

Massenabbrandraten organischer Peroxide unter besonderer Berücksichtigung der thermischen Stabilität

Stefan Schälke¹, Kirti Bushan Mishra¹, Sylvia Ziemann¹, Klaus-Dieter Wehrstedt¹, Axel Schönbacher²

¹ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachbereich 2.2 „Reaktionsfähige Stoffe und Stoffsysteme“, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

² Universität Duisburg-Essen, Institut für Technische Chemie I, Universitätsstr. 7, 45141 Essen

Die Flüssigkeitstemperatur Temperatur in der flüssigen Phase unmittelbar im Grenzbereich zur Gasphase während eines Abbrandes organischer Peroxide überschreitet die Onset-Temperatur der beginnenden exothermen Zersetzungsreaktion des Peroxids, so dass diese zu berücksichtigen ist. Für die Peroxide Di-tert-butyl-Peroxid (DTBP) und tert-butylperoxybenzoat (TBPB) muss daher bei der Berechnung des Wärmerückstromes $\dot{Q}_{ba,tot}$ ein zusätzlicher Term für die Zersetzung in der Flüssigkeit \dot{Q}_d additiv ergänzt werden. Der Umsatz der Zersetzungsreaktion wird unter den Bedingungen eines CSTR modelliert und erfolgt auf Basis einer Reaktionskinetik 1. Ordnung. Es kann gezeigt werden, dass der Wärmestrom \dot{Q}_d in einem DTBP-Poolfeuer $\approx 40\%$ und einem TBPB-Poolfeuer $\approx 100\%$ des Wärmerückstromes durch Wärmestrahlung $\dot{Q}_{ba,rad}$ entspricht. Durch \dot{Q}_d können die vergleichsweise hohen Massenabbrandraten und die relative Unabhängigkeit der Massenabbrandraten vom Pooldurchmesser erklärt werden. Über eine Energiebilanz wird ein Modell basierend auf physikalischen Parametern entwickelt, das die Massenabbrandraten großer Poolfeuer, in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, vorhersagt.

1 Einleitung

Kommt es während des Transports oder der Lagerung von flüssigen Brennstoffen zu einer unfallbedingten Freisetzung und Zündung, kann es zu Pool-, Tank- oder Lachenfeuern, welche zu den nicht-vorgemischten, auftriebsbestimmten Feuern zählen, kommen. Durch die sich dabei ausbildenden Feuer, ist mit großen Schäden an benachbarten verfahrenstechnischen Anlagen und vor allem an Personen zu rechnen [1]. Das große Gefahrenpotential bei Bränden für Menschen und Schutzobjekte besteht nicht allein beim Transport und der Lagerung sondern auch beim weiteren Umgang, d. h. zusätzlich bei der Verarbeitung, Vermischung, Förderung und beim Fortleiten derartiger Stoffe [2]. Eine Schlüsselgröße zur Charakterisierung eines Poolfeuers ist die Massenabbrandrate. Daher ist eine intensive experimentelle Untersuchung und Modellierung von besonderem Interesse.

2 Energiebilanzen bei Peroxid-Einzelpoolfeuern

2.1 Wärmerückstrom in Kohlenwasserstoff (KW)-Poolfeuern

In einem KW-Poolfeuer gilt für den gesamten Wärmerückstrom $\dot{Q}_{ba,tot}$ [3]:

$$\dot{Q}_{ba,tot} = \dot{Q}_{ba,\alpha} + \dot{Q}_{ba,\lambda} + \dot{Q}_{ba,rad} \quad (1)$$

Der gesamte Wärmerückstrom $\dot{Q}_{ba,tot}$ setzte sich dabei aus einem Wärmerückstrom $\dot{Q}_{ba,\alpha}$ infolge Wärmeübergang, einem Wärmerückstrom $\dot{Q}_{ba,\lambda}$ infolge Wärmeleitung und einem

Wärmerückstrom $\dot{Q}_{ba,rad}$ infolge Wärmestrahlung zusammen. Der Wärmestrom $\dot{Q}_{ba,\alpha}$ infolge Wärmeübergang lässt sich nach Hottel [4] wie folgt berechnen:

$$\dot{Q}_{ba,\alpha} = \alpha_{g,f} A_P (T_g - T_f) \quad (2)$$

Hierbei ist $\alpha_{g,f}$ der Wärmeübergangskoeffizient zwischen der Gasphase (Temperatur T_g) und der Flüssigkeit (Temperatur T_f). Der Wärmestrom $\dot{Q}_{ba,\alpha}$ infolge Wärmeleitung über die Poolwand lässt sich nach Gleichung (3) [5] berechnen. Aufgrund des geringen Temperaturunterschiedes zwischen der Tankwandtemperatur und der Raumtemperatur, wird ein Verlustwärmestrom vernachlässigt:

