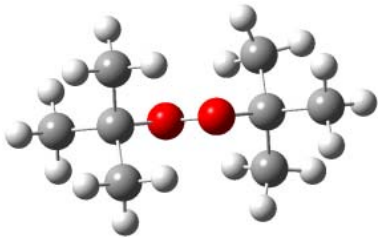
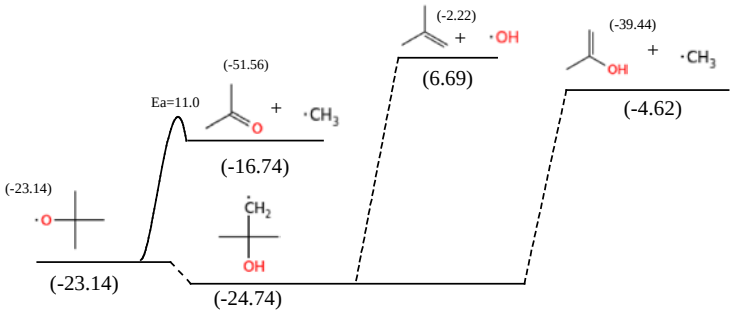
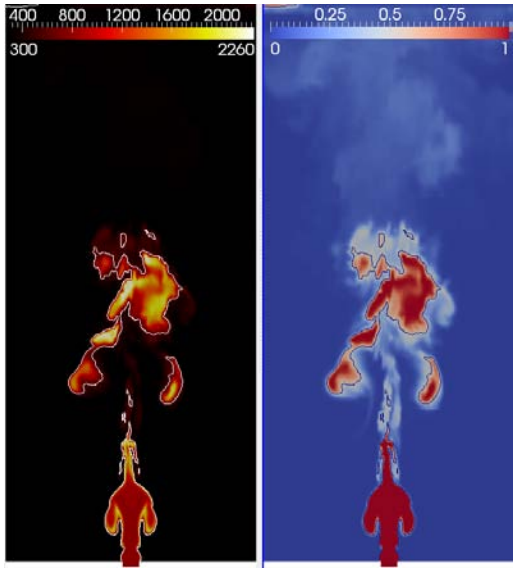
Ergebnisbericht zum IGF-Vorhaben 396

Prof. A. Schönbucher, Prof. K.-D. Wehrstedt, Prof. H. Bockhorn, Dr. N. Sebbar, Dr. S. Schälike







Gliederung

A. Erwartete Ziele des Vorhabens; Arbeitsplan; erwartete Ergebnisse; erwarteter technischer Fortschritt
(Prof. Schönbucher, Universität Duisburg-Essen;
Prof. Wehrstedt, BAM, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung)

B. Entwicklung von Reaktionsmechanismen für die Verbrennung/Zersetzung von Peroxiden; Methoden; Validierung an verbrennungstechnischen Kenngrößen
(Prof. Bockhorn, KIT, Karlsruher Institut für Technologie)

C. Large-Eddy Simulation von Poolfeuern; Methode; wichtigste Ergebnisse
(Prof. Bockhorn, Karlsruher Institut für Technologie)

D. Wechselwirkende Feuer eine Herausforderung für die Sicherheitsabstände der Regelwerke
(Dr. Schälike, LANXESS Deutschland GmbH)

E. Zusammenfassung
(Prof. Schönbucher, Universität Duisburg-Essen;
Prof. Wehrstedt, BAM, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung)

Erwartete Ziele des IGF-Vorhabens 396

- Verbesserung und Entwicklung von Reaktionsmechanismen für die Bildung und Oxidation von Ruß bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen bzw. Verbrennung von organischen Peroxiden,
- eine deutlich realistischere Abschätzung der SEP von KW- und Peroxid-Poolbränden,
- eine erstmalige Abschätzung der SEP von wechselwirkenden KW- und Peroxidbränden,
- eine deutlich verbesserte Abschätzung thermischer Abstände zwischen Poolbränden und benachbarten Schutzobjekten,
- Erarbeitung von Vorschlägen für Maßnahmen zur Brandvermeidung im Umgang mit entzündbaren und selbst zersetzlichen Flüssigkeiten in verfahrenstechnischen Anlagen.

Arbeitsplan Forschungsstelle 1 bis 3

Arbeitsschritte
Literaturauswertung
Methoden
Laborexperimente und Feldversuche an Einzel- und wechselwirkenden Poolfeuern
Quantenmechanische Rechnungen auf Molekülebene
Auswertung der ab-initio, Dichtefunktional-Theorie-Rechnungen
Simulation mit neuem Reaktionsmechanismus; Entwicklung von Flamelet-Ansätzen
CFD-Simulation mit neuen Submodellen
Validierung der entwickelten Submodelle
Identifizierung und Benennung des wirtschaftlichen Potentials
Zwischenbericht
Abschlussbericht

Erwartete Ergebnisse

- Bisherige Oberflächen-Strahlungsmodelle sollen ersetzt werden durch CFD-Modelle unter Berücksichtigung fluiddynamischer Strukturen und der Wechselwirkung von Bränden zur verbesserten Abschätzung der Gefahrenpotenziale von Schadenfeuern.

- Experimentelle Untersuchungen der Wechselwirkungsphänomene zwischen Bränden.

- Erweiterung des Wissens über die spezifische Ausstrahlung(SEP) bei Einzel-und wechselwirkenden, rußenden Bränden.

- Erweiterung des Wissens über die Elementarreaktionen in Peroxid-Poolfeuern, auch hinsichtlich Rußbildung.

- Physikalisch-chemische Erklärung für die im Vergleich zu KW-Poolflammen deutlich höheren Massenabbrandraten in Peroxid-Poolflammen.

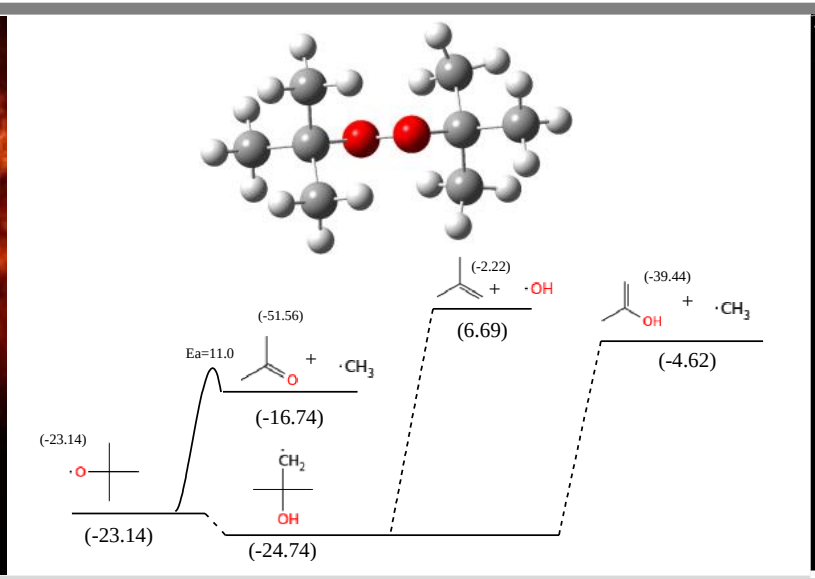
Erwarteter technischer Fortschritt

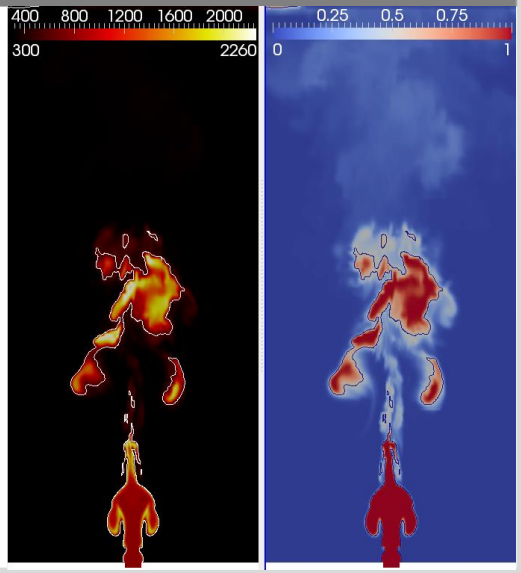
- Realistische Abschätzung des Gefahrenpotentials von KW- und Peroxid-Schadenfeuern.
- Realistische Abschätzung kritischer thermischer Abstände bei wechselwirkenden Bränden.
- Vorschläge für Maßnahmen zur Vermeidung von Schadenfeuern.

Ergebnisbericht IGF-Vorhaben 396 ZN

Prof. Dr. A. Schönbucher, Prof. Dr. K.-D. Wehrstedt, Prof. Dr. H. Bockhorn
Dr. S. Schälike, Dr. N. Sebbar

DECHEMA-Arbeitsausschuss „Auswirkungen von Stoff und Energiefreisetzungen“
Frankfurt, 29.04.2014





Gliederung

A. Vorstellung des Gesamtvorhabens
   Prof. Schönbucher

B. Entwicklung von Reaktionsmechanismen für die Verbrennung/Zersetzung von Peroxiden; Validierung an verbrennungstechnischen Kenngrößen
   Prof. Bockhorn

C. Large-Eddy Simulation von Poolfeuern
   Prof. Bockhorn

D. Ableitung von Modellen für Poolfeuer; Näherungsmethoden für Energiebilanzen; wichtigste Ergebnisse für die Sicherheitstechnik
   Dr. Schälike, Prof. Schönbucher, Prof. Wehrstedt

E. Zusammenfassung
   Prof. Schönbucher

Gliederung

A. Vorstellung des Gesamtvorhabens
   Prof. Schönbucher

B. Entwicklung von Reaktionsmechanismen für die Verbrennung/Zersetzung von Peroxiden; Validierung an verbrennungstechnischen Kenngrößen
   Prof. Bockhorn

C. Large-Eddy Simulation von Poolfeuern
   Prof. Bockhorn

D. Ableitung von Modellen für Poolfeuer; Näherungsmethoden für Energiebilanzen; wichtigste Ergebnisse für die Sicherheitstechnik
   Dr. Schälike, Prof. Schönbucher, Prof. Wehrstedt

E. Zusammenfassung
   Prof. Schönbucher

Arbeitsplan und Arbeitspakete

KIT- EBI Verbrennungstechnik	Zeitraum																													
Arbeitsschritte	1. Jahr												2. Jahr										3. Jahr							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10								
Literatur Recherche																														
Methodenfestlegung																														
Quantenmechanische Rechnungen auf Molekülebene																														
Auswertung der ab-initio, DFT Rechnungen																														
Simulation mit neuen Reaktionen; Entwicklung von Flamelet-Ansätzen																														
Austausch der kinetischen Daten mit Forschungsstelle 1																														
Validierung der entwickelten Submodelle																														
Identifizierung und Benennung des wirtschaftlichen Potentials																														
Zwischenbericht																														
Abschlussbericht																														
Personaleinsatz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10								
1 wiss. Angestellter	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1								
1 Student Hilfskraft (30 St./Monat)	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓	⅓

Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften stabiler Spezies, Radikale und der zugehörigen Übergangszustände für alle relevanten Verbindungen mit quantenchemischen Methoden.

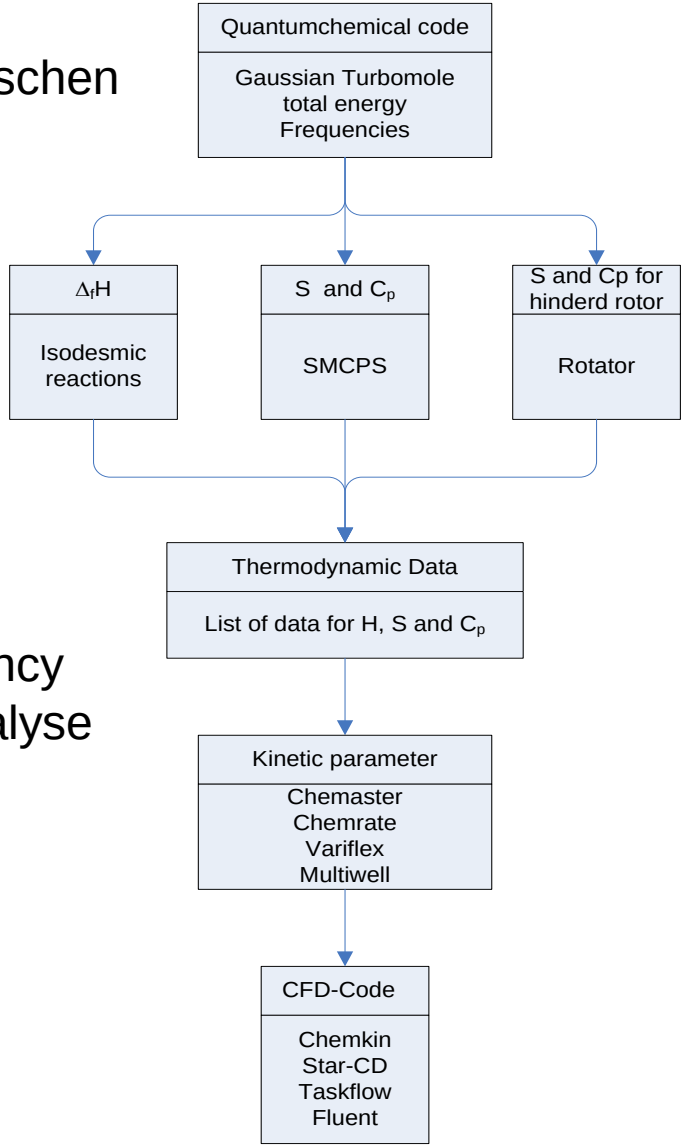
Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der identifizierten Reaktionen

Entwicklung von detaillierten Reaktionsmechanismen für die Verbrennung von organischen Peroxiden und Kohlenwasserstoffen

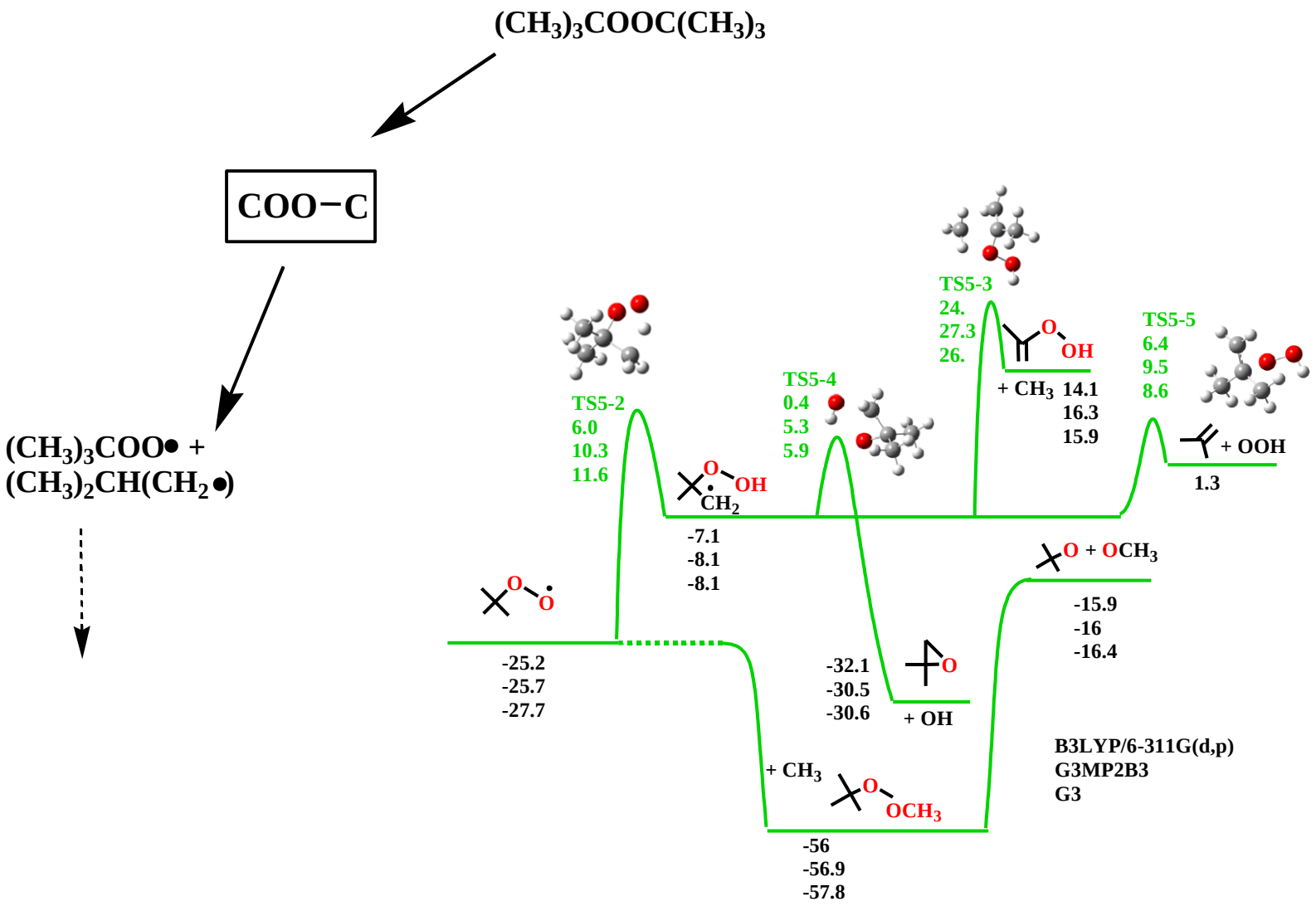
Numerische Simulation (LES) von Peroxid- und Kerosin-Flammen mit CFD-Werkzeugen

