

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben Nr. 396

Abschätzung des Gefahrenpotentials von wechselwirkenden Bränden beim Umgang mit entzündbaren und selbst zersetzlichen Flüssigkeiten in verfahrenstechnischen Anlagen

der Forschungsstellen

- (1) Universität Duisburg-Essen, Campus Essen, Lehrstuhl für Technische Chemie 1
- (2) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Abt. 2 „Chemische Sicherheitstechnik“
- (3) Karlsruher Institut für Technologie, Engler-Bunte-Institut/Bereich Verbrennungstechnik

Das IGF-Vorhaben 396 ZN/1-3 der Forschungsvereinigung DECHEMA e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Forschungsstelle:	Universität Duisburg-Essen, Campus Essen, Lehrstuhl für Technische Chemie 1	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Abteilung 2 „Chemische Sicherheitstechnik“	Karlsruher Institut für Technologie, Engler-Bunte-Institut/Bereich Verbrennungstechnik
Leiter der Forschungsstelle:	Prof. Dr. Axel Schönbacher	Prof. Dr. Thomas Schendler	Prof. Dr. Henning Bockhorn
Projektleiter:	Prof. Dr. Axel Schönbacher	Prof. Dr. Klaus-Dieter Wehrstedt	Dr. Nadja Sebbar
Projektbearbeiter:	Dr. Stefan Schälike	Dr. Stefan Schälike	Dr. Nadja Sebbar

Inhalt

1. Einleitung	2
2. Ziele des Gesamtvorhabens	3
3. Methoden	4
3.1 Experimentelles	4
3.2 Entwicklung und Verbesserung von Reaktionsmechanismen für die Verbrennung und Zersetzung organischer Peroxide	6
3.3 Large-Eddy-Simulation von Peroxid-Poolflammen	7
4. Ergebnisse und Diskussion	9
4.1 Mechanismen für die Zersetzung und Verbrennung von DTBP	9
4.2 Flammengeschwindigkeiten und Flammenstruktur von DTBP	11
4.3 Analyse der Wärmefreisetzung bei der Zersetzung/Verbrennung von DTBP	13
4.4 Ergebnisse der Messungen an Labor- und Real-Flammen und Vergleich mit numerischen Simulationen	16
4.4.1 LES einer Einzelpoolflamme	16
4.4.2 Flammenverschmelzung von multiplen Pool-Flammen	18
4.4.3 LES von von multiplen Pool-Flammen	20
4.4.4 CFD-Simulation wechselwirkender Poolfeuer	21
4.4.4.1 Flammentemperaturen von KW-Poolfeuern	22
4.4.4.2 Massenanteile O ₂ , CH ₃ , OH von wechselwirkenden KW-Poolfeuern	23
4.4.5 Massenabbrandraten wechselwirkender Poolfeuer	25
4.4.5.1 Modellierung der Massenabbrandraten	25
4.4.5.2 Massenabbrandraten von KW-Poolfeuern	27
4.4.5.3 Massenabbrandraten von DTBP-Poolfeuern	29
4.4.6 Spezifische Ausstrahlung wechselwirkender Poolfeuer	32
4.4.6.1 Emissionsgrade von KW- und Peroxid-Poolfeuern	32
4.4.6.2 Gemessene und vorhergesagte spezifische Ausstrahlung von KW-Poolfeuern	32
4.4.6.3 Gemessene spezifische Ausstrahlung von DTBP-Poolfeuern	34
4.4.7 Large Eddy Simulation der Poolflammen mit Strahlung	35
4.4.8 Thermische Abstände wechselwirkender KW- und DTBP-Poolfeuer	39
4.4.8.1 Thermische Abstände und Schutzstreifendurchmesser von KW-Poolfeuern	39
4.4.8.2 Thermische Abstände und Sicherheitsabstände von DTBP-Poolfeuern	41
4.5 Erkenntnisfortschritt	43
4.6 Grad der Umsetzung in die betriebliche Praxis	44
4.7 Quantifizierbare wirtschaftliche Vorteile	44
4.8 Ergebnistransfer in die Wirtschaft	45
Literatur	45

1. Einleitung

Die Prozess- und Anlagensicherheit ist heute neben Wirtschaftlichkeit, Produktqualität, Produktsicherheit und Umweltschutz ein gleichrangiges Unternehmensziel. Ziel der Prozess- und Anlagensicherheit in der industriellen Produktion ist es, durch das Aufstellen von technischen Regeln das Risiko für die belebte und unbelebte Umwelt infolge möglicher Betriebsstörungen im Verhältnis zum Nutzen auf ein gesellschaftlich akzeptiertes Maß zu verringern und Strategien zu einer nachhaltigen Wertschöpfung und Zukunftssicherung zu entwickeln. Beim Umgang mit entzündbaren (z.B. Mineralölprodukte) und selbst zersetzlichen Flüssigkeiten (z.B. Peroxide) in verfahrenstechnischen Anlagen kann es störungsbedingt zu verschiedenen Arten von Schadenfeuern kommen. Diese Schadenfeuer stellen für Menschen, Sachgüter und die Umwelt ein beträchtliches Gefahrenpotential dar [1, 2, 3, 4]. Eine Erhöhung des Gefahrenpotentials kann eintreten, wenn sich bei der Bildung eines Schadenfeuers an einer bestimmten Stelle der Anlage durch überschlagende Flammen oder Wärmeübertragung durch Strahlung ein neuer Brandherd an einer benachbarten Stelle ausbildet. Durch die gegenseitige Einwirkung (Wechselwirkung) von zwei oder mehr Feuern (sog. multiple Feuer) kann sich schließlich ein Flächen- bzw. Massenfeuer mit deutlich erhöhtem Gefahrenpotential entwickeln [5]. Ein Beispiel wechselwirkender Feuer ist das Buncefield-Ereignis in 2005 mit einem Flächenfeuer in einem Tanklager für Mineralölprodukte in der Nähe von London/UK, bei dem der Flüssigkeitsinhalt von 22 Tanks länger als 4 Tage brannte, siehe Abb. 1.

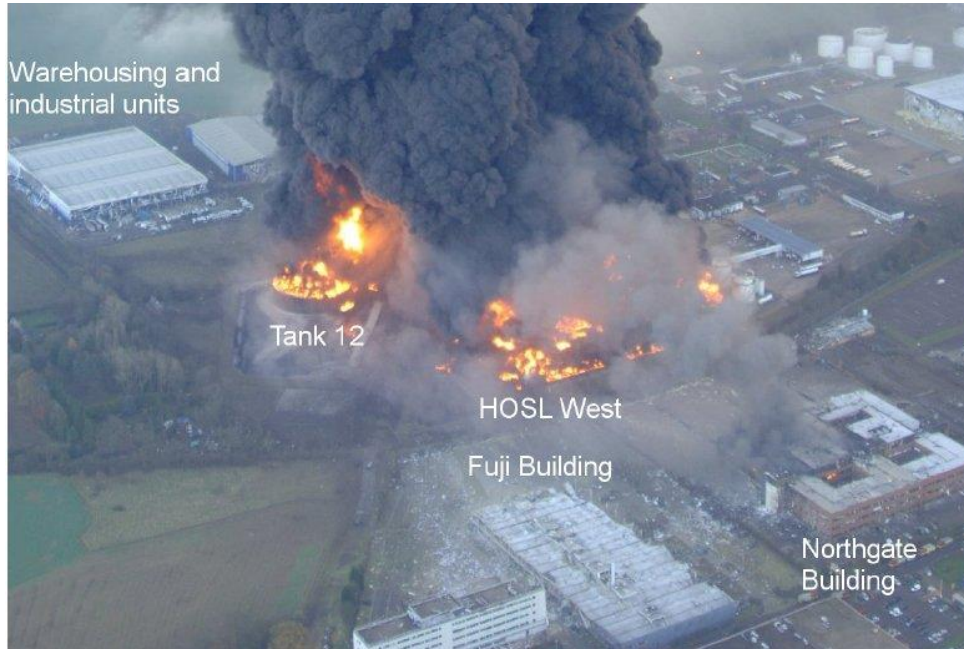


Abb.1: Brand des Tanklagers in Buncefield 2005. Deutlich ist die Wechselwirkung der Brände mehrere großer Tanks (rechter oberer Teil) und der Übertragung des Feuers auf angrenzende Gebäude (links unten) zu erkennen. Die Umwelt wurde durch den Ruß noch in mehreren tausend Kilometern Entfernung beeinträchtigt.

Über derartige wechselwirkende Feuer war bisher noch wenig bekannt [6]. Es fehlten sowohl experimentelle Ergebnisse als auch Parameter für die Simulation. Zur Beseitigung dieser Kenntnislücken und damit zum Schutz von Menschen und der Umwelt sollte das vorliegende Projekt einen substantiellen Beitrag leisten.

2. Ziele des Gesamtvorhabens

Ziel des IGF-Vorhabens Nr. 396 war die Abschätzung des Gefahrenpotentials und die Entwicklung von technischen Regeln von wechselwirkenden Bränden beim Umgang mit entzündbaren und selbst zersetzlichen Flüssigkeiten in verfahrenstechnischen Anlagen.

Wichtigstes Anwendungsziel des Vorhabens war die Berechnung von störungsbedingten Massen- und Energiefreisetzungsraten an den Emissionsquellen in Anlagen der Prozessindustrie. Hieraus wurden die Gefahrenpotentiale von wechselwirkenden Bränden abgeschätzt und daraus technische Regeln für die Anlagensicherheit - z.B. angemessene Abständen zu Prozessanlagen, Maßnahmen zur Brandvermeidung im Umgang mit entzündbaren und selbst zersetzlichen Flüssigkeiten in Anlagen der Prozessindustrie - entwickelt. Untersuchte stoffliche Systeme waren Kohlenwasserstoffe und organische Peroxide als Leitsubstanzen.

In dem Forschungsvorhaben arbeiteten drei Forschungsstellen (Universität Duisburg/Essen, Prof. Dr. A. Schönbacher, Bundesanstalt für Materialprüfung, Prof. Dr. K. Wehrstedt, Karlsruher Institut für Technologie, Prof. Dr. H. Bockhorn) zusammen. Bei dieser Zusammenarbeit griffen modernste theoretische Methoden zur Entwicklung von Reaktionsmechanismen für die Verbrennung und Zersetzung, numerische Methoden zur Simulation von einzelnen und wechselwirkenden Feuern sowie Experimente im Technikums- und Real-Maßstab ineinander. Das Forschungsvorhaben spannte somit in einmaliger Weise den Bogen von den Grundlagen über die Modellentwicklung und numerische Simulation bis hin zur Entwicklung von sicherheitstechnischen Kennzahlen und Maßnahmen einschließlich der Validierung durch Experimente auf jeder Stufe.

Die Ziele des Gesamtvorhabens lassen sich wie folgt darstellen:

- Verbesserung und Entwicklung von Reaktionsmechanismen für die Verbrennung von organischen Peroxiden bzw. Kohlenwasserstoffen unter Berücksichtigung der Bildung und Oxidation von Ruß,
- numerische Simulationen von Einzelfeuern und wechselwirkenden multiplen Feuern unter Einsatz modernster numerischer Verfahren,
- deutlich realistischere Abschätzung der spezifischen Strahlungsleistung (SEP) von Kohlenwasserstoff- und Peroxid-Poolbränden und von wechselwirkenden Bränden,
- deutlich verbesserte Abschätzung thermischer Abstände zwischen Poolbränden und benachbarten Schutzobjekten,
- Validierung der theoretischen / numerischen Methoden durch Experimente im Technikums- und Real-Maßstab auf jeder Stufe,
- Erarbeitung von Vorschlägen für Maßnahmen zur Brandvermeidung im Umgang mit entzündbaren und selbst zersetzlichen Flüssigkeiten in Prozessanlagen.

Kern des technischen Lösungskonzepts waren die Durchführung neuartiger experimenteller Untersuchungen an multiplen Technikums-Poolfeuern in einer Matrixanordnung mit Variation der relativen Poolabstände sowie neuartige Feldversuche an größeren wechselwirkenden Poolfeuern. Weiterhin wurde erstmals das Wechselwirkungs-Phänomen der Flammenverschmelzung bei Kohlenwasserstoff- und Peroxidfeuern modelliert und durch numerische Simulationen für Einzel- und multiple Poolfeuer nachvollzogen. Hierbei wurden neu entwickelte Reaktionsmechanismen und Verbrennungsmodelle eingesetzt.

3. Methoden

3.1 Experimentelles

Mit einem neuartigen Versuchsaufbau wurden Experimente an DTBP- und n-Heptan Poolfeuern im Labor- und Feldmaßstab (s. Abb. 2) zur Bestimmung der Massenabbrandraten \dot{m}''_f , der relativen zeitlich-gemittelten Flammenlängen H/d und maximalen Flammenlängen H_{\max}/d , der spezifischen Ausstrahlung SEP und der Bestrahlungsstärken E erstmals an wechselwirkenden DTBP- und n-Heptan-Poolfeuern ($2 < N < 9$ mit Pooldurchmesser d im Bereich $0.06 \text{ m} < d < 1.5 \text{ m}$), als Funktion des relativen Wechselwirkungsabstandes D/d zwischen den Pools, durchgeführt [7].



Abb. 2: Aufbau der Abbrandwannen ($d = 1.5 \text{ m}$) mit $D/d = 0$ für die Durchführung der Feldversuche.

Zur Bestimmung der Brennstofftemperaturen T_f während des Abbrandes wurden Mantelthermoelemente des Typs K (Ni-CrNi) verwendet, wogegen zur Messung der Flammentemperatur T_F , Thermoelemente in einem Keramikmantel mit offenen Thermoperlen des Typs S (PtRh-Pt) eingesetzt wurden. Es wurden erstmals Messungen der Flammentemperaturen sowohl innerhalb von Flammen eines Arrays als auch zwischen den Flammen eines Arrays

durchgeführt. Mit Ellipsoidal-Radiometern (s. Abb. 3) wurde die Bestrahlungsstärke E als Funktion des relativen Abstandes $\Delta y=d$ von der Poolwand gemessen. Außerdem wurden die $SEP(D/d)$ mittels IR-Kamera-Systemen (s. Abb. 4) bestimmt.

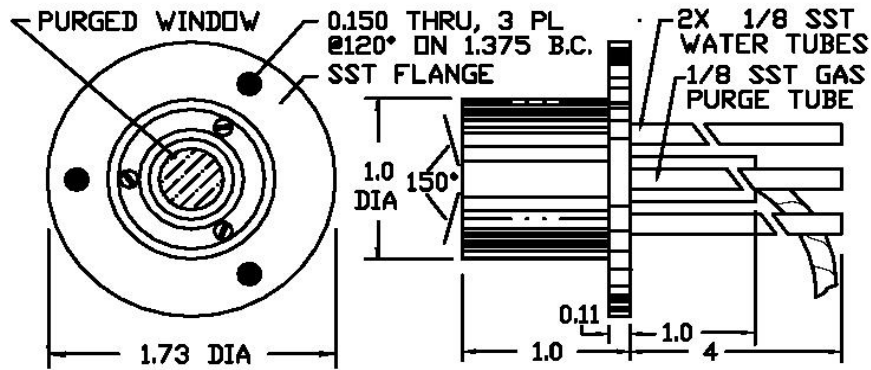


Abb. 3: Schematischer Aufbau der Radiometer zur Messung der Bestrahlungsstärken.



Abb. 4: IR-Kamera Systeme FLIR SC700 (gekühlter InSb-Detektor MIR 3–5 μm) und FLIR SC655 (ungekühltes Mikrobolometer FIR 7.5–15 μm) zur Messung der Flamm-oberflächentemperaturen.

Zudem wurden die Flammgeschwindigkeiten von DTBP-Luftgemischen über einen weiten Bereich von Mischungsverhältnissen mit der constant-volume-bomb Methode (s. Abb. 5) bestimmt.

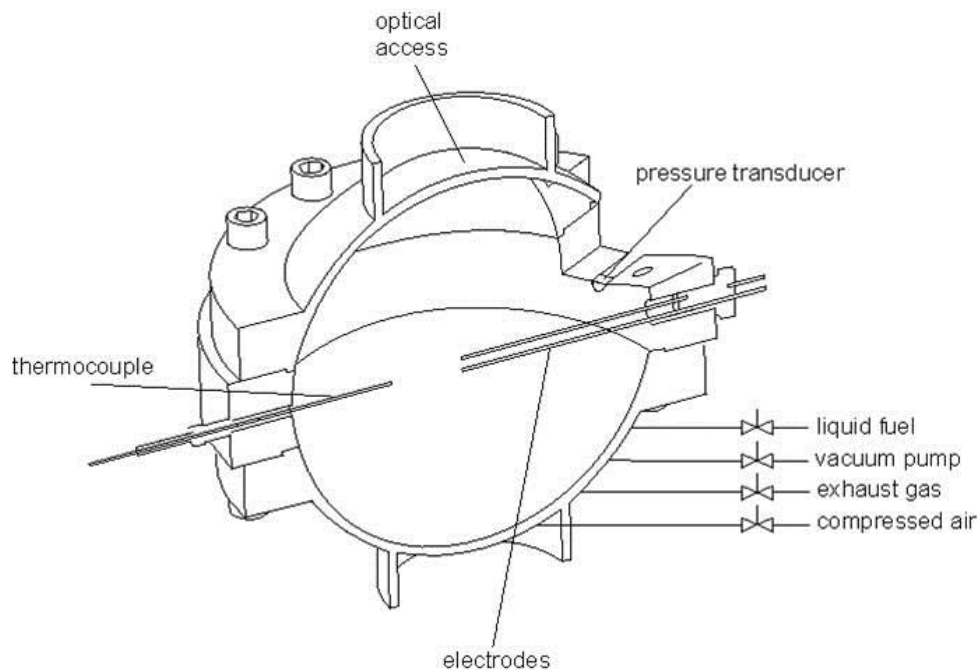


Abb. 5: Aufbau der constant-volume-bomb Methode zur Bestimmung der Flammengeschwindigkeiten von DTBP-Luftgemischen.

3.2 Entwicklung und Verbesserung von Reaktionsmechanismen für die Verbrennung und Zersetzung organischer Peroxide

Die aus der Literatur bekannten spärlichen Informationen machen den Einsatz quantenchemischer Methoden zur Erweiterung des Systems der Reaktionen zur Zersetzung und Verbrennung von DTBP und zur Berechnung der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten notwendig. In diesem Zusammenhang steht zunächst die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften stabiler Spezies, Radikale und zugehörigen Übergangszustände für die relevanten Verbindungen mit quantenchemischen Methoden im Vordergrund. Aufgrund der Größe des DTBP-Moleküls, ist die Wahl der Methoden sehr beschränkt. Basierend auf den guten Ergebnissen vorangegangener Untersuchungen [8,9,10,11], wurde die DFT-Methode (B3LYP) verwendet, die in der Lage ist, große Spezies mit vernünftiger Rechenzeit und Kosten zu bewältigen [12]. Wenn möglich, wurde die modifizierte G3MP2B3 ab-initio Methode verwendet, um die Ergebnisse zu validieren. Generell ist die mittels DFT erzielte Genauigkeit allerdings niedriger als die von sehr genauen ab-initio-Methoden. Die Genauigkeit der DFT kann jedoch mit Hilfe isodesmischer Reaktionen verbessert werden. Bei isodesmischen Reaktionen bleiben die Anzahl und die Art der Bindungen in den Reaktanden und Produkten erhalten. Dadurch heben sich systematische Fehler der angewandten quantenchemischen Methoden auf. Die Berechnungen der Entropie S_{298}^0 und der Wärmekapazität $C_p(T)$ werden mit Hilfe der Rigid-Rotor-Harmonic-Oscillator-Näherung durchgeführt. S_{f298}^0 und $C_{p_{f298}}(T)$ werden aus den Beiträgen für Translations-, externe Rotations- sowie Schwingungsbewegung (TVR) mit Hilfe der SMCPs-Code [13] berechnet. Drehschwingungsfrequenzen interner Rotoren werden jedoch nicht mit SMCPs ermittelt. Stattdessen wird der Beitrag innerer Rotoren (IR) zu S_{f298}^0

und $C_{p_{f_{298}}}(T)$ mit Hilfe des ROTATOR-Programms bestimmt [14]. Die gesamte Entropie und Wärmekapazität der Zielspezies ergibt sich dann aus der Summe TVR und IR.

Für die neuen ermittelten Reaktionen und jeden Reaktionsweg des untersuchten Systems wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten als Funktion der Temperatur und des Drucks bestimmt. Die berechneten Daten der kinetischen Parameter im Bereich des Hochdrucklimits wurden mit der kanonischen Übergangszustandstheorie erhalten. Die chemisch relevanten Reaktionen dienen zur Erstellung von Submechanismen (insgesamt 146 Spezies und 703 chemische Reaktionen), die in die von den Forschungsstellen 1 und 2 verwendeten CFD-Werkzeuge implementiert wurden sowie in den in der Forschungsstelle 3 durchgeführten Large-eddy-simulationen der Peroxid-Pool-Flammen verwendet wurden.

3.3 Large-Eddy-Simulation von Peroxid-Poolflammen

Die Wechselwirkungen der Verbrennung mit der turbulenten Strömung spielen für die Verbrennungsvorgänge in den Pool-Flammen eine wesentliche Rolle. Diese Wechselwirkungen werden im Kontext der Large eddy simulation (LES) durch Verbrennungsmodelle beschrieben. Das hier verwendete Modell geht davon aus, dass die skalare Dissipation aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen vor der eigentlichen chemischen Reaktion stattfindet, so dass die gesamte turbulente Flamme als ein Ensemble aus vorgemischten Reaktionszonen unterschiedlicher Zusammensetzung betrachtet werden kann. Der Reaktionsablauf in diesen vorgemischten Flamelets unterschiedlicher Zusammensetzung wird über eine Fortschrittsvariable beschrieben, deren Umsatzrate über die turbulente Brenngeschwindigkeit berechnet wird. Die Wechselwirkung der Strömung mit den vorgemischten Flamelets ist in der turbulenten Brenngeschwindigkeit abgebildet, für die die charakteristischen Zeitmaße der Strömung und der chemischen Reaktion einbezogen werden. Für die LES-Anwendung werden die benötigten Turbulenzparameter aus der Feinstruktur ermittelt [15].

Abb. 6 zeigt ein Schema des Verbrennungsmodells [16]. In einem Pre-Processing Schritt werden die skalaren Größen (Speziesmassenbrüche, laminare Flammengeschwindigkeit, Dichte und Temperaturleitzahl des unverbrannten Gemisches in Abhängigkeit von Mischungsbruch (ξ) und Reaktionsfortschrittsvariablen (θ) durch die numerische Simulation von ebenen flachen Flammen berechnet. Der Einfluss der Turbulenz auf die skalaren Größen wird durch eine Wichtung dieser Werte mit einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (PDF) des Mischungsbruchs berücksichtigt. Für die PDF wird eine Form gewählt (z.B. β -Funktion), die mit zwei statistischen Momenten (Mittelwert und Varianz) berechnet werden kann. Während der Lösung der NS-Gleichungen und Gleichungen für den Mischungsbruch und dessen Varianz sowie für die Fortschrittsvariable werden durch Austausch der Kontrollparameter Mischungsbruch ξ , Varianz des Mischungsbruchs ξ'^2 , und Reaktionsfortschrittsvariable θ die Dichte, laminare Flammengeschwindigkeit und Speziesmassenbrüche jeweils über die PDF gemittelt an den CFD-Löser geliefert, um die Umsatzrate der Fortschrittsvariablen und die Temperatur zu erhalten. Das Modell ist anwendbar für vorgemischte, partiell vorgemischte und nicht-vorgemischte Verbrennung. Es berücksichtigt auch den Einfluss der Streckung der Flammen bei hohen

Geschwindigkeitsgradienten auf die Umsatzraten. Über die Projektion der Massenbrüche der chemischen Spezies auf die Fortschrittsvariable, stellt das Verbrennungsmodell - abhängig vom verwendeten Reaktionsmechanismus - auch Informationen über die detaillierte chemische Zusammensetzung der Gasphase zur Verfügung. Allerdings wird die Projektion der Massenbrüche der unterschiedlichen chemischen Spezies auf die Fortschrittsvariable beim gegenwärtigen Stand des Modells über laminare Flammen berechnet, siehe Abbildung 6. In den untersuchten turbulenten Flammen befinden sich die vorgemischten Flamelets unterschiedlicher Zusammensetzung allerdings in einer „turbulenten Umgebung“, die Einfluss auf die Struktur der Flamelets hat. Das Verbrennungsmodell ist daher für Flammen mit niedrigen Turbulenzintensitäten und großen Damköhlerzahlen – wie sich auch in der Poolflamme sich einstellt – gut anwendbar. Als CFD-Solver wurde der frei zugängliche Code OpenFOAM [22] verwendet.