$$\dot{Q}_{ba,\lambda} = \bar{\lambda}_w A_w (-dT/dx_f) \quad (3)$$

Hier sind $\bar{\lambda}_w$ der gemittelte Wärmeleitfähigkeitskoeffizient für den entsprechenden Temperaturbereich, A_w die Querschnittsfläche der Poolwand und dT/dx_f der Temperaturgradient in der Poolwand in Höhe der Brennstoffoberfläche. Der Wärmestrom $\dot{Q}_{ba,rad}$ kann nach Gleichung (4) [6] berechnet werden. Hierzu wird der Strahlungsaustausch zwischen zwei parallelen kreisförmigen Platten gleicher Oberfläche berechnet. Der Abstand des Flammenbodens vom Flüssigkeitsspiegel wird von Hertzberg mit $H_{fb} = 0.25 H$ angesetzt:

$$\dot{Q}_{ba,rad} = \varphi_{F,f} (1 - e^{-k\beta d}) A_{fb} \sigma (T_F^4 - T_{bp}^4) \quad (4)$$

Hier sind $\varphi_{F,f}$ die Einstrahlzahl zwischen Flammenbodenfläche $A_{fb} \approx A_P$ und der Flüssigkeit, k der Extinktionskoeffizient der Flamme, β ein brennstoffabhängiger Korrekturfaktor für die freie Strahlänge, σ die Stefan-Boltzmann-Konstante und T_F die Flammentemperatur. Gleichung 5 beschreibt den die Flamme selbsterhaltenden Rückkopplungsmechanismus an der Phasengrenzfläche zwischen klarer Verbrennungszone und Flüssigkeitsoberfläche, infolge des Wärmerückstroms $\dot{Q}_{ba,tot}$ von der Flamme zur Flüssigkeit:

$$\hat{\tau}_{fp} \dot{Q}_{ba,tot} = \dot{Q}_{f,ges} + \dot{Q}_{verl} \quad (5)$$

mit

$$\dot{Q}_{f,ges} = \dot{Q}_V + \dot{Q}_{\Delta T} + \dot{Q}_{\lambda,f} \quad (6)$$

Hierbei sind $\hat{\tau}_{fp}$ der Durchlassgrad der Brennstoffballen, die sich über der Flüssigkeitsoberfläche befinden, $\dot{Q}_{f,ges}$ der gesamte, erforderliche Wärmestrom aus Verdampfung \dot{Q}_V , Erwärmung $\dot{Q}_{\Delta T}$ des Brennstoffs sowie Wärmeleitung $\dot{Q}_{\lambda,f}$ innerhalb der Flüssigkeit und \dot{Q}_{verl} ein Verlust-Wärmestrom zwischen dem Boden/Wasser und der brennbaren Flüssigkeit. Es wird angenommen, dass $\dot{Q}_{ba,tot}$ von den Brennstoff- und Pyrolysegas-Ballen nicht absorbiert wird und demnach $\hat{\tau}_{fp} = 1$ gilt. Zudem können die hier behandelten Poolfeuer als adiabatische Poolflammen betrachtet werden, so dass $\dot{Q}_{verl} \approx 0$ angenommen werden kann und die Massenabbrandrate allein vom Wärmerückstrom $\dot{Q}_{ba,tot}$ zwischen Flamme und Flüssigkeitsoberfläche abhängig ist.

2.2 Modifizierter Wärmerückstrom

Messergebnisse der Flüssigkeitstemperaturen, während des Abbrandes von DTBP und TBPB, sind in Abb. 1 und Abb. 2 dargestellt. Die Pfeile markieren den Zeitpunkt, an welchem der Flüssigkeitsspiegel die gleiche Höhe x_{tc} wie das Thermolement hat. Folglich ist links des Pfeils die Temperatur der flüssigen Phase T_f und rechts des Pfeils die Temperatur der Gasphase T_g zu erkennen. Während des Phasenübergangs wird beim DTBP eine Verdampfungstemperatur $T_v = 381 \text{ K}$ gemessen, die nahe dem Siedepunkt von $T_{bp} = 383 \text{ K}$ [7] liegt. Im Falle des TBPB ist unter atmosphärischen Bedingungen aufgrund der

