Fraunhofer IPM

Fraunhofer EMI

Gasochrome Sensoren – Optische Gassensoren für den Einsatz in Brandmeldern zur Brandgasfrüherkennung (GAS-O-CHROM)

Teilvorhaben: Simulation der Brandentstehung und -ausbreitung sowie Umsetzung in ein gasochromes Sensorelement – Schlussbericht

Bericht E 21/20

Berichterstatter:
C. Pannek, IPM
B. Schaufelberger, EMI

Mit Beiträgen von:
H.-F. Pernau, IPM
M. Böhler, EMI
P. Matura, EMI

Projektleitung:
C. Pannek, IPM
P. Matura, EMI

April 2020
Freiburg i. Br.

Fraunhofer-Institut für Kurzzeitdynamik
Ernst-Mach-Institut, EMI
Institutsleiter: Prof. Dr.-Ing. habil. Stefan Hiermaier
Institutsteil Freiburg,
Ernst-Zermelo-Straße 4, 79104 Freiburg, Telefon 0761 2714-0
Institutsteil Efringen-Kirchen,
Am Klingelberg 1, 79588 Efringen-Kirchen, Telefon 07628 9050-0
www.emi.fraunhofer.de

Gasochrome Sensoren – Optische Gassensoren für den Einsatz in Brandmeldern zur Brandgasfrüherkennung (GAS-O-CHROM)

Teilvorhaben: Simulation der Brandentstehung und -ausbreitung sowie Umsetzung in ein gasochromes Sensorelement – Schlussbericht

Bericht E 21/20

Zuwendungsgeber	BMBF
Förderkennzeichen	13N14076
Bewilligungszeitraum	15.10.2016 – 14.10.2019
Berichtszeitraum	15.10.2016 – 14.10.2019
Projekt-Nr. (EMI)	181269
Projekt-Nr. (IPM)	120812

Fraunhofer IPM

Berichterstattung und Projektleitung:

Carolin Pannek

Digital unterschrieben von Carolin Pannek
Datum: 2020.04.02 21:23:09 +02'00'

Dr. C. Pannek
Wissenschaftliche Mitarbeiterin – Integrierte Sensorsysteme

Fraunhofer EMI

Berichterstattung:

Benjamin Schaufelberger

Digital unterschrieben von Benjamin Schaufelberger
Datum: 2020.04.02 20:29:28 +02'00'

B. Schaufelberger
Wissenschaftlicher Mitarbeiter – Computational Physics

Projektleitung:

Pascal Matura

Digital unterschrieben von Pascal Matura
Datum: 2020.04.02 18:19:15 +02'00'

Dr. P. Matura
Gruppenleiter – Computational Physics

Dr. M. May
Abteilungsleiter – Werkstoffe und Simulationsmethoden

i. V.

Prof. Dr.-Ing. habil. S. Hiermaier
Leiter des Ernst-Mach-Instituts

Inhalt

1	**Kurzdarstellung des Projekts**	**4**
1.1	Aufgabenstellung	4
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	5
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	6
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand	8
1.5	Zusammenarbeit mit Dritten	11
2	**Eingehende Darstellung des Projekts**	**12**
2.1	AP 1 »Modellierung und Analyse der Brandgasentstehung und Ausbreitung sowie begleitende Validierung«	15
2.1.1	AP 1.1 »Auswahl der zu untersuchenden Szenarien«	15
2.1.2	AP 1.2 »Modellierung, Simulation und Analyse der Referenzszenarien«	16
2.1.3	AP 1.3 »Messwertgestützte Optimierung und Validierung der Modelle«	26
2.1.4	Fazit zur Modellierung der Brandquelle und der lokalen Brandgasausbreitung	36
2.2	AP 2 »Gasochromes Sensormodul«	38
2.2.1	AP 2.2 »Auswahl und Optimierung gasochromer Materialien«	38
2.2.2	AP 2.3 »Prozessierung gasochromer Materialien und Integration in den optischen Sensor«	44
2.2.3	AP 2.5 »Elektrische und optische Charakterisierung der Sensormodule«	48
2.2.4	AP 2.6 »Laborcharakterisierung der gassensitiven Eigenschaften, Konzepte zur Kalibrierung der Sensormodule«	49
2.3	AP 4 » Evaluierung und Demonstration in Testbränden«	51
2.3.1	AP 4.6 »Analyse der Sensorsignale in Hinblick auf die zeitliche und räumliche Brandgasverteilung und Erarbeitung der Simulationsgrundlagen zur Erarbeitung von Positionierungsrichtlinien«	51
2.4	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	53
2.5	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit	54
2.6	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen und Vorträge	55
3	**Referenzen**	**57**

1 Kurzdarstellung des Projekts

»Im Projekt GAS-O-CHROM wird ein Warnsystem erforscht, das typische Gase erkennt, die in der frühen Brandphase, und somit deutlich vor dem Aufkommen von Rauch, entstehen. Dazu sind die bereits existierenden Brandmelder nicht in der Lage. Die Gase werden mithilfe von speziellen Materialkombinationen detektiert, die sich bei Kontakt mit den Schadstoffen verfärben. Die Farbänderung wird durch ein optisches Sensorsystem erkannt und der Alarm ausgelöst, noch bevor ein richtiges Feuer entsteht. Als Grundlage für diesen innovativen Ansatz werden Simulationen und reale Tests durchgeführt, aus denen Modelle entwickelt werden, um die Entstehung und Ausbreitung von Gasen während eines Feuerausbruchs vorherzusagen.« (Quelle: [SiFo 2016])

1.1 Aufgabenstellung

Ziel des Projektes GAS-O-CHROM war die Entwicklung von gasochromen Sensoren zur frühzeitigen Erkennung der brandtypischen Gase Kohlenstoffmonoxid (CO), Stickstoffdioxid (NO_2) und Ammoniak (NH_3) sowie die Prognose der Brandgasentstehung und ihrer Ausbreitung. Die gasochromen Sensoren sollen zukünftig in Brandgasmelder eingesetzt werden, um Brände bereits in der entstehenden Schwelbrandphase zu erkennen. Bislang kommerziell erhältliche Streulichtmelder erkennen Brände erst im fortgeschrittenen Stadium durch die Detektion von Rauch und Rußpartikeln. Dieser Zusammenhang und die dadurch mögliche frühere Alarmierung sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

Schwerpunkt der Arbeiten vom Fraunhofer IPM lag auf der Entwicklung, Synthese und Charakterisierung von gasochromen Farbstoffen. Nach der Auswahl und der gasabhängigen Charakterisierung am Gasmessplatz wurden die Farbstoffe zusammen mit dem Projektpartner Thieme in siebdruckfähige, polymerbasierte Pasten überführt und auf unterschiedliche Substrate gedruckt. Die Drucke wurden im Hinblick auf die Schichthaftung, Schichtdicke und Reaktion auf das Zielgas untersucht und bewertet. Nach dem Druck folgte die Integration in die entwickelten, wellenleiterbasierten Messsysteme von ams Sensors Germany und Fraunhofer IPM.

Schwerpunkt der Arbeiten vom Fraunhofer EMI lag im Bereich der (numerischen) Modellierung der Brandgasentstehung und ihrer Ausbreitung unter Verwendung des Softwaretools FDS (Fire Dynamics Simulator) und des Computeralgebrasystems MAPLE. Nach der Festlegung von Referenzszenarien

wurden konkrete Simulationsmodelle erstellt, entsprechende Berechnungen durchgeführt und die Ergebnisse mit experimentellen Daten abgeglichen.

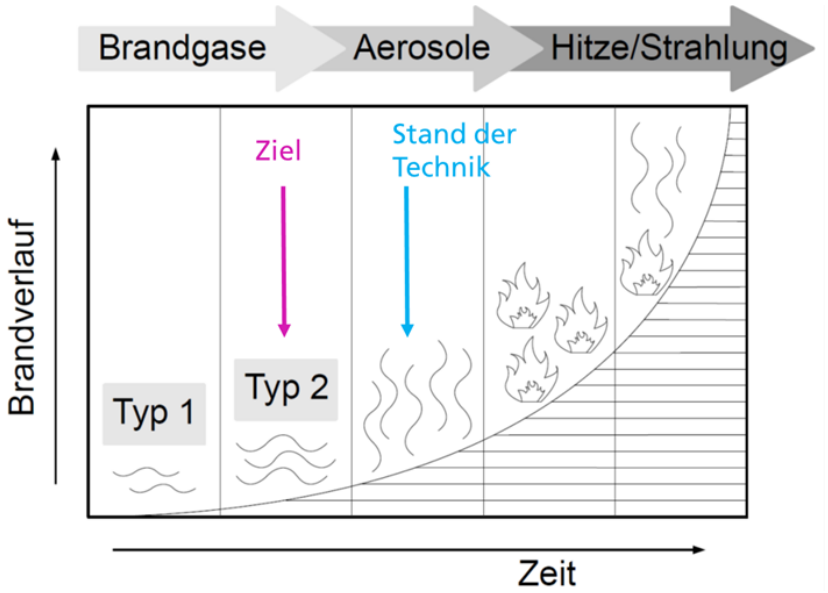


Abbildung 1: Ziel des Projektes GAS-O-CHROM war die gasochrome Erkennung von brandtypischen Gasen in der frühen Schwelbrandphase. Dadurch kann signifikant Zeit für die Alarmierung gewonnen werden. Stand der Technik sind Streulichtmelder, die den Brand in einer späteren Phase anhand von Rauch- und Rußpartikeln erkennen [Lenkeit 2011].

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Teilvorhaben der Brandgassimulation sowie die Umsetzung in ein gasochromes Sensorelement nimmt Bezug auf die Bekanntmachung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung von Richtlinien über die Förderung zum Themenfeld »Zivile Sicherheit – Innovative Rettungs- und Sicherheitssysteme« im Rahmen des Programms »Forschung für die zivile Sicherheit 2012-2017« der Bundesregierung vom 12. Mai 2015 und betrifft hier den Schwerpunkt »innovative Systeme zur Analyse von und Warnung vor akuten Gefahren und zur Sicherung von Gefahr- bzw. Schutzbereichen (insbesondere neuartige Personen- und Zugangskontrolltechnologien, integrierbare und vernetzte Gas-, Feuer-, Schadstoffsensorik)«.

In dem Teilvorhaben lagen die Schwerpunkte der Arbeiten vom Fraunhofer IPM auf der Erforschung neuartiger gasochromer Sensormaterialien für den Einsatz in kostengünstige Brandgassensoren und vom Fraunhofer EMI auf der Simulation der Brandgasentstehung und -ausbreitung in Innenräumen. Beides ist integraler Bestandteil der im Gesamtvorhaben vorangetriebenen neuartigen

Technologien zur vernetzten Brandgassensorik. Die im Teilvorhaben eingesetzten Prozesse und Verfahren und die damit angestrebten Ergebnisse gingen deutlich über den Stand der Wissenschaft und Technik hinaus und ließen sich nur mit hohem wissenschaftlich-technischem und wirtschaftlichem Risiko erzielen. Für Fraunhofer stellten diese neuartigen Modelle, Prozesse bzw. Verfahrenstechnologien ein erhebliches Verwertungspotenzial dar.

Der Verbund bestand aus der Siemens AG, ams Sensors Germany GmbH, Thieme GmbH, HTCO GmbH, Fraunhofer EMI und Fraunhofer IPM. Als assoziierte Partner waren darüber hinaus Hekatron, der Verband der Sachversicherer VdS, die Feuerwehr Freiburg und das Perthes-Heim Bonn beteiligt. Das Projekt teilte sich inhaltlich in die Bereiche »Simulation der Brandgasausbreitung« von HTCO und Fraunhofer EMI und »Entwicklung eines gasochromen Messsystems zur Brandgasfrüherkennung« von ams, Siemens, Thieme und Fraunhofer IPM.

Der Verbund bildete damit die gesamte Wertschöpfungskette ab, angefangen von der Simulation der Brandquellen und Brandgasausbreitung, der Synthese und Charakterisierung der Farbstoffe über die Drucktechnik, großskalige Sensorherstellung, Integration in Komponenten und Systeme bis hin zum Endanwender. Die entwickelten Systeme wurden unter Realbrandbedingungen getestet.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Gesamtvorhaben war in vier Arbeitspakete untergliedert. Nach einer anfänglichen Konzept- und Spezifikationsphase gliederte sich der zeitliche Ablauf des Projekts im Wesentlichen in zwei parallellaufende Teile: Die Simulation der Brandgasentstehung und -ausbreitung in Räumen sowie Entwicklung und Test eines Messsystems zur Erkennung brandtypischer Gase.

Eine kurze Übersicht der Arbeitspakete (APs) des Gesamtvorhabens und ihrer Abhängigkeiten zeigt Abbildung 2 unter Angabe der beteiligten Verbundpartner in den jeweiligen Arbeitspaketen.

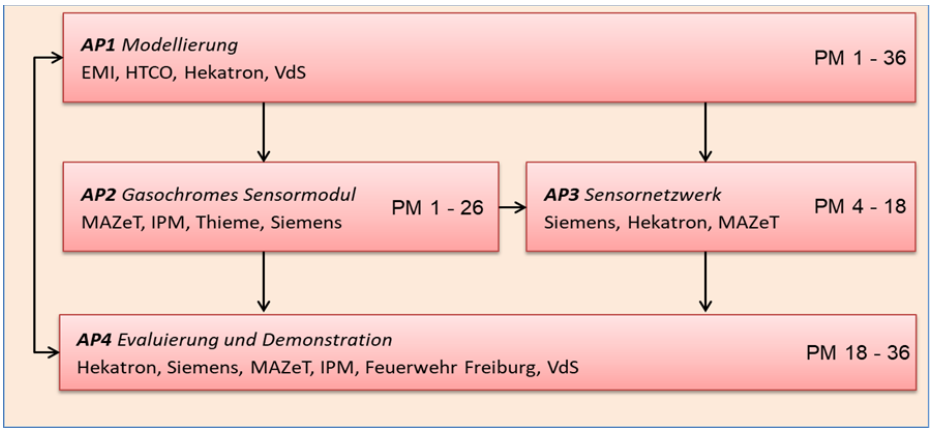


Abbildung 2: Gesamtübersicht der Arbeitspakete und -struktur (Quelle: [Pohle 2016]).

Das Fraunhofer EMI ist in Arbeitspaket 1 involviert. Dieses befasst sich mit der Modellierung und Analyse der Brandgasentstehung und -ausbreitung sowie mit der Validierung auf der Basis von Daten zu Testbränden.

Das Fraunhofer IPM ist hauptsächlich in den Arbeitspaketen 2 und 4 involviert. AP 2 befasst sich mit verschiedenen Aspekten eines gasochromen Sensormoduls, AP 4 mit der Evaluierung und Demonstration der Sensormodule in Testbränden. Weiterhin unterstützt das Fraunhofer IPM bei den Arbeiten in AP 3 bezüglich der Etablierung eines drahtlosen Sensornetzwerks zur Brandgasdetektion.

Der zeitliche Ablauf des Arbeitsplans ist in Abbildung 3 in Form eines Balkenplans dargestellt. Dieser enthält auch die jeweiligen Unterarbeitspakete.

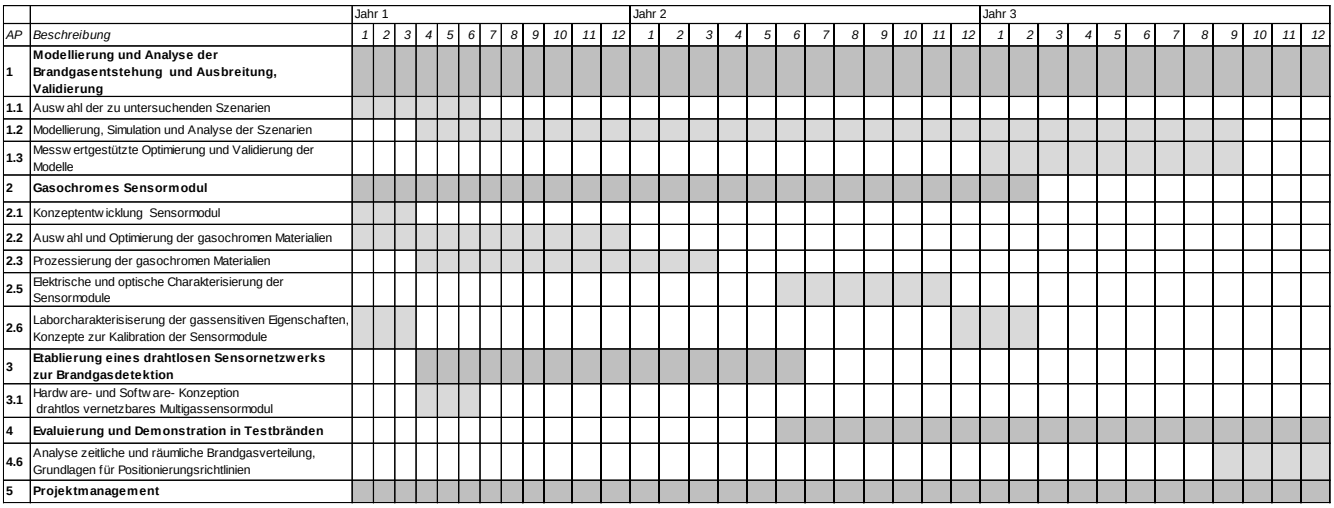


Abbildung 3: Balkenplan für das Teilvorhaben (Quelle: [Bauersfeld 2016]).

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Bereits seit vielen Jahren gibt es Untersuchungen zu Indikatoren, die bei einer chemischen Reaktion ihre Farbe ändern. Die populärsten Vertreter sind pH-Indikatoren, die als sogenannte pH-Streifen zur groben Bestimmung des pH-Wertes von Flüssigkeiten verwendet werden. Die Untersuchung solcher Chemikalien geht allerdings weit über pH-Indikatoren hinaus. Auch andere gasochrome Materialien sind seit Jahren bekannt. Die Firma Dräger entwickelt und vertreibt sogenannte Dräger-Gasmessröhrchen [Dräger 2016]. Dies sind gepackte Glasfritten, die z. B. von Feuerwehren zur Gasdetektion bei Bränden verwendet werden. Dabei werden die Enden des Röhrchens aufgebrochen, um Umgebungsluft hindurch pumpen zu können. Ist das entsprechende Gas in der Luft vorhanden, verfärbt sich das Röhrchen. Die Konzentration des Gases kann direkt an einer auf das Röhrchen gedruckten Skala abgelesen werden. Da der Fokus des Projektes auf der gasochromen Detektion der Brandgase CO, NO_2 und NH_3 lag, soll im Folgenden auf mögliche Farbumschlagsmaterialien für diese Gase näher eingegangen werden.

Kohlenstoffmonoxid

Erste Beschreibungen der gasochromen Bestimmung von CO gehen auf das Jahr 1928 zurück, als Diiodpentoxid zur Bestimmung des gelösten CO in Blut verwendet wurde [Martinek 1929]. Diiodpentoxid wird noch heute in Dräger-Gasmessröhrchen eingesetzt. Des Weiteren sind u. a. Palladium-Ammonium-molybdat-Verbindungen mit unterschiedlichen Zusätzen als Indikatoren zur CO-Bestimmung bekannt, die sich bei Gaskontakt von gelb zu blau (Molybdänblau)

färben. Komplexverbindungen und Metallporphyrine bzw. Metallophthalocyanine können ebenfalls zur Detektion von CO und auch NO_2 eingesetzt werden. Die Reaktionen dieser Metallverbindungen mit CO sind häufig reversibel [Moragues 2014, Lo 2005].

Im Jahre 2010 wurde erstmals die stark CO-sensitive und vollständig reversible Reaktion bi-nuklearer Rhodium-Komplexe beschrieben [Esteban 2010]. Bei der Reaktion werden zwei CO-Moleküle axial an den Rhodiumkomplex gebunden. Der Farbumschlag verläuft von lila über rot zu gelb. Die Farbreaktion ist vollständig reversibel.

