

Physik der Explosion

Kaspar Wüthrich*

The Physics of Explosion

Abstract: Some interesting physical aspects of chemical explosions are compiled. An *explosion* is understood as a fast release of energy. There are many types of explosion, including a *deflagration* as a pressure-controlled explosion and a *detonation* as an explosion independent from boundary conditions. Using a simple model the coupling mechanisms between physics and chemistry in a reaction front of a gas explosion is enlightened. Exploding clouds of hydrocarbons dissipate the released energy mainly by means of heat radiation, blast waves and fragments. Simple theoretical considerations show the principles to be respected in damage assessments of these phenomena.

Keywords: Chemical explosion · Gas explosion · Heat radiation · Modeling · Unconfined explosion

1. Einleitung

Dieser Artikel beleuchtet einige interessante physikalische Aspekte von chemischen Explosionen. Leitfaden ist dabei nicht nur das Wechselspiel von Physik und Chemie. Auch der Vergleich von klassischen Explosivstoffen mit Explosivstoffen, welche in der Zivilindustrie Störfälle verursachen, wird immer wieder aufgegriffen. Last but not least, im Spannungsfeld dieser beiden Gruppen von Explosivstoffen, aber auch im Spannungsfeld von Deutsch und Englisch, muss einem konsistenten Sprachgebrauch besondere Beachtung geschenkt werden.



*Correspondence: K. Wüthrich
Quality and Innovation
RUAG Munition
Allmendstrasse 74
CH-3602 Thun
Tel.: +41 33 228 42 85
Fax: +41 33 228 45 01
E-Mail: kaspar.wuethrich@ruag.com
www.ruag.com

2. Terminologie

In diesem Abschnitt sollen Definition und Gebrauch der zentralen Begriffe *Explosion*, *Detonation* und *Deflagration* festgelegt werden. Anschliessend wird das Phänomen der *Stosswelle* erläutert.

2.1. Explosion

Eine *Explosion* kann als Summe der Phänomene, die bei einer schnellen Energiefreisetzung auftreten, definiert werden.

Stammt die freigesetzte Energie von Kernkräften, wird von einer *nuklearen Explosion* gesprochen. Die freigesetzte Energie wird insbesondere wegen der Beschleunigung von ionisierten Teilchen zu etwa 50% über elektromagnetische Strahlung an die Umgebung abgegeben.

Stammt die Energie von Intermolekularkräften, wird von *physikalischen Explosionen* gesprochen. Die potentielle Energie, die in Intermolekularkräften gespeichert ist, entspricht dem statischen Druck. Ein frei verfügbarer Überdruck wird über Verdrängung von Volumenarbeit an die Umgebung abgegeben.

Stammt die freigesetzte Energie von Kräften zwischen Valenzelektronen, wird von einer *chemischen Explosion* gesprochen. Die freigesetzte Energie wird lokal in einen Temperaturanstieg und einen Überdruck umgesetzt. Im Anschluss verpufft die überhöhte Energiedichte über Wärmetransport und Volumenarbeit in der Umgebung.

Im Folgenden werden die chemischen Explosionen näher erörtert.

2.2. Chemische Explosion

Es sollen insbesondere die chemischen Explosionen von Brennstoff/Luft-Gemischen diskutiert werden. Um deren Materialverhalten während einer chemischen Explosion formulieren zu können, braucht es entsprechende mathematische Gesetze. In einer ersten Näherung können hierzu die Materialgesetze eines idealen Gases verwendet werden.

2.2.1. Chemische Reaktion eines idealen Gases

Ein abgeschlossenes System kann mit der Umgebung Energie aber keine Masse austauschen. Für ein abgeschlossenes ideales Gas gelten die wohlbekannten Zustandsgleichungen (Tab. 1).

Die thermische Zustandsgleichung leitet sich ab von der mikroskopischen Impulserhaltung, die kalorische Zustandsgleichung von der mikroskopischen Energieerhaltung. Die kalorische Zustandsgleichung kann mit der Enthalpie h oder mit der mikroskopischen kinetischen Energie e formuliert werden. Aufgrund ihrer Verknüpfung $h = f(e)$ und derjenigen der Materialparameter c_p , c_v , R sind diese Gleichungen äquivalent.

Für jedes abgeschlossene System gilt der 1. Hauptsatz der Thermodynamik (1. HS) $dq = dv - dw$. Dieser Energieerhaltungssatz besagt, dass die einem System zugeführte Wärme dq der inneren Energie $dv = de + \Delta h^0$ abzüglich der vom System geleisteten Volumenarbeit $dw = -P dv$ äquivalent ist. Mit der kalorischen Zustands-

gleichung für ein ideales Gas kann die Änderung der mikroskopischen kinetischen Energie ausgedrückt werden mit $de = c_v dT$. Werden alle erwähnten Beziehungen in den 1. HS eingesetzt, resultiert für ein ideales Gas die Formel

$$dq - \Delta h^0 = c_v dT + P dv \quad (1)$$

Wird die Reaktionsenergie $\Delta h^0 < 0$ langsam freigesetzt, geht sie dem abgeschlossenen idealen Gas vollständig über Wärmeabgabe $dq = \Delta h^0$ verloren. Temperaturerhöhung und Expansion sind bei Prozessen wie der Korrosion deshalb nicht zu beobachten ($dT = 0$, $dv = 0$). Nach einer langsamen Reaktion besitzt ein abgeschlossenes ideales Gas damit keine frei verfügbare überhöhte Energiedichte, die mit der Umgebung ausgeglichen werden müsste ($dq - \Delta h^0 = 0$).

Wird die Reaktionsenergie Δh^0 etwas schneller freigesetzt, kann das abgeschlossene ideale Gas nach wie vor Wärme abgeben ($dq < 0$). Temperatur T und Volumen v ändern derart, dass eine Druckerhöhung vermieden wird ($dP = 0$). Aufgrund der thermischen Zustandsgleichung folgt beim idealen Gas $R dT = P dv$ (Tab. 1). Ersetzt man damit die Volumenarbeit in (1), folgt mit der Verknüpfung der Materialparameter c_p , c_v , R des idealen Gases schlüssig

$$dq - \Delta h^0 = c_p dT \quad (2)$$

Nach einer Reaktion von mittlerer Kinetik besitzt ein abgeschlossenes ideales Gas damit eine frei verfügbare überhöhte Energiedichte in Form einer erhöhten Temperatur. Sie wird nach der Reaktion über Wärmetransportprozesse mit der Umgebung ausgeglichen.

Wird in einem abgeschlossenen idealen Gas die Reaktionsenergie Δh^0 sehr schnell freigesetzt, kann sowohl der Wärmefluss wie die Expansion vernachlässigt werden ($dq = 0$, $dv = 0$). Bei einer isochoren Zustandsänderung eines idealen Gases gilt aufgrund der thermischen Zustandsgleichung $R dT = v dP$ (Tab. 1). Einsetzen in (1) ergibt

$$-\Delta h^0 = c_v dT = \frac{c_v v}{R} dP \quad (3)$$

Nach einer sehr schnellen Freisetzung der Reaktionsenergie besitzt ein abgeschlossenes ideales Gas damit eine frei ver-

Tab. 1. Materialgesetze für ein ideales Gas: P : Statischer Druck; v : Massenspezifisches Volumen; R : Gaskonstante; T : Temperatur; h : Massenspezifische Enthalpie; c_p : Massenspezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck; h^0 : Massenspezifische Bindungsenthalpie; e : Massenspezifische mikroskopische kinetische Energie; c_v : Massenspezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen; $\rho \equiv 1/v$: Massendichte; P/ρ : Massenspezifisch gespeicherte Druckenergie

Thermische Zustandsgleichung	$P \cdot v = R T$	[J kg ⁻¹]
Kalorische Zustandsgleichung	$h = c_p T + h^0$ $e = c_v T$	[J kg ⁻¹]
Verknüpfung der Energievariablen	$h = e + \frac{P}{\rho} + h^0$	[J kg ⁻¹]
Verknüpfung der Materialparameter	$c_p = c_v + R$	[J kg ⁻¹ K ⁻¹]

fügbare überhöhte Energiedichte, die sowohl mit einer Temperatur- als auch mit einer Druckerhöhung ausgedrückt werden kann. Die nach der Reaktion folgende Relaxation mit der Umgebung gleicht zuerst den Druck aus. Anschliessend folgt der Temperatureausgleich.

2.2.2. Klassische Explosivstoffe

Bei einer chemischen Explosion wird die Energie in den allermeisten Fällen durch eine schnelle Reduzierung eines Brennstoffes mittels Sauerstoff (Redox-Reaktion) in einer schmalen Reaktionszone freigesetzt. Ein Mass für die Kinetik der Redox-Reaktion ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reaktionszone in den Explosivstoff.

