften der organischen Peroxide als gefährliche Güter sowie die Einteilung in Gefahrenklassen und das Lager- und Transportrecht. Des Weiteren werden das Brandverhalten sowie der bisherige Stand der Forschung beschrieben, der maßgeblich auf den Arbeiten der BAM beruht. Es folgt die Erklärung von Methoden der Gefahrenbewertung auf Grundlage des Explosionsdrucks und der thermischen Strahlung. Abschließend wird der Begriff des Feuerballs erläutert sowie dessen grundlegende Strahlungsbewertung beschrieben.

2.1 Organische Peroxide

Organische Peroxide (im Folgenden OP) sind organische Stoffe, die das bivalente -O-O-Strukturelement (Peroxidgruppe) enthalten und als Derivate des Wasserstoffperoxids, in welchem ein einzelnes oder beide Wasserstoffatome durch organische Reste ersetzt sind, angesehen werden können [2, 23, 77]. Sie bilden nach dem 'Europäischen Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße' (ADR) eine eigene Klasse 5.2 [2]. Durch ein- oder mehrfache Peroxidgruppen gelten OP als thermisch instabil [50] und neigen bei Temperaturerhöhung zu sich selbst beschleunigender exothermer Zersetzung. Die Zersetzungsgeschwindigkeit steigt dabei mit der Temperatur. Die verpackungsspezifische kritische Temperatur des beginnenden Zersetzungsprozesses wird als SADT (*engl. self-accelerating decomposition temperature*) bezeichnet. Neben Wärme gelten Verunreinigungen, Reibung und Stoß zu weiteren Ursachen für die Spaltung der Peroxidgruppe. Unter Einschluss kann die Zersetzung bestimmter OP explosionsartig verlaufen [2, 81].

Grundsätzlich ist jedes OP der Klasse 5.2 zuzuordnen, es sei denn es enthält nicht mehr als 1.0 % Aktivsauerstoff bei höchstens 1.0 % Wasserstoffperoxid oder nicht mehr als 0.5 % Aktivsauerstoff bei 1.0 - 7.0 % Wasserstoffperoxid. Der Aktivsauerstoffgehalt (AO) einer OP-Zubereitung berechnet sich dabei nach Gleichung 2.1 [2].

$$AO = \frac{16 \cdot n \cdot c_{mol}}{M_{mol}} \quad (2.1)$$

Dabei beschreibt n die Anzahl der Peroxidgruppen, c_{mol} die Konzentration und M_{mol} die molare Masse des OP in der Zubereitung. Der Aktivsauerstoffgehalt ist für die Gefährdungsbeurteilung von großer Bedeutung, da er die Deflagrationsfähigkeit erhöht und somit zu sehr hohen oberen Explosionsgrenzen bis zu 100 vol-% führt [11].

Strukturell lassen sich OP in diverse Gruppen einteilen [22, 39, 77], wobei in der vorliegenden Arbeit nur die Gruppen der Alkylhydroperoxide und die der Dialkylperoxide relevant sind. Alkylhydroperoxide sind mit RO-OH die strukturell einfachsten Derivate des Wasserstoffperoxids, bei dem ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe R ersetzt ist. Bei den Dialkylperoxiden sind mit RO-OR beide Wasserstoffatome durch Alkylketten ersetzt.

Organische Peroxide werden beispielsweise bei der Kunststoffherstellung als sogenannte Initiatoren bzw. Starter eingesetzt, wobei die durch Zerfall gebildeten Radikale die eigentliche Polymerisation auslösen. Der sich daraus ergebende hohe Bedarf an OP wird im wirtschaftlichen Interesse der Firmen in möglichst großen Einzelverpackungen bereitgestellt. Diese sind wiederum aufgrund des Gefahrenpotentials im Transportrecht reglementiert [2, 81]. In der Regel werden die Transportverpackungen auch so beim Verwender gelagert. Detaillierte Anmerkungen folgen im nächsten Abschnitt.

2.1.1 Lagerung und Transport

Aufgrund der besonderen Stoffeigenschaften gelten viele OP als explosionsfähige Stoffe, die bei der Aufbewahrung/Lagerung den Bestimmungen der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) und der DGUV Vorschrift 13 'Organische Peroxide' (bisher BGV B4) unterliegen [23]. Sind OP explosionsgefährlich im Sinne des Gesetzes über explosionsgefährliche Stoffe (SprengG), so gelten zusätzlich dessen Vorschriften (Verordnungen und Lagerrichtlinien). Die Explosionsgefährlichkeit wird durch Prüfung auf thermische Empfindlichkeit, Schlagempfindlichkeit und Reibempfindlichkeit gemäß Verordnung (EG) 440/2008 festgestellt [85].

Die Lagerung in Abhängigkeit von der Nettomasse pro Versandstück/Lagerbehälter und die Art des Behälters selbst bedarf einer Gefahr- bzw. Lagergruppenzuordnung durch die BAM. Die Einteilung in Gefahrgruppen erfolgt nach SprengLR 011 [76] in OP I bis OP IV. Für die Gefahrgruppe OP IV sind weder besondere Anforderungen an Lager und Druckentlastungseinrichtungen, noch an Sicherheitsabstände gestellt. Es muss lediglich die maximal zulässige Lagertemperatur eingehalten werden. Für die Gefahrgruppen OP I bis OP III gelten nach der DGUV Vorschrift 13 folgende Grundsätze [23]:

- Die höchstzulässige Aufbewahrungstemperatur ist einzuhalten.
- Lager sind in eingeschossiger Bauweise zu errichten.
- Sicherheitsabstände (ggf. auch Schutzabstände) sind einzuhalten.
- Druckentlastungsflächen sind ausreichend zu dimensionieren.

- Kühltruhen dürfen keine arretierenden Verschlüsse aufweisen.
- Für flüssige OP müssen ausreichend dimensionierte Auffangvolumina vorhanden sein.

Des Weiteren werden für die einzelnen Gefährgruppen Sicherheitsabstände in Abhängigkeit von der Lagermenge definiert. Für ein Lager der Gefährgruppe Ia ergibt sich beispielsweise der Sicherheitsabstand E zu einem Verwaltungs- und Sozialgebäude nach Gl. 2.2.

$$E = 0.124 \cdot A_K^{1/2} \cdot M^{1/3} \quad (2.2)$$

Dieser Zusammenhang gilt für Lagermengen M ab 100 kg, wobei E jedoch mindestens 25 m beträgt. Der korrigierte Stoffdurchsatz A_K [kg/min] folgt aus der Lagergruppenzuordnung nach SprengLR 011. Die berechneten Abstände lassen sich mit diversen geeigneten Maßnahmen verringern. Ein Vergleich der bisherigen Sicherheitsbestimmungen mit den neuen Erkenntnissen dieser Arbeit wird im letzten Kapitel durchgeführt.

Für den europäischen und internationalen Transport gelten zum Beispiel das 'Europäische Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße' [2] sowie die Richtlinien der United Nations 'Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter' [81]. Für die Klassifizierung der OP wird nach einer festgelegten Abfolge von Prüfungen zwischen den Typen A bis G unterschieden. Ein OP des Typs A wird dabei aufgrund seines Gefährdungspotentials von der Beförderung in der geprüften Verpackung ausgeschlossen. Typ G ist wiederum nicht den Bestimmungen für gefährliche Güter der Klasse 5.2 unterstellt. Die Zuordnung zu den Typen B bis F steht in unmittelbarer Beziehung zu der zulässigen Höchstmenge in einem Versandstück [2]. Prüfverfahren zur Einteilung der OP und anderer selbstzersetzlicher Stoffe erfolgen auf Basis geeigneter Untersuchungen zur Detonationsfähigkeit, Deflagrationsfähigkeit sowie zum Verhalten bei Erhitzen unter definiertem Einschluss [80], auch in der vorgesehenen Transportverpackung. Für weitere Informationen wird auf das UN-Prüfhandbuch verwiesen [80].

2.1.2 Brandszenarien

Bei der Zersetzung von organischen Peroxiden können schädliche oder entzündliche Gase entstehen, die sich je nach Substanz selbst entzünden können [50]. Entscheidend für das Abbrandverhalten sind folgende Eigenschaften:

- exotherme Zersetzungsenthalpie
- verpackungsspezifische SADT
- Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeit
- Aktivsauerstoffgehalt (siehe Gl. 2.1)

Zusammen mit der Verdampfungsenthalpie ist die exotherme Zersetzungsenthalpie maßgeblich für die Menge der zu verdampfenden Flüssigkeit verantwortlich. In einem OP-Poolfeuer liegt trotz der Strahlungsrückwirkung der Flammen der Anteil der Zersetzungsenthalpie am Erwärmungsprozess der Flüssigphase bei 30 % - 50 % (am Beispiel Di-tert-butylperoxid und tert-Butylperoxybenzoat [67]). Zusätzlich zeigten Untersuchungen an verschiedenen flüssigen OP, dass sich die Abbrandraten erhöhen, je niedriger die SADT liegt [54]. Auch der Aktivsauerstoffgehalt beeinflusst das Abbrandverhalten: Je höher der Anteil der Peroxidgruppe(n) am Gesamtmolekül, desto weniger Luftsauerstoff wird für die vollständige Verbrennung benötigt. Damit verbrennen organische Peroxide in der Regel schneller und rußärmer als vergleichbare flüssige Kohlenwasserstoffe. Aufgrund dieser besonderen Eigenschaften wird das Abbrandverhalten von OP als 'heftig' bezeichnet [2, 81].

Bei Überschreitung der SADT durch Ausfall eventuell benötigter Kühlkapazitäten oder durch ein externes Feuer sind je nach Verpackungsart und -größe verschiedene Brandszenarien möglich: Poolfeuer, Strahlflammen, Feuerbälle und Explosionen, die im Kontext dieser Arbeit wie folgt beschrieben werden:

Poolfeuer: Bei einem durch die Wärme schmelzenden Kunststoffbehälter oder bei verschütteter und entzündeter Substanz (Lache) wird von einem Poolfeuer gesprochen. Es handelt sich dabei um turbulente, nicht vorgemischte Flammen, die über einer Flüssigkeit brennen. Die aus der Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe besitzen einen sehr niedrigen Anfangsimpuls. Abgeleitet vom Poolfeuer lassen sich die Unterkategorien Lachenfeuer, Tankfeuer, Boilover-Feuer und multiple Poolfeuer bilden [62]. Für eine aufschlussreiche Erklärung der Wärmeströme in einem OP-Poolfeuer wird auf die Arbeit von Schälike [67] verwiesen.

Strahlflamme: Eine turbulente Strahlflamme entsteht beispielsweise wenn sich ein mit OP gefüllter Stahlbehälter in einem Außenfeuer befindet und durch Verdampfung der Flüssigkeit ein innerer Druckanstieg bei vergleichsweise kleiner Öffnung resultiert. Je nach Wärmeeintrag muss eine geeignete Druckentlastung mit einem passenden Öffnungsfläche-zu-Behältervolumen-Verhältnis gewährleistet sein, um Explosionen und ein Behälterbersten zu vermeiden. Im Unterschied zum Poolfeuer ist der Anfangsimpuls des brennbaren Dampfes sehr hoch. Trotz eines steigenden Behälterinnendruckes und erhöhten Austrittsgeschwindigkeiten bleiben turbulente Strahlflammen in ihrer Länge vergleichbar [26].

Feuerbälle: Prüfungen an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) haben gezeigt, dass OP unter bestimmten Voraussetzungen Feuerbälle ausbilden können. Dies ist möglich, sofern bei einer größeren Menge OP eine innere Zersetzung initiiert wird, beispielsweise bei der Prüfung eines Worst-Case-Szenarios [55]. Des Weiteren kann der kontinuierliche Wärmeeintrag eines Außenfeuers selbst bei einem Stahlbehälter mit großem Öffnungsquerschnitt zu einer explosionsartigen Ausbildung von Feuerbällen führen [9]. Feuerbälle sind durch sehr hohe Abbrandraten gekennzeichnet und wirken damit mit einer sehr hohen thermischen Strahlung [38]. Die Brennstoffdämpfe entzünden sich zu

Beginn an dem bereits mit Luft durchmischten und zündfähigen Wolkenrand. Die durch Auftriebskräfte aufsteigenden heißen Gase ziehen frische Luft in die Wolke nach bis der verbliebene Brennstoff verbrannt ist [29].

Explosionen: Ist bei einem Worst-Case-Szenario (durch zum Beispiel innere Zersetzung oder ein externes Feuer) für keine ausreichende Druckentlastung gesorgt, d.h. baut sich beispielsweise der Innendruck in einem Behälter zu stark auf, kann dies zum Bersten und einer Explosion führen. Gerade für OP kann in einem sich homogen aufheizenden Behälter von einer Wärmeexplosion ausgegangen werden [36]. Die freigesetzte Substanz verbrennt schließlich in Form eines Feuerballs. Bei einem Behälterbersten kann neben der anschließend auftretenden thermischen Strahlung auch der Explosionsdruck sowie Trümmerflug zu einer Gefahr für Personen und Gebäude in der Umgebung bedeuten.

2.1.3 Stand der Forschung

Bereits seit über 40 Jahren werden Forschungsergebnisse zu Bränden organischer Peroxide veröffentlicht. Im Jahr 1975 wurde das Abbrandverhalten und die thermische Strahlung von OP im Vergleich zu Treibstofffeuern auf Nitrocellulosebasis von der niederländischen Organisation für angewandte naturwissenschaftliche Forschung (TNO) untersucht [35]. Dabei wurden im Wesentlichen verschiedene Mengen von tert-Butylperoxybenzoat verbrannt und die gemessenen Wärmestrahlungen verglichen, um Aussagen über Sicherheitsabstände größerer Lager zu treffen. Etwas umfassendere Ergebnisse aus der Praxis wurden 1990 von T.A. Roberts et. al. veröffentlicht [65]. Verschiedene Bewertungsverfahren für OP-Feuerszenarien aus den Niederlanden und Großbritannien wurden verglichen und ein neuer Ansatz vorgestellt. Des Weiteren wird sowohl auf viele verschiedene Szenarien als auch auf die Besonderheiten von Feststoffen, Flüssigkeiten und von unterschiedlichen Behältertypen eingegangen. Neben einem normalen Abbrand wird auch die Möglichkeit eines Feuerballs diskutiert.

Die ersten umfassenden wissenschaftlichen Ergebnisse zu Poolfeuern flüssiger OP sind seit 1993 von Wehrstedt und Wandrey veröffentlicht [87]. Poolfeuer verschiedener OP wurden mit denen von gängigen flüssigen Kohlenwasserstoffen verglichen. Zusätzlich wurde der Einfluss der Poolgröße untersucht. Neben den Massenabbrandraten sind auch mittlere Flammenhöhen bestimmt worden. Die Massenabnahme der OP war dabei bis zu 200-fach höher, als bei den Vergleichssubstanzen (Vergleich von Isododecan mit Diisononanoxyperoxid). Weitere Arbeiten die sich insbesondere mit den Flammentemperaturen und der thermischen Strahlung beschäftigen, folgten von Chun [17], Mishra [53] und Schälike [67]. Massenabbrandraten, Flammenlängen, Flammentemperaturen, thermische Strahlungsbelastungen und Sicherheitsabstände wurden für ausgewählte OP bestimmt. Auch hier verweisen die Autoren auf das erhöhte Gefahrenpotential von Peroxidpoolfeuern. Weiterhin sind erstmals OP-Poolfeuer mittels numerischer Strömungsmechanik (CFD) berechnet worden. Mit Hilfe dieser Methoden konnte auch das theoretische Gefahrenpotential einer Peroxid-Jetflamme vorhergesagt werden [69].

Durch die Arbeit von Mishra und Wehrstedt sind besondere Erkenntnisse über OP-Poolfeuer veröffentlicht [54]. Die Abbrandraten verschiedener OP wurden unter Berücksichtigung der SADT, der Zersetzungsenthalpien und der Verdampfungsenthalpien verglichen. In der Folge konnte ein Zusammenhang zwischen der Massenabbrandrate und der SADT der jeweiligen Peroxide festgestellt werden. Je niedriger die SADT des Stoffes, desto höhere Abbrandraten ergeben sich bei Umgebungsbedingungen.

Weitere hervorzuhobende Ergebnisse lieferte Schälke im Rahmen seiner Dissertation [67]. Er entschlüsselte die für die höheren Abbrandraten verantwortlichen Wärmeströme in einem Di-tert-butylperoxid-Poolfeuer und verglich diese mit denen eines n-Heptan-Poolfeuers. Die für die stetige Verdampfung der Flüssigkeit erforderlichen Wärmeströme stammen demnach zu etwa 30 - 50 % aus der Zersetzung des OP. Darüber hinaus liefern die dadurch größeren Flammen eine höhere Strahlungsrückwärme auf die Flüssigkeitsoberfläche, wodurch sich die Abbrandraten abermals erhöhen.

Obwohl die Gefahren eines OP-Feuerballs theoretisch schon längst erkannt wurden, gibt es bisher keine gesicherten Kenntnisse über die wichtigsten Feuerballcharakteristiken wie Durchmesser, Höhe, Brenndauer und Flammentemperaturen. Bisherige Einschätzungen (siehe dazu T.A. Roberts et. al. [65]) beruhen auf Feuerballmodellen für flüssige Kohlenwasserstoffe, meist verflüssigtes Propan [64]. Erste quantifizierende Untersuchungen eines OP-Feuerballs wurden 2015 veröffentlicht [55]. Der aus einer initiierten inneren Zersetzung überraschend entstehende Feuerball eines tert-Butylhydroperoxid-Gemisches wurde anhand von Videoaufnahmen und Wärmestrahlungsmessungen quantifiziert. Auch eine einfache Nachbildung der Flammen mittels CFD-Simulation war möglich. Ein detaillierter Vergleich der Feuerballparameter mit denen von flüssigen Kohlenwasserstoffen sowie ein umfassender Vergleich von Experiment und Simulation blieb zunächst aus.

Zusammenfassend wurden in den vergangenen Jahrzehnten viele Mechanismen von OP-Poolfeuern entschlüsselt, sodass deren Schadwirkung recht sicher vorherzusagen ist. Diese Erkenntnisse wurden maßgeblich durch Autoren der BAM veröffentlicht [17, 18, 53, 54, 67, 87]. Über OP-Feuerbälle und deren Auswirkungen ist bislang sowohl experimentell als auch numerisch nur sehr wenig bekannt.

2.1.4 Di-tert-butylperoxid

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Charakterisierung der Feuerbälle werden hauptsächlich mit Di-tert-butylperoxid (DTBP) durchgeführt. Dieses flüssige OP wurde aufgrund der folgenden Eigenschaften gewählt:

- Mit einer SADT von 80 °C - 85 °C [47, 79] sind Lagerung, Transport und Handling ohne Kühlung möglich.
- Nach UN Handbuch [81] ist DTBP ein OP des Typs E und darf nach Verpackungsanweisung P520 mit der Verpackungsmethode OP8 in Stahlfässern mit bis zu 225 Litern befördert werden [82].

- Zu DTBP Pool- und Jetflammen sind bereits mehrere wissenschaftliche Arbeiten veröffentlicht [17, 18, 67, 69, 74, 87].
- Zur DTBP Verbrennung wurden bereits aufwendige Reaktionskinetiken entwickelt, mit denen die Verbrennung in CFD-Berechnungen modelliert werden kann [68, 71].
- Bei Prüfungen von DTBP-Stahlbehältern nach SprengLR 011 traten bereits früher an der BAM Feuerbälle auf.

Mit seiner recht hohen SADT ist DTBP stabil im Umgang bei Umgebungsbedingungen. Nach den UN Prüfkriterien [80] ist es nicht detonationsfähig und nur teilweise langsam deflagrationsfähig. Außerdem zeigt DTBP nur ein geringes Schadensbild bei der Erhitzung unter definiertem Einschluss (Dutch Pressure Vessel Test). Die physikalisch-chemischen Eigenschaften sind in Tab. 2.1 zusammengefasst.

Besonders interessant für die numerischen Simulationen sind die chemischen Zersetzungs- und Verbrennungskinetiken, die in Kooperation mit einem Projekt über multiple Feuer entwickelt wurden [68]. Dabei wurden verschiedene Zersetzungsmechanismen herausgearbeitet und die Modellierung mittels Messung der laminaren Flammengeschwindigkeiten validiert [71]. Als Hauptprodukte des Zersetzungsprozesses entstehen die beiden leicht brennbaren Gase Aceton und Ethan. Dabei werden über die Spaltung der Peroxidgruppe zunächst zwei Radikale gebildet, bei denen sich jeweils das freie Valenzelektron des Sauerstoffs mit dem benachbarten Kohlenstoff verbindet und Aceton entsteht. Die damit frei werdenden Methylradikale vereinigen sich zu Ethan. Durchgeführte CFD-Simulationen unter Verwendung der Reaktionsmechanismen zeigten gute Übereinstimmungen mit den Ergebnissen kleiner DTBP-Poolfeuer [68].

Tabelle 2.1 – Physikalisch-chemische Eigenschaften von Di-tert-butylperoxid [11, 17, 54, 79]

Eigenschaft	Wert
Farbe	Klar, hellgelb
Dichte bei 20 °C	0.79 g/cm ³
Molare Masse	146.23 g/mol
Siedepunkt	110 °C
SADT	80 °C / 85 °C
AO-Gehalt	10.94 %
Zersetzungsenthalpie $\Delta h_{Zersetz}$	1365 J/g
Verbrennungsenthalpie Δh_V	36000 J/g

2.2 Methoden der Gefahrenbewertung

In diesem Abschnitt werden Kriterien festgelegt, nach denen sich Sicherheitsabstände von OP-Feuerbällen berechnen. Dabei sind Grenzwerte für auftretende Explosionsüberdrücke sowie für die thermische Strahlung zu berücksichtigen. Die Gefahren einer möglichen Toxizität werden in dieser Arbeit nicht betrachtet.

2.2.1 Kriterium: Explosionsüberdruck

Der Explosionsüberdruck kann über Modellbildung abgeschätzt aber auch gemessen werden. Letzteres ist die sichere Methode, um möglichst viele Fehler durch nur vermeintlich korrekte Annahmen zu eliminieren. Dabei wird in einer bestimmten Entfernung zur Explosion eine Druckwelle vermessen und diese dann mit Hilfe geeigneter Modelle an weiteren Orten vorhergesagt. Ein anerkanntes Berechnungsmodell ist die des TNT-Äquivalents (Trinitrotoluol). Es besagt, dass die Druckwelle der Explosion eines beliebigen Stoffes in einem Äquivalenz einer TNT-Explosion wiedergegeben werden kann [13]. Da der Zusammenhang zwischen dem Explosionsüberdruck von TNT mit der Entfernung hinreichend genau bestimmt wurde, kann somit der Überdruck für andere Explosionen abgeschätzt werden. Dass dieser Ansatz auf andere Stoffe bei guter Vorhersage der Druckverläufe angewendet werden kann, ist bekannt [32].

Bei einer Messung in der Entfernung d zum Explosionsort wird der maximale Überdruck p_s gemessen. Nach der Abb. 2.1 ergibt sich durch den Überdruck eine skalierte Entfernung d_n . Mit Hilfe der Gl. 2.3 wird das für die Druckwirkung verantwortliche TNT-Äquivalent W_{TNT} berechnet [14].

$$W_{TNT} = \left(\frac{d}{d_n} \right)^3 \quad (2.3)$$

Mit Kenntnis des TNT-Äquivalents wird nun über den Verlauf des Graphen in Abb. 2.1 für beliebige d ein entsprechendes d_n nach Gl. 2.4 berechnet, mit dem der Überdruck abgelesen werden kann. Ziel eines Versuchs ist ein d - P_s -Graph bei dem kritische Druckwerte als Basis zur Bestimmung von Sicherheitsabständen dienen.

$$d_n = \frac{d}{W_{TNT}^{1/3}} \quad (2.4)$$

Ein für Personen kritischer Wert in Gebäuden wird durch das Bersten von Fensterscheiben mit 3.5 kPa bis 7 kPa Überdruck erreicht [15]. Als Durchschnitt kann daher mit 5 kPa oder 0.05 bar gerechnet werden. Für eine freistehende Person wird unter Vernachlässigung von Trümmerflug (Ausschlusskriterium bei der Behälterprüfung der OP) ein Grenzwert von 21 kPa oder 0.21 bar festgelegt, bei dem die Druckwelle eine Person bereits zu Boden werfen kann [13].

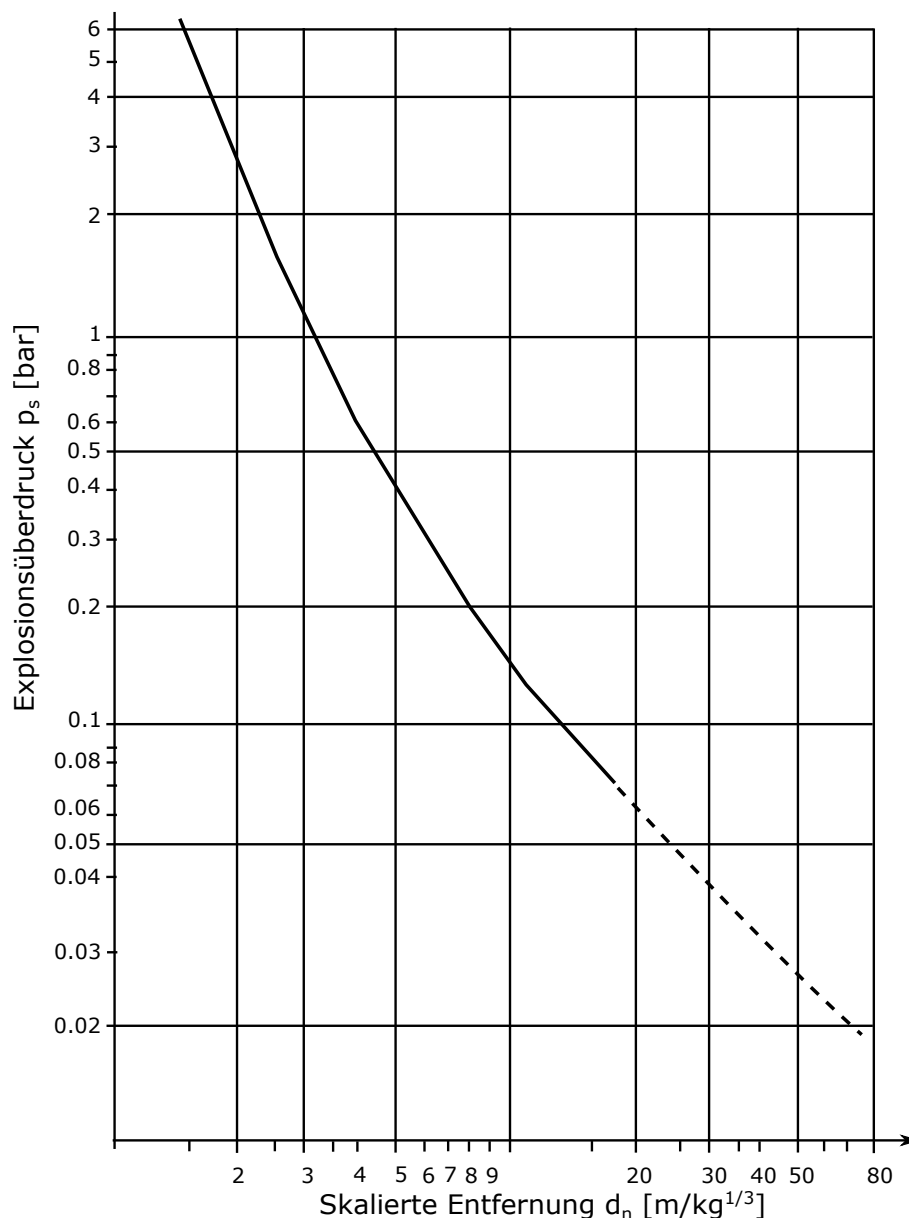


Abbildung 2.1 – Beziehung zwischen maximalem Überdruck zur skalierten Entfernung nach der TNT-Äquivalenzmethode. (angepasst nach [14])

2.2.2 Kriterium: Thermische Strahlung

Auch für die thermische Strahlung existieren Grenzwerte, die je nach Situation nicht überschritten werden sollten. Insbesondere gilt dies zur Vermeidung von Personenschäden oder Schäden an anderen Anlagen, welche ein weiteres Gefahrenszenario auslösen können. Generell ist bei thermischer Strahlung eine Dauerbelastung durch langanhaltende Feuer von kurzen Brandereignissen, wie zum Beispiel Feuerbällen, zu unterscheiden. Die menschliche Haut ist in der Lage hohen Strahlungsintensitäten für sehr kurze Zeiten ausgesetzt zu sein. Erst bei Überschreiten einer gewissen Dauer und der damit verbundenen Aufnahme einer gewissen Wärmemenge wird ein Schmerzlevel erreicht. Bei Dauerbeanspruchungen

ergibt sich das Schmerzniveau bei deutlich niedrigeren Strahlungsintensitäten. Verschiedene Grenzwerte aus diversen Quellen sind in [63] zusammengestellt.

Dauerhafte thermische Strahlung

Nach [63] ist ab 60 Sekunden Bestrahlungsdauer ein Grenzwert für eine Dauerbelastung von 1.58 kW/m^2 anzunehmen. Dies ist ein niedriger Wert, der nur knapp oberhalb der ungefähren Sonneneinstrahlung von 1.2 kW/m^2 liegt. Die einfallende Strahlungswärme führt zur Erhöhung der Hauttemperatur. Die Haut ist wiederum in der Lage die Wärme durch Wärmeleitung und Konvektion soweit abzuführen, dass ein Schmerzempfinden vermieden wird. Beim Grenzwert von 1.58 kW/m^2 liegt die Gleichgewichtstemperatur nach 60 Sekunden an der Grenze des Schmerzempfindens.

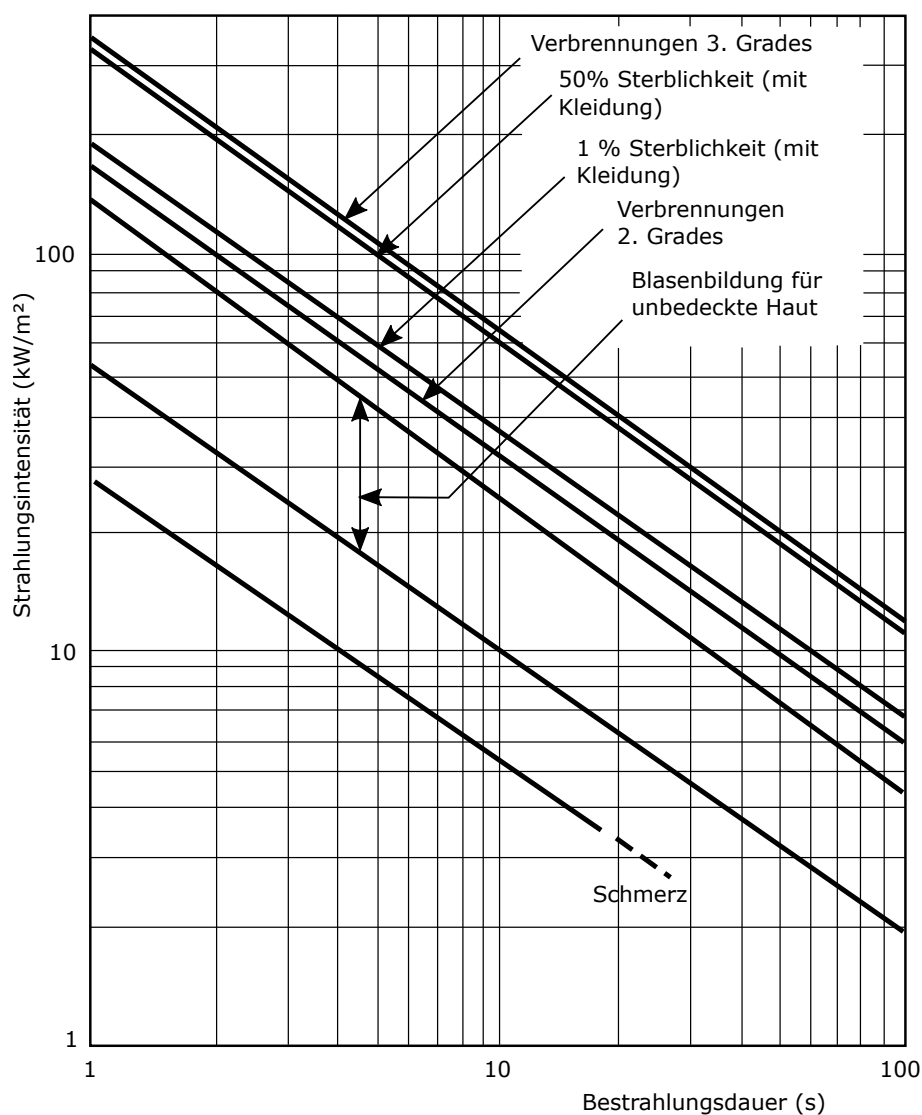


Abbildung 2.2 – Beziehung zwischen Strahlungsintensität, Schadenlevel und Bestrahlungsdauer (angepasst nach [15])

Kurzzeitige thermische Strahlung

Bei höheren einfallenden Strahlungswärmeströmen liegt die stationäre Hauttemperatur oberhalb eines erträglichen Limits. Der Schmerz tritt demnach schon nach kurzer Zeit ein. Eine Bewertung für ein zeitlich begrenzt auftretendes Ereignis kann beispielsweise nach Abb. 2.2 vorgenommen werden. Diese zeigt den Zusammenhang zwischen Strahlungsdauer, Schmerzlevel und zugehöriger Strahlungsintensität. Alternativ kann ein ähnliches Kriterium, die Strahlungsdosis Do verwendet werden [43, 63]:

$$Do = \int_0^t I^{4/3} dt \quad (2.5)$$

Dabei werden die Strahlungsintensität I in kW/m^2 und die Bestrahlungsdauer t in s eingesetzt. Die Einheit wird als Thermal Dose Unit bezeichnet, wobei $1 \text{ TDU} = 1 (\text{kW/m}^2)^{4/3} \text{ s}$. Das Schmerzlevel ist nach [43] bereits bei etwa 92 TDU erreicht.

Die in dieser Arbeit charakterisierten Feuerbälle sind von kurzer Dauer mit Abbrandzeiten unterhalb von 6 Sekunden. Eine sicherheitstechnische Anwendung der Kriterien für kurzzeitige thermische Strahlung ist daher sinnvoll.

2.3 Feuerbälle

2.3.1 Definition und Grundlagen

Der Begriff Feuerball beschreibt im Allgemeinen eine sich entzündende und brennende Wolke eines brennbaren Gases. Feuerbälle können in ihrem Charakter von der turbulenten Deflagration eines vorgemischten Brennstoff/Luft-Gemischs bis hin zu einer reinen Brennstoffwolke variieren, die an ihren Rändern als turbulente Diffusionsflamme zu brennen beginnt [38]. Dabei steigen heiße Gase aufgrund des Auftriebs auf und ziehen frische Umgebungsluft nach. Die weitere Vermischung mit dem Brennstoff ermöglicht den fortlaufenden Abbrand [29]. Durch die stetige Umverteilung der Luft entsteht eine typische Pilzform.

Im Allgemeinen verbrennt die größte Menge an Brennstoff innerhalb weniger Sekunden. Freigesetzte Energien werden hauptsächlich in Form von Wärmestrahlung emittiert. Im Gegensatz dazu sind die Effekte durch Überdruck klein oder vernachlässigbar [38]. Die sehr hohen Massenabbrandraten sind durch die großen Oberflächen der Brennstoffwolken zu begründen, die maßgeblich für die Vermischung mit Frischluft und damit für den Verbrauch des Brennstoffes verantwortlich sind.

Die Entstehung einer zündfähigen Gaswolke erfolgt auf Basis unterschiedlichster Szenarien. Zum einen können sich durch unfallartige Freisetzungen kryogener Flüssigkeiten mittels hoher Verdampfungsraten Brennstoffwolken bilden, wie beispielsweise beim Austritt von LNG (Liquid Natural Gas) auf eine Wasseroberfläche [28]. Zum anderen sind Unfälle als Folge eines BLEVE's (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion) typisch. Dabei heizt sich ein mit flüssigen Kohlenwasserstoffen gefüllter unter hohem Druck stehender Behälter durch ein Schadenfeuer so weit auf, dass die Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffes unter

atmosphärischen Bedingungen deutlich überschritten wird. Durch steigende Temperaturen und steigenden Innendrücker kommt es zum Behälterversagen, einem Druckabfall sowie zu explosionsartiger Verdampfung der Flüssigkeit. Diese bildet mit der Luft ein zündfähiges Gemisch, das bei Entzündung als Feuerball verbrennt. Detaillierte Informationen zu BLEVE's sind den Veröffentlichungen von Eckhoff [27] und Abbasi [1] zu entnehmen. Ein für ein organisches Peroxid relevantes Szenario beruht eher auf Wärmeexplosionen oder schlagartigen Selbstzersetzungsprozessen in Lager- oder Transportbehältern, die auch unter bestimmten Bedingungen in eine Deflagration bzw. Detonation übergehen können [86].

Nach Roberts durchläuft die Verbrennung eines Kohlenwasserstoff-Feuerballs (zumeist als Folge eines BLEVE) typischerweise drei Phasen [64]. Beginnend mit der schnellen Durchmischung von Brennstoff und Luft sowie der damit verbundenen schnellen Verbrennung wächst die Größe des Feuerballs rapide. Dieser Prozess wird durch den Anfangsimpuls der Gas- bzw. Brennstofffreisetzung dominiert. In der nächsten Phase verbrennt der verbliebene Brennstoff mit dem Luftsauerstoff, der maßgeblich über Auftriebseffekte eingetragen wird. Die letzte Phase beschreibt den Abkühlvorgang, da der Großteil an Brennstoff bereits verbrannt ist. Die Temperaturabnahme ist dabei maßgeblich vom auftriebsinduzierten Luftentrainment abhängig.

Weiterhin werden durch Roberts zahlreiche wichtige Erkenntnisse zu Feuerbällen flüssiger Kohlenwasserstoffe zusammengefasst, die eine hohe Relevanz zur späteren Strahlungsbewertung besitzen. Besonders bedeutsam sind die Zusammenhänge zwischen Dampfdruck des Brennstoffes bei Freisetzung und den Feuerballeigenschaften. Dieser beeinflusst maßgeblich die erste Feuerballphase, also die initiale Verdampfung und Durchmischung. Untersuchungen zeigten zunächst, dass höhere Dampfdrücke natürlicherweise zu höheren Verdampfungsraten beim BLEVE führten. Dies führt bedingt durch die großen Brennstoffwolken und hohen Mischraten zu einer kürzeren Brenndauer, zu höherer thermischer Strahlung (Maximalwert) sowie insgesamt zu einem höheren Wirkungsgrad der emittierten Wärmestrahlung. Ein Feuerball als Folge eines BLEVE verbrennt demnach in einem größeren Volumen, in kürzerer Zeit sowie mit erhöhter thermischer Strahlung im Vergleich zu anderen Freisetzungsszenarien.

2.3.2 Methoden der allgemeinen Strahlungsbewertung

Zur Strahlungsbewertung von Feuerbällen sind Parameter wie Flammentemperaturen, Feuerballformen und -größen sowie die Höhe über dem Boden und die Abbrandzeit erforderlich. Nach dem Solid-Flame-Modell [57, 66] kann eine Flamme als festes Objekt mit einer spezifischen Ausstrahlung normal zur Oberfläche angesehen werden. Die Bestrahlungsstärke I in einer bestimmten Entfernung Δy zum Feuer wird nach Gl. 2.6 mit Hilfe der spezifischen Ausstrahlung SEP , der Einstrahlzahl F_v sowie dem Transmissionsgrad der Luft τ_L berechnet. Der Absorptionskoeffizient der rezipierenden Fläche wird mit der Begründung eines idealen Empfängers vernachlässigt.

$$I(\Delta y) = SEP \cdot F_v(\Delta y) \cdot \tau_L(\Delta y) \quad (2.6)$$

Die SEP ist dabei über die Flammentemperatur T_f , die Außentemperatur T_a , den Emissionsgrad der Flamme ϵ sowie die Stefan-Boltzmann-Konstante $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ nach Gl. 2.7 zu berechnen [14].

$$SEP = \epsilon \cdot \sigma \cdot (T_f^4 - T_a^4) \quad (2.7)$$

In den meisten Fällen werden in der Literatur Richtwerte für die SEP für flüssige Kohlenwasserstoffe angegeben [15] oder auf die Punkt-Quellen-Methode verwiesen [66]. Demnach wird die zeitgemittelte \overline{SEP} über die spezifische Verbrennungsenthalpie Δh_V , dem Strahlungswirkungsgrad f_{rad} sowie unter Verwendung von semi-empirischen Korrelationen für Feuerballdurchmesser D und Brenndauer t berechnet.

$$\overline{SEP} = \frac{f_{rad} \cdot M \cdot \Delta h_V}{\pi \cdot D^2 \cdot t} \quad (2.8)$$

Die Punkt-Quellen-Methode nach Gl. 2.8 nimmt eine gleichmäßige Strahlung in alle Raumrichtungen an. Werte für f_{rad} variieren je nach Literatur stark im Bereich 0.13 – 0.40 [14].

Die verbliebenen Größen Feuerballdurchmesser D , Brenndauer t und Höhe H werden mittels semi-empirischer Korrelationen berechnet, welche von der Brennstoffmasse M sowie von stoff- und methodenabhängigen Konstanten abhängen.

$$D = a \cdot M^b \quad (2.9)$$

$$t = c \cdot M^d \quad (2.10)$$

$$H = e \cdot D \quad (2.11)$$

Die in den Gleichungen 2.9, 2.10 und 2.11 enthaltenen Konstanten a, b, c, d und e wurden auf Basis experimenteller Daten vielfach bestimmt [14, 48]. In der Tabelle 2.2 sind einige der Korrelationen aufgeführt, wodurch sich die Variationsbreite verdeutlicht. Besonders hervorzuheben sind die vielfach verwendeten Korrelationen nach A.F. Roberts [64] und

Tabelle 2.2 – Zusammenfassung einiger semi-empirischer Korrelationen zu Feuerbällen von flüssigen Kohlenwasserstoffen

Durchmesser D	Brenndauer t	Material	Autoren/Quelle
$6.36 \cdot M^{0.325}$	$2.57 \cdot M^{0.167}$	Kohlenwasserstoffe	Fay und Lewis (1977) [48]
$5.8 \cdot M^{1/3}$	$0.45 \cdot M^{1/3}$	Kohlenwasserstoffe	A.F. Roberts (1982) [64]
$6.48 \cdot M^{0.325}$	$0.852 \cdot M^{0.26}$	LPG	Pietersen (1985) [48]
$5.32 \cdot M^{0.33}$	$1.36 \cdot M^{0.177}$	Dieselmotoren	Dorofeev et. al. (1995) [25]
$4.47 \cdot M^{0.34}$	$1.32 \cdot M^{0.186}$	Benzin	Dorofeev et. al. (1995) [25]
$6.14 \cdot M^{0.325}$	$0.41 \cdot M^{0.340}$	Kohlenwasserstoffe	Casal et. al. (2002) [14]

die aus vielen Datensätzen als Optimum ermittelten Gleichungen nach Casal [14]. Die Feuerballhöhe wird bei Casal mit $H = 0.75 \cdot D$ angegeben. Bei sämtlichen Berechnungen wird immer von einer idealen Kugelform des Feuerballs ausgegangen.

Die geometrische Einstrahlzahl F_v beschreibt zweidimensional vereinfacht nach Abb. 2.3 das Verhältnis der Feuerballoberfläche zu einer Kugeloberfläche mit dem Radius r an einem beliebigen Punkt und wird nach Gl. 2.12 berechnet.

$$F_v = \frac{D^2}{(2r)^2} = \frac{D^2}{4 \cdot (H^2 + \Delta y^2)} \quad (2.12)$$

Mit dem Transmissionsgrad τ_L wird der Strahlungsverlust auf der Strecke x (siehe Abb. 2.3) vom Feuer zum Empfänger in der Atmosphäre vor allem durch molekulare Absorption von Wasserdampf aber auch durch Kohlenstoffdioxid und Streuung bestimmt [70]. Im integralen Spektralbereich kann unter Kenntnis des partiellen Wasserdampfdruckes p_W ein Zusammenhang nach Gl. 2.13 verwendet werden [14]. p_W wiederum ist abhängig von der Außentemperatur und der Luftfeuchte.

$$\tau_L = 2.02 \cdot (p_W \cdot x)^{-0.09} \quad (2.13)$$

Mit Hilfe der in diesem Abschnitt erläuterten Methoden, lassen sich Bestrahlungsstärken an beliebigen Orten vorhersagen und nachfolgend Grenzwerte aus Kapitel 2.2.2 anwenden. Der hohe geometrische und zeitliche Einfluss auf die Strahlungsbewertung wird durch die Zusammenhänge $I \propto D^2$, $I \propto 1/H^2$ und $Do \propto t$ deutlich. Eine realistische Vorhersage der Strahlungseigenschaften für OP Feuerbälle muss damit auf speziell entwickelte Korrelationen basieren. In Hinblick auf die breite Variation der Gleichungen in Tab. 2.2 kann für OP nicht einfach die Korrelation auf Propan-Basis nach A.F. Roberts verwendet werden,

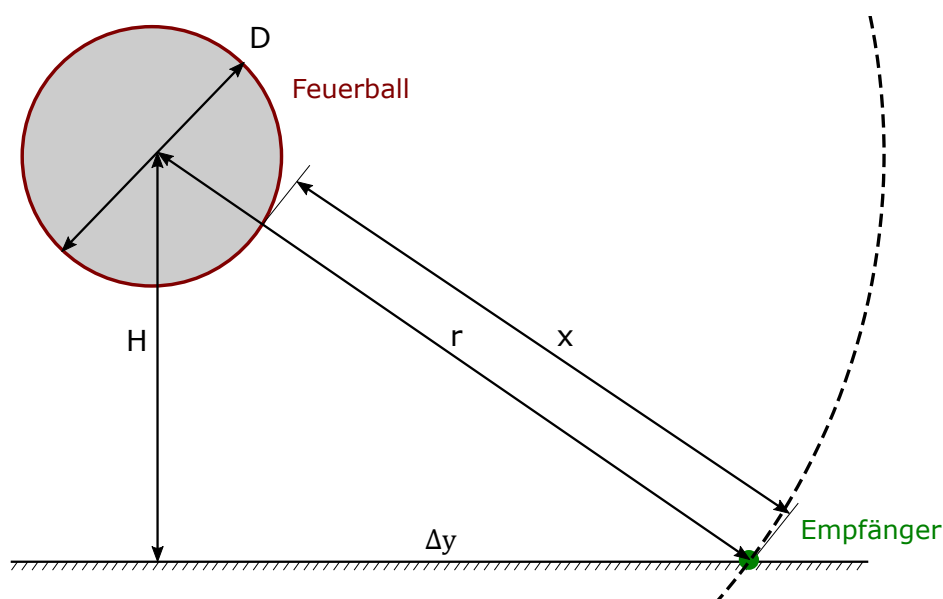


Abbildung 2.3 – Geometrische Verhältnisse bei der Bestimmung der Einstrahlzahl eines idealen Feuerballs

wie vom Health and Safety Executive vorgeschlagen [40].

Des Weiteren sind die bestehenden Modelle stationär, nehmen also konstante Strahlungseigenschaften für die gesamte Brenndauer an. Eine Bewertung der Dosis, bei der die Bestrahlungsstärke überproportional eingeht, kann also nicht zuverlässig erfolgen. Selbst erste instationäre Modelle, welche den Feuerballdurchmesser mit der Zeit variieren [49], gehen von einer konstanten SEP aus und sind so nur bedingt zur Strahlungsbewertung geeignet.

Kapitel 3

Experimentelle Grundlagen und Methoden

Die Feuerbälle organischer Peroxide werden auf Grundlage realistischer Brandszenarien in Großversuchen erzeugt. Ursprung jedes Versuchs ist dabei ein zu etwa 90 % mit DTBP befülltes etwa 220 Liter fassendes Stahlfass, das einem Außenfeuer ausgesetzt wird. Variiert werden die Befeuungsarten und Fasstypen und damit der Wärmeeintrag zur Erzeugung unterschiedlicher Szenarien. In der Regel erfolgt zunächst die Öffnung des Fasses aufgrund eines steigenden Innendrucks. Nach einer Abfolge verschiedener Abbrandphasen kommt es schließlich zur Ausbildung ein- oder mehrfacher Feuerbälle.

Zur Charakterisierung kleiner Feuerbälle werden definierte Mengen DTBP mit einer Treibladung aus einem Mörser geschossen und entzündet. Dies ermöglicht einen reproduzierbaren Vergleich mit dem ausgewählten flüssigen Kohlenwasserstoff n-Heptan. Anhand dieser Versuche können Zusammenhänge zwischen den einfachen Verbrennungsreaktionen, der Heizwerte und der Feuerballeigenschaften näher betrachtet werden.

Vor der Beschreibung der Versuchsaufbauten und Messreihen werden einleitend die verwendeten Messinstrumente und Auswertemethoden erläutert. Weiterhin wird detailliert auf die Messunsicherheiten eingegangen.

3.1 Messinstrumente

3.1.1 Wärmebildkamera

Das Prinzip der Wärmebildtechnik oder Infrarot (IR)-Thermografie beruht auf dem physikalischen Phänomen, dass jeder Körper mit einer Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunktes elektromagnetische Strahlung emittiert [84]. Zwischen der Oberflächentemperatur eines Körpers und der Intensität und spektralen Zusammensetzung der ausgesandten Strahlung besteht ein eindeutiger Zusammenhang. Mit Hilfe einer Optik und einer Vielzahl von IR-Empfängern lässt sich ein Bild erzeugen.

Tabelle 3.1 – Übersicht über die verwendeten Wärmebildkameras [31, 42]

Modell	InfraTec VarioCAM HD	FLIR SC7300L
Detektor	ungekühlt, 1024x768	gekühlt, 320x256
Wellenlängenbereich	7.5 μm - 14 μm	7.7 μm - 9.3 μm
Temperaturbereich	-40 °C - 2000 °C	bis 1500 °C
Aufnahme	30 Hz	50 Hz
Blickfeld	32.2° x 24.6°	22° x 17°
Entfernung	70 m - 100 m	200 m

Die hier verwendeten Wärmebildkameras sind für den langwelligen Infrarotbereich (7.0 μm - 14.0 μm) vorgesehen, der normalerweise vor allem für Temperaturen im Bereich um $T = 300$ K optimal ist. Nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz verändert sich die Lage des Ausstrahlungsmaximums bei steigenden Temperaturen zu kleineren Wellenlängen [70]. Dennoch sind moderne Kameras in der Lage auch höhere Temperaturen bis 2273 K zu messen [42]. Vorteilhaft gegenüber Kameras kleinerer Wellenlängen ist das Verhältnis von Auflösung zu Anschaffungspreis sowie ein nahezu konstant hohes Transmissionsfenster zwischen 7.5 μm und 14.0 μm [70].

Für die unterschiedlichen Versuche finden zwei verschiedene Kameras Anwendung. Bei Versuchen an der BAM wurde die ungekühlte VarioCAM HD der Firma InfraTec mit einer Auflösung von 1024x768 Pixeln im Wellenlängenbereich von 7.5 μm - 14.0 μm verwendet. Für drei auswärtige Versuche in Nanjing, China, stand das gekühlte Modell SC7300L der Marke FLIR mit einer Auflösung von 320x256 Pixeln im Wellenlängenbereich von 7.7 μm - 9.3 μm zur Verfügung. Jedes Pixel besteht als ein sogenanntes Bolometer aus einer Absorber- und einer Sensorschicht. Bei einfallender elektromagnetischer Strahlung erwärmen sich beide Schichten, was eine Änderung des elektrischen Widerstandes der Sensorschicht hervorruft. Eine gekühlte Kamera bewirkt ein schnelleres Abkühlen der Schichten, wodurch sich die zeitliche Auflösung der Aufnahmen verbessern lässt. Die Parameter beider Kameras sind in Tab. 3.1 zusammengefasst.

Mit Hilfe der Infrarotaufnahmen werden sowohl die Feuerballtemperaturen, als auch die Form, Größen und Aufstiegshöhen bestimmt. Diese Parameter sind essentiell zur Bewertung der thermischen Strahlung nach Kapitel 2.3.2.

3.1.2 Radiometer

Zur Messung der Bestrahlungsstärken in verschiedenen Abständen zum Feuer finden unterschiedliche Radiometer-Typen Anwendung, die sich in ihrem Leistungsvermögen unterscheiden. Für die Messungen an der BAM kommen NIKKOHM LP111S für kleinere Bestrahlungsstärken, d.h. für größere Entfernungen zum Einsatz. Bei den Versuchen in Nanjing, China, wurden Vatell HFM-7E/H mit Temperaturkompensation in geringeren Abständen (15 - 40 m) aufgestellt. Das Funktionsprinzip beider Sensoren basiert auf Temperaturmessungen innerhalb von dünnen Schichten (Dünnschicht-Thermosäulen). Die

Tabelle 3.2 – Übersicht über die verwendeten Radiometer [58, 83]

Modell	NIKKOHM LP111S	Vatell HFM-7E/H
Temperaturkompensation	-	ja
Wellenlängenbereich	0.2 μm - 20 μm	keine Angabe
Intensitätsbereich	bis 12 kW/m ²	bis > 200 kW/m ²
Zeitkonstante	45 ms	0.3 ms
Entfernung	40 m - 170 m	15 m, 20 m, ..., 40 m

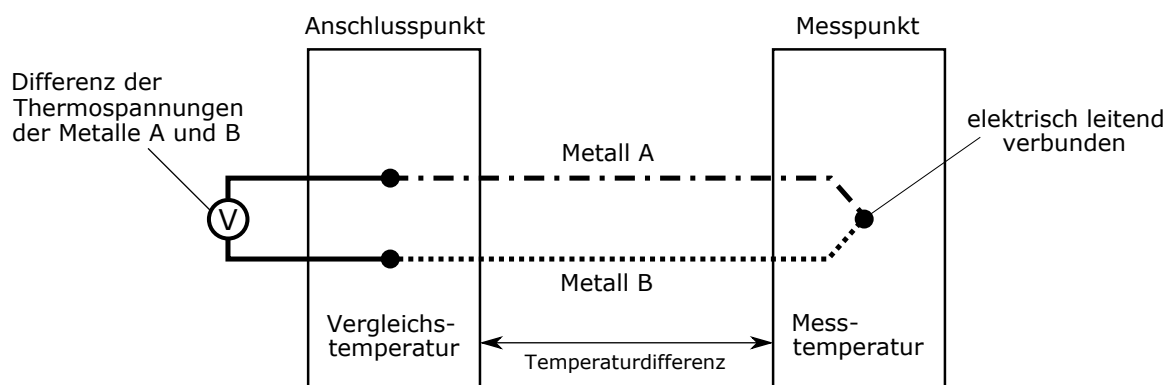
Temperaturunterschiede sind nach anfänglicher Kalibrierung in einen Wärmestrom bzw. in eine Bestrahlungsstärke überführbar. Tabelle 3.2 fasst die unterschiedlichen Eigenschaften beider Sensortypen zusammen.

Die Vatell Sensoren zeichnen sich insbesondere durch ihre sehr geringe Zeitkonstante und ihre Fähigkeit aus, sehr hohe Bestrahlungsstärken zu messen. Der Einsatz erfolgt daher bei der Aufnahme größter Feuerbälle in sehr geringen Abständen zum Feuer. Diese Messungen sind für die Validierung der thermischen Strahlungsvorhersage durch die Wärmebildkamera und den in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Methoden bedeutsam. Die Bestrahlungsstärken in diskreten Entfernungen über den gesamten relevanten Wellenlängenbereich dienen als Vergleich mit den Vorhersagen aus den IR-Aufnahmen und den geometrischen Bewertungsmodellen nach Kap. 2.3.2.

3.1.3 Thermoelemente

Mit Hilfe mehrerer Thermoelemente werden die Temperaturen im Versuchsfass in einem Raster in der Nähe des Fassrands aufgezeichnet. Sie geben dabei Auskunft über Aufheizraten und Flüssigkeitsstand während des später offenen Abbrandes. Damit lassen sich auch die im Feuerball umgesetzten Brennstoffmassen abschätzen.

Die verwendeten Thermoelemente entsprechen dem Typ K, einer NiCr/Ni-Metallpaarung und sind für Temperaturen von -200 °C bis 800 °C geeignet. Ihre Messung basiert nach Abb. 3.1 auf den von Seebeck im Jahr 1821 entdeckten thermoelektrischen Effekt, nachdem

**Abbildung 3.1** – Schematische Darstellung eines Thermoelements

zwei verbundene Drähte unterschiedlicher Werkstoffe an den freien Enden eine elektrische Spannung bilden, sofern sich die Temperatur des verbundenen und der offenen Punkte voneinander unterscheiden. Die Abhängigkeit von Spannung und Temperatur kann dabei in bestimmten Bereichen (Messbereich) als linear angesehen werden. Die Thermospannungen liegen bei einer NiCr/Ni - Metallpaarung im Bereich von 0 bis 50 mV.

Um die Ansprechzeiten der Thermoelemente gering zu halten, wird der Querschnitt mit 1.5 mm möglichst klein aber dennoch robust gewählt. Im Bereich eines direkten Wärmeübergangs und dem Übergang durch strömende Luft variieren die Ansprechzeiten zwischen 130 ms und 1100 ms bei isolierter (ummantelter) Messstelle. Aufgrund der recht hohen Zeiten bei strömender Luft eignen sich die Thermoelemente nicht zur Vermessung besonders schneller Flammenereignisse wie Feuerbälle.

3.1.4 Kraftmessdose

Der Einsatz einer Kraftmessdose dient der Messung des Fassgewichts. Das Prinzip der verwendeten Kraftdose beruht auf einer Widerstandsänderung der verbauten Dehnungsmessstreifen (DMS). Durch eine aufgeprägte Last erfolgt eine minimale, nicht sichtbare Längenänderung des DMS und damit eine Änderung des elektrischen Widerstands, die so klein ist, dass sie durch eine Wheatstone'sche Vollbrücke verstärkt wird.

Der Zusammenhang zwischen Kraft- und Längenänderung des DMS, sowie zwischen Längenänderung und Brückenspannung ist jeweils näherungsweise linear, sodass sich Kraft F und Brückenspannung U_b ebenfalls linear verhalten. Durch eine Zweipunktkalibrierung kann der von der Kraftmessdose abhängige Faktor C_{Dose} bestimmt werden.

$$F = C_{Dose} \cdot U_b \quad (3.1)$$

Für die Versuche wird ein Präzisions-Zug-Druck-Kraftsensor der Firma Burster für einen Messbereich von 0 kN bis 5 kN verwendet. Eine Speisespannung von 10 V ergibt eine Massenaufösung von etwa 0.32 N/ μ V bzw. 33 g/ μ V [12]. Die Messgenauigkeit wird mit 0.1 % vom Endwert angegeben.

3.2 Auswertemethoden

Dieser Abschnitt beschreibt detailliert den Einsatz der o.g. Messinstrumente sowie die Auswertemethoden zur Ermittlung relevanter Versuchs- und Feuerballparameter.

3.2.1 Bestimmung der Aufheizrate

Um die Aufheizrate des Peroxids bei verschiedenen Brandszenarien zu bestimmen, werden zwischen 3 und 15 Thermoelemente im Fass angeordnet. Diese sind zur gleichzeitigen Detektion der während des Versuchs sinkenden Flüssigkeitssäule linear im Randbereich angeordnet (siehe Abb. 3.2). Die Anordnung auf verschiedenen Höhen ermöglicht die

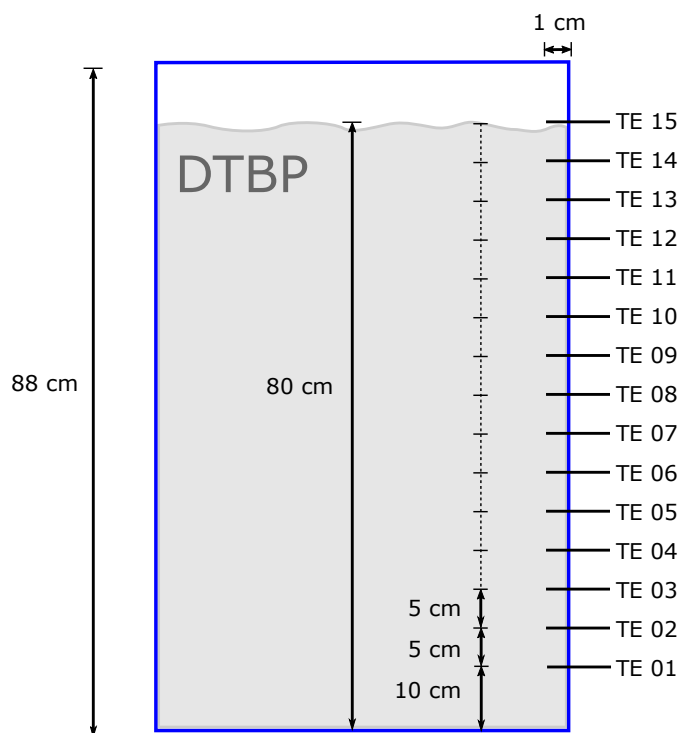


Abbildung 3.2 – Anordnung von 15 Thermoelementen (TE) im DTBP-Stahlfass

Bestimmung einer homogenen Aufheizrate. Der Zeitraum der Bewertung endet mit dem Öffnen des Fassdeckels, da das Aufheizen dann durch die Wärmestrahlung und Wärmeleitung der im Fass brennenden Substanz unterstützt wird.