Methoden

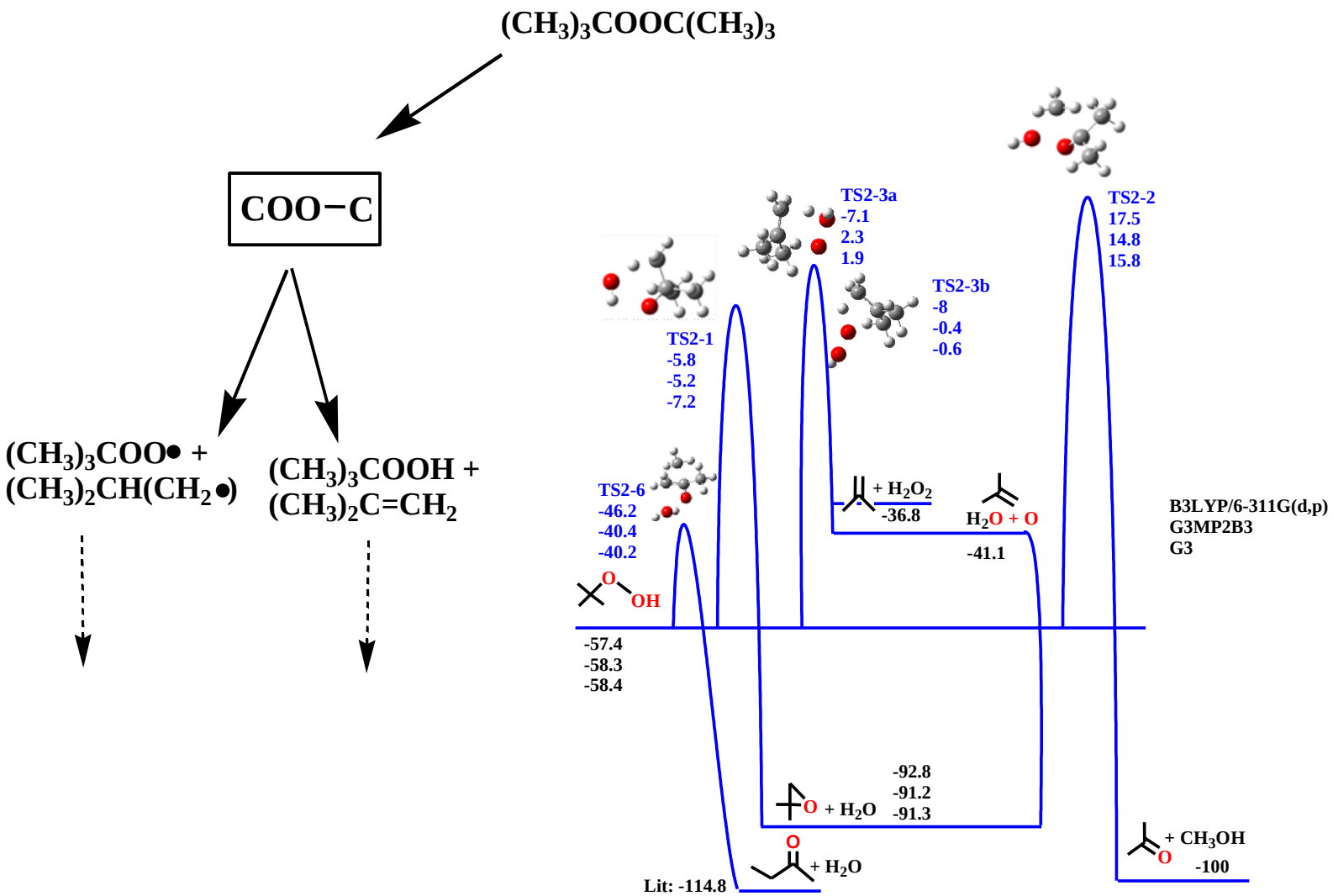
- *Ab-initio* und Dichte-Funktional Methoden zur Berechnung der Struktur sowie von thermochemischen und kinetischen Parametern
- Bildungsenthalpie ($\Delta H_{f\,298}^{\circ}$) - isodesmische Reaktionen
- Statistische Mechanik zur Berechnung der Wärmekapazität ($C_p(T)$) und Entropie (S)
- Anteil der internen Rotoren an S° und $C_p(T)$
- Theorie des Übergangszustands und Multifrequency Quantum Rice-Rampsperger-Kassel (QRRK) Analyse zur Berechnung der energieabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten k(E)
- Master-Gleichungs-Analyse für den ‚fall-off'
- Modellierung von Multi-Komponenten Reaktionssystemen



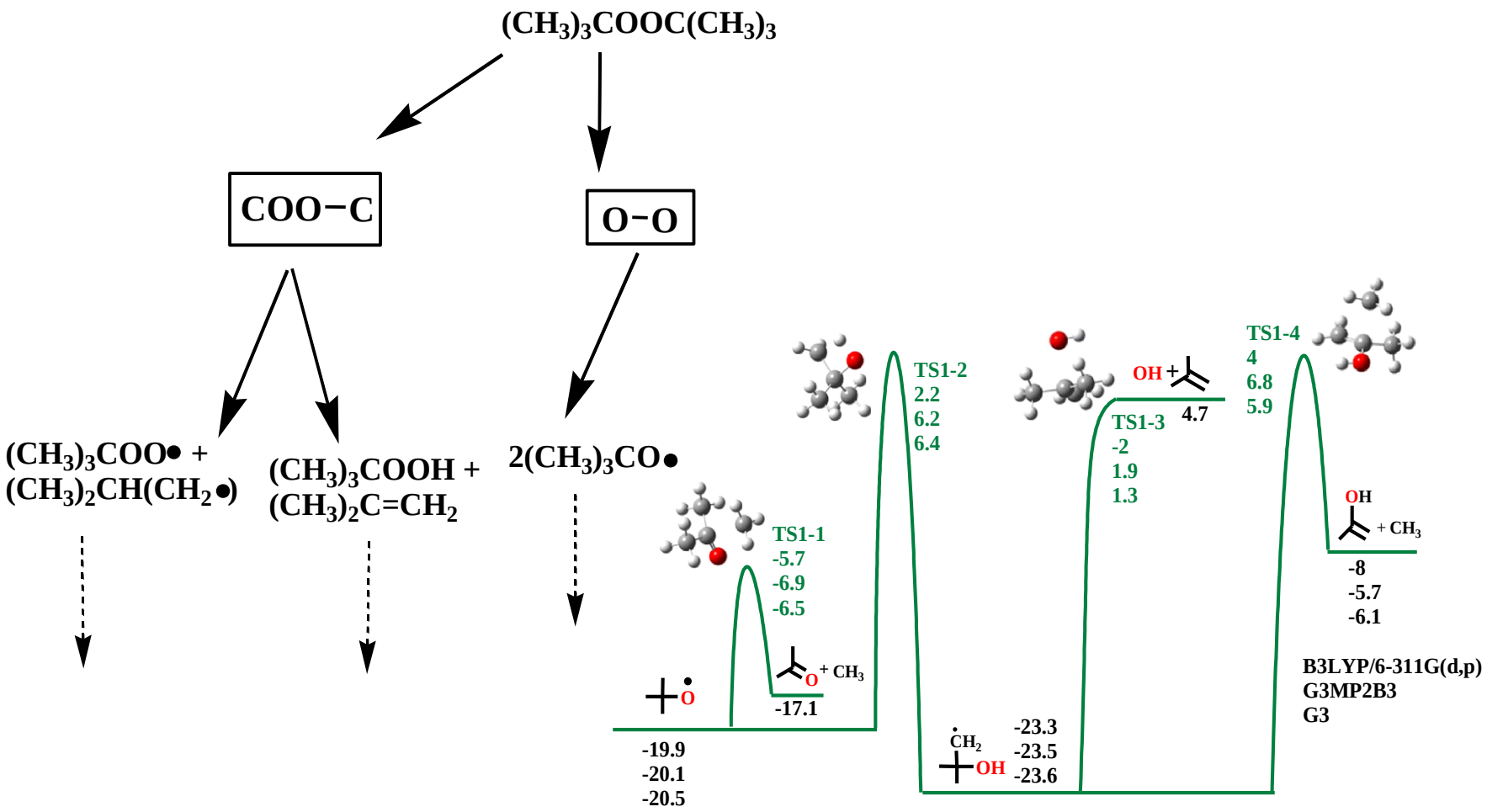
Zerfallsreaktionen von DTBP



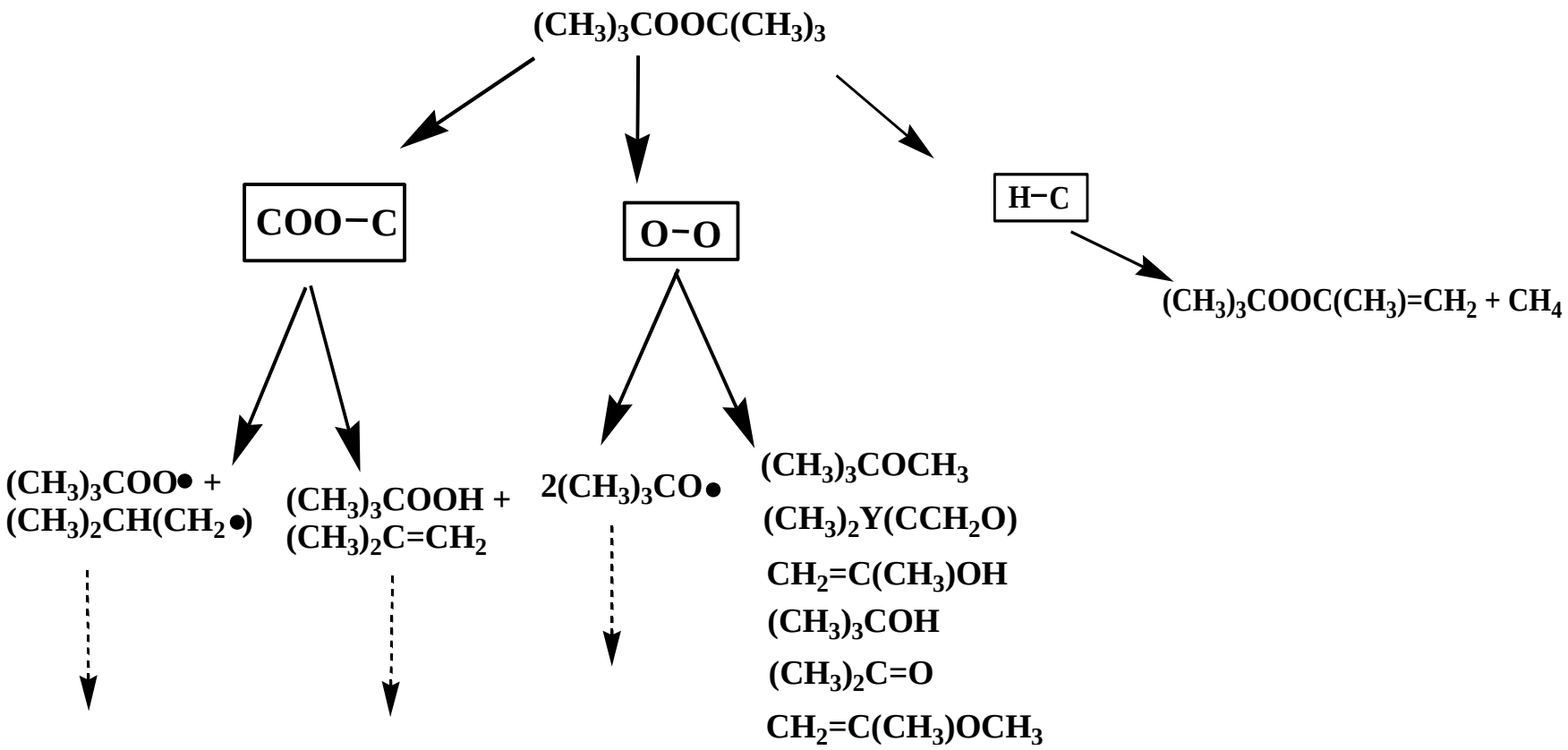
Zerfallsreaktionen von DTBP



Zerfallsreaktionen von DTBP



Zerfallsreaktionen von DTBP



Reaktionsmechanismen

Reaktionsmechanismen und kinetische Daten für den Zerfall und die Oxidation der Peroxide, insgesamt 146 Spezies und 703 chemische Reaktionen

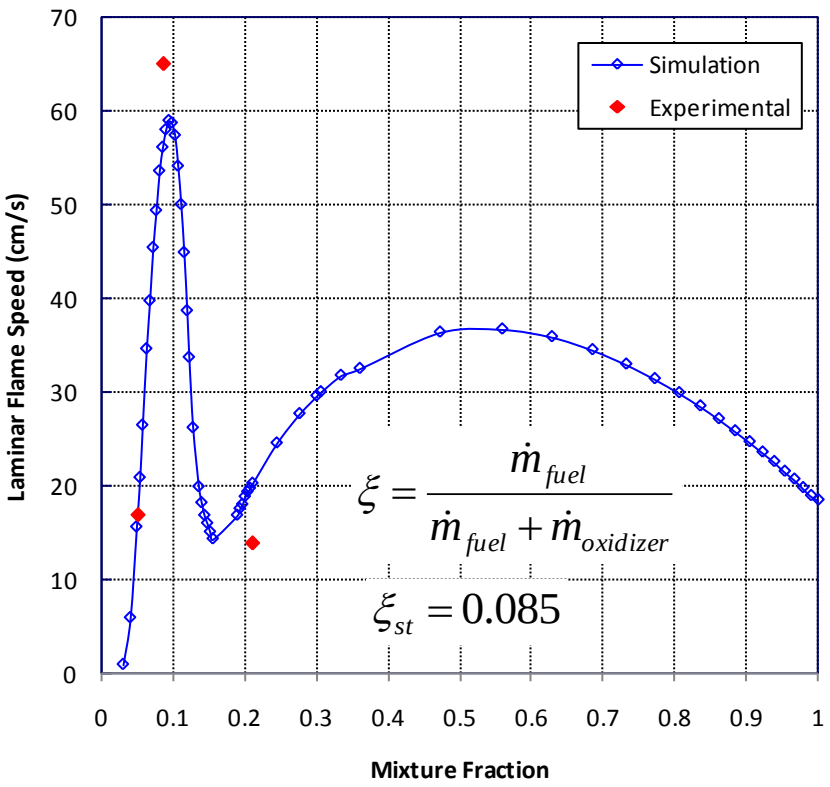
```
A units mole-cm-sec-K, E units cal/mole
            ...................
            ...................
668. c3coj<=>c2cjcoh                              6.45E+08    1.0    26154.0
        Reverse Arrhenius coefficients:           1.41E+07    1.2    29279.0
669. c2cjcoh<=>c2cdc+oh                           3.42E+08    1.2    25198.0
670. c2cjcoh<=>ch3+cc-oh-dc                       2.47E+07    1.6    29946.0
671. c3coh<=>c2cdc+h2o                            1.74E+06    1.9    64283.0
        Reverse Arrhenius coefficients:           1.62E-03    3.8    50488.0
672. c3coocc3<=>c2cdc+c3cooh                      1.32E+08    1.7    55280.0
673. c3cooh<=>h2o+c2ycco                          3.12E+07    1.6    52598.0  Declared duplicate reaction...
674. c3cooh<=>ch3coch3+ch3oh                      6.61E+08    1.4    72867.0
675. c3cooh<=>h2o+c2ycco                          7.32E+08    1.1    60316.0  Declared duplicate reaction...
676. c3cooh<=>c2cdc+h2o2                          6.57E+08    1.4    58380.0
677. c3cooh<=>cy-ccc-q+h2                         1.71E+05    2.4   109200.0
678. cy-ccc-q<=>ch3oh+odyc3                       2.85E+10    1.1    85211.0
679. c3cooh<=>ccdocc+h2o                          9.47E+08    1.0    17699.0
680. c3coocc3<=>cc-oh-dc+c3coc                    8.74E+07    2.0    55995.0
681. c3coj+ch3co<=>c3coh+ch2co                    4.34E-05    3.9   -25990.0
682. c3coj+c2h4<=>c3coccj                         2.60E-42   18.0   -26692.0
        Reverse Arrhenius coefficients:           6.94E+04    2.0    16324.0
683. c3coj+ccdoccj<=>c3coh+ccdocdc                9.33E+50  -13.5   -18400.0
684. ch3co+c3coccj<=>c3cocc+ch2co                 1.67E+46  -12.4    19850.0
685. c3coocc3<=>c3cooj+c3cj                       1.67E+09    1.3    52485.0
        Reverse Arrhenius coefficients:           1.07E+83  -24.5    11102.0
686. c3cooj+c3cj<=>c3cooj+c2ccj                   2.78E+82  -24.1    39833.0
        Reverse Arrhenius coefficients:           1.96E+82  -24.1    45881.0
687. c3cj<=>c2ccj                                 6.90E+07    1.2    42039.0
        Reverse Arrhenius coefficients:           9.77E+07    1.2    35991.0
688. c3cooj<=>c2cjcooh                            8.26E+05    1.6    35426.0
        Reverse Arrhenius coefficients:           3.79E+08    0.8    18087.0
```

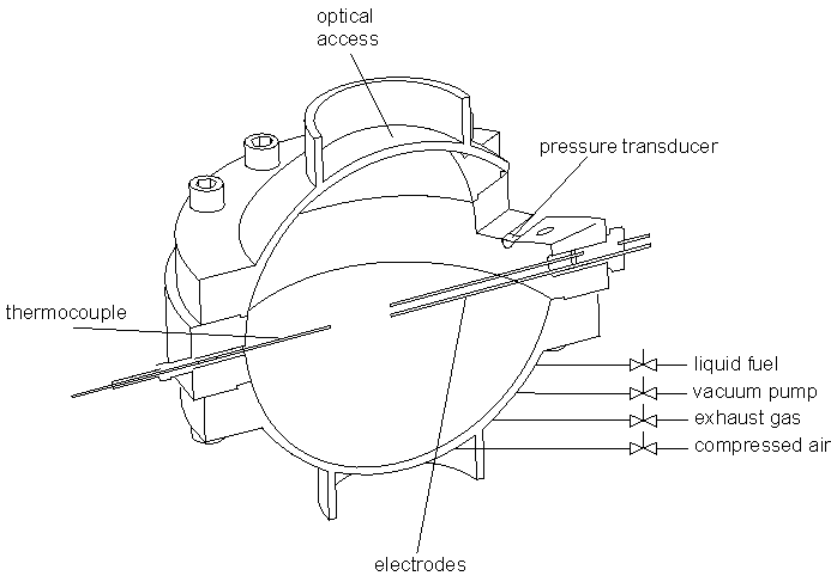
Karlsruher Institut für Technologie

Reaktionsmechanismen und kinetische Daten für den Zerfall und die Oxidation der Peroxide

```
689. c2cjcooh<=>cc-ooh-dc+ch3                    1.74E+09    1.3    35202.0
690. c2cjcooh<=>c2ycco+oh                        4.61E+11    0.6    13454.0
691. c2cjcooh<=>c2cdc+ho2                        1.72E+10    0.7    17612.0
        Reverse Arrhenius coefficients:          7.39E-04    3.8     9607.9
692. c2ccj<=>ch3+c3h6                            4.88E+08    1.3    30893.0
        Reverse Arrhenius coefficients:          9.95E+00    3.1     7193.2
693. c2ccj+ho2<=>h2o2+cyccc                      5.95E-04    3.8    19576.0
694. c2ccj+ho2<=>h2o2+c2cdc                      2.22E-03    3.1   -25812.0 Declared duplicate reaction...
695. c2ccj+ho2<=>c2ccooh                         2.06E-03    3.7   -21913.0
696. c2ccj+ho2<=>h2o2+c2cdc                      7.72E+02    1.1   -19387.0 Declared duplicate reaction...
697. c3coocc3<=>c3coh+c2ycco                     2.06E+09    1.8    61417.0 Declared duplicate reaction...
698. c3coocc3<=>c3coh+c2ycco                     6.47E+07    1.6    53700.0 Declared duplicate reaction...
699. c3coocc3<=>c3coh+cdc-c-oc                   6.05E+08    1.9    61534.0
700. c3coocc3<=>ch3coch3+c3coc                   1.14E+09    1.9    64870.0
701. c3coocc3<=>c3cooc2dc+ch4                    1.77E+06    2.1    73502.0 Declared duplicate reaction...
702. c3coocc3<=>c3cooc2dc+ch4                    1.01E+07    2.4   105570.0 Declared duplicate reaction...
703. c3cooc2dc<=>cdc2ooc2d+ch4                   1.14E+07    2.0   107740.0
            ......................
            ......................
```