Bei einem klassischen chemischen Explosivstoff sind Brennstoff und Oxydationsmittel in einem Molekül enthalten. Sie werden aufgrund ihrer Komponenten als CHNO-Stoffe bezeichnet. Die Reaktionskinetik eines CHNO-Stoffes besitzt typischerweise drei Reaktionsmodi (Fig. 1).

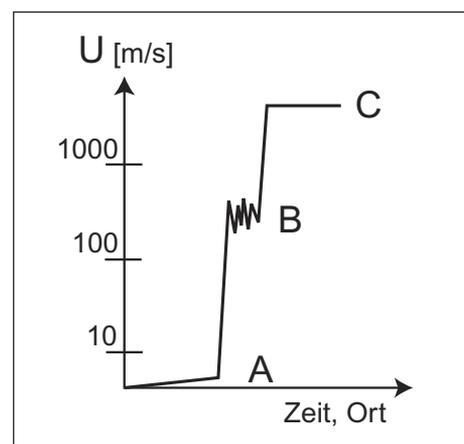


Fig. 1. Typische Kinetik von CHNO-Stoffen [1]. U: Geschwindigkeit der Reaktionszone in den CHNO-Stoff; A: Verbrennung; B: Deflagration; C: Detonation.

Der langsamste Modus ist die *Verbrennung* (A), bei der die Reduzierung des Brennstoffs mit von aussen zugeführtem Sauerstoff abgewickelt wird. Dementsprechend wird die Geschwindigkeit U der Reaktionszone von der Zufuhr von äusserem Sauerstoff gesteuert.

Eine mittlere Reaktionskinetik besitzt der Modus der *Deflagration* (B), auch 'innere Verbrennung' genannt. In diesem Modus erfolgt die Reduzierung des Brennstoffes mittels Sauerstoff, der von den Molekülen abgespalten wird. Wegen der grossen Druckabhängigkeit ist dieser Modus stark von den Umgebungsbedingungen abhängig und dementsprechend instabil.

Der Modus mit der schnellsten Reaktionskinetik ist die *Detonation* (C). Dieser Modus ist allein abhängig von der Präparation des Explosivstoffes. Eine Detonationsfront ist deshalb bezüglich den Umgebungsbedingungen ein stabiler universeller Zustand.

Die Übergänge zwischen den Modi werden gesteuert von den Umgebungsbedingungen und dem Explosivstoff selbst. Übergänge sind komplexe Mechanismen, die im Detail nur schwer zugänglich sind. Wenn eine Deflagration eines CHNO-Stoffes selbständig in eine Detonation übergehen kann, wird von einem *Hochexplosivstoff* gesprochen, andernfalls von einem *Treibmittel*.

Die Formulierungen des 1. HS (Formel 1–3) können den Reaktionsmodi eines abgeschlossenen idealen CHNO-Gases wie folgt zugeordnet werden. Bei einer unverdämmten Verbrennung kann der Zustand nach der Reaktion mit (2) approximiert werden, da in einer Verbrennung der Druck vernachlässigt werden darf. Unabhängig von der Verdämmung kann der Zustand nach einer Detonation in erster Näherung mit (3) beschrieben werden. Für eine Detonation kann damit eine Näherung verwendet werden, die unabhängig von der Umge-

bung ist. Bei einer unverdämmten Deflagration kann weder Vereinfachung (2) noch Vereinfachung (3) benutzt werden. Formel 2 scheidet aus, da in einer Deflagration Steuerungsdrücke auftreten müssen. Formel 3 scheidet aus, weil ein deflagrierendes unverdämmtes ideales Gas Volumenarbeit leistet. Wenn der Wärmeverluste dq bei einem unverdämmt explodierenden, abgeschlossenen CHNO-Gas vernachlässigt wird, kann für den 1. HS jedoch die folgende Näherung verwendet werden

$$\Delta h^0 = c_v dT + P dv \quad (4)$$

Der Druckanstieg ist gemäss der Zustandsgleichung für das ideale Gas in den totalen Differentialen dT , dv enthalten (Tab. 1).

2.2.3. Schnelle Verbrennungen

Die üblichsten Brennstoffe, die nicht zu den klassischen Explosivstoffen gehören, sind Kohlenwasserstoffe. Sie sollen im Weiteren als CH-Stoffe bezeichnet werden. Werden solche Stoffe fein in der Luft verteilt, wird je nach Aggregatzustand des CH-Stoffes zwischen Gas-, Tröpfchen- und Staubwolken sowie hybride Gemische unterschieden.

Wegen der guten Durchmischung mit dem Luftsauerstoff wird dabei eine ähnliche Ausgangssituation wie bei den CHNO-Stoffen geschaffen. Wie bei CHNO-Stoffen kann es deshalb durch Redox-Reaktionen zu einer schnellen chemischen Energiefreisetzung kommen.

Den Detonationsmodus kann die Redox-Kinetik von CH-Stoffen allerdings nur in verdämmten Gaswolken mit starken Zündquellen erreichen. Zudem ist der Deflagrationsmodus im Sinne einer inneren Verbrennung unmöglich, weil kein innerer Sauerstoff zur Verfügung steht.

Eine schnelle Verbrennung eines CH/Luft-Gemisches, deren Reaktionskinetik den Aufbau eines Überdruckes bewirkt, kann deshalb als 'Explosion' bezeichnet werden, wie dies im deutschen Sprachgebrauch getan wird. Gesteuert wird die Kinetik einer solchen Verbrennung aber nicht durch die Zufuhr von äusserem Sauerstoff, sondern durch den Druck. Daher ist verständlich, weshalb im englischen Sprachgebrauch eine schnelle Verbrennung eines vorgemischten Brennstoff/Sauerstoff-Gemisches als 'Deflagration' bezeichnet wird.

Im Deutschen verliert der Begriff der 'Explosion' im Zusammenhang mit CH-Stoffen die Bedeutung eines Überbegriffs für schnelle Energiefreisetzungen. Damit verbunden ist auch eine kleinere Konsi-

Tab. 2. Sprungbedingungen bei einer ebenen Schockfront in ruhender Luft [4]: Index 0: Zustandsgrössen der ruhenden Luft bei Normalbedingungen; Index 1: Zustandsgrössen im geschockten Zustand; $a_0 = 346$ m/s: Schallgeschwindigkeit der Luft; $M = U/a_0$: Machzahl der Schockfrontgeschwindigkeit U

Druck $\Delta P = P_1 - P_0$	$P_1 = P_0 \frac{7M^2 - 1}{6}$	$P_0 = 1$ bar
Temperatur $\Delta T = T_1 - T_0$	$T_1 = T_0 \frac{(7M^2 - 1)(5 + M^2)}{36M^2}$	$T_0 = 298$ K
Teilchengeschwindigkeit $\Delta u = u_1 - u_0$	$u_1 = a_0 \frac{5}{6} \left(M - \frac{1}{M} \right)$	$u_0 = 0$ m/s

stanz zwischen dem Vokabular für CH-Stoffe und demjenigen für CHNO-Stoffe. Deshalb sollen im Folgenden die Begriffe 'Deflagration' und 'Explosion' im englischen Sinne verwendet werden.

2.3. Stosswelle

Zuerst soll kurz skizziert werden, wie eine detonativ freigesetzte Energie in der Umgebung vollständig dissipiert. Anschliessend fokussiert sich die Diskussion auf den Anteil der detonativ freigesetzten Energie, aus dem sich in der Umgebungsluft eine Stosswelle entwickelt.

Nach einer sehr schnellen chemischen Reaktion besitzt ein unverdämmtes, abgeschlossenes ideales Gas im Vergleich zu seiner Umgebung eine erhöhte Temperatur und einen Überdruck (Formel 3). Es wird zuerst der Überdruck durch eine annähernd wärmeverlustrfreie Expansion dv abgebaut ($dq = 0$). Bei einem idealen Gas können damit die Adiabaten $Pv^\gamma = \text{const.}$ und $PT^{-\gamma/(\gamma-1)} = \text{const.}$ mit $\gamma = c_p/c_v$ verwendet werden (Tab. 1). Mit diesen Gleichungen lässt sich einerseits die abgegebene Energie $\int P(v)dv$ der Volumenarbeit berechnen. Andererseits lässt sich zeigen, dass die Temperatur des abgeschlossenen idealen Gases unter Umgebungstemperatur fällt [2]. Nach der adiabatischen Expansion erfolgt der Temperaturengleich durch langsame Wärmetransportprozesse auf Umgebungstemperatur. Damit ist die detonativ freigesetzte Energie $-\Delta h^0$ vollständig in der Umgebung dissipiert.

