

BRANDSCHUTZ - FORSCHUNG

DER BUNDESLÄNDER

BERICHTE

Untersuchung der Selbstentzündung selbst-
entzündlicher Stoffe, insbesondere von Holz.

24

ARBEITSGEMEINSCHAFT DER INNENMINISTERIEN DER BUNDESLÄNDER
ARBEITSKREIS V – UNTERAUSSCHUSS "FEUERWEHRANGELEGENHEITEN"

Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer
Arbeitskreis V - Unterausschuß "Feuerwehrangelegenheiten".

Forschungsbericht Nr. 24

"Untersuchung der Selbstentzündung selbstent-
zündlicher Stoffe, insbesondere von Holz"

(Fortsetzung des Forschungsberichts Nr. 13)

von

Dipl.-Ing. R. John

Forschungsstelle für Brandschutztechnik
an der Universität Karlsruhe (TH)

Karlsruhe
August 1972

FA.Nr. 55 (4/70)
-zweite Auflage, Juni 1981-

ARBEITSGEMEINSCHAFT FEUERSCHUTZ

AGF

Forschungsbericht Nr. 24

"Untersuchung der Selbstentzündung selbstentzündlicher Stoffe, insbesondere von Holz"

(Fortsetzung des Forschungsberichtes Nr. 13)

von

Dipl.-Ing. R. John

Forschungsstelle für Brandschutztechnik
an der Universität Karlsruhe (TH)

Die Erfahrung hat gezeigt, daß während der Lagerung von Holz bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C wärme frei wird. Durch Versuche wurden diese Beobachtungen bestätigt. Nach dem derzeitigen Stand der Holzchemie ist es jedoch nicht möglich, diese Wärmeströme aufgrund von Umlagerungen und Reaktionen im Holz zu berechnen.

Um weitere Erkenntnisse über die Vorgänge im Holz während des Aufheizens und bei der Lagerung zu erhalten, wurden Versuche mit Sägespänen aus Kiefernholz durchgeführt. Zunächst wurde die Gewichtsabnahme des Holzes während der Lagerung gemessen. In einer weiteren Versuchsreihe konnte aus den Temperaturmessungen die beim Aufheizen und im Gleichgewichtszustand mit der Umgebung ausgetauschten Wärmeströme berechnet werden. Mit der hier angegebenen Methode ist es möglich, den Zeitpunkt während der Lagerung zu bestimmen, in dem zum ersten Mal die exothermen Reaktionen die endothermen überwiegen. Messungen des Wärmestromes im Gleichgewichtszustand bei verschiedenen Lagerungstemperaturen sowie bei verschiedenen Stopfdichten der Sägespäne haben ergeben, daß der Wärmestrom von beiden Größen stark abhängt. Aus den bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Wärmeströmen wurde aufgrund der Annahme, daß die Reaktionen im Holz nach einer Gleichung erster Ordnung ablaufen, die Aktivierungsenergien und die Wärmeezeugungskoeffiziente für verschiedene Stopfdichten der Sägespäne ermittelt.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1.	EINLEITUNG 1
2.	ZIELSETZUNG DER ARBEIT 1
3.	EIGENSCHAFTEN VON HOLZ UND DESSEN HAUPTBESTANDTEILE 2
3.1.	Aufbau des Holzes 2
3.2.	Veränderungen von Holz und seiner Hauptbestandteile während der Lagerung 5
4.	MEßVERFAHREN UND ERGEBNISSE DER UNTER- SUCHUNGEN DER WÄRMEPRODUKTION IM HOLZ 7
4.1.	Meßverfahren 7
4.2.	Untersuchungsergebnisse 7
4.2.1.	Ergebnisse von Untersuchungen mit dem Warmlagerungsverfahren 8
4.2.2.	Ergebnisse von Untersuchungen mit der Differential-Thermoanalyse (DTA) 8
4.2.3.	Vergleich der Ergebnisse der beiden Untersuchungsmethoden 10
4.3.	Ergebnisse theoretischer Untersuchungen 11
5.	EIGENE UNTERSUCHUNGSMETHODEN 12
5.1.	Bestimmung der Gewichtsabnahme der Säge- späne während der Lagerung bei erhöhten Temperaturen 13
5.2.	Temperaturverlauf der Sägespäne während des Erwärmens und Lagerns in einem Isoliergefäß 13

6.	DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE	15
6.1.	Gewichtsabnahme der Sägespäne	15
6.2.	Zeitlicher Verlauf der Temperatur der Sägespäne während der Erwärmung und Lagerung bei erhöhten Temperaturen	17
7.	AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE	17
7.1.	Wärmeaustausch zwischen Sägespänen und Umgebung und Wärmeerzeugung in der Probe	17
7.1.1.	Wärmeaustausch der Sägespäne mit der Umgebung	17
7.1.2.	Vergleich der zugeführten Wärme zur rechnerisch ermittelten Wärme	19
7.1.3.	Nachweis von endothermen und exothermen Reaktionen in den Sägespänen	20
7.1.3.1.	Einführung der dimensionslosen Kennzahl B	21
7.1.3.2.	Berechnung der Werte der Kennzahl B	22
7.1.3.3.	Verlauf der Kennzahl B in Abhängigkeit von der Lagerungszeit	23
7.1.3.4.	Verlauf der Kennzahl B in Abhängigkeit von der Temperatur der Sägespäne	24
7.1.3.5.	Zeit bis zum Beginn exothermer Reaktionen	25
7.2.	Wärmeerzeugung der Sägespäne im Beharrungszustand	27
7.2.1.	Wärmeerzeugung ohne zusätzliche Luftzufuhr an die Sägespäne	27
7.2.2.	Wärmeerzeugung bei zusätzlicher Luftzu- fuhr an die Sägespäne	27
7.2.3.	Wärmeerzeugung und Gewichtsabnahme in den Sägespänen	28
7.2.4.	Abhängigkeit der Wärmeproduktion von der Temperatur und der Stopfdichte der Sägespäne	29

7.2.5.	Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E und des Wärmeerzeugungskoeffizienten A von der Temperatur und der Stopfdichte der Sägespäne	30
8.	ZUSAMMENFASSUNG	31
9.	LITERATURVERZEICHNIS	34
10.	BILDER	37

1. EINLEITUNG

Das Holz nimmt infolge seiner einfachen Gewinnung und Verarbeitung eine einzigartige Stellung unter den industriellen Rohstoffen ein. Trotz dieser dominierenden Stellung des Rohstoffes Holz besitzt man im Gegensatz zu anderen, in wesentlich geringeren Mengen verwendeten Rohstoffen noch immer kein vollkommenes Bild seines chemischen Aufbaues. Holz stellt ein Material dar, welches das Ergebnis fortlaufender verwickelter physikalisch-chemischer Umsetzungen ist. Die bei den Umsetzungen auftretenden Produkte werden sofort weiter verarbeitet. Bei einem Eingriff in den Holzaufbau laufen daher immer mehrere, sich gegenseitig beeinflussende Vorgänge nebeneinander ab. Einen solchen Eingriff stellt bereits die Lagerung des Holzes bei höheren Umgebungstemperaturen dar. Die dabei im Holz ablaufenden Einzelreaktionen sind nur wenig bekannt. Außerdem laufen sie zum Teil so langsam ab, daß nur nach längeren Zeiträumen eine Veränderung von spezifischen Eigenschaften auf eine Umwandlung der Holzstruktur hinweisen. So nimmt u.a. das Gewicht des Holzes während der Lagerung bei höheren Temperaturen ab und charakteristische Molekülgruppen sowie der Vernetzungsgrad der Moleküle untereinander ändern sich. Eine ganz wesentliche Folge der Umlagerungen im Holz bei höheren Temperaturen ist der dabei auftretende Wärmestrom. Je nach der Größe eines Holzstückes und seines Einbauzustandes führt dieser Wärmestrom zu einer mehr oder weniger starken Selbsterhitzung. Temperatursteigerungen durch Selbsterhitzung bis zur Zündtemperatur kommen in der Praxis häufig vor und führen meist zu schweren Brandschäden.

