



INSTITUT FÜR
ENERGIETECHNIK UND
THERMODYNAMIK
Institute for Energy Systems and Thermodynamics

Masterarbeit

Sicherheitsrelevante Planung einer CO₂ Testanlage

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Master of Science unter der Leitung von

Ao. Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr. Andreas Werner

und

Proj. Ass. Dipl. Ing. Viktoria Illyés

Institut für Energietechnik und Thermodynamik

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Philip Haidmeier

e01026108



Wien, im *November 2021*

Philip Haidmeier

Vorwort

Mein großer Dank geht an Ao. Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr. Andreas Werner, der mir die Möglichkeit gegeben hat an diesem Projekt mitzuarbeiten und der mit seiner Anteilnahme und seinen Ratschlägen immer hilfreich zur Seite stand.

Bei meiner Betreuerin Proj. Ass. Dipl. Ing. Viktoria Illyés bedanke ich mich für ihre großartige Hilfe, ihre Aufmunterungen und ihre Bemühungen, immer eine Lösung zu finden.

Danke von Herzen meinen Eltern, die meinen Weg immer unterstützt haben und so geduldig waren.

Mein großer Dank gilt meiner Freundin Hannah, die jeden Tag mit mir gekämpft, mir zugehört und mich in allen Belangen unterstützt hat.

Und zu guter Letzt danke ich meinen Kindern Sarah und Nathan für die beste Ablenkung!

Vielen Dank an alle!

Kurzfassung

Sicherheitsrelevante Planung einer sCO₂ Testanlage

Um wirtschaftlich konkurrenzfähig zu werden, muss die Gewinnung von elektrischer Energie mittels Sonnenwärmekraftwerken effizienter werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird statt des üblichen Wasserdampfkraftprozesses für die Bereitstellung elektrischer Energie superkritisches Kohlenstoffdioxid (sCO₂) als Arbeitsfluid eingesetzt. Damit sind einige Vorteile verbunden: geringere Anlagengröße in Kombination mit geringerem Kapitaleinsatz, höhere Arbeitsmitteltemperaturen und somit die Möglichkeit höherer Effizienz.

Jedoch ist die Verwendung der superkritischen CO₂ Technologie noch nicht für den Einsatzfall der Sonnenwärmekraftwerke erprobt. Außerdem muss der Prozess für den Anwendungszweck optimiert werden.

Im Zuge des SCARABEUS-Projekts wird ein neuartiges Arbeitsfluid entwickelt, das an der Forschungsanlage der TU getestet werden soll. Hierbei handelt es sich um eine Mischung von CO₂ mit einem Additiv. Dadurch soll der kritische Punkt des reinen CO₂ von 31°C auf über 60°C erhöht werden, um Trockenkondensation im ariden Klima zu ermöglichen.

Die Toxizität des Additivs Schwefeldioxid bedingt einer genauen sicherheitstechnischen Betrachtung. Gemeinsam mit dem TÜV Austria wurde eine Hazard Operations Studie durchgeführt, welche dem ersten Schritt der quantitativen Risikoanalyse entspricht. Im weiteren wird auf Literatur zur Bestimmung der Eintrittswahrscheinlichkeiten der festgestellten Fehler hingewiesen.

Bei der Beschreibung des Prozesses und der Sicherheitseinrichtungen werden Möglichkeiten zur Luftreinhaltung diskutiert. Als Verfahren der Wahl bietet sich ein Aktivkohlefilter an. Diese können wahlweise so ausgelegt werden, dass sie das gesamte eingekapselte Luftvolumen oder nur Hauptemittenten reinigen.

Zur Abschätzung des Schadensausmaß wird eine Ausbreitungsrechnung durchgeführt. Der Weg durch diverse Regulative wird nachgezeichnet und ein dem Anwendungsfall entsprechendes Modell gewählt.

Die Ergebnisse der Ausbreitungsrechnung werden mit einem Schadensmodell eingeordnet und Maßnahmen zur Reduktion der Auswirkungen eines Störfalls vorgeschlagen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bieten einerseits zahlreiche Einsatzmöglichkeiten im SCARABEUS-Projekt, dessen Ziel die Reduktion von fossilen Brennstoffen ist. Andererseits erlauben die Erkenntnisse dieser Arbeit eine bessere Einschätzung des Gefährdungspotentials von toxischen Substanzen und können bei zukünftigen Forschungsprojekten genutzt werden.

Abstract

Safety-relevant design of an sCO₂ test rig

The fate of the green energy CSPs stands with their abilities to overcome economical misfits against their conventional contenders by increasing their efficiency. This work addresses the application of supercritical CO₂ instead of steam in the power block. Some benefits arise with this technology, smaller size of the power block and therefore less CAPEX and higher working temperatures and the possibility of higher efficiency.

The supercritical CO₂ technology needs to be adapted and optimized especially to the CSP process. The SCARABEUS-project introduces a new and unique working fluid, which will be developed and tested at a TU research facility. A first draft consists of a binary mixture of CO₂ and sulfur dioxide. Thereby, the critical point of CO₂ of 31°C rises up to 60°C enabling dry condensation in arid climate, which CSPs are designed for.

Due to the high toxicity of sulfur dioxide, additional safety measures must be considered. As a first step in a qualitative risk assessment, a HAZOP study is conducted by the TÜV Austria to detect potential errors. Further, literature for determination of error probability is provided.

In the experimental part of this work the process and safety measures are explained. Air quality measures are introduced ensuring the occupational exposure limits are not exceeded. Filtration with activated carbon is discussed. The complete exchanged air can be purified by just the main emission source.

The consequences of an accidental release of the complete working fluid are estimated with atmospheric dispersion modelling. An appropriate model according to guidelines and legislation is chosen.

The results of the atmospheric dispersion modelling are matched to methods for the determination of possible damage by acute intoxication and ways to reduce the damage are presented.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Forschungsziel	2
1.2	Zielsetzung	2
2	Theorieteil	4
2.1	Sonnenwärmekraftwerke	5
2.2	Wärmekraftanlage	8
2.2.1	Wasserdampfprozess	8
2.2.2	sCO ₂	9
2.2.3	Prozessführung	11
2.3	Zusatz von Additiven	12
2.3.1	SO ₂	14
2.4	Druckgeräte im sCO ₂ Prozess	17
2.4.1	Strömungsmaschinen	18
2.4.2	Wärmetauscher	18
2.5	Störfall	22
2.5.1	Welcher Fehler kann auftreten?	24
2.5.2	Mit welcher Wahrscheinlichkeit tritt der Fehler auf?	24
2.5.3	Was sind die Folgen?	25
2.5.4	Gefährdungspotential durch toxische Gase	26
3	Experimentalteil / Sicherheitstechnische Auslegung einer CO₂ Anlage	27
3.1	Beschreibung der Anlage / Beschreibung des zu simulierenden Systems	27
3.1.1	Der Prozess	28
3.1.2	Stoffmengen	29
3.1.3	Standort der Anlage	30
3.2	Sicherheitsrelevante Maßnahmen	32
3.2.1	Einhausung	34
3.2.2	Austausch des Luftvolumens in der Einhausung	36
3.2.3	Filterung des eingehausten Luftvolumens	38
3.2.4	Ausbreitungsrechnung	40
3.3	Beschreibung der Modellierung	42
3.4	Beschreibung des zu simulierenden Zustandes	48
3.4.1	Fall 1: Berstscheibe im Hochdruck-Hochtemperaturkreis birst	48
3.4.2	Fall 2: Rohrriß im Rauchgas/CO ₂ Wärmetauscher	48
4	Ergebnis der Simulation mit ALOHA	50
4.1	Anmerkungen zum Gefährdungspotential	52
4.2	Alternative Additive	54

4.3	Maßnahmen zur Reduktion der Auswirkungen eines Störfalls	57
4.3.1	Inhärent sichere Konstruktion.....	58
4.3.2	Technische Schutzmaßnahmen.....	62
5	Diskussion.....	64
6	Zusammenfassung.....	66
7	Literaturangaben	68
8	Anhang.....	74
8.1	Massenabschätzung.....	74
8.2	Schadstofffreisetzungszeitraum.....	80
8.3	Darstellung Gefährdungszonen	82
8.3.1	Schwefeldioxid.....	82
8.3.2	Hexaflourobenzol	84
8.3.3	Zinn(IV)-chlorid	86

1 Einleitung

Der Großteil der elektrischen Energie wird in Kraftwerken erzeugt, die fossile Energie umwandeln [1]. Große Herausforderungen stellen, neben einem Aufbrauchen der Reserven der fossilen Energieträger in nicht zu ferner Zukunft, die bei der Verbrennung entstehenden Schadstoffe wie Schwefeldioxid (SO₂), Stickoxide und Staub, dar. Das bei der Verbrennung entstehende Kohlenstoffdioxid (CO₂) behindert die Wärmestrahlung der Erde in den Weltraum, wobei die langfristig nachteiligen Folgen noch nicht absehbar sind. Über die dadurch verursachte anthropogene globale Erwärmung herrscht in wissenschaftlichen Kreisen breiter Konsens [2]. Zu den wichtigsten Aufgaben der Energietechnik zählt daher die Verminderung der CO₂ Emissionen. Soll die globale Erwärmung begrenzt oder gar aufgehalten werden, muss der Verbrauch von fossilen Brennstoffen in den nächsten Dekaden durch alternative Energieformen ersetzt werden. Einige Entwicklungen zur CO₂ Reduktion sind bereits im Einsatz. Beispielweise wird Solarenergie schon seit langem in Form von Wind- und Wasserenergie genutzt und der Gebrauch von Photovoltaikanlagen ist von 2018 auf 2019 um bemerkenswerte 23% gestiegen [3]. Ein Problem der erneuerbaren Energien stellt deren Bereitstellung in Abhängigkeit vom Wetter dar. Eine Lösung ist deren Speicherung.

Eine zukunftsweisende Technologie, die dieser Herausforderung begegnen kann, sind Solarwärmekraftwerke (CSP, concentrated solar power). Solarwärmekraftwerke nutzen die solare Strahlungsenergie zum Betrieb einer Wärmekraftanlage. Durch neue effizientere Technologien in Kombination mit Wärmespeicherung wird dieser Kraftwerkstyp wirtschaftlich und ist gleichzeitig frei von Treibhausgasausstoß und Umweltrisiken. Sonnenenergie ist unbegrenzt verfügbar.

Sonnenwärmekraftwerke können mit einem superkritischen CO₂ (sCO₂) Kreislauf ausgestattet werden, um die Effizienz gegenüber dem traditionellen Wasserdampfkraftprozess zu erhöhen und lassen die Möglichkeit der Speicherung von Energie für Zeiten zu, in denen keine Sonnenstrahlung vorhanden ist. Ein CSP-Kraftwerk ist außerdem frei von unmittelbaren Umweltrisiken, emittiert weder CO₂ noch SO₂ oder Stickoxide, weist aber einen hohen Flächenbedarf auf.

Mit Hilfe der sCO₂ Technologie können skalierbare Wärmekraftanlagen entwickelt werden, die mit verschiedenen Wärmequellen betrieben werden können. Kann das Arbeitsmittel auf verschiedene Wärmequellen und Umgebungen angepasst werden, können durch die hohe Energiedichte des CO₂ bei hohen Drücken und dem Vorteil der geringen Verdichterarbeit nahe dem kritischen Bereich Effizienz- und Kostenvorteile aufgrund der geringeren Anlagengröße gegenüber konventionellen Systemen erreicht werden.

1.1 Forschungsziel

Fokus vieler Forschungsprojekte ist einerseits die Effizienzsteigerung der Wärmekraftmaschine und andererseits mögliche Einsparungspotentiale der noch kostenintensiven superkritischen CO₂ Technologie. Gerade in Regionen mit der für den wirtschaftlichen Betrieb von CSPs notwendigen hohen Sonnenstrahlungsleistung, stellen diese relativ hohen Umgebungstemperaturen die Schwachstelle von superkritischen CO₂ Kreisprozessen dar. Aufgrund dieser hohen Umgebungstemperaturen kann das CO₂ die kritische Temperatur von 31°C nur mit erhöhtem Aufwand unterschreiten. Da keine vollständige Kondensation möglich ist, sinkt die herausragende Effizienz des Prozesses dramatisch ab. Für die kommerzielle Nutzung des superkritischen CO₂ Prozesses ist die Lösung dieser Herausforderung unumgänglich.

Das SCARABEUS-Projekt entwickelt ein Arbeitsmittel, das Kondensationstemperaturen um 60°C ermöglicht und gleichzeitig den extrem hohen Temperaturen des CO₂ Kreisprozesses standhält. Dafür wird CO₂ mit Zusatzstoffen, sogenannten Additiven, gemischt. Dadurch kann die thermomechanische Umwandlungseffizienz von CSPs von derzeit 42% auf 50% erhöht werden, was eine Reduktion der Stromgestehungskosten erlaubt [4, 5]. Im SCARABEUS-Projekt werden unter anderem folgende Forschungsfelder untersucht: die Identifizierung eines optimalen Additivs und die Entwicklung von auf das superkritische Arbeitsmittel angepassten Wärmetauschern, im speziellen des luftgekühlten Kondensators (ACC). Dieses Projekt soll ein Proof of Concept für neue Arbeitsmittel in einem sCO₂ Prozess darstellen.

Das Additiv soll die Größe des Power Blocks reduzieren und die Effizienz steigern. Dadurch sollen Investitionsausgaben (CAPEX) und Betriebskosten (OPEX) im Vergleich zu konventionellen CSP Technologien sinken.

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen des SCARABEUS-Projekts forscht das Institut für Energietechnik der Technischen Universität Wien (IET) in Kooperation mit Industriepartnern zur Anwendung von CO₂ im superkritischen Zustand (sCO₂) als Arbeitsmedium für thermodynamische Prozesse. Nachdem grundlegende Kenntnisse auf dem Forschungsgebiet erarbeitet wurden, soll ein möglichst realitätsnaher Betrieb erforscht werden. Dazu soll ein speziell für den Prozess entwickeltes Arbeitsmittel bei Temperaturen von bis zu 650°C auf Stabilität von 300 Stunden erforscht werden. Die Mischung von Schwefeldioxid (SO₂) mit CO₂ wurde in einer Projektphase als Lösung in Betracht gezogen. Die Toxizität der relativ großen Menge dieses Gasgemisches gab Anlass für eine genauere Betrachtung des Sicherheitsaspekts. So soll eine beispielhafte Mischung im Betrieb und bei einem Störfall untersucht werden.

Im Zuge dieser Arbeit wird das ausgearbeitete Sicherheitskonzept vorgestellt, mit dem Sach- und Personenschaden, welche von der Anlage ausgehen können, vermieden oder zumindest abgeschwächt werden. Dabei wird näher auf präventive und konstruktive Maßnahmen eingegangen.

Zur Störfallbeurteilung ist nach verschiedenen nationalen und EU-rechtlichen Gesetzen, Normen und Richtlinien vorzugehen, wobei ein Weg durch die verschiedenen Verordnungen, die in der technischen Gefährdungsbeurteilung auftreten, gezeichnet werden soll. Eine Ausbreitungsrechnung schätzt das Schadensausmaß bei einem Komplettaustritt des Arbeitsmittels aus der Anlage ab.

Das SCARABEUS-Projekt ist in dieser Form einzigartig und leistet in seinem Bereich Grundlagenforschung. Viele der Maßnahmen, wie Abnahmen durch eine überprüfende Instanz, wie den TÜV, sind durch Regeln oder Standards festgeschrieben, andere mussten selbstständig nach bestem Wissen und Gewissen implementiert werden.

2 Theorieteil

Der Großteil der elektrischen Energie wird vorwiegend in Wärmekraftwerken erzeugt. Diese sind zur Zeit die wichtigsten und wirtschaftlich günstigsten Verfahren zur Gewinnung elektrischer Energie in großem Maßstab. Wärmekraftanlagen wandeln chemische, nukleare oder solare Energie in thermische Energie um, die als Wärme einer Wärmekraftmaschine zugeführt wird, um daraus elektrische Energie zu gewinnen. Der Umwandlungsprozess dieser Primärenergie in elektrische Energie muss möglichst reversibel gestaltet werden, um den hohen Energiegehalt der Primärenergie zu erhalten.

Die Sonne strahlt unentwegt durch Fusion gewonnene Energie ab. Diese trifft auf die Atmosphäre der Erde mit der Solarkonstante von 1361 W/m² [6]. Jedoch wird die verfügbare Leistungsdichte durch den Tagesverlauf und das Wettergeschehen beeinflusst.

Indirekt wird durch diese Strahlungsenergie der Wasserkreislauf und der Wind beeinflusst, welche mittels Wasser und Windkraft in elektrische Energie umgewandelt werden kann.

Die solare Energie kann mittels Photovoltaikanlagen und solarthermischen Systemen direkt genutzt werden. Während die Photovoltaiktechnologie (PV) Feststoffzellen nutzt, um elektromagnetische Strahlung direkt in Gleichstrom umzuwandeln, sammelt die Solarthermie Solarstrahlung, welche anschließend durch einen thermoelektrischen Prozess in Wechselstrom umgewandelt wird. Aufgrund der geringen Leistungsdichte muss die Strahlung auf großen Flächen gesammelt werden. Da Sonnenlicht maximal acht Stunden am Tag genutzt werden kann, ist eine kontinuierliche Stromversorgung nur mit erheblichen Aufwendungen möglich.

Im Zuge einer Energiewende weg von den konventionellen hin zu erneuerbaren Energieträgern, muss auch die Sonnenenergie einbezogen werden, da sie unerschöpflich zur Verfügung steht und frei von Umweltrisiken ist.

Der Internationalen Energieagentur [1] nach betrug im Jahr 2018 bei einem Gesamtenergieverbrauch von 168 PWh die Bereitstellung von 565 TWh Solarenergie aufgeteilt in 11 TWh solarthermisch und 554 TWh mittels PV-Anlagen erzeugt, 3,3 PWh Wind- und Wasserkraft und 15 PWh mit Biokraftstoffen und Abfall.

2.1 Sonnenwärmekraftwerke

Sonnenwärmekraftwerke oder concentrating solar power (CSP) Systeme sind eine Klasse von Kraftwerken mit mehreren Varianten, die Solarstrahlung konzentrieren, um sie in thermische Energie umzuwandeln, um direkt oder indirekt eine Wärmekraftmaschine und einen Generator zu betreiben. Das Verfahren lässt sich durch hybride Wärmeeinbringung, Speichermöglichkeit von thermischer Energie und Nutzung von Wärme und Elektrizität erweitern [7].

Solarturmkraftwerke ersetzen die früher mit Öl, Gas oder Kohle befeuerten Brennkammern durch einen von vielen Spiegeln angestrahlten Receiver, in dem Wärme an ein Arbeitsfluid abgegeben wird. Hier werden im Vergleich zu anderen solarthermischen Anlagen höhere Temperaturen erreicht, um den Exergiegehalt der von der Wärmekraftmaschine aufgenommenen Wärme möglichst groß zu halten und die Exergieverluste zu begrenzen. Verglichen mit PV sind CSPs noch eine unreife Technologie mit dem womöglich größten Nachteil der Skalierbarkeit, die in der Modularität der PV Paneele liegt. Während mit einzelnen Sonnenpaneelen einfach elektrische Energie gewonnen werden kann, lassen sich CSPs hingegen aufgrund dem Verhältnis von Stromerzeugungskosten und Kraftwerksgröße erst ab einer Mindestgröße wirtschaftlich realisieren [8].

Die Leistung von Solarturmkraftwerken ist direkt abhängig von der direkten Sonneneinstrahlung. Diese lässt sich mit der DNI, der direkten normalen Strahlungsleistung (direct normal irradiance), messen. Abbildung 1 zeigt die solare Energie, die für die Energieerzeugung verfügbar ist. Es ist ein Langzeitdurchschnitt der jährlich/täglichen Summe der direkten normalen Einstrahlung. Die Datenbank wird vom Solargismodell von atmosphärischen und Satellitendaten bestimmt [9].

Kraftwerke, die die gesamten Regionen mit der höchsten Sonneneinstrahlung (DNI größer 2700 kWh/m²) abdecken, hätten ein Potential von 460 GWh pro Jahr, 20 mal mehr als die weltweite jährliche Energieproduktion im Jahr 2011 [10].

Während die Vorteile von PV in der Einfachheit, Modularität und dem geringem Kapitaleinsatz liegen, kann bei CSP Systemen Energie ökonomisch gespeichert werden, womit sie eine Sonderstellung unter den erneuerbaren Energien einnehmen. Ein heißes Medium in einem Tank zu speichern ist günstiger als in elektrochemischen Batterien, wie das bei PV Anlagen der Fall ist. Gauché [11] zeigt, dass CSPs mit Speicher zur Grundlast beitragen können und sogar flexibel bis zu 24 Stunden am Tag elektrische Energie bei den richtigen Bedingungen produzieren können. Wird mehr Energie als benötigt bereitgestellt, wird diese in einem thermischen Energiespeicher für den Fall gesammelt, dass der Bedarf die Strahlungsleistung übersteigt. In einer Simulation von Gauché [12] kommt dieser zu dem Schluss, dass mit einem 15 Stunden Speicher und guten Strahlungsbedingungen durchgehend elektrische Energie produziert werden kann. Einige schon fertiggestellte Anlagen, wie zum Beispiel die Gemasolar

Thermosolar Anlage in Spanien [13] oder Atacama 1 Cerro Dominator in Chile [14] erreichen oder übertreffen solch hohe Speicherleistungen und können dadurch bei optimalen Bedingungen durchgehend elektrische Energie liefern.

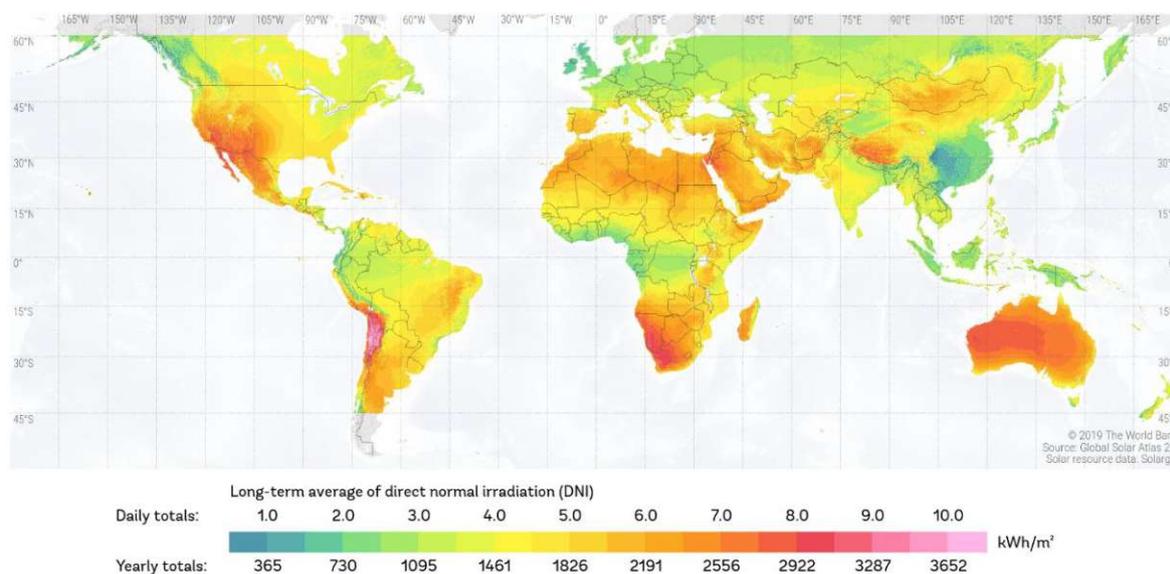


Abbildung 1: Weltweite Langzeitdurchschnittswerte der direkten normalen Sonneneinstrahlung (DNI) Solar Map, 2021 [9]

Die Spiegelkosten liegen derzeit bei circa 40% der Investitionen (IRENA 2015 [15]) des Kraftwerks. Die Performance und Kosten der CSP Kraftwerke haben sich in den letzten Jahren nicht signifikant verbessert, da der Dampfkraftprozess, der in beinahe allen CSPs eingesetzt wird, mittlerweile schon ausgereift ist und keine nennenswerten Verbesserungen mehr erwartet werden können. Somit sind die Möglichkeiten, die Stromerzeugungskosten mit dem Dampfkraftprozess zu senken oder die Performance zu erhöhen, erschöpft. Eine wesentliche Verbesserung wäre den Wärmekraftprozess mit anderen Arbeitsmitteln zu überarbeiten, um die Effizienz zu steigern. Außerdem werden in heutigen CSP Anlagen Öl, Salz oder Dampf als Wärmeübertragungsfluide verwendet, um die solare Energie an die Wärmekraftmaschine zu übertragen. Synthetisches Öl hat ein Temperaturlimit von ca. 390°C, bei geschmolzenem Salz liegt dieses bei 600°C. Das Schema eines derartigen Kraftwerks ist in Abbildung 2 dargestellt. Bei der direkten Verwendung von Dampf kann die thermische Energie nur unzureichend gespeichert werden [15]. Um wettbewerbsfähig zu werden, reicht die Klassifizierung als erneuerbare Energie nicht alleine; die Systemkosten müssen bei einer gleichzeitigen Steigerung der Effizienz gesenkt werden. Eine Steigerung der Betriebstemperaturen geht alleine rein rechnerisch in eine höhere Effizienz des Prozesses ein und erlaubt gleichzeitig die günstigere Speicherung von thermischer Energie. Dazu muss erwähnt werden, dass höhere Temperaturen auch meist spezielle und somit teurere Materialien erfordern. CO₂ als Arbeitsfluid ist günstig und zumindest bis zu hohen Temperaturen von 800°C stabil [16].

Mit sCO₂ können, verglichen mit dem Dampfkraftprozess Systeme, mit geringerer Masse und Volumen, thermischen Massen und weniger komplexem Aufbau realisiert werden. Durch die geringere thermische Masse sind sCO₂ Systeme auch für häufige Lastwechsel gut geeignet.

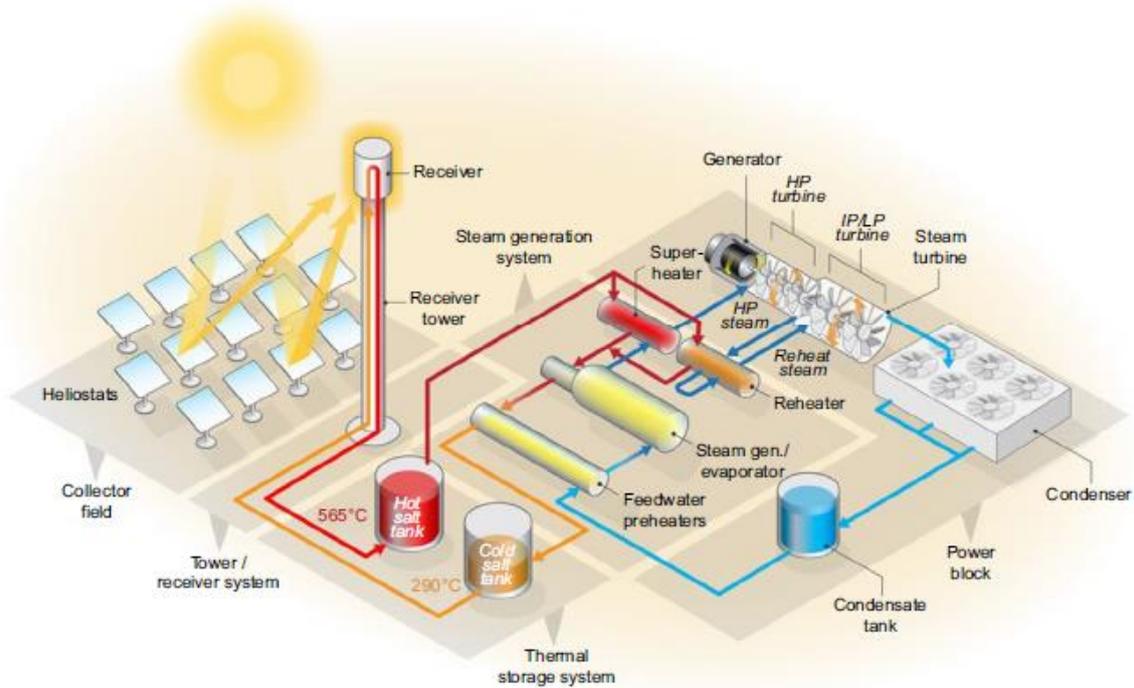


Abbildung 2: Schema eines Sonnenwärmekraftwerks mit Speicher [15]

2.2 Wärmekraftanlage

Thermische Kraftwerke bestehen aus den zwei Teilsystemen Wärmerezeuger und Wärmekraftmaschine.