Zur Erkennung des Energieanteils einer Stosswelle, muss der Vorgang der Expansion näher betrachtet werden. Eine Expansion beschleunigt einerseits die Umgebungsluft. Andererseits initiiert die Expansion in dieser eine Kompressionswelle, die der beschleunigten Umgebungsluft voraus läuft. Die Energie der abgegebenen Volumenarbeit wird damit sowohl in kinetische Energie der Umgebungsluft umgesetzt, als auch in Druckenergie. Die Stosswelle umfasst allein den Energieanteil, den die Volumenarbeit in Druckenergie umsetzt.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Kompressionswelle hängt von ihrer Druckamplitude ab. Bei niedrigen Druckamplituden breiten sich alle Komponenten einer Kompressionswelle mit Schallgeschwindigkeit $a_0 = (\gamma RT)^{1/2}$ aus. Bei hohen Drücken nimmt die Ausbreitungsgeschwindigkeit mit zunehmender Druckamplitude zu. Bei einer stationären Kompressionswelle mit hohen Druckamplituden läuft deshalb die Wellenkomponente mit höchster Amplitude P_{max} voran (Fig. 2).

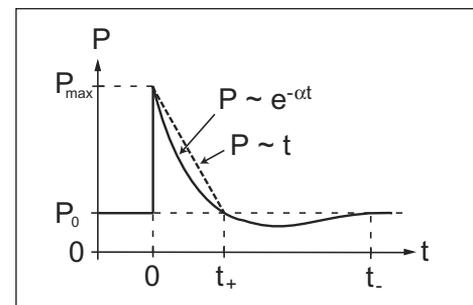


Fig. 2. Charakteristische Stosswelle im Druck-Zeit Diagramm [3]. P_{max} : maximaler Druck; P_0 : Umgebungsdruck; t_+ : positive Druckdauer; t_- : negative Druckdauer; α : Zerfallskonstante.

Der Sprung $\Delta P_{max} = P_{max} - P_0$ von Umgebungsdruck $P_0 \approx 1$ bar auf den Spitzenwert P_{max} ist quasi eine Unstetigkeit und wird als *Schock* bezeichnet. Der Schock muss sich bezüglich der Schallgeschwindigkeit der ungestörten Luft mit Überschall $M > 1$ fortbewegen. Andernfalls würde die maximale Druckkomponente die Kompressionswelle nicht anführen und es wäre eine akustische Welle.

Die Erhaltung von Masse, Impuls und Energie geben bei einer ebenen Schockfront, die mit $M > 1$ in ruhende Luft einläuft, die Sprungbedingungen für alle Zustandsvariablen vor (Tab. 2). Sie leiten sich genau dann in dieser Form von den Erhaltungssätzen ab, wenn für das Verhalten der Luft dasjenige eines idealen Gases angenommen wird (Tab. 1). Bezüglich den Ma-

terialparametern wird bei der Herleitung eine konstante Wärmekapazität c_p sowie ein konstantes Verhältnis von $c_p/c_v = 1,4$ angenommen. Für Luft sind diese Annahmen im Bereich von Normalbedingungen (1 bar, 25 °C) bis zu (10 bar, 100 °C) sehr gut erfüllt [5]. Aufgrund des Temperaturbereichs sind die angegebenen Sprungbedingungen damit mindestens gültig bis Schockwellengeschwindigkeiten von $M \approx 2,3$.

In einer Druckwelle, die sich mit Überschallgeschwindigkeit fortpflanzt, verteilt sich die Energie damit nicht nur auf einen statischen Überdruck und auf eine Temperaturerhöhung, sondern auch auf eine kinetische Bewegungsenergie der Luft (Tab. 2). Deshalb nennt man eine Druckwelle mit $M > 1$ *Stosswelle*.

Auf die Wellenkomponente des Spitzendrucks P_{max} folgen die Wellenkomponenten der niedrigeren Drücke (Fig. 2). Der Druckabfall kann mit einem exponentiellen Zerfallsgesetz $P \propto e^{-\alpha t}$ genähert werden. Konservativ kann jedoch auch ein linearer Abfall $P \propto t$ angenommen werden.

Bei Schockwellen ist die Richtung der erzeugten Luftgeschwindigkeit mit der Expansionsrichtung identisch. Deshalb strebt die Luft auseinander und wird wegen der Massenträgheit nach der eigentlichen Druckentlastung auch nicht sofort gestoppt. In der Stosswelle erfolgt der Druckabfall deshalb unter den Umgebungsdruck (Fig. 2). Der Zeitpunkt t_+ , bei dem die Unterdruckphase einsetzt, ist wichtig um die Wirkung einer Stosswelle auf die Umgebung abschätzen zu können. Bei der konservativen Annahme für den Druckabfall bestimmt der Zeitpunkt t_+ zusammen mit dem maximalen Überdruck ΔP_{max} den positiven Impuls (pro Fläche) zu $I_+ = 1/2 \Delta P_{max} t_+$. Mit den Kenngrößen (ΔP_{max} , I_+) kann das Gefahrenpotential einer Stosswelle eingestuft werden [6].

In der Unterdruckphase dreht die Luftgeschwindigkeit ihre Richtung um, so dass zum Zeitpunkt t_- der Druckausgleich erfolgt. Sowohl der maximale Unterdruck wie der negative Impuls sind bei CH-Explosionen im Vergleich zu ihren positiven Pendanten vernachlässigbar.

Bis hierhin drehte sich die Diskussion um die Stosswelle, die in einem fixen Abstand r von der Explosion einen Beobachter erreicht. Erhöht der Beobachter die Distanz r , nimmt die Pulsdauer t_+ zu. Die schnellsten Wellen und die langsamsten Wellen können den Puls immer länger auseinander ziehen. Zudem fällt der Spitzendruck P_{max} aufgrund der Energieerhaltung ab.

Bei einem Durchgang einer Schockfront kommt es aufgrund einer un stetigen Kompression zu einem Wärmeverlust. Dies kann anschaulich im klassischen P - v Ar-

beitsdiagramm von Wärmekraftmaschinen gezeigt werden. Bei einer schockartigen Kompression springt der Zustand eines abgeschlossenen Systems auf direktem Weg in den komprimierten Zustand. Mit der anschließenden adiabatischen Entlastung wird ein Kreisprozess geschlossen. Die eingeschlossene Fläche entspricht der Energie, die der Schockwelle in einem infinitesimalen Volumen an einem Ort r entzogen wird.

Die Energie $E_p \propto \Delta P^2 A$ einer Druckwelle ist zudem proportional zum Quadrat der Wellenamplitude und zur Fläche A der Druckfront. Bei einer Kugelwelle $A \propto r^2$ nimmt die Fläche quadratisch mit der Distanz zu. Aufgrund der Energieerhaltung muss damit die Amplitude ΔP mindestens mit $\Delta P \propto r^{-1}$ abfallen. Bei Schockwellen ist der Abfall aufgrund der un stetigen Kompression signifikant höher ($\Delta P_{max} \propto r^{-\beta}$, $\beta > 1$).

Wegen dem kleiner werdenden Schocksprung ΔP_{max} nimmt auch die Geschwindigkeit der Schockfront M ab (Tab. 2). Aus diesem Grund verschmirt ein Stosswellenpuls im Zeitraum weniger, als aufgrund einer Beobachtung an einem fixen Ort r erwartet werden könnte.

In grossen Abständen zerfällt die Schockwelle in eine akustische Welle mit einer Ausbreitungsgeschwindigkeit a_0 ($M = 1$). Bei akustischen Wellen sind die Wärmeverluste sehr klein. Bei stetiger schneller Zustandsänderung verläuft im P - v Diagramm die Kompression und anschließende Entlastung entlang derselben Adiabate. Deshalb zerfällt der Spitzendruck von Schallwellen gemäss einem r^{-1} -Gesetz. Im Unterschied zu einer Schockwelle wird eine akustische Welle auch nicht abgebremst.

3. Deflagration vs. Detonation

An einem simplen Modell für eine ebene Reaktionsfront soll der fundamentale Unterschied in der Koppelung von Physik

und Chemie bei Deflagrationen und Detonationen aufgezeigt werden. Es soll auch ein Verständnis dafür vermittelt werden, wie eine Reaktionsfront modelliert werden kann.

3.1. Modell

Die ebene Reaktionsfront Δ läuft stationär mit einer Geschwindigkeit U in ein explosionsfähiges ideales Gas 0 (Fig. 3a). In der Reaktionsfront Δ wird das Edukt vollständig in ein ideales Gas 1 umgesetzt. Aufgrund der Stationarität bleibt die Reaktionsfront Δ immer gleich breit und deren Geschwindigkeit U konstant. Radiale Geschwindigkeiten sollen aufgrund der schnellen Reaktionsfrontgeschwindigkeit U und vernachlässigbaren Randeffecten nicht berücksichtigt werden. Damit ist das Modell auf eine Dimension eingeschränkt.