2. ZIELSETZUNG DER ARBEIT

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, weitere Erkenntnisse über den Beginn und den Ablauf der exothermen Reaktionen im Holz während des Aufheizens und der Lagerung bei Umgebungstemperaturen bis 160°C zu erhalten.

Aufgrund der z.Z. vorliegenden Kenntnisse über den Aufbau des Holzes ist es nicht möglich, den Ablauf von chemischen und physikalischen Prozessen anzugeben, die durch Veränderungen der Umgebungsbedingungen hervorgerufen werden. Es kann deshalb auch das Problem der exothermen Vorgänge im Holz bei verschiedenen Temperaturen nicht über den Aufbau und den Chemismus gelöst werden. Aus diesem Grund wurden bei den hier durchgeführten Versuchen thermodynamische Vorgänge benutzt, um den Beginn, den Verlauf sowie die Beeinflussung der exothermen Reaktionen im Holz durch Änderung der Umgebungsbedingungen zu untersuchen. Wesentlich für die Vermeidung von Selbstentzündungen ist die Kenntnis, nach welchen Lagerungszeiten bei gegebenen Umgebungsbedingungen die ersten exothermen Reaktionen ablaufen und ob die auftretenden Wärmeströme nach dieser Zeit vollständig an die Umgebung abgeführt werden können.

3. EIGENSCHAFTEN VON HOLZ UND DESSEN HAUPTBESTANDTEILEN

3.1. Aufbau des Holzes

Holz ist ein inhomogenes und anisotropes Material, das heißt, es ist aus verschiedenen Bauteilen aufgebaut und besitzt in verschiedenen Richtungen unterschiedliche Eigenschaften. Unterschiede im Aufbau des Holzes bestehen nicht nur innerhalb der gleichen Holzart, sondern auch innerhalb eines einzigen Stammes.

Im wesentlichen besteht Holz aus Zellulose, Hemizellulosen und Lignin. Die Bezeichnung Hemizellulosen steht für eine Stoffgruppe, dessen Vertreter wie Zellulose aus Zuckereinheiten aufgebaut sind, sich jedoch nach den neuesten Erkenntnissen von Zellulose durch ihren molekularen und übermolekularen Aufbau unterscheiden. Es handelt sich bei dieser Gruppe also nicht um eine Vorstufe zur Zellulose, wie ursprünglich angenommen und mit dem Namen zum Ausdruck ge-

bracht wurde. Für die meisten Hölzer liegen die Zellulosegehalte nach [1] unter 50 %. Der Ligningehalt beträgt für Laubhölzer etwa 14 % und für Nadelhölzer etwa 20 %. Die Hemizellulosen haben einen Anteil von 20 bis 30 %. Zu diesen drei Hauptbestandteilen kommt noch eine sehr große Anzahl von sogenannten Begleitstoffen des Holzes. Diese akzessorischen Bestandteile sind mit 5 bis 10 % im Holz enthalten und bestimmen ganz wesentlich die biologischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften des Holzes. Diese Begleitstoffe sind Harze, ätherische Öle, Pektine, Schleime, Gummiarten, Stärke, Eiweiß, organische Säuren, organische Salze und andere. Mit neutralen Lösungsmitteln, z. Beispiel Äther, Alkohole usw., können die akzessorischen Bestandteile aus den einzelnen Holzarten extrahiert werden, ohne daß eine wahrnehmbare Veränderung im Holzaufbau eintritt. Die Bestandteile von Kiefernholz, das bei den hier durchgeführten Versuchen verwendet wurde, sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1 Bestandteile von Kiefernholz (*Pinus silvestris*) nach [1]

	Zellulose	39,7	-	57,1 %
	Lignin	25,4	-	29,5 %
	Hemizellulosen	20,4	-	24,4 %
Auszüge	Alkoholextrakt	1,0	-	3,5 %
	Ätherextrakt	1,6	-	4,1 %
	Wasserextrakt	0,6	-	2,6 %
	Methoxyl	4,16	-	4,6 %
	Methylalkohol	0,111		
	Stickstoff	0,13	-	0,19%

Die hinter den einzelnen Stoffen angegebenen Werte sind Extremwerte, die von verschiedenen Autoren als Grenzwerte angegeben wurden. Bei der Elementaranalyse, die in Tabelle 2 aufgeführt ist, liegen die Angaben verschiedener Autoren wesentlich enger beieinander.

Tabelle 2 Elementaranalyse von Kiefernholz
(*Pinus silvestris*) nach [1]

Element	Anteil	%
C	48,9	- 50,4
O	42,7	- 45,1
H	5,9	- 6,3
N	0,04	- 0,05
Asche	0,1	- 0,6

Zellulose ist die auf der Erdoberfläche in der absolut größten Menge vorhandene organische Verbindung. Wegen ihrer großen Verbreitung ist sie auch technisch und theoretisch am interessantesten. Reine Zellulose hat die Brutto-Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$. Dabei stellt n den Polymerisationsgrad dar. Für verschiedene Zellulosen wurden nach [1] die in Tabelle 3 angegebenen durchschnittlichen Polymerisationsgrade n ermittelt:

Tabelle 3 Durchschnittliche Polymerisationsgrade von Zellulose nach [1]

Untersuchtes Holz	Durchschnittlicher Polymerisationsgrad n
Fichte	1550
Fichte gelagert	1200
Buche	1350
Buche gelagert	1250
Kiefer	1100
Kiefer (sehr alt)	600
Rohbaumwolle	2020

Zellulose ist mikrokristallin und in Wasser, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien unlöslich.

Lignin gehört neben dem Eiweiß und der Zellulose zu den am weitesten verbreiteten organischen Naturstoffen. Unter Lignin versteht man den durch Säure im allgemeinen nicht hydrolysierbaren, die Verholzung hervorrufenden aromatischen Holzanteil. Es enthält 6 bis 24 % Methoxyl. Sämtliche Lignine sind aus drei eng miteinander verbundenen Bestandteilen aufgebaut. Den Hauptbestandteil aller Lignine bildet der Koniferylalkohol. Daneben ist noch sein Methylierungsprodukt Sinapinalkohol und sein Entmethylierungsprodukt p-Kumaralkohol anwesend.

Unter der Bezeichnung Hemizellulosen versteht man kurze, glukosidisch verknüpfte Zuckerreste, die meist durch Säure leichter hydrolysierbar und durch Alkalien leichter gelöst werden können als Zellulose. Die Hauptgruppe der Hemizellulosen sind die Pentosane und Hexosane.