Abbildung 3.3 zeigt beispielhaft ein Versuchsergebnis mit 15 Thermoelementen (TE). Links sind die Temperaturen der einzelnen TE's, rechts der Mittelwert aller dargestellt. Die hier über Propangasbrenner langsame kontinuierliche Aufheizrate kann über einen linearen Temperaturanstieg ermittelt werden. Da die SADT von DTBP wie in Kap. 2.1.4 erwähnt

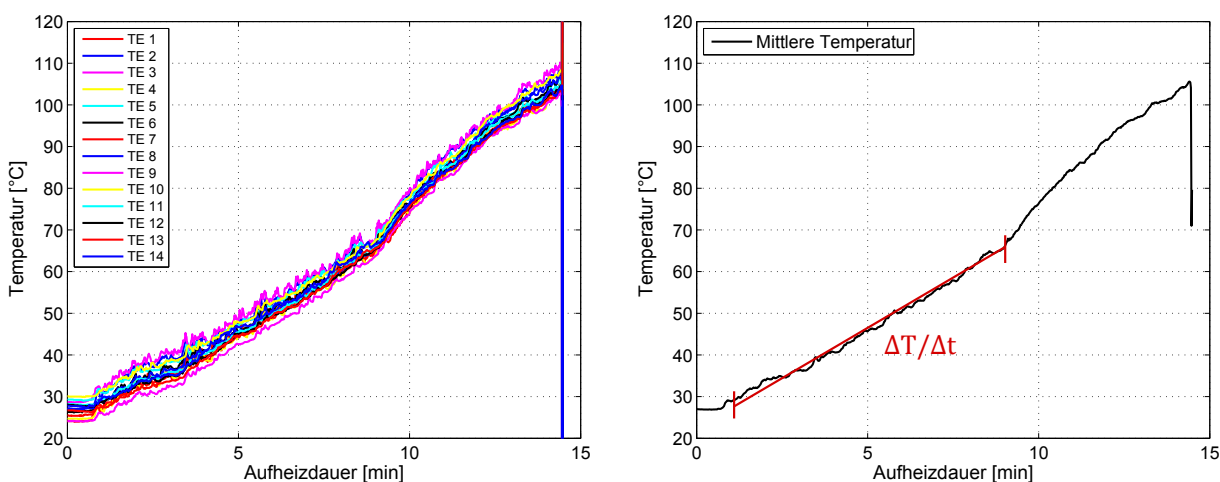


Abbildung 3.3 – Beispielhafter Temperaturverlauf bei 14 TE's (links) und Mittelung der Temperatur mit Gradientenermittlung (rechts)

bei 80 °C - 85 °C liegt, wird ab dieser Temperatur ein zusätzlicher Anteil Zersetzungswärme den Wärmeeintrag verfälschen. Der plötzlich auftretende höhere Anstieg ab etwa 70 °C ist ebenfalls in der rechten Darstellung in Abb. 3.3 ersichtlich. Dies ist ein Indiz für die beginnende Zersetzung des DTBP an dem durch das Außenfeuer aufgeheizten wärmeren Fassrand.

3.2.2 Bestimmung der Massenabbrandraten und der Brennstoffmassen in den Feuerbällen

Kraftmessdose

Während eines Abbrandversuchs mit hohen Temperaturen und hoher thermischer Strahlungsbelastung stellt das Messen mit Waagen oder Kraftmessdosen eine besondere Herausforderung dar. Die DMS der Kraftmessdose ändern neben der Auslenkung auch mit der Temperatur ihren Widerstandswert, weshalb eine nahezu konstante Temperatur während des Versuchs gewährleistet bleiben muss. Zusätzlich darf nur die reine Gewichtsabnahme des Peroxids und nicht die des äußeren Brennmaterials bei der Messung berücksichtigt werden. Um dies zu verwirklichen wurde eine Balkenwaage konstruiert, die sowohl die Kraftmessdose außerhalb des Feuers, als auch das Fass entkoppelt vom Stützfeuer hält. In Abb. 3.4 ist die Position des Versuchsfasses in einem unten teilgeöffneten Hohlzylinder verdeutlicht, sodass der Wärmeeintrag eines Außenfeuers gewährleistet bleibt. Das Balkenende ist freischwiegend und wird erst über ein angeschweißtes Rohr als Lagerpunkt gestützt. Um ein Kippen zu verhindern wird ein mit Sand gefülltes Stahlfass als Gegengewicht platziert. Am gleichen Ende der Waage befindet sich auch der Auflagepunkt der Kraftmessdose. Diese wird mit feuerfester Hochtemperaturwolle vor der Erwärmung geschützt.

Für die Bestimmung der Versuchsfassmasse wird die von der Kraftmessdose gemessene Kraft F_{Dose} über das Kräftegleichgewicht nach Abb. 3.5 und den Gln. 3.2 und 3.3 hergeleitet. Das Momentengleichgewicht $\sum M^{(Lager)}$ um den Lagerpunkt liefert das Signal der Kraftmessdose in Abhängigkeit vom Gegengewicht F_{Gegen} und dem Versuchsfass F_{Fass} .

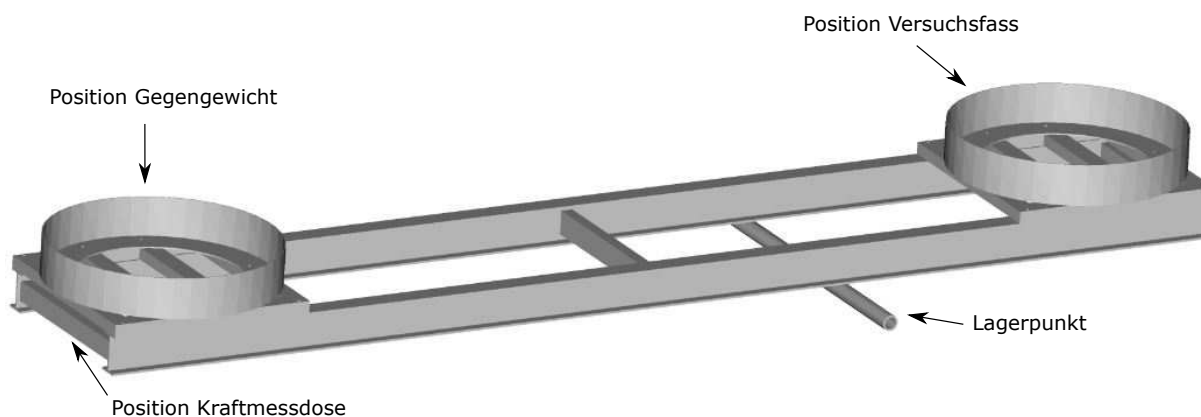


Abbildung 3.4 – Konstruktionsabbildung der konstruierten Balkenwaage

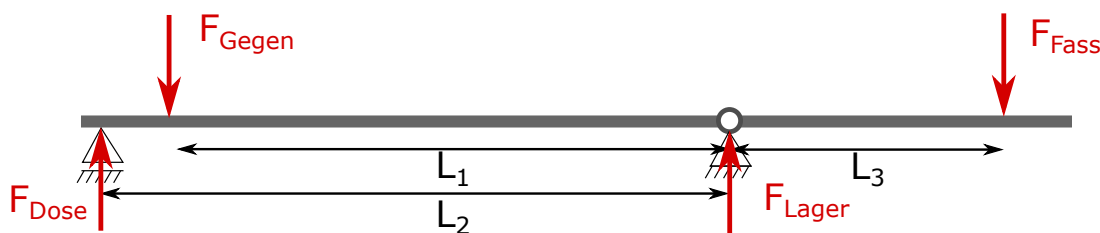


Abbildung 3.5 – Kräftegleichgewicht an der Balkenwaage zur Gewichtsbestimmung des Versuchsfasses

$$\sum M^{(Lager)} \stackrel{!}{=} 0 = F_{Gegen} \cdot L_1 - F_{Dose} \cdot L_2 - F_{Fass} \cdot L_3 \quad (3.2)$$

$$F_{Dose} = \frac{F_{Gegen} \cdot L_1 - F_{Fass} \cdot L_3}{L_2} \quad (3.3)$$

Zu Beginn eines Versuchs wird das Gegengewicht mit etwa 160 kg bemessen. Eine genaue Kenntnis der Masse ist aufgrund der weiteren Vorgehensweise nicht notwendig, da der Messwert F_{Dose} zum Versuchsbeginn (Zeitpunkt t_0) immer als Referenz verwendet werden kann und sich Massenänderungen im Laufe des Abbrandes (Zeitpunkt t) somit unabhängig von F_{Gegen} verhalten. Mit Gl. 3.4 kann aus den Längen $L_2 = 1975$ mm und $L_3 = 735$ mm auf die Gewichtskraft des Fasses F_{Fass} geschlossen werden.

$$F_{Dose}(t_1) - F_{Dose}(t_0) = \Delta F_{Dose} = -\Delta F_{Fass} \cdot \frac{L_3}{L_2} \quad (3.4)$$

Bei dem Arbeitsprinzip der Balkenwaage ist auf die damit einhergehende Verringerung der möglichen Auflösung zu achten. Die in Kap. 3.1.4 erwähnte Genauigkeit von 0.32 N/ μ V bzw. 33 g/ μ V gilt für F_{Dose} . Die Auflösung des Zielwertes F_{Fass} skaliert sich mit dem Längenverhältnis zu 0.86 N/ μ V bzw. unter Berücksichtigung der Gravitation zu m_{Fass} und 88 g/ μ V.

Radiometer

Eine weitere Möglichkeit die verbrannte Substanzmasse zu bestimmen ist die zeitliche Integration der Wärmestrahlung, gemessen durch die Radiometer. Mit Annahme eines über den Abbrand konstanten Strahlungswärmewirkungsgrades können einzelne Strahlungsabschnitte in Bezug zur Gesamtstrahlung gesetzt werden. In Gl. 3.5 errechnet sich die Masse m in einer bestimmten Zeit t_1 bis t_2 mit Hilfe der Strahlungssignale $I(t)$ und der Gesamtbrennstoffmasse m_0 .

$$m = \frac{\int_{t_1}^{t_2} I(t) dt}{\int_0^{t_{ges}} I(t) dt} \cdot m_0 \quad (3.5)$$

Bei der Bestimmung der im Feuerball (Zeitpunkt t_1 bis t_2) enthaltenen Brennstoffmenge m_{FB} wird von unterschiedlichen Wärmewirkungsgraden ausgegangen, da der Feuerball in der Regel einen höheren Emissionsfaktor ϵ_{FB} im Vergleich zu den restlichen Abbrandphasen,

hier ϵ_{Pool} genannt, aufweist. In diesem Fall wird nach theoretischen Überlegungen und der Herleitung in Anhang A.1 die Korrektur nach Gl. 3.6 angewandt.

$$m_{FB} = \frac{m_0 \cdot \epsilon_{Pool}}{\frac{\int_0^{t_{ges}} I(t) dt \cdot \epsilon_{FB}}{\int_{t_1}^{t_2} I(t) dt} + \epsilon_{Pool} - \epsilon_{FB}} \quad (3.6)$$

3.2.3 Bestimmung der Feuerballeigenschaften

Kern der Arbeit ist die Bestimmung folgender Feuerballeigenschaften: Durchmesser D , spezifische Ausstrahlung SEP , Flammenoberfläche A , Aufstiegshöhe H und Brenndauer t in Abhängigkeit von der Brennstoffmasse. Alle Eigenschaften lassen sich durch Analyse der Wärmebildaufnahmen ermitteln. Die Abmaße der Pixel im Realmaßstab sind durch die Kameraauflösung, das Blickfeld sowie durch die Entfernung der Kamera zum Feuer definiert (siehe Tab. 3.1). Code basierte Auswertungen durch Programmumgebungen wie MATLAB oder GNU Octave stellen eine kontinuierliche Systematik zur Vermeidung zufälliger Fehler sicher.

Durchmesser, Flammenoberfläche, Aufstiegshöhe

Zur Bestimmung der Feuerballabmaße wird jede IR-Aufnahme mit der Annahme gefiltert, dass alle detektierten Bereiche mit Temperaturen $T > 800$ K zur Flamme gezählt werden. Damit entsprechen die gefilterten Aufnahmen in etwa den sichtbaren Flammenstrukturen [61]. Nach den Modellen aus Kap. 2.3.2 werden Feuerbälle als ideale Kugeln angenommen, was in der Regel nicht den realen Flammenstrukturen entspricht. In der Vergangenheit wurde zur Bestimmung des Feuerballdurchmessers die planare Flammenfläche A_{2D} im IR-Bild ermittelt und über die Kreisgleichung der Durchmesser nach Gl. 3.7 berechnet.

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot A_{2D}}{\pi}} \quad (3.7)$$

Die Methode ist legitim, sofern es sich beim vermessenen Feuerball um eine ideale Kugel handelt. Bei anderen Volumenkörpern, wie beispielsweise einem Ellipsoid, wird die Größe der Feuerbälle auf Basis von Gl. 3.7 überbewertet [8]. Die Berechnung eines äquivalenten Durchmessers sollte daher durch die dreidimensionale (3D) Integration des Flammenvolumens V und folglich nach Gl. 3.8 erfolgen.

$$D = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V}{\pi}} \quad (3.8)$$

Ein ausführlicher Nachweis für die Überbewertung des Durchmessers beliebiger Feuerballgeometrien bei Verwendung von Gl. 3.7 ist im Anhang A.2 verdeutlicht.

Die Integration des Flammenvolumens erfolgt durch die Aufspaltung der Flamme in zeilenweise Einzelbereiche, schematisch dargestellt als längliche Rechtecke in Abb. 3.6. Angenommene Rotationssymmetrie jedes Rechtecks führt zu einer Vielzahl dreidimensionaler

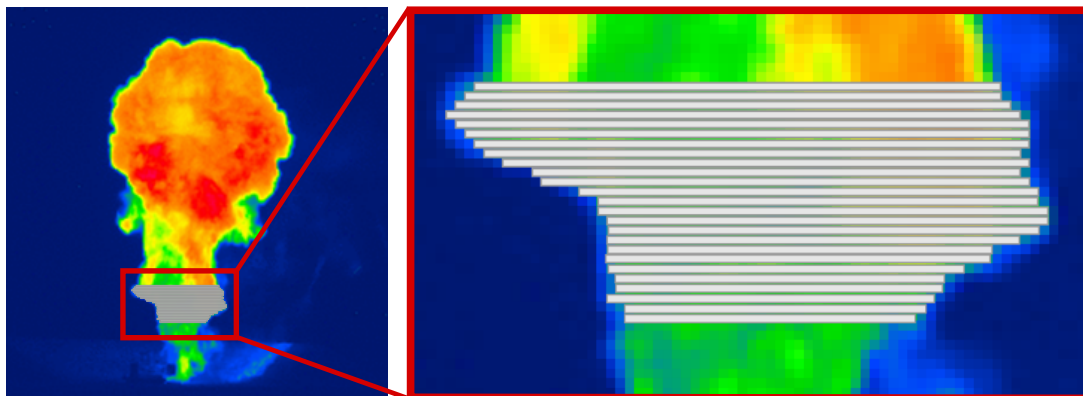


Abbildung 3.6 – Exemplarische Teildiskretisierung eines nicht kugelförmigen Feuerballs durch Verwendung vieler kleiner Zylinder (3D-Betrachtung)

Zylinder mit der Höhe eines Pixels und eines durch den Flammenbereich in dieser Zeile definierten Durchmessers. Das finite Volumen jedes einzelnen Zylinders dV wird über alle Zeilen des Bildes zu einem Gesamtflammenvolumen V integriert. Der Durchmesser des allgemein geformten Flammenballs lässt sich auf Basis gleichen Volumens über Gl. 3.8 wieder zu einer Kugel transformieren.

Die Bestimmung der Aufstiegshöhe H erfolgt in Analogie zur Berechnung des Durchmessers. Die mittlere Höhe des Feuerballs befindet sich in der Bildzeile, in der das integrierte Flammenvolumen der Hälfte des Gesamtvolumens entspricht. Unabhängig von der Feuerballform bezeichnet die Höhe damit den Ort des Volumenmittelpunktes.

Auch für die Flammenoberfläche A wird die Methode der finiten Zylinder angewandt. Die Flammenoberfläche bestimmt sich aus der Summe der Mantelflächen aller Teilzylinder.

Temperaturen, spezifische Ausstrahlung, Brenndauer

Für die Temperaturbestimmungen werden in der Software der Wärmebildkameras neben Entfernung und Außentemperatur auch der Emissionsgrad ϵ und der Transmissionsgrad τ_K verlangt. Letzterer lässt sich aufgrund der Lufttemperatur und -feuchtigkeit recht genau bestimmen [70] und liegt in der Regel im für die Kamera relevanten Wellenlängenbereich und in 100 m Entfernung zwischen 0.97 und 0.985.

Der Emissionsgrad, obwohl wellenlängenabhängig, muss als integraler Wert geschätzt werden. Für große DTBP-Poolfeuer gelten Werte zwischen 0.7 und 0.95 [17], je nach Rußgehalt und optischer Dichte. Mit steigender Flammengröße und steigendem Rußgehalt nähert sich das Emissionsverhalten in der Regel auch dem eines grauen Strahlers an [37] und die Wahl eines spektral konstanten Emissionswertes ist somit vertretbar. Für die Feuerbälle in dieser Arbeit werden je nach Größe und Rußverhalten Emissionsgrade von 0.85 bis 1 angenommen. Möglichkeiten die räumlichen und spektralen Änderung von ϵ zu erfassen, waren nicht gegeben. Mit Hilfe der Flammentemperaturen und dem Emissionsgrad wird die spezifische Ausstrahlung (SEP) über Gl. 2.7 bestimmt.

Die Bestimmung der Brenndauer für Feuerbälle erfolgt auf Grundlage der emittierten Strah-

lungsleistung P_{rad} , die sich wiederum aus der SEP-Verteilung auf der Flammenoberfläche A_{Fl} integrieren lässt.

$$P_{rad} = \int_0^{A_{Fl}} SEP \, dA \quad (3.9)$$

Die Brenndauer endet, sofern die Strahlungsleistung auf 5 % ihres Maximalwertes fällt. Dies entspricht näherungsweise der Vorgehensweise früherer Arbeiten, nach deren Kriterium zum Brandende keine sichtbare Strahlung mehr wahrnehmbar ist [64].

3.3 Messunsicherheiten

Sämtliche Versuche finden im Freifeld statt und unterliegen neben den nur schwer zu kontrollierenden Parametern im Versuchsaufbau auch natürlichen Wetterschwankungen, wie Wind, Temperatur und Luftfeuchtigkeit. Große Streuungen in den Feuerszenarien sind bedingt durch ein variables Öffnungsverhalten der Stahlfässer selbst bei sonst vermeintlich gleichen Bedingungen. Um die Variabilität der Ereignisse statistisch zu erfassen sind hunderte Großversuche notwendig, die weder mit Personal- und Materialkosten, noch mit der Umweltbelastung durch die Verbrennungsprodukte vereinbar sind.

Die Messunsicherheiten umfassen daher die Ermittlung der Parameter, wie Flammendimensionen, -temperaturen und die Auswirkung der Fehlerfortpflanzung auf Bestrahlungsstärken und -dosen. Die in eine Zielgröße Ψ eingehenden absoluten Fehler $\Delta\Psi$ einzelner Einflussgrößen x, y, z werden durch eine lineare Fehlerfortpflanzung nach Gl. 3.10 ermittelt [41].

$$\Delta\Psi = \left| \frac{\partial\Psi}{\partial x} \right| \cdot \Delta x + \left| \frac{\partial\Psi}{\partial y} \right| \cdot \Delta y + \left| \frac{\partial\Psi}{\partial z} \right| \cdot \Delta z \quad (3.10)$$

Der relative Fehler $\delta\Psi$ berechnet sich nach Gl. 3.11 mit der sich ebenfalls die Fortpflanzung relativer Unsicherheiten bestimmen lässt.

$$\delta\Psi = \frac{\Delta\Psi}{\Psi} \quad (3.11)$$

3.3.1 Ausgangsgrößen / Messsignale

Temperatur und spezifische Ausstrahlung

Der Messfehler beider Wärmebildkameras ist mit 1 °C bzw. 1 % des Messwertes angegeben. Bei mittleren Verbrennungstemperaturen von etwa 1200 °C entspricht dies absoluten Abweichungen von 12 °C. Da die Kamerasoftware intern Temperaturen nach Vorgabe des Emissionsgrades und der Transmissivität berechnet und hier die absoluten Abweichungen $\Delta\epsilon = 0.05$ und $\Delta\tau = 0.005$ sowie die relativen Abweichungen entsprechend der zu erwartenden Werte $\delta\epsilon = 5 \%$ und $\delta\tau = 0.5 \%$ betragen, wird der Fehler der Temperaturbewertung auch höher ausfallen. Hier wird letztlich von einem relativen Fehler von $\delta T_f = 0.03$ bzw. 3 % ausgegangen. Ohne Kenntnis des hinterlegten Zusammenhangs von Temperatur, Emissionsgrad und Transmissivität kann nur ein solcher Schätzwert durch Variation der Parameter in der Kamerasoftware ermittelt werden.

Aus der Temperaturverteilung wird die spezifische Ausstrahlung nach Gl. 2.7 bestimmt. Über die lineare Fehlerfortpflanzung von δT_f und $\delta \epsilon$ kann der relative Fehler der SEP nachfolgend berechnet werden:

$$\delta SEP = \delta \epsilon + \underbrace{\frac{4\delta T_f}{1 - \frac{T_a^4}{T_f^4}}}_{Term\ 1} + \underbrace{\frac{4\delta T_a}{\frac{T_f^4}{T_a^4} - 1}}_{Term\ 2} \quad (3.12)$$

Mit der Annahme $T_f^4 \gg T_a^4$ vereinfachen sich die Summanden in Gl. 3.12 zu Term 1 = $4\delta T_f$ bzw. Term 2 = 0. Damit ergibt sich eine relative Unsicherheit $\delta SEP = 0.17$, entsprechend einer relativen Abweichung von 17 %.

Flammendimensionen

Messunsicherheiten bei der Bestimmungen der Flammenabmaße entstehen zum einen aufgrund einer endlichen Bildauflösung und der damit verbundenen Rasterung des Bildes in Pixel, zum anderen durch Fehler in der Berechnung der Abbildungsgröße, beispielweise durch die fehlerbehaftete Messung der Entfernung.

Beispielhaft dient eine typische Messentfernung von 100 m, die durch ein Maßband im Freifeld auf 0.5 m genau gemessen wird. Aus dem Blickfeld der InfraTec IR-Kamera nach Tab. 3.1 mit $32.2^\circ \times 24.6^\circ$ ergibt sich eine Bildbereichbreite B nach Gl. 3.13 von 57.7 m.

$$B = 2 \cdot \tan\left(\frac{32.2^\circ}{2}\right) \cdot 100\ m \quad (3.13)$$

Mit Annahme korrekter Winkelangaben und linearer Fehlerfortpflanzung aus der Entfernungsmessung beträgt der absolute Fehler für B 0.3 m. Mit einer horizontalen Auflösung von 1024 Pixeln entspricht die Bildbereichbreite eines Pixels 5.6 cm. Der Durchmesser oder analog die Höhe eines Feuerballs kann nur mit der durch die Anzahl der Pixel angegebenen Rasterung erfasst werden. Der größte relative Fehler tritt bei den kleinsten Feuerbällen mit Durchmessern um 10 m auf. Doch selbst hier wäre der größte Fehler mit einer beidseitig fehlerhaften Abtastung $\Delta D = 11.2$ cm entsprechend $\delta D = 0.01$ bzw. 1 % sehr gering.

Ein größerer weitaus schwerer abzuschätzender Fehler resultiert aus der angenommenen Rotationssymmetrie einzelner Flammenbereiche der beschriebenen Methode in Kap. 3.2.3. Zwar wird von einer Kompensation der Fehleinschätzungen über die Integration der gesamten Flammenstruktur ausgegangen, doch als Schätzwert werden hier nochmals $\delta D = 0.03$ bzw. 3 % addiert. Damit ergibt sich der größtmögliche relative Fehler beim Feuerballdurchmesser von $\delta D = 0.04$ bzw. 4 %. Aufgrund der ähnlichen Berechnung der Feuerballhöhe wird auch $\delta H = 0.04$ gesetzt.

Bestimmung der Brennstoffmassen

Die Messung des Fassinhalts mit der Balkenwaage ist durch die Auflösung der Kraftmessdose und dem Hebelgesetz mit 88 g begrenzt. Die im Datenblatt angegebene Genauigkeit von 0.1 % vom Erwartungswert wird durch das Prinzip der Differenzmessung kompensiert.

Einfluss auf das Ergebnis besitzen die Genauigkeiten der Positionierung des Versuchsfasses, des Lagerpunktes und der Kraftmessdose. Auch die thermische Ausdehnung des Stahls beeinflusst das Kräftegleichgewicht. Alle Einflüsse sind nach Gl. 3.4 linear und werden mit je 1 % relativer Abweichung zu insgesamt 4 % addiert. Bei einer gemessenen Feuerballmasse von 15 kg beträgt der Einfluss der Auflösung mit $88 \text{ g}/\mu\text{V}$ nur 0.6 %. Durch den Aufbau ergeben sich damit gesamtheitlich 4.6 % relative Abweichungen. Wesentlich größer sind die Effekte, die durch Wind, Turbulenz des Stützfeuers und einseitige Fassöffnung und damit veränderte Krafteinwirkung betragen können. Hier werden zusätzlich 10 % angenommen, wodurch die Messung mit der Balkenwaage relative Abweichungen von 14.6 % liefert.

Die Messung der Abbrandraten und Feuerballmassen durch die eingesetzten Radiometer sind aufgrund der Wetterbedingungen und dem Transmissionsverhalten thermischer Strahlung ebenfalls erhöhten Unsicherheiten ausgesetzt. Dennoch handelt es sich auch bei diesen Verfahren um eine Relativmessung, bei der ein Teil des Signals in Bezug zum Gesamtsignal gesetzt wird (nach Gln. 3.5 und 3.6). Damit wird auch kein Kalibrierfehler betrachtet. Durch die hohen Unsicherheiten bei der Bestimmung des Emissionsverhaltens der einzelnen Abbrandphasen wird eine Unsicherheit von 10 % angenommen. Darüber hinaus liefert die Verschiebung des Ereignisses vom Bodenbrand zu einem hoch stehenden Feuerball bei den Messentfernungen eine Änderung des Eintrittswinkels der Strahlung in den Sensor von 10° der nach dem Kosinusetz die aufgenommene Wärmestrahlung um etwa 1.5 % verfälscht. Dies ergibt einen Gesamtfehler von etwa 11.5 % bei der Verwendung von Radiometern.

Messung der Bestrahlungsstärken

Die Unsicherheiten der Sensorkalibrierung (2 %), eine ungenaue Sensorausrichtung (horizontal und vertikal je 1.5 %) und eine ungenaue Entfernungsmessung (0.5 %) führen zu Messfehlern von etwa 5.5 % in Hinblick auf die Bestrahlungsstärke in bestimmten Abständen zum Feuer.

3.3.2 Zielgrößen

Vorhergesagte Bestrahlungsstärken und Bestrahlungsdosis

Mit Hilfe der IR-Aufnahmen wird ausgehend von der Feuerballgeometrie und der Flammentemperaturen die thermische Strahlung im horizontalen Abstand nach Gl. 2.6 bestimmt. In diese Gleichung fließen Fehler der SEP, der Einstrahlzahl F_v und des breitbandigen Transmissiongrades τ_L ein. Da τ_L aus einer empirischen Formel stammt wird der Fehler mit 5 % geschätzt. Für den relativen Fehler der Einstrahlzahl ergibt sich

$$\delta F_v = \frac{\frac{\partial F_v}{\partial D} \cdot \Delta D + \frac{\partial F_v}{\partial H} \cdot \Delta H}{F_v} \quad (3.14)$$

zusammengefasst zu

$$\delta F_v = 2\delta D + \frac{2\delta H}{1 + \frac{\Delta y^2}{H^2}} \quad (3.15)$$

bei dem der relative Fehler vom Bewertungsabstand Δy und von der Feuerballhöhe H abhängt. Dies bedeutet je größer der Abstand und je niedriger der Feuerball ist, desto kleiner ist auch der relative Fehler der Einstrahlzahl. Für einen nahezu maximalen Fehler werden $H = 15$ m und $\Delta y = 30$ m angenommen. Mit denen im vorherigen Abschnitt bestimmten Fehlern für den Durchmesser und die Feuerballhöhe ergibt sich $\delta F_v = 0.096$ bzw. 9.6 %. Der Fehler für die Bestrahlungsstärke addiert sich aus den relativen Fehlern der Faktoren

$$\delta I = \delta SEP + \delta F_v + \delta \tau \quad (3.16)$$

zu insgesamt $\delta I = 0.316$ bzw. 31.6 %. Für die Strahlungsdosis lässt sich unter Annahme eines relativen zeitlichen Fehlers von $\delta t = 0.02$ bzw. 2 % ein Gesamtfehler nach

$$\delta Do = \frac{4}{3} \delta I + \delta t \quad (3.17)$$

zu $\delta Do = 0.44$ bzw. 44 % ermitteln. Die angegebenen sehr hohen relativen Unsicherheiten beschreiben die größtmöglichen Abweichungen der Zielergebnisse vom wahren Wert.

3.4 Großversuche

Versuche mit rund 200 Liter Di-tert-butylperoxid (DTBP) befüllten Stahlfässer wurden auf dem Sprengplatz (vgl. Abb. 3.7) des BAM Testgeländes Technische Sicherheit (BAM TTS), etwa 50 km südlich von Berlin liegend, durchgeführt. Dieses Umfeld gewährleistet im laufenden Testbetrieb Schutz vor Brand, Explosionsdruck und Fragmentierung. Auf dem 400 m im Durchmesser fassenden Sprengplatz befindet sich ein etwa 3 m hoher und dreiseitig umschlossener Brandwall zur Durchführung von Brandversuchen unter windreduzierenden Bedingungen. Generell ist die Durchführung von Versuchen bis zu einem TNT-Äquivalent von 150 kg möglich.

3.4.1 Zielsetzung

Vorrangiges Ziel der Großversuche mit Stahlfässern ist die Ermittlung der Spannbreite der möglichen Abbrand- und Feuerballereignisse eines zugelassenen flüssigen organischen Peroxids im Stahlfass unter äußerem Wärmeeintrag. Zu diesem Zweck werden unterschiedliche Fasstypen und Aufheizmethoden und -raten untersucht, um variable Rahmenbedingungen und alle möglichen Schadensereignisse abzudecken. Zudem sind die in den Feuerbällen enthaltenen Brennstoffmassen erstmals über eine eigens angefertigte Balkenwaage messbar und die thermischen Auswirkungen verschieden großer Feuerbälle auf die Umgebung bewertet. Die im Rahmen dieser Versuche erwarteten Variationen der Feuerballereignisse werden für die Erstellung von neuen semi-empirischen Modellen für Feuerballgröße und Brenndauer verwendet. Zudem können anhand aller Experimente Aussagen über ein Worst-Case-Szenario eines einzelnen Stahlfasses getroffen werden.



Abbildung 3.7 – Satellitenaufnahme des Sprengplatzes auf dem BAM TTS, Aufnahme von Googlemaps vom 13.02.2018

3.4.2 Aufbau und Durchführung

Für die Versuchsreihen werden unterschiedliche Typen Stahlfässer mit nahezu gleichem Fassungsvermögen verwendet. Fässer mit nicht abnehmbarem Deckel, sogenannte Spundlochfässer vom Typ UN 1A1, werden mit denen mit abnehmbarem Deckel, sogenannte Spannringfässer vom Typ UN 1A2, verglichen. Dabei werden auch bei den Spannringfässern containergerechte Fässer mit verjüngtem Deckelbereich und solche in Normalausführung verwendet. Diese unterscheiden sich bei geöffnetem Deckelbereich in ihrer Querschnittsfläche und damit beim Entlastungsfläche-zu-Peroxidvolumen-Verhältnis (A/V). Alle verwendeten Fasstypen werden nachfolgend aufgelistet:

1. Spundlochfass Typ UN 1A1

Stahlfässer mit nicht abnehmbarem Deckel

Typenbezeichnung: 1A1/Y/150/./D/BAM 6629

Öffnungsquerschnitt bei abgeworfenem Deckel: 57.1 cm / 2559 cm²

Fassungsraum: 217.5 Liter

Füllmenge mit DTBP: 200 Liter

A/V -Verhältnis: 0.0128 cm⁻¹

Anzahl Versuche: 5

2. Spannringfass TYP UN 1A2

Stahlfässer unverjüngt mit abnehmbarem Deckel
Typenbezeichnung: 1A2/Y1.5/150/./D/BAM 11902
Öffnungsquerschnitt bei abgeworfenem Deckel: 57.1 cm / 2559 cm²
Fassungsraum: 213 Liter
Füllmenge mit DTBP: 200 Liter
A/V-Verhältnis: 0.0128 cm⁻¹
Anzahl Versuche: 4

3. Spannringfass TYP UN 1A2, containergerecht

Stahlfässer verjüngt mit abnehmbarem Deckel
Typenbezeichnung: 1A2/Y1.5/150/./D/BAM 6349, 1A2/Y/140/./D/BAM 9004
und 1A2/Y1.4/120/./D/BAM 15100
Öffnungsquerschnitt bei abgeworfenem Deckel: 54.5 cm / 2331 cm²
Fassungsraum: 210 Liter, 215 Liter, 210 Liter
Füllmenge mit DTBP: 200 Liter
A/V-Verhältnis: 0.0117 cm⁻¹
Anzahl Versuche: 7

Das A/V-Verhältnis der containergerechten Spannringfässer ist im Vergleich zu den anderen Fasstypen 9 % geringer, wodurch mit einem erhöhten Gefahrenpotential zu rechnen ist. Zur Aufnahme unterschiedlicher Aufheizraten der Fässer werden diese vor der Befüllung und Durchführung mit Thermoelementen instrumentiert. Vor allem bei nicht abnehmbarem Fassdeckel lässt sich der Zugang über ein Aufschweißen von M6 Muttern und speziell gefertigter Adapterstücke gewährleisten. Die Thermoelemente mit 1.5 mm Fühlerdurchmesser sind über ein Reduzierstück mit Klemmring am Fass verschraubt und abgedichtet. Zum Schutz der Thermoleitungen und -verbinder vor dem umgebenden Stützfeuer beträgt die Mantellänge 3 m. Insgesamt sind je nach Versuch zwischen 3 und 15 Thermoelemente zur Aufzeichnung der Aufheizraten der Flüssig- und Gasphase sowie zur Messung des Flüssigkeitspegels verbaut.

In einigen Versuchen wird eine Balkenwaage (vgl. Kap. 3.2.2) zur Erfassung der Abbrandraten und Brennstoffmassen im Feuerball eingesetzt. Diese Messung dient u.a. der Vergleichbarkeit mit anderen Methoden, wie die Brennstoffmassenbestimmung über die mit den Radiometern gemessenen Strahlungsintensitäten. In sämtlichen Versuchen werden die Bestrahlungsstärken in unterschiedlichen Abständen zum Fass mit Radiometern bestimmt und die Flammenparameter mit Hilfe einer Infrarotkamera von einer schützenden Bunkersäule aus vermessen. Auch der Ansprechdruck des Fassdeckels wurde für einige Spannringfässer experimentell aufgezeichnet. Für das Spundlochfass ist ein Wert aus früheren Versuchen an der BAM bekannt. Ein exemplarischer Versuchsaufbau auf dem Sprengplatz ist in Abb. 3.8 dargestellt, eine zusammenfassende Übersicht über die mit DTBP durchgeführten Fassversuche ist Tab. 3.3 zu entnehmen. Insgesamt werden 16 Fassversuche mit je etwa 200 Liter DTBP durchgeführt. Die Außenfeuer werden auf dem BAM Testgelände mittels Holz- bzw. Poolbefeuerung realisiert. Bei Versuchen auf

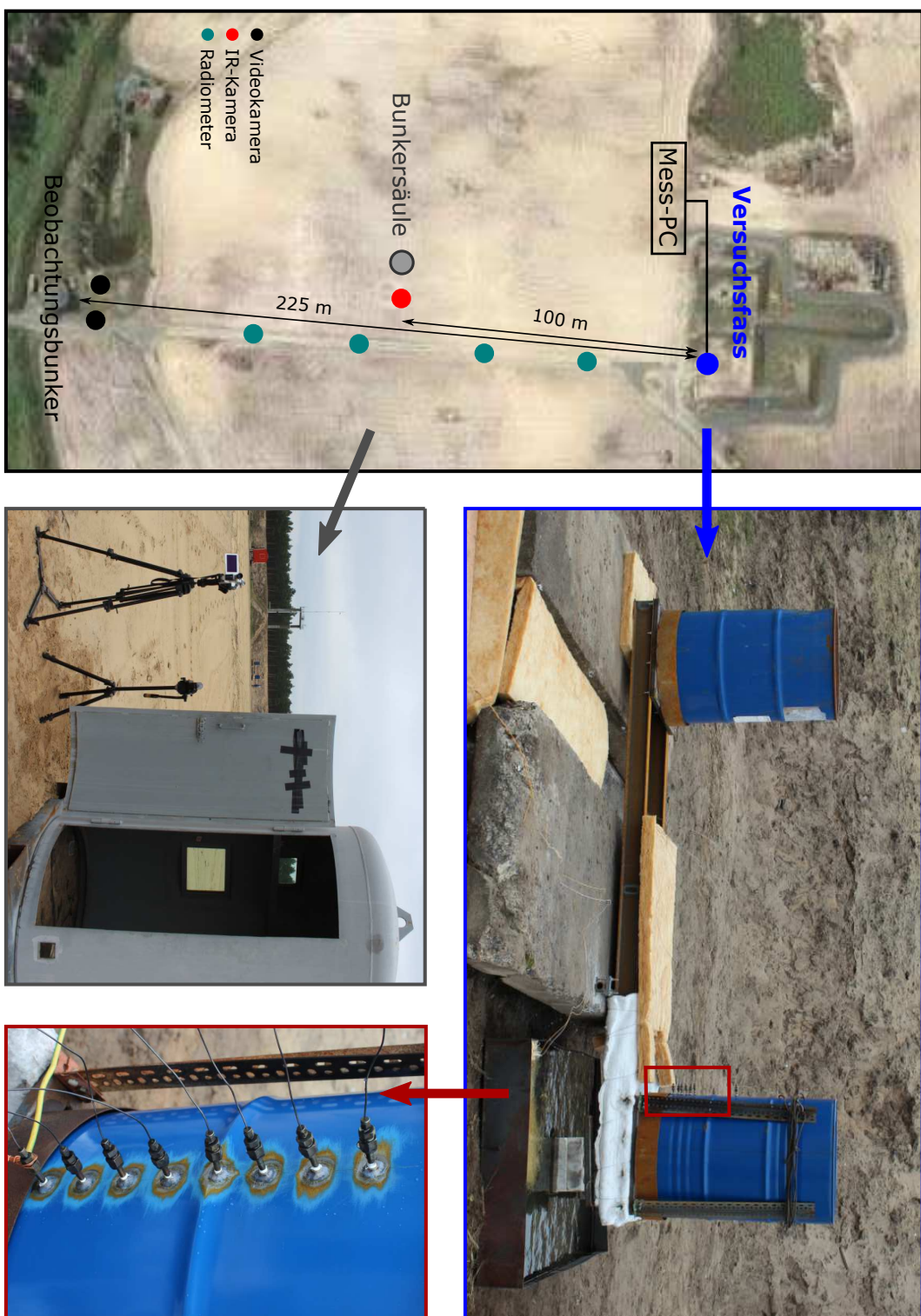


Abbildung 3.8 – Typischer Aufbau eines Großversuchs auf dem BAM TTS (l.) mit Balkenwaage (oben r.), Bunker säule (unten) und Thermoelementen (unten r.)

Tabelle 3.3 – Versuchsparameter der mit DTBP durchgeführten Fassversuche

Versuch Nr.	Datum	Waage	Radiometer	IR Kamera	Anzahl TE's	Innendruck	Stützfeuer	Fasstyp
1	08.09.2015	x	✓	✓	3	✓	Holz	1A2 6349
2	30.06.2016	✓	✓	✓	6	x	Holz	1A2 6349
3	01.07.2016	x	✓	✓	6	x	Holz	1A1 6629
4	30.11.2016	✓	✓	✓	7	x	Poolfeuer	1A1 6629
5	30.03.2017	✓	✓	✓	8	x	Poolfeuer	1A2 6349
6	16.05.2017	x	✓	✓	15	x	Gas	1A1 6629
7	17.05.2017	x	✓	✓	15	x	Gas	1A1 6629
8	17.05.2017	x	✓	✓	15	x	Gas	1A1 6629
9	06.11.2017	x	✓	✓	8	✓	Holz	1A2 9004
10	06.11.2017	x	✓	✓	8	✓	Holz	1A2 11902
11	07.11.2017	x	✓	✓	x	x	Holz	1A2 9004
12	07.11.2017	x	✓	✓	x	x	Holz	1A2 9004
13	07.11.2017	x	✓	✓	x	x	Holz	1A2 9004
14	07.11.2017	x	✓	✓	x	x	Holz	1A2 11902
15	07.11.2017	x	✓	✓	x	x	Holz	1A2 11902
16	07.11.2017	x	✓	✓	x	x	Holz	1A2 11902

einem Testgelände der Nanjing University of Science and Technology (China) kommt eine kontrollierte Gasbefeuerung zum Einsatz. Nicht jedes durchgeführte Experiment führt zu einem quantifizierbaren Feuerball.

3.4.3 Herausforderungen

Nach Durchführung mehrerer Versuche wurde deutlich, dass die natürliche Streuung der Ereignisse die durch die Versuchsparameter eingebrachten Variationen (Fasstyp, Befeuerungsart) deutlich überlagern. Die Bestimmung des Wärmeeintrags durch das Außenfeuer kann beispielsweise nur bei noch geschlossenem Deckel erfolgen, da der Poolbrand an einem offenen Fass einen zusätzlichen Wärmeeintrag leistet und sich auch die Masse der Substanz reduziert. Der Zeitpunkt bis zum Deckelabwurf variierte im Bereich von wenigen Sekunden bis hin zu einigen Minuten, wobei bei wenigen Sekunden noch keine gleichmäßige messbare Temperaturzunahme detektiert werden kann.

Darüber hinaus riss der Deckel zum Teil nur halb auf, sowohl beim Spannring-, als auch beim Spundlochverschluss. Die Einflüsse zwischen Aufheizraten, A/V-Verhältnissen und den Feuerballparametern sind so aufgrund der zusätzlichen Variation beim Deckelabwurf nicht untersuchbar. Aussagen wären nur über eine wesentlich größere Anzahl an Versuchen denkbar.

Bei der Messung mit der Balkenwaage gab es ebenfalls verschiedene Schwierigkeiten. Bei Deckelteilöffnung oder Undichtigkeit beeinflusst die austretende Jetflamme die Krafrichtung immens, und das Ergebnis der Balkenwaage wird verfälscht. Zusätzlich war das explosionsartige Auftreten der Feuerbälle in der Lage, die große feuerisolierte Stahlkonstruktion mehrfach zu beschädigen. Glücklicherweise zeigten die Radiometer-basierten Massenbestimmungen sehr gute Ergebnisse, wodurch schließlich auf die sehr aufwendigen Messungen und teuren Reparaturen der Balkenwaage verzichtet werden konnte.

3.5 Kleinversuche

Kleinskalige Feuerballversuche werden ebenfalls auf dem Sprengplatz des BAM TTS durchgeführt. Ein aus der Pyrotechnik bekanntes Verfahren für Vorführungen von Benzinf Feuerbällen konnte für die Verwendung mit DTBP angepasst werden. Dabei wird ein einseitig verschlossenes mit der Öffnung nach oben zeigendes Rohr (Mörser) mit einer brennbaren Flüssigkeit befüllt. In dem Mörser wird eine flüssigkeitsdichte Treibladung auf dem Grund platziert, die bei Zündung die brennbare Flüssigkeit aus dem Mörser katapultiert, verteilt und entzündet. Neben DTBP wird n-Heptan, ein leicht entzündbarer flüssiger Kohlenwasserstoff mit DTBP-ähnlichen Siede- und Flammpunkten, als Referenzsubstanz verwendet. Darüber hinaus benötigt n-Heptan eine ähnliche Menge Sauerstoff für eine vollständige stöchiometrische Verbrennung wie Propan (Reaktionsgleichungen siehe Anhang A.3), auf dessen beobachtete Feuerbälle sich viele Korrelationen beziehen. Die Eigenschaften von DTBP und n-Heptan sind in Tab. 3.4 gegenübergestellt.

Tabelle 3.4 – Eigenschaften von DTBP und n-Heptan im Vergleich [11, 59, 60]

	DTBP	n-Heptan
Siedetemperatur	110 °C	98 °C
Flammpunkt	1 °C	-7 °C
Sauerstoffbedarf pro kg	79 mol	110 mol
Verbrennungsenthalpie	36000 J/g	45000 J/g
Molare Masse	146.23 g/mol	100.21 g/mol
Dichte bei 20 °C	0.79 g/cm ³	0.68 g/cm ³

3.5.1 Zielsetzung

Die mehrfache Durchführung kleinskaliger Versuche dieser Art sichert eine Reproduzierbarkeit, die sich nicht mit den Großversuchen erreichen lässt. Durch das Fehlen langanhaltend brennender Außenfeuer werden die Einflüsse von Wind, Luftfeuchtigkeit und Qualität des äußeren Brennmaterials reduziert bzw. eliminiert. Die Versuche können in einem kurzen zeitlichen Abstand bei nahezu konstanten Wetterbedingungen wiederholt werden.

Zusätzlich ist ein direkter Vergleich der Feuerbälle zwischen flüssigen organischen Peroxiden und einem flüssigen Kohlenwasserstoff auf Basis gleicher Entstehungsmechanismen möglich. In früheren Erhebungen resultierte der Kohlenwasserstofffeuerball in der Regel aus einem BLEVE (siehe Definition in Kap. 2.3.1). Durch die frühe Öffnung der Stahlbehälter bei organischen Peroxiden wird ein ähnlicher Zustand vermieden.

Es wird erwartet, dass die Verbrennung beider Substanzen ausschließlich vom Sauerstoffbedarf und den Flammgeschwindigkeiten abhängt und so ein Zusammenhang zwischen den stöchiometrischen Reaktionsgleichungen (siehe A.3) und der Feuerballgröße hergestellt werden kann [21].

3.5.2 Aufbau und Durchführung

Die Auslegung der Rohre und Treibladungen erfolgt angelehnt an Empfehlungen erfolgreicher Feuerballexperimente aus der Pyrotechnik. Als Referenz dienen Daten zu einem Rohr mit einem Innendurchmesser $D_i \approx 150$ mm, eine Füllmenge von 8 Liter Benzin und eine Treibladung von 125 g Schwarzpulver der Körnung 'Fg' (1.2 mm - 1.7 mm). Diese Parameter wurden auf drei verschiedene Versuchsrohre mit den Innendurchmessern $D_i = 100$ mm, 151 mm und 211 mm projiziert. Die 4 mm-starken Rohre werden in 600 mm Länge einheitlich gefertigt und einseitig mit einem 5 mm starken Blech flüssigkeitsdicht verschweißt. Das Verhältnis zwischen Öffnungsfläche und Behältervolumen (A/V-Verhältnis) ist bei allen Rohren konstant, da es bei einem einseitig offenen Zylinder nur von der Zylinderlänge oder Flüssigkeitssäule L abhängt:

$$\frac{A}{V} = \frac{\frac{\pi D_i^2}{4}}{\frac{\pi D_i^2 L}{4}} = \frac{1}{L} \quad (3.18)$$

Die Füllhöhe wird aufgrund der Handhabbarkeit und des Referenzaufbaus auf 450 mm und damit 8.06 Litern (entspricht 5.48 kg) n-Heptan beim mittleren Rohrdurchmesser von 151 mm festgelegt. Für diesen Aufbau wird die Schwarzpulvermenge auf 125 g festgelegt. Für die anderen Konfigurationen bleibt die Flüssigkeitshöhe entsprechend dem A/V-Verhältnis konstant und die Schwarzpulvermenge wird mit der Entlastungsfläche des jeweiligen Rohres skaliert, um für jeden Versuch einen nahezu konstanten Austrittsimpuls zu verwirklichen. Um die Feuerbälle zwischen n-Heptan und DTBP auf Basis gleicher Brennstoffmassen gegenüberzustellen, sinkt die Füllhöhe für DTBP entsprechend seiner höheren Dichte. Das Schwarzpulver befindet sich flüssigkeitsdicht in kleinen mit Elektrozündern präparierten PET-Weithalsflaschen am Boden der Rohre. Jeder Versuch wird dreifach durchgeführt, sodass sich aus den Konstellationen nach Tab. 3.5 18 Einzelversuche ergeben.

Tabelle 3.5 – Versuchsparameter der mit DTBP und n-Heptan durchgeführten Kleinversuche

Rohr	D_i	V_{Heptan}	m_{Heptan}	V_{DTBP}	m_{DTBP}	$m_{Schwarzpulver}$	Versuche
100 mm		3.53 dm ³	2.40 kg	3.04 dm ³	2.40 kg	55 g	je 3
151 mm		8.06 dm ³	5.48 kg	6.94 dm ³	5.48 kg	125 g	je 3
211 mm		15.75 dm ³	10.71 kg	13.56 dm ³	10.71 kg	244 g	je 3

Ausgehend vom Beobachtungsbunker des BAM TTS werden die Versuche nach Abb. 3.9 in 100 m Entfernung im Freifeld durchgeführt. Die Infrarotkamera wird zusammen mit der bereits bei den Großversuchen verwendeten Bunkersäule in 70 m Entfernung zu dem in einer Auffangwanne platzierten Mörser aufgestellt. Vier Radiometer in 80 m Entfernung messen die Bestrahlungsstärken zur rückwirkenden Berechnung der SEP nach Kap. 2.3.2.

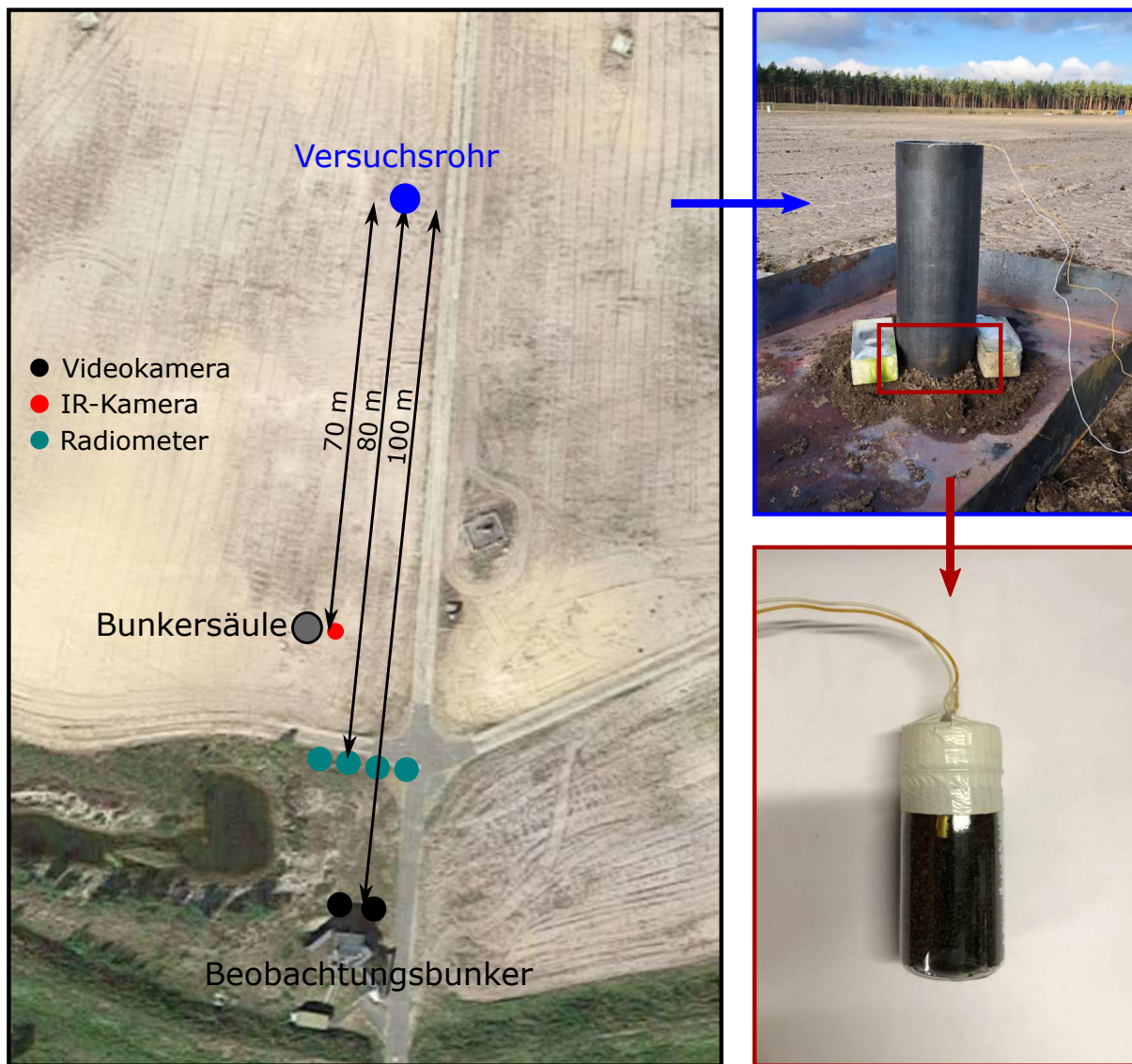


Abbildung 3.9 – Typischer Aufbau eines Kleinversuchs auf dem BAM TTS mit Mörser und Treibladung

Kapitel 4

Numerische Grundlagen und Methoden

Dieses Kapitel befasst sich mit den Grundlagen der numerischen Strömungssimulation und erläutert ausgehend von den Erhaltungsgleichungen die Notwendigkeit von Modellannahmen für die Rechenverfahren. Darüber hinaus werden sowohl die räumliche als auch die zeitliche Diskretisierung betrachtet und die verwendeten Methoden für die Groß- und Kleinversuchssimulationen beschrieben.

4.1 Modellierung

Die Bewegung eines Fluids wird durch die Wirkung äußerer Kräfte verursacht. Diese wirken aufgrund von Druckunterschieden, Gravitation, Scherung, Rotation und Oberflächenspannung. Die Beschreibung einer Fluidströmung erfolgt in einem vorgegebenen Raum, dem sogenannten Kontrollvolumen [30]. Mithilfe von Transportgleichungen können sämtliche Eigenschaften wie Masse, Impuls, Energie und Stofftransport über das Kontrollvolumen bilanziert werden. Die für die unterschiedlichen Eigenschaften erforderlichen Gleichungen bilden ein zu lösendes Gleichungssystem, mit dem eine beliebige Strömung beschrieben werden kann.

4.1.1 Grundgleichungen

Die Beschreibung der Eigenschaften erfolgt in intensiver Form, d.h. unabhängig von der Menge der betrachteten Materie. Beispiele intensiver Größen sind die Dichte ρ (Masse pro Volumeneinheit) und die Geschwindigkeit c (Impuls pro Masseneinheit) [30]. Die zeitliche Änderung der extensiven, also absolut für eine bestimmte Menge geltende, Eigenschaft Φ wird durch die lokale Änderung der intensiven Eigenschaft ϕ im Kontrollvolumen V und durch den über den Rand des Kontrollvolumens (= Fläche) A transportierten Betrag

nach Gl. 4.1 durch das Transporttheorem bilanziert [72].

$$\frac{d\Phi}{dt} = \int_V \frac{\partial \phi}{\partial t} dV + \oint_A \phi \cdot c \cdot n_i dA \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnen c und n_i die dreidimensionalen Geschwindigkeits- und Normalenvektoren auf der Oberfläche. Durch Anwendung des Gauß-Theorems auf den konvektiven Term wird das Oberflächenintegral in ein Volumenintegral umgeformt. Werden unendlich kleine Kontrollvolumen mit $dV \rightarrow 0$ erlaubt, ergibt sich eine Differentialform der Transportgleichung. Das Ersetzen der Transportgröße ϕ jeweils durch ρ , ρc und ρe_{tot} führt zu den Gleichungen für Massen-, Impuls- und Energieerhaltung in ihrer differentiellen Form. Die Annahme, dass in der Strömung keine Masse erzeugt oder vernichtet wird, führt zu $\frac{dm}{dt} = 0$ und damit zur Massenerhaltungsgleichung [30]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho c) = 0, \quad (4.2)$$

Der Impuls einer Kontrollmasse wird durch die Wirkung von Kräften F verändert, wodurch sich $\frac{d(mc)}{dt} = \sum F$ und damit die Impulserhaltungsgleichung mit den spezifischen Kräften f in intensiver Formulierung ergibt [30]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho c_j) + \nabla \cdot (\rho c_j c) = \sum f \quad (4.3)$$

Die Transportgeschwindigkeit c_j in den drei Raumrichtungen für $j = 1, 2, 3$ führt zu drei Impulserhaltungsgleichungen. Impulsändernde Kräfte wirken in der Regel aufgrund von Druckgradienten (∇p), von Turbulenz und Schubspannungen ($\nabla \tau$) und sonstiger Quellterme S_M . Damit wird $\sum f$ mit $-\nabla p + \nabla \tau + S_M$ ersetzt. Auftriebskräfte fallen unter sonstige Quellterme und werden mit $S_M = (\rho - \rho_{ref}) \cdot g$ berücksichtigt, wobei ρ und ρ_{ref} die Kontrollvolumen- bzw. Referenzdichte und g die Fallbeschleunigung bezeichnen [3].

Die gesamte spezifische, d.h. massenbezogene innere Energie e_{tot} wird aus spezifischer innerer Energie e und spezifischer Bewegungsenergie $\frac{1}{2}c^2$ gebildet. Die Energieerhaltungsgleichung berücksichtigt, dass die Änderung der inneren Energie durch zu- oder abgeführte Wärmeströme \dot{Q} , am Volumen verrichteter Arbeit W oder durch Energiequellen bzw. -senken S_E nach $\frac{d(me)}{dt} = \sum \dot{Q} + \sum W + S_E$ erfolgt. Die übliche Formulierung in intensiver Form mit spezifischen Größen lautet damit:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(e + \frac{1}{2}c^2 \right) \right] + \nabla \cdot \left[\rho c \left(e + \frac{1}{2}c^2 \right) \right] = \sum \dot{q} + \sum w + s_E \quad (4.4)$$

Die sogenannten Navier-Stokes Gleichungen (4.2 und 4.3) sowie die Energiegleichung (4.4) bilden ein System nichtlinearer Differentialgleichungen. Obwohl das System mit den unbekanntem Geschwindigkeiten c , dem Druck p , der inneren Energie e und der allgemeinen Zustandsgleichung für ideale Gase

$$\rho = \frac{p M_{mol}}{R T} \quad (4.5)$$

mit R als universeller Gaskonstante eigentlich geschlossen ist, gelang es bisher nur für einige sehr spezielle Fälle in einfachen Strömungen mit mehrheitlich linearen Gleichungssystemen

eine analytische Lösung durch die dort gegebene Integrierbarkeit zu berechnen. Bis heute gelten die allgemeinen Erhaltungsgleichungen als nicht analytisch lösbar. Die einzige Möglichkeit bieten numerische Lösungsmethoden, die sich hinsichtlich Genauigkeit und Aufwand stark voneinander unterscheiden. Alle Verfahren haben jedoch die Gemeinsamkeit, dass das Rechengebiet in viele finite Kontrollvolumina unterteilt werden muss, in denen dann lokal das Gleichungssystem iterativ gelöst wird.

Bis auf sehr wenige Einzelfälle sind Strömungen ingenieurtechnischer Fragestellungen turbulent und erfordern eine andere Behandlung als laminare oder nichtviskose Strömungen [30]. Turbulenz bedeutet eine dem Hauptströmungsfeld überlagerte instationäre, chaotische und in der Regel dreidimensionale Schwankung. Turbulente Strömungen bestehen aus Wirbeln unterschiedlicher Größen und Energien, die maßgeblich die Stabilität sowie den Wärme- und Stofftransport beeinflussen. Große, energiereiche Wirbel werden über Umverteilungsprozesse in immer kleinere Wirbel umgewandelt, bis es im kleinsten Maßstab, der sogenannten Kolmogorov-Länge, zur vollständigen Dissipation in Form von Wärme kommt.

Für die Lösung der Erhaltungsgleichungen müssen die räumlichen und zeitlichen Maßstäbe bei turbulenten Strömungen entsprechend sehr fein aufgelöst werden. Diese sehr rechenaufwändige Möglichkeit wird als direkte numerische Simulation (DNS) bezeichnet. Die Anforderungen an das Rechengitter, die Zeitschrittweite sowie die damit verbundenen Speicher- und Rechenkapazitäten sind enorm und im Normalfall nur auf geometrisch und geschwindigkeitstechnisch sehr kleine Probleme (kleine Reynoldszahlen) beschränkt. Eine Reduzierung des Rechenaufwands durch Gitter- und Zeitschrittvergrößerung kann nur durch anteilige oder sogar vollständige Modellierung der Turbulenz erreicht werden.

