

# Gefahrenabwehr

## beim Austritt toxischer Gase – Forschungsprojekt GASRESPONSE

**Dipl.-Ing. Dr. mont. Hannes Kern**

Montanuniversität Leoben

Franz-Josef-Straße 18

8700 Leoben

Toxische Gase werden in vielen Bereichen der Industrie für unterschiedliche großtechnische Verfahren verwendet. Der Einsatz von Ammoniak in Kälteanlagen oder die Verwendung von Chlor in Schwimmbädern führt auch im öffentlichen Bereich immer wieder zu größeren Unfällen, welche die Bevölkerung massiv gefährden und auch eine latente Bedrohung für kritische Infrastruktur darstellen. Durch die Freisetzung toxischer Gase ergibt sich somit ein hohes Risiko bei industriellen Störfällen sowie beim Transport und der Lagerung gefährlicher Güter. Störfälle mit der Beteiligung toxischer Gase führen meist zu großen Ausfallzeiten und somit auch zu einem erheblichen wirtschaftlichen Schaden.

### Methoden zur Abwehr toxischer Gase

Maßnahmen zur Verhinderung der Ausbreitung und zur Beseitigung toxischer Gaswolken durch Einsatzkräfte stellen ein zentrales Element zur Wiederherstellung des Normalzustandes dar. Die von Einsatzkräften derzeit verwendeten Verfahren zur Eindämmung und Beseitigung von toxischen Gaswolken sind nicht ausreichend untersucht bzw. ist deren Effektivität nur unzureichend bekannt [1]. Das Forschungsprojekt GASRESPONSE – Steigerung der Effektivität von Maßnahmen zur Abwehr von Freisetzungen toxischer Gase – beschäftigte sich mit der Untersuchung der bisher angewandten Verfahren zur Abwehr toxischer Gase.

Für die Bekämpfung von toxischen Gaswolken werden von Kräften der Gefahrenabwehr verschiedenste Verfahren eingesetzt, deren Effektivität mehr oder minder nur aus Erfahrungen bei verschiedenen Einsätzen bekannt ist [2]. Meist handelt es sich um improvisierte Techniken oder Methoden, die oftmals von Techniken und Taktiken aus der Brandbekämpfung abgeleitet werden. Die einsatztaktischen Möglichkeiten sind zwar aufgrund der Einsatzerfahrung bekannt, die Optimierung erfolgte hier

allerdings meist auf Basis vorhandener Verfahren rein empirisch. Wissenschaftliche Grundlagen oder davon abgeleitete Best Practices sind nicht bekannt. Gerade der Einsatz improvisierter Verfahren ist für die Verwendung in der Gefahrenabwehr wichtig, da mit bestehenden Gerätschaften, die meist in der Fläche vorhanden sind, ein brauchbarer Effekt sehr schnell erreicht werden kann. Verfügbare Verfahren zur Abwehr toxischer Gase lassen sich im Wesentlichen in drei grobe Kategorien einordnen:

### Aktive Abwehrmaßnahmen

Bei aktiven Abwehrmaßnahmen handelt es sich um Verfahren, die direkt zur Bekämpfung von Gaswolken bzw. deren Abdrängung oder Niederschlagung eingesetzt werden. Hier kommen hauptsächlich Wassersprühnebelverfahren ohne Beimischung von Zusätzen zur Anwendung. Diese Verfahren dienen meist zum Abdrängen von Schwergasen wie Chlor oder zur gleichzeitigen Niederschlagung und Verdünnung von wasserlöslichen Gasen. Es werden dabei hauptsächlich kinetische Effekte ausgenutzt, die durch den Einsatz von großen Wassermengen (mehrere tausend Liter pro Minute) zustande kommen.