Der morphologische Aufbau des Holzes, der Feinaufbau der Faserwand und die chemische Zusammensetzung des Holzes, insbesondere von Nadelholz, sind in [2] beschrieben. Wie verzweigt der Aufbau von Lignin, einer der Hauptbestandteile des Holzes, ist, zeigt das Bild 1. Auch ohne die übrigen Holzbestandteile sieht man aus der Darstellung, daß Veränderungen der Bindung, sowie Umlagerungen in großer Zahl möglich sind.

3.2. Veränderungen von Holz und seiner Hauptbestandteile während der Lagerung

Ein Beweis für die Veränderungen im Holz während der Lagerung bei sehr niedrigen Temperaturen fand Richter [3] mit der Beobachtung, daß die Falzfestigkeit von Lumpenpapier bei einer Lagerungstemperatur von 38°C und einer Lagerungszeit von ca. 1/2 Jahr um 19 % abnahm. Weitere Hinweise auf Abbauvorgänge im Holz während der Lagerung bei höheren Temperaturen sind die von Farquhar, Pesandt und McLaren [4] gemessenen

Gewichtsabnahmen, die Änderungen der Carbonylgruppen und des Polymerisationsgrades von Baumwolle bei der Erwärmung auf 75° nach McLean [5] sowie die Temperatursteigerung von Holzkörpern über ihre Umgebungstemperatur.

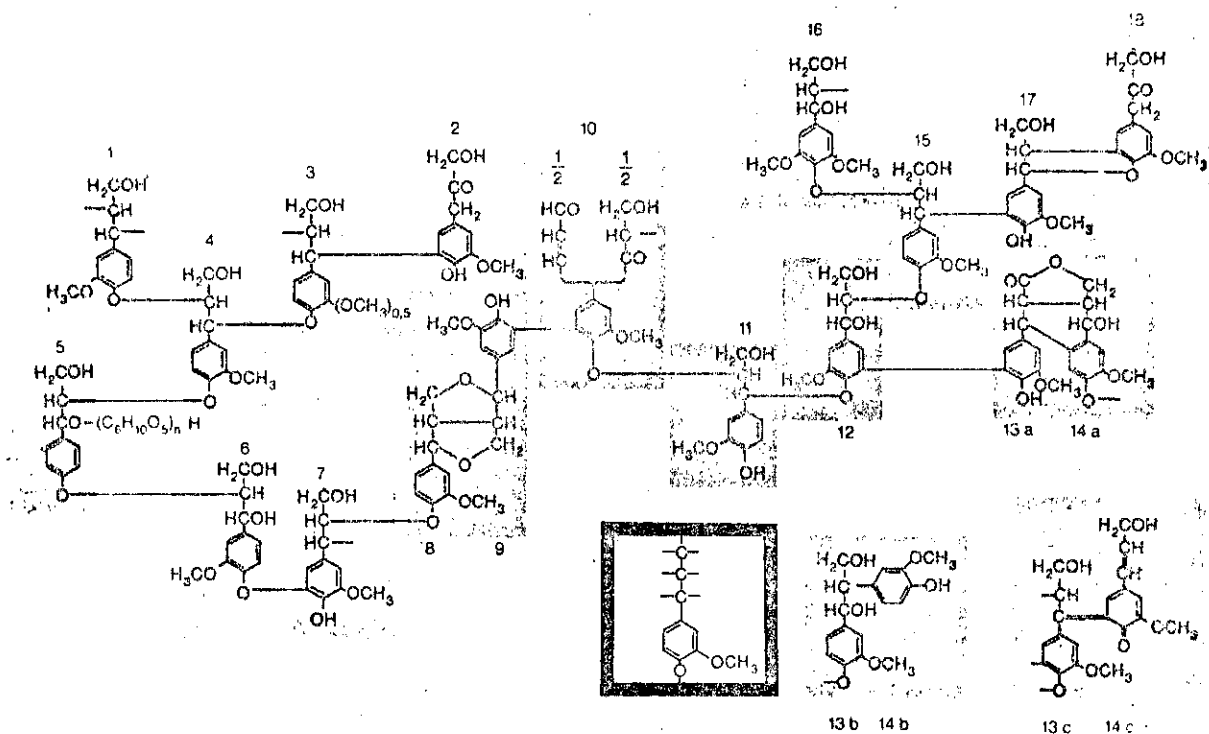


Bild 1 Strukturmodell des Fichtenholz-Signius (Ausschnitt) nach [2]. Bauelemente sind die sog. Phenylpropan-Einheiten (unten schwarz umrandet)

In der Praxis sind nach Virtala [6] und Matson, Dufour und Breen [7] Fälle aufgetreten, bei denen Umgebungstemperaturen von 60 bis 130°C ausreichen, die Temperatur des Holzes durch Selbsterhitzung so zu steigern, daß dessen Zündung eintrat. Die Eigenschaft des Holzes, bei leicht erhöhten Umgebungstemperaturen Wärme zu erzeugen, ist durch seinen metastabilen Gleichgewichtszustand bedingt.

Neben den physikalisch-chemischen Veränderungen des Holzes tritt nach Niese [8] bis etwa 75°C ein mikrobiologischer Einfluß auf. Im Bereich von 45 bis 50°C tritt durch aerophile Bakterien und über 50°C durch thermophile Bakterien eine biologische Selbsterhitzung ein. Die Grenze der biologischen Selbsterhitzung liegt bei 70 bis 75°C.

4. MEßVERFAHREN UND ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN DER WÄRMEPRODUKTION IM HOLZ

4.1. Meßverfahren

Zur Bestimmung der Wärmeproduktion im Holz oder anderer, zur Selbsterhitzung neigender Stoffe werden hauptsächlich zwei Verfahren angewendet. Es handelt sich dabei erstens um das Warmlagerungsverfahren, bei dem die Temperatur des Prüfkörpers bei konstanten Umgebungsbedingungen beobachtet wird, und zum zweiten um ein Temperaturdifferenzmeßverfahren (DTA), bei dem die Temperaturdifferenz des Prüfkörpers zu einem Vergleichskörper gemessen wird. Bei dem letzteren Verfahren werden beide Körper gleichmäßig gesteuert aufgeheizt. Um weitere Aussagen über den Abbauvorgang zu erhalten, kann bei beiden Verfahren die Gewichtsabnahme der Probe gemessen werden. Diese Verfahren zur Bestimmung der Wärmeproduktion im Holz und anderen zur Selbstentzündung neigenden Stoffen sind u.a. bei Magnus und Werthenbach [9] und bei Sandermann und Augustin [10] beschrieben.

4.2. Untersuchungsergebnisse

Die Wärmeproduktion im Holz führt unter den von Seeger und Werthenbach [11] angegebenen Kriterien zu einer Selbsterhitzung bis zur Zündtemperatur. Für den unteren Grenzwert der Umgebungstemperatur, bei der eine Selbstentzündung eintrat bzw. exotherme Reaktionen nachgewiesen werden konnten,

liegen für das Warmlagerungsverfahren und die Differentialthermoanalyse folgende Ergebnisse vor.