Berechnung der Flammengeschwindigkeiten





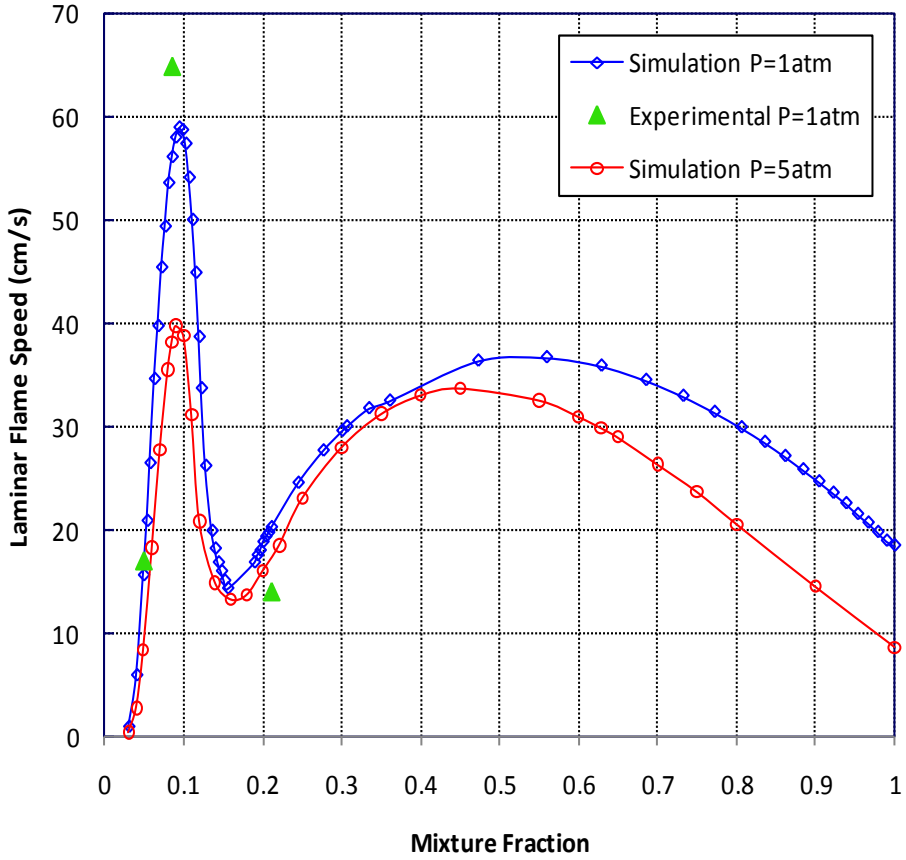
Verbrennung verläuft unter luftreichen/stöchiometrischen Bedingungen mit hoher Flammengeschwindigkeit, unter luftarmen Bedingungen (Zersetzungsflamme) mit geringerer Flammengeschwindigkeit.

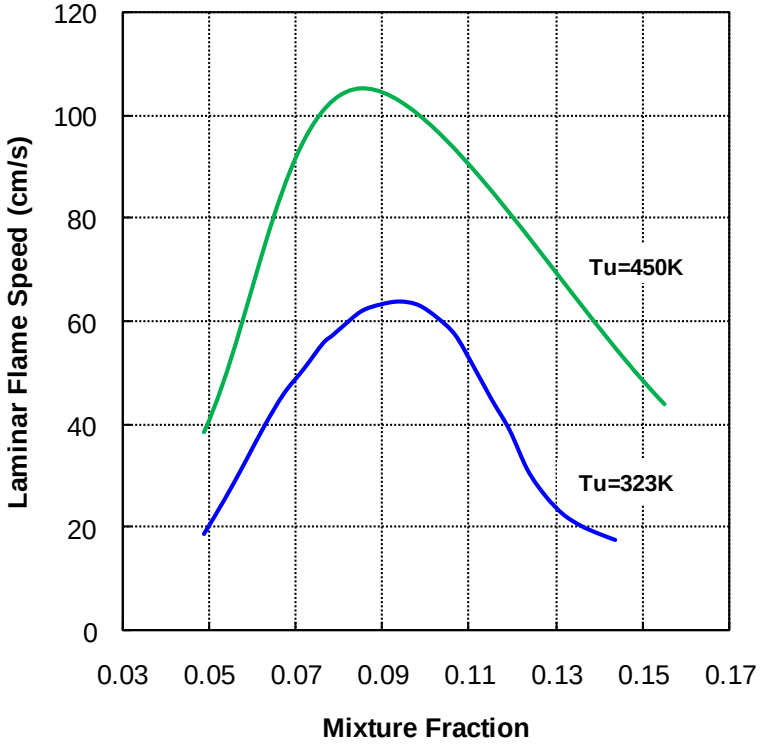
S_l gemessen mit „constant-volume bomb" Methode (Schälike, Wehrstedt):

P_o = 1atm
T_o = 323 K
$V_{explosion\ vessel}$ = 0.014 m³ (d = 0.3 m)

Berechnung der Flammengeschwindigkeiten

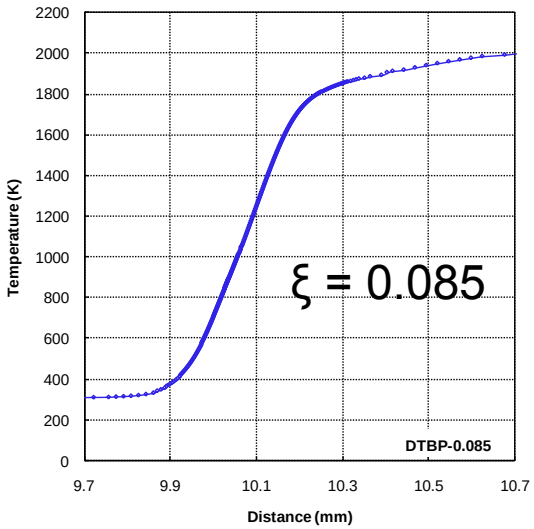
Druck- und Temperaturabhängigkeit der Flammengeschwindigkeit

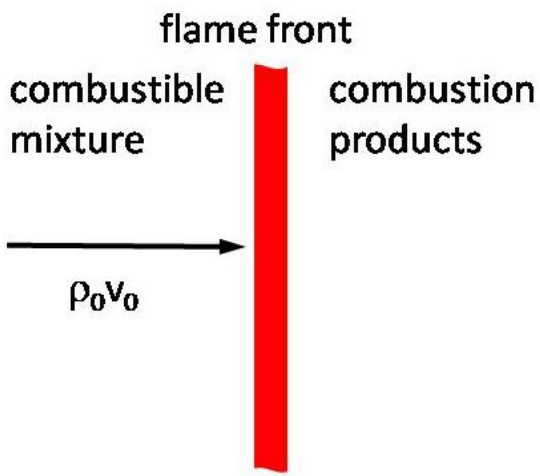


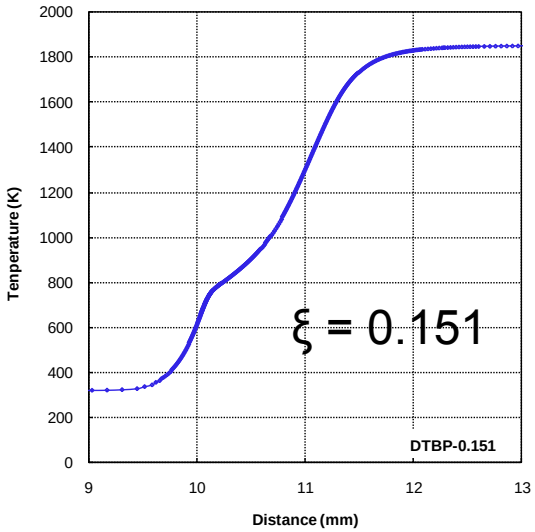


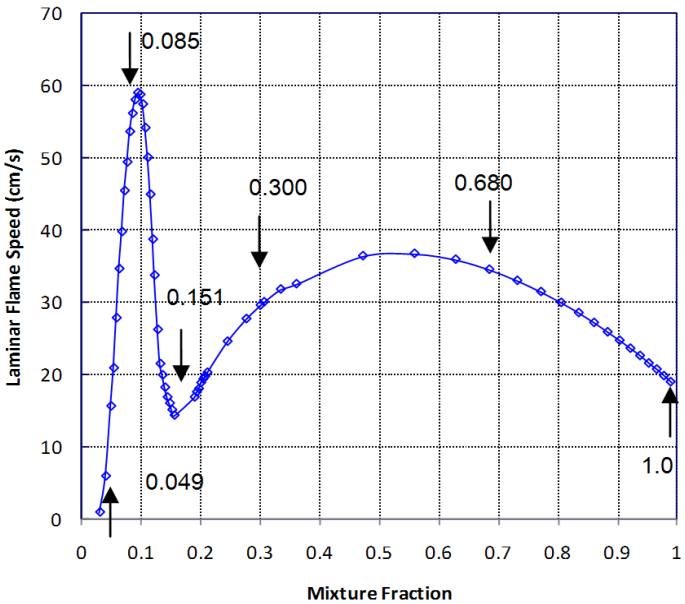
Flammengeschwindigkeit ist leicht druckabhängig (unter stöchiometrischen Bedingungen etwas stärker) und stark temperaturabhängig

Berechnung der Flammenstruktur









Verbrennung / Zersetzung verläuft zweistufig: Zersetzung von DTBP zu Aceton und Ethan und Verbrennung / Zersetzung von Aceton / Ethan. Zweite Stufe verschiebt sich je nach Sauerstoffgehalt zu kürzeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen

Gliederung

A. Vorstellung des Gesamtvorhabens
   Prof. Schönbucher

B. Entwicklung von Reaktionsmechanismen für die Verbrennung/Zersetzung von Peroxiden; Validierung an verbrennungstechnischen Kenngrößen
   Prof. Bockhorn

C. Large-Eddy Simulation von Poolfeuern
   Prof. Bockhorn

D. Ableitung von Modellen für Poolfeuer; Näherungsmethoden für Energiebilanzen; wichtigste Ergebnisse für die Sicherheitstechnik
   Dr. Schälike, Prof. Schönbucher, Prof. Wehrstedt

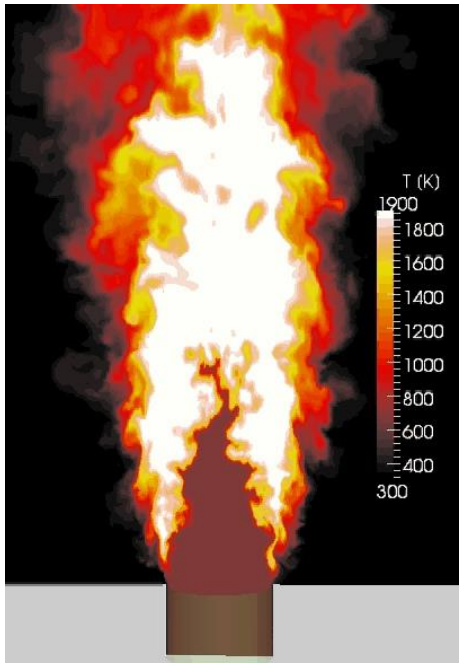
E. Zusammenfassung
   Prof. Schönbucher

Large Eddy Simulation der Poolflammen

Ablesung der Spezieskonzentration aus vortabellierte Chemie

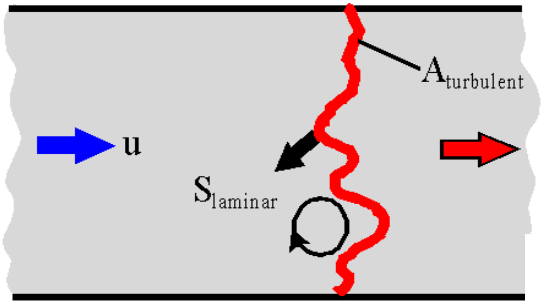
$$\tilde{y}_i(\tilde{\theta},\tilde{\xi},\tilde{\xi}''^2)$$
$$\tilde{h}_i(\tilde{y}_i)$$

Berechnung der Temperaturverteilung



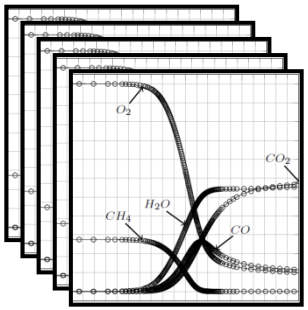
$$\bar{\rho}\frac{D\tilde{\theta}}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\bar{\rho}D_t\frac{\partial\tilde{\theta}}{\partial x_i}\right) + \rho_u\frac{S_t^2}{D_t}\tilde{\theta}(1-\tilde{\theta})$$

Lösung der Transport-gleichung für den Reaktionsfortschritt



Tabellierte Chemie

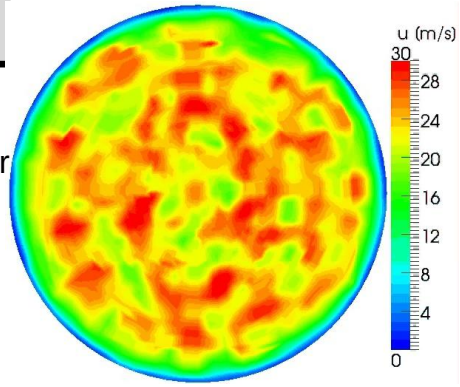
$$y_i(\theta,\xi)$$
$$\rho_0(\xi)$$
$$a_0(\xi)$$
$$S_l(\xi)$$



$$\tilde{\rho}_0(\tilde{\xi},\tilde{\xi}''^2)$$
$$\tilde{a}_0(\tilde{\xi},\tilde{\xi}''^2)$$
$$\tilde{S}_l(\tilde{\xi},\tilde{\xi}''^2)$$

Mittelung über pdf

Berechnung der turbulenten Flammenge-schwindigkeit



Lösung der grundlegenden Strömungs-gleichungen in kompressibler Formulierung

Large Eddy Simulation der Poolflammen

Discrete Ordinates Method (DOM) – Berechnet 72 Raumwinkel

Lösung der Wärmestrahlungsgleichung (radiative heat transfer equation - RTE) für die Strahlungsintensitäten in unterschiedlichen Raumrichtungen:

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

Strahlungswärmeverlust für die Energiegleichung:

$$\dot{q}_{rad} = aG - E + 4e\sigma_{SB}T^4$$

$$G(\vec{r},\Omega) = \sum_{\Omega}\sum_{n} I_n(\vec{r},\vec{s})\Delta\Omega_n$$

Mittlere Planck'sche Absorptionskoeffizienten für CO_2, H_2O, CH_4, CO

$$a_p = c_0 + c_1*(1000/T) + c_2*(1000/T)^2 + c_3*(1000/T)^3 + c_4*(1000/T)^4 + c_5*(1000/T)^5$$

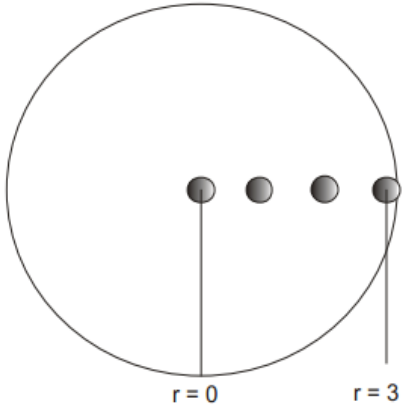
G – Gesamtstrahlungsintensität [W/m^2]
E – Emissionsbeitrag [W/m^3]
I_n – Strahlungsintensität
Φ – Phasenwinkel
Ω – Raumwinkel

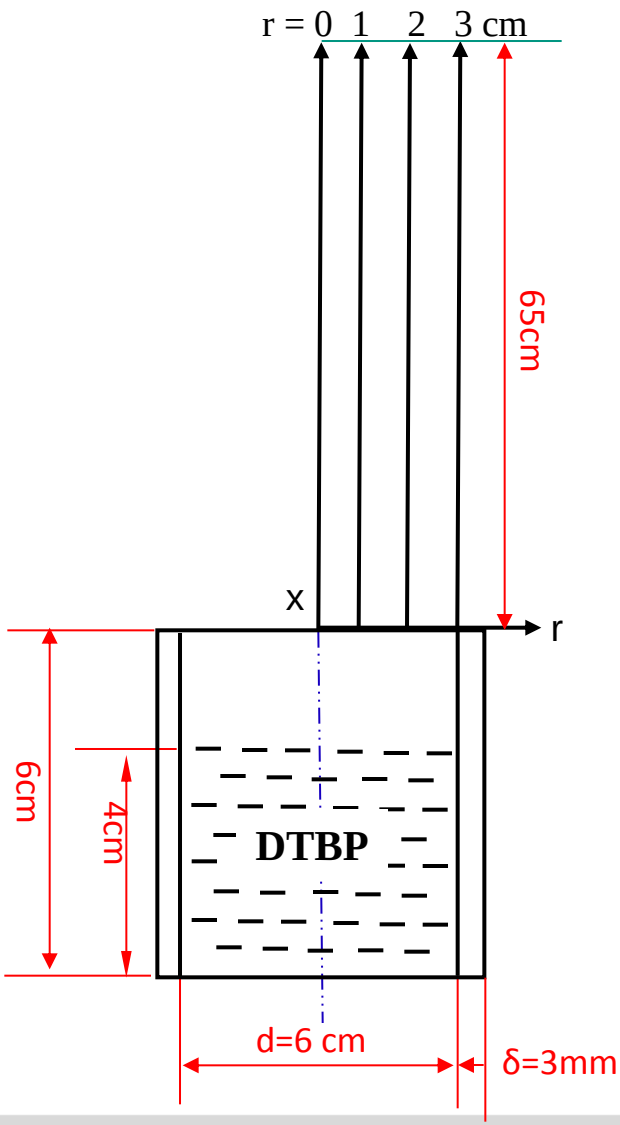
a – Absorptionskoeffizient [1/m]
e – Emissionskoeffizient [1/m]
n – Brechungsindex
σ_s – Streuungskoeffizient
σ_{SB} – Boltzman'sche Konstante