4.1.2 Turbulenzmodellierung

Neben einem eher unbedeutenden und oft vernachlässigten Beitrag der Turbulenz zum Quellterm der Energiegleichung 4.4 durch Dissipation, ist der Einfluss auf die rechte Seite der Impulsgleichung 4.3 groß. Der in den Kräften $\sum f$ enthaltene Term $\nabla \tau$ enthält den Schubspannungstensor τ , der sich wiederum nach Gl. 4.6 beschreiben lässt [3].

$$\tau = \mu \left(\nabla c + (\nabla c)^T - \frac{2}{3} \delta \nabla \cdot c \right) \quad (4.6)$$

Dabei ist μ die dynamische Viskosität, c der Geschwindigkeitsvektor und δ das Kronecker-Delta. Für die Turbulenzproduktion sind maßgeblich die durch Geschwindigkeitsgradienten (∇c) auftretenden Schubspannungen verantwortlich.

Large Eddy Simulation (LES)

Wird die Turbulenz nicht bis in das kleinste Längenmaß berechnet, muss der fehlende Teil modelliert werden. Bei einer Large Eddy oder Grobstruktursimulation werden großskalige, durch das Gitter und den Zeitschritt auflösbare Wirbel simuliert und der nicht erfasste

Teil kleinerer Strukturen modelliert. Die großskaligen Bewegungen sind in der Regel viel energiereicher als die kleinskaligen, weshalb sie effektive Träger der Erhaltungsgrößen sind [30].

Umgesetzt wird die LES indem über eine Filterung des Druck- und Geschwindigkeitsfeldes grobskalige Anteile $\tilde{\phi}$ von kleinskaligen Anteilen ϕ' separiert werden [30].

$$\phi(\underline{x}, t) = \tilde{\phi}(\underline{x}, t) + \phi'(\underline{x}, t) \quad (4.7)$$

Die Verteilung von ϕ ist orts- und zeitabhängig (Ortsvektor \underline{x} , Zeit t). Bei der Anwendung von Gl. 4.7 auf die Navier-Stokes-Gleichungen verbleiben kleinskalige Anteile ϕ' im Schubspannungstensor, die noch unbekannt sind. Das Gleichungssystem ist somit nicht mehr geschlossen. Mit sogenannten Sub-Grid-Scale Modellen, die im Wesentlichen lokale Mittelwerte kleinskaliger Komponenten für die Modellierung der turbulenten Schubspannung verwenden, wird das Gleichungssystem wieder geschlossen. Trotz des modellierten Anteils der Turbulenz, bietet die LES eine sehr hohe Genauigkeit bei der Berechnung instationärer Vorgänge. Obwohl der Rechenaufwand um ein Vielfaches geringer als bei einer DNS ist, bleibt er dennoch für viele Fragestellungen zu hoch.

Reynolds-gemittelte Navier Stokes Gleichungen (RANS)

Da in den meisten Fällen nur wenige quantitative Eigenschaften einer turbulenten Strömung die Lösung in relevantem Maße beeinflussen, ist der Aufwand für eine LES oder gar DNS selten gerechtfertigt. Mit einer statistischen Betrachtungsweise der Turbulenz müssen die Transportgrößen weder räumlich noch zeitlich hoch aufgelöst werden, wodurch der Rechenaufwand abermals immens reduziert werden kann. Mit Hilfe der Reynolds-Zerlegung der Momentanwerte für Druck und Geschwindigkeit in Mittel- und Schwankungsanteile nach Gl. 4.8 ergeben sich mit dem Einsetzen in die Navier-Stokes Gleichung die sogenannten RANS (Reynolds-Averaged Navier-Stokes) Gleichungen.

$$\phi(\underline{x}, t) = \bar{\phi}(\underline{x}) + \phi'(\underline{x}, t) \quad (4.8)$$

Durch die Reynolds-gemittelten Methoden zur Berechnung turbulenter Strömungen wird die Instationarität gemittelt [30]. In den RANS-Gleichungen entstehen turbulente Spannungsterme, die von den Schwankungsgrößen abhängen und vollständig modelliert werden müssen. Durch die Modellierung kann das Gleichungssystem wieder geschlossen und numerisch gelöst werden. Die Schwankungsgrößen werden dabei über Turbulenzmodelle von den gemittelten Größen nach Gl. 4.9 in Einsteinscher Summenkonvention (Indizes i,j) approximiert.

$$-\overline{\rho c'_i c'_j} = \mu_t \left(\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{c}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \rho \delta_{ij} k \quad (4.9)$$

Dabei bezeichnet k die mittlere turbulente kinetische Energie und μ_t eine neu eingeführte turbulente Viskosität. Letztere ergibt sich aus der Dimensionsanalyse aus k und der skalaren Dissipationsrate ϵ_t .

Für heute gängige RANS-Anwendungen werden zwei Transportgleichungen für k und ϵ_t gelöst. Das bekannteste und seit mehreren Jahren als Standard anzusehende Modell ist

das Shear-Stress-Transport (SST) Modell. Dieses vereint über eine Blending-Funktion zwei erfolgreiche Turbulenzformulierungen für den wandnahen (k - ω -Modell) und den wandfernen (k - ϵ_t -Modell) Einsatz [52].

Auch mit den RANS-Methoden lassen sich instationäre Berechnungen durchführen, sofern die dominierenden Wirbel deutlich größer als die Bewegungen sind, die als Turbulenz erfasst werden. Die Zeitschritte sind dabei im Vergleich zum turbulenten Zeitmaß groß, aber klein genug im Vergleich zur Periode der aufzulösenden Instationarität [30]. Dieser Ansatz wird URANS (Unsteady-RANS) genannt.

Hybride Modelle

Die Beschreibung der Turbulenzmodelle wird mit der kurzen Vorstellung von hybriden Modellen abgeschlossen, die auf einer Kombination von RANS und LES basieren. Zum einen ist das DES (Detached-Eddy-Simulation) Modell zu nennen, welches in der anliegenden Grenzschicht RANS und in freier Scherströmung LES verwendet. Vor allem die nicht benötigte feine wandnahe Auflösung macht diesen Ansatz effizient, jedoch ist dieser nicht für alle Anwendungen geeignet [30].

Das SAS (Scale-Adaptive-Simulation) Modell basiert auf einem ähnlichen Ansatz. Dabei wird ein Längenmaß anhand von lokalen, aufgelösten Strukturen berechnet und darauf die Auflösung einer URANS angepasst. Bei kleinen Längenskalen wird damit eine LES simuliert. Für die zu modellierenden Anteile wird das SST-Modell verwendet.

4.1.3 Verbrennungsmodellierung

Eine Verbrennung ist ein sehr komplexer Vorgang, der von Durchmischungsvorgängen, Reaktionskinetiken, zahlreichen Zwischenprodukten sowie Energiequellen und -senken abhängt. Bei einer turbulenten nicht vorgemischten Verbrennung (Diffusionsflamme) wird die Durchmischung maßgeblich von der Turbulenz beeinflusst. Für eine exakte Simulation müsste für jede Spezies eine Transportgleichung gelöst und für jede Stoffpaarung die Reaktionsraten berechnet werden. Die zusätzliche gegenseitige Kopplung von Chemie und Turbulenz bedeutet einen enormen rechentechnischen Aufwand. Das Ziel der meisten Verbrennungsmodelle liegt daher in einer möglichst genauen Approximation des Verbrennungsablaufs mittels weniger Variablen [33].

Feuerbälle sind in der Regel als Diffusionsflammen zu betrachten (siehe Kap. 2.3.1). Unter Annahme hoher Damköhler-Zahlen, also schneller Reaktionszeiten im Vergleich zur Durchmischungszeit, dominiert die Turbulenz über die chemischen Vorgänge. Dennoch können organische Peroxide aufgrund ihrer Fähigkeit zur Selbstzersetzung komplexer als flüssige Kohlenwasserstoffe agieren, wodurch sowohl chemisch vereinfachte, als auch komplexere Verbrennungsansätze berücksichtigt werden.

Generell muss bei jeder Kopplung von Strömung und Verbrennung ein Brennstoff durch das Kontrollvolumen transportiert werden. Dies geschieht als Skalar über die Transportgleichung Gl. 4.1 mit $\phi = \rho \cdot Y_I$, mit Y_I als skalarem Massenanteil der Komponente I und

ergibt [3]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_I) + \nabla \cdot (\rho c Y_I) = \underbrace{\nabla \cdot (\Gamma \nabla Y_I)}_{\text{Molekulare Diffusion}} + \underbrace{S_I}_{\text{Quell-/Senkenterm}} \quad (4.10)$$

Verändert werden demnach die Konzentrationen des Skalars durch die molekulare Diffusion (Diffusivität Γ) sowie durch Reaktionen im Kontrollvolumen, die über den Quell- und Senkenterm S_I abgebildet werden. Der durch eine Stoffumsetzung erhaltene Energiebetrag wird in Gl. 4.4 als Energiequelle bzw. -senke S_E erfasst.

Brutto-Reaktions-Modelle

Eine besonders simple Lösung der Verbrennungsmodellierung bieten Brutto-Reaktions-Modelle bei denen statt chemischer Kinetik eine einzige, irreversible Bruttoreaktion nach dem Schema Brennstoff + Oxidator \rightarrow Produkte berücksichtigt wird. Da dieser Ansatz auf Zwischenprodukte verzichtet, können weder der Verbrennungsablauf noch die Schadstoffbildung oder Grenzen der Zündfähigkeit bestimmt werden. Darüber hinaus wird ein vollständiger Ausbrand vorausgesetzt, womit die Energiefreisetzung die realen Werte übertrifft. Eine Anwendung in der vorliegenden Arbeit ist somit nicht vorgesehen.

Eddy Dissipation Modell

Eine verbesserte Verbrennungsmodellierung kann mit dem Eddy Dissipation Modell nach Magnussen [46] für nicht vorgemischte Flammen (Diffusionsflammen) erreicht werden. Bei diesem Modell wird zwar ebenfalls eine unendlich schnelle Chemie vorausgesetzt, doch die Durchmischung von Brennstoff und Sauerstoff orientiert sich vermehrt an Turbulenzparametern. Mit Hilfe der turbulenten Dissipationsrate ϵ_t und der turbulenten kinetischen Energie k wird ein Zusammenhang mit der Reaktionsrate $rate$ erzielt.

$$rate \propto \frac{\epsilon_t}{k} \quad (4.11)$$

Dabei wird davon ausgegangen, dass sich Brennstoff und Sauerstoff bei einer nicht vorgemischten Flamme in unterschiedlichen Wirbeln befinden und in molekularen Längenskalen (Dissipationsrate) vermischen. Für kontrollierbare Reaktionsraten kann die Proportionalitätskonstante auf den jeweiligen Anwendungsfall angepasst werden.

In der Regel werden alle Spezies mittels Transportgleichungen (Gl. 4.10) durch den Bilanzraum erfasst, wodurch bei einer einfachen Verbrennungsreaktion in Luft mindestens vier Transportgleichungen (Brennstoff, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, Wasser) zusätzlich gelöst werden müssen. Bei Mehrstufenreaktionen kann dies zu einem erheblichen Mehraufwand führen.

Laminar Flamelet Modell

Sofern die Annahme unendlich schneller Chemie nicht gerechtfertigt ist oder Schadstoffe und Zwischenprodukte von Interesse sind, muss der Reaktionsablauf mit mehr oder weniger

detaillierten Reaktionsmechanismen wiedergegeben werden. Diese Mechanismen können schnell sehr groß werden, sodass selbst bei der Verbrennung des kleinen Moleküls Propan (C_3H_8) 325 Reaktionen und 53 transportierte Spezies auftreten [75]. Jede Spezies und jede Reaktionsrate in einem chemisch relevanten Zeitmaßstab aufzulösen, würden für die meisten relevanten Probleme an die Grenzen der Berechenbarkeit stoßen.

Zur Reduzierung des Rechenaufwands wurden Tabellierungstechniken zur Entkopplung der chemischen Kinetik von der Strömungssimulation entwickelt. Das am häufigsten verbreitete Modell zur Simulation turbulenter Verbrennung ist der Laminar Flamelet Ansatz [33]. Dabei wird eine turbulente Flamme als Ensemble vieler kleiner laminarer Flammen gesehen. Die Eigenschaften der einzelnen Flammenschichten werden im Voraus berechnet und in Tabellen gespeichert. Dabei dienen eindimensionale Gegenstromdiffusionsflammen als Basis, bei denen ein strömungsmechanischer Einfluss anhand der skalaren Dissipationsrate abgebildet wird. Über die Dissipationsrate und den Mischungsbruch wird der jeweilige Zustand einer kleinen laminaren Flamme in der Tabelle gespeichert. In der Strömungssimulation werden nur zwei zusätzliche Transportgleichungen für den Mischungsbruch und die Mischungsbruchvarianz gelöst. Aus diesen Werten ergibt sich durch Tabellenzugriff ein vollständiges Bild des thermochemischen Zustandes [33].

4.1.4 Strahlungsmodellierung

Bei der Verbrennung von Feuerbällen wird ein beträchtlicher Anteil an Wärme in Form von thermischer Strahlung emittiert. Wie in Kap. 2.3.2 erläutert betragen diese Wärmemengen zwischen 13 % und 40 % des Stoffenergiegehaltes. Dies führt zur signifikanten Reduktion der Flammentemperaturen. Dieser Einfluss muss bei der Simulation optisch dichter Flammen in der Energiegleichung Gl. 4.4 berücksichtigt werden, um Überschätzungen der Temperaturen auszuschließen.

Kern der Strahlungsmodellierung ist die Lösung einer Strahlungstransportgleichung, die in ihrer allgemeinen Form die spektrale Emission, Absorption, Reflexion und Streuung in einem Kontrollvolumen beschreibt. Die Modellierung der Gesamtheit erfordert einen erheblichen Rechenaufwand und spektrale Eigenschaften für Emission, Absorption, Reflexion und Streuung der transportierten Spezies müssten bekannt sein. Ein Kompromiss stellt das P-1-Strahlungsmodell dar, das als einfachste Formulierung des P-N-Modells gilt [4]. Dabei wird angenommen, dass die Strahlungsintensitätsdichte isotrop und damit richtungsunabhängig an einem bestimmten Ort ist. Bei der P-1 Formulierung wird nur ein Moment der Strahlungsintensitätsdichte, der Wärmefluss q_r [16]

$$q_r = - \frac{1}{\underbrace{3(\alpha + \sigma_s) - C_{\sigma_s}}_{\Gamma_r}} \nabla G \quad (4.12)$$

in Abhängigkeit vom Absorptionskoeffizienten α , vom Streukoeffizienten σ_s und vom Koeffizienten für anisotrope Streuung C_{σ_s} betrachtet. Letzterer kann bei isotroper Streuung vernachlässigt werden. G ist die örtliche Bestrahlungsstärke, die mit der Vereinfachung

der Gleichung durch Γ_r wie nachfolgend unter Annahme von Quellen- und Senkenfreiheit transportiert wird.

$$\nabla \cdot (\Gamma_r \nabla G) - \alpha G + 4\alpha\sigma T^4 = 0 \quad (4.13)$$

Der Term $\alpha\sigma T^4$ ist angelehnt an das Stefan-Boltzmann-Gesetz (Gl. 2.7) und beschreibt die Emission, der Term αG die Absorption. Durch Umstellung nach $\nabla \cdot (\Gamma_r \nabla G)$ kann dieser Term direkt in die Energiegleichung Gl. 4.4 als Energiequelle (-senke) einbezogen werden. Das P-1-Strahlungsmodell ist demnach eine bezüglich des Aufwandes günstige Methode der Strahlungsmodellierung, bei dem die Annahme der Isotropie zu zahlreichen Vereinfachungen der ausführlichen Strahlungstransportgleichung führt.

4.1.5 Diskretisierung

Neben der Wahl aller eben beschriebenen Parameter zur Lösung des Rechenproblems sind Diskretisierungsmethoden zu wählen, um die Differentialgleichungen durch ein System algebraischer Gleichungen für die Variablen an einem Satz von diskreten Stellen in Raum und Zeit zu approximieren [30]. Die räumliche und zeitliche Diskretisierung werden im Folgenden näher erläutert.

Räumliche Diskretisierung

Die drei gebräuchlichsten Methoden zur diskreten Lösung der Erhaltungsgleichungen sind die der Finiten-Volumen- (FV), der Finiten-Differenzen- (FD) sowie die der Finiten-Elemente-Methode (FE), wobei hier aufgrund der Programmauswahl nur die FV-Methode relevant ist.

Die FV-Methode verwendet die Integralform der Erhaltungsgleichungen auf ein durch ein Rechengitter in viele Kontrollvolumen (KV) unterteiltes Bilanzgebiet. Im Unterschied zur FD-Methode werden die Erhaltungsgleichungen nicht auf die Gitterpunkte, sondern auf die Schwerpunkte der KV angewendet. Durch die Approximierung der Oberflächen- und Volumenintegrale mittels passender Quadraturformeln ergeben sich für jedes KV algebraische Gleichungen, die Variablenwerte aus den benachbarten KV enthalten. Aufgrund der Tatsache, dass alle zu approximierenden Terme eine physikalische Bedeutung besitzen und die Methode nicht auf einen bestimmten Gittertyp beschränkt ist, ist sie in der Anwendung sehr beliebt [30]. Zusätzlich ist das FV-Verfahren per Definition konservativ (Erhaltung der Transportgrößen), sofern die Oberflächenintegrale bei gemeinsamen KV-Kontaktflächen mit gleichem Ansatz berechnet werden. Nachteilig ist einzig die Verwendung von Verfahren höherer Ordnungen, da insgesamt mit der Interpolation, der Differenziation und der Integration drei Approximationsstufen durchgeführt werden.

Letztlich wird in den meisten Simulationsprogrammen für strömungstechnische Problemstellungen die FV-Methode benutzt. Sie lässt sich sowohl auf strukturierte als auch auf unstrukturierte Rechengittern anwenden und ist somit für unterschiedlich komplexe Fragestellungen interessant. Für einfache Geometrien sind *strukturierte Gitter* verwendbar, bei denen sich die Gitterlinien eines Satzes (z.B. von einer Fläche kommend) nicht kreuzen und

jedes Mitglied eines anderen Satzes nur einmal schneiden [30]. Diese Struktur ermöglicht die Nummerierung einzelner Linien wodurch die Lage eines Gitterpunktes eindeutig durch drei Indizes (im 3D-Fall) definiert ist. Die Verwaltung und Lösung der Matrizen erfordert damit einen geringeren Rechen- und Speicheraufwand. Für die meisten Probleme lässt sich ein vollstrukturiertes Gitter allerdings nicht umsetzen, da ortsabhängig notwendige Gitterverfeinerungen, durch z.B. hohe Geschwindigkeitsgradienten, über das gesamte Rechengebiet fortgesetzt werden. Geometrisch anpassungsfähiger sind *blockstrukturierte Gitter* für die Unterteilung des Rechengebietes in verschiedene Blöcke. Eine besondere Behandlung bedürfen allerdings die Blockgrenzen. Sind die Gitterlinien an den Blockgrenzen identisch, ist eine lokale Verfeinerung nur bedingt möglich. Doch auch hier gibt es Methoden mit unterschiedlichen Auflösungen an den Blockgrenzen, was etwas komplexere Geometrien und lokale Verfeinerungen ermöglicht.

Bei sehr komplexen Geometrien der zu umströmenden Strukturen, die nicht mehr über strukturierte Gitter abgebildet werden können, lassen sich unstrukturierte Gitter anwenden. Dort kann jeder Knoten in 2D mehr als 4 Nachbarknoten haben. Durch die fehlende Ordnung sind allerdings Speicherung und Datenverarbeitung aufwändiger.

Zeitliche Diskretisierung

Für die Änderung der Erhaltungsgrößen an jedem Gitterpunkt mit der Zeit gibt es grundlegend zwei Vorgehensweisen, eine explizite und eine implizite Diskretisierung. Bei der *expliziten Diskretisierung* werden die zu berechnenden Flüsse (FV-Methode) zum nächsten Zeitpunkt t^{n+1} ausschließlich aus vorhandenen Informationen zum aktuellen Zeitpunkt t^n ermittelt und sind damit direkt berechenbar.

Bei der *impliziten Diskretisierung* werden zur Bestimmung der Informationen zum nächsten Zeitpunkt t^{n+1} ebenfalls nicht vorhandene Informationen von t^{n+1} benötigt. Die Berechnung ist dabei aufwändiger und erfolgt über die Lösung eines Gleichungssystems. Ein Beispiel ist das rückwärtige Euler-Verfahren, das ein Verfahren erster Ordnung ist (Globaler Fehler steigt linear mit Zeitschrittweite). Gesucht ist die zeitliche Änderung einer Transportgröße ϕ im Gitterpunkt i .

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \dot{\phi}_i = f(t, \phi_i(t)) \quad (4.14)$$

Da $\dot{\phi}_i$ nicht wie beim expliziten Euler im Zeitpunkt n sondern im Zeitpunkt $n+1$ verwendet wird, ist das Verfahren implizit und nach Gl. 4.15 zu lösen.

$$\dot{\phi}_i^{n+1} = \dot{\phi}_i^n + \Delta t \cdot \dot{\phi}_i^{n+1} = f(t, \phi_i(t)) + \Delta t \cdot f(t + \Delta t, \phi_i(t + \Delta t)) \quad (4.15)$$

Zwar sind implizite Rechenverfahren durch die Lösung des Gleichungssystems aufwändiger, sie zeigen jedoch in der Regel ein stabiles Verhalten bei größeren Zeitschritten Δt , bei denen die explizite Formulierung von Euler nicht mehr anwendbar ist.

Ein weiteres wichtiges Merkmal für die Berechnung transienter Strömungen ist die *Courant-Friedrichs-Lewy-Zahl* (CFL-Zahl). Sie setzt Strömungsgeschwindigkeit c , Zeitschritt Δt

und Gitterweite Δx nach Gl. 4.16 in ein dimensionsloses Verhältnis [3].

$$CFL = \frac{c \cdot \Delta t}{\Delta x} \quad (4.16)$$

Bei einer CFL-Zahl kleiner eins, wird die mit der Geschwindigkeit transportierte Eigenschaft innerhalb eines Zeitschrittes nicht über das KV heraus transportiert, da $c \cdot \Delta t < \Delta x$. Auf die Transporteigenschaft können also Einflüsse des jeweiligen KV's berücksichtigt werden. Dieses Kriterium ist insbesondere für eine LES von Bedeutung, die den Anspruch erhebt turbulente Längen nahe der Gittermaßstäbe zu simulieren. Sofern dort die CFL-Zahl größer als eins ist, wird die Auflösung des Wirbels nicht mehr über die Gitterweite, sondern über den Zeitschritt bestimmt.

4.2 Simulation der Großversuche

Dieser Abschnitt umfasst die konkrete Anwendung der zuvor erläuterten Theorien. Für das Setup und die Lösung der Gleichungssysteme wird das kommerzielle Programmpaket ANSYS CFX 18.0 verwendet. Auf den folgenden Seiten wird auf die verwendeten Modelle bezüglich Turbulenz, Verbrennung und Strahlung näher eingegangen. Darüber hinaus werden die verwendeten Rechengitter und die zeitliche Diskretisierung beschrieben. Zuletzt erfolgt die Beschreibung der verwendeten Randbedingungen sowie der Methoden zur Ergebnisverarbeitung.

4.2.1 Modellannahmen

Bei sämtlichen Berechnungen werden sowohl die Umgebungsluft, als auch der Brennstoff als ideale Gase betrachtet, sodass der Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur, molarer Masse und Dichte nach dem idealen Gasgesetz gilt. Da es sich bei Feuerbällen um auftriebsinduzierte Verbrennungsvorgänge handelt, werden alle Berechnungen unter Berücksichtigung von Gravitationskräften durchgeführt.

Turbulenzmodellierung

Bei der Kopplung von Turbulenz- und Verbrennungsmodellen gibt es Einschränkungen bezüglich der zulässigen Kombinationen. So lässt sich bei einer LES kein Eddy Dissipation Modell (EDM) oder Laminar Flamelet Modell auswählen. Diese häufig verwendeten Modelle sind mittels URANS oder einer hybriden Methode (DES oder SAS) anwendbar. Letztere zeigten bei testweise durchgeführten Simulationen, dass das Blending zwischen instationären und kontinuierlichen Strömungsbereichen bei einem in eine ruhende Umgebung strömenden Brennstoff nicht ausreichend gut funktioniert. Lediglich der Brennstoffbereich wurde LES-typisch gerechnet, nicht aber der besonders relevante Grenz- und Mischungsbereich zur umgebenden Luft. Die Ergebnisse zeigten demnach keine für LES typische

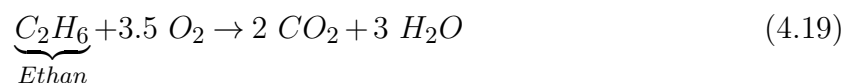
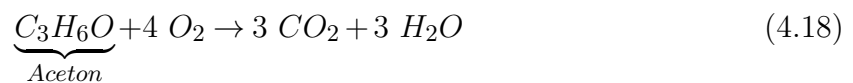
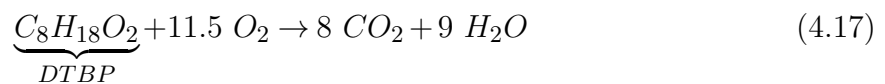
Feinstrukturen der Flammen. Aufgrund dieser Tatsachen wird für die Simulationen schließlich das instationäre SST-Turbulenzmodell (URANS) verwendet, das oftmals industrieller Standard ist und generell gute Ergebnisse bei vertretbarem Rechenaufwand liefert.

Verbrennungsmodellierung

Die Simulationen werden zum einen unter Verwendung des EDM mit einfachen Reaktionen und zum anderen mit dem Laminar Flamelet Modell unter Berücksichtigung komplizierter Reaktionsmechanismen verwendet.

Für das EDM wurde testweise die reine Verbrennung von DTBP als ideales Gas untersucht. Es deuteten sich allerdings große Unterschiede der Brenndauer und der SEP im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen an. Ursächlich war, dass DTBP als ideales Gas bei Siedetemperatur (383 K [11]) durch die hohe molare Masse eine sehr große Dichte besitzt und die Durchmischung mit der Umgebungsluft und damit die Brenndauer mit dem SST-Turbulenzmodell nicht ausreichend genau vorhergesagt werden kann.

Ein besserer Ansatz wird auch unter Verwendung des EDM anhand der Teilverbrennung des Peroxids und der Teilverbrennung der Hauptzersetzungsbestandteile, Aceton und Ethan [17, 71], erreicht. Da das DTBP im Experiment explosionsartig beschleunigt aus dem Fass strömt, kann von einer fortlaufenden Zersetzung ausgegangen werden. Die Implementierung von Aceton und Ethan ist in diesem Ansatz sinnvoll und führt zu einer insgesamt um den Betrag der Zersetzungsenergie geringeren bei der Verbrennung freigesetzten Wärme, verglichen mit reinem DTBP. Die Berücksichtigung einer Zersetzung muss aufgrund der Beschränktheiten des Verbrennungsmodells im Vorfeld über die Einspeisung der entsprechenden Edukte ins Kontrollvolumen realisiert werden. Für die Verbrennung laufen damit simultan die folgenden drei Reaktionsgleichungen ab:



Alle Edukte (DTBP, Aceton und Ethan) werden durch Transportgleichungen im Rechengbiet beschrieben und reagieren unabhängig voneinander mit dem ebenfalls transportierten Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser unter Annahme einer vollständigen Verbrennung.

Für eine genauere Modellierung der Reaktion wird in einer zweiten Rechenstudie der Abbrand mit Hilfe komplexer Reaktionskinetiken zur Zersetzung und Verbrennung von DTBP über das Laminar Flamelet Modell realisiert. Die Reaktionskinetiken wurden vom Karlsruher Institut für Technologie entwickelt und zur Verwendung bereitgestellt. Die Kinetiken umfassen fünf verschiedene Mechanismen, von denen der Mechanismus 'M2'

für die vorliegende Arbeit als der Beste auserwählt wurde. Die Vorhersage der laminaren Flammgeschwindigkeiten stimmt bei 'M2' sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein [71]. Der Mechanismus umfasst 146 Spezies und 688 Elementarreaktionen, die näher im Anhang A.4 erläutert werden. Über den CFX-Flameletgenerator CFX-RIF werden die Kinetiken in eine Tabellenstruktur in Abhängigkeit von Mischungsbruch und Mischungsbruchvarianz überführt. Mit Hilfe der Tabellen ist an jedem Ort zu jeder Zeit im Strömungsfeld die genaue Zusammensetzung der Reaktionsedukte und -produkte bekannt. Des Weiteren ist gesichert, dass die Verbrennung nicht zwingendermaßen vollständig ist, da alle ablaufenden Reaktion über Arrhenius-Parameter von einer gewissen Aktivierungsenergie abhängen.

Strahlungsmodellierung

Die thermische Strahlung wird mittels P1-Modell berechnet, wobei die einzelnen Gasbestandteile aufgrund unbekannter exakter Eigenschaften als graues Medium betrachtet werden. Spektral verteilt wird also für jede Spezies ein konstanter Emissionsfaktor gewählt, der aufgrund fehlender Informationen mit eins gesetzt wird und damit den Bedingungen eines schwarzen Strahlers entspricht.

4.2.2 Randbedingungen

Alle Simulationen werden bei konstanten Bedingungen mit einem Referenzdruck von $p_{ref} = 101.13$ kPa und einer Lufttemperatur von 288 K durchgeführt. Der Turbulenzgrad, der lokal die modellierten Schwankungsgeschwindigkeiten ins Verhältnis zur Strömungsgeschwindigkeit setzt, wird zwecks hoher zu erzielender Durchmischungs- und Abbrandraten auf 40 % gesetzt. Es werden Feuerbälle zwischen 10 kg und 160 kg Brennstoffmasse simuliert, was sich mit den experimentellen Beobachtungen deckt.

Das Rechengebiet ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die zylindrische Form erstreckt sich 70 m in die Höhe und 40 m in die Breite und enthält in der Mitte des Bodens ein Fass. Das Fass besitzt eine Höhe von 0.9 m und einen Innendurchmesser von 0.56 m. Die Materialdicke ist für eine vereinfachte Vernetzung mit 0.5 cm gewählt. In einer Höhe von 0.2 m im Fass befindet sich die als 'Inlet' bezeichnete Einlassfläche in die Rechendomäne. Der Boden und das Fass werden als feste Wand behandelt, an denen der Strömungslöser eine Wandfunktion einsetzt. Die als 'Opening' bezeichneten Außenflächen der Domäne sind als atmosphärische Randbedingungen mit einem Relativdruck von 0 Pa (ruhend) und sich einstellenden Geschwindigkeiten senkrecht zur Oberfläche gesetzt. Diese Randbedingung akzeptiert sowohl einen Strömungsein- als auch ein Strömungsauslass.

Einlassmassenströme

Aus den Versuchsbeobachtungen wurden Freisetzungsraten für die kleinsten und die größten Feuerbälle geschätzt. Die Auslasszeit kleiner Feuerbälle ($M \approx 10$ kg) kann mit 0.5 s angenommen werden, die großer Feuerbälle ($M \approx 160$ kg) mit 1.6 s. Dies führt zu

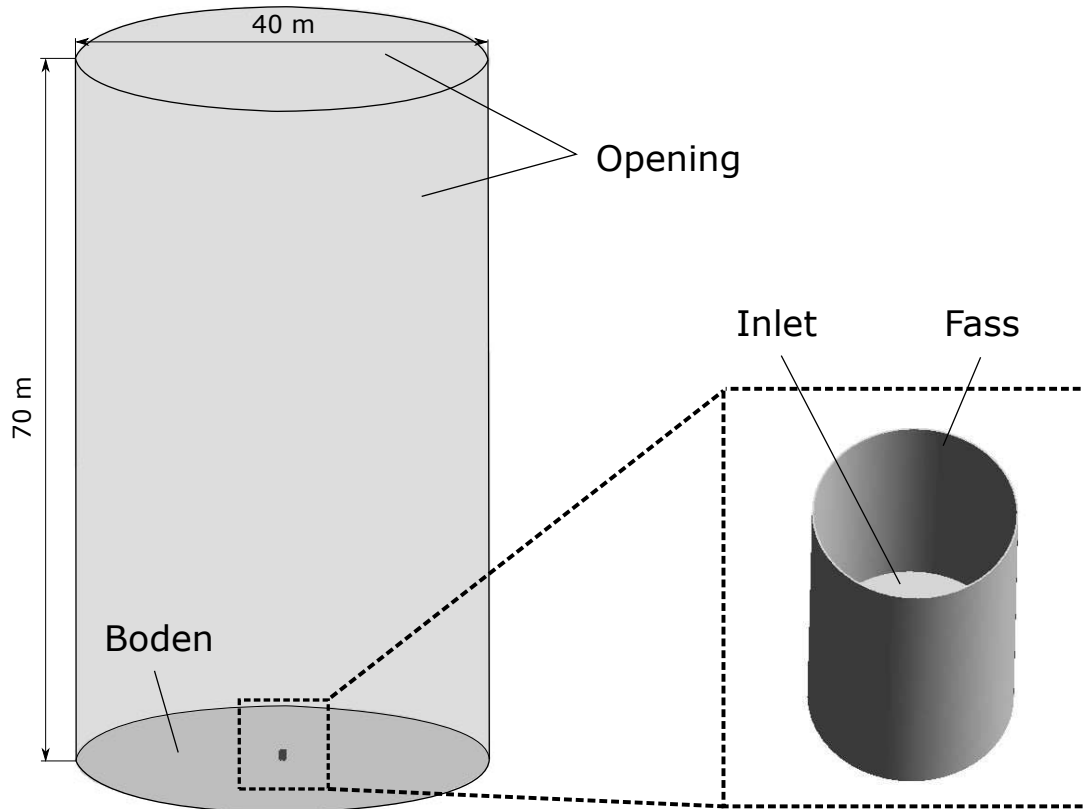


Abbildung 4.1 – Rechengebiet mit Detailansicht des Fasses und Bezeichnung der Randflächen

mittleren Freisetzungsraten von 30 kg/s bis 100 kg/s, was im Realfall mit dem bei größeren Feuerbällen vermehrten Ausstoß von Flüssigphase zu erklären ist. Der Funktionsverlauf des zeitgemittelten Massenstroms wird demnach in Form einer Geradengleichung nach Gl. 4.20 definiert.

$$\bar{m}(M) = \frac{7}{15} \left[\frac{1}{s} \right] \cdot M + \frac{76}{3} \left[\frac{kg}{s} \right] \quad (4.20)$$

Für die Freisetzungsdauer t_{rel} ergibt sich aus den Überlegungen ebenfalls ein linearer Zusammenhang nach Gl. 4.21.

$$t_{rel}(M) = \frac{11}{1500} \left[\frac{s}{kg} \right] \cdot M + \frac{32}{75} [s] \quad (4.21)$$

Die Massenströme werden im 'Inlet' in den angegebenen Zeitbereichen in die Rechendomäne eingeleitet. Zur Vermeidung von Unstetigkeiten sind 5 % der Anlauf- und 5 % des Ablaufbereichs mit einem Polynom 4. Grades geglättet ohne die gesamte Auslassdauer zu überschreiten. Demzufolge erhöht sich der maximale Massenstrom um 5.3 % im Vergleich zu \bar{m} . Alle Zusammenhänge zum Massenstrom $\dot{m}(t)$ werden über den normierten Massenstromverlauf in der Abb. 4.2 deutlich.

Bei der Verwendung des Laminar-Flamelet-Modells wird die komplette Masse als DTBP in das Rechengebiet eingetragen. Bei der Verwendung des EDM und den im vorherigen Abschnitt erläuterten Reaktionsgleichungen wird ein Zersetzungsgrad von 50 % angenommen,

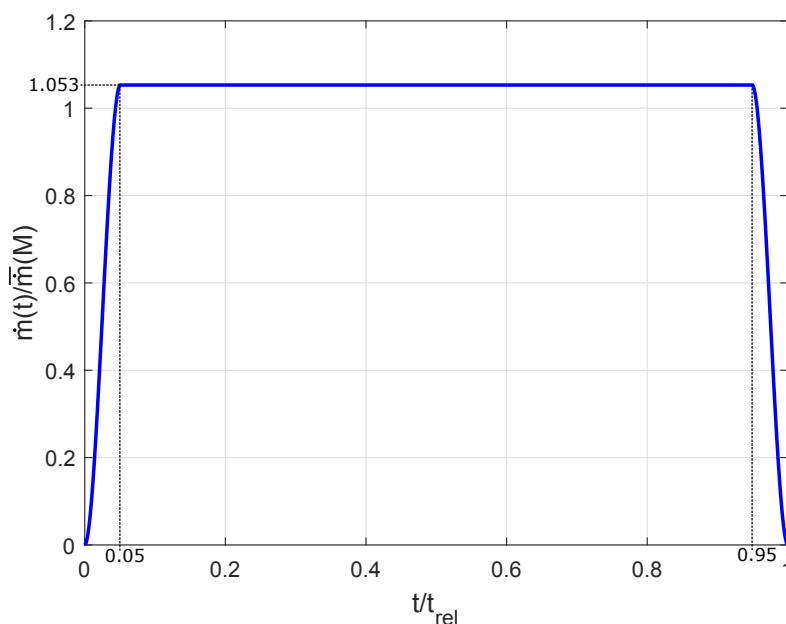
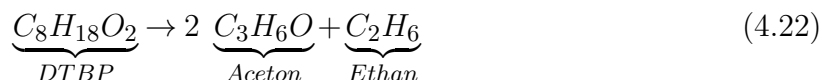


Abbildung 4.2 – Normierter Massenstrom über normierte Zeit für die Skalierung der Feuerbälle von $M = 10$ kg bis $M = 160$ kg.

wodurch nur 50 % der Gesamtmasse als DTBP eingetragen werden. Die übrigen 50 % werden von Aceton (39.5 % der Gesamtmasse) und Ethan (10.5 % der Gesamtmasse) gestellt. Dabei wird zur Vereinfachung davon ausgegangen, dass sich das DTBP ausschließlich in diese beiden Produkte nach folgender Reaktionsgleichung zersetzt:



Auf Basis der molaren Massen $M_{mol,Aceton} = 58.08$ g/mol und $M_{mol,Ethan} = 30.07$ g/mol und der Stoffmengen ergeben sich die soeben genannten Massenprozent.

Die Temperatur am Einlass wird in beiden Simulationen auf einen in Experimenten gemessenen und auf 700 K gerundeten Wert gesetzt. Dies ist für die Annahme von Teilzersetzung plausibel, da sich für eine vollständige Zersetzung Werte um 910 K ergeben [71]. Für beide Berechnungsansätze (Laminar Flamelet und EDM) sind die Randbedingungen zusammen mit den Löseereinstellungen in Tab. 4.1 zusammengefasst.

4.2.3 Räumliche und zeitliche Diskretisierung

Rechennetz

Das Rechennetz wird mit der Software ICEM CFD 18.0 erstellt. Die Einfachheit der zylindrischen Fassgeometrie erlaubt die Verwendung eines blockstrukturierten Gitters mit ebenfalls zylindrischer Umgebungsdomäne. Je nach Feinheit der räumlichen Diskretisierung werden die Rechenergebnisse durch Approximationsfehler verfälscht. Aus diesem Grund

Tabelle 4.1 – Simulationsparameter für beide Modellreihen bei der Anwendung von Ansys CFX

	Modellreihe 1	Modellreihe 2
Verbrennungsmodell	Laminar Flamelet	Eddy Dissipation
Reaktionsschema	146 Spezies 688 Reaktionen [71]	3 Einstufenreaktionen Gln. 4.17, 4.18, 4.19
Strahlungsmodell	P1, $\epsilon = 1$	P1, $\epsilon = 1$
Turbulenzmodell	SST (URANS)	SST (URANS)
Feuerballmassen [kg]	10, 20, 30, 60, 80, 120, 160	10, 20, 30, 60, 80, 120, 160
Einlasstemperatur [K]	700	700
Einlassturbulenzgrad	40 %	40 %
Spezies Massenanteil	DTBP = 100 %	DTBP = 50 % Aceton = 39.5 % Ethan = 10.5%
Umgebungsparameter	p = 101.3 kPa, T = 288 K	p = 101.3 kPa, T = 288 K
Lösereinstellungen	4-15 Iterationen/Zeitschritt Zeitschritt: 2.5e-4 s - 1e-3 s Abbruchfehler RMS: 10^{-4}	4-15 Iterationen/Zeitschritt Zeitschritt: 2.5e-4 s - 1e-3 s Abbruchfehler RMS: 10^{-4}

ist es notwendig vorab eine Rechennetzabhängigkeitsstudie durchzuführen, nach deren Ergebnissen der Grad der Verfeinerung zum Aufwand und zum Ergebnis gesetzt werden. Da thermische Strahlungsgrößen von großem Interesse sind, kann die Studie anhand verschiedener Zielgrößen aus diesem Bereich erfolgen. Ausgewählt wurden beispielhaft die maximale Strahlungsleistung P_{rad} , die oberflächengemittelte spezifische Ausstrahlung $SEPP_{rad}$ zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung und der Strahlungswirkungsgrad f_{rad} . Somit sind sowohl Momentan- als auch Integralgrößen zur Überwachung der Konvergenz enthalten.

Die Domäne aus Abb. 4.1 wird in 26 Blöcke unterteilt und mit einem blockstrukturierten Hexaedernetz in drei unterschiedlichen Feinheiten vernetzt. Die Kontrollvolumen pro Blockkante werden bei jeder Verfeinerung um näherungsweise 50 %, also um den Faktor 1.5, erhöht. Beginnend mit einem Rechengitter mit 383 000 Elementen ergeben sich entsprechend dem 3D-Skalierungsfaktor 1.5^3 1 300 000 bzw. 4 600 000 Elemente. Die Ergebnisse für Strahlungsleistung, spezifische Ausstrahlung und Strahlungswirkungsgrad für einen 60 kg Feuerball unter Verwendung des Laminar Flamelet Modells und des Eddy Dissipation Modells sind in Tab. 4.2 zusammengefasst.

Mit jeder Verfeinerung der Flamelet Simulation ändern sich die Zielgrößen P_{rad} und SEP um etwa 7 % deutlich. Normalerweise muss beim vorliegenden Ergebnis mindestens ein weiteres Gitter untersucht werden, was sich aber in Hinblick auf die Rechenzeiten als unpraktikabel erweist. Die Berechnung mit 4 600 000 Elementen benötigt bei 32 CPU's bereits fast 19 Tage. Selbst 1 300 000 Elemente führen bei 32 CPU's zu 11 Tagen Berechnungszeit. Schließlich wird der integrale Wert f_{rad} als Indikator und Vergleich zu

Tabelle 4.2 – Abhängigkeit der Strahlungsgrößen von der Feinheit des Rechnernetzes bei der Berechnung eines 60 kg Feuerballs mit Laminar-Flamelet Modell und Eddy Dissipation Modell

Laminar Flamelet					
Anzahl Elemente	max. P_{rad}	max. SEP	f_{rad}	Anzahl CPU's	Dauer
[-]	[MW]	[kW/m ²]	[-]	[-]	[h]
383 000	208.5	225.4	0.20	8	144
1 300 000	223.4	240.3	0.22	32	264
4 600 000	239.9	250.1	0.26	32	444
Eddy Dissipation					
Anzahl Elemente	max. P_{rad}	max. SEP	f_{rad}	Anzahl CPU's	Dauer
[-]	[MW]	[kW/m ²]	[-]	[-]	[h]
383 000	332.9	357.0	0.27	8	32
1 300 000	360.5	404.4	0.30	16	122
4 600 000	384.4	435.5	0.32	32	146

den Experimenten (siehe Kap. 5.2.4, Abb. 5.9) verwendet. Die im Mittel gemessenen Strahlungswirkungsgrade betragen 0.21, wodurch sich die Wahl des mittleren Rechnernetzes mit $f_{rad} = 0.22$ begründen lässt.

Beim Eddy Dissipation Modell nehmen die relativen Änderungen mit feinerem Gitter ab, der Verlauf zeigt also eine monotone Konvergenz bei allen betrachteten Größen. In Anbetracht der Beträge der Abweichungen müssten hier ebenfalls noch feinere Gitter verwendet werden, die letztendlich zu noch größerem Rechenaufwand und einer fehlenden Vergleichbarkeit mit der Flamelet Simulation führen würden. Des Weiteren ist die Abschätzung aller Strahlungsparameter schon bei den gegebenen Netzen sehr konservativ. In Zusammenhang mit den Abwägungen zur Flamelet Simulation wird das in Abb. 4.3 gezeigte einheitliche Rechengitter mit 1 300 000 Zellen verwendet.

Zeitschrittfunktion

Neben der Wahl des Rechnernetzes beeinflusst auch die Wahl des Zeitschrittes erheblich den Rechenaufwand. Bei der URANS Simulation müssen die Zeitschritte im Gegensatz zu einer LES nicht zu CFL-Zahlen im Bereich von eins führen. In Anlehnung an die Massenstromfunktion wird bis etwa 0.1 s nach dem vollständigen Abfall der Massenstromfunktion (vgl. Abb. 4.2) Zeitschrittweiten von $\Delta t = 2.5e^{-4}$ s und danach bis zum vollständigen Abbrand $\Delta t = 1e^{-3}$ s gesetzt. Die Gesamtrechnzeit beträgt je nach Brennstoffmasse zwischen 2 s und 4.5 s. Über alle durchgeführten Großversuchssimulationen werden maximale CFL-Zahlen im Bereich von 8 bis 15 erreicht.

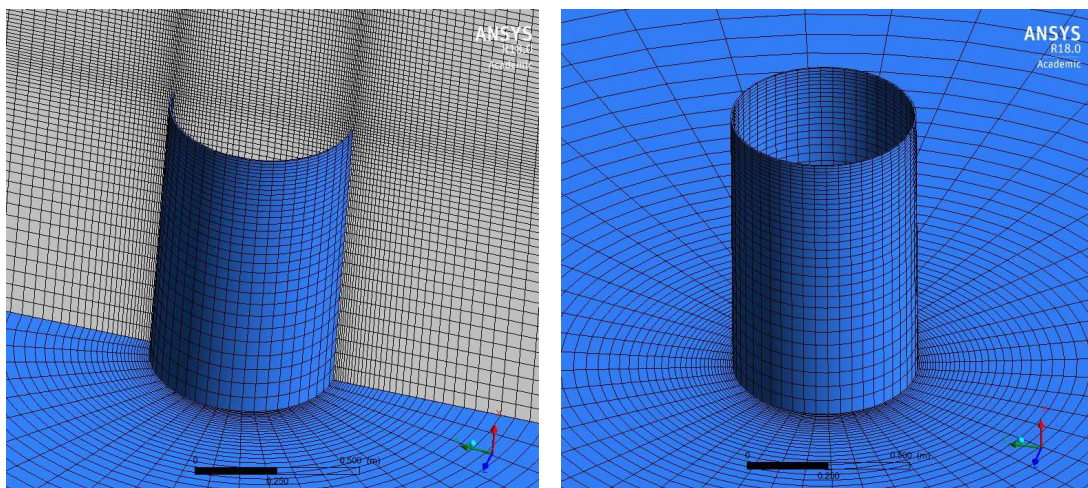


Abbildung 4.3 – Detailansicht des Rechenetzes um das Fass mit und ohne Schnittebene unter Verwendung von etwa 1 300 000 Elementen.

4.2.4 Auswertemethoden

Die Feuerballparameter werden analog zu den experimentellen Auswertungen nach Kap. 3.2.3 durchgeführt. Dabei wird im Postprocessing die Temperaturebene des Mittelschnitts gesichert und die Feuerballgrößen und Höhen wie bei den thermografischen Auswertungen ermittelt. Einzig die Auswertung der SEP erfolgt auf einer in CFD-Post eingefügten Isofläche mit $T = 800$ K. Dort werden die oberflächengemittelten Bestrahlungsintensitäten zu jedem Zeitschritt gesichert und der späteren Auswerteroutine zugeführt.

Es wird bewusst darauf verzichtet das Flammenvolumen und damit den Durchmesser direkt mit dem CFD-Postprocessing anhand aller KV mit $T \geq 800$ K zu bestimmen. Innerhalb des Feuerballs befindet sich aufgrund des auftriebsbedingten Lufteintrages ein Frischluftgebiet, welches mit diesem Verfahren nicht mit zum Flammenvolumen addiert werden würde. Zwar wäre dieses Vorgehen rein physikalisch korrekt, doch dieser Bereich im inneren des Feuerballs ist bei Experimenten für den Beobachter von außen nicht sichtbar. Daher wird experimentell nicht von einem solchen Frischluftgebiet ausgegangen und folglich der ganze sichtbare Feuerball als Vollvolumen angenommen. Über die Auswertung der Mittelschnitttemperaturen analog zur experimentellen Auswertung werden nur die Flammenaußengrenzen detektiert, wodurch das innere Luftvolumen nicht berücksichtigt wird. Die identische Behandlung von experimentellen und numerischen Datensätzen wahrt eine direkte Vergleichbarkeit und vermeidet systematische Fehlbewertungen.

4.3 Simulation der Kleinversuche

Die Simulation der Kleinversuche orientiert sich maßgeblich an den verwendeten Modellen der Großversuchssimulation. Neben den DTBP-Feuerbällen werden auch n-Heptan-Feuerbälle simuliert. Für die Verbrennung werden die vollständige Reaktionsmechanismen

von DTBP und n-Heptan vereinfacht durch das Laminar Flamelet Modell tabelliert. Der Reaktionsmechanismus von n-Heptan basiert auf 188 Spezies und 842 Elementarreaktion und wurde von Lu und Law erfolgreich von einem weitaus komplexeren Mechanismus reduziert (561 Spezies, 2539 Reaktionen) [45].

Die Rechengitter basieren maßgeblich auf der in Abb. 4.1 dargestellten Domäne. Diese wurde zunächst auf 90 m verlängert, bevor auf die drei verwendeten Mörsergeometrien abwärts skaliert wird. Ausgehend vom modellierten Fassinnendurchmesser des Ursprungsrechnernetzes von 560 mm ergeben sich die globalen Skalierungsfaktoren durch die in der Tab. 3.5 aufgeführten Innendurchmesser der Mörser zu 0.377, 0.270 und 0.179 für Simulationen der 10.71 kg, 5.48 kg und 2.40 kg großen Feuerbälle. Die Anzahl der Kontrollvolumen bleibt dabei mit etwa 1 300 000 konstant.

Das Massenstromprofil am Einlass wird nach Abb. 4.2 auf die drei gegebenen Massen für eine Gesamtfreisetzungsdauer von einer Sekunde skaliert. Die Freisetzungsdauer resultiert aus einer Kombination von zwei Überlegungen. Zum einen werden die Brennstoffmassen über eine Schwarzpulverladung, ähnlich einer Sprengung, aus dem Mörser geschleudert. Über die sogenannte Gurney-Geschwindigkeit v_G ist die initiale Geschwindigkeit der bei der Verbrennung von Schwarzpulver entstehenden Gase mit etwa 940 m/s gegeben [44]. Nach Gl. 4.23 kann so die Anfangsgeschwindigkeit v_0 einer Masse M abgeschätzt werden [90].

$$v_0 = v_G \cdot \sqrt{\frac{m_{SP}}{M}} \quad (4.23)$$

Das Verhältnis zwischen Schwarzpulvermasse m_{SP} und Flüssigkeitsmenge M bleibt bei allen Versuchen konstant. Diese ursprünglich für die Anfangsgeschwindigkeit von gesprengten Gesteinsblöcken unter idealisierten Bedingungen geltende Formel gibt mit $v_0 = 142$ m/s die theoretisch größtmögliche Auslassgeschwindigkeit wieder. Für die verwendeten Flüssigkeiten sollte die tatsächliche Geschwindigkeit deutlich darunter liegen. Die zweite Überlegung zur Bestimmung der Freisetzungsdauern nutzt die Videoaufzeichnungen aus den Experimenten aus denen sich die o.g. eine Sekunde ergibt. Die in der Simulation freigesetzten Gase ergeben Geschwindigkeiten von 95 m/s bei n-Heptan und 70 m/s bei DTBP. Bedingt wird der Unterschied durch sich unterscheidende Gasdichten. Es ergeben sich maximale Massenströme in Anlehnung an Abb. 4.2 von 11.27 kg/s, 5.79 kg/s und 2.53 kg/s für die drei unterschiedlichen Gesamtmassen. Die Einlasstemperaturen sind entsprechend der Siedetemperaturen von DTBP und n-Heptan gesetzt. Abschließend sind alle relevanten Simulationsparameter in Tab. 4.3 zusammengefasst.

4.4 Numerische Fehler

Durch die iterative und diskrete Lösung der Erhaltungs- und Transportgleichungen werden auch bei der numerischen Berechnung von Strömungsphänomenen Fehler initiiert. Neben Programmier- und Anwenderfehlern, die an dieser Stelle nicht abgeschätzt werden können, haben Modellfehler, Diskretisierungsfehler und Iterationsfehler einen großen Einfluss [30].

Tabelle 4.3 – Simulationsparameter für Kleinversuchssimulationen bei der Anwendung von Ansys CFX

	DTBP Feuerbälle	n-Heptan Feuerbälle
Verbrennungsmodell	Laminar Flamelet	Laminar Flamelet
Reaktionsschema	146 Spezies 688 Reaktionen [71]	188 Spezies 842 Reaktionen [45]
Strahlungsmodell	P1, $\epsilon = 1$	P1, $\epsilon = 1$
Turbulenzmodell	SST (URANS)	SST (URANS)
Feuerballmassen [kg]	2.40, 5.48, 10.71	2.40, 5.48, 10.71
Einlasstemperatur [K]	383	371
Einlassturbulenzgrad	40 %	40 %
Spezies Massenanteil	DTBP = 100 %	n-Heptan = 100 %
Umgebungsparameter	p = 101.3 kPa, T = 288 K	p = 101.3 kPa, T = 288 K
Löseereinstellungen	4-15 Iterationen/Zeitschritt Zeitschritt: 2.5e-4 s - 1e-3 s Abbruchfehler RMS: 10^{-4}	4-15 Iterationen/Zeitschritt Zeitschritt: 2.5e-4 s - 1e-3 s Abbruchfehler RMS: 10^{-4}

Der Modellfehler beruht auf den verwendeten Modellen für Turbulenz, Reaktion und Umgebungsbedingungen. Dieser Fehler kann in der Regel abgeschätzt werden, sofern zu einem Problem eine exakte experimentell bestimmte Lösung vorgegeben ist. Da bei den durchgeführten Versuchen im Freien zahlreiche Einflussfaktoren nicht exakt oder gar nicht bestimmt werden konnten, kann in diesem Fall keine Abschätzung des Modellfehlers durchgeführt werden.

Der Diskretisierungsfehler ist als Unterschied zwischen der exakten Lösung der Erhaltungsgleichung und der exakten Lösung ihrer diskreten Approximation definiert [30]. Dieser Fehler kann nur auf systematisch verfeinerten Gittern abgeschätzt werden, bei denen mindestens 50 % mehr Elemente in jede Richtung addiert werden. Sofern die Gitterstudie auf ausreichend feinen Gittern durchgeführt wurde und eine monotone Konvergenz aufweist, ist eine Abschätzung über die Richardson-Extrapolation einfach [30]. Die Fehlerordnung k lässt sich aus der Lösung der Gitter Φ_{1-3} (1 = feinstes Gitter) und dem Grad der Verfeinerung z , hier 1.5 (bei 50 % Zunahme der Gitterpunkte pro Raumrichtung), nach Gl. 4.24 berechnen.

$$k = \frac{\log\left(\frac{\Phi_2 - \Phi_3}{\Phi_1 - \Phi_2}\right)}{\log z} \quad (4.24)$$

Der Diskretisierungsfehler wird dann nach Gl. 4.25 abgeschätzt.

$$\epsilon_h \approx \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{z^k - 1} \quad (4.25)$$

Die Anwendungen der Gln. 4.24 und 4.25 sind nur möglich, sofern die Differenz $\Phi_1 - \Phi_2$ kleiner als $\Phi_2 - \Phi_3$ ist, die Lösung also konvergiert. Dies ist mit den ermittelten Größen

der Flamelet-Simulation nach Tab. 4.2 nicht möglich. Zwar scheinen die netzabhängigen Lösungen der Eddy Dissipation Simulation monoton zu konvergieren, dennoch ist die Abschätzung des relativen Diskretisierungsfehlers ϵ_h mit etwa 40 % bezogen auf das feinste Rechnernetz nicht realistisch.

Iterationsfehler beschreiben die Differenz zwischen der exakten und der iterativen Lösung, die normalerweise aus der iterativen Lösung linearisierter Gleichung folgt. Diese lassen sich, wie auch die anderen numerischen Fehler, am leichtesten bei einem stationären Fall bestimmen. Dort gibt der Verlauf der Residuen die Größenordnung der Fehler wieder. Bei den vorliegenden instationären Fällen wird nach Tab. 4.1 bei einem RMS-Fehler (Root Mean Square) von 10^{-4} abgebrochen. Dieser ist für die meisten technischen Fragestellungen ausreichend [3], sollte aber unterhalb des Diskretisierungsfehlers liegen. Von letzterem kann bei oben beschriebener Gitterkonvergenz ausgegangen werden.

Aufgrund der experimentellen Herausforderungen bei Freilandversuchen und der Komplexität der bei der Simulation zu berücksichtigenden Modelle, kann keine quantitative Aussage zur Fehlerabschätzung gemacht werden. Qualitativ ist anzumerken, dass die durchgeführten Berechnungen aus den o.g. Gründen keinen Anspruch auf Exaktheit erheben, sondern als Abschätzungswerkzeug und Screeningmethode zu betrachten sind, mit denen sich Trends vorhersagen lassen.

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse und Interpretation

Dieses Kapitel beinhaltet alle experimentell ermittelten Ergebnisse der Groß- und Kleinversuchsserien, die in Bezug zum Feuerball stehen. Alle präsentierten Daten sind darüber hinaus im Anhang A.5 und A.6 tabelliert. Auf Basis der Ergebnisse werden neue semiempirische Modelle für OP-Feuerbälle entwickelt und diese mit den Eigenschaften bisheriger Modelle für flüssige Kohlenwasserstoffe verglichen. Zunächst werden jedoch Vorüberlegungen beschrieben, die den Entstehungsmechanismus der OP-Feuerbälle beleuchten sowie eine Dimensionsanalyse dieser auf Basis von Stoffdaten ermöglichen.

5.1 Vorüberlegungen

5.1.1 Ursachen für die Entstehung der Feuerbälle

Der typische Feuerball der Kohlenwasserstoffe entsteht als Folge eines BLEVE (siehe Kap. 2.3.1). Die DTBP-Feuerbälle treten allerdings zumeist bei bereits geöffneten, d.h. weitgehend druckentlasteten Stahlfässern auf. Da während eines Außenfeuers weder ein optischer noch bis Temperaturmessungen mittels Thermoelementen ein ausreichender sensorischer Zugang zum Fass möglich ist, werden die Überlegungen zur Feuerballentstehung in diesem Abschnitt kurz zusammengefasst.

Bei bereits geöffnetem Fass und entzündeter Substanz verdampft kontinuierlich DTBP aus der Flüssigphase. Zersetzungsgase entstehen und werden aus der Fassöffnung zur eigentlichen Flamme geleitet. Aufgrund dieses kontinuierlichen Stofftransports kann sich kein Luftsauerstoff im Fass befinden, wodurch die 'Zündung' eines DTBP/Luft-Gemisches als Ursache für den explosionsartigen Substanzauswurf (Feuerball) ausgeschlossen wird. Anhand von Temperaturmessungen der Flüssig- und Gasphasen auf verschiedenen Höhen im Fass werden sowohl der Flüssigkeitsstand als auch die vertikale Temperaturverteilung aufgezeichnet. In den Gasphasen ergeben sich Plateaus im Bereich von 500 °C bis 550

°C. Dies liegt in der Nähe der theoretisch maximal erreichbaren Temperatur der Zersetzungsgase von rund 640 °C [71] und deutet demnach auf eine fortgeschrittene Zersetzung hin. Besonders für DTBP wird das Zersetzungsverhalten als drastisch beschrieben. Über ARC-Messungen (Accelerating Rate Calorimeter) ergaben sich die höchsten Reaktionsraten bei 206 °C [88]. Auch DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry) an der BAM ergeben einen maximalen Wärmefluss zwischen 150 °C bis 185 °C, je nach Heizrate. Die Entstehung eines Feuerballs wird deshalb zu dem Zeitpunkt vermutet, an dem die sich verdampfenden und direkt in der Zersetzung befindenden Gase kurz oberhalb der Flüssigkeitssäule nicht schnell genug aus dem Fass geleitet werden können. Verwirbelungen oder die Berührung mit heißen Behälterwänden führen lokal zu sehr hohen Reaktionsraten und einer explosionsartigen Ausdehnung des Dampfes. Die Ausdehnung erfolgt dabei durch Temperaturzunahme, aber auch durch die schlagartige, zerfallsbedingte Verringerung der mittleren Gasdichten. Der entstehende Druck wirkt auf die Flüssigkeit im Fass und führt zu einem Auswurf von flüssigem und gasförmigen DTBP.

