

# Auswirkungen von Hindernissen auf Oberflächenexplosionen

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur  
Martin Hofmann  
aus Berlin

Von der Fakultät III – Prozesswissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieur-Wissenschaften  
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss

Vorsitzender: Prof. Dr. Dr. h.c. I. Müller  
Berichter: Prof. Dr.-Ing. J. Steinbach  
Berichter: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. B. Plewinsky

Tag der wissenschaftlichen Aussprache:  
21.Juni 2001

Berlin 2001

## **Abstract (deutsch)**

Um Oxidationsprozesse in der chemischen Industrie zu optimieren, wird verstärkt versucht, Luftsauerstoff durch reinen Sauerstoff zu ersetzen und den Prozessdruck zu erhöhen. Dadurch werden weitergehende sicherheitstechnische Betrachtungen notwendig. Bisherige Untersuchungen an Systemen bestehend aus einer glatten, ruhenden brennbaren Flüssigkeit unter einer Gasphase aus reinem Sauerstoff bei erhöhtem Anfangsdruck zeigten, dass in solchen Systemen nicht nur deflagrativ verlaufende Reaktionen, sondern auch detonative Reaktionen, sogenannte Oberflächendetonationen, auftreten. Bis dato wurde bei diesen Versuchsreihen hauptsächlich untersucht, unter welchen Anfangsbedingungen Oberflächendetonationen auftreten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Vorgänge in einem heterogenen System, bestehend aus Toluol und Sauerstoff, systematisch untersucht. Dabei wurde eine Einteilung der gesamten Verbrennungsreaktion in unterschiedliche Stadien vorgenommen. Diese Stadien sind die Zündung, der Abbrand, die Oberflächendeflagration und die Oberflächendetonation. Mit Experimenten in einem 50 l Kugelaufkloß konnte nachgewiesen werden, dass sich die Mechanismen bei einer solchen Oberflächenexplosion grundlegend von den Abläufen bei Explosionen in einem homogenen System unterscheiden. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass Oberflächendetonationen im Gegensatz zu bisherigen Vermutungen über den gesamten untersuchten Druckbereich auftreten können.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war eine Untersuchung, ob mit einfachen, mechanischen Hindernissen ein sicherheitstechnisches Konzept zur Vermeidung von Oberflächendetonationen möglich ist. Dies muss nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit verneint werden. Die Versuchsreihen mit unterschiedlichen Hindernissen erbrachten jedoch weitere Informationen über die Mechanismen von Oberflächenexplosionen. Diese Informationen führten zur Formulierung einer neuen Hypothese. Diese Hypothese diskutiert den Einfluss des Energieeintrags von der Flamme in die Flüssigkeit und einen sich daraus ergebenden selbstbeschleunigenden Prozessverlauf.

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Klassifikation der Vorgänge und Abläufe während einer Verbrennungsreaktion in heterogenen Systemen bestehend aus Toluol als ruhende Flüssigkeitsoberfläche und reinem Sauerstoff bei Anfangsdrücken von 1 bar bis 26 bar vorgenommen. Diese Klassifikation unterteilt die Reaktion in vier Stadien: Zündung, Abbrand (bestehend aus zwei Phasen: Diffusionsflamme und zelluläre Flammenstruktur), Oberflächendeflagration und Oberflächendetonation. Dabei müssen nicht alle Stadien während einer Verbrennungsreaktion durchlaufen werden. Experimente in einem 50 l Kugelautoklav erbrachten, dass der Einfluss des vorgelegten Gasvolumens auf die Verbrennungsreaktion sehr gering ist. Dazu wurde das Gasvolumen von 28 l über 35 l bis zu 42 l erweitert. Die übrigen Parameter waren 380 ml Toluol, 11 bar Anfangsdruck, 400 mm durchmessendes Probengefäß und blieben unverändert. In einer weiteren Versuchsreihe wurde bei konstantem Gasvolumen der Anfangsdruck variiert. Dabei konnten die in der Literatur beschriebenen Bereiche des Vordruckes, außerhalb derer keine Oberflächendetonationen auftreten, nicht bestätigt werden. Oberhalb eines Anfangsdrucks von 2 bar konnten bei einer Flüssigkeitsmenge von mindestens 380 ml über den gesamten untersuchten Bereich Oberflächendetonationen initiiert werden. Unterhalb von 2 bar laufen die hier untersuchten Verbrennungsreaktionen hingegen nach völlig anderen Mechanismen ab. Bei diesen niedrigen Vordrücken können keine Oberflächenexplosionen mehr beobachtet werden. In diesem Druckbereich laufen stattdessen Explosionen in der Gasphase ab. Dies deckt sich mit der Überlegung, dass aufgrund des Dampfdruckes von Toluol die Gasphase unter diesen Bedingungen explosionsfähig ist. Oberhalb eines Anfangsdrucks von 2 bar ist die Gasphase nach diesen Ergebnissen nicht mehr explosionsfähig. Versuchsreihen mit verschiedenen flüssigkeitsunterteilenden Hindernissen ergaben, dass der Abbrand bereits sehr stark durch Hindernisse beeinflusst wird, die 17 mm aus der Flüssigkeitsoberfläche herausragen (Gesamthöhe der Hindernisse 20 mm; Flüssigkeitshöhe 3 mm). Die Anwesenheit dieser Hindernisse führt zu einer Verlängerung der Anlaufzeit von