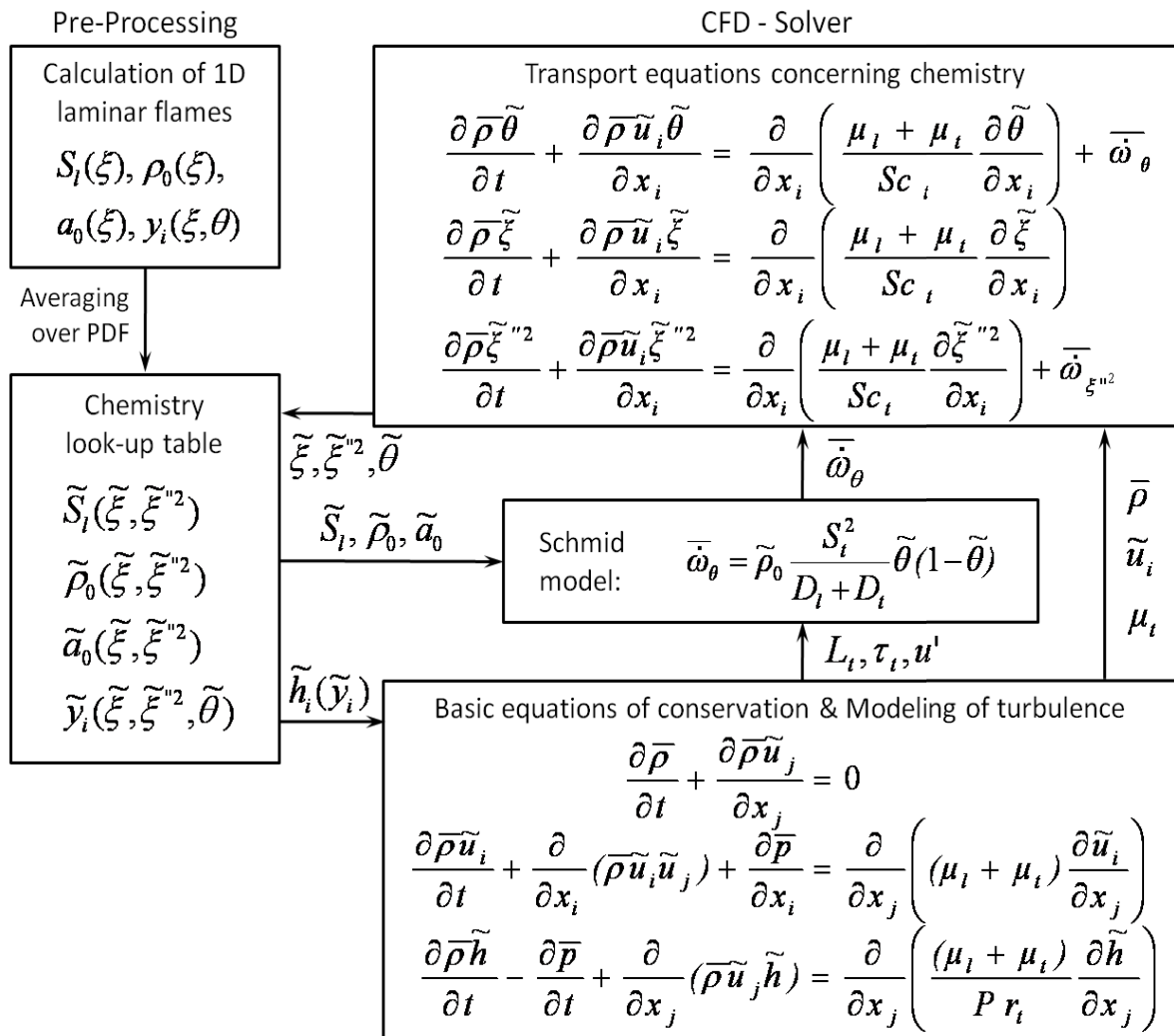


Abb. 6: Verbrennungsmodellierung mit tabellierter Chemie (Flamelets).

Darüber hinaus wurde für die numerische Simulation der Pool-Flammen in der Forschungsstelle 1 auch ein kommerzielles Programmpaket eingesetzt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Mechanismen für die Zersetzung und Verbrennung von DTBP

Di-tert-butylperoxid (DTBP) ist ein organisches Peroxid, das zwei tertiäre Butyl-Gruppen enthält. Die schwache O—O Bindung ($\sim 39.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) unterliegt homolytischer Bindungsspaltung bei Temperaturen über 393 K. Der Homolyse der Peroxid-Bindung folgen die Dissoziation/Rekombination Reaktionen zum Aceton und Ethan. Aus der Literatur sind lediglich zwei Reaktionen bekannt, die von Griffith [17] beschrieben werden und sich mit der Zersetzung von DTBP auseinander setzen. Diese Reaktionen sind:



Die Methyl-Radikale rekombinieren zu Ethan unter signifikanter Wärmefreisetzung ($\sim 34 \text{ kcal mol}^{-1}$), die, sofern mit der Umgebungsluft vermischt, möglicherweise dazu führt, dass die Selbstzündungstemperatur überschritten wird. Ähnlich zu anderen organischen Peroxiden, verursachen die exothermen Reaktionen die Zündung der Primärprodukte, was zu den gefährlichen Eigenschaften von DPB beiträgt. Für den weiteren Zerfall und die Verbrennung von Aceton wurde dann ein detaillierte Reaktionsmechanismus entwickelt, der auf dem von Curran et al. [18] aufbaut.

Hierbei wurden neue plausible Zersetzungsreaktionen von DTBP untersucht. Es ist unmittelbar einsichtig, dass hierfür die Identifizierung der Strukturen der Übergangszustände sowie der Radikale und der stabilen Intermediate erforderlich ist. Daher stand zunächst die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften stabiler Spezies sowie der Radikale und der zugehörigen Übergangszustände für die relevanten Verbindungen mit quantenchemischen Methoden im Vordergrund.

Die Bedeutung der einzelnen Reaktionspfade und die Betrachtung weiterer kinetischer Teilschritte ist in den Potentialdiagrammen Abbildung 9 und 10 dargestellt. Die Kenntnis der thermochemischen, kinetischen Parameter der Intermediate der Verbrennung ist ebenfalls hilfreich, um weitergehende Vorsichtsmaßnahmen in der Verhinderung von Unfällen und Bränden zu implementieren.

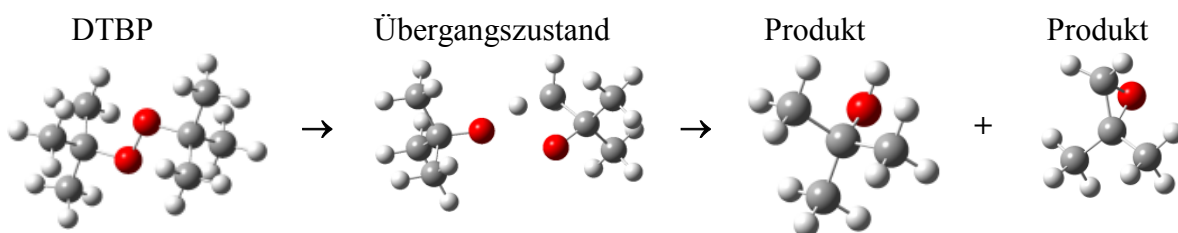


Abb. 8: Einer der Reaktionspfade, die zur Zersetzung von DTBP führen.

Abb. 8 stellt einen möglichen Reaktionspfad der Zersetzung von DTBP dar und liefert die optimierten computerberechneten Geometrien für das stabile DTBP sowie die DTBP bezogene Übergangszustandsstruktur und die Endprodukte. Basierend auf diesem Schema wurden gegenwärtig etwa 27 Spezies und über 30 Übergangsstrukturzustände berechnet und deren thermodynamische Daten ermittelt [19].

Abb. 9 zeigt die Hauptreaktionspfade der Dissoziation von DTBP auf. Letzteres ist verglichen mit den gegenwärtigen Studien aus der Literatur, die sich mit dem unimolekularen Zerfall oxigener Spezies beschäftigen, ein relativ großes Molekül. Die große Anzahl an Schwingungsmoden ermöglicht intramolekulare Bewegungen, die in Reaktionspfade führen, die meist nicht im Reaktionsmechanismus betrachtet wurden. Der erste Schritt in der Zersetzung von DTBP resultiert in erster Linie aus dem O—O und C—C Bindungsbruch sowie aus einer Vielzahl von molekularen Eliminierungspfaden. Über zehn Initialreaktionspfade wurden identifiziert. Abb. 10 illustriert die Folgereaktionen der Intermediate aus den Übergangstrukturen (TS1, TS2,...) zu den Endprodukten. Niedrige Bar-

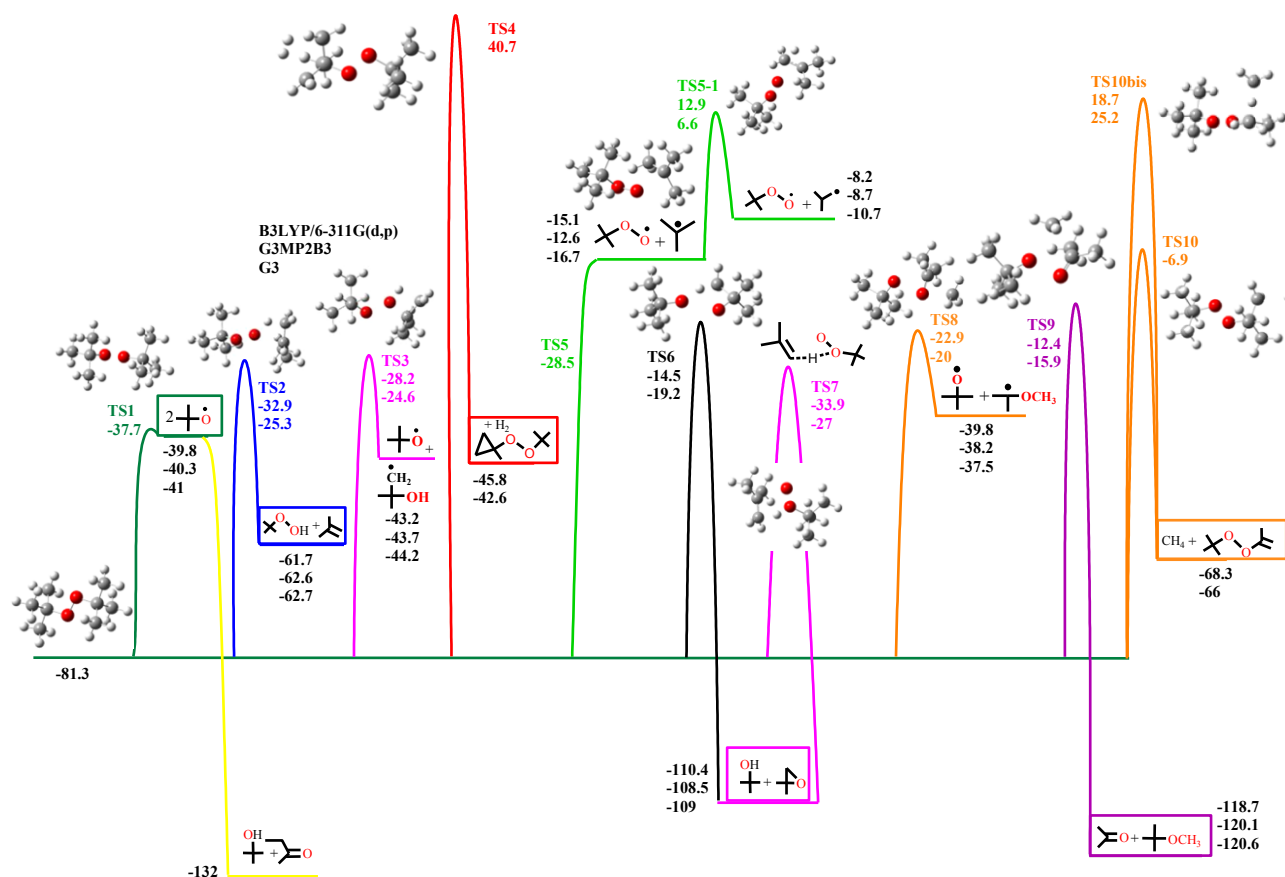


Abb. 9: Einleitender Schritt der Zerfallsreaktionen von DTBP.

rieren oder barrierenlose Reaktionen zu Produkten ($\sim 50 \text{ kcal mol}^{-1}$) beinhalten: Zwei Tert-butoxy Radikale, Tert-butyl-hydroperoxid plus Isobuten und Tert-butoxy Radikal plus Hydroxyl tert-butyl Alkyl Radikal. Reaktionen intermediärer Produkte mit höherer Energiebarriere ($60 - 70 \text{ kcal mol}^{-1}$) schließen, Tert-butyl Peroxy Radikal plus Tert-butyl

Flammen berechnet. Dieses wurde mit dem PREMIX Code des CHEMKIN Pakets [20] durchgeführt. CHEMKIN ist ein modular aufgebautes Programmpaket, das der reaktionskinetischen Beschreibung von Gasphasenreaktionen dient. Grundlage der Beschreibung chemischer Prozesse in CHEMKIN sind detaillierte Reaktionsmechanismen. CHEMKIN erlaubt die numerische Simulation von Verbrennungsvorgängen in den "Flamelet"-Koordinaten, so dass hiermit alle notwendigen Voraussetzungen für die Implementierung der detaillierten Mechanismen in die CFD-Werkzeuge geschaffen werden können. Resultate für ungestreckte laminare Flammen- bzw. Zersetzungsgeschwindigkeiten als Funktion des Mischungsbruchs bei Normaldruck ($P = 1 \text{ atm}$) und Umgebungstemperatur ($T_{\text{Brennstoff}} = 323 \text{ K}$) sind in Abb. 11 links dargestellt. Die Flammengeschwindigkeit ist leicht druck- (unter stöchiometrischen Bedingungen etwas stärker) und stark temperaturabhängig. Die berechneten Werte stimmen mit den experimentell ermittelten Werten gut überein.

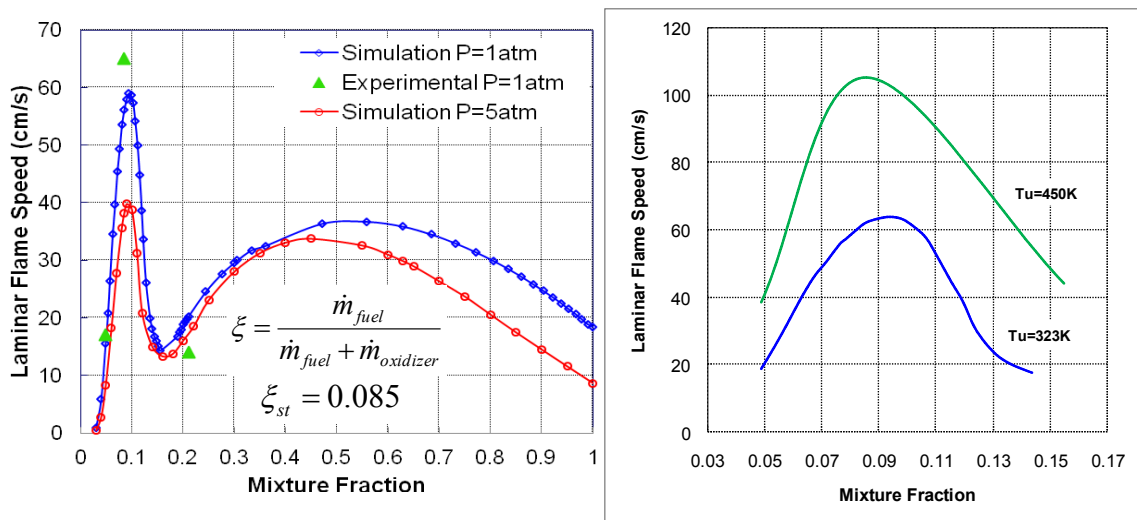


Abb. 11: Berechnete und experimentell ermittelte laminare Flammengeschwindigkeitsprofile für unterschiedliche DTBP/Luft Mischungsbrüche $T_{\text{Brennstoff initial}} = 323 \text{ K}$ und $P = 1$ und 5 atm (links). Die Abbildung rechts zeigt die starke Abhängigkeit der Flammengeschwindigkeit von den Brennstoff- Anfangstemperaturen.

Abb. 12 illustriert die Temperaturverläufe durch flache vorgemischte Flammen für unterschiedliche DTBP/Luft-Mischungsbrüche. Die zweistufige Zündung beginnt ab dem Mischungsbruch $\xi = 0.151$ hin zu kleineren Werten erkennbar zu werden. Man kann dies deutlich aus den berechneten Temperaturverläufen, die in Abb. 12 (a) dargestellt sind, erkennen.

Für den 0.151 DTBP Mischungsbruch steigt die Temperatur bis zu 750 K an, erreicht dann ein schmales Plateau bei dieser Temperatur, um dann für diesen Mischungsbruch zur adiabaten Flammentemperatur (1800 K) anzusteigen.

Bei stöchiometrischem Mischungsbruch ($\xi = 0.085$) tritt keine zweistufige Zündung auf und die Temperatur steigt kontinuierlich auf etwa 2300 K (ohne Plateau) an, was hier die höchste Temperatur ist, die diese Flamme erreicht hat.

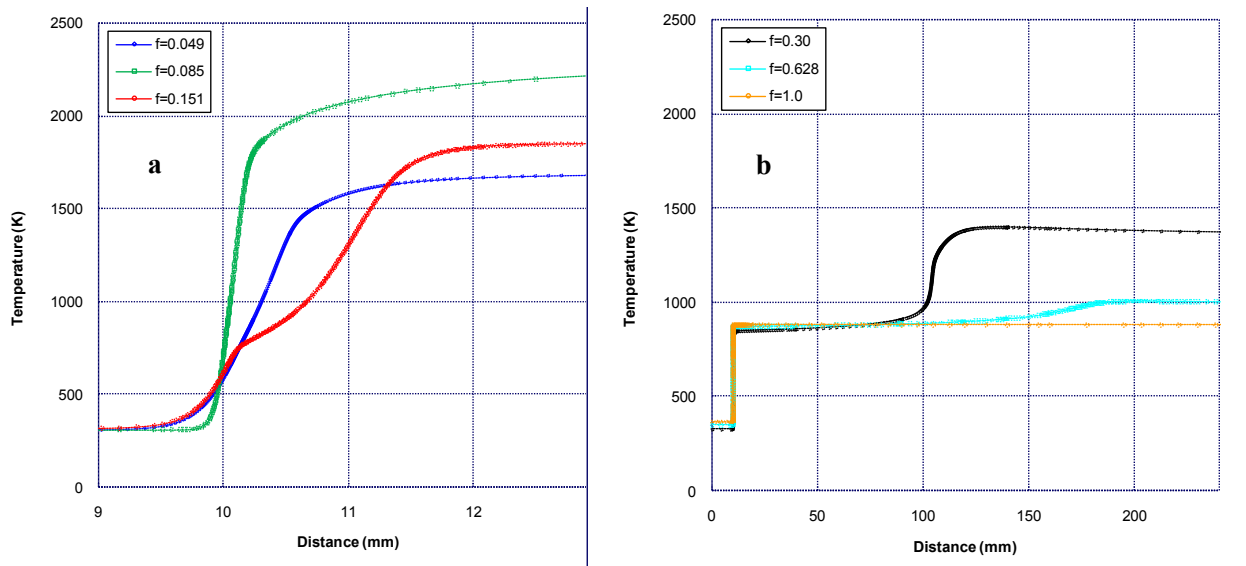


Abb. 12: Berechnete Temperaturverläufe für magere (a) und fette (b) DTBP/Luft-Flammen.

Die mageren Bedingungen ($\xi = 0.049$) zeigen ebenfalls eine einstufige Zündung, wobei die Wärmefreisetzung vergleichsweise niedrig bei 1600 K ist. Beide, die fetten und die mageren Brennstoff-Mischungen weisen relativ ähnliche adiabatische Temperaturen auf.

Unter mageren Bedingungen bewirkt die höhere Sauerstoffkonzentration die Zersetzung und die frühe Oxidation der Produkte, was die einstufige Zündung erklärt. Es kann geschlossen werden, dass die zweistufige Zündung von der Höhe der Wärmefreisetzung in Verbindung mit einem geringen Anteil an Sauerstoff abhängig ist. Aus Abb. 12 (b) ist ersichtlich, dass in brennstoffreichen Regionen, eine klar ausgeprägte zwei-Zündung stattfindet. Bei $\xi = 1.0$, 0.628 und 0.3, ist der Übergang zur Gleichgewichtstemperatur nach der zweiten Stufe der Zündung erreicht. Für den Mischungsbruch $\xi = 0.3$, startet die erste Zündung und führt zur Zersetzung von DTBP zu Aceton und Methyl-Radikalen, wobei bei 950 K ein Plateau erreicht wird. Dann weist die Kurve einen zweiten Sprung der Aceton-Zündung auf, gefolgt von der weiteren Verbrennung von Ethan und den üblichen Kettenverzweigungsreaktionen des H_2/O_2 Systems bei etwa 1400K. Wenn der Brennstoffanteil stufenweise erhöht wird, werden die zweistufigen Temperaturprofile zunehmend, wie aus Abb. 12 (b) für $\xi = 0.628$ zu erkennen ist, zusammenwachsen, um schließlich für eine reine DTBP Zersetzungsflamme bei $\xi = 1$ zu einer relativ niedrigen adiabaten Flammentemperatur bei 900 K zu führen.

4.3 Analyse der Wärmefreisetzung bei der Zersetzung/Verbrennung von DTBP

Um herauszufinden, welche Reaktionen zur Wärmefreisetzung beitragen, wurde die Wärmefreisetzung aus den einzelnen Reaktionen bei der Zersetzung / Verbrennung untersucht. Drei Mischungsbrüche wurden gewählt, $\xi = 0.56$, bei der die Flammengeschwindigkeit maximal im brennstoffreichen Bereich ist, und $\xi = 0.3$ sowie $\xi = 0.085$, was einer fetten Flamme bzw. stöchiometrischen Flamme entspricht. Die

Berechnungen zeigen die Ausbildung einer zweistufigen Zündung, wie in Abb. 13 dargestellt, wobei hier lediglich die erste Stufe der Zündung betrachtet wird.

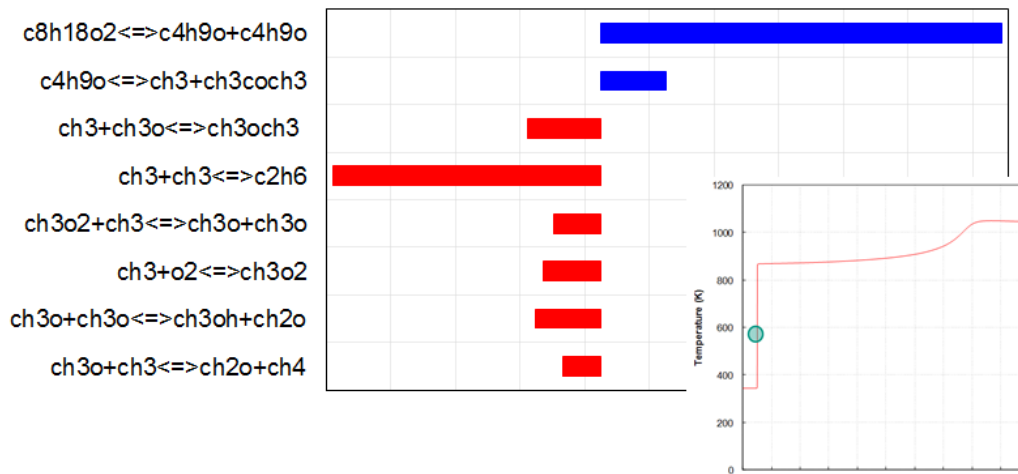


Abb. 13: Beiträge wichtiger Reaktionen, die zur Wärmefreisetzung ($kcal\ mol^{-1}\ cm^{-3}$) bei $\xi = 0.56$ beitragen (qualitativ, rot: Wärmefreisetzung, blau: Wärmeverbrauch).