Sofern noch Reste im Fass verbleiben, kann sich dieser Vorgang wiederholen. Der zum Teil beobachtete multiple Charakter mehrerer Ausstöße in kürzester Zeit (i.d.R. innerhalb von 1-2 Sekunden) kann mit dem Siedeverzug durch die ausgeworfene Flüssigkeit erklärt werden. Des Weiteren wird mit der lokalen Druckwirkung einer explosionsartigen Zersetzung der Siedepunkt der restlichen Menge für den Bruchteil einer Sekunde zu noch höheren Temperaturen verschoben. Fällt dieser Druck ab, verdampfen und zersetzen sich weitere Anteile des Peroxids in Form eines Feuerballs.

5.1.2 Anpassung bestehender Modelle auf Basis von Bruttoreaktionsgleichungen

Ein theoretisches Feuerballvolumen kann unter Annahme stöchiometrischer Mischung von Brennstoff und Luft und mit Hilfe der adiabaten Flammentemperatur berechnet werden. Auf Basis der stöchiometrischen Reaktionsgleichungen für Propan, als Hauptverursacher für unfallartige Feuerbälle [1], und DTBP als organisches Peroxid in Anhang A.3 ergeben sich für die Verbrennung von je 1 kg Brennstoff für Propan und DTBP ein Bedarf von 113.7 mol und 78.8 mol Sauerstoff. Mit der molaren Masse des Sauerstoffs ($M_{mol,O_2} = 32$ g/mol) ergibt sich ein Bedarf an 3.64 kg bzw. 2.52 kg Sauerstoff. Die Zusammensetzung der Luft in Massenanteilen entspricht näherungsweise zu 76.7 % Stickstoff und 23.3 % Sauerstoff. Eine stöchiometrische Brennstoff-Luft-Wolke inklusive 1 kg Brennstoff wiegt demnach 16.62 kg (Propan) bzw. 11.82 kg (DTBP). Mit der Annahme idealer Gase ergeben sich die Dichten von DTBP und Propan bei $T = 293$ K, $p = 101300$ Pa und der universellen Gaskonstante $R = 8.314$ J/(molK) nach Gl. 5.1 zu $\rho_{DTBP} = 6.07$ kg/m³ und $\rho_{Propan} = 1.83$ kg/m³. Die molare Massen sind mit $M_{mol,DTBP} = 0.146$ kg/mol und $M_{mol,Propan} = 0.044$ kg/mol gegeben.

$$\rho = \frac{p \cdot M_{mol}}{T \cdot R} \quad (5.1)$$

Mit der Luftdichte bei 293 K von $\rho_{Luft} = 1.204 \text{ kg/m}^3$ wird eine äquivalente Gasgemischdichte für DTBP/Luft und Propan/Luft berechnet:

$$\bar{\rho}_{DTBP} = \frac{11.82 \text{ kg}}{\frac{10.82 \text{ kg}}{\rho_{Luft}} + \frac{1 \text{ kg}}{\rho_{DTBP}}} \quad (5.2)$$

$$\bar{\rho}_{Propan} = \frac{16.62 \text{ kg}}{\frac{15.62 \text{ kg}}{\rho_{Luft}} + \frac{1 \text{ kg}}{\rho_{Propan}}} \quad (5.3)$$

Es ergeben sich mittlere Gaswolkendichten von $\bar{\rho}_{DTBP} = 1.292 \text{ kg/m}^3$ und $\bar{\rho}_{Propan} = 1.229 \text{ kg/m}^3$. Unter Berücksichtigung der adiabaten Flammentemperaturen von $T_{ad,DTBP} = 2302 \text{ K}$ [68, 71] und mit dem Programm GasEQ errechneten $T_{ad,Propan} = 2264 \text{ K}$ [56] berechnet sich die Dichte der heißen Wolke nach idealem Gasgesetz für konstanten Druck nach:

$$\bar{\rho}_{T_{ad}} = \bar{\rho} \cdot \frac{T}{T_{ad}} \quad (5.4)$$

Dies ergibt $\bar{\rho}_{DTBP,T_{ad}} = 0.164 \text{ kg/m}^3$ und $\bar{\rho}_{Propan,T_{ad}} = 0.159 \text{ kg/m}^3$. Das Volumen beider Wolken bestimmt sich aus den berechneten Dichten und der enthaltenen Gasmassen M nach Gl. 5.5 zu $V_{DTBP} = 72.07 \text{ m}^3$ und $V_{Propan} = 104.53 \text{ m}^3$

$$V = \frac{M}{\bar{\rho}_{T_{ad}}} \quad (5.5)$$

Das Feuerballvolumen einer stöchiometrischen Propan-Luft-Wolke ist demnach größer als das des DTBP-Luft-Gemisches. Auf die Durchmesser beider Wolken bezogen ergibt sich:

$$\frac{D_{DTBP}}{D_{Propan}} = \left(\frac{V_{DTBP}}{V_{Propan}} \right)^{1/3} = 0.88 \quad (5.6)$$

Die Durchmesser der DTBP-Feuerbälle sind demnach 12 % kleiner, als die der Propan-Feuerbälle. Eine Modifizierung der semi-empirischen Modelle aus Kap. 2.3.2 ist demnach für die Anwendung an DTBP denkbar.

Aus den Überlegungen lässt sich mit der Kugelgleichung Gl. 3.8 sowie mit Gl. 5.5 folgende Beziehung aufstellen:

$$D = \left(\frac{6 \cdot M}{\pi \cdot \bar{\rho}_{T_{ad}}} \right)^{1/3} \quad (5.7)$$

Wird die Gesamtmasse aus Propan und Luft M durch die darin befindliche Propanmasse M_{Propan} mit $M = 16.62 \cdot M_{Propan}$ (aus dem Bedarf an Luft) ersetzt, ergibt sich:

$$D_{Propan} = \left(\frac{6 \cdot 16.62}{\pi \cdot \bar{\rho}_{T_{ad}}} \right)^{1/3} \cdot M_{Propan}^{1/3} = 5.85 \cdot M_{Propan}^{1/3} \quad (5.8)$$

Diese Beziehung entspricht fast der Gleichung von Roberts ($5.8 \cdot M^{1/3}$, [64]), die auf vergleichbaren Herleitungen beruht. Für DTBP ergibt sich mit $M = 11.82 \cdot M_{DTBP}$ der Zusammenhang

$$D_{DTBP} = \left(\frac{6 \cdot 11.82}{\pi \cdot \bar{\rho}_{T_{ad}}} \right)^{1/3} \cdot M_{DTBP}^{1/3} = 5.16 \cdot M_{DTBP}^{1/3} \quad (5.9)$$

Ob die experimentellen Ergebnisse den theoretischen Formulierungen entsprechen wird im Rahmen der Modellentwicklung in Kap. 5.2.5 überprüft.

Für das für die Kleinversuche verwendete n-Heptan lässt sich analog eine ähnliche Beziehung aufstellen. Mit einer adiabaten Flammentemperatur von $T_{ad,Heptan} = 2272$ K [56], der Verwendung der Reaktionsgleichungen in Anhang A.3 beträgt das Volumen der stöchiometrisch und adiabat verbrannten Feuerballwolke von 1 kg n-Heptan $V_{Heptan} = 99.14$ m³. Demnach ist der Feuerballdurchmesser von n-Heptan 2 % kleiner als von Propan und die Gleichung für die Abschätzung des Durchmessers lautet:

$$D_{Heptan} = \left(\frac{6 \cdot 16.11}{\pi \cdot \bar{\rho}_{T_{ad}}} \right)^{1/3} \cdot M_{Heptan}^{1/3} = 5.74 \cdot M_{Heptan}^{1/3} \quad (5.10)$$

Die Durchmesser der beiden analysierten Flüssigkohlenwasserstoffe ähneln sich sehr, wohingegen der des DTBP-Feuerballs mit 12 % messbar kleiner ist.

5.2 Großversuche

In den folgenden Abschnitten werden die Experimente der DTBP-befüllten Stahlfässer in Hinblick auf allgemeine Beobachtungen, Abbrandraten und Feuerballcharakteristiken ausgewertet. Anhand der experimentellen Ergebnisse wird ein modifiziertes semi-empirisches Modell für die Bewertung von Feuerbällen organischer Peroxide vorgestellt. Abschließend sind die experimentell ermittelten Sicherheitsabstände der Feuerbälle mit denen der neu entwickelten Modelle verglichen.

Sämtliche experimentell ermittelten Feuerballeigenschaften sind im Anhang A.5 in tabellarischer Form hinterlegt.

5.2.1 Allgemeine Beobachtungen

Die Versuchsabläufe der durch Pool- und Holzfeuer beheizten Stahlfässer ähneln sich sehr, wohingegen sich die Ergebnisse der Gasbefuerung deutlich abheben. Mit der Entzündung des Pools bzw. des Holzes entwickelt sich ein starkes, das Fass umgebende Außenfeuer, das zu einem deutlichen Wärmeeintrag führt. Aufgrund des sich erwärmenden und durch Hotspots zersetzenden organischen Peroxids, entstehen heiße expandierende Zersetzungsgase, die den Fassinnendruck bis zum Deckelbersten steigern. Dieser Vorgang variiert von einigen Sekunden bis hin zu mehreren Minuten. Wird der Deckel komplett abgeworfen, entzündet sich das DTBP im Fass und verbrennt zunächst in Form eines Poolfeuers. Der Abbrand wird durch den kontinuierlichen äußeren Wärmeeintrag heftiger bis sich final etwa 20 % des DTBP in einem Feuerball umsetzen und das Fass entleeren. Bei einem Deckelteilaufriss verbrennt die Substanz ebenfalls zunächst ruhig. Aufgrund der geringeren Entlastungsfläche durch den teils blockierenden Deckel tritt bei Beginn einer stärkeren Abbrandphase aber in der Regel zeitnah ein großer Feuerball auf, weil die Zersetzungsgase nicht schnell genug abgeleitet werden können. Die noch verbliebene Restsubstanz verbrennt

zunächst wieder ruhiger, schließt den Versuch aber ebenfalls mit Ausbildung eines kleinen Feuerballs ab.

Die Gasbefeuerung wird im unteren Fassbereich mittels Diffusionsbrennern zur Vermeidung extrem heißer Flammen und Hotspots umgesetzt. Der Wärmeeintrag von unten verhindert das schnelle Aufheizen der Gasphase, wodurch sich der innere Druckaufbau wesentlich später und bei im Mittel höheren Flüssigkeitstemperaturen einstellt. Der kontinuierliche Wärmeeintrag führt zu einer nahezu homogenen Aufheizung des Peroxids. Beim Deckelabwurf wird fast der gesamte Fassinhalt in Form sehr großer Feuerbälle umgesetzt. Die Auswirkungen der Gasbefeuerung übersteigen die der Holz- und Poolbefeuerung um ein Vielfaches.

5.2.2 Typische Abbrandphasen im Stahlfass

Mit dem Deckelabwurf stellten sich bei allen Versuchen charakteristische Abbrandphasen ein, die durch den zusätzlichen äußeren Wärmeeintrag wesentlich höhere Abbrandraten und Flammenlängen im Vergleich zu einem normalen DTBP Poolfeuer mit vergleichbarem Durchmesser aufwiesen. In Anlehnung an Abb. 5.1 ist eine erste große Flamme mit dem Deckelabwurf und dem damit verbundenen Teilauswurf an Substanz verbunden. Es folgt eine längere Abbrandphase in der Art eines Poolfeuers mit einem geringen Massenverlust, dargestellt in Abb. 5.2. Ein deutliches Sieden in der folgenden 'Boilover'-Phase führt zu einem erhöhten Gas- und Flüssigkeitsaustritt mit sehr hohen Abbrandraten und Flammenlängen. Mit sinkendem Flüssigkeitspegel reduziert sich der Flüssigkeitsauswurf und die nun etwas geringere Abbrandrate folgt aus dem Austritt der Zersetzungsgase. Da diese Phase den Übergang zum Feuerball kennzeichnet, wird sie als 'Transition' bezeichnet. Aufgrund der sich stetig reduzierenden Substanzmenge steigt der Wärmeeintrag. Die restliche Menge DTBP zersetzt sich explosionsartig in Form eines Feuerballs.

Neben den Vergleichen der Flammendimensionen in Abb. 5.1 sind die Austrittsflächenbezogenen Abbrandraten der Brandphasen in Tab. 5.1 mit denen eines DTBP Poolfeuers verglichen [18]. Selbst bei der scheinbar ruhigen Abbrandphase 'Poolfeuer' beträgt die Abbrandrate mehr als das Doppelte eines einfachen Poolfeuers. Die extreme Erhöhung um das fast 100-fache beim 'Boilover' resultiert aus dem starken Sieden und Zersetzen des

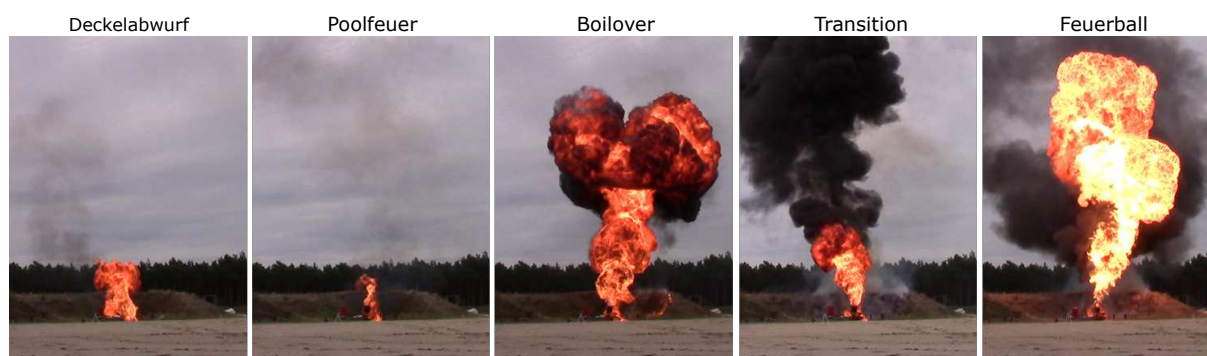


Abbildung 5.1 – Typische Abbrandphasen von DTBP im Stahlfass bei Holzbefeuerung

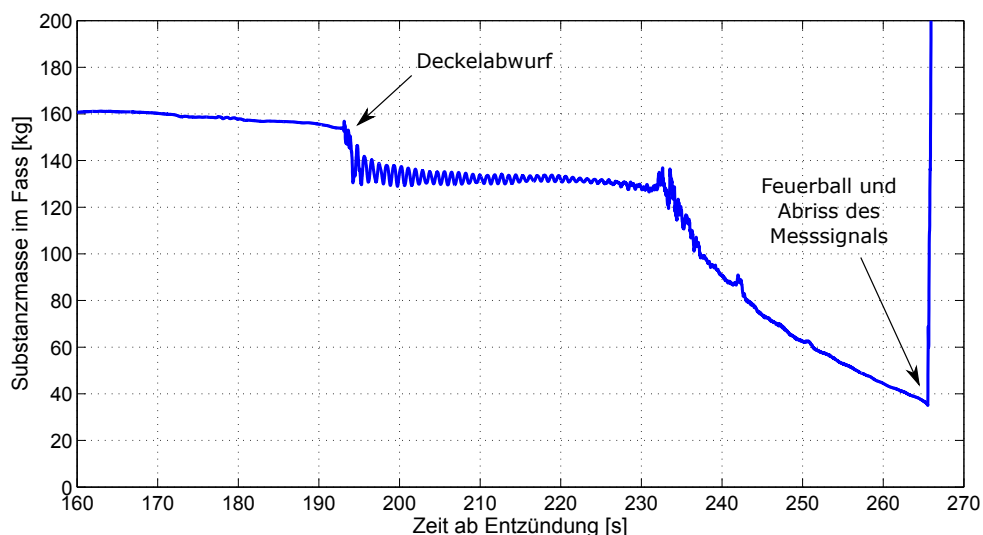


Abbildung 5.2 – Typischer Massenverlauf von DTBP im Stahlfass mit Außenfeuer

DTBP an Fasswand und -boden, bei dem durch den Gastransport viel Flüssigkeit mitgerissen wird. Die 'Transition' bezieht ihre hohen Abbrandraten aus dem stark vorgewärmten Peroxid und dem damit verminderten Energiebedarf für die Zersetzung und Verdampfung. Durch den explosionsartigen Auswurf der Restsubstanz ist die Phase 'Feuerball' mit den höchsten Abbrandraten gekennzeichnet.

Tabelle 5.1 – Abbrandraten eines DTBP-Fassversuchs im Vergleich zu einem DTBP-Poolfeuer

	Referenz	Fassversuch		Brandphase	
	Poolfeuer [18]	'Poolfeuer'	'Boilover'	'Transition'	'Feuerball'
Abbrandrate [kg/m^2]	0.29	0.64	28.3	9.0	54.0
Faktor zu Referenz	1	2.2	97.6	31.0	186.2

5.2.3 Einflussfaktoren auf die Feuerballentwicklung

Die während der Versuche bestehenden Variationen in der Befuerung führten zu unterschiedlich großen Feuerbällen mit Brennstoffmassen von 9 kg bis 168 kg, wobei letztere aus einem überfüllten Fass bei der Gasbefuerung resultiert. In sieben Versuchen, bei denen sich Feuerbälle entwickelten, wurden die Aufheizraten aufgenommen. Die Bestimmung erhebt aufgrund der zum Teil frühen Deckelöffnungen nicht den Anspruch einer guten Vergleichbarkeit.

Unabhängig davon zeigt Abb. 5.3, dass sowohl bei geringen, als auch bei hohen Aufheizraten sehr große Feuerbälle entstehen können. In der rechten Darstellung sind diese Ereignisse den Gasbefuerungen zuzuordnen, wodurch die Ursache der großen Feuerbälle eher bei der Aufheizmethode, als bei der Aufheizrate liegt. Das Gasfeuer im unteren Fassbereich verhindert ein frühes Aufheizen der Gasphase im Fass und den damit verbundenen Druckaufbau. Des

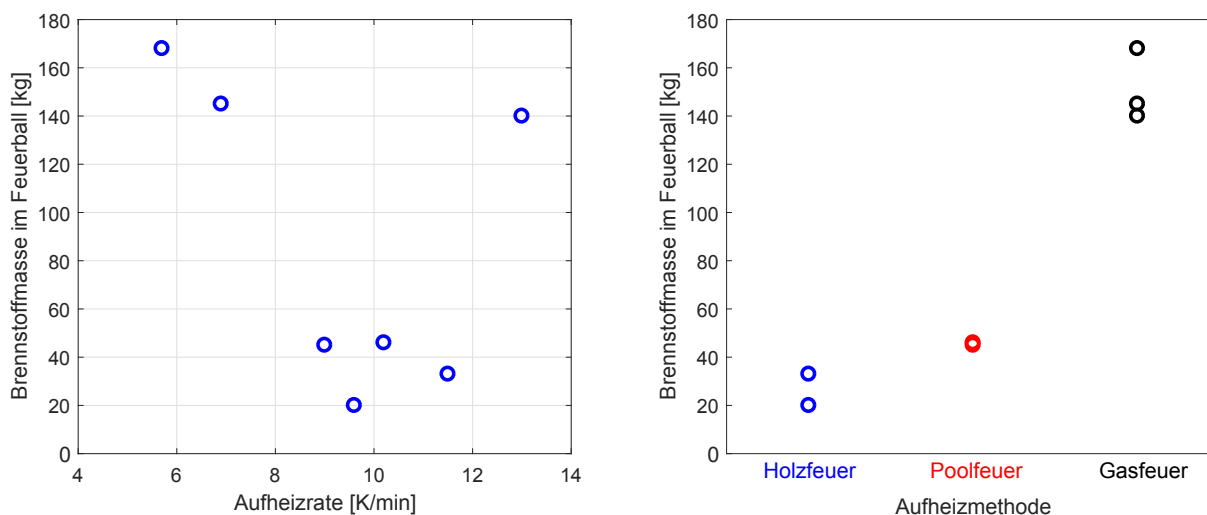


Abbildung 5.3 – Brennstoffmassen im Feuerball nach Aufheizraten (l.) und Zuordnung nach Aufheizmethode (r.)

Weiteren werden durch die niedrigeren Flammentemperaturen der Diffusionsbrenner lokale Hotspots und die Entstehung von Zersetzungsgasen vermieden. Bei der Gasbefeuerung zeigte sich der Versuch mit dem überfüllten Fass und der geringsten Aufheizrate (ca. 5.7 K/min) als besonders fatal, da die Temperatur vom DTBP bei der Fassöffnung mit 106 °C nur 4 °C unterhalb der Siedetemperatur lag. Bei der mittleren gasbetriebenen Aufheizung (ca. 6.8 K/min) lag die Substanztemperatur bei 88 °C bzw. bei 74 °C mit der höchsten Aufheizrate (13 K/min) unmittelbar bei Deckelöffnung und Feuerballentstehung.

Die Ergebnisse der Außenbefeuerung mittels Pool- und Holzfeuer unterscheiden sich nicht sichtbar. Zwar liegen die Heizraten bei einem Poolfeuer leicht über denen des Holzfeuers, doch die leicht größeren Feuerbälle resultieren aus den nur teilgeöffneten Fässern. Ein Zusammenhang zwischen Heizrate und Feuerballmasse kann somit nicht gefunden werden. Im Allgemeinen ist damit zu erkennen, dass eine gleichmäßige Durchwärmung der Flüssigkeit bei gleichzeitiger Vermeidung hoher Temperaturen in der Nähe der Gasphase des Fasses zu einem späteren Fassversagen mit größtmöglichen Feuerbällen führt.

5.2.4 Feuerballeigenschaften

In diesem Abschnitt werden die ermittelten Charakteristiken von 13 Feuerbällen ausgewertet und verglichen. Dazu zählen neben dem Durchmesser D und der Brenndauer t auch die Aufstiegshöhe H und die spezifische Ausstrahlung SEP . Zur Erfassung der maximalen momentanen Bestrahlungsstärke werden die Charakteristiken zum Zeitpunkt der maximalen Strahlungsleistung P_{rad} (siehe Gl. 3.9) präsentiert. Für eine Bewertung der gesamten Brenndauer sind alle Charakteristiken nochmals zeitlich dargestellt.

Der relative Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung $t_{P_{max}}/t$ variiert je nach Versuch, wodurch auch Parameter wie Feuerballdurchmesser oder Feuerballhöhe variieren. Nach Darstellung 5.4 wird die Strahlungsleistung beim Feuerball zwischen 25 % und 75 % der

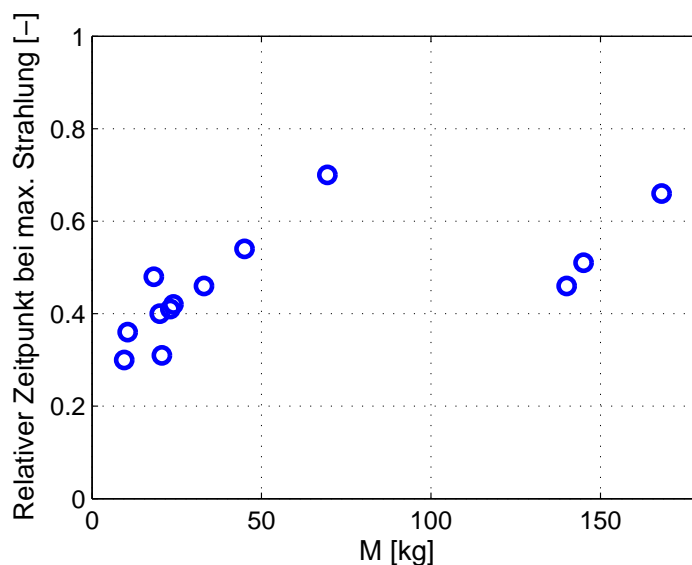


Abbildung 5.4 – Relativer Zeitpunkt bezogen auf die Feuerball-Brenndauer bei Erreichen maximaler Strahlungsleistung in Abhängigkeit von der Brennstoffmasse

Lebensdauer maximal. Arithmetisch gemittelt befindet sich das Strahlungsmaximum bei 46 % der Brenndauer. Die Abbildung deutet ebenfalls auf steigende Zeiten des Maximums mit größer werdender Brennstoffmassen hin, da sich damit die Durchmischung mit dem in der Luft vorhandenen Sauerstoff verzögert und größere Anteile an Flüssigphase zunächst verdampfen und zersetzen.

Feuerballdurchmesser

Die experimentellen Feuerballdurchmesser sind in Abb. 5.5 zum Zeitpunkt der maximalen Strahlungsleistung sowie zeitlich gemittelt in Abhängigkeit von der Brennstoffmasse dargestellt. Beide Diagramme zeigen einen eindeutigen Trend des wachsenden Feuerballdurchmessers mit steigender Brennstoffmasse. Der Durchmesser wächst schwächer als die dazugehörige Brennstoffmasse, der Zusammenhang ist damit offensichtlich nicht linear. Dies entspricht aufgrund der Darstellung in Tabelle 2.2 aus Kap. 2.3.2 den Erwartungen und Beobachtungen früherer Erkenntnisse. Vergleichend sind in beiden Darstellungen die semi-empirischen Korrelationen Roberts [64] und Casal [14] gezeigt. Beide Kurven liegen im gezeigten Bereich sehr nah beieinander und divergieren aufgrund ihrer unterschiedlichen Exponenten erst im höheren Massenbereich stärker. Beide auf mehreren flüssigen Kohlenwasserstoffen basierende Modelle sind nicht geeignet die Eigenschaften der beobachteten DTBP Feuerbälle vorherzusagen, obwohl dies für das Roberts Modell explizit vom HSE vorgeschlagen wurde [40]. Es würde eine systematische Überbewertung der Feuerbälle erfolgen, was sich auf weitere relevante Parameter auswirkt. Die moderate Streuung sowie die Anzahl der experimentellen Werte eignen sich für die Entwicklung eines neuen empirischen Modells.

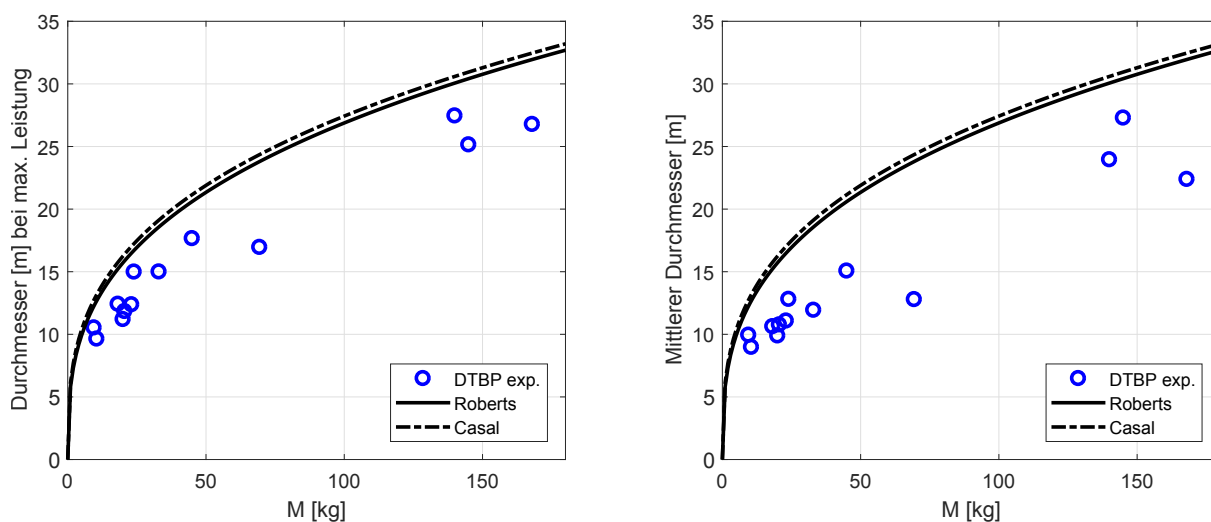


Abbildung 5.5 – Feuerballdurchmesser bei maximaler Strahlungsleistung (l.) und zeitlich gemittelt (r.) im Vergleich zu bestehenden Feuerballmodellen

Feuerballhöhe

Die Höhe der Feuerbälle, definiert nach Abb. 2.3 und den Berechnungen nach Kap. 3.2.3, werden zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung sowie zeitlich gemittelt in Abb. 5.6 dargestellt. Sie reicht von 10 m bis zu 25 m für maximale Strahlungsleistung und bis zu 30 m bei der zeitlichen Mittelung. Es zeigt sich, dass mit größer werdenden Brennstoffmassen Feuerbälle in größeren Höhen entstehen, die zum einen mit dem wachsenden Austrittsimpuls und zum anderen mit einer längeren Brenndauer bis zur höchsten Strahlungsleistung (siehe Zusammenhang in Abb. 5.4) und der damit einhergehenden größeren Aufstiegshöhe zu erklären sind. Dieser Effekt wird zusätzlich zum Teil vom Zustand des Brennstoffs kompensiert, der bei kleinen Feuerbällen eher gasförmig und bei zunehmender Größe ver-

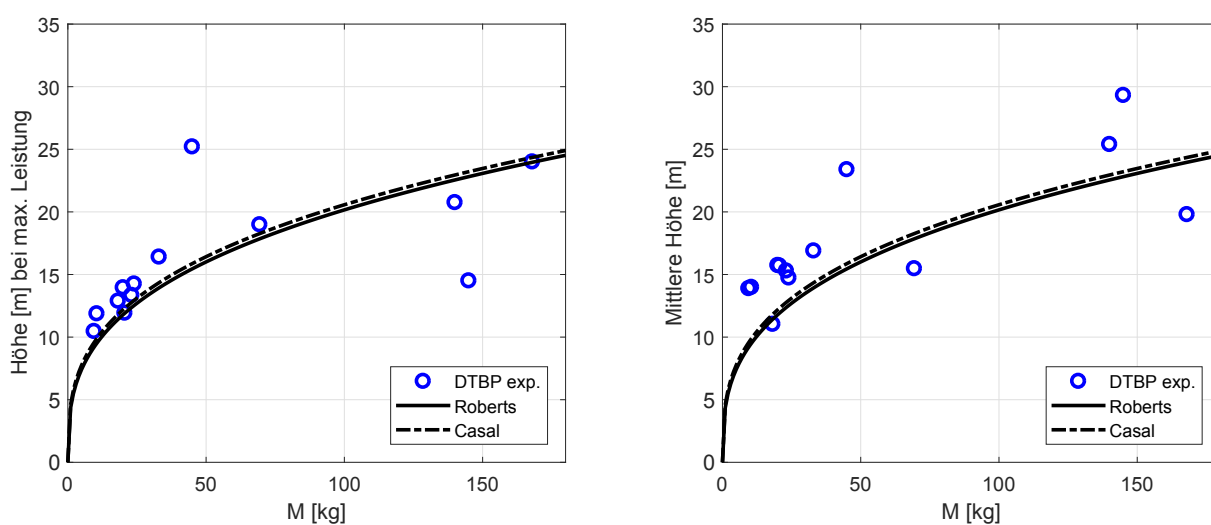


Abbildung 5.6 – Höhe der Feuerbälle bei maximaler Strahlungsleistung (l.) und zeitlich gemittelt (r.) im Vergleich zu bestehenden Feuerballmodellen

mehrte Anteile von Flüssigphase enthält. Eine größere Gemischdichte für große Feuerbälle verringert bei konstantem Auswurfimpuls die Auswurfgeschwindigkeit und damit die Höhe des brennenden Feuerballs.

Die ebenfalls enthaltenen semi-empirischen Modelle nach Roberts und Casal mit $H = 0.75 \cdot D$ deuten zunächst auf eine gute Abschätzung der Feuerballhöhen hin. Diese Modellbildung erfolgt allerdings auf Basis der dortigen Durchmesser, die wie im vorherigen Absatz erwähnt, nicht zu den experimentellen Beobachtungen für DTBP-Feuerbälle passen. Folglich kann der Zusammenhang $H = 0.75 \cdot D$ für DTBP nicht gelten.

Spezifische Ausstrahlung (SEP)

Abbildung 5.7 stellt die spezifische Ausstrahlung (SEP) zum Zeitpunkt maximaler Bestrahlungsstärke und gemittelt über die Brenndauer dar. Im Gegensatz zu den Darstellungen von Durchmesser und Höhe zeigen die Ergebnisse keinen Zusammenhang bei veränderter Brennstoffmasse, aber große Unterschiede zwischen der maximalen und gemittelten Darstellungsweisen. Zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung wurden SEP-Werte zwischen 160 kW/m^2 und 380 kW/m^2 gemessen. Bei der gemittelten Darstellung reduziert sich die absolute Streuung zu Bereichen von 110 kW/m^2 bis 230 kW/m^2 .

Vergleichswerte mit der SEP von Flüssigkohlenwasserstoffen liefern die Daten von Diesel, Benzin und Propanfeuerbällen. Demnach liegt die SEP bei Diesel zwischen $80\text{-}200 \text{ kW/m}^2$ [25], bei Benzin bei $150\text{-}330 \text{ kW/m}^2$ [25] und bei Propan im Bereich von $240\text{-}400 \text{ kW/m}^2$ bei maximaler Strahlungsleistung [66]. Ebenfalls angegeben werden Werte für Pentan von $80\text{-}400 \text{ kW/m}^2$, jedoch in Abhängigkeit vom Dampfdruck vor der Freisetzung [64]. Die SEP für DTBP liegt demnach im üblichen Bereich und unterscheidet sich nicht quantifizierbar von denen der Kohlenwasserstoffe.

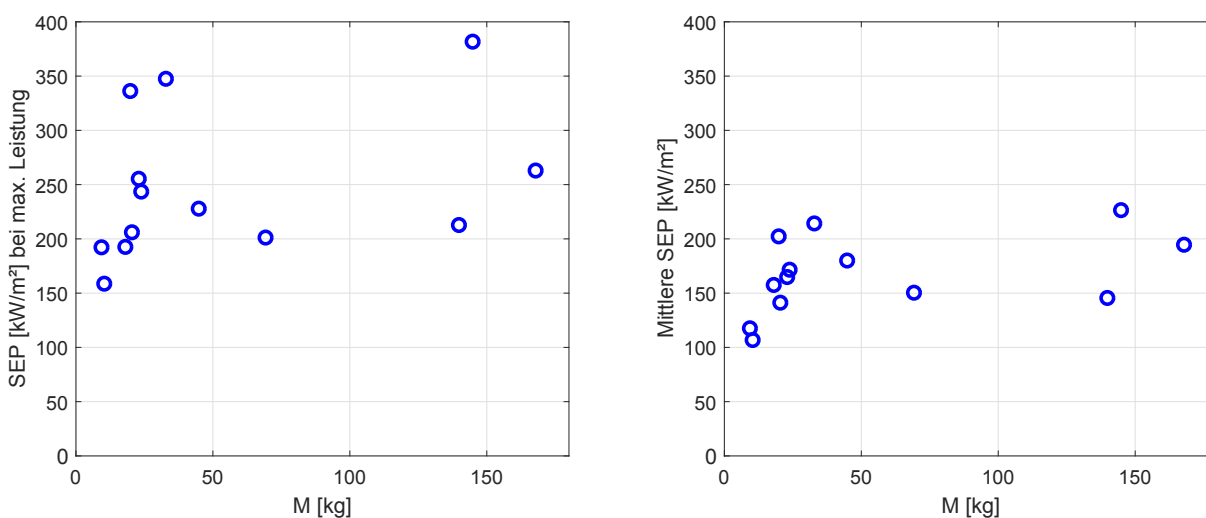


Abbildung 5.7 – SEP der Feuerbälle bei maximaler Strahlungsleistung (l.) und zeitlich gemittelt (r.)

Brenndauer

In Abb. 5.8 ist die Brenndauer aller Feuerbälle in Abhängigkeit von der Masse dargestellt. In Analogie zur Darstellung für den Feuerballdurchmesser wächst die Brenndauer nicht linear mit der Brennstoffmasse, sondern folgt einer Potenzfunktion die nach Tab. 2.2 in ihrer Form der des Durchmessers ähnelt. Die Streuung der Ergebnisse ist auf ein variables Abbrandverhalten der Feuerbälle zurückzuführen, das sich durch unterschiedlich kritische Zustände der Substanz beim Auswurf definiert. So sind multiple, innerhalb sehr kurzer Zeit auftretende Feuerbälle als auch Einzelauswürfe in den experimentellen Daten enthalten. Darüber hinaus beeinflusst die Form der Flammenausprägung auch die Verbrennung des DTBP. Eine durch den Auswurf entstehende zunächst zylindrische Flammensäule bietet eine größere Oberfläche zum Frischlufteintrag und damit eine effizientere und schnellere Verbrennung als eine Kugel bezogen auf das gleiche Flammenvolumen. Eine sehr heiße Rußwolke wird durch die Infrarotkamera und die Radiometer länger detektiert und verlängert entsprechend die ermittelte Brenndauer.

In dieser Darstellung werden die Unterschiede zu den Modellen nach Roberts und Casal am deutlichsten. Beide Modelle weichen von den Ergebnissen der DTBP-Feuerbälle etwa um den Faktor 2 ab. Zwar erweitert Roberts den oberen Bereich der Brenndauer um den Faktor 2 [64], dieser findet jedoch in anderen Literaturstellen und Empfehlungen kaum Anwendung [14, 24, 48]. Für die Brenndauer der Feuerbälle organischer Peroxide muss folglich ein neuer Zusammenhang entwickelt werden.

Strahlungsleistung

Die maximalen Strahlungsleistungen in Abhängigkeit von der Brennstoffmasse der in den Fassversuchen erhaltenen Feuerbälle sind in Abb. 5.9, links, dargestellt. Die Leistung steigt mit der Masse annähernd linear an. Aufgrund der Beziehung in Gl. 3.9 steigt P_{rad}

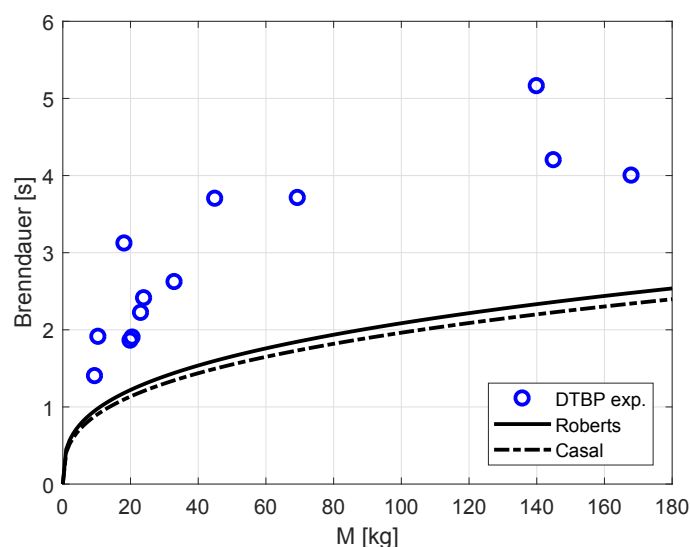


Abbildung 5.8 – Brenndauer der Feuerbälle in Abhängigkeit von der Brennstoffmasse

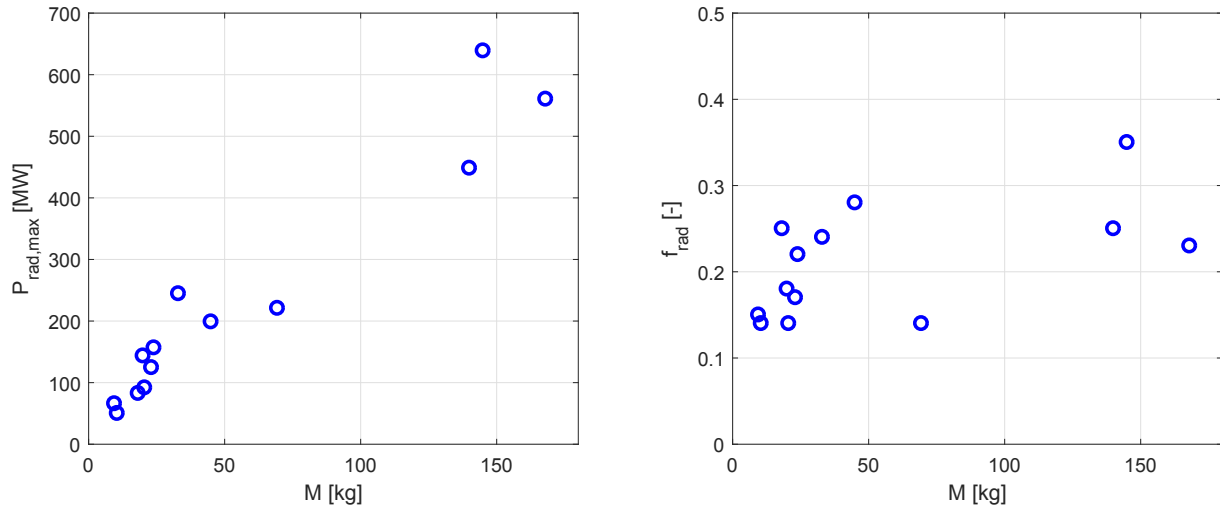


Abbildung 5.9 – Maximale Strahlungsleistung (l.) und Strahlungswirkungsgrade (r.) der DTBP-Fassversuche

sowohl linear mit der SEP, als auch mit der Flammenoberfläche A_{Fl} . Letztere verhält sich theoretisch zur Brennstoffmasse mit dem Verhältnis $A \propto M^{2/3}$. Dies lässt einen nicht linearen Zusammenhang vermuten. Doch die Analyse der SEP in Abb. 5.7 zeigt, dass diese ebenfalls, wenn auch nur leicht, mit der Masse wächst. Demzufolge kann ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Brennstoffmasse und Strahlungsleistung im untersuchten Bereich erklärt werden, der auch über eine lineare Regression mit einem Bestimmtheitsmaß von 0.93 untermauert werden kann. Dies ist jedoch nicht beliebig größere Brennstoffmengen als hier gezeigt zu erwarten, da die SEP nicht beliebig steigerungsfähig ist.

Der Strahlungswirkungsgrad f_{rad} in Abb. 5.9, rechts, gibt das Verhältnis von emittierter Strahlungsleistung zur theoretisch durch den Brennstoff bereitgestellten Heizleistung an. Durch die Gln. 2.8 und 3.9 ergibt sich:

$$f_{\text{rad}} = \frac{\bar{P}_{\text{rad}} \cdot t}{M \cdot \Delta h_V} \quad (5.11)$$

Zur Lösung der Gl. 5.11 wird die zeitlich gemittelte Strahlungsleistung \bar{P}_{rad} verwendet. Die Darstellung der Ergebnisse zeigt eine Streuung der Strahlungswirkungsgrade zwischen 0.14 und 0.35, mit der Tendenz zu etwas höheren Ergebnissen bei größeren Brennstoffmassen. Dies liegt im Bereich der Beobachtungen für flüssige Kohlenwasserstoffe (0.13 - 0.40) [14]. Das steigende Emissionsverhalten mit höheren Brennstoffmassen kann mit dem wachsenden Rußanteil und den damit erhöhten Emissionsfaktoren erklärt werden.

5.2.5 Modellentwicklung: Feuerballdurchmesser

Laut theoretischer Berechnung der Feuerballgrößen in Kap. 5.1.2 wächst der Durchmesser mit der dritten Wurzel der Brennstoffmasse. Mit steigender Masse wächst auch das Volumen, das wiederum bei einer Kugel von der dritten Potenz des Durchmessers abhängt. Diese idealisierte Betrachtung kann Effekte bis zu einer bestimmten Brennstoffmasse

vorhersagen, verliert aber mit zunehmender Substanzmenge bedingt durch die ungleichmäßige Verdampfung an Bedeutung. Es ist anzunehmen, dass sich beim Bersten sehr großer Behälter nicht die komplette Substanz in einem überkritischen Zustand befindet und folglich auch nicht vollständig verdampft. Die Feuerbälle größerer Brennstoffmengen sollten demnach in der Realität etwas kleiner ausfallen, als es das Modell nach Roberts besagt (siehe Tab. 2.2). Der etwas reduzierte Beitrag der Masse bei größer werdenden Ereignissen wird durch Casal vermutlich besser wiedergegeben. Neben einem anderen Vorfaktor wird der Massenexponent mit 0.325 und damit geringer als bei Roberts mit 0.333 angegeben.

Auf Basis der Versuchsergebnisse werden für die Eigenschaften von DTBP-Feuerbällen neue Modelle entwickelt. Ziel der Entwicklung ist eine möglichst geringe gemittelte relative Abweichung der neuen Modellkurven von den Versuchsergebnissen. Aufgrund der besonderen sicherheitstechnischen Bedeutung der größeren Feuerbälle werden die relativen Abweichungen mit der jeweiligen Brennstoffmasse gewichtet. Der Beitrag der kleineren Feuerbälle zur Modellentwicklung unterliegt damit dem der größeren. Bei einem allgemeinen Modell für den Durchmesser $D = a \cdot M^b$ wird der Fehler eines einzelnen experimentellen Durchmessers D_{exp} bei dem Massenpunkt M betrachtet. Die Gewichtung wird über das Verhältnis der Feuerballmasse eines Punktes M zur Gesamtmasse aller 13 Datenpunkte realisiert. Die Konstanten a und b werden variiert, bis der mittlere gewichtete relative Fehler Err minimal wird.

$$Err = \min \left[\sum_{i=1}^{13} \left(\left| \frac{D_i - D_{exp,i}}{D_i} \right| \cdot \frac{M_i}{\sum_{j=1}^{13} M_j} \right) \right] \quad (5.12)$$

Eine Optimierung der Gl. 5.12 liefert ein neues Modell für den Durchmesser von DTBP Feuerbällen zum Zeitpunkt des Strahlungsmaximums P_{rad} :

$$D_{Prad,Optimum} = 4.50 \cdot M^{0.348} \quad (5.13)$$

Der gewichtete Fehler nach Gl. 5.12 beträgt für $D_{Prad,Optimum}$ 5 %. Der veränderte Exponent ist größer als 1/3, widerspricht aber nur knapp den Vorüberlegungen dieses Kapitels. Auf Basis der Begründungen für den Exponenten 1/3 (Roberts) sowie 0.325 (Casal) werden ebenfalls Optimierungen hinsichtlich des Vorfaktors durchgeführt.

$$D_{Prad,Roberts} = 4.85 \cdot M^{1/3} \quad (5.14)$$

$$D_{Prad,Casal} = 5.06 \cdot M^{0.325} \quad (5.15)$$

Beide Zusammenhänge liefern ebenfalls nur einen gewichteten Fehler von 5.3 % (Roberts) und 5.4 % (Casal). Eine modifizierte Version des Modells von Casal wurde bereits auf Basis einer reduzierten Datenlage mit dem Vorfaktor 5.10 für die Verwendung von DTBP veröffentlicht [9].

Die entwickelten Modelle, sowie das Modell aus der Bruttoreaktionsgleichung für DTBP sind zusammen mit den experimentellen Daten in Abb. 5.10 gezeigt. In der Darstellung

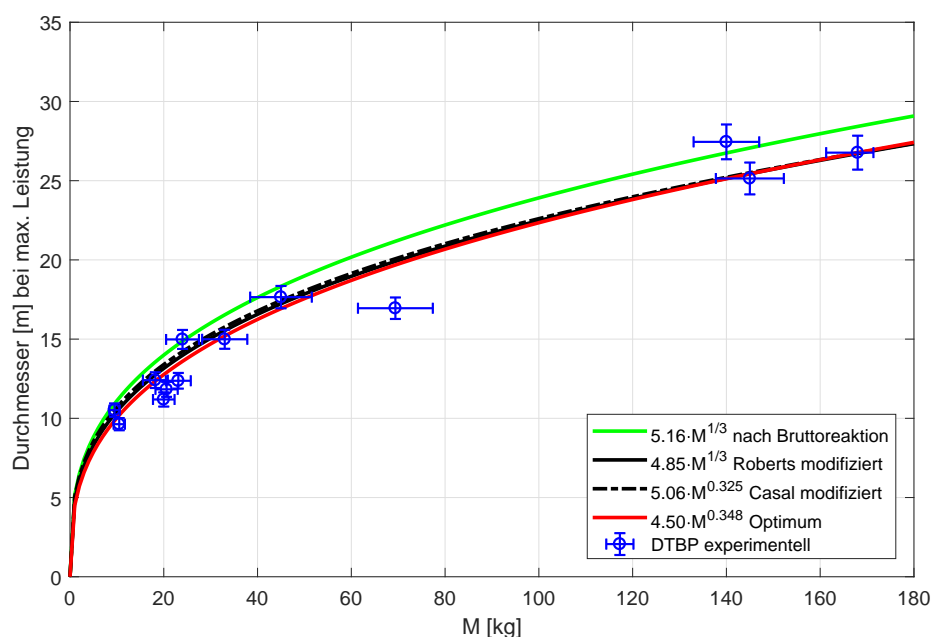


Abbildung 5.10 – Durchmesser bei maximaler Strahlungsleistung von DTBP-Feuerbällen - Experimente und entwickelte Modelle im Vergleich

wird der grüne, theoretisch hergeleitete Verlauf als konservative Abschätzungsmethode für den Feuerballdurchmesser deutlich, da fast alle experimentellen Ergebnisse überbewertet werden. Weiterhin lassen sich sowohl die modifizierten Modelle von Roberts und Casal als auch das als Optimum deklarierte Modell nach Gl. 5.13 kaum voneinander unterscheiden. Für eine etwas deutlichere Unterscheidung ist ein Ausschnitt des Diagramms im Anhang Abb. A.2 dargestellt. Im präsentierten Definitionsbereich liegen die modifizierten Gleichungen oberhalb des errechneten optimalen Verlaufs, wobei die Unterschiede untereinander sehr gering sind. Um die Modelle in einem höheren Definitionsbereich zu bewerten werden zwei Beobachtungen aus Altversuchen an der BAM mit berücksichtigt. Zum einen bildete ein befeuerter Stahl-IBC mit 600 Litern DTBP einen großen Feuerball inklusive großer Flammensäule aus, zum anderen zersetzte und entzündete sich ein mit 900 Litern organischem Peroxid gefüllter IBC Typ 31HA1 in Form eines großen Feuerballs. Beide Versuchsdaten sind im Folgenden kurz zusammengefasst:

1. Versuch mit 1250 l Stahl-IBC

600 Liter Di-tert-butylperoxid, 474 kg

Befuerung durch Holz im September 2002

2. Versuch mit 1000 l Kunststoff-IBC mit Stahlgitter Typ 31HA1

900 Liter 'Hydro' (70 % tert-Butylhydroperoxid, 20 % DTBP, 10% Wasser), 810 kg

Initierung der inneren Zersetzung im November 2010

Die Auswertung beider Ereignisse erfolgt auf Basis optischer Analysen von Videoaufnahmen. Die Unsicherheiten sind in den Ergebnissen damit höher und entsprechend gekennzeichnet. Beide Versuche sind in Abb. 5.11 integriert und zeigen das Verhalten des Exponenten des optimierten Zusammenhangs (rot). Statt einer Abflachung der Kurve durch einen niedrigeren Exponenten wächst die Differenz zwischen Versuchsergebnis und Modell. Für größere Ereignisse ist demnach das im Rahmen dieser Arbeit modifizierte Modell von Casal zu verwenden, auch da sich die Abweichungen zu den DTBP-Fassversuchsdaten kaum quantifizierbar unterscheiden. Für die Berechnung des Feuerballdurchmessers von DTBP, auch stellvertretend für andere flüssige organische Peroxide, **zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung** wird die folgende Formel empfohlen:

$$D_{Prad} = 5.06 \cdot M^{0.325} \quad (5.16)$$

Die verschiedenen Modelle für einen DTBP-Feuerball sind in der Tab. 5.2 miteinander verglichen. Beide Originalmodelle für Feuerbälle flüssiger Kohlenwasserstoffe überschätzen die Durchmesser eines OP-Feuerballs. Nach den modifizierten Modellen ist der Feuerballdurchmesser für organische Peroxide etwa 17 % kleiner, als dies frühere Methoden vorhersagten. Der Ansatz des HSE, die Originalbeziehung von Roberts zu verwenden [40], wird deshalb nicht empfohlen. Die relativen Fehler der durch Gl. 5.12 modifizierten und optimierten Formen liegen mit 5 % bis 5.4 % sehr dicht beieinander. Lediglich der Ansatz auf Basis der Bruttoreaktionsgleichungen liefert mit rund 8 % Abweichung eine ungenauere Vorhersage.

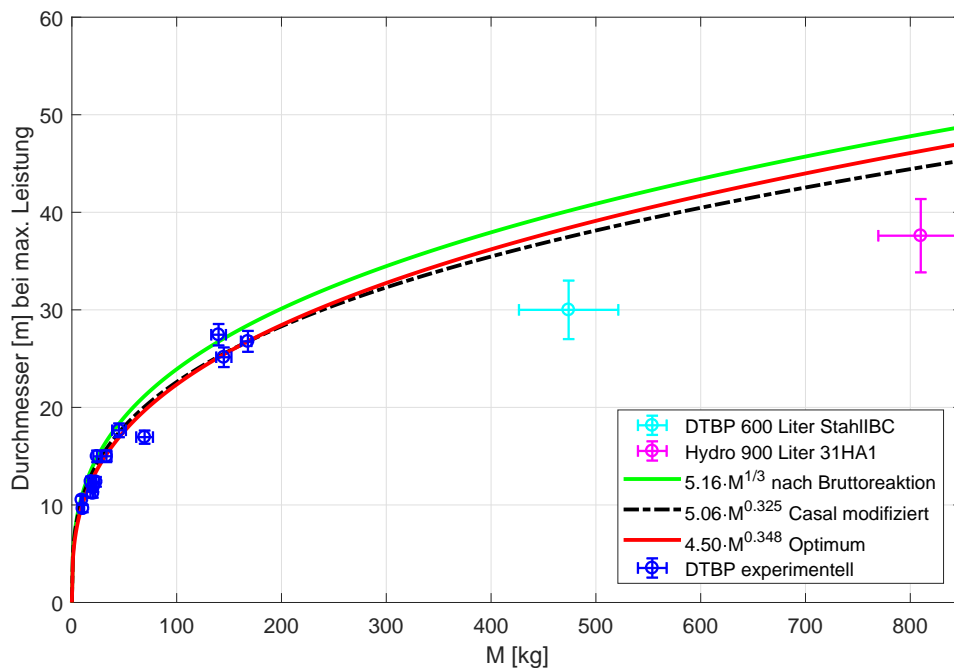


Abbildung 5.11 – Durchmesser bei maximaler Strahlungsleistung von DTBP-Feuerbällen - Experimente und entwickelte Modelle im Vergleich zu früheren Großversuchen

Tabelle 5.2 – Modellentwicklung der Feuerballdurchmesser bei maximaler Strahlungsleistung im Vergleich

	Casal [14]		Roberts [64]		Optimum nach Gl. 5.12	Reaktionsgl. nach Gl. 5.9
	Original	Modifiziert	Original	Modifiziert		
Formel D_{Prad}	$6.14 \cdot M^{0.325}$	$5.06 \cdot M^{0.325}$	$5.80 \cdot M^{1/3}$	$4.85 \cdot M^{1/3}$	$4.50 \cdot M^{0.348}$	$5.16 \cdot M^{1/3}$
Differenz z. Orig.	-	-17.6 %	-	-16.4 %	-	-
Fehler (Gl. 5.12)	-	5.3 %	-	5.4 %	5.0 %	7.9 %

Sofern für die Sicherheitsbetrachtung nicht nur die maximal auftretenden Bestrahlungsstärken sondern auch die auf die Umwelt wirkenden Bestrahlungsdosen in Betracht gezogen werden, sollte sich die Modellbildung an den zeitlich gemittelten experimentellen Durchmessern orientieren. Abbildung 5.12 zeigt die experimentellen Ergebnisse der zeitlich gemittelten DTBP Feuerballdurchmesser, die eine sichtbar höhere Streuung im Vergleich zu den Durchmessern bei maximaler Strahlungsleistung aufweisen. Analog zum vorherigen Vorgehen wurden auch hier entsprechend der Minimierung des Fehlers der Gl. 5.12 Modelle auf Basis von Roberts und Casal modifiziert bzw. ein Optimum ermittelt. Die sich daraus ergebenden Zusammenhänge lauten wie folgt:

$$\bar{D}_{Optimum} = 3.19 \cdot M^{0.408} \quad (5.17)$$

$$\bar{D}_{Roberts} = 4.24 \cdot M^{1/3} \quad (5.18)$$

$$\bar{D}_{Casal} = 4.38 \cdot M^{0.325} \quad (5.19)$$

Die Unterschiede zwischen den modifizierten Modellen und dem Optimum (rot) sind in Abb. 5.12 verdeutlicht. Der deutlich über dem theoretischen Wert von $1/3$ liegende Exponent führt zu einem stärkeren Wachstum des gemittelten Feuerballs mit steigender Masse. In Anbetracht der Erkenntnisse für den Durchmesser bei maximaler Strahlungsleistung ist das Ergebnis des Optimums hier abermals die ungünstigere Näherung. Die modifizierten Gleichungen nach Roberts und Casal liefern relative Fehler von 11.6 % bzw. 11.9 %, die nicht erheblich über denen des Optimums mit 10.0 % liegen. Mit einem mit steigender Masse unterproportional wachsendem Feuerballvolumen (kleiner als Exponent $1/3$) liegt auch hier wieder die Modellmodifizierung nach Casal nahe. Für die Berechnung des **zeitlich gemittelten Feuerballdurchmessers** von DTBP, auch stellvertretend für andere flüssige organische Peroxide, wird daher folgende Formel empfohlen:

$$\boxed{\bar{D} = 4.38 \cdot M^{0.325}} \quad (5.20)$$

Die neuen Modelle sind analog zur ersten Analyse der Durchmesser in Tab. 5.3 zusammengefasst. Die Unterschiede der modifizierten und originalen Modelle betragen bis zu 28.7 %. Für eine korrekte Abschätzung des Gefahrenpotenzials ist die Verwendung eines modifizierten Modells mit deutlich geringeren Durchmessern empfehlenswert. Die gemittelten Durchmesser für OP-Feuerbälle nach Gl. 5.20 sind zusätzlich 13.3 % kleiner als bei maximaler Strahlungsleistung, Gl. 5.16.