4.2.1. Ergebnisse von Untersuchungen mit dem Warmlagerungsverfahren

Das Warmlagerungsverfahren von Heinrich und Kaesche-Kirscher [12] hat ergeben, daß sich bei ihrer Versuchsanordnung Holzwürfel aus Fichte, Buche und Kiefer, die bei einer Umgebungstemperatur von 180°C gelagert wurden, nach verschiedenen langen Zeiten durch Selbsterhitzung bis zur Zündtemperatur aufheizten. Akita [13] ermittelte eine Umgebungstemperatur von 210°C, bei der durch Selbsterhitzung die Temperatur der Kugeln aus Sägespänen bis zur Zündtemperatur anstieg. Bei ähnlichen Versuchen ist von Magnus und Werthenbach [9] für Buchenholz eine Umgebungstemperatur von 172,5°C ermittelt worden, die zur Selbstentzündung führte. Bei 145°C Umgebungstemperatur trat nach Werthenbach [14] die Selbstentzündung eines isolierten Würfels von 270 mm Kantenlänge ein. Dieser Würfel war aus Fichtenholzstäben von 10 mm x 10 mm Querschnittsfläche zusammengesetzt. Aus diesen Ergebnissen der Warmlagerungsversuche ergibt sich, daß sicher ab 145°C exotherme Reaktionen im Holz ablaufen, die zu einer Selbstentzündung führen können.

4.2.2. Ergebnisse von Untersuchungen mit der Differential-Thermoanalyse (DTA)

Bei der Untersuchung der thermischen Zersetzung des Holzes mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse wurden von verschiedenen Autoren die folgenden Werte ermittelt. Heinrich und Kaesche-Kirscher [12] stellten bei ihren DTA-Messungen fest, daß das Geschwindigkeitsmaximum der exothermen Reaktion in Gegenwart von Luft bei den Proben aus Buchen-, Fichten- und Kiefernholz in der Nähe von 200°C liegt. Diese Befunde weisen nach Heinrich und Kaesche-Kirscher darauf hin, daß in Gegenwart von Luft bereits unterhalb von 200°C eine exotherme Reaktion beginnt. Befand sich die Probe in einer Inertgasatmosphäre, so wurde unterhalb von 260°C keine exotherme Reaktion festgestellt.

Heinrich und Kaesche-Kirscher schließen daraus, daß es sich bei der Reaktion im Bereich um 200°C um eine Oxidation handelt, während die bei höheren Temperaturen auch in der Inertgasatmosphäre abgelaufenen Reaktionen exotherme Holzzersetzungen waren. Die oben angeführten Versuchsdaten wurden bei einem Temperaturanstieg der Vergleichssubstanz von 1K pro Minute gemessen.

Sandermann und Augustin [10] ermittelten die DTA-Kurven für verschiedene Hölzer und einige Holzkomponenten. Sie geben für den Beginn der exothermen Vorgänge in Fichte- und Buchenholzmehl 208°C an. Für ein Gemisch aus Zellulose, Hemizellulosen und Lignin im Verhältnis 4 : 3 : 3 wurde mit 185°C die niedrigste Temperatur für den Beginn der exothermen Vorgänge gemessen. Dieser Wert wurde bei einer Anordnung der Probe ermittelt, bei der nahezu keine Luft aus der Umgebung an die Probe gelangen konnte. (Beschränkte Luftzufuhr). Versuche mit Proben, die einem Luftstrom ausgesetzt wurden, ergaben gegenüber den obengenannten Werten etwas niedrigere Temperaturen. Für Fichtenholz in strömender Luft lag der Beginn der exothermen Reaktion bei 195°C, für Buchenholz bei 200°C.

Aus ihren Untersuchungen schließen Sandermann und Augustin [10], daß von den drei Holzbestandteilen der Hemizellulosenanteil als erster angegriffen wird. Dieses Ergebnis lieferten auch die Untersuchungen von Domanský und Rendoš [15]. Der Beginn exothermer Reaktionen von Hölzern wird von ihnen mit 215°C angegeben.

Mit einer im Prinzip der DTA ähnlichen Methode hat Kollmann [16] ebenfalls die Zersetzung von Holz untersucht und dabei den Zeitpunkt ermittelt, bei dem die Probentemperaturkurve die Oberflächentemperaturkurve schneidet.

4.2.3. Vergleich der Ergebnisse der beiden Untersuchungs- methoden

Vergleicht man die ermittelten Temperaturen, von denen an exotherme Reaktionen in den Proben festgestellt wurden, so zeigt sich, daß mit dem Warmlagerungsverfahren wesentlich niedrigere Werte gemessen wurden als mit der DTA-Methode. Der Grund dafür, daß bei der DTA der Beginn exothermer Reaktionen erst bei höheren Temperaturen festgestellt wurde, muß in der sehr kleinen Probemenge und in der vorgegebenen Aufheizgeschwindigkeit gesehen werden. Diese Aufheizgeschwindigkeit lag bei den oben genannten Versuchen im Durchschnitt bei ca. 0,5 - 1K/min.

Zum Aufheizen von 20 auf 200°C wurde somit eine Zeit von 6 Stunden benötigt. Läuft während des Aufheizvorganges zunächst eine endotherme Reaktion ab, der eine exotherme folgt, so kann ihr Beginn überhaupt nicht genau ermittelt werden. Durch das Temperaturgefälle zwischen Heizblock und Probe fließt ein Wärmestrom in die Probe und heizt diese auf. Der sehr kleine Wärmestrom der ab einer bestimmten Temperatur in der Probe durch exotherme Reaktionen frei wird, kommt dabei garnicht zum Tragen, da die Temperatur des Heizblockes ja weiter ansteigt. Erst wenn die Reaktionswärme einen bestimmten Betrag erreicht hat, wird ein entsprechender Wärmestrom durch die gemessene Temperaturdifferenz festgestellt. Mit Hilfe der DTA wird also nicht die Temperatur für den Beginn exothermer Reaktionen ermittelt, sondern es wird eine Temperatur ermittelt, bei der infolge bestimmter Reaktionen ein Wärmestrom unbekannter Größe frei wird. Die Höhe dieses Wärmestromes ist von der Aufheizgeschwindigkeit und der Anordnung der Probe im Heizblock abhängig. Der große Unterschied zwischen den Versuchszeiten, die bei dem Warmlagerungsverfahren und bei der DTA auftreten, wird deutlich, wenn man berücksichtigt, daß bis zur Entzündung der Holzprobe bei 145°C Umgebungstemperatur in der Untersuchung von Werthenbach [14] eine Zeit von ca. 8 Wochen erforderlich war.

4.3. Ergebnisse theoretischer Untersuchungen

Unter der Annahme, daß die Wärme im Holz nach einer Reaktion erster Ordnung frei wird, haben Gross und Robertson [17] aus ihren Meßergebnissen die Aktivierungsenergie E und den Wärmeerzeugungskoeffizient A berechnet. Mit diesen Werten, sowie mit dem Newton'schen Abkühlungsgesetz haben sie für verschieden große Kugeln die kritischen Umgebungstemperaturen bestimmt, bei der die Selbsterhitzung zur Selbstentzündung führt.