Stickstoffdioxid

Wie zur kolorimetrischen Bestimmung von Kohlenstoffmonoxid gibt es auch eine Vielzahl von Indikatoren zum Nachweis von Stickstoffdioxid. Der erste und am häufigsten zitierte Nachweis von NO_2 geht auf Saltzman et al. zurück und wurde 1954 veröffentlicht [Saltzman 1954]. Chemisch ähnlich sind unterschiedliche organische Aromaten und Chinomininfarbstoffe. Aufgrund ihrer chemischen Beschaffenheit eignen sich auch Metallkomplexe zur spektroskopischen NO_2-Bestimmung. Die Arbeitsgruppe um Spichiger-Keller veröffentlichte Untersuchungen über NO_2-sensitive Membranen [Nezel 2001]. Neben der Reaktion mit CO wird auch von dem bereits oben erwähnten Porphyrinen eine NO_2-Empfindlichkeit berichtet. Untersuchungen von Alexy et al. aus dem Jahre 2006 befassen sich mit dem Aufbau eines NO_2-Sensors aus N,N'-diphenyl-1,4-phenylendiamin (DPPD) [Alexy 2006]. Neben DPPD werden in dieser Veröffentlichung noch o-Dianisidin, N,N'-diphenylbenzidin (DPB) und der Chinoniminfarbstoff N,N,N'N'-tetramethyl-1,4-phenylendiamin (TMPD) als Indikatoren für NO_2 untersucht.

Ammoniak

Der gasochrome Nachweis von Ammoniak zählt zu den frühesten gasochromen Untersuchungen. Bereits 1976 beschrieben David et al. einen Ansatz zur gasochromen Bestimmung von gasförmigem NH_3 [David 1976]. Durch die Basizität von NH_3 sind die meisten gängigen pH-Indikatoren die einfachsten gasochromen Vertreter. Diese werden auch kommerziell in den Dräger-Gasmessröhrchen verwendet. Darüber hinaus beinhalten auch einige wissenschaftliche Veröffentlichungen die kolorimetrische Detektion von NH_3 mit pH-Indikatoren. So wurde bereits die Farbumschlagsreaktion auf Bromphenolblau, Bromkresolgrün, Bromkresolblau und Chlorphenolrot beschrieben [Courbat 2009].

Brandgassimulation und -ausbreitung

Rechnerische Methoden zur Branduntersuchung reichen von vereinfachten und vergleichsweise schnellen Verfahren auf Basis sog. Ein- oder Mehrzonen-Modelle bis hin zu komplexen und numerisch sehr aufwendigen (Mehrphasen-) Strömungssimulationen, in diesem Zusammenhang oft auch als Feldmodelle bezeichnet [Drysdale 2011, Yeoh 2009, Wallasch 2008, Grewolls 2012].

Im Bereich der Brandsimulation ist die seit dem Jahr 2000 vom NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) unter Mitwirkung des VTT Technical Research Centre of Finnland entwickelte CFD-Software FDS – Fire Dynamics Simulator – ein international anerkanntes Tool zur numerischen Berechnung von Brand- und Rauchentwicklung und sehr weit verbreitet [Floyd 2014]. Sie wird in vielen Industrienationen von Brandschutzingenieuren in der Praxis zur Untersuchung von Brandverläufen und deren Auswirkungen eingesetzt.

Im Gegensatz zu KOBRA-3D, eine von der Fa. IST GmbH entwickelte Software zur Berechnung der Rauch- und Wärmeausbreitung in Gebäuden (http://www.ist-net.de/kobra-3d/), ist FDS gemeinfrei und quelloffen (https://firemodels.github.io/fds-smv/, siehe unter Licence/Disclaimer). Sie wurde speziell für den praktischen Einsatz zur Simulation von Rauch- und Wärmetransport bei Feuer entwickelt. Dementsprechend enthält FDS neben Methoden zur Lösung einer speziellen Form der zugrunde liegenden mathematisch-physikalischen Differentialgleichungen (basierend auf den fundamentalen Erhaltungssätzen für Masse, Impuls und Energie) auch Methoden zur Abbildung von Verbrennungsvorgängen und Strahlungstransportprozessen. In der aktuellen Version 6 wurden neue Algorithmen implementiert, die Ungenauigkeiten in der Berechnung skalarer Größen in Bereichen hoher Gradienten beheben, allerdings auf Kosten der Rechenzeit. Insbesondere ist die verwendete räumliche Diskretisierung auf (quasi) äquidistante kartesische Gitter beschränkt, so dass kompliziertere Geometrien, wie sie typischerweise in der Praxis auftreten, nur näherungsweise berücksichtigt werden können [Wallasch 2008, McGrattan 2013a, McGrattan 2013b, McGrattan 2013c].

Im Unterschied zu FDS sind beispielsweise kommerzielle, »multi-purpose« CFD-Programme wie ANSYS Fluent oder STAR-CCM+ für ein breiteres Anwendungsfeld ausgelegt. Sie sind flexibler in der Abbildung auch komplizierter Geometrien, verfügen typischerweise über halb-automatische Vernetzungsmethoden und haben darüber hinaus ihre besonderen Stärken bei komplizierten Strömungssituationen (im Vergleich zu FDS). Weiterhin bieten sie Flexibilität in Bezug auf zur Verfügung stehende Turbulenzmodelle und verschiedene Lösungsverfahren. Bei großen Modellen können sie einen Geschwindigkeitsvorteil gegenüber FDS aufbieten [FDS-U 2009].

Im Rahmen des Vorhabens wird von Fraunhofer EMI u. a. die Erprobung und Realisierung einer Methodik zur Kopplung von FDS mit der kommerziellen CFD-Software STAR-CCM+ angestrebt, um die Vorteile beider Verfahren auszuschöpfen und die jeweiligen Nachteile zu reduzieren. Eine derartige Kopplung wurde in der Literatur bislang nicht dokumentiert.

1.5 Zusammenarbeit mit Dritten

Im Verbund erarbeitete Fraunhofer IPM gemeinsam mit Thieme ein Siebdruckverfahren zur Beschichtung optischer Wellenleiter. Die Wellenleiter wurden in die Messsysteme von ams Sensors Germany GmbH integriert und zusammen mit ams Sensors Germany GmbH und Siemens gasabhängig charakterisiert. Fraunhofer IPM testete die Messsysteme mit den Endanwendern Siemens und Hekatron unter realen Brandbedingungen in unterschiedlichen Brandlaboren. Das Konsortium erhielt im Projektjahr 2018 die Möglichkeit, die Ringversuche des Projektes »TEBRAS« zu begleiten. In diesem Rahmen wurden die entwickelten Systeme in den Brandräumen von Minimax, Hekatron und Siemens Building Technologies getestet.

In Bezug auf die Brandgasausbreitung fand eine enge Zusammenarbeit des Fraunhofer EMI mit HTCO statt, insbesondere für die Arbeit an der Datenschnittstelle zwischen den Simulationsprogrammen FDS (Fraunhofer EMI) und STAR-CCM+ (HTCO). Zur Untersuchung der Brandgasentstehung für den Buchenholzschwelbrand nach DIN EN 54 (Testfeuer 2) wurden zudem von Hekatron entsprechende Buchenholzstücke für weitere Analysen zur Verfügung gestellt. Hierzu konnten am Fraunhofer EMI u. a. CT-Aufnahmen von verschwelten Buchenholzstücken angefertigt und analysiert werden. Eine intensive Zusammenarbeit fand auch zwischen Fraunhofer EMI und Fraunhofer IPM im Bereich der TGA-Analysen zur Untersuchung des Pyrolyseverhaltens von Buchenholzproben statt. Die Versuche hierzu wurden am Fraunhofer IPM durchgeführt. Die daraus gewonnenen Daten wurden für die Pyrolysemodellierung (Fraunhofer EMI) verwendet.

2 Eingehende Darstellung des Projekts

Für Fraunhofer IPM stand die Entwicklung und Erprobung des gasochromen Sensorelements im Vordergrund. Ziel des Vorhabens war die Auswahl, Synthese und Validierung geeigneter gasochromer Materialien für die Integration in das optische Sensormodul sowie dessen Charakterisierung hinsichtlich der gassensitiven Eigenschaften bzw. der Eignung als optischer Brandgassensor.

Aus den Anforderungen an Brandgassensoren lassen sich folgende Anforderungen an das sensitive Element ableiten:

- Empfindlichkeit: CO: 1 ppm; NO_2: 10 ppb; NH_3: 1 ppm
- Nachweisgrenze: CO: 10 ppm; NO_2: 100 ppb; NH_3: 10 ppm
- Empfindlichkeit auf Luftfeuchte: < 1 % r. F.
- Maximale Drift: < 0,05 % r. F. / Tag

Abbildung 2 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen gasochromen Sensormaterialien, hier am Beispiel CO, dem Trägersubstrat und der optischen Auslesung, welche zusammen das Sensorelement ergeben. Das Prinzip beruht auf der Evaneszenzfeldmessung. Die gasochromen Materialien wurden auf die Oberseite eines Wellenleiters gedruckt. Zur Bestimmung der Absorptionsänderungen wird Licht über die Stirnseite in den Wellenleiter eingekoppelt. Das eingekoppelte Licht durchläuft den Wellenleiter unter der Bedingung der Totalreflexion bis zur gegenüberliegenden Seite. Dort wird das austretende Licht auf einen lichtempfindlichen Detektor fokussiert. Kommt die gasochrome Schicht in Kontakt mit einem Gas, ändert sich deren Farbe. Mit einem kurzen Lichtimpuls durch den Wellenleiter kann diese Farbänderung als Änderung des Detektorsignals aufgezeichnet werden. Um unempfindlich gegenüber möglichen Umwelteinflüssen zu sein, wurde neben dem Messkanal ein Referenzkanal in das sensitive Element integriert. Dieser ist identisch aufgebaut, jedoch nur mit der reinen Trägermatrix ohne Farbstoff bedruckt.

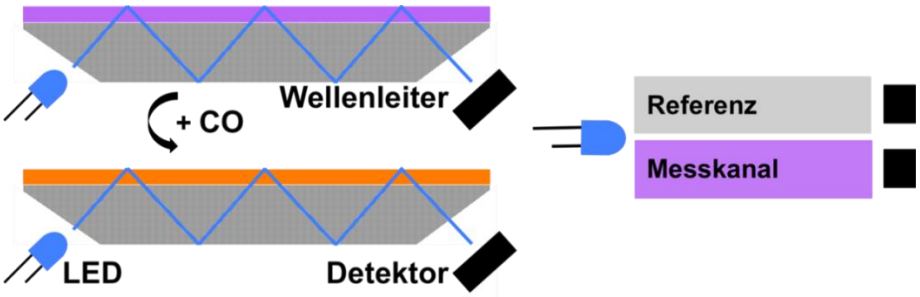


Abbildung 2: Prinzipielle Darstellung (links im Querschnitt, rechts als Aufsicht) des gasochromen Sensors. Die sensitive Matrix wird auf die Oberseite eines planaren Wellenleiters gedruckt. Das eingekoppelte Licht einer LED wird unter Totalreflexion durch den optischen Leiter geführt. Änderungen in der gasochromen Schicht können als Änderung des Detektorsignals erfasst werden.

Für Fraunhofer EMI stand die Etablierung validierter numerischer Simulationsmodelle und -methoden zur Abbildung der Brandgasentstehung einerseits und der Brandgasausbreitung andererseits im Vordergrund. Ziel war es, Aussagen zur Brandgasausbreitung und zur räumlichen sowie zeitlichen Dynamik der Brandgaskonzentration für unterschiedliche Szenarien auf Basis numerischer Simulationen zu treffen.

Im Überblick sind die Kernziele des Teilvorhabens des Fraunhofer EMI validierte numerische Simulationsmethoden und -modelle zur Abbildung der:

- Brandquelle (Quellterm),
- der initialen Brandgasausbreitung im Brandraum (siehe Abbildung 4) sowie
- der Kopplung an weiterführende, räumlich großskalige Simulationen der Brandgasausbreitung in komplexen Gebäuden (über eine Schnittstelle zwischen FDS und STAR-CCM+).

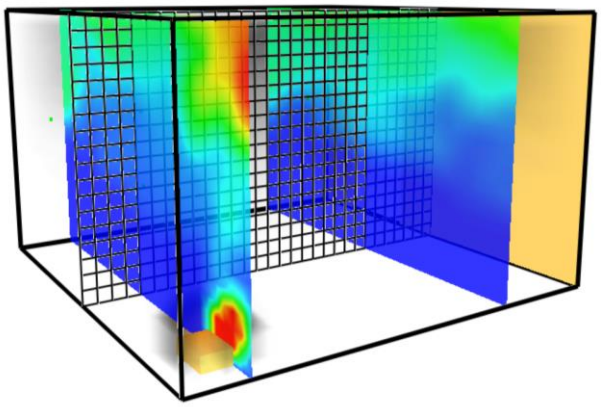


Abbildung 4: Visualisierung einer Beispielsimulation einer Brandgasausbreitung mit FDS.

Im Folgenden werden die Projektergebnisse detailliert dargestellt. Sie sind gemäß den definierten Arbeitspaketen (AP) gegliedert.

2.1 AP 1 »Modellierung und Analyse der Brandgasentstehung und Ausbreitung sowie begleitende Validierung«

Dieses Arbeitspaket umfasst die numerische Simulation der Brandgasentstehung und -ausbreitung sowie die Analyse der Brandgaskonzentrationsdynamik.

2.1.1 AP 1.1 »Auswahl der zu untersuchenden Szenarien«

Das Teilarbeitspaket 1.1 befasst sich mit der Auswahl der Szenarien für die numerische Simulation. Diese Szenarien bilden die Grundlage für die Modellierungs- und Simulationsarbeiten der weiteren Teilarbeitspakete.

Im Wesentlichen sind Szenarien für zwei Kategorien abzuleiten:

a) Grundlegende Szenarien mit einem hohen Grad an Vereinfachung zur Validierung der Simulation und als Basis zur Entwicklung einer Schnittstelle zur Kopplung der Software FDS (Fire Dynamics Simulator, verwendet vom Fraunhofer EMI) mit STAR-CCM+ (verwendet von HTCO) und

b) repräsentative, realitätsnahe Szenarien zur Untersuchung der Brandgasausbreitung in Gebäuden.

Die Ableitung und Auswahl der Szenarien erfolgte in enger Abstimmung mit den Projektpartnern HTCO und der Feuerwehr Freiburg. Es stellt sich heraus, dass der Brand eines Elektrogerätes (z. B. Computer) aufgrund von Überhitzung oder ein Kabelbrand (z. B. ein überlasteter Mehrfachstecker) die häufigsten Ursachen für Wohnungsbrände sind. Für diese Szenarien stehen allerdings experimentelle Daten, die sich zur Erstellung und Validierung von Simulationsmodellen für die frühe Brandphase eignen würden, nicht in ausreichender Qualität zur Verfügung.

Ein wichtiger Aspekt bei der Auswahl geeigneter Validierungsszenarien ist, dass im Modell neben der Ausbreitung auch die Entstehung zu berücksichtigen ist. Daher ist darauf zu achten, dass für die zu untersuchende Brandquelle genügend Daten zur Verfügung stehen, um eine ausreichende Modellierung der Brandgasentstehung zu ermöglichen. Schlussendlich wurde entschieden den Buchenholzschwelbrand nach DIN EN 54 (TF 2) zu nehmen. Vorteil dieses Versuches ist, dass bereits zu Projektbeginn Daten sowohl zur CO-Konzentration im Raum als auch zur Brandquelle vorlagen [Gutmacher]. Darüber hinaus wurden im Laufe des Projektes entsprechende Versuche im Erprobungslabor für Brandmelder-Applikationen (ELBA) des assoziierten Partners Hekatron durchgeführt und dem Fraunhofer EMI zur weiteren Optimierung des Modellierungsansatzes zur Verfügung gestellt. Als

grundlegendes Szenario soll dabei, zur Validierung der Brandquelle, der Schwelbrand in Laborumgebung simuliert werden. In einem nächsten Schritt sollen dann entsprechende Daten zur Brandquelle verwendet werden, um einen Brand in einem realitätsnahen Raum bei unterschiedlichen Belüftungsbedingungen zu simulieren.

2.1.2 AP 1.2 »Modellierung, Simulation und Analyse der Referenzszenarien«

Die Arbeiten im AP 1.2 umfassen die Simulation der Brandgasausbreitung der in AP 1.1 beschriebenen Szenarien. Auch wurde im Rahmen dieses Arbeitspaketes ein Ansatz zur Ankopplung der FDS-Simulation an STAR-CCM+ realisiert.

Vereinfachter Ansatz zur Modellierung der Brandquelle

Die Brandquelle wird in Anlehnung an [Gutmacher] mit einem quadratischen »Vent« mit Kantenlänge 20 cm in FDS modelliert. Diesem »Vent« wird als Randbedingung der im Experiment beobachtete Temperaturanstieg (siehe Abbildung 5) zugeordnet.

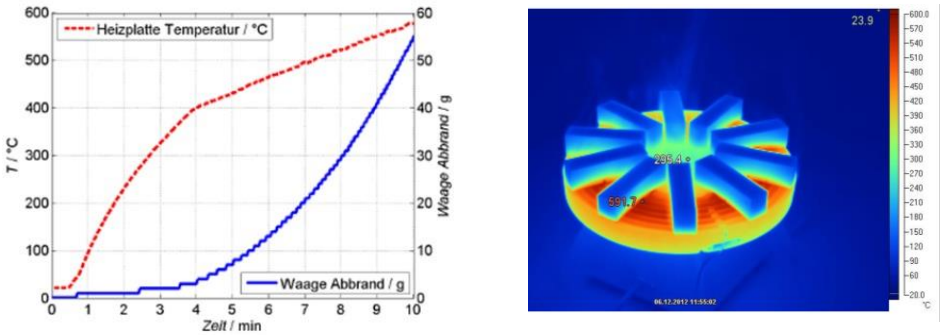


Abbildung 5: Im Experiment aufgebrachte Temperatur der Heizplatte und gemessener Abbrand (links) sowie eine Infrarotaufnahme der Heizplatte mit den darauf verteilt liegenden Buchenholzstücken (rechts) für das Referenzszenario »Buchenholzschwelbrand« nach DIN EN 54. Quelle [Gutmacher].

Die ebenfalls als Randbedingung des »Vent« aufgebrachte CO-Freisetzungsrate wird als proportional zur Abbrandrate angenommen. Da sich der experimentelle Abbrand (siehe Abbildung 5) in guter Näherung quadratisch über die Zeit verhält, ist die Abbrandrate und damit auch die CO-Freisetzung linear (siehe Abbildung 6). Der Maximalwert von 0,016 g/s (CO-Freisetzungsrate) zum Zeitpunkt 600 s wurde auf Basis eines Sensorsignals in einer Ecke des Brandraumes kalibriert [Gutmacher]. Die verwendete CO-Freisetzungsrate entspricht einem CO-Massenteil am gesamten Abbrand von etwa 7 % und liegt damit in der zu erwartenden Größenordnung (vergleiche mit [Gomez 2009]).

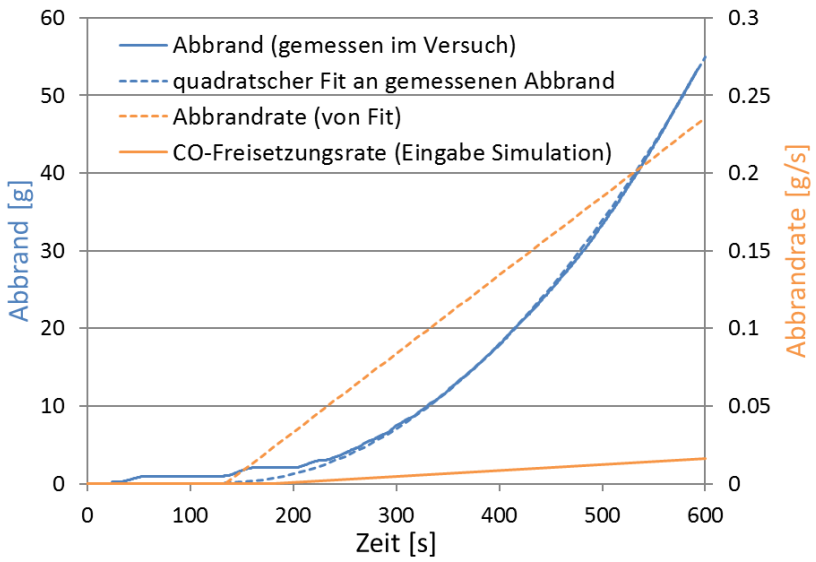


Abbildung 6: Quadratischer Fit des Abbrandes aus [Gutmacher]. Unter der Annahme, dass die CO-Freisetzungsrate proportional zur Abbrandrate (Ableitung des quadratischen Fits nach der Zeit) ist, ergibt sich eine lineare CO-Freisetzungsrate, deren Steigung aus einer Kalibrierung ermittelt wurde.

