



Schlussbericht zum Verbundprojekt

WIR!-CAMPFIRE – CF 10_5

Teilvorhaben TP 5.3 Konzipierung von Versuchsaufbauten zur Ermittlung physikalisch-chemischer Parameter als Basis für Simulationen

(FKZ: 03WIR2312C)

Gefördert vom



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Projektträger: Projektträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH

Projektlaufzeit:

01.09. 2022 – 31.08. 2023 (12M)

Zuwendungsempfänger und Autor des Schlussberichtes:

Institut für Sicherheitstechnik / Schiffssicherheit e.V.
Friedrich Barnewitz- Str. 4c
18119 Rostock Warnemünde
www.schiffssicherheit.de

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

1 Inhalt

1	Ziele, Voraussetzungen und Herangehensweise.....	3
1.1	Hintergrund und Aufgabenstellung.....	3
1.2	Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit.....	4
2	Eingehende Darstellung der Projektarbeiten und -ergebnisse	5
2.1	Der Begriff der Explosion.....	5
2.1	Untere und obere Explosionsgrenze von Ammoniak.....	6
2.2	Mindestzündenergie	7
2.3	Mindestzündtemperatur	9
2.4	Flammpunkt	9
2.5	Grenzspaltweite	14
2.6	Brandverhalten von Ammoniak und Ableitung von Sicherheitskonzepten	15
3	Zusammenfassung und Ausblick	20
4	Verwertung der Ergebnisse	21
5	Veröffentlichungen.....	21
6	Literatur.....	22

1 Ziele, Voraussetzungen und Herangehensweise

1.1 Hintergrund und Aufgabenstellung

Ammoniak rückt als potenzieller alternativer Brennstoff immer mehr in den Fokus, insbesondere in der maritimen Branche. Er kann vollständig aus regenerativer Energie und den gut zugänglichen Rohstoffen Stickstoff und Wasserstoff gewonnen werden. Während andere alternative Kraftstoffe wie z. B. Methanol oder LNG bei der Verbrennung immer noch Kohlendioxid freisetzen, reagiert Ammoniak mit Sauerstoff zu Stickstoff und Wasser und könnte somit die Dekarbonisierung tatsächlich vorantreiben.

Ammoniak selbst hat kein Treibhauspotential, bei seiner Verbrennung kann jedoch Lachgas N_2O als unerwünschtes Nebenprodukt entstehen, welches wiederum auch in kleinen Mengen stark klimaschädlich wirken kann. Weitere Stickoxide, die bei der Verbrennung entstehen, können sich mit Feuchtigkeit zu Säuren umsetzen und korrosiv wirken. Eine besondere Eigenschaft ist zudem die Toxizität von Ammoniak, weshalb Transport-, Lager- und Motorensysteme mit besonderen Sicherheitsvorrichtungen gegen unbeabsichtigte Freisetzung ausgerüstet sein müssen. Der Einsatz von Ammoniak stellt dementsprechend eine große Chance, aber auch eine große Herausforderung dar.

Ziel des Verbundprojektes CF10_5

Ammoniak wurde bisher vor allem als Basis für Düngemittel und in Kälteanlagen eingesetzt. Der Einsatz als Kraftstoff generell (also heiß) und noch konkreter, der Einsatz als Kraftstoff auf Schiffen (also in maritimer Umgebung) ist verhältnismäßig neu. Für das Handling von Ammoniak in diesem Einsatzfeld benötigt man viele physikalisch-chemische Basis-Daten, die teilweise noch fehlen. Sie werden benötigt, um die damit verbundenen Prozesse wie Antrieb, maritimer Transport, Bunkern oder die Bewältigung von Havarien richtig bewerten und effektive Entscheidungen treffen zu können. Das Projekt soll diese Parameter ermitteln, ggf. bereits vorhandene Werte auflisten, validieren und Datenlücken identifizieren. Gemäß dem Nutzungsszenario sollen dabei einerseits Daten zum Brandverhalten von Ammoniak und andererseits zu den Wechselwirkungen von gasförmigem bzw. flüssigem Ammoniak mit gasförmigem bzw. flüssigem Wasser im Fokus stehen.

Im Teilprojekt wurde folgende Inhalte bearbeitet:

Das Teilprojekt konzentrierte sich auf die Parameter, die für die Entwicklung von Sicherheitskonzepten notwendig sind, insbesondere auf das Brand- und Explosionsverhalten. Dabei sollten die relevanten Parameter wie z. B. Flammpunkt, Explosionsbereich, Mindestzündenergie analysiert werden: Sind sie vorhanden? Unter welchen Bedingungen wurden sie bestimmt? Sind sie plausibel? Sind die Werte auf die genannte Einsatzszenarien übertragbar? Ein weiterer Schwerpunkt war das Verhalten von Ammoniak in Wasser: Löslichkeit? Lösungsenthalpie? Dichte der entstandenen Lösung?

Fehlende bzw. unklar erscheinende Parameter sollten identifiziert und ggf. Vorschläge zu deren Bestimmung gemacht werden.

1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit

Projektpartner:

- Inherent Solution Consult GmbH (ISC), Hannover - Koordination
- Entwicklungszentrum für Schiffstechnik und Transportsysteme (DST), Duisburg
- Institut für Sicherheitstechnik / Schiffssicherheit e.V., Rostock

Projektträger:

Projektträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH

Bei der Projektarbeit war über den gesamten Projektverlauf eine enge Zusammenarbeit zwischen Projektpartnern, externen Fachleuten sowie dem Projektträger notwendig. In Tabelle 1 sind die Veranstaltungen und Termine aufgeführt, die das ISV innerhalb des Projektes wahrgenommen hat.

Datum	Veranstaltung/Termin
08.09.2022	Besuch SMM Schiffbaumesse Hamburg
15.09.2022	Online-Seminar Dräger Gassensorik
21.10.2022	CAMPFIRE Symposium, Stralsund
25.10.2022	Kick-off mit allen Partnern, online
22.11.2022	Projektmeeting mit allen Partnern, online
06.12.2022	Projektmeeting mit allen Partnern, online
15.12.2022	CAMPFIRE- Workshop, online
17.01.2023	Projektmeeting mit allen Partnern, online
28.02.2023	Projektmeeting mit allen Partnern, online
09./10.03.2023	CAMPFIRE- Workshop, Duisburg
18.04.2023	Projektmeeting mit allen Partnern, online
19.04.2023	AG Ammoniak Safety, Akzeptanz und Sicherheit, online
28.04.2023	Austausch zu Ammoniak, BAM, Berlin
23.05.2023	Projektmeeting mit allen Partnern, online
29.06.2023	Projektmeeting mit allen Partnern, Rostock
24.08.2023	Besichtigung YARA, Peetz
13.09.2023	Weitere Schritte, Fortführung der Thematik, alle Partner, online
21.11.2023	Austausch mit der BAM, online

Tabelle 1: Veranstaltungen mit ISV-Beteiligung während der Projektlaufzeit

Zu den Videokonferenzen mit Beteiligung aller Projektpartner wurden Protokolle angefertigt und allen Beteiligten zur Verfügung gestellt.

2 Eingehende Darstellung der Projektarbeiten und -ergebnisse

Die ursprüngliche Vorhabensbeschreibung konzentrierte sich darauf, das Verhalten von Ammoniak bei Freisetzung in das Wasser und die damit verbundenen Parameter zu erfassen und zu validieren.

Ammoniak wird derzeit als brennbares Gas eingestuft und als potenzieller alternativer Kraftstoff gehandelt. Bei der Projektbearbeitung stellten sich jedoch sehr bald die viel grundsätzlicheren Fragen:

Ist Ammoniak explosiv? Kann Ammoniak brennen?

Da dies die generelle Nutzung von Ammoniak als Kraftstoff betrifft, schien es sinnvoll, sich damit vertiefender zu beschäftigen. Entsprechend wurden die mit der Brennbarkeit bzw. dem Brand- und Explosionsverhalten von Ammoniak verbundenen Parameter intensiv im Projekt untersucht.

2.1. Der Begriff der Explosion

Wie in unserem Arbeitspapier *Was ist eigentlich eine Explosion?* (Anhang 1) ausführlich dargestellt wird, ist der Begriff *Explosion* nicht genau definiert – es gibt keine scharfe Abgrenzung zu einem Brandereignis. Allerdings unterscheiden sich Brandschutz- und Explosionsschutzmaßnahmen deutlich in ihrer konzeptionellen Herangehensweise! Brandschutz setzt neben der Brandvermeidung immer auf einen Zeitgewinn im Falle einer Havarie. Dies wird z. B. durch Brandmeldeanlagen oder durch bauliche Maßnahmen erreicht – Wände müssen eine bestimmte Zeit lang einem Feuer standhalten. Explosionsschutz setzt auf die Vermeidung der Explosion, im Falle einer Havarie bleibt jedoch keine Zeit mehr – es geht dann primär um Maßnahmen zur Abmilderung des Ereignisses, z. B. in Form von Explosionsschutzklappen.

Ob Explosionsschutz notwendig ist, wird in Deutschland anhand verschiedener Kenngrößen beurteilt.

Diese sind unter anderem:

- Explosionsbereich mit unterer und oberer Explosionsgrenze
- Mindestzündenergie
- Mindestzündtemperatur
- Explosionsdruck
- Flammpunkt
- Grenzspaltweite

Sowohl für internationale Normen (z. B. ISO 10156)¹ als auch für nationale Regelungen in Deutschland (z. B. in Regeln DGUV_R 113-001, TRGS 727 und DGUV-R 100-500)² orientiert sich der Explosions- und Brandschutz an von CHEMSAFE veröffentlichten Daten.³ Diese Datenbank enthält bewertete

sicherheitstechnische Kenngrößen von Gasen, Flüssigkeiten und Stäuben. Sie wird als Gemeinschaftsprojekt der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt PTB und der Bundesanstalt für Materialforschung BAM betrieben, wobei die Daten für Gase von der BAM bereitgestellt werden. Diese werden durch Untersuchungen in eigenen, spezialisierten Laboren und durch die Bewertung von Literaturwerten erarbeitet.

2.1 Untere und obere Explosionsgrenze von Ammoniak

Die untere bzw. obere Explosionsgrenzen wird in Europa gemäß EN 1839⁴ und in Amerika gemäß ASTM E-681⁵ bestimmt. Die Bestimmungsmethoden wurden ausführlich in unserem Arbeitspapier *Was ist eigentlich eine Explosion?* (Anhang 1) diskutiert. Anhand der Kriterien wird deutlich, dass bei diesen Methoden genau genommen Entflammbarkeitsgrenzen bestimmt werden, die auch in englischen Vorschriften als *Flammability Limits* bezeichnet werden.

In der Datenbank Chemsafe werden für die untere Explosionsgrenze von Ammoniak 14 Mol% und für die obere Explosionsgrenze 32,5 Mol% angegeben. Ob die Daten von der BAM selbst bestimmt oder aus den genannten Quellen (Abbildung 1) abgeleitet sind, ist nicht ersichtlich. Der Blick in die Originalliteratur⁶⁻⁸ zeigt, dass in der Literatur grundsätzlich die Entflammbarkeit von Ammoniak-Luft-Gemischen untersucht und beschrieben wird.

1	2016	BAM	101.3 kPa	25 °C	14 Mol%	UTI: 5000-008-001/20111005
2	1922	White,A.G.		18 - 450 °C	12.3 - 16.1 Vol%	UTI: 5564-000-001/20111005
3	1931	Franck,H.H.; Döring,G.	1.013 - 20.26 bar		15.5 - 17 Vol%	UTI: 5566-001-001/20111005
4	1952	Coward,H.F.; Jones,G.W.			15 Vol%	UTI: 5512-002-001/20111005
5	1965	Zabetakis,M.G.			15 Vol%	UTI: 5511-001-001/20111005
6	1985	Kuchta,J.M.			15 Vol%	UTI: 5513-032-001/20111005
7	1990	Nabert,K.; Schön,G.			15.4 Vol%	UTI: 5510-008-001/20111005
8	1990	Nabert,K.; Schön,G.			108 g/m ³	UTI: 5510-008-001/20111005
9	1995	Checkel,M.D.; Ting,D.S.K.; Bush...	1.013 - 4.56 bar	25 - 300 °C	13 - 14 Vol%	UTI: 5565-001-001/20130403
10	1996	Fenton,D.L.; Chapman,K.S.; Kell...			14.8 Vol%	UTI: 5539-000-001/20111005
11	2001	Calm,J.M.; Hourahan,G.C.			15 Vol%	UTI: 5549-014-001/20111005
12	2002	Schröder,V.; Fuss,O.; Daubitz,R.			14 Mol%	UTI: 5606-000-001/20120201

Abbildung 1. Quellen und Werte für die untere Explosionsgrenze der Chemsafe-Datenbank.

Fazit:

Die in der Literatur gefunden Werte für die untere und obere Explosionsgrenze sind valide und durch unabhängige Untersuchungen bestätigt. Die Art und Weise der Bestimmung sowie die Nicht-Existenz der Definition einer Explosion führt jedoch zu dem Schluss, dass die Bezeichnung „Explosionsgrenze“

irreführend ist und überdacht werden sollte. „Entflammbarkeitsgrenze“ eignet sich besser zur Beschreibung des Parameters. Zudem ist eindeutig zu validieren, welches Gas bei den Untersuchungen tatsächlich entflammt wird (siehe Abschnitt 2.7 und Anhang 2 “Kann Ammoniak brennen?”).

2.2 Mindestzündenergie

Die Mindestzündenergie ist ein Maß für die Zündfähigkeit einer explosionsfähigen Atmosphäre, insbesondere von brennbaren Gasen und Dämpfen in Gemischen mit Luft. Wenn die Mindestzündenergie hinreichend groß ist, kann Explosionsschutz im Sinne des Schutzkonzepts auch durch die Bewertung von ggf. anwesenden Zündquellen vorgenommen werden.

Für die Mindestzündenergie von Ammoniak wird im deutschsprachigen Raum 14 mJ angegeben. Dieser Wert wird von der BAM über die Chemsafe-Datenbank veröffentlicht. Damit ist sie im Vergleich zu anderen Gasen ungewöhnlich hoch, da Gase und Dämpfe in der Regel mit Zündenergien kleiner 1 mJ gezündet werden können. Es ist unklar, ob der angegebene Wert durch Auswertung von Literaturdaten oder durch eigene Untersuchungen der BAM ermittelt wurde. Durch die Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Literaturwerten von KRÄMER,⁹ liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den Werten der BAM um bewertete Literaturdaten handelt.

Es gibt keine DIN-Norm zur Bestimmung der Mindestzündenergie von Gas-Luft-Gemischen. Die ASTM E582-21 beschreibt den Standard zur Bestimmung von Mindestzündenergien für Alkane und Alkene, kann aber auf andere Brennstoffe ausgeweitet werden. Die Vorschrift sieht vor, dass etwa fünfmal in ein Gemisch gezündet wird, bevor die die Energie des Funkens erhöht wird. Es gibt keine Aussagen dazu, nach wie vielen „Fehlzündungen“ das Gasgemisch erneuert werden sollte. Dies ist insofern relevant, da durch die Zündungen einerseits eine Veränderung der stofflichen Eigenschaften des Prüfgases erfolgen kann (z.B. Zersetzung) und andererseits bei jeder Zündung ein Wärmeeintrag in das Testgemisch zu erwarten ist.

Die Mindestzündenergie ist abhängig von dem Druck und der Temperatur in der Messkammer, der Art der Zündquelle, der Gemischzusammensetzung und dem Vorhandensein anderer Gase.

In der Literatur finden sich verschiedene Werte für die Mindestzündenergie von Ammoniak-Luft-Gemischen bei atmosphärischen Bedingungen (Tabelle 2). Die Werte weichen dabei im Bereich von 8–50 mJ deutlich voneinander ab. VERKAMP, HARDIN und WILLIAMS konnten in ihren Untersuchungen Mindestzündenergien von 8 mJ messen, also eine Mindestzündenergie unter dem von der BAM veröffentlichten und anerkannten Wert.

Tabelle 2. Beispiele für experimentell ermittelte Mindestzündenergien von Ammoniak-Luft-Mischungen.¹⁰⁻¹²

Versuchsaufbau	Zündkreis	MZE [mJ]	Quelle
Quader	kapazitiv	50	PFAHL 2000
Zylinder	kapazitiv	8	VERKAMP 1967
Zylinder	kapazitiv	14	KRÄMER 1985
Kugel	induktiv	40	MAGISON 1998

Eine Mindestzündenergie von 14 mJ wurden für Ammoniak erstmalig 1985 von KRÄMER experimentell bestimmt. Innerhalb einer Testbombe (10 cm Durchmesser) aus verchromtem Messing wurde mit einer Funkenstrecke die Mindestzündenergie des zündwilligsten Gemisches bestimmt. In Versuchen mit Zündstrecke sind die Mindestzündenergien im Vergleich zu Bogen- oder Glimmentladungen am niedrigsten. Die Elektroden aus Edelstahl verursachen eine Flammenlöschung. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Materials wird Wärme abgeleitet und die Flamme erlischt. Die Zündenergie müsste dementsprechend etwas nach unten korrigiert werden. Das zündwilligste Gemisch aus Ammoniak und Luft wurde in den beschriebenen Versuchen mit 20 Vol% Ammoniak bestimmt.