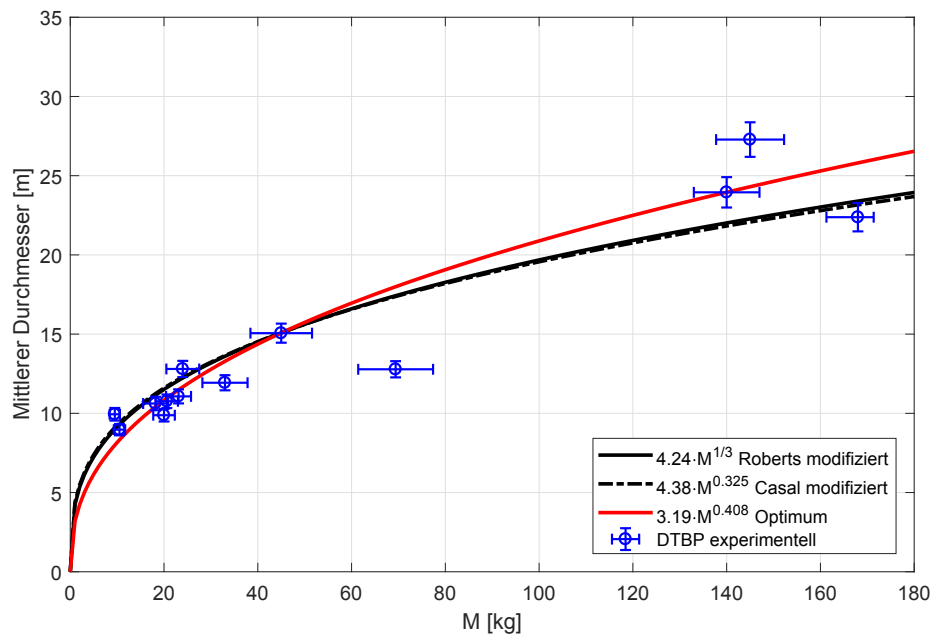


Abbildung 5.12 – Zeitlich gemittelte Durchmesser von DTBP-Feuerbällen - Experimente und entwickelte Modelle im Vergleich

Tabelle 5.3 – Modellentwicklung des zeitlich gemittelten Feuerballdurchmessers im Vergleich

	Casal [14]		Roberts [64]		Optimum nach Gl. 5.12
	Original	Modifiziert	Original	Modifiziert	
Formel \bar{D}	$6.14 \cdot M^{0.325}$	$4.38 \cdot M^{0.325}$	$5.80 \cdot M^{1/3}$	$4.24 \cdot M^{1/3}$	$3.19 \cdot M^{0.408}$
Differenz z. Orig.	-	-28.7 %	-	-26.9 %	-
Fehler (Gl. 5.12)	-	11.9 %	-	11.6 %	10.0 %

5.2.6 Modellentwicklung: Feuerballhöhe

Zur späteren Bewertung der Bestrahlungsstärke ist auch der Einfluss der Feuerballhöhe auf die Einstrahlzahl bedeutend. Abbildung 5.13 zeigt die Datenpunkte und Messunsicherheiten der Höhen zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung in Abhängigkeit von der Brennstoffmasse. In Anlehnung an die vielfach verwendete Beziehung $H = 0.75 \cdot D$ [48], nach der die Feuerballhöhe direkt abhängig vom Durchmesser ist, wird eine eigene Variation und Optimierung des Vorfaktors nach Gl. 5.12, mit Verwendung der Höhe statt des Durchmessers, durchgeführt. Für die Berechnungsgrundlage wird der Vorfaktor e der Gl. 2.11 variiert und die Höhe an das für den Durchmesser entwickelte Modell gekoppelt. Dies führt zum Modell der **Feuerballhöhe zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung** nach Gl. 5.21.

$$H_{Prad} = 0.90 \cdot D_{Prad} \quad (5.21)$$

Der Zusammenhang ist als Modellkurve in Abb. 5.13 dargestellt. Der relative Modellfehler zu den experimentellen Daten beträgt 15.8 %, womit er aufgrund der größeren Streuung

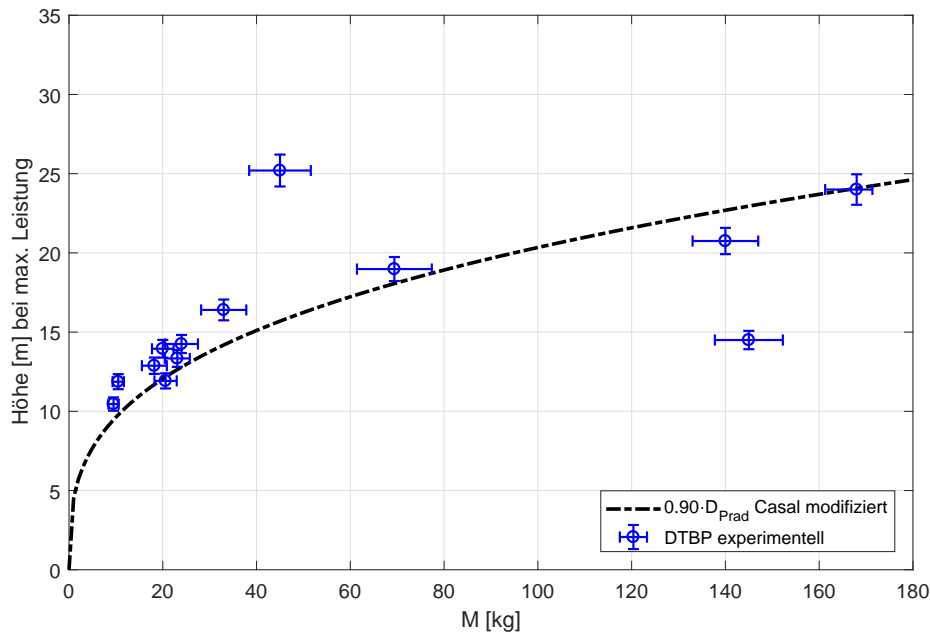


Abbildung 5.13 – Höhe von DTBP-Feuerbällen bei maximaler Strahlungsleistung - Experimente und neu entwickeltes Modell im Vergleich

der Messergebnisse ebenfalls über dem der Modelle für die Durchmesserberechnung liegt. Für die Betrachtung der thermischen Strahlungsdosis ist ebenfalls die mittlere Feuerballhöhe relevant. Die experimentellen Daten sind in Abb. 5.14 mit der Kurve des optimierten Modells dargestellt. Der Vorfaktor wurde auch hier variiert, damit die Formulierung des zeitlich gemittelten Durchmessers (Gl. 5.20) die Bestimmung der Feuerballhöhe erlaubt. Mit einer relativen Abweichung von ebenfalls 15.8 % kann die **zeitlich gemittelte Feuerballhöhe** nach Gl. 5.22 vorhergesagt werden.

$$\boxed{\bar{H} = 1.23 \cdot \bar{D}} \quad (5.22)$$

5.2.7 Modellentwicklung: Brenndauer

Eine grundlegende Eigenschaft organischer Peroxide sind höhere Abbrandraten, bedingt durch ihren Sauerstoffbeitrag und durch die Fähigkeit zur exothermen Selbstzersetzung. Die in Kap. 5.2.4 gezeigten Ergebnisse zur Brenndauer scheinen dieser Tatsache durch doppelte Zeiten im Vergleich zu den Modellen von flüssigen Kohlenwasserstoffen nicht gerecht zu werden. Hier muss das Entstehungsszenario besonders berücksichtigt werden, das bei einem flüssigen Kohlenwasserstoff in der Regel auf einem BLEVE beruht. Die brennbare Flüssigkeit ist dabei vor der Entzündung meist vollständig verdampft, bildet ein größeres zündfähiges Volumen und verbrennt schneller. Bei größeren Mengen von OP wird hingegen viel Wärme und Zeit zur vollständigen Verdampfung der nicht kritischen

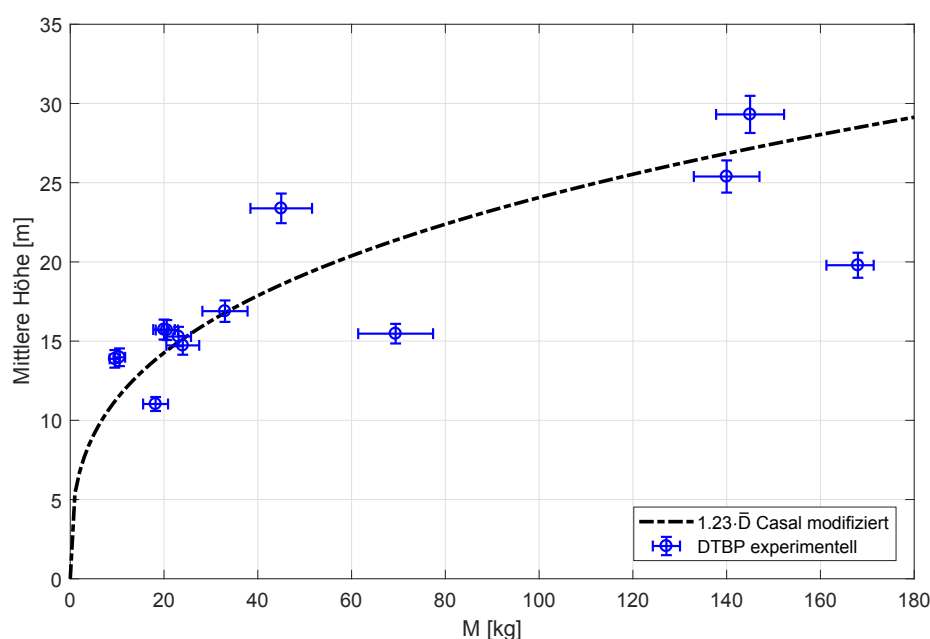


Abbildung 5.14 – Zeitlich gemittelte Höhe von DTBP-Feuerbällen - Experimente und entwickelte Modelle im Vergleich

Flüssigkeit benötigt. Eine höhere Brenndauer bei geringeren Dampfdrücken wird auch von Roberts am Beispiel Pentan gezeigt [64]. Die Zusammenhänge zwischen theoretischen Abbrandraten (z.B. von Poolfeuern) beider Stoffklassen und der Brenndauer von Feuerbällen können deshalb aufgrund der Vielzahl der Einflüsse nicht übertragen werden.

Die Modellansätze für die Brenndauer sind bei Roberts wie schon für den Durchmesser mit dem Exponenten $1/3$ gegeben. Es ist davon auszugehen, dass das Volumen der Brennstoffwolke proportional zum Frischlufteintrag ist. Bei der Brenndauer ist aber aufgrund gleicher Mutmaßungen wie beim Durchmesser ebenfalls anzunehmen, dass das Expandieren der Verbrennungsgase und das Durchmischen mit der Umgebungsluft bei kleineren Brennstoffmengen effizienter und schneller bezogen auf die Masse verläuft, als dies bei größeren Mengen und damit zumeist unkritischeren Flüssigkeitszuständen der Fall ist. Der damit verbundene höhere Zeitaufwand bei sehr großen Brennstoffmassen wird durch den Zeitexponenten bei Casal (0.340) eher berücksichtigt.

Die experimentell ermittelte Brenndauer der Feuerbälle zeigt sehr große Abweichungen zu den bestehenden Modellen nach Casal und Roberts [14, 64]. Die Entwicklung neuer Modelle auf der Basis der bewährten liegt dennoch nah. In der Abb. 5.15 werden die aus den Fassversuchen erhaltenen Datenpunkte mit Messfehlern gezeigt. Anhand dieser Daten und durch eine gewichtete Fehlerbewertung abgeleitet nach Gl. 5.12 wird sowohl ein Optimum der Konstanten c, d nach der Brenndauer $t = c \cdot M^d$ als auch eine Modifizierung des Vorfaktors der Modelle nach Casal und Roberts durchgeführt. Die sich daraus ergebenden Zusammenhänge lauten wie folgt:

$$t_{Optimum} = 0.93 \cdot M^{0.303} \quad (5.23)$$

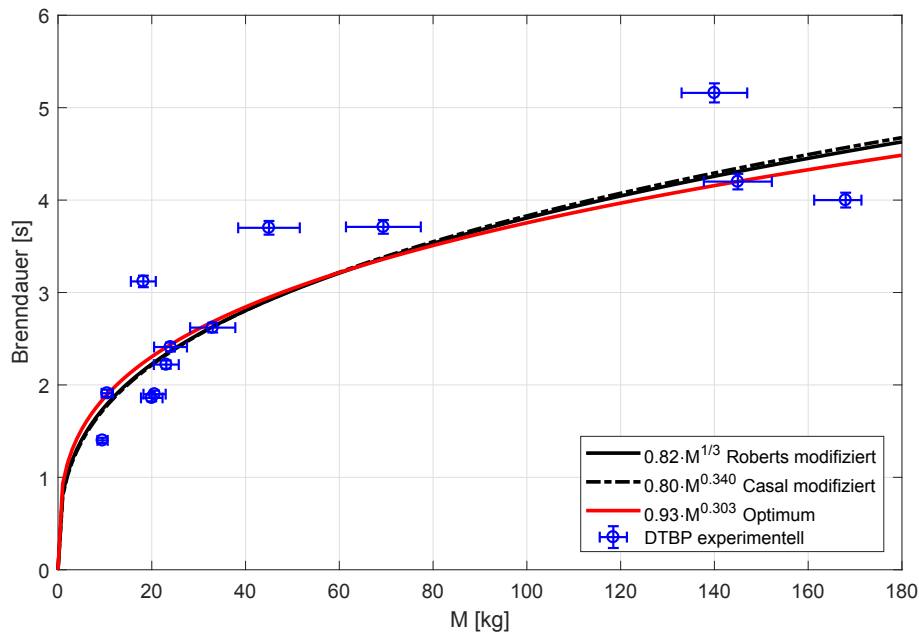


Abbildung 5.15 – Brenndauer von DTBP-Feuerbällen - Experimente und entwickelte Modelle im Vergleich

$$t_{Roberts} = 0.82 \cdot M^{1/3} \quad (5.24)$$

$$t_{Casal} = 0.80 \cdot M^{0.340} \quad (5.25)$$

Die sich aus der gewichteten Fehlerbewertung ergebenden Fehler sind 12.1 % für das Optimum und 12.5 % und 12.6 % für die modifizierten Modelle nach Roberts und Casal. Der Exponent des Optimums (0.303) sowie der Verlauf des Graphen in Abb. 5.15 deuten auf eine auf die Masse bezogene effizientere, schnellere Verbrennung bei größer werdenden Brennstoffmassen hin. Gegen diesen Zusammenhang steht allerdings die phänomenologische Erklärung und Befürwortung eines Exponenten, der größer als $1/3$ ist. Da dies dem Exponenten von Casal entspricht und in Anbetracht der geringen Modellunterschiede und der Erklärungen wird auch hier die modifizierte Form von Casal für die Berechnung der **Brenndauer von Feuerbällen organischer Peroxide** vorgeschlagen:

$$t = 0.80 \cdot M^{0.340} \quad (5.26)$$

Die beiden optisch ausgewerteten Großversuche, beschrieben in Kap. 5.2.5, sind ebenfalls mit dem neuen Modell Gl. 5.26 und dem vermeintlichen Optimum Gl. 5.23 in Abb. 5.16 dargestellt. Zwar scheint hier das Optimum die Ereignisse besser zu erfassen, doch für noch größere Brennstoffmassen fehlen experimentelle Daten. Darüber hinaus verbrannte der Feuerball aus 600 Liter DTBP in einer Säule, wies damit eine große Oberfläche auf, und vermischte und verbrannte dadurch wesentlich schneller mit der Frischluft. Das 900 Liter 'Hydro'-Gemisch explodierte in der Art eines BLEVE und verbrannte entsprechend rasch.

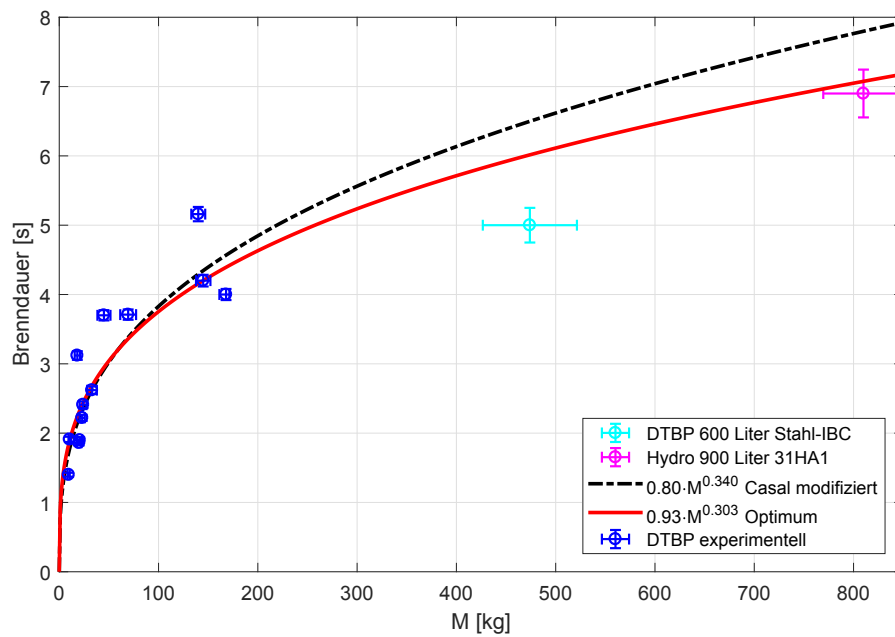


Abbildung 5.16 – Brenndauer von DTBP-Feuerbällen - Experimente und entwickelte Modelle im Vergleich

Die Abweichung zum Modell nach Gl. 5.26 beträgt ebenfalls nur 11 %. Außerdem ist die Sicherheitsbewertung mit einer tendenziell leicht überhöhten Modellierung der Brenndauer stets konservativ.

Die Parameter der Modellentwicklung für die Brenndauer sind nachfolgend in Tab. 5.4 zusammengefasst. An der Übersicht wird nochmals die Notwendigkeit der neuen Modellentwicklung für OP-Feuerbälle deutlich, da sich die Brenndauer laut modifizierten Modellen fast verdoppelt (+95.1 % und +82.2%). Eine Abschätzung nach den originalen Modellen würde zu einer Unterbewertung der thermischen Strahlungsdosis und damit zu nicht ausreichenden Sicherheitsabständen führen.

Tabelle 5.4 – Modellentwicklung der Feuerball-Brenndauer im Vergleich

	Casal [14]		Roberts [64]		Optimum nach Gl. 5.12
	Original	Modifiziert	Original	Modifiziert	
Formel t	$0.41 \cdot M^{0.340}$	$0.80 \cdot M^{0.340}$	$0.45 \cdot M^{1/3}$	$0.82 \cdot M^{1/3}$	$0.93 \cdot M^{0.303}$
Differenz z. Orig.	-	+95.1 %	-	+82.2 %	-
Fehler (Gl. 5.12)	-	12.6 %	-	12.5 %	12.1 %

5.2.8 Modellentwicklung: Spezifische Ausstrahlung (SEP)

Sofern keine experimentellen Daten vorliegen, kann die SEP auch abgeschätzt werden. Die in der Theorie vermittelte Gl. 2.8 beinhaltet neben der spezifischen Verbrennungsenthalpie

Δh_V , der Brennstoffmasse M , des Feuerballdurchmessers D und der Brenndauer t auch den Strahlungswirkungsgrad f_{rad} . Dieser wird für Feuerbälle von Flüssigkohlenwasserstoffen im Bereich von 0.13 - 0.40 angegeben [14], was ein sehr großer Bereich ist und zu einer sehr hohen Streuung der zu berechnenden SEP führt. Die in dieser Arbeit untersuchten Strahlungswirkungsgrade liegen nach Abb. 5.9 im Bereich von 0.14 - 0.35. Die Gl. 2.8 betrachtet durch die Einführung der Gesamtmasse und der Brenndauer nur die zeitlich gemittelte SEP. Zu diesem Zweck werden die neu entwickelten Modelle für den zeitlich gemittelten Durchmesser nach Gl. 5.20 und der Brenndauer nach Gl. 5.26 in das Punktquellenmodell eingesetzt.

$$\overline{SEP} = \frac{f_{rad} \cdot M \cdot \Delta h_V}{\pi \cdot 4.38^2 \cdot M^{0.650} \cdot 0.8 \cdot M^{0.340}} = \frac{f_{rad} \cdot M^{0.01} \cdot \Delta h_V}{\pi \cdot 15.35} \quad (5.27)$$

Für die Berechnungen der \overline{SEP} nach Gl. 5.27 mit Verwendung der Strahlungswirkungsgrade ergeben sich untere bzw. obere Grenzen von $\overline{SEP}_{min} = 104.57 \text{ kW/m}^2$ und $\overline{SEP}_{max} = 262.42 \text{ kW/m}^2$. Der durch den niedrigen Exponenten sehr geringe Einfluss der Brennstoffmasse wird vernachlässigt, da er im Bereich von 1 kg - 200 kg maximal 5 % beträgt.

Die Analyse der experimentellen Ergebnisse gibt Aufschluss über die Zuverlässigkeit von Gl. 5.27. Weiterhin sind Aussagen über die SEP bei maximaler Strahlungsleistung nach Abb. 5.17 zu treffen. Zusammen mit der zeitlich gemittelten SEP sind die Ergebnisse in einer Häufigkeitsverteilung mit Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für eine Normalverteilung gezeigt. Zeitlich gemittelt ergibt sich ein Erwartungswert der Verteilung von 167 kW/m^2 . Die experimentellen Daten schwanken dabei zwischen 106 kW/m^2 und 226 kW/m^2 und sind damit etwas niedriger als von Gl. 5.27 vorhergesagt. Bei maximaler Strahlungsleistung zeigt sich eine deutlich höhere SEP mit einem Mittelwert von 248 kW/m^2 und Schwankungen von 158 kW/m^2 bis 381 kW/m^2 .

Für eine geeignete Sicherheitsbetrachtung kann die Wahrscheinlichkeitsdichte hinzugezogen

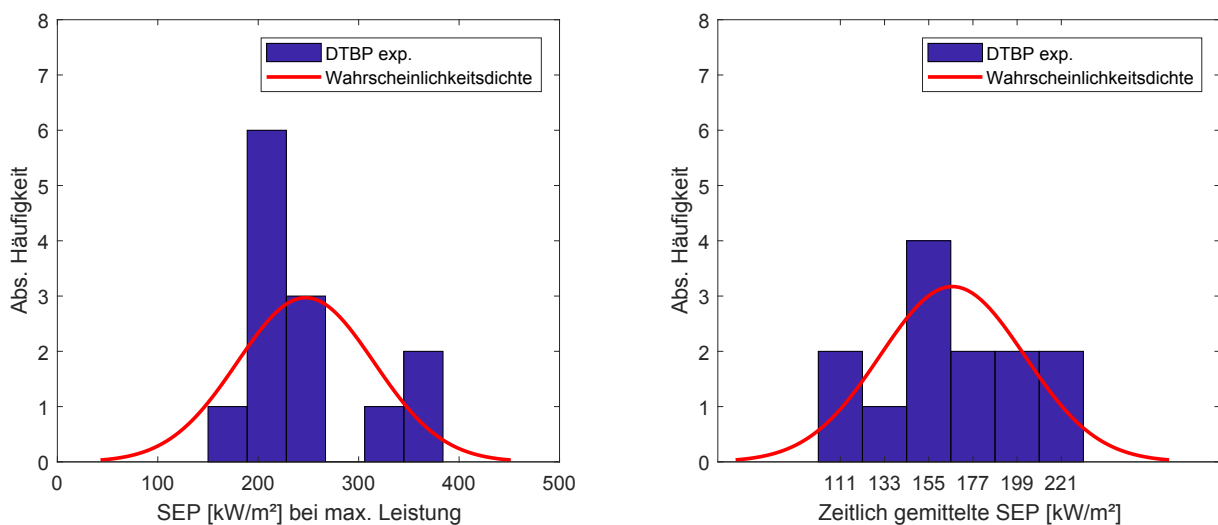


Abbildung 5.17 – Histogramm der SEP bei maximaler Strahlungsleistung (l.) und zeitlich gemittelt (r.) mit Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion einer Normalverteilung

werden, damit eine Unterbewertung der Strahlung zum Beispiel durch eine zu niedrige SEP vermieden werden kann. Anhand der Verteilung können beispielsweise 85 %, 90 % oder 95 % der Feuerbälle berücksichtigt werden, in dem die in rot dargestellte Verteilungsfunktion so weit integriert wird, bis entsprechende Teile der Gesamtfläche erhalten werden (Perzentile). So ergeben sich für die SEP bei maximaler Strahlungsleistung unter Einbezug von 85 % der Feuerbälle 318 kW/m^2 , von 90 % der Feuerbälle 335 kW/m^2 und von 95 % der Feuerbälle 360 kW/m^2 . Nach gleichem Schema ergeben sich Werte für die zeitgemittelte SEP von 205 kW/m^2 , 213 kW/m^2 und 226 kW/m^2 für 85 %, 90 % und 95 % Wahrscheinlichkeit.

Zur Bewahrung einer konservativen Einschätzung wird empfohlen die SEP-Werte für 90 % der zu erwartenden Ereignisse für die Berechnungen zu verwenden. Dies ergibt:

$$\boxed{SEP_{Prad} = 335 \text{ kW/m}^2} \quad (5.28)$$

$$\boxed{SEP = 213 \text{ kW/m}^2} \quad (5.29)$$

Bei den Ergebnissen der SEP spielt die Wahl der Verteilungsart aufgrund der begrenzten Datenlage bisher eine untergeordnete Rolle. Sofern sich in der Zukunft eine bessere Datenlage einstellen sollte, empfiehlt sich eine Überprüfung der Verteilungsart. Sollte sich eine Asymmetrie einstellen, könnten die Werte aus 5.28 und 5.28 auch anhand einer Weibullverteilung ermittelt werden.

5.2.9 Bewertung der thermischen Strahlung

Validierung des Messverfahrens

Die Bestimmung der thermischen Strahlung in Abhängigkeit vom Abstand zum Feuerball anhand experimenteller Daten läuft nach den Kapiteln 2.3.2 und 3.2.3 wie nachfolgend beschrieben ab. Mit Hilfe der Wärmebildkamera wird die Temperaturverteilung des Feuerballs ermittelt. Unter Annahme eines Emissionsfaktors wird die SEP nach Gl. 2.7 bestimmt. Durch Unterteilung der Flamme in kleine Zylinder mit der Höhe einer Pixelreihe werden das Flammenvolumen, die Feuerballhöhe und ein äquivalenter Feuerballdurchmesser zeitaufgelöst nach Kap. 3.2.3 berechnet. Mit Hilfe der Außenparameter Lufttemperatur und -feuchtigkeit wird der Transmissionsgrad nach Gl. 2.13 in unterschiedlichen Abständen ermittelt und damit die Gleichung für die Bestrahlungsstärke Gl. 2.6 gelöst. Die Besonderheit bei diesem Verfahren ist die Bestimmung einer breitbandigen Wärmestrahlung durch IR-Aufnahmen im langwelligen Bereich. Experimentell validiert wird dies anhand der Bestrahlungsstärkemessung mit Radiometern. Besonders geeignet für eine Validierung ist die Bewertung der Gasbefeuerungsversuche, bei dem zum einen die größten Feuerbälle entstanden und zum anderen die besten Sensoren in den kürzesten Entfernungen zum Feuerball platziert wurden. Verwendung fanden 6 Sensoren in 15 m, 20 m, 25 m, 30 m, 35 m und 40 m Entfernung.

Abbildung 5.18 zeigt die durch die IR-Kamera vorhergesagten maximalen Bestrahlungsstärken im horizontalen Abstand zum Fass für die drei Versuche mit Gasbefeuerung.

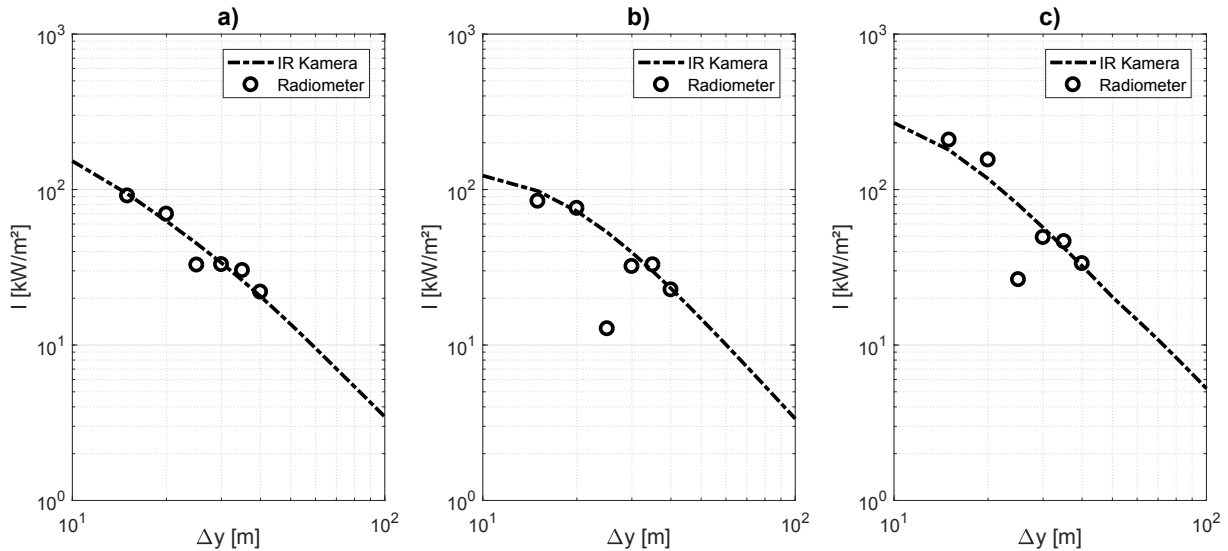


Abbildung 5.18 – Verlauf der vorhergesagten Bestrahlungsstärken aus IR-Aufnahmen mit den gemessenen Signalen der Radiometer für drei durchgeführte Gasbefeuerungen am DTBP-Stahlfass (a-c)

Gleichzeitig sind die maximal gemessenen Bestrahlungsstärken für die sechs Abstände eingetragen. Bis auf eine systematische Abweichung des dritten Radiometers stimmen die vorhergesagten Intensitäten mit den gemessenen sehr gut bei allen Versuchen überein. Besonders ist dies, da alle drei Feuerbälle sich hinsichtlich ihrer Form, Größe und des Rußgehalts und damit des Strahlungsverhaltens unterschieden haben. Dennoch sind die Berechnungen der Wärmestrahlung mit den vorgestellten Methoden hinreichend genau für eine Bestimmung von Sicherheitsabständen geeignet.

Neben der maximalen Bestrahlungsstärke hat die Bestrahlungsdosis mit Abstand zum Fass eine sehr große Bedeutung. Nicht nur der Betrag, sondern auch der Verlauf der gemessenen und vorhergesagten Bestrahlungsstärken werden damit verglichen. In der Abb. 5.19 zeigen die Verläufe für alle Versuche eine gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen. Allerdings bewertet hier ebenfalls Sensor 3 die Dosis systematisch bedingt zu niedrig. Die Streuung ist etwas höher als bei Abb. 5.18, dennoch schließen die Übereinstimmungen auf eine korrekte Implementierung und Anwendung des Auswerteverfahrens der IR-Aufnahmen. Ein Beispiel für einen zeitlich aufgelösten Verlauf der Bestrahlungsstärke für den ersten Versuch ist dem Anhang der Abb. A.3 zu entnehmen. Beispielhaft sind die IR-Vorhersagen in den Entfernungen 20 m, 30 m und 40 m dargestellt, die sowohl im Betrag, als auch im zeitlichen Verlauf sehr gut den Messungen der Radiometer entsprechen. Für kleine Abweichungen im Verlauf sind eine nicht optimale Kugelform des Feuerballs und damit der Einstrahlzahl sowie eine über der Oberfläche ungleich verteilten SEP verantwortlich. Diese Instationaritäten werden im Berechnungsmodell nicht berücksichtigt, da die SEP oberflächengemittelt und der Feuerball stets kugelförmig angenommen wird.

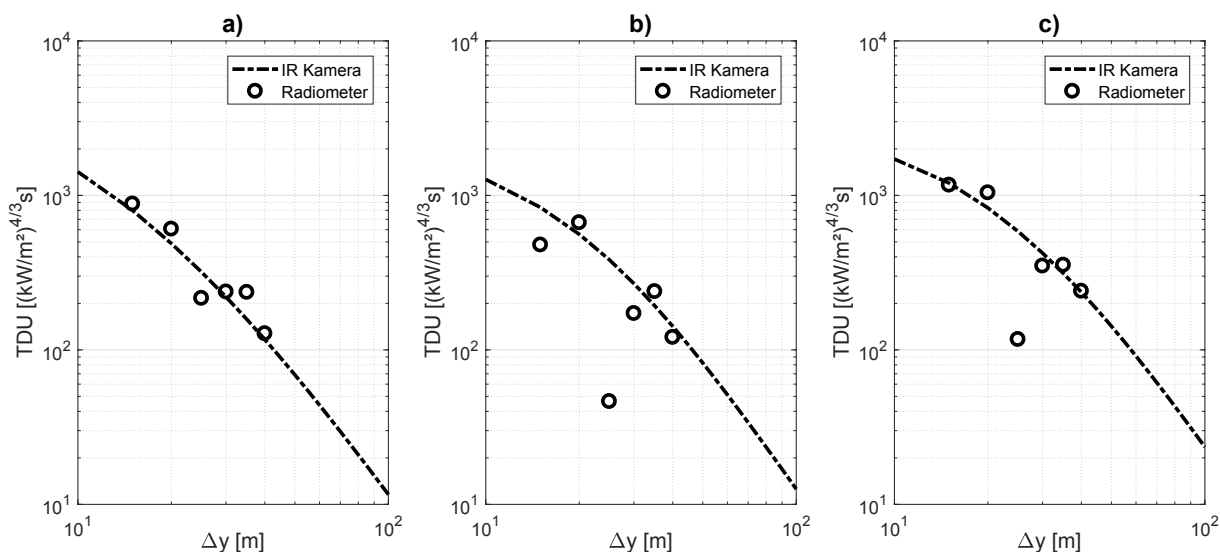


Abbildung 5.19 – Verlauf der vorhergesagten Bestrahlungsdosis Do nach Gl. 2.5 aus IR-Aufnahmen mit den gemessenen Signalen der Radiometer für drei durchgeführte Gasbefeuerungen am DTBP-Stahlfass (a-c)

Maximale thermische Strahlung aus neuen Modellvorhersagen

Die in den vorherigen Kapiteln entwickelten Modelle zur Vorhersage des Durchmessers, der Höhe, der Brenndauer und der SEP der OP-Feuerbälle dienen als Berechnungsgrundlage für die Bestimmung der thermischen Strahlung und von Sicherheitsabständen. Unterschieden werden hier abermals Bewertungen nach maximaler Bestrahlungsstärken während des Abbrandes sowie nach dem Kriterium der Bestrahlungsdosis. Dieser Abschnitt befasst sich zunächst mit den maximalen Bestrahlungsstärken, für die die Modelle mit dem Index P_{rad} gekennzeichnet sind.

Nach Gl. 2.6 hängt die Bestrahlungsstärke von der SEP, der Einstrahlzahl F_v und dem Transmissionsgrad τ_L ab. Die Einstrahlzahl ist in ihrer Formulierung nach Gl. 2.12 vom Feuerballdurchmesser D , der Feuerballhöhe H und vom horizontalen Abstand zur Flamme Δy abhängig. Der Transmissionsgrad wird durch den Abstand zwischen Feuerballoberfläche und Empfängerpunkt und der Luftfeuchtigkeit ϕ sowie -temperatur T bestimmt. Für eine Abschätzung der maximalen thermischen Strahlung für Feuerbälle organischer Peroxide finden folgende Modelle Anwendung:

- $SEP_{Prad} = 335 \text{ kW/m}^2$
- $D_{Prad} = 5.06 \cdot M^{0.325}$
- $H_{Prad} = 0.90 \cdot D_{Prad}$
- $\tau_L = 2.02 \cdot (\phi \cdot p_W(T) \cdot x)^{-0.09}$ mit p_W - Dampfdruck von Wasser und ϕ - Luftfeuchtigkeit

Mit den Beziehungen für $x = \sqrt{H^2 + \Delta y^2} - D/2$ aus Abb. 2.3 ergibt sich folgende Formulierung zur Berechnung der maximalen Bestrahlungsstärke I in horizontaler Entfernung

Δy auf dem Boden:

$$I(\Delta y) = SEP_{Prad} \cdot \frac{6.40 \cdot M^{0.65}}{20.74 \cdot M^{0.65} + \Delta y^2} \cdot \tau_L(\Delta y) \quad (5.30)$$

mit

$$\tau_L(\Delta y) = 2.02 \cdot \left[\phi \cdot p_W \cdot \left(\sqrt{20.74 \cdot M^{0.65} + \Delta y^2} - 2.53 \cdot M^{0.325} \right) \right]^{-0.09} \quad (5.31)$$

Die Bestrahlungsstärke verbleibt als Funktion der Brennstoffmasse M , des horizontalen Abstandes Δy und der Wetterbedingungen T und ϕ . Für eine Luftfeuchtigkeit von 50 % und einer Temperatur von 283 K werden die maximalen Bestrahlungsstärken mit dem Abstand zum Feuerball nach dem neuen Modell berechnet. Der Dampfdruck des Wassers p_W beträgt dabei näherungsweise 1227 Pa.

Für die verschiedenen Brennstoffmassen 10 kg, 20 kg, 40 kg, 80 kg und 160 kg sind die modellierten Strahlungsverläufe in der Abb. 5.20 dargestellt. Je höher die Brennstoffmasse des Feuerballs, desto höher ist die zu erwartende Bestrahlungsstärke. Für eine Überprüfung des Modells sind beispielhaft die Abstände Δy bestimmt worden, bei denen die Bestrahlungsstärke 5 kW/m^2 beträgt. Diese werden mit den experimentell ermittelten Daten der DTBP-Feuerbälle auf der rechten Seite verglichen. Erwartungsgemäß liegt die Modellkurve mit einer Ausnahme über allen experimentellen Daten. Diese Systematik kann mit der Wahl der SEP begründet werden, die mit 90 %-iger Wahrscheinlichkeit durch ein real auftretenden Feuerball nicht überschritten wird. Lediglich bei einem Versuch mit signifikant höherer SEP sowie sicherheitstechnisch ungünstigen Feuerballabmaßen wird die Bestrahlungsstärke unterschätzt. Dennoch ist die Bewertung nach den Gln. 5.30 und 5.31 insgesamt zuverlässig und konservativ.

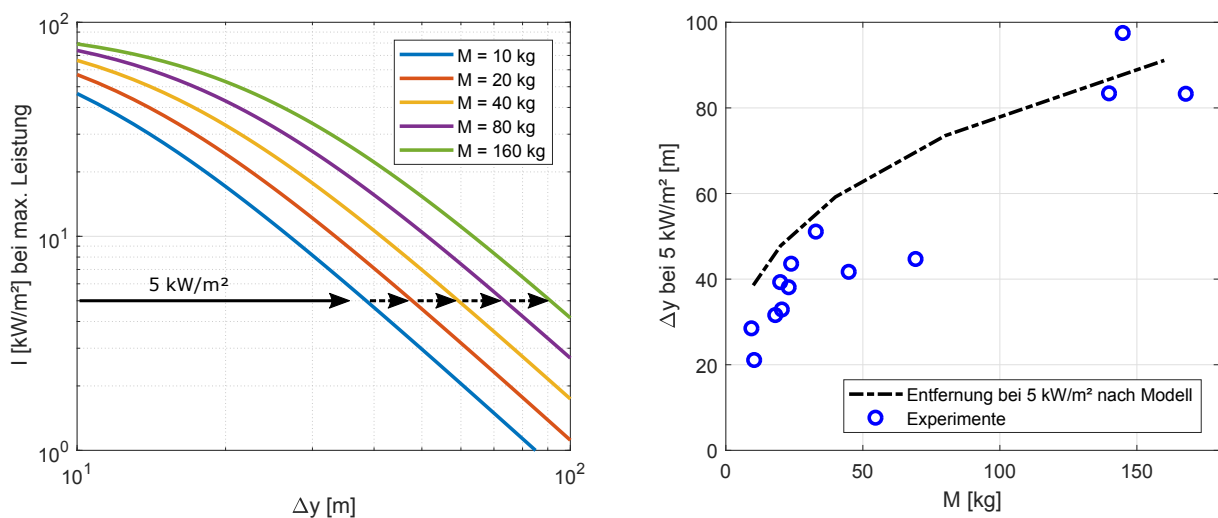


Abbildung 5.20 – Bestrahlungsstärken am Boden für Feuerbälle verschiedener Brennstoffmengen durch Modellierung der Gl. 5.30 (l.) und Sicherheitsabstände bei 5 kW/m^2 Bestrahlung im Vergleich zu den Experimenten (r.)

Thermische Strahlungsdosis aus neuen Modellvorhersagen

Die Vorgehensweise ähnelt dem Verfahren der Bewertung der maximalen Bestrahlungsstärke, Gl. 5.30. Die Betrachtung der Dosis erfordert allerdings auch die neu entwickelten Modelle für den mittleren Feuerballdurchmesser \bar{D} , die mittlere Feuerballhöhe \bar{H} sowie für die Brenndauer t . Mit diesen Informationen und den Zusammenhängen der Gln. 2.5 und 2.6 kann die Strahlungsdosis über semi-empirische Modelle vorhergesagt werden. Für eine Abschätzung der thermischen Strahlungsdosis für OP-Feuerbälle finden folgende neu entwickelte Modelle Anwendung:

- $\overline{SEP} = 213 \text{ kW/m}^2$
- $\bar{D} = 4.38 \cdot M^{0.325}$
- $\bar{H} = 1.23 \cdot \bar{D}$
- $t = 0.80 \cdot M^{0.340}$
- $\tau_L = 2.02 \cdot (\phi \cdot p_W(T) \cdot x)^{-0.09}$ mit p_W - Dampfdruck von Wasser und ϕ - Luftfeuchtigkeit

Eine angenommene über die Feuerballdauer konstante Bestrahlungsstärke I berechnet sich mit den neuen Modellen nach

$$\overline{I(\Delta y)} = \overline{SEP} \cdot \frac{4.80 \cdot M^{0.65}}{29.02 \cdot M^{0.65} + \Delta y^2} \cdot \tau_L(\Delta y) \quad (5.32)$$

mit

$$\tau_L(\Delta y) = 2.02 \cdot \left[\phi \cdot p_W \cdot \left(\sqrt{29.02 \cdot M^{0.65} + \Delta y^2} - 2.19 \cdot M^{0.325} \right) \right]^{-0.09}. \quad (5.33)$$

Final berechnet sich die Strahlungsdosis mit $Do(\Delta y) = I(\Delta y)^{4/3} \cdot t$, wobei I in kW/m^2 eingesetzt wird. Die Modellberechnung erfolgt auch hier bei einer Lufttemperatur von 283 K und 50 % Luftfeuchtigkeit.

Für die verschiedenen Brennstoffmassen 10 kg, 20 kg, 40 kg, 80 kg und 160 kg sind die modellierten Strahlungsdosen in der Abb. 5.21 dargestellt. Je höher die Brennstoffmasse des Feuerballs, desto höher ist die modellierte thermische Belastung. Zur Überprüfung der Modellgüte wird das in Kap. 2.2.2 beschriebene Dosis-Kriterium für Schmerz bei $Do = 92$ TDU angewendet und entsprechende Abstände auf der rechten Seite der Abb. 5.21 mit den experimentellen Daten verglichen. Auffällig ist die sehr starke Überbewertung der Sicherheitsabstände nach den neu entwickelten Modellen, die für kleine Brennstoffmassen um 100 %, für größere Brennstoffmassen um etwa 50 % zu hoch bewertet werden. Die Ursache liegt an einer Modellannahme. Die Feuerbälle werden über ihre gesamte Brenndauer und damit auch ihre Bestrahlungsstärken als stationär angenommen. Diese wird über $Do(\Delta y) = I(\Delta y)^{4/3} \cdot t$ mit $4/3$ potenziert, wohingegen bei den experimentellen Ergebnissen das zeitabhängige Signal der Bestrahlungsstärke potenziert und dann erst das Integral nach Gl. 2.5 berechnet wird. Dies führt zu einer Überbewertung der Dosis.

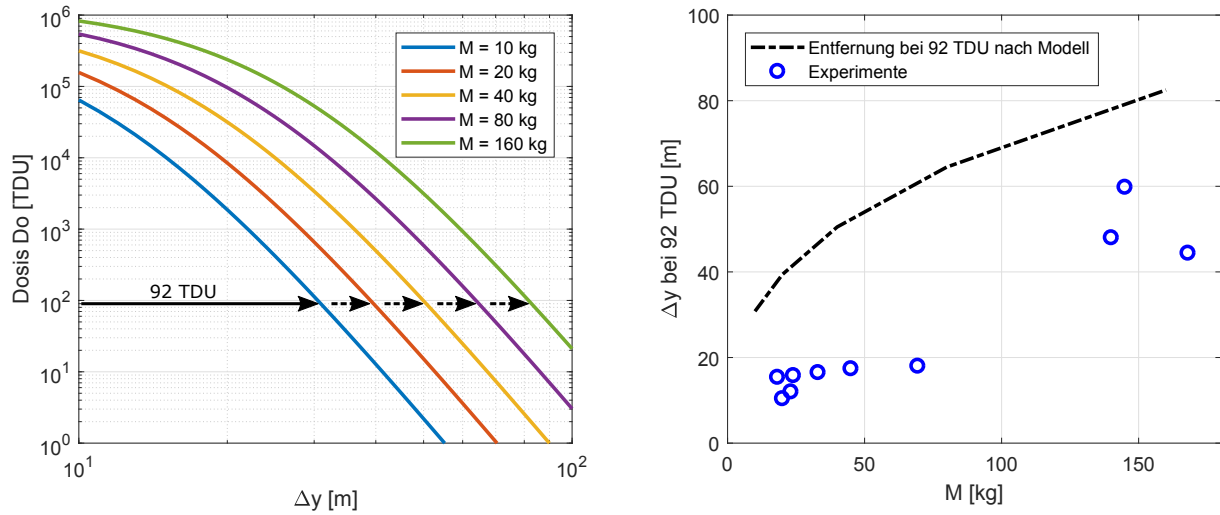


Abbildung 5.21 – Strahlungsdosis am Boden für Feuerbälle verschiedener Brennstoffmengen durch Modellierung der Gl. 5.32 (l.) und Entfernungen bei 92 TDU Dosis im Vergleich zu den Experimenten (r.)

Dieser Tatsache kann mittels Korrekturfunktion Rechnung getragen werden. Wird davon ausgegangen, dass sich der zeitliche Verlauf der Bestrahlungsstärke eines Feuerballs wie eine Sinus-Funktion verhält, kann das gemittelte Signal aus Gl. 5.32 in eine solche Funktion überführt werden. Die Darstellung der normierten Verläufe der Strahlungsleistungen aller Großversuche in Abb. A.4 zeigt die allgemeine Ähnlichkeit mit einer Sinuskurve im Bereich von 0 bis π . Die Funktion wurde dabei so gewählt, dass sich zu Beginn und zum Ende des Ereignisses eine Bestrahlungsstärke von null ergibt, und dass die erste Ableitung an diesen Stellen ebenfalls null beträgt. Dies ergibt sich bei einer Sinusfunktion, die auf der y-Achse um eine Amplitude nach oben, und auf der x-Achse eine viertel Phase ($\pi/2$) nach rechts verschoben wird. Aus dem mittleren Strahlungssignal \bar{I} nach Gl. 5.32 wird demnach

$$I(\Delta y, t_i) = \overline{I(\Delta y)} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{t} \cdot t_i - \frac{\pi}{2}\right) + \overline{I(\Delta y)} \quad (5.34)$$

In jedem Abstand Δy kann nun die nach der von 0 bis t laufenden Zeitvariablen t_i abhängige Bestrahlungsstärke I ermittelt werden. Das arithmetische Mittel der Gl. 5.34 verbleibt $\overline{I(\Delta y)}$. Die Bestrahlungsdosis kann nach Gl. 2.5 für jeden Ort Δy mittels numerischer Integration bestimmt werden, wobei I stets in kW/m^2 einzusetzen ist:

$$Do = \int_{t_i=0}^{t_i=t} I(t_i)^{4/3} dt_i = \int_0^t \overline{I}^{4/3} \cdot \left(\sin\left(\frac{2\pi}{t} \cdot t_i - \frac{\pi}{2}\right) + 1\right)^{4/3} dt_i \quad (5.35)$$

Die Ergebnisse der Korrekturfunktion sind in Abb. 5.22 dargestellt. Die Verläufe der Korrekturfunktionen (schwarz) unterscheiden sich von denen der ursprünglichen Betrachtungsweise beträchtlich. Die vorhergesagte Bestrahlungsdosis ist im Nahfeld um etwa drei Größenordnungen niedriger, als vor der Korrektur. Zwar geht dies in eine richtige Richtung, doch nun sind die Vorhersagen in Anbetracht der Ergebnisse aus Abb. 5.19 für große

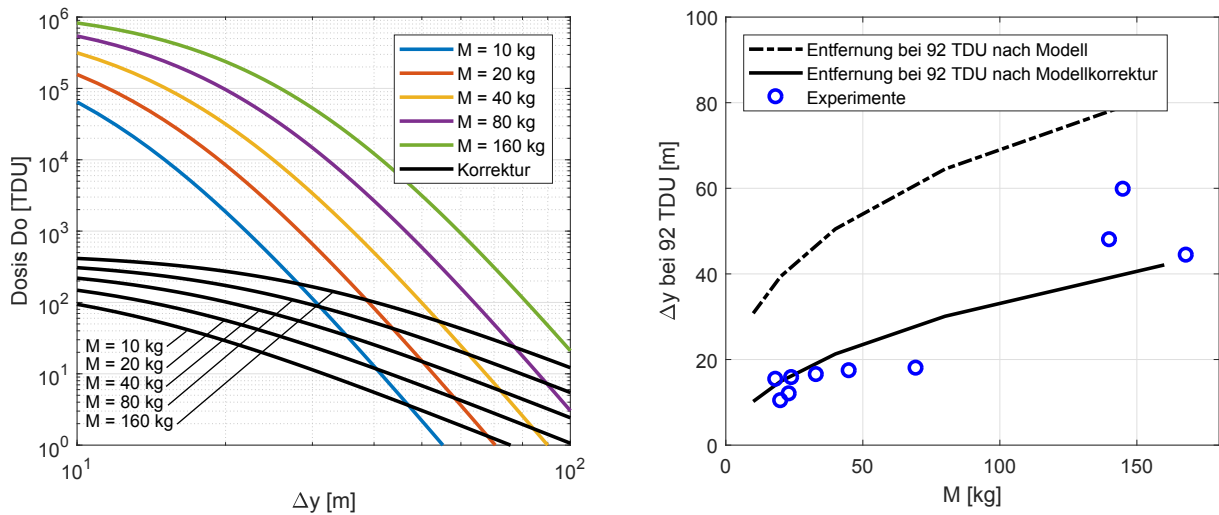


Abbildung 5.22 – Strahlungsdosis am Boden für Feuerbälle verschiedener Brennstoffmengen durch Modellierung der Gl. 5.32 und Korrektur nach Gln. 5.34 und 5.35 (l.) und Entfernungen bei 92 TDU Dosis im Vergleich zu den Experimenten (r.)

Brennstoffmengen zu niedrig. Bei den drei Großversuchen mit Gasbefeuerungen werden im Nahbereich D_o -Werte von etwa 10^3 TDU vorhergesagt (hier nicht explizit dargestellt), wohingegen die aktuelle Korrektur nach Abb. 5.22 um mindestens 60 % abweicht. Dennoch liegen die vorhergesagten Sicherheitsabstände nun näher an denen aus den Experimenten. Für die Wahrung einer konservativen Abschätzung wird auch hier noch ein zusätzlicher Sicherheitsaufschlag von 50 % empfohlen.

Trotz enthaltener Korrekturfunktion ist die Kombination von zeitgemittelten und integralen Größen mit Vorsicht zu genießen. Viele Einflussfaktoren wie Durchmesser, Höhe und SEP ändern sich während der Lebensdauer des Feuerballs stark. Nicht-lineare Einflüsse durch den Durchmesser und die Feuerballhöhe auf die Bestrahlungsstärke und abermals nicht-lineare Effekte der Bestrahlungsstärke auf die Dosis lassen eine konventionelle Mittlung nur mit erhöhten Sicherheitsaufschlägen zu.

5.2.10 Bewertung des Explosionsdrucks

Der Explosionsdruck der Feuerbälle wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht explizit experimentell bestimmt. Aus früheren Untersuchungen an der BAM sind dennoch experimentelle Daten zu Befeuerungen von Stahlfässern verfügbar. Aus Versuchen zur Bestimmung der Lagergruppe mit mehreren DTBP-befüllten Stahlfässern sind in mehreren Brandversuchen bei etwa 10 messbaren Feuerbällen Explosionsdrücke in 80 m Entfernung gemessen worden. Während bei einer Versuchsreihe ein maximaler Überdruck von 1222 Pa gemessen wurde, konnte bei einem anderen der maximale Wert von 1483 Pa ermittelt werden.

Mit Hilfe der in Kap. 2.2.1 beschriebenen Methode des TNT-Äquivalentes kann der gemessene Druck auf eine TNT-Explosion mit der TNT-Masse W_{TNT} bezogen werden. Nach Abb. 2.1 ergibt sich bei einem gemessenen Überdruck von 1483 Pa (entspricht etwa 0.015 bar)

eine skalierte Entfernung $d_n \approx 60 \text{ m/kg}^{1/3}$. Mit Hilfe der Formel 2.3 wird die äquivalente TNT-Masse zu $W_{TNT} = 2.37 \text{ kg}$ berechnet.

Als Belastungsgrenze und maximal zulässiger Überdruck wird ein kritischer Wert für das Zerbersten von Fenstern von 5 kPa (entspricht 0.05 bar) festgelegt, da sich Personen durch den Splitterflug verletzen können. Durch Umstellen der Gl. 2.4 nach d ergibt sich eine Entfernung von $d = 29.3 \text{ m}$. Anhand der früheren Untersuchungen an mehreren Feuerbällen sind die Sicherheitsabstände durch Explosionsdruck auf 29 m festzulegen.

Mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit wird die Druckwirkung nicht von der Verbrennung, sondern von der explosionsartigen Zersetzung von Teilmengen des DTBP erzeugt. Auch wenn in den durchgeführten Versuchen kein Druck gemessen wurde, zeigten High-Speed-Videoaufnahmen eines gasbefeuerten Fasses eine eindeutige Interaktion der Druck-/bzw. Stoßwelle mit der Umgebung. Kurz nach dem Deckelaufriss bewirkte die Zersetzung ein Aufplatzen von Teilen der freigesetzten Gaswolke. Es sind deutliche, in Abb. 5.23 zu sehende, aufgewirbelte Staubschichten am Boden zu erkennen, die sich im Bild in einem sich zunehmend hellen Boden rund um das Fass äußern. Der folgende Abbrand des Feuerballs zeigte keine weiteren Druckeffekte. Auch die Reste der DTBP-Wolke verdampften nicht so schlagartig wie bei der Öffnung des Deckels.

Diese Überlegungen decken sich weitestgehend mit den Vorüberlegungen zur Entstehung von Feuerbällen in Kap. 5.1.1, nach denen sich Feuerbälle im offenen Fass aufgrund einer explosionsartigen Selbstzersetzung von Teilmengen bilden.

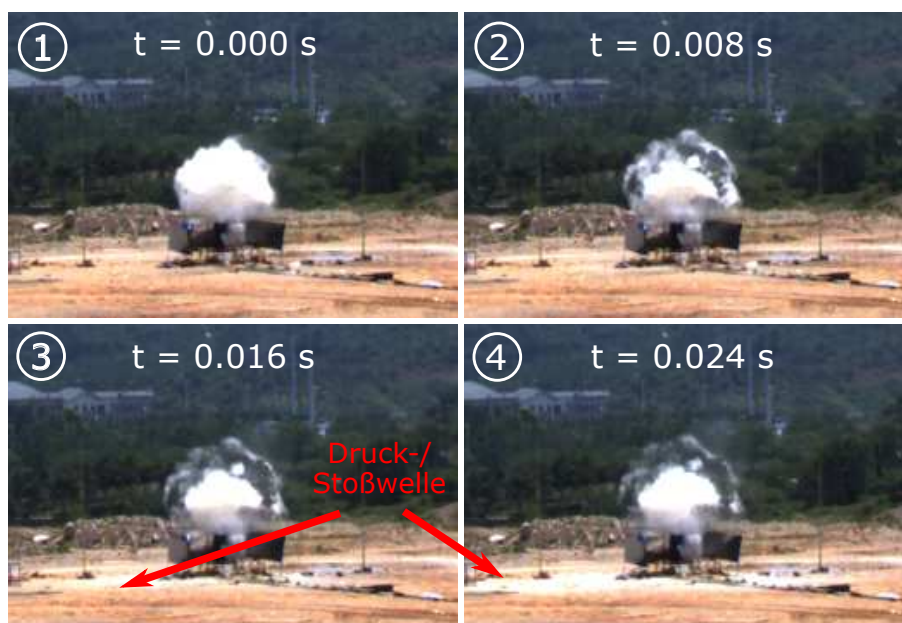


Abbildung 5.23 – Aufriss eines Stahlfasses bei Gasbefuerung: Freisetzung, Expansion und Zersetzung von DTBP mit Ausbildung einer Druck- bzw. Stoßwelle

5.3 Kleinversuche

Die erklärte Zielsetzung der Kleinversuche war der Vergleich von Feuerbällen eines flüssigen Kohlenwasserstoffes mit denen eines organischen Peroxids auf Basis der gleichen Initiierung, Entzündung und Datenverwertung. Darüber hinaus dienen die experimentellen Daten zum Vergleich mit einigen der durchgeführten CFD-Simulationen.

Sämtliche experimentell ermittelten Feuerballeigenschaften sind im Anhang A.6 in tabellarischer Form hinterlegt.

5.3.1 Allgemeine Beobachtungen

Die Versuchsabläufe bei DTBP und n-Heptan unterscheiden sich prinzipiell nicht voneinander. Bei Zündung der in der PET-Flasche enthaltenen Schwarzpulverladung entstehen in kurzer Zeit große Gasmengen, die nahezu die komplette Flüssigkeit aus dem Mörser befördern und verteilen. Beim n-Heptan beginnt die Zündung des Gemischs stets im unteren Bereich der Wolke nahe der Mörseröffnung, wohingegen das DTBP an mehreren Stellen gleichzeitig zündet. Zudem ist die Verbrennung des OP sehr rußarm und deutlich schneller, als die des n-Heptan. Außerdem waren deutliche lautere Knallereignisse bei der Freisetzung des DTBP wahrzunehmen. Eine Erläuterung wird nachfolgend gegeben.

Einfluss der Selbstzersetzung auf das Abbrandverhalten

Die schnellere, rußärmere Verbrennung des DTBP wird bereits unmittelbar vor der Zündung der Wolke durch einen entscheidenden Unterschied zum n-Heptan deutlich: Trotz kalter Außentemperaturen um 0 °C, beginnt das DTBP sich mit dem Auswurf in der Luft fein zu zerstäuben und zu verdampfen. Vor der Entzündung des Gemischs ist die Wolke im Gegensatz zu der des n-Heptans eher durchsichtig, siehe Abb. 5.24. Das DTBP neigt zur Expansion, die neben akustischer Wahrnehmungen auch an der kugelförmigen Struktur der Wolke erkennbar ist.

Damit die stärkere Expansion des DTBP durch unterschiedliche elementare Parameter ausgeschlossen werden kann, sind folgende Überlegungen notwendig: Beide Flüssigkeiten besitzen vor der Zündung eine Temperatur von etwa 10 °C, knapp oberhalb der Lufttemperatur. Die Menge an Schwarzpulver ist auf die Substanzmasse bezogen in jedem Versuch mit $m_{SP}/m_{DTBP} \approx 0.023$ konstant. Die Reaktion des Schwarzpulvers liefert je nach Literatur eine Energie von 2.6 – 3.8 MJ/kg [19, 20]. Bezogen auf die jeweils im Rohr befindliche Masse nehmen die Substanzen maximal eine Energie von 87.4 kJ/kg auf. Zum Vergleich liegen die Verdampfungsenthalpien von n-Heptan bei $\Delta h_{vap,Heptan} = 320 - 360$ kJ/kg [60] und von DTBP bei $\Delta h_{vap,DTBP} = 212 - 253$ kJ/kg [59]. Auch wenn Unterschiede zwischen DTBP und n-Heptan bestehen, reicht die durch das Schwarzpulver freigesetzte Energiemenge ohnehin nicht aus, um den Großteil der Substanz auf die jeweiligen Siedetemperaturen zu erwärmen und dann folglich noch zu verdampfen.

Der signifikante Unterschied im Verhalten der Flüssigkeiten bei Freisetzung muss in der Zersetzungs kinetik des DTBP liegen. Thermodynamisch wird eine Zersetzungsenergie von

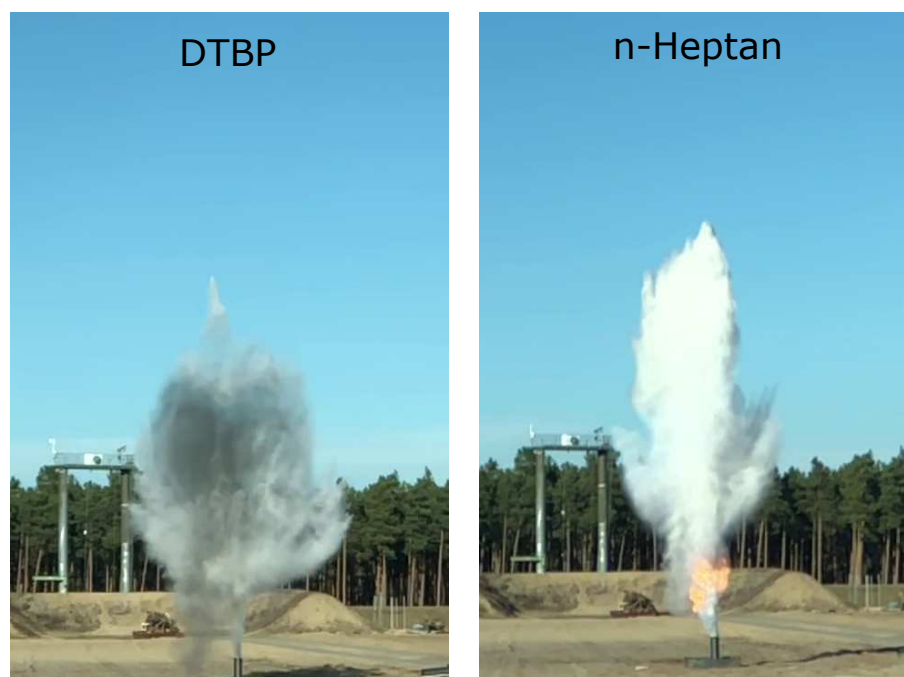


Abbildung 5.24 – Brennstoffwolke unmittelbar vor der Zündung für DTBP (l.) und n-Heptan (r.)

etwa 1365 kJ/kg freigesetzt. Es wird vermutet, dass die Zersetzung durch die Druckwirkung der Schwarzpulverreaktion, durch einzelne Hotspots sowie durch das bei der Reaktion entstehende Kaliumsulfid hervorgerufen wird. Laut der BGV B4 [23] kann die Zersetzung besonders stürmisch und plötzlich eintreten, wenn organische Peroxide mit reduzierend wirkenden Stoffen verunreinigt werden. Dazu gehören auch Sulfite. Einen Beweis für eine laufende Zersetzung liefert die Darstellung A.5 im Anhang, in der Bilder aus dem sichtbaren Bereich mit denen im Infrarotbereich gegenübergestellt sind. Es ist deutlich zu erkennen, dass die noch nicht sichtbar brennende DTBP-Wolke Temperaturen im Bereich von 700-800 K besitzt. Der Dampf vom n-Heptan ist auf der Infrarotaufnahme aufgrund seiner umgebungsnahen Temperaturen nicht auszumachen. Lediglich im unteren Bereich beginnt das Gemisch zu zünden, was deutlich an den Temperaturen abzulesen ist.

Die laute Knall- und damit die größere Druckwirkung der DTBP-Feuerbälle kann demnach auf eine explosionsartige Selbstzersetzung, ähnlich zu Kap. 5.2.10, Abb. 5.23 zurückgeführt werden. Die n-Heptan-Feuerbälle, bzw. das zündende Schwarzpulver besitzen keine akustische Relevanz.