Eine einfache Konfiguration einer Dampfkraftanlage, siehe Abbildung 3, besteht aus Wärmetauschern, Turbine, Kondensator, Rekuperator und Speisepumpe. Diese hintereinander geschalteten offenen Systeme bilden ein geschlossenes System, über dessen Grenzen keine Materie, sondern nur Energie als Arbeit oder Leistung transportiert wird. Durch diesen Kreisprozess wird ein stationärer Betrieb der Wärmekraftmaschine ermöglicht [7].

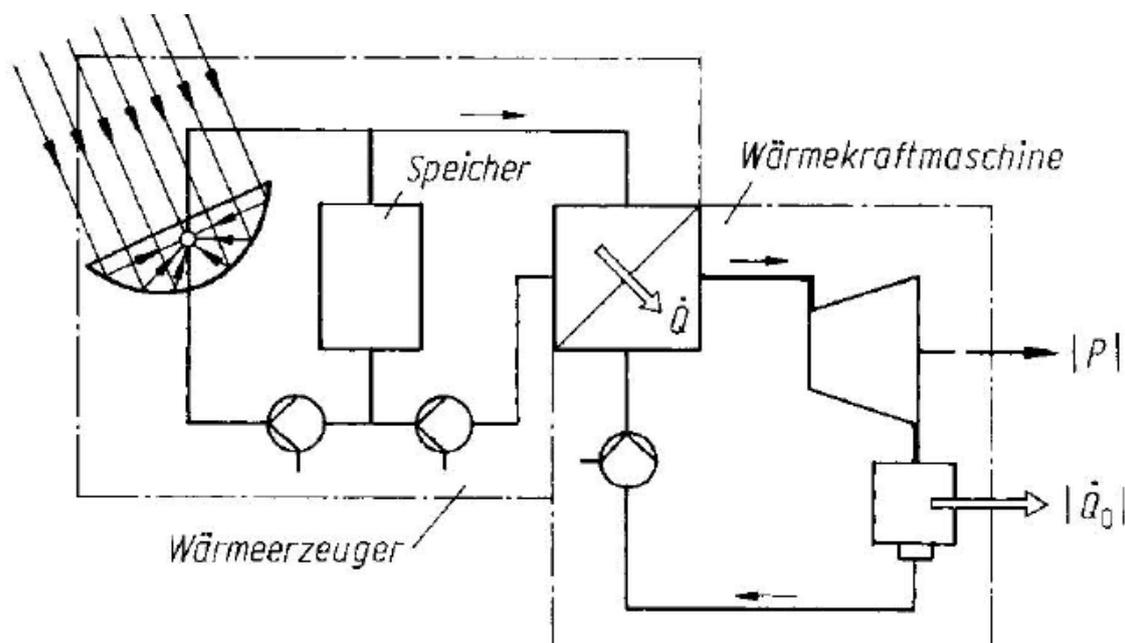


Abbildung 3: CSP mit Wärmekraftmaschine [7]

2.2.1 Wasserdampfprozess

Für die Erzeugung elektrischer Energie ist der Rankine Prozess mit Wasserdampf der älteste und gebräuchlichste. Er kann für verschiedenste Primärenergien wie Kohle, Gas und Biomassefeuerungen, sowie in Nuklearkraftwerken und auch nachgeschaltet für Abwärmeprozesse eingesetzt werden.

Wasser als Arbeitsfluid ist harmlos, frei verfügbar und billig. Die thermodynamischen Eigenschaften sind bekannt, außerdem ist Wasser inkompressibel und deshalb kann eine einfache Pumpe verwendet werden mit geringen Betriebskosten.

Der Prozess kann an die Primärenergiequelle angepasst werden. Außerdem sind Möglichkeiten, um die Effizienz zu verbessern, wie Speisewasservorwärmung und mehrere Druckstufen, bekannt und Stand der Technik. Der Wasserdampfprozess ist besonders

effizient bei hohen Drücken und Temperaturen. Jedoch ist die Dichte des Dampfs in der Kondensationsstufe der Turbine so gering, dass der Materialaufwand hoch ist, da diese Turbinenstufen und Wärmetauscher sehr groß gebaut werden müssen. Aufgrund der Gefahr von Tropfenschlag und Schaufelerosion in den Endstufen der Niederdruckturbine muss ein entsprechend hoher Dampfgehalt in der Niederdruckturbine eingehalten werden (einhergehend mit einer entsprechend hohen Entropie). Hohe thermische Effizienz bedeutet viele Druckstufen.

Bei modernen Hochtemperatur-Hochdruckdampfzeugern handelt es sich um komplexe Systeme aus Economizer, Verdampfer, Überhitzer, Zwischenüberhitzer, Luftvorwärmer und zahlreichen Hilfsmaschinen. Die hohe Effizienz, die hier erreicht wird, geht einher mit Dampfparametern bis zu Drücken von 350 bar und Temperaturen von 640°C [17]. Mit diesen Werten werden die Grenzen der bisher eingesetzten Ingenieurmaterialien ausgelotet, beispielsweise können hierfür nur noch austenitische Stähle verwendet werden. Eine Grenze des Machbaren sind die Turbinenaustrittsquerschnitte. Wegen der geringen Dichte des Abdampfes kommt es zu hohen Volumenströmen und somit großen Leitungsquerschnitten, die Fliehkräfte wachsen mit dem Durchmesser der sich drehenden Turbinenteile. Weiters werden höhere Kraftwerkseffizienzen durch den hohen Reinigungsaufwand des Abgases begrenzt [7].

Das Wasser muss aufbereitet, unter anderem entsalzt und entgast werden, um die Funktionalität der Anlagen zu gewährleisten. Jedoch ist der Dampfkraftprozess so häufig genutzt und erforscht, dass diese Schwachstellen keine Probleme mehr bereiten. Bei geringer Qualität der Wärmequelle gibt es neben dem Wasserdampfkraftprozess jedoch auch andere Systeme, die Energie effizient wandeln können.

2.2.2 sCO₂

Ein weiteres Arbeitsfluid für eine Wärmekraftmaschine ist CO₂. Die kritische Temperatur von CO₂ ist 31°C. Der kritische Druck von CO₂ ist mit 73,8 bar moderat.

Bei hohen Temperaturen verhält sich CO₂ wie ein ideales Gas, während es sich nahe dem kritischen Punkt wie ein reales Gas verhält. Gerade der Kühler und der Kompressor werden im Arbeitskreislauf am stärksten von den Fluideigenschaften nahe dem kritischen Punkt beeinflusst. Diese großen Änderungen der Eigenschaften erlauben dem Kompressor besonders verlustarm zu arbeiten, da das Fluid effizient verdichtet wird. Somit wird die Energie ohne einen signifikanten Temperaturanstieg aufgenommen. Durch die geringe Oberflächenspannung von CO₂ kann die Kavitation an Maschinenteilen reduziert werden.

Die Kompression kann dadurch nahe dem kritischen Punkt energieeffizient durchgeführt werden. Durch die hohe Dichte und das Verhalten ähnlich einer Flüssigkeit des superkritischen Kohlenstoffdioxids können extrem kleine Maschinen realisiert werden. Einer

Schätzung Dostals [18] nach, verringert sich vor allem die Turbinengröße erheblich, wie man Abbildung 4 entnehmen kann. Dadurch kann bei Großprojekten eine sCO₂ Wärmekraftanlage mit gleicher Leistung auf ein Zehntel der Größe einer mit Wasserdampf betriebenen verkleinert werden [19]. Alleine der geringere Materialaufwand reduziert die Investitionskosten.

CO₂ ist nicht gesundheitsschädlich und nicht brennbar. Durch den niedrigen kritischen Punkt, die geringe Kompressionsarbeit und die hohe Energiedichte kann bei niedrigen Temperaturen eine hohe Effizienz erreicht werden. Im Gegensatz zu Wasserdampfprozessen entsteht durch die niedrige Oberflächenspannung keine Kavitation an den Turbinenschaufeln. CO₂ ist leicht verfügbar und billig. Dostal [20] vermutet ebenfalls höchste Turbineneffizienz.

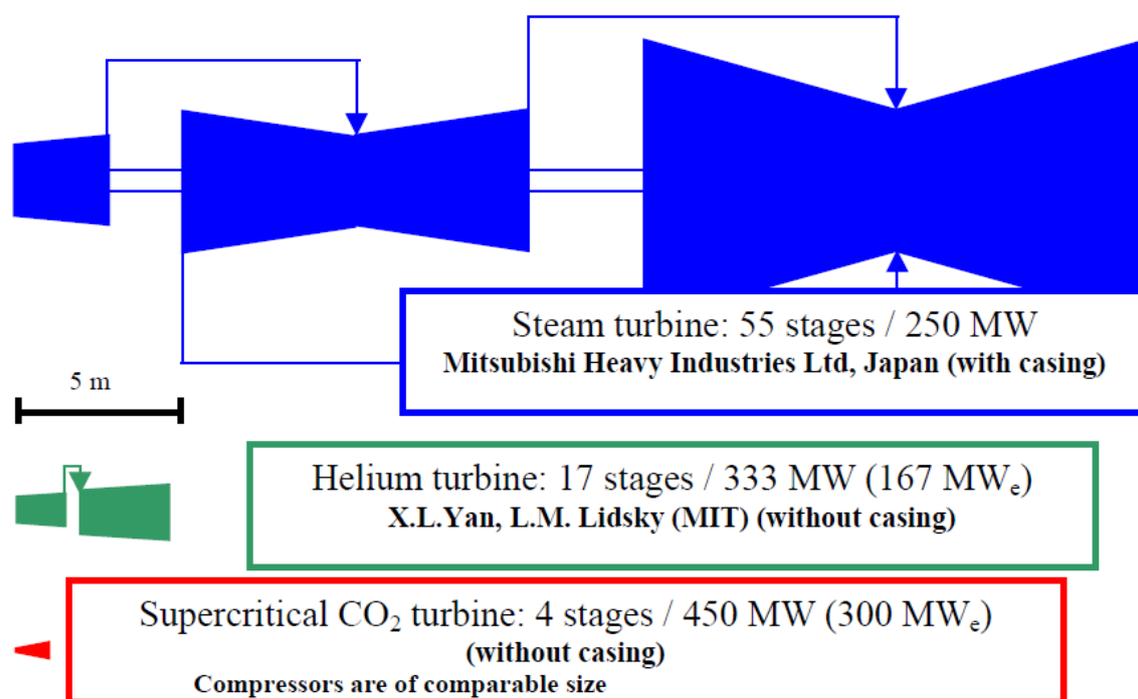


Abbildung 4: Größenvergleich von Wasserdampf-, Helium- und sCO₂-Turbine nach Dostal [18]

Nach einer Untersuchung von Dostal [21] ist ein sCO₂ Kreisprozess bis zu 30% effizienter als ein vergleichbarer Wasserdampfkraftprozess. Wie Vesely [22] festhält, sind die Vorteile die geringe Kompressionsarbeit und die Kompaktheit des Power Blocks, wogegen das Verhalten in der Nähe des Pinch Point am Rekuperator, der im regenerativen Wärmetauscher stattfindet, als Nachteil angesehen werden kann. Hier treffen Massenströme von unterschiedlicher Wärmekapazität und Drücken aneinander. Am Pinch Point, wenn die Wärmekapazität des heißen Stroms auf die des kalten trifft, können die Rekuperatoren groß bauen und geringe Effizienzen entwickeln. Hierzu kann man das Design des Kreislaufs ändern, indem verschiedene Massenströme den Wärmetauscher passieren oder die Zusammensetzung des Arbeitsfluids durch Additive verändert wird, um den Pinch Point zu verlagern.

Da in sCO₂ Systemen ein geringeres Druckverhältnis herrscht als zum Beispiel in Wasserdampfsysteme, sind diese anfälliger für Druckschwankungen [8].

2.2.3 Prozessführung

Ausgehend davon, ob innerhalb eines Prozesses der kritische Punkt überschritten wird, wird dieser in sub-, trans- und superkritisch unterteilt.

2.2.3.1 Subkritischer Prozess

Wird die kritische Temperatur und/oder der kritische Druck innerhalb eines Prozesses nicht überschritten, wird dieser als subkritisch bezeichnet. Kompressionskältemaschinen arbeiten nach diesem Prinzip.

2.2.3.2 Superkritischer Prozess

Bei einem superkritischen Prozess sind die Betriebs-Druckniveaus des umlaufenden Fluids immer über dem kritischen Punkt, wobei sich die Prozesskontrolle nahe dem kritischen Punkt als schwierig gestaltet.

2.2.3.3 Transkritischer Prozess

Ein Prozess, in dem die kritischen Punkte durchfahren werden, wird als transkritisch bezeichnet. Ein Hochdruckwasserdampfprozess, wie in einem Kohlekraftwerk, dient hier als Beispiel in Abbildung 5 (b).

Im transkritischen Betrieb wird das CO₂ komplett kondensiert (Abbildung 5 (a)), um die höchste Leistung zu ermöglichen. Jedoch kann eine Kondensationstemperatur von deutlich weniger als 31°C zu Kühlungsproblemen bei heißem Wetter führen.

Durch den niedrigen kritischen Punkt von CO₂ bei einer Temperatur von 31°C wird der CO₂ Prozess transkritisch oder superkritisch betrieben.

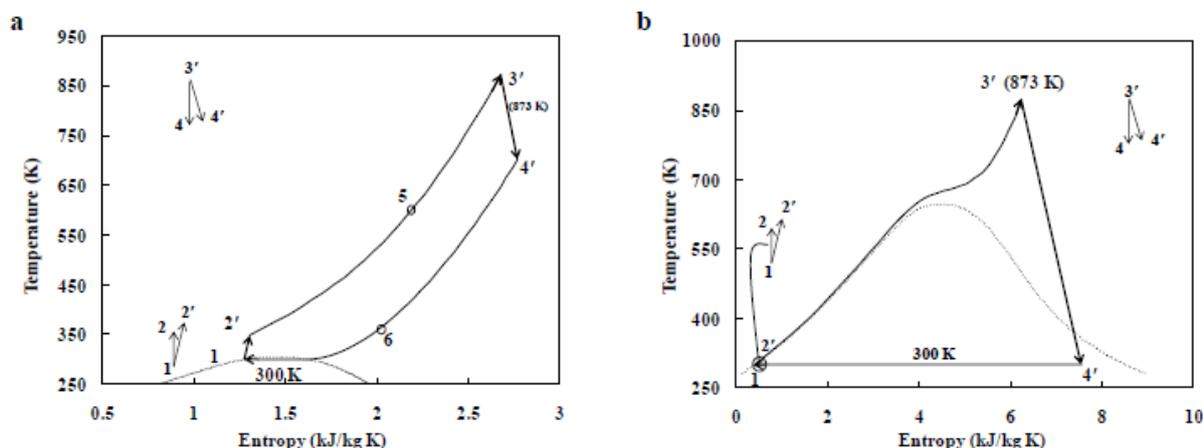


Abbildung 5: (a) Transkritischer CO₂ Prozess und (b) transkritischer Wasserdampfprozess im T-s Diagramm [23]

2.3 Zusatz von Additiven

Gerade in Gegenden, in denen die Sonnenausbeute so hoch ist, dass sich die Stromerzeugung mit CSPs rentiert (Wüsten mit hoher direkter Sonneneinstrahlung), siehe Abbildung 1, ist mit Umgebungstemperaturen zu rechnen, bei denen das Arbeitsfluid nur unter Aufwand von Kühlwasser kondensiert werden kann, welches außerdem in diesen Regionen nur spärlich vorhanden.

Im T-s Diagramm, Abbildung 5, bedeutet eine größere eingeschlossene Fläche eine höhere Effizienz. Die Effizienz sinkt, wenn die Niedrigtemperatur steigt. Das trifft vor allem Wüsten, bei denen die Niedrigtemperaturquelle Luft mit einer Temperatur von über 25°C ist. Um den für die höhere Umwandlungseffizienz benötigten transkritischen Prozess zu erreichen, muss die Pumpe das Arbeitsmittel in der flüssigen Phase verdichten können und der Kondensator muss in der Lage sein, das CO₂ zu kondensieren.

Um die Effizienz zu erhöhen, können dem Kohlenstoffdioxid im Kreislauf Substanzen zugemischt werden. Die kritische Temperatur des Arbeitsfluids kann durch Zumischung einer höherkritischen weiterer Komponente erhöht werden. Bei binären Mischungen können mehr oder weniger vorteilhafte Effekte betreffend kritischer Punkte eintreten. Bonalumi [24] nennt hier einen Anstieg des kritischen Drucks ins nahezu unendliche oder das Auftreten von Multiphasengleichgewichten mit einer Koexistenz von Dampf-Flüssigen und Flüssig-Flüssigen kritischen Punkten. Generell, aber nicht systematisch, werden diese kritische Phänomene beobachtet, wenn die Temperatur eines binären Systems die niedrigere kritischen Temperatur einer der reinen Komponenten das erste Mal übersteigt, eine spezifischere Einordnung kommt von Privat und Jaubert [25]. Allgemein wird angenommen, dass die Dampf-Flüssig kritische Temperatur einer Mischung zwischen den beiden kritischen Ausgangstemperaturen der reinen Komponenten liegt.

Folgende Kriterien definieren eine erfolgreiche Mischung:

- Thermische Stabilität
- Kritische Temperatur von über 45°C (Zieltemperatur im SCARABEUS-Projekt: 80°C)
- Moderater kritischer Druck
- Geringe ökologische Auswirkungen (OPD, GWP)
- Geringe Toxizität
- Nicht brennbar

Liu [26] vergleicht verschiedene Mischungen von CO₂ Blends für Sonnenwärmekraftwerke. Die beste Performance bei hohen Umgebungstemperaturen (Kompressoreingangstemperatur von 50°C) in der Testreihe wurde mit einer Mischung aus CO₂-H₂S (35,3% Massenanteil H₂S) erzielt. Jedoch gilt diese Mischung als korrosiv und toxisch und stellt somit auch höhere Anforderungen an die Dichtungen und Werkstoffe dar. CO₂-C₃H₈ (38,5% Massenanteil Propan) wiederum ergibt den höchsten Wärmeübergangskoeffizienten und niedrigsten Druckverlust im Rekuperator.

Bonalumi [24] untersucht eine Mischung aus CO₂-TiCl₄ (2,5mol% TiCl₄) auf ihre möglichen Hochtemperatur- und Solaranwendungen. Speziell ausgewählte Komponenten erhöhen die kritische Temperatur auf über 45°C und steigern die Kreislauffeffizienz im Gegensatz zu reinem sCO₂. Die Anwendung soll bis 800°C möglich sein. Bei CO₂-TiCl₄ kommt es zu Multiphasen kritischen Punkten; die Enthalpie und das spezifische Volumen variieren mit dem Druck und, wenn entweder flüssig-flüssige oder gasförmig-flüssige Punkte überschritten werden. Trotz alledem wird durch TiCl₄ die Effizienz des Kreislaufs verbessert.

Im Rahmen des SCARABEUS-Projekts, an dem die Technische Universität Wien (TU Wien) mitwirkt, gilt es Additive zu finden, die eine Kondensation bei maximal 60°C ermöglichen. Außerdem soll die ausgewählte Mischung bis 700°C thermisch stabil sein, da diese Ziele nur mit einer hohen Betriebstemperatur erreicht werden können. Ein weiterer Punkt ist die Zuverlässigkeit der Mischung. Während vorangegangene Arbeiten oft nur theoretischer Natur waren, soll bei den Testläufen die thermische Stabilität auf 300 Stunden geprüft werden.

Die Untersuchung der in Frage kommenden Additive wurde bereits im Vorfeld von der Universität Brescia (UNIBS) und dem Polytechnikum Mailand (POLIMI), ebenfalls am SCARABEUS-Projekt beteiligt, durchgeführt. Die Mischungen wurden anhand eines Auswahlprozesses festgelegt und werden nun in der CO₂-Anlage der TU Wien getestet.

Als Ausgangspunkt soll eine Kondensationstemperatur von 60°C erreicht werden. Als Kondensationstemperatur wurde innerhalb der Projektpartner die zu erwartende kritische Temperatur abzüglich 10°C festgelegt. Somit soll die kritische Temperatur der Mischungen bei circa 70°C liegen. Identifiziert wurde eine Zumischung mit 24%mol Schwefeldioxid (SO₂), eine Zumischung mit 7%mol Zinn(IV)-chlorid (SnCl₄) und alternativ eine Zumischung von 8mol% Hexafluorbenzol (C₆F₆) zu Kohlenstoffdioxid, um die geforderte Kondensationstemperatur zu erreichen. Während die wenigen Daten, die für die Anwendung von Hexafluorbenzol zur Verfügung stehen, von deren geringen Auswirkung auf die Gesundheit ausgehen, ist die toxische Wirkung von Schwefeldioxid weit bekannt. Im Auswahlprozess wurde einerseits die gute thermische Stabilität gelobt, andererseits vor der Interaktion des Fluids mit Maschinenteilen gewarnt.

Diese Arbeit untersucht die Mischung CO₂-SO₂ als Arbeitsfluid aus einer praktischen Sichtweise auf ein mögliches Gefährdungspotential.

2.3.1 SO₂

Schwefeldioxid ist ein farbloses Gas mit charakteristisch stechendem Geruch. Es ist in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel löslich und wird für viele Zwecke als Lösungsmittel und Reaktionsmedium genutzt.

Eigenschaften von Schwefeldioxid sind:

- Nicht explosiv
- Nicht brennbar
- Bis zumindest 700°C temperaturstabil [27]
- Umwelttechnisch nur moderat toxisch
- Hohe Toxizität bei lebenden Organismen
- Stark reizend
- Schmelzpunkt bei Normalzustand $T_{Schmelz} = -75,5^{\circ}C$
- Siedepunkt bei Normalzustand $T_{Siede} = -10^{\circ}C$

In Abbildung 6 ist der Gefahrendiamant nach NFPA 704 für SO₂ und für direkte Vergleichbarkeit CO₂ gegenübergestellt. Die einzelnen Gefährdungspotentiale sind in Rechtecken unterschiedlicher Farbe angegeben. 0 entspricht keiner besonderen Gefahr, 4 ist äußerst gefährlich. Das blaue Rechteck enthält die Kategorisierung der Gesundheit, rot die Kategorisierung der Brandgefährlichkeit und gelb die Kategorisierung der Reaktionsgefährlichkeit. Im weißen Feld finden sich besondere Anmerkungen. Diese Klassifikation erklärt Schwefeldioxid zu einer sehr gefährlichen Substanz und Kohlenstoffdioxid zu einer gefährlichen, in dem Bemerkungsfeld findet sich hier SA. SA steht für „simple asphyxiant gas“, was also ein erstickendes Gas bedeutet. [28]

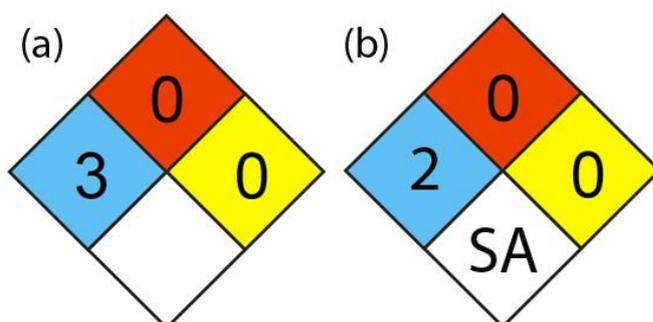


Abbildung 6: Gefahrendiamant nach NFPA 704 für (a) SO₂ und (b) CO₂

In Tabelle 1 sind Grenzwerte angegeben, die eine weitere Einschätzung der Substanzen ermöglichen. Die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK Werte) stellt die maximal zulässige Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz dar und wird für Österreich im Anhang I/2007 BGBl. II Nr. 243/2007 ausgewiesen. MAK Grenzwerte beziehen sich auf gesunde Personen im erwerbsfähigen Alter. Dabei bezieht sich der TMW Wert auf eine Exposition, die nach gegenwertigen Stand der Kenntnis die Gesundheit eines Beschäftigten nicht beeinträchtigt, während der Kurzzeitwert (KZW) einen Beurteilungszeitraum von 15 Minuten, bei einem 8 Stunden-Arbeitstag insgesamt eine Stunde erreicht werden darf.

Immediately Dangerous to Life and Health (IDLH) ist ein von dem US-amerikanischen Arbeitsschutzinstitut (NIOSH) entwickelter Referenzwert für die Maximalkonzentration eines Stoffes in der Luft, bei der man, wenn man innerhalb von 30 Minuten flüchtet, keine schweren oder bleibenden Schäden davonträgt. IDLH Werte gelten für gesunde Menschen. Es zeigt die stoffspezifische Konzentration an, bei der eine Flucht bei Ausfall eines Atemschutzgeräts noch möglich ist. Bei Betrachtung dieser Grenzwerte erkennt man die Gefährdung, die durch SO₂, die ein Vielfaches des von CO₂ beträgt.

Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) ist die erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz der deutschen Bundesregierung. Sie richtet sich an die Genehmigungsbehörden für industrielle und gewerbliche Anlagen. Da in Österreich hierzu keine entsprechende Verwaltungsvorschrift existiert, wird die TA Luft als Interpretationshilfe herangezogen. Forschungsanlagen stehen nicht im Geltungsbereich der TA Luft, jedoch kann diese als Richtwert angenommen werden. Der Gültigkeitsbereich der TA Luft liegt im Betrieb einer Anlage, somit sind diese Werte nicht im Falle eines Störfalls anzusehen. Interessant kann dieser Wert beim kontrollierten Ablassen von Arbeitsmittel werden, falls dieses nicht bei einem Entsorgungsunternehmen zurückgegeben werden kann.

Tabelle 1: Gesundheitsgrenzwerte von Kohlendioxid und Schwefeldioxid

	Quelle	CO ₂	SO ₂
MAK TMW	BGBl. II Nr. 243/2007	9000 mg/m ³	5 mg/m ³
MAK KZW	BGBl. II Nr. 243/2007	18000 mg/m ³	10 mg/m ³
IDLH	NIOSH	72000 mg/m ³	262 mg/m ³
TA Luft	BImSchG (DE)	-	1,8 kg/h

In Tabelle 2 werden die Acute exposure guideline levels (AEGL) dargestellt. Diese Werte werden von der United States Environmental Protection Agency (US EPA) zusammengestellt und dienen der Dimensionierung von störfallrelevanten technischen Anlagen. Auch europäische Anlagen werden auf Grundlage der AEGL Werte ausgeführt. Es wird in die Expositionszeiträume 10 und 30 Minuten und 1, 4 und 8 Stunden unterteilt. Weiters wird in Effektschweregrade unterschieden. Hierbei entspricht AEGL-1 spürbarem Unwohlsein, AEGL-2 schwerwiegendem, lang andauerndem oder fluchtbehindernder Wirkung und AEGL-3

einer tödliche Wirkung. Für Schwefeldioxid gibt es keine kurzfristigeren Werte, im Vergleich mit dem IDLH Wert für SO₂ von 100 ppm ist der AEGL niedriger, da er für die Gesamtbevölkerung und nicht nur für gesunde Menschen im erwerbsfähigen Alter ausgelegt ist.