Zündvorgänge sind von Natur aus statistisch. Deswegen ist es sinnvoll, neben den minimalen Zündenergien auch die dazugehörige Zündwahrscheinlichkeit zu bestimmen. In den Untersuchungen von KRÄMER konnte gezeigt werden, dass eine Zündenergie von 14 mJ in 0,01 % der Versuche zur Entzündung eines Gasgemisches aus 20 Vol% Ammoniak und Luft führte. Nach 50 Zündungen wurde das Gasgemisch ersetzt, „um Inertisierung zu vermeiden“.

Fazit:

Eine Mindestzündenergie für Ammoniak von 14 mJ, wie sie in der Chemsafe-Datenbank angegeben wird, konnte in unseren Recherchen nicht durch andere Literatur validiert werden. Möglicherweise basiert der Wert auf einer nicht-standardisierten Untersuchung aus dem Jahr 1985. Es ist daher angezeigt, dass die Mindestzündenergie erneut bestimmt wird. Bei der Bestimmungsmethode ist zu beachten, dass Ammoniak bei hohen Temperaturen (ab ca. 400 °C) in Stickstoff und Wasserstoff zerfällt und die Beimischung bereits geringer Mengen Wasserstoff die Mindestzündenergie senkt. Ein mehrmaliges Zünden in das Gasgemisch kann zum Zerfall führen und damit die Messergebnisse verfälschen und sollte vermieden werden.

2.3 Mindestzündtemperatur

Die Zündtemperatur ist die Temperatur, bei der sich ein Stoff ohne Einbringen einer Zündquelle entzündet. Es ist genügend Wärmeenergie vorhanden, um die Selbstentzündung des Materials zu ermöglichen. Die Zündtemperatur einer Substanz ist abhängig vom Druck und der Sauerstoffkonzentration. Die Kenntnis der Zündtemperatur ist wichtig, um das Brandverhalten und die Brandgefahr eines Stoffes in verschiedenen Situationen richtig zu bewerten.

Die Zündtemperatur von Ammoniak bei 1 bar und 21 % Sauerstoff in der Luft wird von der BAM mit 630 °C angegeben. Die Messung wurde nach dem Standard DIN 51794 „Prüfung von Mineralölkohlenwasserstoffen – Bestimmung der Zündtemperatur“ durchgeführt. Die Versuchsprotokolle stehen jedoch nicht zur Verfügung. Der Anwendungsbereich umfasst brennbare Gase mit einer Zündtemperatur bis 650 °C. Die brennbaren Stoffe werden in einen Kolben eingebracht, der erwärmt wird. Dabei setzt eine Entzündung ein oder nicht. Danach werden die verbliebenen Gase oder Dämpfe durch Ausblasen mit Luft entfernt. Es gibt keine Mehrfachzündungen.

In der englischsprachigen Literatur sind Werte von 650¹³ und 651 °C¹⁴ für die Zündtemperatur von Ammoniak angegeben.

Fazit:

Innerhalb unserer Recherchen konnte der Wert von 630 °C für die Mindestzündtemperatur von Ammoniak nicht durch eine zweite Quelle validiert werden. Da es sich bei 630 °C um den niedrigsten gefundenen Wert handelt, wäre die Aussage >630 °C sinnvoll. Generell liegt die Zündtemperatur von Ammoniak vergleichsweise hoch (vgl. Benzin 247–280 °C,¹⁵ Wasserstoff 585 °C).

2.4 Flammpunkt

Der Flammpunkt ist die niedrigste Temperatur einer Flüssigkeit, bei der sich unter bestimmten genormten Bedingungen (z. B. Druck 1 bar) über der Flüssigkeit Dämpfe in solcher Menge entwickeln, dass sie ein durch eine externe Zündquelle entflammbarer Dampf-Luft-Gemisch bilden (Nr. 3.38 der DIN EN 13237).¹⁶ Im Feuerwehrwesen wird der Flammpunkt eines Stoffes als „die niedrigste Temperatur, bei der sich über einem Stoff ein zündfähiges Dampf-Luft-Gemisch bilden kann“¹⁷ verstanden. Der Flammpunkt ist eine wichtige Größe zum Abschätzen der Brandgefährlichkeit einer Substanz – je niedriger er ist, umso brandgefährlicher ist ein Stoff. Aufgrund des Flammpunktes werden die Substanzen in Gefahrenklassen eingeteilt. Je nach Gefahrenklasse sind besondere Sicherheitsmaßnahmen bei Transport und Lagerung zu treffen.

Wenn eine Flüssigkeit verdunstet, entsteht Dampf, auch wenn die Temperatur unter dem Siedepunkt liegt. Mit steigender Temperatur erhöht sich der Dampfdruck der Flüssigkeit, da mehr Flüssigkeit in den gasförmigen Zustand übergeht. Wenn die Dampfkonzentration über dem Flüssigkeitsspiegel die

untere Explosionsgrenze erreicht, kann dieses Gemisch durch eine Zündquelle entzündet werden. In der Regel erlischt die Verbrennung kurz nach der Zündung, da bei dieser Temperatur noch nicht genügend brennbare Dämpfe entstehen, um die Verbrennung aufrechtzuerhalten.¹⁸

Der Flammpunkt ist ausschlaggebend bei der Einstufung und Klassifizierung als Gefahrstoff bzw. nach der BetrSichV.¹⁹

Es gibt verschiedene standardisierte Apparaturen, um den Flammpunkt einer Flüssigkeit zu bestimmen:²⁰

1. Methode nach Pensky-Martens
(> 50 °C; DIN 51758, EN 22719, aktuell Standardapparatur, geschlossener Tiegel)²¹
2. Methode nach Abel-Pensky (-30 bis 70 °C;²² DIN 51755, geschlossener Tiegel)
3. Methode nach Cleveland (DIN 51376, offener Tiegel)
4. Methode nach Marcusson (DIN 51584, offener Tiegel)

Generell liefern Closed-cup-Methoden niedrigere Flammpunkte als die veralteten Open-cup-Methoden (typischerweise 5–10 K)²³ und stellen eine bessere Annäherung an die Temperatur dar, bei der der Dampfdruck die „untere Entflammbarkeitsgrenze“ (LFL) erreicht.

Für Ammoniak findet man in der Literatur keine Angabe für einen Flammpunkt. Häufig werden 132 °C als Flammpunkt angegeben^{24–26}. Das ist ein klarer Fehler, denn dabei handelt es sich um die kritische Temperatur von Ammoniak²⁷ – ein Parameter der inhaltlich nichts mit dem Flammpunkt zu tun hat. Auch an dieser Stelle zeigen sich überraschend große Unklarheiten bei den Eigenschaften einer solchen Basischemikalie, wie Ammoniak sie ist.

Wenn ein Stoff keinen Flammpunkt hat, so gibt es dafür in der Regel zwei Gründe:

1. Der Flammpunkt ist mit der derzeit verfügbaren Technik nicht bestimmbar.
2. Der Stoff ist tatsächlich nicht entflammbar gemäß den üblichen Definitionen.

Punkt 1 trifft vor allem auf Stoffe zu, die erst bei sehr tiefen Temperaturen flüssig sind, z. B. Propan, Ethan oder Methan. Die Apparatur zur Bestimmung des Flammpunktes müsste entsprechend gekühlt werden, um die Messung durchzuführen, was bisher nur bis zu Temperaturen von ca. -30 °C gemacht wurde.²⁸ Dennoch findet man für diese Gase Flammpunkte, da eine Berechnung des Flammpunktes aus dem Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen entsprechenden Konzentrationen und der unteren Explosionsgrenze (UEG) annäherungsweise möglich ist.^{29,30} Im Folgenden wird diese Methodik auf Ammoniak angewandt.

Berechnung des Flammpunktes von Ammoniak aus der UEG

Der Dampfdruck ist der Druck, der entsteht, wenn sich in einem abgeschlossenen System ein Gleichgewicht zwischen Dampf und der entsprechenden flüssigen Phase einstellt. Der Dampfdruck steigt mit zunehmender Temperatur und variiert je nach vorliegendem Stoff oder Gemisch. Wenn in einem offenen System der Dampfdruck einer Flüssigkeit dem Umgebungsdruck entspricht, beginnt die Flüssigkeit zu sieden.³¹ Aus diesem Grund können Siedepunkte anhand der Dampfdruckkurve abgelesen werden (siehe Abbildung 2).

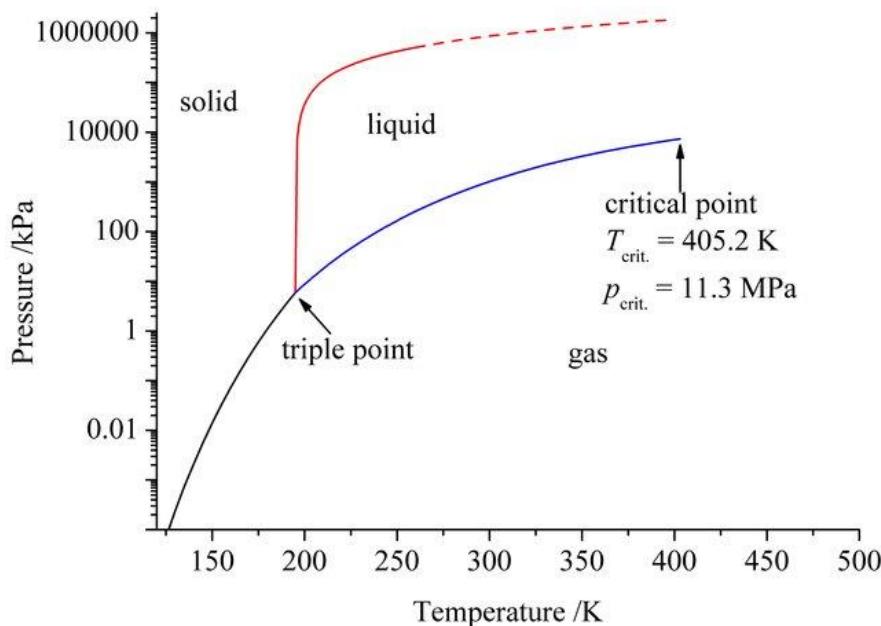


Abbildung 2. Phasendiagramm von Ammoniak mit der Dampfdruckkurve (blau).³²

Um den Flammpunkt zu berechnen, muss der Dampfdruck bestimmt werden, bei dem die Sättigungsdampfkonzentration der UEG entspricht.³³ Der Explosionsbereich von Ammoniak wird mit 14–32,5 Vol% angegeben.³⁴

Aus der universellen Gasgleichung kann das Verhältnis von Druck zu Temperatur abgeleitet werden:

$$pV = nRT$$

$$\frac{p}{T} = \frac{n}{V} \cdot R$$

Dabei entspricht der Ausdruck $\frac{n}{V}$ der Sättigungskonzentration. An der UEG beträgt die Volumenkonzentration σ von Ammoniak $0,14 \text{ m}^3$ pro m^3 Gasgemisch. Daraus muss dementsprechend die Stoffmenge bestimmt werden:

$$\frac{p}{T} = \frac{\sigma}{V_{\text{mol}}} \cdot R$$

$$\frac{p}{T} = \frac{0,14}{22,41 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} \cdot 8,314 \frac{\text{Nm}}{\text{mol K}} = 51,94 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$$

Der Dampfdruck ist temperaturabhängig, die beiden Größen Druck und Temperatur können daher nur iterativ bestimmt werden. Dazu wurden die Dampfdrücke zu ausgewählten Temperaturen mit Hilfe einer Software berechnet (Tabelle 2.1).³⁵

Tabelle 2.1. Dampfdrücke und dazugehörige Temperaturen von flüssigem Ammoniak bei 1 atm.

T [°C]	T[K]	p [bar]	p [Pa]	p/T [Pa/K]
-33	240,15	1,036	103631	431,5
-50	223,15	0,408	40836	182,0
-62	211,15	0,194	19385	91,8
-69	204,15	0,119	11878	58,2
-70	203,15	0,109	10941	53,9
-70,6	202,55	0,105	10529	52,0
-71	202,15	0,103	10254	50,7
-75	198,15	0,075	7507	37,9

Der Flammpunkt sollte dieser Rechnung zufolge circa -71 °C betragen. Das molare Volumen ist ebenfalls temperaturabhängig. Bei -70 °C ist die molare Masse mit $19,9 \cdot 10^{-3} \text{ L/mol}$ geringer als bei 0 °C.³³ Die molaren Volumina sind mit entsprechenden Rundungsfehlern einem Diagramm entnommen (Abbildung 3). Der theoretisch berechenbare Flammpunkt ändert sich dadurch auf circa -69 °C.

Diese Rechnung bedient sich der Näherung eines idealen Gases. Ammoniak bildet aufgrund seiner freien Elektronenpaare und Wasserstoffatome Wasserstoffbrückenbindungen aus und wird sich nicht ideal und auch nicht analog zu Kohlenwasserstoffen verhalten. Zudem ist die zugrunde liegende Siedelinie berechnet und es kann keine Aussage über die Güte dieser Daten getroffen werden.

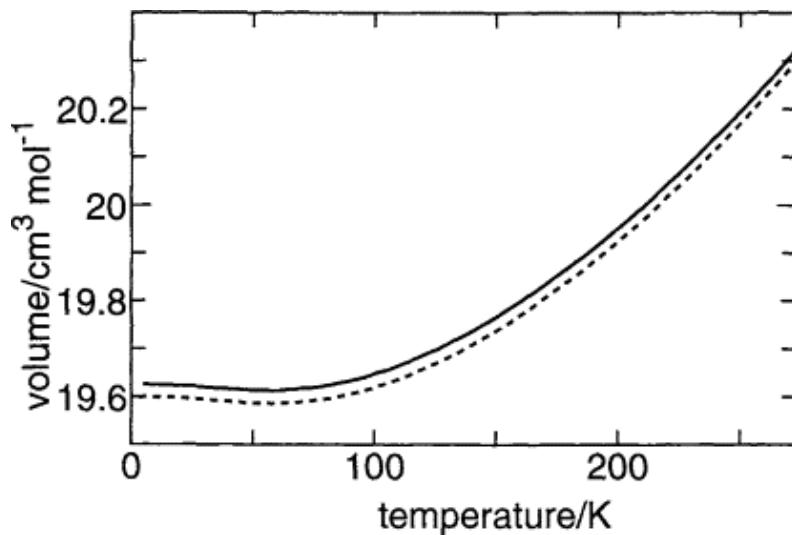


Abbildung 3. Abhängigkeit des molaren Volumens von der Temperatur.

Der Flammpunkt einer unbekannten brennbaren Flüssigkeit (Kohlenwasserstoff) kann mit verschiedenen Näherungen geschätzt werden:³⁶ Die empfohlenen Näherungsmethoden wurden für Ammoniak angewandt:

- Flammpunkt = Siedepunkt (bei 1013 mbar) – 90 ± 20 °C
 $240\text{ K} - 90\text{ K} = 150\text{ K} (-103 \text{ bis } -143\text{ }^\circ\text{C})$ liegt nicht im Bereich von flüssigem Ammoniak
- Flammpunkt = Siedepunkt · 0,736 – 72 °C
 $240\text{ K} \cdot 0,736 - 72\text{ K} = 105\text{ K} (-168\text{ }^\circ\text{C})$ liegt nicht im Bereich von flüssigem Ammoniak
 Flammpunkt = Siedepunkt · 72 %
- $240\text{ K} \cdot 0,72 = 173\text{ K} (-100\text{ }^\circ\text{C})$ liegt nicht im Bereich von flüssigem Ammoniak

Die ermittelten Ergebnisse führen zu Flammpunkt-Temperaturen in Bereichen, in denen Ammoniak im festen Aggregatzustand vorliegt. Dies widerspricht der Definition des Flammpunktes.

Fazit:

In der Literatur findet man keine Angaben zum Flammpunkt von Ammoniak.
 Die Berechnung klärt nicht, ob es einen Flammpunkt gibt (ob Ammoniak überhaupt brennt). Sicher kann man sagen, dass, wenn es einen Flammpunkt gäbe, dieser definitionsgemäß zwischen Schmelz- und Siedepunkt von Ammoniak liegen muss (-33 bis -77 °C bei 1 atm).

Im Zusammenhang mit dem Einsatz von Ammoniak als alternativen Kraftstoff ist die Frage nach der Existenz eines Flammpunktes auch aus rechtlicher Sicht relevant. So erfordert in der Schifffahrt der IGF-Code besondere bauliche Maßnahmen an Bord sowie die Schulung für bestimmte Besatzungsmitglieder, sofern bestimmte Kraftstoffe eingesetzt werden. IGF-Code steht für

International Code of Safety for Ship Using Gases or Other Low-flashpoint Fuels und ist anzuwenden bei Einsatz von Kraftstoffen mit einem Flammpunkt kleiner als -60°C ³⁷. Ob diese gesetzlichen Regelungen auch für Ammoniak zutreffen, steht also in direktem Zusammenhang mit dem Flammpunkt.