An irgend einem Ort x ist ein Systemzustand $Y(x)$ bestimmt durch die vier Zustandsvariablen Teilchengeschwindigkeit u , Druck P , Temperatur T und Dichte ρ (Fig. 3b). Der Zustand des explosionsfähigen idealen Gases $Y_0 = (u_0, P_0, \rho_0, T_0)$ sei bekannt, die restlichen Zustände unbekannt. Änderungen des Zustands $Y(x)$ sollen nur in der Reaktionsfront Δ möglich sein, deren Geschwindigkeit U ebenfalls als bekannt vorausgesetzt wird.

Die Reaktionsfront Δ wird in eine Vorwärmzone ε und in eine Reaktionszone δ unterteilt. In der Vorwärmzone ε deponiert die Physik im Edukt die für die chemische Reaktion notwendige Aktivierungsenergie. An der Grenze zur Reaktionszone δ wird dies mit Zustand Y_i erreicht. Weil die Chemie auf die Reaktionszone δ eingeschränkt sein soll, strömt der Explosivstoff an der gegenüberliegenden Grenze vollständig umgesetzt im Zustand Y_1 aus.

Durch die Reaktion wird massenspezifisch die Energie $-\Delta h^0 = h_1^0 - h_0^0$ freigesetzt (Tab. 1). Die Freisetzung soll derart schnell verlaufen, dass Wärmeverluste ver-

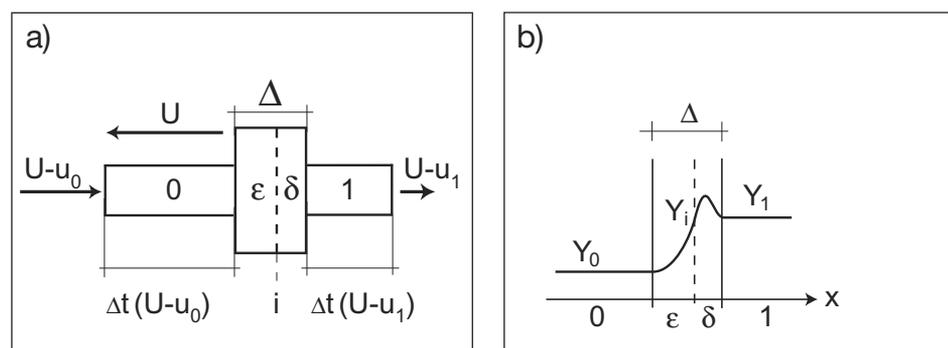


Fig. 3. Das Modell *Ebene Reaktionsfront*. U : Reaktionsfrontgeschwindigkeit; Δ : Reaktionsfront; ε : Vorwärmzone; δ : Reaktionszone; Δt : kleines Zeitintervall; u : Teilchengeschwindigkeit; 0 : Edukte; 1 : Produkte; i : aktivierter Zustand; Y : Zustand (Vierervektor); x : Ortsvariable.

nachlässigt werden können (Formel 4). Die Reaktionsenergie $-\Delta h^0$ wird ebenfalls als bekannt vorausgesetzt.

3.2. Bestimmung der Randbedingungen

In einem ersten Schritt soll der Zustand der Produkte $Y_I = (u_I, P_I, \rho_I, T_I)$ ermittelt werden. Um den Vierervektor Y_I bestimmen zu können, werden mindestens vier Beziehungen benötigt. Grundsätzlich können dazu Adiabaten, Isentropen oder anderweitige konstitutive Beziehung verwendet werden. Üblicherweise werden jedoch Materialgesetze und die Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie verwendet (Tab. 3).

Weil für die Energie e_I, T_I zwei Variablen verwendet werden (Tab. 3, I–IV), braucht es für die eindeutige Bestimmung des Zustands $Y_I = (P_I, \rho_I, T_I, u_I)$ zusätzlich zu den drei Erhaltungssätzen zwei Materialgesetze. Es werden dazu exemplarisch die Zustandsgleichungen des idealen Gases verwendet (Tab. 1). Aufgrund der Reaktionstemperaturen von typischerweise 2000 °C wird bei CH/Luft-Explosionen das Verhalten des Gemisches in den Reaktionszonen von demjenigen eines idealen Gases abweichen [5]. Deshalb wird das angegebene Gleichungssystem die Realität nur annähern können.

Die Erhaltungssätze haben universelle Gültigkeit und sind deswegen unabhängig vom Material. Die Erhaltungssätze können in verschiedenen Formen formuliert werden. Geläufig sind die Integraldarstellung für didaktische Zwecke, Differentialformen für eine lokale Formulierung sowie diskrete Formen in FEM-Simulationen. Zur Ermittlung des Zustands Y_I der Produkte wird im Modell der Reaktionsfront Δ eine diskrete Form verwendet.

In allen Erhaltungsgleichungen werden die Flüsse der erhaltenen Größen berücksichtigt. In der Impulserhaltungsgleichung werden zudem die Druckkräfte, in der Energieerhaltungsgleichung deren Volumenarbeit mitgenommen. Die Chemie manifestiert sich nur in der Energieerhaltung mit der massenspezifischen Reaktionsenergie $-\Delta h^0$. Deshalb werden die Erhaltungssätze für Masse und Impuls auch als die Beziehungen der Hydrodynamik bezeichnet. Werden die Erhaltungssätze mit den totalen Differentialen $d(\)$ formuliert, lässt sich der Energieerhaltungssatz mit der Beziehung $du = \rho(U-u)$ umformen in Formel 4.

In den angeführten Erhaltungsgleichungen werden viele physikalische Mechanismen unterschlagen. Dies ist dann statthaft, wenn die vernachlässigten Terme den Ablauf nur sehr gering beeinflussen. So fehlen beispielsweise die mikroskopischen Trans-

Tab. 3: Erhaltungssätze und Materialgesetze für die Reaktionsfront Δ einer ebenen Schockwelle, (Fig. 3): I: die in die Reaktionsfront Δ ein- und ausströmenden Massenflüsse egalieren sich; Differentialform: $d(\rho(U-u)) = 0$; II: berücksichtigt werden die Druckkräfte und die Änderungen der Geschwindigkeiten; Differentialform: $d(P) = \rho(U-u) \cdot d(u)$; III: berücksichtigt wird die Volumenarbeit des Druckes und die Änderung der inneren Energie (Formel 4); Differentialform: $\rho(U-u) \cdot d(e) = d(Pu) - \rho(U-u) [u \cdot d(u) + \Delta h^0]$; IV/V: Materialgesetze des idealen Gases (Tab. 1).

Massenerhaltung	$\rho_0(U-u_0) = \rho_1(U-u_1)$	I
Impulserhaltung	$P_1 - P_0 = \rho_0(U-u_0)(u_1-u_0)$	II
Energieerhaltung	$e_1 - e_0 = \frac{P_1 u_1 - P_0 u_0}{\rho_0(U-u_0)} - \frac{1}{2}(u_1^2 - u_0^2) - \Delta h^0$	III
Thermische Zustandsgleichung	$P_1 = \rho_1 R T_1$	IV
Kalorische Zustandsgleichung	$e_1 = c_p T_1 - \frac{P_1}{\rho_1}$	V

portmechanismen Massendiffusion, Viskosität und Wärmeleitung. Sie können situationsspezifisch deshalb vernachlässigt werden, weil der Transport von Masse, Impuls und Energie der Stosswelle viel dominanter ist (Tab. 2).

Mit dem diskreten Gleichungssystem können im Modell für die Reaktionsfront Δ die Zustände Y_0, Y_I berechnet werden (Fig. 3a,b). In einem zweiten Schritt soll nur skizziert werden, wie der Zustand $Y(x)$ im Gebiet der Reaktionsfront Δ ermittelt werden kann.

3.3. Reaktionszone

Um den Vierervektor $Y(x) = (u(x), P(x), \rho(x), T(x))$ bestimmen zu können, werden wiederum mindestens vier Beziehungen benötigt. Die vier Beziehungen müssen diesmal für jeden Ort x in der Reaktionsfront Δ gelten. Für eine lokale Formulierung werden die Erhaltungssätze in eine Differentialform gebracht.

Weil in der Reaktionszone δ die Chemie einsetzt, wird in den Differentialgleichungen (DGL) mindestens eine zusätzliche Grösse auftreten, die den Reaktionsfortschritt beschreibt. Zudem muss für die chemische Initiierung ein Mechanismus eingeführt werden, der in der Vorwärmszone ϵ den Zustand Y_0 in Y_I überführt.

Um das Wechselspiel von Physik und Chemie in der Reaktionszone δ zu verstehen, muss deren Kinetik verglichen werden. Die Zeitskalen von chemischen Reaktionen überdecken einen Bereich von $O(1 \text{ s})$ – $O(10^{-10} \text{ s})$, physikalische Zeitskalen dagegen nur einen Bereich von $O(10^{-2} \text{ s})$ – $O(10^{-4} \text{ s})$ [7]. Ist die Kinetik der Chemie viel schneller als diejenige der Physik, kann mit partiellem thermodynamischen Gleich-

gewicht gerechnet werden. Dies erlaubt eine Entkoppelung von Physik und Chemie.