### Passive Abwehrmaßnahmen

Unter die Kategorie „passive Abwehrmaßnahmen“ fallen hauptsächlich Techniken, welche die Ausbreitung von Gaswolken verhindern sollen. Hierbei steht vor allem der Objektschutz bzw. das Eingrenzen des Gefahrenbereichs auf ein beherrschbares Ausmaß im Vordergrund. Zum Einsatz kommen im Bereich der passiven Abwehrmaßnahmen mobile Wasserwände (Hydroschilder) sowie Wasservorhänge oder sogenannte Düschenschläuche. Für den Einsatz von stationären Wasserwänden sind aus dem industriellen Bereich teilweise wissenschaftliche Grundlagen vorhanden, mobile Verfahren wurden aber grundsätzlich nicht für die Gasabwehr ausgelegt, sondern sind eher für die Brandbekämpfung vorgesehen. Ergebnisse

aus stationären Anlagen zur Gasabwehr sind daher nur bedingt übertragbar.

## Absorptionsverfahren

Verfahren für die Absorption von toxischen Gasen stehen auf dem Gebiet der Gefahrenabwehr nur sehr selten im Einsatz. Einerseits sind solche Verfahren für den mobilen Einsatz derzeit nur sehr eingeschränkt verfügbar bzw. sind Möglichkeiten zur Absorption von Gasen und Gasgemischen im Kreis der Einsatzkräfte nur wenig bekannt. Bei verschiedenen Betriebsfeuerwehren sind mobile Gaswäscher vorhanden, für den Einsatz bei Stofffreisetzungen im Freien sind diese Verfahren aber meist ungeeignet. Die Kombination von Absorptionsverfahren mit aktiven oder passiven Methoden ist bisher wenig untersucht.

## Forschungsprojekt GASRESPONSE

Seitens der Forschung wurde bisher auf das Themengebiet der Abwehr toxischer Gaswolken durch Einsatzkräfte relativ wenig Augenmerk gelegt. Diese unzureichende Kenntnislage führt dazu, dass im Einsatz verfügbare Verfahren nicht effektiv eingesetzt werden können oder gar nicht zur Anwendung kommen. Um in diesem Bereich wesentliche Wissenslücken zu schließen, wurde unter der Leitung des Lehrstuhls für Thermoprozesstechnik an der Montanuniversität Leoben ein zweijähriges Forschungsprojekt mit dem Titel „GASRESPONSE – Steigerung der Effektivität von Maßnahmen zur Abwehr von Freisetzungen toxischer Gase“ durchgeführt. Ziel des Konsortiums, bestehend aus der Montanuniversität Leoben und weiteren 11 Projektpartnern war es, die wissenschaftlichen Grundlagen für den Einsatz von Verfahren zur Abwehr toxischer Gase zu erarbeiten. Weiters sollten Best Practices für den Einsatz vorhandener Verfahren erarbeitet und der Bedarf an neuen Verfahren erhoben werden. Neben den wissenschaftlichen Erkenntnissen sollte das Projekt GASRESPONSE den beteiligten Bedarfsträgern (Feuerwehren, Behörden, Militär, Industriebetriebe, etc.) im Zuge von Großversuchen auch die Möglichkeit bieten, einsatzrelevante Erfahrung im Umgang mit Gefahrstoffen zu sammeln. Die Finanzierung des Projektes erfolgte durch die Projektpartner und über das Sicherheitsforschungsprogramm KIRAS der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft.

In die wissenschaftlichen Untersuchungen flossen praktische Erfahrungen der Konsortialpartner (Workshops), Ergebnisse aus Versuchen sowie Resultate aus Simulationsmodellen und Berechnungen mit ein.

Der Schwerpunkt der Forschungstätigkeit lag bei der Untersuchung von wasserbasierten Verfahren, wie Düsenschläuchen, Wasserwerfern und Aerosolverfahren

(Löschunterstützungsfahrzeug – LUF 60, Großlüfter, etc.) bzw. auch auf der Untersuchung der Wirkung von Zusätzen wie Natriumthiosulfat oder dem Einsatz von Ammoniaklösungen bei der Freisetzung von Chlor.