Vergleich mit Experimenten aus Einzel-Pool Flammen

Single Burner Pool :
Diameter: 6 cm
Wall thickness: 3 mm
Height: 6 cm
Fuel depth: 4cm

Single Poolfire d=6 cm





Measure instrument: thermocouple
Measure radius: r=0, 1, 2, 3 cm
Measure height: x=0 – 65 cm
Measure spacing: x=1 cm

Experimente: Schälike / Wehrstedt

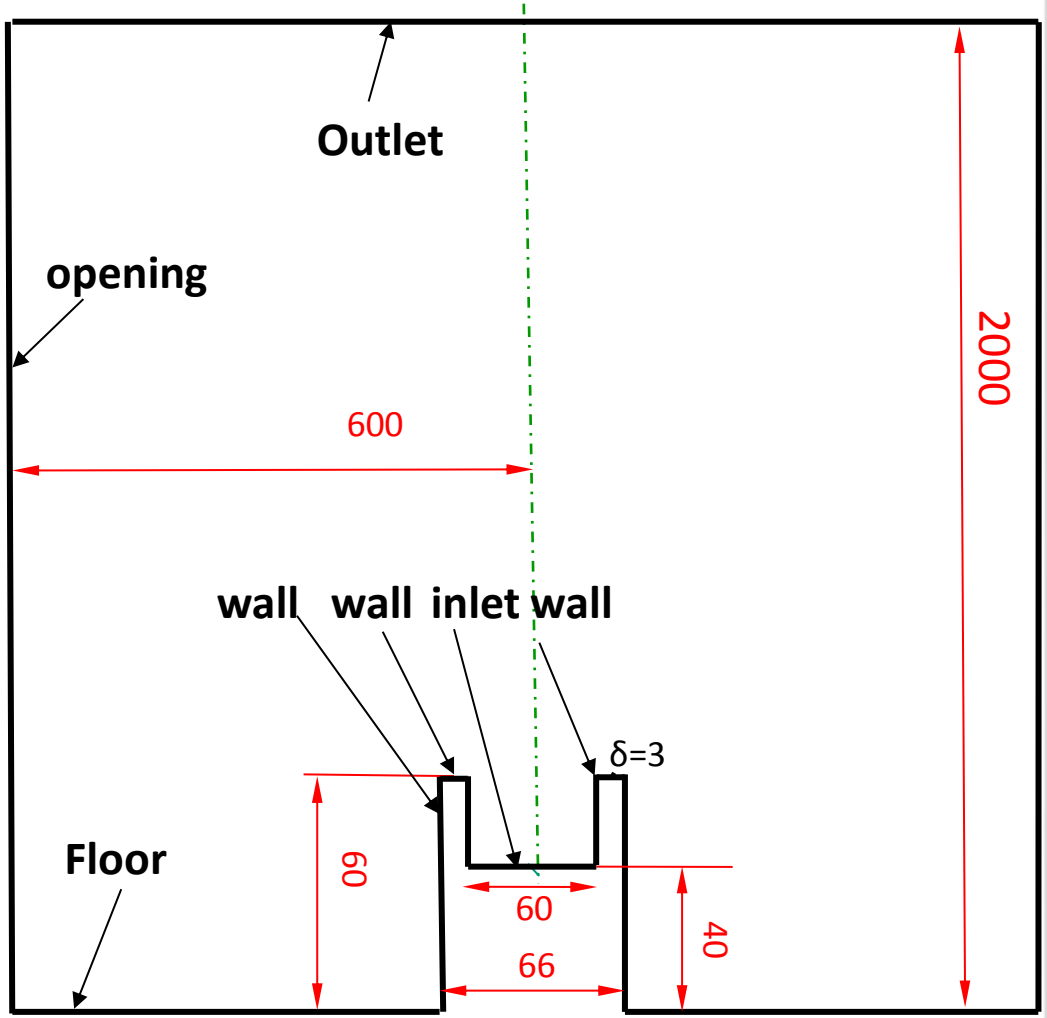
Ergebnisse CFD-Rechnungen – Computational domain

Experimental:

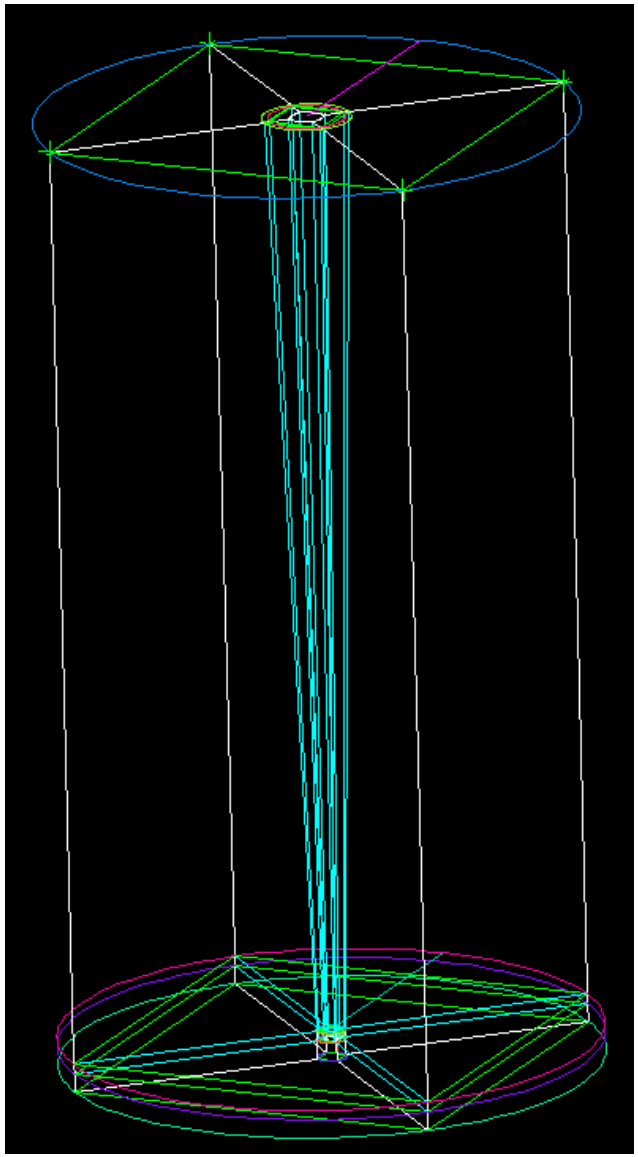
- Pool geometry: 6cm diameter; 5cm depth.
- Capacity of DTBP: 100 ml with density = 790 kg/m³; depth ~ 3cm

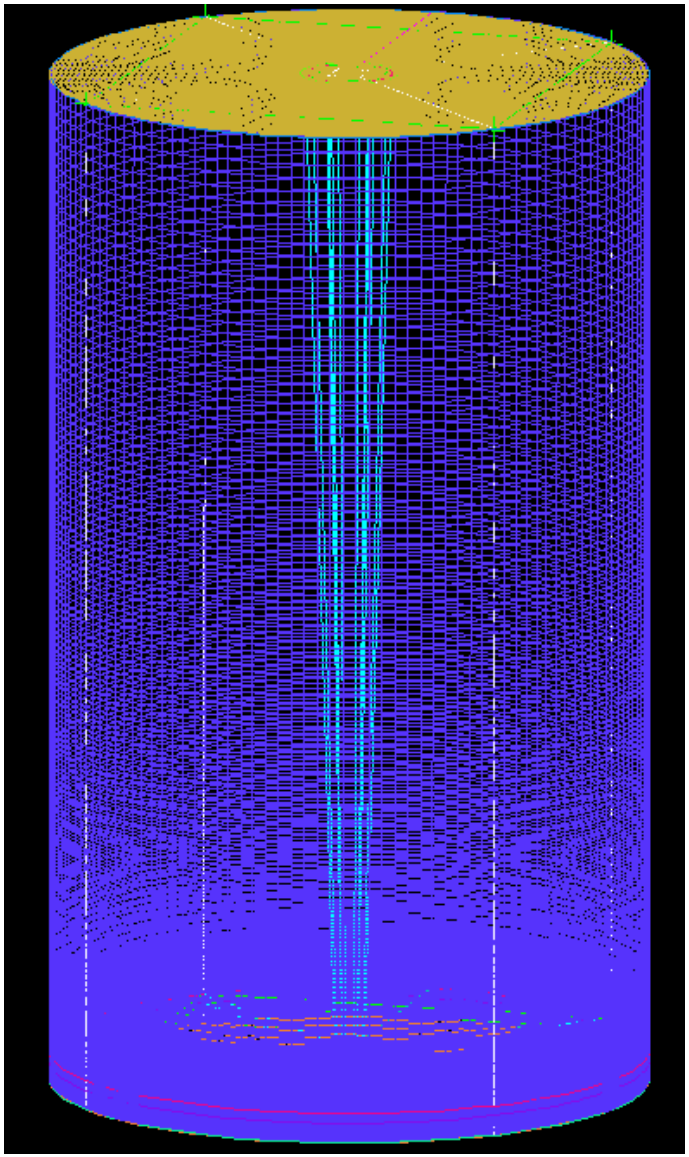
Numerical:

- Comp. LES (OpenFOAM)
- Block-structured grid: 2.3 Mil. Elements
- DTBP reaction mechanism (continuously updated)
- Heat up to T_0 = 365K
- Wall temperature T_w = 750K
- Burning rate = 0.1837 kg/m²s
- $Re_{DTBP} = (\rho_0 u_0 d_0)/\mu_0 = 500$ (ρ_{DTBP} = 4.875 kg/m³ at T_0)
- Coflow-BC: 0.001m/s;
- Gravitational Force



Ergebnisse CFD-Rechnungen – Numerical setup



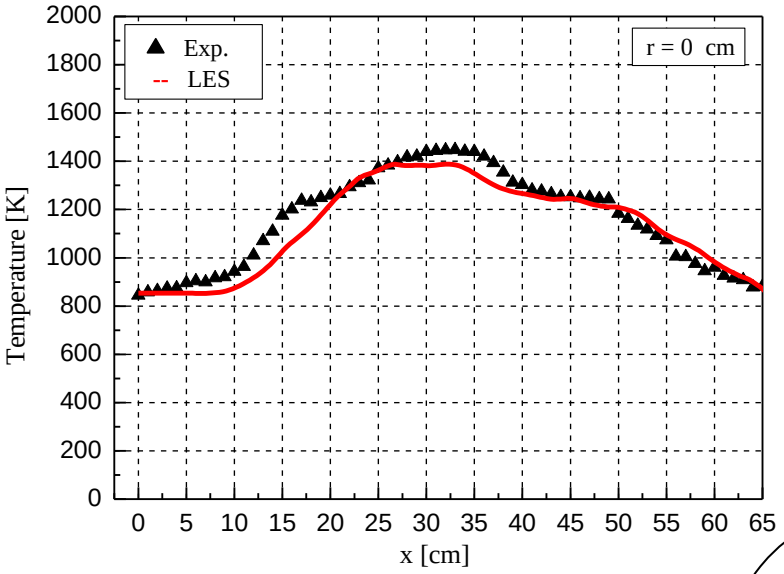


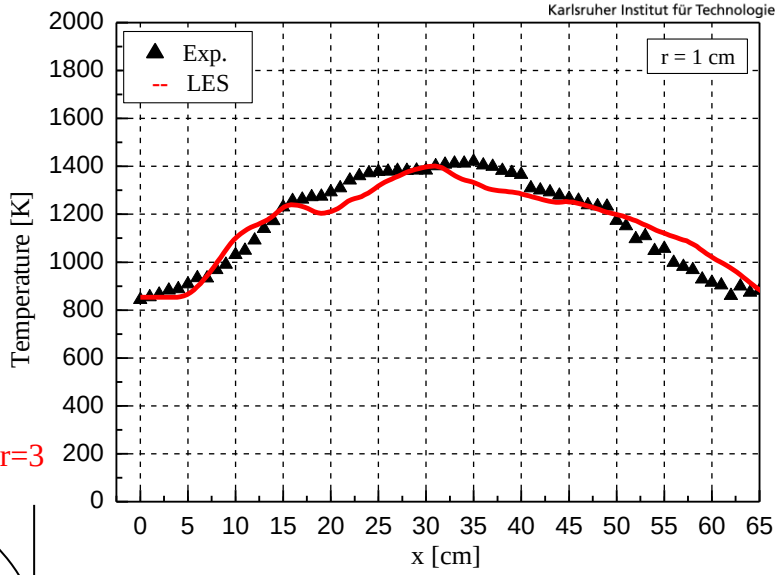
Mesh size:

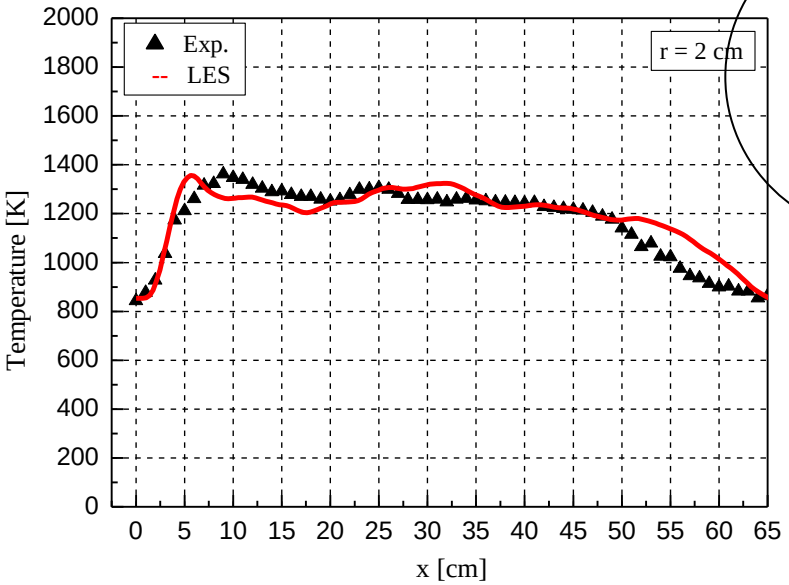
HEXAS:2309400

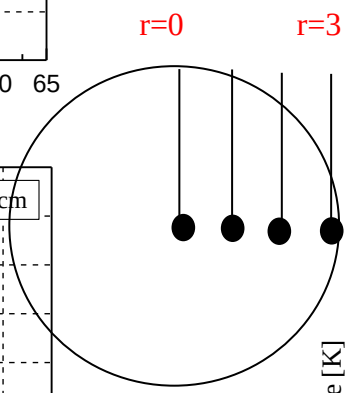
Single pool fire

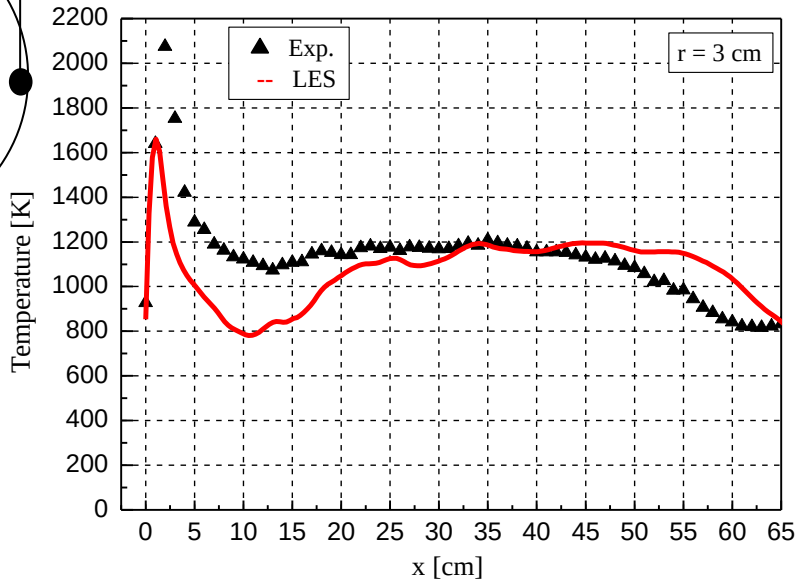
LES vs. Experiment









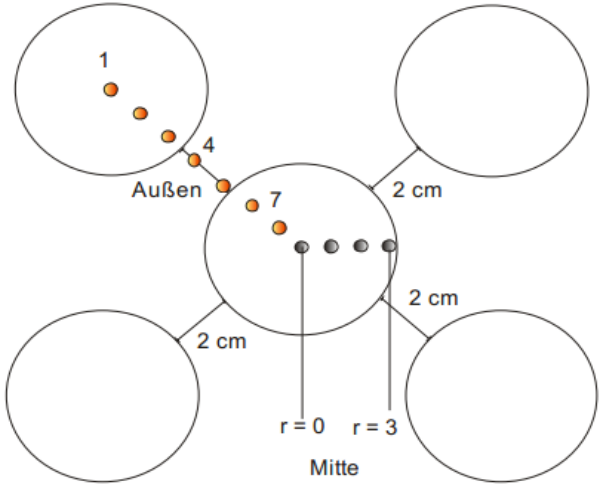


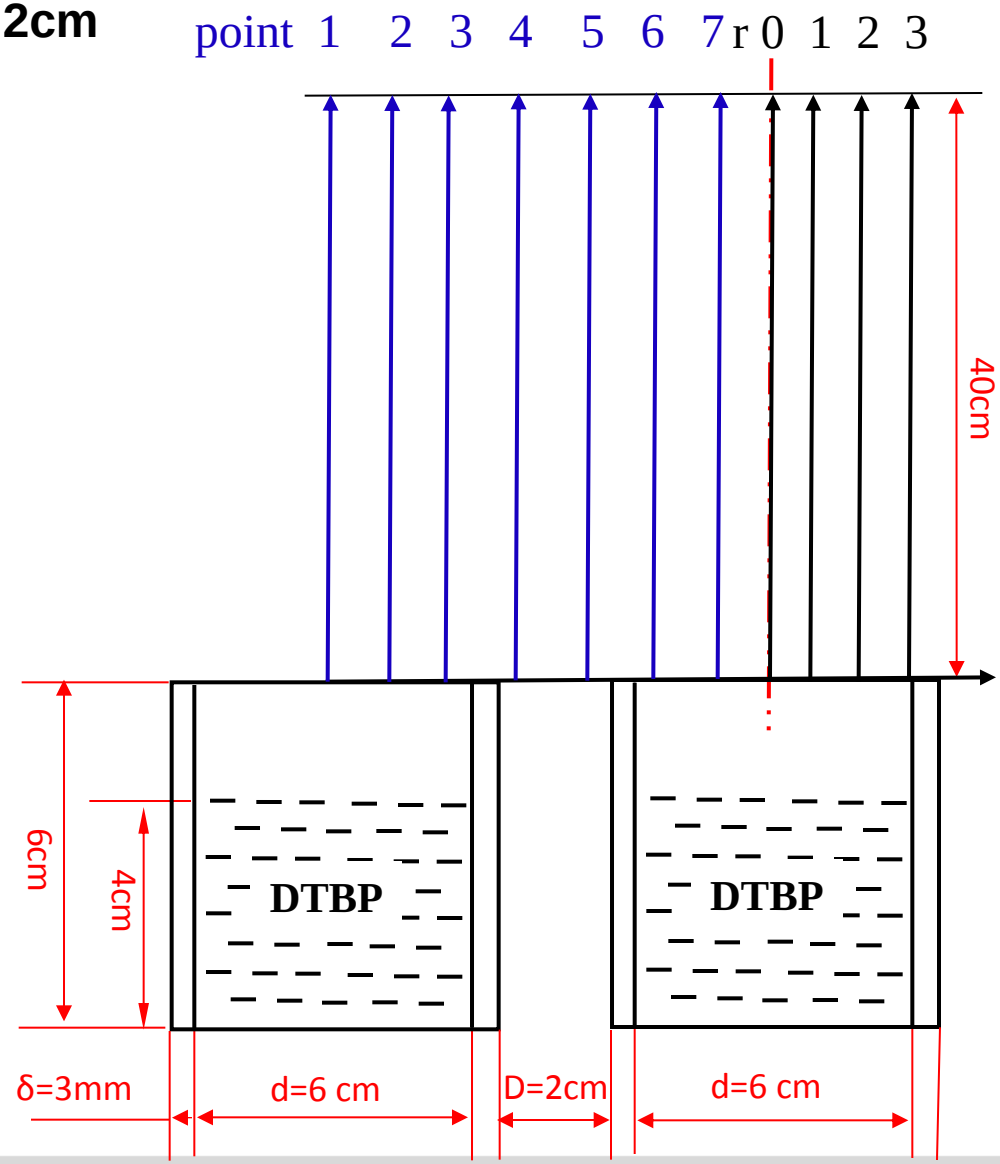
Vergleich mit Experimenten aus Multi-Pool Flammen