2.5 Grenzspaltweite

Wenn Gase in der Lage sind, mit Luft *explosionsfähige Atmosphären* zu bilden, ist geeigneter Explosionsschutz vorzusehen. Damit Geräte in Bereichen benutzt werden dürfen, in denen sich diese Atmosphären bilden können, müssen die Geräte den ATEX-Richtlinien entsprechen.

*Als „Gerät“ gelten Maschinen, Betriebsmittel, stationäre oder ortsbewegliche Vorrichtungen, Steuerungs- und Ausrüstungsteile sowie Warn- und Vorbeugungssysteme, die einzeln oder kombiniert zur Erzeugung, Übertragung, Speicherung, Messung, Regelung und Umwandlung von Energie und zur Verarbeitung von Werkstoffen bestimmt sind und die eigene potentielle Zündquellen aufweisen und dadurch eine Explosion verursachen können.*³⁸

Welchen Anforderungen diese Geräte entsprechen müssen, hängt von der Gerätegruppe bzw. Explosionsgruppe ab. Die Explosionsgruppe eines Gases/Dampfes oder Staubes ermittelt sich anhand der Grenzspaltweite.

Die Grenzspaltweite ist die der minimale Abstand, der zwischen zwei Volumina geöffnet werden muss, damit sich die Flamme von einem Volumen zum angrenzenden ausbreiten kann (Flammen-durchschlagsvermögen). Sie hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie der Art der Explosionsquelle, dem Druck im System und der Explosionsfähigkeit der beteiligten Stoffe. Wird die Grenzspaltweite gemäß der Norm ISO/IEC 80079-20-1 unter Umgebungsbedingungen in reiner Luft gemessen, bezeichnet man sie als Normspaltweite oder auch MESG (maximum experimental safe gap).³⁹ Die Einteilung wird anhand folgender Werte vorgenommen:

Tabelle 2.2. Festlegung der Explosionsgruppe anhand der Normspaltweite.

Explosionsgruppe	IIA	IIB	IIC
Normspaltweite in mm	$> 0,9$	$\geq 0,5$ bis $0,9$	$< 0,5$
Beispiele	Ammoniak, Propan, Benzin, Alkohole, Lösungsmittel	Ethylether, Ethylen, Erdgas	Acetylen, Wasserstoff, Schwefelkohlenstoff

Einen maximalen Wert, ab dem die Substanz keiner Explosionsgruppe angehört gibt es nicht.

Für die Chemsafe-Datenbank hat die BAM für Ammoniak eine Grenzspaltweite von 3,18 mm ermittelt, es fällt damit in Gruppe IIA. Im Dokument *SICHERHEITSTECHNISCHE KENNGRÖSSEN FÜR DIE TANKSCHIFFFAHRT AUF BINNENWASSERSTRASSEN* von der BAM und der PTB sind alle flüssigen und

verflüssigten Gefahrgüter und ihre sicherheitsrelevanten Kenngrößen aufgeführt. Dort wird eine Grenzspaltweite von 3,10 mm für Ammoniak angegeben.⁴⁰ Damit hat Ammoniak die mit Abstand größte Grenzspaltweite aller Gefahrgüter.

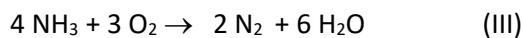
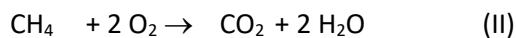
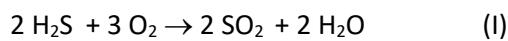
Fazit:

Die Grenzspaltweite von Ammoniak, die von der BAM mit 3,18 mm angegeben wurde, konnte nicht durch unabhängige experimentelle Untersuchungen validiert werden. Datenbanken enthalten alle diesen Wert. Einzige Ausnahme bildet das Sicherheitsdokument der BAM. Neben einer erneuten unabhängigen Bestimmung der Grenzspaltweite ist es empfehlenswert, die Einteilung in Explosionsgruppen zu überdenken. Mit einer Grenzspaltweite über 3 mm unterscheidet sich Ammoniak so sehr von anderen durchschlagsfähigen Gasen, dass eine weitere Gruppe für Ammoniak denkbar wäre. Da das Explosionsverhalten von Ammoniak von der Zersetzung des Ammoniaks abhängig ist und sich Ammoniak dadurch von anderen Brennstoffen so signifikant unterscheidet, ist eine gesonderte Vorgehensweise zur Beurteilung der Explosions- und Brandgefahr für Ammoniak notwendig.

2.6 Brandverhalten von Ammoniak und Ableitung von Sicherheitskonzepten

Es wird intensiv daran geforscht, Ammoniak als Kraftstoff in Verbrennungsmotoren einzusetzen. Ein besonderer Vorteil dabei ist, dass Ammoniak keinen Kohlenstoff enthält und prinzipiell sehr klimafreundlich zu Stickstoff und Wasser verbrennt (es kann unter ungünstigen Bedingungen auch das sehr klimaschädliche Lachgas N₂O entstehen, aber dies soll hier nicht weiter betrachtet werden). Bereits an dieser Stelle fällt ein Ausbrechen aus der Systematik auf:

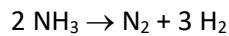
Unter einer Verbrennung wird gemeinhin eine exotherme Redoxreaktion verstanden, bei der ein brennbarer Brennstoff durch Sauerstoff oxidiert wird.⁴¹ Der Sauerstoff bildet dabei in aller Regel mit den Bestandteilen des brennbaren Stoffes die zugehörigen Oxide. So entsteht bei der vollständigen Verbrennung von Schwefelwasserstoff Schwefeldioxid und Wasser (I) und bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen Kohlendioxid und Wasser (II). Bei der Verbrennung von Stickstoffwasserstoff, wie man Ammoniak auch bezeichnen könnte, entsteht jedoch molekularer Stickstoff und Wasser und nicht Stickoxid und Wasser (III).



Man hat versucht, dies mit verschiedenen Reaktionsmodellen zu erklären, wobei intermediär eine Vielzahl von Stickstoff-Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen entsteht.⁴² Die gefundenen Spezies sind

jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit auch bei der Verbrennung von Wasserstoff in Gegenwart von Stickstoff zu erwarten. Auf Grundlage solcher Theorien geht man davon aus, dass Ammoniak verbrennt bzw. sogar explodieren kann.

Gleichzeitig ist bekannt, dass Ammoniak sich ab ca. 600 °C deutlich zu Stickstoff und Wasserstoff zersetzt:



Erste Untersuchungen dazu wurden bereits 1905 durchgeführt (Abbildung 3).

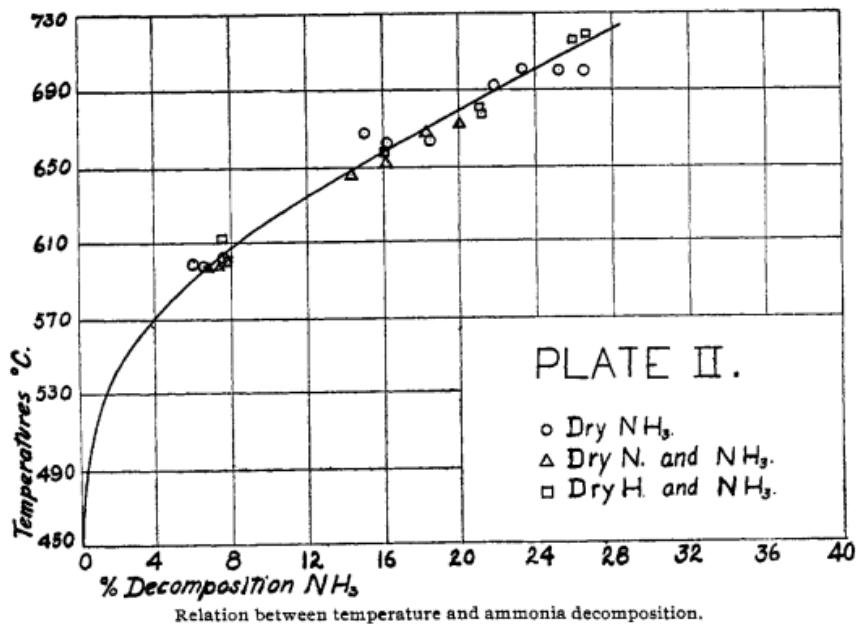


Abbildung 3: Zersetzung von Ammoniak bei Erhitzung⁴³

Der Umfang der Zersetzung ist dabei auch von der Verweilzeit des Ammoniaks in der erhitzten Region abhängig – je länger, umso mehr Ammoniak zersetzt sich.

Ammoniak ist aufgrund dieser Eigenschaft im Zuge der angestrebten Energiewende als geeigneter Wasserstoffträger im Gespräch und es wird viel Forschung betrieben, bei der die Zersetzungsreaktion von Ammoniak mit Hilfe von Katalysatoren bei deutlich niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden kann. Waren es zunächst Eisenkatalysatoren,⁴⁴ so setzt man heute bevorzugt Nickel, Aluminium oder Ruthenium ein.^{45, 46} Auf diese Weise gelingt ein „Cracken“ schon ab ca. 300 °C.

Wenn man das Gesamtbild betrachtet, fällt allerdings auf, dass die Zündtemperatur von Ammoniak mit etwa 630–650 °C (siehe oben) angegeben wird und es resultiert die Frage:

Wie kann etwas verbrennen, das sich schon vorher zersetzt hat?

Gleichzeitig ist bekannt, dass Wasserstoff eine Zündtemperatur von ca. 585 °C hat.³ Man kann auch errechnen, dass sich in einem Volumen nur etwa 3 % Ammoniak vollständig zersetzen müsste, um die untere Explosionsgrenze von Wasserstoff zu erreichen.

Die Verwendung von reinem Ammoniak als Kraftstoff in Verbrennungsmotoren ist schwierig: es lässt sich nur sehr schwer entzünden und brennt nicht ohne Zusatz von verbrennungsfördernden Stoffen.⁴⁷

Schon länger weiß man, dass für eine stabile Verbrennung von Ammoniak immer ca. 4–5 % Wasserstoff vorhanden sein müssen (was gleichzeitig der unteren Explosionsgrenze von Wasserstoff entspricht).⁴⁸ Es ist auch bekannt, dass man immer Wasserstoff im Abgas findet, auch wenn nur reines Ammoniak verbrannt wird.⁴⁹

Wenn man die Entwicklung ammoniakbasierter Verbrennungsmotoren verfolgt, stellt man fest, dass dabei – möglicherweise teilweise unbewusst – immer Methoden eingesetzt wurden, die die Zersetzung von Ammoniak und damit die Bereitstellung von Wasserstoff unterstützen. Dies sind:

1. Förderung der Abspaltung von Wasserstoff durch Katalyse

Dies wird erreicht, indem Ammoniak vollständig oder teilweise vor dem Verbrennungsraum mit Hilfe eines Crackers katalytisch zersetzt wird und der entstandene Wasserstoff verbrannt wird oder der entstandene Wasserstoff dem Ammoniak zugesetzt wird und ein Ammoniak-Wasserstoff-Gemisch verbrannt wird.

2. Förderung der Abspaltung von Wasserstoff durch hohe Temperaturen

Hierfür werden dem Ammoniak Zündverbesserer beigemischt, die leicht entzündlich sind (z. B. Diesel, Methan, Wasserstoff, Dimethylether, ...), so dass durch *deren* Verbrennung die für die Wasserstoffabspaltung notwendige Wärme erzeugt wird.

3. Förderung der Abspaltung von Wasserstoff durch verlängerte Beaufschlagung des Ammoniaks mit erhöhten Temperaturen

Dies erfolgt durch die Nutzung von Technologien, die die Verweilzeit von Ammoniak in heißer Umgebung verlängern, z. B. Mehrfacheinspritzung, Verwirbelung, Vorheizung des Brennstoff(gemisch)es oder Abgasrezirkulation.

Besonders effektiv erscheinen Methoden, die eine Kombination dieser Möglichkeiten verwenden.

Kein bisher bekannter ammoniakbasierter Verbrennungsmotor, z. B. in Fahrzeugen, kam bisher ohne solche Maßnahmen aus.⁵⁰ Diese Nutzung von Zündverbesserern wird derzeit mit dem Erreichen der Zündtemperatur von Ammoniak begründet und nicht mit der *in situ* Erzeugung von Wasserstoff.

Auch die Bestimmbarkeit eines Explosionsbereiches wäre so erklärbar. Die verwendete Apparatur setzt in einem kleinen Volumen (5 dm^3) sehr hohe Zündenergie ein (10–20 J). Unter diesen Bedingungen scheint die teilweise Zersetzung von Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff gut denkbar.

Die Masse von Ammoniak enthält zu 3/17 Wasserstoff (Molare Masse $\text{NH}_3 = 14 + 1 + 1 + 1 = 17 \text{ g/mol}$)

Davon ausgehend, dass nur der Wasserstoff verbrennt, sollte der Heizwert von Ammoniak etwa 3/17 des Heizwertes von Wasserstoff betragen. Für Wasserstoff wird ein Heizwert von 120 MJ/kg⁵¹ und für Ammoniak ein Heizwert von 18,7 MJ/kg⁵² angegeben. Die Berechnung entsprechend der genannten Annahme würde einen theoretischen Heizwert von 21 MJ/kg für Ammoniak ergeben. Da für den Prozess des Abspaltens von Wasserstoff aus Ammoniak etwas Energie verbraucht wird, ist der in der Literatur zu findende Wert von 18,7 MJ/kg für Ammoniak plausibel und stützt die Theorie.

Fazit:

- Überall, wo Ammoniak (technologiebedingt) länger über 600 °C erhitzt wird, entsteht Wasserstoff in deutlichen Mengen.
- Überall, wo Ammoniak (technologiebedingt) unter Anwesenheit von katalytischen Metallen länger über ca. 300 °C erhitzt wird, entsteht Wasserstoff in deutlichen Mengen.
- Überall, wo „Ammoniak verbrannt“ wird, entsteht (zwischenzeitlich) Wasserstoff.

Insgesamt lässt sich Folgendes ableiten:

These

Ammoniak selbst brennt nicht. Voraussetzung ist stets eine ausreichende Zersetzung in Wasserstoff und Stickstoff. Es verbrennt letztendlich immer der so erzeugte Wasserstoff.

Welche Bedeutung hätte das für verschiedene Einsatzszenarien?

- Sicherheitsmaßnahmen für Ammoniak müssen sich in Bereichen mit entsprechend hohen Temperaturen an Wasserstoff orientieren, auch, wenn ggf. „nur“ Ammoniak eingesetzt wird (Vorheizsysteme, Kurbelgehäuse, Abgasnachbehandlung, ...).
- **Die Explosionsgefahr von Ammoniak ist viel stärker mit seiner Temperatur verbunden als mit seiner Konzentration.**
- Überall, wo Ammoniak bei niedrigeren Temperaturen gelagert/transportiert wird, besteht keine Explosions- bzw. Brandgefahr unter den üblichen denkbaren Bedingungen.
- In ammoniakbasierten Verbrennungsmotoren muss für die Zündung dafür gesorgt werden, dass ein bestimmter Anteil Ammoniak zersetzt wird und ein für die weitere Verbrennung ausreichender Teil Wasserstoff *in situ* erzeugt wird.

- In Maschinen/Motoren, die heißes Ammoniak verwenden, ist neben Ammoniakschlupf auch mit Wasserstoffschlupf zu rechnen. Wasserstoff wird derzeit ein Treibhausgaseffekt von ca. 11 zugeschrieben.⁵³ Hier wären ggf. Emissionsgrenzwerte zu definieren.

In Bezug auf die Explosionsgefahr und zu treffende Sicherheitsmaßnahmen kann man argumentieren, dass nicht relevant ist, wodurch letztendlich die Explosion ausgelöst wird. Aber auch hier scheint eine gute Kenntnis der tatsächlichen Hintergründe sinnvoll: Zumindest die Zersetzungreaktion des Ammoniaks könnte z. B. durch eine Inertisierung nicht verhindert werden und diese wirkt aufgrund der Volumenvergrößerung möglicherweise auch schon „explosiv“.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb des Teilprojektes „Konzipierung von Versuchsaufbauten zur Ermittlung physikalisch-chemischer Parameter als Basis für Simulationen“ im Verbundprojekt WIR!-CAMPFIRE – CF 10_5 hat das Institut für Sicherheitstechnik / Schiffssicherheit e.V. die physikalisch-chemischen Parameter im Zusammenhang mit dem Brand- und Explosionsverhalten von Ammoniak auf ihre Existenz, Validität und Aussagekraft untersucht. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse:

Tabelle 3. Bewertung der in Deutschland anerkannten Kenngrößen für Ammoniak.