## CFD-Simulation

Methodisch wurde neben der Durchführung von Großversuchen auch ein Schwerpunkt auf numerische Simulation mittels Computational Fluid Dynamics (CFD) gelegt. Hauptziel der Modellbildung und numerischen Simulation mittels Ansys Fluent waren die Beschreibung der in den Gaswolken ausgelösten Strömungseffekte durch den Einsatz von Wasserebeln, beziehungsweise die Untersuchung des Absorptionsverhaltens von Chlor und Ammoniak. Dazu wurden vor allem diverse Parameterstudien zur Anwendung des Düsenschlauches und verschiedener Wasserwerfer durchgeführt.

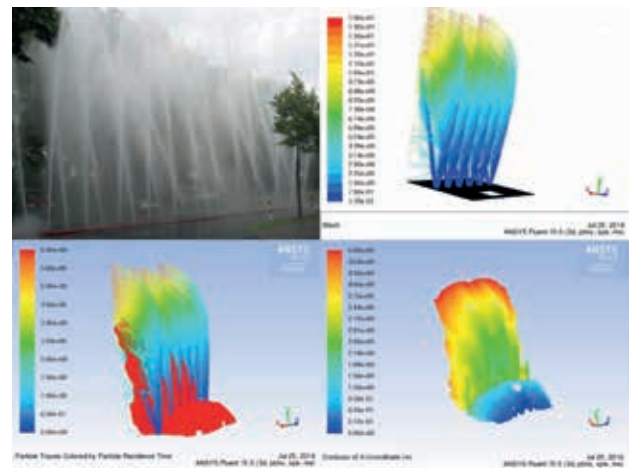


Abbildung 1: Exemplarische Darstellung des Tropfenflugverhaltens und der Gasausbreitung (Ammoniak) beim Düsenschlauch

Die unterschiedlichen Parameterstudien (Abb. 1) zeigten, dass sowohl der Stoffaustausch, als auch das Dispersionsverhalten der Gase weniger stark ausgeprägt zu sein scheint als angenommen. Beim Düsenschlauch ist im Vergleich zu anderen Verfahren (Aerosolverfahren, Hydroschild usw.) die verfügbare Wassermenge im Verhältnis zu Kontaktzeit und Tropfenbildung grundsätzlich günstiger.

Dennoch ist laut den Ergebnissen aus der Simulation die Kontaktzeit noch zu kurz und die lokal verfügbare Wassermenge zu gering, um größere Anteile der Gaswolke auszuwaschen (Abb. 2). Dies gilt sowohl für das sehr gut lösliche Gas Ammoniak als auch für Chlor, selbst wenn das Washwasser mit Natriumthiosulfat versetzt wurde. Löslichkeitsversuche zeigten, dass das mit Natriumthiosulfat versetzte Wasser gegenüber Chlor ähnlich reaktiv ist wie reines Wasser gegenüber Ammoniak.

Nachdem die ersten Ergebnisse aus der Simulation darauf schließen ließen, dass die verwendeten Verfahren weniger effektiv zu sein schienen als bisher vermutet,

wurden verschiedene Parameterstudien durchgeführt. Deutlich zeigte sich, dass auch bei Veränderung der Betriebsparameter (Druck, Durchfluss, veränderte Düsenkonfiguration, etc.) keine großen Veränderungen in der Wirksamkeit der Methoden zu erwarten waren. Es kam zum Vorschein, dass bei den bisher verwendeten Verfahren sowohl die verfügbaren Wassermengen (~1.000 l/min bei Düsenschlauch und Hydroschild) als auch die Kontaktzeiten zwischen Wassertropfen und Gaswolke zu gering sind. Ebenfalls deutlich geringer als erwartet zeigte sich der Effekt auf die Dispersion des Gases in der Atmosphäre. In der Simulation konnten zwar Effekte beobachtet werden, diese fielen aber deutlich geringer aus als erwartet.