Simulation grundlegendes Szenario

Für die Simulation der CO-Ausbreitung im Buchenholzschwelbrand wird ein Simulationsmodell des Brandraumes gemäß den Angaben aus [Gutmacher] erstellt (Abmessungen Labor 10 x 6 x 4 m^3). Als Gitterweite (räumliche Diskretisierung des Rechengebietes) wurde auf der Grundlage einer Netzstudie (siehe [Petit 2016]) 5 cm gewählt. Mit dieser Gitterweite ergeben sich ca. 2 Millionen Gitterzellen.

Ein Vergleich der simulierten und gemessenen Temperatur- und CO-Verläufe ist in Abbildung 7 rechts gezeigt. Dabei stimmen die erreichten Niveaus prinzipiell gut überein, die simulierte Temperatur ist allerdings während der ersten sechs Minuten höher als im Experiment. Es lassen sich eine Reihe von Gründen aufführen, die zur Erklärung der Abweichung herangezogen werden können:

- Aufgrund der verwendeten räumlichen Diskretisierung (Gitterweite 5 cm) ergibt sich eine Größe der Heizplatte von 400 cm^2 (20 cm x 20 cm), die die tatsächliche Größe der Heizplatte leicht überschätzt (ca. 5 %, siehe Abbildung 5 rechts). Zudem ist die Form auch nicht kreisförmig wie im Experiment.

- Die Temperaturverteilung der Heizplatte (im Experiment) ist nicht homogen (siehe Abbildung 5 rechts).

- Die Temperaturverteilung des Versuchsraums, insbesondere der Temperaturen (und deren Homogenität) an den Wänden sowie am Boden und an der Decke ist nicht bekannt. In der Simulation wurde von ideal-temperierten Berandungen und einer homogenen Anfangstemperatur im Rechengebiet ausgegangen.

- Die Strömung ist turbulent und die Temperaturgradienten sind im Bereich der Messstellen vergleichsweise hoch (siehe Abbildung 7 links), daher haben bereits geringe Abweichungen in der Positionierung des Sensors einen deutlichen Einfluss auf den gemessenen Wert. Weiterhin beeinflusst ein Sensor im Experiment das lokale Strömungsfeld. In der Simulation wurde der Sensor nicht abgebildet.

Die aufgeführten Gründe haben einen Einfluss auf die Strömungsdynamik und damit auch auf den Konzentrationsverlauf von CO.

Wichtig ist insbesondere, dass die berechneten Daten von der zeitlichen Tendenz mit den experimentellen Daten übereinstimmen und dass auch die Temperaturerhöhung wie auch die CO-Konzentration quantitativ nicht nur in der gleichen Größenordnung, sondern auch »ausreichend nah« beieinander liegen.

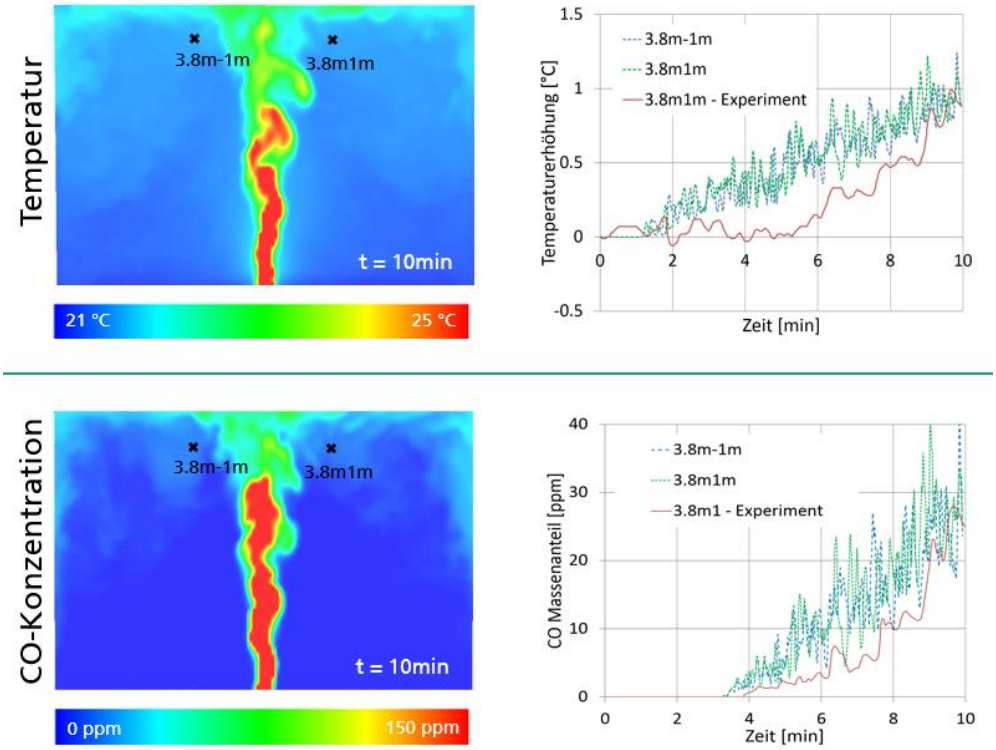


Abbildung 7: Mit FDS simulierte Temperatur und CO-Konzentration zum Zeitpunkt 10 min (links). Prinzipiell gute Übereinstimmung der simulierten Verläufe mit dem Experiment (rechts). (Daten des Experiments aus [Gutmacher].

Simulation realitätsnahes Szenario

Die Simulation des Buchenholzschwelbrandes nach DIN EN 54 (TF 2) hat gezeigt, dass bei geeigneter Definition des Quellterms die CO-Konzentration im Brandraum zufriedenstellend simuliert werden kann. Diese Brandquelle wurde nun in einem nächsten Schritt dazu verwendet, die Brandgasausbreitung in einem möblierten Raum zu simulieren.

Der in Abbildung 8 dargestellte Raum ist 5 m lang, 4 m breit und 2,5 m hoch. Er verfügt über zwei Fenster (jeweils 0,5 m^2) und eine Tür (2 m^2). Kennzeichnend für den Raum ist außerdem ein 2 m hoher Raumteiler, der einen Teil des Raumes mit Tür und Schreibtisch vom größeren Bereich mit einem Sofa, einem kleinen Schrank, Fernseher und Fenstern abtrennt. Die Brandquelle (in Abbildung 8 und Abbildung 9 rot dargestellt) ist auf dem Boden in der Mitte des Raumes platziert. Zur Analyse der CO-Konzentration unter der Decke wurden, wie in Abbildung 9 gezeigt, Messpunkte in einem Abstand von einem halben Meter auf einer Höhe von 2,4 m definiert

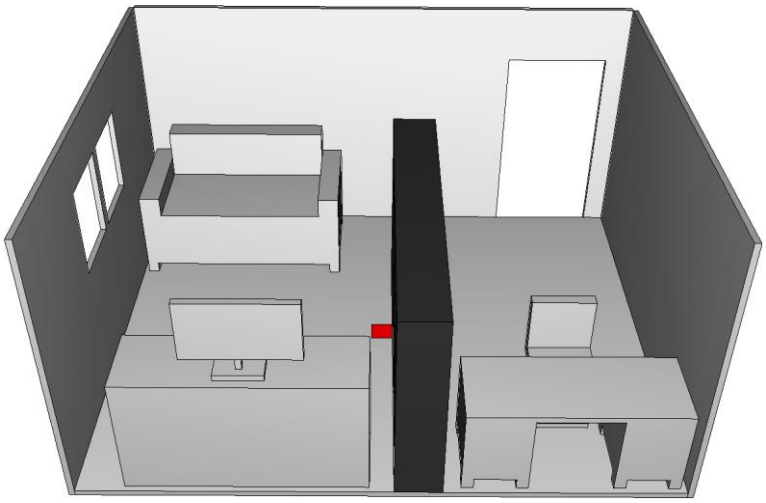


Abbildung 8: Möblierter Raum zur Untersuchung der CO-Ausbreitung in realitätsnahen Szenarien, z. B. bei einem geöffneten Fenster. In Rot ist die Schwelbrandquelle (hier analog zum Testfeuer 2 nach DIN EN 54) dargestellt.

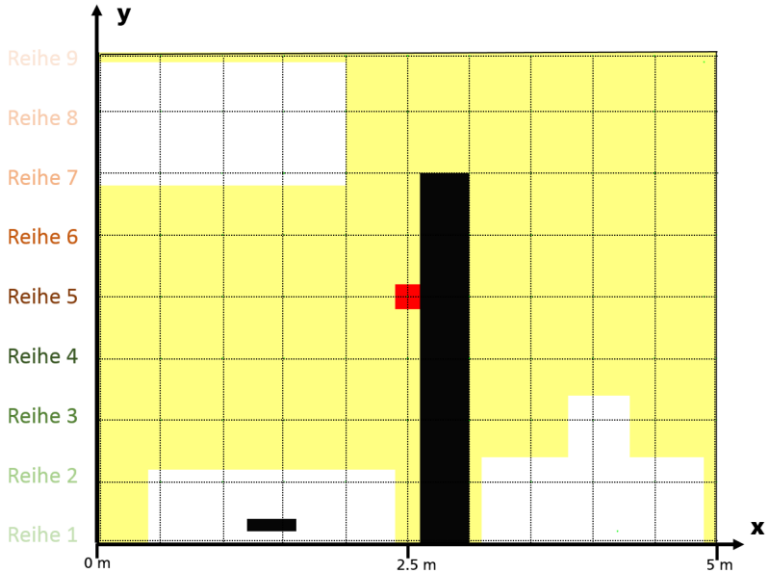


Abbildung 9: Verteilung der Messpunkte (Kreuzungspunkte der gestrichelten Quadrate) im Simulationsmodell (10 cm unterhalb der Decke) zur Aufzeichnung der lokalen CO-Konzentration (Ansicht entspricht einer Draufsicht auf das Modell aus Abbildung 8).

Zur Auswertung wird die an diesen Messpunkten gemessene CO-Konzentration jeweils über die Dauer von einer Minute gemittelt und für jede Messreihe als Funktion der x-Position dargestellt. Die Mittelung ermöglicht eine bessere Vergleichbarkeit als die entsprechenden Contour-Plots. Die Contour-Plots zeigen lediglich eine momentane Aufnahme, verdeutlichen aber das in den

Messreihen beobachtete Verhalten und sind daher in den folgenden Abbildungen mitaufgeführt (Höhe ebenfalls 2,4 m).

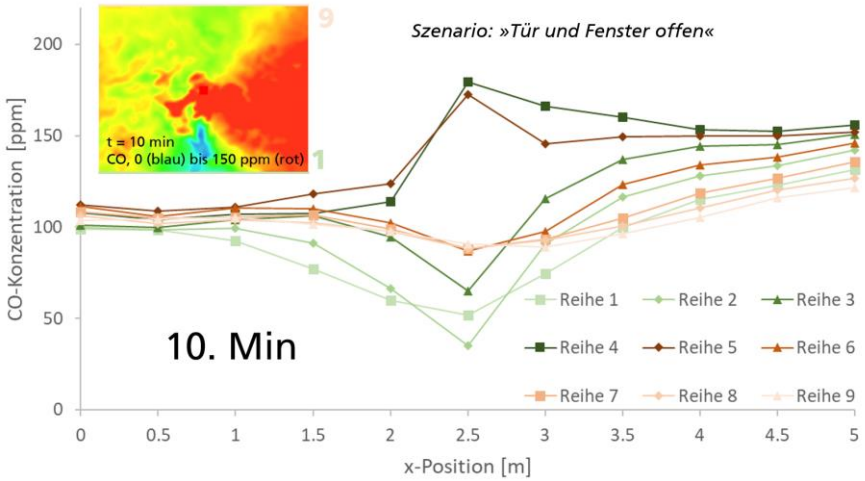


Abbildung 10: CO-Konzentration für das Szenario »Tür und Fenster offen« an den Messstellen 10 cm unter der Decke, gemittelt im Zeitraum 9 min-10 min. Oben links: Contour-Plot der CO-Konzentration (ebenfalls 10 cm unter der Decke) zum Zeitpunkt 10 min.

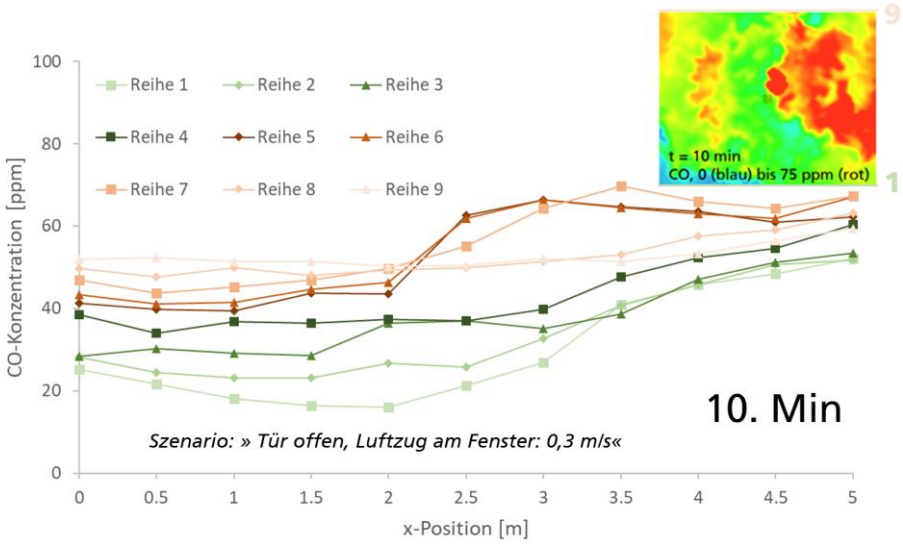


Abbildung 11: CO-Konzentration für das Szenario »Tür offen, Luftzug am Fenster 0,3 m/s« an den Messstellen 10 cm unter der Decke, gemittelt im Zeitraum 9 min-10 min. Oben rechts: Contour-Plot der CO-Konzentration (ebenfalls 10 cm unter der Decke) zum Zeitpunkt 10 min.

Es werden zwei Szenarien betrachtet:

1) Szenario »Tür und Fenster offen« (ohne explizit aufgebrachten Luftstrom durch die Tür oder die Fenster)
2) Szenario »Tür offen, Luftzug am Fenster: 0,3 m/s« (mit aufgeprägter Einströmrandbedingung an den Fensteröffnungen)

Szenario 1): »Tür und Fenster offen«

Abbildung 10 zeigt, dass die höchste CO-Konzentration zum Zeitpunkt 10 min direkt oberhalb der Brandquelle auftritt. Es fällt außerdem auf, dass in einem Bereich, der sich von der Brandquelle V-förmig in positive x-Richtung (also in Richtung der einströmenden Luft) ausbreitet, eine höhere CO-Konzentration vorliegt. Weiterhin erkennt man, dass an den Reihen 1-3 und 7-9 die CO-Konzentrationen an der »rechten« bzw. »linken« Wand höher als an der Stelle 2,5 m ist. Eine Veranschaulichung der Strömungsverhältnisse im Brandraum, die zu den in Abbildung 10 dargestellten CO-Konzentrationen führen, ist in Abbildung 12 anhand von zwei Schnittebenen dargestellt: Die Thermik der Brandquelle dominiert die Strömung im Brandraum. Die Luft sammelt sich an der Decke und strömt aus dem geöffneten Fenster und der geöffneten Tür aus dem Brandraum. Dies erklärt die (in Abbildung 10 aufgezeigten) vergleichsweise geringen CO-Konzentrationen entlang der »unteren« Wand (Reihe 1, 2 und 3), insbesondere an deren Mitte (x-Position 2,5 m).

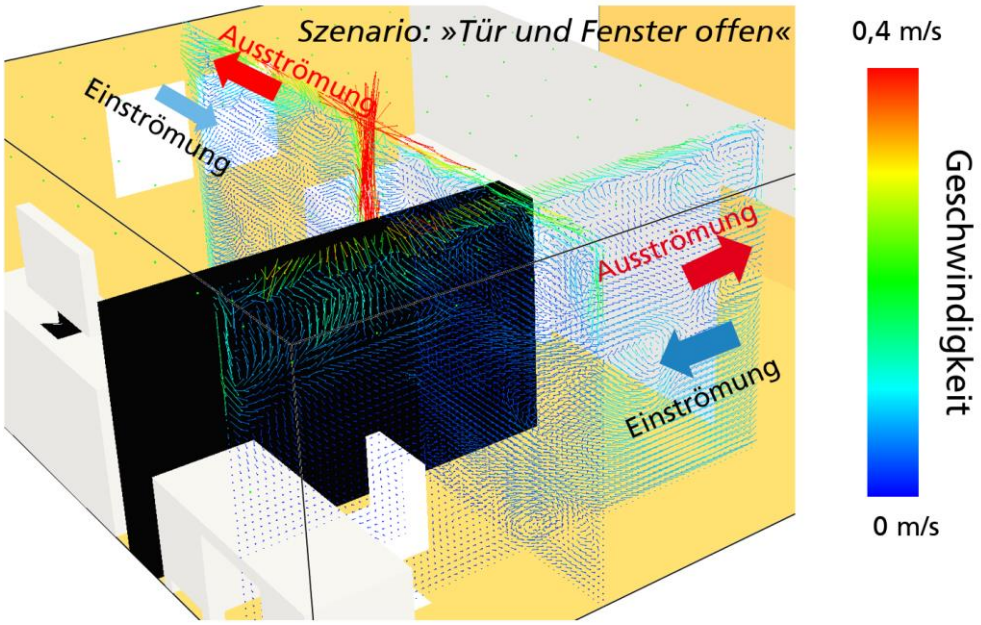


Abbildung 12: Szenario »Tür und Fenster offen«. Strömung im Brandraum wird durch die Brandquelle dominiert. Aufsteigende warme Luft sammelt sich an der Decke und strömt aus dem geöffneten Fenster und der geöffneten Tür aus dem Brandraum.

Szenario 2): »Tür offen, Luftzug am Fenster: 0,3 m/s«

Wird anstelle eines geöffneten Fensters (ohne definierten Luftzug) ein geöffnetes Fenster mit einem Luftzug von 0,3 m/s (in den Brandraum hinein) simuliert, ändert sich die Strömungsbedingung im Brandraum deutlich. Abbildung 13 zeigt, dass für diesen Fall die Strömung im Brandraum wesentlich durch die einströmende Luft bestimmt wird. Dies führt zu einer deutlich stärkeren Durchmischung von frischer mit CO-haltiger (warmer) Luft. Als Folge davon sind die an der Decke gemessenen CO-Konzentrationen deutlich geringer. Ein Vergleich von Abbildung 10 und Abbildung 11 zeigt, dass für den Fall der einströmenden Luft das CO unter der Decke deutlich homogener verteilt ist – allerdings sind die gemessene Werte um mehr als einen Faktor zwei geringer als für den Fall ohne Luftzug.