Kinbara und Kawasaki [8] haben, ebenfalls aus den Ergebnissen ihrer Versuche an Kugeln aus Sägespänen, die Aktivierungsenergie E und den Wärmeerzeugungskoeffizient A berechnet und ähnlich wie Gross und Robertson kritische Umgebungstemperaturen ermittelt. Maßgebend für die Selbstentzündung ist die in der Rechnung auftretende Diskriminante δ .

$$\delta = \frac{A}{\gamma_K} r^2 \frac{E}{\mathcal{R} T_K} e^{-\frac{E}{\mathcal{R} T_K}} \quad (1)$$

Hierin ist T_K die mittlere Temperatur, λ die Wärmeleitfähigkeit sowie r der Radius der kugelförmigen Probe und \mathcal{R} die allgemeine Gaskonstante. Nach diesen Untersuchungen tritt eine Selbstentzündung ein, sobald die Diskriminante δ den Wert 3,32 überschreitet. In Bild 2 sind die Ergebnisse dieser Rechnungen für Holzsägespäne über dem Probenradius aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die Werte von Gross und Robertson für Sugarpine mit eingezeichnet.

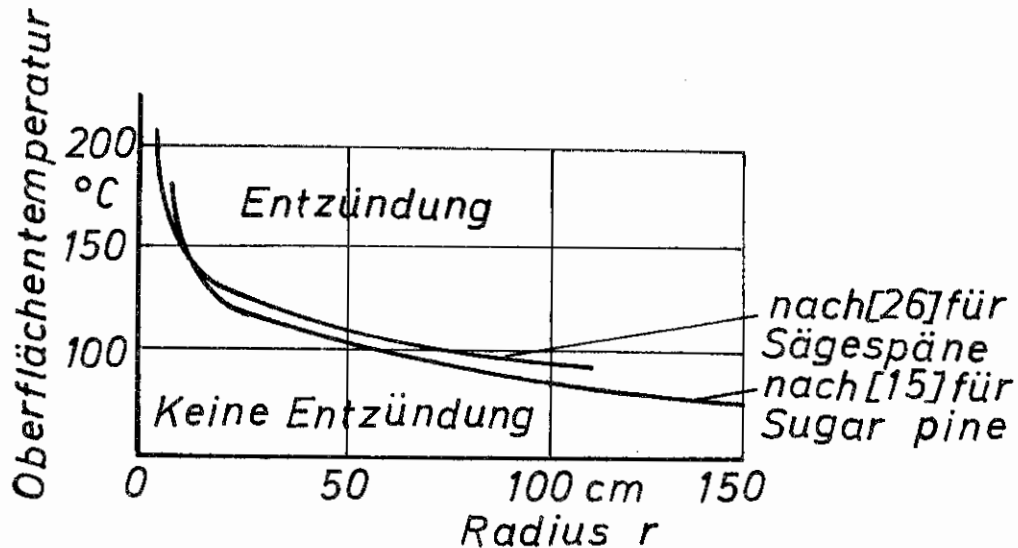


Bild 2 Grenzkurven für die Entzündung durch Selbsterhitzung nach [17] und [18]

5. EIGENE UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Aus den vorliegenden Untersuchungen geht hervor, daß der Beginn und das Anfangsstadium der Selbsterhitzung bisher noch nicht bzw. nicht ausreichend untersucht worden ist. Als Anfangsstadium wird hierbei die Phase bezeichnet, nach der bei bestimmten Lagerungstemperaturen die erste exotherme Reaktion abläuft. Weiterhin sind auch die Größe der frei werdenden Wärmeströme bei verschiedenen Temperaturen und Umgebungsbedingungen sowie die Abhängigkeit des Wärmeeerzeugungskoeffizient A und die Aktivierungsenergie E von den Umgebungsbedingungen noch nicht ausreichend bestimmt worden.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen dienen dazu, Kenntnisse über die Aufheizphase und über die Abhängigkeit der

Aktivierungsenergie E und des Wärmeerzeugungskoeffizienten A von verschiedenen Einflußgrößen zu gewinnen. Wegen der teilweise einfacheren Versuchstechnik sowie wegen einer größeren Homogenität des Probenmaterials wurden bei allen hier durchgeführten Versuchen Sägespäne verwendet. Diese Sägespäne wurden mit einem groben Kreissägeblatt aus lufttrockenen, astfreien Kiefernholzstäben mit einem Querschnitt von 2×2 cm hergestellt.

5.1. Bestimmung der Gewichtsabnahme der Sägespäne während der Lagerung bei erhöhten Temperaturen.

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Gewichtsabnahme untersucht, die während der Lagerung der Sägespäne bei erhöhten Temperaturen und normaler Umgebungsatmosphäre eintritt. Dazu wurden die ca. 8,7 g lufttrockenen Sägespäne in einem offenen Glastiegel von ca. 48 cm^3 Inhalt eingepreßt. Dabei ergibt sich eine mittlere Stopfdichte von $0,18 \text{ g/cm}^3$ im Einwiegezustand. Dieser gefüllte Tiegel wurde jeweils bei den Temperaturen 120, 140 bzw. 160 °C in einem einfachen Wärmeschrank mit geöffneten Lüftungsklappen gelagert. Nach jeweils ca. 24 Stunden wurde der Tiegel kurzzeitig aus dem Schrank zum Wiegen entnommen.

5.2. Temperaturverlauf der Sägespäne während des Erwärmens und Lagerns in einem Isoliergefäß

Mit einer erweiterten Warmlagerungsmethode wurde der Temperaturverlauf von Sägespänen in einem Isoliergefäß während der Aufheizphase und der anschließenden Lagerung bei konstanter Umgebungstemperatur gemessen. Durch die besondere Ausführung des Isoliergefäßes war es auch möglich, die zwischen der Probe und der Umgebung ausgetauschten Wärmeströme über die Temperaturdifferenz am Isoliergefäß

zu bestimmen. Damit ist man in der Lage, aus dem Verhältnis des zugeführten Wärmestromes zu dem zur Temperatursteigerung der Sägespäne erforderlichen Wärmestrom, eine dimensionslose Kennzahl B zu berechnen. Mit dieser Kennzahl B kann der Zeitpunkt während des Versuches bestimmt werden, zu dem erstmalig exotherme Reaktionen die endothermen Vorgänge im Probekörper überwiegen und Wärme von diesem an die Umgebung abgegeben wird.

Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt. In das spezielle Isoliergefäß wurden ca. 21 g Sägespäne eingefüllt. Diese Menge Sägespäne ergab im Isoliergefäß eine Stopfdichte von ca. $0,18 \text{ g/cm}^3$ im Einwiegezustand. Der Aufbau dieses Isoliergefäßes ist in Bild 3 dargestellt.

Es besteht aus den Gehäuseteilen 1 und 2, die doppelwandig ausgeführt sind. Der Raum zwischen den Wänden eines jeden Teiles ist evakuiert und die Wandinnenflächen sind verspiegelt. Die Stirnflächen der beiden Gehäuseteile 1 und 2 sind plangeschliffen. Durch drei am Umfang der Halteringe 5 angebrachten Zugfedern 6 werden die beiden Gehäuseteile 1 und 2 gasdicht zusammengehalten. Im Innern sowie an den Außenseiten des Isoliergefäßes sind jeweils die beiden Meßbringe 8 und 9 angebracht, an denen die Thermolemente TH1 bis TH4 befestigt sind. Mit diesen in Reihe geschalteten Thermolementen wird die Differenz zwischen der Innen- und Außenseite des Isoliergefäßes gemessen. Das Thermolement TH5 mißt die Außentemperatur des Isoliergefäßes, die der Umgebungstemperatur gleichgesetzt wird. Als Annäherung wird die Innentemperatur des Isoliergefäßes der Temperatur der Sägespäne gleichgesetzt. Die Durchführungen 3 des Isoliergefäßes dienen bei den Versuchen zum Herausführen der Thermolemente und wurden nicht verschlossen. Für die Versuchsdurchführung wurde das gefüllte Isoliergefäß in einen Wärmeschrank gehängt. Um die Temperaturschwankungen im Wärmeschrank

zwischen den einzelnen Einschaltphasen auszugleichen, wurde um das Isoliergefäß eine zusätzliche Abschirmung durch zwei konzentrische Kupferrohre mit einer Abdeckung angebracht. Bild 4 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Versuchseinrichtung.