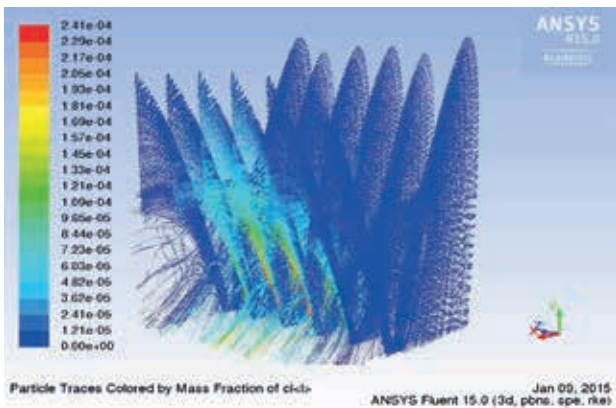


Abbildung 2: Simulation des Stoffaustausches beim Düsenschlauch

## Großversuche

Ein zentraler Punkt des Projekts war die Durchführung von Großversuchen zur wissenschaftlichen Untersuchung der unterschiedlichen Verfahren. Großversuche waren unerlässlich, da Experimente zu den zu untersuchenden Methoden und Maßnahmen nur im Realmaßstab aussagekräftige Ergebnisse liefern [4]. Durch Computersimulation (CFD) wurde versucht, im Vorfeld die nötigen Einzelversuche auf ein Mindestmaß zu reduzieren. Im Projekt wurden neben den Vorversuchen (sechs Tage reine Versuchszeit) zwei Großversuchsserien (jeweils



Abbildung 3: Freisetzen von flüssigem Chlor mittels beheizbarer Metallwanne

fünf Tage reine Versuchszeit) durchgeführt. Im Rahmen der Versuche wurden während der Projektlaufzeit rund 1.500 kg Chlor und 1.500 kg Ammoniak freigesetzt. Die Freisetzung erfolgte aus der Flüssigphase (Lache). Realisiert wurde das System durch eine 1 m<sup>2</sup> große, beheizbare Metallwanne (Abb. 3). Die maximale Heizleistung des Systems lag bei 18 KW.

Da die vorhandene Messtechnik (elektrochemische Zellen, Halbleitersensoren, Wärmeleitfähigkeitssensoren) vor allem im Nahbereich der Freisetzung (15–20 m um die Quelle) nicht in der Lage war, zuverlässige Messergebnisse zu liefern, wurden verschiedene Methoden zur Visualisierung der Gasausbreitung eingesetzt. Einerseits wurde die Reaktivität von Chlor und Ammoniak für die Bildung des Salzes Ammoniumchlorid ausgenutzt, andererseits kamen auch Tracerpartikel (Nebelkörper) zum Einsatz. Der Einsatz von Tracerpartikeln gab einen sehr guten Aufschluss darüber, wie sich die Strömungsverhältnisse real darstellen und wie stark mit einem Durchdringen schwer löslicher Gase durch die entsprechenden Abwehrmethoden zu rechnen ist (Abb. 4).



Abbildung 4: Einsatz von Tracerpartikeln zur Darstellung des Durchbrechens von schwerlöslichen Gasen beim Hydroschild

Die erste Großversuchsserie stand im Zeichen der Verbesserung und weiteren Untersuchung der in den Vorversuchen und in der Simulation untersuchten Verfahren. Das Schwergewicht lag hierbei in der Untersuchung von Hydroschild [5, 6, 7], Düsenschlauch und Wasserwerfern zur Abwehr toxischer Gase. Da, wie eingangs beschrieben, die stationäre und handgeführte Messtechnik keine

belastbaren Ergebnisse lieferte, wurde ab der ersten Großversuchsserie eine Minidrohne eingesetzt, die ebenfalls mit einem Gassensor (PID) bestückt wurde. In der ersten Großversuchsserie lag der Schwerpunkt in der Untersuchung der einzelnen Methoden mittels Tracerpartikeln. Hierbei konnte gezeigt werden, dass vor allem schwer lösliche Gase kaum durch die einzelnen Abwehrmethoden zurückgehalten werden. Diese Tendenz war auch schon aus der Simulation bekannt und konnte im Versuch bestätigt werden.