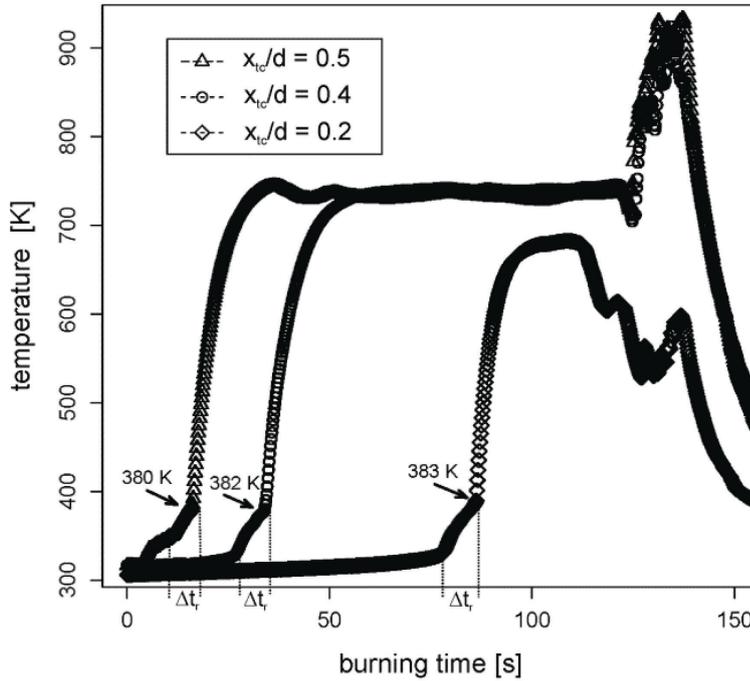


Abbildung 1: Brennstofftemperatur eines DTBP Poolfeuers ($d = 6$ cm) am Poolmittelpunkt beginnenden Zersetzungsreaktion kein Siedepunkt bestimmbar. Die gemessene Verdampfungstemperatur liegt bei $T_v = 403$ K. Die Verdampfungstemperaturen sind über den betrachteten Durchmesserbereich konstant.

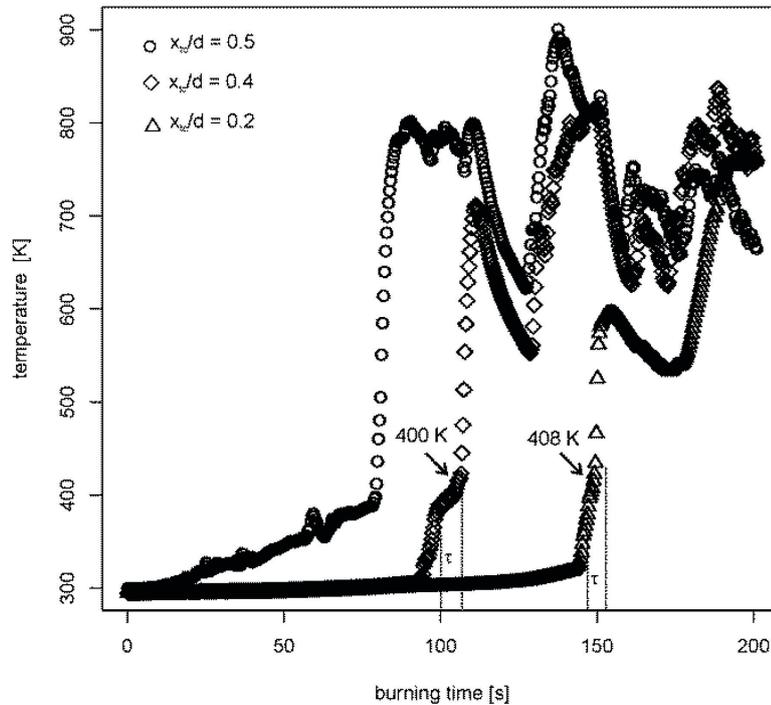


Abbildung 2: Brennstofftemperatur eines TBPB Poolfeuers ($d = 6$ cm) am Poolmittelpunkt

Zudem ist in Abb. 1 zu erkennen, dass für ein Zeitintervall von $\tau = 7$ s, eine Flüssigkeitstemperatur oberhalb der Onset-Temperatur $T_{\text{onset}} = 363$ K [8] erreicht wird, ab der eine Zersetzung in der flüssigen Phase beginnt. Ein ähnliches Verhalten ist auch beim TBPB zu beobachten (s. Abb. 2), wo sich ein Zeitintervall $\tau = 9$ s oberhalb der Onset-Temperatur von $T_{\text{onset}} = 365$ K [9] ergibt.

Der zusätzliche Wärmestrom \dot{Q}_d kann mit der Annahme einer Flüssigphasenreaktion als eine Reaktion in einem idealen, isothermen, kontinuierlichen Rührkesselreaktor (CSTR, Abb. 3) modelliert werden. Diese Modell-Annahme ist plausibel, da die Zersetzungsreaktion nur in einer dünnen Flüssigkeitsschicht stattfindet.