Oberflächendetonationen und in einigen Fällen sogar zu einer Unterdrückung der Oberflächendetonation. Dabei hat die Höhe des Hindernisses einen großen Einfluss während die Form und die Größe der durch das Hindernis eingeschlossenen Fläche eine untergeordnete Rolle spielen.

Unterteilt man die Flüssigkeit nicht durch ein einfaches Metallhindernis, sondern durch die Verwendung von mehreren Probengefäßen über eine größere Entfernung (mindestens 15 mm), beobachtet man Oberflächendeflagrationen auch über den Bereich des Reaktionsraumes, wo sich keine Flüssigkeitsoberfläche befindet. Somit konnte nachgewiesen werden, dass Oberflächendeflagrationen nicht direkt an der Flüssigkeitsoberfläche, sondern deutlich darüber in der Gasphase ablaufen. Daraufhin wurde die Gasphase durch verschiedene Hindernisse unterteilt, ohne die Flüssigkeitsoberfläche zu unterbrechen. Ein 2 mm hoher Spalt erwies sich dabei als ausreichend um beide Phasen des Abbrandes unbeeinflusst durch das Hindernis passieren zu lassen. Trotzdem wurde bei ungefähr einem Drittel dieser Versuche nur eine Oberflächendeflagration beobachtet. Auch gasphasenunterteilende Hindernisse sind in der Lage, den Verbrennungsvorgang zu beeinflussen.

Ein sicherheitstechnisches Konzept kann aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse jedoch noch nicht vorgestellt werden. Die untersuchten Hindernisse lassen keine zuverlässige Unterdrückung von Oberflächendetonationen zu. Durch die verlängerte Anlaufzeit besteht lediglich die Möglichkeit durch den Einsatz von Löscheinrichtungen den Umschlag von Oberflächendeflagrationen in Oberflächendetonationen zu unterbinden. Dies ist ohne Hindernisse aufgrund der geringen Anlaufzeit von solchen Oberflächendetonationen völlig ausgeschlossen. Doch auch bei dem Einsatz von Hindernissen bleibt aufgrund der teilweise erheblichen Streuung der Ergebnisse beim Einsatz von Löscheinrichtungen ein erhebliches Restrisiko erhalten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit ließen darüber hinaus eine Beurteilung der bisher diskutierten Hypothesen zum Ablauf von Oberflächenexplosionen in solchen zweidimensionalen Geometrien zu. Dabei zeigte sich, dass sowohl die Gasphase als auch die Flüssigkeit zum Zeitpunkt der Zündung nicht explosionsfähig sein können. Es muss demnach während der Reaktion ein Anreicherungsverfahren der Gasphase stattfinden. Neben den bereits bestehenden Hypothesen zu diesem Anreicherungsverfahren wurde

eine weitere Hypothese aufgestellt, mit deren Hilfe die verschiedenen Stadien der Verbrennungsreaktion erklärt werden können. Diese Hypothese geht von einem Sieden der Flüssigkeit aufgrund eines großen Energieeintrags von der Flamme in die Flüssigkeit aus. Anhand dieser Hypothese und dem in dieser Arbeit gewonnen Wissen erscheint es möglich, die Untersuchung von zweidimensionalen Oberflächenexplosionen gezielt fortzusetzen und ein Sicherheitskonzept zumindest zur Verhinderung von Oberflächendetonationen zu erreichen.