Kenngröße	Wert	Bewertung
Untere Explosionsgrenze	14 Mol%	valide, Bezeichnung irreführend
Obere Explosionsgrenze	32,5 Mol%	valide, Bezeichnung irreführend
Mindestzündenergie	14 mJ	nicht valide, mehrmalige Zündung problematisch
Mindestzündtemperatur	630 °C	nicht valide
Flammpunkt	–	ggf. nicht existent
Grenzspaltweite	3,18 mm	nicht valide

Im Zuge der Projektbearbeitung ergab sich die Erkenntnis, dass Ammoniak selbst nicht brennt, sondern dass es sich zunächst bei hohen Temperaturen zu Stickstoff und Wasserstoff zersetzen muss und letztendlich immer der Wasserstoff verbrennt.

Dieses Ergebnis ist als sehr grundlegende These zu betrachten, sie hat weitreichende Folgen u. a. für:

- die Einstufung von Ammoniak als brennbares Gas bzw. als Gefahrstoff
- die Bewertung des Explosionsverhaltens von Ammoniak und damit für die Notwendigkeit und Auslegung von Sicherheitsmaßnahmen
- die Konstruktion von Verbrennungsmotoren, die Ammoniak als Kraftstoff verwenden
- die Anwendbarkeit von gesetzlichen Regelungen, z. B. des IGF-Codes, der eine Schulung von maritimem Personal verlangt, welches mit alternativen Kraftstoffen mit Flammpunkten < 60 °C umgehen muss.

Weitere Forschungen zu dieser Thematik sind unbedingt notwendig, insbesondere im Hinblick auf den Einsatz von Ammoniak als potenzieller alternativer Kraftstoff!

4 Verwertung der Ergebnisse

Die erzielten Ergebnisse wurden bereits während der einjährigen Projektlaufzeit in verschiedenen Vorträgen und Publikationen veröffentlicht. Zudem erfolgte ein mehrfacher Austausch mit der Bundesanstalt für Materialprüfung BAM, die als wissenschaftlich-technische Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz u. a. für die Grundlagen des Brand- und Explosionsschutz in Deutschland zuständig ist. Dieser Austausch soll fortgeführt werden. Das ISV ist bestrebt, die Projektergebnisse durch Vorträge, Publikationen und Workshops auch nach Abschluss des Projektes in entsprechenden Kreisen zu verbreiten und Verbesserungen durchzusetzen, dazu gehört u. a.:

- die Mitarbeit in verschiedenen nationalen und internationalen Arbeitskreisen und Gremien zur Verbesserung der Schiffssicherheit
- die Übertragung der Ergebnisse in relevante andere Branchen, z. B. im Zusammenhang mit der Nutzung von Ammoniak als Wasserstoffträger für landbasierte Anlagen
- die Zusammenarbeit mit Herstellern von Motoren für ammoniakbasierte Kraftstoffe
- die Zusammenarbeit mit Herstellern von Sicherheitstechnik (Gasmesstechnik, Brandschutz, Explosionsschutz)

Das ISV führt Weiterbildungskurse für Schiffsbesatzungen, maritime Behörde und Werften zum Umgang mit alternativen Kraftstoffen durch. Die Projektergebnisse können auf diese Weise direkt an die verantwortlichen Personen im praktischen Betrieb weitergegeben werden.

Die Projektbearbeitung hat insgesamt zu einem deutlichen Knowhow-Gewinn bei den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen geführt, entsprechend wird zukünftig auch die Akquise und Übernahme von umfangreicheren Consulting-Aufträgen zu dieser Thematik angestrebt.

5 Veröffentlichungen

D. Mei ^ß ner	10. 03. 2023	Vortrag: „Was ist eigentlich eine Explosion?“ CAMPFIRE-Workshop, Duisburg
D. Mei ^ß ner	22.09.2023	Vortrag: „Explosionsgrenzen von Ammoniak“ VdS - Fachtagung „Brandschutz in chemischen Anlagen“, Köln
D. Mei ^ß ner	26. 01. 2021	Artikel: „Ammoniak als alternativer Kraftstoff – Brandverhalten und sicherheitstechnische Maßnahmen“, S+S report Brandschutz 4/2023

6 Literatur

-
- ¹ DIN EN ISO 10156:2017-12, Gasflaschen – Gase und Gasgemische – Bestimmung der Brennbarkeit und des Oxidationsvermögens zur Auswahl von Ventilausgängen, **2017**.
 - ² DGUV Regel 113-001 - Explosionsschutz-Regeln (EX-RL), Sammlung technischer Regeln für das Vermeiden der Gefahren durch explosionsfähige Atmosphäre mit Beispielsammlung zur Einteilung explosionsgefährdeter Bereiche in Zonen, Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV) Regel; TRGS 727 - Vermeidung von Zündgefahren infolge elektrostatischer Aufladungen, Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS); DGUV Regel 100-500 - Betreiben von Arbeitsmitteln (BGR 500), Berufsgenossenschaftliche Regeln für Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit (BGR).
 - ³ Chemsafe, DECHEMA, Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e. V., **2023**.
<https://dechema.de/chemsafe.html>
 - ⁴ Projekt SAFEKINEX: *Safe and efficient hydrocarbon oxidation processes by kinetics and explosion expertise, Deliverable 8: Report on the experimentally determined explosion limits, explosion pressures and rates of explosion pressure rise – Part 1: Methane, Hydrogen and Propylene*, BAM **2006**.
 - ⁵ ASTM E681-09, *Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases)*, **2015**. <https://www.astm.org/e0681-09r15.html>
 - ⁶ H. H. Franck, G. Döring, *Angew. Chem.* **1931**, 44, 15.
 - ⁷ H. F. Coward, G. W. Jones, *Limits of Gases and Vapors*, **1952**, Bulletin 503, Bureau of Mines.
 - ⁸ M. D. Checkel, D. S. K. Ting, W. K. Bushe, *J. Loss Prev. Proc. Ind.* **1995**, 8, 4.
 - ⁹ H. Krämer: *Minimum Ignition Energy of Ammonia/Air Mixture*, Proc. 8th Intern. Conf. on Gas Discharges and their Applications, Oxford UK 1985. Leeds University press
 - ¹⁰ U. Pfahl, M. Ross, J. Shepherd, K. Pasamehmetoglu, *C. Unal, Combust Flame* **2000**, 123 (1/2), 140-58.
 - ¹¹ F. J. Verkamp, M. C. Hardin, J. R. Williams, *Symposium on Combustion*, Elsevier Inc., **1967**, 985-92.
 - ¹² E. C. Magison, Electrical instrument in hazardous locations, *ISA*, **1998**.
 - ¹³ J. M. Kuchta, *Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining, and Fuel-Related Industries – A Manual*, **1985**, Bulletin 680, Bureau of Mines.
 - ¹⁴ Y. Qi, W. Liu, S. Liu, W. Wang, Y. Peng, Z. Wang, *eTransportation* **2023**, 18, 100288.
 - ¹⁵ Fuels and Chemicals – Autoignition Temperatures, [engineeringtoolbox.com](https://engineeringtoolbox.com/fuels-and-chemicals-autoignition-temperatures-d_100.html)
 - ¹⁶ BG RCI – Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Was ist der Flammpunkt? Welche Bedeutung hat er für die Beurteilung der Explosionsgefahr?
[https://www.bgrci.de/exinfode/ex-schutz-wissen/antworten-auf-haeufig-gestellte-fragen/entzuendbare-fluessigkeiten/21-was-ist-der-flammpunkt-welche-bedeutung-hat-er-fuer-die-beurteilung-der-explosionsgefahr#:~:text=Der%20Flammpunkt%20ist%20die%20niedrigste,3.38%20der%20DIN%20EN%2013237\).](https://www.bgrci.de/exinfode/ex-schutz-wissen/antworten-auf-haeufig-gestellte-fragen/entzuendbare-fluessigkeiten/21-was-ist-der-flammpunkt-welche-bedeutung-hat-er-fuer-die-beurteilung-der-explosionsgefahr#:~:text=Der%20Flammpunkt%20ist%20die%20niedrigste,3.38%20der%20DIN%20EN%2013237).)
 - ¹⁷ G. Rodewald, *Brandlehre*, W. Kohlhammer Verlag **2006**, ISBN 3-17-019129-2, 172.
 - ¹⁸ H. Portz, *Brand- und Explosionsschutz von A-Z Begriffserläuterungen und brandschutztechnische Kennwerte*, Springer-Verlag **2015**, ISBN 978-3-322-80197-5, S. 68.
 - ¹⁹ *Praxishandbuch für den betrieblichen Brandschutz*, WEKA Media **2004**, ISBN 3-8111-4471-5.
 - ²⁰ U. J. Möller, J. Nassar, *Schmierstoffe im Betrieb*, Springer-Verlag **2013**, ISBN 978-3-642-56379-9, 124.
 - ²¹ DIN 51758 :1985-08 Prüfung von Mineralölen und anderen brennbaren Flüssigkeiten; Bestimmung des Flammpunktes im geschlossenen Tiegel nach Pensky-Martens, DIN EN 22719:1993-12
Mineralölzerzeugnisse und Schmierstoffe - Bestimmung des Flammpunktes - Verfahren nach Pensky-Martens im geschlossenen Tiegel.
 - ²² Consilab – Gesellschaft für Anlagensicherheit, Flammpunkt. <https://consilab.de/leistungen/kenndaten-von-stoffen/flammpunkt/>
 - ²³ H. Stehen, *Handbuch des Explosionsschutzes*, John Wiley & Sons **2012**, ISBN 978-3-527-66086-5, S. 60 (eingeschränkte Vorschau in der Google-Buchsuche).
 - ²⁴ Sigma-Aldrich, Sicherheitsdatenblatt: Ammoniak, wasserfrei
<https://at.vwr.com/store/product/23591463/ammoniak-wasserfrei-99-95-puriss-sigma-aldrich>

-
- 25 https://m.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB2400363.htm
- 26 multigas, Sicherheitsdatenblatt: Ammoniak, wasserfrei
https://www.multigas.ch/wp-content/uploads/2021/07/SDB_Ammoniac-anhydre_De_2018.pdf
- 27 K. Nabert, G. Schön, *Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe*, Deutscher Eichverlag GmbH Braunschweig, 2. Erw. Auflage, **1970**
- 28 U. Krause, Bestimmung des Flammpunktes brennbarer Flüssigkeiten,
https://www.iaut.ovgu.de/iaut_media/Labor/FP.pdf
- 29 R. Richter, *Bestimmung des Flammpunktes-Theoretische Berechnung und experimentelle Überprüfung*, Diplomarbeit, Institut Angewandte und technische Physik an der Technischen Universität Wien, **1999**
- 30 M. Hristova, S. Tchauoshev, Calculation of Flashpoints and Flammability Limits of Substances and Mixtures, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41, 3, **2006**, 291-296
- 31 G. Job, *Physikalische Chemie Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*, Wiesbaden **2011**.
- 32 T. Richter, R. Niewa, *Inorganics* **2014**, 2, 29, 10.3390/inorganics2010029.
https://www.researchgate.net/publication/281290526_Chemistry_of_Amonothermal_Synthesis/figures?lo=1
- 33 Prosisoft, *Sättigungsdampfkonzentration*.
<https://prosisoft.de/glossar/saettigungsdampfkonzentration/#:~:text=Die%20Sättigungsdampfkonzentration%20ist%20eine%20Funktion,Funktion%20des%20Partialdampfdrucks%20des%20Stoffes>
- 34 Datenbank BAM-Projekt CHEMSAFE, Recommended Safety Characteristics and Classifications of Flammable Gases and Gas Mixtures.
- 35 Peace Software, B. Wischnewski. <http://www.peacesoftware.de/einigewerte/nh3.html>
- 36 Chemie.de, *Flammpunkt*, Lumitos AG.
- 37 IMO, *International Code of Safety for Ships Using Gases or Other Low-flashpoint Fuels*, **2017**
- 38 ATEX 2014/34/EU Guidelines.
- 39 PTB – Physikalisch-Technische Bundesanstalt Nationales Metrologieinstitut, Grenzspaltweite in Abhängigkeit von Inertgasanteil und erhöhtem Druck.
- 40 BAM, PTB, Sicherheitstechnische Kenngrößen für die Tankschifffahrt auf Binnenwasserstraßen.
[https://de.wikipedia.org/wiki/Verbrennung_\(Chemie\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Verbrennung_(Chemie))
- 41 W. S. Chai, Y. Bao, P. Jin, G. Tang, L. Zhou, "A review on ammonia, ammonia-hydrogen and ammonia-methane fuels", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, 147, 111254.
- 42 A. White, W. Melville: "The Decomposition of Ammonia at high Temperatures"; *J. Am. Chem. Soc.* **1905**, 27, 4, 373–386
- 43 B. Winter: „Der katalytische Ammoniakzerfall an Eisen“; *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1931**, <https://doi.org/10.1515/zpch-1931-1332>
- 44 F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlägl, D. S. Su, "Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: catalysts for ammonia decomposition", *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 6278-6289
- 45 A. Di Carlo; L. Vecchione; Z. Del Prete: "Ammonia decomposition over commercial Ru/Al₂O₃ catalyst: An experimental evaluation at different operative pressures and temperatures", *International Journal of Hydrogen Energy* 39(2), **2014**, 808; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.110>
- 46 A. Yapicioglu, "Experimental Investigation and Evaluation of Hybrid Ammonia Fuel Options for Power Generators", *Master Thesis*, University of Ontario, **2018**.
- 47 E. S. Starkman, H. K. Newhall, R. Sutton, T. Maguire, L. Farbar, "Ammonia as a Spark Ignition Engine Fuel: Theory and Application", *SAE Technical Paper 660155* **1966**, DOI: 10.4271/660155
- 48 C. Mounaim-Roselle; P. Bréquigny; C. Dumand; S. Houillé: "Operating Limits for Ammonia Fuel Spark-Ignition Engine"; *Energies* **2021**, 14(14), 4141; <https://doi.org/10.3390/en14144141>
- 49 C. Mounaïm-Rousselle et al.: "Ammonia as Fuel for Transportation to Mitigate Zero Carbon Impact", *HAL Open Science*, **2021**; <https://hal.science/hal-03501644>,
- 50 <https://de.wikipedia.org/wiki/Heizwert>

⁵² <https://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniak>

⁵³ N. Warwick, P. Griffiths, J. Keeble, A. Archibald, J. Pyle: "Atmospheric implications of increased Hydrogen use"; University of Cambridge and NCAS and Keith Shine, University of Reading, **2022**; https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/1067144/atmospheric-implications-of-increased-hydrogen-use.pdf

Anhänge

- 1 Was ist eigentlich eine Explosion?
- 2 Kann Ammoniak brennen?
- 3 Rechnung zur UEG von Ammoniak und Wasserstoff

Anlagen

- Erfolgskontrollbericht
- Kurzfassung

Anhang 1

zum Schlussbericht zum Verbundprojekt WIR!-CAMPFIRE – CF 10_5

Teilvorhaben TP 5.3 Konzipierung von Versuchsaufbauten zur Ermittlung physikalisch-chemischer Parameter als Basis für Simulationen (FKZ: 03WIR2312C)

Institut für Sicherheitstechnik / Schiffssicherheit e.V.

Was ist eigentlich eine Explosion?

Der Begriff der Explosion im Zusammenhang mit Explosionsschutzmaßnahmen, Arbeitspapier, November 2022

Im Zusammenhang mit dem Einsatz verschiedener alternativer Kraftstoffe (z.B. LNG, LPG, Wasserstoff, Ammoniak) rücken Fragen zum Explosionsschutz von Anlagen, die diese Kraftstoffe lagern, transportieren oder verarbeiten, vermehrt in den Fokus.

Es gilt also die Frage zu klären, in welchen Mischungsverhältnissen mit Luft ein Gas entzündet werden kann, wie der dann folgende Prozess der Verbrennung abläuft und zu welchen Schäden er führen kann. Dementsprechend müssen angepasste Schutzmaßnahmen ergriffen werden.

Bei näherer Beschäftigung mit den Begriffen Explosion, explosionsfähiges Gemisch, explosionsfähige Atmosphäre, Explosionsbereich und Explosionsgrenzen trifft man derzeit auf unkonkrete und widersprüchliche Begriffsbestimmungen, Übersetzungsfehler, inkonsistente Bezeichnungen und synonime Verwendungen von Begriffen, die aber nicht dasselbe bedeuten.

Explosion

Zunächst ist der Begriff der Explosion nicht exakt geklärt. Die Norm ISO 8421-1[1] unterscheidet zwischen Explosion und Brand:

Explosion: Abrupt oxidation or decomposition reaction producing an increase in temperature, pressure or in both simultaneously.

Fire: 1) Process of combustion characterized by the emission of heat accompanied by smoke or flame or both. 2) Combustion spreading uncontrolled in time and space.

Ein Brand wird also mit dem Begriff Verbrennung definiert, wobei unter Verbrennung verstanden wird:

Combustion: Exothermic reaction of a combustible substance with an oxidizer, usually accompanied by flames, and/or glowing and/or emission of smoke.

Eine Explosion unterscheidet sich also von einem Brand vor allem durch den Begriff „abrupt“, also plötzlich, zudem wird in der Norm explizit eine Zersetzungsreaktion als mögliche Explosionsursache genannt.