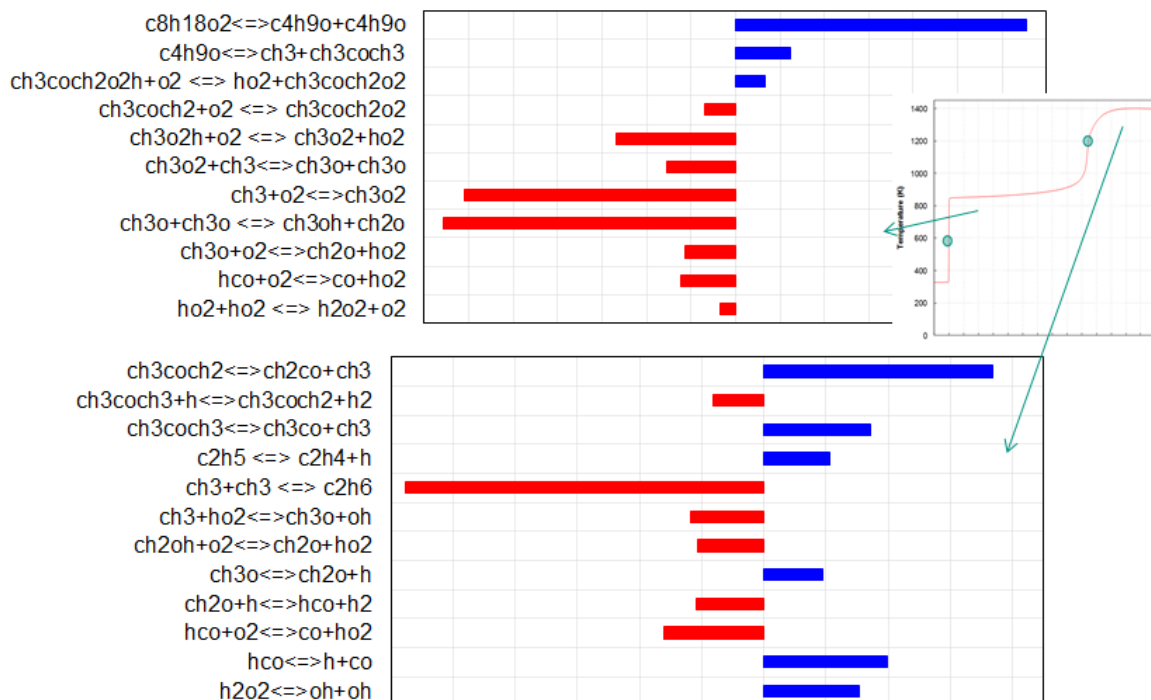


Abb. 14: Beiträge wichtiger Reaktionen, die zur Wärmefreisetzung ($kcal\ mol^{-1}\ cm^{-3}$) bei $\xi = 0.3$ beitragen (qualitativ, rot: Wärmefreisetzung, blau: Wärmeverbrauch).

Wie in Abb. 13 dargestellt, tragen alle Reaktionen zur Wärmefreisetzung bei, die die Methyl-Radikal-Bildung und -Oxidation beinhalten. Wenn man die Hauptreaktionen betrachtet, erscheint der endotherme Zerfall von DTBP zu C_4H_9O als eine der wichtigsten Reaktionen, wobei letztere Spezies weiter zu Aceton und Methyl zersetzt wird, wozu jedoch weniger Energie benötigt wird. Die Reaktion $CH_3 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_6$ ist die wichtigste, die bei dieser Gemischzusammensetzung zur Wärmefreisetzung beiträgt.

Für den Mischungsbruch $\xi = 0.3$, wurde eine deutlich sichtbare zweistufige Zündung berechnet, die im Temperaturverlauf der Abb. 14 dargestellt ist. Für beide Stufen wurde die Wärmefreisetzung untersucht und in Abb. 14 ebenfalls dargestellt. Ebenso wie bei dem Mischungsbruch $\xi = 0.56$ erscheint der endotherme Zerfall von DTBP zu C_4H_9O als eine der wichtigsten Reaktionen. Weiterhin wurden acht Reaktionen identifiziert, die auf signifikante Weise einen Beitrag zur Wärmefreisetzung liefern. Die wesentlichen Reaktionen, die zur Wärmefreisetzung beitragen, involvieren Methylradikale, die aus der Zersetzung der C_4H_9O gebildet werden. Die Rekombination des CH_3 Radikals mit dem vorhandenen Sauerstoff führt unter starker Wärmefreisetzung zur Bildung von Methyl –Peroxy CH_3OO . Die Reaktion, die aus zwei Methoxy Radikalen CH_3O zur Bildung von Methanol CH_3OH und Formaldehyd $CH_2=O$ führt, ist hier die am stärksten exotherme Reaktion.

In der zweiten Stufe ist die Rekombination von Methyl –Radikalen unter Bildung eines stabilen Ethans die dominante Reaktion, die eine relativ hohe Wärmefreisetzung aufweist. Ferner reagiert CH_3 mit HO_2 und bildet $CH_3O + OH$, wobei moderat Wärme freigesetzt wird. Eine Vielzahl von Reaktionen, die einen relevanten Einfluss auf die Wärmefreisetzung haben, sind Oxidation –Reaktionen, die mit dem verbleibenden Sauerstoff stattfinden. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass bei einem Mischungsbruch $\xi = 0.3$, kein Sauerstoff übrig bleibt, was bedeutet, dass der verfügbare Sauerstoff aus den Zersetzungs-Reaktionen des DTBPs gebildet wird.

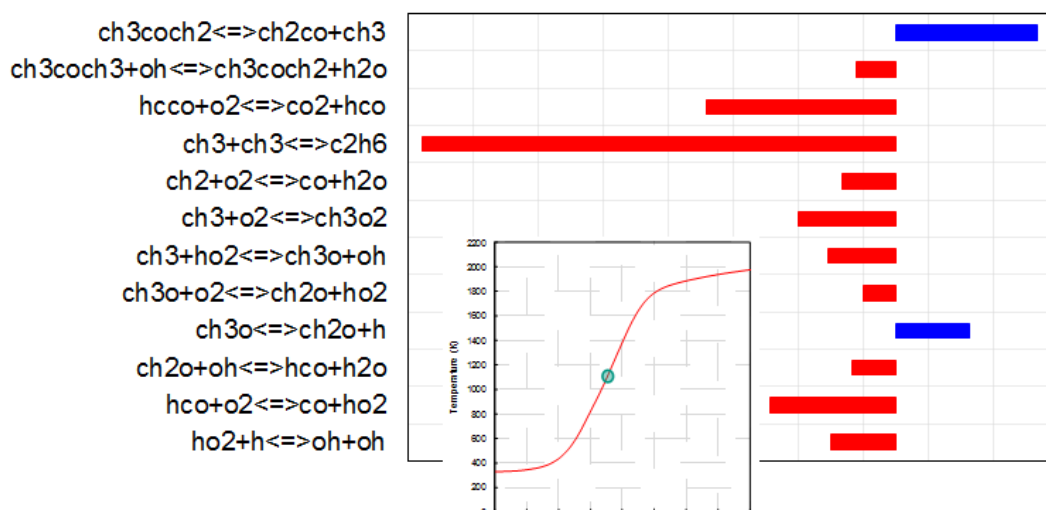


Abb. 15: Beiträge wichtiger Reaktionen, die zur Wärmefreisetzung ($kcal\ mol^{-1}\ cm^{-3}$) bei $\xi = 0.085$ beitragen (qualitativ, rot: Wärmefreisetzung, blau: Wärmeverbrauch).

Für den stöchiometrischen Fall ($\xi = 0.085$), siehe Abb. 15, ist die Rekombination der zwei Methyl –Radikale die zur Ethan-Bildung $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ führt, die wichtigste Reaktion für die Wärmefreisetzung, gefolgt von den zwei Oxidationsreaktionen $\text{HCCO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{HCO}$ und $\text{HCO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$. Unter den Reaktionen die zur Wärmefreisetzung beitragen, wurde die Bildung des Methyl-Peroxy-Radikals CH_3OO aus $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ erkannt. Wie bereits oben erwähnt, ist die Bildung eines energiereichen Peroxy Radikals exotherm.

4.4 Ergebnisse der Messungen an Labor- und Real-Flammen und Vergleich mit numerischen Simulationen

4.4.1 LES einer Einzelpoolflamme

Der betrachtete Fall wird durch die Zündung von flüssigem DTBP in einem einzelnen Behälter mit einem Durchmesser $D = 6$ cm gegeben. Die Flammenausbreitung führt zu einer auftriebsgetriebenen Poolflamme. Die Messung wurde von Schälike et al. durchgeführt [21]. Wie Abb. 16 zeigt, enthält das Rechengebiet einen Teil des Flüssigbehälters (Tiefe = 2 cm) und eine große zylindrische Domäne (Länge = $34 D$, Durchmesser = $20 D$) stromab des Behälters, wo die Mischung und Verbrennung von DTBP mit Luft stattfindet. Aufgrund der einfachen geometrischen Form des Rechengebiets und um bessere Genauigkeit zu erreichen, wird das Rechengitter block-strukturiert mit hexaedrischen Elementen aufgebaut. Das Gitter enthält insgesamt 2.3 Millionen Zellen und ist systematisch entlang der Wand und Scherschicht verfeinert. Die Massenumsatzrate von DTBP wird aus den Ergebnissen der Messung zu $0.1837 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ festgelegt und als Einlassrandbedingung benutzt. Die Verbrennung findet unter atmosphärischer Bedingung statt ($T_0 = 300 \text{ K}$, $p_0 = 1 \text{ atm}$).

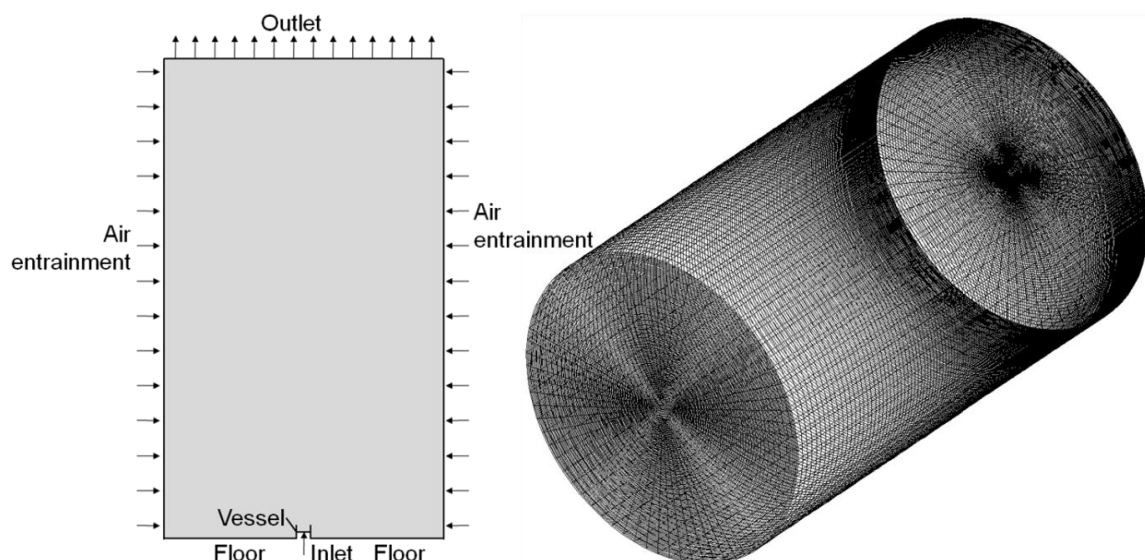


Abb. 16: Rechendomaine und Gitter für LES der Einzelpoolflamme.

Das frei verfügbare Programm OpenFoam wurde für die kompressible LES der DTBP Flamme eingesetzt. Das Programm löst die gefilterten Transportgleichungen für die Gesamtmasse, Impuls, Energie, und zusätzliche Kontrollvariablen, mit der FVM (finite volume method). Das in Abschnitt 3.3 vorgestellte Verbrennungsmodell wurde in den OpenFOAM Code [22] implementiert. Der durch die großen Dichtengradienten auf Grund der Verbrennung entstehende Auftrieb wird durch die Gravitationskraft in der Impulsgleichung berücksichtigt.

Abb. 17 zeigt Schnappschüsse der Geschwindigkeit in mittlerer Strömungsrichtung u , des Mischungsbruchs ξ , der Temperatur T und des Reaktionsfortschritts θ . Da die Poolflamme eine durch Mischungsprozesse dominierte Diffusionsflamme ist, korrelieren die Konturen der Temperatur und des Reaktionsfortschritts mit dem Mischungsfeld stark. Aufgrund der kleinen Reynoldszahl (Re) bilden sich große Ringwirbel in der Scherschicht zwischen dem Jet und der Umgebung, welche durch die Rezirkulationszone mit negativer u -Geschwindigkeit identifiziert werden können. Die Entstehung und Auflösung dieser kohärenten Strukturen gehört zu Instabilitäten der Strömung, die sich beim Übergang vom laminaren zum turbulenten Strömungsregime bilden.

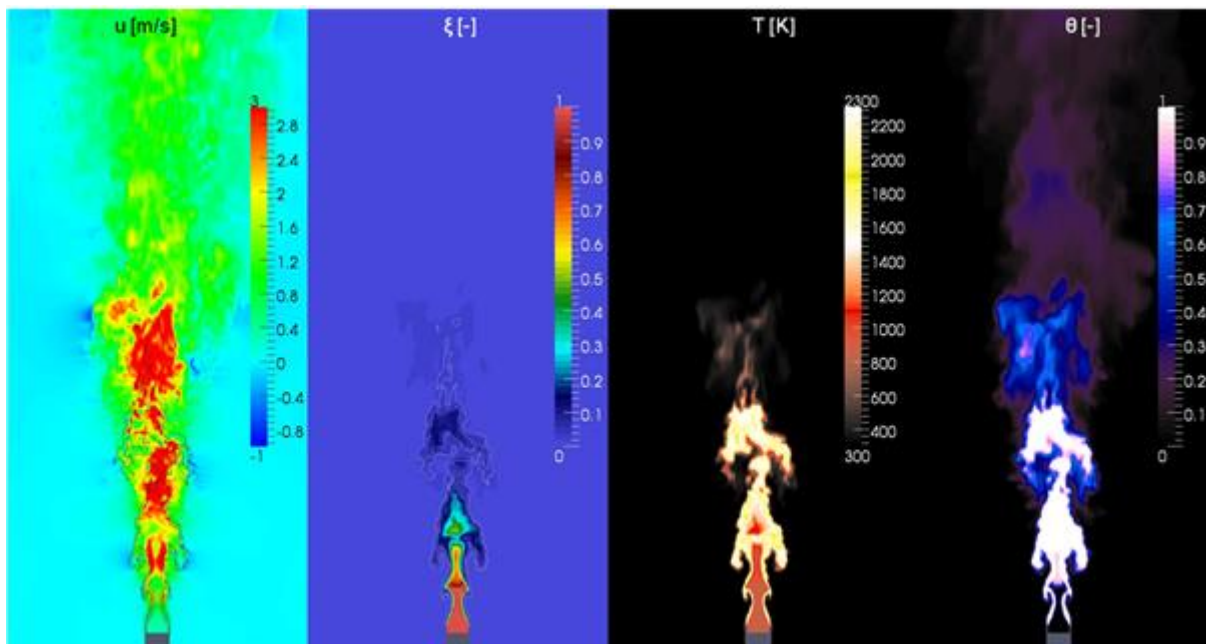


Abb. 17: DTBP Einzel-Poolflamme: Instantane Konturen der Geschwindigkeit, des Mischungsanteils, der Temperatur und der Fortschrittsvariablen.

Abb. 18 zeigt die momentanen, dreidimensionalen Stromlinien berechnet aus LES der DTBP Poolflamme, eingefärbt mit der jeweils dort vorliegenden Umsatzrate. Die Spuren der Stromlinien sind im allgemein nicht durch hoch turbulente Strömungsbewegung gekennzeichnet. Eine globale Einsaugung der Umgebungsluft in die Flamme, die auf die Entstehung der großen Ringwirbel zurückzuführen ist, ist deutlich zu erkennen.

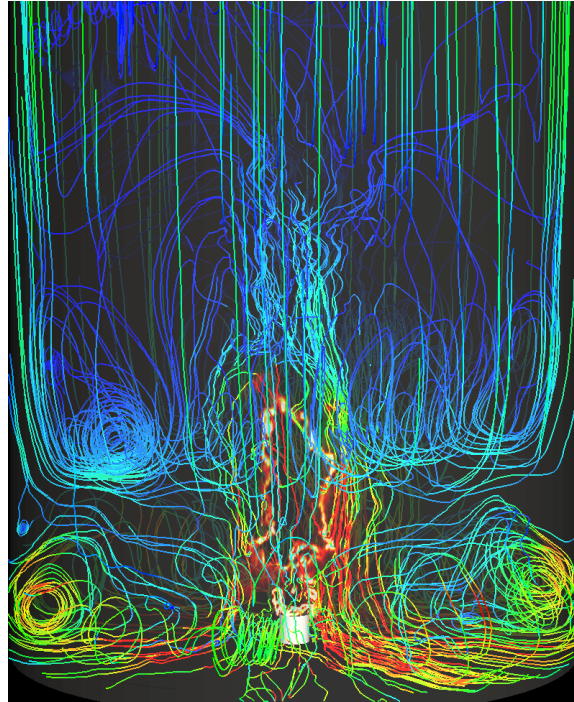


Abb. 18: Trajektorien des Strömungsfeldes der Einzel-Poolflamme.

Tab 1: Kritische relative Wechselwirkungsabstände $D/d)_{crit}$ zur Einteilung der Wechselwirkung von Feuern in drei Abstandsbereiche: Merging-Bereich mit $(D_{merg}/d)_{crit}$, Übergangsbereich-Bereich mit $(D_{tran}/d)_{crit}$ und Separiert-Bereich mit $(D_{sep}/d)_{crit}$, abhängig von der Anzahl N wechselwirkender KW- und Peroxid-Poolfeuer

N [-]	KW			Peroxid		
	D_{merg}/d [-]	D_{tran}/d [-]	D_{sep}/d [-]	D_{merg}/d [-]	D_{tran}/d [-]	D_{sep}/d [-]
2	0.17	0.33	> 0.33	0.5	1	> 1
3	0.25	0.42	> 0.42	0.66	2	> 2
5	0.33	0.67	> 0.67	0.83	2.33	> 2.33
9	0.5	1.33	> 1.33	0.83	2.67	> 2.67

4.4.2 Flammenverschmelzung von multiplen Pool-Flammen

Erreicht der relative Wechselwirkungsabstand D/d zwischen mindestens zwei Feuern einen bestimmten kritischen Wert $(D_{merg}/d)_{crit}$, wird eine Flammenneigung in Richtung des Zentrums der wechselwirkenden Feuer beobachtet. Es kommt zu einer Verschmelzung der einzelnen Flammensäulen, zu einer gemeinsamen längeren Flammensäule. Bei der Flammenverschmelzung lassen sich drei Bereiche definieren (s. Tab. 1). Diese relativen Abstands-

bereiche wurden experimentell im Labormaßstab durch Variation der Abstände zwischen den Pools gefunden. In den Feldversuchen zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Versuchen im Labormaßstab [7].

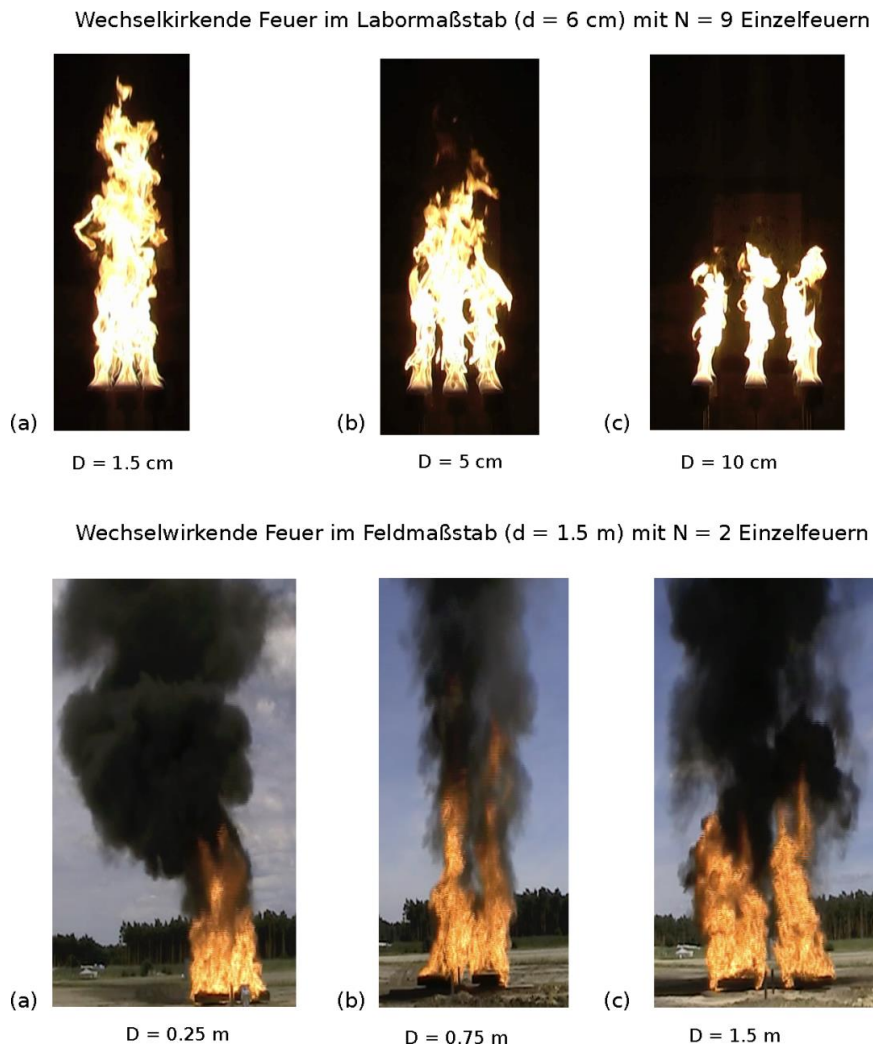
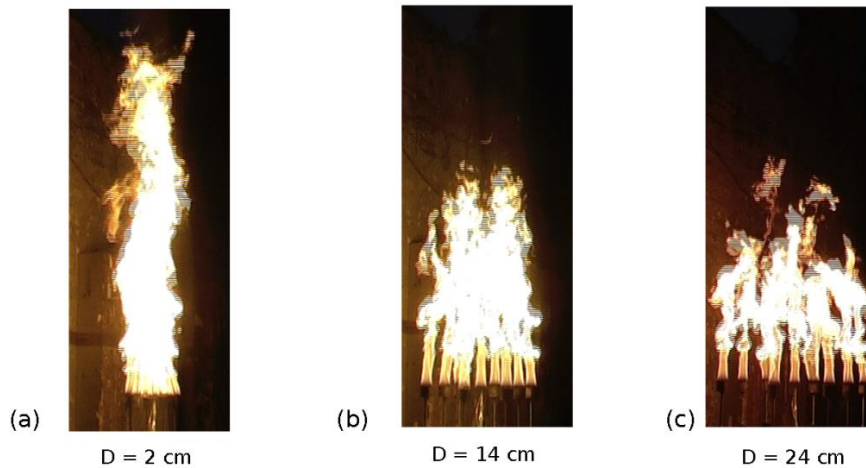


Abb. 18: *Flammenverschmelzung von wechselwirkenden KW-Poolfeuern im Labormaßstab und im Feldmaßstab mit den drei Abstandsbereichen: (a) Merging-Bereich ($0 < D_{\text{merg}}/d < 0.5$), (b) Übergangsbereich ($0.5 < D_{\text{tran}}/d < 1.33$), (c) Separierter Bereich ($1.33 < D_{\text{sep}}/d$). Die Flammen in den Feldversuchen sind jeweils formatfüllend aufgenommen, um eine möglichst genaue Auswertung der Flammenlängen zu gewährleisten.*

Im ersten Bereich (Merging-Bereich, kritischer relativer Abstand $(D_{\text{merg}}/d)_{\text{crit}}$) kommt es während der gesamten Brenndauer zu einer Verschmelzung der einzelnen Flammen zu einer gemeinsamen Flammensäule (s. Abb. 19(a) für KW-Brennstoffe und Abb. 20(a) für Peroxide). Im zweiten Bereich (Übergangsbereich-Bereich, kritischer Abstand $(D_{\text{tran}}/d)_{\text{crit}}$) verschmelzen nicht mehr alle Einzelammen über die gesamte Brenndauer miteinander (s. Abb. 19(b) für KW-Brennstoffe und Abb. 20(b) für Peroxide). Es wird beobachtet, dass im Übergangsbereich das Zeitintervall, in dem die Flammen miteinander verschmolzen sind, mit

zunehmendem D/d stetig abnimmt. Der relative kritische Abstand $(D_{\text{tran}}/d)_{\text{crit}}$ kann der Tab. 1 entnommen werden. Bemerkenswert ist, dass der Übergangsbereich der Peroxid-Feuer im Vergleich zu KW-Feuern erst bei größeren D/d beginnt und deutlich breiter ist. Im dritten Bereich (Separierter-Bereich, kritischer thermischer Abstand $(D_{\text{sep}}/d)_{\text{crit}}$) liegen die Flammen getrennt voneinander vor, so dass eine Verschmelzung während der gesamten Brenndauer nicht mehr stattfindet (s. Abb. 19(c) für KW-Brennstoffe und Abb. 20(c) für Peroxide).

