

KAS

**KOMMISSION FÜR
ANLAGENSICHERHEIT**

beim

Bundesministerium für

Umwelt, Naturschutz, und nukleare Sicherheit

**Empfehlungen zur Ermittlung der Mengen
gefährlicher Stoffe bei außer Kontrolle
geratenen Prozessen**

KAS-43

Kommission für Anlagensicherheit (KAS)

Empfehlungen zur Ermittlung der Mengen gefährlicher Stoffe
bei außer Kontrolle geratenen Prozessen

beschlossen von der KAS am
- 23. November 2016,
- 11. Juli 2017 und
geändert am 29. November 2018

KAS-43

Die Kommission für Anlagensicherheit (KAS) ist ein nach § 51a Bundes-Immissionsschutzgesetz beim Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, und nukleare Sicherheit gebildetes Gremium.

Ihre Geschäftsstelle ist bei der GFI Umwelt - Gesellschaft für Infrastruktur und Umwelt mbH in Bonn eingerichtet.

Anmerkung:

Dieses Werk wurde mit großer Sorgfalt erstellt. Dennoch übernehmen Verfasser und Auftraggeber keine Haftung für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler. Aus etwaigen Folgen können daher keine Ansprüche gegenüber Verfasser und/oder Auftraggeber geltend gemacht werden.

Dieses Werk darf für nichtkommerzielle Zwecke vervielfältigt werden. Auftraggeber und Verfasser übernehmen keine Haftung für Schäden im Zusammenhang mit der Vervielfältigung oder mit Reproduktionsexemplaren.

INHALT

1	Einleitung	1
2	Positivliste	1
3	Konkretisierung „...bei denen vernünftigerweise vorhersehbar ist,...“	4
4	Abschätzung der im Brandfall entstehenden Mengen an gefährlichen Stoffen	5
4.1	Einleitung	5
4.2	Brand eines bekannten Stoffs oder Stoffgemisches	6
4.2.1	Diskussion der Brandgasprodukte	7
4.2.2	Zusammenfassung	12
4.2.3	Beispiel	13
4.3	Pflanzenschutzmittel- und Kunststofflager	15
4.3.1	Brand bei einer Lagerung von Pflanzenschutzmitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Bioziden und Düngemitteln	15
4.3.2	Brand von Kunststoffen	16
4.4	Allgemeiner Lagerbrand	18
4.4.1	Diskussion der Brandgasprodukte	18
4.4.2	Zusammenfassung	25
4.5	Literatur	26

1 Einleitung

Gemäß § 3 (5a) BImSchG liegt ein Betriebsbereich vor, sofern in dem unter Aufsicht eines Betreibers stehenden Bereich gefährliche Stoffe i. S. d. Seveso-III-Richtlinie tatsächlich vorhanden oder vorgesehen sind oder vorhanden sein werden, soweit vernünftigerweise vorhersehbar ist, dass die genannten gefährlichen Stoffe bei außer Kontrolle geratenen Prozessen anfallen.

Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Immissionsschutz (LAI) empfiehlt in ihrer Arbeitshilfe „Vollzugsfragen zur Umsetzung der Seveso-III-RL im BImSchG und 12. BImSchV“, Stand 11.04.2018, dass die Voraussetzung für die Prüfung des Vorhandenseins gefährlicher Stoffe ist, dass im bestimmungsgemäßen Betrieb bereits gefährliche Stoffe i. S. d. Seveso-III-Richtlinie vorhanden sein müssen, und zwar in Mengen oberhalb 2% der relevanten Mengenschwelle.

Die folgenden Empfehlungen geben Hinweise für die Ermittlung der Mengen gefährlicher Stoffe bei außer Kontrolle geratenen Prozessen.

2 Positivliste

Die folgende Positivliste enthält die Anlagen¹, die im Hinblick auf bei außer Kontrolle geratenen Prozessen entstehenden gefährlichen Stoffe in jedem Fall besonders relevant sind, d. h. bei denen mit erheblichen Mengen zu rechnen ist, insbesondere aufgrund einer Stoffverwechslung oder eines Brandes.

1. Lagerung von Pflanzenschutzmitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Bioziden und Schwefel
(Berücksichtigung von Brandszenarien und unbeabsichtigtem Vermischen)
2. Lageranlagen nach Nr. 9.2 - 9.3, 9.37
(Berücksichtigung von Brandszenarien und unbeabsichtigtem Vermischen)

¹ Dabei wird mit Ausnahme der Nummer 1 Bezug genommen auf Anlagen gemäß dem Anhang 1 der 4. BImSchV

3. Anlagen zur Herstellung von Stoffen oder Stoffgruppen durch chemische, biochemische oder biologische Umwandlung in industriellem Umfang (4.1)²
4. Anlagen zur Herstellung von Polyurethanprodukten (5.11)²
(Berücksichtigung von Brandszenarien)
5. Anlagen zur Herstellung von PVC-Produkten (5.12)²
(Berücksichtigung von Brandszenarien)
6. Anlagen zum Vulkanisieren von Natur- oder Synthetikgummi unter Verwendung von Schwefel oder Schwefelverbindungen (10.7)¹
(Berücksichtigung von Brandszenarien)
7. Anlagen zur Herstellung von Ruß (4.6)
(Berücksichtigung von Brandszenarien)
8. Anlagen zur Destillation oder Weiterverarbeitung von Teer oder Teererzeugnissen oder von Teer- oder Gaswasser (1.12)
(Berücksichtigung von Brandszenarien)
9. Anlagen zur Oberflächenbehandlung (3.10)
(Berücksichtigung von Brandszenarien und unbeabsichtigtem Vermischen)
10. Anlagen zur Innenreinigung von Eisenbahnkesselwagen, Straßentankfahrzeugen, Tankschiffen oder Tankcontainern sowie Anlagen zur automatischen Reinigung von Fässern einschließlich zugehöriger Aufarbeitungsanlagen, soweit die Behälter von organischen Stoffen gereinigt werden, ausgenommen Anlagen, in denen Behälter ausschließlich von Nahrungs-, Genuss- oder Futtermitteln gereinigt werden (10.21)
(Berücksichtigung von unbeabsichtigtem Vermischen)
11. Anlagen zur Destillation oder Raffination oder sonstigen Weiterverarbeitung von Erdöl oder Erdölprodukten (4.4)
(Berücksichtigung von Brandszenarien)
12. Abfallanlagen:
Anlagen zur Behandlung, Lagerung, Verwertung und Beseitigung von gefährlichen Abfällen (8.xx)