Die Bedeutung dieser Aussage soll anhand einer numerischen Simulation konkretisiert werden. Mit dem DGL-System wird über eine bestimmte schrittweise eine Zustandsänderung ΔY berechnet. Entkoppelt davon lässt sich mit dem neuen Zustand $Y + \Delta Y$ anschliessend das chemische Verhalten neu berechnen. Das geänderte chemische Verhalten wird im DGL-System eingesetzt und für die nächste Berechnung der Zustandsänderung verwendet.

Ist die Kinetik von Physik und Chemie ähnlich, ist die Annahme eines partiellen thermodynamischen Gleichgewichts nicht korrekt. In diesem Fall verlieren die Materialgesetze, die auf einem thermodynamischen Gleichgewicht basieren, ihre Gültigkeit. Zudem muss der gesamte chemische Reaktionsmechanismus in das DGL-System der Physik eingebaut werden. Die Wirkung von Chemie und Physik kann nicht mehr getrennt werden, nicht-lineare Kopplungseffekte werden möglich. Weil dies einige Probleme bietet, wird nur selten auf die Annahme von partiellem thermodynamischem Gleichgewicht verzichtet.

Werden unter Annahme eines partiellen thermodynamischen Gleichgewichts alle physikalischen Mechanismen berücksichtigt, bilden die entsprechenden Differentialgleichungen ein System von gekoppelten, nicht-linearen partiellen Differentialgleichungen [8]. Solch komplexe DGL-Systeme werden numerisch gelöst. Auch mit den heutigen Rechnerleistungen muss das DGL-System vereinfacht werden, wenn Rechenzeiten praxistauglich sein sollen.

Wird das Lösungsgebiet auf eine örtliche Dimension eingeschränkt, können an-

stelle partieller Differentiale die totale Differentialle verwendet werden. Die einzelnen Gleichungen des Systems lassen sich in diesem Fall in eine Allgemeine Form für den Zustandsvektor Y bringen.

$$\frac{dY}{dt} = A \cdot \frac{d^2Y}{dx^2} + B \cdot \frac{dY}{dx} + C \quad (5)$$

Bei stationären Bedingungen $dY/dt = 0$ entfällt auch die zeitliche Abhängigkeit. Die Nicht-Linearität und die Koppelung sind in den Tensoren A , B , C enthalten. Deren Elemente hängen einerseits explizit von den Komponenten der Zustandsvektoren Y , dY/dx ab. Andererseits enthalten die Tensoren A , B , C auch Materialeigenschaften, die implizit von diesen beiden Zustandsvektoren abhängen.

Die Matrix A hängt von den mikroskopischen Transportmechanismen ab. Daher wird der Term 2. Ordnung auch *Diffusion* genannt (5). Die Matrix B hängt von den makroskopischen Transportmechanismen ab. Daher wird der Term 1. Ordnung auch *Konvektion* genannt. Der Vektor C hängt von der Chemie ab. Deshalb wird der Term 0. Ordnung auch *Quelle* genannt.

Sind die makroskopischen Transportmechanismen bedeutend schneller als die mikroskopischen Transportmechanismen, kann die Diffusion vernachlässigt werden. Null setzen von A ergibt damit ein DGL-System 1. Ordnung. Bei Detonationen ist diese Vereinfachung aufgrund der hohen Geschwindigkeiten der Stosswellen statthaft. Bei Deflagrationen ist diese Vereinfachung wiederum problematischer; bei Verbrennungen, die gänzlich über diffusive Prozesse gesteuert werden, wäre diese Vereinfachung falsch.

Ein DGL-System für die eindimensionale stationäre Reaktionsfront Δ wird daher ein System 1. Ordnung in einer unabhängigen Ortsvariablen x sein. Die bekannten Randbedingungen Y_0 , Y_1 lassen eine eindeutige Lösung zu. Wird für die Präparation des chemischen Initiierungszustandes Y_i ein mikroskopischer Transportmechanismus verwendet, wird in der Energieerhaltung ein Term 2. Ordnung in Erscheinung treten. Bei den Randbedingung muss zusätzlich Stetigkeit der ersten Ableitung gefordert werden.

Wird ein solches DGL-System für eine Verbrennung und eine Detonation numerisch gelöst, zeigen sich die Unterschiede in den Reaktionsfronten (Fig. 4a,b). Bei einer Verbrennung kommt es nur zu einer Temperaturänderung (Formel 2). Wärmeleitung und Massendiffusion präparieren in der Vorwärmzone ϵ den Aktivierungszustand Y_i (Fig. 3a,b). Diese mikroskopischen Transportmechanismen sind immer langsamer

als die lokale Schallgeschwindigkeit des ungestörten Mediums. Bei einer Deflagration verstärkt ein leichter Druckaufbau im akustischen Bereich diese Transportprozesse. Deshalb pflanzen sich die Fronten von Verbrennung und Deflagration mit einer Machzahl $M < 1$ relativ zum reaktionsfähigen Stoff fort.

Ist die Reaktionskinetik schnell, kann sich nebst der Temperatur ein Druck aufbauen (Formel 3,4). Bei genügend hohem Druck breitet sich die entsprechende Wellenkomponente schneller als mit Schallgeschwindigkeit aus ($M > 1$). Das detonationsfähige Gas wird in der Vorwärmzone ϵ daher nicht durch mikroskopische Transportmechanismen erwärmt, sondern durch eine Schockkompression. Weil sich die Reaktionsfront in einem stationären Zustand befindet, bewegt sie sich in ihrer Gesamtheit mit der Schockgeschwindigkeit $M > 1$. Aufgrund der Wärmestrahlung ist immer ein leichter Temperaturanstieg vor der Schockfront zu erwarten. Die Länge der Reaktionsfront Δ reduziert sich jedoch praktisch auf diejenige der Reaktionszone δ . Für die absolute Länge der Reaktionszone gilt aufgrund der Massenerhaltung $\delta \cdot \varpi = \rho(U-u)$. Die über die Reaktionszone δ gemittelte chemisch umgesetzte Masse ϖ ist bei einer Detonation bedeutend grösser als bei einer Deflagration. Dieser Unterschied in der Kinetik der Chemie kann durch den Unterschied in der Kinetik der Physik, die unterschiedlichen Frontgeschwindigkeiten U , in obiger Formel, nicht ausgeglichen werden. Deshalb sind die Reaktionszonen δ von Deflagrationen grösser als diejenigen der Detonationen. In Simulationen wird dies ausgenutzt. Anhand der absoluten Längen werden Detonationsfronten ≤ 1 mm von Deflagrationsfronten ≥ 1 mm unterschieden [10]. Dies erlaubt eine situationsgerechte Wahl des Differentialgleichungssystems.

Insgesamt bestimmt damit die Kinetik der Chemie in der Reaktionszone δ die Physik in der Vorwärmzone ϵ .

4. Schadenabschätzung

In diesem Abschnitt wird aufgezeigt, wie das Gefahrenpotential bei Explosionen von Brennstoffwolken in der Luft abgeschätzt werden kann. Zuerst werden die Möglichkeiten von Simulationen diskutiert. Anschliessend wird auf die Grundsätze des Gefahrenpotentials von Wärmestrahlung, von Stosswellen und von Fragmenten eingegangen.

4.1. Simulation

Thema dieses Abschnitts sind Simulationen, deren theoretische Basis so tief in den Naturgesetzen angesiedelt ist, dass sie Extrapolationen auf experimentell nicht erforschte Situationen zulassen.

Bei solchen Simulationen fällt der physikalische Mechanismus einer Explosion in den Arbeitsbereich von *Computational Fluid Dynamics* [11], der chemische Reaktionsmechanismus in denjenigen von *Chemically Reacting Flow* [12].

Im physikalischen Simulationsteil sind bei Detonationen die Schocksprünge eine numerische Herausforderung. An den Unstetigkeitsstellen bieten sich dem Lösungsalgorithmus in Sachen Genauigkeit und Stabilität Probleme. Im Gegensatz dazu zwingen bei Deflagrationen Turbulenzen nicht nur zu effizienten Lösungsalgorithmen. Die Chaotik der Turbulenz verlangt in den Gleichungen des Modells auch zusätzliche Mathematik, mit der sich heute Preise gewinnen lassen [13].