Die meisten Regelwerke zum Explosionsschutz in Deutschland verwenden die Definitionen in Anlehnung an die ISO 8421-1. So definiert z.B. die TRGS-720 [2] wie folgt:

Die Explosion im Sinne dieser Technischen Regel ist eine plötzliche Oxidationsreaktion mit Anstieg der Temperatur, des Druckes oder beidem gleichzeitig.

Es fällt auf, dass Zersetzungsreaktionen nicht mehr genannt werden, man sich also nur noch auf Oxidationsreaktionen bezieht. Mit dieser Begrifflichkeit ist jedoch auch ein einfaches Brandereignis beschreibbar – es sei denn, man definiert das Wort „plötzlich“ genauer, allerdings:

In Rechtsprechung und Literatur hat sich bisher keine einheitliche Interpretation des Merkmals der Plötzlichkeit durchgesetzt. [3]

Hinzu kommt, dass auch das Ausbrechen eines Brandes in der Regel ein plötzliches Ereignis ist und auch hier ein „plötzlicher“ Anstieg von Temperatur und Druck stattfindet.

Die DGUV Information 213-106 [4] formuliert die Sache etwas umfangreicher:

Damit sich eine Explosion ereignen kann, müssen folgende Bedingungen gleichzeitig erfüllt sein:

- *Vorhandensein brennbarer Stoffe. Sie können als Gase, Nebel, aus Flüssigkeiten entstandene Dämpfe oder Stäube vorliegen.*
- *Vorhandensein eines Oxidationsmittels, z. B. Sauerstoff in Luft.*
- *Gemischbildung durch feine Verteilung der brennbaren Stoffe im Oxidationsmittel innerhalb eines durch die Explosionsgrenzen definierten Konzentrationsbereiches*
- *Wirksamkeit einer Zündquelle, z. B. in Form von Funken, Flammen, elektrostatischen Entladungen oder heißen Oberflächen.*

Ist eine der Bedingungen nicht erfüllt, kann es nicht zu einer Explosion kommen. Bei fehlender Gemischbildung kann jedoch ein Brand entstehen.

Hier erfolgt scheinbar eine Trennung zwischen Explosion und Brand, da sich eine Explosion nur in den Gemischen innerhalb der Explosionsgrenzen entwickeln kann. Die Definition der Explosionsgrenzen im Dokument verwischt diese Trennung jedoch wieder.

Explosionsgrenzen

Auch die Definition der Explosionsgrenzen wird für die gängigen deutschen Vorschriften in Anlehnung an die Definition aus der ISO 8421-1 [1] verwendet. Bereits in diesem ISO-Standard erfolgt jedoch die Vermischung der Begriffe brennbar (flammable) und explosiv (explosive), denn der Text lautet wie folgt:

1.30 flammable (explosive) limits

1.30.1 Lower Flammable Limit LFL

Minimum concentration of vapour-to-air below which propagation of a flame will not occur in the presence of an ignition source.

1.30.2 Upper Flammable Limit UFL

Maximum vapour-to-air concentration above which propagation of a flame will not occur.

Bereits in der Überschrift wird also brennbar und explosiv synonym verwendet, obwohl in der Begriffsbestimmung zuvor ein Unterschied zwischen Explosion und Brand vorgenommen wurde. Die Definition der unteren bzw. oberen Entflammbarkeitsgrenzen wird daher in den Regelwerken gleich den Explosionsgrenzen gesetzt und ist im Deutschen wie folgt übersetzt [2], [4]:

Explosionsgrenzen sind Grenzen des Explosionsbereiches. Die untere Explosionsgrenze (UEG) bzw. die obere Explosionsgrenze (OEG) sind die untere bzw. obere Konzentrationsgrenze (Stoffmengenanteil) eines brennbaren Stoffes in einem Gemisch von Gasen, Dämpfen, Nebeln oder Stäuben mit Luft (oder einem anderen Oxidationsmittel), in dem sich nach dem Zünden eine von der Zündquelle unabhängige Flamme gerade nicht mehr selbstständig fortpflanzen kann.

Das Kriterium ist also, bei welchen Mischungsverhältnissen sich eine Flamme von der Zündquelle ablösen kann und selbstständig durch ein gasgefülltes Volumen bis zu dessen Grenzen fortsetzen kann. In dieser Definition fehlt der sonst getroffene Unterschied für die Abgrenzung zwischen Brand und Explosion: eine zeitliche Eingrenzung der Prozesse entfällt, selbst das Wort plötzlich kommt nicht mehr vor. Die Definition sagt nichts darüber aus, wie schnell sich die Flammenfront bewegen soll und beschreibt daher grundsätzlich nur das Phänomen der Brennbarkeit an sich. Dennoch werden diese Brennbarkeitsgrenzen in der Regel als Explosionsgrenzen bezeichnet. Das führt im täglichen Umgang mit der Problematik, also z.B. bei der Erstellung von Risikoanalysen, dazu, dass davon ausgegangen wird, dass innerhalb der z.B. in den Sicherheitsdatenblättern angegebenen, Explosionsgrenzen eine Explosion stattfindet, was jedoch nicht der Realität entspricht. So legt z.B. die TRGS 721 „Gefährliche explosionsfähige Gemische – Beurteilung der Explosionsgefährdung“ [5] fest:

Wenn die Konzentration des dispergierten brennbaren Stoffes in Luft oder einem anderen Oxidationsmittel einen Mindestwert (untere Explosionsgrenze) überschreitet, ist eine Explosion möglich. Eine Explosion ist nicht mehr möglich, wenn die Konzentration einen maximalen Wert (obere Explosionsgrenze) überschritten hat.

Anmerkung: der Begriff „dispergiert“ wird im genannten Dokument auch für Gas-Luft-Gemische verwendet.

Bestimmungsmethoden

Es gibt verschiedene genormte Methoden zur Bestimmung der Entflammbarkeitsgrenzen [6]. Sie beruhen alle auf dem Grundprinzip der Zündung eines Gasgemisches in einem begrenzten Volumen und der Beobachtung der Flammenwanderung zu den Volumengrenzen. In Europa wird in der Regel die Methode gemäß EN 1839 [7] genutzt, in Amerika geht man nach ASTM E-681 [8] vor. Die folgende Tabelle fasst die Eckdaten der Versuchsmethode zusammen:

Methode	Testvolumen	Zündung	Kriterium Flammability
ASTM E-681	Vertikales Rohr, Durchmesser 2 – 8 cm, Länge 1 – 1,5 m oder runder geschlossener Behälter 5 dm ³	Funken	Sichtbare Flammenfortpflanzung vom unteren bis zum oberen Ende des Rohrs bzw. dreidimensionale Ausbreitung der Flamme bis zu den Behältergrenzen
			Kriterium Explosion
EN 1839 tube	vertikales Rohr 8 cm x 30 cm	Hochspannungs- funken oder Glühdraht	Ablösung der Flamme von der Zündquelle und eigenständige Fortpflanzung im Volumen über eine Strecke von mindestens 10 cm,
EN 1839 bomb	runder geschlossener Behälter V >= 5 dm ³	E = 10 – 20 J	Druckanstieg um 5% bezogen auf den Ausgangsdruck

Tabelle 1: Eckdaten für die in den Testmethoden eingesetzten Randbedingungen. Bereits in den Beschreibungen wird als Erfolgskriterium einmal von Brennbarkeit und einmal von Explosion gesprochen, obwohl sachlich das gleiche gemeint ist.

Die ASTM weist auf Ihrer Seite auf Folgendes hin [8]:

Die untere Entflammbarkeitsgrenze (LFL) und die obere Entflammbarkeitsgrenze (UFL) werden manchmal als untere Explosionsgrenze (LEL) bzw. obere Explosionsgrenze (UEL) bezeichnet. Da die Begriffe LEL und UEL jedoch auch verwendet werden, um andere Konzentrationen als die in dieser Prüfmethode definierten Grenzwerte zu bezeichnen, müssen die Definitionen genau geprüft werden, wenn LEL- und UEL-Werte angegeben oder verwendet werden.

Es wird also auf den Unterschied zwischen Entflammbarkeitsgrenzen und Explosionsgrenzen deutlich hingewiesen – was aber im Prinzip nie beachtet wird. So trägt die Norm EN1839 selbst schon den Titel „Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen“, obwohl es sich dabei um die Bestimmung der Entflammbarkeitsgrenzen handelt.

Interessant bei der EN 1839 ist, dass als Kriterium für eine Explosion ein Druckanstieg um 5% in Bezug auf den Ausgangsdruck aufgenommen wurde. Man hat allerdings bei der Durchführung festgestellt, dass dieser Wert auch dann häufig überschritten wird, wenn das andere Kriterium, nämlich die selbstständige Flammenfortpflanzung nicht ausreichend erfolgte [9]:

According to the bomb method of European standard where a 5% pressure threshold criterion is used as explosion criterion at all ammonia concentrations a self-propagating flame occurs. But especially at 10 mol-% NH₃ it is obvious that a small flame ball was initiated by the ignition source (exploding wire igniter) which moves upwards without growing any more. In that case no self-propagation is visible, but the heat release during this short reaction was enough to produce a pressure increase of 7% ($p_{ex}/p_i = 1.07$).

Es ist zu erwarten, dass auch Verbrennungsprozesse im Testvolumen – in welcher Ausdehnung und Dauer auch immer – zu einer Wärmefreisetzung und damit zu einem Druckanstieg führen. Da auch hier wiederum kein Zeitraum für den Druckanstieg definiert ist, ist das Kriterium nicht geeignet, um zwischen Brand und Explosion zu unterscheiden.

Eine weitere Problematik bei der Testmethode besteht in der unvariablen Zündenergie, die mit 10 – 20 J sehr hoch ist. Zum Vergleich sei genannt, dass für entflammbare Wasserstoff-Luftgemische eine Mindestzündenergie von 0,016 mJ ausreichend ist, für Methan-Luftgemische sind es 0,28 mJ [10]. Die im Test genutzten Zündenergien führen zu der Fragestellung, ob man mit diesen starken Funken nicht sozusagen „Alles“ zur Entzündung bringen könnte und wie sinnvoll eine Übertragung der so ermittelten Werte auf den Explosionsschutz ist. Ein Gas (z.B. Ammoniak) wird so als explosiv eingestuft, obwohl es wohlmöglich unter den konkreten Einsatzbedingungen und den dabei möglicherweise auftretenden Zündenergien nicht entzündlich wäre.

Testmethoden für die Bestimmung von Explosionsgrenzen, auf die diese Begrifflichkeit zutreffen würde, gibt es nicht, was ja auch voraussetzen würde, dass der Begriff der Explosion genau definiert wäre. Man findet jedoch den Begriff des „zündwilligsten Gemisches“, welches sich aus der Berechnung des idealen stöchiometrischen Verhältnisses des brennbaren Gases mit Luftsauerstoff ergibt und somit einen definierten Punkt darstellt [10]. Auch an seinem zündwilligsten Punkt können bestimmte Gase jedoch möglicherweise einfach nur brennen.

Explosives Gemisch / Explosive Atmosphäre

In § 2 Abs. 10 Gefahrstoffverordnung [11] findet man folgende Definition:

Ein explosionsfähiges Gemisch ist ein Gemisch aus brennbaren Gasen, Dämpfen, Nebeln oder aufgewirbelten Stäuben und Luft oder einem anderen Oxidationsmittel, das nach Wirksamwerden einer Zündquelle in einer sich selbstdämmenden Flammenausbreitung reagiert, sodass im Allgemeinen ein sprunghafter Temperatur- und Druckanstieg hervorgerufen wird.

Der Begriff sprunghaft wird nicht definiert und trifft auch auf jedes Brandereignis zu.

Diese Definition wird u.a. von der TRGS 720 und der DGUV 213-106 [2], [4] übernommen. Eine explosionsfähige Atmosphäre meint ein explosionsfähiges Gemisch bei atmosphärischen Bedingungen (Druck 80 kPa (0,8 bar) bis 110 kPa (1,1 bar), Temperatur von - 20 °C bis + 60 °C und Luft mit üblicherweise 21% (V/V) Sauerstoffgehalt).

In Abgrenzung dazu hat man noch das **gefährliche** explosionsfähige Gemisch / die **gefährliche** explosionsfähige Atmosphäre definiert [11]:

Ein gefährliches explosionsfähiges Gemisch ist ein explosionsfähiges Gemisch, das in solcher Menge auftritt, dass besondere Schutzmaßnahmen für die Aufrechterhaltung der Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten oder anderer Personen erforderlich werden.

Diese Definition trifft allerdings wiederum auch auf ein Brandereignis zu.

Was als „in solcher Menge“ zu betrachten ist, beschreibt die TRGS 721 [5] wie folgt:

Mehr als 10 Liter zusammenhängende explosionsfähige Atmosphäre müssen in geschlossenen Räumen unabhängig von der Raumgröße grundsätzlich als gefährliche explosionsfähige Atmosphäre angesehen werden. Auch kleinere Mengen können bereits gefahrdrohend sein, wenn sie sich in unmittelbarer Nähe von Menschen befinden. In Räumen von weniger als etwa 100 m³ kann auch eine kleinere Menge als 10 Liter gefahrdrohend sein. Eine grobe Abschätzung ist mit Hilfe der Faustregel möglich, dass in solchen Räumen explosionsfähige Atmosphäre von mehr als einem Zehntausendstel des Raumvolumens gefahrdrohend sein kann, also z.B. in einem Raum von 80 m³ bereits 8 Liter. Hieraus darf aber nicht gefolgert werden, dass dann der gesamte Raum als explosionsgefährdeter Bereich gilt. Nur der Teilbereich, in dem gefährliche explosionsfähige Atmosphäre auftreten kann, gilt als explosionsgefährdeter Bereich.

Aus dieser Formulierung ergeben sich folgende Feststellungen:

- Die Art des brennbaren Gases / Stoffes spielt hier keine Rolle mehr, das gefährliche Volumen ist für alle gleich.
- Die innerhalb des gefährlichen Volumens vorliegende Konzentration spielt keine Rolle (enthält es z.B. 5 Vol% Wasserstoff oder 70%, die Konzentration muss sich nur innerhalb der „Explosionsgrenzen“ befinden). Das ist einerseits konsistent mit der bisherigen Herangehensweise, da ja in beiden Fällen ein „explosives“ Gemisch vorliegt, andererseits kann aus einem 5 %-igen Gemisch kein größeres gefährliches Volumen mehr entstehen, aus einem 70%igen Gemisch sehr wohl!
- Der Bereich der gefährlichen Atmosphäre verbleibt offensichtlich gern in einem Teilbereich.

Weiter heißt es in der TRGS 721 [5]:

Im Fall einer Explosion von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre ist stets mit einem hohen Schadensausmaß und mit Personenschäden zu rechnen, die von Verletzten bis zu Toten reichen können. Eine differenzierte Betrachtung der Auswirkungen ist im Beurteilungsprozess deshalb in der Regel nicht erforderlich.

Heißt im Klartext bis hierher:

Jedes Volumen > 10 l eines Gasgemisches, das innerhalb der Explosionsgrenzen des Gases liegt, wird als so gefährlich eingestuft, dass dabei Leib und Leben in Gefahr ist. Tatsächlich sind die Explosionsgrenzen jedoch Entflammbarkeitsgrenzen, die mit sehr hohen Zündenergien bestimmt worden sind.

Ist die Fragestellung überhaupt relevant?

Die bisherigen Überlegungen beschäftigen sich vor allem damit, ob und wie man einen Brand von einer Explosion unterscheidet. Für die Sicherheit von Arbeitsprozessen und Anlagen stellt sich die Frage, ob diese Unterscheidung überhaupt relevant ist oder man nicht in beiden Fällen die gleichen Maßnahmen ergreifen würde. Viele Arbeitsschutzdokumente fassen beide Fälle zusammen und sprechen vom Brand- und Explosionsschutz [12], [13]. Andererseits findet man deutliche Unterschiede u.a. im anlagentechnischen und baulichen Brandschutz verglichen mit Explosionsschutzmaßnahmen. Eine schöne Darstellung der Beziehung zwischen Brandschutz und Explosionsschutz findet man hier [14]:

Brände und Explosionen können einander bedingen. Damit ist auch klar, dass diese beiden Disziplinen wie zwei Seiten einer Medaille nicht getrennt voneinander betrachtet werden können. Neben den Schnittstellen zwischen Explosionsschutz und Brandschutz gibt es aber auch Unterschiede. Während bei einem Brand noch Zeit ist, um Brandschutzmaßnahmen einzuleiten, ist im Moment der Explosion der Hauptteil des Schadens bereits entstanden. Daher zielen Explosionsschutzkonzepte auf die Explosionsvermeidung bzw. auf die unmittelbare Beherrschung der Explosion. Brandschutzkonzepte wiederum stützen sich auf die sichere Branderkennung und -bekämpfung.