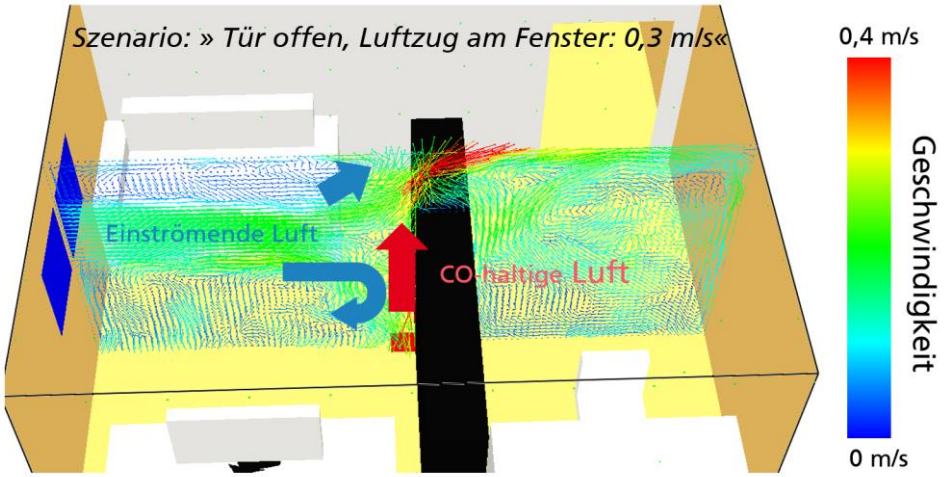


Abbildung 13: Szenario »Tür offen, Luftzug am Fenster 0,3 m/s«. Strömung im Brandraum wird durch die am Fenster einströmende Luft dominiert.

Der für die Simulation verwendete Luftzug von 0,3 m/s wird gemäß der Beaufort-Skala des Deutschen Wetterdienstes [DeWe 2020] als »leiser Zug« definiert. Werte darunter gelten als windstill. Dennoch scheint es, dass der durch diesen Luftzug hervorgerufene Volumenstrom am Fenster mit 0,3 m^3/s als verhältnismäßig groß anzusehen ist. Es ist nicht zu erwarten, dass bei einem solch starken Luftstrom das Fenster über einen längeren Zeitraum (z. B. über die Nacht) geöffnet bleibt. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass der Luftstrom am Fenster in Relation zu dem Luftstrom an der Brandquelle gesehen werden muss. So werden bei dem untersuchten Szenario (aufgrund der starken Thermik der Heizplatte) in der Simulation Geschwindigkeiten der aufsteigenden Luft von bis zu 0,6 m/s gemessen – deutlich mehr als beispielsweise bei dem Schwelen eines Kabels zu erwarten wären. Für ein Szenario mit entsprechend geringerer Thermik wäre demnach auch ein deutlich geringerer einströmender

Luftstrom notwendig, um die Luft im Brandraum stärker zu durmischen und so eine geringere CO-Konzentration an der Decke zu verursachen.

Methodik zur Ankopplung von FDS an STAR-CCM+

Zur Weiterverwendung der FDS-Simulation in großskaligen STAR-CCM+-Simulationen wurde ein Konzept zur Ankopplung von FDS an STAR-CCM+ erarbeitet.

Hierzu wurden drei mögliche Konzepte in Betracht gezogen: (1) Direkte Ankopplung in einer synchronen Co-Simulation, (2) Ankopplung von vorab mit FDS berechneten Daten an STAR-CCM+, (3) Modellierung eines Ersatzquell-terms für STAR-CCM+ auf der Basis von mit FDS durchgeführten Simulationen. Nach einer Beurteilung dieser Möglichkeiten wurde in Abstimmung mit HTCO das Konzept (2) umgesetzt und wird im Folgenden beschrieben.

Um in STAR-CCM+ auf notwendige Daten aus der FDS-Simulation zurückgreifen zu können, wurden in FDS entsprechende Daten exportiert. Für diese sogenannte Datenschnittstelle (im Folgenden kurz als Schnittstelle bezeichnet) wurde die zeitabhängige Ausgabe von in FDS berechneten Größen verwendet (FDS-Keyword »&DEVC«). Entsprechend des in Abbildung 14 gezeigten Schemas wurde entlang der Oberflächen einer Box (Kantenlänge 20 cm) um die Brandquelle die Feldgrößen Temperatur, CO-Massenanteil und die (vektorielle) Geschwindigkeit herausgeschrieben und in Form einer ASCI-Datei gespeichert. Für das Temperaturfeld und den drei Komponenten des Geschwindigkeitsvektors wurden die entsprechenden Größen jeweils an der Mitte der in Abbildung 14 farblich gekennzeichneten Bereiche ausgegeben, für den CO-Massenanteil der über die entsprechende Fläche aufsummierte Wert. Die Ausgabe der Daten erfolgt jede Sekunde.

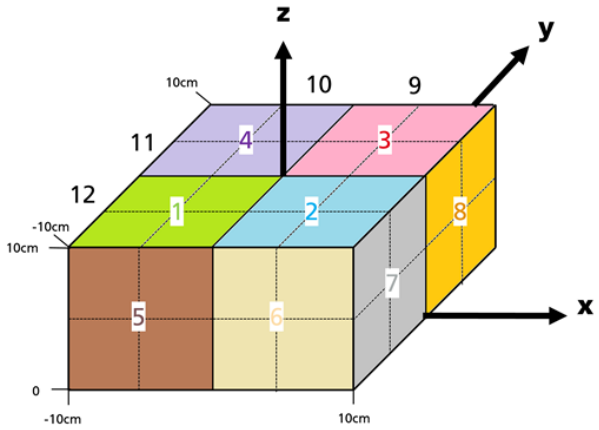


Abbildung 14: »Geometrische« Schnittstelle zur Übergabe der mit FDS berechneten Daten an STAR-CCM+: Temperatur, Geschwindigkeitsvektor und CO-Massenteil werden entlang der Oberfläche einer um die Brandquelle platzierten Box aus der FDS-Simulation exportiert.

Die Datei mit entsprechenden Daten wurde dem Projektpartner HTCO zur Verfügung gestellt und konnte als Randbedingung für STAR-CCM+-Simulationen verwendet werden.

Damit war sichergestellt, dass die Datenschnittstelle funktionsfähig ist.

Mit einem ersten Datensatz, für den noch eine grobe örtliche Auflösung an der geometrischen Schnittstelle gewählt wurde, wurde eine Vergleichsrechnung durchgeführt. Hierzu wurde das grundlegende Szenario (s. o.) zum einen in FDS berechnet (mit Aufzeichnung der Daten an der geometrischen Schnittstelle) und zum anderen in STAR-CCM+ unter Einbeziehung der Daten aus der Schnittstelle.

Ein Vergleich der Simulationsergebnisse der entsprechenden FDS- und STAR-CCM+-Simulation ist in Abbildung 15 anhand zweier ausgewählter Messpunkte dargestellt: Am Messpunkt in der Nähe der aufsteigenden warmen Luft (in 3,8 m Höhe und seitlich 1 m von der Brandquelle entfernt, vergleiche Abbildung 7) überschätzt die STAR-CCM+-Simulation die Temperaturänderung und die CO-Konzentration (im Vergleich zur FDS-Simulation und zum Experiment) über die gesamte Dauer der Simulation. Am Messpunkt in der Nähe der Wand (in 3,8 m Höhe und seitlich 3 m von der Brandquelle entfernt) stimmen die Simulationsergebnisse zumindest für die CO-Konzentration besser miteinander überein. Die mit STAR-CCM+ berechnete Temperatur liegt über der der FDS-Simulation und aus dem Experiment.

Der aufgeführte Vergleich der Simulationsergebnisse zeigt, dass der verwendete Ansatz zur Schnittstelle (Import von vorab mit FDS berechneten Daten) prinzipiell funktioniert und, selbst für die vorgestellte vergleichsweise grobe Datenauflösung an der geometrischen Schnittstelle, zu plausiblen Ergebnissen führt.

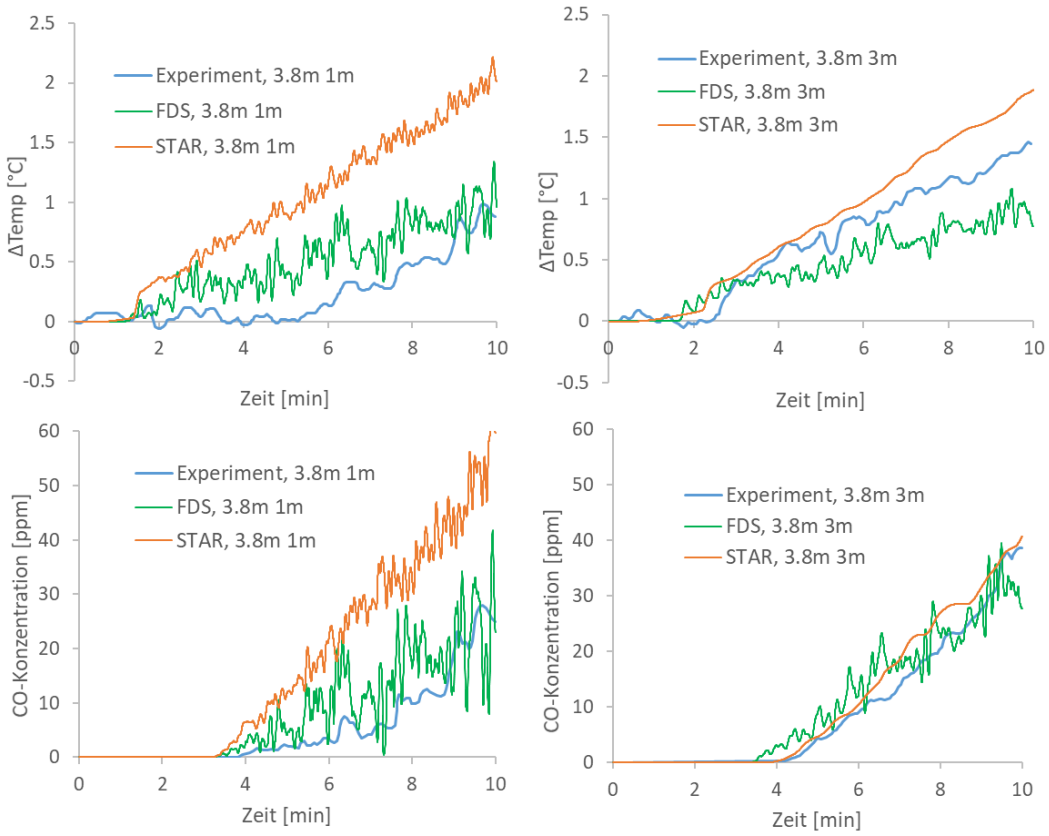


Abbildung 15: Vergleich der STAR-CCM+-Simulation (gerechnet mit Daten aus der Schnittstelle bei grober Auflösung) mit der ursprünglichen FDS-Simulation und den experimentellen Daten. Temperaturdifferenz (oben) und CO-Massenanteil (unten) an zwei unterschiedlichen Messpunkten.

Da mit der groben Auflösung der Schnittstelle (s.o.) noch keine ausreichende Übereinstimmung zwischen den FDS- und STAR-CCM+-Ergebnissen erzielt werden konnte, wurde im AP 1.3 der vorgestellte Ansatz durch Wahl einer höheren Ortsauflösung entsprechend verbessert.

2.1.3 AP 1.3 »Messwertgestützte Optimierung und Validierung der Modelle«

Die Arbeiten in AP 1.2 »Modellierung, Simulation und Analyse der Referenzszenarien« haben aufgezeigt, dass der größte Optimierungsbedarf bei

der Simulation der Brandquelle und bei der Schnittstelle besteht. Der Fokus der im Folgenden beschriebenen Arbeiten liegt daher auf der Entwicklung eines verbesserten, auf der Arrheniuskinetik basierenden Ansatzes zur Beschreibung der Brandquelle. Außerdem wird eine verbesserte Ausgabe der Schnittstelle beschrieben.

Verbesserung der Schnittstelle

Zur Verbesserung der Schnittstelle wurde ein C++-Programm erstellt, mit dem die notwendigen »&DEVC«-Keywords im FDS-Eingabefile automatisiert erstellt werden können. Für einen entsprechenden Vergleich der FDS- und STAR-CCM+-Simulation wurden die Daten wieder entlang der Oberfläche einer Box um die Brandquelle exportiert, wie bereits oben beschrieben. Allerdings wurde die örtliche und zeitliche Auflösung bei der Datenausgabe erhöht: Es wurde für *jede* Zelle des Berechnungsgitters mit einem Ausgabeintervall von 0,25 s (zuvor 1 s) Temperatur, CO-Konzentration und alle Geschwindigkeitskomponenten aufgezeichnet. Die Daten wurden HTCO zur Weiterarbeit zur Verfügung gestellt.

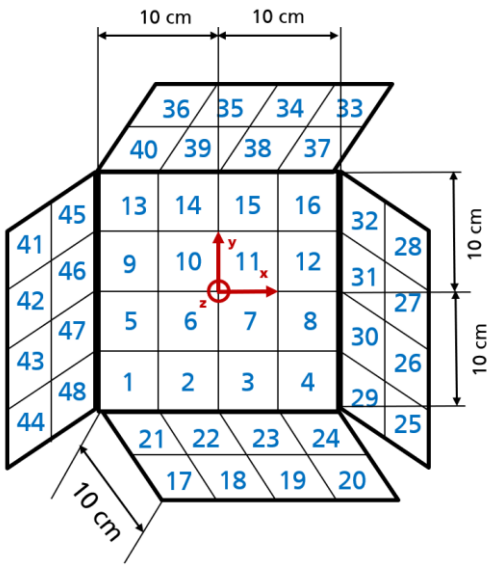


Abbildung 16: Schematische Skizze zur geometrischen Schnittstelle zur Übergabe der mit FDS berechneten Daten an STAR-CCM+ mit erhöhter örtlicher und zeitlicher Auflösung.

Weiterentwicklung des Modellansatzes zur Brandquelle

Zu Beginn des Projekts wurde die Brandquelle auf der Grundlage empirischer Daten zum gemessenen Abbrand bei einem Buchenholzschwelbrand nach DIN EN 54 (TF 2) modelliert, siehe Abschnitt 2.1.2.

Nun wird ein grundlegend anderer Modellansatz verfolgt. Hierzu wird der Abbrand und damit die CO-Freisetzung über ein Arrheniuskinetik-basiertes Pyrolysemodell beschrieben. Vereinfacht ausgedrückt wird hierzu die Temperaturverteilung innerhalb der von unten durch die Heizplatte erwärmten Buchenholzstücke berechnet und der Abbrand über die von der Temperatur abhängigen chemische Reaktionskinetik für Buchenholz bestimmt.

Der hier entwickelte Modellansatz ist bewusst sehr einfach gehalten. Es zeigt sich dennoch, dass die hiermit erzielten Resultate die richtige Größenordnung für den Abbrand vorhersagen, insbesondere für die initiale Phase des Schwelbrands.

Bevor der Modellansatz etwas näher beschrieben wird, erfolgt zunächst eine kurze Analyse eines verkohlten Buchenholzstücks, das dem Fraunhofer EMI von Hekatron nach Durchführung eines Buchenholzschwelbrandes nach DIN EN 54 (TF 2) zur Verfügung gestellt wurde (Abbildung 17 rechts). Es zeigt sich, dass das Buchenholz im Wesentlichen von der Unterseite ausgehend verkohlt, wobei die Verkohlung entlang der seitlichen Flächen etwas weiter fortgeschritten ist als in der Mitte des Holzes (Abbildung 17 links). Da die Temperaturverteilung auf der Heizplatte nicht homogen ist, ist außerdem die Verkohlung entlang der Längsrichtung unterschiedlich stark ausgeprägt (siehe auch Abbildung 5 rechts).

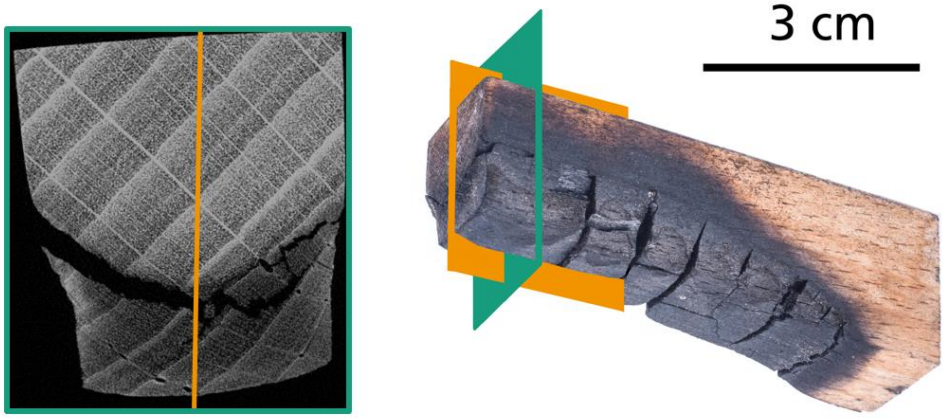


Abbildung 17: Buchenholzstück nach Durchführung des Buchenholzschwelbrandes nach DIN EN 54 (TF 2) (zur Verfügung gestellt von Hekatron). Links: CT-Aufnahme des Buchenholzstück. Rechts: Foto-Aufnahme des Buchenholzstück mit Illustrierung der links verwendeten »Schnittebene« in grün sowie der dazu orthogonalen Ebene (orange).

Die erste Vereinfachung des Modellansatzes betrifft die Geometrie: Statt eines vollen 3D-Modells eines Buchenholzstücks wird ein 2D-Modell, das einem Schnitt durch das Buchenholzstück (z. B. entlang der in Abbildung 17 grün dargestellten Ebene) entspricht, abgeleitet. Für dieses 2D-Modell wird in einem

ersten Schritt die Wärmeleitungsgleichung in der Form 2.1 (siehe unten) gelöst. Als Ergebnis erhält man das Temperaturfeld in dieser Ebene als Funktion der Zeit (Abbildung 18).

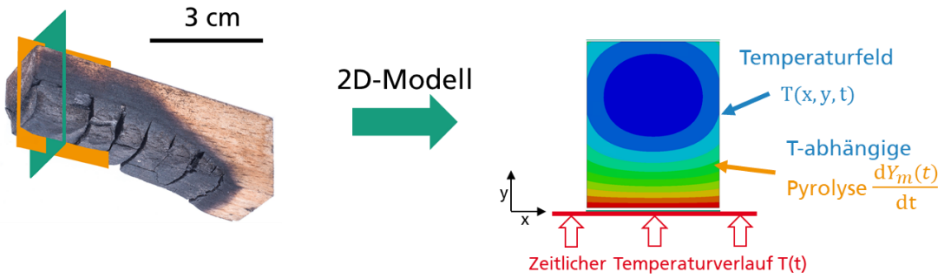


Abbildung 18: Ableitung eines vereinfachten 2D-Modells zur Beschreibung des Temperaturfeldes und der temperaturabhängigen Pyrolyse in einem Querschnitt eines Buchenholzstückes.

Die zweidimensionale Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T(x,y,t)}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_v}\left(\frac{\partial^2 T(x,y,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x,y,t)}{\partial y^2}\right) + \frac{1}{c_v}\,Q(t) \qquad 2.1$$

wird mit Hilfe eines expliziten Finite-Differenzen-Verfahrens gelöst.

Hier beschreibt *T* die Temperatur, *Q* die Gesamtreaktionswärmerate, *t* die Zeit, *x* und *y* sind die räumlichen Koordinaten. Die Materialeigenschaften von (unverkohltem) Holz sind insbesondere abhängig von der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt [William 1999]; im Modell wurden diese Abhängigkeiten nicht berücksichtigt und konstante Werte angenommen: Dichte ρ = 700 kg/m^3, Wärmekapazität c_v = 1700 J/(kg K), Wärmeleitfähigkeit λ = 0,1 W/(m K).

Die Erwärmung an der Unterseite des Holzstückes durch die Heizplatte wird als Dirichlet-Randbedingung mit dem zeitlichen Temperaturverlauf nach Abbildung 5 abgebildet. An den freien Seiten wird eine Neumann-Randbedingung verwendet, für die der angenommene Wärmestrom ebenso auf dem zeitlichen Temperaturverlauf der Heizplatte basiert.

Die sich durch die entsprechenden Randbedingungen ausbildende Temperaturverteilung zum Zeitpunkt 10 min ist in Abbildung 19 dargestellt.

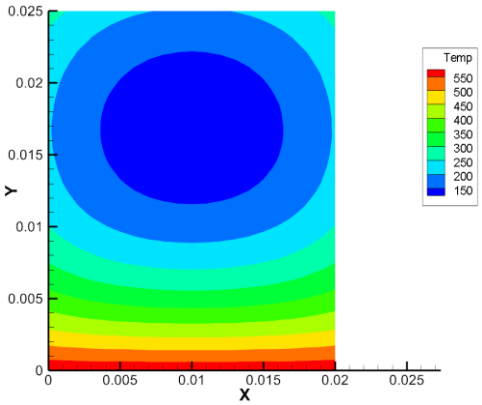


Abbildung 19: Temperaturverteilung in der Simulation eines Holzstückes im Buchenholzschwelbrand nach DIN EN 54 (Zeitpunkt t = 10 min).