Tabelle 2: AEGL Werte für Schwefeldioxid in ppm, [29]

	10 min	30 min	60 min	4 h	8 h
	ppm				
AEGL-1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
AEGL-2	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
AEGL-3	30	30	30	19	9,6

2.4 Druckgeräte im sCO₂ Prozess

Die Hauptkomponenten einer sCO₂ Wärmekraftmaschine sind:

- Kompressor / Pumpe
- Turbine
- Rauchgaswärmetauscher
- Rekuperator
- Kondensator

Der Zusammenhang zwischen diesen Komponenten ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Farben der Verbindungslinien sollen skizzenhaft die Temperatur des Arbeitsmittels darstellen, wobei blau niedrigere und rot höhere Temperaturen signalisiert.

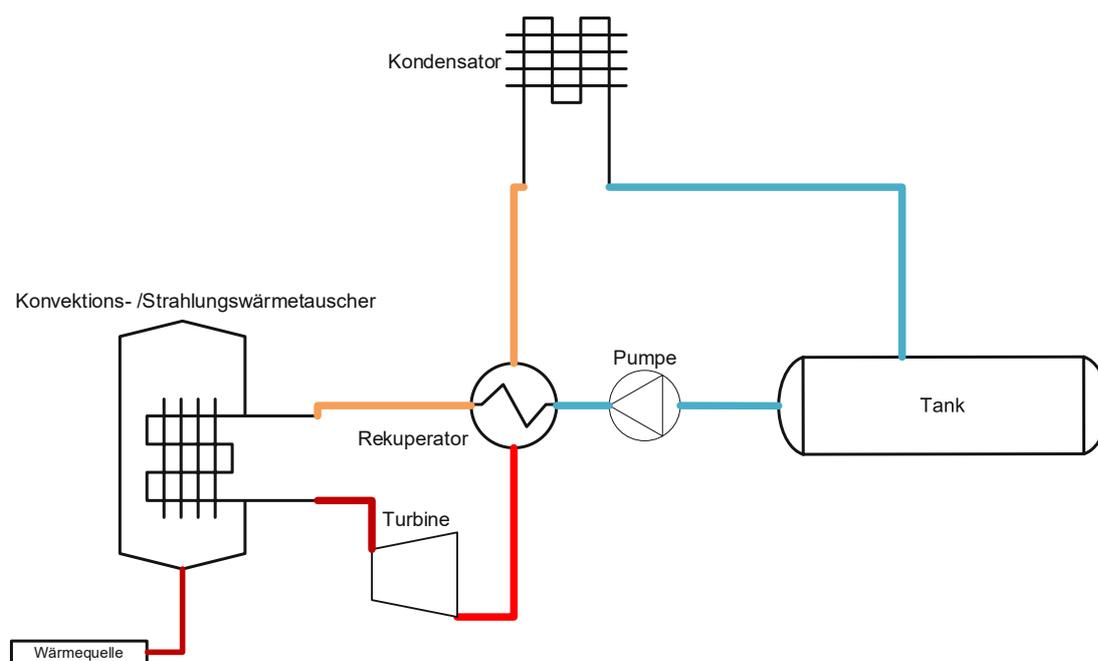


Abbildung 7: Skizze der Komponenten in einer Wärmekraftmaschine

Der Unterschied zu den Komponenten eines Wasserdampfprozesses sind die stark variierenden physikalischen Eigenschaften des Arbeitsfluids, nämlich die Leistungsdichte, die Druckniveaus und die Viskosität. Außerdem sind schnelle Wechsel der Eigenschaften in der Nähe des kritischen Punkts zu erwarten. Somit müssen einige Komponenten und Subsysteme speziell entwickelt werden, um den Betrieb einer sCO₂ Anlage zu gewährleisten. Der Kreislauf muss gegen die hohen Drücke abgedichtet werden, um Leckageströme, speziell um ein Austreten bei der Verwendung von toxischen Zusatzstoffen, zu unterbinden. Dies betrifft Lager, Dichtungen und Anlagenperipherieteile, die das Arbeitsfluid überwachen, reinigen und

befüllen, und die Drucksicherheitssysteme. Dichtungen und Lager müssen sowohl die hohen Temperaturen im Betrieb, wie auch die Kälte, die beim Ausströmen des Fluids entsteht, standhalten können. Die anschließende Gefahrenanalyse beruht unter anderem auf einer mit dem TÜV Austria durchgeführten HAZOP.

2.4.1 Strömungsmaschinen

Obwohl in der Versuchsanlage keine Turbine vorhanden ist, soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass es sich hier um das Bauteil mit dem größten Entwicklungspotential handelt [30]. Einige Hersteller (Sundyne, Atlas Copco, GE Oil and Gas, Man Diesel und Turbo) stellen schon heute Turbomaschinen für die Öl- und Gasindustrie her, die aber nicht genau auf die Bedingungen in einem Wärmekraftwerk entwickelt wurden. Diese Komponente birgt auch die größte Unbekannte im sCO₂ Prozess, da es am wenigsten Erfahrung gibt.

Conboy [19] führte Experimente mit Systemteilen durch, die für einen superkritischen Betrieb ausgelegt waren, um die Machbarkeit von Kondensationszyklen mit diesen festzustellen. Dabei wurde nachgewiesen, dass der für superkritisches CO₂ verwendete Kompressor auch flüssiges CO₂ effizient verdichten konnte.

2.4.2 Wärmetauscher

Das Design von Wärmetauschern in sCO₂ Prozessen birgt viele Herausforderungen, da bei hohem Druck ein hoher Wärmetransfer bewältigt werden muss. Zurzeit wird an den optimalen Typen, den Kosten und der Leistungsfähigkeit, der Materialauswahl und der thermischen Belastung geforscht [31]. Durch den hohen Wärmetransfer benötigen die Wärmetauscher eine große Oberfläche, die Flächendichte [m²/m³] ist nahe an 1000m²/m³. Ein Vergleich des hydraulischen Durchmessers und der Flächendichte ist in Abbildung 8 dargestellt.

Die Wärmetauscher können in drei Kategorien eingeteilt werden.

1. Wärmetauscher, die die Wärme von der Wärmequelle in den sCO₂ Kreislauf bringen

Diese können auf Strahlungsquellen oder auf Konvektionswärme ausgelegt werden. Meistens handelt es sich um Rippenrohre, wie in Wasserdampfkraftwerken, in denen Abwärme genutzt wird. Im Prozesskreislauf der Testanlage wird ein Rauchgaswärmetauscher mittels eines Erdgasbrenners erhitzt. Der Wärmetauscher besteht aus einer großen Anzahl von dünnen Rohren, die vom Rauchgas mit Normaldruck umströmt werden und das hochverdichtete Arbeitsfluid enthalten. Ein Riss hier ist besonders kritisch, da das Arbeitsfluid austritt und die Pumpe gleichzeitig durch ihre Steuerung versucht den Druck im Hochdruckbereich aufrechtzuerhalten. Erst wenn ein abnehmender Massenstrom erkannt wird, kann das Prozessleitsystem

die Anlage abschalten. Dadurch wird der Druck im Hochdruckkreislauf verringert, jedoch gibt es keine Möglichkeit den Verlust des Arbeitsfluids zu begrenzen, das über den Kamin in die Umgebung freigesetzt wird.

Selbst bei einer Notabschaltung der Anlage ist auch bei Kühlung der Brennkammer noch genügend Restwärme in Wärmetauscher und Verrohrung gespeichert, um die Temperatur des Arbeitsfluids stark zu erhöhen. Somit kann es eine signifikante Auftriebskomponente erhalten.

Durch eine fachgerechte Fertigung durch Zulieferer nach Stand der Technik darf ausreichende Sicherheit in Brennkammer und Wärmetauscher gewährleistet und ein Ausfall verhindert werden.

2. Wärmetauscher, die die Wärme des CO₂s in die Umgebung abgeben

Hier kann mittels Wasser oder Luft gekühlt werden. Im Luftkondensator der Testanlage verlaufen Rohrbündel, die von Umgebungsluft umströmt werden. Die Gegebenheiten erlauben nur eine Montage auf dem Dach einer Peripherieanlage des Labors. Dadurch ist der Luftkondensator nicht von der Einhausung umfasst und emittiert im Schadensfall direkt in die Umgebung.

Ein zusätzlicher Rohrbündelwärmetauscher dient bei unzureichender Funktion des Luftkondensators der Absicherung des Tanks der Anlage vor zu hoher Temperatur. Mantelseitig wird er vom Kaltwassersystem der gebäudeseitigen Kaltwasseranlage gespeist. Abgesichert ist der Wärmetauscher durch Berstscheiben.

3. Rekuperatoren

Rekuperatoren sind interne CO₂-CO₂ Wärmetauscher, die die mittlere Temperatur der Wärmequelle erhöhen. Das führt zu einer höheren Effizienz, die Wärmemaschine arbeitet näher am idealen Carnot Prozess, wo Wärme mit konstanter Temperatur verschoben wird. Gerade diese Wärmetauscher erlauben den sCO₂ Systemen effizient zu arbeiten, sind aber teuer und daher ein bedeutender Kostenfaktor.

Der Rekuperator in der Testanlage ist ein printed circuit heat exchanger (PCHE), ein Wärmetauscher mit geätzten Leiterbahnen. Durch die dünnen Kanäle entsteht eine große Oberfläche.

Bei Gegenstromwärmetauschern kann immer davon ausgegangen werden, dass die heiße Seite gekühlt wird. Problematisch wäre ein Ausfall der Pumpe, wodurch schlagartig kein kaltes Medium mehr vorhanden ist, das die heiße Seite kühlen kann. Außerdem ist bei Wärmetauschern mit geätzten Leiterbahnen zu beachten, dass Verunreinigungen durch den geringen Strömungskanaldurchmesser den Kreislauf

verlegen können. Dabei kann es zu einem geringeren Durchfluss oder gar Verschluss des Wärmetauschers kommen. Der Hersteller empfiehlt den Einsatz von Filtern. Diese sollen ein schlagartiges Verschließen verhindern.

Zur Absicherung sind vor den Eingängen des Wärmetauschers Sicherheitsventile auf den jeweiligen Druckstufen vorgesehen. Eine Leckage oder ein Bersten ist nicht zu erwarten, eine Freisetzung erfolgt allmählich. Bei einer Kapselung der Anlage kann davon ausgegangen werden, dass durch Verdünnung des Arbeitsfluids mit dem eingehausten Luftvolumen außerhalb der Kapselung keine erhöhte Schadstoffbelastung an den Arbeitsplätzen im Laborgebäude vorliegen.

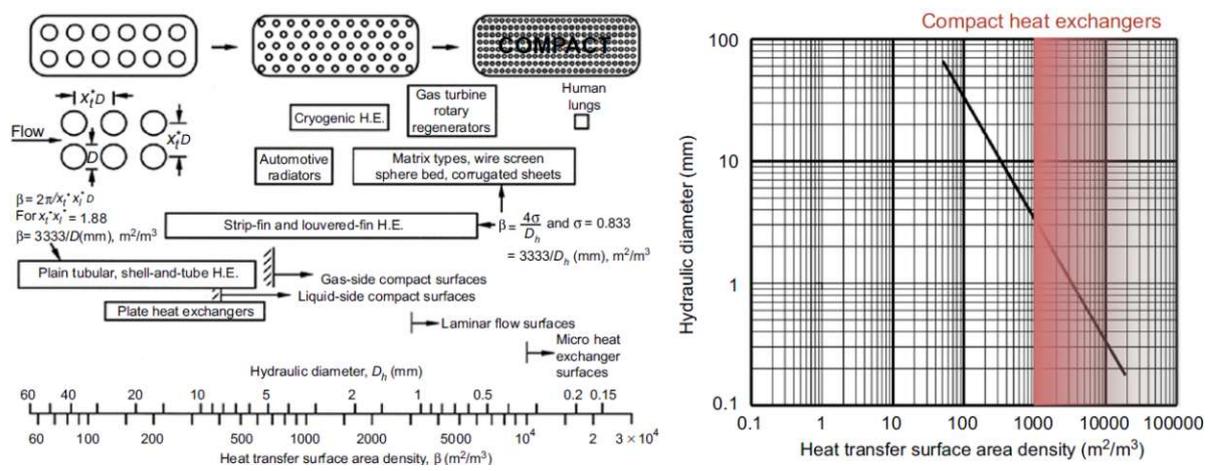


Abbildung 8: Vergleich hydraulischer Durchmesser und Flächendichte, der kompakte Typ hat typischerweise Flächendichten nahe $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ [8]

2.4.2.1 Anlagenperipherie und Verrohrung

Eine weitere Herausforderung ist die geeignete Auswahl der Rohrgrößen und Wanddicken, die aufgrund der herrschenden Drücke und Temperaturen erforderlich sind. Dabei wird auf die DIN EN 13480 für metallische Rohrleitungen zurückgegriffen. Problematisch ist vor allem die Strecke zwischen Rauchgaswärmetauscher und dem Expansionsventil und zwischen Expansionsventil und der Niederdruck-Hochtemperaturseite des Rekuperators. Hier finden sich die höchsten Temperaturen und Drücke. Es muss auf Hochtemperaturwerkstoffe zurückgegriffen werden.

Die thermischen Belastungen bei den Verschweißungen müssen eingehalten werden, die Flansche und Muffen müssen in den Druckverlust des Prozesses einberechnet werden. Wenn eine gewählte Rohrleitung oder Klasse geringfügig stärker belastet wird, die Belastungen aber unter der Streckgrenze bleiben, wird kein sofortiges Bersten angenommen.

Verstärktes Augenmerk ist auf die Rohrleitungen, die den Luftkondensator mit der restlichen Anlage verbinden, zu legen. Diese verlaufen unter dem Hallenboden der Betriebswerkstatt und ist nur mit Betonplatten abgedeckt. Diese sind nicht raumabschließend ausgeführt. Somit ist eine Kapselung nicht wirtschaftlich sinnvoll.

Eine Dichtigkeitsprüfung der Verrohrung kann dieses Gefährdungspotential verringern. Eine fachgerechte Fertigung durch einen Zulieferer ist sicherzustellen, da fachgerecht ausgelegte und installierte Rohre eine geringere Fehleranfälligkeit aufweisen als Peripheriegeräte [19].

Pumpen, wie die in der Testanlage eingesetzte Triplex-Hubkolbenpumpe, sind hydrostatische Verdrängermaschinen und zählen somit nicht zu den Strömungsmaschinen. Sie sind Zwangsförderer; Fördermenge und Druck sind drehzahlabhängig. Die Drehzahl wird über Durchflussmesser geregelt. Die verwendete Hubkolbenpumpe weist bauartbedingt durch Stoffbuchsdichtungen einen Leckagestrom im Betrieb auf, auf den im Kapitel 3.2.2 näher eingegangen wird.

2.5 Störfall

In diesem Kapitel wird auf den Fall eines nicht bestimmungsgemäßen Betriebes der Forschungsanlage eingegangen. Tritt dies ein, soll jegliche Einwirkung von Störfaktoren auf Mensch und Umwelt (Immission) vermieden oder reduziert werden.

Beim Betrieb von chemischen Anlagen, der Öl- und Gasproduktion, Atomkraftwerken und im allgemeinen Druckgeräten besteht immer ein gewisse Gefährdung. Die Seveso III Novelle zum Emissionsschutzgesetz für Kesselanlagen, BGBl. I Nr. 81/2015, befasst sich mit gefährlichen Substanzen in Kesselanlagen. Dabei wird der Betrieb sowie die Lagerung behandelt. Eine zuständige Behörde muss eingebunden werden; ein Sicherheitsreport, sowie ein Sicherheitssystem und Notfallplan müssen ausgearbeitet werden.

Im Unterschied zum bestimmungsgemäßen Betrieb einer technischen Anlage, bezeichnet man eine Störung des bestimmungsgemäßen Betriebes als einen Störfall. Ernste Gefahren §2 Nr. 4 der deutschen Störfallverordnung, BGBl. 2017 I, sind Ereignisse größeren Ausmaßes sowie auch andere Ereignisse, die unmittelbar durch Emission, Explosion oder Brände und zu einem späteren Zeitpunkt wie durch umweltgefährdende Wirkung hervorgerufen werden. Für das Vorliegen einer ernstesten Gefahr nach §2 Nr.4 Buchstabe a der Störfallverordnung reicht es aus, wenn das Leben nur eines Menschen konkret gefährdet ist oder schwerwiegende Gesundheitsbeeinträchtigungen für einen Menschen zu befürchten sind. [32]

Der Schutz der Allgemeinheit vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigung wird durch die österreichische Legislatur geregelt, die wiederum durch eigene Behörden durchgesetzt wird. Die Gesetzeslage in Österreich verweist jedoch oftmals auf Verordnungen aus anderen Ländern und das EU Recht.

In Österreich gelten die Bestimmungen der Industrieunfallverordnung nach BGBl. II Nr. 354/2002, die auf die Seveso II Novelle verweisen, jedoch fällt die Testanlage nicht unter diese Bestimmung, da diese Novelle aufgrund Größe und Forschungstätigkeit nicht erfüllt wird.

In einschlägigen Richtlinien, wie der Maschinenrichtlinie 2006/42/EG oder der Druckgeräterichtlinie 97/23/EG und entsprechend in nationalem Recht umgesetzten Gesetzen wird die Durchführung einer Risikobeurteilung gefordert. In dem Arbeitspapier der Europäischen Kommission zur Risikobewertung (Risk Assessment and Mapping Guidelines for Disaster Management [33]) wird die Vorgangsweise im Katastrophenschutz beschrieben.

Weltweit werden die 4 Bücher (rot, grün, gelb, violett), „Coloured Books“ der niederländischen Organisation für Angewandte Naturwissenschaftliche Forschung (TNO) als Standard in Sicherheitsstudien angesehen, diese werden ebenfalls vom TÜV Austria als Grundlage für

Studien herangezogen und im Zuge dieser Arbeit referenziert. Das gelbe [34] Buch gibt Auskunft über die Berechnung von physischen Auswirkungen von gefährlichen Substanzen. Mithilfe des grünen Buchs [35] wird der mögliche Schaden, ausgehend vom Austritt von gefährlichen Substanzen auf Mensch und Objekte, bestimmt. Das violette Buch [36] enthält Richtlinien für die quantitative Risikoanalyse (QRA). Im roten Buch [37] werden Methoden für die Bestimmung und Entwicklung von Wahrscheinlichkeiten vorgestellt.

Das Risiko kann durch eine Eintrittswahrscheinlichkeit und die Größenordnung der unerwünschten Konsequenz definiert werden. Beim Einschätzen der Folgen eines Zwischenfalls müssen deshalb die Schwere und die Eintrittswahrscheinlichkeit abgewogen werden. Bei der quantitativen Risikoanalyse werden die folgende Fragen gestellt [36]:

- 1. Welcher Fehler kann auftreten?**
- 2. Mit welcher Wahrscheinlichkeit tritt dieser Fehler auf?**
- 3. Was sind die Folgen?**

2.5.1 Welcher Fehler kann auftreten?

Um die erste Frage zu beantworten, kann eine Hazard and Operability Studie (HAZOP), aktuell normiert in DIN EN 61882:2017, durchgeführt werden. Auch im Zuge des SCARABEUS-Projekts wurden in Zusammenarbeit mit dem TÜV Austria zwei HAZOP Studien durchgeführt, um die verschiedenen Ausbaustufen zu bewerten. Diese identifizieren mögliche unerwünschte Abweichungen vom zu erwartenden Betriebszustand und deren Ursprung. Diese unerwünschten Vorgänge werden ausgearbeitet. Gefährdungen lassen sich nach DIN EN ISO 12100:2011 [38] wie folgt einteilen:

- Vernünftigerweise vorhersehbare Gefährdungen:
 - Seismische Ereignisse
 - Blitzschlag
 - Bersten von Druckgeräten
- Die Maschine führt aus verschiedenen Gründen ihre vorgesehene Funktion nicht aus:
 - Ausfall eines Bauteils oder Versorgungseinrichtung
 - Konstruktionsfehler (bzw. Software-Fehler)
 - Störung der Energieversorgung
- Unbeabsichtigtes Verhalten der Bedienperson oder vernünftigerweise vorhersehbare Fehlanwendung der Maschine:
 - Verlust der Kontrolle der Bedienperson über die Maschine
 - Reflexartiges Verhalten einer Person im Falle einer Fehlfunktion
 - Verhalten unter dem Druck, die Maschine unter allen Umständen in Betrieb zu halten

2.5.2 Mit welcher Wahrscheinlichkeit tritt der Fehler auf?

Die Berechnung der Wahrscheinlichkeit jeder einzelnen Störung, die zu einem Unfall mit unerwünschten Folgen führen kann, nimmt eine wichtige Rolle in der quantitativen Risikoanalyse ein. Dazu können mit den Mitteln der Wahrscheinlichkeitsrechnung aus Versagensereignissen Schätzungen zu Zuverlässigkeitsdaten erzeugt werden. Diese Versagensereignisse können durch definierte Experimente oder aus der Praxis gewonnen werden und unterscheiden sich daher deutlich voneinander. Hier liegt eine Problematik des Forschungsprojekts. Obwohl die Fehlerwahrscheinlichkeit abhängig von der Einsatzdauer ist, die im vorliegenden Fall des SCARABEUS-Projekts sehr gering ist, lassen sich Schäden mit

Gefährdungsexposition nicht ausschließen. Da es sich bei vielen Bauteilen um Prototypen handelt und die Kombination von Betriebsmitteln und Betriebszuständen einzigartig ist, gibt es nicht ausreichend objektive Daten für eine qualitativ hochwertige Einschätzung der Zuverlässigkeit von zumindest Teilen der Anlage. Hier muss auf Expertenwissen zurückgegriffen werden. Für Zuverlässigkeitskennwerte von Standardbauteilen sei auf das TNO Red Book [37] verwiesen. Es werden nur vorhersehbare Komplikationen eingeschätzt, welche ob ihrer Eintrittswahrscheinlichkeit evaluiert werden.

2.5.3 Was sind die Folgen?

Mittels physikalischer Modelle kann das Ausmaß der unerwünschten Folgen und der potentiellen Schäden abgeschätzt werden. Auch hier müssen Aussagen mittels Wahrscheinlichkeitsmodellen getroffen werden. Zum Beispiel ist beim Ausstoß von gefährlichem Material das Gefährdungspotential direkt vom Wetter abhängig. Die Wahrscheinlichkeiten eines Zwischenfalls bei bestimmten Wetterereignissen müssen beurteilt werden, um ein realistisches Bild der Effekte zu zeichnen.

Folgende Schäden können eintreten:

- Schaden durch Wärmestrahlung
- Auswirkungen von Explosionen auf Gebäude
- Auswirkungen von Explosionen auf Menschen
- Brandentstehungsprodukte
- Schaden durch akute Intoxikation

Diese Effekte sind Funktionen von der Distanz zum Freisetzungspunkt. Schadensmodelle können eingesetzt werden, um die Wirkung an Gebäude und Mensch abzuschätzen.

Grundsätzlich zu unterscheiden ist ein Auslösen einer Sicherheitseinrichtung und ein Brand. Bei einem Brand sind Emissionen nebensächlich, da durch die Verbrennung selbst verschiedenste Schadstoffe entstehen.

Nachdem der Frage der möglichen Fehler mittels einer HAZOP nachgegangen wurde, muss durch Experten die Frage der Eintrittswahrscheinlichkeit eingeschätzt werden. Im Zuge des praktischen Teils der vorliegenden Arbeit soll auf die letzte Frage der quantitativen Risikoanalyse eingegangen werden. Die Folgen des Austritts der gesamten in der Anlage befindlichen Schadstoffmasse sollen mittels geeigneter Verfahren ermittelt werden, um das Schadensausmaß zu erfassen.

2.5.4 Gefährdungspotential durch toxische Gase

Im grünen Buch [35] werden Verfahren zur Einschätzung der Toxizität angegeben. Diese basieren auf Bewertungen von Unternehmen, Behörden, Literatur und der Unfalldatenbank der TNO (Niederländische Organisation für Angewandte Naturwissenschaftliche Forschung). Die Einschätzung bezieht sich auf die letale Konzentration, die mit einem Zahlenzusatz, beispielsweise *30 minutes LC₅₀ (inhalation)*, angegeben wird. In diesem Fall ist 50 der definierte Prozentsatz, bei dem eine Substanz für eine bestimmte Art von Lebewesen, innerhalb eines definierten Zeitraums von 30 Minuten bei inhalativer Aufnahme, tödlich ist. Diese Werte werden mittels Tierversuch ermittelt und können durch Faktoren auf den Menschen hochgerechnet werden.

Dabei ist die Aufnahmeart, sowie die Aufnahmezeit und die Toxizität der Substanz zu betrachten. Der im grünen Buch gezeichnete Weg bezieht sich auf die letale Wirkung eines eingeatmeten toxischen Gases, beispielsweise Schwefeldioxid.

Gefahr besteht durch die Ausbreitung der Substanz sowie durch die Konzentration, mit der diese noch immer für den bestimmten Zeitraum toxisch ist. Der Zusammenhang von Konzentration C [mg/m³] und Aussetzungszeitraum t ist nicht linear.

Das studierte Modell zieht in Betracht, dass spezifische Substanzen lokal (im inhalativen Fall lungenschädigend) oder systemisch (gelangen in den Blutkreislauf) wirksam sind. Sicherheitsfaktoren werden eingerechnet und eine Erhöhung der Atemfrequenz aufgrund von Stress wird berücksichtigt.

Bei dem Verfahren handelt es sich nur um die Einschätzung der Letalität, es können keine Aussagen über Krankheitsfolgen getroffen werden. In Kapitel 4.1 wird das Gefährdungspotential nach dem Probitmodell für die Freisetzung von Schwefeldioxid untersucht.

3 Experimentaltteil / Sicherheitstechnische Auslegung einer CO₂ Anlage

Im Jahr 2017 wurde an der TU Wien eine Versuchsanlage zum Test von sCO₂ als Arbeitsfluid aufgebaut. Hier sollte ein einfacher Kreislauf gefahren werden; die Maximaltemperatur wurde durch die verwendete Thermoölanlage auf unter 400°C begrenzt und die Turbine wurde durch ein Expansionsventil ersetzt. Um das Forschungsziel des SCARABEUS-Projekts zu realisieren, wird die Anlage umgebaut. Ein Luftkondensator (ACC, air cooled condenser), ein Rekuperator und ein weiterer Wärmetauscher (test tube) werden für Wärmeübergangsexperimente getestet. Im Zuge des Betriebs werden auch die in dem vorigen Kapitel beschriebenen Additive getestet. Außerdem soll die Anlage bei weitaus höheren Temperaturen, Arbeitsfluid 650°C und Rauchgas 850°C, betrieben werden. Um die Sicherheit im Betrieb, bei Stillstand und im Falle eines unvorhergesehenen Zwischenfalls zu gewähren, sollen Konzepte entwickelt werden, um Gefahren vorzubeugen und zu minimieren. Im Folgenden wird die Anlage beschrieben. Danach folgt eine Auflistung der Gefahren sowie geeigneter Maßnahmen, um diese Gefahren zu vermeiden oder die Folgen abzumildern.

3.1 Beschreibung der Anlage / Beschreibung des zu simulierenden Systems

Um die geforderten Experimente durchzuführen, wurde ein bestehende Testanlage modifiziert. In Abbildung 9 ist ein vereinfachtes Fließschema des Prozesses dargestellt. Er ist darauf ausgelegt variierende Mischungen auf chemische Stabilität bei Betriebstemperaturen von bis zu 650°C für die Dauer von zumindest 300 Betriebsstunden zu prüfen. Außerdem können verschiedene Varianten von Wärmetauschern untersucht werden, sowie die Möglichkeit mit einem Luftkondensator trocken zu kondensieren.