Das mit Sägespänen gefüllte Isoliergefäß wurde vor jedem Versuch mindestens 36 Stunden bei einer Temperatur von 30 °C im Wärmeschrank gelagert. Damit wurde erreicht, daß die Proben bei allen Versuchen eine gleiche Anfangstemperatur und eine nahezu gleiche Feuchtigkeit aufwiesen. Nach dieser Temperierzeit wurde der Temperaturregler des Wärmeschrankes jeweils auf eine Temperatur von 120, 140 bzw. 160°C eingestellt. Die am Temperaturregler des Wärmeschrankes eingestellten oben aufgeführten Werte wurde während der Aufheizperiode nicht nach geregelt. Daraus ergibt sich, daß die tatsächlich gemessenen Temperaturen um die Einstellgenauigkeit des Wärmeschrankes von den vorgegebenen Lagerungstemperaturen abweichen können. Mit dem Ansteigen der Temperatur im Wärmeschrank auf die eingestellte Lagerungstemperatur steigt auch die Temperatur der Probe an. Die Außentemperatur des Isoliergefäßes, die im Beharrungszustand der Lagerungstemperatur entspricht, wurde zusammen mit der Temperaturdifferenz zwischen der inneren und äußeren Seite des Isoliergefäßes vom Beginn des Aufheizens an registriert.

6. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Mit den beiden im Abschnitt 5 beschriebenen Versuchsreihen wurden die folgenden Ergebnisse erzielt.

6.1. Gewichtsabnahme der Sägespäne

In Bild 5 sind die während der Lagerung gemessenen Gewichte

über der Lagerungszeit aufgetragen. Parameter in dieser Darstellung ist die Lagerungstemperatur.

Im Rahmen der gegebenen Meßgenauigkeit kann nach dem Ausdampfen des Wasseranteils aus den Sägespänen in den ersten beiden Tagen bei einer Lagerungstemperatur von 120 und 140 °C eine konstante Gewichtsabnahme der Sägespäne während der Lagerungszeit festgestellt werden. Bei einer Lagerungstemperatur von 160 °C sind dagegen ab dem 2. Tage deutlich vier Bereiche für die Gewichtsabnahme der Sägespäne innerhalb der Versuchsdauer aus der Darstellung ersichtlich. Die mittlere Gewichtsabnahme der Sägespäne wurde auf das Darrgewicht bei Versuchsbeginn bezogen. Da der Feuchtigkeitsgehalt der Sägespäne nicht ohne ihre Veränderung vor dem Versuch gemessen werden konnte, wurde das Darrgewicht aus Bild 5 ermittelt. Mit der Annahme, daß die Feuchtigkeit bis zum zweiten Tag der Lagerung vollständig ausgedampft ist, wurde das Darrgewicht dadurch ermittelt, daß die Gerade, die die gleichmäßige Gewichtsabnahme charakterisiert, nach links bis zur Ordinate verlängert wurde. Mit dem so ermittelten Darrgewicht (siehe Bild 5), ergibt sich bei einer Lagerungstemperatur von 120 und 140 °C eine konstante Gewichtsabnahme ΔG von 0,0427 % pro Tag bzw. 0,180 % pro Tag für die gesamte Lagerungszeit vom 2. bis zum 27. Tag. Bei einer Lagerungstemperatur von 160 °C sind 4 Bereiche zu unterscheiden. Zwischen dem 2. und 5. Tag nehmen die Sägespäne um 0,883 % pro Tag ab. Zwischen dem 6. und 10. Tag beträgt die Gewichtsabnahme 0,640 % pro Tag, während sie zwischen dem 11. und 20. Tag der Lagerungszeit bei 0,523 % pro Tag liegt. Zwischen dem 21. und 27. Tag der Lagerung ergibt sich eine Gewichtsabnahme von 0,456 % pro Tag.

Die unterschiedliche Gewichtsabnahme der Sägespäne in den ersten beiden Tagen ist auf den unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalt zurückzuführen, da sie vor den Versuchen nicht in einem klimatisierten Raum lagerten. Der Feuchtigkeits-

gehalt der Sägespäne betrug aufgrund des Ergebnisses von Bild 5 beim Beginn der Versuche bei der Lagerungstemperatur 120 °C 7,8 %, bei 140 °C 10,4 % und bei 160 °C 10,2 %.

6.2. Zeitlicher Verlauf der Temperatur der Sägespäne während der Erwärmung und Lagerung bei erhöhten Temperaturen

Bei dieser Versuchsreihe wurde die Außentemperatur t_U des Isoliergefäßes, die der Umgebungstemperatur gleichgesetzt wurde, und die Temperaturdifferenz Δt zwischen der Innen- und Außenseite des Isoliergefäßes während des Aufheizens der Probe und während der anschließenden Lagerung bei konstanter Lagerungstemperatur des Wärmeschrankes gemessen. Bild 6 zeigt den gemessenen Temperaturverlauf bei den Lagerungstemperaturen 120°C, 140 °C und 160°C.

7. AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE

Die Auswertung der nach Abschnitt 6.2. erhaltenen Temperaturdifferenz führte zu folgenden Ergebnissen.

7.1. Wärmeaustausch zwischen Sägespänen und Umgebung und Wärmeerzeugung in der Probe

7.1.1. Wärmeaustausch der Sägespäne mit der Umgebung.

Aus der Temperaturdifferenz zwischen der Innen- und Außenseite des Isoliergefäßes kann die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme der Sägespäne berechnet werden.

$$Q = K_I^* (t_u - t_i) \quad (2)$$

Hierzu muß die Wärmeübertragungszahl K_I^* für das Isoliergefäß bekannt sein. Die Wärmeübertragungszahl K_I^* des Isoliergefäßes wurde durch Versuche ermittelt. Dabei wurde in das Isoliergefäß ein Heizwiderstand eingelegt und der verbleibende Hohlraum zum besseren Wärmeausgleich mit trockenem Sand gefüllt. Diese Versuche, die unter den gleichen Bedingungen wie die Hauptversuche durchgeführt wurden, haben eine Wärmeübertragungszahl K_I^* des Isoliergefäßes von

$$K_I^* = 0,0065 \text{ W/K} \quad (3)$$

ergeben. Mit diesem Wert und den gemessenen Temperaturdifferenzen kann der Wärmeaustausch zwischen der Umgebung des Isoliergefäßes und der Sägespäne - einschließlich dem Isoliergefäß - berechnet werden.

In Bild 7 sind die so berechneten ausgetauschten Wärmeströme sowie der Verlauf der Umgebungstemperatur t_u und die Temperaturen der Sägespäne $t_s = t_i$ für die Lagerungstemperaturen 120°C , 140°C und 160°C über der Lagerungszeit aufgetragen.