Durch die Erwärmung kommt es im Holzstück zur Pyrolyse. Der Pyrolyse-Prozess, der weiter unten im Detail beschrieben wird, führt zur Massenabnahme und zur Verkohlung des Buchenholzes. Dennoch wird im Rahmen des einfachen Modellansatzes die Massenabnahme sowie die Änderung der thermischen Parameter aufgrund der Verkohlung im Wärmeleitungsmodell nicht berücksichtigt. Die oben genannten Parameter werden hier als konstant angenommen. Bei einer Weiterentwicklung des Modellansatzes würden diese Vorgänge berücksichtigt werden müssen.

Zur Beschreibung der Pyrolysereaktionen werden auf der Arrheniuskinetik basierende Modellgleichungen verwendet, welche die Reaktionsrate $\frac{\mathrm{d}Y_i}{\mathrm{dt}}$ der Pseudo-Komponenten Y_i und die zugehörige Reaktionswärmerate $\mathrm{Q_i}$ durch gewöhnliche Differentialgleichungen beschreiben:

$$\frac{\mathrm{dY_i(t,x,y)}}{\mathrm{dt}} = -\mathrm{A_i Y_i(t,x,y)}\ \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{E_i}}{\mathrm{RT(t,x,y)}}} \qquad 2.2$$

$$\mathrm{Q_i(t,x,y)} = -\mathrm{H_i A_i Y_i(t,x,y)}\ \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{E_i}}{\mathrm{RT(t,x,y)}}} \qquad 2.3$$

Dabei ist *t* die Zeit, *T* die Temperatur, *R* die universelle Gaskonstante, *E* die Aktivierungsenergie, *A* ein materialspezifischer Vorfaktor und *H* die Reaktionswärme. Je nach Anzahl der im Modell berücksichtigten Pseudo-Komponenten, z. B. mit den Pseudokomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin (Anzahl 3), spricht man von Mehrschritt-Modellen.

Zur Bestimmung der materialspezifischen Parameter aus Gleichung 2.2 bzw. 2.3 werden typischerweise thermogravimetrische bzw. differentialkalorimetrische Messungen durchgeführt. Entsprechende experimentelle Ergebnisse für Buchenholz (in inerter Umgebung) und zugehörige Modellparameter für

verschiedene Mehrschritt-Modelle sind beispielsweise in [Branca 2016] publiziert worden.

Im Rahmen des Projekts sind auch eigene Messungen durchgeführt worden: Aus den von Hekatron zur Verfügung gestellten Buchenholzstücken wurden entsprechende Proben (je Messung ca. 20 mg) entnommen. Die thermogravimetrischen Messungen wurden am Fraunhofer IPM durchgeführt. Sie erfolgten in Helium- und in Luft-Umgebung (Abbildung 20 und Abbildung 21).

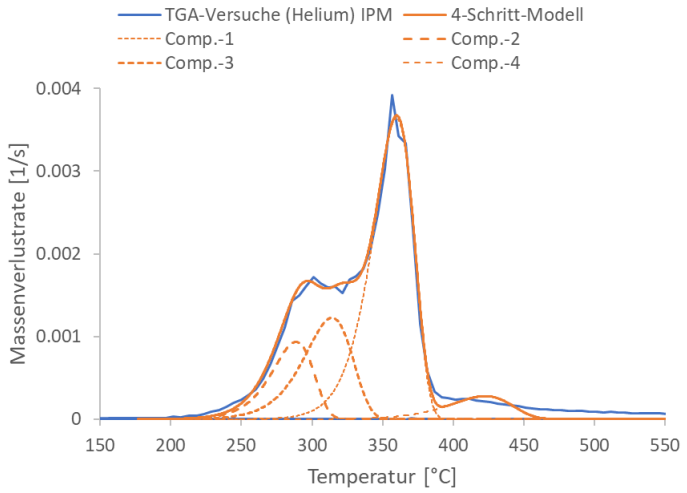


Abbildung 20: Thermogravimetrische Messung an Buchenholz in Helium-Umgebung; Heizrate 21 K/min; Massenverlustrate für ein 4-Schritt-Arrhenius-Modell (durchgezogenen orange Kurve) sowie der einzelnen Komponenten (gestrichelte Kurven); Modellparameter sind in Tabelle 1 angegeben.

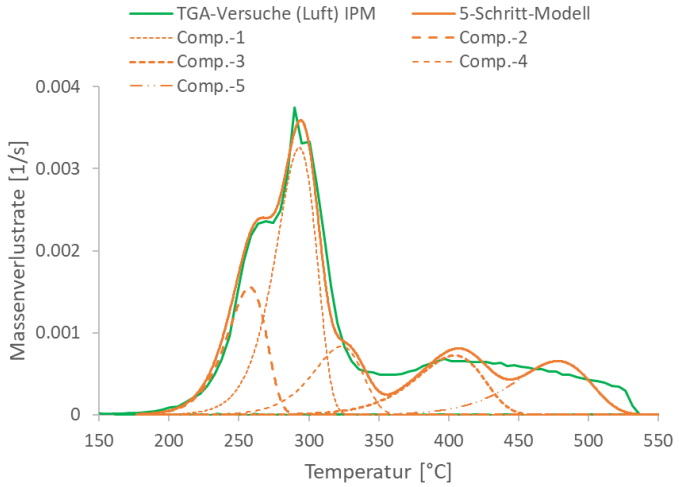


Abbildung 21: Thermogravimetrische Messung an Buchenholz in Luft-Umgebung; Heizrate 20,6 K/min; Massenverlustrate für ein 5-Schritt-Arrhenius-Modell (durchgezogene orange Kurve) sowie der einzelnen Komponenten (gestrichelte Kurven); Modellparameter sind in Tabelle 1 angegeben.

In Helium-Umgebung (also einer chemisch inerten Umgebung) findet die Pyrolyse im Wesentlichen im Temperaturbereich zwischen 220 °C und 400 °C statt. Die am IPM ermittelte Massenverlustrate stimmt dabei relativ gut mit in der Literatur verfügbaren Verläufen überein (dargestellt in [Schaufelberger 2019]).

In Luft-Umgebung (hier können weitere Reaktionen unter Beteiligung des Luftsauerstoffs stattfinden) ist der Temperaturbereich, in dem Pyrolyse stattfindet, deutlich größer: Er beginnt bereits knapp unter 200 °C und reicht bis etwa 540 °C. Weiterhin ist in der Luft-Umgebung der Gesamtmassenverlust mit 93 % deutlich größer als in Helium-Umgebung (75 %). Der nicht in die Gasphase übergegangene Massenanteil (7 % bis 25 %) bleibt als Holzkohle übrig.

Zur Bestimmung der für das Simulationsmodell notwendigen Parameter aus Gleichung 2.2 wurde das Optimierungstool PROPTI [Boehler 2019] verwendet. PROPTI ist eine in Python geschriebene Open-Source-Software zur Bestimmung von Arrhenius-Parametern [Arnold 2018]. Die mit PROPTI ermittelten Parameter für die in Abbildung 20 und Abbildung 21 gezeigten Arrhenius-Modelle sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Parameter für 4-Schritt- und 5-Schritt-Arrhenius-Modelle zur Beschreibung der Pyrolyse von Buchenholz

	Helium-Umgebung 4-Schritt-Modell	**Luft-Umgebung 5-Schritt-Modell**
E_1	229 kJ/mol	180 kJ/mol
A_1	1,98E+17 1/s	1,01E+15 1/s
v_1	0,4	0,355
E_2	175,67 kJ/mol	163,26 kJ/mol
A_2	5,02E+14 1/s	2,87E+14 1/s
v_2	0,105	0,164
E_3	164,82 kJ/mol	153,62 kJ/mol
A_3	9,14 E+12 1/s	1,0E+10 1/s
v_3	0,159	0,13
E_4	180 kJ/mol	163,85 kJ/mol
A_4	5,08E+11	4,4E+12 1/s
v_4	0,046	0,11
E_5	-	171,0 kJ/mol
A_5	-	1,0E+10 1/s
v_5	-	0,13

Da keine Messungen zur Reaktionswärme durchgeführt wurden, wurde die Reaktionsenthalpie H für alle Komponenten mit Null angenommen. Simulationen mit den in [Branca 2016] angegebenen Arrhenius-Parametern, sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung der entsprechenden Werte zur Reaktionswärme, haben aufgezeigt, dass diese einen geringeren Einfluss auf den Gesamtabbrand im Buchenholzschwelbrand hat.

Mit dem oben beschriebenen Modellansatz und den entsprechend ermittelten Modellparametern sollen nun konkret der Massenverlust für einen Buchenholzschwelbrand nach DIN EN 54 (TF 2) mit den im grundlegenden Szenario beschriebenen Temperaturverlauf der Heizplatte berechnet werden. Allerdings ist, wie im zweiten Zwischenbericht aufgezeigt und am Anwendertreffen der FDS Usergroup im November 2017 diskutiert [Schaufelberger 2017], eine entsprechende Simulation mit FDS (Version 6.5.3) nicht möglich. Grund dafür sind Unzulänglichkeiten in der Beschreibung der Wärmeleitung und der Kopplung von Temperatur und Pyrolyse. Um dennoch den Ansatz der Brandquellenmodellierung mit Hilfe von Pyrolyse-Gleichungen voranzutreiben, wurde ein Programm in MAPLE – einem kommerziellen Computeralgebrasystem – zur Berechnung der Pyrolyse entwickelt.

Abbildung 20 zeigt den simulierten lokalen Massenverlust im Buchenholzstück zum Zeitpunkt 10 min bei Verwendung der in Tabelle 1 aufgeführten Arrhenius-Parameter. Da in beiden Simulationen die gleichen Randbedingungen verwendet und die Reaktionswärmen nicht berücksichtigt wurden, liegt beiden Simulationen das gleiche Temperaturfeld für den Pyrolyse-Prozess zugrunde (siehe Abbildung 19).

Die zu beobachtenden Unterschiede im lokalen Massenverlust sind daher auf die unterschiedliche Pyrolyse-Charakteristik (vergleiche Abbildung 20 und Abbildung 21) zurückzuführen. Aufgrund des »späteren« Pyrolysebeginns in Helium-Umgebung ist der rote Bereich, in dem keine Pyrolyse stattgefunden hat, für den TGA-Parametersatz Helium-Umgebung (Abbildung 22 links) größer als für den der Luft-Umgebung (Abbildung 22 rechts). Da die maximale Temperatur an der Heizplatte 590 °C beträgt, ist die Pyrolyse an den Unterseiten der Holzstücke vollständig abgelaufen. Aufgrund der deutlich geringeren Kohlebildung unter Luft-Umgebung ist daher der maximale lokale Massenverlust für die Luft-Umgebung mit 95 % (blau) deutlich höher als in Helium-Umgebung mit 75 % (mintfarben).

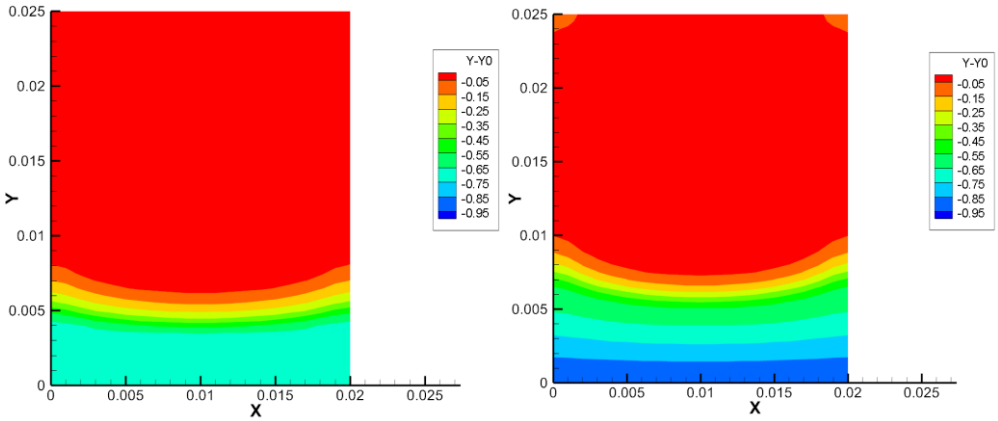


Abbildung 22: Berechneter Massenverlust im Buchenholzstück (2D-Modell) zum Zeitpunkt 10 min bei Verwendung der in Tabelle 1aufgeführten Arrhenius-Modelle für Helium- (links) und Luft-Umgebung (rechts).

Aus dem lokalen (dimensionslosen) Massenverlust kann durch Multiplikation mit der Dichte und Integration über das Volumen (aller 10 im Experiment verwendeter Buchenholzstücke) der Gesamtabbrand (in kg) ermittelt werden. Wie in Abbildung 23 dargestellt, führt der aktuelle einfache Modellansatz für beide Parametersätze zu einem linearen Anstieg des Abbrandes, wohingegen im Experiment ein überproportionaler Anstieg vorliegt. Die Steigung des Abbrandes (Massenverlustrate) liegt dabei in der Simulation bei 6,9 g/min für die Luft-Umgebung im Vergleich zu 5,3 g/min für die Helium-Umgebung.

Die mit diesem einfachen Modellansatz ermittelten Verläufe des Abbrands können somit für den Fall eines Buchenholzschwelbrandes einen guten Hinweis für die zu erwartende Größenordnung geben. Sie sind allerdings bisher nicht in der Lage den genaueren Verlauf zu prognostizieren.

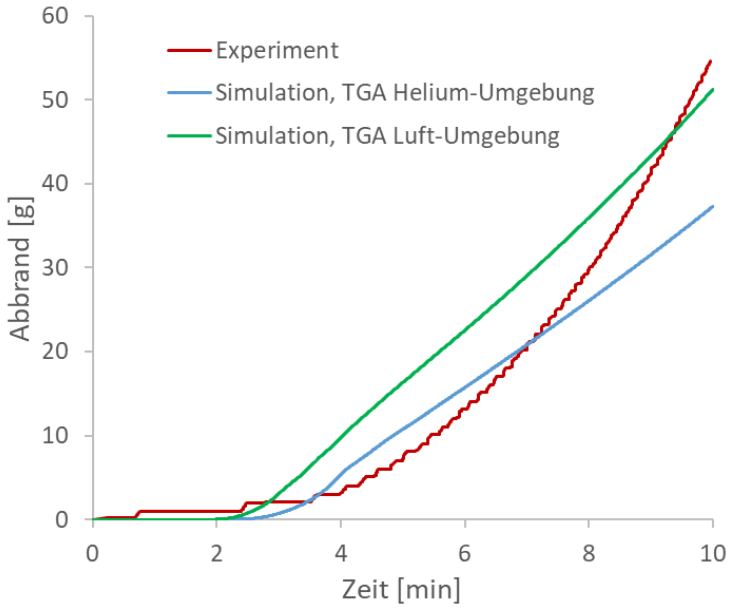


Abbildung 23: Simulation des Gesamtabbrandes im Buchenholzschwelbrand im Vergleich mit dem Experiment [Gutmacher].

Für eine bessere Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment ist die Berücksichtigung weiterer Phänomene im Modell notwendig. Folgende Phänomene sind noch nicht bzw. noch nicht ausreichend berücksichtigt:

- Aufgrund der Pyrolyse tritt Materialschwund auf: Das Buchenholzstück sinkt entsprechend in Richtung der Heizplatte ab (→ Änderung der »Geometrie« des Buchenholzstücks sollte berücksichtigt werden).

- Erwärmung und Verkohlung führt zu einer Änderung der thermischen Eigenschaften (→ erfordert Berücksichtigung im Wärmeleitungsmodell).

- Temperaturrandbedingung bzw. Wärmebilanz insbesondere an den nicht auf der Heizplatte aufliegenden Seitenflächen des Buchenholzstücks sind nicht ausreichend bekannt. Die Wärmestrahlung der Heizplatte und ihr Einfluss auf die Temperatur an den Außenflächen ist noch nicht berücksichtigt. Vermutlich führt die Wärmestrahlung zu einer (deutlichen) Erwärmung der Seiten des Buchenholzstückes und damit zu auch zu einem größeren Abbrand. Weiterhin ist die

Inhomogenität der Temperaturverteilung der Heizplatte nicht berücksichtigt (und nicht bekannt).

- TGA-Messungen wurden bei einer Heizrate von 20 K/min durchgeführt. Im Experiment treten deutlich höhere Heizraten (z. B. an der Heizplatte zwischen 30 K/min und 80 K/min) auf. Inwieweit sich die in Tabelle 1 aufgeführten Parametersätze auch für diesen Heizratenbereich eignen, konnte im Rahmen des Projektes nicht mehr untersucht werden.

2.1.4 Fazit zur Modellierung der Brandquelle und der lokalen Brandgasausbreitung

Im Rahmen des Projektes wurden vom Fraunhofer EMI Simulationen zur Brandgasentstehung und zur Brandgasausbreitung im Brandraum durchgeführt. Bei den Arbeiten zeigte sich, dass insbesondere die Simulation der Brandgasentstehung sehr komplex und noch nicht allgemeiner Stand der Technik ist. Es wurde ein einfacher Modellansatz entwickelt, der für den Fall eines Buchenholzschwelbrandes nach DIN EN 54 (TF 2) eine Abschätzung des Abbrandes ermöglicht. Hierzu wurde ein Wärmeleitungsmodell mit einem auf der Arrheniuskinetik basierenden Pyrolysemodell gekoppelt.

Wie ebenfalls gezeigt, ist eine zuverlässige Prognose des Abbrandes essenziell zur Beschreibung der lokalen Brandgasfreisetzung. Eine Möglichkeit, den Zusammenhang zwischen Brandgasfreisetzung und Abbrand experimentell zu untersuchen, ist die Verwendung eines Quadrupol-Massenspektrometers in den TGA-Messungen. Erste vielversprechende Messungen dazu konnten während der TGA-Versuche an Buchenholz (Helium-Umgebung) am Fraunhofer IPM durchgeführt werden (siehe Abbildung 24).

Holzschwelbrände decken allerdings nur einen Teil möglicher Brandszenarien ab. Für diese Szenarien kann – unter gewissen Einschränkungen, wie etwa der starken Thermik der Heizplatte – der Buchenholzschwelbrand als repräsentativ angesehen werden. Nach Aussage der Feuerwehr Freiburg wären aber insbesondere Elektro- und Kabelbrände ebenfalls kritische Szenarien. Forschungsbedarf besteht demnach darin, inwieweit sich die Entstehung und Ausbreitung von Brandgasen in diesen Szenarien mit der beschriebenen oder einer entsprechend adaptierten Methodik beschreiben lassen.