Abbildung 5: Freisetzung von Chlor gemeinsam mit Ammoniak

Als weiterer Schritt wurde versucht, die Visualisierung der Gase Chlor und Ammoniak mittels Komplementärreaktion (in situ Bildung von Ammoniumchlorid) zu erreichen (Abb. 5). Hierfür wurde jeweils entweder Chlor oder Ammoniak nach der Freisetzung des zu untersuchenden Gases zugegeben. Die Verfolgung der Ausbreitung mittels Drohne lieferte hierbei sehr gute qualitative Ergebnisse. Nachdem weder Hydroschild noch Düsenschlauch bei Chlor und Ammoniak die gewünschten Ergebnisse lieferten, wurde versucht, die freigesetzten Gase mittels Wasserwerfer niederzuschlagen bzw. zu dispergieren (Abb. 6).



Abbildung 6: Dispersionsversuche von Chlor durch den Einsatz von Wasserwerfern (jeweils 800 l/min)

Auch der Einsatz von Wasserwerfern zeigte weder in Bezug auf das Niederschlagen der Gaswolken, noch bezüglich eines möglichen Lösens von Chlor eine Wirkung. Auch beim wesentlich besser löslichen Ammoniak konnte

keine signifikante Reduktion der Gaskonzentration erreicht werden. Bei der Freisetzung von Ammoniak wurde zusätzlich zur handgeführten und zur stationären Messtechnik versucht, mit dem Infrarot-Fernerkundungssystem SIGIS II der Berufsfeuerwehr Wien das Ausbreitungsverhalten zu erfassen. Leider stellte sich heraus, dass die Scanrate des SIGIS II Gerätes für die Ermittlung der Effektivität der Abwehrmaßnahmen zu gering ist und sich so keine Aussagen über die Effektivität ableiten ließen.

Wider Erwarten zeigte sich bei allen Einzelversuchen im Rahmen der ersten Großversuchsserie, dass die Tendenzen aus der Simulation auch im Realversuch bestätigt werden mussten. Weder Düsenschlauch noch Hydroschild oder Wasserwerfer sind in der Lage, die Gaskonzentrationen deutlich zu reduzieren oder die Ausbreitung von Gaswolken im Freien entscheidend einzugrenzen. Hauptsächlich verantwortlich dafür ist die herrschende Windsituation. Sogar bei sehr geringen Windgeschwindigkeiten von rund 1–2 m/s werden freigesetzte Gase durch die Wasserschleier gedrückt und kaum davon beeinflusst. Für die zweite Großversuchsserie wurde somit festgelegt, sich auf das Verbessern der Kontaktzeiten zwischen Gas und Wasser zu konzentrieren bzw. die ermittelten Chemikalien zur Verbesserung der Löslichkeit von Chlor aus den Laborversuchen einzusetzen.

Bei der zweiten Großversuchsserie lag der Schwerpunkt in der Verbesserung von Maßnahmen zur Gasabsorption. Hierfür wurden vor allem die Chemikalien Natriumthiosulfat und Ammoniumhydroxid in Lösung eingesetzt [8]. Durch Natriumthiosulfat kann die Löslichkeit von Chlor in Wasser deutlich verbessert werden und erreicht ähnliche Werte wie Ammoniak. Die Zumischung der Chemikalien erfolgte entweder direkt über den Pumpenvormischer des Großtankfahrzeuges (Natriumthiosulfatlösung, 3 molar) oder über Venturizumischer im Falle der Ammoniumhydroxid-Lösung.