Die Liste ist nicht abschließend. Doppelzählungen sind zu vermeiden, d.h. wenn ein vorhandener gefährlicher Stoff im Brandfall in eine Brandgaskomponente der gleichen

² Werden im Zusammenhang mit diesen Anlagen Polyacrylnitril-, Polyamid-, PU- oder PVC-Produkte, die nicht unter den Begriff der Erzeugnisse fallen, bzw. Natur- oder Synthetikgummi gelagert, sind sie mit zu betrachten.

Kategorie übergeht, wird er bei Anwendung der Quotientenregel nicht mit der Brandgaskomponente zusammen gezählt.

Grundsätzlich sind nur die gefährlichen Stoffe zu betrachten, deren Entstehung im Falle eines außer Kontrolle geratenen Prozesses vernünftigerweise vorhersehbar ist.

3 Konkretisierung „...bei denen vernünftigerweise vorhersehbar ist,...“

Der Begriff „vernünftigerweise vorhersehbar“ ist nicht definiert, kann aber wie folgt konkretisiert werden:

1. Der Begriff „vernünftigerweise vorhersehbar“ ist gleichzusetzen mit dem Begriff „vernünftigerweise nicht auszuschließen“, wie er im § 3 der Störfall-Verordnung im Zusammenhang mit der Betrachtung von Gefahrenquellen verwendet wird.
2. Dies bedeutet, dass, ob vernünftigerweise vorhersehbar ist, ob ein gefährlicher Stoff bei einem außer Kontrolle geratenen Prozess entstehen kann oder nicht, u. a. auch abhängig sein kann von störfallverhindernden bzw. –begrenzenden Maßnahmen.
3. Bei Vorliegen von mindestens zwei unabhängigen technischen Schutzmaßnahmen oder einer inhärent sicheren technischen Schutzmaßnahme, kann der Schluss gezogen werden, dass die Entstehung gefährlicher Stoffe bei außer Kontrolle geratenen Prozessen vernünftigerweise **nicht** vorhersehbar ist.

Beispiel: Sind in einem Lager die Behälter für die Lagerung von Säuren und Laugen in unterschiedlichen, baulich getrennten Bereichen untergebracht oder die Einfüllstutzen technisch so ausgeführt, dass eine Stoffverwechslung ausgeschlossen ist, und verfügen die Behälter zusätzlich über eine pH-Wert-Messung, so ist die Entstehung gefährlicher Stoffe durch eine versehentliche Vermischung von Säuren und Laugen vernünftigerweise **nicht** vorhersehbar weil nur vorsätzlich möglich.

4. Im Hinblick auf die Mengenermittlung können technisch-bauliche Maßnahmen herangezogen werden, die die Menge möglicherweise entstehender gefährlicher Stoffe wirksam begrenzen können.

Beispiel: Verfügt ein Lager über einen entsprechenden baulichen und abwehrenden Brandschutz (durch F90- bzw. Brandwände abgetrennte Brandabschnitte, automatische Löschanlagen mit VdS-Zertifizierung etc.), so wird die Entstehung gefährlicher Stoffe wirksam begrenzt.

5. Nichttechnische Maßnahmen finden bei dieser Betrachtung keine Berücksichtigung.

4 Abschätzung der im Brandfall entstehenden Mengen an gefährlichen Stoffen

Y. Drewitz-Aust, TÜV Rheinland, R. Gregel, LANUV NRW, B. Herrmann, UBA, B. Schalau, BAM

4.1 Einleitung

Für die Prüfung, welche Mengen an gefährlichen Stoffen im Brandfall erzeugt werden können, sind Angaben zur Zusammensetzung der Brandgase erforderlich.

Die Brandgaszusammensetzung ist nicht nur vom Brandgut abhängig, sondern auch von den Umgebungs- und Brandbedingungen, wie z. B. der Luftzufuhr und der Verbrennungstemperatur, die sich im zeitlichen Verlauf eines Brandereignisses auch noch ändern. Daher müssen für die o. g. formale Prüfung Konventionen für die Brandgaszusammensetzung bzw. deren Berechnung getroffen werden.

Für die Bestimmung der Menge an toxischen Stoffen bei einem Brand muss die Ausbeute der Brandgaskomponente (Menge entstehender Brandgase bezogen auf abgebrannte Stoffmenge [mg/g]) bekannt sein. Durch Multiplikation mit der Lagermenge kann dann die Gesamtmenge berechnet werden. Die Methodik zur Bestimmung der Ausbeute der Brandgaskomponente ist abhängig von den vorliegenden Informationen über das Lager. Daher werden die folgenden Ausgangssituationen unterschieden.

- a. Der Stoff oder das Stoffgemisch im Lager ist bekannt oder es wird eine Referenzstoff festgelegt. In diesem Fall kann eine Summenformel aufgestellt werden anhand derer mit der in Kap. 4.2 beschriebenen Methodik inklusive dem dargestellten Beispiel die Ausbeuten an relevanten Brandgaskomponenten berechnet werden.
- b. Es handelt sich um ein spezielles Lager für Pflanzenschutzmittel oder Kunststoffe. In diesem Fall sind die im Kap. 4.3 zusammen gestellten Ausbeuten (Tabellen 6 und 7) in Ansatz zu bringen.
- c. Es liegen keine Informationen zu den gelagerten Gütern vor, es kann kein Referenzstoff festgelegt werden und das Lager kann nicht in die unter b) genannten Kategorien eingeordnet werden. In diesem Fall sind die im Kap. 4.4 zusammen gestellten Ausbeuten (Tabelle 17) in Ansatz zu bringen.