Das Maximum dieses Wärmestromes von der Umgebung an die Sägespäne wird nach 50 Minuten Lagerungszeit erreicht. Danach sinkt der Wärmestrom \dot{Q} stetig ab. Nach einer Lagerungszeit von 410 Minuten hat die Probe die Umgebungstemperatur, das ist die Außentemperatur des Isoliergefäßes, angenommen. Bei der weiteren Lagerung steigt die Innentemperatur über den Wert der Außentemperatur an. Dieser weitere Temperaturanstieg der Probe erfolgt sehr langsam. Bei den Betrachtungen im folgenden Abschnitt werden die Vorgänge in der Probe nur bis zum Temperatúrausgleich mit der Umgebungstemperatur, d.h. $\dot{Q} = 0$, betrachtet.

7.1.2. Vergleich der zugeführten Wärme zur rechnerisch ermittelten Wärme

Die Flächen unterhalb der \dot{Q} - Kurven in Bild 7 entsprechen den Wärmemengen, die der Probe, in diesem Fall Sägespäne, und dem Isoliergefäß bis zum Temperatenausgleich bei den 3 Lagerungstemperaturen zugeführt wurden. Durch eine Eichung sind die Wärmemengen bestimmt worden, die zum Aufheizen des doppelwandigen Isoliergefäßes von 30 °C auf die drei Nenntemperaturen benötigt werden. Bei 120 °C Nenntemperatur sind 1560 J, bei 140 °C sind 1800 J und bei 160 °C sind 2040 J erforderlich.

Vermindert man die Wärmemenge, die sich aus der Fläche unter der \dot{Q} - Linie ergibt, um den entsprechenden, oben angeführten Betrag, so erhält man die von außen den Sägespänen zugeführte Wärmemenge bis zum Temperatenausgleich.

Ermittelt man die zum Erwärmen von Sägespänen bzw. von Holz erforderliche Wärmemenge rechnerisch über die spezifische Wärme und die Masse, so kann man die rechnerischen Werte Q_R mit den gemessenen Werten Q vergleichen. In Bild 8 sind diese beiden Werte aufgetragen.

In diesem Bild ist Q_R aufgeteilt in die einzelnen Anteile, die, den verschiedenen Vorgängen entsprechend, beim Erwärmen von feuchtem Holz ablaufen, dargestellt worden. Die unterste Kurve Q_{R1} entspricht der Wärmemenge, die zum Erwärmen von vollkommen trockenem Holz von 30 °C auf die jeweilige Temperatur t erforderlich ist. Die Werte für Q_{R1} sind mit der spezifischen Wärme c_H von trockenem Holz nach Dunlap [19] berechnet worden.

$$c_H = (1,1135 + 0,004856 \delta) \text{ J/kg} \quad (4)$$

Für 100g trockenes Holz ergibt sich die erforderliche Wärmemenge zu:

$$Q_{R1} = 100 \left(1,1135 \delta + 0,004856 \frac{\delta^2}{2} \right) \Bigg|_{\delta=30}^{\delta=t} \quad (5)$$

Zum Erwärmen der im Holz enthaltenen Wassermenge ist ebenfalls Wärme erforderlich. Die Kurve Q_{R2} entsteht durch die Addition dieser Wärme zu der zum Aufheizen des trockenen Holzes erforderlichen Wärme. Zur Berechnung wurde entsprechend den vorliegenden Verhältnissen eine Holzfeuchtigkeit von 6,9 % eingesetzt. Es wird angenommen, daß bei einer Temperatur von 100 °C, das im Holz gebundene Wasser verdampft und dieser Wasserdampf zum überwiegenden Teil aus dem Holz entweicht. Zur weiteren Temperatursteigerung braucht anschließend nur noch das jetzt trockene Holz erwärmt werden. Der hierfür erforderliche Wärmebedarf Q_{R3} verläuft parallel zur Kurve Q_{R1} .

Der Wärmebedarf zum Aufheizen von 100 g Holz mit einer Feuchtigkeit von 6,9 % in Abhängigkeit von der Temperatur wird durch die stark ausgezogene Kurve in Bild 9 angegeben.

In Bild 8 sind weiterhin die Wärmemengen eingezeichnet, die sich bei den zuvor beschriebenen Warmlagerungsversuchen ergeben haben. Die Kurve Q entspricht diesen ermittelten Wärmemengen. Wie man sieht, besteht zwischen den Kurven Q und Q_{R3} eine positive Differenz. Dieser zusätzlich gemessene Wärmebedarf ist so zu erklären, daß während des Aufheizvorganges der Sägespäne auf die Umgebungstemperatur endotherme Vorgänge, z.B. Desorption des gebundenen Wassers, ablaufen.

7.1.3 Nachweis von endothermen und exothermen Reaktionen in den Sägespänen

Daß beim Aufheizen des Holzes endotherme Prozesse ablaufen, läßt sich außer aus der Darlegung im Abschnitt 7.1.2. auch durch eine weitere Auswertung der gemessenen Temperatur - differenzkurven nachweisen. Aus diesen Meßwerten läßt sich

einerseits über die Temperaturdifferenz der Wärmestrom, der den Sägespänen zugeführt worden ist, berechnen. Andererseits kann aber auch aus der Steigerung der Proben-temperaturkurve der Wärmestrom ermittelt werden, der zur Temperatursteigerung diente. Das Verhältnis der beiden so ermittelten Wärmeströme ist ein Maß für endotherm oder exotherm ablaufende Vorgänge während des Aufheizens der Sägespäne.

7.1.3.1. Einführung der dimensionslosen Kennzahl B

Wird einem Körper mit der Masse m und der spezifischen Wärme c die Wärmemenge Q zugeführt, dann erhöht sich dessen Temperatur nach der Beziehung

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta t. \quad (6)$$

Umgekehrt ergibt sich aus der zeitlichen Temperaturerhöhung $dT/d\tau$ der Wärmestrom \dot{Q} :

$$\dot{Q} = c \cdot m \cdot \frac{dt}{d\tau} \quad (7)$$

Der einem System zugeführte Wärmestrom kann aber auch aus der Temperaturdifferenz Δt zwischen den Systemgrenzen ermittelt werden. Wenn die Wärmedurchgangszahl K' und die Fläche F bzw. die Wärmeübertragungszahl K^* bekannt ist.

$$\dot{Q}_z = K' \cdot \Delta t \cdot F = K^* \cdot \Delta t \quad (8)$$

Die Wärmeübertragungszahl K^* ist eine Konstante, die experimentell für das verwendete Isoliergefäß als K_I^* bestimmt wurde. Mit der registrierten Temperaturdifferenz zwischen Umgebung und Probe kann also der zugeführte Wärmestrom \dot{Q}_z nach Gleichung (8) zu jeder Lagerungstemperatur direkt berechnet werden. Um auch die

Lagerungstemperatur direkt berechnet werden. Um auch die zur Temperatursteigerung ausgenutzte Wärme nach Gleichung (7) berechnen zu können, muß man zuvor, z.B. wie hier, durch eine graphische Differentiation der Kurve für die Temperatur der Sägespäne t_S , die aufgrund von Abschätzungen der Innentemperatur des Isoliergefäßes gleichgesetzt werden kann, den Wert dT/dt für die einzelnen Lagerungszeiten ermitteln.