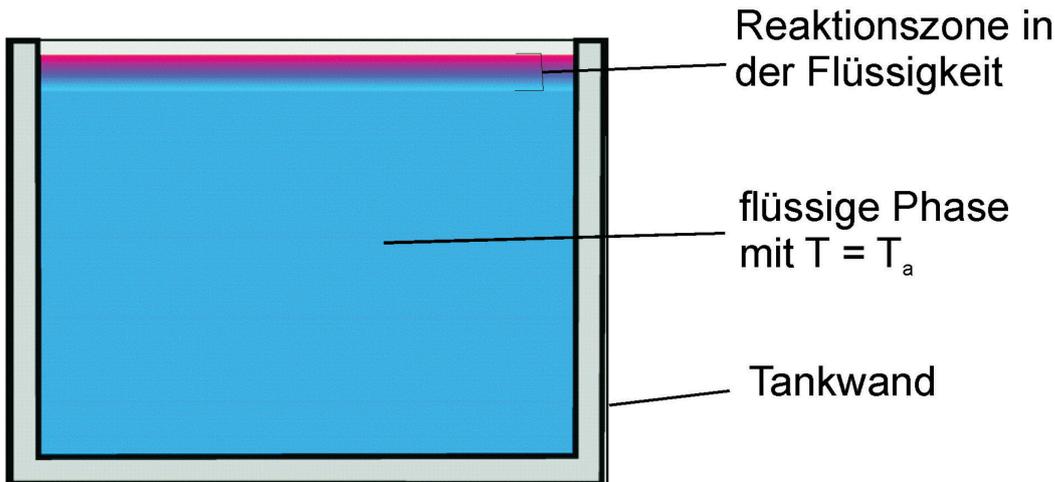


Abbildung 3: Lage der Reaktionszone in der Flüssigkeit, während des Abbrandes eines flüssigen organischen Peroxids

Während des Abbrandes sinkt die Schicht nach unten, wobei die Zersetzungsprodukte aus der flüssigen Phase verdampfen und neues flüssiges DTBP in die Reaktionszone eindringt. Zudem ist der erwartete Umsatz sehr gering, so dass von einer idealen Mischung ausgegangen werden kann. Der CSTR wird also nicht auf das Gesamtvolumen der flüssigen Phase bezogen, sondern ist auf eine, wie in Abb. 3 gezeigte, dünne Reaktionszone begrenzt. In einem CSTR berechnet sich die Reaktionsgeschwindigkeit r für eine Reaktion 1. Ordnung ($n = 1$) nach Gl. 7:

$$r(\bar{t}) = k c_{A,in} (1 - U(\bar{t})) \quad (7)$$

Dabei sind k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, $c_{a,in}$ die Stoffmengenkonzentration am Eingang des CSTRs, U der Umsatz und t die Reaktionszeit. Die Damköhler-Zahl 1. Ordnung (Da) ergibt sich als:

$$Da = \frac{(-v_a) t_r r_0}{c_{A,in}} \quad (8)$$

Die Reaktionszeit t kann unter Annahme einer Ausdehnungszahl $\epsilon = 0$ mit der Raumzeit τ des CSTRs gleichgesetzt werden:

$$\bar{t} = \tau \equiv V/\dot{V} \quad (9)$$

Hier sind V das Volumen der Reaktionsmasse, \dot{V} der Volumenstrom der Reaktionsmasse. Mit einem stöchiometrischen Koeffizienten von $\nu_A = -1$ ergibt sich der Umsatz zu:

$$U = \frac{Da}{1+Da} = \frac{k\bar{\tau}}{1+k\bar{\tau}} = \frac{k\tau}{1+k\tau} \quad (10)$$

Der zusätzliche Wärmestrom \dot{Q}_d infolge einer Zersetzungsreaktion in der Flüssigkeit berechnet sich daher nach:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_d &= V k c_{A,in} (1 - U) (-\Delta h_d) \quad , \\ &= U (\dot{m}_f'') A_P \dot{m}_f'' (-\Delta h_d) \quad . \end{aligned} \quad (11)$$

Mit einer Energiebilanz kann gezeigt werden, dass die Berechnung des gesamten Wärmerückstroms $\dot{Q}_{ba,tot}$ in Poolflammen organischer Peroxide, aufgrund eines zusätzlichen Wärmestromes \dot{Q}_d modifiziert werden muss. Dies führt dazu, dass die Gl. 1 additiv wie folgt zu erweitern ist:

$$\dot{Q}_{ba,tot} = \dot{Q}_{ba,\alpha} + \dot{Q}_{ba,\lambda} + \dot{Q}_{ba,rad} + \dot{Q}_d \quad . \quad (12)$$