In der vorliegenden Arbeitshilfe wird die Vollbrandsituation betrachtet, da bei dieser die größten Brandgasmengen entstehen. Zudem werden hohe Brandgastemperaturen (> 600°C)

und eine natürliche Ventilation angenommen, die zu einer unvollständigen Verbrennung und Rußbildung führen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es zu keiner 100% Umsetzung des Brandguts kommt. Im Folgenden werden nur die mengenmäßig relevanten Brandgas-komponenten betrachtet. Stoffe, die in geringer Menge entstehen, werden den Leit-komponenten zugeschlagen. Die vorliegenden Informationen aus der Literatur beziehen sich fast ausschließlich auf den Abbrand von einzelnen Stoffen. Es werden darauf aufbauend auch in dem vorliegenden Papier keine Wechselwirkungen von Brandgütern oder katalytische Einflüsse betrachtet /29/. Die Bildung von Wasser und Kohlendioxid erfolgt immer, ist aber in diesem Kontext nicht relevant.

4.2 Brand eines bekannten Stoffs oder Stoffgemisches

Für einzelne Brandgüter kann der Literatur die Brandgaszusammensetzung entnommen werden. Für ein beliebiges Brandgut bzw. ein Brandgutgemisch kann eine (mittlere) Summenformel der Form



aufgestellt werden. Die Verbrennungsreaktion kann allgemein formuliert werden:



Für die Berechnung der Stöchiometriefaktoren m_{xx} müssen die Bildungs-raten für die Brandprodukte nach folgendem Zusammenhang abgeschätzt werden.

$$m_{CO} = Br_{CO} \cdot n1$$

$$m_{HCN} = Br_{HCN} \cdot n4$$

$$m_{COCl_2} = Br_{COCl_2} \cdot 0,5 \cdot n6$$

$$m_{NO_2} = Br_{NO_2} \cdot n4$$

$$m_{HCl} = Br_{HCl} \cdot n6$$

$$m_{Br} = Br_{Br} \cdot n7$$

$$m_F = Br_F \cdot n8 \quad \text{usw.}$$

Mit den berechneten Stöchiometriefaktoren kann die Ausbeute des Brandprodukts berechnet werden.

$$y_{xx} \left[\frac{g}{g} \right] = m_{xx} \cdot \frac{M_{xx}}{M_{Bg}}$$

Die Formelzeichen bedeuten:

m_{xx} [-]	Stöchiometriefaktoren der Brandprodukte
n_{xx} [-]	Anzahl der Atome in der Summenformel des Brandguts
y_{xx} [g/g]	Ausbeute des Brandproduktes xx als Massenanteil Brandprodukt zu umgesetzten Brandgut
M_{xx} [g/mol]	molare Masse des Brandprodukts
M_{Bg} [g/mol]	molare Masse des Brandguts
Br_{xx} [-]	Bildungsraten des Brandproduktes xx

4.2.1 Diskussion der Brandgasprodukte

In der vfdb-Richtlinie 10/03 /21/ sind die bei einem Brand zu erwartenden Reaktionsprodukte aus der Verbrennung zusammengestellt. Neben Wasser (H_2O), Kohlendioxid (CO_2) und Stickstoff (N_2), auf die im Weiteren nicht mehr eingegangen wird, werden die folgenden im Wesentlichen auftretenden Reaktionsprodukte aus einer unvollständigen Verbrennung aufgeführt:

- Kohlenmonoxid (CO),
- Stickoxide (NO_x),
- Ammoniak (NH_3), Amine (NH_2-R),
- Schwefeldioxid (SO_2), Schwefeltrioxid (SO_3), Schwefelwasserstoff (H_2S),
- Phosphorpentoxid (P_4O_{10}), Phosphorwasserstoff (PH_3),
- Chlor (Cl_2), Chlorwasserstoff (HCl), Phosgen ($COCl_2$),
- Bromwasserstoff (HBr),
- Fluorwasserstoff (HF) und
- Cyanwasserstoff (HCN).

Weiterhin entstehen je nach Brandgut und Brandbedingungen eine Vielzahl von Aromaten, Chlor(Brom)-Aromaten, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzol, Toluol, Xylol), polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Alkohole, Aldehyde usw. /30/. Eine Quantifizierung der Ausbeute dieser Brandprodukte ist nicht möglich. Im Folgenden werden daher die Relevanz der o. g. Reaktionsprodukte diskutiert und die Bildungsraten auf

der Grundlage der zur Verfügung stehenden Literatur abgeschätzt und in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Kohlenmonoxid

Das Bildungsverhältnis von CO_2 zu CO ist abhängig von der Ventilation des Brandes. Bei Vollbrand mit einer geringen Ventilation beträgt das Verhältnis 10:1 [4], [31].

Die Bildungsrate Br_{CO} beträgt daher aufgerundet 0,1.

Stickoxide, Ammoniak und Amine

Stickstoffhaltige Brandgüter verbrennen zu NO_x . Da Stickstoffmonoxid (NO) in Luft weiter zu Stickstoffdioxid (NO_2) oxidiert, wird NO_x vereinfachend als NO_2 angenommen, auch unter der Berücksichtigung, dass beide Stoffe über identische Beurteilungswerte verfügen.

Für die Bildung von NH_3 müsste eine reduzierende Atmosphäre vorliegen, die hier nicht angenommen wird. Selbst bei einer Bildung wären die resultierenden Mengen vernachlässigbar.

Amine entstehen in einer Vielzahl unterschiedlicher Strukturen aber auch in einer geringen Menge, die im Vergleich zu der NO_2 -Menge aber vernachlässigbar ist.

Aus den in [4], [13], [24], [25] und [26] aufgeführten Ausbeuten für verschiedene Stoffe und Brandbedingungen lassen sich Bildungsraten von NO_2 im Bereich von 0,003 bis 0,763 berechnen, bzw. sind in dieser Literatur angegeben. Hier wird für die Abschätzung der Brandprodukte eine Vollbrandsituation mit Brandgastemperaturen von etwa 800°C und eine natürliche, sich einstellende Ventilation des Brandherdes, angenommen. Bei den o. g. Laboruntersuchungen ist die Luftzufuhr eher unterstöchiometrisch. Untersuchungen [28] von stickstoffhaltigen Brandgütern mit eingestellter Belüftung zeigen, dass bei Bränden mit einer Bildungsrate von 0,3 mol NO_2 pro mol N zu rechnen ist.