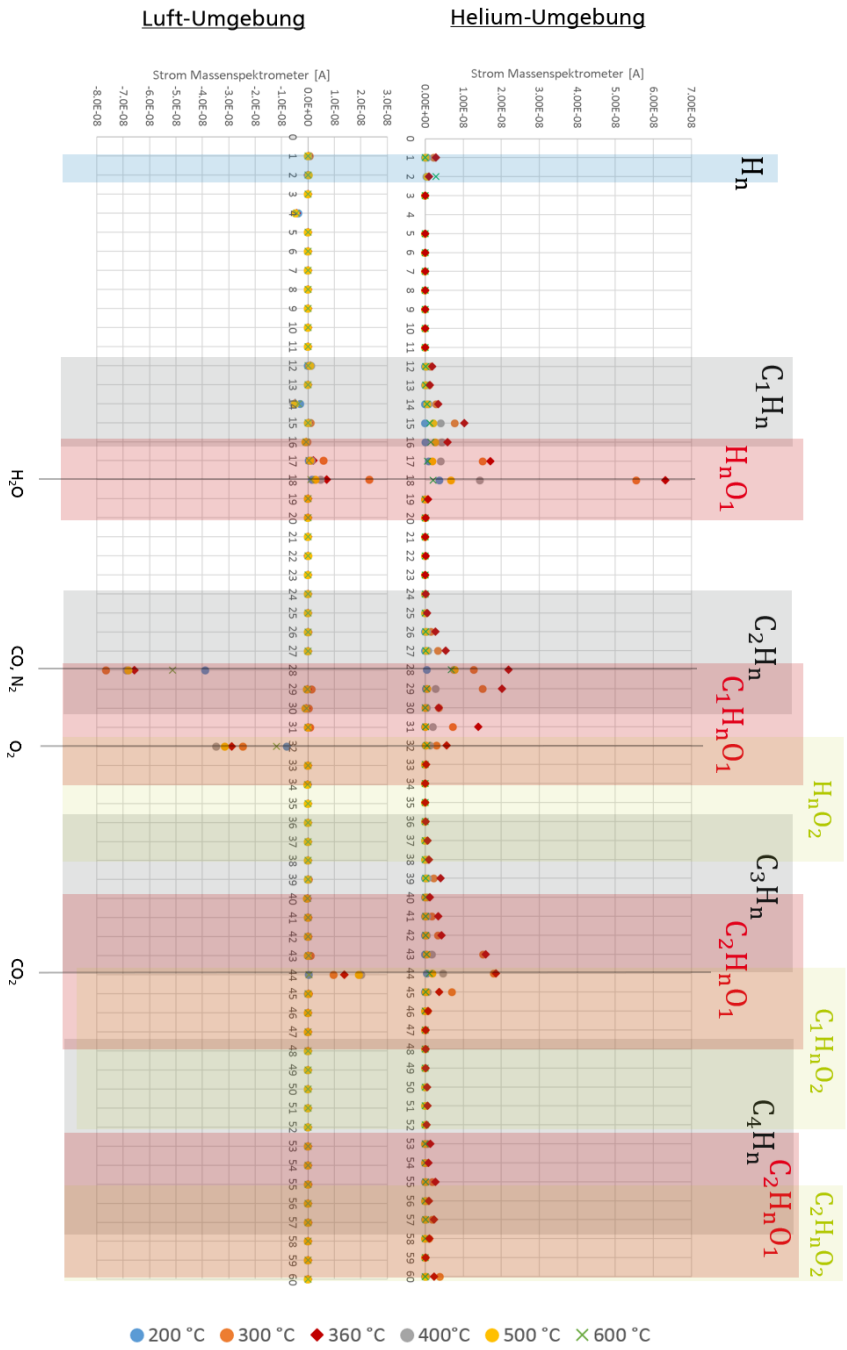


Abbildung 24: Durch Quadrupol-Massenspektrometer ermittelte Gas-Anteile in TGA-Messungen an Buchenholz (Helium-Umgebung). Bei den angegebenen Summenformeln handelt es sich um Modellannahmen.

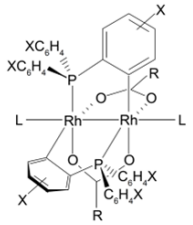
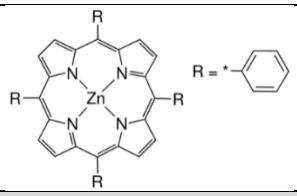
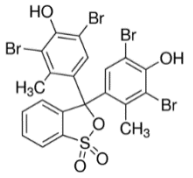
2.2 AP 2 »Gasochromes Sensormodul«

Die Entwicklung und Charakterisierung des gasochromen Sensors durch Fraunhofer IPM erfolgte im Rahmen des Arbeitspaktes 2. Da dies die Hauptaufgabe für Fraunhofer IPM war, werden die Arbeiten und Ergebnisse im Folgenden, unterteilt in die jeweiligen Teilarbeitspakte, beschrieben und zusammengestellt. Dies beinhaltet unter anderem die Synthese von gasochromen Materialien und deren Charakterisierung sowie Bereitstellung von Sensormodulen für die Integration in ein drahtloses Brandgassensorsystem.

2.2.1 AP 2.2 »Auswahl und Optimierung gasochromer Materialien«

In der ersten Projekthälfte bis Meilenstein 1 wurden unterschiedliche Farbstoffe für die Zielgase CO, NO_2 und NH_3 anhand der Literatur ausgewählt, synthetisiert und gasabhängig charakterisiert. Für die weiterführenden Arbeiten wurde je Zielgas ein Farbstoff ausgewählt, diese sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Anhand der Literaturrecherche ausgewählte Farbstoffe zur gasochromen Erkennung der brandtypischen Gase CO, NO_2 und NH_3 [Esteban 2010, Courbat 2009, Moragues 2014, Filippini 2006].

Farbstoff zur CO-Detektion		
Binuklearer Rhodiumkomplex	**Merkmale**	**Struktur**
X=3-F; R=CH_3; L=CH_3CO_2H	reversibel bei Raumtemperatur	
	temperaturstabil bis 180 °C	
	gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln	
Farbstoff zur NO_2-Detektion		
Zink-Porphyrin	**Merkmale**	**Struktur**
	selektiv auf NO_2	
	gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln	
Farbstoff zur NH_3-Detektion		
Bromkresolgrün	**Merkmale**	**Struktur**
	reversibel bei Raumtemperatur	
	sensitiv bis in den einstelligen ppm-Bereich	
	selektiv auf NH_3	

Binukleare Rhodiumkomplexe

Der CO-sensitive Farbstoff ist nicht kommerziell erhältlich. Die prinzipielle Synthese des Rhodium-Komplexes erfolgte analog zur Literatur [Esteban 2010] . Der Rhodiumkomplex kann hinsichtlich seiner Reaktivität durch Variation der reaktiven Phosphingruppen **X** und Carboxylgruppe **R** und des Liganden **L** optimiert werden [Moragues 2014]. Zur Synthese wurden unterschiedliche elektronendrückende (methyl- oder methoxy-) und elektronenziehende (Fluor-)

Gruppen eingesetzt. Die im Rahmen von GAS-O-CHROM synthetisierten Varianten und die Bewertung über deren Eignung als CO-sensitiver Farbstoff sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Es zeigte sich, dass die Komplexe mit TFA-Ligand (Trifluoressigsäure) wesentlich unempfindlicher auf CO und erst ab Konzentrationen über 200 ppm reagieren. Im Folgenden wurde ausschließlich der Komplex **3·(AcOH)$_2$** verwendet.

Tabelle 3: Zusammenfassung der synthetisierten Rhodiumkomplexe durch Variation der reaktiven Gruppen und deren Eignung als CO-sensitiver Farbstoff [Tarantik 2017].

Komplex	X =	R =	L =	geeignet
1a·(AcOH)$_2$ **1·b(AcOH)$_2$**	4-OCH_3	CH_3	CH_3CO_2H	Ja
2·(AcOH)$_2$	3-OCH_3	CH_3	CH_3CO_2H	Ja
3·(AcOH)$_2$	3-CH_3	CH_3	CH_3CO_2H	Ja
4·(AcOH)$_2$	3-CH_3; 4-OCH_3; 5-CH_3	CH_3	CH_3CO_2H	Ja
5·(AcOH)$_2$	3-F	CH_3	CH_3CO_2H	Ja
1·(TFA)$_2$	4-OCH_3	CF_3	CF_3CO_2H	Nein
2·(TFA)$_2$	3-CH_3	CF_3	CF_3CO_2H	Nein
3·(TFA)$_2$	3-F	CF_3	CF_3CO_2H	Nein

Im Projekt konnte das Upscaling des Syntheseprozesses erfolgreich realisiert und eine Ausbeute von 1,85 g erreicht werden. Ein Test zur Langzeitstabilität zeigte, dass der reine Farbstoff als Pulver bisher über die gesamte Projektlaufzeit stabil war. Zudem wurde für die Rhodiumkomplexe das Lösungsverhalten ausführlich untersucht. Es zeigte sich prinzipiell eine gute Löslichkeit für organische Lösungsmittel. Allerdings konnte auch ein Einfluss des Lösungsmittels auf die Sensorreaktion festgestellt werden. Abbildung 25 zeigt den Farbverlauf der Komplexe während der Beaufschlagung mit 100 ppm CO in feuchter, synthetischer Luft für 10 min. Es wurden jeweils 1,5 mg/ml Farbstoff in Toluol gelöst. Bei allen Komplexen konnten innerhalb der ersten Sekunden Farbänderungen mit bloßem Auge erkannt werden. Die zugehörigen Transmissionsspektren sind in Abbildung 26 dargestellt. Zum besseren Vergleich zeigt die Graphik die Differenz der Spektren vor und nach 10-

minütiger Gasbeaufschlagung mit 100 ppm CO. Die Synthesen und die CO-abhängige Charakterisierung wurden während der Projektlaufzeit veröffentlicht [Pannek 2018_2].

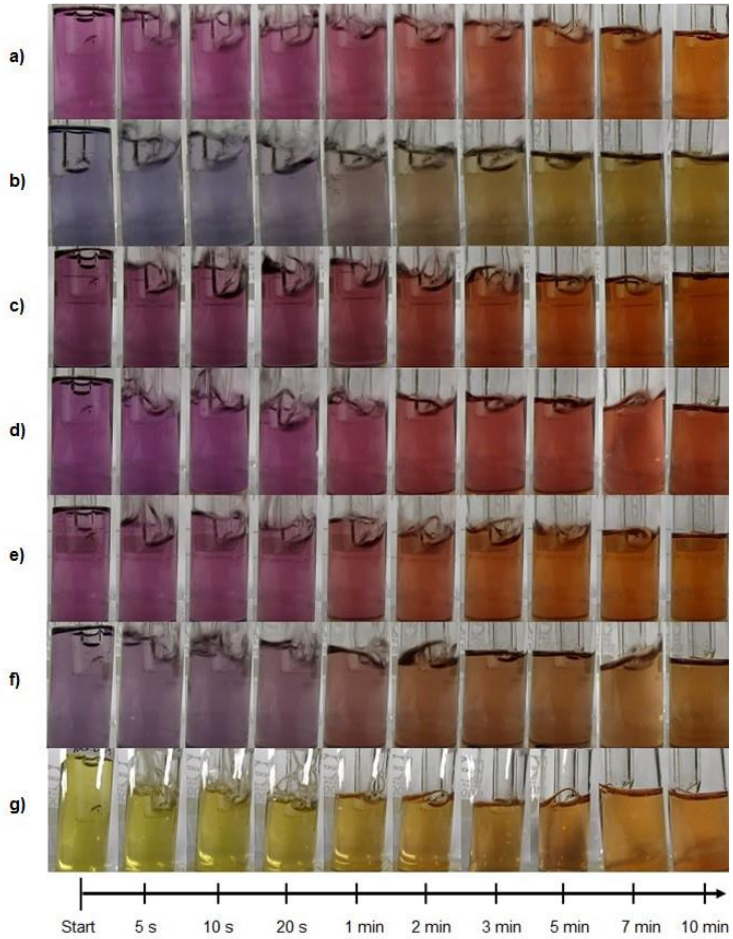


Abbildung 25: Verlauf der Farbumschläge der verschiedenen Rhodiumkomplexe beim Durchleiten von 100 ppm CO mit einem Gasfluss von 1 l/min. Dabei entspricht: a) 1b·$(AcOH)_2$, b) 1a·$(AcOH)_2$, c) 2·$(AcOH)_2$, d) 3·$(AcOH)_2$, e) 1·$(TFA)_2$, f) 4·$(AcOH)_2$ und g) 5·$(AcOH)_2$.

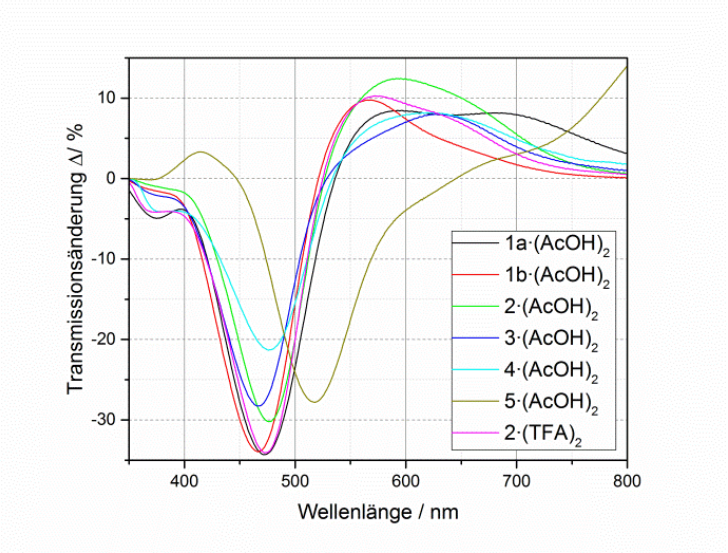


Abbildung 26: Differenz der Transmission verschiedener, gelöster Rh-Komplexe vor und nach der Einleitung von 100 ppm CO für zehn Minuten [Pannek 2018_2].

Zinkporphyrin

Die gasochrome Reaktion von 5,10,15,20-Tetraphenyl-porphyrin-Zink (ZnTPP) auf NO_2 wurde von Kurtikyan [Kurtikyan 1998] beschrieben und experimentell bestimmt. Abbildung 27 zeigt die gasochrome Reaktion von ZnTPP auf 10 ppm NO_2 in synthetischer Luft mit 40 % r. F. Die Reaktion führt zu einer Farbänderung von pink zu gelb. Diese ist im orangen und roten Wellenlängenbereich messbar (630 nm und 710 nm). Für die hier gezeigte Messung wurden 0,68 mg/ml Farbstoff in einer Matrix aus Polyvinylchlorid (PVC) und Tetrahydrofuran gelöst und auf Glasträger pipettiert.

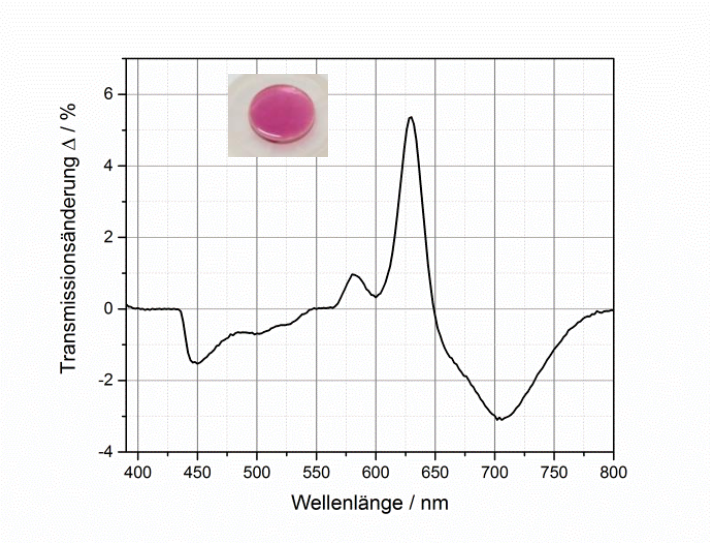


Abbildung 27: Differenz der Transmission einer ZnTPP-Schicht unter Normalbedingungen und nach der Beaufschlagung mit 10 ppm NO_2 für 30 min.

Bromkresolgrün

Durch die Basizität von Ammoniak kann der gasochrome Nachweis mit pH-Indikatoren erfolgen. Mit einem pKs-Wert von 4,9 ist Bromkresolgrün (BKG) ein empfindlicher Farbstoff zur Erkennung von basischem Ammoniak. Zur Charakterisierung wurden 5 mg/ml BKG in eine Matrix aus Ethylcellulose und 1,2-Propandiol gelöst und auf Glasträger pipettiert. Abbildung 28 zeigt die Transmissionsänderung von BKG bei der Reaktion mit 50 ppm NH_3 in feuchter synthetischer Luft im Wellenlängenbereich von 600 bis 700 nm. Während der Gasbeaufschlagung wurde alle 5 min ein Spektrum aufgezeichnet. Bereits nach 5 min kann eine Transmissionsänderung von 1 % gemessen werden.

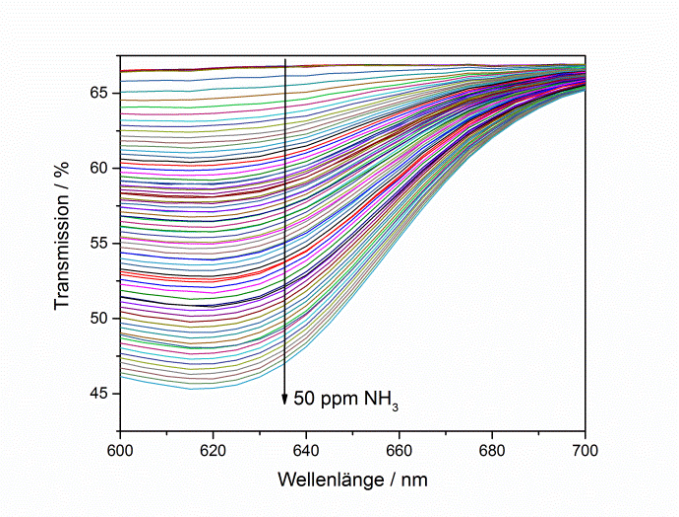


Abbildung 28: Gasochrome Reaktion von BKG auf 50 ppm NH_3 im Wellenlängenbereich von 600 bis 700 nm. Dabei wurde alle 5 min ein Spektrum aufgezeichnet.

2.2.2 AP 2.3 »Prozessierung gasochromer Materialien und Integration in den optischen Sensor«

Druckbare gasochrome Pasten

Im Projekt wurden unterschiedliche Einbettungsmatrices synthetisiert und hinsichtlich ihrer Gasdurchlässigkeit und Kompatibilität zu den Farbstoffen untersucht. Die untersuchten Matrices waren: Poly-4-methylpenten (TPX™), Silikonkautschuk Elastosil® E41, Poly-L-Lactid und Ethylcellulose. Nach der Herstellung wurde der gelöste Farbstoff jeweils in die Matrix gegeben. Als aussichtsreich zeigte sich eine Matrix aus Ethylcellulose mit 10 Gew.-% Triburtylphosphat als Weichmacher und Ethanol (99,98 %) als Lösungsmittel. Die Druckbarkeit wurde durch die Zugabe von 10 Gew.-% Verzögerer (SV9 von Marabu) verbessert. Die Zusammensetzung der Pasten mit den Farbstoffen aus Meilenstein 1 ist in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Farbstoffkonzentration und Zusammensetzung der entwickelten Siebdruckpasten

Farbstoff	Farbstoff-konzentration	Ethylcellu-lose	Weichmacher	Verzögerer
Binuklearer Rho-diumkomplex	6,6 g/l	200 ml	10 Gew.-%	10 Gew.-%
Zink-Porphyrin	1,53 g/l			
Bromkresolgrün	5 g/l			

Auswahl eines geeigneten Substrates

Der Schwerpunkt lag auf der Entwicklung eines geeigneten Siebdruck-prozesses. Diese erfolgte im Hinblick auf die Parameter Schichthaftung, Schichtdicke, Kantengenauigkeit, Homogenität und gasspezifische Reaktivität nach der Schichttrocknung. Da der Siebdruck für eine großtechnische Fertigung ausgerichtet ist, lag ein Fokus auf dem Substrathandling und der Substrat-vorbereitung. Folien lassen sich auch nach dem Druckprozess auf die passende Größe schneiden, bei dickeren Substraten wie Glas oder Plexiglas ist das nicht ohne Weiteres möglich. Für den Einsatz im fertigen Messsystem sind Folien als optischen Wellenleiter aufgrund der Verformbarkeit nur bedingt geeignet.

Gemeinsam mit dem Projektpartner Thieme wurde folgendes Vorgehen entschieden: Da sich Folien flexibel weiterverarbeiten lassen, wurde der Druckprozess im ersten Schritt auf Folien entwickelt, um die gedruckten Schichten am Gasmessplatz vom Fraunhofer IPM spektroskopisch und gasabhängig zu charakterisieren. Für den wellenleiterbasierten Einsatz kamen Glas und Plexiglas zum Einsatz. Das Glas wurde vor der Beschichtung vereinzelt und bei Thieme mit einer speziell entwickelten Halterung für den Druck fixiert. Um den Druckprozess wirtschaftlicher zu machen und im Hinblick auf eine großtechnische Produktion wurde zusätzlich Plexiglas als Wellenleitersubstrat untersucht. Dadurch lasst sich eine große Fläche (> DIN A3) beschichten und nach der Trocknung stanzen.