2.3 Berechnung des Wärmerückstroms in Peroxid-Poolfeuern

Für große Poolfeuer am Strahlungslimit gilt $\dot{Q}_{ba,\alpha} = \dot{Q}_{ba,\lambda} \approx 0$. Mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für DTBP von $k = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (für $T_v = 381 \text{ K}$, $\tau = 7 \text{ s}$) [8], sowie für TBPB von $k = 9.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (für $T_v = 403 \text{ K}$, $\tau = 9 \text{ s}$) [9], Massenabbrandraten für DTBP ($\dot{m}_{f,DTBP}'' = 0.3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$) nach [10] sowie TBPB ($\dot{m}_{f,DTBP}'' = 0.37 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$) nach [11] und mit den Zersetzungsenthalpien nach Malow und Wehrstedt [13] von $-\Delta h_d = 1365 \text{ kJ/kg}$ für DTBP und $-\Delta h_d = 1377 \text{ kJ/kg}$ für TBPB, lässt sich der Wärmestrom \dot{Q}_d mit Gl. 11 berechnen (s. Tab. 1). Der Wärmerückstrom $\dot{Q}_{ba,rad}$ (nach Gl. 4) kann unter Verwendung einer Einstrahlzahl $\varphi_{F,f} = 0.07$ zwischen Flammenboden und Brennstoffoberfläche, einem $k\beta = 2.24 \text{ m}^{-1}$ des Zersetzungsprodukts Aceton für DTBP sowie einem $k\beta = 2.7 \text{ m}^{-1}$ des Zersetzungsprodukts Benzol für TBPB, einer Flammenbodenfläche $A_{FB} = 28.27 \text{ m}^2$ und einer Flammenbodentemperatur von $T_F = 1370 \text{ K}$ für DTBP [10] und $T_F = 1360 \text{ K}$ für TBPB [11] berechnet werden (s. Tab. 1).

Tabelle 1: Wärmeströme von Peroxid-Poolfeuern ($d = 3 \text{ m}$) im Strahlungslimit im Vergleich zu KW Poolfeuern ($\dot{Q}_{ba,rad,KW} = 190 \text{ kW}$ [3])

	DTBP	TBPB
\dot{Q}_d [kW]	150	364
$\dot{Q}_{ba,rad,OP}$ [kW]	384	340
$\dot{Q}_d/\dot{Q}_{ba,rad,OP}$ [-]	0.39	0.93
$\dot{Q}_{ba,rad,OP}/\dot{Q}_{ba,rad,KW}$ [-]	2.0	1.8
\dot{Q}_d/A_P [kW/m ²]	21	51

Die Größe \dot{Q}_d ist dabei wenig sensitiv gegenüber \dot{m}_f'' . Eine Steigerung von \dot{m}_f'' um 10 %, führt lediglich zu einer Zunahme von \dot{Q}_d um 2 %. Es ist zu erkennen, dass im Falle des DTBP $\dot{Q}_d = 0.39 \dot{Q}_{ba,rad,OP}$ und im Falle des TBPB $\dot{Q}_d = 0.93 \dot{Q}_{ba,rad,OP}$ gilt. Poolfeuer organischer Peroxide im Strahlungslimit werden also durch zwei unterschiedliche Mechanismen ($\dot{Q}_{ba,rad}$ und \dot{Q}_d) kontrolliert. Zudem zeigt sich in Tab. 1, dass der Strahlungswärmestrom $\dot{Q}_{ba,rad,OP}$ in Poolfeuern organischer Peroxide bis um den Faktor 2 größer ist, als der Strahlungswärmestrom $\dot{Q}_{ba,rad,kW}$ in Kohlenwasserstoff Poolfeuern. Infolge dieser beiden Wärmeströme kann also die deutlich erhöhte Massenabbrandrate organischer Peroxide im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen erklärt werden.

2.4 Einfluss der thermischen Stabilität auf die Massenabbrandraten organischer Peroxide

Aus experimentellen Untersuchungen ist bekannt, dass die Massenabbrandraten organischer Peroxide (OP) $\dot{m}''_{f,OP}$ bis zu ≈ 6 mal höher sind als die von Kohlenwasserstoffen $\dot{m}''_{f,KW}$, wie z. B. für Kerosin: $\dot{m}''_{f,TBPPB}(d = 3 \text{ m}) / \dot{m}''_{f,KW}(d = 3 \text{ m}) \approx 5.9$ [10, 13]. Zudem ist $\dot{m}''_{f,OP}$ im Vergleich zu $\dot{m}''_{f,KW}$ wesentlich weniger vom Durchmesser abhängig: $\dot{m}''_{f,DTBPPB}(d = 3 \text{ m}) / \dot{m}''_{f,KW}(d = 3 \text{ m}) \approx 1.6$ zu $\dot{m}''_{f,min}(d = 3 \text{ m}) / \dot{m}''_{f,min} \approx 4.1$. Die in [14] angegebene Beziehung zur Beschreibung der Massenabbrandrate von KW-Poolfeuern ist zur Beschreibung der Massenabbrandrate organischer Peroxid-Poolfeuer nicht geeignet. Zur Modellierung von Peroxid-Poolfeuern wird die Energiebilanz aus [14] am Strahlungslimit um einen Term \dot{Q}_d für die Zersetzungsreaktion in der flüssigen Phase ergänzt:

$$S_u c_v (-\Delta h_c) + \dot{Q}_d / A_P = \varepsilon_F \sigma T^4 + \dot{Q}_{conv} \quad (13)$$