Form und Erscheinungsbild der Feuerbälle

Wie zuvor beschrieben wird durch die Selbstzersetzung des DTBP beim Auswerfen aus dem Mörser eine andere Brennstoffwolke geformt, als beim n-Heptan. Folglich sind auch die Formen bei der Zündung der Feuerbälle verschieden. In der Abb. 5.25 zeigen sich Beispiele für jeden der durchgeführten Versuche. Die Hauptverbrennungszone entspricht beim DTBP näher einer Kugelform, als dies beim n-Heptan durch Ausprägung einer Säulenform der Fall

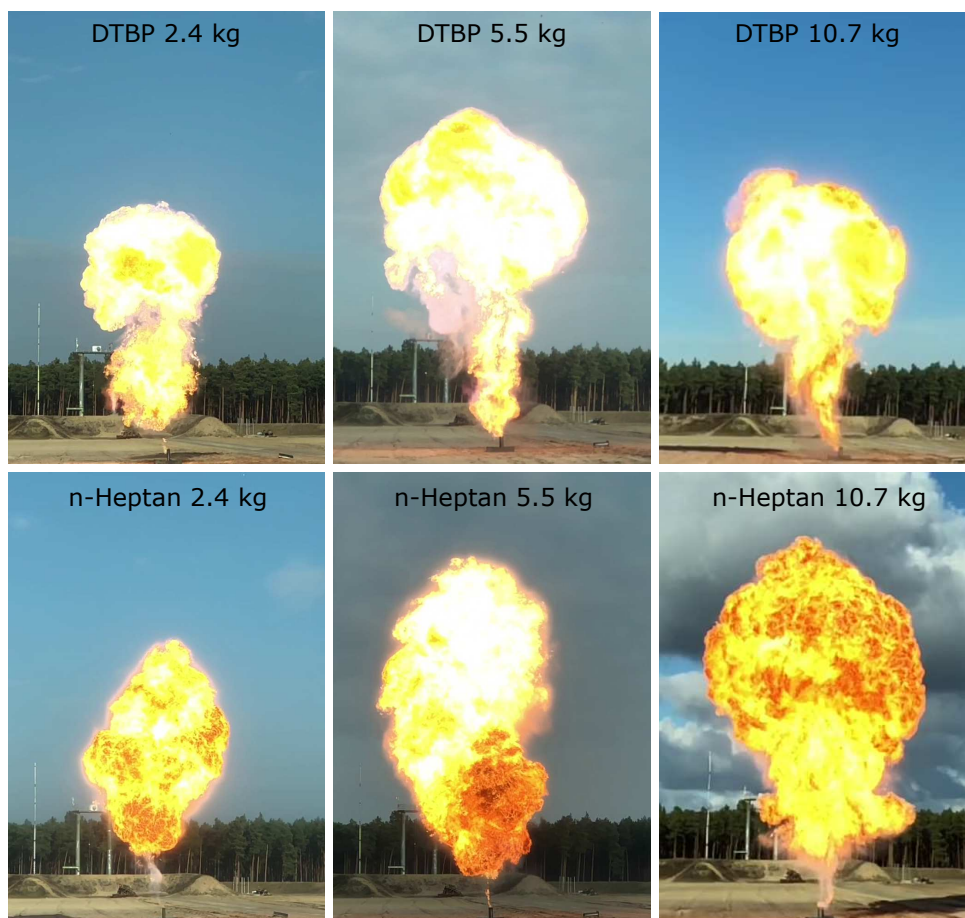


Abbildung 5.25 – Erscheinungsbilder von DTBP- und n-Heptan-Feuerbällen im Vergleich

ist. Zudem zeigt sich das durch den Aktivsauerstoff deutlich rußärmere Verbrennungsbild des organischen Peroxids.

Bei der Durchführung der Versuche war beim DTBP stets ein deutlicher Überdruck zu spüren, was auf zwei Effekte zurückzuführen ist: Zum einen kann die schlagartige Zersetzung eine Druckwelle auslösen, zum anderen die gleichmäßigere Durchzündung der Wolke und ein damit verbundener stärkerer Druckaufbau durch Temperatur- und Gaszunahme. Im Gegensatz zum n-Heptan zündeten die DTBP Wolken meist an mehreren Stellen der Gaswolke und verbrannten so merklich schneller. Die n-Heptan-Feuerbälle zündeten nur von unten nach oben durch.

5.3.2 Feuerballeigenschaften

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften der Feuerbälle von DTBP und n-Heptan ähnlich wie für die Großversuche ausgewertet und verglichen. Neben den Ergebnissen zum Durchmesser, der Aufstiegshöhe und der spezifische Ausstrahlung (SEP) zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung werden zeitlich gemittelte Daten sowie die Brenndauer analysiert.

Zünd- und Abbrandverhalten

Das unterschiedliche Zünd- und Abbrandverhalten beider Stoffe wird anhand Abb. 5.26 mit der Darstellung der relativen Zeitpunkte $t_{P_{max}}/t$ beim Erreichen der maximalen Strahlungsleistung für alle Versuche deutlich. Zwei Zusammenhänge werden ersichtlich: Zum einen erreichen die DTBP-Feuerbälle etwas früher ihr Strahlungsmaximum und zum anderen ist dieser Zeitpunkt weniger von der Brennstoffmasse abhängig als bei n-Heptan. Generell scheint sich der relative Zeitpunkt bei maximaler Strahlungsleistung mit steigender Masse zu verringern. Als Ursache kann hier das steigende Verhältnis vom Brennstoffvolumen und der Oberfläche der Wolke herausgearbeitet werden. Bei der Entzündung der Wolke verbrennt bei Feuerbällen aus flüssigen Kohlenwasserstoffen nur der Teil, der sich bereits hinreichend gut mit der Luft vermischt hat. Dies geschieht normalerweise im Bereich der Oberfläche der Brennstoffwolke, auf der sich die Flamme rasch ausbreiten kann und den restlichen Brennstoff umhüllt. Erst die durch die heißen Gase entstehenden Auftriebseffekte führen zu einer Umwälzung der Wolke, zur Frischluftzufuhr und damit zur weiteren Verbrennung [29]. Der Feuerball ist dann nicht mehr so heiß, da die Verbrennungsgase und Rußpartikel mit verteilt werden, und diese die Wärmestrahlung nach außen behindern. Bei höheren Brennstoffmassen erhöht sich das Volumen, doch die für die anfängliche Durchmischung verantwortliche Oberfläche A wächst nur unterproportional mit $A \propto V^{2/3}$. Dies erhöht die Zeit für die auftriebsbedingte Verbrennung der inneren Brennstoffwolke, wohingegen die absolute Zeit der maximalen Strahlungsleistung (= oftmals Zeitpunkt bei erster vollständig durchgezündeter Oberfläche) annähernd gleich bleibt. Der relative Zeitpunkt sinkt damit wie in Abb. 5.26 gezeigt.

Für ein OP gelten ähnliche Bestimmungen allerdings in reduziertem Ausmaß. Die Zündung erfolgt hier nicht nur an der Brennstoffoberfläche, sondern auch innerhalb der Wolke auf-

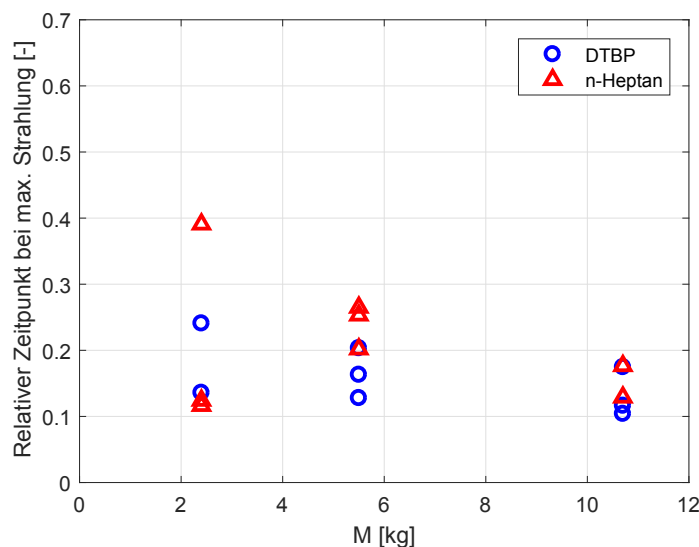


Abbildung 5.26 – Relativer Zeitpunkt bezogen auf die Brenndauer beim Erreichen maximaler Strahlungsleistung in Abhängigkeit von der Brennstoffmasse für DTBP- und n-Heptan-Kleinversuche

grund des im Molekül enthaltenen Sauerstoffs. Zudem entstehen durch die Zersetzung an mehreren Orten Hot Spots, die einerseits für erhöhte Turbulenzen und andererseits zu einer gleichmäßigeren Durchzündung der Wolke führen. Die Durchmischung und Verbrennung wird damit schneller und effizienter. Bei wesentlich größeren Brennstoffmengen bedarf es aufgrund des steigenden Volumens ebenfalls längere auftriebsgetriebene Durchmischungs- und Verbrennungszeiten. Auch hier reduziert sich damit der relative Zeitpunkt der maximalen Strahlungsleistung, auch wenn die Änderung gegenüber dem n-Heptan eher klein ausfällt.

Feuerballdurchmesser

Die Abmessungen der Feuerbälle werden zeitaufgelöst mit der in Kap. 3.2.3 erläuterten und bereits bei den Großversuchen verwendeten Methode über eine Volumenberechnung ermittelt. In Abb. 5.27 sind die Durchmesser der DTBP- und n-Heptan-Feuerbälle zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung sowie über die Brenndauer gemittelt dargestellt. In beiden Darstellungen steigen die Durchmesser mit zunehmenden Brennstoffmassen sichtbar unterproportional an. Für die einzelnen Brennstoffmassen sind moderate Streuungen der Messwerte im Bereich von $\pm 10\%$ bei maximaler Strahlungsleistung und bis etwa $\pm 20\%$ für die zeitlichen Mittelwerte auszumachen.

Im Gegensatz zu den eigentlichen Erwartungen aus der chemisch-physikalischen Herleitung in Kap. 5.1.2 sind die DTBP-Feuerbälle nicht kleiner als die von n-Heptan. In beiden Darstellungen streuen die Messergebnisse um einen ähnlichen Wert. Dennoch ist die im Rahmen der Großversuche entwickelte Korrelation für Feuerballdurchmesser von OP in Gl. 5.16 in der Lage die Messwerte eher vorherzusagen, als das bisherige Modell von Casal (Abb. 5.27, links). Das Modell überschätzt die Ergebnisse zwar geringfügig, wahrt damit aber die konservative Betrachtungsweise. Das für den zeitlich gemittelten Durchmesser entwickelte

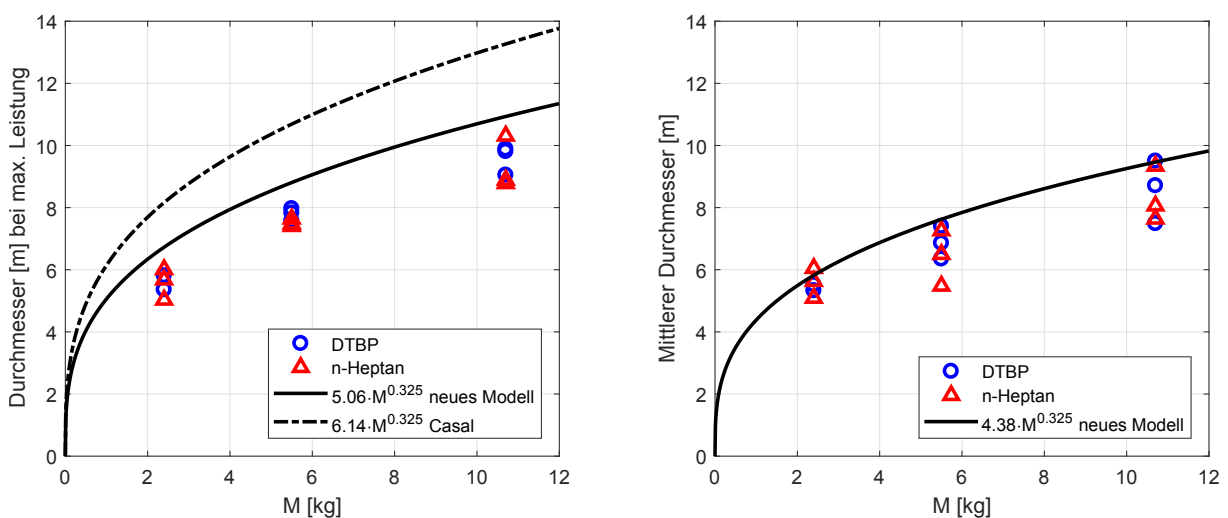


Abbildung 5.27 – Feuerballdurchmesser der Kleinversuche bei maximaler Strahlungsleistung (l.) und zeitlich gemittelt (r.) im Vergleich zum neu entwickelten Modell und zum bisherigen Modell nach Casal

Modell aus Gl. 5.20 liegt zum Teil noch näher an den experimentellen Ergebnissen (Abb. 5.27, rechts). Weiterhin ist an der Darstellung zu bemerken, dass die zeitlich gemittelten Durchmesser stets niedriger als die des Strahlungsmaximums sind.

Feuerballhöhe

Die Feuerballhöhe ist aufgrund ihres großen Einflusses auf die Einstrahlzahl ebenfalls eine besonders zu beachtende Eigenschaft. Zwar sind die in diesem Versuchsaufbau bestimmten Höhen durch den Auswurf mittels Schwalzpulverladungen weniger vergleichbar mit einem Realszenario, dennoch kann ein organisches Peroxid mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff verglichen werden.

Der Impuls bei Substanzauswurf ist durch die Skalierung der Schwarzpulvermenge mit der Brennstoffmasse und der Querschnittsfläche des Mörsers bei allen Versuchen nahezu konstant. Dementsprechend sollte sich die Höhe des Auswurfs bei allen Versuchen ähneln. Da die Höhen aber bei der maximalen Strahlungsleistung und zeitlich gemittelt über die Brenndauer bestimmt werden, entscheidet das Zünd- und Brandverhalten der jeweiligen Substanz und dessen Menge über den Zeitpunkt und das Ergebnis. Über diesen Zusammenhang sind die Ergebnisse in Abb. 5.28 zu erklären, bei denen die ermittelten Feuerballhöhen mit wachsenden Brennstoffmassen steigen. Je größer die Massen, desto mehr Zeit wird für die vollständige Zündung benötigt und desto weiter kann die Substanzmenge bis zu diesem Zeitpunkt aufsteigen. Gleiches gilt demzufolge auch für die mittlere auftriebsbeeinflusste Verbrennung. Aufgrund des besseren Zündverhaltens liegen die Werte vom DTBP knapp unter denen des n-Heptans.

Trotz der vermeintlich schlechten Vergleichbarkeit mit realen Feuerballszenarien, stimmen die Vorhersagen der neu entwickelten Korrelation bei maximaler Strahlungsleistung mit den Messergebnissen überein. (Abb. 5.28, links). Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen beiden Substanzen werden sowohl die Höhen der DTBP - als auch der n-Heptan-Feuerbälle

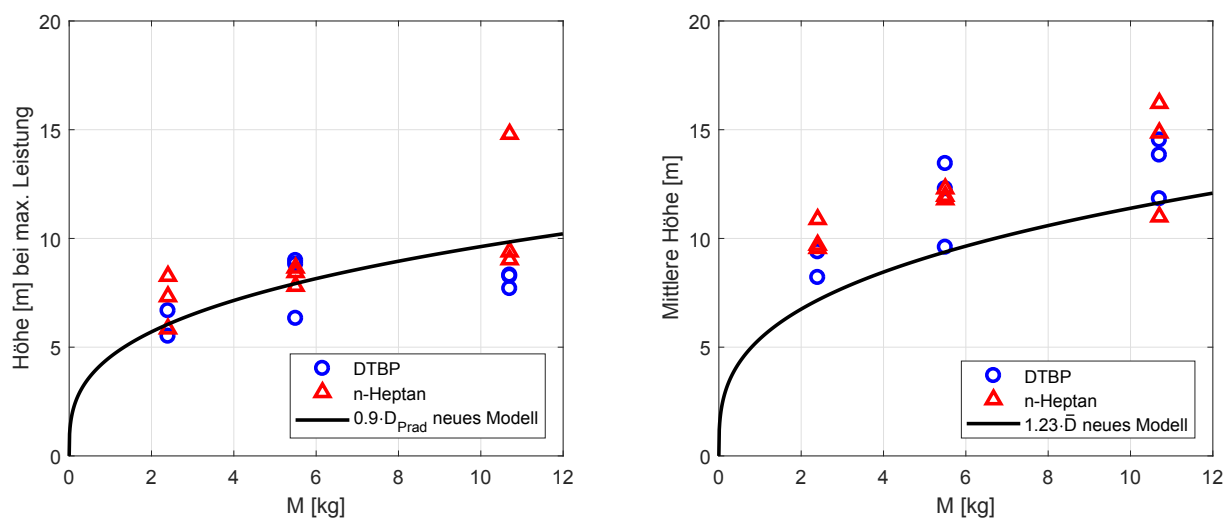


Abbildung 5.28 – Feuerballhöhe der Kleinversuche bei maximaler Strahlungsleistung (l.) und zeitlich gemittelt (r.) im Vergleich zum neu entwickelten Modell

gut vorhergesagt. Die Modellrechnungen für die zeitlich gemittelte Höhe (Abb. 5.28, rechts) liegen unterhalb der experimentellen Ergebnisse. Damit wären auch die errechneten Bestrahlungsstärken höher, wodurch das Modell einen konservativen Charakter erhält. Zudem ist die Abweichung in beiden Darstellungen mit steigender Brennstoffmasse fallend. Für die Höhe würde sich demnach ein anderer Trend ergeben, als dies durch die in den Gleichungen für D_{Prad} und \bar{D} erhaltenen Exponenten vorhergesagt wird.

Spezifische Ausstrahlung (SEP)

In der Abb. 5.29 ist die SEP der Versuche zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung (links) und zeitlich gemittelt (rechts) dargestellt. In beiden Diagrammen wird ein Anstieg der SEP mit zunehmender Brennstoffmasse deutlich. Dies kann mit einem höheren Emissionsverhalten durch vermehrt unverbrannte Partikel, wie beispielsweise Ruß, zusammenhängen. Die SEP vom DTBP liegt in der linken Darstellung zum Teil deutlich höher, obwohl die Verbrennungsenthalpie nach Tab. 3.4 geringer als bei n-Heptan ist. Ursache kann hier die durch die Selbstzersetzung geförderte schnellere und gleichmäßigere Entzündung und der geringere Sauerstoffbedarf des OP sein, wodurch die Flamme eher stöchiometrisch und damit heißer verbrennt als bei n-Heptan. Bei maximaler Bestrahlungsstärke erreichen die DTBP-Feuerbälle eine SEP von 126 kW/m^2 bis 280 kW/m^2 und damit geringere Werte als die Feuerbälle der Großversuche (vgl. Abb. 5.7).

Die zeitlich gemittelte Betrachtung egalisiert die Unterschiede zwischen DTBP und n-Heptan. Der zeitliche Verlauf der SEP von n-Heptan muss für einen vergleichbaren Mittelwert bei geringerem Maximalwert breiter als der von DTBP sein. Generell kann dies mit dem höheren Heizwert von n-Heptan und der damit insgesamt höheren emittierten Wärmemenge begründet werden.

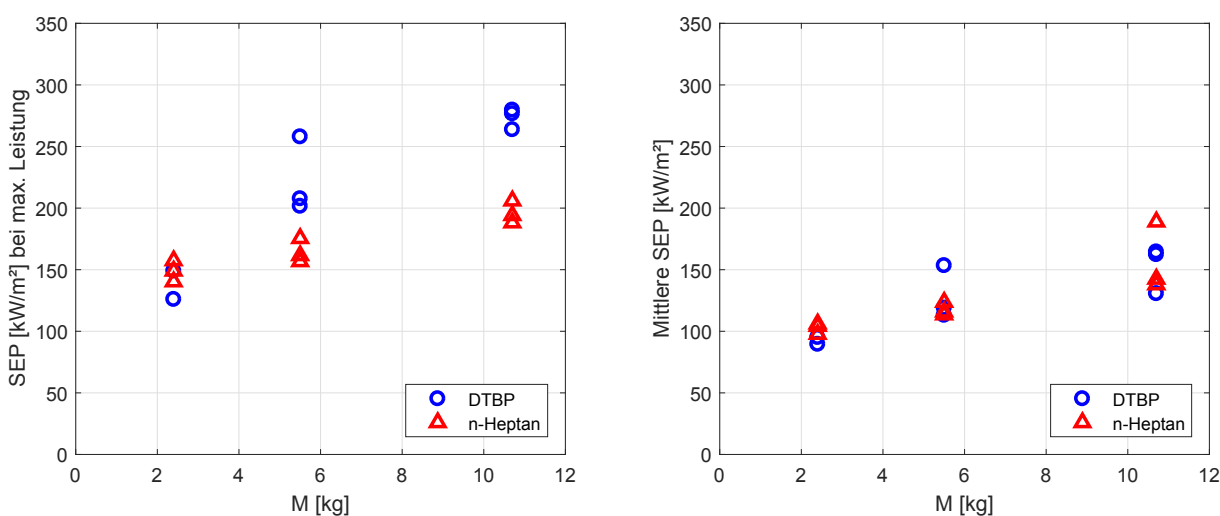


Abbildung 5.29 – SEP der Kleinversuche bei maximaler Strahlungsleistung (l.) und zeitlich gemittelt (r.)

Brenndauer

Die Brenndauer stellt neben dem Durchmesser bzw. der Feuerballgröße eine weitere Schlüsselgröße dar, um Feuerbälle organischer Peroxide mit denen flüssiger Kohlenwasserstoffe zu vergleichen. Die Ergebnisse der Kleinversuchsserie sind in Abb. 5.30 dargestellt und zeigen, dass die Brenndauer erwartungsgemäß mit wachsender Brennstoffmasse steigt. Vor allem bei DTBP ist der Trend des neu entwickelten Modells mit den Versuchsergebnissen nachvollziehbar, wenn auch mit einer leichten Abweichung zu höheren Zeiten. Die Brenndauer des n-Heptan ist bei 5.5 kg Brennstoff in etwa so hoch, wie bei 2.4 kg. Dies widerspricht den Erwartungen kann aber auf wechselnde Wetterbedingungen wie Temperaturschwankungen und Wind zurückgeführt werden. Insgesamt liegt die Brenndauer der n-Heptan-Feuerbälle stets leicht oberhalb der der DTBP-Feuerbälle, so wie es aufgrund der Erklärungen in Abschnitt 5.3.1 zu erwarten ist.

Weiterhin zeigt Abb. 5.30, dass auch das frühere Modell von Casal die Ergebnisse nicht reproduzieren kann. Der Einfluss des Feuerballmechanismus (BLEVE oder kein BLEVE) auf die Feuerballgröße oder die Brenndauer ist damit enorm.

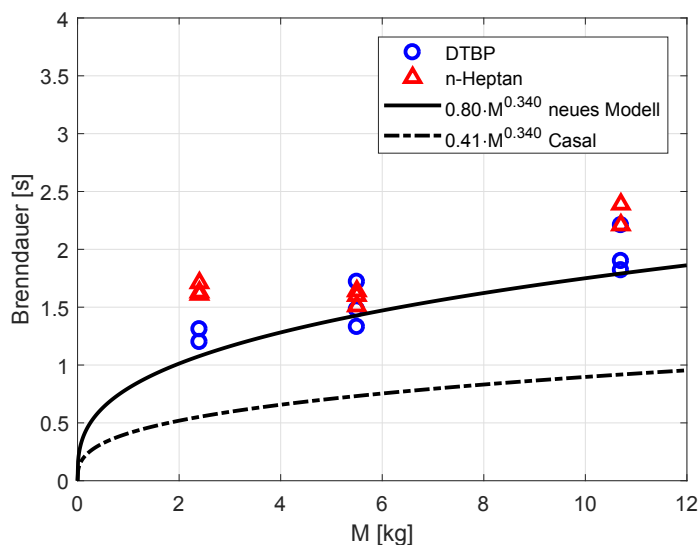


Abbildung 5.30 – Brenndauer der Feuerbälle aus Kleinversuchen im Vergleich zum neu entwickelten Modell und zum bisherigen Modell nach Casal

Strahlungsleistung

Zuletzt werden die Eigenschaften der maximalen Strahlungsleistung und die des Strahlungswirkungsgrades vorgestellt. Abbildung 5.31, links, zeigt den Verlauf der maximalen Strahlungsleistung. Mit steigender Masse steigt folglich die Strahlungsleistung, da sowohl die SEP als auch die Flammenoberfläche zunehmen. Die Unterschiede zwischen DTBP und n-Heptan nehmen mit höheren Massen zu, da das OP aufgrund der Selbstzersetzung und des geringeren Sauerstoffbedarfs eine effizientere Verbrennung und damit die höhere SEP aufweist. Der hier dargestellte Zusammenhang scheint zunächst linear, wird sich aber

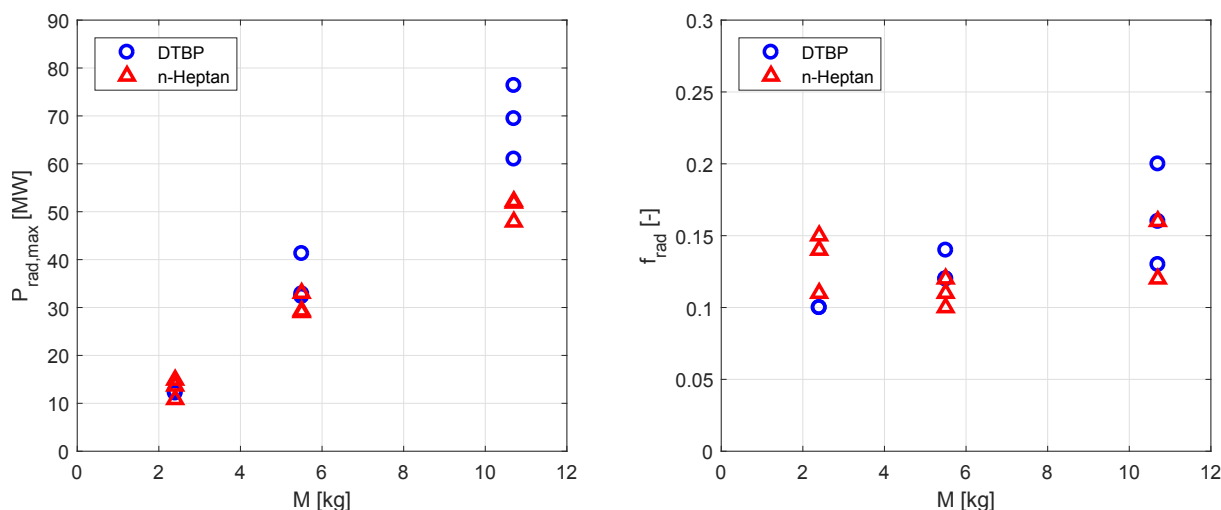


Abbildung 5.31 – Maximale Strahlungsleistung (l.) und Strahlungswirkungsgrade (r.) der Kleinversuche mit DTBP und n-Heptan

aufgrund des Zusammenhangs zwischen Brennstoffmasse M und Flammenoberfläche A_{Fl} ($A_{Fl} \propto M^{2/3}$) für höhere Massen abschwächen, da die mit der Brennstoffmasse steigende SEP nach Abb. 5.29 nicht beliebig steigerungsfähig ist. Die langsamer wachsende SEP für n-Heptan scheint ursächlich für den nicht linearen Anstieg der Strahlungsleistung mit steigender Brennstoffmasse zu sein. Bei 10.7 kg Brennstoffmasse ist die maximale Strahlungsleistung von DTBP im Mittel etwa 35 % höher. Dieser Unterschied ist über die gesamte Brenndauer nach dem Strahlungswirkungsgrad in Abb. 5.31, rechts, nicht mehr existent. Die Wirkungsgrade variieren für beide Brennstoffe zwischen 0.1 und 0.2 und zeigen keinen klaren Trend mit zunehmender Masse. Zwar ist f_{rad} bei 10.7 kg im Mittel am größten, doch bei 5.5 kg liegen die Werte auf einer Höhe mit denen der 2.4 kg Versuche. Die fehlenden Unterschiede zwischen DTBP und n-Heptan bedeuten, dass die über die Strahlung abgeführte absolute Wärmemenge bei n-Heptan aufgrund der höheren Verbrennungsenthalpie höher liegt als bei DTBP. Inwieweit dies die Bewertung der thermischen Strahlung beeinflusst, wird anschließend geklärt.

5.3.3 Bewertung der thermischen Strahlung

Die Bewertung der thermischen Strahlung wird analog zu den Methoden der Großversuche vorgenommen und für jeden Versuch ausgewertet. Mit den Ergebnissen können die Eigenschaften von DTBP und n-Heptan miteinander verglichen werden. Gleichzeitig werden die auf Basis der Großversuche entwickelte Modelle für die maximale Bestrahlungsstärke (Gl. 5.30) sowie für die thermische Strahlungsdosis (Gln. 5.32 und 5.35) mit den Ergebnissen aus den Kleinversuchen verglichen. Dabei werden alle entwickelten Modellannahmen für den Durchmesser, die Höhe, die Brenndauer und für die SEP verwendet.

Maximale thermische Strahlung

Die Abb. 5.32, links, zeigt den Verlauf der modellierten Bestrahlungsstärke für die drei relevanten Feuerballmassen 2.4 kg, 5.5 kg und 10.7 kg mit dem Abstand zum Feuerball. Wie schon für die Großversuche wird auch hier ein Limit von 5 kW/m^2 miteinander verglichen. Die Sicherheitsabstände aus den Kleinversuchen sind in Abb. 5.32, rechts, dargestellt. Bei 2.4 kg unterscheiden sich die Daten von DTBP und n-Heptan nicht. Mit steigender Brennstoffmasse nehmen die Bestrahlungsstärke und die Abstände Δy bei 5 kW/m^2 zu, vor allem beim DTBP. Als Ursache ist maßgeblich die höhere SEP der DTBP-Feuerbälle verantwortlich. Bei Betrachtung der Bestrahlungsstärken liegen die notwendigen Sicherheitsabstände von DTBP-Feuerbällen stets oberhalb denen der n-Heptan-Feuerbälle. Die darüber hinaus in Abb. 5.32 gezeigten Sicherheitsabstände nach den Modellvorgaben der Gl. 5.30 sind stets konservativ. Ursächlich ist die hohe SEP der Modellvorgabe bei maximaler Strahlungsleistung, die von den Kleinversuchen nicht erreicht wird.

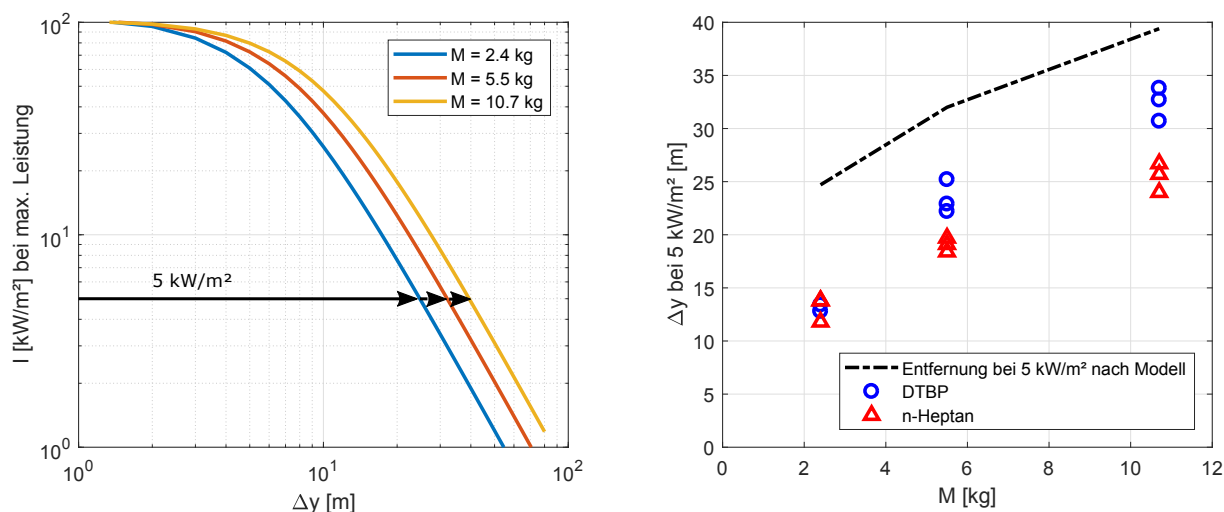


Abbildung 5.32 – Verlauf der maximalen Bestrahlungsstärke für die drei relevanten Massen 2.4 kg, 5.5 kg und 10.7 kg nach Modellvorhersagen Gl. 5.30 (l.) und Entfernung bei 5 kW/m^2 durch das Modell im Vergleich zu den Ergebnissen von DTBP und n-Heptan

Thermische Strahlungsdosis

Die Abb. 5.33, links, zeigt den Verlauf der modellierten Bestrahlungsdosis für die drei relevanten Feuerballmassen 2.4 kg, 5.5 kg und 10.7 kg mit dem Abstand zum Feuerball. Im Gegensatz zu den Großversuchen wird hier ein Limit von 25 TDU miteinander verglichen. Eine Grenzbestrahlungsdosis für den Indikator Schmerz von 92 TDU wird nur von den größten Feuerbällen im Nahbereich erzielt und würde einen Vergleich der geringeren Brennstoffmengen nicht zulassen.

Die Entfernungen, die sich aus dem Modellverlauf bei 25 TDU ergeben, sind in Abb. 5.33, rechts, zusammen mit den experimentellen Ergebnissen dargestellt. Auch hier ist die Modellvorhersage eher konservativ und basiert auf den schon konservativen Einschätzung der Bestrahlungsstärken in Abb. 5.32. Die Feuerbälle von DTBP und n-Heptan verursachen für

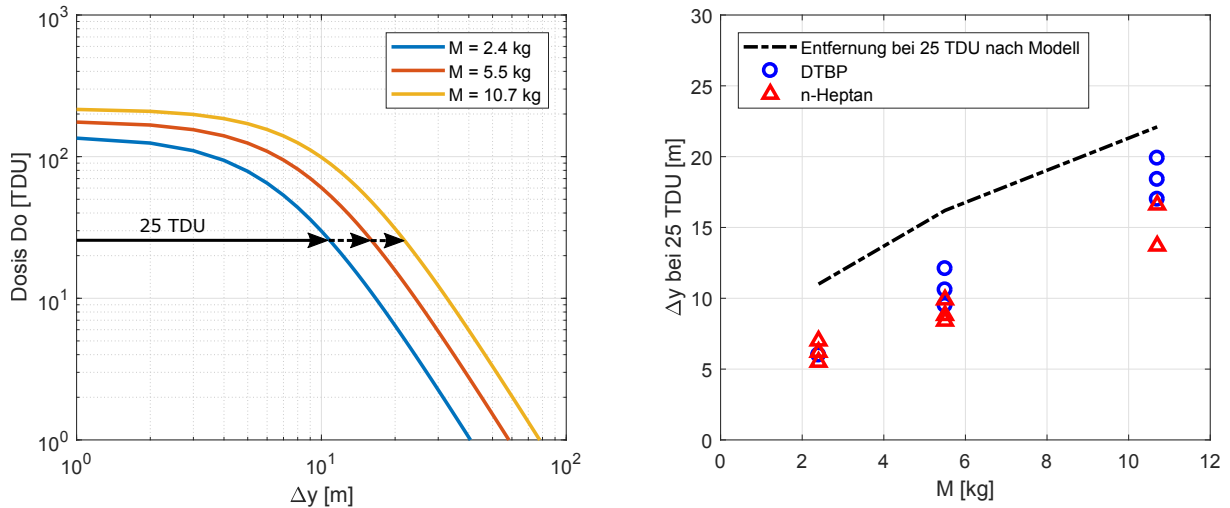


Abbildung 5.33 – Verlauf der Bestrahlungsdosis für die drei relevanten Massen 2.4 kg, 5.5 kg und 10.7 kg nach Modellvorhersagen Gln. 5.32 und 5.35 (1.) und Entfernung bei 25 TDU durch das Modell im Vergleich zu den Ergebnissen von DTBP und n-Heptan

2.4 kg eine vergleichbare Wärmestrahlung, wobei die Auswirkungen des DTBP bei höheren Massen über denen von n-Heptan liegen. Der Einfluss der höheren Bestrahlungsstärken von DTBP ist größer als der der leicht höheren Brenndauer der n-Heptan-Feuerbälle.

5.3.4 Vergleichbarkeit mit Großversuchen

Die Ergebnisse der Kleinversuche tragen besonders zum Verständnis von OP-Feuerbällen bei, da sie erstmals direkt mit Feuerbällen von flüssigen Kohlenwasserstoffen verglichen werden können. Zudem lassen sich die DTBP-Feuerbälle auch den Ergebnissen der Großversuche zuordnen, da die Eigenschaften Durchmesser, Höhe, SEP und Brenndauer mit den entwickelten Modellen in einem geeigneten Rahmen vorhersagt werden können. Trotz der kalten Testbedingungen um den Gefrierpunkt zeigte das DTBP sein typisch reaktives Verhalten und zersetzte sich mit dem Auswurf ähnlich wie die Feuerbälle aus dem Fass. Durch die Freisetzung von Energie und Zersetzungsgasen expandieren die Brennstoffwolken vergleichbar stark und verbrennen ähnlich schnell. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass auch andere organische Peroxide mittels kleinskaliger Versuche geeignet charakterisiert werden können. Darüber hinaus ist die Konfiguration einer größeren Vorrichtung mit höheren Schwarzpulverladungen denkbar, um reproduzierbare Großversuche mit verschiedenen Substanzen durchzuführen.

Da mit n-Heptan keine Großversuche durchgeführt wurden, kann anhand der fehlenden Übereinstimmung der Korrelationen für Durchmesser (vgl. Abb.5.27) und Brenndauer (vgl. Abb. 5.30) kein Vergleich mit Großversuchen erfolgen. Begründet sind die vergleichsweise kleinen Feuerballdurchmesser und langen Brenndauern mit dem fehlenden BLEVE-Effekt. Ein unter sehr hohem Druck eingeschlossener flüssiger Kohlenwasserstoff würde bei extremer Wärmeeinwirkung in einen überkritischen Zustand versetzt werden und beim Behälterbers-

ten zur explosionsartigen und starken Expansion führen. Diese Expansion kreiert wesentlich größere Brennstoffvolumen, wodurch die Durchmesser steigen und mit der wachsenden Oberfläche die Brenndauern sinken. Dieser BLEVE-Effekt tritt in abgeschwächter ähnlicher Form bei den DTBP-Versuchen auf, wobei die Zersetzung für die rasche Expansion verantwortlich ist. Ein Beispiel für ein 11 kg Feuerball eines Propan-BLEVE's ist in [78] mit einem Durchmesser von 10.85 m gegeben. Dies übertrifft den durchschnittlich hier beobachteten Wert von n-Heptan bei 10.7 kg um 16 % bzw. den höchsten Wert um 5 %. Durch die Unterschiede in der Brennstoffverteilung können die chemischen Vorüberlegungen nach Kap. 5.1.2 nicht zum Vergleich der Kleinversuche angewendet werden. Bei den Großversuchen besteht aufgrund der expansiven Wirkung des DTBP-Auswurfs und der auf BLEVE's basierten Modelle nach Casal und Roberts eine gewisse Ähnlichkeit und damit Anwendbarkeit.

5.4 Grundsätzliche Unterschiede zwischen Feuerbällen von Peroxiden und Kohlenwasserstoffen

Wie bereits mehrfach in den Kapiteln 5.2.7, 5.3.2 und 5.3.4 angedeutet, sind nicht nur die Stoffeigenschaften für bestimmte Feuerballparameter verantwortlich, sondern auch das Entstehungsszenario. Die meisten Feuerbälle der flüssigen Kohlenwasserstoffe resultieren aus der schlagartigen Verdampfung einer überkritischen Flüssigkeit durch Behälterbersten (BLEVE). Je höher die Temperatur und der Druck im Inneren des Behälters vor dem Bersten sind, desto mehr Brennstoff verdampft schlagartig und erhöht damit das spätere Feuerballvolumen [64]. Das getestete organische Peroxid DTBP befindet sich in Stahlfässern, die bei moderaten Drücken (max. 3.5 bar) öffnen und so kritische Bedingungen, wie die eines Propanbehälters (ca. 30-80 bar) verhindern. Bevor das Peroxid seinen atmosphärischen Siedepunkt erreicht, wird das Fass druckentlastet.

Die meisten DTBP-Feuerbälle traten jedoch explosionsartig bei einem bereits geöffneten, druckentlasteten Fass auf. Dies kann auf die spontane Selbstzersetzung einer bestimmten Menge Substanz zurückgeführt werden, die sich aufgrund eines kontinuierlichen Außenfeuers überhitzt. Obwohl dieser Substanzauswurf kein klassischer BLEVE ist, führt die schnelle Zersetzungsreaktion zum schlagartigen Verdampfen eines Brennstoffteils, auch gezeigt durch die Kleinversuche und der Abb. A.5. Die expansive Wirkung ist dabei weniger stark im Vergleich zum BLEVE, wodurch sich die anschließenden Abbrandeigenschaften (Durchmesser) nicht mit einer reinen theoretischen Betrachtung aus Kap. 5.1.2 erklären lassen. Die geringere expansive Wirkung führt dadurch zu noch kleinen Feuerballdurchmessern, als durch Gl. 5.9 vorhergesagt.

Bei den Kleinversuchen haben sich die Effekte des Entstehungsszenario genau entgegengesetzt überlagert. Das DTBP expandierte aufgrund einer durch das Schwarzpulver initiierten Zersetzung rasch, wohingegen das n-Heptan nur zerstäubt wurde. Die weitere Verdampfung erfolgte hier nur infolge der Reaktionswärme des Abbrandes. Der Feuerballdurchmesser war somit nicht messbar größer als beim DTBP und auch die Brenndauer war leicht größer.

Die Effekte der Großversuche konnten so durch die strukturellen Unterschiede in den Entstehungsmechanismen nicht bestätigt werden.

Kapitel 6

Numerische Ergebnisse und Interpretation

Dieses Kapitel umfasst und interpretiert die Ergebnisse der durchgeführten CFD-Simulationen. Simulierte Feuerballeigenschaften der beiden verwendeten Ansätze werden untereinander und mit den experimentell ermittelten Modellen verglichen. Darüber hinaus sind die Ergebnisse der Kleinversuchssimulation analysiert, bei denen neben DTBP auch n-Heptan Feuerbälle berechnet wurden. Abschließend wird ein kurzer Exkurs zum kostenlosen Simulationsprogramm OpenFOAM vorgestellt und letztendlich die generelle CFD-Simulation von OP-Feuerbällen bewertet.

Sämtliche simulierten und ermittelten Feuerballeigenschaften sind im Anhang A.7 in tabellarischer Form hinterlegt.

6.1 Phänomenologie der Modellierungsansätze

Dieser Abschnitt verdeutlicht grundlegende Besonderheiten der beiden unterschiedlichen Simulationsansätze. Zwar sind fast alle Parameter wie Rechenetz, Einlasstemperatur, Massenstromprofil oder Zeitschrittweite identisch, doch die unterschiedlichen Kompositionen der freigesetzten Stoffe führen zu unterschiedlichen Dichten und Geschwindigkeiten am Einlass. Bei der Flamelet Simulation wird das DTBP zu 100 % in das Rechengebiet eingeleitet, wohingegen es sich beim Eddy Dissipation Model zu 50 % aus DTBP und zu 50 % aus den Hauptzersetzungsprodukten Aceton und Ethan zusammensetzt. Die damit verbundenen geringeren Gemischdichten führen zu einer erhöhten Auslassgeschwindigkeit bei identischem Massenstrom. Es ergeben sich die folgenden Verhältnisse der Stoffdichten und -geschwindigkeiten am Einlass (FL = Flamelet, EDM = Eddy Dissipation Modell):

$$\frac{\rho_{FL}}{\rho_{EDM}} = \frac{c_{EDM}}{c_{FL}} \approx 2 \quad (6.1)$$

Das Dichte- und Geschwindigkeitsverhältnis in Gl. 6.1 führt zu einem doppelten Anfangsimpuls des Gemischs für eine Eddy Dissipation Simulation und damit zu einem schnelleren

Anstieg der Feuerballhöhe. Grafisch festzustellen ist die Folge der Dichteunterschiede in Abb. 6.1, bei der die Temperaturen im Mittelschnitt der Domäne beispielhaft bei 1.52 s eines 60 kg Feuerballs dargestellt sind. Der EDM Feuerball ist aufgrund des Impulses höher als der Flamelet Feuerball. Darüber hinaus sind die hohen Temperaturen durch die fehlenden Reaktionsmechanismen charakteristisch für das einfache Verbrennungsmodell. Die geringere Gaswolkendichte und die höheren Temperaturen führen zu einem etwas größeren Feuerball, der wiederum über seine größere Querschnittsfläche vermehrt den Impuls über die ruhende Umgebung abbaut. Der Einfluss des hohen Anfangsimpulses wird somit etwas reduziert.

Darüber hinaus ist es bedeutend, zu welchem Zeitpunkt beide Simulationsansätze ihre maximale Strahlungsleistung erreichen, da an diesem Punkt die Charakteristiken der Feuerbälle untereinander und mit denen der Experimente verglichen werden. In diesem

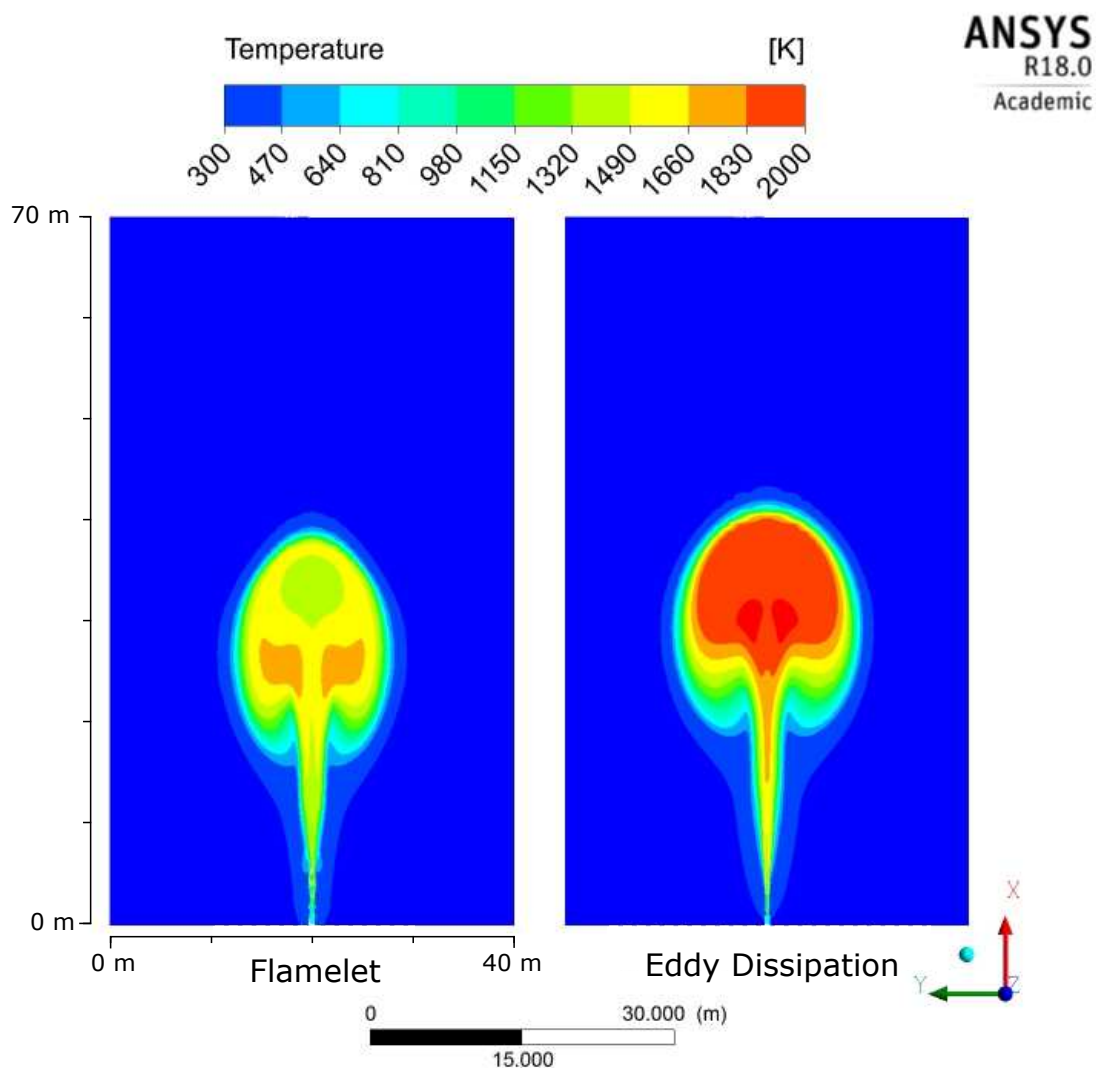


Abbildung 6.1 – Beispielhafte Darstellung der Temperaturverteilung im Mittelschnitt der Domäne bei 1.52 s eines simulierten 60 kg Feuerballs mit Flamelet (l.) und EDM (r.)

Zusammenhang werden in Abb. 6.2 die absoluten und relativen Zeitpunkte maximaler Strahlungsleistungen in Abhängigkeit der Brennstoffmasse für beide Ansätze gegenübergestellt. Beide Darstellungen zeigen, dass das EDM diesen Zustand wesentlich früher erreicht. Generell steigen die Zeiten bei beiden Ansätzen mit der Masse an, was durch die längere Freisetzungsdauer des Brennstoffs begründet werden kann. Weiterhin ist festzustellen, dass die relativen Zeitpunkte beim Flamelet Modell im Bereich der experimentellen Beobachtungen liegen (siehe Abb. 5.4, Bereich meist 0.3 - 0.6). Die EDM-Ergebnisse zeigen aufgrund der fehlenden Kinetik ein zu schnelles Reaktionsverhalten. Die Bewertung der SEP auf der Isofläche von 800 K wird zu Beginn mit Werten im Bereich von 600 kW/m^2 stark überschätzt, was im folgenden Kapitel noch näher betrachtet wird. Der damit verbundene hohe Einfluss auf die Strahlungsleistung resultiert in verfrühte Strahlungsleistungsspitzen und somit womöglich in systematisch fehlerbewerteten Charakteristiken.

Allgemein können bei beiden Simulationsansätzen sämtliche zeitgemittelte Größen, wie auch die Brenndauer selbst, nur bis 80 kg Brennstoffmasse ermittelt werden, da der Feuerball das ohnehin schon sehr lange Rechengebiet aufgrund des hohen Anfangsimpulses vor dem vollständigen Abbrand verlässt.

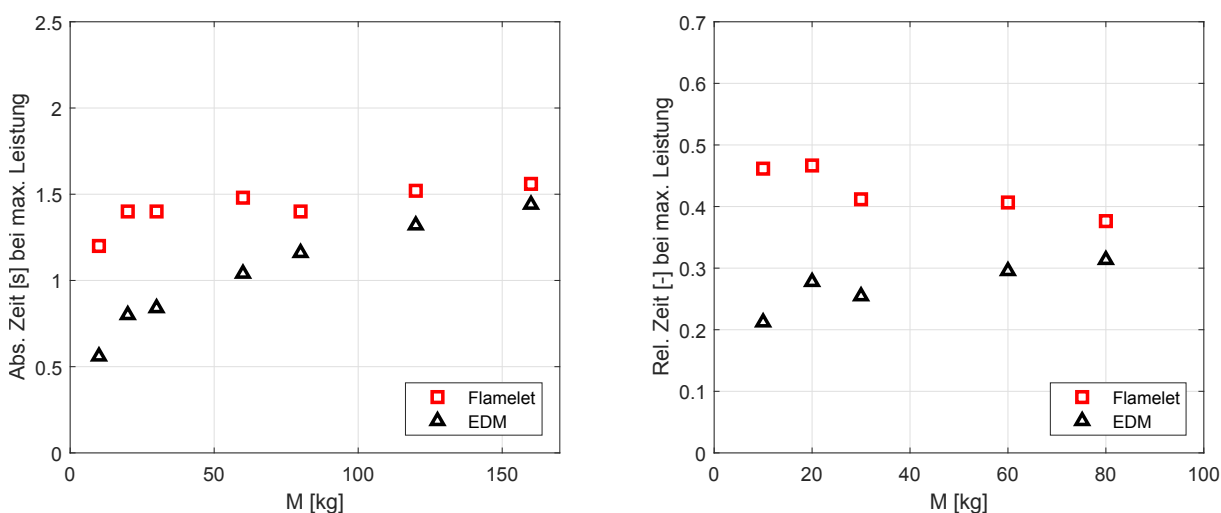


Abbildung 6.2 – Absolute (l.) und relative (r.) Zeitpunkte bei maximaler Strahlungsleistung P_{rad} beider Simulationsansätze in Abhängigkeit von der Brennstoffmasse

6.2 Simulation der Fassversuche

In diesem Abschnitt werden die beiden Modellierungsansätze Laminar Flamelet und Eddy Dissipation Modell detailliert in Hinblick auf die Feuerballcharakteristiken und die damit verbundene thermische Strahlung verglichen. Darüber hinaus erfolgt ein Vergleich mit den experimentellen Erkenntnissen. Da die experimentell ermittelten Feuerbälle in ihren Eigenschaften starke Schwankungen aufweisen, werden die CFD-Ergebnisse mit den in den Kapiteln 5.2.5 bis 5.2.9 neu entwickelten Modellen verglichen und bewertet.

6.2.1 Feuerballeigenschaften

Die entscheidenden Feuerballcharakteristiken sind analog zu den experimentellen Ergebnissen in Abschnitt 3.2.3 in die Beschreibung des Durchmessers, der Höhe, der SEP, der Brenndauer und der Strahlungsleistung unterteilt. Sie werden zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung und zeitlich gemittelt präsentiert und bewertet. Letzteres konnte wie bereits in Kap. 6.1 erwähnt nur bis zu einer Brennstoffmasse von 80 kg durchgeführt werden.

Feuerballdurchmesser

Abbildung 6.3 zeigt die ermittelten Feuerballdurchmesser bei maximaler Strahlungsleistung (l.) und, soweit möglich, zeitlich gemittelt (r.) im Vergleich zu den aus den Experimenten entwickelten Modellen. Der mit der Brennstoffmasse wachsende Durchmesser wird durch beide Modellierungsansätze wiedergegeben. Bei maximaler Strahlungsleistung unterliegen die Durchmesser des EDM denen des Flameletmodells, wobei sich dieser Effekt ab 80 kg umkehrt. Im Anfangsstadium kann dies auf das sehr frühzeitige Erreichen des Strahlungsmaximums des EDM nach Abb. 6.2 und des damit verbundenen geringeren

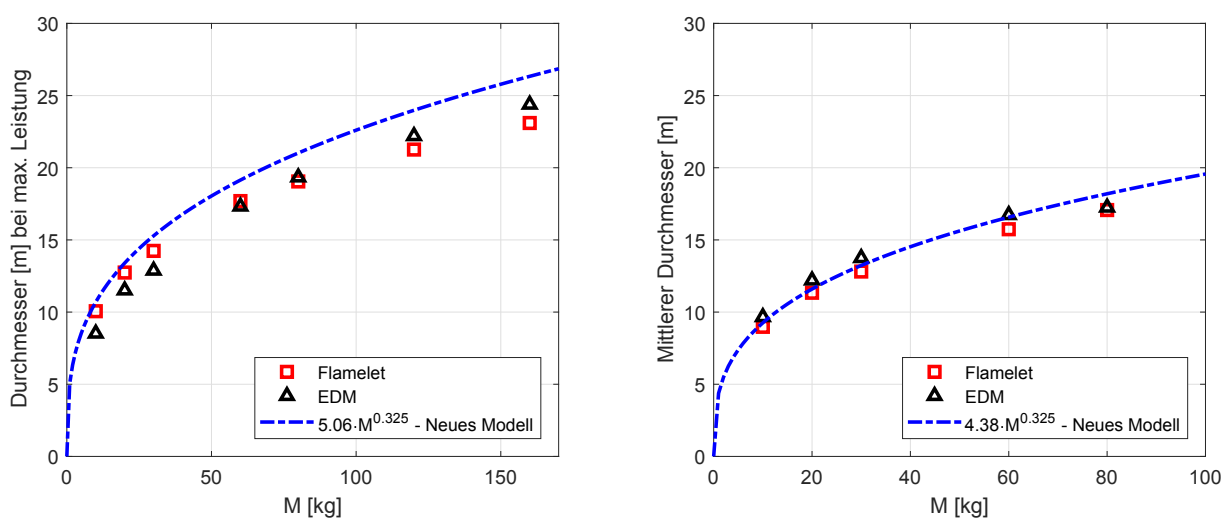


Abbildung 6.3 – Feuerballdurchmesser zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung (l.) und zeitlich gemittelt (r.) für verschiedene Brennstoffmassen und Verbrennungsmodelle im Vergleich zu neu entwickelten semi-empirischen Modellen

Feuerballvolumens zurückgeführt werden. Im späteren Verlauf ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt und wird durch die höheren Verbrennungstemperaturen beim EDM und die geringeren Gasdichten zu Beginn über ein größeres Flammenvolumen mehr als kompensiert.

Bei Betrachtung der gemittelten Größen zeigt sich eine leichte Überbewertung des Durchmessers durch das EDM im Vergleich zum Flamelet Modell. Diese Systematik ist mit den geringeren Brennstoffdichten und mit den höheren Verbrennungstemperaturen verbundenen höheren Flammenvolumen zu erklären. Generell zeigen die Verläufe aller Simulationsergebnisse einen gleichmäßigen Charakter einer Potenzfunktion. Dies ist bei einer systematischen Variierung der Brennstoffmassen und der Modellierung von Turbulenz (URANS) zu erwarten. Bei der Simulation von relevanten Turbulenzspektren, beispielsweise mittels LES, würden die Ergebnisse ähnlich wie bei den Experimenten um eine Modellkurve schwanken, da alle Feuerballparameter von den simulierten 'zufälligen' Wirbeln abhängen und sich so gewisse Schwankungsbreiten sowohl um den Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung als auch um die damit verbundenen Feuerballparametern ergeben.

Verglichen mit den neuen experimentellen Modellen zeigen die CFD-Simulationen gute Ergebnisse mit moderaten Abweichungen. Bei maximaler Strahlungsleistung zeigt das EDM eine annähernd konstante absolute Abweichung, wohingegen das Flamelet Modell eine über den Massenbereich nahezu konstante relative Abweichung von 10 % bis 13 % zeigt. Für eine praktische Anwendung ist ein Modell mit einer kontinuierlichen relativen Abweichung und damit einer definierten Systematik leichter handhabbar, da die Ergebnisse massenunabhängig mit einem Faktor multipliziert werden können, um das experimentelle Ergebnis zu reproduzieren. Im Gegensatz zu einem System mit konstanter absoluter Abweichung deutet ein relativer Offset einen grundsätzlich korrekten Ansatz mit noch notwendigen Änderungen von Kontrollparametern an. Mit Blick auf die Sicherheitstechnik sind beide Simulationsmodelle ohne Sicherheitsfaktor nur bedingt geeignet die Feuerballgröße abzuschätzen, da eine Unterbewertung immer mit einer Unterschätzung der Gefahrenlage einhergeht.

Der zeitgemittelte Durchmesser wird von beiden Simulationsansätzen ähnlich gut vorhergesagt. Die Abweichungen sind geringer als zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung. Der Verlauf beider Ergebnisreihen zeigt dennoch einen minimal anderen Trend, als durch den Exponenten des Experimentalmodells (0.325) vorhergesagt wird. Der sich aus den CFD-Simulationen theoretisch ergebene Exponent wäre etwas niedriger. Eine Vorhersage von Feuerbällen mit Brennstoffmassen außerhalb des simulierten Massenbereichs ist so nicht ohne gesonderte Überprüfung möglich.