Wie eingangs erwähnt, ergibt sich die Relevanz der Fragestellung ggf. auch erst jetzt im Zuge des zunehmenden Einsatzes alternativer (gasförmiger) Kraftstoffe. Für die bisher in verschiedenen Industriezweigen eingesetzten Stoffe wie Benzin oder Wasserstoff konnte man aus dem physikalisch-chemischen Verhalten und auch aufbauend auf einem langjährigen Erfahrungsschatz davon ausgehen, dass ein Brand- und Explosionsereignis sehr eng miteinander verknüpft sind. Für zunehmend in den Fokus rückende Stoffe wie Methan, Ammoniak oder Methanol ist dies nicht zwangsläufig der Fall. Die bisherige Praxis der Gleichsetzung von Entflammbarkeitsgrenzen und Explosionsgrenzen sollte daher aus sicherheitstechnischen, aber auch aus ökonomischen Gründen überdacht werden!

Lösungsvorschläge

Eine Explosion könnte ggf. besser definiert werden, indem man einen Druckanstieg innerhalb einer definierten Zeit an einem bestimmten Abstand von einer Zündquelle festlegt. Möglich wäre aber auch die Definition einer Volumenzunahme in einer bestimmten Zeit. Ein weiterer Ansatz wäre die Festlegung einer bestimmten Flammenausbreitungsgeschwindigkeit (laminar flame speed) als Abgrenzung zwischen Brand und Explosion. Basierend auf den jeweiligen Parametern sollte eine

angepasste Testprozedur für die Bestimmung von Explosionsgrenzen entwickelt werden. Auch die dabei einzusetzende Zündenergie sollte ggf. überdacht werden.

Die „gefährliche“ Menge sollte ggf. durch Festlegung einer minimal pro Zeiteinheit freigesetzten Wärme für einen konkreten zu erwartenden Stoff bestimmt werden, also über z.B. den Heizwert. Wasserstoff hat einen Heizwert von 120 MJ/kg, Ammoniak nur 18,6 MJ/kg. Entsprechend kann man sich überlegen, in welcher Zeit wieviel austretende Menge nach Zündung zu welchen Temperaturanstiegen und damit Volumen- und Druckanstiegen führen würde.

Literatur

- [1] ISO 8421-1 *Fire protection; Vocabulary; Part 1 : General terms and phenomena of fire*
<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:8421:-1:ed-1:v1:en>
- [2] TRGS 720: *Gefährliche explosionsfähige Gemische – Allgemeines*, Juli **2020**
<file:///C:/Users/DanaMei%C3%9Fner/Downloads/TRGS-720-2.pdf>
- [3] https://www.haufe.de/recht/deutsches-anwalt-office-premium/3-unfall-i-ploetzlichkeit_idesk_PI17574_HI2871786.html
- [4] DGUV Information 213-106: *Explosionsschutzdokument*, Juni **2021**
<https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/3360>
- [5] TRGS 721: *Gefährliche explosionsfähige Gemische – Beurteilung der Explosionsgefährdung*, Dezember **2020**
- [6] J.R. Rowley; J.-E. Bruce Black: *Proper Application of Flammability limit data in consequence studies*, Symposium Series, Nr. 158, **2012**
<https://www.icheme.org/media/9189/paper58-hazards-23.pdf>
- [7] Projekt SAFEKINEX: *Safe and efficient hydrocarbon oxidation processes by kinetics and explosion expertise, Deliverable 8: Report on the experimentally determined explosion limits, explosion pressures and rates of explosion pressure rise – Part 1: Methane, Hydrogen and Propylene*, BAM **2006**
- [8] <https://www.astm.org/e0681-09r15.html>
- [9] Projekt SAFEKINEX: *Safe and efficient hydrocarbon oxidation processes by kinetics and explosion expertise, Deliverable 9: Report on the experimentally determined explosion limits, explosion pressures and rates of explosion pressure rise – Part 2: Ethane, ethylen, propane- n-butane, ammonia and carbon monoxide*, BAM **2006**
- [10] <https://de.wikipedia.org/wiki/Mindestz%C3%BCndenergie>
- [11] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen 2010, letzte Änderung Juli 2021 § 2 Abs. 10
- [12] DGUV Information 209-026: *Brand- und Explosionsschutz an Werkzeugmaschinen*, aktualisierte Fassung März **2012**
<https://www.arbeitssicherheit.de/schriften/dokument/0%3A5014337%2C11.html>
- [13] VDI 2263 Blatt 7: *Brand- und Explosionsschutz an Sprühtröcknungsanlagen*, **2010**
<https://www.git-sicherheit.de/nachrichten/richtlinie-vdi-2263-blatt-sieben-behandelt-brand-und-explosionsschutz>
- [14] <https://www.process.vogel.de/brand-und-explosionsschutz-zwei-seiten-einer-medaille-a-469610/>

Anhang 2

zum Schlussbericht zum Verbundprojekt WIR!-CAMPFIRE – CF 10_5

Teilvorhaben TP 5.3 Konzipierung von Versuchsaufbauten zur Ermittlung physikalisch-chemischer Parameter als Basis für Simulationen (FKZ: 03WIR2312C)

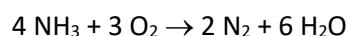
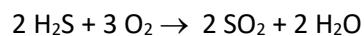
Institut für Sicherheitstechnik / Schiffssicherheit e.V.

Kann Ammoniak brennen?

Überlegungen zum Brandverhalten von Ammoniak im Zusammenhang mit sicherheitstechnischen Maßnahmen, Thesenpapier, Mai 2023

Ammoniak (NH_3) wird als potenzieller alternativer Energieträger diskutiert. Es wird intensiv daran geforscht, es als Kraftstoff in Verbrennungsmotoren einzusetzen. Ein besonderer Vorteil dabei ist, dass Ammoniak keinen Kohlenstoff enthält und prinzipiell sehr klimafreundlich zu Stickstoff und Wasser verbrennt (es kann unter ungünstigen Bedingungen auch das sehr klimaschädliche Lachgas N_2O entstehen, aber dies soll hier nicht weiter betrachtet werden). Bereits an dieser Stelle fällt ein Ausbrechen aus der Systematik auf:

Unter einer Verbrennung wird gemeinhin eine exotherme Redoxreaktion verstanden, bei der ein brennbarer Brennstoff durch Sauerstoff oxidiert wird¹. Der Sauerstoff bildet dabei in aller Regel mit den Bestandteilen des brennbaren Stoffes die zugehörigen Oxide. So entsteht bei der vollständigen Verbrennung von Schwefelwasserstoff Schwefeldioxid und Wasser und bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen Kohlendioxid und Wasser. Bei der Verbrennung von Stickstoffwasserstoff, wie man Ammoniak auch bezeichnen könnte, entsteht jedoch molekularer Stickstoff und Wasser und nicht Stickoxid und Wasser.



Man hat versucht, dies mit verschiedenen Reaktionsmodellen zu erklären, wobei intermediär eine Vielzahl von Stickstoff-Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen entsteht (Abbildung 1). Ein Teil dieser Zwischenverbindungen wurde tatsächlich bei der Ammoniakverbrennung nachgewiesen. Die aufgeführten Spezies sind jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit auch bei der Verbrennung von Wasserstoff in Gegenwart von Stickstoff zu erwarten.

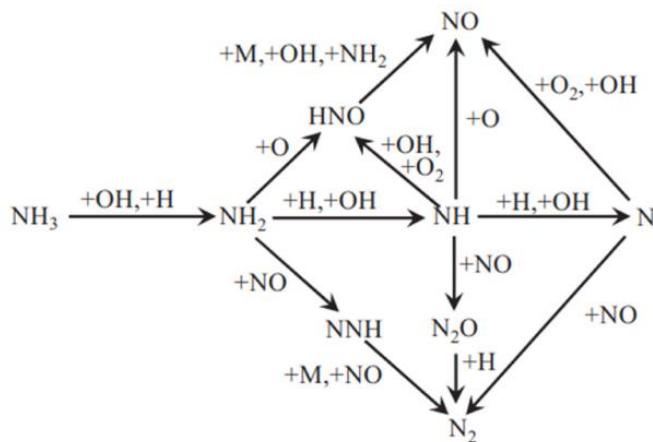
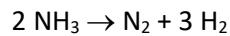


Abbildung 1: Beispiel für Erklärungen des Reaktionsmechanismus bei der Verbrennung von Ammoniak ²

Auf Grundlage solcher Theorien geht man davon aus, dass Ammoniak verbrennt bzw. sogar explodieren kann und tatsächlich wurde mit einer genormten Standard-Apparatur ein Explosionsbereich für Ammoniak von ca. 15 – 32 Vol% ermittelt³ und daraus die Notwendigkeit von Explosionsschutz unter bestimmten Bedingungen abgeleitet.

Gleichzeitig ist bekannt, dass Ammoniak sich ab ca. 600 °C deutlich zu Stickstoff und Wasserstoff zersetzt:



Erste Untersuchungen dazu wurden bereits 1905 durchgeführt (Abbildung 2).

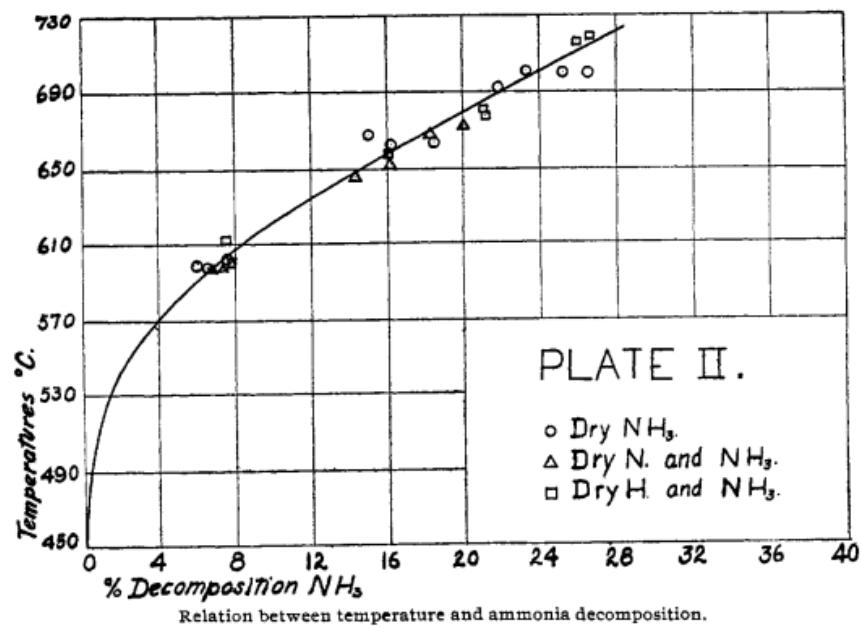


Abbildung 2: Zersetzung von Ammoniak bei Erhitzung⁴

Der Umfang der Zersetzung ist dabei auch von der Verweilzeit des Ammoniaks in der erhitzen Region abhängig – je länger, umso mehr Ammoniak zersetzt sich.

Ammoniak ist aufgrund dieser Eigenschaft im Zuge der angestrebten Energiewende als geeigneter Wasserstoffträger im Gespräch und es wird viel Forschung betrieben, bei der die Zersetzungsreaktion

von Ammoniak mit Hilfe von Katalysatoren bei deutlich niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden kann. Waren es zunächst Eisenkatalysatoren⁵, so setzt man heute bevorzugt Nickel, Aluminium oder Ruthenium ein⁶,⁷. Auf diese Weise gelingt ein „Cracken“ schon ab ca. 300°C.

Wenn man das Gesamtbild betrachtet, fällt allerdings auf, dass die Zündtemperatur von Ammoniak mit etwa 630 – 650 °C⁸ angegeben wird und es resultiert die Frage:

Wie kann etwas verbrennen, das sich schon vorher zersetzt hat?

Gleichzeitig ist bekannt, dass Wasserstoff eine Zündtemperatur von ca. 585 °C hat⁸. Man kann auch errechnen, dass sich in einem Volumen nur etwa 3 % Ammoniak vollständig zersetzen müsste, um die untere Explosionsgrenze von Wasserstoff zu erreichen.

Die Verwendung von reinem Ammoniak als Kraftstoff in Verbrennungsmotoren ist schwierig: es lässt sich nur sehr schwer entzünden und brennt nicht ohne Zusatz von verbrennungsfördernden Stoffen⁹. Ein Flammpunkt ist nicht bekannt.

Schon länger weiß man, dass für eine stabile Verbrennung von Ammoniak immer ca. 4 – 5 % Wasserstoff vorhanden sein müssen (was gleichzeitig der unteren Explosionsgrenze von Wasserstoff entspricht)¹⁰. Es ist auch bekannt, dass man immer Wasserstoff im Abgas findet, auch wenn nur reines Ammoniak verbrannt wird¹¹.

Wenn man die Entwicklung ammoniakbasierter Verbrennungsmotoren verfolgt, stellt man fest, dass dabei – möglicherweise teilweise unbewusst – immer Methoden eingesetzt wurden, die die Zersetzung von Ammoniak und damit die Bereitstellung von Wasserstoff unterstützen. Dies sind:

1. Förderung der Abspaltung von Wasserstoff durch Katalyse

Dies wird erreicht, indem Ammoniak vollständig oder teilweise vor dem Verbrennungsraum mit Hilfe eines Crackers katalytisch zersetzt wird und der entstandene Wasserstoff verbrannt wird oder der entstandene Wasserstoff dem Ammoniak zugesetzt wird und ein Ammoniak-Wasserstoff-Gemisch verbrannt wird.

2. Förderung der Abspaltung von Wasserstoff durch hohe Temperaturen

Hierfür werden dem Ammoniak Zündverbesserer beigemischt, die leicht entzündlich sind (z.B. Diesel, Methan, Wasserstoff, Dimethylether, ...), so dass durch *deren* Verbrennung die für die Wasserstoffabspaltung notwendige Wärme erzeugt wird.

3. Förderung der Abspaltung von Wasserstoff durch verlängerte Beaufschlagung des Ammoniaks mit erhöhten Temperaturen

Dies erfolgt durch die Nutzung von Technologien, die die Verweilzeit von Ammoniak in heißer Umgebung verlängern, z.B. Mehrfacheinspritzung, Verwirbelung, Vorheizung des Brennstoff(gemisches) oder Abgasrezirkulation.

Besonders effektiv erscheinen Methoden, die eine Kombination dieser Möglichkeiten verwenden.

Kein bisher bekannter ammoniakbasierter Verbrennungsmotor, z.B. in Fahrzeugen, kam bisher ohne solche Maßnahmen aus¹². Diese Nutzung von Zündverbesserern wird derzeit mit der Erreichung der Zündtemperatur von Ammoniak begründet und nicht mit der in-situ-Erzeugung von Wasserstoff.

Auch die Bestimmbarkeit eines Explosionsbereiches wäre so erklärbar. Die verwendete Apparatur setzt in einem kleinen Volumen (5 dm^3) sehr hohe Zündenergie ein ($10 - 20 \text{ J}$)³. Unter diesen Bedingungen scheint die teilweise Zersetzung von Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff gut denkbar.

Die Masse von Ammoniak enthält zu $3/17$ Wasserstoff (Molare Masse $\text{NH}_3 = 14 + 1 + 1 + 1 = 17 \text{ g/mol}$) Davon ausgehend, dass nur der Wasserstoff verbrennt, sollte der Heizwert von Ammoniak etwa $3/17$ des Heizwertes von Wasserstoff betragen. Für Wasserstoff wird ein Heizwert von 120 MJ/kg ¹³ und für Ammoniak ein Heizwert von $18,7 \text{ MJ/kg}$ ¹⁴ angegeben. Die Berechnung entsprechend der genannten Annahme würde einen theoretischen Heizwert von 21 MJ/kg für Ammoniak ergeben. Da für den Prozess des Abspaltens von Wasserstoff aus Ammoniak etwas Energie verbraucht wird, ist der in der Literatur zu findende Wert von $18,7 \text{ MJ/kg}$ für Ammoniak plausibel und stützt die Theorie.

Zusammenfassung:

- Überall, wo Ammoniak (technologiebedingt) länger über $600 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wird, entsteht Wasserstoff in deutlichen Mengen.
- Überall, wo Ammoniak (technologiebedingt) unter Anwesenheit von katalytischen Metallen länger über ca. $300 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wird, entsteht Wasserstoff in deutlichen Mengen.
- Überall, wo „Ammoniak verbrannte“ wird, entsteht (zwischenzeitlich) Wasserstoff.

Insgesamt lässt sich Folgendes ableiten:

These

Ammoniak selbst brennt nicht. Voraussetzung ist stets eine ausreichende Zersetzung in Wasserstoff und Stickstoff. Es verbrennt letztendlich immer der so erzeugte Wasserstoff.

Welche Bedeutung hätte das für verschiedene Einsatzszenarien?