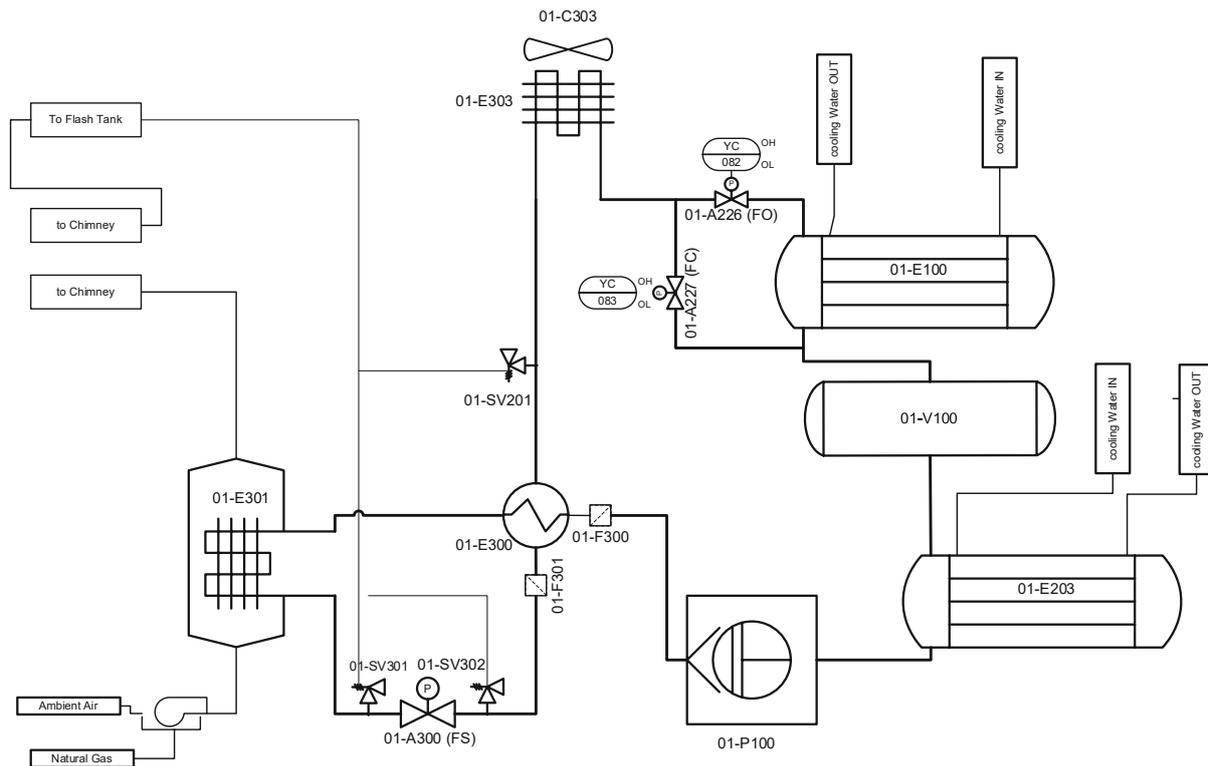


Abbildung 9: Fließschema der Versuchsanlage

3.1.1 Der Prozess

Im Tank 01-V100 befindet sich das Arbeitsfluid im Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht (VLE, Vapour-Liquid Equilibrium) auf einem angestrebten Niederdruckniveau von 65 bar und einer Solltemperatur von 60°C.

Im Vorkühler E203 wird das Fluid auf 10°C abgekühlt, um ein Überschreiten der maximalen Temperatur der Triplex-Kolbenpumpe P100, die einen Massenstrom von 0,6 kg/s fördert, zu verhindern. Hier beginnt die Hochdruckseite der Versuchsanlage, bei der ein Druck von 215 bar erreicht wird.

Auf der Hochdruckseite des Rekuperators (PCHE, printed circuit heat exchanger) E300 wird das Fluid auf über 300°C erwärmt, bevor es im Rauchgaswärmetauscher E301 auf die Auslegungstemperatur von 650°C erhitzt wird.

Da in der Forschungsanlage noch keine Turbine vorgesehen ist, wird das Fluid stattdessen mit einem Expansionsventil A300 entspannt. Somit ist das Fluid wieder auf der Niederdruckseite angekommen. Die Temperatur fällt bei der auf etwa 620°C ab.

In weiterer Folge strömt das Fluid durch die Niederdruckseite des Rekuperators E300 und wird auf 172°C abgekühlt. Der Luftkondensator E303 kühlt das Fluid mit Umgebungsluft auf 60°C herunter.

Da es sich hierbei um ein Proof-of-Concept handelt, kann die Wirkung des Luftkondensators nicht gewährleistet werden und ein weiterer Rohrbündelwärmetauscher (Wasser als Kühlmedium mantelseitig) E100 kann zugeschaltet werden.

3.1.2 Stoffmengen

Da die Anlage noch in Planung ist, können nur Schätzungen mittels Erfahrungswerten aus den vorherigen Phasen erstellt werden (siehe Tabelle 3). Die Erstellung dieser Approximation befindet sich in Anhang 8.1.

Um die erforderliche Menge an dem Betriebsmittel zu erlangen, wird zuerst das Volumen der einzelnen Bauteile, sofern schon verbaut oder zugesagt, ermittelt. Bei noch in Planung befindlichen Bauteilen, werden diese durch Skalierungen von vergleichbaren oder durch überschlägige Nachrechnung von Bauplänen, geschätzt. Zu diesen Bauteilen zählen der Rauchgas/CO₂ Wärmetauscher, der Luftkondensator und diverse Rohrleitungen, wie zum Beispiel der Verbindung der Hauptbestandteile der Anlage mit der Leitung durch Keller zum Dach des Heizhauses, auf dessen Dach sich der Luftkondensator befindet.

Die Dichte des Arbeitsmittels wird über eine Abschätzung der Temperatur- und Druckzuständen den einzelnen Segmenten zugewiesen.

Es wurde ein Gesamtvolumen von 400 l errechnet; im Vergleich dazu beträgt das Volumen in der vorherigen Ausbaustufe noch 110 l. Bei Verwendung von reinem CO₂ in der Anlage wird mit einer Arbeitsfluidmasse von 149 kg gerechnet. Die Konzentrationen für die Zumischungen sind in mol% angegeben. Annehmend die Molanzahl in der Anlage bleibt annähernd dieselbe, können im Fall von einer 24 mol% Zumischung von SO₂ 76 mol% CO₂ in der Anlage verbleiben, somit 119 kg CO₂. Da das SO₂ eine höhere Molmasse aufweist, erhöht sich die Gesamtmasse des Arbeitsfluids in der Anlage auf 162,6 kg, hiervon sind 43,4 kg reines SO₂.

Für die alternative Zumischung von 8 mol% Hexafluorobenzol (C₆F₆) ergibt sich, durch die abermals höhere Molmasse von C₆F₆, eine Gesamtmasse von 187,5 kg, aufgeteilt in 137 kg CO₂ und 50,4 kg C₆F₆. Bei der Zumischung von 7 mol% Zinn(IV)-chlorid (SnCl₄) ergibt sich eine Gesamtmasse von 200 kg, bei einem Anteil von 62 kg reinem SnCl₄.

Tabelle 3: Arbeitsmittelmengen bei ermitteltem Anlagenvolumen von 400 l

	<i>Reiner CO₂ Betrieb</i>	<i>CO₂ + 24mol% SO₂</i>	<i>CO₂ + 8mol% C₆F₆</i>	<i>CO₂ + 7mol% SnCl₄</i>
Einheit	kg	kg	kg	kg
CO ₂	149	119	137	139
Additiv	-	43	50	62
Gesamt	-	162	187	200

3.1.3 Standort der Anlage

Die VDI Richtlinie 12100 [38] definiert Personengruppen, die den Gefährdungen im Zusammenhang mit der Anlage ausgesetzt sein können, soweit dies vernünftigerweise vorhersehbar ist.

1. Bedienpersonal, das sich den spezifischen Gefährdungen der Maschine bewusst ist
2. Personen mit genauer Kenntnis der standortspezifischen Sicherheitsverfahren, denen die spezifische Gefährdung nicht bewusst ist
3. Besucher oder Personen der allgemeinen Öffentlichkeit, einschließlich Kinder, mit geringen Kenntnissen hinsichtlich Gefährdung und Sicherheitsverfahren

Es ist notwendig, den Standort der Anlage in eine sicherheitstechnische Betrachtung einfließen zu lassen und zu ermitteln, welche Personengruppen welche Gefährdungslage erfahren können.

Die Anlage ist am Science Center der Technischen Universität Wien am Arsenal (1030 Wien) aufgestellt. Sie befindet sich im Gebäude OA 221, Halle 2. Die Steuerwarte befindet sich direkt neben dem Versuchsstand. Außerdem erfordern einige Arbeiten an der sCO₂ Anlage, wie zum Beispiel Befüllvorgänge, direkte Anwesenheit des Bedienpersonals.

Ebenfalls in dieser Halle befinden sich weitere Standorte von Experimenten und Steuerwarten verschiedener Institute der TU Wien, sowie Hochregallager. Angrenzend sind Büroräumlichkeiten und die Institutswerkstatt. Aufgrund dieser vielseitigen Verwendung kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich Personen in der Nähe des Versuchsaufbaus aufhalten, denen keine genaue Kenntnis der spezifischen Gefährdung bewusst ist.

In Abbildung 10 ist der Standort des Objekt OA 221 abgebildet. Es sind sowohl die beiden Kamine, als auch der Bereich der Halle 2 mit dem Versuchsstand ersichtlich. Über Kamin 1 erfolgt der Austausch des Verbrennungsgases, während der Gasaustausch und die Flashleitungen über Kamin 2 geführt werden.

Gut ersichtlich ist der geringe Abstand zur Zemanekgasse; der Kamin ist 5 m vom Gehweg entfernt. Während es sich bei den unmittelbar umliegenden Bauten ausschließlich um Gewerbe- oder Institutsgebäude handelt, befindet sich circa 100 m nordwestlich eine Wohnanlage mit Kindergarten und ebenfalls im Umkreis von 100 m ein Kleingartenverein. Da es sich bei dem umgrenzenden Gelände um öffentliches Wegnetz handelt, ist es ein Bereich der allgemeinen Öffentlichkeit.

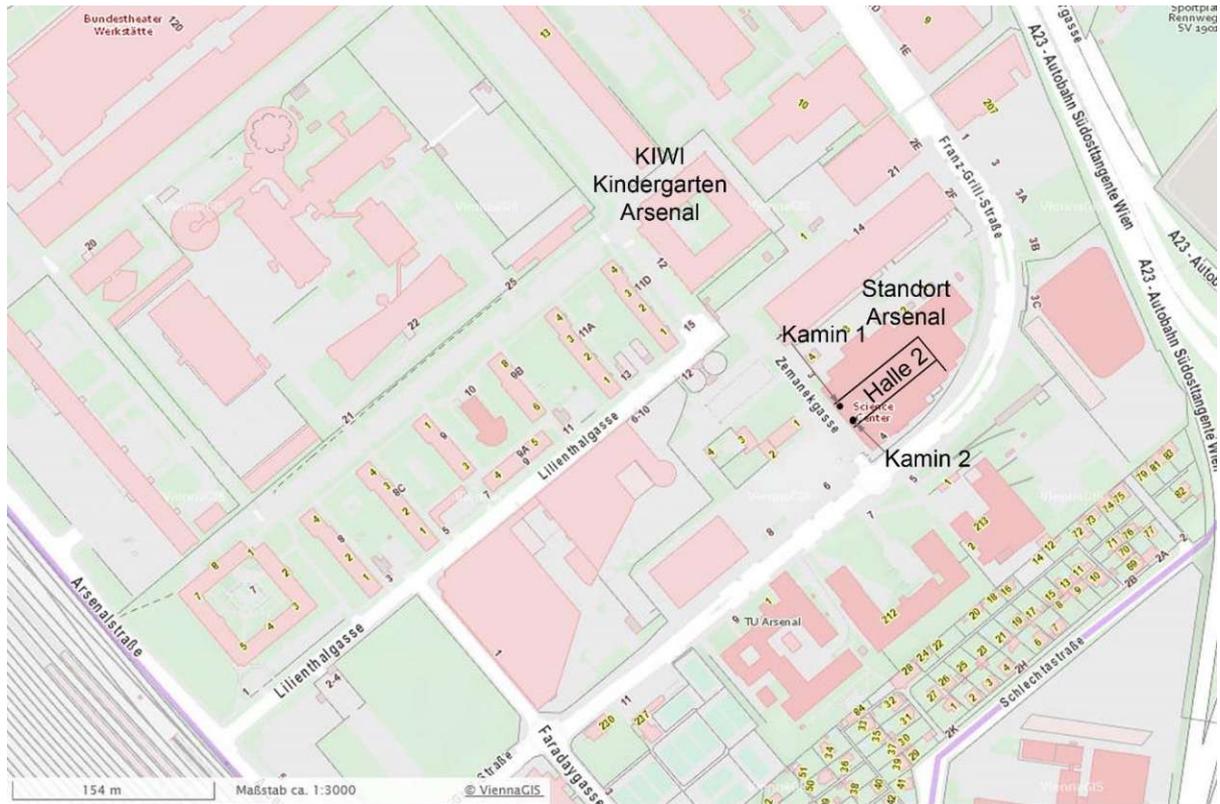


Abbildung 10: Standort Arsenal [39]

3.2 Sicherheitsrelevante Maßnahmen

Die Testanlage wird nach allen maßgeblichen europäischen und nationalen Normen für kommerzielle Indoor Industrieanlagen ausgelegt und errichtet. Die Sicherheitsmaßnahmen sollen über die Industriestandards hinausgehen, da die Anlage in einer großen Halle untergebracht ist, in der Wissenschaftler an verschiedensten Projekten forschen und Studenten anwesend sind. Außerdem muss Flexibilität einfordert werden, da aufgrund der Komplexität immer wieder Veränderungen im Layout stattfinden können.

Die Komponenten der Testanlage werden herstellerseitig nach den entsprechenden Normen und Richtlinien gefertigt. Dabei sind unter anderem die europäische Druckgeräterichtlinie PED 2014/68/EU, die Maschinen-Sicherheits-Verordnung 2006/42/EC und nationale Normen, wie ÖVE E8001, DIN 4754, UVV/VGB 64 und DIN VDE 0100 zu beachten. Die gesamte Baugruppe wird dem TÜV Austria als notifizierte Zertifizierungsstelle zur Prüfung und Abnahme vorgelegt. Im Zuge einer HAZOP mit dem TÜV Austria werden Teile des Sicherheitskonzepts verbessert, um Brandschutz und Sicherheit zu maximieren. Die Anlage ist gut zugänglich und notwendigen Fluchtwege sind bereitgestellt. Heiße Oberflächen werden isoliert. Der Bereich ist mit dem örtlichem Brandschutzzentrum verbunden und Klasse B Feuerlöscher wie auch Not-aus-Schalter sind in der Halle verfügbar.

Der CO₂ Kreislauf ist durch Sicherheitsventile, Berstscheiben und einem Flash Tank nach PED für alle Druckstufen abgesichert. Weiters befinden sich CO₂ Melder zentral und in den Ecken der Anlage, die einen akustischem Alarm und Meldung in das Prozessleitsystem (PLS) auslösen. Die Kontrollwarte ist durch einen Container von der Anlage separiert.

In Abbildung 11 ist das Sicherheitskonzept grob skizziert. Um im Falle eines Austritts von giftigen Gasen eine Gefährdung von Personen in der Halle zu vermeiden, wird die Anlage luftdicht und brandhemmend eingehaust.

Die Anlage wird gekapselt, um einen Austritt gesundheitsgefährdender Stoffe in die Halle zu vermeiden. Sowohl im Betrieb als auch im Stillstand wird mittels eines Saugzuges ein konstanter Unterdruck in der Kapselung erzeugt und fünf Luftwechsel pro Stunde durchgeführt. Im Falle einer Leckage der Anlage gelangt die Arbeitsfluidmischung, bedingt durch den Unterdruck, nur in die Einhausung und nicht in das restliche Laborgebäude. Im Falle von Unregelmäßigkeiten oder einem Zwischenfall erfassen CO₂ Detektoren dies und steigern daraufhin die Gebläseleistung auf über 20 Luftwechsel pro Stunde. Der Saugzug kann im Fall einer unterbrochenen Stromversorgung mit der hauseigenen Notstromversorgung für mindestens 30 Minuten betrieben werden. Durch die geringe Menge von Additiven in Relation zur in der Einhausung eingeschlossenen Luftmenge, sind keine kritischen flammbaren Luft/Additivmischungen zu erwarten, solange kein Erdgas aus dem Brenner austritt. Die komplette Feuerungsanlage wird von erfahrenen Zulieferern zur

Verfügung gestellt und entspricht dem Stand der Technik. Nationale und internationale Normen werden eingehalten.

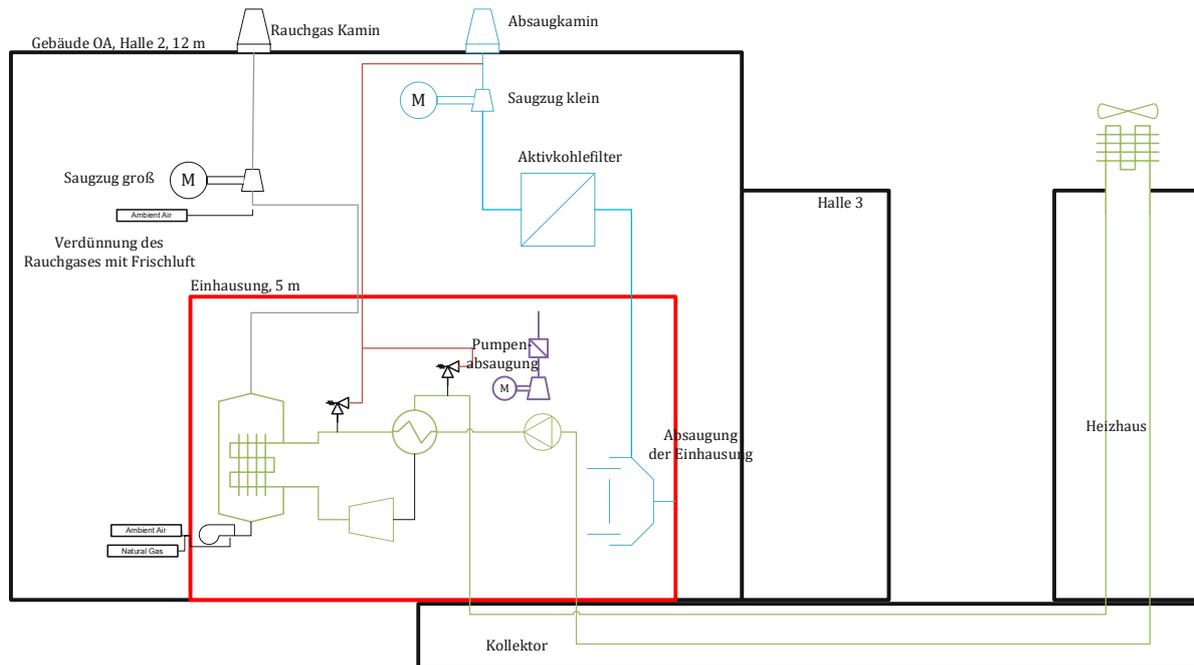


Abbildung 11: Konzept Sicherheitsmaßnahmen

3.2.1 Einhausung

Arbeitskräfte benötigen eine qualitativ hochwertige Raumlufte. Diese kann im Falle der Testanlage durch Leckagen gemindert werden. Im Zuge der Risikominimierung nach DIN 12100 [38] hat eine feststehende trennende Schutzeinrichtung folgende Funktionen zu erfüllen:

- Verhindern des Zugangs zu dem Bereich, der von der Schutzeinrichtung umschlossen ist
- Kapselung von Emissionen, die von der Maschine freigesetzt werden können

Da Leckagen im Stillstand wie auch im Betrieb nicht nur an jedem Flansch, jeder Dichtung und jeder Schweißstelle, sondern auch bei den externen Bauteilen wie der Pumpe auftreten können, ist eine Einhausung der gesamten Anlage zielführend. Da das bereits in der Halle verfügbare Saugzuggebläse, Hersteller Sirocco (Radialventilator), verwendet werden soll, muss die Einhausung an dessen Kennwerte angepasst werden. Dies verlangt nach einem maximalen Einhausungsvolumen, sodass mit voller Leistung noch ausreichend Luftwechsel durchführbar sind. Je größer jedoch das Einhausungsvolumen angenommen wird, desto stärker werden auch die giftigen Komponenten in der Einhausung verdünnt. In Absprache mit Gebäude und Technik (GUT), sind 20 Luftwechsel im Störfall ausreichend. Dabei ergibt sich ein optimales Einhausungsvolumen von 200 m³. Weiters muss auch die Zugänglichkeit zur Anlage zwecks Bedienung und Wartung erhalten bleiben. Eine einfache Form erleichtert die Konstruktion und senkt die Kosten. Um das Sicherheitskonzept der Halle nicht abzuwerten, dürfen Fluchtwege nicht beeinträchtigt werden.

Da die Anlage kein Neubau ist und nur bestimmte Teile verändert werden, muss die Einhausung an die bestehenden Verhältnisse angepasst werden. In Abbildung 12 ist ein Entwurf des Grundrisses zu sehen. Dabei wird deutlich, dass der Platz durch eine weitere Versuchsanlage (horizontaler Festbettregenerator), den Container mit der Versuchswarte und Schaltschränken begrenzt wird. Übrig bleibt Raum für eine Einhausung mit den groben Abmessungen von 10 m Länge, 4,4 m Breite und einer Höhe von 5,5 m, die durch die Höhe der Anlage gefordert sind. Einbuchtungen müssen für den horizontalen Festbettregenerator und einen der Schaltschränke, welcher auch für den Versuchsaufbau notwendige Teile enthält und unbedingt zugänglich sein muss, vorgesehen werden. Es ist damit zu rechnen, dass die Kosten für die komplexere Geometrie der Einhausung geringer sind, als eine Versetzung des Schaltschranks.

Der Bereich für die Befüllung der Anlage ist in der Einhausung untergebracht.

Die Einhausung soll in erster Linie luftdicht sein, um einen Gasaustausch der Versuchsanlage mit der Halle zu verhindern. Weiters darf sie selbst nicht brennbar sein, da sonst im Falle eines

3.2.2 Austausch des Luftvolumens in der Einhausung

Um einen Unterdruck innerhalb der Einhausung zu erreichen, wird mittels eines Saugzuges kontinuierlich abgesaugt. Wie schon in Kapitel 3.2.1 erwähnt, soll der vorhandene und in der Halle installierte Saugzug des Herstellers Sirocco mit der Typbezeichnung Z6312/480 Y-2 für diesen Zweck adaptiert werden. Um eine Luftwechselzahl von 20 zu erreichen, kann er einen Volumenstrom von 0,88 m³/s bei einer maximalen Leistung von 10 kW und einer Temperatur von 20°C fördern. Die Absaugung muss auch im Falle einer Unterbrechung der Stromversorgung weiter funktionieren, um eine Kontamination des gesamten Gebäudes zu verhindern. Dies wird durch eine unterbrechungsfreie Stromversorgung sichergestellt, welche durch den direkten Anschluss an das saubere Netz des Standorts bereitgestellt werden kann. Solange die Stromversorgung gewährleistet ist, werden durch einen Umformer die Batterien des sauberen Netzes gespeist, die im Notfall die Energie bereitstellen können.

Da die Additive schwerer als Luft sind, wird, nach dem Handbuch Fabrikprojektierung [41], ein NUR-Raumluftabsaugsystem mit unterer Raumluft-Absaugung verwendet. Frischluft wird durch ein Rückschlagventil oben, weit von der Fort-Luftöffnung an der Einhausung aus der Halle mit Hallentemperatur angesaugt. Die Funktionalität des Systems ist gewährleistet, wenn die Strömungsgeschwindigkeit (Rohrgeschwindigkeit) im Saugbereich größer als die Ansauggeschwindigkeit ist.

Das Absaugsystem muss so projektiert werden, dass die Arbeitsplatzgrenzwerte außerhalb der Einhausung nicht überschritten werden. Die schon in Kapitel 2.3.1 vorgestellten, in Anhang I/2007 BGBl. II Nr. 243/2007 beschriebenen MAK oder TRK (Tagesmittelwert) Grenzwerte von 9000 mg/m³ für CO₂ und 5 mg/m³ für SO₂ (TRK), beziehungsweise 18000 mg/m³ für CO₂ (KZW, Kurzzeitwert) und 10 mg/m³ für SO₂ (TRK) dürfen in keinem Fall in dem für Personen zugänglichen Bereich überschritten werden. Dies ist in Phase 1 der Testanlage kein Problem, da hier reines CO₂ verwendet wird. Auch in der aktuellen Projektphase stellt ein plötzlicher Austritt der Gesamtmenge von reinem CO₂, siehe Kapitel 3.1.2, von 119 kg CO₂ (+43,4 kg SO₂) oder 149 kg CO₂ im reinen CO₂ Betrieb bei einer Hallengröße von 10.000 m³ von maximal 14.900 mg/m³ keinen groben Zwischenfall dar. Das toxische SO₂ darf in keinem Fall die Halle kontaminieren.

Für Atemwegsreizungen genügen schon geringe Dosen in Höhe von 5 – 10 ppm, da die Umsetzung zu schwefeliger Säure direkt an den Schleimhäuten erfolgt [42]: Der IDLH (Immediately Dangerous to Life and Health) Wert von 100 ppm wird als unmittelbar lebensbedrohlich angesehen.

Da noch keine Daten für die Leckage vorhanden sind, wird zur Überprüfung auf die Daten des vorherigen Projekts zurückgegriffen. Durch ein undichtes Handventil und eine undichte Pumpe mussten 25 kg an Arbeitsfluid nach zwei Wochen Verweilzeit in der Anlage nachgefüllt werden. Somit treten sekundlich 0,021 g/s aus; dies führt zu einem Verlust von 18 g SO₂ pro

Stunde. Gemeinsam mit Gebäude und Technik (GUT) wurde ein fünfmaliger Luftwechsel in der Einhausung festgelegt. Dieser soll die Konzentration innerhalb der Einhausung soweit absenken, dass im Betrieb der MAK Grenzwert außerhalb dieser nicht überschritten wird.

Da der Leckagestrom in Phase 1 relativ hoch war und Gefahrenpotential barg, wurden zusätzliche Maßnahmen für die Sicherstellung der Dichtigkeit der Anlage in Erwägung gezogen. Das fehlerhafte Handventil wurde durch ein dichtes ersetzt, die Flachdichtungen in den Flanschen wurden gleichmäßig angezogen, um Verspannungen und daraus resultierende Undichtigkeiten zu vermeiden. Die Pumpe wurde umgebaut und mit Gegendruck der Leckagestrom aus den Stoffbuchsdichtungen reduziert. Weiters erfolgte eine vollständige Druckprüfung mit Stickstoff auf vollem Auslegungsdruck, alle Verbindungen wurden auf Leckagen überprüft und dieses Verfahren regelmäßig wiederholt.

Im nächsten Kapitel 3.2.3 wird weiters die Möglichkeit behandelt, den Hauptemittenten mittels Pumpe zusätzlich abzusaugen und vorzufiltern.

Diese Maßnahmen reduzieren den Leckageverlust in der Anlage und erlauben die Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte im Betrieb, sowie im Stillstand. Da die Einhausung nicht explosionssicher ausgeführt wird, kann hier keine Aussage über das Verhalten im Störfall bei Riss eines der Druckgeräte getroffen werden.

3.2.3 Filterung des eingehausten Luftvolumens

Im vorhergehenden Kapitel 3.2.2 wurde die Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte behandelt. Diese gilt für den Arbeitsplatz, respektive die Menschen, die am Standort der TU Wien arbeiten sowie für alle anwesenden Personen. Durch Zugang zu den Räumlichkeiten sollten sie sich den Gefahren, die am Standort auftreten können, im speziellen der sCO₂ Anlage, bewusst sein.

Dieses Kapitel bezieht sich auf die allgemeine Öffentlichkeit, die geringe Kenntnisse hinsichtlich Gefährdung und Sicherheitsverfahren der Anlage besitzen. Der Schadstoff SO₂ wird zwar aus der Halle abgesaugt, jedoch gelangt er über den Saugzug und den Kamin in die Umgebung. Hierbei gilt es, keine Personen, die sich außerhalb der Anlage befinden, zu gefährden.