Im chemischen Simulationsteil verlangt die Bestimmung von Reaktionsmechanismen bereits bei stabilen Bedingungen einen grossen Aufwand [14]. In CH-Explosionen

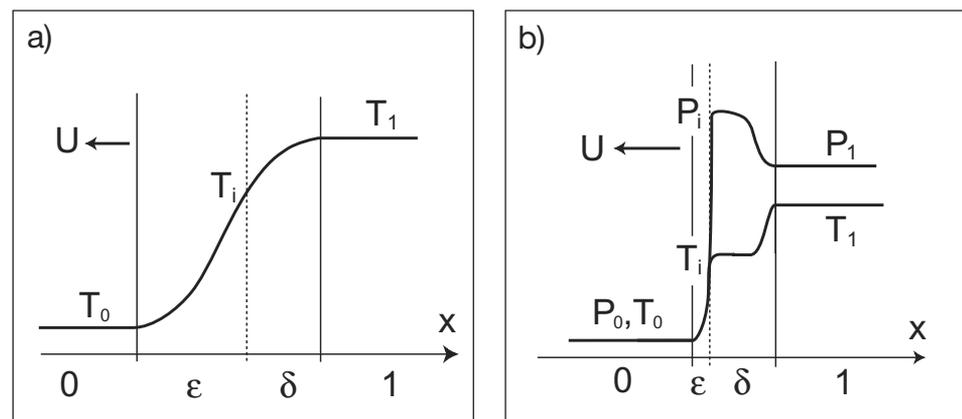


Fig. 4. Zustandsvariablen in einer eindimensionalen stationären Reaktionsfront [9] (Fig. 3 a,b). a) Verbrennung; b) Detonation.

variieren die Bedingungen aufgrund inhomogener Brennstoffverteilung sowohl bei Detonationen wie bei Deflagrationen stark. Die Reaktionsmechanismen müssen daher über einen entsprechend grossen Bereich des Zustandsraums bekannt sein. Bei Detonationen von CHNO-Festkörpern sind bei einer homogenen Dichte der Edukte zwar die Reaktionsbedingungen konstant. Die hohen Drücke und Temperaturen verbreitern jedoch die Spektrallinien und erschweren damit die Bestimmung der Stoffzusammensetzung. Zudem verlangt die hohe Dynamik bei solchen Explosionen auch eine hohe zeitliche Auflösung.

Stehen nur beschränkte Mittel zur Verfügung, kann aus diesen Gründen eine Simulation, mit der sich eine Explosion mittels einer Extrapolation zufriedenstellend berechnen lässt, kein Ansatz für eine Schadenabschätzung sein.

4.2. Praxis

Zur Quantifizierung von Abläufen und Auswirkungen von Störfällen in der Industrie existieren zahlreiche Modelle [15]. Geeignet aufbereitet und zusammengestellt, können sie von Fachleuten ohne umfangreiche Vorstudien direkt angewendet werden. Handelt es sich bei den Störfällen um Explosionen, basieren die Berechnungsmethoden auf Daten von Experimenten und echten Störfällen, die aufgrund von theoretischen Überlegungen interpoliert werden [16]. Mit kommerziell erhältlicher Software können die Modelle auch numerisch durchgespielt werden [17].

Die folgende Diskussion wird für eine Reaktionsenergie von 100 kg bis 300 kt TNT geführt. Energieangaben in TNT-Massen lassen sich in SI-Einheiten umrechnen mit $1 \text{ g TNT} \equiv 4610 \text{ J}$ bzw. in CH-Massen mit $1 \text{ g TNT} \approx 0,1 \text{ g CH}$. Bei stöchiometrischen CH/Luft-Gemischen wird damit bezüglich der Brennstoffmasse eine Reaktionsenergie $-\Delta h_{CH}^0$ von rund 46 MJ/kg freigesetzt.

4.2.1. Wärmestrahlung

Die Reaktionskinetik in unverdämmten Brennstoff/Luft-Gemischen schwankt bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen stark. Erstreckt sich die Reaktion über eine lange Zeitdauer $>0(1 \text{ s})$, reagiert das Gemisch in einem leuchtenden Feuerball vom Radius R_F . Weil keine Druckschwankungen auftreten, kann weder der Reaktionsablauf vom Druck gesteuert werden, noch kann sich eine Stosswelle entwickeln. Deshalb ist dieser Reaktionsmodus sowohl im Englischen wie im Deutschen als Verbrennung zu bezeichnen.

Der dominierende Effekt ist die Temperaturerhöhung (Formel 2). In Folge der

Temperaturerhöhung ist die Temperatur T_F an der Oberfläche des Feuerballs R_F so hoch, dass die Wärmestrahlung $j_{F,r} \propto T_F^4$ eine tragende Rolle bei der Dissipation der freigesetzten Reaktionsenergie übernimmt. Für CH-Stoffe ist bezogen auf die freigesetzte Reaktionsenergie mit einem Strahlungsanteil $\eta_{CH} = 0,2-0,4$ zu rechnen [18].

Die Wärmestrahlung $j_{F,r}$ ist ein Energiefluss, der durch die Oberfläche des Feuerballs R_F fliesst und aufgrund der Temperatur T_F des Feuerballs abgegeben wird. Die Energiemenge, die durch eine gedachte Kugeloberfläche A in der Distanz $r > R_F$ fliesst, muss erhalten bleiben ($j_{F,r} A_r = \text{const.}$). Weil die Kugeloberfläche $A_r \propto r^2$ quadratisch mit der Entfernung zunimmt, fällt der Strahlungsfluss ausserhalb seiner Quelle gemäss $j_{F,r} \propto r^{-2}$ ab. Dabei werden allfällige Absorptionsverluste in der Luft vernachlässigt.

Die Energie der Wärmestrahlung wird mit Lichtgeschwindigkeit transferiert. Kein anderer Wärmetransportmechanismus erreicht annähernd diese Kinetik. Zwischen einem Feuerball R_F und einem Objekt O im Abstand R_O stellt sich deshalb ein Strahlungsgleichgewicht ein, lange bevor sich beispielsweise Wärmeleitung irgendwo stationär aufbauen kann. Im Gleichgewicht muss der beim Objekt R_O einfallende Strahlungsfluss $j_{F,R_O} \propto R_O^{-2}$ des Feuerballs daher praktisch vollständig durch Abstrahlung eigener Wärme $j_O \propto T_O^4$ egalisiert werden ($j_{F,R_O} = j_O$). Die Abnahme der Oberflächentemperaturen $T_O \propto r_O^{-1/2}$ von exponierten Objekten nähert sich damit einem inversen Wurzelgesetz. Dieser Abfall ist bedeutend kleiner als das gängige r^{-1} -Gesetz, das beispielsweise bei stationären Verhältnissen beim Temperaturabfall aufgrund von Wärmeleitung gilt.

Zur Entwicklung eines Gefühls für das Gefahrenpotential der Wärmestrahlung,

soll eine dicke, schwarze Holzplatte betrachtet werden. Weil Holz ein schlechter Wärmeleiter ist, ändert sich die Temperaturverteilung im Holz beim Einsetzen der Feuerballstrahlung zunächst nicht. Die Einfallfläche der Feuerballstrahlung und die Abstrahlfläche der Holzplatte sind damit gleich gross und die exponierte Oberfläche der Holzplatte wird sich auf eine Temperatur von $T_H = (R_F/R_H)^{1/2}$ erwärmen. Wird die Oberflächentemperatur von CH-Feuerbällen zu $T_F = 2000 \text{ K}$, die Flammtemperatur von Holz zu $T_{H,F} = 500 \text{ K}$ angenommen, entzündet ein Feuerball R_F die Holzplatte bis zu einem maximalen Feuerballoberflächenabstand von $15 \cdot R_F$. Dies ist eine konservative Abschätzung, da die Reaktionsdauer in der Praxis zu kurz ist, um die Oberfläche von exponierten Objekten auf die Temperatur aufzuheizen, die im Strahlungsgleichgewicht erreicht wird.

4.2.2. Stosswelle

Verkürzt sich die Reaktionsdauer einer CH/Luft-Wolke auf mittlere Zeiten $<0(100 \text{ ms})$, kann sich ein Druck aufbauen (Formel 3). Die durch den Druck während und nach der Reaktion verrichtete Volumenarbeit erzeugt in der Umgebung eine Druckwelle (siehe 2.3. Stosswelle).

Zur Abschätzung von Schäden, werden die Druckwellenparameter $\Delta P_{\max} = P_{\max} - P_0$ und $I_+ \approx 1/2 P_{\max} t_+$ in Funktion des Abstandes r zum Explosionszentrum experimentell ermittelt (Fig. 5a, b). Diese Grössen werden skaliert gegeneinander aufgetragen, damit die Daten für unterschiedliche Explosionsmassen unabhängig von den Umgebungsbedingungen verwendet werden können.