Multiple Pool Fires: N = 5, D = 2cm

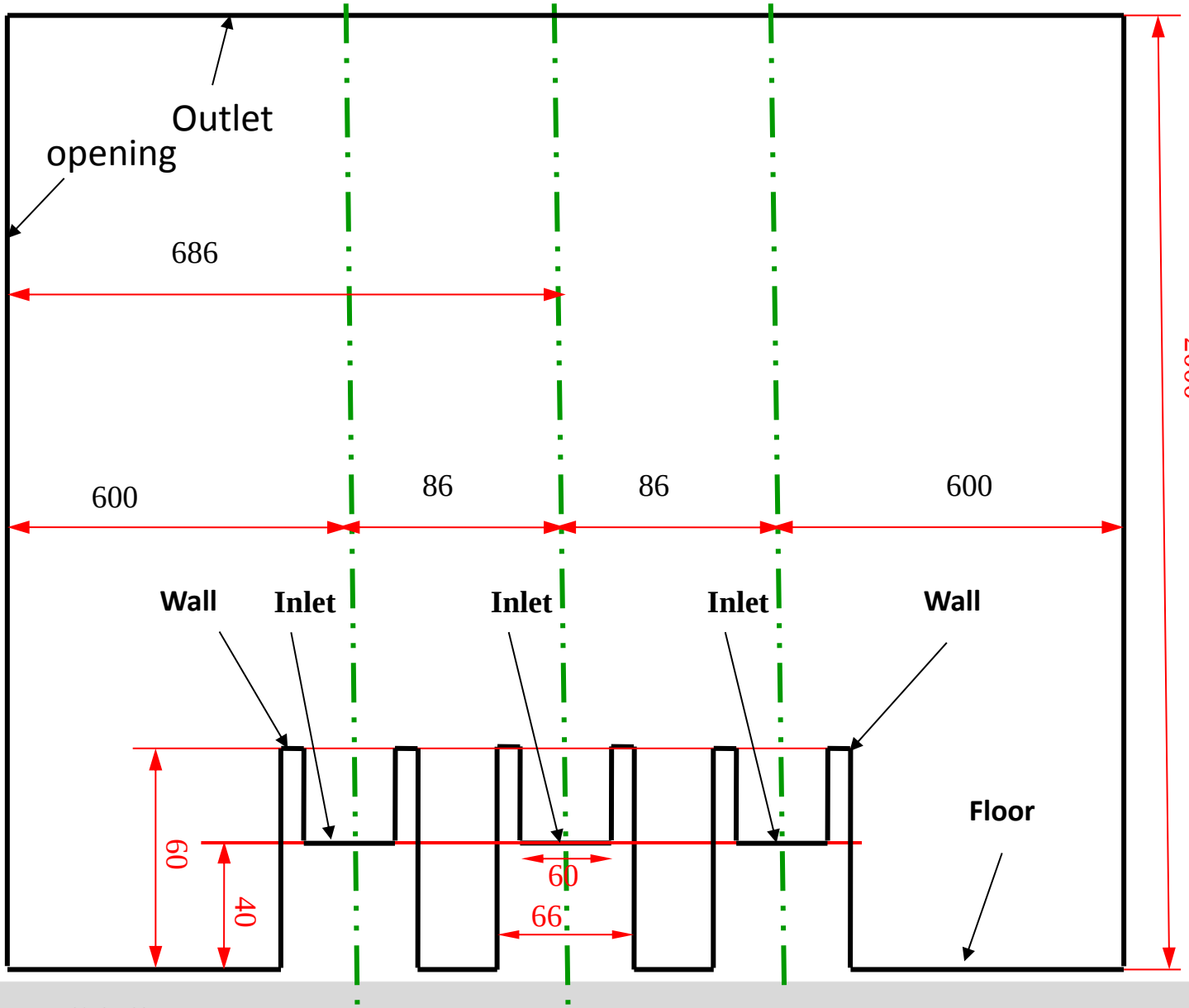
Inside of Middle Pool Fire:
Measure radius: r = 0,1,2,3 cm
Measure height: x = 0 – 40 cm
Measure spacing: x = 5 cm
Outside of Middle Pool Fire:
Measure Point: 1, 2, 3 ,4, 5, 6, 7
Measure height: x = 0 – 40 cm
Measure spacing: x = 5 cm

Multi Pool Fire N = 5, d = 6 cm



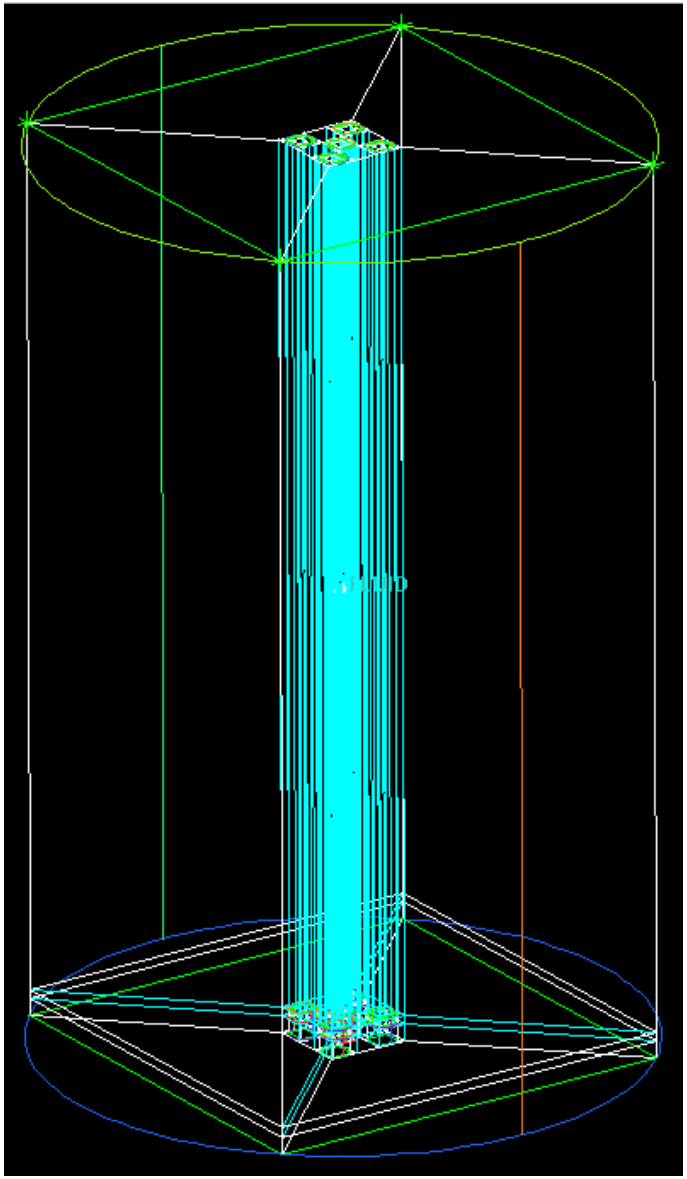


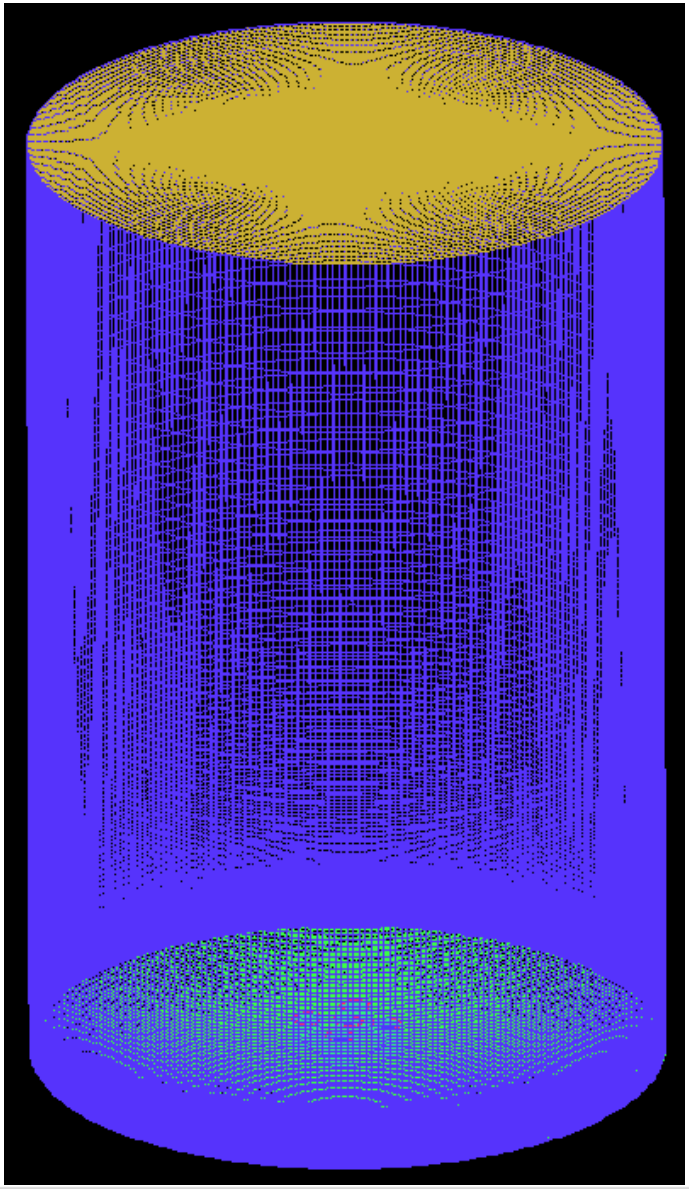
Ergebnisse CFD-Rechnungen – Computational domain



Simulation Domain:
Radius: 1.372 m
Height: 2.0 m

Ergebnisse CFD-Rechnungen – Numerical setup





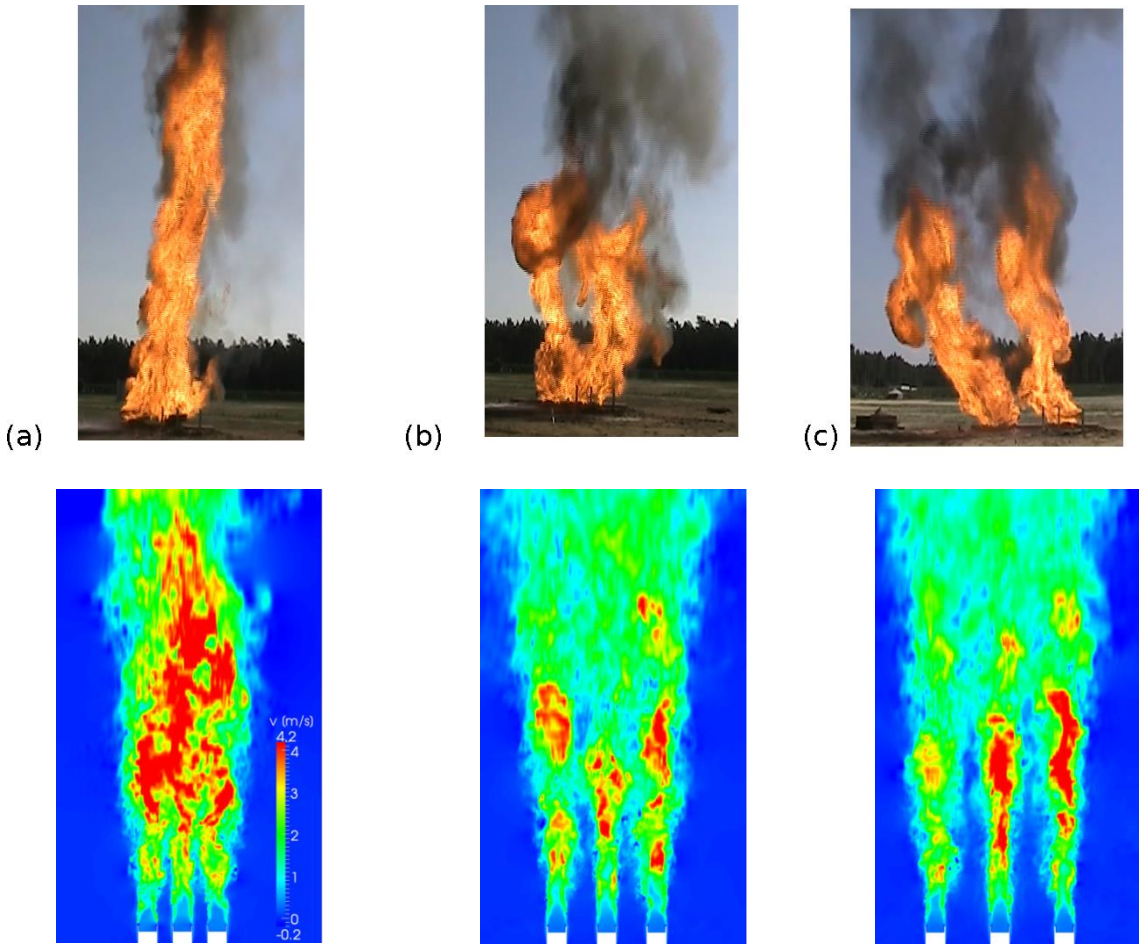
Mesh size:

HEXAS:

6900000

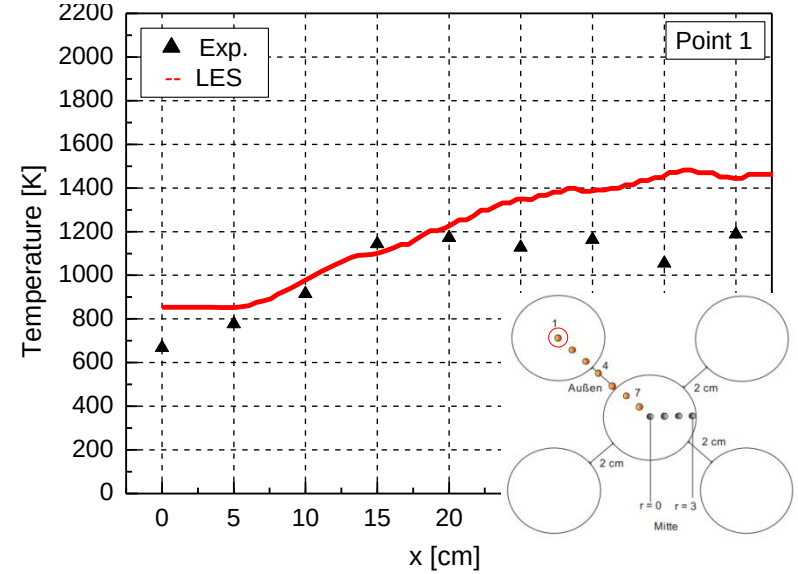
Multiple pool fires

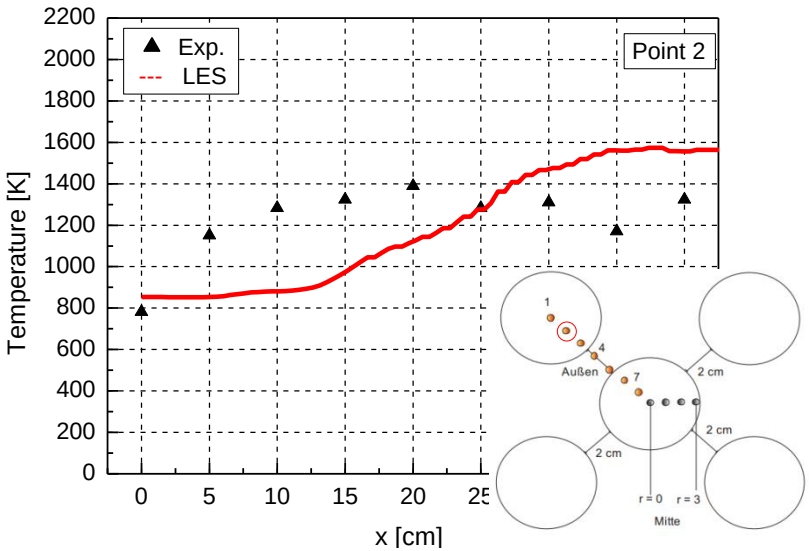
Vergleich mit Experimenten aus Multi-Pool Flammen