- Sicherheitsmaßnahmen für Ammoniak müssen sich in Bereichen mit entsprechend hohen Temperaturen an Wasserstoff orientieren, auch, wenn ggf. „nur“ Ammoniak eingesetzt wird. (Vorheizsysteme, Kurbelgehäuse, Abgasnachbehandlung, ...)
- **Die Explosionsgefahr von Ammoniak ist viel stärker mit seiner Temperatur verbunden als mit seiner Konzentration.**
- Überall, wo Ammoniak bei niedrigeren Temperaturen gelagert / transportiert wird, besteht keine Explosions- bzw. Brandgefahr unter den üblichen denkbaren Bedingungen.
- In ammoniakbasierten Verbrennungsmotoren muss für die Zündung dafür gesorgt werden, dass ein bestimmter Anteil Ammoniak zersetzt wird und ein für die weitere Verbrennung ausreichender Teil Wasserstoff „in situ“ erzeugt wird.
- In Maschinen / Motoren, die heißes Ammoniak verwenden, ist neben Ammoniakschlupf auch mit Wasserstoffschlupf zu rechnen. Wasserstoff wird derzeit ein Treibhausgaseffekt von ca. 11 zugeschrieben¹⁵. Hier wären ggf. Emissionsgrenzwerte zu definieren.
- Gasmesstechnik muss an die konkreten Bedingungen angepasst werden. Ggf. wäre in manchen Umgebungen auch eine indirekte Messung von Ammoniak möglich, indem man Wasserstoff misst.

In Bezug auf die Explosionsgefahr und zu treffende Sicherheitsmaßnahmen kann man argumentieren, dass nicht relevant ist, wodurch letztendlich die Explosion ausgelöst wird. Aber auch hier scheint eine gute Kenntnis der tatsächlichen Hintergründe sinnvoll: Zumindest die Zersetzungreaktion des Ammoniaks könnte z.B. durch eine Inertisierung nicht verhindert werden und diese wirkt aufgrund der Volumenvergrößerung möglicherweise auch schon „explosiv“.

Literatur

-
- 1 [https://de.wikipedia.org/wiki/Verbrennung_\(Chemie\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Verbrennung_(Chemie))
 - 2 W. S. Chai, Y. Bao, P. Jin, G. Tang, L. Zhou, “A review on ammonia, ammonia-hydrogen and ammonia-methane fuels”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, 147, 111254.
 - 3 Projekt SAFEKINEX: “Safe and efficient hydrocarbon oxidation processes by kinetics and explosion expertise, Deliverable 9: Report on the experimentally determined explosion limits, explosion pressures and rates of explosion pressure rise – Part 2: Ethane, ethylen, propane- n-butane, ammonia and carbon monoxide”, BAM **2006**
 - 4 A. White, W. Melville: “The Decomposition of Ammonia at high Temperatures”; *J. Am. Chem. Soc.* **1905**, 27, 4, 373–386
 - 5 B. Winter: „Der katalytische Ammoniakzerfall an Eisen“; *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1931**, <https://doi.org/10.1515/zpch-1931-1332>
 - 6 F. Schüth; R. Palkovits, R. Schlögl; D. S. Su: “Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: catalysts for ammonia decomposition”, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 6278-6289
 - 7 A. Di Carlo; L. Vecchione; Z. Del Prete: “Ammonia decomposition over commercial Ru/Al₂O₃ catalyst: An experimental evaluation at different operative pressures and temperatures”, *International Journal of Hydrogen Energy* 39(2), **2014**, 808; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.110>
 - 8 Datenbank BAM-Projekt CHEMSAFE, “Recommended Safety Characteristics and Classifications of Flammable Gases and Gas Mixtures”, Ammonia, Stand 22.05.2023.
 - 9 A. Yapicioglu, “Experimental Investigation and Evaluation of Hybrid Ammonia Fuel Options for Power Generators”, *Master Thesis*, University of Ontario, **2018**.
 - 10 E. S. Starkman, H. K. Newhall, R. Sutton, T. Maguire, L. Farbar, “Ammonia as a Spark Ignition Engine Fuel: Theory and Application”, *SAE Technical Paper* 660155 **1966**, DOI: 10.4271/660155
 - 11 C. Mounaim-Roselle; P. Bréquigny; C. Dumand; S. Houillé: “Operating Limits for Ammonia Fuel Spark-Ignition Engine”; *Energies* **2021**, 14(14), 4141; <https://doi.org/10.3390/en14144141>
 - 12 C. Mounaïm-Rousselle et al.: “Ammonia as Fuel for Transportation to Mitigate Zero Carbon Impact”, *HAL Open Science*, **2021**; <https://hal.science/hal-03501644>,
 - 13 <https://de.wikipedia.org/wiki/Heizwert>
 - 14 <https://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniak>
 - 15 N. Warwick, P. Griffiths, J. Keeble, A. Archibald, J. Pyle: “Atmospheric implications of increased Hydrogen use”; University of Cambridge and NCAS and Keith Shine, University of Reading, **2022**; https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/1067144/atmospheric-implications-of-increased-hydrogen-use.pdf

Anhang 3

zum Schlussbericht zum Verbundprojekt WIR!-CAMPFIRE – CF 10_5

Teilvorhaben TP 5.3 Konzipierung von Versuchsaufbauten zur Ermittlung physikalisch-chemischer Parameter als Basis für Simulationen (FKZ: 03WIR2312C)

Institut für Sicherheitstechnik / Schiffssicherheit e.V.

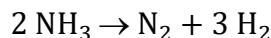
Rechnung zur UEG von Ammoniak und Wasserstoff

Idee: Ammoniak zersetzt sich bei hohen Temperaturen zu molekularem Wasserstoff und molekularem Stickstoff. Wie ist der Zusammenhang zwischen der UEG (Untere Explosionsgrenze) von Ammoniak und der UEG von Wasserstoff?

$$UEG_{\text{NH}_3} = 14 \text{ Vol\%}$$

$$UEG_{\text{H}_2} = 4 \text{ Vol\%}$$

Die Zersetzungsreaktion von Ammoniak in Wasserstoff ist:



Volumenprozent: bezeichnet das Maß für den Anteil eines Stoffes an einem Gemisch bezogen auf das Volumen. Diese Einheit ist veraltet.

Abgrenzung von Volumenkonzentration zu Volumenanteil:

$$\text{Volumenkonzentration: } \sigma_i = \frac{V_i}{V}$$

V_i – Ausgangsvolumen des Reinstoffes vor dem Mischvorgang

V – Gesamtvolumen der Mischphase **nach** dem Mischvorgang

Die Volumenkonzentration kann deshalb größer als 100 % sein, wenn es zur Volumenkontraktion kommt.

$$\text{Volumenanteil: } \varphi_i = \frac{V_i}{\Sigma V_i}$$

Als Bezug wird die Summe der Ausgangsvolumina aller Mischungskomponenten **vor** dem Mischvorgang genutzt.

Spielt das eine Rolle bei dem vorliegenden Fall? Da es Gase sind, nicht.

Rechnung:

Es wird angenommen, dass Druck und Temperatur bei der Zersetzung konstant sind.

An der UEG besteht 1 m^3 explosionsfähiges Gemisch aus $0,14 \text{ m}^3 \text{ NH}_3$ und $0,86 \text{ m}^3$ Luft. Ein Kubikmeter Ammoniak zerfällt in $\frac{1}{2} \text{ m}^3 \text{ H}_2$ und $\frac{1}{2} \text{ m}^3 \text{ N}_2$.

Die Ammoniakkonzentration an der UEG ergibt sich als Summe aus dem unzersetzen und zersetzen Ammoniak:

$$V_{\text{NH}_3, \text{UEG}} = V_{\text{NH}_3} + V_{\text{NH}_3, \text{Zers.}} = 0,14 \text{ m}^3$$

Wieviel Ammoniak muss sich zersetzen, damit die Wasserstoff-Konzentration 4 Vol% beträgt?

Anhang 3 zum Abschlussbericht ISV CF10_5: Rechnung zur UEG von Ammoniak und Wasserstoff

Die Wasserstoffkonzentration ergibt sich aus dem Volumen von Wasserstoff bezogen auf das Gesamtvolumen:

$$c_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_{NH_3} + V_{H_2} + V_{N_2} + V_{Luft}} = 0,04$$

Die Volumina von Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak können in Bezug zum Volumen des zersetzen Ammoniaks gesetzt werden:

$$c_{H_2} = \frac{\frac{3}{2}V_{NH_3,Zers.}}{V_{NH_3,UEG} - V_{NH_3,Zers.} + \frac{3}{2}V_{NH_3,Zers.} + \frac{1}{2}V_{NH_3,Zers.} + V_{Luft}}$$

Stellt man die Gleichung um und setzt ein, dass $V_{NH_3,UEG} + V_{Luft} = 1 \text{ m}^3$ sind, ergibt sich:

$$V_{NH_3,Zers.} = \frac{2 \cdot c_{H_2}}{3 - 2 \cdot c_{H_2}} = \frac{2 \text{ m}^3 \cdot 0,04}{3 - 2 \cdot 0,04} = 0,0274 \text{ m}^3$$

Es müssen sich $0,027 \text{ m}^3$ des anfänglichen $0,14 \text{ m}^3$ Ammoniakvolumens zersetzen. Also 19 %.

Fazit: Wenn sich 19 % des Ammoniaks zersetzen, entspricht die UEG von Ammoniak der UEG von Wasserstoff.

Erfolgskontrollbericht zum Verbundprojekt

WIR!-CAMPFIRE – CF 10_5

**Teilvorhaben TP 5.3 Konzipierung von Versuchsaufbauten zur Ermittlung
physikalisch-chemischer Parameter als Basis für Simulationen**

(FKZ: 03WIR2312C)

Fördergeber:



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Projektträger:

Projektträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH

Projektlaufzeit:

01.09. 2022 – 31.08. 2023 (12M)

Zuwendungsempfänger:

Institut für Sicherheitstechnik / Schiffssicherheit e.V.
Friedrich Barnewitz- Str. 4c
18119 Rostock Warnemünde
www.schiffssicherheit.de

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhalt

1.	Beitrag der Ergebnisse zu den förderpolitischen Zielen	3
2.	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens	3
2.1	Der Begriff der Explosion	3
2.2	Mindestzündenergie	4
2.3	Zündtemperatur	4
2.4	Flammpunkt	4
2.5	Brandverhalten von Ammoniak und Ableitung von Sicherheitskonzepten	4
3	Zusammenfassung und Ausblick	6
4	Fortschreibung des Verwertungsplans	6
4.1	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten	6
4.2	Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten	7
4.3	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit	7
5	Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung	7

1. Beitrag der Ergebnisse zu den förderpolitischen Zielen

Das Forschungsvorhaben CAMPFIRE ist eine Initiative im Rahmen des Förderprogramms "WIR!-Wandel durch Innovation in der Region" des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF). Es fokussiert sich auf die Nutzung von Ammoniak in der maritimen Industrie und möchte dabei die gesamte Prozesskette von der Produktion, über den Transport, die Speicherung und die Umwandlung in Antriebsenergie abdecken. Für alle Technologien sind die Kenntnisse der physikalisch-chemischen Parameter von Ammoniak von großer Bedeutung, einerseits um die Technologien funktionstüchtig und sicher zu machen, andererseits, um sie möglichst effizient zu gestalten und letztendlich, um Rechtssicherheit zu schaffen, z.B. im Hinblick auf die Einstufung von Ammoniak als Gefahrstoff in nationalen und internationalen Vorschriften.

Das Verbundprojekt u WIR!-CAMPFIRE – CF 10_5 mit dem Teilvorhaben TP 5.3 „Konzipierung von Versuchsaufbauten zur Ermittlung physikalisch-chemischer Parameter als Basis für Simulationen“ hat sich mit der Analyse und Bewertung ausgewählter Parameter beschäftigt. Die erarbeiteten Ergebnisse sind ein grundlegender Beitrag für die effektive Fortführung der verschiedenen CAMPFIRE-Verbundprojekte und für die Nutzung von Ammoniak generell. Daraus ergibt sich ein wichtiger Beitrag zu den förderpolitischen Zielen - u.a. die Stärkung der Region in Nordost-Deutschland durch exzellente Ammoniak-Technologien und die Verwendung lokaler Ressourcen für die Energiewende.

2. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens

Die ursprüngliche Vorhabensbeschreibung konzentrierte sich darauf, das Verhalten von Ammoniak bei Freisetzung in das Wasser und die damit verbundenen Parameter zu erfassen und zu validieren.

Ammoniak wird derzeit als entzündbares Gas eingestuft und als potenzieller alternativer Kraftstoff gehandelt.

Bei der Projektbearbeitung stellten sich jedoch sehr bald die viel grundsätzlicheren Fragen:

Ist Ammoniak explosiv? Kann Ammoniak brennen?

Da dies die generelle Nutzung von Ammoniak als Kraftstoff betrifft, schien es sinnvoll, sich damit vertiefender zu beschäftigen. Entsprechend wurden die mit der Brennbarkeit bzw. dem Brand- und Explosionsverhalten von Ammoniak verbundenen Parameter wie z.B. Flammpunkt, Explosionsbereich, Mindestzündenergie intensiv im Projekt untersucht, u.a. zu folgenden Fragen:

Sind diese Parameter bekannt? Unter welchen Bedingungen wurden sie bestimmt? Sind sie plausibel?

Sind die Werte auf die genannte Einsatzszenarien übertragbar? Fehlende bzw. unklar erscheinende Parameter sollten identifiziert und ggf. Vorschläge zu deren Bestimmung gemacht werden.

2.1 Der Begriff der Explosion

Es wurden die verschiedenen internationalen Standards und nationalen gesetzlichen Regelungen analysiert hinsichtlich der Begriffsdefinitionen von „Brand“ und „Explosion“. Diese Abgrenzung erscheint wichtig, da sich auch die zu treffenden Sicherheitsmaßnahmen für Brandschutz bzw. Explosionsschutz voneinander unterscheiden. Die Untersuchung ergab, dass der Begriff der Explosion nicht eindeutig definiert ist und daher eine eindeutige Abgrenzung von einem Brandereignis nicht möglich ist. Ebenso wurde herausgearbeitet, dass die sicherheitstechnischen Parameter der „Explosionsgrenzen“, die für viele Einstufungen bei Gefahrgutklassen oder ATEX-Zuordnungen maßgeblich sind, in Wirklichkeit nur „Entflammbarkeitsgrenzen“ sind und die Bestimmungsmethoden eine Reihe systematischer Fehler beinhalten.

2.2 Mindestzündenergie

Die Mindestzündenergie ist die minimale Energie, die in ein zündfähiges Gas-Luft-Gemisch eingebracht werden muss, um dieses zu entzünden. In der Literatur finden sich verschiedene Werte für die Mindestzündenergie von Ammoniak-Luft-Gemischen bei atmosphärischen Bedingungen. Die Werte weichen dabei im Bereich von 8–50 mJ deutlich voneinander ab, sind jedoch alle im Vergleich zu anderen Gasen ungewöhnlich hoch. Eine Mindestzündenergie für Ammoniak von 14 mJ, wie sie in der Chemsafe-Datenbank der BAM angegeben wird, konnte in unseren Recherchen nicht validiert werden. Möglicherweise basiert der Wert auf einer nicht-standardisierten Untersuchung aus dem Jahr 1985. Es ist daher angezeigt, dass die Mindestzündenergie erneut bestimmt wird. Bei der Bestimmungsmethode ist zu beachten, dass Ammoniak bei hohen Temperaturen (ab ca. 400 °C) in Stickstoff und Wasserstoff zerfällt und die Beimischung bereits geringer Mengen Wasserstoff die Mindestzündenergie senkt. Ein mehrmaliges Zünden in das Gasgemisch kann zum Zerfall führen und damit die Messergebnisse verfälschen.

2.3 Zündtemperatur

Die Zündtemperatur ist die Temperatur, bei der sich ein Stoff ohne Einbringen einer externen Zündquelle selbst entzündet. Die Zündtemperatur von Ammoniak bei 1 bar und 21 % Sauerstoff in der Luft wird von der BAM mit 630 °C angegeben. In der englischsprachigen Literatur sind Werte von 650 und 651 °C genannt. Bei unseren Recherchen konnte der Wert von 630 °C für die Zündtemperatur von Ammoniak nicht durch eine zweite Quelle validiert werden. Da es sich bei 630 °C um den niedrigsten gefundenen Wert handelt, wäre die Aussage >630 °C sinnvoll. Generell liegt die Zündtemperatur von Ammoniak vergleichsweise hoch (vgl. Benzin 247–280 °C, Wasserstoff 585 °C).

2.4 Flammpunkt

Der Flammpunkt ist die niedrigste Temperatur einer Flüssigkeit, bei der sich unter bestimmten genormten Bedingungen über der Flüssigkeit Dämpfe in solcher Menge entwickeln, dass sie ein durch eine externe Zündquelle entflammbarer Dampf-Luft-Gemisch bilden (Nr. 3.38 der DIN EN 13237). Aufgrund des Flammpunktes werden die Substanzen in Gefahrenklassen eingeteilt. Je nach Gefahrenklasse sind besondere Sicherheitsmaßnahmen bei Transport und Lagerung zu treffen.

Für Ammoniak findet man in der Literatur keine Angabe für einen Flammpunkt. Häufig werden 132 °C als Flammpunkt angegeben. Das ist ein klarer Fehler, denn dabei handelt es sich um die kritische Temperatur von Ammoniak. Auch an dieser Stelle zeigen sich überraschend große Unklarheiten bei den Eigenschaften einer solchen Basischemikalie, wie Ammoniak sie ist.