Schichtherstellung per Siebdruck

Vom Projektpartner Thieme wurden Siebe mit unterschiedlichen Filmen herge-stellt. Alle Siebe hatten eine Strukturbreite von 180/27 in DIN A4. Die Struktu-ren wurden entsprechend der Größen der verwendeten Messsysteme ausgelegt. Als Substrate wurden PE-Folien mit Adhäsionsschicht (Autostat CT3 von MacDermid), Glas und Plexiglas (Makrolon und Simolux – PETG) verwendet.

Die Glasstrukturen wurden vor der Beschichtung vereinzelt, die Folien konnten nach der Beschichtung entsprechend der Verwendung zugeschnitten und die Plexiglassubstrate nach der Beschichtung gestanzt werden.

Nach dem Druckprozess wurden die Schichten für 1 h im Ofen bei 40 °C und anschließend für mindestens 4 h bei Raumtemperatur getrocknet. Um unterschiedliche Schichtdicken zu erhalten, wurde ein Mehrlagendruck-verfahren eingesetzt. Dabei wurde der Druckprozess mehrmals nass-in-nass (nn) ohne zwischenzeitlichen Trocknungsschritt durchgeführt. Dadurch konnten Schichtdicken von 0,9 bis 1,1 µm (2nn) bzw. 1,5 µm (3nn) erzielt werden. Alle Drucke erfolgten mit dem Thieme LAB 1000 unter normalen Laborbedingungen bei Raumtemperatur.

Bilder des Druckprozesses sind in Abbildung 29 gezeigt. Abbildung 30 zeigt Fotos einer siebgedruckten Bromkresolgrünschicht auf Folie (2nn) und während der Blaufärbung durch die Reaktion mit gasförmigem Ammoniak. Die Glasträger müssen bereits vor dem Druckprozess vereinzelt werden, da ein nachträglicher Sägeprozess nicht mehr möglich ist ohne die Schicht anzugreifen. Um trotzdem eine Vakuumansaugung zu ermöglichen, wurde von Thieme eine Schablone angefertigt. Dadurch lassen sich im ersten Versuch einzelne Gassubstrate mit einer Gesamtgröße von 15 x 30 mm^2 beschichten. Bilder des Druckprozesses sind in Abbildung 31 gezeigt.

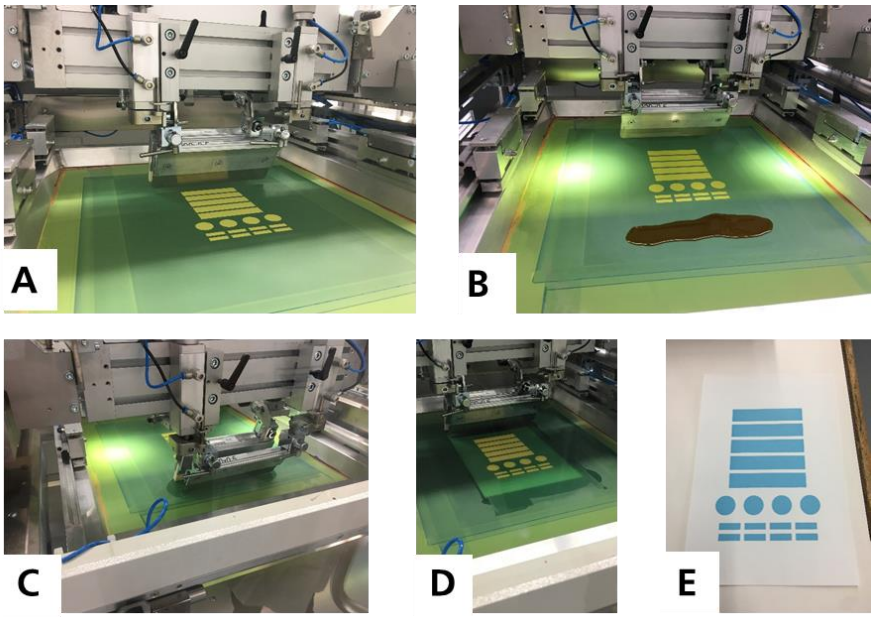


Abbildung 29: Impressionen des Druckprozesses, durchgeführt mit dem Thieme LAB 1000. A) Sieb mit unterschiedlichen Strukturen in DIN A4; B) Aufbringen der Paste; C) Überführung der Paste auf das Substrat; D) Mehrlagendruck 2-mal nass-in-nass; E) Foto der siebgedruckten Bromkresolgrün-Schicht auf Papier.

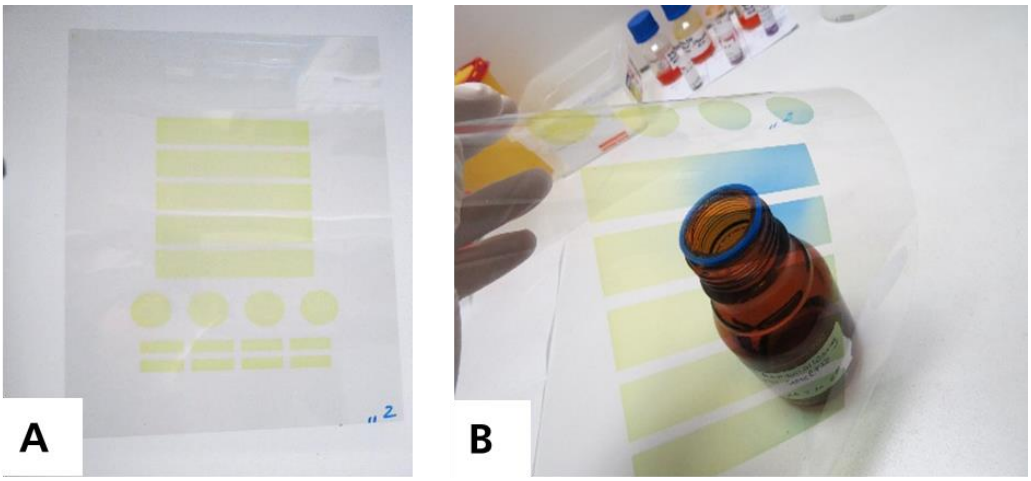


Abbildung 30: Siebgedruckte Bromkresolgrünschicht. A) Eine 2-mal nass-in-nass gedruckte Schicht auf Folie; B) Darstellung der Farbumschlagsreaktion von gelb zu blau durch die Reaktion mit gasförmigem Ammoniak.

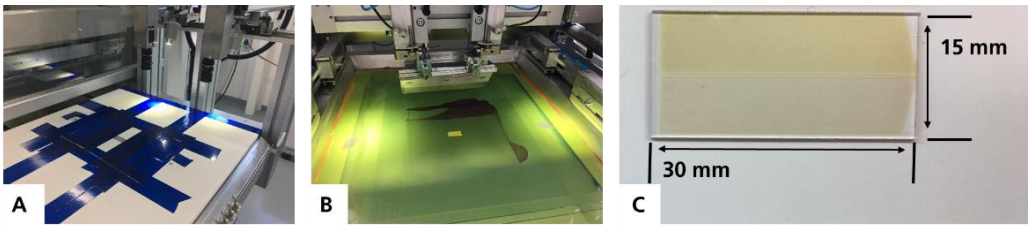


Abbildung 31: Fotos des Siebdruckprozesses auf einzelnen Glassubstraten. A) vakuumdichte Schablone; B) Druckprozess auf DIN A4; C) fertig beschichteter Glaswellenleiter nach der Trocknung.

2.2.3 AP 2.5 »Elektrische und optische Charakterisierung der Sensormodule«

Zur Durchführung der Brandversuche entwickelte Fraunhofer IPM ein wellenleiterbasiertes Messsystem. Mit diesem System können die siebgedruckten Schichten im Labor sowie unter Realbrandbedingungen im Brandlabor charakterisiert werden. Neben dem optischen Wellenleiter wurde zusätzlich ein elektrochemischer CO-Sensor (TGS 5042-A00 von Figaro) als Referenzsensor integriert. Abbildung 32 zeigt ein Foto des Messsystems. Der Wellenleiter wird auf der linken Seite in eine Aussparung auf der Platine geclipst und über Federn gehalten. In dieser Ausführung sind Mess- und Referenzkanal auf einem Wellenleiter angeordnet. Die LEDs und Detektoren sind gegenüberliegend an den Stirnseiten angebracht. Als Lichtquellen wurden mit Schwerpunkt auf die Detektion von CO eine blaue und eine orange LED integriert. Sämtliche Elektronik zum Ansteuern der Lichtquellen, Auslesen der Detektoren, Datenspeicherung und -verarbeitung sind auf der rechten Seite der Platine angebracht. Der Datentransfer und die Stromversorgung erfolgen über Patch-Kabel. Somit können auch mehrere Systeme über einen Port in Reihe geschaltet werden.

Um den Sensor gegenüber Verschmutzungen wie Rauch- und Partikelbeladungen zu schützen, wurde eine Diffusionskammer entwickelt. Eine spezielle Nadelstruktur an der Oberseite verhindert das Eindringen und die Reflexion von Störlicht und ermöglicht dadurch eine Abschattung der Optik. Über mehrere integrierte Kanäle kann das Brandgas bis zum Sensor vordringen. Die Diffusionskammer wurde im 3D-Druck gefertigt. Die Kammer ist in Abbildung 33 schematisch dargestellt. Für Laboruntersuchungen wurden die Diffusionskanäle so modifiziert, dass die Kammern über Edelstahlverbindungen (der Firma Swagelok) an den Gasmessplatz vom Fraunhofer IPM angeschlossen werden können.

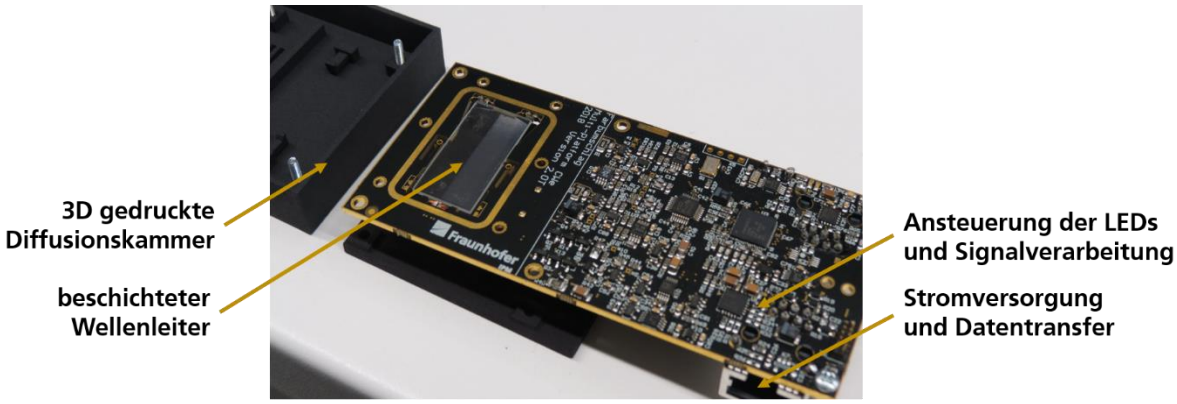


Abbildung 32: Foto des entwickelten, wellenleiterbasierten Messsystems mit Diffusionskammer.

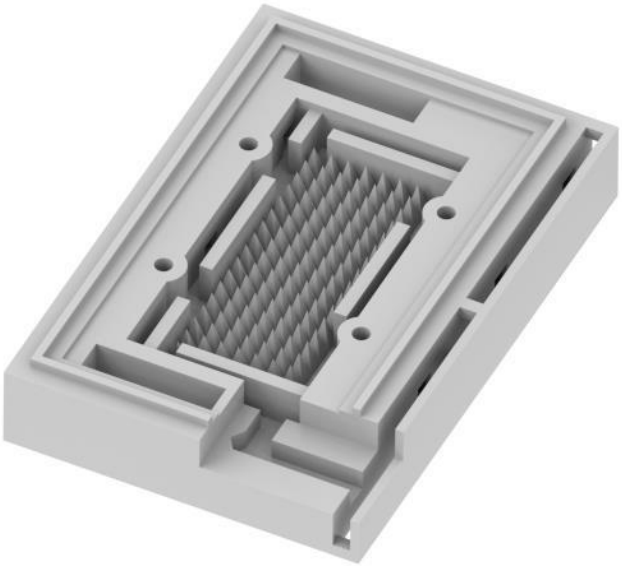


Abbildung 33: Schematische Darstellung der 3D-gedruckten Diffusionskammer mit nadelförmigen Strukturen und Diffusionskanälen.

2.2.4 AP 2.6 »Laborcharakterisierung der gassensitiven Eigenschaften, Konzepte zur Kalibrierung der Sensormodule«

Im Vorfeld der Realbrandmessungen wurden die gassensitiven Schichten am Gasmessplatz von Fraunhofer IPM untersucht. Die Messung in Abbildung 34 zeigt die Reaktion des Sensors im blauen und orangen Wellenlängenbereich

(470 nm und 580 nm) gegenüber unterschiedlichen CO-Konzentrationen zwischen 5 ppm und 50 ppm. Das Gas wurde jeweils für 60 Minuten beaufschlagt. Im Anschluss erfolgte ein 120-minütiger Spülschritt mit synthetischer Luft. Die Messung wurde unter Standardlaborbedingungen mit 40 % r. F. bei 22 °C durchgeführt. Für die Messreihe wurde das Sensorsystem in eine größere Messkammer (V = 6 l) gelegt. In diese strömte das Messgas mit einem Fluss von 1 l/min.

Im dargestellten Ausgangssignal ist der Referenzkanal bereits mit dem Messkanal verrechnet. Anhand der Messung lässt sich das reversible Verhalten der Farbstoffschicht deutlich erkennen. Auch nach mehrmaliger Gasbeaufschlagung ist die Reaktion auf das Zielgas unverändert. Bereits Konzentrationen im einstelligen ppm-Bereich sind deutlich messbar. Aus der Messung lassen sich für die Reaktion mit 10 ppm CO folgende Ansprechzeiten bestimmen: 470 nm: t_{10} = 4,32 min und t_{90} = 47,2 min; 580 nm: t_{10} = 4,2 min und t_{90} = 40,8 min.

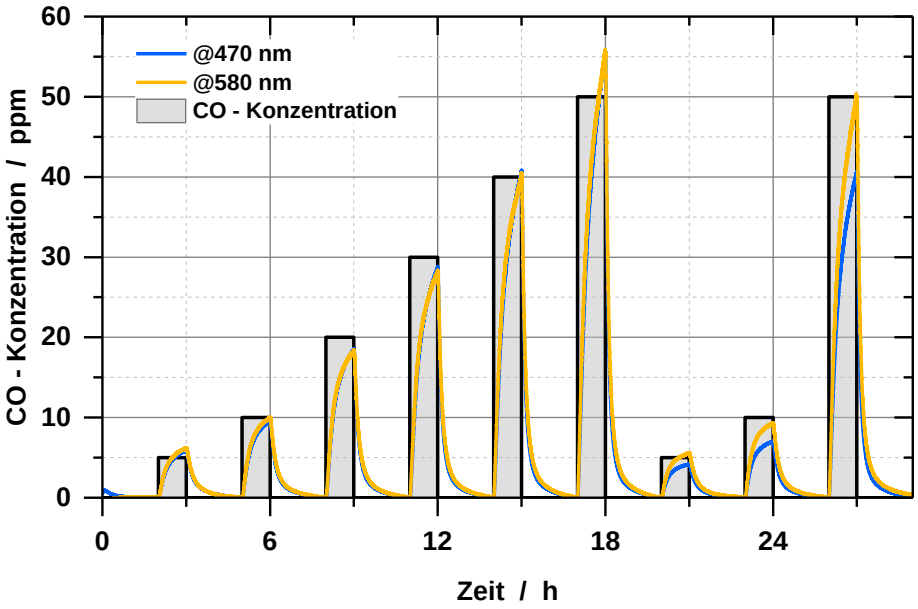


Abbildung 34: Reaktion des wellenleiterbasierten Messsystems gegenüber CO-Konzentrationen zwischen 5 ppm und 50 ppm (durchgeführt unter Standardbedingungen mit 40 % r. F. bei RT). Die Messung verdeutlicht das reversible Reaktionsverhalten des Farbstoffes in beiden Wellenlängenbereichen, bei 470 nm und 580 nm.

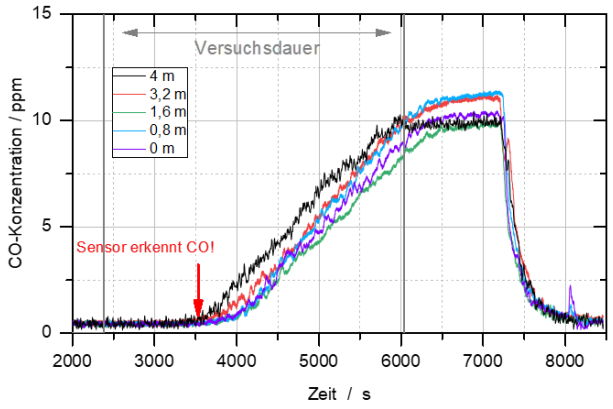
2.3 AP 4 » Evaluierung und Demonstration in Testbränden«

2.3.1 AP 4.6 »Analyse der Sensorsignale in Hinblick auf die zeitliche und räumliche Brandgasverteilung und Erarbeitung der Simulationsgrundlagen zur Erarbeitung von Positionierungsrichtlinien«

Im Projekt erhielt Fraunhofer IPM die Möglichkeit, die Messsysteme im Rahmen der Realbrandmessungen des BMBF-Projektes »TEBRAS« einzubringen. So konnten die entwickelten Systeme im September 2018 bei Minimax und im November 2018 bei Hekatron im wirklichen Brandszenario getestet werden.

Im Folgenden sind exemplarisch die Ergebnisse der Realbrandmessungen bei Hekatron [Hekatron 2019] dargestellt. Bei den Brandtests wurden hauptsächlich standardisierte Testfeuer (Buchenholzschwelbrand, Testfeuer 2, DIN EN 54) und Mischbrandkrippen mit unterschiedlichen Holz- und Polymerscheiten untersucht [Meinert 2019, Hahn 2019]. Da der Schwerpunkt von GAS-O-CHROM in der frühzeitigen Erkennung von Bränden liegt, wurden fünf Systeme an einer Kette neben der Brandstelle platziert (siehe Abbildung 35, rechts oben). Dabei waren die Systeme vom Boden betrachtet bei 0 m, 0,8 m, 1,6 m, 3,2 m und 4 m angebracht. Die dazugehörige Messung in Abbildung 35 (links oben) zeigt die im Schwelbrandfall entstehende CO-Konzentration, gemessen mit den elektrochemischen Referenzsensoren. Die Buchenholzscheite wurden über die gesamte Versuchsdauer von 3600 s mit einer Heizplatte erhitzt, aber nicht gezündet. Nach einer Schweldauer von 1000 s verzeichneten die Referenzsensoren einen nahezu linearen Anstieg der CO-Konzentration auf maximal 13 ppm. Die Reaktion der gasochromen Sensoren ist in Abbildung 35 (unten) dargestellt. Die Messungen zeigen, dass die gasochromen Sensoren deutlich empfindlicher als die Referenzsensoren reagieren. Nach einer Schwelzeit von 1140 s zeigt der gasochrome Sensor in 4 m Höhe bereits eine Reaktion und ist damit um einen Faktor 2,3 schneller als der dazugehörige elektrochemische Sensor. Anhand der Messung lässt sich vermuten, dass sich das entstehende CO zuerst nach oben ausbreitet, bevor der Raum gleichmäßig gefüllt wird. Diese Theorie muss in weiteren Realbrandmessungen bestätigt werden. Wenn sich auch die bessere Empfindlichkeit der gasochromen Sensoren bei weiteren Versuchen bestätigen lässt, könnte ein Alarm in Zukunft bereits einige Minuten früher ausgelöst werden.