Zur Neutralisierung im Betrieb gibt es schon altbewährte Systeme, wie die Kalksteinwäsche oder diverse Trockenverfahren, wie das Sulfocarbon Verfahren (Cornel 1991) oder das Sulfacid Verfahren (Lurgi, 1968). Diese werden großtechnisch unter anderem in Kraftwerken angewendet, sind jedoch für die Größe, Massenströme und das Budget der Forschungseinrichtung nicht wirtschaftlich. Als Alternative bieten sich Aktivkohlefilter an.

Im Folgenden werden zwei Verfahren zur Reinigung der kontaminierten Abluft vorgestellt. Während die Aktivkohlefilter (Kapitel 3.2.3.1) für die gesamte Abluft die Emission der Anlage im Normalbetrieb und im Stillstand an die Umwelt verringert, kann die Filterung des Pumpenleckagestroms (Kapitel 3.2.3.2) unter Umständen zusätzlich die Arbeitsplatzgrenzwerte senken, jedoch nur den Anteil an der Gesamtemission der Pumpe.

3.2.3.1 Aktivkohlefilter für die gesamte Abluft

Neben dem Buch Activated Carbon Adsorption von Bansal [43] basiert dieses Kapitel auf der Beratung durch Dr. Pietrucha von der Firma Donau Carbon.

Aktivkohle wird aus kohlenstoffhaltigen Rohstoffen hergestellt. Daraus entsteht poröser, feinkörniger Kohlenstoff mit großer innerer Oberfläche. Bei der chemischen Aktivierung wird sie mit dehydratisierenden und oxidierend wirkenden Chemikalien behandelt. Durch ihre Adsorptionswirkung wird Aktivkohle für die Gas- und Luftreinigung sowie zum Aufbereiten von Wasser und der Adsorption der im Wasser gelösten organischen Verunreinigungen verwendet. Aktivkohle reagiert am besten mit unpolaren, organischen Stoffen.

Für den Auslegungsfall im Normalbetrieb von 1000 m³/h soll die Abluft vor dem Saugzug durch einen Filter gereinigt werden. CO₂ und SO₂ sind polar. Bei CO₂ gibt es keine Filterwirkung, bei SO₂ ist diese stark eingeschränkt. Da Schwefeldioxid ein sauer reagierendes Gas ist, muss die Aktivkohle mit Kaliumcarbonat imprägniert werden. Mit einer Imprägnierung von 10% reagiert SO₂ beinahe im Verhältnis 1:1 mit der Aktivkohle. Die

Auslegung des Filters erfolgt nach dem Volumenstrom über die Kontaktzeit des Schadstoffs mit der Aktivkohle. Bei Standardkohle beträgt die erforderliche Kontaktzeit 0,2 Sekunden. Die imprägnierte Aktivkohle reagiert langsamer mit dem Schadstoff als herkömmliche; die Kontaktzeit verlängert sich hier um den Faktor 10 zu Standardaktivkohle, die jedoch kaum Filterwirkung für SO₂ besitzt. Es wird mit einem Quadratmeter Querschnitt pro 1000 m³/h gerechnet, bei gegebenem Volumenstrom von 1200 m³/h ergibt dies einen Durchmesser einer runden Filterfläche von 0,62 m und einer Schichtdicke von 1 m, um eine Kontaktzeit von 2-3 Sekunden zu realisieren. Der Kohleverbrauch ist maßgeblich für die Kosten. Bei einer mittleren Dichte von 400 kg/m³ werden circa 500 kg Aktivkohle benötigt.

Für den Fall, dass durch ein Gebrechen der Saugzug mit maximaler Leistung von annähernd 3200 m³/h arbeitet, wäre der für den Normalbetrieb ausgelegte Filter zu klein, da die Kontaktzeit nicht mehr eingehalten werden kann. SO₂ tritt ungefiltert in die Atmosphäre aus.

Aktivkohle beginnt bei 350°C zu oxidieren, die Filterwirkung von Aktivkohle wird bis 100°C erreicht, die Effizienz der imprägnierten sinkt schon ab 50°C. Das Arbeitsfluid erreicht in weiten Teilen der Testanlage Temperaturen von über 50°C. Bei einem Gasaustritt bei heißem Arbeitsmittel ist mit stark verminderter, bis keiner Filterwirkung auszugehen.

3.2.3.2 Filterung des Pumpenleckagestromes

Bei der Pumpe wird durch die bauartbedingte Stoffbuchsdichtung der höchste Leckagestrom erwartet. Da die Leckagestellen bekannt sind, kann in deren unmittelbarer Nähe eine örtliche Absaugung installiert werden. Dieser im Vergleich mit der Absaugung der Einhausung kleine Volumsstrom kann über einen Aktivkohlefilter geleitet werden. Da schon für ein anderes Projekt ein Aktivkohlefilter verwendet wurde, steht noch ein Filterkasten zur Verfügung, der eingesetzt werden kann. Neben einem Gebläse und Rohrleitungen, müsste dieser neu mit Filterpatronen bestückt werden. Es werden acht Filterpatronen benötigt, die insgesamt um die 6 kg Schadstoff adsorbieren können. Die Kosten für dieses System sind gering. Außerdem bietet die Filterung des Pumpenleckagestromes die Möglichkeit direkt am Hauptemittenten kontaminierte Abluft zu reinigen und in weiterer Folge auch die Belastung am Arbeitsplatz zu senken. Alle anderen Emissionen werden jedoch kaum bis gar nicht reduziert.

3.2.4 Ausbreitungsrechnung

Für die Genehmigung von Anlagen, die ein Umweltrisiko darstellen, ist in der Regel für die Prognose der Ausbreitung von Schadstoffen eine Ausbreitungsrechnung durchzuführen.

Die Ausbreitungsmodellierung führt über die Anfangsgröße der Emission zur Endgröße Immission. Austretende Schadstoffe werden durch die Umgebung verdünnt (Diffusion) und durch den Wind transportiert (Advektion).

Der advective Transport ist auf die Bewegung einer Luftbeimengung mit der mittleren Strömung zurückzuführen. Diese mittlere Luftbeimengung wird von Strömungsschwankungen überlagert, die ihrerseits zu einer Aufweitung und damit Verdünnung der Schadstoffkonzentration führen. Diese Prozesse werden als Diffusion bezeichnet. Außerdem können chemische oder biochemische Umwandlung, radioaktiver Zerfall und Deposition auch zu einer Veränderung der Konzentration längs des Ausbreitungsweges führen [44]. Die Bewegung dichter Verunreinigungen als Luft wird von der Gravitation beeinflusst und kann sich in Bodennähe ansammeln, jedoch erfolgt die Bewegung maßgeblich mit der Umgebungsluftströmung [45].

Vorbelastung und die analysierte freigesetzte Schadstoffkonzentration werden addiert und mit Grenzwerten verglichen und ermöglichen so eine Aussage über die Gesundheits- und Umweltrelevanz und damit über die Genehmigungsfähigkeit eines Vorhabens.

In der VDI Richtlinie 3783 Blatt 1 [46] wird darauf hingewiesen, dass die Angaben zu Störfallauswirkung in Zahlenwerten ausgedrückt werden sollen, die durch Rechnungen und Abschätzungen und begründete Annahmen plausibel gemacht werden müssen.

3.2.4.1 Gaußmodelle

Das Gauß-Fahnenmodell ist das einfachste und auch älteste (1936 [47]) Modell zur Berechnung der Schadstoffausbreitung. Es beruht auf der Annahme, dass sich die Schadstoffe mit einer Gaußschen Normalverteilung ausbreiten. Damit ist es vielseitig anwendbar, für kontinuierliche und unstetige Emission.

In Gleichung (3-1) wird die Grundgleichung der Ausbreitungsrechnung nach VDI Richtlinie 3945 Blatt 1 [48] angeführt. Hier handelt es sich um das Gauß-Wolke oder Gauß-Puff-Modell. Es beschreibt die Verbreiterung einer punktförmigen Freisetzung um das Zentrum einer Schadstoffwolke (x_0, y_0, H) , mit H als Freisetzungshöhe. Wird die Bewegung des Zentrums der Wolke zugelassen, kann der Transport mit dem mittleren Windfeld einberechnet werden. Ein Puff mit der Schadstoffmenge Q_i zur Zeit $t = 0$ am Punkt $(0,0, H)$ wird mit einer konstanten Geschwindigkeit u entlang der x Achse bewegt und ergibt mit den Ausbreitungsparametern in den drei Koordinatenrichtungen $\sigma_{x,y,z}$ die Konzentrationsverteilung C_i zum Zeitpunkt t . Der Puff legt im Zeitintervall die Strecke $x' = ut$ zurück.

$$C_i(x, y, z) = \frac{Q_i}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \sigma_x(t) \sigma_y(t) \sigma_z(t)} \exp \left(-\frac{1}{2} \left[\left(\frac{x-ut}{\sigma_x(t)} \right)^2 + \left(\frac{y}{\sigma_y(t)} \right)^2 + \left(\frac{z-H}{\sigma_z(t)} \right)^2 \right] \right) \quad (3-1)$$

Die Gaußmodelle liefern für einfache Standardsituationen durchaus plausible und realitätsnahe Ergebnisse [44]. Für komplexere Fragestellungen, wie im bebauten Gebiet, gibt es eine Reihe von numerischen Modellen, die eine genauere Immissionsprognose zulassen.

3.2.4.2 Lagranges Partikelmodell

In der aktuellen Technischen Anleitung Luft (TA Luft) wird die Ausbreitungsmodellierung mit dem lagrangen Partikelmodell nach VDI Richtlinie 3945 Blatt 3 [49] durchgeführt. Die TA Luft [50] wurde von der Deutschen Bundesregierung aufgrund § 48 BImSchG erlassen, wird jedoch aufgrund keiner eigenen entsprechenden Verwaltungsvorschrift auch in Österreich als Interpretationshilfe verwendet. Kriterien der TA Luft sind auch bei nicht genehmigungspflichtigen Anlagen für die Bewertung schädlicher Umwelteinflüsse heranzuziehen. Die VDI Richtlinie 3783 [51] legt diese Methode ebenfalls für die Abschätzung von störfallbedingten Freisetzungen fest.

Im lagrangen Modell werden punktförmige Partikel, die den Schadstoff repräsentieren auf ihrem Weg durch die Atmosphäre verfolgt. Dabei wird zusätzlich die Wirkung von Turbulenzen mit einem statistischen Prozess modelliert. Der Vorteil der Methode besteht in dem einfachen Abgleich mit Windkanalmodellen von komplexen Gebäude und Hinderniskonfigurationen [52].

3.2.4.3 Schwergas Modell

Sind Schadgase dichter als Luft, werden Schwergasmodelle angewendet. Hier sind Ausbreitungsmodelle, die für leichte Gase entwickelt wurden, nicht anwendbar. Die Ausbreitungsmodellierung wird in der VDI Richtlinie 3783 Blatt 2 [53] dargestellt.

Schwergase besitzen eine hohe Eigendynamik. Die turbulente Vermischung mit der Umgebungsluft ist erschwert und durch die negativen Auftriebskräfte breiten sich Schwergaswolken in bodennahen Schichten aus.

3.3 Beschreibung der Modellierung

Um die Ausbreitung der Luftschadstoffe zu ermitteln, muss der in VDI Richtlinie 3783:1987 Blatt 1 [46] vorgeschlagene Weg eingehalten werden. Dieser verweist auf die Überprüfung der Anwendung des Schwergasmodells nach VDI Richtlinie 3783:1990 Blatt 2 [54]. Ein Gas ist im Sinne der Richtlinie schwer, wenn die beiden folgenden Forderungen gleichzeitig erfüllt werden.

- Der relative Dichteüberschuss bei Prozesstemperatur und Umgebungsdruck ist größer als 0,16.

$$(\rho_0 - \rho_a) / \rho_a > 0,16 \quad (3-2)$$

- Bei spontaner Freisetzung ist das Quellvolumen \dot{V} größer als 0,1 m³/s.

Die in Tabelle 4 ermittelten Werte überprüfen die Anwendung des Schwergasmodells. Dazu wurden die zuvor in Kapitel 3.1.2 gefundenen Stoffmengen verwendet.

Tabelle 4: Überprüfung Schwergasmodell nach [54]

	ρ_a	ρ_{CO_2}	ρ_{SO_2}	ρ_0 = 0,27 ρ_{SO_2} + 0,73 ρ_{CO_2}	$(\rho_0 - \rho_a) / \rho_a$ > 0,16	v	\dot{V}
	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	-	m ³ /kg	m ³ /s
25°C, 1013 hPa	1,2041	1,7845	2,629	2,02	0,678	0,495	0,45
650°C, 1013 hPa		0,575	0,8451	0,648	-0,298	1,534	1,39

Für den Fall, dass das Arbeitsmittel mit 25°C aus der Anlage austritt, ist das Schwergasmodell zu wählen, da beide Bedingungen erfüllt sind. Tritt das Gas bei Hochtemperatur aus, darf es nicht angewendet werden und eine Berechnungsvariante ist zu wählen.

Die VDI Richtlinie 3783:1987 Blatt 1 [46] gibt das Gaußsche Modell zur Berechnung störfallbedingter Freisetzungen vor. Im Entwurf der VDI Richtlinie 3783:2019 Blatt 1 [51] wird zur Berechnung das gleiche Lagrange Partikelmodell 3945 Blatt 3 [49] wie in der TA Luft empfohlen. Die Modellierung ist im Programm AUSTAL [55] für kontinuierliche Freisetzungen frei verfügbar enthalten, jedoch kann eine störfallbedingte kurze Freisetzungsdauer nicht dargestellt werden. Die Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik (ZAMG) verwendet ein professionelles Programm, LASAT (Lagrange Simulation von Aerosol-Transport, Ingenieurbüro Janicke) bei ihren Berechnungen, dass auch störfallbedingte Freisetzungen

handhaben kann. Da professionelle Programme sehr kostenintensiv sind, verweist die ZAMG darauf das Gaußsche Wolkenmodell im Rahmen des vorliegenden Projekts zu verwenden.

Im Fall der geringen Mengen an toxischer Substanz in der Anlage und der dadurch relativ begrenzten Ausbreitungsdistanzen ist eine Näherung mit dem Gaußschen Modell zu rechtfertigen. Auch der TÜV Austria verwendet bei ähnlichen Szenarien ein Gaußsches Modell. Diese Vorgehensweise stützt sich auf zahlreiche Studien [56 bis 59]. In einem Umfeld mit maximal dreistöckiger Bebauung ist das Gaußsche Modell ein probates Mittel [59]. In einem Vergleich von verschiedenen Methoden die Gasausbreitung zu berechnen [60], kommen Modelle der numerischen Strömungsmechanik (CFD) am nächsten an die im Experiment ermittelten Daten, jedoch können lagrange Modelle mit wesentlich weniger Rechenleistung vergleichbare Genauigkeiten erreichen. Jedoch ist die VDI Richtlinie 3783:1987 [46] der Standard und neben CFD Modellen das Modell der Wahl für die Schwergasausbreitung.

3.3.1.1 Schadstofffreisetzungszeitraum

Die nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich auf die im gelben Buch [34] beschriebenen Verfahren für die Ermittlung des Freisetzungszeitraums. Die treibende Kraft für den Austritt von Arbeitsmittel in einem Druckbehälter ist der Druckunterschied des Behälters und der Umgebung. Diese Druckdifferenz muss die Wandreibung in den Rohren und den Verbindungsstücken überwinden. Dabei sind der Rohrdurchmesser und die Rauigkeit neben der Fluidviskosität und der Durchflussgeschwindigkeit die entscheidenden Faktoren. Im Falle einer hohen Druckdifferenz kann die Strömung von kompressiblen Fluiden kritisch werden, also die Schallgeschwindigkeit erreichen. Der Aggregatzustand geht ebenfalls in die Betrachtung des Austrittszeitraums ein. Der Großteil des Volumens bei einer austretenden Zweiphasenströmung ist gasförmig, wobei der Großteil der Masse flüssig ist [34]. Eine Zweiphasenströmung charakterisiert das Verhalten von superkritischen CO₂ am besten. Bei kritischen Strömungen steigt die Beschleunigung bis am Austritt der Durchfluss gedrosselt wird. Die Chemikalie flasht an dem Punkt, an dem ihr Druck gleich dem Umgebungsdruck ist. Hier wird die Entropie des Fluids erhalten und gänzlich flüssig und gasförmig.

In Anbetracht der komplexen Vorgänge wurde auf eine Modellierung nach dem gelben Buch [34] verzichtet und eine Abschätzung der zeitlichen Emission nach Modellen basierend auf Heinrich [61], Schmiedt [62], Thorncroft [63] und Jia [64] durchgeführt. Diese wird mit MATLAB gelöst; der Programmcode ist in Anhang 8.2 zu finden. Dabei wird eine adiabate Expansion, die in Gleichung 3-3 dargestellt ist, iterativ gelöst.

$$\dot{m} = \varphi_M \varphi_R A \sqrt{2p_1 \rho_1} \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{1}{\kappa - 1}} \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa + 1}} \quad (3-3)$$

Bei diesem Ansatz werden zahlreiche Vereinfachungen angenommen. Der Faktor φ_M berücksichtigt die Düsengeometrie, während der Faktor φ_R die Rohrreibung berücksichtigt, welcher von Leitungslänge, Durchmesser und Rohrreibungszahl abhängig ist. Für die Berechnung wurde der Rohrreibungsfaktor, ausgehend von der Länge der Leitungen, der stark schwankenden, aber dennoch geringen Durchmesser und der zahlreichen Einbauten, auf 0,6 geschätzt. Der Ausströmquerschnitt A wurde mit 177 mm² angenommen. Dies entspricht einem kreisförmigen Querschnitt mit einem Durchmesser von 15 mm. Die Startmasse von 163 kg entstammt den Berechnungen aus Kapitel 3.1.2. Druck p_1 und Dichte ρ_1 werden für jede Iteration neu bestimmt. Der Isentropenexponent κ wird der Einfachheit als konstant mit 1,24 angenommen.

Die Berechnung ergibt für eine 80-prozentige Entleerung einen Zeitraum von 148-192 Sekunden, abhängig von der Ausgangstemperatur. In Abbildung 13 ist der Verlauf des Tankinhalts über den Freisetzungszeitraum abgebildet.

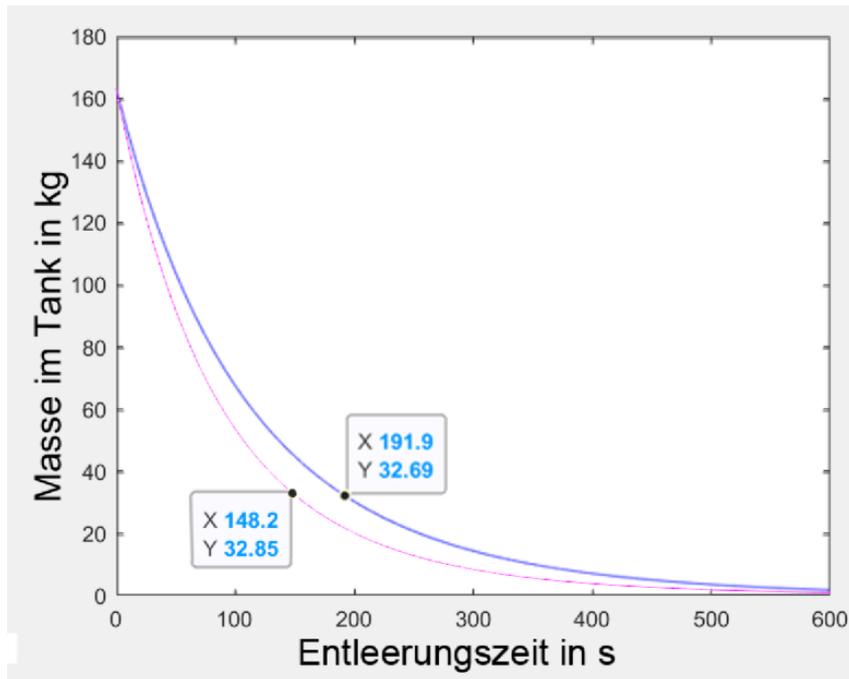


Abbildung 13: Freisetzungszeitraum: 300 K - blau, 500 K - magenta

Obwohl die Berechnung aufgrund ihrer Einfachheit nur eine grobe Näherung darstellt, wird ein Freisetzungszeitraum von 3 Minuten angenommen.

3.3.1.2 Meteorologische Einflussgrößen

Nach VDI Richtlinie 3783 Blatt 1 [51] ist für die Ausbreitungsrechnung die häufigste Wettersituation am Freisetzungsort anzusehen. Hier ist die Ausbreitungsklasse III/1 (indifferent/stabil) nach Manier [65] anzunehmen. Ein Vergleich mit Ausbreitungsklassen nach Pasquill [66] ist in Tabelle 5 zu finden.

In einer Höhe von 10 m ist eine Windgeschwindigkeit von 3 m/s, eine Bodenrauigkeit von 0,1 m und einer Verdrängungshöhe von 0.6 m anzusetzen. Die Umrechnung der Windgeschwindigkeit auf andere Bodenrauigkeiten ist nach VDI Richtlinie 3782 Blatt 6 [67] durchzuführen. Die mittlere Rauigkeitslänge bei Industrie- und Gewerbeflächen, sowie nicht durchgängig städtischer Prägung ist 1,00 m. Damit ergibt sich die anzuwendende Windgeschwindigkeit von 2,95 m/s.

Tabelle 5: Unterteilung verschiedener Ausbreitungsklassen nach Hanna [68]

	<i>Pasquill</i>	<i>Manier</i>
Sehr stabil	F	I
Stabil	E	II
Neutral bis leicht stabil	D	III/1
Neutral bis leicht labil	C	III/2
Labil	B	IV
Sehr labil	A	V

Windrichtungsverteilungen, die zu einer Immissionsprognose des Jahresmittel- (IW1) oder eines Perzentilwertes (IW2) herangezogen werden, sollten einen Zeitraum von mindestens einem Jahr umfassen, da ansonsten jahreszeitliche Schwankungen dominieren [44]. Die ZAMG stellt Wetterdaten im Jahrbuch [69] für die Weiterverarbeitung zur Verfügung. In Rücksprache mit der ZAMG werden für die Ausbreitungsrechnung die Windverhältnisse um 14 Uhr verwendet, da sie eher die Verhältnisse untertags repräsentieren. Am Standort Arsenal ist keine Wetterstation, die ZAMG verwendet dafür die Station Innere Stadt, da sie von der Verteilung nicht unähnlich ist, jedoch mit verstärktem West Anteil. In Abbildung 14 ist die Windrose für Wien Innere Stadt der Messreihe 1989-2018 dargestellt. Zu erkennen ist eine starke Westbetonung.

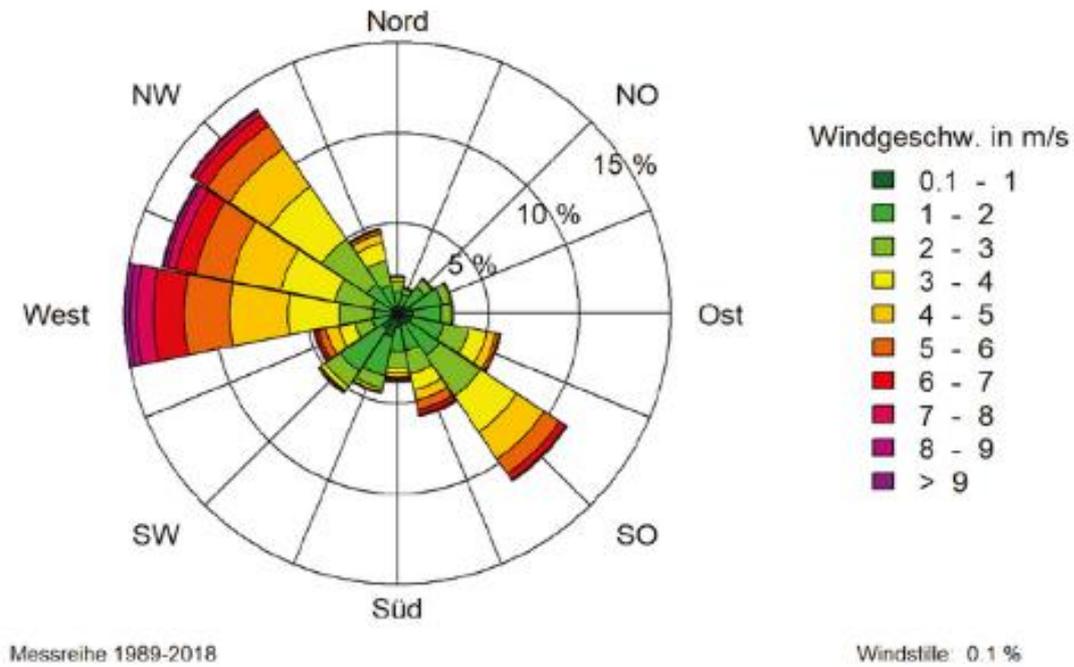


Abbildung 14: Windrose Wien Innere Stadt [70]

3.4 Beschreibung des zu simulierenden Zustandes

In der deutschen Störfallverordnung, BGBl. 2017 I ist für die Sicherheitsanalyse eine mittlere bis ungünstige Ausbreitungssituation zu betrachten.

Nachfolgend werden die zwei Beispielszenarien besprochen, bei denen nicht nur die Belegschaft des Betriebsstandortes direkt betroffen ist, sondern Auswirkungen auf Umwelt und Unbeteiligte zu erwarten sind. Dazu wird von einem vollständigen Austritt des Arbeitsfluids ausgegangen. Dies entspricht 80% der Gesamtmasse des Schadstoffs. Entsprechend der in Kapitel 3.1.2 errechneten Gesamtmenge von 43,4 kg SO₂, werden 34,7 kg freigesetzt.

Dadurch kann eine Aussage über das jeweilige Gefährdungspotential getroffen werden. Dies kann in weiterer Folge dazu dienen, Verbesserungsmaßnahmen durchzuführen.

3.4.1 Fall 1: Berstscheibe im Hochdruck-Hochtemperaturkreis birst

Eine Herausforderung der Forschungsanlage sind die hohen Temperaturen, die auf der Hochtemperaturseite erreicht werden können. Diese sind so hoch, dass keine zufriedenstellende Lösung mit Sicherheitsventilen gefunden wurde. Die verfügbare Alternative in Form einer Berstscheibe lässt im Falle einer Auslösung das gesamte Arbeitsfluid entweichen. Die Auslegung dieser erfolgt so, dass der gesamte Massenstrom in hinreichender Zeit entweichen kann, um ein Bersten der Druckgeräte zu verhindern. In diesem Fall wird die Zeit mittels des in Kapitel 0 vorgestellten Programms abgeschätzt, in der 80% des Arbeitsfluids durch ein Loch in Größe der Berstscheibe entweichen kann. Nach Austritt aus der Anlage wird das Arbeitsfluid über Flashleitungen über den Kamin ins Freie geleitet. Da die Masse der Stahlleitungen mit geschätzt 1100 kg sehr hoch und im Gegensatz zur Menge an Arbeitsfluid und auf Hallentemperatur von 20°C ist, kann davon ausgegangen werden, dass es trotz der hohen Anfangstemperatur abgekühlt austritt. Somit sind die in Kapitel 3.3 definierten Bedingungen für das Schwergasmodell erfüllt. Dieser Fall wird als der folgenreichste angesehen.