Hier sind S_u die maximale Strömungsgeschwindigkeit für eine kontinuierliche Flammenfortpflanzung, c_v die maximale Brennstoffkonzentration für eine kontinuierliche Flammenfortpflanzung, $(-\Delta h_c)$ die Verbrennungsenthalpie und ε_F der Emissionsgrad der Flamme. Durch Einführung des Strahlungsanteils $f_{rad} = \varepsilon_F \sigma T^4 / (\varepsilon_F \sigma T^4 + \dot{Q}_{conv})$ in Gl. 13 wird auch hier der konvektive Wärmestrom \dot{Q}_{conv} eliminiert:

$$\frac{f_{rad} S_u c_v (-\Delta h_c)}{\varepsilon_F} + \frac{f_{rad} \dot{Q}_d}{\varepsilon_F A_P} = \sigma T^4 \quad (14)$$

Für die Massenabbrandrate von Peroxid-Poolfeuern im Strahlungslimit gilt:

$$\dot{m}''_{f,OP} = \frac{\varepsilon_{F,f} \varphi_{F,f} \sigma T^4 + \dot{Q}_d / A_P}{\Delta h_v + c_{p,v} T_v - c_{p,a} T_a} \quad (15)$$

Durch Einsetzen von Gl. 14 in Gl. 15 erhält man:

$$\dot{m}''_{f,OP} = \beta \frac{(-\Delta h_c)}{\Delta h_v + c_{p,v} T_v - c_{p,a} T_a} + \frac{\beta}{S_u c_v} \frac{\dot{Q}_d / A_P}{\Delta h_v + c_{p,v} T_v - c_{p,a} T_a} + \frac{\dot{Q}_d / A_P}{\Delta h_v + c_{p,v} T_v - c_{p,a} T_a} \quad (16)$$

Die Gl. 16 lässt sich umformen zu:

$$\dot{m}''_{f,OP} = \frac{\beta(-\Delta h_c) + \left(\frac{\beta}{S_u c_v}\right) \frac{\dot{Q}_d}{A_P}}{\Delta h_v + c_{p,v} T_v - c_{p,a} T_a} \quad (17)$$

Für die Berechnung von β , müssen die Größen $\varepsilon_{F,f} / \varepsilon_F = 0.5$, $\varphi_{F,f} = 0.4$, $f_{rad} = 0.5$, $S_u = 0.06$ m/s für KW-Poolfeuer verwendet werden. Allein für die Brennstoffkonzentrationen c_v , werden stoffspezifische Zahlenwerte für DTBP und TBPPB herangezogen. Organische Peroxid/Luft-Gemische haben Zündgrenzen UEL ≤ 100 %. Sehr fette Gemische reagieren aber nicht zu CO_2 und H_2O -Dampf. Neue Untersuchungen [15] zeigen, dass organische Peroxide im fetten Bereich zwei unterschiedliche Zündtemperaturen haben. Bei der ersten Zündtemperatur beginnt der thermische Zerfall der Peroxidbindung, deren Zerfallsprodukte für DTBP hauptsächlich Aceton und Ethan sind [16-18]. Die Zersetzung des TBPPB führt neben CO_2 hauptsächlich zu Benzol, Biphenyl, Aceton und Ethan [18]. Am zweiten Zündpunkt beginnt der bereits gut verstandene Abbau der Kohlenwasserstoffketten. Für eine kontinuierliche Flammenfortpflanzung sind daher nicht nur die Zersetzungsreaktionen in der Gasphase, sondern auch der Abbau der Zersetzungsprodukte zu berücksichtigen.