In der Tabelle 1 sind die in der Literatur gefundenen Werte zusammengestellt. Konservativ wird daraus eine Bildungsrate Br_{NO_2} von 0,3 abgeleitet.

Tabelle 1: Stickoxide Ausbeute nach /24/, /13/, /4/, /25/, /26/

Brandgut	Bildungsrate
Tetramethylthiuram monosulfide (TMTM)	0,045
4-Chloro-3-nitrobenzoic acid (CNBA)	0,27
Dimethoat	0,003
Nylon-6,6	0,35
Ethylendiamin (C ₂ H ₈ N ₂)	0,012
TDI	0,004
Acetonitril	0,013
Adiponitril	0,026
Diuron	0,038

Schwefelverbindungen

Aufgrund der Thermodynamik reagiert Schwefel in der Hauptsache zu Schwefeldioxid. Die Bildungsrate Br_{SO_2} beträgt daher 1,0.

Phosphorverbindungen

Phosphorhaltige Brandgüter verbrennen zu Phosphorpentoxid. Phosphorwasserstoff würde sich in geringem Maße nur unter einer reduzierende Atmosphäre bilden, die hier nicht angenommen wird. Da Phosphorpentoxid nicht als toxisch eingestuft ist, brauchen Phosphorverbindungen nicht weiter betrachtet werden.

Halogene

Aufgrund der Thermodynamik reagieren die Halogene vorwiegend zu ihren Wasserstoffsäuren. Konservativ wird die Bildung von HF stöchiometrisch angenommen. Somit beträgt die Bildungsrate Br_{HF} 1,0.

Bromierte, toxische Verbindungen können in geringen Mengen entstehen. Die Bildung von chlorierten oder bromierten Dioxinen und Furanen kann unter bestimmten Bedingungen nicht ausgeschlossen werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeitshilfe wird allerdings eine Vollbrandsituation betrachtet. Vor diesem Hintergrund sind diese Anteile zu vernachlässigen. Infolgedessen ist die Bildungsrate Br_{HBr} 1,0.

Die Bildung von Phosgen ist nach den vorliegenden Untersuchungen /1/, /3/, /4/, /27/, /13/, /25/ gering (vgl. hierzu Tabelle 2). Die Bildungsrate Br_{COCl_2} wird deshalb konservativ mit 0,001 abgeschätzt.

Die Bildung von Cl_2 ist vernachlässigbar, da diese die relativ unwahrscheinliche Rekombination der Chlorradikale voraussetzt. Die Bildungsrate Br_{HCl} ergibt sich damit zu 0,999.

Tabelle 2: Ausbeute Phosgen nach /4/, /13/, /27/

Brandgut	Bildungsrate
Dichlorpropan	$2,02 \cdot 10^{-7}$
Ethylchlorid	$1,62 \cdot 10^{-7}$
Trichlorethan	$2,24 \cdot 10^{-6}$
Tetrachlorkohlenstoff	$4,85 \cdot 10^{-5}$
Pentachlorethan	$4,1 \cdot 10^{-5}$
Hexachlorethan	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Dichlorethylen	$9,8 \cdot 10^{-6}$
Trichlorethylen	$2,21 \cdot 10^{-5}$
Perchlorethylen	$1,47 \cdot 10^{-4}$
Methylchlorid	$7,66 \cdot 10^{-7}$
Dichlormethan	$5,35 \cdot 10^{-6}$

Hexachlorbutadien	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Chloroform	$1,21 \cdot 10^{-5}$
Tetrachlorkohlenstoff	$1,74 \cdot 10^{-4}$
Tetrachlorethan	$5,3 \cdot 10^{-5}$
Dichlorpropan	$2,03 \cdot 10^{-7}$
Trichlorethan	$2,25 \cdot 10^{-6}$
Vinylchlorid	$1,58 \cdot 10^{-10}$
Dichlorethan	$2,48 \cdot 10^{-10}$
Dichlorethan	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Polyvinylchlorid (PVC)	$1,26 \cdot 10^{-3}$
	$6,32 \cdot 10^{-5}$

Cyanwasserstoff

Forell /5/ kommt nach einer Literaturlauswertung zu der Aussage, dass das Bildungsverhältnis CO zu HCN ca. 13:1 bei Brandgütern mit einem Stickstoffanteil von mehr als 2% beträgt. Das entspricht einer Bildungsrate von 0,0077. Bei einem Stickstoffanteil von weniger als 2% wurde ein Bildungsverhältnis CO zu HCN von ca. 52:1 festgestellt. Aus den Untersuchungen in /4/, /13/, /25/ und /27/ sind Bildungsdaten abgeleitet worden bzw. können berechnet werden, die im Bereich von 0,002 bis 0,39 liegen (vgl. hierzu Tabelle 3). Es wird daher für die vorausgesetzte Brandsituation eine Bildungsrate Br_{HCN} mit 0,01 abgeschätzt. Die höheren gemessenen Werte wurden in der VCI-Apparatur ermittelt und sind auf Grund der Simulation einer starken Unterbelüftung als konservativ anzusehen /29/.

Tabelle 3: Ausbeute Cyanwasserstoff nach /12/, /13/, /27/

Brandgut	Bildungsrate
Polyacrylnitril	0,38
Polyamid	0,22
Melaminharz	0,075
Produktmix (S ₂ Cl ₂ N ₄ C ₄₂ O ₆ H ₄₉ P ₇)	0,002
Acrylnitril	0,004
Ethylenimin	0,05
Triazophos	0,19
Linuron	0,39
Metazachlor	0,033
Triadimefon	0,013

4.2.2 Zusammenfassung

In der folgenden Tabelle 4 sind die Bildungsraten für Brandgaskomponenten zusammengefasst. In der ersten Spalte sind die Elemente aufgeführt, die im Brandgut vorhanden sein müssen, damit eine relevante Brandgaskomponente entstehen kann. Aus dem Kohlenstoff entsteht Kohlenmonoxid. Ist im Brandgut Kohlenstoff und Stickstoff vorhanden, dann ist zusätzlich die Bildung von Cyanwasserstoff und Stickstoffdioxid zu berücksichtigen. Gleiches gilt beim Vorhandensein von Kohlenstoff und Chlor.