3.4.2 Fall 2: Rohrriss im Rauchgas/CO₂ Wärmetauscher

Im Prozesskreislauf der Testanlage wird das Arbeitsmittel im Rauchgaswärmetauscher E301 durch Rauchgas von einem Erdgasbrenners erhitzt. Dieser besteht aus einer großen Anzahl von dünnen Rohren, die vom Rauchgas mit Normaldruck umströmt werden und das hochverdichtete Arbeitsfluid enthalten. Ein Riss ist hier besonders kritisch, da das Arbeitsfluid austritt und die Pumpe gleichzeitig durch ihre Steuerung versucht, den Druck im Hochdruckbereich aufrechtzuerhalten. Erst wenn ein abnehmender Massenstrom erkannt wird, kann das Prozessleitsystem die Anlage abschalten. Selbst danach gibt es keine

Möglichkeit, den Verlust des Arbeitsfluids zu begrenzen, das über den Kamin in die Umgebung freigesetzt wird. Selbst bei einer Notabschaltung der Anlage ist auch bei Kühlung der Brennkammer noch genügend Restwärme im Wärmetauscher und in der Verrohrung gespeichert, um die Temperatur des Arbeitsfluids stark zu erhöhen. Somit kann es eine signifikante Auftriebskomponente erhalten, sodass sich Auftriebskräfte entwickeln, es höher in die Atmosphäre steigt und stärker diffundieren kann.

In diesem Fall ist davon auszugehen, dass ein sehr großer Teil des Arbeitsfluids entweicht, da hier nur ein Druckabfall in der Anlage erkennbar ist. Als Freisetzungszeitraum werden ebenfalls 3 Minuten angesetzt. Die Austrittstemperatur wird mit 650°C angenommen. Somit sind die in Kapitel 3.3 definierten Bedingungen für das Schwergasmodell nicht erfüllt und das Gauß-Wolken-Modell muss angewendet werden.

4 Ergebnis der Simulation mit ALOHA

Für die Auswertung der Ausbreitungsrechnung wird die Software ALOHA (Area Locations of Hazardous Atmospheres) aus dem Softwarepaket CAMEO der EPA (Environmental Protection Agency) verwendet. Dabei handelt es sich um ein Gefahrenmodellierungsprogramm, das Chemikalienaustritt und toxische Gaswolken simulieren kann.

Zur Gefährdungsanalyse wurden die zwei in Kapitel 3.4 aufgestellten Beispielszenarien simuliert. Zum Zweck der Ortsbesichtigung und Geländestruktur und der maßgeblichen Schutzgüter wird mit Abbildung 15 eine durch GoogleEarth generierte Ansicht mit Überlagerung des kritischen Falles 2 dargestellt. Die Gefährdungszone ähnelt einer Ellipse, deren Exzentrizität in Richtung der Windrichtung und Geschwindigkeit beeinflusst wird. Die Windrichtung korrespondiert mit der Windrichtungsverteilung von Wien West.

In Tabelle 6 werden die Längen der Hauptachsen der Gefährdungszonen für den Immediately Dangerous to Life and Health (IDLH) Wert (100 ppm) und den AEGL-3 Wert (30 ppm), siehe Kapitel 2.3.1 sowie die maximal erreichte Konzentration in 10 m Entfernung in Windrichtung und die Dauer der Konzentrationseinwirkung angegeben.

Tabelle 6: Ergebnis der Ausbreitungsrechnung

	<i>Fall 1</i>	<i>Fall 2</i>
	<i>Berstscheibe HD</i>	<i>Rohrriss RG/CO₂</i>
Berechnungsmodell	Schwergas	Gauß-Wolke
Freisetzungszeitraum	3 min	3 min
IDLH	198 m	44 m
AEGL-3	355 m	94 m
maximale Konzentration in 10 m Entfernung	323000 ppm	-
Dauer der Einwirkung der Maximalkonzentration in 10 m Entfernung	3 min	-
maximale Konzentration in 30 m Entfernung	2400 ppm	129 ppm
Dauer der Einwirkung der Maximalkonzentration in 30 m Entfernung	3 min	3 min

Das Nahfeldmodell der Gaußschen Wolke ist zu schwach, um aussagefähige Daten nahe des Freisetzungsorts zu generieren, die Werte liegen nahe 0.

Im Fall 1 deuten die hohen Schadstoffkonzentrationen in der Nähe des Freisetzungsorts auf die Bildung einer stationären Schwergaslache hin.

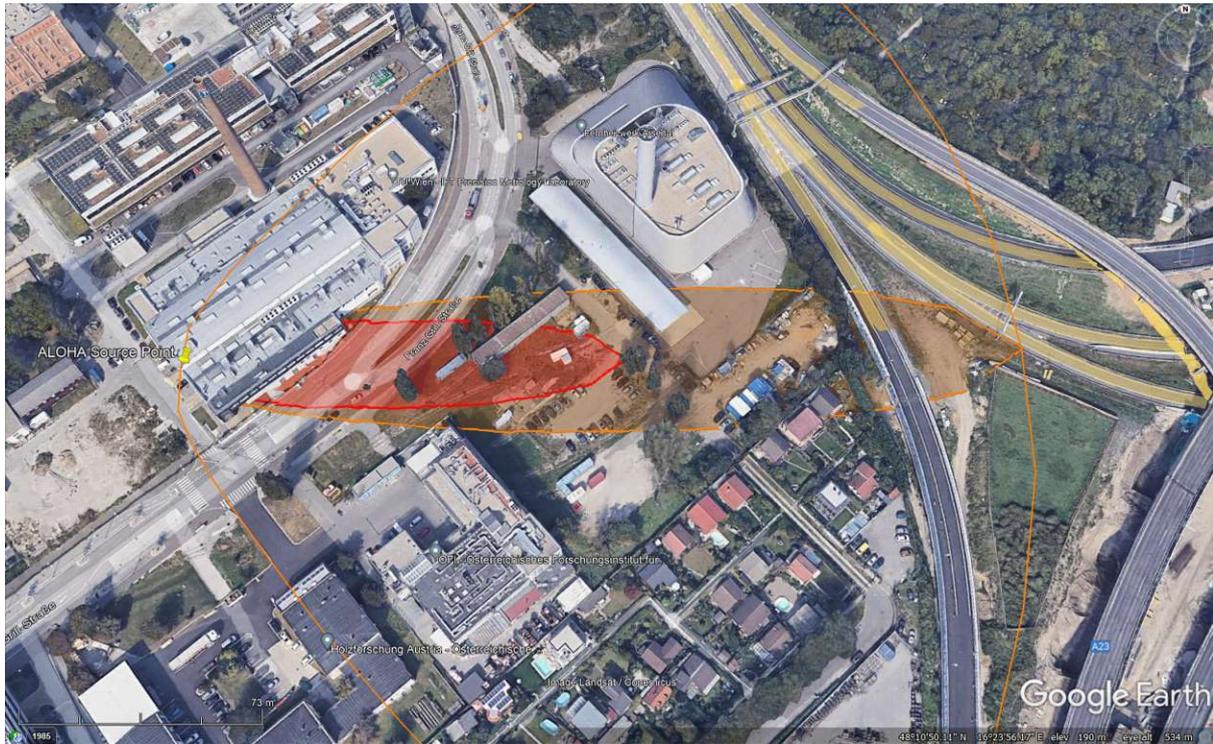


Abbildung 15: Schwergasmodell Fall 1, Windrichtung West, AEGL-3 - orange, IDHL - rot

4.1 Anmerkungen zum Gefährdungspotential

Die Ergebnisse der Ausbreitungsrechnung legen nahe, dass eine enorm hohe Schadstoffbelastung für eine kurze Zeit vorliegt. Jedoch sind die kürzest verfügbaren Grenzwerte für Schwefeldioxid nur für ein relativ langes Zeitintervall von 30 Minuten verfügbar. Es wird das in Kapitel 2.5.4 vorgestellte Verfahren zur Einschätzung der Toxizität nach dem grünen Buch [35] angewendet.

Der Zusammenhang von Konzentration C [mg/m³] und Aussetzungszeitraum t ist nicht linear, kann jedoch mit einem Probitmodell beschrieben werden; die Abhängigkeit wird mit den stoffspezifischen Faktoren n , a und b dargestellt. Die Anwendung des Probitmodells erfolgt nach Finney [71]. In Gleichung (4-1) ist die elementarste Form gegeben. Pr liest sich als Wahrscheinlichkeit, deren Quantität durch statistische Transformation von der Resonanzfunktion R nach Gleichung (4-2) stammt.

$$Pr = a + b \ln(C^n t) \quad (4-1)$$

$$R = \int_{-\infty}^{Pr-5} \exp\left(-\frac{1}{2}u^2\right) du \quad (4-2)$$

In der Praxis wird jedoch zwecks Vereinfachung mittels Tabelle 7 zwischen Probit und Prozentwerten umgerechnet. In Tabelle 8 finden sich die Probit Konstanten für Menschen.

Tabelle 7: Relation zwischen Prozentwerten und Probits nach Finney [71]

%	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	-	2.67	2.95	3.12	3.25	3.36	3.45	3.52	3.59	3.66
10	3.72	3.77	3.82	3.87	3.92	3.96	4.01	4.05	4.08	4.12
20	4.16	4.19	4.23	4.26	4.29	4.33	4.36	4.39	4.42	4.45
30	4.48	4.50	4.53	4.56	4.59	4.61	4.64	4.67	4.69	4.72
40	4.75	4.77	4.80	4.82	4.85	4.87	4.90	4.92	4.95	4.97
50	5.00	5.03	5.05	5.08	5.10	5.13	5.15	5.18	5.20	5.23
60	5.25	5.28	5.31	5.33	5.36	5.39	5.41	5.44	5.47	5.50
70	5.52	5.55	5.58	5.61	5.64	5.67	5.71	5.74	5.77	5.81
80	5.84	5.88	5.92	5.95	5.99	6.04	6.08	6.13	6.18	6.23
90	6.28	6.34	6.41	6.48	6.55	6.64	6.75	6.88	7.05	7.33
-	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
99	7.33	7.37	7.41	7.46	7.51	7.58	7.65	7.75	7.88	8.09

Tabelle 8: Letale Konzentration und Probit Konstanten für Menschen auf Basis extrapolierter LC₅₀ Werte [35]

	30 min LC ₅₀	n	b	a
	mg/m ³			
Schwefeldioxid	5784	2,4	1	-19,2

Für Schwefeldioxid ist ein letaler Konzentrationswert von 5784 mg/m³ bei 30 Minuten inhalativer Exposition bekannt. Da alle anderen Konstanten bekannt sind, kann in Gleichung (4-1) mit den Werten aus Kapitel 4 eingesetzt werden.

Tabelle 9: Überlebenswahrscheinlichkeiten nach den in der Ausbreitungsrechnung festgestellten Fällen

	Fall 1		Fall 2	
	10 m	30 m	10 m	30 m
Entfernung				
Belastung ppm	323000	2400	-	129
Belastung mg/m ³	845000	6300	-	337
Dauer min	3	3	-	3
Überlebenswahrscheinlichkeit in %	0	98,2	100	100

In Tabelle 9 sind die nach dem grünen Buch [35] bestimmten Überlebenswahrscheinlichkeiten angegeben. Hierbei handelt es sich nur um die Einschätzung der Letalität, da nach dem Verfahren keine Aussagen über Krankheitsfolgen getroffen werden können. Es ist sichtbar, dass Fall 1 kritisch ist.

4.2 Alternative Additive

Da in der Simulation mit ALOHA und der darauffolgenden Betrachtung ein signifikantes Gefährdungspotential für Schwefeldioxid als Additiv festgestellt werden konnte, wurden zwei infrage kommende Alternativen überprüft. Dabei handelt es sich um Zinn(IV)-chlorid (SnCl₄) und Hexafluorobenzol (C₆F₆). Diese Stoffe wurden vom Komitee des SCARABEUS-Projekt als aussichtsreiche Alternativkandidaten vorgeschlagen.

Während für bekanntere und in chemischen Prozessen bedeutendere Stoffe AEGL Störfallbeurteilungswerte von der NAC/AEGL Kommission, siehe Kapitel 2.3.1, in hoher Auflösung für Einwirkungszeiträume von 10 Minuten bis 8 Stunden zur Verfügung stehen, trifft dies nicht auf die ausgewählten Additive SnCl₄ und C₆F₆ zu. Hier muss auf das Protective Action Criteria (PAC) zurückgegriffen werden.

PAC-Grenzwerte gelten, ebenso wie die AEGL-Werte, für die Allgemeinbevölkerung und werden zur Planung und Reaktion bei unkontrollierten Freisetzungen von gefährlichen Chemikalien von der US Umweltbehörde EPA bereitgestellt. Dabei wird das Datenmaterial, vormals als Temporal Emergency Exposure Limit (TEEL) bezeichnet, aus AEGL und Emergency Response Planning Guideline Level (ERPG) Werten zusammengestellt. Dabei gibt es drei Richtwerte:

- PAC-1: für milde, vorübergehende Gesundheitseffekte
- PAC-2: für irreversible oder andere ernste Gesundheitsbeeinträchtigungen, die die Möglichkeit protektive Maßnahmen zu ergreifen beeinträchtigen können
- PAC-3: lebensbedrohliche Gesundheitsauswirkungen

Die Grenzwerte gelten für eine 60 Minuten andauernde Belastung. Für die Stoffe Schwefeldioxid, Zinn(IV)-chlorid und Hexafluorobenzol sind die PACs in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: PAC Werte für SO₂, C₆F₆ und SnCl₄ nach [72]

	<i>PAC-1</i>	<i>PAC-2</i>	<i>PAC-3</i>
SO ₂	0,2 ppm	0,75 ppm	30 ppm
C ₆ F ₆	6,6 ppm	73 ppm	440 ppm
SnCl ₄	13 mg/m ³	150 mg/m ³	880 mg/m ³

Zinn(IV)-chlorid ist eine farblose, an Luft rauchende Flüssigkeit mit stehendem Geruch [73]. In Mischungen wurde es als Kampfgas im ersten Weltkrieg unter dem Namen Palite verwendet [74]. Wie im Gefahrendiamant nach NFPA 704 in Abbildung 16 zu erkennen ist, kann SnCl₄ bei Inhalation schwere oder permanente Verletzungen hervorrufen, ist nicht brennbar und kann bei höheren Temperaturen, sowie Drücken instabil werden.

Hexafluorobenzol ist eine Flüssigkeit und stammt aus der Klasse der Fluorobenzene. Alle 6 Wasserstoffatome werden durch Fluoratome ersetzt. Die Zulieferer ThermofischerFisher (2018) und Sigma-Aldrich (2020) deklarieren es in ihren Sicherheitsdatenblättern [75, 76] als nicht gesundheitsgefährdend, jedoch als hochentzündlich. Synquest Laboratories (2017) hingegen klassifiziert es als hochtoxisch; selbst kurze Exposition kann temporäre oder bleibende Schädigung trotz medizinischer Versorgung verursachen [77], siehe Gefahrendiamant in Abbildung 16.

Diese Differenzen ergeben sich daraus, dass zu Hexafluorobenzol nur begrenzt Informationen vorliegen. Für Russland und Litauen sind 8-Stundengrenzwerte ähnlich den MAK-Werten von Schwefeldioxid, Kapitel 2.3.1, von 5 mg/m³ bekannt. In den USA sind je nach Fragestellung Kurzzeitgrenzwerte mit geringer oder keiner Beeinträchtigung von 6,6 ppm bis 3500 mg/m³ belegt [78].

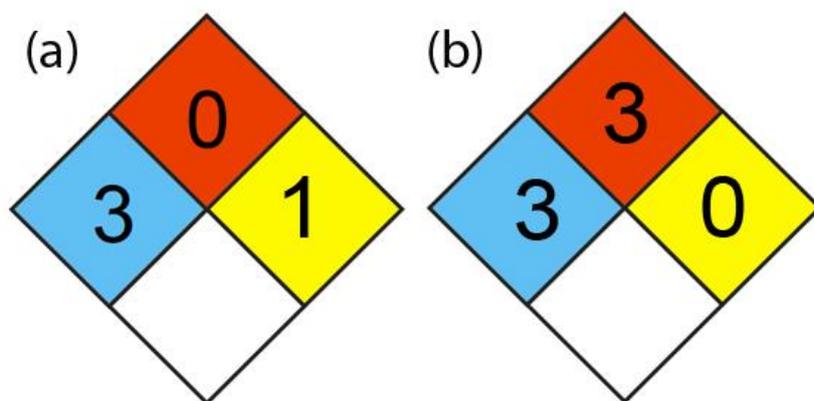


Abbildung 16: Gefahrendiamant nach NFPA 704 für (a) SnCl₄ und (b) C₆F₆ [77]

Um die Auswirkungen eines alternativen Additivs zu untersuchen, wurde die Simulation nach dem kritischen Fall 1 mit dem Schwergasmodell wiederholt. Um Vergleichbarkeit mit den in Kapitel 4 erzielten Werten zu erreichen wird die Auswertung für SO₂ ebenfalls mit den PAC-Werten wiederholt. Die dafür benötigten Massen sind in Tabelle 11 und auch Anhang 8.1 angegeben.

Tabelle 11: Erforderlicher Additivmolanteil, Additivmasse und Gesamtmasse (CO₂ +Additiv)

<i>Additiv</i>	<i>Additivmolanteil</i>	<i>Additivmasse</i>	<i>Gesamtmasse</i>
	mol%	kg	kg
SO ₂	24	43,4	162,5
C ₆ F ₆	8	50,4	187,5
SnCl ₄	7	61,6	200,2

Die Ergebnisse der Ausbreitungsrechnung mit den Additiven und den PAC-Werten als Referenzwert ergeben stark vergrößerte Gefährdungszonen, da hier ein 60 Minuten Grenzwert verwendet wurde. Sie sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Ausbreitungsrechnung mit PAC-Werten für SO₂, C₆F₆ und SnCl₄

	<i>Gefährdungszone</i>			<i>Maximale Konzentration</i>	
	PAC-1	PAC-2	PAC-3	10 m downwind	30 m downwind
	m	m	m	mg/m ³	mg/m ³
SO ₂	2300	1800	355	118000	4400
C ₆ F ₆	401	105	34	292100	4660
SnCl ₄	870	256	85	352000	5000

4.3 Maßnahmen zur Reduktion der Auswirkungen eines Störfalls

Wege zur Risikominimierung werden in der DIN 12100:2011 [38] beschrieben. Die Gefährdungslage wird durch die Minderung zumindest eines der beiden Elemente, die das Risiko bestimmen, reduziert.

- Schadensausmaß der betrachteten Gefährdung
- Eintrittswahrscheinlichkeit dieses Schadens

Das Drei-Stufen-Verfahren zur Risikominimierung besteht aus einer inhärent sicheren Konstruktion, technischen Schutzmaßnahmen und Benutzerinformation.

In diesem Kapitel werden Möglichkeiten präsentiert, die die Auswirkungen eines Störfalls vermindern können. Diese werden durch einen Vergleich mit dem Resultat aus Kapitel 3.2.4 auf ihre Effizienz überprüft.

4.3.1 Inhärent sichere Konstruktion

Da technische Schutzmaßnahmen umgangen werden können und die Wahrscheinlichkeit für die Wirksamkeit inhärenter Maßnahmen höher ist, sind diese der erste und wichtigste Schritt im Prozess der Risikominimierung.

Eine der ersten konstruktiven Maßnahmen, die bei der Konstruktion getroffen werden können, ist die Einhaltung einer sicheren Distanz zu öffentlichen zugänglichen Plätzen und Gebäuden, sowie anderem schützenswertem Gut. Da der Standort der Anlage jedoch vorgegeben ist, entfällt dieser Ansatz.

Die Emission kann begrenzt werden, indem die Menge an Gefahrstoff reduziert wird oder die Substanz durch eine weniger toxische ersetzt wird, siehe Kapitel 4.2.

Ein Überblick über die Abhängigkeit der Gefährdungszone von Freisetzungszeitraum und Menge ist in Tabelle 13 angegeben. Hier finden sich neben der maximal anzunehmenden austretenden Menge an Gefahrstoff (Gesamtmenge 80 %) auch Mengen, die durch ein verbessertes Layout, wie beispielsweise einer räumlichen Neuordnung des Luftkondensators, erreicht werden können. Ebenfalls sind die jeweiligen Mengen und ihre Gefährdungszone angegeben, die erreicht werden, wenn nur der Gefahrstoff aus einzelnen Komponenten, wie dem Heißgaswärmetauscher oder dem Luftkondensator, austreten würden.

Neben der Gefahrstoffmenge, die freigesetzt wird, entscheidet auch der Freisetzungszeitraum über die Größe der Gefährdungszone. Kann der Freisetzungszeitraum vergrößert werden, beispielsweise durch Vermeidung von Aufplatzen von Kesseln oder Tanks durch eine Leckvor-Bruch Auslegung sämtlicher Bauteile, oder durch Verwendung von möglichst kleinen Berstscheibendurchmessern, kann der Durchfluss, der maximal mit kritischer Geschwindigkeit ausströmen kann, begrenzt werden. Der Freisetzungszeitraum wird vergrößert. Dabei hat der Gefahrstoff mehr Zeit sich mit der Umgebung zu vermischen und seine Konzentration nimmt ab. Abbildung 17 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

Tabelle 13: Abhängigkeit der Gefährdungszone von Schwefeldioxid für Fall 1 von Freisetzungszeitraum und Menge

	Masse Additiv kg	Gefährdungszone			
		spontan	3 min	5 min	15 min
		m			
Gesamtmenge (80%)	35	255	198	152	106
Räumliche Neuordnung des ACC	30	248	185	142	98
	25	231	164	126	91
	20	204	144	106	81
Nur ACC	15	173	110	85	63
	10	134	82	64	47
Nur Heißgas- wärmetauscher	5	93	57	42	0

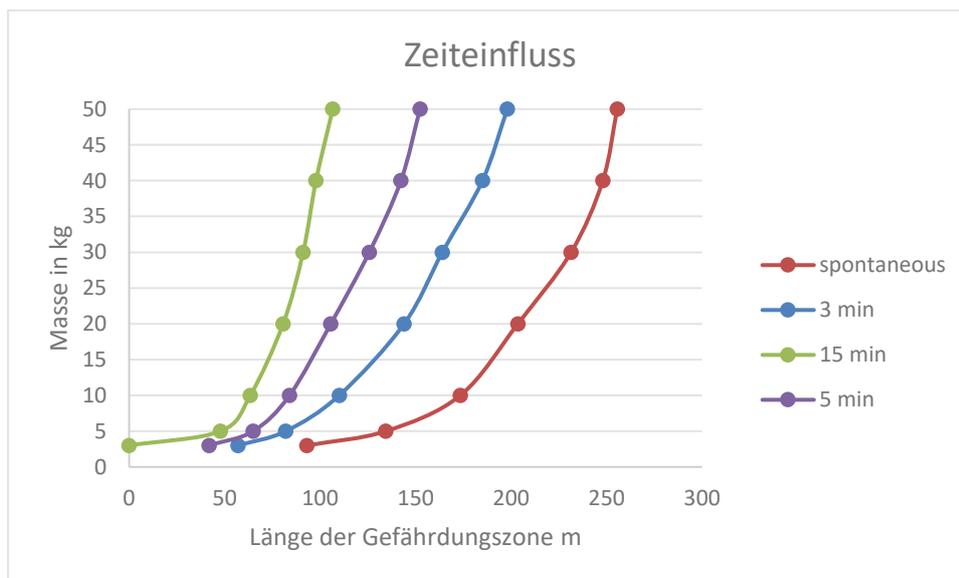


Abbildung 17: Zeiteinfluss auf die Länge der Gefährdungszone

4.3.1.1 Räumliche Neuordnung des Luftkondensators

Der Standort des Luftkondensators ist im vorliegenden Konzept auf dem Dach der Thermoölanlage vorgesehen. Diese ist ungefähr 40 Meter Luftlinie von der Thermoölanlage entfernt. Rohre können in einem Tunnel unter einer Straße und der Betriebswerkstatt verlegt werden, wobei ein Höhenunterschied von 15 Metern überwunden werden muss.

Zu den Vorteilen zählt, dass keine Restriktionen in der Masse des Luftkondensators eingehalten werden müssen. Jedoch muss durch eine Feuerschutzwand durchgebrochen werden.

Als Alternative könnte der ACC auf dem Dach der Halle angebracht werden. Daraus ergibt sich eine Reduktion der Rohrlänge um bis zu 50%. Jedoch muss dabei auf die Tragfähigkeit des Hallendachs Rücksicht genommen werden.

Durch eine Reduktion der Rohrlänge kann auch die Menge an Arbeitsfluid reduziert werden. Einsparungen können im Bereich von 5 kg Schwefeldioxid, beziehungsweise 18,7 kg Arbeitsfluid liegen. Dadurch reduziert sich die Gefährdungszone nach Tabelle 13 um 12%. In Abbildung 18 ist ein Grundriss mit den möglichen Positionen beigelegt.

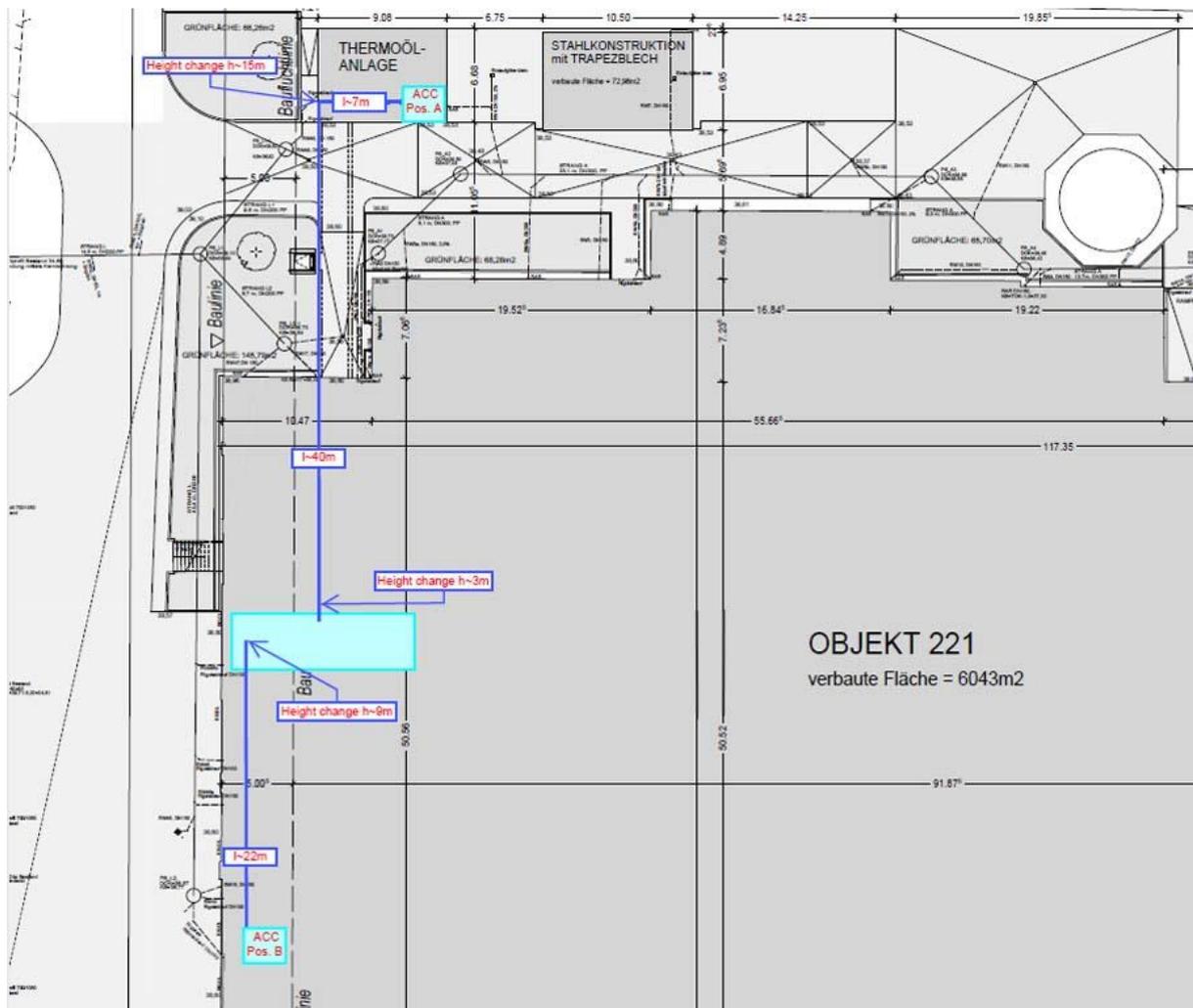


Abbildung 18: Grundriss des Objekts OA mit möglichen Positionen des ACC

4.3.2 Technische Schutzmaßnahmen

Technische Schutzmaßnahmen erhöhen die Sicherheit, wenn durch inhärente Konstruktion keine angemessene Risikominimierung erreicht werden kann.