Feuerballhöhe

Die ermittelten Feuerballhöhen der CFD-Simulationen sind zusammen mit den experimentellen Modellvorhersagen in der Abb. 6.4 dargestellt. Obwohl der Anfangsimpuls nach Gl. 6.1 beim EDM wesentlich größer ist, sind die ermittelten Höhen bei maximaler Strahlungsleistung niedriger als beim Flamelet Modell. Die Ursache liegt auch hier an denen in Kap. 6.1 beschriebenen frühzeitigen Strahlungsmaxima des EDM. Die Zunahme

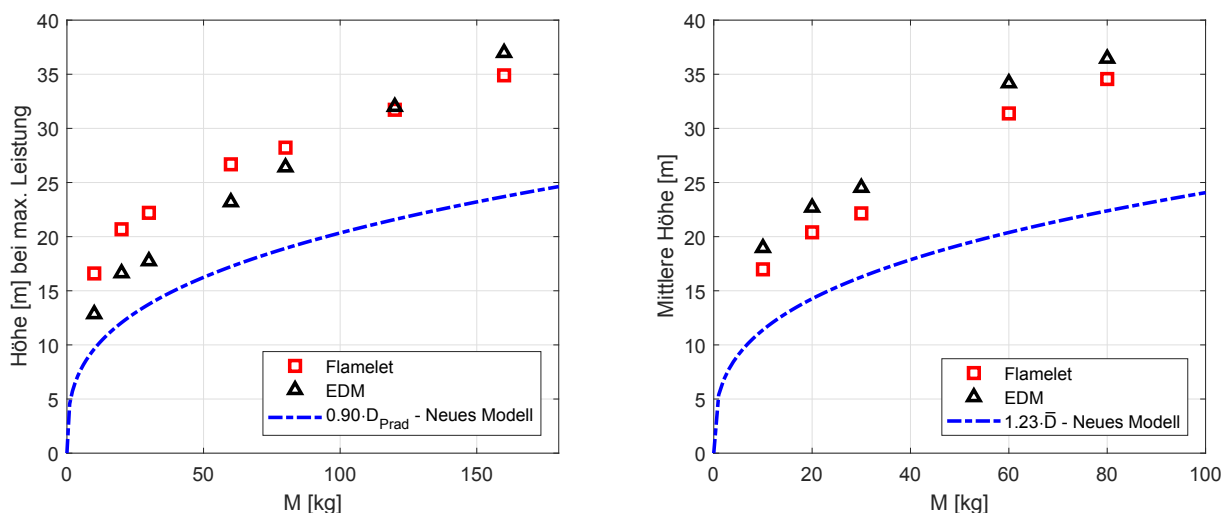


Abbildung 6.4 – Feuerballhöhe zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung (l.) und zeitlich gemittelt (r.) für verschiedene Brennstoffmassen und Verbrennungsmodelle im Vergleich zu neu entwickelten semi-empirischen Modellen

der Feuerballhöhe ist beim EDM, wie auch die Zunahme des Massenstroms, annähernd linear. Der Verlauf der Höhe nach Modell wird sowohl durch den höheren Massenstrom als auch durch die starke Verschiebung des Strahlungsmaximums bei hohen Brennstoffmassen zu einer Geraden gestreckt. Die Zunahme der Höhe beim Flamelet Modell gleicht hingegen eher einer Potenzfunktion. Effekte durch sich stark zeitlich verändernde Strahlungsmaxima (siehe Abb. 6.2) treten hier nicht auf.

Die Verläufe der mittleren Höhe liegen weder auf einer Geraden, noch können sie als Potenzfunktion ähnlich dem Modell gedeutet werden. Hier zeigt sich eine im Mittel größere Höhe beim EDM Ansatz, was bereits in Kap. 6.1 an einem Beispiel verdeutlicht wurde.

Beim Vergleich der CFD-Ergebnisse mit den experimentellen Modellen sind die Schwächen der CFD-Ansätze ersichtlich. Die Überbewertung der Höhe bei maximaler Strahlungsleistung beträgt bis zu 70 %. Die geringsten relativen Abweichungen werden mit dem EDM bei Brennstoffmassen zwischen 10 kg und 30 kg erzielt. Dieser Effekt beruht allerdings nur auf einem früheren Erreichen des Strahlungsmaximums bei Verwendung des EDM. Zeitlich gemittelt sind die Abweichungen hingegen größer als beim Flamelet Ansatz. Generell werden in beiden Darstellungen auch nicht die Verläufe der modellbasierten Potenzfunktionen durch die Simulationsergebnisse reproduziert. Als Ursache kann hier das einphasige Freisetzen des Peroxids in der Simulation mit der vor allem bei großen Feuerbällen mehrphasigen Freisetzung (Flüssig- und Gasphase) im Experiment gegenübergestellt werden. Eine Mehrphasenfreisetzung verringert bei gleichem Massentransport die Auslassgeschwindigkeit und damit die Wirkhöhe der Feuerbälle. Durch diesen systematischen Fehler in den notwendigerweise vereinfachten Modellannahmen für die Simulation ist eine Abschätzung der Feuerbälle schwierig. Daher können die präsentierten CFD-Ansätze in ihrer jetzigen Form nicht zur Bestimmung der Feuerballhöhe eines Fassversuchs verwendet werden.

Spezifische Ausstrahlung (SEP)

Ein bedeutender Unterschied beider Modellierungsverfahren wird anhand der SEP in Abb. 6.5 deutlich. Vor allem für kleine Brennstoffmassen sagt das EDM bei maximaler Strahlungsleistung (Abb. 6.5, l.) eine extrem hohe SEP nahe 500 kW/m^2 vorher. Mit höheren Brennstoffmassen wird der Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung durch die Volumenzunahme später erreicht. Die damit breitere Reaktionszone verringert folglich die vorhergesagte SEP. Die ermittelte SEP des Flamelet Modells sinkt ebenfalls mit steigender Masse, wenn auch vergleichsweise gering. Sie liegt im Bereich zwischen 220 kW/m^2 und 240 kW/m^2 .

In der zeitlich gemittelten Darstellung (Abb. 6.5, r.) zeigt das EDM mit etwa 270 kW/m^2 kontinuierlich eine um etwa 70 kW/m^2 höhere SEP als das Flamelet Modell. Diese systematische Überhöhung resultiert aus dem Ansatz des vollständigen Ausbrandes und den damit verbundenen höheren Flammentemperaturen. Nach Gl. 2.7 mit idealer Emission würden die Ergebnisse mittleren Flammentemperaturen von 1371 K (Flamelet) und 1477 K (EDM) entsprechen.

Die experimentell ermittelte spezifische Ausstrahlung wurde aufgrund starker Streuung statistisch nach Abb. 5.17 als Normalverteilung gewertet. Im Vergleich zu den simulierten Feuerbällen wurden die statistischen Mittelwerte der Normalverteilung sowie die für die Bewertung der thermischen Strahlung empfohlenen P90-Werte (Perzentil P90) in Abb. 6.5 eingetragen. Die Vorhersage der SEP der Flamelet Simulation stimmt besonders gut mit den experimentellen Erkenntnissen überein. Die maximalen Abweichungen treten bei 160 kg auf und liegen dennoch deutlich unter 10% . Es wird angemerkt, dass hier nur die Mittelwerte vorhergesagt werden und bei einer Sicherheitsbetrachtung mit einem Sicherheitsfaktor zu rechnen ist. Der Unterschied zu den Ergebnissen der EDM Simulation ist bedeutend. Die Überbewertung der SEP führt nur zur Übereinstimmung des experimentellen P90 Wertes

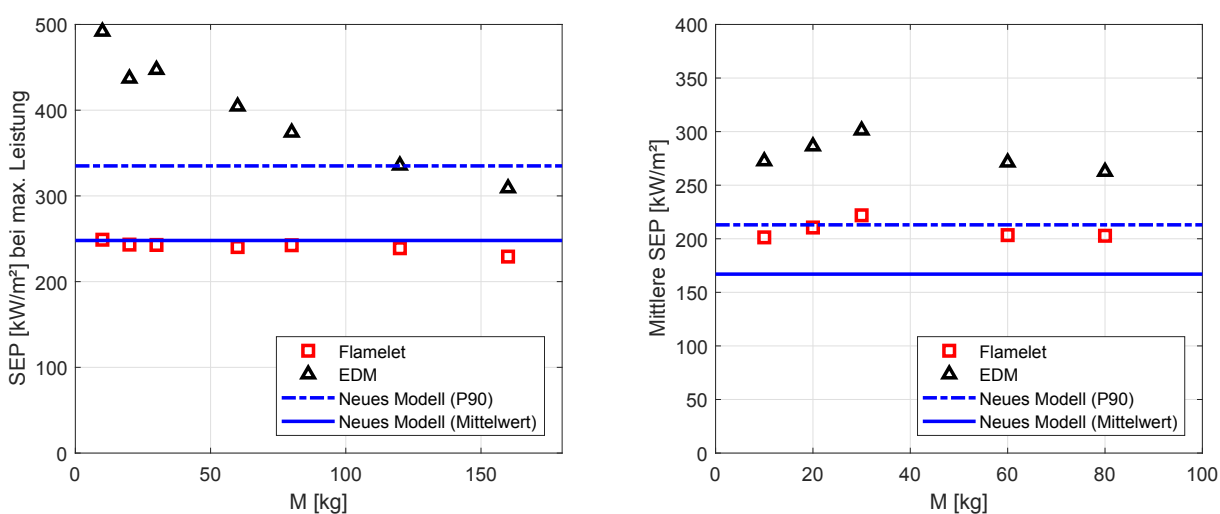


Abbildung 6.5 – Spezifische Ausstrahlung (SEP) zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung (l.) und zeitlich gemittelt (r.) für verschiedene Brennstoffmassen und Verbrennungsmodelle im Vergleich zum Mittel- und P90-Wert aus Experimenten

bei 120 kg Brennstoffmasse. Zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung lassen sich keine zuverlässigen SEP-Werte mit dem EDM vorhersagen.

Bei der zeitgemittelten Darstellung findet erwartungsgemäß im gesamten Massenbereich eine Überbewertung der SEP durch das EDM statt, wohingegen das Flamelet Modell den P90 Wert sehr gut reproduziert. Auch hier ist das EDM nicht für die Bestimmung der SEP zu empfehlen. Dass der Erwartungswert der mittleren SEP mit dem Flamelet Modell nicht wie bei maximaler Strahlungsleistung korrekt erreicht wird, liegt an einem zu langsam simulierten Durchmischungs- und Abbrandverhalten der Feuerbälle. Die zeitliche Entwicklung der SEP zeigt bei der CFD einen breiteren Verlauf.

Brenndauer

Die Brenndauer der simulierten Feuerbälle wird bis zu einer Gesamtmasse von 80 kg in Abb. 6.6 gezeigt. Bei beiden Ansätzen steigen die ermittelten Zeiten mit der Brennstoffmasse in einem einer Potenzfunktion anmutenden Verlauf an. Die Unterschiede zwischen den Modellen sind minimal. Obwohl die Durchmischung und Verbrennung des leichten Gemisches beim EDM nach Abb. 6.2 schneller verläuft, manifestiert sich dies nicht im gesamten Abbrandverhalten. Entscheidend kann hier das Abkühlverhalten des heißen Feuerballs sein, das durch die bedingt höheren Temperaturen beim EDM mehr Zeit in Anspruch nimmt als beim Flamelet Modell. Generell nimmt gerade diese Phase bei Feuerbällen viel Zeit in Anspruch [64].

Als Vergleich dient die experimentell ermittelte Korrelation für die Brenndauer. Mit größeren Brennstoffmassen gelingt die numerische Vorhersage der Zeiten deutlich besser. Allerdings ist der Verlauf der Simulationsdaten nicht mit einer vergleichbaren Potenzfunktion zu erfassen. Der simulierte Ansatz zeigt eine geringere Abhängigkeit der Brenndauer

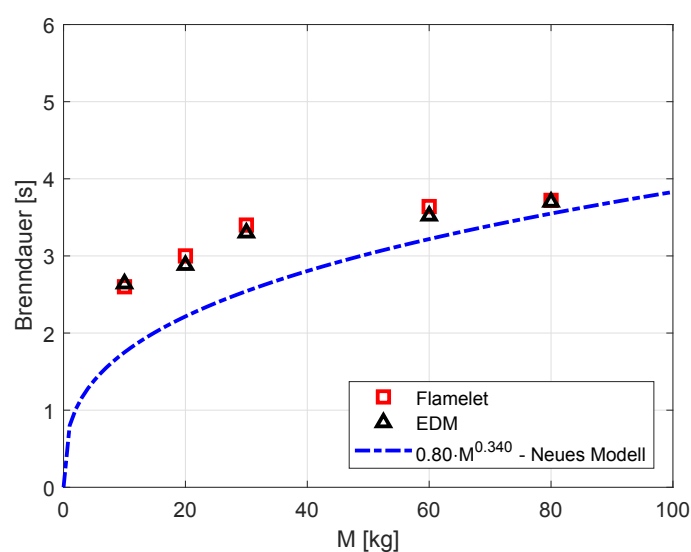


Abbildung 6.6 – Brenndauer für verschiedene Brennstoffmassen und Verbrennungsmodelle im Vergleich zum neu entwickelten semi-empirischen Modell

von der Masse und erfordert damit einen niedrigeren Exponenten. Ursächlich sind hier abermals die unterschiedlichen Brennstoffzustände beim Experiment und der Simulation. Bei höheren Massen ist experimentell ein großer Anteil Flüssigphase im Feuerball enthalten, der mehr Zeit und Energie für die Verdampfung, Vermischung und anschließende Verbrennung benötigt, als dies durch die Gasphasensimulation abgebildet werden kann. Doch selbst bei kleinen Brennstoffmassen gelang es nicht, die freigesetzte Gasphase so schnell mit der Umgebungsluft zu vermischen und zu verbrennen wie es im Experiment beobachtet wurde. Dies resultiert beispielhaft in Abweichungen von etwa 35 % für beide Simulationsansätze bei 20 kg. Damit ist die Simulation nur bedingt geeignet, die Brenndauer von Feuerbällen organischer Peroxide korrekt wiederzugeben bzw. vorherzusagen. Problematisch ist vor allem die Simulation der impulsgetriebenen Anfangsphase.

Strahlungsleistung

Deutliche Unterschiede zwischen EDM und Flamelet Modellierung werden bei Betrachtung der maximalen Strahlungsleistung nach Abb. 6.7, l., ersichtlich. Das EDM zeichnet sich nahezu über den gesamten Massenbereich mit einer um über 50 % höheren Strahlungsleistung im Vergleich zum Flamelet Modell aus. Maßgeblich werden diese Ergebnisse von der als sehr hoch bewerteten SEP beeinflusst, die beim EDM stets über der des Flamelet Modells liegt. Obwohl auch deren Überbewertung mit zunehmender Masse sinkt, führt der im Vergleich zur Flamelet Simulation wachsende Durchmesser zu einer überproportionalen Zunahme der Oberfläche. Der erhöhende Faktor in der Strahlungsleistung des EDM verbleibt dadurch in etwa konstant.

Bedingt durch hohe Strahlungsleistungen zeigt sich ebenfalls der Strahlungswirkungsgrad f_{rad} in Abb. 6.7, r., für das EDM höher als der des Flamelet Modells. Beide Modelle zeigen hier eine deutliche Abnahme mit ansteigender Masse. Die für den Strahlungswirkungsgrad relevante mittlere SEP sinkt hingegen kaum. Eine Zunahme der Feuerballgröße durch höhere Brennstoffmassen verringert das Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Feuerbälle und führt somit zu einer Abnahme der durch Strahlung nach außen abführbaren Wärme. Eine Verringerung des Strahlungswirkungsgrades bei höheren Brennstoffmassen ist demnach plausibel und wird von der CFD erfasst.

Es wurde explizit kein Modell anhand der experimentellen Daten nach Abb. 5.9 entworfen. Die Zusammenhänge der maximalen Strahlungsleistung können aber aus der abgeleiteten SEP und der Flammenoberfläche gebildet werden. Letztere ist nur vom Durchmesser und damit nach Modell nur von der Brennstoffmasse abhängig. Dieser Zusammenhang ist für den Erwartungswert der SEP sowie für den P90-Wert in Abb. 6.7, l., eingetragen. Der Erwartungswert nach Modellvorhersage wird durch die ermittelten Ergebnisse der Simulation eingeschlossen. Das EDM überschätzt, das Flamelet Modell unterschätzt die maximale Strahlungsleistung. Zum einen ist die numerische Vorhersage des Feuerballdurchmessers und damit der Flammenoberfläche zu niedrig, zum anderen werden beim EDM zu hohe SEP-Werte ermittelt. Der geringe Durchmesser wird nur vom EDM überkompensiert. Die Modellkurve nach P90 liegt hingegen über allen Vorhersagen. Dies ist erwartbar und bildet den konservativen Charakter der Betrachtungsweise ab.

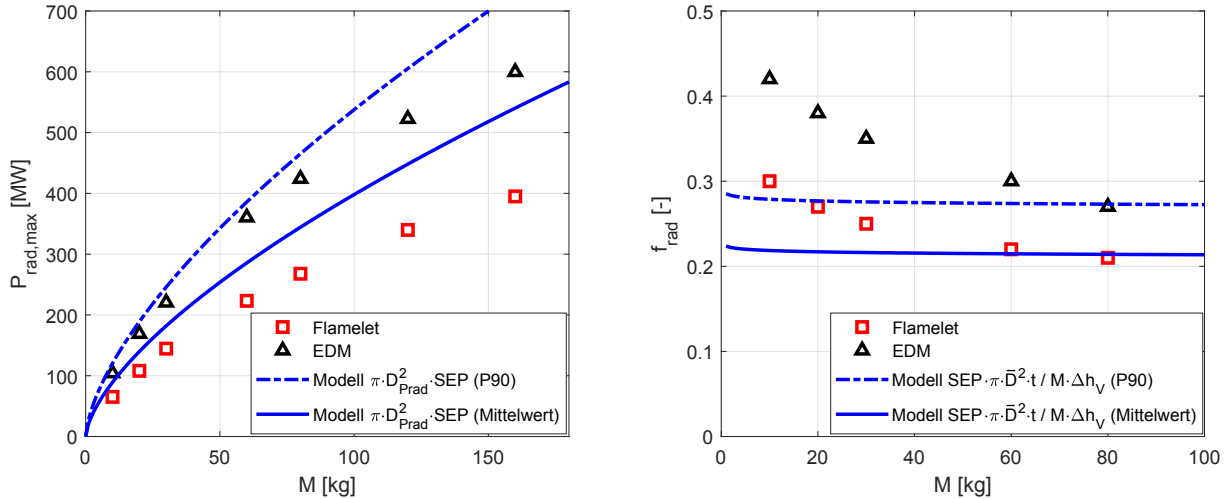


Abbildung 6.7 – Maximale Strahlungsleistung (l.) und Strahlungswirkungsgrad (r.) für verschiedene Brennstoffmassen und Verbrennungsmodelle im Vergleich mit Modellvorhersagen nach Gln. 2.8 und 3.9 unter Verwendung der neu entwickelten Modelle für Durchmesser, Brenndauer und SEP

Auch der Strahlungswirkungsgrad kann mit Hilfe von Gl. 2.8 durch Umstellen modelliert werden. Da hier eine Gesamtbrenndauer des Feuerballs betrachtet wird, kommen für den Durchmesser und die SEP nur die zeitgemittelten Größen zum Einsatz. Auch hier wird zwischen dem Erwartungswert der zeitgemittelten SEP und deren P90 Wert unterschieden. In Abb. 6.7 zeigt sich der Strahlungswirkungsgrad nach Modell fast unabhängig von der Brennstoffmasse. Mit dem Einsetzen aller Größen verbleibt der Modell-bedingte Faktor $M^{0.01}$ ohne physikalische Bedeutung im Nenner. Die Flamelet Simulation erreicht bei 60 kg und 80 kg Brennstoffmasse den mittleren experimentellen Wert von 0.21 bis 0.22. Das EDM Modell nähert sich eher dem P90 Wert von 0.27 bis 0.28. Ein CFD-Ansatz sollte in der Lage sein, den Erwartungswert des Strahlungswirkungsgrades zu erreichen. Dies wird bis auf Ausnahmen geringer Massen mit dem Flamelet Modell gut wiedergegeben.

6.2.2 Bewertung thermischer Strahlung

Aus allen ermittelten Eigenschaften lassen sich sicherheitsrelevante Aussagen über die thermische Strahlung auf die Umgebung des Feuerballs treffen. Exemplarisch zeigt Abb. 6.8 errechnete Sicherheitsabstände für eine kurzzeitig auftretende Bestrahlungsstärke von 5 kW/m^2 (l.) sowie für eine Bestrahlungsdosis von 92 TDU (r.). Letzteres ist bei Personen ein Grenzwert für auftretenden Schmerz. Gegenüberstellt werden die Ergebnisse der CFD-Simulationen denen der experimentellen Modellvorhersagen nach Kap. 5.2.9 und den Abbildungen 5.20 und 5.22.

Wie aufgrund der in den Feuerballeigenschaften erläuterten Gegebenheiten bereits erwartet, ist die Strahlungswirkung der Feuerbälle nach EDM-Berechnung deutlich höher. Die Abstände für die momentane Grenzbestrahlungsstärke werden unter anderem bedingt

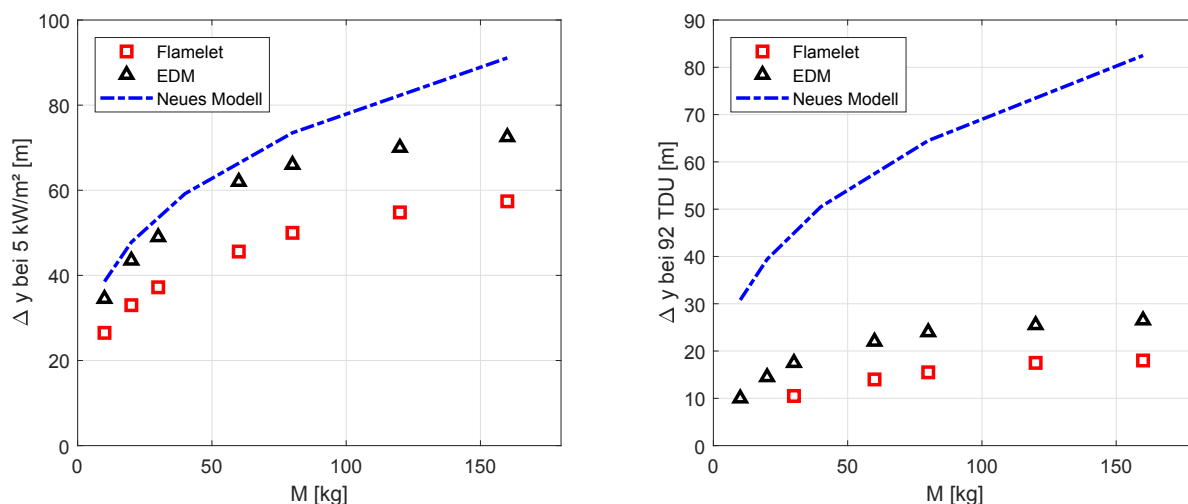


Abbildung 6.8 – Simulierte Abstände bei maximaler momentaner Bestrahlungsstärke von 5 kW/m^2 (l.) und für eine Strahlungsdosis von 92 TDU (r.) im Vergleich zu den Modellvorhersagen aus Experimenten

durch die hohe SEP der EDM-Feuerbälle um 20 % bis 30 % höher als vom Flamelet Modell vorhergesagt. Bei der Strahlungsdosis ist dieser Effekt mit Erhöhungen um etwa 50 % noch verstärkt. Hier sind die im Mittel höheren Durchmesser nach Abb. 6.3 und SEP nach Abb. 6.5 ursächlich, die auch nicht von einer Überschätzung der Höhe im Vergleich zum Flamelet Modell kompensiert werden.

Die Simulationsergebnisse sagen im Vergleich zu den experimentellen Modellen zum Teil viel zu geringe Abstände voraus, vor allem bei der Bewertung mittels Strahlungsdosis. Die Bewertung der Bestrahlungsstärke scheint beim EDM bei geringen Massen mit akzeptablen Abweichungen zu funktionieren, wobei angemerkt wird, dass sich die Effekte einer viel zu hohen SEP mit denen des zu geringen Durchmessers und der überbewerteten Feuerballhöhe kompensieren. Die Ergebnisse der Flamelet Simulation sind hingegen in keinem Massenbereich in der Lage die Abstände korrekt vorherzusagen, da die errechnete SEP nicht dem P90 Wert der Experimente entspricht, der Durchmesser etwas zu gering vorhergesagt und die Höhe sehr überschätzt wird. Alle Parameter besitzen nach Gl. 2.6 und 2.12 einen großen Einfluss auf die errechneten Bestrahlungsstärken. Selbst wenn die SEP wie im Experiment um etwa 35 % erhöht wird (Faktor vom Mittelwert zum P90-Wert), sind die Abstände durch die Fehlbewertung von Durchmesser und Höhe viel zu gering.

Da die Strahlungsdosis aus der Bestrahlungsstärke resultiert und über die $4/3$ -Potenz noch stärker in die Gesamtergebnisse einfließt, wird die Unterbewertung der CFD Methoden noch verstärkt. Nicht einmal die zu hohen Abbrandzeiten der Simulationen führen zu einer Verbesserung der Ergebnisse. Ohnehin ist der Beitrag des Feuerballs in großer Höhe zur Bestrahlungsdosis am Boden gegen Ende des Abbrandes eher gering. Auch wenn nicht die komplette Lebensdauer des Feuerballs aufgelöst werden konnte, sind die Strahlungsdosen für 120 kg und 160 kg mit aufgeführt. Es ist anzumerken, dass die wirklichen Sicherheitsabstände aus der Simulation bei sehr hohen Brennstoffmassen daher geringfügig höher liegen sollten.

6.3 Simulation der Kleinversuche

In diesem Kapitel wird auf die Simulationsergebnisse der Kleinversuche eingegangen, bei denen die Verbrennung von DTBP und n-Heptan mit dem Flamelet Modell aus der Gasphase heraus modelliert wird. Die Ergebnisse zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung zeigen strukturelle Unterschiede in den Eigenschaften der Feuerbälle auf, die mit dem Experiment so nicht nachgewiesen werden konnten. Alle Ergebnisse sind tabellarisch in Anhang A.7, Tab. A.7, aufgeführt.

6.3.1 Feuerballeigenschaften

Die für einen Vergleich zwischen einem organischen Peroxid und einem flüssigen Kohlenwasserstoff relevanten Parameter Durchmesser, SEP und Strahlungsleistung werden zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung zwischen DTBP und n-Heptan verglichen, vor allem um die theoretischen Vorüberlegungen nach Kap. 5.1.2 mittels CFD zu überprüfen. Die Bestimmung der Brenndauern war abermals durch eine zu große Überschätzung der Feuerballhöhe nicht möglich, da Teile des Feuerballs die ohnehin schon lange Rechenzone verlassen haben. Auf die Feuerballhöhe wird in diesem Abschnitt ebenfalls nicht eingegangen, da die systematische Überbewertung durch die CFD bereits in den vorherigen Kapiteln ausführlich erläutert wurde.

Feuerballdurchmesser

Die mittels CFD berechneten Durchmesser bei maximaler Strahlungsleistung sind für DTBP (l.) und n-Heptan (r.) in Abb. 6.9 dargestellt. Die simulierten DTBP-Feuerbälle liegen näher an der neuen Modellkurve als die experimentellen Ergebnisse aus den Kleinversuchen. Die relative Abweichung der Simulation zur Modellkurve ist mit rund 7 % sogar geringer als bei der Simulation der Großversuche nach Abb. 6.3 (dort 10 - 13 %).

Die simulierten n-Heptan Feuerbälle weichen mit rund 20 % stärker von den Experimenten ab. Dies ist mit der Annahme einer Gasphasenströmung zu erklären, wobei in der Realität der hohe Anteil an Flüssigphase vor der Verbrennung zunächst verdampfen muss. Das durch die höhere Gesamtgemischdichte verringerte Volumen verursacht die zu niedrigen Feuerballdurchmesser. Dennoch ist auch ein Unterschied zum Kohlenwasserstoffmodell nach Casal festzustellen, welches die Feuerballdurchmesser um bis zu 17 % (2.4 kg Fall) höher bewertet. Mit steigender Brennstoffmasse nimmt die Abweichung allerdings auf rund 12 % ab. Insgesamt wird mittels CFD zwar von einer vollständigen Gasphase ausgegangen, doch die durch einen BLEVE in einem realen Szenario verursachte Expansion der Gase kann von der Simulation nicht erfasst werden. Eine systematische Unterbewertung des Feuerballvolumens durch die angewandte Simulation ist daher plausibel.

Der weitaus bedeutsamste Aspekt der Abb. 6.9 ist der Vergleich zwischen den Ergebnissen beider simulierter Stoffe. Die DTBP-Feuerbälle weisen verglichen zu n-Heptan einen geringeren Durchmesser auf. Für 2.4 kg, 5.5 kg und 10.7 kg sind die Durchmesser 9.2 %, 10.1 %

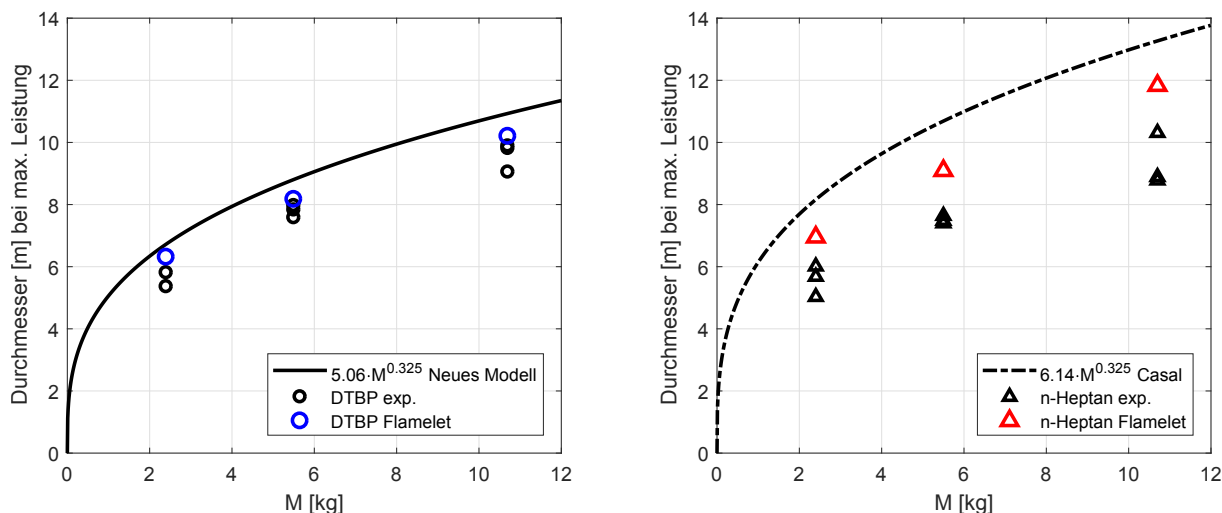


Abbildung 6.9 – Feuerballdurchmesser bei maximaler Strahlungsleistung durch CFD-Simulationen der Kleinversuche mit DTBP (l.) im Vergleich zu Experimenten und neu entwickeltem Modell sowie mit n-Heptan (r.) im Vergleich zu Experimenten und dem Modell von Casal

und 13.8 % geringer. Dies entspricht in etwa den in Kap. 5.1.2 ermittelten Unterschieden zwischen DTBP- und n-Heptan-Feuerbällen auf Basis einfacher Reaktionsgleichungen. Theoretisch ergibt sich die relative Abweichung aus den Gln. 5.9 und 5.10 zu 10.1 %. Die verwendeten CFD-Methoden sind demnach in der Lage quantitative Unterschiede zweier unterschiedlicher Stoffe wiederzugeben.

Spezifische Ausstrahlung (SEP)

Die Vorhersage der spezifischen Ausstrahlung mittels CFD ist in Abb. 6.10 für DTBP (l.) und n-Heptan (r.) im Vergleich zu den Experimenten dargestellt. Wie auch bei den Simulationen der Großversuche (siehe Abb. 6.5) liegen die vorhergesagten SEP-Werte im Bereich von 210 kW/m^2 bis 240 kW/m^2 . Ab 5.5 kg Brennstoffmasse scheint sich die Vorhersage nicht mehr stark zu ändern und schwankt im Bereich von 230 kW/m^2 und 250 kW/m^2 . Diese Erkenntnisse entsprechen bei 5.5 kg den experimentellen Beobachtungen, weichen allerdings für 2.4 kg und 10.7 kg etwas stärker ab. Größere Abweichungen können hier unter anderem durch die Wahl des Emissionsfaktors in der IR-Kamera bedingt sein, der maßgeblich die Temperaturbestimmung und damit die spezifische Ausstrahlung beeinflusst.

Bei den n-Heptan-Simulationen schwankt die SEP in einem ähnlichen Bereich wie beim DTBP. Eine generell leichte Überbewertung der SEP durch die CFD ist auf den in den Experimenten zu beobachtenden hohen Rußanteil zurückzuführen. Ruß schirmt generell den heißen Teil der Flamme vom Außenbereich ab. Bei den n-Heptan-Feuerbällen entsteht vermehrt Ruß, da der zum Teil flüssige Brennstoff lokal zu sehr hohen Brennstoff-Luft-Verhältnissen führt. Bei der Simulation einer reinen Gasphase vollzieht sich die Durchmischung schneller und gleichmäßiger als in der Realität. Zusätzlich sind die experimentellen Werte ebenfalls mit Unsicherheiten durch die Wahl eines Emissionsfaktors

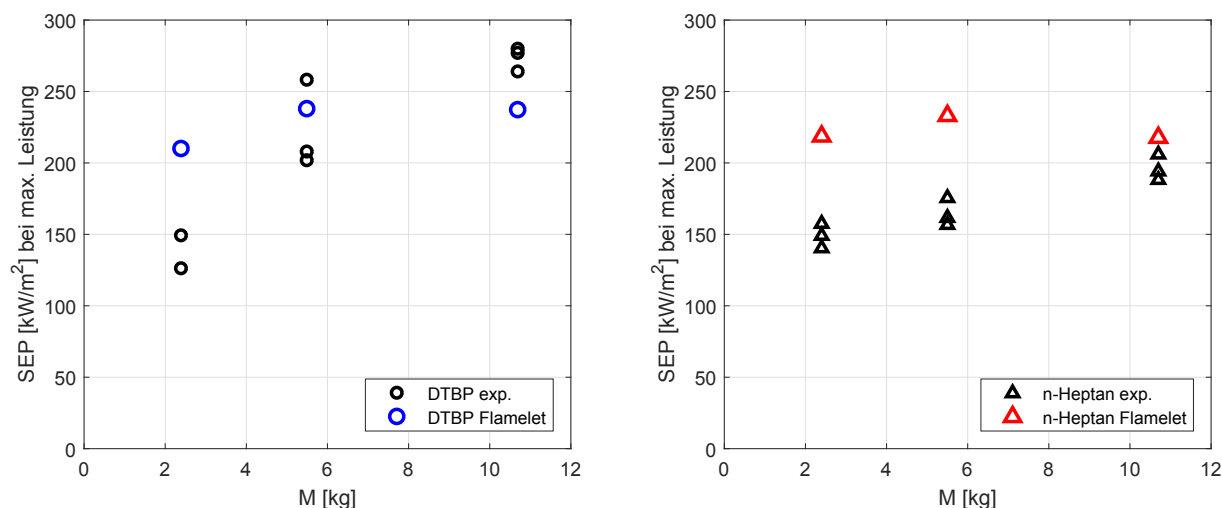


Abbildung 6.10 – Spezifische Ausstrahlung bei maximaler Strahlungsleistung durch CFD-Simulationen der Kleinversuche mit DTBP (l.) sowie mit n-Heptan (r.) im Vergleich zu Experimenten

belastet. Zusammenhänge zwischen den Dampfdrücken des Brennstoffes und der SEP der sich daraus entwickelnden Feuerbälle wurden bereits nachgewiesen [64]. Je höher der Dampfdruck bei der Stofffreisetzung ist, desto höher ist die maximale SEP und auch der gesamte Strahlungswirkungsgrad.

Insgesamt zeigt die CFD bei der Bestimmung der SEP realistische Ergebnisse, die sich für weiterführende Berechnungen wie einer Sicherheitsbetrachtung verwenden lassen.

Strahlungsleistung

Die letzte höhen- und zeitunabhängige Eigenschaft von DTBP- und n-Heptan-Feuerbällen ist die maximale Strahlungsleistung. Abbildung 6.11 zeigt die experimentell bestimmten Werte für DTBP (l.) und n-Heptan (r.) im Vergleich zu den Ergebnissen der CFD-Simulation. Feuerballdurchmesser und SEP haben einen wesentlichen Einfluss auf die Strahlungsleistung. Damit ergeben sich generell höhere Strahlungsleistungen der simulierten n-Heptan Feuerbälle im Vergleich zu den DTBP-Feuerbällen, bedingt durch die größeren Durchmesser und Flammenoberflächen bei ähnlicher SEP.

Beim DTBP weichen die Simulationsergebnisse vor allem für 10.7 kg nur sehr gering von den Experimenten ab. Die Überbewertung der CFD für 2.4 kg und 5.5 kg ist abermals die Folge überschätzter Durchmesser und SEP. Weiterhin ist für sehr kleine Brennstoffmassen mit erhöhten Messunsicherheiten zu rechnen.

Beim n-Heptan hingegen überschätzen die CFD-Ergebnisse die experimentell ermittelten Werte beträchtlich um bis zu 100 %. Systematische Unterschiede zwischen Modellierung (Auswurf Gasphase) und Experiment (Auswurf Flüssigphase) beeinflussen bereits den Feuerballdurchmesser und die SEP. Beide Effekte addieren sich hier zu sehr hohen Abweichungen.

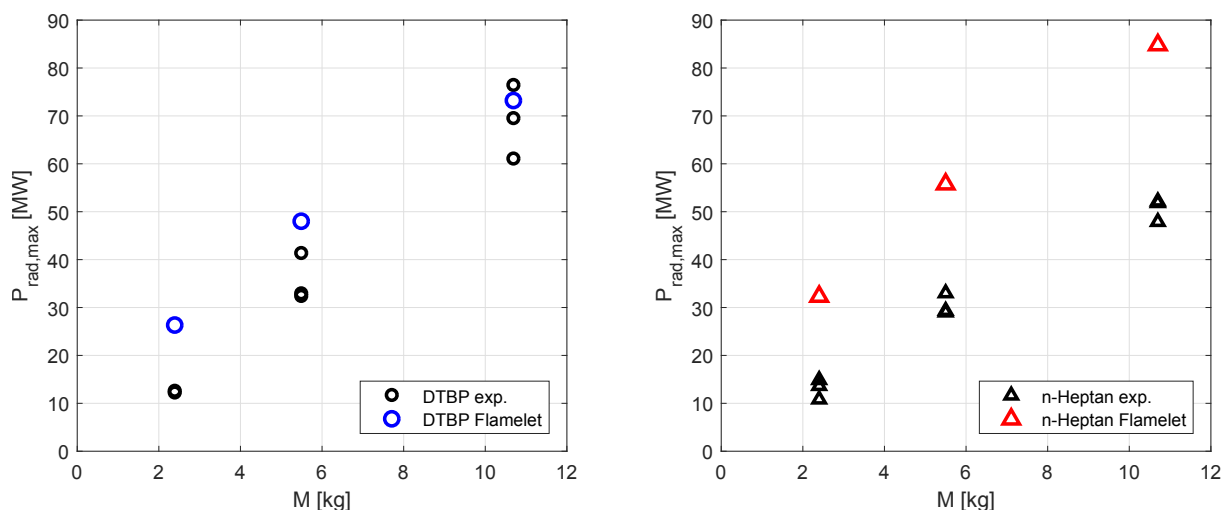


Abbildung 6.11 – Maximale Strahlungsleistung durch CFD-Simulationen der Kleinversuche mit DTBP (l.) sowie mit n-Heptan (r.) im Vergleich zu Experimenten

6.3.2 Bewertung thermischer Strahlung

Auf die Bewertung der thermischen Strahlung wird bei den Kleinversuchen verzichtet, da die sehr kleinen Feuerbälle zu sehr geringen Sicherheitsabständen und vergleichsweise hohen Ungenauigkeiten führen würden. Die in den Experimenten enthaltenen Fehler für Kleinversuche sind größer als bei den Großversuchen und verhindern so eine genaue Vorhersage. Vor allem die Fehlinterpretation der Feuerballhöhe durch die CFD zeigte bereits in Kap. 6.2.2, dass eine Abschätzung von Sicherheitsabständen zu unbrauchbaren Ergebnissen führt.

6.4 Open Source Möglichkeiten mit OpenFOAM

Da ANSYS CFX nicht in der Lage ist einfache Verbrennungsmodelle mit LES Turbulenzmodellierung zu koppeln, wird als abschließende Methode auf das kostenlose Programmpaket OpenFOAM zurückgegriffen. OpenFOAM ist eine frei verfügbare Software, die hauptsächlich zur Strömungssimulation entwickelt wurde. Eine stetig wachsende Zahl an Nutzern implementieren ständig neue Ansätze und Modelle. Für die Verbrennungssimulation von auftriebsdominierten Diffusionsflammen steht der Löser fireFoam zur Verfügung. Die in diesem Abschnitt durchgeführten Berechnungen sollen nicht explizit mit den Simulationen von CFX verglichen werden, sondern nur einen Ausblick auf weitere Anwendungen in der Verbrennungsmodellierung geben. Als OpenFOAM Umgebung wird Version 1 von 2016 für die in Windows installierbare Anwendung des blueCFD-Core Project installiert [10].

6.4.1 Durchführung der Simulation mit fireFoam

Die installierte Umgebung beinhaltet die Version OpenFOAM 4.x. Für die Simulation der Feuerbälle wird ein fireFoam Tutorial eines dreidimensionalen Poolfeuers angepasst. Das Rechenetz entspricht dem der Großversuchssimulationen von CFX. Die Verbrennung wird ähnlich dem EDM mit in einem Ansatz unendlich schneller Chemie realisiert. Unterschiedlich ist hier die Formulierung der Reaktionsrate, die beim verfügbaren Modell nicht proportional zu den turbulenten Größen ist. Es wird lediglich eine Zeitkonstante gewählt, die in Abhängigkeit vom Zeitschritt, der Dichte und der Stoffkonzentrationen eine Wärmefreisetzung modelliert. Die thermische Strahlung wird mittels Discrete Ordinate Methode, also der Lösung der Strahlungstransportgleichung in diskreten Raumrichtungen, berechnet. Auch hier werden die Einstellungen aus dem Tutorial übernommen.

Die Turbulenz wird bis zur begrenzenden Auflösung durch Gitter und Zeitschritt simuliert (LES) und im darunter liegenden Bereich mittels k -Gleichung nach Yoshizawa modelliert [89]. Die Simulation der Feuerbälle erfolgt mit identischen Massenstromprofilen wie bei CFX. Eingelassen wird 100 % DTBP mit 383 K (Siedetemperatur). Die Zeitschrittweite wurde iterativ so ausgelegt, dass die errechneten Temperaturen eine stabile Simulation ermöglichen, da eine kleine Zeitschrittweite gemäß Reaktionsmodell lokal sehr hohe Temperaturen erzeugte. Letztlich wird für alle Simulationen ein Zeitschritt von 0.001 s bei einer Reaktionskonstanten von $C = 10$ gewählt, wodurch sich eine maximale CFL-Zahl von etwa 5 ergibt.

Die Auswertung der Daten erfolgt in ParaView ähnlich der Auswertungen bei CFX. Eine Ebene im Mittelschnitt liefert zu jedem gesicherten Zeitschritt Temperaturfelder, die gespeichert und hinsichtlich der Feuerballeigenschaften ausgewertet werden. Die SEP wird auf einer Isofläche von 800 K ermittelt. Unterschied zu CFX ist, dass mit gegebenem Funktionsumfang in ParaView nur der Mittelwert der SEP aller Zellen unabhängig dessen Oberfläche ermittelt werden kann. Dieser Wert ist demnach nicht so aussagekräftig wie die Flächenmittlung bei CFX. Er dient in der Auswertung hier aber lediglich zur Bestimmung des Zeitpunktes maximaler Strahlungsleistung.

6.4.2 Ergebnisse

In Abb. 6.12 sind die typischen feiner aufgelösten Strukturen der LES Simulation (OpenFOAM) im Vergleich zur URANS Simulation (CFX) deutlich zu erkennen. Die statistische Turbulenzmodellierung führt zu einem sehr homogenen Feuerball ohne sichtbare turbulente Strukturen. Das für die Rechnung relevante große pilzförmige Wirbelsystem wird modelliert. Bei der LES sind dem eine Vielzahl kleinerer Wirbel chaotisch überlagert. Die Größe der kleinsten simulierten Wirbel ist eine Funktion der Gitter- und Zeitschrittweite. Die durch eine LES aufgelösten Wirbel führen zu Schwankungen in der Strahlungsleistung. Die Auswertung der Feuerballparameter zum Zeitpunkt maximaler Strahlungsleistung ist somit ebenfalls durch größere Schwankungen gekennzeichnet. Eine Deterministik für Feuerballeigenschaften wie bei einer URANS Simulation ist nur unter Berücksichtigung der Einzelergebnisschwankungen möglich. Abbildung 6.13 zeigt dies für den Durchmesser bei

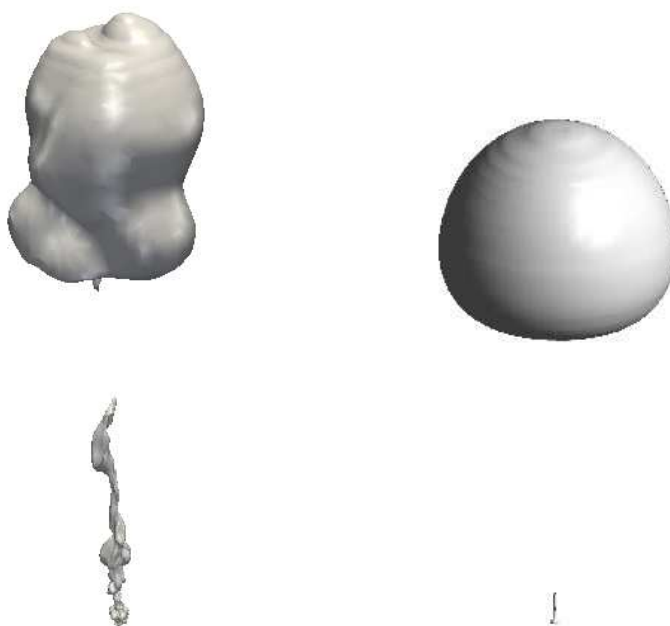


Abbildung 6.12 – Exemplarischer Vergleich der Isoflächen von $T = 800$ K für eine OpenFOAM LES Simulation (l.) mit einer CFX URANS Simulation (r.)

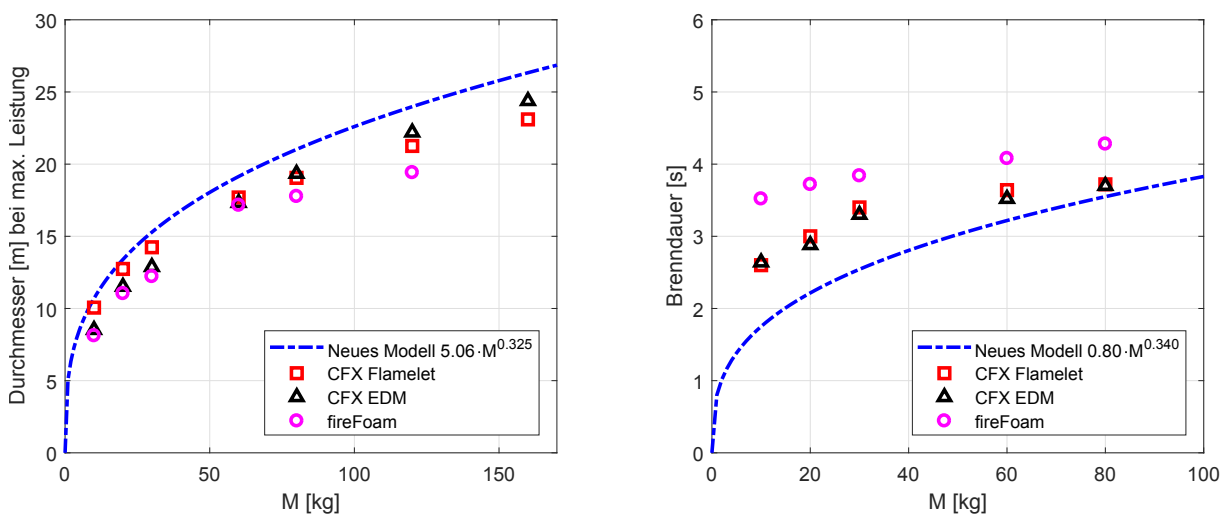


Abbildung 6.13 – Durchmesser und Brenndauer: Vorhersagen aus experimentellem Modell im Vergleich zu drei CFD-Ansätzen

maximaler Strahlungsleistung und die Brenndauer. Die fireFoam Ergebnisse unterscheiden sich zunächst nur minimal von denen des CFX EDM Modells, doch bei 30 kg treten plötzlich größere Differenzen auf. Bei 60 kg hingegen liegen alle Simulationsverfahren sehr nahe beieinander und bei 80 kg und 120 kg unterschätzt fireFoam abermals den Durchmesser deutlicher als CFX.

Bei der Brenndauer, die bei Diffusionsflammen auch ein Maß für die Durchmischungsvorgänge ist, werden noch deutlichere Diskrepanzen zwischen den Simulationsansätzen sichtbar.

Sie wird durch fireFoam noch stärker überschätzt, als durch CFX. Diese Ergebnisse wurden vorher so nicht erwartet, da mittels LES und feinerer Strukturen die Durchmischung zwischen Peroxid und Luft besser simuliert werden sollte. Die durch die URANS-Modellierung erreichte Durchmischung resultiert in deutlich realistischeren Abbrandzeiten der Feuerbälle.

Alles in allem zeigt dieser Ansatz, dass die Simulation einer OP-Diffusionsflamme insbesondere bei den Bedingungen eines Feuerballs nicht nur im Wesentlichen von der Turbulenz, sondern auch von der Modellierung der Selbstzersetzung abhängt. Sogar mit der Annahme viel schnellerer Chemie im Vergleich zur Turbulenz (fireFoam, CFX EDM) sind die ermittelten Abbrandraten und damit Brenndauern der Feuerbälle zu hoch. Alle in der OpenFOAM-Umgebung berechneten Feuerballdaten sind der Tab. A.6 im Anhang zu entnehmen.

6.5 Zusammenfassung und Kritik an CFD-Methoden

Die CFD-Simulationen zeigen insgesamt die besten Ergebnisse bei Verwendung der Laminar Flamelet Reaktionsmodellierung. Mit gewissen Abweichungen lassen sich Feuerballdurchmesser, SEP, Strahlungsleistung und Wirkungsgrade gut abschätzen und für weiterführende sicherheitstechnische Untersuchungen verwenden. Auch die Unterschiede zwischen zwei unterschiedlichen Brennstoffen wurden in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorüberlegungen abgebildet.

Allerdings war kein verwendetes Modell in der Lage die korrekte Feuerballhöhe vorherzusagen, wodurch die direkte Abschätzung von Sicherheitsabständen aus den Ergebnissen nur schwer möglich ist. Hier könnte die zusätzliche Modellierung von Flüssigphase mit weitaus höherem Aufwand zu besseren Ergebnissen führen. Auch die Brenndauer wird nicht korrekt durch die Modelle vorhergesagt. Das größte Problem ist hierbei die korrekte Simulation der anfänglich, impulsgetriebenen Verteilung der Brennstoffwolke. Dies gelingt trotz Variation der Einströmbedingungen nicht zufriedenstellend.

Für die Berechnung der Charakteristiken hat sich die Turbulenzmodellierung mittels URANS bewährt, da hier die Schwankungen einer LES nicht auftreten und die Bewertung relevanter Feuerballparameter weitaus deterministischer erfolgt. Auch wenn die Feuerbälle einer LES-Simulation optisch realistischer wirken, sind die entscheidenden Parameter die ermittelten Feuerballeigenschaften zur Strahlungsbewertung. Diese werden durch die Kombination von URANS und dem Flamelet Modell am ehesten wiedergegeben.

Letztlich sei bei Verwendung des Flamelet Modells auf die langen Rechenzeiten und das schwierige Konvergenzverhalten hingewiesen. Rechenzeiten von zum Teil mehreren Wochen sind für ein Ergebnis aufzuwenden. Eine weitere Steigerung der Rechenkerne bringt dabei nur bedingt Verbesserungen.

Kapitel 7

Schlussfolgerungen und Ausblick

Im letzten Kapitel dieser Arbeit werden die Ergebnisse, Erkenntnisse sowie die Schlussfolgerungen aus den Experimenten und CFD-Simulationen zusammengefasst. Dabei wird insbesondere auf die sicherheitstechnische Relevanz eingegangen sowie die Auswirkungen auf das bestehende Regelwerk betrachtet. Abschließend werden Ansätze für weiterführende praktische und theoretische Untersuchungen an OP-Feuerbällen thematisiert.

7.1 Allgemeiner Erkenntnisgewinn

Im Rahmen der Arbeit wurden DTBP-Feuerbälle in realistischen Worst-Case-Szenarien an 220-Liter-Stahlfässern untersucht und experimentelle Daten für Brennstoffmassen von 9.5 kg bis 168 kg aufgenommen und bewertet. Die Ergebnisse unterscheiden sich signifikant von den in der Literatur bekannten Korrelationen für Feuerballdurchmesser und Brenndauer, die maßgeblich für Flüssigkohlenwasserstoffe entwickelt wurden. So weisen DTBP-Feuerbälle nach Tab. 5.2 einen im Durchschnitt rund 18 % geringeren Durchmesser auf, als dies das Modell von Casal vorhersagt [14]. Theoretisch konnte ein generell geringerer Feuerballdurchmesser mit dem geringeren Sauerstoffbedarf eines OP in Kap. 5.1.2 nachgewiesen werden. Die Brenndauer der DTBP-Feuerbälle ist hingegen wesentlich größer als es die bestehenden Modelle vorhersagen. Nach dem neu entwickelten Modell in Tab. 5.4 brennen diese durchschnittlich 95 % länger. Als Ursache wurde hier der BLEVE-Effekt bei Flüssigkohlenwasserstoffen herausgearbeitet, der neben der kürzeren Brenndauer auch einen noch größeren Durchmesser für Feuerbälle bedeutet [64]. Bei den durchgeführten Kleinversuchen mit n-Heptan tritt dieser Effekt nicht auf, womit keine signifikanten Unterschiede durch einen größeren Durchmesser oder eine geringere Brenndauer im Vergleich zu DTBP-Feuerbällen festgestellt werden konnten. Vielmehr zeigten die DTBP-Feuerbälle die kürzere Abbrandzeiten. Die Expansion der Peroxid-Wolke durch schlagartige Selbstzersetzung erhöht die Durchmischung, den Durchmesser und verringert gleichzeitig die Brenndauer.

Durch die Versuche und Analysen können nun neben realistischen Betrachtungen zu Kohlenwasserstoff-Feuerbällen auch Feuerbälle von flüssigen OP, hier DTBP, beschrieben

werden. Neben den Charakteristiken bei maximaler Strahlungsleistung wurden auch Rechenansätze für eine zeitliche Bewertung der Eigenschaften und der Strahlung entwickelt. Alle Formeln sind in Kap. 5.2.9 detailliert erläutert und liefern gute und konservative Abschätzungen verglichen mit den experimentellen Ergebnissen. Auf Basis der Datenlage und der akzeptablen Vorhersage von zwei weiteren Feuerballphänomenen nach Abb. 5.11 und 5.16 wird der Gültigkeitsbereich der Korrelationen und Rechenvorschriften auf Brennstoffmengen zwischen 10 kg und 1000 kg festgelegt. Darüber hinaus können auch andere flüssige OP mit ähnlichen Stoffeigenschaften charakterisiert werden, was am gezeigten Beispiel von 'Hydro' deutlich wird.

Neben den experimentellen Untersuchungen wurden zahlreiche Feuerbälle mittels CFD simuliert. Dabei hat sich grundsätzlich das Laminar Flamelet Modell in Verbindung mit CFX und statistischer Betrachtung der Turbulenz in Form der URANS als ein vielversprechendes Tool herausgestellt. Feuerballcharakteristiken, wie Durchmesser, SEP und Brenndauer können damit am besten vorhersagen werden. Auch elementare Unterschiede zwischen DTBP und n-Heptan wurden in der Simulation deutlich und entsprechen den theoretischen Vorüberlegungen zum Feuerballdurchmesser. Unzureichend ist hingegen die Vorhersage der Höhe durch die einphasige Simulation. Die damit verfälschte Strahlungsbewertung liefert nur unbrauchbare Ergebnisse. Sofern größere Feuerbälle simuliert werden, muss das Peroxid zukünftig über eine größere Eintrittsfläche mit geringerer Geschwindigkeit in das Rechengebiet initiiert werden. Weiterhin wurde trotz der guten Ergebnisse bei der Berechnung der SEP auf die Verwendung eines Sicherheitsfaktors hingewiesen, damit die konservative Berechnung der thermischen Strahlung sichergestellt ist.

Ein alternativer Ansatz mit OpenFOAM und LES-Turbulenzmodellierung brachte keine Verbesserung der Ergebnisse. Für eine realistische CFD-Simulation hat sich insgesamt die korrekte Modellierung der impulsgetriebenen Anfangsphase des Feuerballs als essentiell herausgestellt.

7.2 Sicherheitstechnische Relevanz der Ergebnisse

In den Vorschriften zur Beförderung gefährlicher Güter werden Verpackungsgrößen und -methoden festgelegt, um eine Fragmentierung des Transportbehälters unter Worst-Case-Bedingungen weitestgehend zu vermeiden. Dies konnte durch die durchgeführten Versuche im Stahlfass bestätigt werden. Für die Lagerung gelten Vorgaben zu Sicherheitsabständen in Abhängigkeit vom Abbrandverhalten. Die neuen Erkenntnisse dieser Arbeit werden daher mit den Vorgaben des Regelwerks anhand eines Beispiels verglichen. Abschließend folgt eine Aussage über die Relevanz der Ergebnisse auf das bestehende Regelwerk.

7.2.1 Szenario: Lagerbrand

Die Sicherheitsabstände eines Peroxidlagers zu Betriebs- oder Verwaltungsgebäuden sind von der über die SprengLR 011 ermittelten korrigierten Abbrandrate A_K abhängig. Für

die Lagergruppe Ia sind korrigierte Abbrandraten von 300 kg/min bis zu 1200 kg/min möglich. Diese geben zusammen mit der Lagermenge M die Sicherheitsabstände vor.

Ein Beispiellager einer Halle in Zellenbauweise beinhaltet unter anderem einen Abschnitt mit einer Grundfläche von 5.5 m x 4.5 m. Im Lager wird das als nicht explosionsgefährlich eingestufte DTBP in Stahlfässern einlagig aufbewahrt. Für die Berechnung der Sicherheitsabstände gilt demnach die DGUV Vorschrift 13, früher BGV B4 [23]. Es wird angenommen, dass die Fässer auf dem Boden nebeneinander gelagert sind. Jedes Fass benötigt ein Quadrat von 0.6 m x 0.6 m Grundfläche. Für das Lager ergibt das eine Kapazität von 63 Fässern mit je 155 kg DTBP. Die Gesamtmenge entspricht 9765 kg. Sicherheitsabstände E vom Lager zu Betriebsgebäuden berechnen sich nach Gl. 7.1.

$$E = 0.092 \cdot A_K^{1/2} \cdot M^{1/3} \quad (7.1)$$

Je nach korrigierter Abbrandrate variieren die Sicherheitsabstände von 34 m bis 68 m. Sicherheitsabstände vom Lager zu Verwaltungs- oder Sozialgebäuden berechnen sich nach Gl. 7.2.

$$E = 0.124 \cdot A_K^{1/2} \cdot M^{1/3} \quad (7.2)$$

Je nach korrigierter Abbrandrate variieren hier die Sicherheitsabstände von 46 m bis 92 m. Die zulässige maximale relevante Bestrahlungsstärke entspricht nach BAM internen Dokumenten bei Betriebs- und Sozialgebäuden 5 kW/m² bzw. 4.38 kW/m².

Die Sicherheitsabstände basieren auf nach SprengLR 011 durchgeführten Versuchen zur Bestimmung der Abbrandrate A_K . In der Regel ist ein Abbrand dabei kontinuierlich und beinhaltet keine sehr kurzzeitigen Effekte wie Feuerbälle. Unter besonders ungünstigen Umständen haben die Untersuchungen dieser Arbeit gezeigt, dass auch Feuerbälle auftreten können, die oftmals 10 % bis 30 % des Fassinhalts verbrennen. In Einzelfällen haben sich sogar bis zu 100 % umgesetzt (nachfolgend Szenario 1).

Bei früheren Abbrandversuchen an der BAM mit bis zu sieben Fässern gleichzeitig (ca. 1100 kg) sind bisher keine sich überlagernden Feuerbälle, d.h. durch verschiedene Fässer, aufgetreten. Im vorliegenden Lagerbeispiel wird dennoch von einem solchen Fall, von insgesamt neun Fässern, ausgegangen. Dies entspricht in der Beispielanordnung von 63 Fässern jedem siebten Fass. Im Mittel stößt dabei jedes der Fässer 20 % der Masse in Form eines Feuerballs aus (nachfolgend Szenario 2). Die Gesamtmasse des durch neun Fässer verursachten Feuerballs wird als $155 \cdot 9 \cdot 0.2 \text{ kg} = 279 \text{ kg}$ ermittelt.

Die maximale kurzzeitig auftretenden Bestrahlungsspitzen sind über die neu entwickelten Modelle der Gln. 5.30 unter Annahme von $\tau_L = 1$ (ideale Transmission) zu berechnen. Die Berechnungsgrundlage der Bestrahlungsdosis wird nach den Gln. 5.32 und 5.35 mit dem Grenzwert des Schmerzempfindens (etwa 92 TDU) ausgelegt.