Tabelle 4: Bildungsraten für Brandgaskomponenten

	CO	HCN	NO ₂	HCl,	HBr	HF	COCl ₂	SO ₂
C	0,1							
N		0,01	0,3					
Cl				0,999			0,001	
F						1,0		
Br					1,0			
S								1,0

4.2.3 Beispiel

Bei einem Brandszenario wird als Referenzstoff Bis(2-chloroethyl)amine mit der Strukturformel C₄H₉Cl₂N und einer molaren Masse von 142,027 g/mol verwendet.

In Bezug zu einer allgemeine Summenformel



ergeben sich folgende Zuordnungen:

$$n_1=4; n_2=9; n_3=0; n_4=1; n_5=0; n_6=2; n_7=0; n_8=0$$

Für die Berechnung der Stöchiometriefaktoren gemäß

$$m_{CO} = Br_{CO} * n_1$$

$$m_{HCN} = Br_{HCN} * n_4$$

$$m_{COCl_2} = Br_{COCl_2} * 0,5 * n_6$$

$$m_{NO_2} = Br_{NO_2} * n_4$$

$$m_{HCl} = Br_{HCl} * n_6$$

$$m_{Br} = Br_{Br} * n_7$$

$$m_F = Br_F * n_8$$

müssen die Bildungsraten für die Brandprodukte aus der Tabelle 4 entnommen werden:

$$Br_{CO} = 0,1$$

$$Br_{HCN} = 0,01$$

$$Br_{COCl_2} = 0,001$$

$$Br_{NO_2} = 0,3$$

$$Br_{HCl} = 0,999$$

Die Stöchiometriefaktoren berechnen sich damit zu:

$$m_{CO} = 0,4$$

$$m_{HCN} = 0,01$$

$$m_{COCl_2} = 0,001$$

$$m_{NO_2} = 0,3$$

$$m_{HCl} = 1,998$$

Mit den berechneten Stöchiometriefaktoren wird die Ausbeute der Brandprodukte berechnet:

$$y_{CO} = 0,4 \frac{28,01}{142,027} = 78,9 \text{ mg / g}$$

$$y_{HCN} = 0,01 \frac{27,0253}{142,027} = 1,9 \text{ mg / g}$$

$$y_{COCl_2} = 0,001 \frac{98,92}{142,027} = 0,7 \text{ mg / g}$$

$$y_{NO_2} = 0,3 \frac{46,0055}{142,027} = 97,2 \text{ mg / g}$$

$$y_{HCl} = 1,998 \frac{36,46}{142,027} = 512,9 \text{ mg / g}$$

Die Brandgaszusammensetzung bei einem Abbrand von Bis(2-chloroethyl)amine ist in der

Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: Brandgaszusammensetzung der Beispielrechnung

Brandgaskomponente	Ausbeute des Brandprodukts
CO	78,9 mg/g
HCN	1,9 mg/g
NO ₂	97,2 mg/g
HCl	512,9 mg/g
COCl ₂	0,7 mg/g

4.3 Pflanzenschutzmittel- und Kunststofflager

4.3.1 Brand bei einer Lagerung von Pflanzenschutzmitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Bioziden und Düngemitteln

Im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA) erstellte der TÜV Bayern e.V. eine Muster-Sicherheitsanalyse für ein Pflanzenschutzmittellager /17/. Innerhalb der Störfallauswirkungsbetrachtungen wurde ein Lagerbrand untersucht. Die konservativen Abschätzungen der Brandgaszusammensetzung für verschiedene Brandsituationen basieren entweder auf stöchiometrischen Berechnungen oder auf Literaturdaten, die zum Teil bei Verbrennungsversuchen mit unterschiedlichen Stoffen und Modellapparaturen gewonnen wurden /19/, /22/. Experimentelle Untersuchungen /10/ mit verschiedenen Pflanzenschutzmitteln und Belüftungssituationen ergaben hingegen deutlich geringere Konzentrationen von Halogenwasserstoffen, Schwefeldioxid und anderen Gefahrstoffen.

Aufbauend auf den genannten Veröffentlichungen wurde ein Leitfaden vom Industrieverband Agrar e.V. /12/ entwickelt. In Analogie zu den Ansätzen in /17/, /18/, /22/ werden zwei Brandsituationen unterschieden. Bei einem Vollbrand erfolgt der Abbrand einer relativ großen Menge unter ausreichendem Sauerstoffzutritt. Hierdurch erfolgt eine fast vollständige Oxidation der verbrennenden Produkte. Dagegen wird bei einem Anfangs- oder Kleinbrand davon ausgegangen, dass nur eine begrenzte oder keine Sauerstoffzufuhr vorhanden ist und eine unvollständige Verbrennung vorliegt.

Bei Vollbrand wird in /12/ von einem verbrennenden Produktmix ausgegangen. Bei einem Anfangs- oder Kleinbrand wird davon ausgegangen, dass nur ein Produkt verbrennt. Auf der

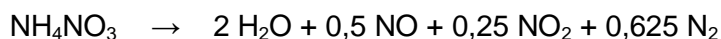
Grundlage der in Deutschland hergestellten und gelagerten relevanten Pflanzenschutzmittel wurde eine konservative Abschätzung der Brandgaszusammensetzung durchgeführt. In einer aktuellen Veröffentlichung /23/ wird dazu festgestellt, dass sich heutzutage die Zusammensetzungen der Pflanzenschutzmittel geändert haben, aber keine aktuelleren Informationen über eine mögliche Brandgaszusammensetzung vorliegen.

In der Tabelle 6 ist die ungünstige Brandgaszusammensetzung aus den in /12/ verwendeten Angaben zusammengestellt worden.