Wechselwirkende Feuer im Labormaßstab ($d = 6 \text{ cm}$) mit $N = 9$ Einzelfeuern



Wechselwirkende Feuer im Feldmaßstab ($d = 1.5 \text{ m}$) mit $N = 2$ Einzelfeuern

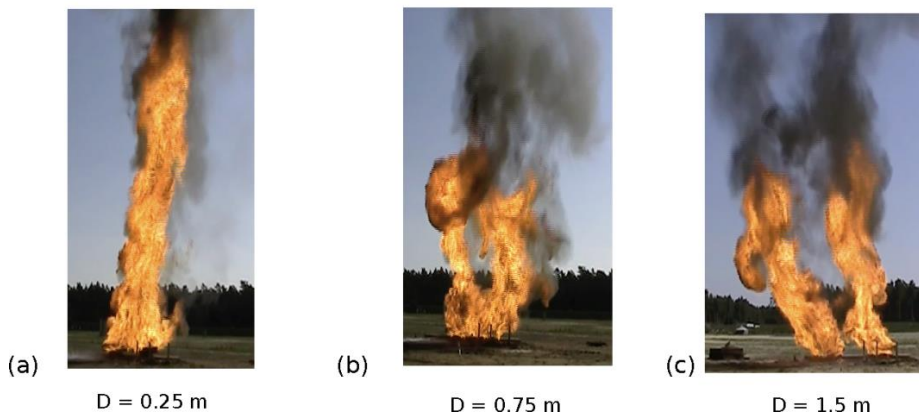


Abb. 20: *Flammenverschmelzung von wechselwirkenden DTBP-Poolfeuern im Labormaßstab und im Feldmaßstab mit den drei Abstandsbereichen: (a) Merging-Bereich ($0 < D_{\text{merg}}/d < 0.83$), (b) Übergangsbereich ($0.83 < D_{\text{tran}}/d < 2.67$), (c) Separierter Bereich ($2.67 < D_{\text{sep}}/d$) Die Flammen in den Feldversuchen sind jeweils formatfüllend aufgenommen, um eine möglichst genaue Auswertung der Flammenlängen zu gewährleisten.*

4.4.3 LES von multiplen Pool-Flammen

Um die Wechselwirkung von in Arrays angeordneten Einzelpoolflammen zu untersuchen, wurde die LES Methode im Folgenden für Multi-Poolflammen mit DTBP als Brennstoff verwendet, welche sich diagonal gegenüber dem mittleren Behälter mit einem vorgegebenen,

veränderlichen Abstand d befinden. In Abhängigkeit vom Poolabstand wurden für die LES Rechnung der Mehrfachflammen unterschiedliche Rechengitter mit um die 10 Millionen Zellen benutzt. Abb. 21 zeigt die berechneten instantanen Isoflächen der Umsatzrate für zwei unterschiedlich Poolabstände ($d = 15 \text{ cm}$ und $d = 2 \text{ cm}$), welche die Form der 3D Reaktionszone bzw. der Flammenoberfläche darstellen. Die Flammen aus dem einzelnen Pool brennen unabhängig, wenn die Einzelbrenner mit einem Abstand von 15 cm voneinander entfernt sind (links). Wenn der Abstand zwischen den Einzelbrennern bei 2 cm liegt, verschmelzen die individuellen Poolflammen stromab. Dies führt zu einem verstärkten Umsatz vom Brennstoff und schnellerer Verbrennung, was aus Sicherheitsgrund beim Auslegen von Speichereinheiten vermieden werden soll.

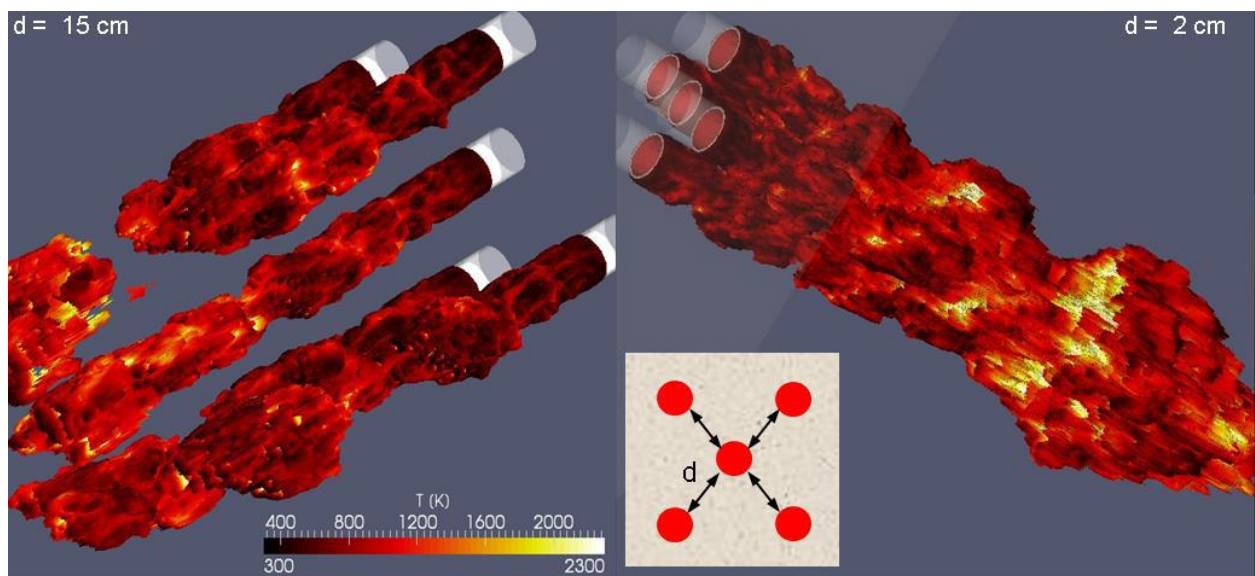


Abb. 21: LES von multiplen Pool-Flammen aus DTBT.

Abb. 22 zeigt ein Vergleichsbild der Flammenverschmelzung von wechselwirkenden Poolflammen zwischen Experimenten in Realmaßstab und den LES Rechnungen. Die drei wesentlichen Bereiche für die Wechselwirkung der Poolflammen, der Merging Bereich, der Übergangsbereich und der getrennte Bereich können durch die LES Modellierung gut wiedergegeben werden.

4.4.4 CFD-Simulation wechselwirkender Poolfeuer

Die in diesem Abschnitt dargestellten CFD-Simulationen wurden mit dem Programmpaket ANSYS-CFX durchgeführt, wobei das in diesem Programmpaket implementierte Flamlet-Modell unter Verwendung der in diesem Forschungsvorhaben entwickelten detaillierten Mechanismen eingesetzt wurde .

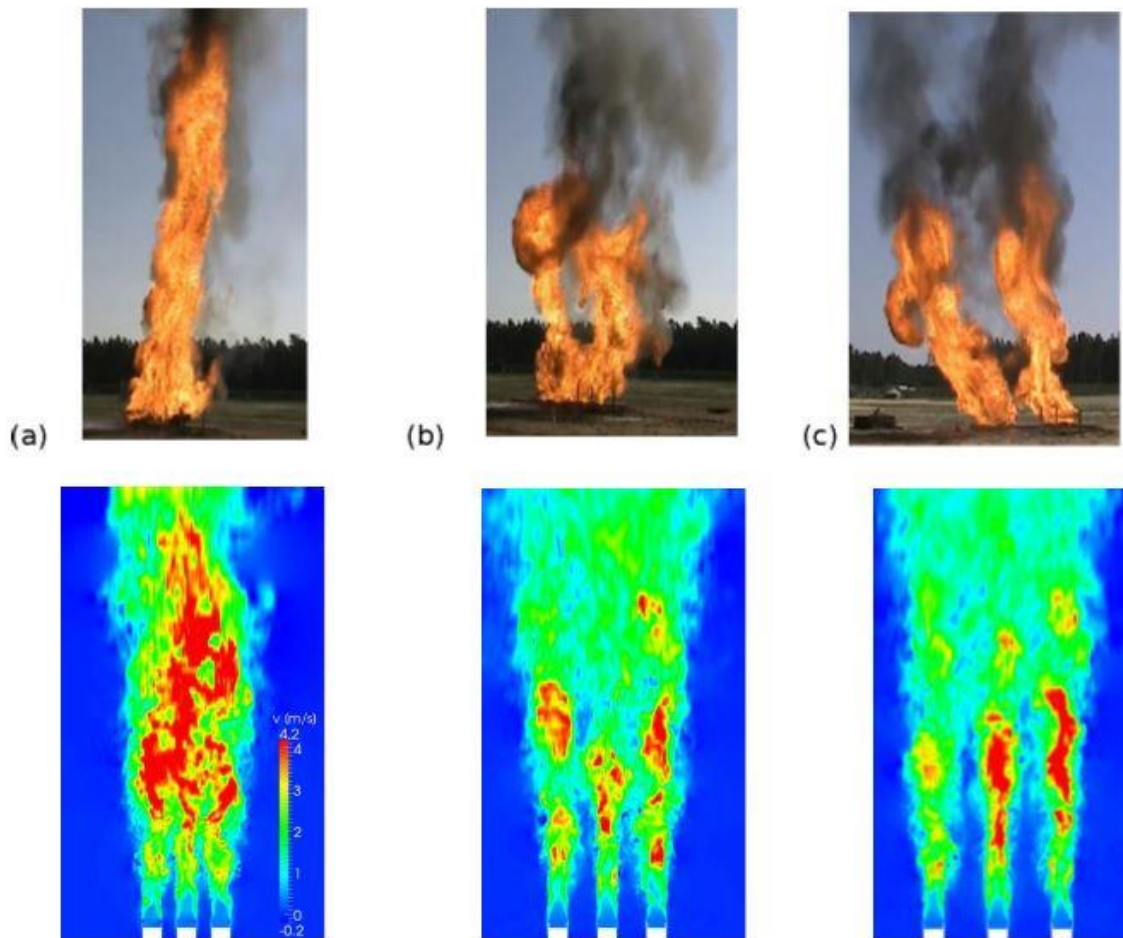


Abb. 22: *Flammenverschmelzung wechselwirkender Peroxid-Poolfeuer im Realmaßstab und aus der LES von multiplen Peroxid-Feuern, (a) Merging-Bereich, (b) Übergangsbereich, (c) getrennter Bereich. Unten dargestellt sind die Strömungsgeschwindigkeiten in axialer Richtung.*

4.4.4.1 Flammentemperaturen von KW-Poolfeuern

Das CFD-vorhergesagte, zeitlich-gemittelte Temperaturfeld eines wechselwirkenden n-Heptan-Poolfeuers $d = 6$ cm, $N = 5$, $D/d = 0.33$ ist in Abb. 23 dargestellt [7].

Es zeigt sich jeweils über den äußeren Pools ein lokales Temperaturmaximum bei $x \approx 3$ cm mit Temperaturen von $T \approx 1600$ K. Das absolute Temperaturmaximum befindet sich über dem mittleren Pool in einer Höhe von $x \approx 7.5$ cm mit einer Temperatur von $T \approx 1950$ K. Ein Vergleich der experimentellen Flammentemperaturen mit der CFD-Simulation für ein wechselwirkendes n-Heptan Poolfeuer mit $d = 6$ cm, $N = 5$, $D/d = 0.33$ sind in Abb. 24 dargestellt [7,23]. Es zeigt sich, dass die Lagen der absoluten Maxima der Temperaturverläufe richtig wiedergegeben werden. Die Maximalwerte der CFD-Simulation liegen über denen der experimentellen Flammentemperaturen. Dies ist durch die Trägheit der Thermoelemente (Durchmesser der Thermoperle) bedingt, die zu einer niedrigeren Flammentemperatur führt. Insbesondere in der weniger heißen Plume-Zone ($x > 0.1$ m) stimmen die vorhergesagten Temperaturen gut mit den Messungen überein.

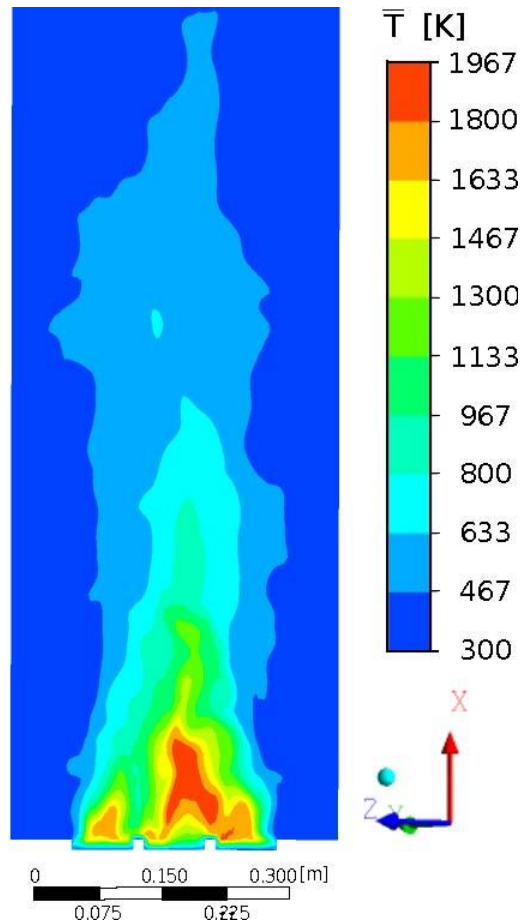


Abb. 23: *CFD-vorhergesagtes, zeitlich-gemitteltes Temperaturfeld $T(x,r)$ eines n -Heptan-Poolfeuers $d = 6$ cm, $N = 5$, $D/d = 0.33$ (Merging-Bereich).*

4.4.4.2 Massenanteile O_2 , CH_3 , OH von wechselwirkenden KW-Poolfeuern

Die zeitlich-gemittelten Massenanteile $\bar{\gamma}_{O_2}$ an Sauerstoff O_2 eines wechselwirkenden n -Heptan-Poolfeuers $d = 6$ cm, $N = 5$, $D/d = 0.33$ sind in Abb. 25 dargestellt [6].

Die zeitlich-gemittelten Massenanteile O_2 -Molekülen der äußeren Flammen zeigen auf der Flammenachse bis in eine Höhe von $x = 3.5$ cm mit $O_2 = 0$ einen Sauerstoffmangel. Der Sauerstoffmangel mit $O_2 = 0$ reicht in der mittleren Flamme bis in eine Höhe von $x = 11$ cm. Zwischen den Pools sind Zonen mit erhöhtem O_2 zu erkennen, wobei Werte bis zu $\bar{\gamma}_{O_2} \leq 0.2$ erreicht werden. Es kann somit gezeigt werden, dass sich im Vergleich zum Einzelfeuer höhere Sauerstoffmassenanteile an Stellen befinden, an denen ansonsten Sauerstoffmangel herrschen würde. Dieser erhöhte Sauerstoffanteil hat einen Einfluss auf die Art der sich bildenden Spezies, die am Abbau der KW-Ketten beteiligt sind.

Die zeitlich-gemittelten Massenanteile $\bar{\gamma}_{CH_3}$ an CH_3 -Radikalen eines wechselwirkenden n -Heptan-Poolfeuers $d = 6$ cm, $N = 5$, $D/d = 0.33$ (Merging Bereich) sind in Abb. 26 dargestellt [6]. Auf der Flammenachse der äußeren Pools zeigen sich geringe CH_3 Konzentrationen mit den Werten $\bar{\gamma}_{CH_3} < 1.5 \cdot 10^{-3}$ über dem mittleren Pool steigt die Massenfraktion CH_3 auf der Flammenachse an und erreicht bei $x = 2.5$ cm ein lokales Maximum mit $\bar{\gamma}_{CH_3} < 2 \cdot 10^{-3}$. Es

kann festgestellt werden, dass CH_3 als Crack-Produkt, eine Hauptspezies beim Brennstoffabbau im unteren Bereich der Flamme darstellt, insbesondere in Regionen mit Sauerstoffmangel.

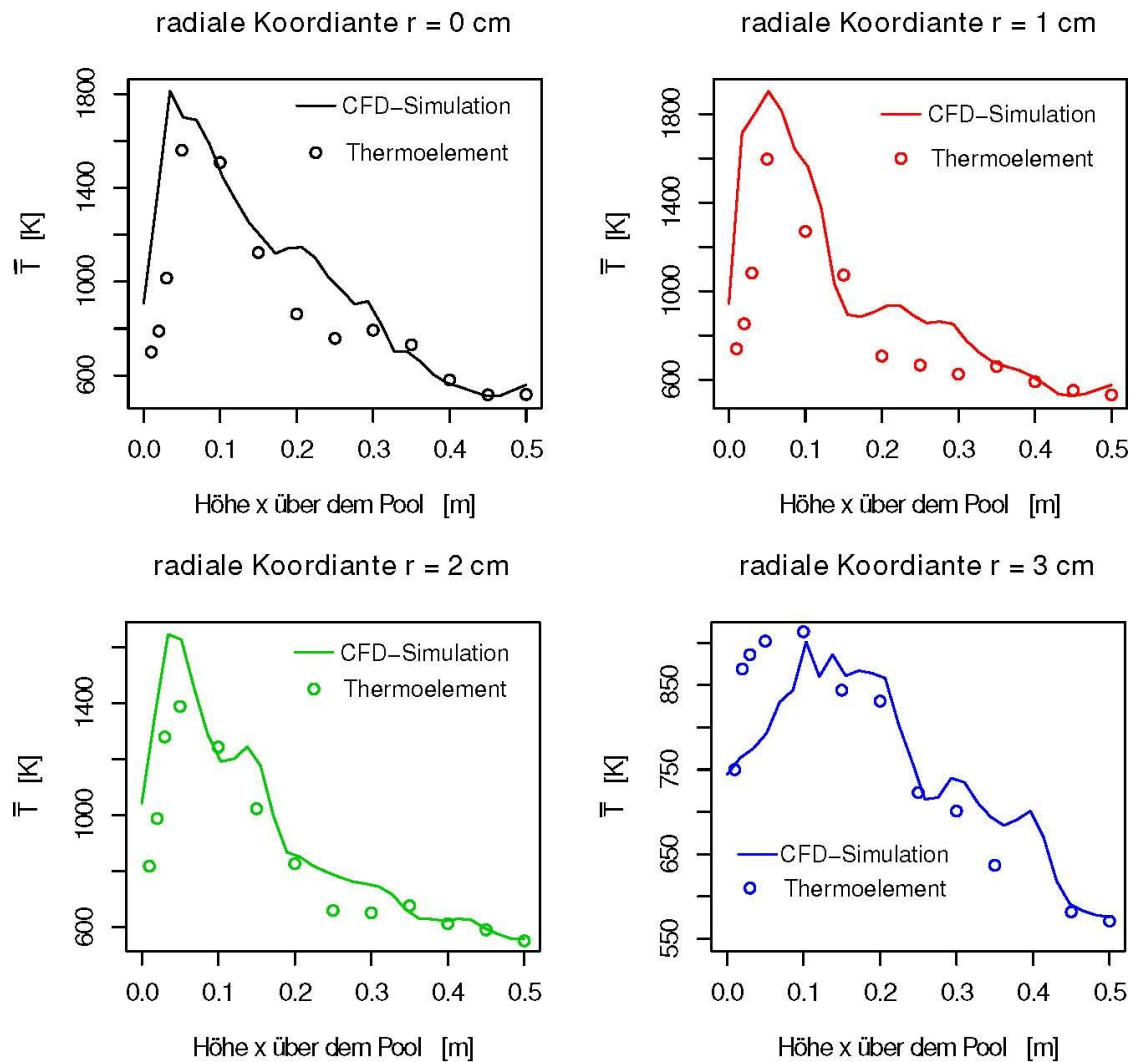


Abb. 24: Zeitlich-gemittelte Temperaturprofile eines wechselwirkenden *n*-Heptan-Poolfeuers $d = 6$ cm, $N = 5$, $D/d = 0.33$ (Merging-Bereich).

Die zeitlich-gemittelten Massenanteile an OH-Radikalen $\bar{\gamma}_{OH}$ eines wechselwirkenden *n*-Heptan-Poolfeuers $d = 6$ cm, $N = 5$, $D/d = 0.33$ sind in Abb. 27 dargestellt [7]. Durch das im Vergleich zur Einzelflamme relativ großen $\bar{\gamma}_{O_2}$ ist die Bildung von OH-Radikalen, die die Reaktionszone anzeigen, bevorzugt möglich. Dabei steigt $\bar{\gamma}_{OH}$ über den äußeren Pools stark an und erreicht mit $\bar{\gamma}_{OH} = 1.1 \cdot 10^{-3}$ ein Maximum bei $x = 2.5$ cm. In der mittleren Flamme kommt es erst durch den bei $x = 4$ cm eindringenden Sauerstoff zur Bildung von OH-Radikalen. Für $x > 4$ cm steigt $\bar{\gamma}_{OH}$ an und erreicht bei $x = 7.5$ cm mit $\bar{\gamma}_{OH} = 9 \cdot 10^{-4}$ ein lokales Maximum. Durch den zwischen den Pools eindringenden Sauerstoff ist an diesen Stellen die Bildung von OH-Radikalen möglich, welches ein wechselwirkendes Feuer von einem Einzelfeuer mit gleicher Brennstoffoberfläche unterscheidet. Zwischen den Pools sind Massenanteile von $\text{OH} = \bar{\gamma}_{OH} = 6 \cdot 10^{-4}$ möglich. Dies führt zu einem stärkeren Abbau des

Brennstoffes und somit zu einer zusätzlichen Wärmefreisetzung, die zu einem Temperaturanstieg und einen damit verbundenen Anstieg der SEP und einer Verkleinerung der Flammenlänge führt.