Ein Beispiel dafür ist die Einhausung, eine feststehende trennende Schutzeinrichtung, um toxische Emissionen abzufangen. Die Einhausung kann unter Umständen so eingesetzt werden, dass die Mengen an Arbeitsfluid hier vorverdünnt werden, um die Freisetzung zu verzögern. In Tabelle 13 wird auf die Zeitabhängigkeit der Freisetzung eingegangen. Beispielsweise bewirkt eine Ausdehnung des Freisetzungszeitraums von 3 auf 5 Minuten eine Reduktion der Gefährdungszone um 23% für den Beispielfall.

Eine Pufferung durch die Einhausung verlangt einer weitreichenden Designänderung mit zahlreichen Umgestaltungen. Außerdem soll hierbei angemerkt werden, dass technische Schutzmaßnahmen nicht dieselbe Schutzwirkung aufweisen, wie die einer inhärent sicheren Konstruktion, da hier eine Ausfallwahrscheinlichkeit betrachtet werden muss.

4.3.2.1 Schnellschlussventile

Schnellschlussventile erlauben die schlagartige Unterbrechung von Rohrströmungen. Sie sind in pneumatischer und elektrischer Ausführung lieferbar und fail safe. Herstellerseitig werden Schließzeiten kleiner als eine Sekunde angegeben. Hersteller sind SAMSON, Kühme, Emerson oder Honeywell. Auch nach ausgiebiger Recherche wurden keine Schnellschlussventile mit Einsatztemperaturen von mehr als 220°C (SAMSON) gefunden, Einsatzdrücke wurden bis 255 bar angegeben (Honeywell).

Mithilfe von Schnellschlussventilen kann ein Ausdringen des gesamten Massenstroms bei einem Riss in einem Bauteil verhindert werden. Da der Luftkühler und der Rauchgas/CO₂ Wärmetauscher Prototypstatus besitzen und hier viele, teilweise dünne Rohre verbaut sind, besteht hier ein großes Risiko. Die Kunst besteht darin einen Verlust an Arbeitsfluid zu detektieren und schnellstmöglich den Bereich um den Wärmetauscher oder Luftkondensator abzusperren. Die Masse in den Bauteilen, die trotz der Schnellschlussventile austreten kann, ist in Tabelle 14 ersichtlich.

Tabelle 14: Masse an SO₂ und Arbeitsfluid in Rauchgas/CO₂ Wärmetauscher (E301) und Kondensator (E303)

	Additivmasse	Gesamtmasse	Gefährdungszone
	kg		
E301	5,6 kg	18,5 kg	74 m
E303	15 kg	50 kg	125 m

Die Gefährdungszone bleibt aufgrund der hohen Masse des in den Bauteilen befindlichen Arbeitsfluids groß.

Die Schnellschlussventile müssen auf dasselbe Sicherheits-Integritätslevel abgestimmt sein wie die anderen Bauteile der funktionalen Sicherheit. Dies birgt erhebliche Mehrkosten. Eine weitere Überprüfung der Anordnung der Sicherheitsventile ist notwendig, da es bei der Absicherung des Luftkondensators eine ungesicherte Stelle nach PED gibt.

5 Diskussion

Die sicherheitstechnische Planung einer Anlage besteht in erster Linie im Identifizieren von potentiellen Gefahrenquellen. Die in Kapitel 2.5 vorgestellte quantitative Risikoanalyse ist ein bewährtes Mittel. Weiters müssen die Wahrscheinlichkeiten und die möglichen Folgen eines Fehlers abgeschätzt werden.

Zu den technischen Schutzmaßnahmen einer Anlage zählen Filter, die gefährliche Abluft reinigen. Eine Filterung der gesamten Abluft über einen Aktivkohlefilter, wie in Kapitel 3.2.3.1 ist technisch möglich, jedoch aufgrund der hohen Kosten nicht sinnvoll, da die Abluft im Betrieb nur geringe Mengen toxische Substanzen enthält. Da eine behandelte Spezialaktivkohle für die Filterung von SO₂ eingesetzt werden muss, sinkt die Einsatztemperatur, die schon für Aktivkohle gering ist, auf maximal 50°C. Die Solltemperatur des im Betrieb befindlichen Arbeitsfluids überschreitet diese Temperatur in großen Teilen des Kreisprozesses und es kann nur eine geringe Reinigungswirkung erwartet werden. Bei spontanem Ausströmen des Arbeitsfluids kann die erforderliche Kontaktzeit nicht eingehalten werden.

Die in Kapitel 3.2.3.2 behandelte Möglichkeit der Filterung des Pumpenleckagestroms erscheint dann sinnvoll, wenn ein Hauptemittent ausgemacht werden kann. Hier wird die Konzentration an Schadstoff des eingehausten Luftvolumens und gleichzeitig die Schadstoffbelastung der Arbeitskräfte in der Halle reduziert. Nebenbei ist die Wahrscheinlichkeit für Leckageströme aus der Einhausung in die Halle verringert. Ein geeigneter Filterkasten ist bereits vorhanden; ein Gebläse sowie neue Filterpatronen werden benötigt.

Die möglichen Folgen einer Freisetzung werden mit einer Ausbreitungsrechnung abgeschätzt. Dabei wird der Weg durch die Legislative und Ingenieurpraxis gezeichnet und nach Beratung von anwendender Stelle ausgeführt. Es gilt für die jeweiligen Szenarien die geeigneten Modelle zu finden. Bei einer Freisetzung von abgekühlten Arbeitsfluid hat sich das Schwergasmodell nach VDI Richtlinie 3783:1990 Blatt 2 bewiesen und bei über den Rauchgaskamin abziehenden heißen Schwefeldioxid das Gaußwolkenmodell nach VDI Richtlinie 3783:1987 Blatt 1. Das Schwergasmodell, bei dem das ausströmende Schadgas hauptsächlich dem Gravitationseinfluss unterliegt, führt gegenüber dem vorwiegend vom Wind beeinflussten Modell zu schwerwiegenderen Folgen. Hier sinkt das Gas zu Boden, bevor es sich durch turbulente Strömungen mit der Umgebung vermischen kann und dadurch verdünnt wird. Die Gefährdungszone erreicht im ungünstigen Fall nach (AEGL-3) 355 Meter für die Allgemeinbevölkerung.

Nach einer Abschätzung des Gefährdungspotentials nach dem grünen Buch der TNO [35] verursacht der Austritt des kalten Schwefeldioxids das größte Schadensausmaß. In direkter Entfernung zum Austrittsort besteht Lebensgefahr.

Zu den Maßnahmen zur Reduktion der Auswirkung eines Störfalls zählen die inhärent sichere Konstruktion und technische Schutzmaßnahmen, wobei die inhärent sichere Konstruktion zu bevorzugen ist, da technische Schutzeinrichtungen eine zusätzliche Ausfallwahrscheinlichkeit aufweisen.

Eine räumlich nähere Anordnung des Luftkondensators kann die Gefährdungszone um 12% verringern. Schnellschlussventile erfordern ein Redesign der Anordnung von Sicherheitsventilen. Außerdem handelt es sich hier um sehr kapitalintensive Spezialanfertigungen.

Aufgrund des hohen Gefährdungspotentials wird der Wechsel auf ein weniger toxisches Additiv empfohlen. Unter anderem durch die Ergebnisse dieser Arbeit wird C₆F₆ als Arbeitsfluid in der Anlage in Betracht gezogen, da es das geringste Gefährdungspotential aufweist. Die 8mol% Zumischung erreicht eine PAC-3 Gefährdungszone von 34 Metern im Gegensatz zu der ursprünglichen Annahme Schwefeldioxid mit einer PAC-3 Gefährdungszone von 355 m.

6 Zusammenfassung

Eine Verlagerung der Stromerzeugung in Richtung der regenerativen Energie ist zumindest heute noch nicht vollkommen möglich. Nennenswerte Zubauten von Wasserkraftwerken sind zwar wünschenswert, aber nicht möglich. Da Windkraft und Solarenergie stark wetterabhängig sind, können konventionelle Kraftwerke nicht in dem Maß reduziert werden, wie die Zubauten regenerativer Technologien erfolgen. Außerdem müssen sich konventionelle Kraftwerke in einem ineffizienten Teillastbetrieb halten, um im Falle von starker Bewölkung, Windstille oder Sturm das Stromnetz zu stabilisieren.

Sonnenwärmekraftwerke können durch ihre günstige Speichertechnologie diese Wetter- und Tageszeitabhängigkeit überwinden. Werden CSPs mit einem superkritischen CO₂ Wärmekraftprozess gekoppelt, kann das die Effizienz steigern. Dadurch kann die Technologie gegenüber konventionelle Stromproduktion wirtschaftlich konkurrenzfähig agieren. Zu den Herausforderungen zählt die Anpassung des sCO₂ Prozesses an die Anforderungen im Bereich der Sonnenwärmekraftwerke und der hohen Umgebungstemperaturen, die in den günstigsten Lagen auftreten.

Die Versuchsanlage wird nach dem Stand der Technik konstruiert, gefertigt und vom TÜV abgenommen. Durch die gewissenhafte Arbeit und die Einhaltung aller Normen und Rechtsgrundlagen ist der fehlerfreie Betrieb der Anlage gewährleistet. Trotzdem kann es in Maschinen durch unterschiedliche Ursachen zu Schäden kommen. Unvorhergesehene Freisetzungen können in Druckbehältern bis zu einem plötzlichen Riss des Behältnisses auftreten.

Der Ansatz, das Arbeitsmittel aus einer Zumischung von Schwefeldioxid zum Kohlenstoffdioxid herzustellen, wurde sicherheitstechnisch untersucht. Durch eine Kapselung der Anlage können die Arbeitsplatzgrenzwerte eingehalten werden. Weiterführende Maßnahmen, wie eine Filterung des gesamten Abluftstroms oder eine Filterung des Pumpenleckagestroms, wurden geprüft.

Für die Störfallbeurteilung wurde eine großangelegte Literaturrecherche durchgeführt. Die Rechtslage in Österreich ist leicht überschaubar, neben der Seveso III Novelle zum Emissionsschutzgesetz für Kesselanlagen, BGBl. I Nr. 81/2015 wird auf EU-Recht oder deutsches Recht verwiesen. Einheitliche Störfallbeurteilungswerte kommen vor allem aus den Vereinigten Staaten. Hingegen gibt es in Österreich und der Europäischen Union vorbildlich geregelte Arbeitnehmerschutzmaßnahmen.

Die Durchführung der Ausbreitungsrechnung ist in diversen VDI Richtlinien, (siehe Kapitel 3.2.4) vorgegeben. Während CFD Modelle näher an den in Experimenten ermittelten Werte

kommen, sind die Modelle in der VDI Richtlinie 3783 Standard und können schnell zufriedenstellende Ergebnisse produzieren.

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnen Erkenntnisse bezüglich toxischer Substanzen und deren Auswirkung und Einfluss auf die Gesundheit können als Unterstützung der Vorgehensweise auch in zukünftigen Projekten angewendet werden.

7 Literaturangaben

- [1] IAE: Energy data, 2018. <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tables?country=WORLD&energy=Balances&year=2018>, abgerufen am: 16.07.21
- [2] Cook, J., Oreskes, N., Doran, P. T., Anderegg, W. R. L., Verheggen, B., Maibach, E. W., Carlton, J. S., Lewandowsky, S., Skuce, A. G., Green, S. A., Nuccitelli, D., Jacobs, P., Richardson, M., Winkler, B., Painting, R. u. Rice, K.: Consensus on consensus: a synthesis of consensus estimates on human-caused global warming. *Environmental Research Letters* 11 (2016) 4, S. 48002
- [3] IAE: PV generation, World, 1990-2025, 2021. <https://www.iea.org/articles/renewables-2020-data-explorer?mode=market®ion=World&product=PV>, abgerufen am: 16.07.21
- [4] Manzolini, G., Binotti, M., Bonalumi, D., Invernizzi, C. u. Iora, P.: CO₂ mixtures as innovative working fluid in power cycles applied to solar plants. Techno-economic assessment. *Solar Energy* 181 (2019), S. 530–544
- [5] Wright, S. u. Scammell, W.: Economics. In: *Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (SCO₂) Based Power Cycles*. Elsevier 2017, S. 127–145
- [6] Schmutz, W., Fehlmann, A., Finsterle, W., Kopp, G. u. Thuillier, G.: Total solar irradiance measurements with PREMOS/PICARD. *AIP Conference Proceedings*. AIP 2013, S. 624–627
- [7] Baehr, H. D. u. Kabelac, S.: *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen : mit zahlreichen Tabellen*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006
- [8] Musgrove, G. u. Wright, S.: Introduction and background. In: *Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (SCO₂) Based Power Cycles*. Elsevier 2017, S. 1–22
- [9] SOLARGIS: Direct Normal Irradiation, 2021. <https://solargis.com/maps-and-gis-data/download/world>, abgerufen am: 15.11.2021
- [10] Trieb, F., Schillings, C., Pregger, T., O'Sullivan, M. (Hrsg.): *Global potential of concentrating solar power*. SolarPACES 2009
- [11] Gauché, P., Rudman, J., Mabaso, M., Landman, W. A., Backström, T. W. von u. Brent, A. C.: System value and progress of CSP. *Solar Energy* 152 (2017), S. 106–139
- [12] Gauché, P.: *Spatial-temporal model to evaluate the system potential of concentrating solar powers in South Africa*, Stellenbosh University 2016
- [13] Burgaleta, J. I., Arias, S., Ramirez, D. (Hrsg.): *Gemasolar, the first tower thermosolar commercial plant with molten salt storage*. 2011

- [14] Cerro Dominator: Una Torre Imperturbable, 2021.
<https://cerrodominador.com/wp-content/uploads/2021/07/Libro-Una-Torre-Imperturbable.pdf>, abgerufen am: 21.07.21
- [15] C.S. Turchi, J. Stekli u. P.C. Bueno: 11 - Concentrating solar power. In: Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (SCO₂) Based Power Cycles. Elsevier 2017
- [16] Musgrove, G., Ridens, B. u. Brun, K.: Physical properties. In: Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (SCO₂) Based Power Cycles. Elsevier 2017, S. 23–40
- [17] Strauß, K.: Kraftwerkstechnik. Zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen. VDI-/Buch]. Berlin: Springer 2006
- [18] Dostal, Vaclav, Driscoll, M., J., Hejzlar, P.: A Supercritical Carbon Dioxide Cycle for Next Generation Nuclear Reactors, MIT Dissertation 2004
- [19] Conboy, T., Wright, S. (Hrsg.): Experimental Investigation of the S-CO₂ Condensing Cycle. 2011
- [20] Dostal, V., Hejzlar, P. u. Driscoll, M. J.: High-Performance Supercritical Carbon Dioxide Cycle for Next-Generation Nuclear Reactors. Nuclear Technology 154 (2006) 3, S. 265–282
- [21] Dostal, V., Hejzlar, P. u. Driscoll, M. J.: The Supercritical Carbon Dioxide Power Cycle: Comparison to Other Advanced Power Cycles. Nuclear Technology 154 (2006) 3, S. 283–301
- [22] Vesely, L., Dostal, V. u. Entler, S.: COMPARISON OF S-CO₂ POWER CYCLES FOR NUCLEAR ENERGY. Acta Polytechnica CTU Proceedings 4 (2016), S. 107
- [23] Garg, P., Srinivasan, K., Dutta, P. u. Kumar, P.: Comparison of CO₂ and Steam in Transcritical Rankine Cycles for Concentrated Solar Power. Energy Procedia 49 (2014), S. 1138–1146
- [24] Bonalumi, D., Lasala, S. u. Macchi, E.: CO₂-TiCl₄ working fluid for high-temperature heat source power cycles and solar application. Renewable Energy 147 (2020), S. 2842–2854
- [25] Privat, R. u. Jaubert, J.-N.: Classification of global fluid-phase equilibrium behaviors in binary systems. Chemical Engineering Research and Design 91 (2013) 10, S. 1807–1839
- [26] Liu, X., Xu, Z., Xie, Y. u. Yang, H.: CO₂-based mixture working fluids used for the dry-cooling supercritical Brayton cycle: Thermodynamic evaluation. Applied Thermal Engineering 162 (2019), S. 114226
- [27] Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. 23. Wiley 2001
- [28] NFPA 704, 2007 Edition, Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response, NFPA, Technical Committee, Robinson,

- G., Michaels, R. A., Britton, L. G., Edwards, L., Gowland, R., Keefer, R., Kirsch, R. A., Krawetz, A. A., F. Owen Kubias, Land, R. J., Lewis, K. D., Peterson, D. F., Satterfield, W. J., Wechsler, D. B., Wainless, I. u. Spencer, A. B., 2006
- [29] Environmental Protection Agency: Sulfur Dioxide Results - AEGL Program, 2021. <https://www.epa.gov/aegl/sulfur-dioxide-results-aegl-program>, abgerufen am: 10.11.2021
- [30] Allison, T. C., Moore, J., Pelton, R., Wilkes, J. u. Ertas, B.: Turbomachinery. In: Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (SCO₂) Based Power Cycles. Elsevier 2017, S. 147–215
- [31] Musgrove, G., Sullivan, S., Shiferaw, D., Fourspring, P. u. Chordia, L.: Heat exchangers. In: Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (SCO₂) Based Power Cycles. Elsevier 2017, S. 217–244
- [32] Bundesministerium für Umwelt, NATurschutz und Reaktorsicherheitministerium (Hrsg.): Vollzugshilfe zur Störfall-Verordnung. 2004
- [33] European Commission: Risk Assessment and Mapping Guidelines for Disaster Management. Commission Staff Working Paper. 2010
- [34] TNO: Yellow Book: Methods for the calculation of Physical Effects. 2005
- [35] TNO: Green Book: Methods for the determination of possible damage // Methoden voor het bepalen van mogelijke schade. Aan mensen en goederen door het vrijkomen van gevaarlijke stoffen. Commissie Preventie van Rampen door Gevaarlijke Stoffen. CPR, Bd. 16. Voorburg 1989
- [36] Demkes, H.: Purple Book: Guidelines for quantitative risk assessment. NRG 2005
- [37] J.C.H. Schüller: Red Book: Methods for determining and process probabilities. NRG 1997
- [38] DIN EN ISO 12100:2011. *Sicherheit von Maschinen - Allgemeine Gestaltungsleitsätze - Risikobeurteilung und Risikominderung*
- [39] ViennaGIS: Stadtplan Arsenal, 2021. <https://www.wien.gv.at/stadtplan/>, abgerufen am: 10.11.2021
- [40] DIN EN 13501-2:2016. *Klassifizierung von Bauprodukten und Bauarten zu ihrem Brandverhalten. Teil2: Klassifizierung mit Ergebnissen aus den Feuerwiderstandsprüfungen*
- [41] Helbing, K. W.: Handbuch Fabrikprojektierung. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2010
- [42] Greim, H.: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Mak - Werte Begründungen (VCH) *. Somerset: Wiley VCH 2005
- [43] Bansal, R. C. u. Goyal, M.: Activated carbon adsorption. Boca Raton: Taylor & Francis 2005

- [44] Zenger A.: Atmosphärische Ausbreitungsmodellierung. Grundlagen und Praxis. Springer Berlin Heidelberg 1998
- [45] National Oceanic and Atmospheric Administration, Office of Response and Restoration: ALOHA® (Areal Locations Of Hazardous Atmospheres) 5.4.4: Technical Documentation. NOAA 2013
- [46] VDI Richtlinie 3783:1987. *Ausbreitung von störfallbedingten Freisetzungen - Sicherheitsanalyse, Blatt 1*
- [47] Bosanquet, C. H. u. Pearson, J. L.: The spread of smoke and gases from chimneys. Transactions of the Faraday Society 32 (1936), S. 1249
- [48] 3945:1996. *Atmosphärische Ausbreitungsmodelle: Gauß-Wolke-Modell, Blatt 1*
- [49] VDI Richtlinie 3945:2020. *Atmosphärische Ausbreitungsmodelle: Partikelmodell, Blatt 3*
- [50] 2002. *Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft. Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz*
- [51] VDI Richtlinie 3783:2019. *Ausbreitung von störungsbedingten Freisetzungen, Blatt 1*. https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Luft/taluft.pdf
- [52] Schlünzen u. K. H.: Mesoscale Modelling in Complex Terrain - An Overview on the German Nonhydrostatic Models, 67, No. 3. 1994
- [53] VDI Richtlinie 3783. *Ausbreitung von störfallbedingten Freisetzungen schwerer Gase - Sicherheitsanalyse, Blatt 2*
- [54] VDI Richtlinie 3783:1990. *Ausbreitung von störfallbedingten Freisetzungen schwerer Gase - Sicherheitsanalyse, Blatt 2*
- [55] Umweltbundesamt: AUSTAL, 2021.
<https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/regelungen-strategien/ausbreitungsmodelle-fuer-anlagenbezogene/uebersicht>, abgerufen am: 03.09.2021
- [56] Baumann-Stantzer, K.: Endbericht RetoMod. Referenzszenarien für Verkehrsunfälle mit Freisetzung toxischer Gase. FFG Projektnummer 813 787 (2009)
- [57] Baumann-Stantzer, K. u. et al. (Hrsg.): Evaluation of Local-Scale Models for Accidental Releases in Built Environments - Results of the "Michelstadt Exercise" in COSR Action ES1006. 2014
- [58] Cozzani, V. (Hrsg.): CISAP6. CISAP6, 6th International Conference on Safety & Environment in Process & Power Industry : 13-16 April 2014, Bologna, Italy. Chemical engineering transactions, volume 36 (2014). Milano: AIDIC Associazione Italiana di Ingegneria Chimica 2014
- [59] Petrov, A., Valente, J., Baumann-Stantzer, K., Batcharova, E.: Applicability of Gaussian dispersion models for accidental releases in urban environment-

- results of the "Michelstadt" test case in COST Action ES1006. Bulgarian Journal of Meteorology and Hydrology (2018)
- [60] Habib A., Schalau B., Schmidt D.: Comparing different methods for calculating the gas dispersion. Chemical Engineering Transactions 31 (2013), S. 145–150
- [61] Heinrich, H.-J.: Beitrag zur Kenntnis des zeitlichen und örtlichen Druckverlaufs bei der plötzlichen Entlastung unter Druck stehender Behälter und Behälterkombinationen
- [62] Schmidt, E.: Ausströmen von Gasen aus Behältern hohen Innendruckes. Chemie-Ing.-Techn. (1965) 11
- [63] Thorncroft, G., Scott Patton, J., and Gordon, R.: Modeling Compressible Air Flow In A Charging Or Discharging Vessel And Assessment Of Polytopic Exponent. American Society for Engineering Education (2007)
- [64] Jia, L. X., Wang, L.: Equations for gas releasing process from pressurized vessels in ODH evaluation. Cryogenic Engineering Conference (2001)
- [65] Manier, G.: Vergleich zwischen Ausbreitungsklassen und Temperaturgradienten. Meteorol. Rundschau 28 (1975), S. 6–11
- [66] Pasquill, F.: The Estimation of the Dispersion of Windborne Material. Meteorological Magazine (1961) 90, S. 33–49
- [67] VDI Richtlinie 3782. *Atmosphärische Ausbreitungsmodelle: Bestimmung der Ausbreitungsklassen nach Klug/Manier Blatt 6*
- [68] Handbook on atmospheric diffusion, Hanna, S. R., Briggs, G. A. u. Hosker, R. P., JR., 1982
- [69] ZAMG: Jahrbuch.
<https://www.zamg.ac.at/cms/de/klima/klimauebersichten/jahrbuch>, abgerufen am: 16.08.2021
- [70] ZAMG: Stadtklimaanalyse. Wien Innere Stadt, Wien.gv.at.
<https://www.zamg.ac.at/cms/de/klima/klimauebersichten/jahrbuch>, abgerufen am: 14.08.2021
- [71] Finney, D. J.: Probit analysis. A statistical treatment of the sigmoid response curve. Cambridge: Cambridge University Press 2009
- [72] Environmental Protection Agency: Table 3: Protective Action Criteria (PAC) Rev. 29 based on applicable 60-minute AEGLs, ERPGs, or TEELs. Revision 29 Table 3, 2021. https://edms.energy.gov/pac/Docs/Revision_29_Table3.pdf, abgerufen am: 13.10.2021
- [73] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Unfallversicherung: Zinn(IV)-chlorid. GESTIS STOFFDATENBANK, 2021. <https://gestis.dguv.de/data?name=003590>, abgerufen am: 13.10.2021

- [74] Patočka, J. u. Kuča, K.: IRRITANT COMPOUNDS: MILITARY RESPIRATORY IRRITANTS. PART I. LACRIMATORS. Military Medical Science Letters 84 (2015) 3, S. 128–139
- [75] ThermoFischer Scientific: C6F6 Safety Data Sheet, 2021.
<https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AC120545000&productDescription=HEXAFLUOROBENZENE%2C+99%25+500ML&vendorId=VN00032119&countryCode=US&language=en>, abgerufen am: 13.10.2021
- [76] Sigma-Aldrich: Sicherheitsdatenblatt: Hexafluorobenzene. In: Lewis, R. J. (Hrsg.): Hawley's Condensed Chemical Dictionary. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc 2007
- [77] Synquest Laboratories: Safety Data Sheet: Hexafluorobenzene, 2017.
<http://synquestlabs.com/msds/1600/1600-2-01.pdf>, abgerufen am: 13.10.2021
- [78] Weis, N, Hutter-Sumowski, C. V., Meyer, A., Neuweger, B.: Qualitätssicherung der Bestimmung der Luftwechselrate in Innenräumen – ein Methodenvergleich. Umweltbundesamt GmbH 2019

8 Anhang

8.1 Massenabschätzung

Die Dichte des Arbeitsmittels wird über eine Abschätzung der Temperatur- und Druckzuständen den einzelnen Segmenten zugewiesen. Hierbei war eine erneute Überprüfung der Werte der Fluideigenschaften in den für die Berechnung verwendeten Programmen notwendig, da für superkritische Fluide unter Umständen keine Gleichungen hinterlegt sind. Dieses Problem tritt bei der Verwendung von EEs auf, nicht jedoch bei MathCAD und CoolProp.

Der Luftkondensator wurde mithilfe eines Konstruktionszeichnungsentwurfs der Hersteller und deren Spezifikationen geschätzt. Bei dem Rauchgas/CO₂ Wärmetauscher gestaltet sich die Abschätzung komplizierter, da Stand der Auslegung nur ein grober Entwurf mit der Masse des Wärmetauschers, als auch den Rohrdurchmessern, zwecks Wärmeübergangsauslegung bekannt war. Hier wurde über die Dichte von Stahl und der sich einstellenden Rohrlänge das Volumen ermittelt. Einen großen Anteil am Volumen weist die Verbindungsstrecke zwischen der Testanlage und dem externen Luftkondensator. Als vernünftig zu betrachtende Rohrlänge pro Richtung werden 45 m angenommen, wobei im besten Fall das Fluid im Rücklauf vollständig kondensiert ist und somit eine hohe Dichte aufweist. Andere Bauteile, wie der Kühler E-100, der Subcooler E203, der Tank und weiterer Rohrverbindungen sind schon aus vorherigen Betrachtungen bekannt.