Tabelle 6: Brandgaszusammensetzung bei Pflanzenschutzmittellägern nach /12/

Brandgaskomponente	Ausbeute des Brandprodukts
CO	490 mg/g
HCN	25 mg/g
NO ₂	5 mg/g
HCl	257 mg/g
HBr	177 mg/g
HF	52 mg/g
SO ₂	800 mg/g
Methylisocyanat	30 mg/g

Für den Spezialfall, dass im Lager im Wesentlichen Ammonium- oder Kaliumnitrat gelagert wird, ist von einer Zersetzungsreaktion auszugehen. Für z. B. Ammoniumnitrat bedeutet dies:



4.3.2 Brand von Kunststoffen

In /13/ sind die maximalen Entstehungsraten aus Verbrennungsreaktionen für verschiedene Kunststoffe zusammengestellt (siehe Tabelle 7). Für folgende Kunststoffe liegen Angaben vor:

- Polyethylen (PE)
- Polyamid (PA)
- Polyvinylchlorid (PVC)
- Polystyrol (PS)
- Polyurethane (PUR)
- Polyacrylnitril (PAN)
- Polyphenylensulfid (PPS)
- Melaminharze und
- Acrylnitril.

Tabelle 7: Brandgaszusammensetzung von Kunststoffbränden nach /13/

Brandgaskomponente	Ausbeute des Brandprodukts
Styrol	710 mg/g
Kohlenmonoxid	580 mg/g
Schwefeldioxid	451 mg/g
Chlorwasserstoff	284 mg/g
Ammoniak	136 mg/g
Bromwasserstoff	100 mg/g
Cyanwasserstoff aus	
- PAN	190 mg/g
- PA	101 mg/g
- Sonstige	59 mg/g
Stickoxide	47 mg/g
Naphthalin	31 mg/g
Benzol	24 mg/g
Formaldehyd	7 mg/g
Phosgen	2 mg/g
Acrolein	0,9 mg/g

4.4 Allgemeiner Lagerbrand

Bei einem Lagerbrand, bei dem keine Aussage über die chemische Zusammensetzung der gelagerten Stoffe getroffen werden kann, kann nur eine grobe Abschätzung über die Brandgaszusammensetzung getroffen werden. Es wird davon ausgegangen, dass in den gelagerten Stoffen hauptsächlich die Elemente C, H, O, N und Cl enthalten sind. In diesem Zusammenhang wird davon ausgegangen, dass als Brandgaskomponenten CO, HCN, NO₂, HCl und COCl₂ zu betrachten sind.

4.4.1 Diskussion der Brandgasprodukte

Kohlenmonoxid

In /4/, /12/ und /13/ sind für verschiedene Brandgüter Werte für die Ausbeute an Kohlenmonoxid angegeben.

Tabelle 8: Kohlenmonoxid-Ausbeute nach /4/, /13/

Brandgut	Ausbeute Kohlenmonoxid
Polymere des Acrylnitril-Butadien-Styrols (ABS)	50 -115 mg/g
Acrylfaser	100 – 170 mg/g
Baumwolle	104 mg/g
Gummi	33 mg/g
Holz	bis 500 mg/g
Insektizide, Herbizide	55 – 230 mg/g
Kerosin, Brennstoffe	2,3 mg/g
Kunstharze	bis 240 mg/g
Polyamid Kunststoffe	175 mg/g
Polyether	440 mg/g
Polyester	bis 295 mg/g

Polyamide	350 – 575 mg/g
Polypropylen	270 mg/g
Polystyrol	100 – 450 mg/g
Polyurethan	100 – 380 mg/g
PVC	bis 440 mg/g
Papier	135 mg/g
Nylon, Polyamide	380 mg/g

Tabelle 9: Kohlenmonoxid-Ausbeute nach /13/

Brandgut	Ausbeute Kohlenmonoxid
ABS	15 – 400 mg/g
Epoxidharze (EP)	228 mg/g
Melaminharz (MF)	190 mg/g
PA	70 – 580 mg/g
PAN	90 – 440 mg/g
PE	195 mg/g
Polyacrylamid	173 mg/g
Polyester	80 -380 mg/g
PPS	219 mg/g

In /12/ wird für Läger von Pflanzenschutzmitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Bioziden und Düngemitteln eine Kohlenmonoxid-Ausbeute von 23 – 490 mg/g angegeben.

In Auswertung dieser Werte wird für Kohlenmonoxid ein Wert von 240 mg/g angenommen.

Cyanwasserstoff

In der Literatur sind für verschiedene Brandgüter Werte für die Ausbeute an Cyanwasserstoff zu entnehmen. Diese Werte sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 10: Cyanwasserstoff-Ausbeute nach /4/

Brandgut	Ausbeute Cyanwasserstoff
ABS-Polymere	20 mg/g
Acrylfaser	100 -200 mg/g
Baumwolle	0,1 mg/g
Holz	0,4 mg/g
Insektizide, Herbizide	4 – 25 mg/g
Kunsthharze	50 mg/g
Kunststoffe PA	2 – 60 mg/g
Polyester	27 – 40 mg/g
Polymide	15 mg/g
Polyuretan	0,4 – 70 mg/g
Papier	0,2 – 1 mg/g
Nylon, Polyamide	bis 82 mg/g

Tabelle 11: Cyanwasserstoff-Ausbeute nach /13/

Brandgut	Ausbeute Cyanwasserstoff
ABS	0,8 – 6,5 mg/g
EP	3 mg/g
MF	59 mg/g

PA	bis 101 mg/g
PAN	bis 190 mg/g
Polyacrylamid	21 mg/g
PUR	0,5 – 56 mg/g

Tabelle 12: Cyanwasserstoff-Ausbeute nach /27/

Brandgut	Ausbeute Cyanwasserstoff
Acrylnitril	2 mg/g
Ethylenimin	31 mg/g
Triazophos	49 mg/g
Parathion	98 mg/g
Linuron	85 mg/g
Metazachlor	9,6 mg/g
Triadimefon	3,6 mg/g

Tabelle 13: Cyanwasserstoff-Ausbeute nach /26/

Brandgut	Ausbeute Cyanwasserstoff
Ethylendiamin	0,2 mg/g
Toluoldiisocyanat (TDI)	4 mg/g
Acetonitril	0,05 mg/g
Adiponitrile	2,5 mg/g
Diuron	13 mg/g
Dimethoate	7 mg/g

In /12/ wird für Läger von Pflanzenschutzmitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Bioziden und Düngemitteln eine Cyanwasserstoff-Ausbeute von 0,2 - 25 mg/g angegeben. In /25/ sind für den gleichen Anlagentyp Werte bis 44 mg/g enthalten.