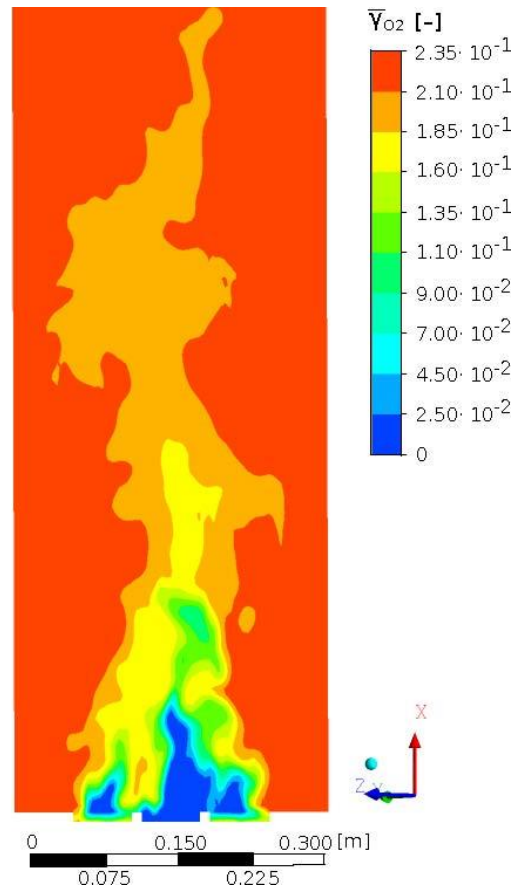


Abb. 25: Zeitlich-gemittelte Massenanteile $\bar{\gamma}_{O_2}(x, y)$ an eines n-Heptan- Poolfeuers $d = 6$ cm, $N = 5$, $D/d = 0.33$ (Merging-Bereich).

4.4.5 Massenabbrandraten wechselwirkender Poolfeuer

4.4.5.1 Modellierung der Massenabbrandraten

Die Wärmerückströme in KW- und DTPB-Poolfeuern infolge Wärmeleitung $\dot{Q}_{ba,\lambda}$, Wärmeübergang $\dot{Q}_{ba,\alpha}$, und Wärmestrahlung $\dot{Q}_{ba,rad}$ wurden berechnet [24,25]. Im Fall von Peroxid-Poolfeuern wird die Energiebilanz (Energie-Rückkopplungsmechanismus) an der Phasengrenzfläche um einen zusätzlichen Wärmestrom \dot{Q}_d , infolge einer Zersetzungsreaktion in der Flüssigkeit, erweitert. Der zusätzliche Wärmestrom \dot{Q}_d wird mit der Annahme einer exothermen Flüssigphasenreaktion in einer dünnen Schicht, die als idealer, isothermer, kontinuierlicher Rührkesselreaktor modelliert wird, berechnet. Es zeigt sich, dass für DTBP-Einzelpoolfeuer ($d = 6$ cm, $d = 3$ m) die Wärmeströme $\dot{Q}_{ba,rad}$ sowie \dot{Q}_d dominieren. Dagegen dominieren in einem n-Heptan-Einzelpoolfeuer ($d = 6$ cm) die Wärmeströme $\dot{Q}_{ba,\lambda}$ sowie $\dot{Q}_{ba,rad}$, während in einem n-Heptan-Einzelpoolfeuer ($d = 3$ m) der Wärmestrom

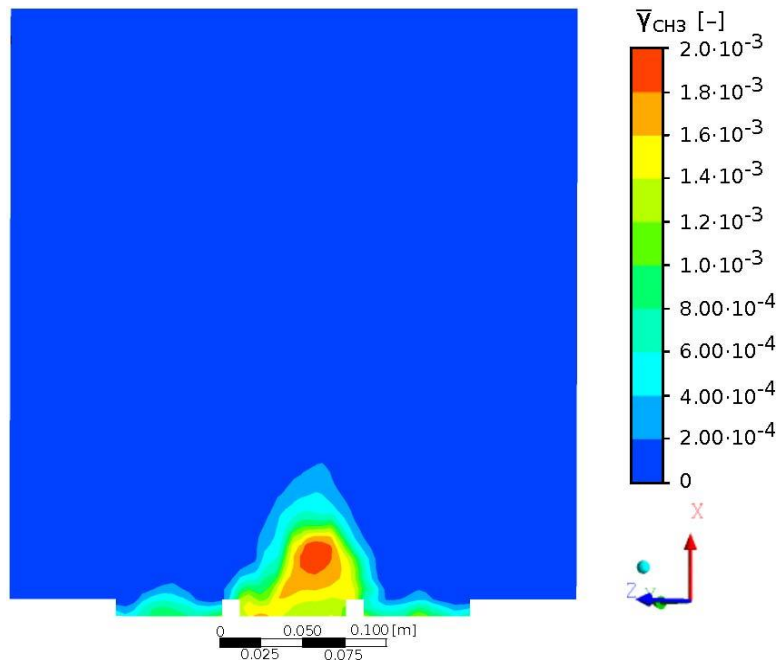


Abb. 26: Zeitlich-gemittelte Massenanteile $\bar{\gamma}_{\text{CH}_3}(x, y)$ an CH_3 -Radikalen eines n -Heptan-Poolfeuers $d = 6 \text{ cm}$, $N = 5$, $D/d = 0.33$ (Merging Bereich).

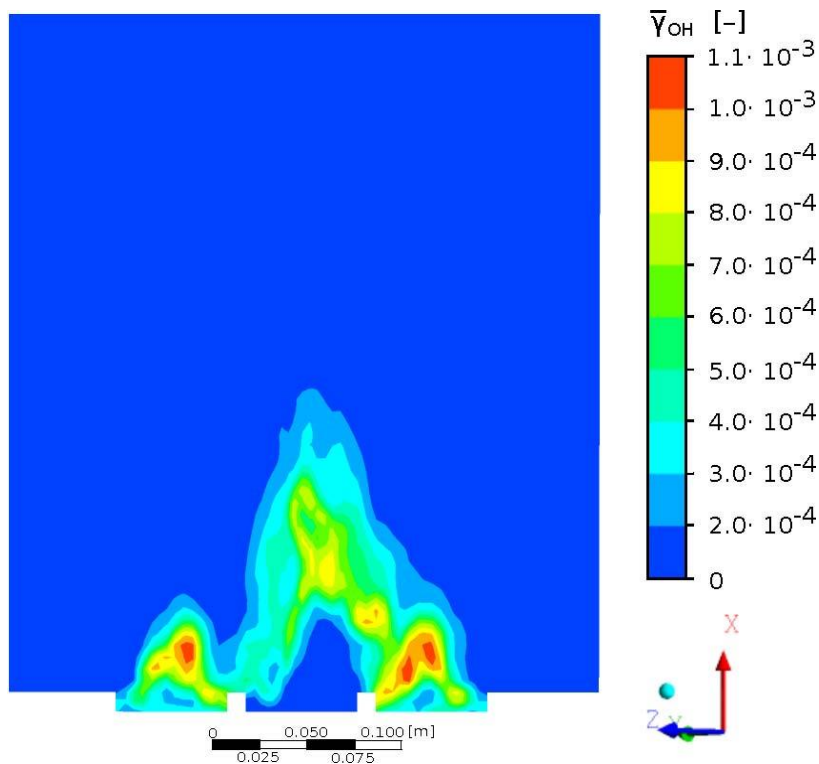


Abb. 27: Zeitlich-gemittelte Massenanteile $\bar{\gamma}_{\text{OH}}(x, y)$ an OH -Radikalen eines wechselwirkenden-Heptan-Poolfeuers $d = 6 \text{ cm}$, $N = 5$, $D/d = 0.33$ (Merging-Bereich).

$\dot{Q}_{ba,rad}$ dominiert. Außerdem gelten für die Wärmeströme die Verhältnisse $\dot{Q}_{ba,rad,DTBP} / \dot{Q}_{ba,rad,KW} \approx 12.4$ bei $d = 6$ cm sowie ≈ 2 bei $d = 3$ m .

Die Massenabbrandraten \dot{m}_f'' von Peroxid-Einzelpoolfeuern sind aufgrund des zusätzlichen Wärmestromes \dot{Q}_d bis zu einem Faktor 6 größer und wenig vom Pooldurchmesser abhängig [26]. Auf der Basis von Energiebilanzen wird eine neue Modellvorstellung zur Beschreibung der Massenabbrandraten von KW- und Peroxid- Poolfeuern mit physikalischen Einussgrößen entwickelt. Die mit dem neuen Modell vorhergesagten Massenabbrandraten zeigen sowohl für KW- als auch für Peroxid-Poolfeuer eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

4.4.5.2 Massenabbrandraten von KW-Poolfeuern

Die gemessenen Massenabbrandraten \dot{m}_f'' wechselwirkender KW-Poolfeuer können der Abb. 28 entnommen werden [6]. Bei einem Abstand von $D/d = 0$ ist jeweils ein Referenzfeuer mit einem Radius d_{eq} entsprechend der gleichen Brennstoffoberfläche wie das wechselwirkende Feuer aufgetragen. Wechselwirkende n-Heptan-Poolfeuer mit $d = 6$ cm und $N = 2$ zeigen mit größer werdendem D/d ansteigende \dot{m}_f'' mit einem Maximum bei $D/d = 0.25$. Das Verhältnis $\dot{m}_{f,max}'' / \dot{m}_{f,eq}'' = 1.9$ zeigt eine ungefähre Verdopplung der Massenabbrandrate an. Nach dem Maximum fällt $\dot{m}_f''(D/d)$ ab, bis sich bei $D/d = 0.67$ ein konstanter Wert in der Größenordnung von $\dot{m}_{f,eq}''$ einstellt. Es zeigt sich, dass das Verhältnis $\dot{m}_{f,max}'' / \dot{m}_{f,s}'' = 2.2$ eines Einzelfeuers mit dem Durchmesser d_s nur unwesentlich größer als $\dot{m}_{f,max}'' / \dot{m}_{f,eq}'' = 1.9$ ist. Im Feldversuch mit $d = 1.5$ m und $N = 2$ ist ebenfalls ein Maximum zu beobachten, welches bei $D/d = 0.17$ zu erkennen ist. Die im Vergleich geringe Verschiebung des Maximums in den Feldversuchen ist nicht repräsentativ, da aufgrund der geringen Anzahl an Versuchen, eine genaue Bestimmung der Lage des Maximums, nicht möglich war. Es kann daher von einer relativen Übereinstimmung der Lage der beiden Maxima für $N = 2$ ausgegangen werden. Die Zunahme der Massenabbrandrate $\dot{m}_{f,max}'' / \dot{m}_{f,eq}'' = 1.2$ ist niedriger als im Labormaßstab zu beobachten. Eine Begründung hierfür ist die mit zunehmendem Pooldurchmesser steigende optische Dichte und die damit verbundene niedrigere Transmission in der Flamme sowie den mit größerem d einsetzenden Blockage-Effekt für die thermische Strahlung der benachbarten Poolfeuer. Es ist daher davon auszugehen, dass der Einfluss zusätzlicher Wärmestrahlung auf \dot{m}_f'' mit zunehmendem Pooldurchmesser abnimmt.

Bei einem wechselwirkenden n-Heptan-Poolfeuer mit $d = 6$ cm und $N = 3$ zeigt sich ebenfalls ein ansteigendes \dot{m}_f'' mit einem Maximum bei $D/d = 0.25$. Die maximale Zunahme der Massenabbrandrate ist mit $\dot{m}_{f,max}'' / \dot{m}_{f,eq}'' = 1.7$ in der gleichen Größenordnung wie bei einem wechselwirkendem Feuer mit $d = 6$ cm und $N = 2$. Ebenso ist der Unterschied zwischen dem mittleren und den äußeren Pools mit dem Verhältnis $\dot{m}_{f,1}'' / \dot{m}_{f,2}'' = 1.1$ der Massenabbrandraten an den Positionen 1 und 2, sehr gering. Es zeigt sich somit, dass für KW-Poolfeuer eine Erhöhung von $N = 2$ auf $N = 3$ einen sehr geringen Einfluss auf \dot{m}_f'' hat.

Eine größere Zunahme von \dot{m}''_f wird für $N = 5$ und $N = 9$ beobachtet. Für $N = 5$ ist eine maximale Zunahme der Massenabbrandrate mit $\dot{m}''_{f,max} / \dot{m}''_{f,eq} = 2.5$ erkennbar. Im Falle von $N = 9$ beträgt die Zunahme $\dot{m}''_{f,max} / \dot{m}''_{f,eq} = 5.9$. Es zeigt sich somit eine starke Erhöhung von \dot{m}''_f mit zunehmenden N . Ebenso erhöht sich das Verhältnis der Massenabbrandraten des inneren im Vergleich zu den äußeren Pools mit den Verhältnisse, $\dot{m}''_{f,1} / \dot{m}''_{f,2} = 1.3$ für $N = 5$ und $\dot{m}''_{f,1} / \dot{m}''_{f,3} = 1.5$ für $N = 9$. Es ist zudem erwähnenswert, dass in einem wechselwirkendem Poolfeuer mit $N = 9$ die beiden äußeren Positionen $\dot{m}''_{f,3} / \dot{m}''_{f,2} = 1.1$ in ihrem Abbrandverhalten annähernd gleich sind. Ebenso verschieben sich die Maxima zu größeren D/d , wobei für $N = 5$ ein Wert von $D/d = 0.33$ und für $N = 9$ ein Wert von $D/d = 0.5$ erreicht wird. Auffällig ist, dass die Maxima der Massenabbrandraten mit den kritischen Abständen D_{merg}/d der Merging-Bereiche zusammenfallen. Es kommt somit in einem wechselwirkenden Feuer durch die Flammenverschmelzung auch zu einer Verbreiterung des Flammenbodens, insbesondere über dem mittleren Pool.

Tab. 2: Flammenbodenhöhen H_{Fb} , Flammenbodenflächen A_{Fb} und Einstrahlzahlen $\varphi_{F,f}$ für Heptan-Poolfeuer $N = 5$, $d = 6$ cm abhängig vom relativen Abstand D/d .

N = 5				
D/d [-]	r ₁ [cm]	A _{Fb} [cm ²]	$\varphi_{F,f}$ [-]	A _{Fb} $\varphi_{F,f}$ [cm ²]
0.08	6.5	133	0.029	3.86
0.17	7	154	0.032	4.93
0.25	7.5	177	0.032	5.66
0.33	8	201	0.036	7.24

Die Verschiebung der Maxima der Massenabbrandraten zu größeren relativen Abständen D/d geht daher mit einer Durchmesserergrößerung des Flammenbodens und folglich einer Vergrößerung der Flammenbodenflächen A_{Fb} einher. Unter Annahme eines Flammenbodendurchmessers von $d_{Fb} = 2(d + D)$ für $N = 5$ ergeben sich die in Tab. 2 angegebenen Einstrahlzahlen $\varphi_{F,f}$ sowie Flammenbodenflächen A_{Fb} . Wird nun für $N = 5$ das Verhältnis $A_{Fb}(D/d = 0.33) \varphi_{F,f}(D/d = 0.33) / A_{Fb}(D/d = 0.08) \varphi_{F,f}(D/d = 0.08) = 1.9$ mit den Verhältnissen der Massenabbrandraten $\dot{m}''_{f,1}(D/d = 0.33) / \dot{m}''_{f,1}(D/d = 0.08) = 1.9$ verglichen, zeigt sich, dass die Massenabbrandraten als Funktion von D/d im Merging-Bereich stark durch die Flammgeometrie bestimmt werden. Eine weitere Vergrößerung von D/d in den Übergangs-Bereich bewirkt, dass der Durchmesser des Flammenbodens mit zunehmendem D/d abnimmt. Hierdurch ist auch die Abnahme von \dot{m}''_f im Übergangs-Bereich zu erklären. Im Getrennten-Bereich stellen sich mit zunehmendem D/d Verhältnisse ein, die einem Einzelfeuer ähnlich sind.

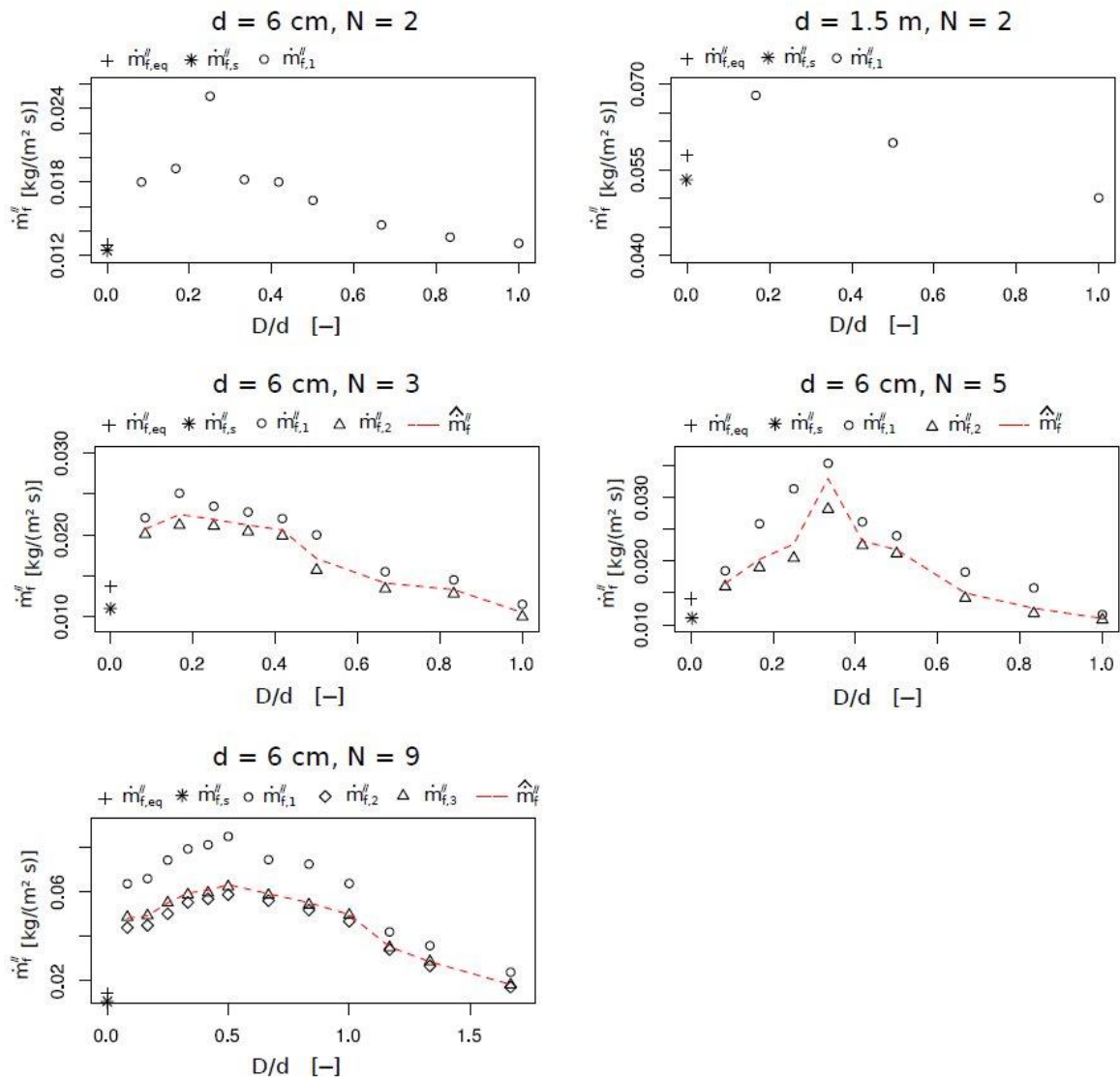


Abb. 28: Gemessene zeitlich-gemittelte Massenabbrandraten \dot{m}_f'' abhängig von der Anzahl N der Pools.

4.4.5.3 Massenabbrandraten von DTBP-Poolfeuern

Die Massenabbrandraten \dot{m}_f'' wechselwirkender DTBP-Poolfeuer können der Abb.29 entnommen werden [7]. Bei einem Abstand von $D/d = 0$ ist jeweils ein Referenzfeuer mit einem Radius d_{eq} entsprechend der gleichen Brennstoffoberfläche wie das wechselwirkende Feuer aufgetragen. Für ein wechselwirkendes DTBP-Poolfeuer $d = 6 \text{ cm}$, $N = 2$ steigen die Massenabbrandraten \dot{m}_f'' mit zunehmendem relativen Abstand D/d zwischen den Pools an, wobei ein Maximum bei $D/d = 0.5$ beobachtet wird. Das Maximum ist im Vergleich zu einem Heptan-Poolfeuer zu größeren relativen Abständen verschoben. Diese Verschiebung ist durch den breiteren Merging-Bereich und die dadurch entstehenden größeren Querschnittsflächen des Flammenbodens zu erklären.

Das Verhältnis der Massenabbrandrate ist im Falle des DTBPs $\dot{m}''_{f,max} / \dot{m}''_{f,eq} = 1.12$ und somit deutlich geringer, als das der Heptan-Flamme. Durch die relative Unabhängigkeit der Massenabbrandraten vom Pooldurchmesser ändert sich das Verhältnis $\dot{m}''_{f,max} / \dot{m}''_{f,s} = 1:12$ nicht. Die Feldversuche mit $N = 2$ und $d = 1.5$ m zeigen bei $D/d = 0.2$ ein Verhältnis der Massenabbrandrate von $\dot{m}''_{f,max} / \dot{m}''_{f,s} = 1.06$. Eine Begründung hierfür ist die mit zunehmendem Pooldurchmesser steigende optische Dichte und die damit verbundene niedrigere Transmission in der Flamme sowie den mit größerem d einsetzenden Blockage-Effekt für die thermische Strahlung der benachbarten Poolfeuer. Es ist daher davon auszugehen, dass der Einfluss zusätzlicher Wärmestrahlung auf \dot{m}''_f mit zunehmendem Pooldurchmesser abnimmt.

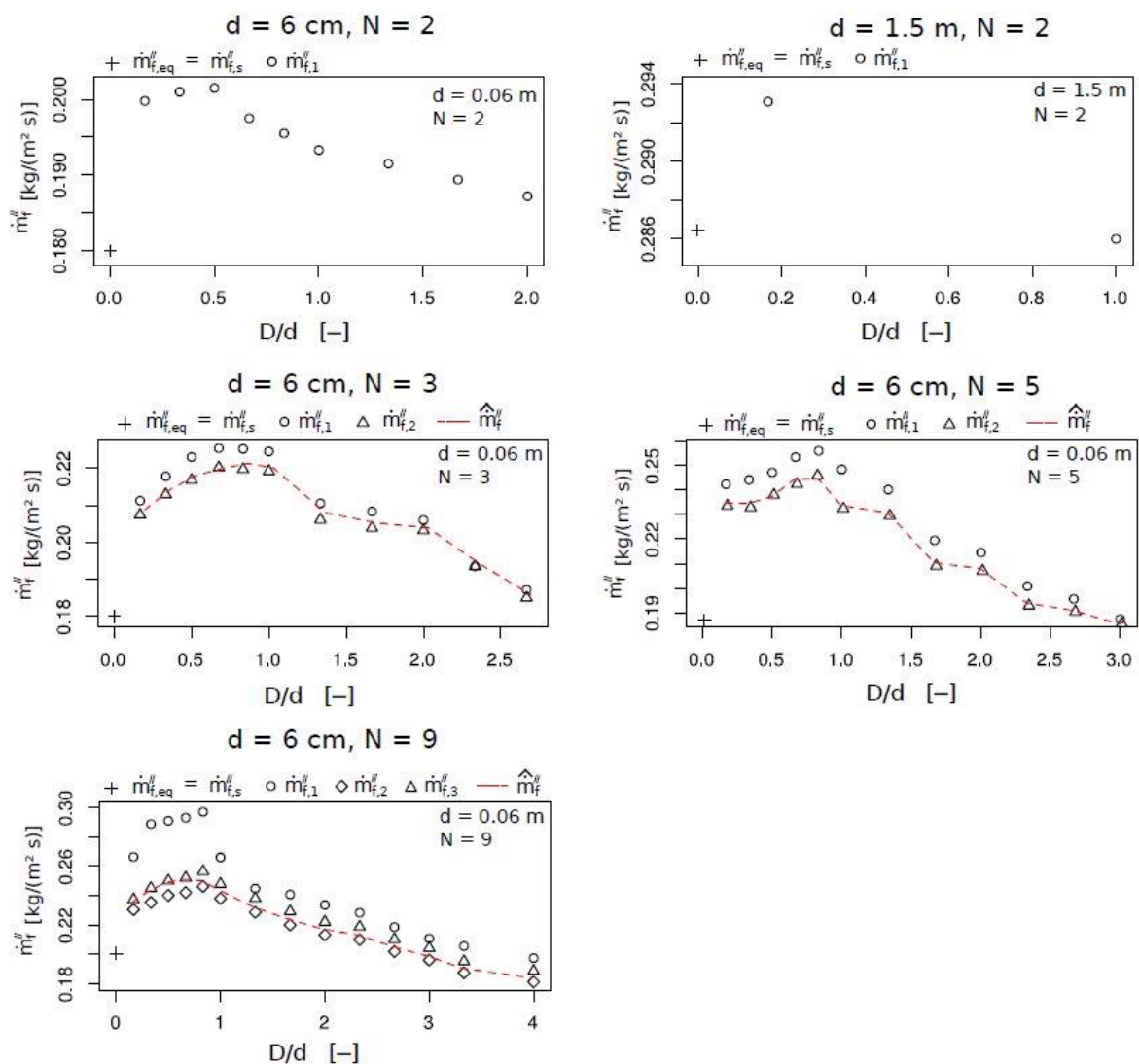


Abb. 29: Gemessene zeitlich-gemittelte Massenabbrandraten \dot{m}''_f wechselwirkender DTBP-Poolfeuer.