Es wurde ein Gesamtvolumen von 400 l errechnet; im Vergleich dazu beträgt das Volumen in der vorherigen Ausbaustufe noch 110 l. Bei Verwendung von reinem CO₂ in der Anlage wird mit einer Arbeitsfluidmasse von 149 kg gerechnet. Die Konzentrationen für die Zumischungen sind in mol% angegeben. Annehmend die Molanzahl in der Anlage bleibt annähernd dieselbe, können im Fall von einer 24 mol% Zumischung von SO₂ 76 mol% CO₂ in der Anlage verbleiben, somit 119 kg CO₂. Da das SO₂ eine höhere Molmasse aufweist, erhöht sich die Gesamtmasse des Arbeitsfluids in der Anlage auf 162,6 kg, hiervon sind 43,4 kg reines SO₂. Für die alternative Zumischung von 8 mol% C₆F₆ ergibt sich, durch die abermals höhere Molmasse von C₆F₆, eine Gesamtmasse von 187,5 kg, aufgeteilt in 137 kg CO₂ und 50,4 kg C₆F₆.

Berechnung Rohrvolumen und Massenabschätzung

Import Daten aus Report Hot Gas

$$T_{\text{ACC.IN}} := 445 \quad \text{in K} \qquad P_{\text{ACC}} := 6600000 \quad \text{in Pa}$$

$$T_{\text{ACC.OUT}} := 298 \quad \text{in K} \quad T_{\text{ACC.OUT1}} := 299 \quad \text{in K}$$

$$T_{\text{E100}} := T_{\text{ACC.OUT}} \quad T_{\text{E203.OUT}} := 283 \quad \text{in K}$$

$$T_{\text{Brenner.IN}} := 604 \quad \text{in K} \qquad P_{\text{Pumpe}} := 21500000 \quad \text{in Pa}$$

$$T_{\text{Brenner.OUT}} := 923 \quad \text{in K}$$

$$T_{\text{E300.HIN}} := 894 \quad \text{in K}$$

ACC According to SCARABEUS-1stPM-WP4.ppt

$$n_{\text{tubes1}} := 58 \qquad n_{\text{tubes2}} := 34$$

$$l_{\text{tubes}} := 2.2\text{m}$$

$$d_{\text{tubes}} := 21.44\text{mm}$$

$$\rho_{\text{CO2.ACC.IN}} := \text{PropsSI}("D", "T", T_{\text{ACC.IN}}, "P", P_{\text{ACC}}, "CO2") \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 85.005 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{\text{CO2.ACC.OUT1}} := \text{PropsSI}("D", "T", T_{\text{ACC.OUT1}}, "P", P_{\text{ACC}}, "CO2") \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 700.63 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{\text{CO2.ACC.OUT}} := \text{PropsSI}("D", "T", T_{\text{ACC.OUT}}, "P", P_{\text{ACC}}, "CO2") \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 725.539 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$V_{\text{ACC1}} := n_{\text{tubes1}} \cdot l_{\text{tubes}} \cdot \pi \cdot \frac{d_{\text{tubes}}^2}{4} = 46.067\text{L} \qquad V_{\text{ACC2}} := n_{\text{tubes2}} \cdot l_{\text{tubes}} \cdot \pi \cdot \frac{d_{\text{tubes}}^2}{4} = 27.005\text{L}$$

$$V_{\text{ACC}} := V_{\text{ACC1}} + V_{\text{ACC2}} = 73.072\text{L}$$

$$m_{\text{ACC}} := (\rho_{\text{CO2.ACC.OUT}} + \rho_{\text{CO2.ACC.OUT1}}) \cdot \frac{V_{\text{ACC2}}}{2} + (\rho_{\text{CO2.ACC.IN}} + \rho_{\text{CO2.ACC.OUT1}}) \cdot \frac{V_{\text{ACC1}}}{2}$$

$$m_{\text{ACC}} = 37.353\text{kg}$$

Rohr zu ACC DN50

Rohr von ACC DN40

$$l_{\text{RohrACC}} := 45\text{m}$$

$$d_{\text{DN50}} := 51.3\text{mm}$$

$$d_{\text{DN40}} := 40.2\text{mm}$$

$$V_{\text{Rohr.ZUACC}} := l_{\text{RohrACC}} \cdot \pi \cdot \frac{d_{\text{DN50}}^2}{4} \quad V_{\text{Rohr.VONACC}} := l_{\text{RohrACC}} \cdot \pi \cdot \frac{d_{\text{DN40}}^2}{4}$$

$$V_{\text{Rohr.ZUACC}} = 93.012 \text{ L}$$

$$V_{\text{Rohr.VONACC}} = 57.116 \text{ L}$$

$$m_{\text{RohrACC}} := V_{\text{Rohr.ZUACC}} \cdot \rho_{\text{CO2.ACC.IN}} + V_{\text{Rohr.VONACC}} \cdot \rho_{\text{CO2.ACC.OUT}}$$

$$m_{\text{RohrACC}} = 49.346 \text{ kg}$$

Kondensator 01-E100

$$V_{\text{E100}} := 6 \text{ l}$$

$$\rho_{\text{CO2.E100}} := \text{PropsSI}("D", "T", T_{\text{E100}}, "P", p_{\text{ACC}}, "CO2") \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 725.539 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$m_{\text{E100}} := \rho_{\text{CO2.E100}} \cdot V_{\text{E100}}$$

$$m_{\text{E100}} = 4.353 \text{ kg}$$

Subcooler 01-E203

$$V_{\text{E203}} := 10 \text{ l}$$

$$\rho_{\text{CO2.E203.OUT}} := \text{PropsSI}("D", "T", T_{\text{E203.OUT}}, "P", p_{\text{ACC}}, "CO2") \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 889.84 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$m_{\text{E203}} := (\rho_{\text{CO2.E100}} + \rho_{\text{CO2.E203.OUT}}) \cdot \frac{V_{\text{E203}}}{2} = 8.077 \text{ kg}$$

Gasbrenner anhand der Masse

$$d_{\text{Brenner.A}} := 17.2 \text{ mm} \quad s := 1 \text{ mm} \quad d_{\text{Brenner.I}} := d_{\text{Brenner.A}} - 2 \cdot s$$

$$\rho_{\text{Steel}} := 7870 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad m_{\text{Steel10}} := 98 \text{ kg} \quad m_{\text{Steel20}} := 98 \text{ kg}$$

$$l_{\text{Brenner}} := \frac{4(m_{\text{Steel10}} + m_{\text{Steel20}})}{\rho_{\text{Steel}} \cdot \pi \cdot (d_{\text{Brenner.A}}^2 - d_{\text{Brenner.I}}^2)} \quad l_{\text{Brenner}} = 489.346 \text{ m}$$

$$\rho_{\text{CO2.Brenner.IN}} := \text{PropsSI}("D", "T", T_{\text{Brenner.IN}}, "P", p_{\text{Pumpe}}, "CO2") \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 192.16 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{\text{CO2.Brenner.OUT}} := \text{PropsSI}("D", "T", T_{\text{Brenner.OUT}}, "P", p_{\text{Pumpe}}, "CO2") \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 117.912 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$V_{\text{Brenner}} := l_{\text{Brenner}} \cdot \pi \cdot \frac{d_{\text{Brenner.I}}^2}{4} \quad V_{\text{Brenner}} = 88.796 \text{ L}$$

$$m_{\text{Brenner}} := (\rho_{\text{CO2.Brenner.IN}} + \rho_{\text{CO2.Brenner.OUT}}) \cdot \frac{V_{\text{Brenner}}}{2} \quad m_{\text{Brenner}} = 13.767 \text{ kg}$$

E300 estimated

$$V_{E300} := 31$$

$$\rho_{CO_2.E300.CIN} := \text{PropsSI}("D", "T", T_{E100}, "P", P_{Pumpe}, "CO_2") \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 924.234 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$m_{E300} := (\rho_{CO_2.E300.CIN} + \rho_{CO_2.ACC.IN}) \cdot \frac{V_{E300}}{2} \quad m_{E300} = 1.514 \text{ kg}$$

$$d_{DN25} := 25.6 \text{ mm} \quad l_{DN25} := 5 \text{ m} \quad V_{DN25} := \pi \cdot l_{DN25} \cdot \frac{d_{DN25}^2}{4} = 2.574 \text{ L}$$

$$m_{DN25} := V_{DN25} \cdot \rho_{CO_2.E203.OUT} \quad m_{DN25} = 2.29 \text{ kg}$$

$$l_{DN40} := 10 \text{ m} \quad V_{DN40} := \pi \cdot l_{DN40} \cdot \frac{d_{DN40}^2}{4} = 12.692 \text{ L}$$

$$V_{RohrGes} := V_{DN25} + V_{DN40} = 15.266 \text{ L}$$

$$m_{DN40} := V_{DN25} \cdot \rho_{CO_2.E300.CIN} \quad m_{DN40} = 2.379 \text{ kg}$$

$$V_{Tank} := 551 \quad m_{Tank} := \frac{3}{4} V_{Tank} \cdot \rho_{CO_2.E100} \quad m_{Tank} = 29.928 \text{ kg}$$

$$m_{Ges} := m_{ACC} + m_{RohrACC} + m_{E100} + m_{E203} + m_{Brenner} + m_{E300} + m_{DN25} + m_{DN40} + m_{Tank}$$

$$m_{Ges} = 149.006 \text{ kg}$$

$$V_{Ges} := V_{ACC} + V_{Rohr.ZUACC} + V_{Rohr.VONACC} + V_{E203} + V_{E100} + V_{Brenner} + V_{E300} + V_{Tank}$$

$$V_{Ges} = 401.261 \text{ L}$$

Blend and amount of additive

$$\begin{pmatrix} \text{C6F6_008} \\ \text{SnCl4_007} \\ \text{C4F6_039} \\ \text{C6F6_025} \\ \text{SO2_024} \\ \text{SO2_025} \\ \text{SO2_02} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \end{pmatrix}$$

$$X_1 := \begin{pmatrix} 0.08 \frac{\text{mol}}{\text{mol}} \\ 0.07 \frac{\text{mol}}{\text{mol}} \\ 0.39 \frac{\text{mol}}{\text{mol}} \\ 0.25 \frac{\text{mol}}{\text{mol}} \\ 0.2 \\ 0.24 \\ 0.3 \end{pmatrix} \quad \text{mole fraction of additive}$$

$$M_{\text{CO}_2} := \text{PropsSI}("M", "T", 300, "P", 0, "CO_2") \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = 0.044 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

$$n_{\text{CO}_2} := \frac{m_{\text{Ges}}}{M_{\text{CO}_2}} = 3.386 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$X_{1\text{CO}_2} := \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} - X_1 = \begin{pmatrix} 0.92 \\ 0.93 \\ 0.61 \\ 0.75 \\ 0.8 \\ 0.76 \\ 0.7 \end{pmatrix} \quad \text{mole fraction of CO}_2$$

$$m_{\text{CO}_2} := m_{\text{Ges}} \cdot X_{1\text{CO}_2} = \begin{pmatrix} 137.086 \\ 138.576 \\ 90.894 \\ 111.755 \\ 119.205 \\ 113.245 \\ 104.304 \end{pmatrix} \text{ kg}$$

$$M_a := \begin{bmatrix} 0.186 \\ 0.26 \\ 0.238 \\ 0.186 \\ (\text{PropsSI}("M", "T", 300, "P", 0, "SO_2")) \\ (\text{PropsSI}("M", "T", 300, "P", 0, "SO_2")) \\ (\text{PropsSI}("M", "T", 300, "P", 0, "SO_2")) \end{bmatrix} \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = \begin{pmatrix} 0.186 \\ 0.26 \\ 0.238 \\ 0.186 \\ 0.064 \\ 0.064 \\ 0.064 \end{pmatrix} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

$$m_{\text{additive}} := n_{\text{CO}_2} \cdot (X_1 \cdot M_a) = \begin{pmatrix} 50.38 \\ 61.621 \\ 314.266 \\ 157.438 \\ 43.381 \\ 52.057 \\ 65.071 \end{pmatrix} \text{ kg} \quad \begin{pmatrix} \text{C6F6_008} \\ \text{SnCl4_007} \\ \text{C4F6_039} \\ \text{C6F6_025} \\ \text{SO2_024} \\ \text{SO2_025} \\ \text{SO2_02} \end{pmatrix}$$

$$m_{\text{total}} := m_{\text{CO}_2} + m_{\text{additive}} = \begin{pmatrix} 187.466 \\ 200.197 \\ 405.16 \\ 269.192 \\ 162.586 \\ 165.302 \\ 169.376 \end{pmatrix} \text{ kg} \quad \begin{pmatrix} \text{C6F6_008} \\ \text{SnCl4_007} \\ \text{C4F6_039} \\ \text{C6F6_025} \\ \text{SO2_024} \\ \text{SO2_025} \\ \text{SO2_02} \end{pmatrix}$$

8.2 Schadstofffreisetzungszeitraum

Implementierung in MATLAB:

```
clear all;

%Angabe, Konstanten
%pstart=24000000; % in Pa
%Masse im Tank
m1=163;

%Umgebungsdruck
pU=100000;
kappa=1.24;
R=189; % Gaskonstante
rho1=90;
%Starttemperatur
T1=500; % in K
%Gamma=kappa*(2/(1+kappa))^((kappa+1)/(2*(kappa-1)));
DN=0.015; % Durchmesser kleinster Querschnitt in m
A=pi*DN^2/4;
V=1.8; % Volumen Behaelter in m3

%initial Calculations

range =0:0.01:600;
time= zeros(size(range));
pressure = zeros(size(range));
for k=1:length(range)
    t = range(k);
    time(k)=t;
    %disp(t);
    rho2=m1/V;
    p1=R*T1*rho2;
    %BigPI=pU/p1;
    T1=T1*(rho2/rho1)^(kappa-1);
```

```
m_dot=0.6*0.97*A*(2*p1*rho2)^(1/2)*0.484;  
Temp(k)=m_dot;  
delta_m=m_dot*0.01;  
m1=m1-delta_m;  
masse(k)=m1;  
rho1=rho2;
```

```
end
```

```
plot(time,masse,'b');
```

8.3 Darstellung Gefährdungszonen

8.3.1 Schwefeldioxid

Schwefeldioxid	43,4 kg
Grenzwert PAC-1	0,52 mg/m ³
Grenzwert PAC-2	2 mg/m ³
Grenzwert PAC-3	30 mg/m ³
Gefährdungszone PAC-1	2300 m
Gefährdungszone PAC-2	1800 m
Gefährdungszone PAC-3	355 m
Maximale Konzentration 10 downwind	118000 mg/m ³
Maximale Konzentration 30 downwind	4400 mg/m ³

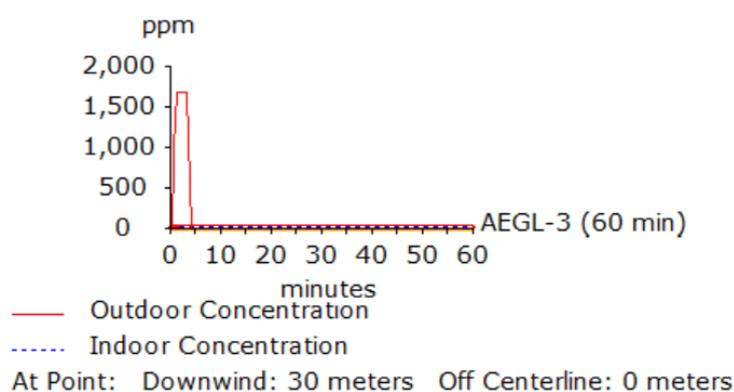


Abbildung 19: Zeitlicher Verlauf der Schwefeldioxidbelastung 30 Meter in Windrichtung

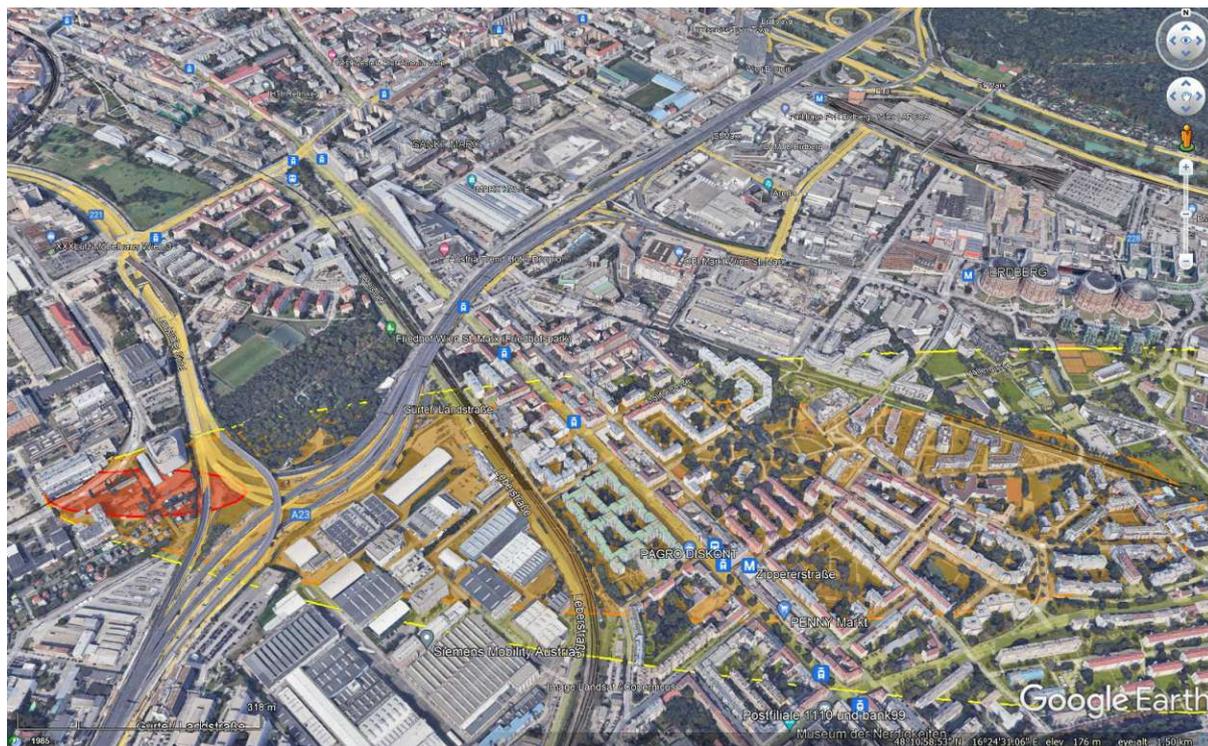


Abbildung 20: Gefährdungszone Schwefeldioxid mit Schwergasmodell: PAC-1 – gelb, PAC-2 – orange, PAC-3 – rot

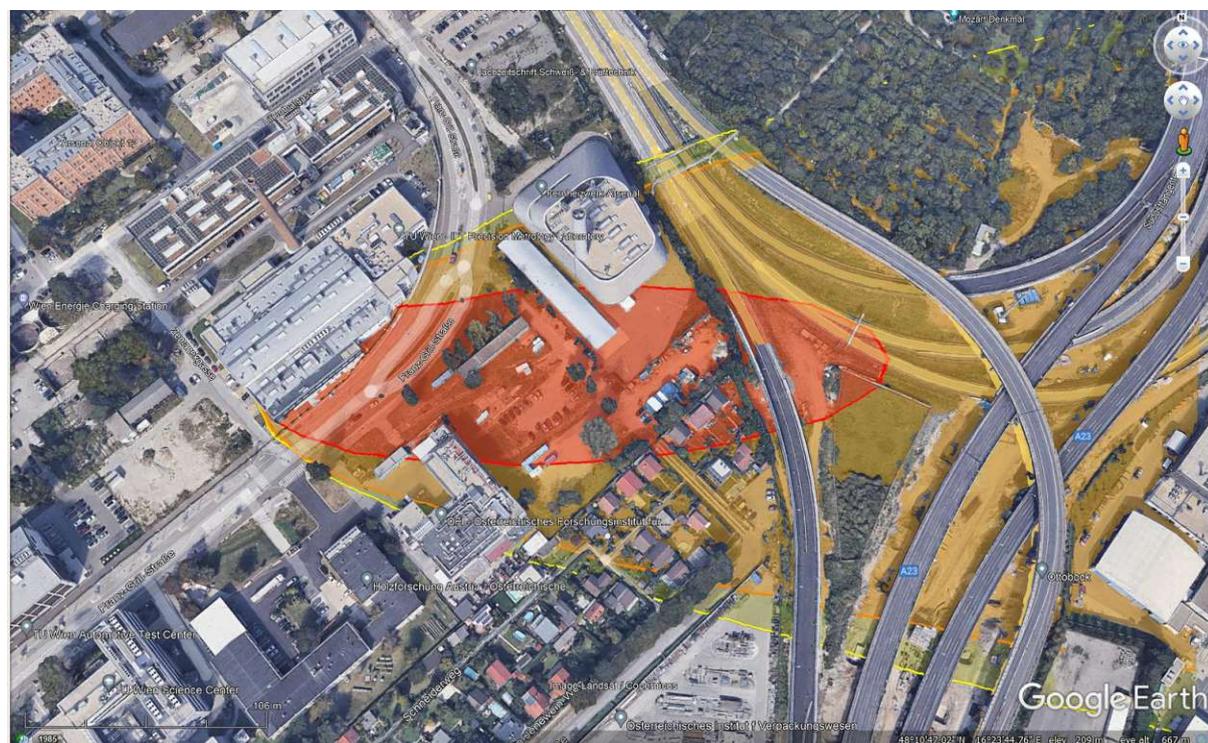


Abbildung 21: Gefährdungszone Schwefeldioxid mit Schwergasmodell Vergrößerung: PAC-1 – gelb, PAC-2 – orange, PAC-3 – rot

8.3.2 Hexafluorobenzol

Hexafluorobenzol	50,4 kg
Grenzwert PAC-1	6,6 ppm
Grenzwert PAC-2	73 ppm
Grenzwert PAC-3	440 ppm
Gefährdungszone PAC-1	401 m
Gefährdungszone PAC-2	105 m
Gefährdungszone PAC-3	34 m
Maximale Konzentration 10 downwind	35200 ppm
Maximale Konzentration 30 downwind	562 ppm

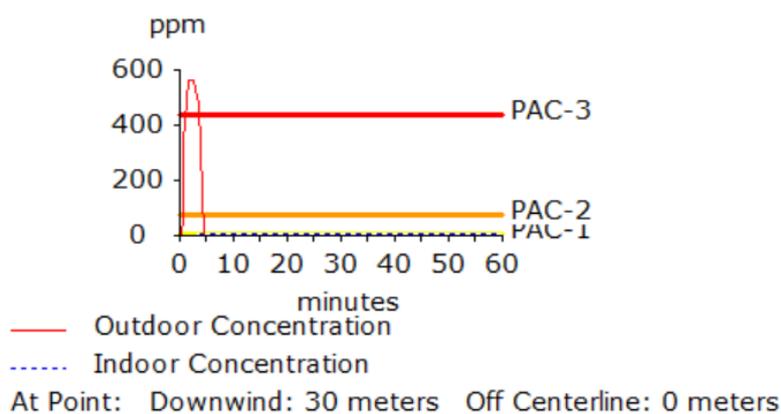


Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Hexafluorobenzolbelastung 30 Meter in Windrichtung



Abbildung 23: Gefährdungszone Hexafluorobenzol mit Schwergasmodell: PAC-1 – gelb, PAC-2 – orange, PAC-3 – rot

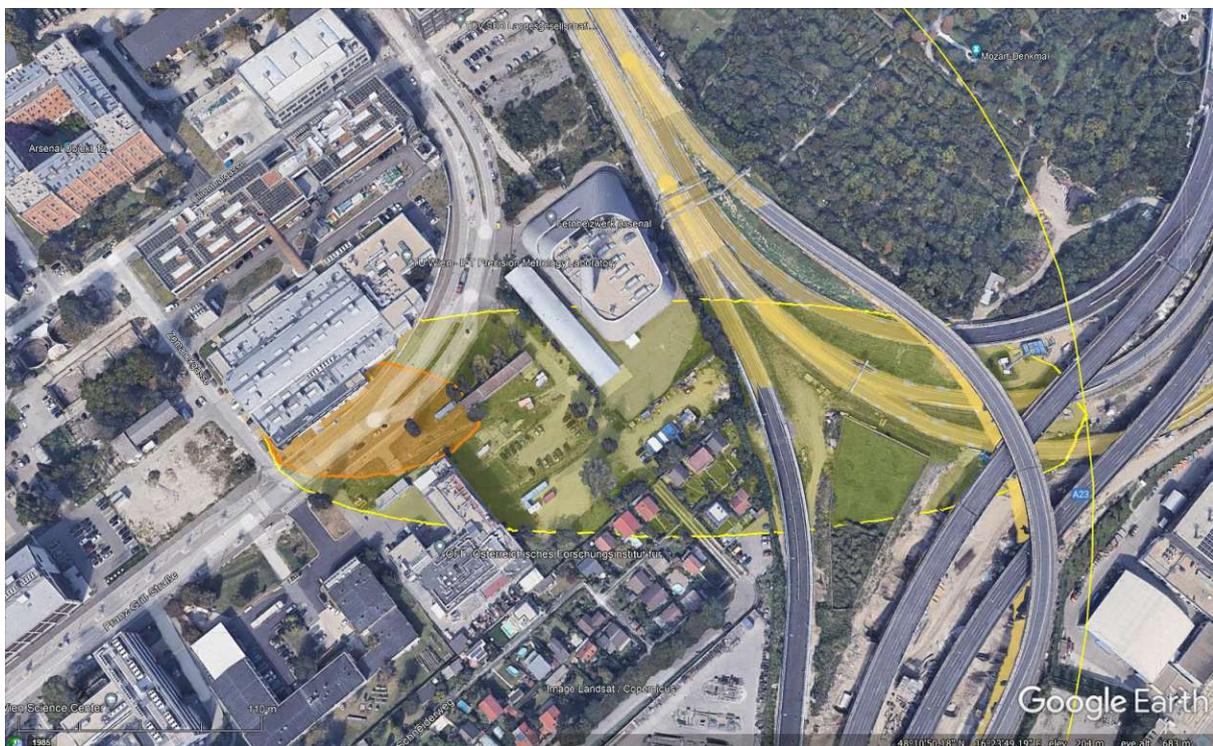


Abbildung 24: Gefährdungszone Hexafluorobenzol mit Schwergasmodell Vergrößerung: PAC-1 – gelb, PAC-2 – orange, PAC-3 – rot

8.3.3 Zinn(IV)-chlorid

Hexafluorobenzol	61,6 kg
Grenzwert PAC-1	13 mg/m ³
Grenzwert PAC-2	150 mg/m ³
Grenzwert PAC-3	880 mg/m ³
Gefährdungszone PAC-1	870 m
Gefährdungszone PAC-2	256 m
Gefährdungszone PAC-3	85 m
Maximale Konzentration 10 downwind	352000 mg/m ³
Maximale Konzentration 30 downwind	5000 mg/m ³

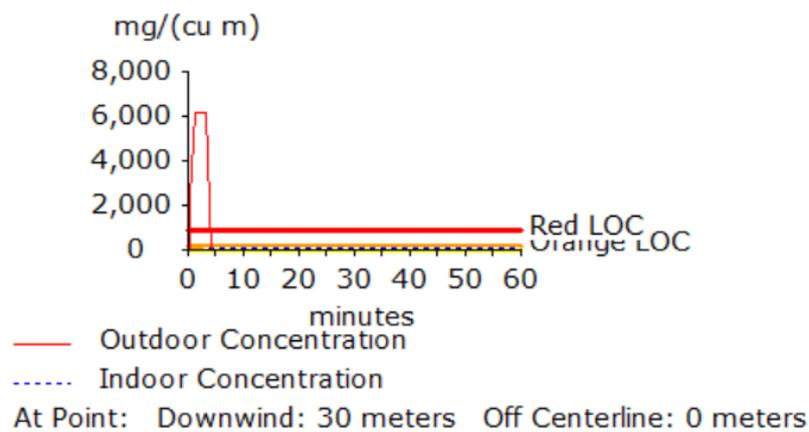


Abbildung 25: Zeitlicher Verlauf der Zinn(IV)-Chloridbelastung 30 Meter in Windrichtung