Forell /5/ kommt nach einer Literaturlauswertung zu der Aussage, dass das Bildungsverhältnis CO zu HCN ca. 13:1 bei Brandgütern mit einem Stickstoffanteil von mehr als 2 % beträgt. Bei einem Stickstoffanteil von weniger als 2 % wurde eine Bildungsverhältnis CO zu HCN von ca. 52:1 festgestellt.

In Auswertung der in der Literatur angegebenen Werte wird für Cyanwasserstoff ein Wert von 41 mg/g ermittelt. Da die genaue Zusammensetzung des Brandgutes nicht bekannt ist, wird davon ausgegangen, dass ca. 30 % dessen stickstoffhaltig ist. Aus diesem Grund wird ein Wert von 14 mg/g Cyanwasserstoff angenommen.

Stickoxide

Die in der Literatur gefundenen Werte für die Ausbeute an Stickoxiden, als Stickstoffdioxid zusammengefasst, sind in der folgenden Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14: Stickoxide-Ausbeute nach /24/, /13/, /4/, /25/, /26/

Brandgut	Ausbeute Stickoxide
Tetramethylthiuram monosulfide (TMTM)	9,9 – 36 mg/g
4-Chloro-3-nitrobenzoic acid (CNBA)	0,3 mg/g – 97 mg/g
Dimethoat	0,6 mg/g – 7 mg/g
Nylon-6,6	17 mg/g - 305 mg/g
Kunststoffe	47 mg/g
Kartonage	10 mg/g
Insektizide, Herbizide	bis 27 mg/g
Pflanzenschutzmittel, Düngemittel	bis 13 mg/g
Ethylendiamin	18 mg/g
TDI	2 mg/g

Acetonitril	14 mg/g
Adiponitrile	22 mg/g
Diuron	15 mg/g

In Auswertung der in der Literatur enthaltenden Daten wird für Stickstoffdioxid ein Wert von 47 mg/g ermittelt. Vor dem Hintergrund der unbekanntens Zusammensetzung des Brandgutes wird wiederum davon ausgegangen, dass ca. 30 % des Brandgutes stickstoffhaltig sind. Somit wird ein Wert von 16 mg/g Stickstoffdioxid angenommen.

Chlorwasserstoff

Die in der Literatur gefundenen Werte für die Ausbeute an Chlorwasserstoff sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 15: Chlorwasserstoff-Ausbeute nach /24/, /13/, /4/ , /25/

Brandgut	Ausbeute Chlorwasserstoff
Chlorobenzene	267 mg/g
4-Chloro-3-nitrobenzoic acid (CNBA)	36 mg/g
Kunststoffe	284 mg/g
Insektizide, Herbizide	100 mg/g
Pflanzenschutzmittel, Düngemittel	bis 170 mg/g
Lagerung von Pflanzenschutzmitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Biozide und Düngemittel	257 mg/g

In Auswertung der Tabelle 15 wird für Chlorwasserstoff ein Wert von 186 mg/g abgeleitet. Vor dem Hintergrund der unbekanntens Zusammensetzung des Brandgutes wird davon ausgegangen, dass ca. 80 % des Brandgutes chlorhaltig sind. Somit wird ein Wert von 149 mg/g Chlorwasserstoff angenommen.

Phosgen

Die in der Literatur gefundenen Werte für die Ausbeute an Phosgen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 16: Phosgen-Ausbeute nach /27/, /13/, /4/

Brandgut	Ausbeute Phosgen
Dichlorpropan	$3,54 \cdot 10^{-4}$ mg/g
Ethylchlorid	$2,48 \cdot 10^{-4}$ mg/g
Trichlorethan	$5,00 \cdot 10^{-3}$ mg/g
Tetrachlorkohlenstoff	0,125 mg/g
Pentachlorethan	0,1 mg/g
Hexachlorethan	0,7 mg/g
Dichlorethylen	$2,00 \cdot 10^{-2}$ mg/g
Trichlorethylen	$5,00 \cdot 10^{-2}$ mg/g
Perchlorethylen	0,35 mg/g
Methylchlorid	$1,51 \cdot 10^{-3}$ mg/g
Dichlormethan	$1,25 \cdot 10^{-2}$ mg/g
Hexachlorbutadien	0,6 mg/g
Chloroform	0,3 mg/g
Tetrachlorkohlenstoff	0,45 mg/g
Tetrachlorethan	0,125 mg/g
Dichlorpropan	$3,54 \cdot 10^{-4}$ mg/g
Trichlorethan	$5,00 \cdot 10^{-3}$ mg/g
Vinylchlorid	$2,50 \cdot 10^{-7}$ mg/g

Dichlorethan	5,00*10 ⁻⁷ mg/g
PVC	2,0 mg/g 0,1 mg/g

In Auswertung der Tabelle 16 wird für Phosgen ein Wert von 0,274 mg/g ermittelt.

Vor dem Hintergrund der unbekanntem Zusammensetzung des Brandgutes wird davon ausgegangen, dass ca. 80 % des Brandgutes chlorhaltig sind. Somit wird ein Wert von 0,22 mg/g Phosgen angenommen.

4.4.2 Zusammenfassung

Für einen Brand in einem Lager mit einer unbekanntem Zusammensetzung des Lagergutes wird die Brandgaszusammensetzung nach Tabelle 17 angenommen.