Bei einem wechselwirkenden Poolfeuer mit $N = 3$ und $d = 6$ cm wird eine Verschiebung des Maximums der Massenabbrandrate zu $D/d = 0.67$ beobachtet. Bei einem DTBP-Poolfeuer ist bereits bei $N = 3$, im Unterschied zu Heptan-Poolfeuern, eine Zunahme des Verhältnisses der Massenabbrandrate $\dot{m}_{f,max}'' / \dot{m}_{f,eq}'' = 1.25$ zu erkennen. Der Unterschied von $\dot{m}_{f,1}''$ zwischen dem inneren und den äußeren Pools ist mit $\dot{m}_{f,1}'' / \dot{m}_{f,2}'' = 1.03$ sehr gering, ähnlich wie bei wechselwirkenden Heptan-Flammen.

Für wechselwirkende DTBP-Poolfeuer mit $N = 5$ und $N = 9$ wird das jeweilige Maximum der Massenabbrandrate bei $D/d = 0.83$ beobachtet. Die Verhältnisse der Massenabbrandraten von DTBP-Poolfeuern mit $\dot{m}_{f,max}'' / \dot{m}_{f,eq}'' = 1.35$ für $N = 5$ und $\dot{m}_{f,max}'' / \dot{m}_{f,eq}'' = 1.56$ für $N = 9$ sind beide niedriger im Vergleich zu Heptan-Poolfeuern. Ebenso erhöht sich das Verhältnis der Massenabbrandraten des inneren im Vergleich zu den äußeren Pools. Dabei unterscheiden sich die Verhältnisse im Merging-Bereich mit $\dot{m}_{f,1}'' (D/d = 0.83) = \dot{m}_{f,2}'' (D/d = 0.83) = 1.04$ ($N = 5$) und $\dot{m}_{f,1}'' (D/d = 0.83) = \dot{m}_{f,2}'' (D/d = 0.83) = 1.2$ ($N = 9$), von denen im Übergangs- und im Getrennten-Bereich $\dot{m}_{f,1}'' / \dot{m}_{f,2}'' (D/d = 2.67) = 1.5$ ($N = 5$) und $\dot{m}_{f,1}'' / \dot{m}_{f,2}'' (D/d = 2.67) = 1.01$ ($N = 9$). Es ist zudem erwähnenswert, dass in einem Poolfeuer mit $N = 9$ die beiden äußeren Positionen mit $\dot{m}_{f,3}'' / \dot{m}_{f,2}'' = 1.1$ in ihrem Abbrandverhalten nahezu gleich sind. Wie bei den Heptan-Poolfeuern beschrieben, kommt es auch bei wechselwirkenden DTBP-Poolfeuern zu einer Verbreiterung des Flammenbodens, insbesondere über dem mittleren Pool. Die Verschiebung des Maximums der Massenabbrandraten zu größeren D/d führt auch hier zu einer Vergrößerung des Durchmessers des Flammenbodens infolge der Flammenverschmelzung sowie einer entsprechenden Vergrößerung der Flammenbodenflächen A_{Fb} . Folglich sind die Maxima der Massenabbrandraten von DTBP-Poolfeuer aufgrund des größeren Merging-Bereiches zu größeren D/d verschoben. Unter Annahme von $d_{Fb} = 2(d + D)$ für $N = 5$ ergeben sich die in Tab. 3 angegebenen Einstrahlzahlen $\varphi_{F,f}$ sowie die Flammenbodenflächen A_{Fb} . Da bei DTBP-Poolfeuern $\frac{\dot{Q}_{ba}}{\dot{Q}_{ba,tot}} = 1 - \frac{\dot{Q}_d}{\dot{Q}_{ba,tot}}$ gilt, muss bei einer vertieften Betrachtung ein geringer Anteil der Wärmestrahlung am gesamten Wärmerückstrom herangezogen werden. Wird für $N = 5$ das Verhältnis $\dot{m}_{f,1}'' (D/d = 0.83) / \dot{m}_{f,1}'' (D/d = 0.08) = 1.06$ mit dem Verhältnis $\frac{Q_{ba,rad} A_{Fb}(D/d=0.88) \varphi_{F,f}(D/d=0.83)}{Q_{ba,rad} A_{Fb}(D/d=0.08) \varphi_{F,f}(D/d=0.08)} = 1.11$ verglichen, zeigt sich, dass der Verlauf der Massenabbrandraten als Funktion von D/d im Merging-Bereich stark durch die Flammengeometrie bestimmt ist. Eine weitere Vergrößerung von D/d in den Übergangs-Bereich bewirkt, dass der Durchmesser des Flammenbodens mit zunehmendem D/d abnimmt. Auch die Zunahme der Massenabbrandraten von wechselwirkenden Peroxid-Poolfeuern kann mit der Zunahme von $\dot{Q}_{ba,rad}$ durch eine Vergrößerung von d_{Fb} begründet werden. Der Anstieg der Kurve $\dot{m}_{f,1}''(D/d)$ bis zu ihrem Maximum ist bei DTBP-Poolfeuern im Vergleich zu Heptan-Poolfeuern deutlich flacher. Dies kann begründet werden mit dem geringeren Anteil des Strahlungswärmerückstroms am gesamten Wärmerückstrom. Zudem ist die Flammenbodenfläche bereits bei einem einzelnen DTBP-Poolfeuer gegenüber einer Heptan-Flamme verbreitert, so dass die Verbreiterung durch die Flammenverschmelzung einen geringeren Einfluss hat.

Tab. 3: *Flammenbodenhöhen H_{Fb} , Flammenbodenflächen A_{Fb} und Einstrahlzahlen $\varphi_{F,f}$ für DTBP-Poolfeuer $N = 5$, $d = 6$ cm*

N = 5				
D/d [-]	r_1 [cm]	A_{Fb} [cm ²]	$\varphi_{F,f}$ [-]	$A_{Fb} \varphi_{F,f}$ [cm ²]
0.17	7	154	0.0122	1.9
0.33	8	201	0.0127	2.6
0.5	9	254	0.0128	3.3
0.67	10	314	0.0135	4.2
0.83	11	380	0.0136	5.2

4.4.6 Spezifische Ausstrahlung wechselwirkender Poolfeuer

4.4.6.1 Emissionsgrade von KW- und Peroxid-Poolfeuern

Bisher wurden Poolfeuer (näherungsweise) als Schwarze Körper betrachtet. Die Messung und Berechnung der jeweils lokal verteilten Flammentemperaturen T_F und Emissionsgrade ε_F stellen eine große Herausforderung dar. Es wurde eine berührungslose und trägheitsfreie Messmethode, basierend auf der Verwendung einer Infrarot-Kamera und eines schwarzen Strahlers angewandt und weiter entwickelt, um die Emissionsgrade von Heptan- und DTBP-Poolflammen verlässlich und effektiver zu ermitteln [27]. Die wissenschaftliche und sicherheitstechnische Bedeutung dieser Untersuchungen besteht darin, dass über validierte funktionale Zusammenhänge zwischen Flammentemperatur und Emissionsgrad der Poolflamme, aus Thermogrammen sowohl Emissionsgrade als auch Emissionstemperaturen ermittelt werden können. Eine erste physikalische Interpretation dieser Befunde wird gegeben [28]. Wichtige Ergebnisse sind die axialen Profile $\bar{\varepsilon}_F(x)$ und $\bar{T}_F(x)$ in Abhängigkeit vom Pooldurchmesser d . Es hat sich gezeigt, dass die Emissionsgrade bei DTBP-Poolfeuern maximal $\bar{\varepsilon}_F = 0.4$ und bei Heptan-Poolfeuern maximal $\bar{\varepsilon}_F = 0.2$ betragen. Eine Bewertung der Messergebnisse, basierend auf der Diskussion von Fehlereinflüssen, wird ebenfalls vorgenommen.

4.4.6.2 Gemessene und vorhergesagte spezifische Ausstrahlung von KW-Poolfeuern

Die spezifische Ausstrahlung $\overline{SEP} = Q_{a,rad}/A_F$ ist als eine typische „abgeleitete“ Größe sowohl theoretisch, als auch experimentell schwierig zu ermitteln, insbesondere infolge der Abhängigkeit von der nicht einfach zu messenden Flammenoberfläche A_F bzw. Flammenlänge H . Mit der CFD-Simulation kann bei einem Einzelpoolfeuer dies über drei verschiedene Methoden erfolgen [29]. In der ersten Methode wird die Flammenoberfläche als die Fläche mit einem Sauerstoffmassenanteil von $\gamma_{O_2} = 0.22$ definiert. Hieraus ergibt sich für ein n- Heptan Poolfeuer $d = 6$ cm, $D/d = 0.33$, $N = 5$ eine $\overline{SEP}_{CFD,1} = 9 \text{ kW=m}^2$. In der zweiten Methode wird die Flammenoberfläche A_F als Rechteckfläche aus \bar{H} und d genähert.

Eine dritte Methode besteht in der CFD-Berechnung der Bestrahlungsstärken \bar{E}_{CFD} mit virtuellen Radiometern in bestimmten Abständen von der Flamme. Hieraus lässt sich die spezifische Ausstrahlung \overline{SEP}_{CFD} berechnen nach:

$$SEP_{CFD} = \frac{\bar{E}_{CFD}}{\tau_{at} \alpha_E \varphi_{E,F}}$$

Durch Anwendung dieser Methode resultiert eine $\overline{SEP}_{CFD,3} = 16 \text{ kW/m}^2$. Es zeigt sich somit, dass die Methode 1 den experimentellen Wert von $\overline{SEP}_{exp} = 18 \text{ kW/m}^2$ unterschätzt, während die Methode 3 (s. Abb. 20) eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigt. Dagegen erwies sich die Methode 2 als prinzipiell zu ungenau und wurde daher bei wechselwirkenden Feuer nicht angewandt.

Die zeitlich gemittelten \overline{SEP} s wechselwirkender KW-Poolfeuer sind in der Abb. 30 dargestellt [6]. Im Falle der thermischen Strahlung ist ein Bezug auf $d = d_{eq}$ sinnvoll, da die thermische Strahlung entlang der optischen Weglänge gemessen wird und somit nicht mehr einem einzelnen Feuer zu geordnet werden kann. Die \overline{SEP} wechselwirkender KW-Feuer mit $d = 6 \text{ cm}$ und $N = 2$ ist im Vergleich zur \overline{SEP} eines Poolfeuers mit $d = d_{eq}$ um den Faktor $\overline{SEP}(D/d = 0.16) / \overline{SEP}(d_{eq} = 8.4 \text{ cm}) = 1.4$ erhöht. Im Falle der wechselwirkenden Feuer mit $d = 1.5 \text{ m}$ und $N = 2$ ist die Zunahme um den Faktor $\overline{SEP}(D/d = 0.16) / \overline{SEP}(d_{eq} = 1.3 \text{ cm}) = 1.3$ niedriger. Es ist zu erkennen, dass die \overline{SEP} für große D/d um den Faktor $\overline{SEP}(D/d = 1) / \overline{SEP}(d_{eq} = 1.3 \text{ cm}) = 0.85$ niedriger ist, im Vergleich zur \overline{SEP} eines Einzelpoolfeuers mit $d = d_{eq}$. Die Steigerung der \overline{SEP} im Falle von $d = 6 \text{ cm}$ und $N = 3$ beträgt $\overline{SEP}(D/d = 0.16) / \overline{SEP}(d_{eq} = 10.4 \text{ cm}) = 1.3$ und vergrößert sich für $d = 6 \text{ cm}$ und $N = 5$ um den Faktor $\overline{SEP}(D/d = 0.16) / \overline{SEP}(d_{eq} = 13.4 \text{ cm}) = 2.1$. Außerdem verringert sich die \overline{SEP} für große D/d im Falle von $N = 3$ um den Faktor $\overline{SEP}(D/d = 1) / \overline{SEP}(d_{eq} = 10.4 \text{ cm}) = 0.95$ und für $N = 5$ um den Faktor $\overline{SEP}(D/d = 1) / \overline{SEP}(d_{eq} = 13.4 \text{ cm}) = 0.9$.

Die \overline{SEP} nimmt bei einem Feuer mit $d = 6 \text{ cm}$ und $N = 9$ um den Faktor $\overline{SEP}(D/d = 0.16) / \overline{SEP}(d_{eq} = 18 \text{ cm}) = 2.4$ zu, während bei kleineren N der Faktor geringer ist. Dagegen ist der Faktor für große D/d mit $\overline{SEP}(D/d = 1.67) / \overline{SEP}(d_{eq} = 18 \text{ cm}) = 0.86$ kleiner. Wobei hier für kleine N dieser Faktor größer wird. Unabhängig von N zeigen die Funktionen der $\overline{SEP}(D=d)$ einen maximalen Wert bei kleinen D/d und fallen für größere D/d stetig ab. Das Maximum der \overline{SEP} fällt dabei nicht, wie es etwa zu erwarten wäre, mit dem Maximum der Massenabbrandrate zusammen. Grund hierfür ist es, dass die \overline{SEP} als typische abgeleitete Größe entscheidend von der Flammenoberfläche A_F abhängt.

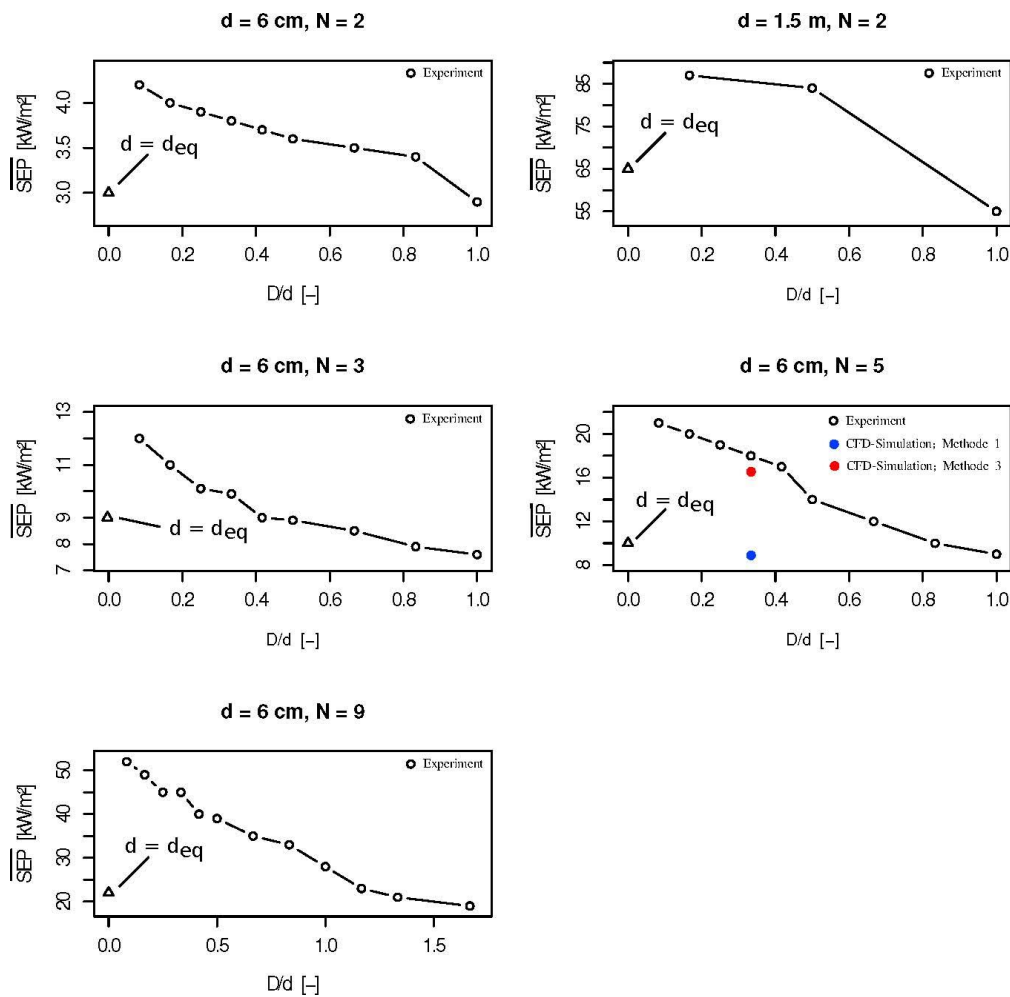


Abb. 30: Gemessene und CFD-vorhergesagte, zeitlich gemittelte spezifische Ausstrahlung (\overline{SEP}) wechselwirkender KW-Poolfeuer in Abhängigkeit von D/d .

Die Flammenoberfläche wiederum ist stark von der Flammenlänge und dem Durchmesser der Flamme abhängig. Im Falle der wechselwirkenden Feuer haben die Flammen am Maximum der Massenabbrandrate ein größeres A_F und somit auch bei konstanten Bestrahlungsstärken E durch eine größere Einstrahlzahl $\varphi_{E,F}$ zwischen der Flamme und einem Empfängererelement eine niedrigere \overline{SEP} (D/d). Der stetig abfallenden Kurvenverläufe mit zunehmendem D/d können wie folgt erklärt werden. Bei Poolfeuern kommt es auf der Flammenachse zu einem Sauerstoffmangel und dementsprechend zu einem fetten Brennstoff/Luft-Gemisch und entsprechender Rußbildung. Das Äquivalenzverhältnis $\Phi > 1$ bewirkt, dass keine vollständige stöchiometrische Umsetzung in Wasser und Kohlenstoffdioxid stattfindet und ein Verbrennungswirkungsgrad $\eta_c < 1$ erzielt wird. In einem wechselwirkenden Feuer kann aufgrund der Abstände zwischen den Pools Umgebungsluft an Stellen in die Flamme eindringen an denen ansonsten Sauerstoffmangel herrschen würde, so dass η_c größer wird. Gleichzeitig führt ein erhöhtes Luft-Entrainment auch zu einer größeren Menge an Stickstoff, der erwärmt werden muss. Für kleine D/d ist die Erhöhung von η_c und die zusätzlich freigesetzte Energie größer als das zusätzliche Volumen an Stickstoff, welches erwärmt

werden muss. Dagegen dominiert bei größeren D/d hingegen die zusätzlich eingesaugte, kalte Luft und die \overline{SEP} erniedrigt sich. Zudem führt ein mageres Brennstoff-Luft-Gemisch zu einer geringeren Rußbildung und somit zu einem kleineren ε_F .

4.4.6.3 Gemessene spezifische Ausstrahlung von DTBP-Poolfeuern

Die zeitlich gemittelten \overline{SEP} s wechselwirkender DTBP-Poolfeuer sind in der Abb. 31 dargestellt [6]. Die \overline{SEP} wechselwirkende Feuer mit $d = 6$ cm und $N = 2$ ist dabei im Vergleich mit der \overline{SEP} eines einzelnen Poolfeuers mit $d = d_{eq}$ um den Faktor $\overline{SEP}(D/d = 0.16) / \overline{SEP}(d_{eq} = 8.4 \text{ cm}) = 1.7$ erhöht. Außerdem ist die \overline{SEP} für ein DTBP-Poolfeuer der gleichen Konfiguration um den Faktor $\overline{SEP}_{DTBP}(D/d = 0.16) / \overline{SEP}_{KW}(D/d = 0.16) = 5.1$ größer als die \overline{SEP} von Heptan-Poolfeuern. Zu größeren D/d hin nimmt die SEP wechselwirkender DTBP-Poolfeuer ab, wobei $\overline{SEP}(D/d = 2) / \overline{SEP}(d_{eq} = 8.4 \text{ cm}) = 0.72$ erreicht wird. Die Zunahme der \overline{SEP} ist für $d = 1.5$ m und $N = 2$, wie auch schon bei den wechselwirkenden KW-Poolfeuern beobachtet, mit $\overline{SEP}(D/d = 0.16) / \overline{SEP}(d_{eq} = 1.3 \text{ cm}) = 1.13$ deutlich geringer im Vergleich zu $d = 6$ cm und $N = 2$. Auch die Abnahme der \overline{SEP} im Bereich großer D/d ist mit $\overline{SEP}(D/d = 1) / \overline{SEP}(d_{eq} = 1.3 \text{ cm}) = 0.93$ deutlich kleiner als für $d = 6$ cm und $N = 2$. Bei wechselwirkenden DTBP-Poolfeuern mit $d = 6$ cm und $N = 3$ liegt die Zunahme mit $\overline{SEP}(D/d = 0.16) / \overline{SEP}(d_{eq} = 10.4 \text{ cm}) = 2.0$ in der gleichen Größenordnung wie für $N = 2$. Die Abnahme der \overline{SEP} bei großen D/d ist hingegen mit $\overline{SEP}(D/d = 2.67) / \overline{SEP}(d_{eq} = 8.4 \text{ cm}) = 0.83$ im Vergleich zu $d = 6$ cm und $N = 2$ etwas größer.

Im Vergleich zu KW-Poolfeuern der gleichen Konfiguration ist die Zunahme der \overline{SEP} um den Faktor 1.2 größer. Ebenso ist die Abnahme der Kurven bei großen D/d um den Faktor 1.1 größer als bei KW-Poolfeuern. Bei wechselwirkenden DTBP-Poolfeuern mit $d = 6$ cm und $N = 5$ und $d = 6$ cm und $N = 9$ bleibt die Zunahme der \overline{SEP} mit $\overline{SEP}(D/d = 0.16) / \overline{SEP}(d_{eq} = 13.4 \text{ cm}) = 2.2$ für $N = 5$ und $\overline{SEP}(D/d = 0.16) / \overline{SEP}(d_{eq} = 18 \text{ cm}) = 2.4$ für $N = 9$ nahezu konstant. Bei großen D/d wird eine Abnahme der \overline{SEP} um den Faktor $\overline{SEP}(D/d = 3) / \overline{SEP}(d_{eq} = 13.4 \text{ cm}) = 0.65$ und für $N = 9$ um den Faktor $\overline{SEP}(D/d = 4) / \overline{SEP}(d_{eq} = 18 \text{ cm}) = 0.85$ beobachtet.