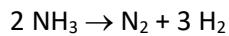
Wenn ein Stoff keinen Flammpunkt hat, so gibt es dafür in der Regel zwei Gründe:

1. Der Flammpunkt ist mit der derzeit verfügbaren Technik nicht bestimmbar.
2. Der Stoff ist tatsächlich nicht entflammbar gemäß den üblichen Definitionen.

Die Projektergebnisse weisen darauf hin, dass für Ammoniak Punkt 2 zutreffend ist.

2.5 Brandverhalten von Ammoniak und Ableitung von Sicherheitskonzepten

Es wird intensiv daran geforscht, Ammoniak als Kraftstoff in Verbrennungsmotoren einzusetzen. Ein besonderer Vorteil dabei ist, dass Ammoniak keinen Kohlenstoff enthält und klimafreundlich zu Stickstoff und Wasser verbrennt. Bereits an dieser Stelle fällt ein Ausbrechen aus der Systematik auf, denn andere Wasserstoffverbindungen verbrennen zu den jeweiligen Oxiden und Wasser. Gleichzeitig ist bekannt, dass Ammoniak sich ab ca. 600 °C deutlich zu Stickstoff und Wasserstoff zersetzt:



Ammoniak ist daher im Zuge der Energiewende als geeigneter Wasserstoffträger im Gespräch und es wird daran geforscht, die Zersetzungsreaktion mit Hilfe von Katalysatoren bei deutlich niedrigeren Temperaturen durchzuführen. Entsprechend gelingt ein „Cracken“ heute schon ab ca. 300 °C.

Wenn man das Gesamtbild betrachtet, fällt allerdings auf, dass die Zündtemperatur von Ammoniak mit etwa 630–650 °C (siehe oben) angegeben wird und es resultiert die Frage:

Wie kann etwas verbrennen, das sich schon vorher zersetzt hat?

Gleichzeitig ist bekannt, dass Wasserstoff eine Zündtemperatur von ca. 585 °C hat. Man kann auch errechnen, dass sich in einem Volumen nur etwa 3 % Ammoniak vollständig zersetzen müsste, um die untere Explosionsgrenze von Wasserstoff zu erreichen.

Schon länger weiß man, dass für eine stabile Verbrennung von Ammoniak immer ca. 4–5 % Wasserstoff vorhanden sein müssen (was gleichzeitig der unteren Explosionsgrenze von Wasserstoff entspricht). Es ist auch bekannt, dass man immer Wasserstoff im Abgas findet, auch wenn nur reines Ammoniak verbrannt wird. Wenn man die Entwicklung ammoniakbasierter Verbrennungsmotoren verfolgt, stellt man fest, dass dabei – möglicherweise teilweise unbewusst – immer Methoden eingesetzt wurden, die die Zersetzung von Ammoniak und damit die Bereitstellung von Wasserstoff unterstützen. Kein bisher bekannter ammoniakbasierter Verbrennungsmotor, z. B. in Fahrzeugen, kam bisher ohne solche Maßnahmen aus. Diese Nutzung von Zündverbesserern wird derzeit mit dem Erreichen der Zündtemperatur von Ammoniak begründet und nicht mit der *in situ* Erzeugung von Wasserstoff.

Die Masse von Ammoniak besteht zu 3/17 aus Wasserstoff. Davon ausgehend, dass nur der Wasserstoff verbrennt, sollte der Heizwert von Ammoniak etwa 3/17 des Heizwertes von Wasserstoff betragen. Für Wasserstoff wird ein Heizwert von 120 MJ/kg und für Ammoniak von 18,7 MJ/kg angegeben. Die Berechnung entsprechend der genannten Annahme würde einen theoretischen Heizwert von 21 MJ/kg für Ammoniak ergeben. Da für den Prozess des Abspaltens von Wasserstoff aus Ammoniak etwas Energie verbraucht wird, ist der in der Literatur zu findende Wert von 18,7 MJ/kg für Ammoniak plausibel und stützt die Theorie.

Insgesamt lässt sich Folgendes ableiten:

Ammoniak selbst brennt nicht. Voraussetzung ist stets eine ausreichende Zersetzung in Wasserstoff und Stickstoff. Es verbrennt letztendlich immer der so erzeugte Wasserstoff.

Welche Bedeutung hätte das für verschiedene Einsatzszenarien?

- Sicherheitsmaßnahmen für Ammoniak müssen sich in Bereichen mit entsprechend hohen Temperaturen an Wasserstoff orientieren, auch, wenn ggf. „nur“ Ammoniak eingesetzt wird (Vorheizsysteme, Kurbelgehäuse, Abgasnachbehandlung, ...).
- **Die Explosionsgefahr von Ammoniak ist viel stärker mit seiner Temperatur verbunden als mit seiner Konzentration.**
- Überall, wo Ammoniak bei niedrigeren Temperaturen gelagert/transportiert wird, besteht keine Explosions- bzw. Brandgefahr unter den üblichen denkbaren Bedingungen.

- In ammoniakbasierten Verbrennungsmotoren muss für die Zündung dafür gesorgt werden, dass ein bestimmter Anteil Ammoniak zersetzt wird und ein für die weitere Verbrennung ausreichender Teil Wasserstoff *in situ* erzeugt wird.
- In Maschinen/Motoren, die heißes Ammoniak verwenden, ist neben Ammoniakschlupf auch mit Wasserstoffschlupf zu rechnen. Wasserstoff wird derzeit ein Treibhausgaseffekt von ca. 11 zugeschrieben. Hier wären ggf. Emissionsgrenzwerte zu definieren.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb des Teilprojektes „Konzipierung von Versuchsaufbauten zur Ermittlung physikalisch-chemischer Parameter als Basis für Simulationen“ im Verbundprojekt WIR!-CAMPFIRE – CF 10_5 hat das Institut für Sicherheitstechnik / Schiffssicherheit e.V. die physikalisch-chemischen Parameter im Zusammenhang mit dem Brand- und Explosionsverhalten von Ammoniak auf ihre Existenz, Validität und Aussagekraft untersucht. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse:

Kenngroße	Wert	Bewertung
Untere Explosionsgrenze	14 Mol%	valide, Bezeichnung irreführend
Obere Explosionsgrenze	32,5 Mol%	valide, Bezeichnung irreführend
Mindestzündenergie	14 mJ	nicht valide, mehrmalige Zündung problematisch
Mindestzündtemperatur	630 °C	nicht valide
Flammpunkt	–	ggf. nicht existent
Grenzspaltweite	3,18 mm	nicht valide

Im Zuge der Projektbearbeitung ergab sich die Erkenntnis, dass Ammoniak selbst nicht brennt, sondern dass es sich zunächst bei hohen Temperaturen zu Stickstoff und Wasserstoff zersetzen muss und letztendlich immer der Wasserstoff verbrennt.

Dieses Ergebnis ist als sehr grundlegende These zu betrachten, sie hat weitreichende Folgen u. a. für:

- die Einstufung von Ammoniak als brennbares Gas bzw. als Gefahrstoff
- die Bewertung des Explosionsverhaltens von Ammoniak und damit für die Notwendigkeit und Auslegung von Sicherheitsmaßnahmen
- die Konstruktion von Verbrennungsmotoren, die Ammoniak als Kraftstoff verwenden
- die Anwendbarkeit von gesetzlichen Regelungen, z. B. des IGF-Codes, der eine Schulung von maritimem Personal verlangt, welches mit alternativen Kraftstoffen mit Flammpunkten < 60 °C umgehen muss.

Weitere Forschungen zu dieser Thematik sind unbedingt notwendig, insbesondere im Hinblick auf den Einsatz von Ammoniak als potenzieller alternativer Kraftstoff!

4 Fortschreibung des Verwertungsplans

4.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die Bearbeitung des Teilprojektes haben am Institut umfassende Kompetenzen zur Thematik generiert, die für eine wirtschaftliche Verwertung genutzt werden können. Entsprechende Verwertungsmöglichkeiten sind u.a.:

unmittelbar im Anschluss an das Projekt

- Beratungsleistungen für Reedereien und Behörden zur Anpassung von Sicherheitssystemen an Bord an die besonderen Herausforderungen durch alternative Kraftstoffe, speziell Ammoniak
- Weiterbildungslehrgänge für Schiffsbesatzungen im Umgang mit Ammoniak
- Beratungsleistung bei der Übertragung der Ergebnisse auf ähnliche Situationen, wie z.B. Sicherheitsmaßnahmen in landbasierten Anlagen, in denen Ammoniak als Kraftstoff genutzt werden soll

ein Jahr nach Projektende

- Erstellung und Angebot von Weiterbildungslehrgängen für weitere Zielgruppen (Behörden, Werften,...)
- Erstellung und Vermarktung von Lehrmaterialien zum Umgang mit Ammoniak als alternativer Kraftstoff (Nutzung moderner Lehrmethoden (e-learning, blended-Learning))

4.2 Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten

Das Teilprojekt des ISV hat eine Vielzahl von wissenschaftlichen Erkenntnissen erbracht, die u.a. zum besseren Verständnis des Verhaltens von Ammoniak beitragen. Das ISV wird diese Erkenntnisse durch Vorträge, Publikationen und Workshops auch nach Abschluss des Projektes in entsprechenden Kreisen verbreiten, um Verbesserungen durchzusetzen, dazu gehört u.a.:

unmittelbar im Anschluss an das Projekt

- die Mitarbeit bei der Erarbeitung von internationalen Richtlinien im Zusammenhang mit der Schiffssicherheit, z.B. mit der EMSA (European Maritime Safety Agency) und der IMO
- die Mitarbeit bei der Erarbeitung bzw. Überarbeitung von Verfahren zur Bestimmung von sicherheitstechnischen Parametern von Ammoniak
- die Zusammenarbeit mit derzeit noch laufenden Forschungsprojekten mit angelehrter Thematik

ein Jahr nach Projektende

- die Mitarbeit bei der Entwicklung technischer Hilfsmittel zur besseren Bewältigung von Gefahrenlagen mit Ammoniak (z.B. Ammonia Release Mitigation Systems)
- die Unterstützung bei der Entwicklung von Normen zur Bestimmung von sicherheitstechnischen Parametern von Ammoniak

4.3 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Das Projekt kann hinsichtlich der Thematik *Physikalisch-chemische Parameter von Ammoniak im Zusammenhang mit dessen Nutzung als alternativer Kraftstoff* als Ausgangspunkt betrachtet werden. Die Fragestellung ist hochkomplex, und es konnten nur erste Ansätze entwickelt werden. Verschiedene Teilaufgaben sollten in Folgeprojekten weiterverfolgt werden. Dazu zählt u.a.:

- Entwicklung von Versuchsaufbauten zur Bestimmung von sicherheitstechnischen Parametern von Ammoniak
- Untersuchungen zu physikalisch-chemischen Eigenschaften von Ammoniak im Kontakt mit Wasser
- Integration von physikalisch-chemischen Parametern von Ammoniak in Simulationsprogramme

5 Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Die vorgesehene Ausgaben- und Zeitplanung für den Projektverlauf wurde eingehalten.

Warnemünde, 11. 12. 2023

Kurzbericht zu den Ergebnissen des FuE-Vorhabens WIR!-CAMPFIRE – CF 10_5

Teilvorhaben TP 5.3 Konzipierung von Versuchsaufbauten zur Ermittlung physikalisch-

chemischer Parameter als Basis für Simulationen

(FKZ: 03WIR2312C)

Zuwendungsempfänger: Institut für Sicherheitstechnik / Schiffssicherheit e.V.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Aufgabenstellung:

Das Forschungsvorhaben CAMPFIRE im Rahmen des Förderprogramms “WIR!- Wandel durch Innovation in der Region” des BMBF fokussiert sich auf die Nutzung von Ammoniak in der maritimen Industrie und möchte dabei die gesamte Prozesskette von der Produktion, über den Transport, die Speicherung und die Umwandlung in Antriebsenergie abdecken. Für alle Technologien sind die Kenntnisse der physikalisch-chemischen Parameter von Ammoniak von großer Bedeutung, einerseits um die Technologien funktionstüchtig und sicher zu machen, andererseits, um sie möglichst effizient zu gestalten und letztendlich, um Rechtssicherheit zu schaffen, z.B. im Hinblick auf die Einstufung von Ammoniak als Gefahrstoff in nationalen und internationalen Vorschriften.

Das Verbundprojekt u WIR!-CAMPFIRE – CF 10_5 mit dem Teilvorhaben TP 5.3 hat sich mit der Analyse und Bewertung ausgewählter Parameter beschäftigt.

Die ursprüngliche Vorhabensbeschreibung konzentrierte sich darauf, das Verhalten von Ammoniak bei Freisetzung in das Wasser und die damit verbundenen Parameter zu erfassen und zu validieren.

Ammoniak wird derzeit als entzündbares Gas eingestuft und als potenzieller alternativer Kraftstoff gehandelt. Bei der Projektbearbeitung stellten sich jedoch sehr bald die viel grundsätzlicheren Fragen:

Ist Ammoniak explosiv? Kann Ammoniak brennen?

Da dies die generelle Nutzung von Ammoniak als Kraftstoff betrifft, schien es sinnvoll, sich damit vertiefender zu beschäftigen. Entsprechend wurden die mit der Brennbarkeit bzw. dem Brand- und Explosionsverhalten von Ammoniak verbundenen Parameter wie z.B. Flammpunkt, Explosionsbereich, Mindestzündenergie intensiv im Projekt untersucht. Es stellte sich heraus, dass überraschenderweise für die so weit verbreitete und intensiv genutzte Chemikalie Ammoniak eine Vielzahl von sicherheitstechnischen Parametern nicht bekannt oder nicht validiert sind.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Innerhalb des Teilprojektes „Konzipierung von Versuchsaufbauten zur Ermittlung physikalisch-chemischer Parameter als Basis für Simulationen“ im Verbundprojekt WIR!-CAMPFIRE – CF 10_5 hat das Institut für Sicherheitstechnik / Schiffssicherheit e.V. die physikalisch-chemischen Parameter im Zusammenhang mit dem Brand- und Explosionsverhalten von Ammoniak auf ihre Existenz, Validität und Aussagekraft untersucht. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse:

Kenngröße	Wert	Bewertung
Untere Explosionsgrenze	14 Mol%	valide, Bezeichnung irreführend
Obere Explosionsgrenze	32,5 Mol%	valide, Bezeichnung irreführend

Mindestzündenergie	14 mJ	nicht valide, mehrmalige Zündung problematisch
Mindestzündtemperatur	630 °C	nicht valide
Flammpunkt	–	ggf. nicht existent
Grenzspaltweite	3,18 mm	nicht valide

Im Zuge der Projektbearbeitung ergab sich die Erkenntnis, dass Ammoniak selbst nicht brennt, sondern dass es sich zunächst bei hohen Temperaturen zu Stickstoff und Wasserstoff zersetzen muss und letztendlich immer der Wasserstoff verbrennt.

Welche Bedeutung hätte das für verschiedene Einsatzszenarien?

- Sicherheitsmaßnahmen für Ammoniak müssen sich in Bereichen mit entsprechend hohen Temperaturen an Wasserstoff orientieren, auch, wenn ggf. „nur“ Ammoniak eingesetzt wird (Vorheizsysteme, Kurbelgehäuse, Abgasnachbehandlung, ...).
- **Die Explosionsgefahr von Ammoniak ist viel stärker mit seiner Temperatur verbunden als mit seiner Konzentration.**
- Überall, wo Ammoniak bei niedrigeren Temperaturen gelagert/transportiert wird, besteht keine Explosions- bzw. Brandgefahr unter den üblichen denkbaren Bedingungen.
- In ammoniakbasierten Verbrennungsmotoren muss für die Zündung dafür gesorgt werden, dass ein bestimmter Anteil Ammoniak zersetzt wird und ein für die weitere Verbrennung ausreichender Teil Wasserstoff *in situ* erzeugt wird.
- In Maschinen/Motoren, die heißes Ammoniak verwenden, ist neben Ammoniakschlupf auch mit Wasserstoffschlupf zu rechnen. Wasserstoff wird derzeit ein Treibhausgaseffekt von ca. 11 zugeschrieben. Hier wären ggf. Emissionsgrenzwerte zu definieren.

Die Ergebnisse wurden mit den zuständigen Fachabteilungen bei der BAM diskutiert.

Ausblick

Die Ergebnisse sind als sehr grundlegend zu betrachten, sie haben weitreichende Folgen u. a. für:

- die Einstufung von Ammoniak als brennbares Gas bzw. als Gefahrstoff
- die Bewertung des Explosionsverhaltens von Ammoniak und damit für die Notwendigkeit und Auslegung von Sicherheitsmaßnahmen
- die Konstruktion von Verbrennungsmotoren, die Ammoniak als Kraftstoff verwenden
- die Anwendbarkeit von gesetzlichen Regelungen, z. B. des IGF-Codes, der eine Schulung von maritimem Personal verlangt, welches mit alternativen Kraftstoffen mit Flammpunkten < 60 °C umgehen muss.

Weitere Forschungen zu dieser Thematik sind unbedingt notwendig, insbesondere im Hinblick auf den Einsatz von Ammoniak als potenzieller alternativer Kraftstoff!