Tabelle 17: Brandgaszusammensetzung bei einem allgemeinen Lagerbrand

Brandgaskomponente	Ausbeute des Brandprodukts
CO	240 mg/g
HCN	14 mg/g
NO ₂	16 mg/g
HCl	149 mg/g
COCl ₂	0,22 mg/g

4.5 Literatur

- /1/ Y. Ritzka: Untersuchungen zum Abbrandverhalten von Holz- und Spanplattenproben mit einer TGA-FTIR-Kopplung. Dissertation TU Hannover, 1998
- /2/ H. Schatz, D. Brein: Einfluss der Zusammensetzung von Brandrauch auf die Rauchschiebtbildung in Räumen – Brandversuche zur Validierung von Modellen. Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität Karlsruhe. Bericht Nr. 146, 2007
- /3/ S. Ausobsky: Beitrag zur Beurteilung der Brandgase von Kunststoffen. Z VFDB 2/67, S. 58-66
- /4/ K. Buff, H. Greim: Abschätzung der gesundheitlichen Folgen von Großbränden. Zivilschutzforschung Band 25, 1997
- /5/ B. Forell: Einteilung, Quellterme und Bewertung der akuten Toxizität von Brandrauch. 58. Jahrestagung des vfdb, 2009, S. 308-335
- /6/ B. Forell: Einteilung: Bewertung der akuten Toxizität von Brandrauch. TÜ Bd. 51 (2010), S. 20-29
- /7/ P. Basmer, G. Zwick: Messung des Giftgascocktails bei Bränden. Keine weiteren Angaben.
- /8/ Dauderer –Klinische Toxikologie – 143. Erg.-Lfg. 2/00
- /9/ H. Richter: Brandsimulation durch Mikroverbrennung. Dissertation TU Braunschweig, 1999
- /10/ U. Cabelka, Brände in Pflanzenschutzmittellägern. TÜ Bd. 34 (1993) Nr. 11
- /11/ C. Levin u.a.: Generation of Hydrogen Cyanide from Flexible Polyurethane Foam Decomposed under Different Combustion Conditions. FIRE AND MATERIALS, VOL. 9, No. 3. 1985 S. 125-134
- /12/ Industrieverband Agrar e.V. Auswirkungen von Bränden in Pflanzenschutzmittellägern. Juli, 1993
- /13/ Ortner, Hensel: Beurteilung von Kunststoffbränden.
<https://www.lfu.bayern.de/luft/doc/kunststoffbraende.pdf>
- /14/ <http://www.feuertrutz.de/personengefaehrdung-durch-brandrauch/150/24944>

- /15/ L. Roth, U. Weller: Chemiebrände. Landsberg/Lech : ecomed, 1989 ISBN 3-609-6770-5
- /16/ G.E. Hartzel: Engineering analysis of hazards to life safety in fires: the fire effluent toxicity component. Safety Science 38, S. 147 – 155 (2001)
- /17/ UBA Forschungsbericht 104 09 213 UBA-FB 90-112: Ermittlung und Bewertung des Standes der Sicherheitstechnik bei Pflanzenschutzmittellägern anhand einer Sicherheitsanalyse
- /18/ L. Steiniger: Brände in Lagern für Pflanzenschutzmittel – Teil 1. TÜ Bd. 31 Nr. 11. S. 478-483 (1990)
- /19/ VdS 2516: 2000-12 (01) Kunststoffe – Eigenschaften, Brandverhalten, Brandgefahren
- /20/ D. Purser: Occupant behavior and toxic fire hazards in engineering desing of buildings. 10. Internationales Brandschutz-Symposium "Ingenieurmethoden des Brandschutzes". S. 253 – 290. (2005)
- /21/ vfdb-Richtlinie 10/03: Schadstoffe bei Bränden. 1997
- /22/ B. Brand, Brände in Lagern für Pflanzenschutzmittel Teil 2. TÜ Bd. 31 (1990) Nr. 11
- /23/ U. Seifert, B. Schalau, I.-G. Heuer: Brände in Lagern für Pflanzenschutzmittel – ein aktueller Ansatz. Technische Sicherheit Bd. 4 Nr. ½, S. 20-28, (2014)
- /24/ B. Andersson, V. Babrauskas, G. Holmstedt, St. Särdaqvist, G. Winter: Simulated Fires in Substances of Pesticide Type. Department of Fire Safety Engineering, Lund University, Report 3087 (1999)
- /25/ P. Kinsman, T.E. Maddison: HAZARD ASSESSMENT FOR FIRES IN AGROCHEMICAL WAREHOUSES - The Role of Combustion Products. Trans IChemE, Vol 79, Part B, (2001)
- /26/ G. Mariair. C. Cwiklinski, F. Marliere, H. Breulet, C Costa: A REVIEW OF LARGE-SCALE FIRE TESTING FOCUSING ON THE FIRE BEHAVIOUR OF CHEMICALS. INTERFLAM'96, Cambridge. 26-28 mars 1996, S. 371-382
- /27/ R. Gregel, A. Brandt, U. Howe, Th. Schulz: Brandgas und Brandgaszersetzungsprodukte. TÜ Bd. 36 Nr. 4 (1995)

- /28/ K. Lucka, H. Köhne: Bestimmung des Umwandlungsgrads brennstoffgebundener Stickstoffe bei der Verbrennung flüssiger Brennstoffe. Erdöl Erdgas Kohle, 113, Heft 10 (1997)
- /29/ A. Bräutigam, D. Müller: Organische Brandrauchinhalstoffe störfallrelevanter Substanzen in Abhängigkeit von der Brandgutzusammensetzung und der Brandrauchverweilzeit. Ruhr-Universität Bochum (1999)
- /30/ Goertz, R. Brandereignisse in Abfallbehandlungsanlagen- Abschlussbericht und Schlussfolgerungen der Landesregierung. LANUV-Fachbericht 68 (2016)
- /31/ R. G. Gann, N. P. Bryner: Fire protection handbook, 20th Edition (2008)

GFI Umwelt – Gesellschaft für Infrastruktur und Umwelt mbH

Geschäftsstelle der
Kommission für Anlagensicherheit

Königswinterer Str. 827
D-53227 Bonn

Telefon 49-(0)228-90 87 34-0
Telefax 49-(0)228-90 87 34-9
E-Mail kas@gfi-umwelt.de
www.kas-bmu.de