Die Zumischung von Natriumthiosulfatlösung über den Pumpenvormischer der Löschfahrzeuge verlief relativ reibungslos, allerdings stellten sich an der Freisetzungsquelle vorerst keine beobachtbaren Ergebnisse ein. Im Zuge der Versuche wurde dazu übergegangen, die Chlorid- und Ammoniumkonzentrationen der Flüssigphasen zu messen. Dies wurde einerseits durch Schnellmessstreifen, andererseits aber auch durch photometrische Methoden im Feldlabor durchgeführt. Hierbei konnte eine Anreicherung von Chlorid bzw. Ammonium im Waschwasser festgestellt werden. Beim Einsatz von Wasserwerfer und Hydroschild konnten bei Ammoniak Konzentrationen von ca. 200 mg/l, bzw. 2.000 mg/l bei Chlor mit Natriumthiosulfat-Beimengung erreicht werden. Berücksichtigt man die aufgebrauchte Wassermenge, so konnte bei Chlor etwa 15–20 % der freigesetzten Gasmenge gebunden werden.

Hierfür waren allerdings Volumenströme von insgesamt rund 2.400 l/min (2 mal 1.200 l/min) Wasser nötig. Der Einsatz von größeren Volumenströmen an Wasser war im Zuge der Versuchsgestaltung nicht durchführbar, könnte aber möglicherweise aber zu einer Verbesserung der Wirkung führen.

Eine weitere Methode, die untersucht wurde, war die Wirkung der Neutralisationsreaktion von Ammoniumhydroxidlösung bei der Freisetzung von Chlor. Dreißigprozentige Ammoniumhydroxidlösung wurde über Venturizumischer sowohl bei Hydroschild als auch beim Einsatz von Wasserwerfern mit einer Rate von 6 % zugemischt.



Abbildung 7: Reaktion von Chlor mit Ammoniumhydroxidlösung bei der Aufbringung über ein Hydroschild

Abbildung 7 zeigt die Reaktion von Ammoniumchlorid mit freigesetztem Chlor während der Aufbringung über ein Hydroschild. Deutlich ist zu erkennen, dass das freigesetzte Chlor das Hydroschild nahezu vollständig durchquert und nach dem Kontakt mit der Flüssigphase Ammoniumchlorid bildet. Diese Methode kann als sehr wirkungsvoll eingestuft werden. Die Reaktion zwischen Chlor und Ammoniumchlorid läuft nahezu vollständig ab, Chlor ist nach der Reaktion praktisch nicht mehr nachweisbar und somit neutralisiert. Für die praktische



Abbildung 8: Reaktion von Chlor mit Ammoniumhydroxid bei der Aufbringung durch Wasserwerfer (je 1.200 l/min)

Anwendung ergibt sich allerdings die Problematik, dass die gebildeten Schwaden aus gut sichtbarem Ammoniumchlorid eine massive Sichtbehinderung darstellen

und vermutlich auch zur Verunsicherung der Bevölkerung beitragen. Während der Versuche erreichten die so produzierten „Wolken“ Zugweiten von bis zu 1,5 km und stiegen je nach Wetterlage in Höhen von etwa 300 m auf (Abb. 8).

Weiters wurde die Wirkung von Aerosolsystemen, wie dem Löschunterstützungsfahrzeug LUF 60, untersucht. Das LUF 60 wurde sowohl in Bezug auf die Fähigkeit, Gaswolken niederzuschlagen oder auszuwaschen, als auch auf die Möglichkeit, Gaswolken abzusaugen untersucht. Im Freien ist die Fähigkeit, größere Gasmengen abzusaugen nur sehr eingeschränkt gegeben. Bei der Verwendung von Luttensystemen scheint eine Anwendung zur Entlüftung von größeren Hallen oder Gebäuden allerdings sinnvoll. Bei Versuchen zum Niederschlagen oder Absorbieren von Gasen konnten ähnliche Ergebnisse wie durch den Einsatz von Wasserwerfern erreicht werden. Die Sättigung mit Chlorid oder Ammonium im Waschwasser liegt im vergleichbaren Rahmen.