A



B

C

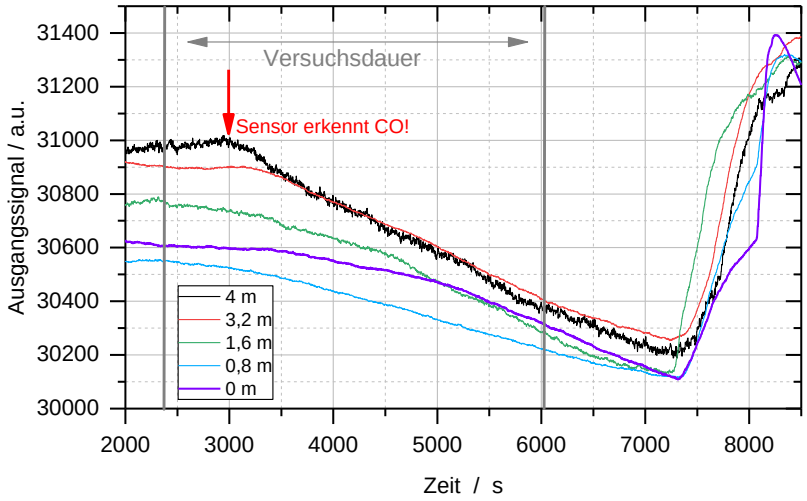


Abbildung 35: A: Reaktion der elektrochemischen Sensoren auf einen Buchholzschwelbrand (Testfeuer 2, DIN EN 54). B: Die Sensoren sind gemeinsam mit den gasochromen Sensoren in unterschiedlichen Höhen an einer Kette neben dem Brandherd angebracht. Die Verschwelung des Buchenholzes führt zu einer maximalen CO-Konzentration von 13 ppm. C: Reaktion der gasochromen Sensoren gegenüber dem Buchholzschwelbrand (analog zu A). Die Sensoren reagieren vergleichbar zu den Referenzsensoren, allerdings erkennen sie bereits über 10 min früher einen Anstieg der CO-Konzentration.

2.4 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der Kostenplan wurde auf Seiten der Fraunhofer-Gesellschaft eingehalten.

2.5 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Die im Rahmen des Projektes GAS-O-CHROM erzielten Ergebnisse im Bereich der gasochromen Sensorik und Farbstoffsynthese sowie der Modellierung und Simulation von Schwelbrandprozessen sind der Schlüssel für weitere Forschungsschritte hin zur Umsetzung in die Praxis. Dabei haben das Fraunhofer IPM und Fraunhofer EMI ihr Know-how in unterschiedlichen Bereichen erweitert. Die Erfahrungen des Fraunhofer IPM bei der Synthese und Verarbeitung von gasochromen Farbstoffen kann für viele weitere Gase und Anwendungsgebiete adaptiert werden. Gerade die Überführung von Farbstoffen in druckbare Pasten, ohne Verlust der sensitiven Eigenschaften, ist dabei von zentraler Bedeutung. Dies ist ein bedeutender Schritt auf dem Weg zum Technologietransfer in die Wirtschaft. Die Erfahrungen des Fraunhofer EMI im Bereich der Modellierung von Schwelbrandvorgängen sowie in der Adaption und Anwendung der in der Brandschutzcommunity etablierten Software FDS können u. a. für die Akquise von Anschlussprojekten gewinnbringend eingebracht werden. Diese wurden zudem auch in der Ausbildung von Studenten eingesetzt [Petit 2016, Boehler 2018, Boehler 2019].

2.6 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen und Vorträge

Die Ergebnisse des Fraunhofer EMI bzgl. der Untersuchungen zur Modellierung eines Buchenholzschwelbrands mittels Pyrolyse mit FDS sowie Analysen und Simulationen des temperaturabhängigen Massenverlustes wurden auf den Anwendertreffen der FDS Usergroup, die alljährlich in Berlin stattfinden, vorgetragen [Schaufelberger 2017, Schaufelberger 2019]:

Modellierung eines Schwelbrandes mittels Pyrolyse mit FDS
B. Schaufelberger, P. Matura, 11. Anwendertreffen der FDS Usergroup, Berlin, 9.–10.11.2017

Analyse und Simulation des temperaturabhängigen Massenverlustes im Buchenholzschwelbrand
B. Schaufelberger, H.-F. Pernau, M. Böhler, P. Matura, 13. Anwendertreffen der FDS Usergroup, Berlin, 7.–8.11.2019;

Auf diesen Anwendertreffen fand ein reger und fruchtbarer Austausch mit Fachkollegen und Anwendern aus dem Bereich des Brandschutzes statt.

Ein Gesamtüberblick über die Modellierungs- und Simulationsarbeiten in GAS-O-CHROM wurde auf der Abschlussveranstaltung des BMBF-geförderten Projekts TEBRAS präsentiert [Müller 2020]:

Simulation und Modellbildung der Gasausbreitung von der Brandquelle bis in das Gebäude
A. Müller, B. Schaufelberger, P. Matura, Gastvortrag an der Abschlussveranstaltung des Forschungsvorhabens »TEBRAS – Techniken zur Branderkennung, Bekämpfung und Selbstrettung in der frühesten Brandphase«, Münster, 28.1.2020

Weiterhin plant das Fraunhofer EMI, die Modellierungs- und Simulationsarbeiten bzgl. des Buchenholzschwelbrands im Berichtsjahr (2020) in einem Journal mit Peer Review zu veröffentlichen. Angestrebt ist das Fire Safety Journal, einem Journal der International Association for Fire Safety Science.

Während der Projektlaufzeit wurden von Fraunhofer IPM zwei peer-reviewed Journalbeiträge und drei Konferenzbeiträge veröffentlicht:

Colorimetric Materials for Fire Gas Detection —A Review
K. Schmitt, K.R. Tarantik, C. Pannek and J. Woellenstein, *Chemosensors* 2018, *6*(2), 14; doi: 10.3390/chemosensors6020014

Investigation of gasochromic Rhodium Complexes Towards Their Reactivity to CO and Integration into an Optical Gas Sensor for Fire Gas Detection
C. Pannek, K.R. Tarantik, K. Schmitt and J. Woellenstein**,** Special Issue »Colorimetric Nanosensors«: *Sensors* 2018, 18(7), 1994; doi: 10.3390/s18071994

Gasochromic Detection of NO_2 on the Example of the Food Additive E141 (ii)
C. Pannek, K.R. Tarantik, L. Engel, T. Vetter and J. Woellenstein, Proceedings 2018, 2(13), 721; doi: 10.3390/proceedings2130721

Investigation of Gasochromic Rhodium Complexes Regarding Their Reactivity towards CO
K.R. Tarantik, K. Schmitt, C. Pannek, L. Miensopust and J. Woellenstein, Proceedings 2018, 1(454), doi: 10.3390/proceedings1040454

Colorimetric Sensor System for the Detection of Low CO-Concentrations in Real Fire Tests
C. Pannek, C. Weber, T. Vetter, R. Pohle, L. Engel, A. Eberhardt, K.R. Tarantik, M.-L. Bauersfeld and J. Woellenstein, Proceedings Transducers Conference 2019, doi: https://doi.org/10.1109/TRANSDUCERS.2019.8808645
Zwei Studierende haben im Projekt ihre Masterarbeit erfolgreich angefertigt:

Dinukleare Rhodiumkomplexe für kolorimetrische CO-Sensoren zur Brandgasfrüherkennung
L. Miensopust, Masterarbeit, Universität Freiburg, 2017

Synthese und Charakterisierung eines NO_2 sensitiven gasochromen Farbstoffs und dessen Integration in ein optisches Messsystem
T. Vetter, Masterarbeit, Universität Würzburg, 2019

Die entwickelten wellenleiterbasierten Messsysteme wurden auf der Messe »Sensor + Test 2019« dem Fachpublikum vorgestellt. Im Rahmen des Projektes wurden keine Erfindungen oder Schutzrechte angemeldet.

3 Referenzen

[Alexy 2006]	Alexy, M., Hanko, M., Rentmeister, S., & Heinze, J. (2006). Disposable optochemical sensor chip for nitrogen dioxide detection based on oxidation of N, N′-diphenyl-1, 4-phenylenediamine. Sensors and Actuators B: Chemical, 114(2), 916-927.
[Arnold 2018]	Arnold, L.; Lauer, P.; Hehnen, T.; Trettin, C.: PROPTI – A Generalized Inverse Modelling Framework, European Symposium on Fire Safety Science, Nancy (France) 2018.
[Bauersfeld 2016]	M.-L. Bauersfeld, *Simulation der Brandentstehung und -ausbreitung sowie Umsetzung in ein gasochromes Sensorelement*, Teilvorhabenbeschreibung zur Bekanntmachung »Zivile Sicherheit – Innovative Rettungs- und Sicherheitssysteme«, Fraunhofer IPM, 2016
[Boehler 2018]	Böhler, M.: Modellierung und Analyse der Brandgasausbreitung in realitätsnahen Umgebungen, Praxisbericht 1 (T1000), EMI-Bericht A 33/18, Freiburg, 2018
[Boehler 2019]	Böhler, M.: Parameteridentifikation in Modellgleichungen, Praxisbericht 2 (T2000), EMI-Bericht A 25/19, Freiburg, 2019
[Branca 2016]	Branca, C.; Blasi, C.: A summative model for the pyrolysis reaction heats of beech wood, Thermochimica Acta 638 10-16, 2016
[Brittle 2008]	Brittle, S. A., Richardson, T. H., Hutchinson, J. u. Hunter, C. A.: Comparing zinc and manganese porphyrin LB films as amine vapour sensing materials. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 321 (2008) 1-3, S. 29–33
[Courbat 2009]	Courbat, J., Briand, D., Damon-Lacoste, J., Wöllenstein, J., & de Rooij, N. F. (2009). Evaluation of pH indicator-based colorimetric films for ammonia detection using optical waveguides. Sensors and Actuators B: Chemical, 143(1), 62-70.
[David 1976]	David, D. J., Willson, M. C., & Ruffin, O. S. (1976). Direct measurement of ammonia in ambient air. Analytical Letters, 9(4), 389-404.

[DeWe 2020]	Deutscher Wetterdienst, Beaufortskala https://www.dwd.de/DE/service/lexikon/Functions/glossar.html?lv2=100310&lv3=100390
[Dräger 2016]	Dräger AG. Broschüre: Das Labor hinter Glas. Dräger-Röhrchen, www.draeger.com/sites/de_de/Pages/Applications/Draeger-diffusion-tubes.aspx, zuletzt aufgerufen am 02.03.2016
[Drysdale 2011]	Drysdale, D. (2011). An introduction to fire dynamics. John Wiley & Sons.
[Esteban 2010]	Esteban, J., Ros-Lis, J. V., Martínez-Máñez, R., Marcos, M. D., Moragues, M., Soto, J., & Sancenón, F. (2010). Sensitive and selective chromogenic sensing of carbon monoxide by using binuclear rhodium complexes. Angewandte Chemie International Edition, 49(29), 4934-4937.
[FDS-U 2009]	3. Anwendertreffen der FDS Usergroup, Tagungsband, 2009, www.shareideas.de/FDS_UG_3.Band.pdf
[Filippini 2006]	Filippini, D., Alimelli, A., Di Natale, C., Paolesse, R., D'Amico, A., & Lundström, I. (2006). Chemical sensing with familiar devices. Angewandte Chemie, 118(23), 3884-3887.
[Floyd 2014]	Floyd, J., & Gottuk, D. T. (2014). Validation of Modeling Tools for Detection Design in High Air Flow Environments.
[Gomez 2009]	Gomez, C.; Velo, E.; Barontini, F.; Cozzani, V.: Influence of Secondary Reactions on the Heat of Pyrolysis of Biomass, Ind. Eng. Chem. 48, 2009
[Grewolls 2012]	Grewolls, K., & Grewolls, G. (2012). Praxiswissen Brandschutz - Simulationen: Schneller Einstieg und kompaktes Wissen
[Gutmacher]	Gutmacher, D.; Hoefer, U.; Wöllenstein, J.: *Detektion und Ausbreitung von Brandgasen*; Lehrstuhl für Gassensoren Universität Freiburg
[Hahn 2019]	Hahn S., Gnutzmann, T.: Charakterisierung von Entstehungsbränden. In: vfdb Jahrestagung 2019
[Hekatron 2019]	Hekatron: ELBA. https://www.hekatron-brandschutz.de/unternehmen/erprobungslabor-fuer-brandmelderapplikationen-elba/, abgerufen am: 07/2019
[Kurtikyan 1998]	Kurtikyan, T. S., Stepanyan, T. G., Gasparyan, A. V., & Zhamkochyan, G. A. (1998). Interaction of nitrogen dioxide with sublimed films ofmeso-

	tetraphenylporphyrinatozinc. Russian chemical bulletin, 47(4), 644-647.
[Lenkeit 2011]	Lenkeit, K.: Gassensoren für die Branddetektion. 4. Gassensorworkshop, Tagungs CD, 2011.
[Lo 2005]	Lo Schiavo, S., Mineo, P., Tresoldi, G., Cardiano, P. u. Piraino, P.: Redox-active dirhodium(II,II) species covalently entrapped into a methylmethacrylate backbone. Dalton transactions (Cambridge, England : 2003) (2005) 18, S. 2979–2981
[Martinek 1929]	Martinek, M. J., & Marti, W. C. (1929). Modified Iodine-Pentoxide Method for Determination of Carbon Monoxide in Air and Blood*. American Journal of Public Health and the Nations Health, 19(3), 293-298.
[McGrattan 2013a]	McGrattan, K., Hostikka, S., McDermott, R., Floyd, J., Weinschenk, C., & Overholt, K. (2013). Fire Dynamics Simulator Technical Reference Guide Volume 1: Mathematical Model. NIST special publication, 1018.
[McGrattan 2013b]	McGrattan, K., Hostikka, S., & Floyd, J. E. (2013). Fire dynamics simulator, user's guide. NIST special publication, 1019.
[McGrattan 2013c]	McGrattan, K., Hostikka, S., McDermott, R., Floyd, J., Weinschenk, C., & Overholt, K. (2013). Fire dynamics simulator, technical reference guide, volume 2: verification. NIST Special Publication, 1018.
[Meinert 2019]	Meinert, M., Festag, S., Eichmann, J., Pohle, R., Gnutzmann T., Hahn S.: Detektion von Brandgasen und deren Ausbreitung im Vergleich zum Brandrauch. In: vfdb Jahrestagung 2019
[Moragues 2014]	Moragues, M. E., Toscani, A., Sancenón, F., Martínez-Máñez, R., White, A. J. P. u. Wilton-Ely, J. D. E. T.: A chromo-fluorogenic synthetic "canary" for CO detection based on a pyrenylvinyl ruthenium(II) complex. Journal of the American Chemical Society 136 (2014) 34, S. 11930–11933
[Moragues 2014-2]	Moragues, M. E., Montes-Robles, R., Ros-Lis, J. V., Alcañíz, M., Ibañez, J., Pardo, T., & Martínez-Máñez, R. (2014). An optoelectronic sensing device for CO detection in air based on a binuclear rhodium complex. Sensors and Actuators B: Chemical, 191, 257-263.
[Müller 2020]	A. Müller, B. Schaufelberger, P. Matura, *Simulation und Modellbildung der Gasausbreitung von der Brandquelle bis in das Gebäude*, Gastvortrag an der Abschlussveranstaltung des Forschungsvorhabens

	»TEBRAS – Techniken zur Branderkennung, Bekämpfung und Selbstrettung in der frühesten Brandphase«, Münster, 28.1.2020
[Nezel 2001]	Nezel, T., Spichiger-Keller, U. E., Ludin, C., & Hensel, A. (2001). Gas-selective optical sensors for fire detectors. CHIMIA International Journal for Chemistry, 55(9), 725-731.
[Pannek 2018]	C. Pannek, B. Schaufelberger, *Gasochrome Sensoren – Optische Gassensoren für den Einsatz in Brandmeldern zur Brandgasfrüherkennung (GAS-O-CHROM), Teilvorhaben: Simulation der Brandentstehung und -ausbreitung sowie Umsetzung in ein gasochromes Sensorelement – 2. Zwischenbericht für das BMBF-Vorhaben*, Fraunhofer IPM und Fraunhofer EMI, 2018
[Pannek 2018_2]	Pannek, C., Tarantik, K. R., Schmitt, K. u. Wöllenstein, J.: Investigation of Gasochromic Rhodium Complexes Towards Their Reactivity to CO and Integration into an Optical Gas Sensor for Fire Gas Detection. Sensors (Basel, Switzerland) 18 (2018) 7
[Pannek 2019]	C. Pannek, B. Schaufelberger, *Gasochrome Sensoren – Optische Gassensoren für den Einsatz in Brandmeldern zur Brandgasfrüherkennung (GAS-O-CHROM), Teilvorhaben: Simulation der Brandentstehung und -ausbreitung sowie Umsetzung in ein gasochromes Sensorelement – 3. Zwischenbericht für das BMBF-Vorhaben*, Fraunhofer IPM und Fraunhofer EMI, 2019.
[Petit 2016]	Petit, P.-B.: Modeling of a smoldering fire with Fire Dynamics Simulator (FDS), Praktikumsbericht in Zusammenarbeit mit dem Polytech Clermont-Ferrand (Frankreich), EMI-Bericht A 29/16, Freiburg
[Pohle 2016]	R. Pohle, *Gasochrome Sensoren - Optische Gassensoren für den Einsatz in Brandmeldern zur Brandgasfrüherkennung*, Verbundbeschreibung zur Bekanntmachung »Zivile Sicherheit – Innovative Rettungs- und Sicherheitssysteme«, Siemens AG, 2016
[Saltzman 1954]	Saltzman, B. E. (1954). Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in atmosphere. Analytical Chemistry, 26(12), 1949-1955.
[Schaufelberger 2017]	Schaufelberger, B.; Matura, P.: Modellierung eines Schwelbrandes mittels Pyrolyse mit FDS, 11. Anwendertreffen der FDS Usergroup, Berlin, 9.-10.11.2017; http://www.f-sim.de/?page_id=1205 Zugriff am 26.3.2020

[Schaufelberger 2019]	Schaufelberger, B.; Pernau, H.-F.; Böhler, M.; Matura, P.: Analyse und Simulation des temperaturabhängigen Massenverlustes im Buchenholzschwelbrand, 13. Anwendertreffen der FDS Usergroup, Berlin, 7.-8.11.2019; http://www.f-sim.de/?page_id=1205 Zugriff am 26.3.2020
[SiFo 2016]	Webadresse *https://www.sifo.de/files/Projektumriss_GAS-O-CHROM.pdf*, Zugriff am 26.3.2020
[Tarantik 2017]	Tarantik, K.R., Schmitt, K., Pannek, C., Miensopust, L., Wöllentein, J,:Investigation of Gasochromic Rhodium Complexes Regarding Their Reactivity towards CO, Proceedings of Eurosensors 2017
[Wallasch 2008]	Wallasch, K. H., & Stock, B. (2008). Das Fire Dynamics Simulator Handbuch: Brandsimulationen mit FDS. Books on Demand.
[William 1999]	William, S., TenWolde, A.(1999), Physical Properties and Moisture Relations of Wood, in Forest Products Laboratory, Wood handbook – Wood as an engineering material, Chapter 3.
[Yeoh 2009]	Yeoh, G. H., & Yuen, K. K. (2009). Computational fluid dynamics in fire engineering: theory, modelling and practice. Butterworth-Heinemann.

Verteiler

Bericht Nr. E 21/20

Autor: C. Pannek, B. Schaufelberger
Titel: Gasochrome Sensoren – Optische Gassensoren für den Einsatz in Brandmeldern zur Brandgasfrüherkennung (GAS-O-CHROM) – Teilvorhaben: Simulation der Brandentstehung und -ausbreitung sowie Umsetzung in ein gasochromes Sensorelement – Schlussbericht

Interne Verteilung:
Autor(en): C. Pannek, B. Schaufelberger, P. Matura

Empfänger:

VDI Technologiezentrum GmbH — 2 Exemplare
Dr. Jan Bornemeier
VDI-Platz 1
40468 Düsseldorf

TIB Leibniz-Informationszentrum — 1 Exemplar + 1 CD mit PDF
Technik und Naturwissenschaften
Universitätsbibliothek - Deutsche Forschungsberichte -
Welfengarten 1b
30167 Hannover

Bundesministerium für Bildung und Forschung — 1 Exemplar
-Bibliothek-
Heinemannstraße 2
53175 Bonn