4.4.7 Large Eddy Simulation der Poolflammen mit Strahlung

Um den Einfluss der thermischen Strahlung der Poolflamme zu berücksichtigen, wurde die diskrete Ordinate Methode (DOM) für die LES Rechnung eingesetzt. In dieser Methode wird die Wärmestrahlungsgleichung (radiative heat transfer equation – RTE) für die Strahlungsintensitäten in unterschiedlichen Raumrichtungen gelöst, welche die Selbstabsorption, Emission und Streuung der Wärmestrahlung berücksichtigt. Für die aktuellen LES werden Strahlungsintensitäten für insgesamt 72 Raumwinkel gelöst.

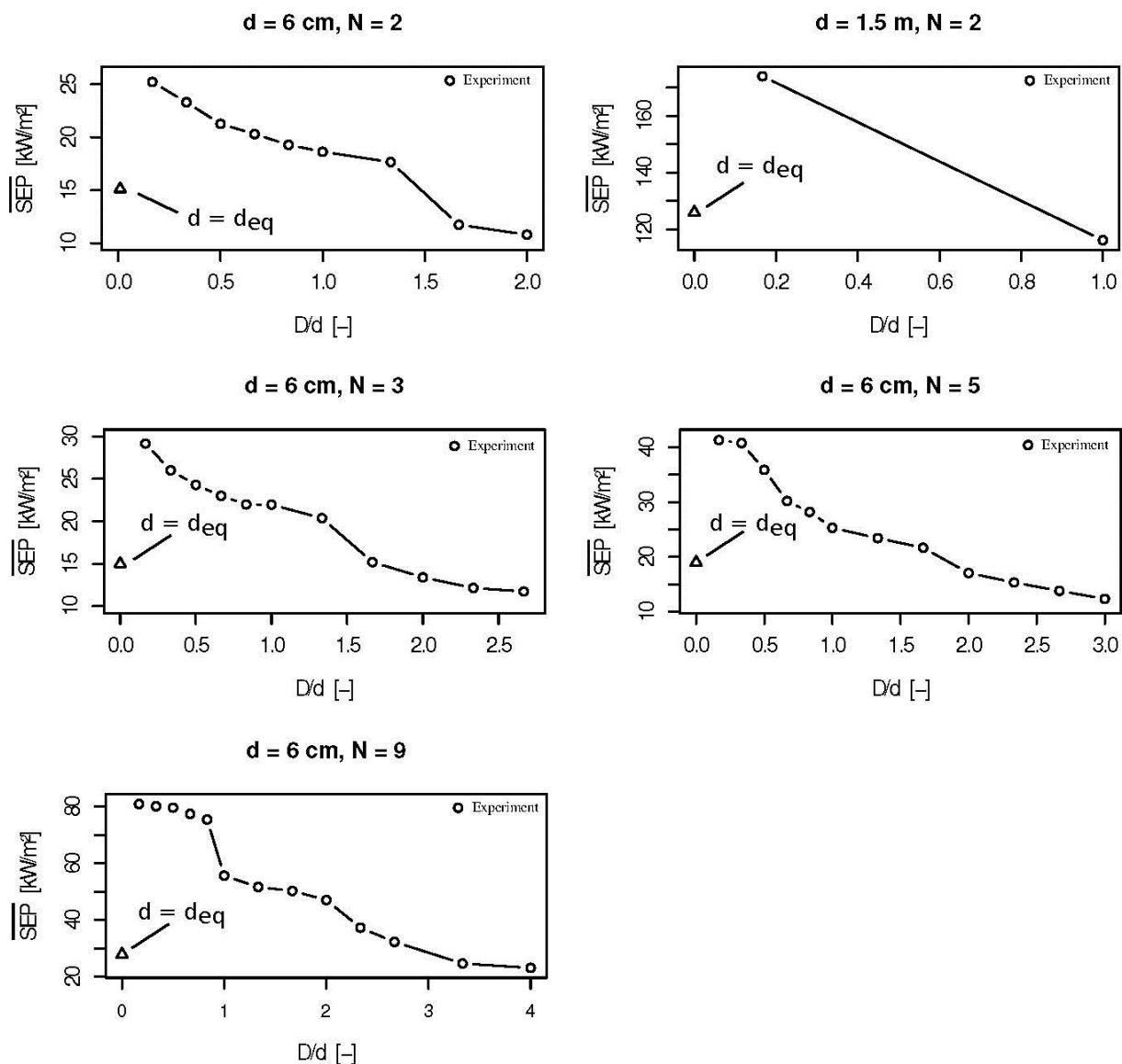


Abb. 31: Gemessene, zeitlich gemittelte spezifische Ausstrahlung (\overline{SEP}) wechselwirkender DTBP-Poolfeuer in Abhängigkeit von D/d .

$$\nabla \cdot (I_n(\vec{r}, \vec{s})\vec{s}) + \underbrace{(a + \sigma_s)I_n(\vec{r}, \vec{s})}_{\text{Absorption}} = \underbrace{an^2 \frac{\sigma_{SB} T^4}{4\pi}}_{\text{Emission}} + \underbrace{\frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I_n(\vec{r}, \vec{s}') \Phi(\vec{s}, \vec{s}') d\Omega'}_{\text{Streuung}} \quad \text{Gl.3}$$

Abb. 32 zeigt Momentaufnahmen der Temperatur, der Gesamtstrahlungsintensität und des Strahlungswärmeverlusts aus der LES Modellierung der Einzelpoolflamme. Es ist zu erkennen, dass die Wärmestrahlung stark mit dem Temperaturniveau korreliert, bzw. eine hohe Temperatur führt auch zu einer höheren Wärmeabstrahlung.

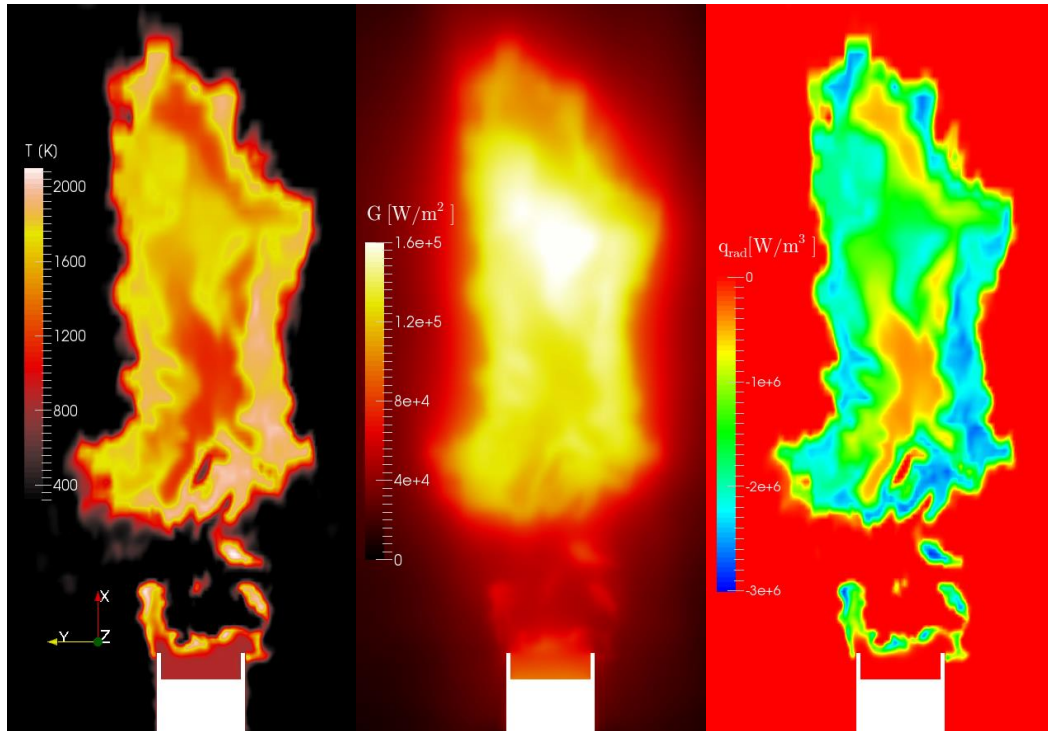


Abb. 32: Temperatur, Gesamtstrahlungsintensität und Strahlungswärmeverlust berechnet aus LES der Einzelpoolflamme.

In Abb. 33 werden die gemittelten axialen Temperaturprofile aus der LES Rechnung mit und ohne Strahlungsmodellierung mit den Thermoelementmessungen für unterschiedliche radiale Stellen verglichen, die auf dem rechten Teil der Abbildung mit dem Konturenbild der gemittelten Temperatur angegeben sind. Die Gesamtübereinstimmung der LES Rechnung mit der Messung ist gut. Die Strahlungsmodellierung ergibt ein deutlich niedrigeres Temperaturniveau stromab.

Den gleichen Einfluss durch Strahlung kann man auch im Fall von mehrfach angeordneten Poolflammen erkennen. Abb.34 zeigt die momentanen Temperaturfelder berechnet mit LES der Multipoolflamme mit und ohne Strahlungsmodellierung. Durch den Strahlungswärmeverlust ist die Temperatur deutlich abgesunken, insbesondere in stromabwärtigen Gebiet, wo große Ringwirbel auftreten. Abb.35 vergleicht die berechneten Strahlungsintensitäten in den Multi- und Einzelpoolflammen Anordnungen. Es ist zu sehen, dass die Strahlungsintensität im Fall der Multipoolflamme deutlich größer als für die Einzelpoolflamme ist. Dies ist auf die Wechselwirkung der beteiligten Einzelpoolflammen zurückzuführen: die Einzelflamme verschmelzen und erwärmen sich gegenseitig und führen zu höherer Temperatur und stärkere Wärmeabstrahlung.

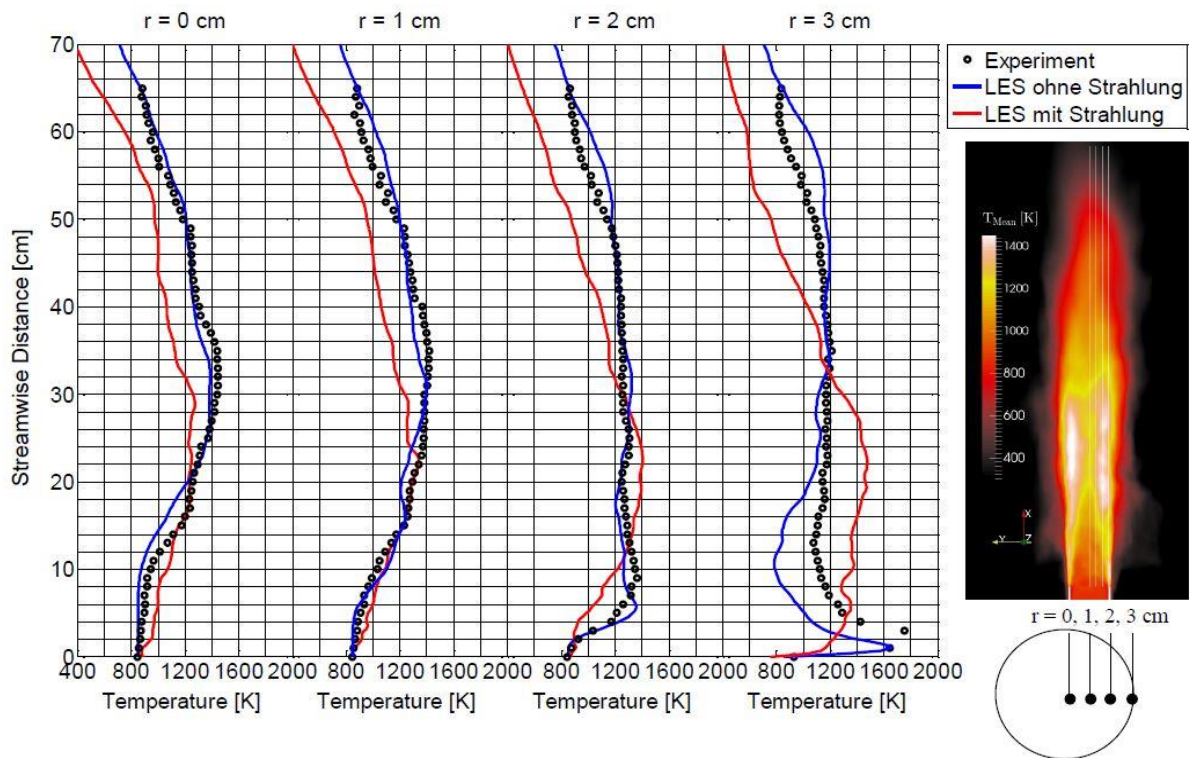


Abb. 33: Vergleich der zeitgemittelten Temperaturprofile mit Messung.

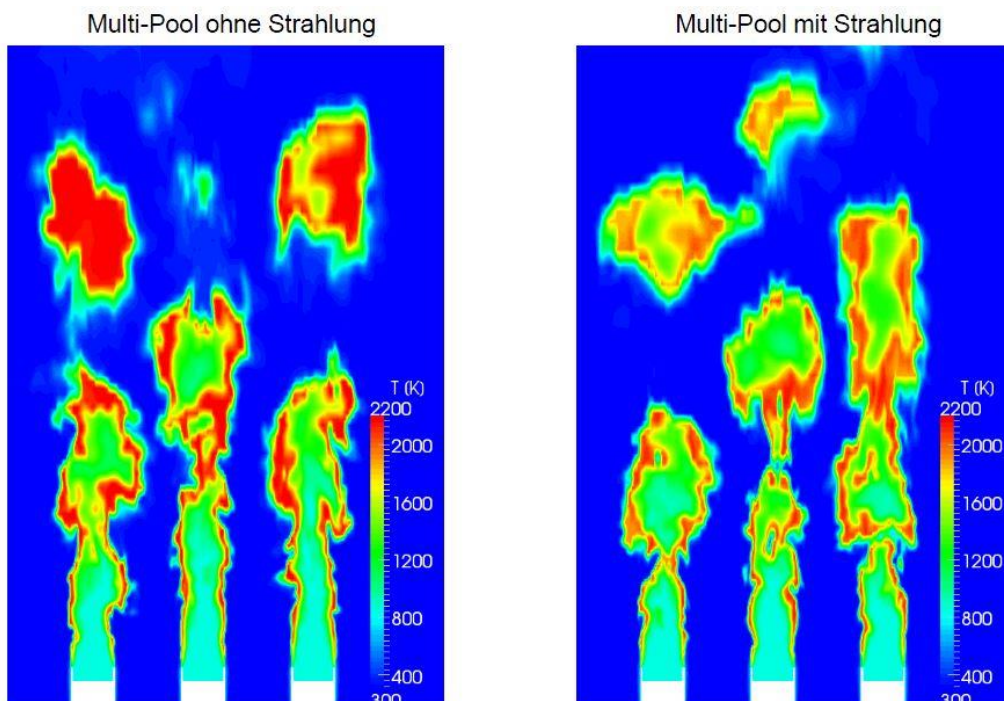


Abb. 34: Temperaturfeld berechnet aus LES der Multipoolflamme mit (links) und ohne (rechts) Strahlungsmodellierung.

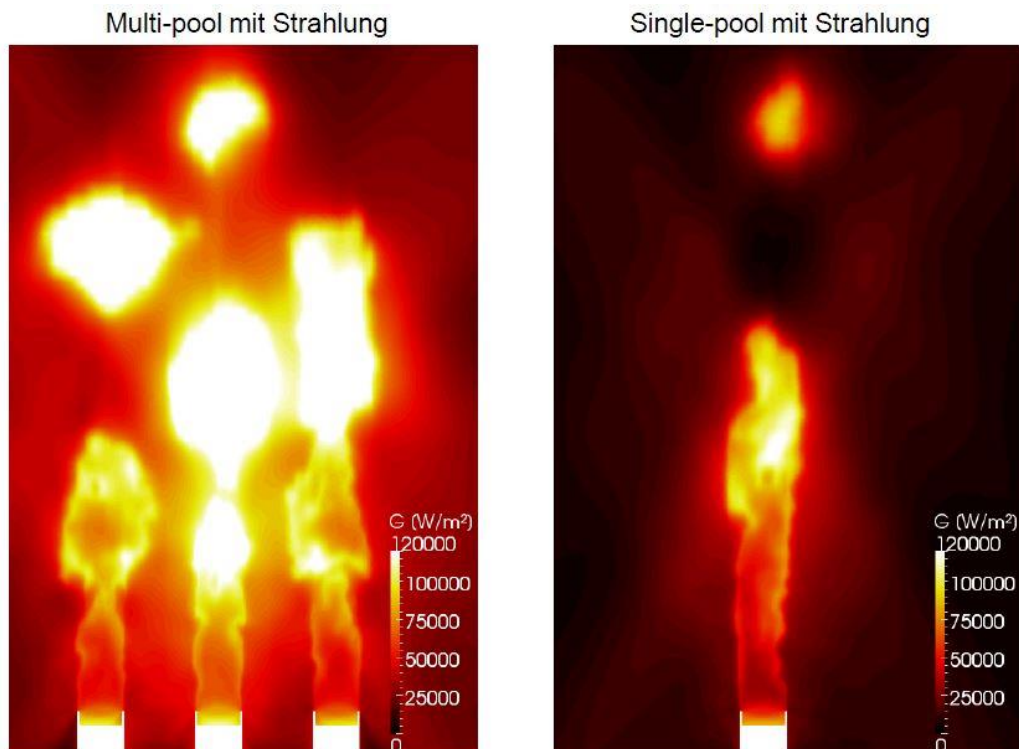


Abb. 35: Vergleich der berechneten Strahlungsintensitäten in den Multi- und Einzelpoolflammen Anordnungen.

4.4.8 Thermische Abstände wechselwirkender KW- und DTBP-Poolfeuer

4.4.8.1 Thermische Abstände und Schutzstreifendurchmesser von KW-Poolfeuern

Es wird ein dimensionsloser Parameter ψ als Verhältnis des relativen kritischen thermischen Abstandes $\Delta y_{crit}/d$ eines wechselwirkenden Feuers zu einem Einzelfeuer mit äquivalentem Durchmesser $d = d_{eq}$ definiert:

$$\Psi = \frac{(\Delta y_{crit}/d)_{multi}}{(\Delta y_{crit}/d)_{single}} \quad \text{Gl. 4}$$

Der Parameter ψ ist ein Maß für die Abweichung des kritischen thermischen Abstandes eines wechselwirkenden Poolfeuers von dem kritischen thermischen Abstand eines Einzelfeuers. Die Parameter ψ sind als Funktion des relativen Abstandes D/d zwischen den Pools für KW-Brennstoffe dargestellt. Für eine konservative Berechnung von ψ (D/d) wechselwirkender Brände gelten für KW-Poolfeuer die folgenden empirischen Korrelationen:

$$\Psi(D/d) = 1.36 \quad D/d < 0.3$$

$$\Psi(D/d) = 0.44 (D/d)^2 - (D/d) + 1.77 \quad D/d \geq 0.3 \quad \text{Gl. 5}$$

Es wird erstmals berücksichtigt, dass die SEP einzelner Feuer nur vom Pooledurchmesser und nicht vom Poolvolumen abhängig ist.

Aus Abb. 36 geht hervor, dass die Mindestabstände $(D/d)_{min}$ zwischen den Tanks nach TRbF 20 [30] im Falle von Rohöl und Schwefelkohlenstoff mit $V > 10000 \text{ m}^3$, $(D/d)_{min} \geq 0.6$ betragen. Es folgt aus $\psi \leq 1$, dass für solche Tanks keine Erhöhung des kritischen thermischen Abstandes durch wechselwirkende Poolfeuern zu erwarten ist. Dagegen können die Abstände von $(D/d)_{min} \geq 0.3$ für 10 Tanks mit $V < 2000 \text{ m}^3$ oder $(D/d)_{min} \leq 0.5$ für 4 Festdachtanks mit $V \leq 50000 \text{ m}^3$ ($\psi \geq 1$), auf zu kleine Schutzstreifendurchmesser führen. In diesem beiden D/d-Bereichen ist mit einer Erhöhung der kritischen thermischen Abstände bis zu einem Faktor $\psi \approx 1.36$ zu rechnen.

Es wird eine worst-case Betrachtung für den Einfluss der Wechselwirkung von Bränden auf die kritischen thermischen Abstände am Beispiel eines wechselwirkenden KW-Poolfeuer mit $N = 9$ und $d = 5 \text{ m}$, $(D/d)_{min} = 0.3$ durchgeführt, wobei mit einem Einzelpoolfeuer mit äquivalentem Durchmesser $d_{eq} = 15 \text{ m}$ verglichen wird.

Es ist zu bemerken, dass das zusätzliche Gefährdungspotential durch wechselwirkende Poolflammen mit Durchmessern im Bereich $1 \text{ m} < d < 5 \text{ m}$ infolge der zu erwartenden hohen SEP und bei einem kleinen Schutzstreifendurchmesser, besonders hoch ist. Für ein Einzelpoolfeuer ($d_{eq} = 15 \text{ m}$) mit einer $\overline{SEP} = 50 \text{ kW/m}^2$ und einer Flammenlänge von $\bar{H} = 1.8 d = 27 \text{ m}$ [31] ergibt sich für die Grenze für wahrscheinliche Feuerübertragung ($E_{crit} = 8 \text{ kW/m}^2$) ein kritischer thermischer Abstand von $\Delta y_{crit}/d = 1.6$. Nach TRbF 20 ist in diesem Fall ($V \approx 850 \text{ m}^3$) ein relativer Schutzstreifendurchmesser von $(\Delta y_{crit}/d)_{SD} = 1.2$ vorgesehen. Hieraus folgt, dass der kritische thermische Abstand $(\Delta y_{crit}/d)$ für $E_{crit} = 8 \text{ kW/m}^2$ somit um den Faktor 1.8 größer ist als $(\Delta y_{crit}/d_{eq})_{single} = 1.2$.

Die Konsequenz daraus ist, dass ein wechselwirkendes Feuer die Brandausbreitung innerhalb eines Tanklagers fördert. Die Schutzstreifendurchmesser $(\Delta y/d)_{SD}$ nach TRbF 20 für $(D/d)_{min} = 0.3$ erweisen sich demnach um den Faktor ≈ 0.6 zu klein. Da die relativen Abstände $\Delta y_{GG}/d$ zwischen den einzelnen Tankgruppen einen Wert von $D/d_{min} = 0.6$ überschreiten, ist eine Wechselwirkung von Tankgruppen nicht zu erwarten ($\psi < 1$), so dass Effekte durch die Wechselwirkung von Bränden auf Tanks innerhalb einer Tankgruppe beschränkt bleiben. Aus den obigen Ausführungen folgt auch, dass sich die Schutzstreifendurchmesser nach TRbF 20, erstmals auf physikalischen Modellvorstellungen basierend abschätzen lassen.