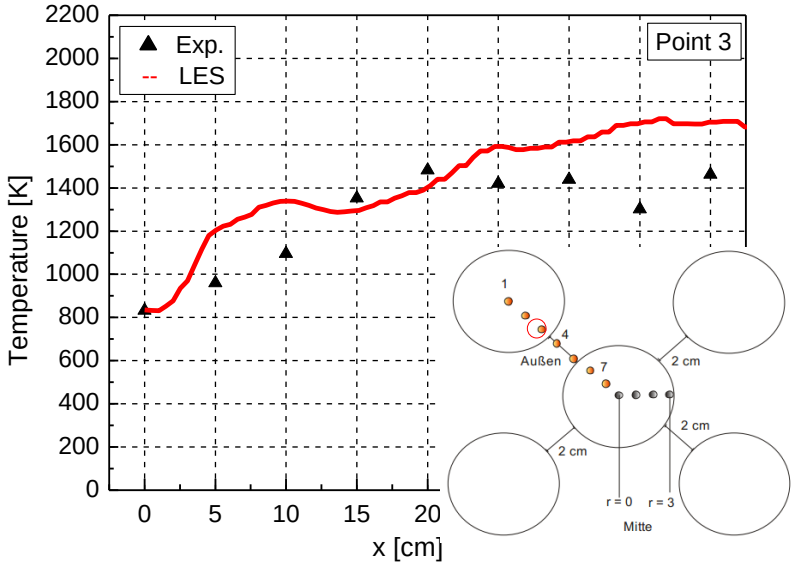


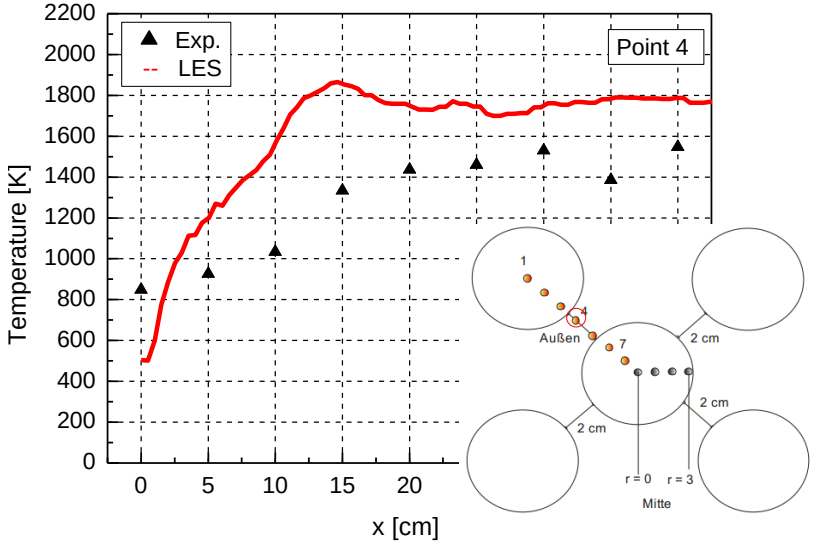
Flammenverschmelzung wechselwirkender Peroxid-Poolfeuer aus der LES von multiplen Peroxid-Feuern im Technikumsmaßstab, (a) Merging-Bereich, (b) Übergangsbereich, (c) getrennter Bereich. Unten dargestellt sind die Strömungsgeschwindigkeiten in axialer Richtung.