Daher wird die UEL = 14.3 Vol-% für Aceton [19] und UEL = 8.6 Vol-% für Benzol [19] bei der jeweiligen Verdampfungstemperatur, als Basis zur Bestimmung der maximalen Brennstoffkonzentration c_v für eine kontinuierliche Flammenfortpflanzung verwendet. Mit dem idealen Gasgesetz zur Bestimmung der Dichte ρ_v des Brennstoffdampfes, ergibt sich $c_{v,DTBP} = \text{UEL} \cdot \rho_v = 0.143 \cdot 1.9 \text{ kg/m}^3 = 0.27 \text{ kg/m}^3$ für DTBP und $c_{v,TBPB} = \text{UEL} \cdot \rho_v = 0.086 \cdot 2.4 \text{ kg/m}^3 = 0.21 \text{ kg/m}^3$ für TBPB. Hieraus resultiert mit $-\Delta h_{c,DTBP} = 36000 \text{ kJ/kg}$ [10] sowie $-\Delta h_{c,TBPB} = 30113 \text{ kJ/kg}$ [12], ein $\beta_{DTBP} = 1.62 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(m}^2 \text{ s)}$ für DTBP und ein $\beta_{TBPB} = 1.32 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(m}^2 \text{ s)}$ für TBPB. Mit den Wärmekapazitäten von $c_{p,v,DTBP} = 1.7 \text{ kJ/(kg K)}$, $c_{p,v,TBPB} = 1.4 \text{ kJ/(kg K)}$ [20], $c_{p,a,DTBP} = 2.0 \text{ kJ/(kg K)}$, $c_{p,a,TBPB} = 1.7 \text{ kJ/(kg K)}$ [21] und den Verdampfungsenthalpien $\Delta h_{v,DTBP} = 212 \text{ kJ/kg}$ und $\Delta h_{v,TBPB} = 205 \text{ kJ/kg}$ [7] aus Gl. 17 für DTBP eine Massenabbrandrate von $\dot{m}''_{f,pre,DTBP} = 0.31 \text{ kg/(m}^2 \text{ s)}$ im Vergleich zum experimentellen Wert $\dot{m}''_{f,exp,DTBP} = 0.30 \text{ kg/(m}^2 \text{ s)}$. Die Gl. 17 liefert für das TBPB eine Massenabbrandrate von $\dot{m}''_{f,pre,TBPB} = 0.39 \text{ kg/(m}^2 \text{ s)}$, im Vergleich zum Experiment von $\dot{m}''_{f,exp,DTBP} = 0.37 \text{ kg/(m}^2 \text{ s)}$.

Mit dem beschriebenen Modell Gl. 17 ist es erstmals möglich, die Massenabbrandraten von großen Peroxid-Poolfeuern, in sehr guter Übereinstimmung mit Experimenten, vorherzusagen. Die vorhergesagten Massenabbrandraten sind zudem konservativ und somit sehr hilfreich für sicherheitstechnische Berechnungen. Eine experimentelle Auffälligkeit der aromatische Verbindung TBPB sind die im Vergleich zur aliphatischen Verbindung DTBP geringere Verbrennungsenthalpie (infolge der bereits höher oxidierten Kohlenstoffatome im Aromaten) und die höhere Massenabbrandrate. Diese Auffälligkeit ist durch die relativ geringen Wärmekapazitäten aromatischer Verbindungen und durch die geringere Anzahl an Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden dieser Moleküle, bedingt durch das ringförmige π -Elektronensystem zu erklären.

3. Folgerungen

Durch die vorgestellten Untersuchungen und Modellbetrachtungen über die Massenabbrandraten von DTBP- und TBPB-Poolfeuern am Strahlungslimit können die folgenden Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Die Massenabbrandraten von Poolfeuern organischer Peroxide am Strahlungslimit sind bis zu einem Faktor ≈ 6 größer als die von KW-Poolfeuern.
2. Die Massenabbrandraten von Poolfeuern organischer Peroxide sind weniger vom Pooldurchmesser abhängig als die von Kohlenwasserstoffen (z. B.: $\dot{m}''_{f,exp,DTBP}$ ($d = 3 \text{ m}$) / $\dot{m}''_{f,min,DTBP} = 1.6$ im Vergleich zu $\dot{m}''_{f,exp,KW}$ ($d = 3 \text{ m}$) / $\dot{m}''_{f,min,KW} = 4.1$).
3. Bei Poolfeuern organischer Peroxide ist neben dem Wärmerückstrom $\dot{Q}_{ba,tot,OP}$ ein zusätzlicher Wärmestrom \dot{Q}_d bedingt durch eine exotherme Zersetzungsreaktion in der Flüssigkeit zu berücksichtigen. Die Berechnung von \dot{Q}_d erfolgt auf Basis einer Reaktion 1. Ordnung abhängig vom Umsatz, der Massenabbrandrate, der Pooloberfläche und der Zersetzungsenthalpie. Es kann gezeigt werden, dass der Wärmestrom \dot{Q}_d in einem DTBP-Poolfeuer $\approx 40 \%$ und in einem TBPB-Poolfeuer $\approx 100 \%$ des Wärmerückstromes durch Wärmestrahlung $\dot{Q}_{ba,rad}$ entspricht. Unter Berücksichtigung von \dot{Q}_d wurde ein neues Modell entwickelt, dass die Massenabbrandraten großer Peroxid-Poolfeuer in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment vorhersagen kann.
4. Ferner kann gezeigt werden, dass der Wärmerückstrom durch Wärmestrahlung $\dot{Q}_{ba,rad,OP}$ im Falle von Peroxid-Poolfeuern verglichen mit KW-Poolfeuern doppelt so groß ist.