Die Berechnungsergebnisse sind in Tab. 7.1 gelistet und decken zum Teil erhebliche Unterschiede zwischen den Lagerrichtlinien und den Strahlungseffekten der Feuerbälle auf. Da die maximale Bestrahlungsstärke von 5 kW/m² im Gegensatz zu einem Lagervollbrand nur sehr kurzzeitig auftritt, ist diese nicht aussagekräftig. Die Bestrahlungsdosis als Werkzeug für Kurzzeitereignisse hingegen schon: Je nach Szenario werden hier Sicherheitsabstände zwischen 48 m und 64 m berechnet. Beide Ergebnisse liegen innerhalb der

Tabelle 7.1 – Sicherheitsabstände nach DGUV Vorschrift 13 für 9765 kg DTBP in Lagergruppe Ia zu Betriebs- und Sozialgebäuden verglichen mit zwei Feuerballszenarien, 155 kg Feuerball (Szenario 1) und 279 kg Feuerball (Szenario 2)

	DGUV Betriebsgeb.	DGUV Sozialgeb.	Modell 5 kW/m ²	Modell 92 TDU
Lager	34-68 m	46-92 m	-	-
Szenario 1	-	-	104 m	48 m
Szenario 2	-	-	126 m	64 m

durch die DGUV geregelten Abstandssätze, allerdings teilweise nur für hohe korrigierte Abbrandraten bis 1200 kg/min. Bei DTBP-Stahlfässern bei denen nach SprengLR 011 korrigierten Abbrandraten nahe 300 kg/min bestimmt wurden, würde demnach eine Unterbewertung der Sicherheitsabstände stattfinden. Selbst in der Beispielrechnung, bei der der Gesamtmassenanteil der im Feuerball brennenden Brennstoffmasse nicht einmal 3 % beträgt.

7.2.2 Empfehlungen für Regelwerke

Die Berechnungen in Kap. 7.2.1 zeigen, dass unter den ungünstigsten Umständen entsprechend regulierte Sicherheitsabstände nach DGUV Vorschrift 13 gegebenenfalls nicht für den ausreichenden Schutz von Personen sorgen. Auch der in der Vorschrift gegebene Mindestabstand von 25 m für geringere Lagermengen wird im Folgenden zur Interpretation herangezogen.

Zugelassene OP in Stahlverpackungen mit der Fähigkeit zur Feuerballentwicklung sind die Ausnahme. Neben der besonders hohen aber kurzzeitigen thermischen Strahlung treten im Gegensatz zu normalen heftigen Abbränden nicht immer zu vernachlässigende Druckstöße auf. Diese können in Betriebs- oder Sozialgebäuden zu berstenden Fensterscheiben und zu einem gefährlichen Splitterflug führen. Zur Gefahrvermeidung sollten jegliche Gebäude auf dem Betriebsgelände in Wirkungsrichtung des Lagers mit bruchfesten Fenstern oder gänzlich ohne Glasflächen auskommen. Im Rahmen der Abschätzung des Druckes in Kap. 5.2.10 wird empfohlen den Mindestabstand in der DGUV Vorschrift 13 auf 30 m zu erhöhen. Weiterhin wird auf Basis der thermischen Strahlung eines Feuerballs eine Berechnung der Sicherheitsabstände mit einem Faktor empfohlen, der die Ergebnisse entsprechend erhöht. Bei einer korrigierten Abbrandrate von 300 kg/min könnte der Abstand E mit 1.5, bei 1200 kg/min mit 1 multipliziert werden. Dies vermeidet eine Unterbewertung der Sicherheitsabstände bei vermeintlich niedrigem A_K . Realisiert werden könnte dies mit einem zusätzlichen Faktor Z :

$$Z = -\frac{A_K}{1800} + \frac{5}{3} \quad (7.3)$$

Modifizierte Sicherheitsabstände E_{mod} könnten für die Gefahrgruppe Ia mit $E_{mod} = E \cdot Z$ berechnet werden.

Bei Einstufungsversuchen nach SprengLR 011 ohne das Auftreten von Feuerbällen sind die gegebenen Lagerrichtlinien ausreichend. Für Feuerball-bildende organische Peroxide sollten je nach auftretender Wirkung entsprechend individuelle Konzepte greifen, die durch eine zusätzliche Passage in der DGUV Vorschrift 13 abgedeckt sind.

Im Transportrecht ist die Beförderung von DTBP in Stahlfässern erlaubt. Eine mögliche Einschränkung durch Fragmentierung der Fässer wird ausgeschlossen, da dies nur bei einem (überfüllten) Fass innerhalb zahlreicher Versuche im Laufe mehrerer Jahre auftrat.

Insgesamt sind Lagerung und Transport in Stahlbehältern als gefährlicher einzuschätzen, da eine Erwärmung unter Einschluss eher zu Explosionen und Feuerbällen führt. Kunststoffverpackungen können im Brandfall schmelzen, wodurch das OP kontrollierter in Form eines Poolfeuers brennt.

7.3 Ausblick

Bisher wurden speziell die Feuerballcharakteristiken von DTBP betrachtet. Über eine Variation mittels Kleinversuchen nach präsentiertem Schema können auch andere relevante OP getestet und die allgemeine Gültigkeit der neuen Modellgleichungen überprüft werden. Da die Ergebnisse der Kleinversuchsserie mit denen der Großversuche bei DTBP skalieren, können auch größere Mörser für höhere Brennstoffmengen eingesetzt werden. Der sich reduzierende Gesamtaufwand und die Verringerung von Einflussparametern verbessern sowohl Qualität als auch Quantität der experimentellen Datenlage und ermöglichen eine genauere Modellbildung. So lässt dieses Konzept zahlreiche Versuche unter konstanten Wetterbedingungen zu und reduziert gleichermaßen Einflüsse wie den variierenden Wärmeeintrag durch windbeeinflusste Umgebungsfeuer oder das zufällige Bersten der Fassdeckel. Weiterhin entfällt die zum Teil sehr aufwendige und ungenaue Bestimmung der Brennstoffmasse in den Fassversuchen.

Bei der CFD-Simulation sollten weitere Ansätze zur Nachbildung der experimentellen Daten verfolgt werden, um vor allem die Feuerballhöhen zukünftig besser vorherzusagen. Generell zeigte der Laminar Flamelet Ansatz vielversprechende, aber keine perfekten Ergebnisse. Die Entwicklung einer Umgebung zur Verwendung der Kinetiken in Kombination mit einer LES-Turbulenzmodellierung sollte in Betracht gezogen werden, um den Einfluss des Turbulenzmodells auf die Feuerballeigenschaften zu klären. Bei der Verwendung von OpenFOAM musste neben dem Turbulenzmodell auch die Reaktionsführung als Brutto-Reaktions-Modell betrachtet werden, wodurch dieser Effekt nicht geklärt wurde.

Weiterhin wird die Durchführung von Mehrphasen-Simulationen empfohlen, die die Verdampfung des flüssigen DTBP mit berücksichtigt. Dieser Ansatz könnte das Problem der überschätzten Feuerballhöhen durch geringere Freisetzungsgeschwindigkeiten reduzieren.

Das Ziel sollte insgesamt die Anwendbarkeit der CFD auf spezielle Lager- und Betriebskonzepte sein, um die Feuerballparameter in komplizierteren Umgebungen inklusive aller relevanter Wetterparameter, wie beispielsweise Wind, adäquat vorherzusagen.

Literaturverzeichnis

- [1] ABBASI, T., ABBASI, S. A. The boiling liquid expanding vapour explosion (BLEVE): Mechanism, consequence assessment, management. *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007), 489–519.
- [2] ADR. *Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße*. 2017.
- [3] ANSYS. *CFX Theory Guide*. Version 18.0.
- [4] ANSYS. *Fluent Theory Guide*. Version 18.0.
- [5] ANTRIM, R. F., BENDER, M. T., CLARK, M. B., EVERS, L., HENDERSHOT, D. C., MAGEE, J. W., MCGREGOR, J. M., MORTON, P. C., NELSON, J. G., ZESZOTARSKI, C. Q. Peroxide drum explosion and fire. *Process Safety Progress* 17 (1998), 225–231.
- [6] ASSOCIATION FOR THE STUDY OF FAILURE. Website [Zugriff: 22.6.2018], <http://www.shippai.org/fkd/en/cfen/CC1200039.html>.
- [7] ASSOCIATION FOR THE STUDY OF FAILURE. Website [Zugriff: 22.6.2018], <http://www.shippai.org/fkd/en/cfen/CC1200051.html>.
- [8] BLANKENHAGEL, P., WEHRSTEDT, K.-D., MISHRA, K. B., STEINBACH, J. Thermal radiation assessment of fireballs using infrared camera. *J. Loss Prev. Process Ind.* 54 (2018), 246–253.
- [9] BLANKENHAGEL, P., WEHRSTEDT, K.-D., XU, S., MISHRA, K. B., STEINBACH, J. A new model for organic peroxide fireballs. *J. Loss Prev. Process Ind.* 50 (2017), 237–242.
- [10] BLUECFD-CORE PROJECT, <http://bluecfd.github.io/Core/>.
- [11] BRANDES, E., MÖLLER, W. *Safety Characteristic Data - Vol. 1 Flammable Liquids and Gases*. NW-Verlag, Bremerhaven, 2008.
- [12] BURSTER. Datenblatt zu Präzisions-Zug-Druck-Kraftsensor Typ 8524, https://www.burster.de/fileadmin/user_upload/redaktion/documents/products/data-sheets/section_8/8524_de.pdf.

-
- [13] CASAL, J. *Evaluation of the Effects and Consequences of Major Accidents in Industrial Plants*. Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [14] CASAL, J., ARNALDOS, J., MONTIEL, H., PLANAS, E., VILCHEZ, J. A. *Modeling and Understanding BLEVEs*. McGraw-Hill, New York, 2002.
- [15] CCPS. *Guidelines for Evaluating the Characteristics of Vapor Cloud Explosions, Flash Fires, and BLEVEs*. John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [16] CHENG, P. Two-dimensional radiating gas flow by a moment method. *AIAA Journal* 2 (1964), 1662–1664.
- [17] CHUN, H. *Experimentelle Untersuchungen und CFD-Simulationen von DTBP-Poolfeuern*. Thesis, BAM Dissertationsreihe 23, 2007.
- [18] CHUN, H., WEHRSTEDT, K.-D., VELA, I., SCHÖNBUCHER, A. Thermal radiation of di-tert-butyl peroxide pool fires - experimental investigation and CFD simulation. *J. Hazard. Mater.* 167 (2009), 105–113.
- [19] COOK, M. A. *The Science of Industrial Explosives*. IRECO Chemicals, Salt Lake City, 1974.
- [20] COOPER, P. W., KUROWSKI, S. R. *Introduction to the Technology of Explosives*. Wiley-VCH, New York, 1996.
- [21] CRACKNELL, R. F., CARSLY, A. J. Cloud fires - a methodology for hazard consequence modelling. *ICHEME Symposium Series 141* (1997), 139–150.
- [22] DAVIES, A. G. *Organic Peroxides*. BUTTERWORTHS, London, 1961.
- [23] DGUV VORSCHRIFT 13. *Unfallverhütungsvorschrift 'Organische Peroxide'*. Fassung 1. Januar 1997.
- [24] DHURANDHER, B. K., KUMAR, R., DHIMAN, A. Impact assessment of thermal radiation hazard from LPG fireball. *Procedia Earth and Planetary Science* 11 (2015), 499–506.
- [25] DOROFEEV, S. B., SIDOROV, V. P., EFIMENKO, A. A., KOCHURKO, A. S., KUZNETSOV, M. S., CHAIVANOV, B. B., MATSUKOV, D. I., PREREVERZEV, A. K., AVENYAN, V. A. Fireballs from deflagration and detonation of heterogeneous fuel-rich clouds. *Fire Saf. J.* 25 (1995), 323–336.
- [26] DRYSDALE, D. *An Introduction to Fire Dynamics - Second Edition*. JOHN WILEY & SONS, New York, 2005.
- [27] ECKHOFF, R. K. Boiling liquid expanding vapour explosions (BLEVEs): A brief review. *J. Loss Prev. Process Ind.* 32 (2014), 30–43.

- [28] FAY, J. A. Unusual fire hazard of lng tanker spills. *Combustion Science and Technology* 7 (1973), 47–49.
- [29] FAY, J. A., DESGROSEILLIERS, G. J., LEWIS JR., D. H. Radiation from burning hydrocarbon clouds. *Combustion Science and Technology* 20 (1979), 141–151.
- [30] FERZINGER, J. H., PERIC, M. *Numerische Strömungsmechanik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [31] FLIR. Datenblatt zu SC7000-Serie, http://www.flirmedia.com/mmc/thg/brochures/rnd_017/rnd_017_us.pdf.
- [32] FORMBY, S. A., WHARTON, R. K. Blast characteristics and tnt equivalence values for some commercial explosives detonated at ground level. *J. Hazard. Mater.* 50 (1996), 183–198.
- [33] GERLINGER, P. *Numerische Verbrennungssimulation*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [34] GRIFFITHS, J.F., JIAO, Q., KORDYLEWSKI, W., SCHREIBER, M., MEYER, J., KNOCHE, K.F. Experimental and numerical studies of ditertiary butyl peroxide combustion at high pressures in a rapid compression machine. *Combustion and Flame* 93 (1993), 303–315.
- [35] GROOTHUIZEN, TH. M., ROMIJN, J. Heat radiation from fires of organic peroxides as compared with propellant fires. *J. Hazard. Mater.* 1 (1975/76), 191–198.
- [36] GROOTHUIZEN, TH. M., VERHOEFF, J., DE GROOT, J. J. Determination of the effect of a thermal explosion of organic peroxides (Homogeneous explosion test). *J. Haz. Mat.* 2 (1977/78), 11–22.
- [37] HADJIPANAYIS, M. A., BEYRAU, F., LINDSTEDT, R. P., ATKINSON, G., CUSCO, L. Thermal radiation from vapour cloud explosions. *Process Saf. Environ. Prot.* 94 (2015), 517–527.
- [38] HARDEE, H. C., LEE, D. O., BENEDICK, W. B. Thermal hazard from LNG fireballs. *Combust. Sci. and Technol.* 17 (1977), 189–197.
- [39] HAWKINS, E. G. E. *Organic Peroxides - Their Formation and Reactions*. E. and F. F. SPON LTD, London, 1961.
- [40] HEALTH AND SAFETY EXECUTIVE. *Chemical Warehousing - Safety report assessment guide - Vol. 6*. HSE, 2002.
- [41] HEMPEL. Script zur Einführung in die Grundlagen der Fehlerrechnung. *Universität Magdeburg*.
- [42] INFRA TEC. Datenblatt zu VarioCam HD, <https://www.infratec.at/downloads/de/thermografie/flyer/vc-hd/infratec-variocam-hd-head-h-de-mail.pdf>.

- [43] JAGGER, S., O'SULLIVAN, S. *Human Vulnerability to Thermal Radiation Offshore*. Health and Safety Laboratory, Buxton, 2004.
- [44] KENNEDY, J. E. *The Gurney Model of Explosive Output for Driving Metal*. Springer-Verlag, New York, 1998.
- [45] LU, T., LAW, C. K. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n-heptane and iso-octane. *Combustion and Flame* 144 (2006), 24–36.
- [46] MAGNUSSEN, F. R. On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. *International Symposium on Combustion* 16 (1977), 719–729.
- [47] MALOW, M., WEHRSTEDT, K.-D. Prediction of the self-accelerating decomposition temperature (SADT) for liquid organic peroxides from differential scanning calorimetry (DSC) measurements. *Journal of Hazardous Materials* 120 (2005), 21–24.
- [48] MANNAN, S. *Lees' Loss Prevention in the Process Industries (Third Edition)*, vol. 1. Butterworth-Heinemann, Burlington, 2005, book section 16.
- [49] MARTINSEN, W. E., MARKS, J. D. An improved model for the prediction of radiant heat from fireballs. In *International Conference and Workshop on Modeling Consequences of Accidental Releases of Hazardous Materials* (1999), pp. 1–16.
- [50] MCCLOSKEY, C. M. Safe handling of organic peroxides: An overview. *Plant/Operations Progress* 8 (1989), 185–188.
- [51] McDONALD, J. Website [Zugriff: 22.6.2018] <https://beta.theglobeandmail.com/news/national/nine-injured-in-plastics-plant-explosion/article1064867/?ref=http://www.theglobeandmail.com>.
- [52] MENTER, F. R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. *AIAA Journal* 32 (1994), 1598–1605.
- [53] MISHRA, K. B. *Experimental investigation and CFD simulation of organic peroxide pool fires (TBPB and TBPEH)*. Thesis, BAM Dissertationsreihe 63, 2010.
- [54] MISHRA, K. B., WEHRSTEDT, K.-D. Decomposition effects on the mass burning rate of organic peroxide pool fires. *J. Loss Prev. Process Ind.* 25 (2012), 224–226.
- [55] MISHRA, K. B., WEHRSTEDT, K.-D., KREBS, H. Boiling liquid expanding vapour explosion (BLEVE) of peroxy-fuels: Experiments and computational fluid dynamics (CFD) simulation. *Energy Procedia* 66 (2015), 149–152.
- [56] MORLEY, C. GasEQ Berechnung, <http://www.gaseq.co.uk/>.
- [57] MUDAN, K. S. Thermal radiation from hydrocarbon pool fires. *Prog. Energy Combust. Sci.* 10 (1984), 59–80.

- [58] NIKKOHM. Datenblatt zu NIKKOHM LP111S, https://www.nikkohm.com/pdf/lp111s-31b_e.pdf.
- [59] NIST CHEMISTRY WEBBOOK. DTBP Daten [Zugriff: 14.3.2018], <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C110054Units=SIMask=4ThermoPhase>.
- [60] NIST CHEMISTRY WEBBOOK. n-Heptan Daten [Zugriff: 14.3.2018], <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C142825Units=SIMask=4ThermoPhase>.
- [61] PALACIOS, A., MUNOZ, M., DARBRA, R. M., CASAL, J. Thermal radiation from vertical jet fires. *Fire Saf. J.* 51 (2012), 93–101.
- [62] PROCESSNET. *Quelltermberechnung bei störungsbedingten Stoff- und Energiefreisetzen in der Prozessindustrie - Methodenübersicht und industrielle Anwendung*. 2012.
- [63] PROCESSNET. *Auswirkungsbetrachtungen bei störungsbedingten Stoff- und Energiefreisetzen in der Prozessindustrie*. 2017.
- [64] ROBERTS, A. F. Thermal radiation hazards from releases of LPG from pressurised storage. *Fire Saf. J.* 4 (1982), 197–212.
- [65] ROBERTS, T. A., MERRIFIELD, R., THARMALINGAM, S. Thermal radiation hazards from organic peroxides. *J. Loss Prev. Process Ind.* 3 (1990), 244–252.
- [66] ROBERTS, T., GOSSE, A., HAWKSWORTH, S. Thermal radiation from fireballs on failure of liquefied petroleum gas storage vessels. *Process Saf. Environ. Prot.* 78, 3 (2000), 184–192.
- [67] SCHÄLIKE, S. *Einfluss der thermischen Stabilität organischer Peroxide auf quelltermrelevante Wärmeströme wechselwirkender Feuer*. Thesis, Universität Duisburg-Essen, 2013.
- [68] SCHLUSSBERICHT IGF-VORHABEN NR. 396. Abschätzung des Gefahrenpotentials von wechselwirkenden Bränden beim Umgang mit entzündbaren und selbst zersetzlichen Flüssigkeiten in verfahrenstechnischen Anlagen, 2013.
- [69] SCHMIDT, S., MISHRA, K. B., WEHRSTEDT, K.-D. CFD simulation to predict the thermal safety distances from jet fires of peroxy-fuels. In *Proceedings zu den Magdeburger Brand- und Explosionsschutztagen* (2015).
- [70] SCHUSTER, N., KOLOBRODOV, V. G. *Infrarotthermographie*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004.

- [71] SEBBAR, N., HABISREUTHER, P., BOCKHORN, H., AUZMENDI-MURUA, I., BOZZELLI, J. W. Di-tertiary-butyl peroxide decomposition and combustion with air: Reaction mechanism, ignition, flame structures, laminar flame velocities. *Energy Fuels* 31 (2017), 2260–2273.
- [72] SESTERHENN, J. CFD1 - Skriptum zur Vorlesung. In *TU Berlin* (2013).
- [73] SHARMAN, J. Website [Zugriff: 22.6.2018], <https://www.independent.co.uk/news/world/americas/texas-chemical-fire-explosion-latest-arkema-inc-plant-harvey-flooding-crosby-a7921556.html>.
- [74] SIDDAPUREDDY, S., WEHRSTEDT, K.-D., PRABHU, S. V. Heat transfer to bodies engulfed in di-tert-butyl peroxide pool fire - numerical simulations. *J. Loss Prev. Process Ind.* 44 (2016), 204–211.
- [75] SMITH, G. P., GOLDEN, D. M., FRENKLACH, M., MORIARTY, N. W., EITENEER, B., GOLDENBERG, M., BOWMAN, C. T., HANSON, R. K., SONG, S., GARDINER JR., W. C., LISSIANSKI, V. V., QIN, Z., http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [76] SPRENGSTOFFLAGER - RICHTLINIEN. Richtlinie für das Zuordnen sonstiger explosionsgefährlicher Stoffe zu Lagergruppen, SprengLR 011, BArbBl. 05/1981 S. 70, zuletzt geändert am 08. Juli 1991 (BArbBl. 11/1991 S. 40).
- [77] TOBOLSKI, A. V., MESROBIAN, R. B. *Organic Peroxides - Their Chemistry, Decomposition, and Role in Polymerization*. Interscience Publishers, New York, 1954.
- [78] TSCHIRSCHWITZ, R., KRENTEL, D., KLUGE, M., ASKAR, E., HABIB, A., KOHLHOFF, H., NEUMANN, P. P., RUDOLPH, M., SCHOPPA, A., STORM, S.-U., SZCZEPANIAK, M. Auswirkungen von Behälterversagen bei alternativen Pkw-Antrieben. *Technische Sicherheit* 7 (2017), 25–32.
- [79] UNITED INITIATORS. Sicherheitsdatenblatt DTBP, https://www.united-initiators.com/files/DTBP/United_Initiators_DTBP_TDS_PO_DE.pdf.
- [80] UNITED NATIONS. *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods*. Manual of Tests and Criteria, 6th Revision. United Nations, New York and Geneva, 2015.
- [81] UNITED NATIONS. *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods*. Model Regulations V. 1, 20th Revision. United Nations, New York and Geneva, 2017.
- [82] UNITED NATIONS. *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods*. Model Regulations V. 2, 20th Revision. United Nations, New York and Geneva, 2017.
- [83] VATELL. Datenblatt zu Vatell HFM-7E/H, <http://vatell.com>.
- [84] VDI-GVC. *VDI Wärmeatlas*. 10. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.

-
- [85] VERORDNUNG (EG) NR. 440/2008. *Festlegung von Prüfmethode gemäß der VO (EG) Nr. 1907/2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH)*. Anhang A.14, 2008.
- [86] WANDREY, P.-A. Zur Beurteilung der Explosionssicherheit von Produktionsanlagen für organische Peroxide. *Schaden Prisma 1* (1972), 37–40.
- [87] WEHRSTEDT, K.-D., WANDREY, P.-A. Abbrandverhalten von flüssigen explosionsfähigen Stoffen in Abhängigkeit von der Pool-Größe. In *6. Sicherheitstechnische Vortragsveranstaltung über Fragen des Explosionsschutzes* (1993), pp. 97–108.
- [88] WEI, T., HUILING J. Venting design for di-tert-butyl peroxide runaway reaction based on accelerating rate calorimeter test. *Chinese Journal of Chemical Engineering* *20* (2012), 710–714.
- [89] YOSHIKAWA, A. Statistical theory for compressible turbulent shear flows with the application to subgrid modeling. *Physics of Fluids* *29* (1986), 2152–2164.
- [90] ZIMBAL, C. *Bestimmung der GURNEY-Energien und JWL-Parameter zivil genutzter Sprengstoffe mittels Zylindertestverfahren*. Thesis, BTU Cottbus-Senftenberg, 2014.

Anhang

A.1 Bestimmung der Feuerballmassen mittels Radiometer durch Kompensation verschiedener Emissionsfaktoren

Für die Brennstoffmassenbestimmung für ein bestimmtes Ereignis innerhalb eines längeren Abbrandes, beispielsweise eines Feuerballs m_{FB} bei einem offenen Fassbrand, kann das Verhältnis der Strahlungssignale vom Ereignis t_1 bis t_2 zum Gesamtabbrand 0 bis t_{ges} mit der insgesamt verbrannten Brennstoffmasse m_0 berechnet werden:

$$m_{FB} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} I(t) dt}{\int_0^{t_{ges}} I(t) dt} \cdot m_0 \quad (\text{A.1})$$

Diese Beziehung ist bei Annahme eines konstanten Strahlungswirkungsgrades anwendbar, was für sehr unterschiedliche Flammenstrukturen allerdings nicht gültig ist. Kleinere Flammen eines Poolfeuers zeichnen sich in der Regel durch einen niedrigeren Emissionsfaktor ϵ_{Pool} als ein großer Feuerball ϵ_{FB} aus. Sofern diese Unterschiede nicht berücksichtigt werden, führt dies zu einer Überschätzung der Brennstoffmassen im Feuerball. Die über die Radiometer aufgenommene flächenbezogene Gesamtenergiemenge Q_{ges} des Abbrandes setzt sich aus

$$Q_{ges} = \int_0^{t_{ges}} I(t) dt \quad (\text{A.2})$$

bzw die aus dem Feuerball resultierende Energiemenge zwischen den Zeiten t_1 und t_2 zu

$$Q_{FB} = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \quad (\text{A.3})$$

zusammen. Werden die Emissionsgrade berücksichtigt, ergibt sich:

$$m_{FB} = m_0 \cdot \frac{Q_{FB} \epsilon_{ges}}{Q_{ges} \epsilon_{FB}} \quad (\text{A.4})$$

Der gesamte Emissionsgrad ϵ_{ges} lässt sich aus Gewichtung der Emissionsgrade zwischen der Poolbrandphasen und der Feuerballphase bestimmen:

$$\epsilon_{ges} = \frac{m_{Pool} \cdot \epsilon_{Pool} + m_{FB} \cdot \epsilon_{FB}}{m_{Pool} + m_{FB}} \quad (\text{A.5})$$

Mit der Beziehung $m_0 = m_{Pool} + m_{FB}$ und Einsetzen der Gl. A.5 in Gl. A.4 ergibt sich die folgende Beziehung:

$$m_{FB} = \frac{m_0 \cdot \epsilon_{Pool}}{\frac{Q_{ges} \cdot \epsilon_{FB}}{Q_{FB}} + \epsilon_{Pool} - \epsilon_{FB}} \quad (\text{A.6})$$

Da die Emissionfaktoren für eher ruhigeren Abbrandphasen, hier mit ϵ_{Pool} bezeichnet, niedriger sind als die der Feuerbälle, senkt die Korrektur den Wert von m_{FB} in Gleichung A.6 gegenüber der Beziehung aus Gl. A.1.

A.2 Überbewertung des Feuerballdurchmessers bei Berechnung auf Basis der projizierten Fläche

In der Literatur wird der Feuerballdurchmesser D auf Basis der Bildfläche, also der projizierten Fläche mit Hilfe der Kreisgleichung berechnet. Der Durchmesser repräsentiert eine Kugel mit dem Volumen V_2 , welches einem brennenden Gemisch aus Brennstoff und Luft entspricht. Ist die projizierte Fläche nicht ideal kreisförmig sondern beispielsweise ellipsenförmig, so ergibt sich ein größerer Durchmesser und folglich ein größeres Kugelvolumen, als dies bei einem rotationssymmetrischen Ellipsoid eigentlich zu erwarten ist. Somit wurde jeder Feuerball aus der Vergangenheit, der auf Basis einer Bildfläche bewertet wurde und nicht ideal kugelförmig ist, überschätzt. Mit Hilfe der Abb. A.1 und den folgenden Überlegung kann der Sachverhalt bewiesen werden.

Es werden zwei Feuerbälle nach Abb. A.1 angenommen, zum einen ein Ellipsoid und zum anderen eine Kugel. Bei beiden Aufnahmen sind die projizierten Flächen $A_{2D,1}$ und $A_{2D,2}$ messbar, die für die folgenden Überlegungen gleich groß sind. Dabei gilt:

$$A_{2D,1} = \pi \cdot a \cdot b \quad (\text{A.7})$$

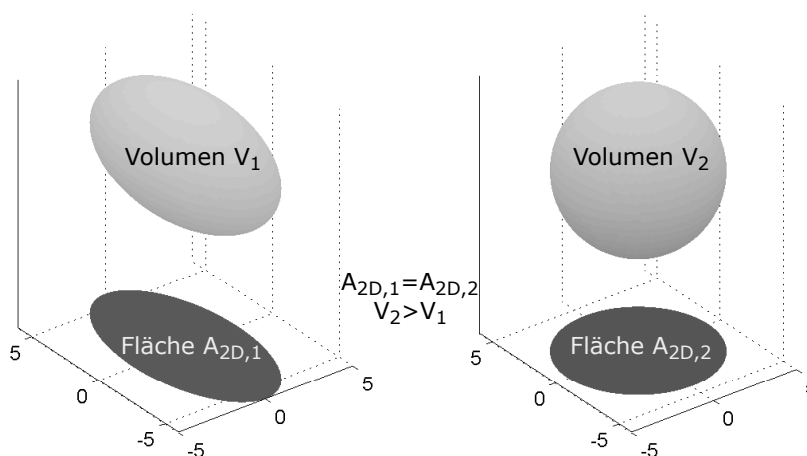


Abbildung A.1 – Darstellung eines Ellipsoids und einer Kugel mit gleichen projizierten Flächen

$$A_{2D,2} = \frac{\pi}{4} D^2 \quad (\text{A.8})$$

Für einen allgemeinen rotationssymmetrischen Ellipsoid soll das Verhältnis $b = e \cdot a$ mit $e > 1$ gelten. Gl. A.9 ergibt sich zu:

$$A_{2D,1} = \pi \cdot e \cdot a^2 \quad (\text{A.9})$$

Die Volumen V_1 und V_2 berechnen sich nach

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi e a^3 \quad (\text{A.10})$$

$$V_2 = \frac{\pi}{6} D^3 \quad (\text{A.11})$$

Bei gleichen Bildflächen gilt die Bedingung $A_{2D,1} = A_{2D,2}$ und es ergibt sich für a

$$a = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{e}} D \quad (\text{A.12})$$

und damit die Bedingung

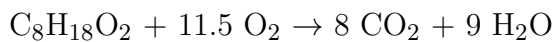
$$V_1 = \frac{\pi}{6} \frac{1}{\sqrt{e}} D^3 < \frac{\pi}{6} D^3 = V_2 \quad (\text{A.13})$$

Die Bedingung A.13 zeigt für alle $e > 1$, dass das Volumen eines ellipsoiden Feuerballs (V_1) immer kleiner dem Volumen eines kugelförmigen Feuerballs (V_2) bei gleicher projizierter Flächen ist. Damit sollte bei der Auswertung von Bilddaten das Flammenvolumen nach Kap. 3.2.3 bestimmt und ein äquivalenter Feuerballdurchmesser auf Basis des Kugelvolumens berechnet werden.

A.3 Einfache Verbrennungsreaktionen von DTBP, n-Heptan und Propan

DTBP

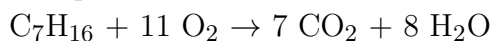
DTBP + Sauerstoff → Kohlenstoffdioxid + Wasser



Bei einer molaren Masse $M_{mol,DTBP} = 0.146 \text{ kg/mol}$ bedarf die stöchiometrische Verbrennung von 6.85 mol DTBP ($\equiv 1 \text{ kg}$) 78.8 mol Sauerstoff.

n-Heptan

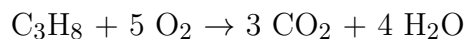
n-Heptan + Sauerstoff → Kohlenstoffdioxid + Wasser



Bei einer molaren Masse $M_{mol,Heptan} = 0.100$ kg/mol bedarf die stöchiometrische Verbrennung von 10 mol n-Heptan ($\equiv 1$ kg) 110 mol Sauerstoff.

Propan

Propan + Sauerstoff \rightarrow Kohlenstoffdioxid + Wasser



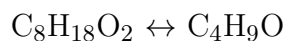
Bei einer molaren Masse $M_{mol,Propan} = 0.044$ kg/mol bedarf die stöchiometrische Verbrennung von 22.73 mol Propan ($\equiv 1$ kg) 113.7 mol Sauerstoff.

A.4 Zerfalls- und Reaktionsmechanismus von DTBP

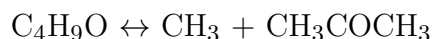
Der für die Verbrennungsberechnung verwendete Mechanismus für den Zerfall und die Reaktion von DTBP mit Luftsauerstoff ist der Arbeit von Sebbar et. al. zu entnehmen [71]. Es wurden fünf verschiedene Reaktionsmechanismen entwickelt, wobei der als 'M2' bezeichnete mit 146 Spezies und 688 Reaktionen die besten Übereinstimmungen mit experimentellen Ergebnissen zeigt. Maßgeblich beinhaltet dieser Mechanismus eine detaillierte Verbrennung aller Spezies mit ein bis drei C-Atomen früherer Arbeiten. Zusätzlich wurde durch die Autoren der Zerfall von Aceton implementiert. Im Gegensatz zum dort vorgestellten Mechanismus 'M1' ist weiterhin der Zerfall des DTBP-Moleküls neben dem RO-OR Bruch auch über R-OOR berücksichtigt worden. Damit wurden über zehn neue initiale Zersetzungswege identifiziert und 21 zusätzliche Zersetzungsreaktionen implementiert. Die Arrhenius-Parameter für die Hauptzersetzungsreaktionen sind aus früheren Arbeiten von Griffiths entnommen [34]. Mit der Arrhenius-Form

$$k = A \cdot T^b \exp(-E/RT) \quad (\text{A.14})$$

ergeben sich beide genannte Reaktionen zu



mit $A = 2.00\text{E}+15$, $b = 0$ und $E = 36329$ sowie



mit $A = 5.00\text{E}+09$, $b = 0$ und $E = 10993$.

Obwohl diese Mechanismen in 'M3' bis 'M5' teilweise durch Sebbar et. al. modifiziert wurden, zeigen die Berechnungen der laminaren Flammgeschwindigkeiten keine Gesamtverbesserungen zu 'M2' auf. Ohne weitere gemessene Flammgeschwindigkeiten wäre die Verwendung anderer Mechanismen nicht zu rechtfertigen.

A.5 Experimentelle Daten und Grafiken von DTBP-Feuerbällen aus Großversuchen

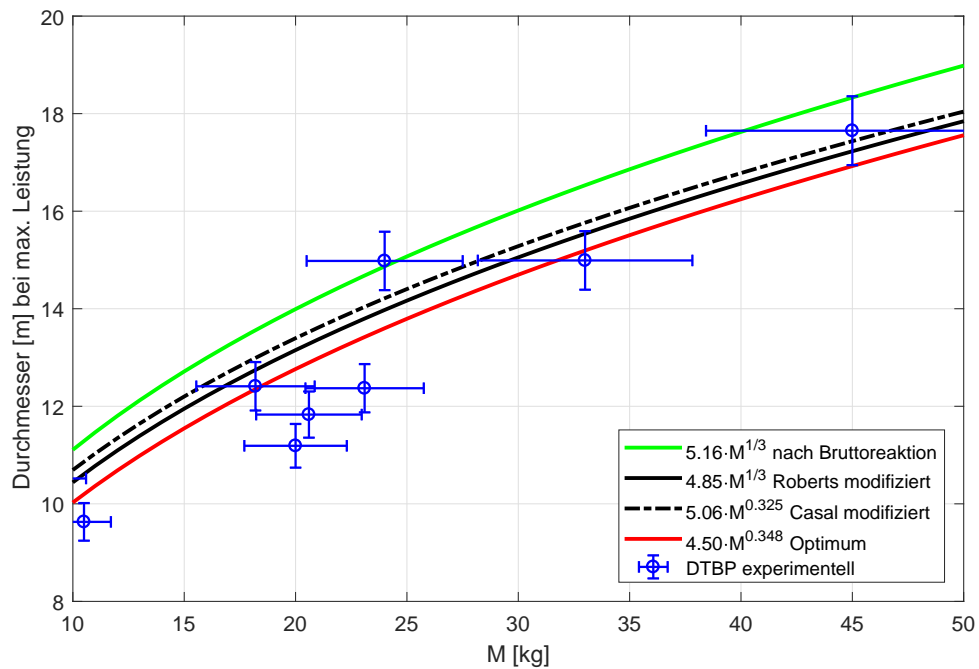


Abbildung A.2 – Experimentelle Daten zu DTBP-Feuerbällen und entwickelte Modelle im Vergleich, vergrößerter Ausschnitt

Tabelle A.1 – Zusammenfassende Daten der DTBP-Feuerbälle aus Fassversuchen

Masse M [kg]	9.5	10.5	18.2	20	20.6	20.6	23.1	24	33	45	69.4	140	145	168
Emissionsgrad (IR Kamera) ϵ [-]	0.9	0.9	0.95	0.95	0.9	0.9	0.9	0.95	0.95	1	0.9	1	0.9	1
Brenndauer t [s]	1.4	1.91	3.12	1.86	1.9	2.22	2.62	2.41	3.7	3.71	5.16	4.2	4	
DATEN BEI MAXIMALER STRAHLUNGSLLEISTUNG P_{rad}														
Masse M [kg]	9.5	10.5	18.2	20	20.6	23.1	24	33	45	69.4	140	145	168	
Durchmesser D_{Prad} [m]	10.52	9.63	12.41	11.19	11.83	12.37	14.98	14.99	17.65	16.95	27.45	25.14	26.77	
Höhe H_{Prad} [m]	10.46	11.87	12.88	13.95	11.92	13.34	14.25	16.4	25.2	18.98	20.75	14.5	24	
SEP SEP_{Prad} [kW/m ²]	191.82	158.3	192.18	335.83	205.66	254.98	243.18	347.11	227.43	200.81	212.37	381.33	262.56	
Strahl. Wirk. gr. f_{rad} [-]	0.15	0.14	0.25	0.18	0.14	0.17	0.22	0.24	0.28	0.14	0.25	0.35	0.23	
Max. Strahl.leist. $P_{rad,max}$ [MW]	65.87	50.1	82.6	143.5	91.67	124.5	156.6	244.5	198.8	220.8	448.3	638.8	560.4	
DATEN GEMITTELT ÜBER BRENNDAUER														
Masse M [kg]	9.5	10.5	18.2	20	20.6	23.1	24	33	45	69.4	140	145	168	
Durchmesser \bar{D} [m]	9.94	8.97	10.62	9.88	10.76	11.07	12.8	11.93	15.06	12.78	23.95	27.28	22.38	
Höhe \bar{H} [m]	13.88	13.98	11.03	15.73	15.7	15.29	14.73	16.89	23.38	15.47	25.39	29.31	19.79	
SEP SEP [kW/m ²]	117.18	106.4	157.13	201.89	140.8	164.43	171.19	213.82	179.64	150	145.15	226.06	194.2	

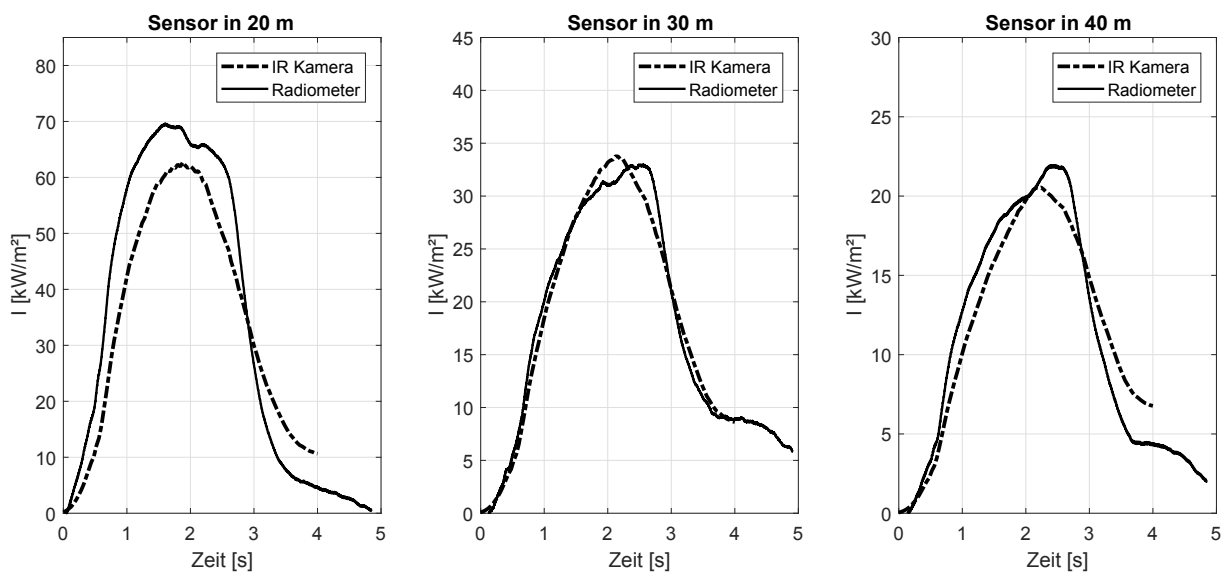


Abbildung A.3 – Zeitlicher Verlauf der vorhergesagten Bestrahlungsstärken aus IR-Aufnahmen mit den gemessenen Signalen der Radiometer für den ersten durchgeführten Gasbefeuerungsversuch am DTBP-Stahlfass

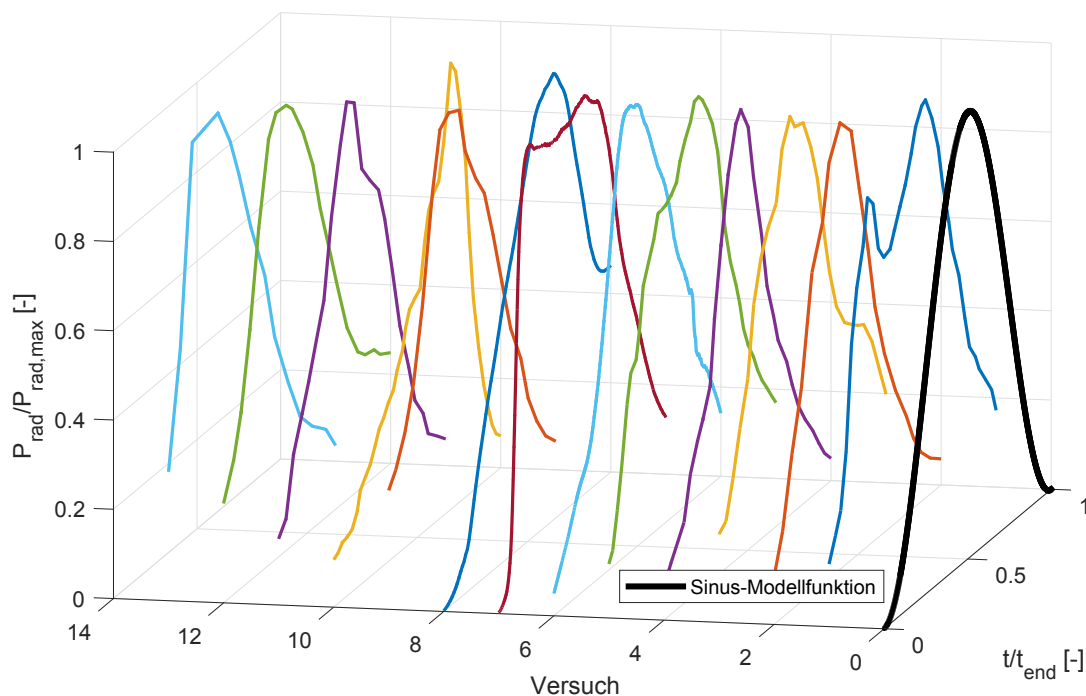


Abbildung A.4 – Normierte zeitliche Verläufe der Strahlungsleistungen aus 13 Feuerbällen im Vergleich zu einer Sinusfunktion (ganze Periode)

A.6 Experimentelle Daten und Grafiken von DTBP- und n-Heptan-Feuerbällen aus Kleinversuchen

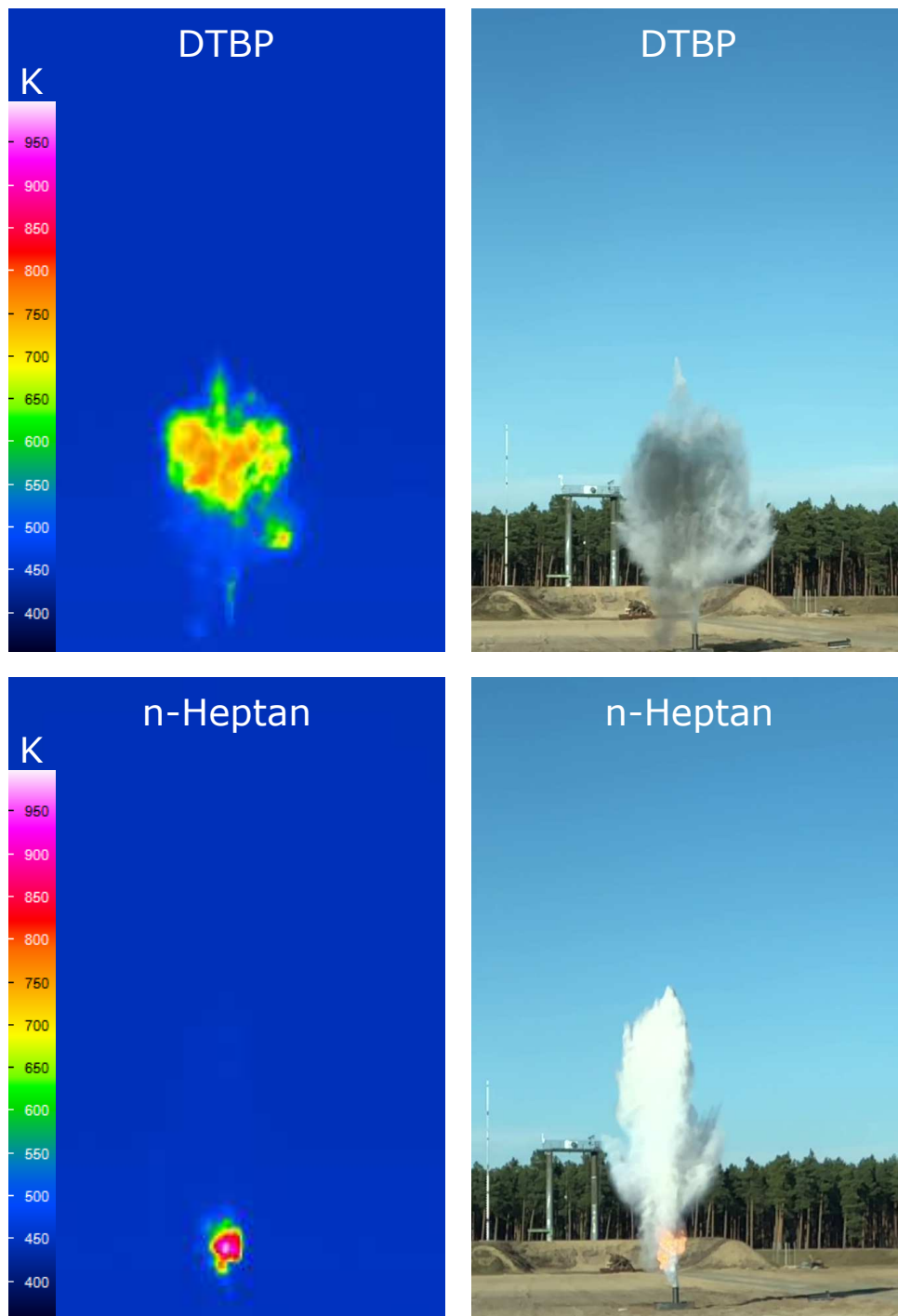


Abbildung A.5 – Vergleich der IR- und VIS-Kameraaufnahme unmittelbar vor der Zündung für DTBP und n-Heptan bei einem 6 kg Versuch

Tabelle A.2 – Zusammenfassende Daten der DTBP-Feuerbälle aus Kleinversuchen, eine Brennstoffwolke (2.4 kg) zündete nicht durch.

Masse M [kg]	2.4	2.4	2.4	5.5	5.5	5.5	10.7	10.7	10.7
Emissionsgrad (IR Kamera) ϵ [-]	0.9	0.9	-	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Brenndauer t [s]	1.31	1.2	-	1.33	1.48	1.72	2.21	1.9	1.82
DATEN BEI MAXIMALER STRAHLUNGSLEISTUNG P_{rad}									
Durchmesser D_{Prad} [m]	5.36	5.81	-	7.58	7.83	7.97	9.89	9.81	9.05
Höhe H_{Prad} [m]	5.51	6.68	-	6.33	8.82	8.99	8.32	7.7	8.27
SEP SEP_{Prad} [kW/m ²]	149.02	125.96	-	257.94	201.58	207.68	279.65	263.74	276.71
Strahl.Wirk.gr. f_{rad} [-]	0.1	0.1	-	0.12	0.12	0.14	0.2	0.16	0.13
Max. Strahl.leist. $P_{rad,max}$ [MW]	12.17	12.53	-	41.29	32.87	32.33	76.37	69.45	61.01
DATEN GEMITTELT ÜBER BRENNDAUER									
Durchmesser \bar{D} [m]	5.33	5.52	-	6.35	6.86	7.4	8.71	9.5	7.49
Höhe \bar{H} [m]	8.21	9.39	-	9.6	12.29	13.45	13.84	14.53	11.83
SEP \bar{SEP} [kW/m ²]	95.06	89.53	-	104.3	120.07	133.36	193.45	229.5	149.15

Tabelle A.3 – Zusammenfassende Daten der n-Heptan-Feuerbälle aus Kleinversuchen, ein Feuerball (10.7 kg) entwickelte sich über den IR-Bildbereich hinaus.

Masse M [kg]	2.4	2.4	2.4	5.5	5.5	5.5	10.7	10.7	10.7
Emissionsgrad (IR Kamera) ϵ [-]	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
Brenndauer t [s]	1.63	1.71	1.61	1.51	1.64	1.6	-	2.39	2.21
DATEN BEI MAXIMALER STRAHLUNGSLEISTUNG P_{rad}									
Durchmesser D_{Prad} [m]	6.01	5.03	5.68	7.4	7.48	7.64	10.31	8.89	8.78
Höhe H_{Prad} [m]	8.27	5.85	7.33	7.81	8.44	8.65	14.8	9.03	9.39
SEP SEP_{Prad} [kW/m ²]	149.04	140.32	157.43	175.46	156.68	161.57	194.11	205.97	188.18
Strahl.Wirk.gr. f_{rad} [-]	0.14	0.11	0.15	0.1	0.11	0.12	-	0.16	0.12
Max. Strahl.leist. $P_{rad,max}$ [MW]	13.65	10.83	14.88	33	29.32	28.99	51.83	52.16	47.89
DATEN GEMITTELT ÜBER BRENNDAUER									
Durchmesser \bar{D} [m]	5.63	5.09	6.05	5.48	6.5	7.26	-	8.06	7.64
Höhe \bar{H} [m]	9.55	9.7	10.88	11.95	12.29	11.79	-	14.86	16.22
SEP \bar{SEP} [kW/m ²]	106.1	97.69	104.16	123.71	115.8	113.49	-	142.47	137.89

A.7 Ergebnisse der durchgeführten CFD-Simulationen

Tabelle A.4 – Ergebnisse der Großversuchssimulation mit Laminar Flamelet Modell (CFX)

Masse M [kg]	10	20	30	60	80	120	160
Brenndauer t [s]	2.6	3	3.4	3.64	3.72	-	-
Rel. Zeitpunkt bei max. Strahl.leist.[-]	0.46	0.5	0.41	0.41	0.4	-	-
DATEN BEI MAXIMALER STRAHLUNGSLEISTUNG P_{rad}							
Durchmesser D_{Prad} [m]	10.06	12.74	14.24	17.69	19.05	21.26	23.10
Höhe H_{Prad} [m]	16.6	20.68	22.20	26.68	28.22	31.72	34.90
SEP SEP_{Prad} [kW/m²]	248.90	243.20	242.80	240.34	242.46	238.97	229.21
Strahl.Wirk.gr. f_{rad} [-]	0.30	0.27	0.25	0.22	0.21	-	-
Max. Strahl.leist. $P_{rad,max}$ [MW]	65.2	108.1	144.6	223.3	267.8	339.9	395.0
DATEN GEMITTELT ÜBER BRENNDAUER							
Durchmesser \bar{D} [m]	8.98	11.34	12.81	15.74	17.07	-	-
Höhe \bar{H} [m]	16.89	20.40	22.15	31.38	34.56	-	-
SEP \overline{SEP} [kW/m²]	201.30	210.50	221.89	203.40	202.81	-	-
BERECHNETE SCHUTZABSTÄNDE							
Kriterium 5 kW/m² [m]	26.5	33.0	37.2	45.6	50	54.8	57.4
Kriterium 92 TDU [m]	<10	<10	10.5	14	15.5	17.5	18

Tabelle A.5 – Ergebnisse der Großversuchssimulation mit Eddy Dissipation Model (ANSYS CFX)

Masse M [kg]	10	20	30	60	80	120	160
Brenndauer t [s]	2.64	2.88	3.30	3.52	3.70	-	-
Rel. Zeitpunkt bei max. Strahl.leist.[-]	0.21	0.28	0.25	0.30	0.31	-	-
DATEN BEI MAXIMALER STRAHLUNGSLEISTUNG P_{rad}							
Durchmesser D_{Prad} [m]	8.52	11.51	12.88	17.32	19.34	22.20	24.38
Höhe H_{Prad} [m]	12.85	16.63	17.74	23.19	26.41	32.00	36.89
SEP SEP_{Prad} [kW/m²]	491.7	436.98	447.11	404.39	373.96	335.52	308.99
Strahl.Wirk.gr. f_{rad} [-]	0.42	0.38	0.35	0.30	0.27	-	-
Max. Strahl.leist. $P_{rad,max}$ [MW]	104.2	169.0	220.5	360.5	424.0	522.6	599.7
DATEN GEMITTELT ÜBER BRENNDAUER							
Durchmesser \bar{D} [m]	9.66	12.20	13.75	16.73	17.25	-	-
Höhe \bar{H} [m]	18.96	22.69	24.52	34.18	36.45	-	-
SEP \overline{SEP} [kW/m²]	272.41	286.32	301.13	271.26	262.61	-	-
BERECHNETE SCHUTZABSTÄNDE							
Kriterium 5 kW/m² [m]	34.5	43.5	49.0	62.1	66.0	70.1	72.5
Kriterium 92 TDU [m]	10	14.5	17.5	22.0	24.1	25.5	26.5

Tabelle A.6 – Ergebnisse der Großversuchssimulation mit fireFoam (OpenFOAM)

Masse M [kg]	10	20	30	60	80	120
Brenndauer t [s]	3.52	3.72	3.84	4.08	4.28	-
Rel. Zeitpunkt bei max. Strahl.leist.[-]	0.42	0.56	0.50	0.55	0.51	-
DATEN BEI MAXIMALER STRAHLUNGSLEISTUNG P_{rad}						
Durchmesser D_{Prad} [m]	8.12	11.04	12.22	17.16	17.77	19.42
Höhe H_{Prad} [m]	15.77	29.11	26.80	33.62	37.23	26.25
SEP SEP_{Prad} [kW/m ²]	351.55	325.24	339.02	376.95	350.62	406.14
Strahl.Wirk.gr. f_{rad} [-]	0.35	0.33	0.33	0.33	0.31	-
Max. Strahl.leist. $P_{rad,max}$ [MW]	61.8	105.8	168.0	364.2	362.9	465.7
DATEN GEMITTELT ÜBER BRENNDAUER						
Durchmesser \bar{D} [m]	7.31	9.50	11.01	14.41	15.98	-
Höhe \bar{H} [m]	17.34	26.52	27.54	35.23	38.27	-
SEP \overline{SEP} [kW/m ²]	278.28	270.31	296.81	293.41	302.09	-
BERECHNETE SCHUTZABSTÄNDE						
Kriterium 5 kW/m ² [m]	26.3	26	35.5	54	52.2	69
Kriterium 92 TDU [m]	<10	<10	10.0	16.2	18.5	-

Tabelle A.7 – Ergebnisse der Kleinversuchssimulation mit Laminar Flamelet Modell (ANSYS CFX)

	DTBP			n-Heptan		
Masse M [kg]	2.4	5.5	10.7	2.4	5.5	10.7
Abs. Zeitpunkt bei max. Strahl.leist.[s]	1.12	1.20	1.36	1.16	1.28	1.56
DATEN BEI MAXIMALER STRAHLUNGSLEISTUNG P_{rad}						
Durchmesser D_{Prad} [m]	6.31	8.17	10.20	6.95	9.09	11.83
Höhe H_{Prad} [m]	10.44	13.07	16.50	11.12	13.94	18.75
SEP SEP_{Prad} [kW/m ²]	209.8	237.7	236.98	218.62	232.99	217.69
Max. Strahl.leist. $P_{rad,max}$ [MW]	26.25	47.92	73.12	32.3	55.75	84.8

Publikationsliste

Zeitschriften

Blankenhagel, P., Wehrstedt, K.-D., Mishra, K.B., Steinbach, J., *The capability of commercial CFD code to predict organic peroxide fireball characteristics*, J. Haz. Mat. 365, 386-394, 2019.

Blankenhagel, P., Wehrstedt, K.-D., Mishra, K.B., Steinbach, J., *Thermal radiation assessment of fireballs using infrared camera*, J. Loss Prev. Proc. Ind. 54, 246-253, 2018.

Blankenhagel, P., Wehrstedt, K.-D., Steinbach, J., *Auswirkungen hoher thermischer Belastungen auf flüssige organische Peroxide in Metallbehältern*, Technische Sicherheit Bd. 8 Nr. 4, 2018.

Blankenhagel, P., Wehrstedt, K.-D., Xu, S., Mishra, K.B., Steinbach, J.: *A new model for organic peroxide fireballs*, J. Loss. Prev. Proc. Ind. 50, 237-242, 2017.

Tagungsbände

Blankenhagel, P., Wehrstedt, K.-D., Steinbach, J., *Brandszenarien organischer Peroxide in Stahlbehältern*, Beitrag zum Tagungsband, 13. Fachtagung für Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit, Köthen, 2017.

Blankenhagel, P., Mishra, K.B., Wehrstedt, K.-D., Steinbach, J., *Prediction of organic peroxide fireball characteristics using CFD simulation*, Proceedings of 8th European Combustion Meeting, Dubrovnik, 2017.

Blankenhagel, P., Wehrstedt, K.-D., Mishra, K.B., Steinbach, J., *Fireballs as a possible hazard scenario of organic peroxides in steel drums*, Beitrag zum Tagungsband, 5. Magdeburger Brand- und Explosionsschutztag, Magdeburg, 2017.

Blankenhagel, P., Mishra, K.B., Wehrstedt, K.-D., Steinbach, J., *Feuerbälle organischer Peroxide: Thermische Strahlung und Sicherheitsabstände*, Tagungsband des 14. BAM-PTB-Kolloquiums zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Berlin, 2016.

Blankenhagel, P., Mishra, K.B., Wehrstedt, K.-D., Steinbach, J., *Thermal radiation impact of DTBP fireballs*, Proceedings of the Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM), Pardubice, 2016.

Vorträge

Blankenhagel, P., Wehrstedt, K.-D., *Organic peroxide fireballs: Report of progress*, Vortrag, IGUS EOS meeting, Shanghai, China, 2018.

Blankenhagel, P., Wehrstedt, K.-D., Steinbach, J., *Numerische Modellierung von Feuerbällen organischer Peroxide*, Vortrag, Dechema AK Stoff- und Energiefreisetzung, Frankfurt, 2017.

Blankenhagel, P., Wehrstedt, K.-D., Steinbach, J., *Brandszenarien organischer Peroxide in Stahlbehältern*, Vortrag, 13. Fachtagung für Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit, Köthen, 2017.

Blankenhagel, P., Wehrstedt, K.-D., *Fireballs of liquid organic peroxides: New large scale test results*, Vortrag, IGUS EOS ad-hoc Meeting, 2017.

Blankenhagel, P., Wehrstedt, K.-D., *Fireballs of liquid organic peroxides: Research at BAM*, Vortrag an der Nanjing University of Science and Technology (NUST), Nanjing, China, 2017.

Blankenhagel, P., Wehrstedt, K.-D., *Fireballs of liquid organic peroxides: Recent research activities*, Vortrag IGUS EOS Meeting, Rijswijk, 2017.

Blankenhagel, P., Wehrstedt, K.-D., Mishra, K.B., Steinbach, J., *Fireballs as a possible hazard scenario of organic peroxides in steel drums*, Vortrag, 5. Magdeburger Brand- und Explosionsschutztag, Magdeburg, 2017.

Blankenhagel, P., Wehrstedt, K.-D., *Fireballs of organic peroxides: A worst case scenario?*, Vortrag IGUS EOS Meeting, Basel, 2016.

Poster

Blankenhagel, P., Mishra, K.B., Wehrstedt, K.-D., Steinbach, J., *Prediction of organic peroxide fireball characteristics using CFD simulation*, Posterbeitrag, 8th European Combustion Meeting, Dubrovnik, 2017.

Blankenhagel, P., Mishra, K.B., Wehrstedt, K.-D., Steinbach, J., *Feuerbälle organischer Peroxide: Thermische Strahlung und Sicherheitsabstände*, Posterbeitrag, beim 14. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Berlin, 2016.

Blankenhagel, P., Mishra, K.B., Wehrstedt, K.-D., Steinbach, J., *Thermal radiation impact of DTBP fireballs*, Posterbeitrag, New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM), Pardubice, 2016.