LES vs. Experiment

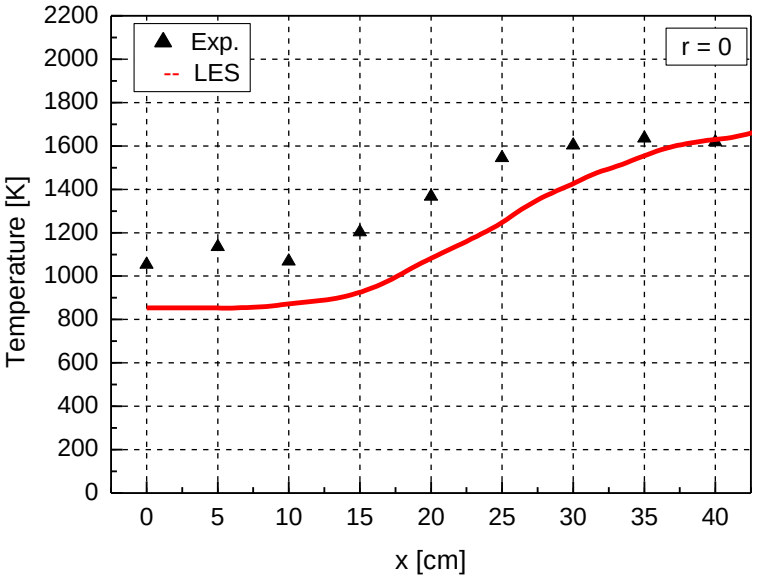


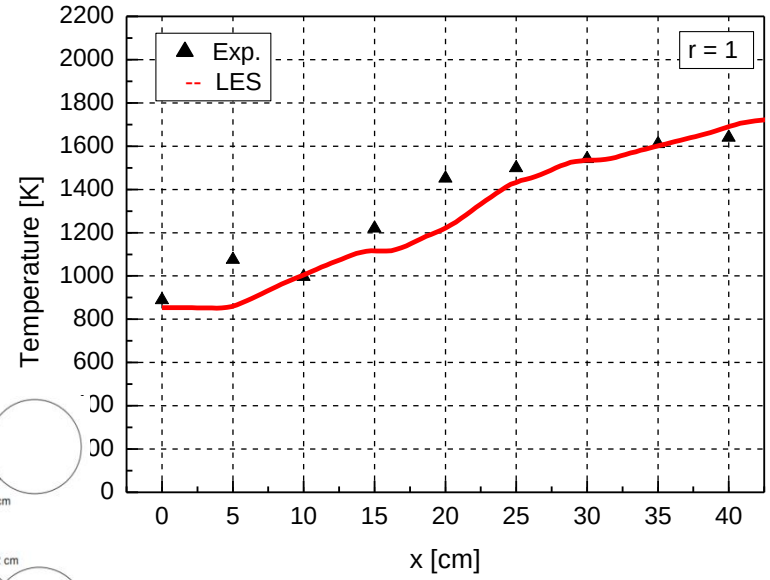


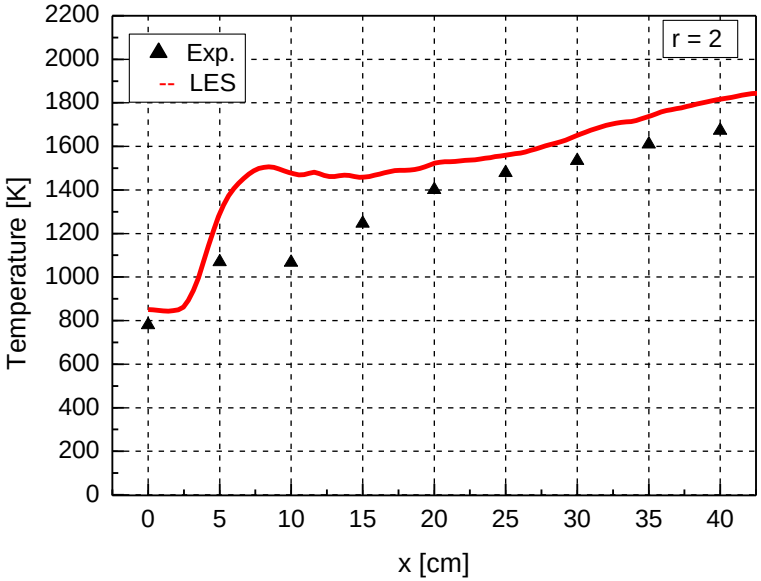


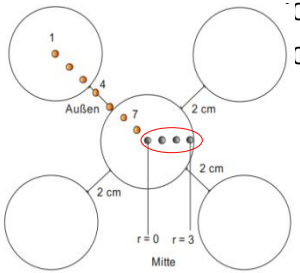


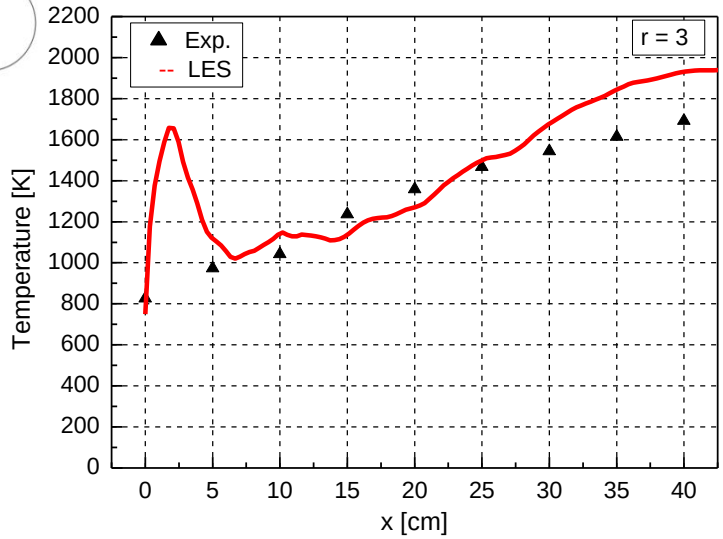
LES vs. Experiment







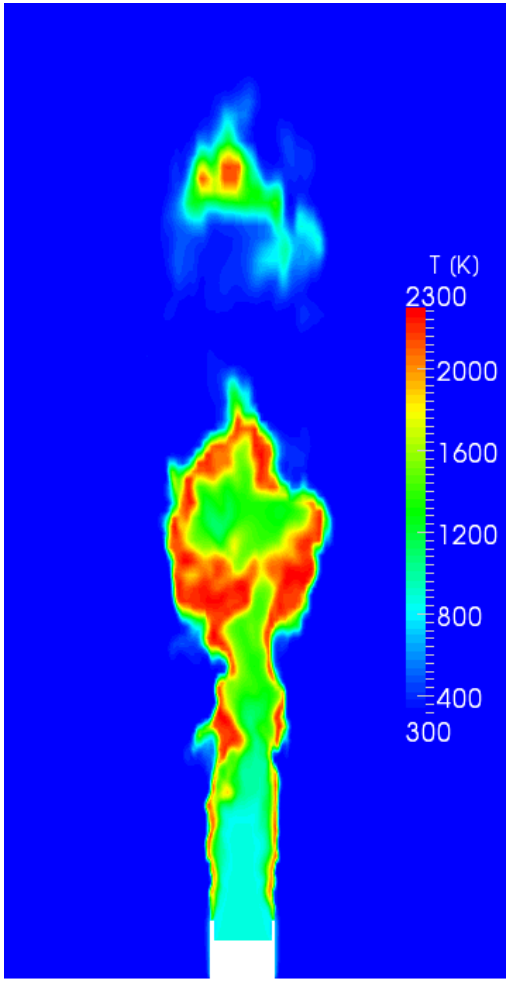




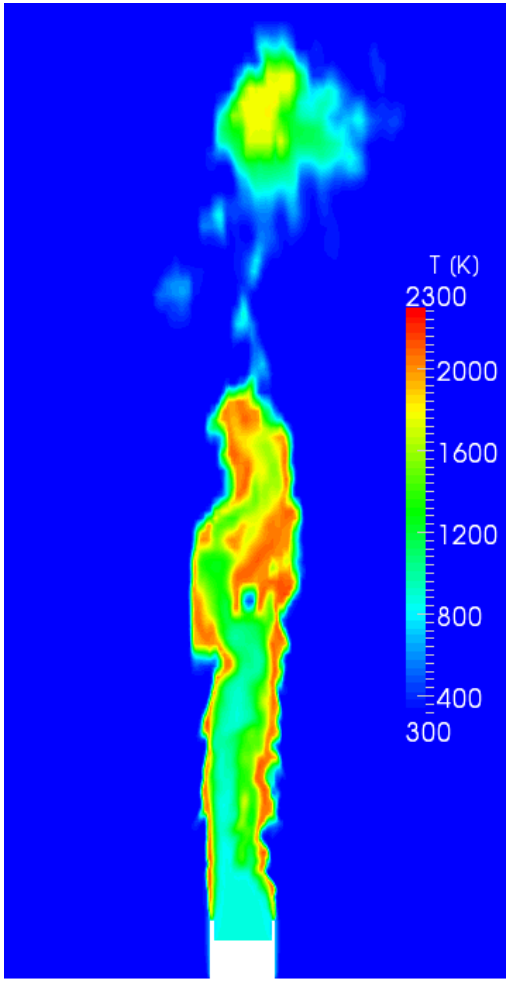
Large Eddy Simulation der Poolflammen

Momentante Temperatur, Schnitt durch Mitte DTBP-Poolflamme

Single-pool ohne Strahlung



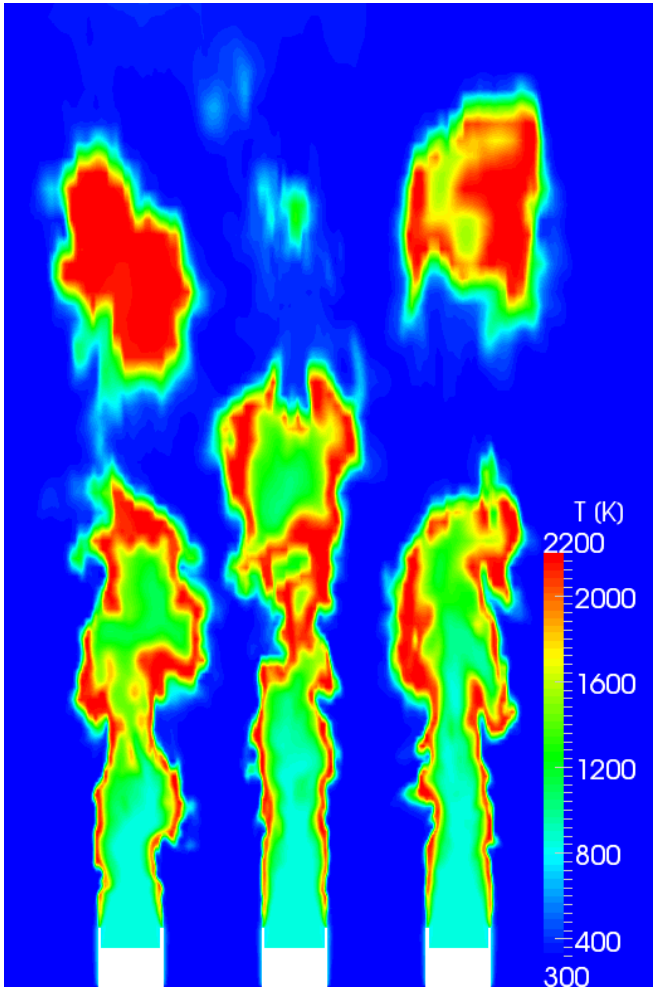
Single-pool mit Strahlung



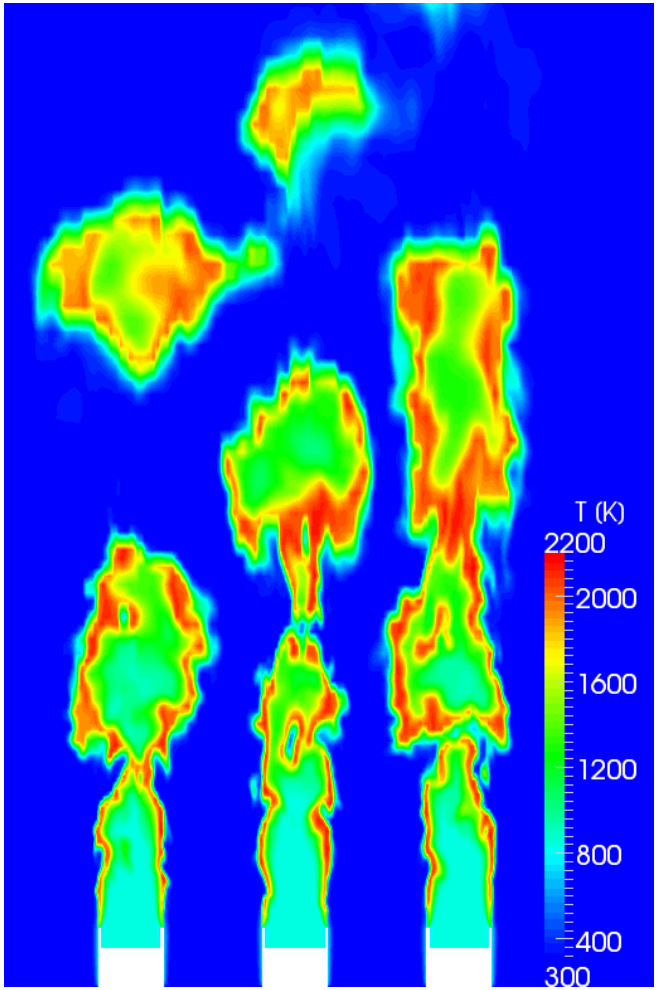
Large Eddy Simulation der Poolflammen

Momentane Temperatur, Schnitt durch Mitte DTBP-Multi-Poolflamme

Multi-Pool ohne Strahlung



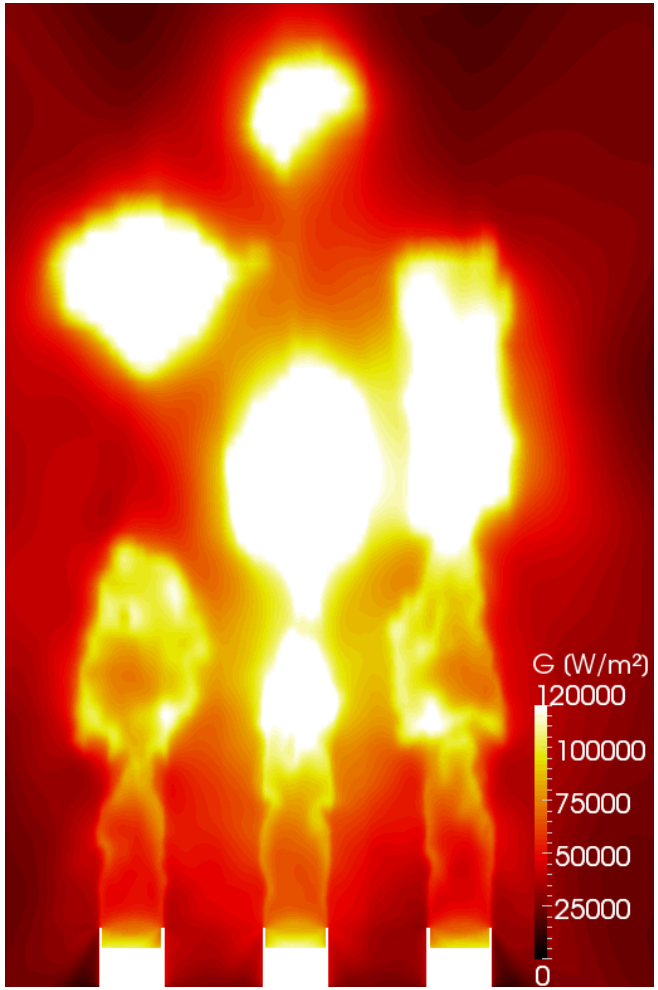
Multi-Pool mit Strahlung



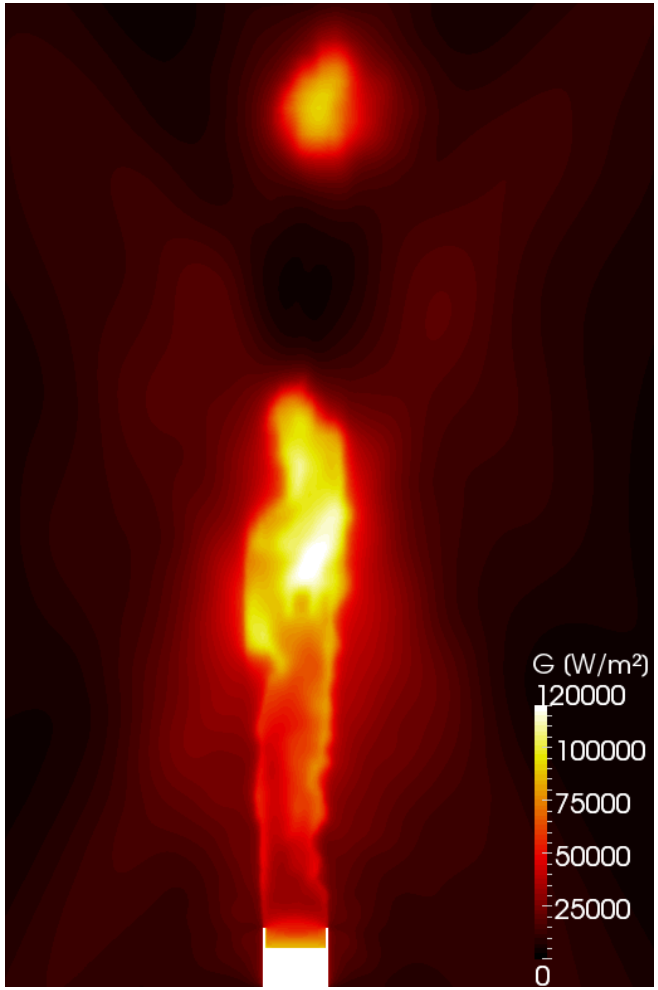
Large Eddy Simulation der Poolflammen

Momentane Abstrahlung, Schnitt durch Mitte DTBP-Poolflamme

Multi-pool mit Strahlung



Single-pool mit Strahlung



Zusammenfassung

- Reaktionsmechanismen für die Verbrennung von organischen Peroxiden erweitert und verbessert
- Abschätzung der SEP von Peroxid-(Modell-)Poolfeuern durch LES
- Abschätzung der SEP von wechselwirkenden Peroxidbränden (Modellfeuern) durch LES
- Abschätzung thermischer Abstände zwischen Poolbränden für Wechselwirkungen

Dank an die AiF für die finanzielle Unterstützung des Vorhabens und an die DECHEMA und den projektbegleitenden Ausschuss für die Betreuung und vielen hilfreichen Diskussionen.

Wechselwirkende Poolfeuer - eine Herausforderung für die Sicherheitsabstände der Regelwerke?

Stefan Schälike, Klaus-Dieter Wehrstedt, Axel Schönbucher

ProcessNet AA „Stoff- und Energiefreisetzung“, 29.04.2014,
DECHEMA Haus, Frankfurt am Main,

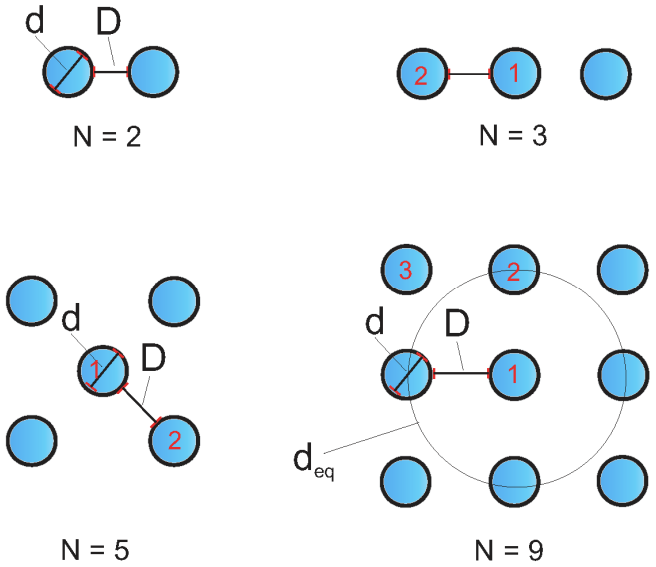
LANXESS
Energizing Chemistry

Wechselwirkende Poolfeuer

Wechselwirkendes DTBP
Poolfeuer d = 6 cm, N = 16 ,
D/d = 0.33

LANXESS

Größen zur Untersuchung wechselwirkender Feuer



LANXESS

Experimentelles

(A) Experimentelle Daten

Leitsubstanzen: n-Heptan, DTBP

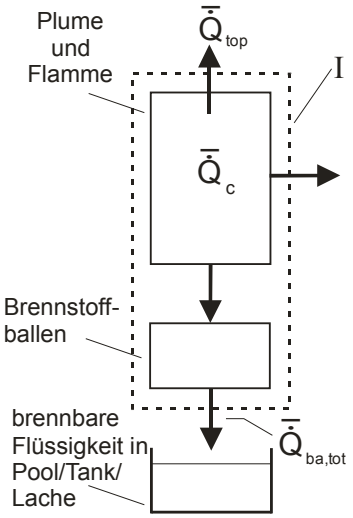
Quadratische Arrays aus N ($2 \leq N \leq 9$) kreisförmigen Pools (d = 6 cm und d = 1.5 m) für multiple Feuer

Messung von:

- Massenabbrandraten
- Flammenhöhen
- Flammenoberflächentemperaturen und Emissionsgraden
- entfernungsabhängige Bestrahlungsstärken
- Oszillation, Flammenverschmelzung und Flammenwirbel
- Flammengeschwindigkeiten
- Emissionsgrade

LANXESS

Wärmeströme in KW-Poolfeuern



$\dot{Q}_c$	[kW]	totale Wärmefreisetzungs-rate (Brandleistung)
$\dot{Q}_{top}$	[kW]	gesamter Wärmestrom an der Flammenspitze
$\dot{Q}_{a,rad}$	[kW]	Wärmestrom infolge thermischer Strahlung
$\dot{Q}_{ba,tot}$	[kW]	gesamte Wärmerückstrom

$$\dot{Q}_{ba,tot} = \dot{Q}_{ba,\alpha} + \dot{Q}_{ba,\lambda} + \dot{Q}_{ba,rad}$$

$\dot{Q}_{ba,\alpha}$	[kW]	Wärmerückstrom infolge Wärmeübergang
$\dot{Q}_{ba,\lambda}$	[kW]	Wärmerückstrom infolge Wärmeleitung
$\dot{Q}_{ba,rad}$	[kW]	Wärmerückstrom infolge thermischer Strahlung

LANXESS

Massenabbrandraten von KW-Poolfeuern

n-Pentan, d = 25 m

$\dot{m}''_f \approx 0.06\,\mathrm{kg/(m^2\,s)}$

Massenabbrandrate nach Hottel (1959):

$$\dot{m}''_f = \frac{\dot{Q}_{ba,tot}}{A_P(\Delta h_v + c_{p,v}T_{f,bp} - c_{p,f}T_{f,a})}$$

$\dot{m}''_f$	[kg/(m² s)]	Massenabbrandrate
$\dot{Q}_{ba,tot}$	[kW]	gesamte Wärmerückstrom
A_P	[m²]	Pooloberfläche
Δh_v	[kJ/kg]	Verdampfungsenthalpie
$c_{p,v}$	[kJ/(kg K)]	Wärmekapazität des Brennstoffdampfes
$c_{p,f}$	[kJ/(kg K)]	Wärmekapazität des flüssigen Brennstoffes
$T_{f,bp}$	[K]	Temperatur am Siedepunkt
$T_{f,a}$	[K]	Temperatur zu Beginn

LANXESS

Massenabbrandraten von KW-Poolfeuern

Modellierung der Massenabbrandrate von KW-Poolfeuern nach Burgess und Hertzberg (1962):

$$\dot{m}''_f = \beta \frac{-\Delta h_c}{\Delta h_v} \approx 10^{-3}\,\mathrm{kg/(m^2\,s)} \frac{-\Delta h_c}{\Delta h_v}$$

$-\Delta h_c$ [kJ/kg] Verbrennungsenthalpie

$$\beta = f_{rad} \frac{\varepsilon_{F,f}}{\varepsilon_F} \varphi_{F,f}\, S_u\, c_f = 5.8 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{kg/(m^2\,s)}$$

$f_{rad} = 0.5$: Strahlungsanteil

$\varphi_{F,f} = 0.4$: Einstrahlzahl zwischen Flammenboden und Pool

$\frac{\varepsilon_{F,f}}{\varepsilon_F} = 0.5$: Verhältnis der Emissionsgrade

$S_u = 0.06\,\mathrm{m/s}$: maximale Strömungsgeschwindigkeit durch natürliche Konvektion

$c_f = \rho_v \cdot \mathrm{UEL} = 3.1\,\mathrm{kg/m^3} \cdot 0.031 = 0.096\,\mathrm{kg/m^3}$: maximale Brennstoffkonzentration für Flammenfortpflanzung

LANXESS

Massenabbrandraten von Peroxid-Poolfeuern

Di-tert-butyl-Peroxid, (DTBP), d = 3.4 m

$\dot{m}''_f \approx 0.30\,\mathrm{kg/(m^2\,s)}$

Tert-butyl-Peroxybenzoat, (TBPB), d = 3.4 m

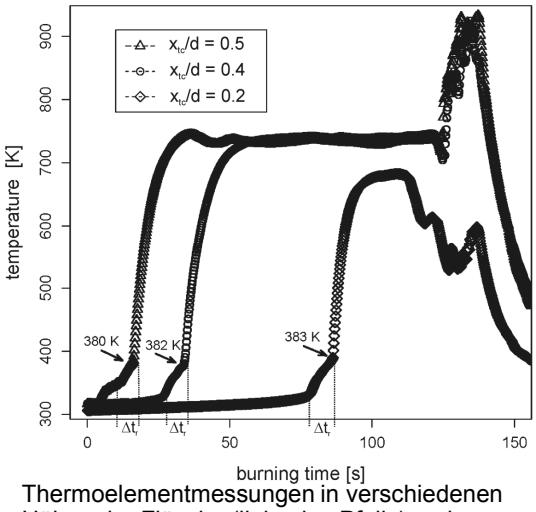
$\dot{m}''_f \approx 0.37\,\mathrm{kg/(m^2\,s)}$

Tert-butyl-Peroxy-2-Ethylhexanoat, (TBPEH), d = 3.4 m

$\dot{m}''_f \approx 0.53\,\mathrm{kg/(m^2\,s)}$

LANXESS

Massenabbrandraten von Peroxid-Poolfeuern



Thermoelementmessungen in verschiedenen Höhen der Flüssig- (links des Pfeils) und Gasphase (rechts des Pfeils) eines DTBP Poolfeuer (d = 0.06 m)

Mikrokalorimetrische Messungen für DTBP, TBPB zeigen Kinetik 1. Ordnung mit:

$T_{onset} \approx 365\,K$ $\qquad$ $T_{SADT} \approx 358\,K$

DTBP (aliphatisch) $\qquad$ TBPB (aromatisch)

Eine Zersetzung in der Flüssigphase muss beim Abbrand organischer Peroxide (Reaktionszeit $\Delta t_r \approx 5 – 10$ s) berücksichtigt werden.

LANXESS

Massenabbrandraten von Peroxid-Poolfeuern

Wärmebilanz mit Wärmestrom $\dot{Q}_d$ durch Zersetzung in der Flüssigphase:

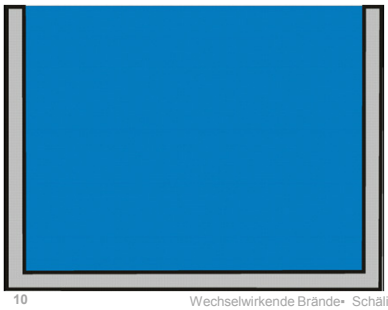
$$\dot{m}''_f = \frac{\dot{Q}_d + \dot{Q}_{ba,tot}}{A_P(\Delta h_v + c_{p,v}T_{f,b} - c_{p,f}T_{f,a})}$$

, mit

$$\dot{Q}_d = U\,\dot{m}''_f\,A_P\,(-\Delta h_d)$$

$-\Delta h_d$	[kJ/kg]	Zersetzungsenergie
U	[–]	Umsatz

$\dot{Q}_d$ wird als idealer, isothermer, kontinuierlicher Rührkessel (CSTR) modelliert:



$$Da = \tau\,k(T) = \Delta t_r\,k(T)$$

Da	[–]	Damköhlerzahl 1. Ordnung
τ	[s]	Raumzeit
k	[s^{-1}]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$k \approx 5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

LANXESS

Massenabbrandraten von Peroxid-Poolfeuern

$$U = \frac{Da}{1+Da} \approx 0.02 - 0.04$$

Wärmeströme in Peroxid-Poolfeuern

d = 3. 4 m		DTBP	TBPB
$\dot{Q}_d$	[kW]	150	364
$\dot{Q}_{ba,rad}$	[kW]	379	366
$\dot{Q}_d / \dot{Q}_{ba,rad}$	[–]	0.4	0.99
$\dot{Q}_d / A_P$	[kW/m²]	21	51
$\dot{Q}_{ba,rad,P} / \dot{Q}_{ba,rad,HC}$	[–]	2	1.9

Die deutlich höheren Massenabbrandraten organischer Peroxide erklären sich durch den zusätzlichen Wärmestrom infolge Zersetzung in der Flüssigphase.

LANXESS

Massenabbrandraten von Peroxid-Poolfeuern

Modellierung der Massenabbrandraten von Peroxid-Poolfeuern auf Basis der Energiebilanz von Burgess und Hertzberg:

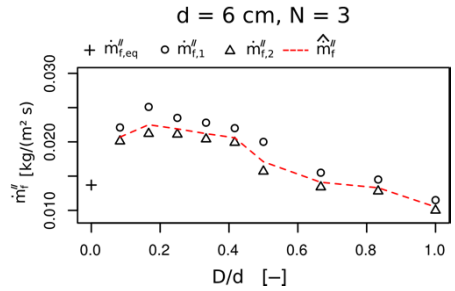
$$\dot{m}''_{f,th} = \frac{\beta(-\Delta h_c) + \left(1 + \frac{\beta}{S_u\, c_f}\right)\dot{Q}_d / A_P}{\Delta h_v + c_{p,v} T_{f,b} - c_{p,f} T_{f,a}}$$

$\dot{m}''_{f,exp} = 0.30\,kg/(m^2 s)$ $\dot{m}''_{f,th} = 0.31\,kg/(m^2 s)$ DTBP

$\dot{m}''_{f,exp} = 0.37\,kg/(m^2 s)$ $\dot{m}''_{f,th} = 0.39\,kg/(m^2 s)$ TBPB

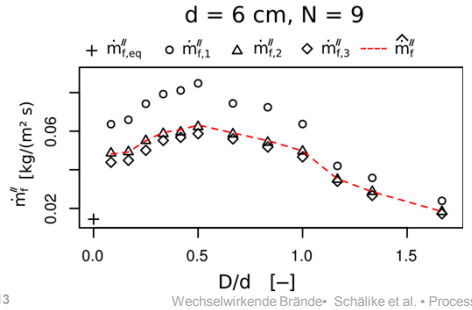
LANXESS

Massenabbrandraten wechselwirkender KW-Feuer



$$\dot{m}''_{f,max} / \dot{m}''_{f,eq} = 1.7$$

Maximum bei D/d = 0.18

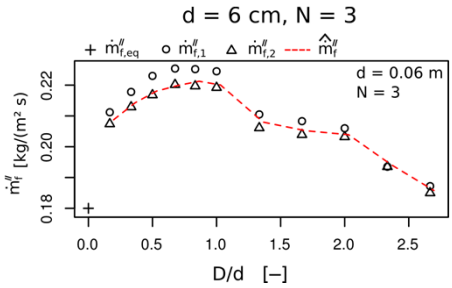


$$\dot{m}''_{f,max} / \dot{m}''_{f,eq} = 5.9$$

Maximum bei D/d = 0.5

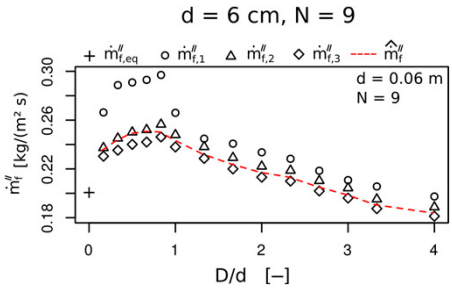
LANXESS

Massenabbrandraten wechselwirkender Peroxid-Feuer



$$\dot{m}''_{f,max} / \dot{m}''_{f,eq} = 1.25$$

Maximum bei D/d = 0.67



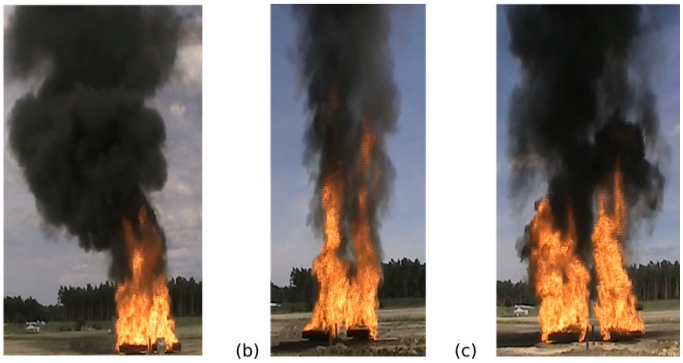
$$\dot{m}''_{f,max} / \dot{m}''_{f,eq} = 1.56$$

Maximum bei D/d = 0.83

LANXESS

Flammenverschmelzung wechselwirkender KW-Feuer

Merging-Bereich | Übergangs-Bereich | getrennten-Bereich



(a) (b) (c)

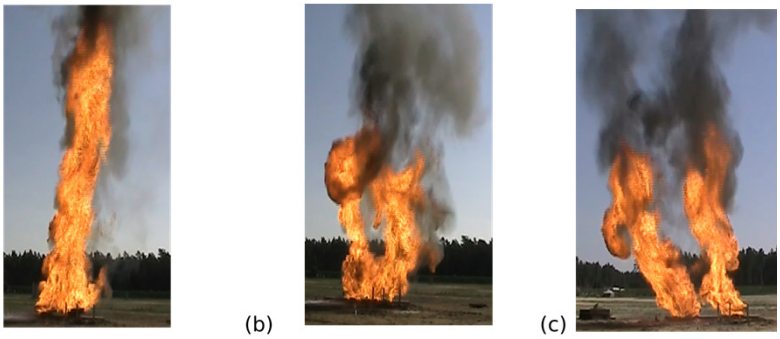
abgrenzenden Abstände:

N [−]	D/d_{merg} [−]	D/d_{tran} [−]
2	0.17	0.33
3	0.25	0.42
5	0.33	0.67
9	0.5	1.33

LANXESS

Flammenverschmelzung wechselwirkender Peroxid-Feuer

Merging-Bereich | Übergangs-Bereich | getrennten-Bereich



(a) (b) (c)

abgrenzenden Abstände:

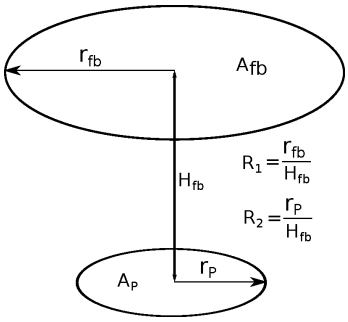
N [−]	D/d_{merg} [−]	D/d_{tran} [−]
2	0.5	1
3	0.67	2
5	0.83	2.33
9	0.83	2.67

LANXESS

Massenabbrandraten wechselwirkender Feuer

Multiples n-Heptan Poolfeuer d = 6 cm , N = 5

D/d [–]	A_{fb} [cm²]	$\varphi_{F,f}$ [–]	$A_{fb}\,\varphi_{F,f}$ [cm²]
0.08	133	0.029	3.86
0.17	154	0.032	4.93
0.25	177	0.032	5.66
0.33	201	0.036	7.24



Das Maximum der Massenabbrandrate liegt auf der Grenze des Merging-Bereichs.