Aufgrund von Turbulenzen und inhomogener Brennstoffverteilung schwankt die Reaktionskinetik von CH/Luft-Gemischen beträchtlich. Die Kinetik hat jedoch

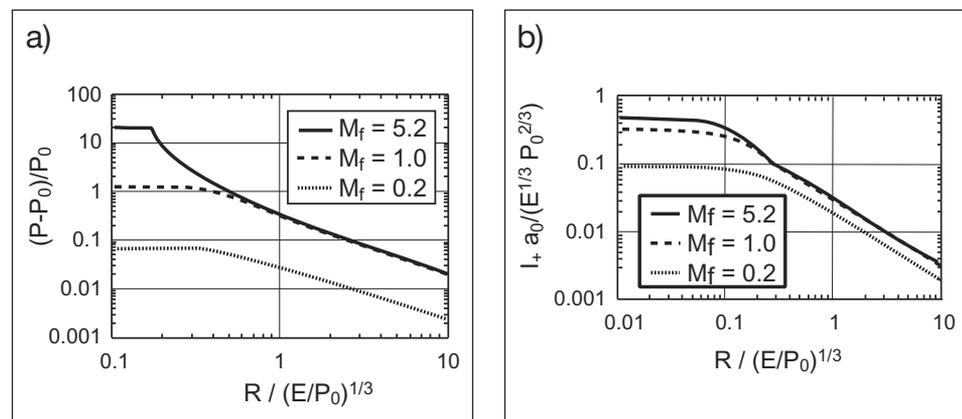


Fig. 5. Skalierte Stosswellenparameter bei unverdämmten Explosionen von kugelförmigen CH/Luft-Gemischen [19] (Fig. 2a). Maximaler Überdruck $\Delta P_{\max} = P - P_0$; b) Positiver Impuls $I_+ = I_+ a_0$; M_f : Machzahl der absoluten Reaktionsfrontgeschwindigkeit (Flammfrontgeschwindigkeit); R : Abstand vom Zentrum der Kugelwolke; E : Freigesetzte Reaktionsenergie; P_0 : Umgebungsdruck; a_0 : Schallgeschwindigkeit in der Umgebungsluft.

einen entscheidenden Einfluss auf die Verteilung der freigesetzten Reaktionsenergie $-\Delta h^0_{CH}$ auf Temperatur und Volumenarbeit (Formel 3). Deshalb sind die sich ausbildenden Druckwellenparameter $\Delta P_{max} I_+$ von der Flammfrontgeschwindigkeit M_f abhängig.

Flammfrontgeschwindigkeiten M_f werden aus der Optik eines stationären Beobachters ermittelt. Die relative Frontgeschwindigkeit zum explosionsfähigen Gemisch ist jedoch das Mass, das die Rate der Energiefreisetzung bestimmt. Weil sich CH/Luft-Gemische bei einer Reaktion rund sieben Mal ausdehnen, bedeutet ein $M_f \leq 7$ eine 'Überschalldeflagration'.

Im stöchiometrischen Gemisch besitzen CH/Luft-Gemische volumenspezifisch eine Energiedichte von rund $3,6 \text{ MJ/m}^3$. Bei einer CH-Masse von $m_{CH} = 100 \text{ kg}$ besitzt eine kugelförmige CH-Wolke deshalb einen Radius von $R_W \approx 14 \text{ m}$. Die Reaktionsenergie $E \equiv m_{CH} \cdot (-\Delta h^0_{CH})$ dieser Wolke berechnet sich mit $-\Delta h^0_{CH} \approx 46 \text{ MJ/kg}$ zu $E \approx 4,6 \text{ GJ}$. Bei einem Umgebungsdruck von $P_0 = 1 \text{ bar}$ resultiert damit für den Wolkenrand R_W eine skalierte Distanz von $R_W/(E/P_0)^{1/3} \approx 0,4$. In den Grafen von Fig. 5 ist damit ersichtlich, dass sich das Verhalten um den Wolkenrand ändert.

Nur innerhalb der Wolken unterscheidet sich das Verhalten der Stosswellen ($\Delta P_{max} I_+$) von Flammfronten mit $M_f > 1$ im Vergleich zu denjenigen mit $M_f = 1$. Des Weiteren zeigen die Grafen innerhalb der Wolke ein konstantes Verhalten von ($\Delta P_{max} I_+$) an. Aufgrund eigener Erfahrungen kann dies nur eine Mittelung sein [20].

Ausserhalb der Wolken zeigen die Grafen für alle Flammfrontgeschwindigkeiten M_f bei beiden Stosswellenparameter $\Delta P_{max} I_+$ einen linearen Abfall mit Steigung -1 an. In einem Log-Log-Diagramm bedeutet dies eine $\Delta P_{max} I_+ \propto R^{-1}$ Proportionalität. Weil die Pulsdauer konservativ mit $t_+ \propto I_+ / \Delta P_{max}$ überschlagen werden kann, ist sie bei einer unverdämmten CH/Luft-Explosion unabhängig vom Abstand R . Es handelt sich damit nicht um eine Stosswelle mit einer Schockfront, sondern um ein stetig ansteigender und abfallender Druckpuls, der keine zeitliche Druckverbreiterung zeigt (siehe 2.3. Stosswelle). Wie eine akustische Welle wird sich der Druckpuls mit lokaler Schallgeschwindigkeit vom Explosionszentrum wegbewegen.

Eine einfallende Stosswelle interagiert mit jeder Fläche einer Struktur zeitlich gestaffelt. Bei der Interaktion treten in Erscheinung der Reflexionsdruck, der Staudruck, Turbulenzen sowie der Druckabfall aufgrund des Luftwiderstandes des Objektes. Die zeitliche Staffelung ist dabei abhängig von der Grösse der Struktur und der

Stosswelle selbst. Bei Bauten muss für eine Schadenabschätzung die Gesamtbelastung des tragenden Strukturrahmens bekannt sein. Die Wechselwirkung einer Stosswelle mit einer Struktur ist daher komplex und von der konkreten Situation abhängig.

Es ist deshalb allgemeine Praxis, sogenannte Schadendiagramme zu erstellen [21]. Zuerst werden experimentell alle Kombinationen von ($\Delta P_{max} I_+$) eruiert, die bei einer konkreten Struktur zur interessierenden Schadensschwelle führen. Anschliessend werden diese Punkte in einem skalierten $\Delta P_{max} I_+$ Diagramm eingetragen und interpoliert.

Trifft eine Druckwelle auf eine Struktur, wird ein System zu einer gedämpften Schwingung gezwungen. Deshalb besitzen die Schädigungskurven von verschiedenen Strukturen alle eine ähnliche Form. Sie nähern sich bei geeigneter Skalierung der Achsen sowohl für grosse Spitzenüberdrücke $\Delta P_{max} \rightarrow \infty$ wie für grosse positive Impulse $I_+ \rightarrow \infty$ achsenparallelen Asymptoten. Dies bedeutet, dass für eine Schädigung sowohl ein minimaler Impuls wie ein minimaler Spitzenüberdruck Voraussetzung ist.

Bei der Interpretation eines $\Delta P_{max} I_+$ Schadendiagramms ist der Einfluss der Form des Druckpulses, für den das Schadendiagramm ermittelt wurde, essentiell. Einschlägige Schadendiagramme werden mit Schockwellen von Hochexplosivstoffen ermittelt. Aus einem solchen Schadendiagramm wird für die Lungenschädigung eines frei stehenden Menschen beispielsweise eine Schädigungsgrenze bei ($\Delta P_{max} = 700 \text{ mbar}$, $I_+ \rightarrow \infty$) abgelesen [21]. Beim abtauchen in 10 m Tiefe hat ein Taucher aber kein Problem mit der Änderung der Umgebungsbedingung von ($\Delta P_{max} = 1 \text{ bar}$, $I_+ \rightarrow \infty$).

In einer konkreten Situation darf deshalb bei der Bestimmung von Schädigungsgrenzen insbesondere die Druckanstiegszeit Δt nicht vernachlässigt werden. Aufgrund von Resonanzeffekten besitzt die Energieübertragung von einer Druckwelle auf ein schwingungsfähiges System zwischen der Anstiegszeit einer Schockwelle $\Delta t_s = 0$ und einem langsamen Druckanstieg $\Delta t_s \rightarrow \infty$ beim Taucher ein Maximum. Bei gleichem ($\Delta P_{max} I_+$) können akustische Druckwellen von CH-Explosionen deshalb eine höhere Schädigung verursachen, als entsprechend spezifizierte Schockwellen [6].

4.2.3. Fragmente

Mit der Energie der Volumenarbeit eines schnell expandierenden CH/Luft-Gemisches werden in der Regel auch Fragmente beschleunigt. Bei CH-Stoffen spie-

len hinsichtlich Energiedissipation in der Regel nur Behälterfragmente eine Rolle. Deshalb fokussiert sich die folgende Diskussion auf verdämmte Explosionen.