## Schlussbetrachtung

Das Projekt GASRESPONSE stellte für alle Beteiligten eine einmalige Gelegenheit dar, einsatztaktische Grundsätze zu überprüfen und einer Neubewertung zuzuführen. Die Erkenntnisse aus den Großversuchen, gepaart mit den Ergebnissen der Simulation, waren für alle beteiligten Organisationen einerseits sehr aufschlussreich, andererseits aber auch gewissermaßen ernüchternd. Die bisher verwendeten Methoden wurden im Rahmen der Realversuche in allen Betriebszuständen getestet und auch weitestgehend optimiert eingesetzt. Als wesentlicher Einflussfaktor bei der Abwehr von toxischen Gasen stellte sich allerdings der vorherrschende Wind dar. Am Versuchsgelände konnten Windgeschwindigkeiten bis 10 m/s verzeichnet werden, in der Regel wurden Versuche bei Windgeschwindigkeiten um 3 m/s durchgeführt. Selbst bei niedrigen Windgeschwindigkeiten zeigten die angewandten Verfahren kaum die erwartete Wirkung. Auch die Absorption von Gasen durch Wassersprühnebel, auch mit Zusätzen, war nur sehr eingeschränkt wirkungsvoll. Es wurde seitens der Bedarfsträger einhellig festgehalten, dass einsatztaktische Maßnahmen, welche auf der direkten Abwehr von Gasen beruhen, völlig neu zu bewerten sind.

Als einigermaßen effektiv erwies sich der Einsatz von großen Wassermengen zum Niederschlagen bzw. Verdünnen der freigesetzten Gase. Wirkungen können aber in der Regel erst bei Volumenströmen deutlich größer als 2.000 l/min erwartet werden. Dies ist für die meisten Einsatzszenarien kaum darstellbar und eher nur im Bereich von festen Installationen oder im industriellen Umfeld anwendbar. Bei Unfällen im Bereich des Straßen- oder Bahntransportes sind solche Wassermengen in der Regel nicht verfügbar.

## Literatur

- [1] W. Seidl, „Chemieinsatz XXL – 1000 Liter Salpetersäure ausgetreten“, *Blaulicht – Fachzeitschrift für Brandschutz und Feuerwehrtechnik*, Ausgabe 11/2011
- [2] Presse- und Informationsdienst der Stadt Wien, „Großeinsatz nach Ammoniak-Austritt“, *Rathauskorrespondenz* vom 21.2.2012
- [3] R. N. Meroney, CFD modeling of water spray interaction with dense gas plumes, *Atmospheric Environment* 54 pp 706-713, Elsevier 2012
- [4] F. Engelhardt, Chlorabsorption an fallenden Tropfen und Übertragung auf Wasservorhänge, *Dissertation*, Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal, 2002
- [5] A. Bara, G. Dussere, The use of water curtains to protect firemen in case of heavy gas dispersion, *J. Loss Prev. Process Ind.* Vol.10 No. 3 pp 179-183, Elsevier 1997
- [6] A. Dandrieux, G. Dussere, O. Thomas, The DVS model: a new concept for heavy gas dispersion by water curtain, *Environmental Modelling&software* 18 pp 253–259, Elsevier 2003
- [7] A. Dandrieux, G. Dussere, J. Ollivier, H. Fournet, Effectiveness of water curtains to protect firemen in case of an accidental release of ammonia: comparison of the effectiveness for two different release rates of ammonia, *J. Loss Prev. Process Ind.* Vol.14 pp 349–355, Elsevier 2001
- [8] M. Bauch. T. Peine, Versuche zur Erhöhung der Effizienz beim Niederschlagen von Chlor, *Brandschutz Deutsche Feuerwehr-Zeitung*, 1/10, Kohlhammer 2010