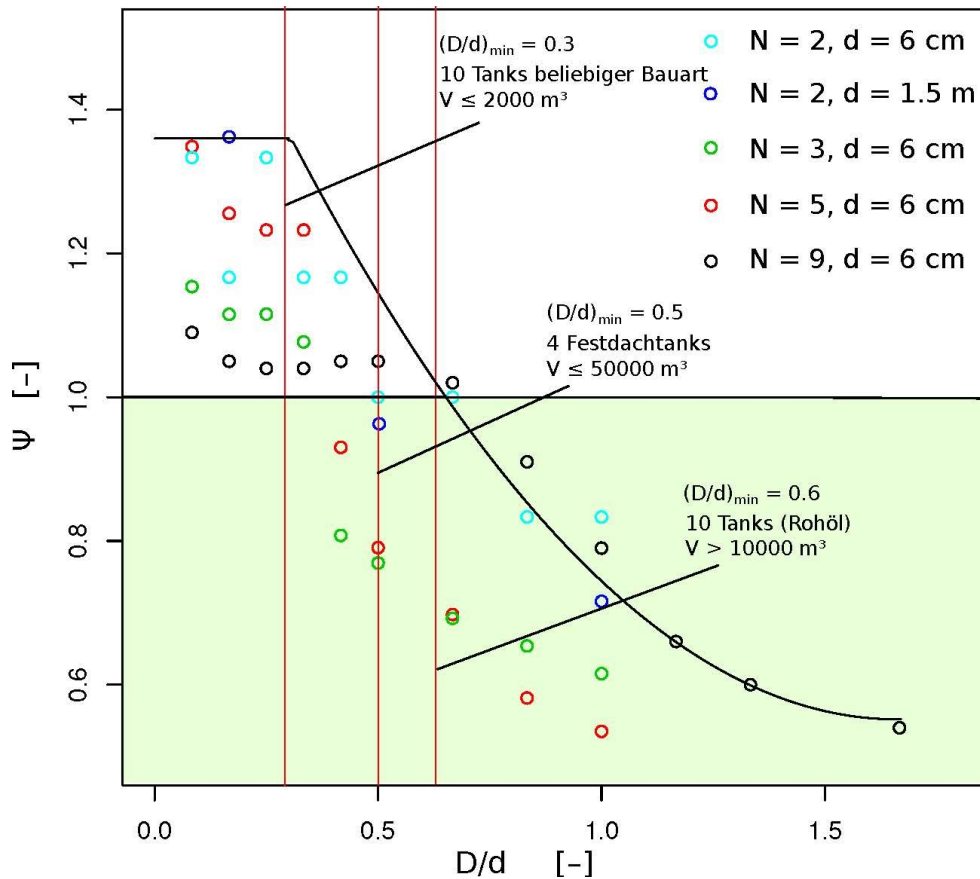


Abb. 36: Parameter $\psi (D/d)$ als Funktion des Poolabstandes D/d zur Abschätzung thermischer Abstände $\Delta y_{crit}/d$ von wechselwirkenden KW-Poolfeuer.

4.4.8.2 Thermische Abstände und Sicherheitsabstände von DTBP-Poolfeuern

Die Funktion $\psi (D/d)$ ist für wechselwirkende DTBP-Poolfeuer in Abb. 37 dargestellt. Für eine konservative Berechnung der Wechselwirkung von Bränden lässt sich $\psi (D/d)$ für DTBP-Poolfeuer durch die folgende Funktion beschreiben ($d = d_{eq}$):

$$\Psi = 0.12 (D/d)^2 - 0.90 (D/d) + 2.52 \quad .$$

Im Unterschied zu KW-Brennstoffen zeigt die $\psi (D/d)$ -Kurve für DTBP-Poolfeuer nur einen stetigen Abfall. Die Parameter $\psi (D/d)$ sind für Peroxid-Feuer im Vergleich zu KW-Poolfeuern um den Faktor 1.8 größer.

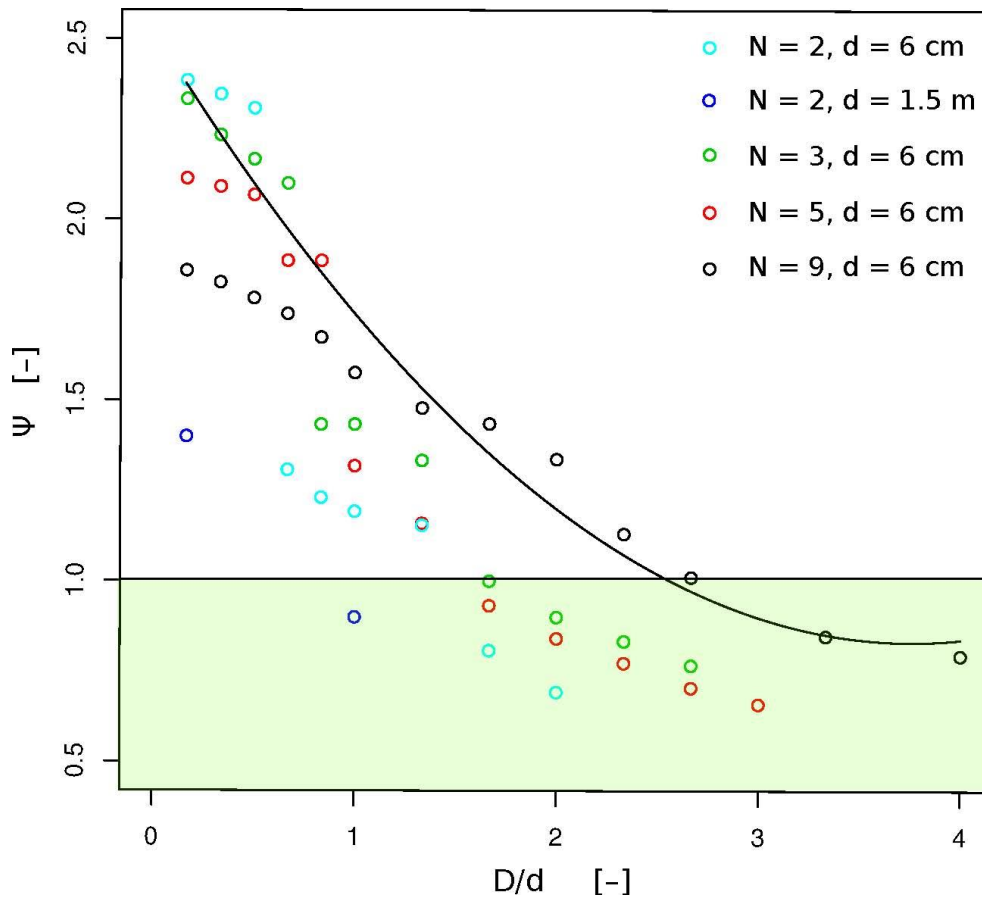


Abb. 37: Parameter ψ als Funktion vom Poolabstand D/d für wechselwirkenden DTBP-Poolfeuer.

Auch das D/d , ab dem keine Wechselwirkung mehr erfolgt, ist bei Peroxid-Poolfeuern mit ψ (D/d) = 2.7 um den Faktor 4.5 größer als bei den KW-Poolfeuern. Da Peroxide nicht nach TRbF 20 gelagert werden dürfen, ist ein direkter Vergleich mit KW-Poolfeuern schwierig. Peroxide werden nach BGV B4 gelagert, in der auch die zugehörigen Sicherheitsabstände geregelt sind. Die BGV B4 sieht als Sicherheitsmaßnahmen vor, dass die Ausgänge von Sozialgebäuden auf der, der Wirkungsseite abgewandten Wand liegen müssen. Somit sind bei einer möglichen Evakuierung Menschen der thermischen Strahlung nur kurzzeitig ausgesetzt und es wird eine kritische Bestrahlungsstärke von $E_{crit} = 5 \text{ kW/m}^2$ nach NFPA angenommen. Diese Bestrahlungsstärke entspricht einer Zeit von 30 s bis Verbrennungen 1. Grades auf ungeschützter Haut auftreten. Es wird davon ausgegangen, dass diese Zeit ausreichend ist, bis sich alle betroffenen Menschen außerhalb des Wirkungsbereiches des Feuers bewegen können. Da die tatsächlichen Expositionszeiten also als relativ kurz angenommen werden können, kann die Grenze $E_{crit} = 1.6 \text{ kW/m}^2$ nach EN 1473 vernachlässigt werden. Es muss daher sichergestellt sein, dass die thermischen Abstände zu Sozialgebäuden die Bestrahlungsstärken $E_{crit} = 8 \text{ kW/m}^2$ und $E_{crit} = 5 \text{ kW/m}^2$ nicht überschreiten. Zudem darf der Freilager-Freilager-Abstand ein $E_{crit} = 8 \text{ kW/m}^2$ nicht überschreiten.

Als worst-case Betrachtung für wechselwirkende DTBP-Brände soll der Brand von 9 Kunststoff-IBCs ($d \approx 1.1$ m, $V_{IBC} = 9 \cdot (1.1\text{m} \cdot 1,16\text{m} \cdot 1 \text{ m}) = 11,84 \text{ m}^3$ ausgelaufene Flüssigkeit in jeweils separaten Wannen) in einem relativen Abstand von $D/d = 0.16$ im Freilager angenommen werden, da hier eine kleine Masse an Peroxid und somit ein kleiner Sicherheitsabstand mit einer großen thermischen Strahlung kombiniert wird. Nach BGV B4 folgt hieraus für eine Masse von $m = \rho_{DTBP} V_{IBC} = 9897$ kg DTBP ein Sicherheitsabstand von $\Delta y_{min}^{FS} = 46$ m zwischen Freilagern und Sozialgebäuden und ein Sicherheitsabstand von $\Delta y_{min}^{FF} = 35\text{m}$ zwischen zwei Freilagern. Für die relativen Abstände $D/d = 0.16$ zwischen den Pools bzw. IBCs erfolgt eine Zunahme des Parameters ψ auf $\psi = 2.4$. Mit $d_{eq} = 3.3$ m mit einer $\overline{SEP} = 240 \text{ kW/m}^2$ und einer mittleren relativen Flammenlänge von $\bar{H} = 11\text{m}$ resultieren für das wechselwirkende DTBP-Poolfeuer kritischen thermischen Abstände von $\Delta y_{crit} = 47$ m (für $E_{crit} = 5 \text{ kW/m}^2$) und $\Delta y_{crit} = 36$ m (für $E_{crit} = 8 \text{ kW/m}^2$). Es lassen sich die Sicherheitsabstände Δy_{min} nach BGV B4 erstmals auf physikalischen Modellvorstellungen basierend berechnen:

$$\Delta y_{min}^{FS} \gg \Delta y_{crit}(E_{crit} = 8 \text{ kW/m}^2) \approx 36 \text{ m}$$

$$\Delta y_{min}^{FS} \gg \Delta y_{crit}(E_{crit} = 5 \text{ kW/m}^2) \approx 47 \text{ m}$$

$$\Delta y_{min}^{FF} \gg \Delta y_{crit}(E_{crit} = 8 \text{ kW/m}^2) \approx 36 \text{ m}$$

Es zeigt sich also, dass die großen Sicherheitsabstände Δy_{min}^{FS} zwischen Freilagern und Sozialgebäuden eine Feuerübertragung unmöglich machen sollten. Ebenso ist eine Gefährdung von Menschen relativ gering, da für $E_{crit} = 5 \text{ kW/m}^2$ die Δy_{crit} gleich den nach BGV B4 im Anhang A geforderten Sicherheitsabständen $\Delta y_{min}^{FF} \approx 35$ m sind. Ähnliches gilt für die Freilager-Freilager-Abstände $\Delta y_{min}^{FF} \approx 35$ m ($E_{crit} = 8 \text{ kW/m}^2$), die mit dem berechneten kritischen thermischen Abstand $\Delta y_{min} = 36$ m (für $E_{crit} = 8 \text{ kW/m}^2$) erstmals physikalisch interpretiert werden können. Die vorliegenden Berechnungen zeigen eine gute Bestätigung der Sicherheitsabstände nach BGV B4.

4.5 Erkenntnisfortschritt

Ein maßgeblicher Erkenntnisfortschritt sind die Ergebnisse der experimentellen und theoretischen Untersuchungen der Wechselwirkungsphänomene zwischen den Poolfeuern. Es hat sich gezeigt, dass diese Wechselwirkung z.B. die Massenabbrandrate und die SEP von Poolfeuern deutlich erhöht. Weiterhin haben die Modellierung der Wechselwirkung sowie die neuen Reaktionsmechanismen zu einer deutlichen Verbesserung der bisherigen Flammenmodellierung geführt. Mit diesen neuen Erkenntnissen lässt sich auch das Gefahrenpotential von störungsbedingten Ereignissen, wie eines Schadenfeuers in Anlagen der Prozessindustrie, deutlich realistischer als bisher abschätzen. Außerdem lassen sich damit auch erstmals kritische thermische Abstände von wechselwirkenden Bränden vorhersagen und Vorschläge erarbeiten, durch welche Maßnahmen das Entstehen von Schadenfeuern

weitgehend vermeidbar ist oder unwahrscheinlicher wird. Weiterhin lassen sich optimale Lösungsverfahren für Schadenfeuer entwickeln.

Es ist zu bemerken, dass sich die vorliegenden Erkenntnisse/Ergebnisse auch auf andere als die in diesem Projekt untersuchten Schadenfeuer anwenden lassen. Dazu gehören insbesondere die folgenden, in Technik und Natur vorkommenden Schadenfeuer: Brände in unterirdischen Speicherräumen, Tankerbrände, Brände auf Bohrinseln, Brände von Tankfahrzeugen auf Straße, Schiene und in der Luft, Natur-Flächenbrände (Wald-, Steppen-, Busch-, Stadtbrände).

4.6 Grad der Umsetzung in die betriebliche Praxis

In zahlreichen nationalen und internationalen Publikationen wurden auf die erheblichen Fortschritte bei der Modellierung und der Abschätzung des Gefahrenpotentials von Einzel- und wechselwirkenden Poolfeuern hingewiesen (siehe Abschnitt 6). Für die Herstellung organischer Peroxide, zu meist mittelständische Unternehmen wie die United Initiators GmbH oder die Pergan GmbH, sind die Ergebnisse des Vorhabens bedeutsam, da mit einer Vorhersage von Schutzstreifendurchmessern und Sicherheitsabständen die Auslegung und Bewertung von Prozessanlagen sowie von Gefahrstoff-Lagern erheblich erleichtert wird. Die Ergebnisse des Vorhabens haben auch erhebliche Bedeutung für die derzeitige Überarbeitung der Regelwerke TRbF 20 und der BGV B4. Die Regelwerke definieren die technischen Schutzeinrichtungen und Einrichtungen zur Schadensminderung (u.a. pauschale Sicherheitsabstände) als Stand der Technik. Diese Regelwerke sind für alle Betreiber von Lagern (TRbF 20) mit brennbaren Flüssigkeiten sowie für die Hersteller und Anwender von organischen Peroxiden (BGV B4) verbindlich. Ein weiterer großer Nutzen der erzielten Ergebnisse des Vorhabens besteht in der Auswahl von optimalen Schutzmaßnahmen für Prozessanlagen sowie in der Durchführung brandschutzbezogener Prognose- und Beurteilungsschemata.

4.7 Quantifizierbare wirtschaftliche Vorteile

Die Möglichkeit einer verlässlichen Vorhersage des Gefahrenpotentials von KW- und Peroxid-Poolfeuern infolge der störungsbedingten Freisetzung von entzündbaren und selbst zersetzlichen Flüssigkeiten führt zu erheblichen Kosteneinsparungen bei der Bemessung von z.B. Tank- und Lageranlagen. Die Basis hierfür bilden technische Regeln, die den Stand der Technik abbilden. Je präziser das Regelwerk abgesichert ist, desto effizienter ist Planungsprozess und desto größer ist die Planungssicherheit für technische Anlagen. Änderungen im Regelwerk sind stets mit Änderungen im Sicherheitskonzept einer Anlage verbunden. Die Umsetzung von zusätzlichen Schutzmaßnahmen ist dabei oft nur im Stillstand der Anlage zu realisieren (Anlagenstillstand < 1000 T€/Tag). Bei zusätzlichen mechanischen oder elektrischen Schutzeinrichtungen (Schutzeinrichtungen < 10 T€/Stück) ist neben dem eigentlichen Erwerb auch eine wiederkehrende Prüfung nach Betriebssicherheitsverordnung entsprechend u.a. dem Safety Integrity Level (SIL) durchzuführen, wobei hier ein hoher organisatorischer Aufwand und Personaleinsatz zu berücksichtigen ist. Die mit diesem Forschungsvorhaben erreichte Präzisierung bzw.

Bestätigung des Regelwerkes führt somit zu beträchtlichen Kosteneinsparungen (schätzungsweise 100.000 T€/Jahr) und somit zu einem Wettbewerbsvorteil. Neben den kommerziellen Vorteilen besteht ein gesamtgesellschaftlicher Nutzen in der deutlich verringerten Emission von Ruß und anderen (toxischen) Substanzen. Auch kann die Zahl der (teilweise tödlichen) Arbeitsunfälle weiter reduziert werden.

4.8 Ergebnistransfer in die Wirtschaft

In zahlreichen nationalen und internationalen Publikationen wurden auf die erheblichen Fortschritte bei der Modellierung und der Abschätzung des Gefahrenpotentials von Einzel- und wechselwirkenden Poolfeuern hingewiesen. Für mittelständische Unternehmen (z.B. United Initiators GmbH, Pergan GmbH) sind die Ergebnisse des Vorhabens bedeutsam, da mit einer Vorhersage von Schutzstreifendurchmessern und Sicherheitsabständen die Auslegung und Bewertung von Prozessanlagen sowie von Gefahrstoff-Lagern erheblich erleichtert wird. Die Ergebnisse des Vorhabens haben auch erhebliche Bedeutung für die derzeitige Überarbeitung der Regelwerke TRbF 20 und der BGV B4. Ein weiterer großer Nutzen der erzielten Ergebnisse des Vorhabens besteht in der Auswahl von optimalen Schutzmaßnahmen für Prozessanlagen sowie in der Durchführung brandschutzbezogener Prognose- und Beurteilungsschemata.

Ein weiterer Zugang der Wirtschaft zu den Projektergebnissen ergibt sich durch die zahlreichen Veröffentlichungen und Vorträge auf Tagungen. Die Ergebnisse des Projekts wurden Weise veröffentlicht z.B. in internationalen Fachzeitschriften wie „Combustion Science and Technology“, 2013, „Journal of Chemical Kinetics“, 2014. Ebenso wurden Ergebnisse des Vorhabens auf nationalen und internationalen Tagungen präsentiert (ACHEMA 2012, IGUS-Meeting 2012, Berlin und 2013, Verneuil-en-Halatte, 3. Magdeburger Brand- und Explosions-schutztag, 2013, 10. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit, Köthen 2013, Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Florenz, 2013. 5th International Conference on Safety and Environment in Process and Power Industry, Mailand, 2012). Ebenso fanden die Ergebnisse Eingang in zahlreiche Beiträge zur wissenschaftlichen und industriellen Aus- und Weiterbildung („Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, ProcessNet-Statuspapier Quelltermberechnung, e-book (2012), „Process and plant safety - Applying computational Fluid dynamics“, 2012, DECHEMA- „Lehrprofil Prozess und Anlagensicherheit“ (2012) sowie DECHEMA-Modell Curriculum(2013), DECHEMA-Fortbildungstag „Störungsbedingte Stoff- und Energiefreisetzung“, 2013).

Literatur

-
- [1] M. Gawlowski, M. Hailwood, I. Vela, A. Schönbacher, Chem.-Eng.-Technol. 32(2) (2009) 182.
 - [2] H. Persson, A. Lönnermark, Tank Fire Review of Fire Incidents 1951 - 2003, Swedish National Testing and Research Institute, Borås, Sweden, 2004.

-
- [3] C. Balluf, W. Brötz, D. Göck, N. Schieß, A. Schönbacher, Chem.-Ing.-Tech. 57(10) (1985) 823.
- [4] M. Hailwood, M. Gawlowski, B. Schalau, A. Schönbacher, Chem.-Eng.-Technol. 32(2) (2009) 207.
- [5] N. Liu, Q. Liu, J. S. Lozano, L. Zhang, K. Zhu, Z. Deng, K. Satoh, Proc. Combust. Inst. 32 (2009) 2519.
- [6] M. A. Finney, S. S. McAllister, A Review of Fire Interactions and Mass Fires, J. of Combustion, Vol. 2011 (2011), 1/32.
- [7] S. Schälke, Einfluss der thermischen Stabilität organische Peroxide auf quellterm-relevante Wärmeströme wechselwirkender Feuer, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2013.
- [8] Sebbar, N.; Bockhorn, H.; Bozzelli, J. W. J. Phys. Chem. A 2014, 118, 21–37.
- [9] Sebbar, N.; Bockhorn, H.; Bozzelli, J. W. Int. J. Chem. Kinet. 2005, 37, 633-648.
- [10] Sebbar, N.; Bockhorn, H.; Bozzelli, J. W., J. Phys. Chem. A 2011, 115, 11897–11914.
- [11] Sebbar, N.; Bozzelli, J. W.; Bockhorn, H. Combust. Sci. and Tech., 180: 959–974, 2008
- [12] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [13] Sheng, C; PhD Dissertation **2002** *Department of Chemical Engineering, Chemistry and Environmental Science*, New Jersey Institute of Technology, Newark NJ 07102 USA
- [14] Shokhirev, <http://www.chem.arizona.edu/faculty/walk/nikolai/programs.html/programs>
- [15] J. Fröhlich. Large Eddy Simulation turbulenter Strömungen. Teubner Verlag, 2006.
- [16] F. Zhang, P. Habisreuther, M. Hettel and H. Bockhorn. Numerical computation of combustion induced noise using compressible LES and hybrid CFD/CAA methods. Acta Acustica united with Acustica 98, 120-134, 2012.
- [17] J. F. Griffiths and D H. R. Singh *J. Chem. SOC., Faraday Trans. I*, 1982, 78,7 47-760
- [18] S. Pichon, G. Black, N. Chaumeix, M. Yahyaoui, H. J. Curran, J. M. Simmie, R. Donohue, Combustion and Flame 156 (2009) 494– 504.
- [19] Sebbar, N.; Bockhorn, H.; Bozzelli, J. W. submitted to Int. J. Chem. Kinet.

-
- [20] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, M.E. Coltrin, J.F. Grear, E. Meeks, H.K. Moffat, A.E. Lutz, G. Dixon-Lewis, M.D. Smooke, J. Warnatz, G.H. Evans, R.S. Larson, R.E. Mitchell, L.R. Petzold, W.C. Reynolds, M. Caracotsios, W.E. Stewart, P. Glarborg, C. Wang, and O. Adigun, CHEMKIN Collection, Release 3.6, Reaction Design, Inc., San Diego, CA (2000).
- [21] S. Schälike, K. D. Wehrstedt, and A. Schönbacher. Flame Heights of Di-tert-butyl Peroxide Pool Fires - Experimental Study and Modelling, CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, VOL. 26, 2012, ISBN 978-88-95608-17-4; ISSN 1974-9791.
- [22] OpenCFD Ltd. OpenFOAM User Guide, Version 2.0.1, 2011.
- [23] A. Schönbacher, S. Schälike, I. Vela, K.-D. Wehrstedt, CFD Simulation of Large Hydrocarbon and Peroxide Pool Fires, in J. Schmidt (ed.), Process and Plant Safety; Applying Computational Fluid Dynamics, Wiley & VCH, Weinheim, 2012.
- [24] A. Schönbacher, Quellterme bei Flüssigkeitsbränden in: Statuspapier, Quellterm-berechnung bei störungsbedingten Stoff- und Energiefreisetzungen in der Prozessindustrie Methodenübersicht und industrielle Anwendung, ProcessNet Fachgemeinschaft Anlagen- und Prozesssicherheit, Frankfurt am Main, 2012, e-book, ISBN: 978-3-89746-135-2.
- [25] S. Schälike, A. Schönbacher, Pool fires, in: Ullmann's Reaction Engineering 2, Part 4 Plant and Process Safety 1057-1070, 2013.
- [26] K.-D. Wehrstedt, P.-A. Wandrey, Abbrandverhalten von flüssigen explosionsfähigen Stoffen in Abhängigkeit von der Pool-Größe, PTB-Bericht 54, 1993, 97.
- [27] E. Planas-Cuchi, J. M. Chatris, C. Lopez, J. Arnaldos, Determination of Flame Emissivity of Hydrocarbon Pool Fires using Infrared Thermography, Fire Technol. 39 (2003) 261.
- [28] M. Kliebisch, Ermittlung des Emissionsgrades von Peroxid-Poolfeuern, Masterarbeit, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, 2013.
- [29] I. Vela, H. Chun, K. B. Mishra, M. Gawłowski, P. Sudhof, M. Rudolph, K.-D. Wehrstedt, A. Schönbacher, Forsch. Ingenieurwes. 73 (2009) 87.
- [30] Technische Regeln für brennbare Flüssigkeiten (TRbF) 20 - Lager, BArbBl. 4/2001 S. 60, zuletzt geändert BArbBl. 6/2002 S. 63.
- [31] BG RCI, Unfallverhütungsvorschrift Organische Peroxide BGV B4, 1. Januar 2011 mit Durchführungsanweisungen vom Oktober 2000.