→ größtmögliche dauerhafte Ausdehnung des Flammenbodens

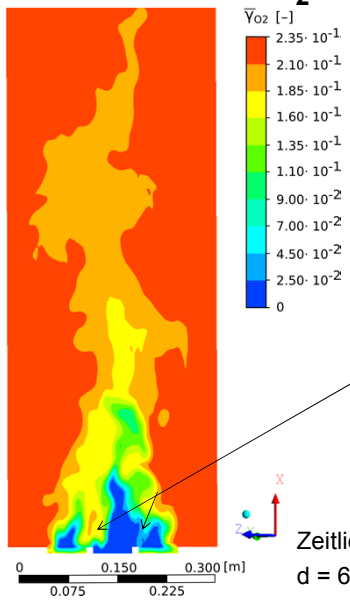
$$\dot{m}''_{f,l}(D/d = 0.33) / \dot{m}''_{f,l}(D/d = 0.08) \approx 1.9$$

$$\frac{A_{fb}\,\varphi_{F,f}(D/d = 0.33)}{A_{fb}\,\varphi_{F,f}(D/d = 0.08)} \approx 2$$

Der Verlauf der Massenabbrandrate als Funktion des relativen Abstandes ist durch die Flammengeometrie bestimmt.

LANXESS

Massenanteile O_2 wechselwirkender KW-Poolfeuer



äußere Pools:

Sauerstoffmangel mit $0 < \gamma_{O2}$ bis x ≈ 3.5 cm

innerer Pool:

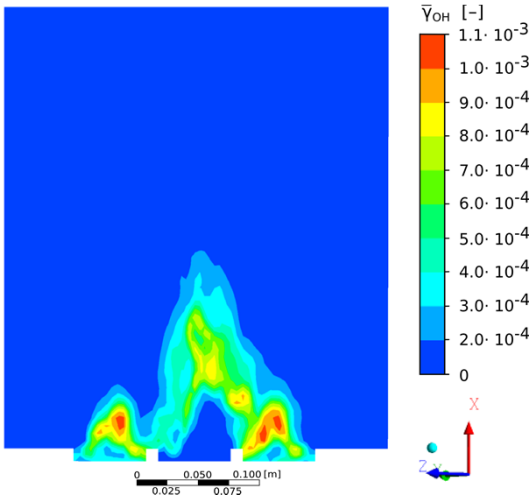
Sauerstoffmangel mit $0 < \gamma_{O2}$ bis x ≈ 11 cm

In den Räumen zwischen den Pools kann O_2 eindringen, wodurch die Bildung von CH_3-und OH-Radikalen beeinflusst wird.

Zeitlich-gemittelte Massenanteile $\gamma_{O2}(x,y)$ an O_2 eines n-Heptan-Poolfeuers d = 6 cm, N = 5, D/d = 0.33

LANXESS

Massenanteile OH-Radikale wechselwirkender KW-Poolfeuer



Zeitlich-gemittelte Massenanteile $\gamma_{OH}(x,y)$ an OH eines n-Heptan-Poolfeuers d = 6 cm, N = 5, D/d = 0.33

äußere Pools:
lokales Maximum von γ_{OH} bei
x ≈ 2.5 cm mit $\gamma_{OH} = 1.1 \cdot 10^{-3}$

innerer Pool:
lokales Maximum von γ_{OH} bei
x ≈ 7.5 cm mit $\gamma_{OH} = 9 \cdot 10^{-4}$

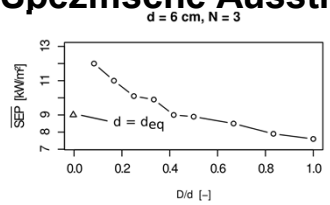
Hauptspezies des Brennstoffabbaus in Bereichen mit Anwesenheit von Sauerstoff.

Zusätzliche Eintrag von O_2 führt zur zusätzlichen Bildung von OH-Radikalen in den Räumen zwischen den Pools.

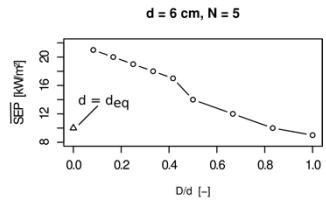
Zusätzliche OH-Radikale führen zu höheren Flammentemperaturen.

LANXESS

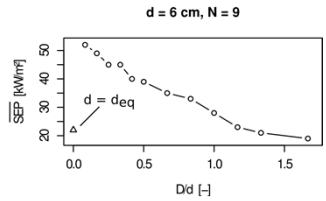
Spezifische Ausstrahlung wechselwirkender KW-Poolfeuer



$$\overline{SEP}(D/d = 0.16)/\overline{SEP}(d_{eq} = 10.4\,cm) = 1.4$$



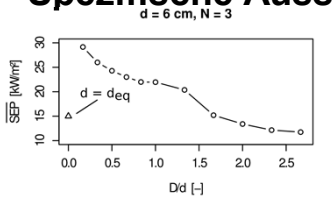
$$\overline{SEP}(D/d = 0.16)/\overline{SEP}(d_{eq} = 13.4\,cm) = 1.5$$



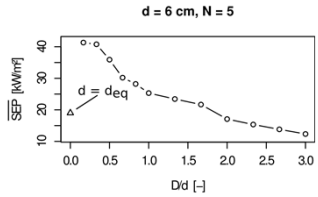
$$\overline{SEP}(D/d = 0.16)/\overline{SEP}(d_{eq} = 18\,cm) = 2.4$$

LANXESS

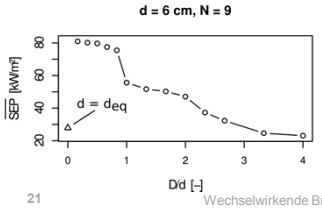
Spezifische Ausstrahlung wechselwirkender DTBP-Poolfeuer



$$\overline{SEP}\left(D/d = 0.16\right)/\overline{SEP}\left(d_{eq} = 10.4\,cm\right) = 2.0$$



$$\overline{SEP}\left(D/d = 0.16\right)/\overline{SEP}\left(d_{eq} = 13.4\,cm\right) = 2.2$$



$$\overline{SEP}\left(D/d = 0.16\right)/\overline{SEP}\left(d_{eq} = 18\,cm\right) = 2.4$$

LANXESS

Thermische Abstände wechselwirkender Poolfeuer

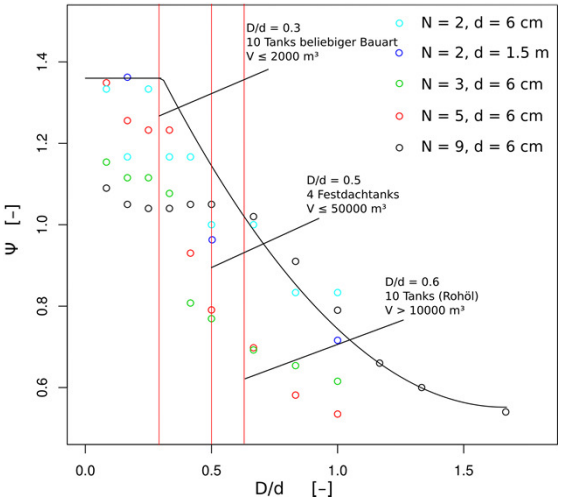
$$\psi = \frac{\left(\frac{\Delta y_{cr}}{d}\right)_{multi}}{\left(\frac{\Delta y_{cr}}{d}\right)_{single}}$$

Verhältnis der relativen kritischen thermischen Abstände eines wechselwirkenden Feuers zu einem Einzelfeuer mit äquivalentem Durchmesser

Der Parameter Ψ ist ein Maß für die Abweichung der kritischen thermischen Abstände eines wechselwirkenden Poolfeuers von dem eine Einzelfeuers.

LANXESS

Thermische Abstände wechselwirkender KW-Poolfeuer



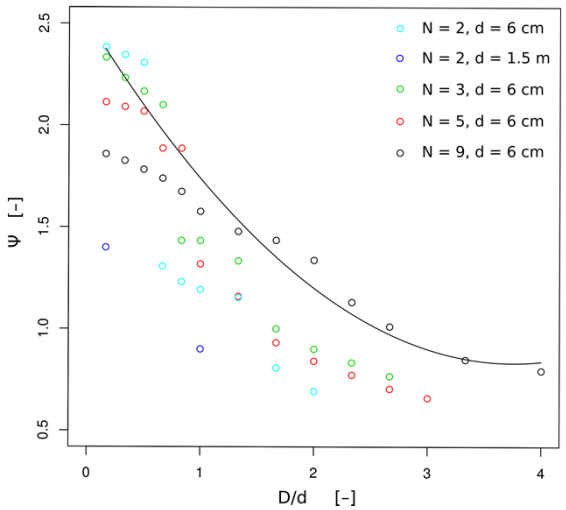
Falle von Rohöl und Schwefelkohlenstoff mit $V > 10000\ m^3$, $(D/d)_{min} = 0.6$ und $\Psi = 1$ folgt nach TRbF 20 keine Erhöhung des kritischen thermischen Abstandes durch wechselwirkende Poolfeuern.

Abstände von $(D/d)_{min} = 0.3$ für 10 Tanks mit $V < 2000\ m^3$ oder $(D/d)_{min} = 0.5$ für 4 Festdachtanks mit $V < 50000\ m^3$ führen zu einer Erhöhung der kritischen thermischen Abstände bis zu einem Faktor 1.36.

$$\Psi = \begin{pmatrix} 1.36 & D/d < 0.3 \\ 0.4(D/d)^2 - 1.46(D/d) + 1.77 & D/d \geq 0.3 \end{pmatrix}$$

LANXESS

Thermische Abstände wechselwirkender DTBP-Poolfeuer



Worst-case Betrachtung für DTBP-Brände:

9 Kunstoff-IBCs (d = 1.1 m, ausgelaufene Flüssigkeit in separaten Wannen, D/d = 0.16 im Freilager)

Nach BGV B4 folgt ein Sicherheitsabstand von $\Delta y_{min} = 46$ m zwischen Freilagern und Sozialgebäuden und ein Sicherheitsabstand von $\Delta y_{min} = 35$ m zwischen zwei Freilagern.

Für D/d = 0.16 erfolgt eine Zunahme des Parameters auf $\Psi = 2.4$. Hieraus resultieren für das wechselwirkende DTBP-Poolfeuer kritische thermische Abstände $\Delta y_{crit} = 47$m (für $E_{crit} = 5$ kW/m²) und $\Delta y_{crit} = 36$m (für $E_{crit} = 8$ kW/m²).

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

LANXESS

Folgerungen

- Erstmalige Berechnung von Schutzstreifendurchmessern nach TRbF 20 für KW-Poolfeuer sowie Sicherheitsabständen nach BGV B4 für Peroxid-Poolfeuer, basierend auf physikalischen Modellvorstellungen unter Berücksichtigung der Wechselwirkung von Feuern.

- Für $(D/d)_{min}$ = 0.6 und V > 10000 m^3 zeigen die Berechnungen eine Bestätigung der Schutzstreifendurchmesser, d.h. die Tankabstände innerhalb einer Tankgruppe sind ausreichend groß, um eine Wechselwirkung von Bränden zu vermeiden.

- Für $(D/d)_{min}$ = 0.3 und V < 2000 m^3 erweisen sich die Schutzstreifendurchmesser für die KW-Poolfeuer als zu klein, infolge der Wechselwirkung von Bränden.

- Die Berechnungen zeigen für Peroxid-Poolfeuern eine Bestätigung der Sicherheitsabstände nach BGV B4 zwischen Freilagern-Sozialgebäuden und Freilagern und Freilagern.

LANXESS

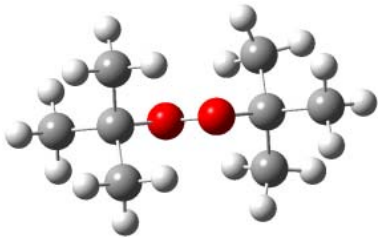
Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

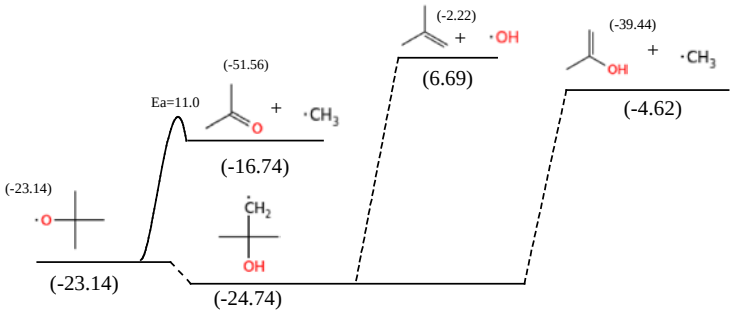
LANXESS
Energizing Chemistry

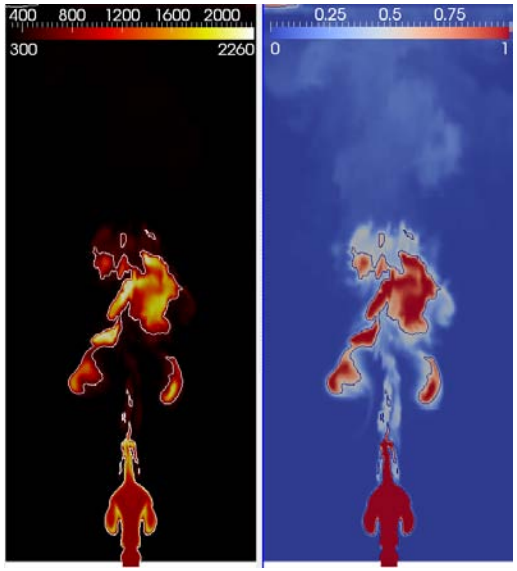
GREEN MOBILITY™
ENERGIZED BY LANXESS

Ergebnisbericht zum IGF-Vorhaben 396

Prof. A. Schönbucher, Prof. K.-D. Wehrstedt, Prof. H. Bockhorn, Dr. N. Sebbar, Dr. S. Schälike







Erreichte Ziele/Ergebnisse

- 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

- deutlich verbesserte Abschätzung thermischer Abstände von wechselwirkenden Bränden, zwischen Poolbränden und benachbarten Schutzobjekten,

- Validierung der theoretischen / numerischen Methoden durch Experimente im Technikums- und Real-Maßstab auf jeder Stufe,

Erreichter Erkenntnisfortschritt

- Ein maßgeblicher Erkenntnisfortschritt sind die Ergebnisse der experimentellen und theoretischen Untersuchungen der Wechselwirkungsphänomene zwischen den einzelnen Poolfeuern.

- Es hat sich gezeigt, dass diese Wechselwirkung z.B. die Massenabbrandrate und die spezifische Abstrahlung 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 das Gefahrenpotenzial z.B. von Schadenfeuern in Anlagen der Prozessindustrie deutlich realistischer als bisher abschätzen. Außerdem lassen sich damit auch erstmals kritische thermische Abstände von wechselwirkenden Bränden vorhersagen und technische Regeln erarbeiten, durch welche das Entstehen von Schadenfeuern weitgehend vermeidbar ist oder unwahrscheinlicher wird. Weiterhin lassen sich optimale Löschverfahren 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 in Technik und Natur vorkommenden Brände in unterirdischen Speicherräumen, Tankerbrände, Brände auf Bohrinseln, Brände von Tankfahrzeugen auf Straße und Schiene, Natur-Flächenbrände (Wald-, Steppen, Busch-, Stadtbrände).

Erreichter technischer Fortschritt

- Die Vorhersage von Schutzstreifendurchmessern und Sicherheitsabständen bedeutet z.B. für die meist mittelständischen Hersteller von Peroxiden, wie die United Initiators GmbH oder die Pergan GmbH eine erhebliche Erleichterung für die Auslegung und Bewertung von Prozessanlagen sowie von Gefahrstoff-Lagern.

- Die Ergebnisse haben erhebliche Bedeutung für die derzeitige Überarbeitung der Regelwerke TRbF 20 und der BGV B4,die technische Schutzeinrichtungen und Einrichtungen zur Schadensminderung (u.a. pauschale Sicherheitsabstände) als Stand der Technik definieren.

- Die Ergebnisse haben auch großen Nutzen für die Auswahl von optimalen Schutzmaßnahmen für Prozessanlagen sowie für die Durchführung brandschutzbezogener Prognose- und Beurteilungs-schemata.