Wie lange ein expandierender Explosivstoff einen Behälter während der Reaktionsdauer beschleunigen kann, hängt speziell bei Metallbehältern von der Geschwindigkeit ab, mit dem sich der Explosivstoff ausdehnt. Je höher die Verformungsrate des Behälters ist, desto grösser ist dessen Verformung vor seiner Fragmentierung. Unmittelbar mit der Fragmentierung kann der expandierende Explosivstoff aus dem Innern des Behälters entweichen. Der damit einhergehende Druckabfall stoppt die weitere Beschleunigung der Fragmente instantan.

Eine typische Druckanstiegszeit einer CH-Explosion besitzt $O(1 \text{ ms})$, diejenige einer CHNO-Explosion aber nur $O(1 \mu\text{s})$. Die Fragmentierung erfolgt bei CH-Stoffen daher bedeutend früher als bei CHNO-Stoffen. Der Anteil der Volumenarbeit, der in Form von kinetischer Energie des Behälters abgeführt wird, ist entsprechend kleiner.

Für CHNO-Stoffe existieren aufgrund von militärischen Studien zahlreiche Schadendiagramme, in welchen die Splitterwirkung gegen die mit der Reaktionsenergie skalierten Abstände aufgetragen werden. Diese Diagramme sind wegen der unterschiedlichen Reaktionskinetik bei CH-Stoffen höchstens für eine GAU-Studie verwendbar.

In der Literatur werden bei berstenden Kesseln und BLEVEs (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion) für die kinetische Energieausbeute von Fragmenten die große Spannweite von $\eta = 0,04 - 0,6$ angegeben [22]. Damit ist klar, daß für eine adäquate Schadenabschätzung die spezifische Situation berücksichtigt werden muss. Für mögliche Methoden sei auf die Literatur verwiesen [23].

4.2.4. Fallstudie

In einem eigenen Versuch wurde bei Normalbedingungen mit rund 9 g Hochexplosivstoff, $2,3 \text{ kg}$ Aluminiumstaub ungefähr $1,5 \text{ m}$ über dem Boden verteilt. Der Median der Grössenverteilung der Aluminiumstaubkörner lag bei $ca. 10 \mu\text{m}$; bedingt durch die gewählte Anordnung von Verteilungsladung und Aluminium bildete sich eine zylindersymmetrische Staubwolke mit einem Höhe/Durchmesser-Verhältnis von $ca. 1:6$. Anschliessend wurde die Wolke mit Hilfe einer Zündladung von 200 g Hochexplosivstoff gezündet. Innerhalb der ersten $0,5 \text{ s}$ nach Initiierung der Zündladung wurde die Videokamera aufgrund der Wärmestrahlung überbelichtet. Der statische Überdruck auf Bodenhöhe war kleiner als die

Empfindlichkeit der Drucksensoren von 500 mbar. Trotz der starken Zündquelle und dem reaktiven Brennstoff wurde damit nur eine Verbrennung erreicht.

5. Schlussfolgerungen

‘Eine Explosion kann definiert werden als Summe der Phänomene, die bei einer schnellen Energiefreisetzung auftreten’. Es hat sich gezeigt, dass Energieformen und deren Umwandlungskinetik beim Studium von Explosionen eine gleichberechtigte Rolle spielen. Nur wenn die Kinetik verstanden ist, werden die auftretenden Energieformen verständlich.

Im Brennpunkt einer chemischen Explosion, der Freisetzung der Reaktionsenergie in der Reaktionsfront, bestimmt die Kinetik der Chemie den Fortpflanzungsmechanismus der Physik. In logischer Konsequenz bestimmt die Kinetik der Explosion die Phänomene der Wechselwirkung von Energiequelle und Umgebung.

Verdankung

Der Autor ist seiner Frau, Herrn Dr. K. Käser und Herrn C. Herren aufgrund ihrer grosszügigen Unterstützung zu Dank verpflichtet. Herrn C. Auchli danke ich für die anregenden fachlichen Diskussionen.

Eingegangen am 21. Oktober, 2003

- [1] F. Aebi, in ‘Grundlagen der Pyrotechnik’, Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon-Bührle AG, Interne Ausbildung MIE, Kurs 5-1/72, WWW 100 020 D **1976**, S. 8.
- [2] G.F. Kinney, K.J. Graham, in ‘Explosive Shocks in Air’, Second Edition, Springer Verlag, **1985**, S. 59.
- [3] G.F. Kinney, K.J. Graham, in ‘Explosive Shocks in Air’, Second Edition, Springer Verlag, **1985**, S. 91.
- [4] G.F. Kinney, K.J. Graham, in ‘Explosive Shocks in Air’, Second Edition, Springer Verlag, **1985**, S. 53, 54.
- [5] G.F. Kinney, K.J. Graham, in ‘Explosive Shocks in Air’, Second Edition, Springer Verlag, **1985**, S. 46.
- [6] W.E. Baker, P.A. Cox, P.S. Westine, J.J. Kulesz, R.A. Strehlow, in ‘Explosion Hazards and Evaluation’, Elsevier, Amsterdam, **1983**.
- [7] J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble, in ‘Verbrennung’, Springer, 3. Auflage, **2001**, S. 111.
- [8] R.J. Kee, M.E. Coltrin, P. Glarborg, in ‘Chemically Reacting Flow, Theory & Practice’, Wiley-Interscience, **2003**, S. 118, 130 ff.
- [9] N. Kubota, in ‘Propellants and Explosives, Thermochemical Aspects of Combustion’, Wiley-VCH, **2002**, S. 40, 42.
- [10] ‘Kinetic Modeling of Non-Ideal Explosives with CHEETAH’, W.M. Howard, L.E. Fried, P.C. Souers, <http://www.sainc.com/onr/detsymp/FinalPapers/DE220.pdf>.
- [11] C.B. Laney, ‘Computational Gasdynamics’, Cambridge University Press, **1998**.
- [12] R.J. Kee, M.E. Coltrin, P. Glarborg, ‘Chemically Reacting Flow, Theory & Practice’, Wiley-Interscience, **2003**.
- [13] ‘Lawrence Berkeley mathematicians win computation prize’, Scientific Computing World, **2003**, 71, 6.
- [14] S.M. Senkan, ‘Detailed Chemical Kinetic Modeling: Chemical Reaction Engineering of the Future’, *Adv. Chem. Eng.* **1992**, 18, 95-192
- [15] W. Kaiser, P. Rogazewski, M. Schindler, A. Acikalin, A. Albrecht, M. Lambert, J. Steinbach, ‘Ermittlung und Berechnung von Störfallablaufszszenarien nach Maßgabe der 3. Störfallverwaltungsvorschrift, Institut für Prozess- und Anlagentechnik’, Technische Universität Berlin, Forschungsbericht 297 48 428, UBA-FB 000039/2, **2000**.
- [16] Methods for the Calculation of Physical Effects, Committee for the Prevention of Disasters, TNO, Netherlands, CPR 14E, ‘Yellow Book’, 3rd Edition, **1997**.
- [17] Environmental Software and Services GmbH AUSTRIA, PO Box 100, A-2352 Gumpoldskirchen, <http://www.ess.co.at/RISK/models.html>.
- [18] A.F. Roberts, ‘Thermal radiation hazards from releases of LPG from pressurised storage’, *Fire Safety J.* **1981/2**, 4(3), 197.
- [19] M.J. Tang, Q.A. Baker, ‘A New Set of Blast Curves from Vapor Cloud Explosion’, *Process Safety Progress* **1999**, 18(3), 235-240.
- [20] E. Brönimann, B. Anet, in ‘FAE: Fuel Air Explosives, Brennstoff/Luft-Explosivstoffe, 3. Teil: Auswertung von ausländischen Informationen ueber FAE-Waffen und FAE-Auswirkungen’ Gruppe für Rüstung, Thun, FA26-SIG BE 21-03 780301 0000, **1978**.
- [21] P.D. Smith, J.G. Hetherington, in ‘Blast and Ballistic Loading of Structures’, Butterworth-Heinemann Ltd., **1994**, S. 162, ff.
- [22] W. Kaiser, P. Rogazewski, M. Schindler, A. Acikalin, A. Albrecht, M. Lambert, J. Steinbach, in ‘Ermittlung und Berechnung von Störfallablaufszszenarien nach Maßgabe der 3. Störfallverwaltungsvorschrift’, Institut für Prozess- und Anlagentechnik, Technische Universität Berlin, Forschungsbericht 297 48 428, UBA-FB 000039/2, **2000**, Band II, S. 177
- [23] W.E. Baker, J.J. Kulesz, R.E. Richer, R.L. Bessey, P.S. Westine, V.B. Parr, G.A. Oldham, ‘Workbook for Predicting Pressure Wave and Fragment Effects of Exploding Propellant Tanks and Gas Storage Vessels’, NASA CR-134906 NASA Lewis Research Centre, 1975, reprinted **1977**.