4. Zusammenfassung

Die Temperatur in der flüssigen Phase unmittelbar im Grenzbereich zur Gasphase während eines Abbrandes organischer Peroxide überschreitet die Onset-Temperatur T_{onset} der beginnenden exothermen Zersetzungsreaktion des Peroxids, so dass diese zu berücksichtigen ist. Für die Peroxide Di-tert-butyl-Peroxid (DTBP) und tert-butylperoxybenzoat (TBPB) muss daher bei der Berechnung des Wärmerückstromes $\dot{Q}_{\text{ba,tot}}$ ein zusätzlicher Term für die Zersetzungswärme in der Flüssigkeit \dot{Q}_{d} additiv ergänzt werden. Der Umsatz der Zersetzungsreaktion wird als CSTR modelliert und erfolgt auf Basis einer Reaktionskinetik 1. Ordnung. Es kann gezeigt werden, dass der Wärmestrom \dot{Q}_{d} in einem DTBP-Poolfeuer $\approx 40\%$ und einem TBPB-Poolfeuer $\approx 100\%$ des Wärmerückstromes durch Wärmestrahlung $\dot{Q}_{\text{ba,rad}}$ entspricht. Durch den zusätzlichen Term \dot{Q}_{d} können die vergleichsweise hohen Massenabbrandraten und die relative Unabhängigkeit der Massenabbrandraten vom Pooldurchmesser erklärt werden. Über eine Energiebilanz wird ein Modell basierend auf physikalischen Parametern entwickelt, das die Massenabbrandraten großer Poolfeuer in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen vorhersagt.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Gawlowski, M. Hailwood, I. Vela, A. Schönbacher, Chem.-Eng.-Technol. 32(2) (2009), 182.
- [2] C. Balluf, W. Brötz, D. Göck, N. Schieß, A. Schönbacher, Chem.-Ing.-Tech. 57(10) (1985), 823.
- [3] A. Schönbacher, Quellterme bei Flüssigkeitsbränden, 2012, DECHEMA, Frankfurt am Main.
- [4] H. C. Hottel, Fire Res. Abstr. Rev. 1 (1959) 41.
- [5] H. G. Werthenbach, Forschung Technik Brandschutz 25 (1976) 57.
- [6] M. Hertzberg, Combust. Flame 21(2) (1973) 195.
- [7] D. R Lide (ed.), Handbook of chemistry and physics, New York, 76th ed., 6-112, 1996.
- [8] X.-R. Li, H. Koseki, J. Loss Prevent. Proc. 18 (2005) 460.
- [9] L. Chun-Ping, T. Jo-Ming, C. Yi-Ming, J. Loss Prevent. Proc. 5(1) (2012) 1.
- [10] H. Chun, Experimentelle Untersuchungen und CFD-Simulationen von DTBP-Poolfeuern, Dissertation, BAM Disserationsreihe 23, 2007.
- [11] K. B. Mishra, Experimental investigation and CFD simulation of organic peroxide pool fires (TBPB and TBPEH), Dissertation, BAM Disserationsreihe 63, 2010.
- [12] M. Malow, K.-D. Wehrstedt, J. Hazard. Mater. A120 (2005) 21.
- [13] K.-D. Wehrstedt, P.-A. Wandrey, Abbrandverhalten von flüssigen explosionsfähigen Stoffen in Abhängigkeit von der Pool-Größe, PTB-Bericht 54, 1993, 97.
- [14] D. Burgess and M. Hertzberg, in N. Afgan und J. Beer: Heat Transfer in Flames, 1974, pp. John Wiley, New York.
- [15] H. Bockhorn, persönliches Gespräch.
- [16] A. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian, Organic Peroxides, Interscience Publishers, New York, 63, 1994.
- [17] J. F. Griffith, J. R. Mullins, Comb. Flame 56 (1984) 135.
- [18] J. F. Griffith, W. Kordylewski, Archivum Combustionis 14(1-2) (1994) 83.
- [19] E. Brandes, W. Möller, Safety characteristic data, volume 1: Flammable liquids and gases, Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven, 356, 2008.
- [20] E. Goos, A. Burcat, Rate constant calculation of thermal reactions: Methods and applications, Wiley & Sons, New York, 2011.
- [21] E. Gimzenski, G. Audley, Thermochimica acta 214 (1993) 129.

Terms of Use

Any party may pass on this Work by electronic means and make it available for download under the terms and conditions of the Digital Peer Publishing License (DPPL) Version 3.0. The text of the license may be accessed and retrieved via Internet at <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0009-dppl-v3-en8>.

Beyond the conditions of the DPPL, the data which is contained in this catalog May only be used by any party for signal processing if the data is inserted into the source code of the program together with a reference to the catalog and if the program documentation (if available) also contains a reference to this catalog.

Exclusion of Liability

Deviating from paragraphs 12 and 13 of the DPPL Version 3.0, a comprehensive exclusion of liability applies. This states: This catalog is made available without any special or implied guarantee, which – among others – includes the implicit guarantee of the use of the catalog for a certain purpose. Under no circumstances is PTB responsible for any direct or indirect damage, independent of how it arose, through the use of the catalog. This also applies to damage due to errors of the catalog, which were already known at the occurrence of the damage.