Setzt man beide Wärmeströme nach Gleichung (7) und (8) zueinander ins Verhältnis, so erhält man die dimensionslose Kennzahl B zu

$$B = \frac{K^* \cdot t}{m \cdot c \cdot \frac{dT_S}{dt}} \quad (9)$$

Dient der von der Umgebung an die Sägespäne abgegebene Wärmestrom ausschließlich zu deren Temperaturerhöhung, dann nimmt B den Wert 1 an. B wird größer als 1, wenn in der Probe endotherme Reaktionen ablaufen und bleibt kleiner als 1 bei exothermen Reaktionen.

- B = 1, reine Erwärmung
- B > 1, endotherme Reaktionen
- B < 1, exotherme Reaktionen

7.1.3.2. Berechnung der Werte der Kennzahl B

Die Berechnung der zugeführten Wärmeströme $\dot{Q}_Z = K^* \cdot \Delta t$ bereitet keine Schwierigkeit, da die Δt -Werte direkt gemessen wurden und K^* durch eine Eichung als K_I^* ermittelt wurde. Bei der Berechnung von $\dot{Q} = c \cdot m \cdot dT/dt$ liegt die Schwierigkeit in der Ermittlung von $c \cdot m$. Dieser Betrag setzt sich aus zwei Einzelwerten

zusammen:

1. Aus dem Wert $c_S \cdot m_S$ für die Sägespäne und
2. aus dem Wert $c_I \cdot m_I$ für das Isoliergefäß, das auch durch die von außen zugeführte Wärme eine Temperatursteigerung erfährt.

Diese zweite Größe $c_I \cdot m_I$ wurde durch einen Versuch ermittelt. Dabei wurde das leere Isoliergefäß unter Versuchsbedingungen auf die verschiedenen Lagerungstemperaturen erwärmt. Für das Produkt $c_H \cdot m_H$ wurden die Werte für vollkommen trockenes Holz aus folgenden Gründen gewählt. Die Feuchtigkeit verdunstet bzw. verdampft mit einer bei diesen Versuchen nicht genau bekannten Rate in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur der Sägespäne. Um Aussagen über den Beginn der ersten exothermen Reaktion machen zu können, wurde deshalb für $c_S \cdot m_S$ der Wert gewählt, der zum Zeitpunkt des Beginnes exothermer Reaktionen sehr wahrscheinlich vorliegt. Dadurch nimmt allerdings, die dimensionslose Kennzahl

bei niedrigen Holztemperaturen bzw. zu Beginn eines Versuches etwas zu große Werte an.

7.1.3.3. Verlauf der Kennzahl B in Abhängigkeit von der Lagerungszeit

Bild 9 gibt den Verlauf der dimensionslosen Kennzahl B in Abhängigkeit von der Lagerungszeit für die drei Lagerungstemperaturen 120, 140 und 160 °C wieder. Der Wert von B wurde von 10 min Lagerungszeit an nach jeden weiteren 10 min berechnet.

Wie man dem Bild 10 entnehmen kann, verläuft der Wert von B die ersten 80 Minuten nach Versuchsbeginn bei allen drei Lagerungstemperaturen bei etwa 1,5. Nach ca. 80 Minuten Lagerungszeit steigt der Wert von B bei allen drei Lagerungstemperaturen steil an. Ein Vergleich mit Bild 7 zeigt, daß sich nach 80 Minuten Lagerungszeit die Temperatur der Sägespäne auf 94;113 und 122 °C entsprechend den Versuchen mit den Lagerungstemperaturen 120, 140 und 160 °C eingestellt hat.

Müßte den Sägespänen nur die Verdampfungswärme zugeführt werden, dann ergebe sich ein einmaliges Ansteigen der Kurve und danach ein stetiges Abfallen bis auf den Wert $B = 1$. Aus dem unstetigen Verlauf von B bis zur Unterschreitung des Wertes $B = 1$ erkennt man, daß während dieser Lagerungszeit neben dem Ausdampfen des Wasseranteils weitere endotherme Vorgänge mit unterschiedlich starkem Wärmeverbrauch ablaufen. Je niedriger die Lagerungstemperatur ist, desto stärker wirken sich die endothermen Reaktionen aus. Die Lagerungszeit, bei der die Kennzahl B den Wert 1 annimmt, steigt mit abnehmender Lagerungstemperatur an. Zu diesem Zeitpunkt überwiegen zum ersten Mal die exothermen Reaktionen in den Sägespänen die endothermen. Der Probekörper erzeugt von dieser Zeit an Wärme, die bei nicht vollständiger Abfuhr an die Umgebung zu dessen Temperatursteigerung dient und zu einer Selbstentzündung führt.

7.1.3.4. Verlauf der Kennzahl B in Abhängigkeit von der Temperatur der Sägespäne

Trägt man den Wert von B jetzt über der entsprechenden Temperatur der Sägespäne auf, so erhält man die Kurven in Bild 10.

Bei dem Versuch mit der Lagerungstemperatur von 120°C tritt eine stärker werdende endotherme Reaktion bei 100°C auf. Je höher die Temperatur steigt, desto stärker werden die endothermen Reaktionen. Diese intensiven endothermen Reaktionen ziehen sich über einen langen Zeitraum hin. Bei einer Lagerungstemperatur von 140°C beginnt ein Ansteigen des Wertes B ebenfalls bei ca. 100°C . Er erreicht bei 125°C ein Maximum und fällt danach wieder ab, um bei ca. 140°C wieder ein Maximum zu erreichen und danach stetig auf den Wert B kleiner als 1 abzufallen. Bei der Lagerungstemperatur von 160°C steigt der Wert von B erst bei 122°C auf ein breites Maximum an und fällt danach stetig und gleichmäßig bis zu einer Temperatur von $157,5^{\circ}\text{C}$ ab. Ab dieser Temperatur beginnt der steile Abfall von B auf den Wert kleiner als 1. Vergleicht man diese Ergebnisse miteinander und mit dem zeitlichen Verlauf des Wertes B aus Bild 9, so ergibt sich der folgende Schluß. Es tritt beim Aufheizen ein gemeinsamer Einfluß der Lagerungstemperatur und Lagerungszeit auf. Bei der Lagerungstemperatur von 160°C sieht es so aus, als würde eine Art "Siedeverzug" eintreten, der dann auch einen Einfluß auf den Ablauf der weiteren endothermen Reaktion ausübt. Bei der Lagerungstemperatur von 140°C sieht man eine verhältnismäßig deutliche Trennung zwischen den endothermen Reaktionen und den später ablaufenden Verdampfungsvorgängen. Diese Untersuchungen, bei denen der Wärmetransport von der Umgebung an die Probe oder umgekehrt ermittelt wurde, lassen sich mit den bisher üblichen Differential-Thermoanalysenverfahren nicht durchführen, da hier wegen des apparativen Aufbaues und der kleinen Probemenge keine Möglichkeit besteht, Wärmeströme zu ermitteln.

7.1.3.5. Zeit bis zum Beginn exothermer Reaktionen

Aufgrund der bisher in Abschnitt 7.1.3. durchgeführten Berechnungen und des Bildes 9 ergibt sich, daß bei einer

Lagerungstemperatur von 120 °C die Zeit τ_e bis zum Beginn exothermer Reaktionen 1120 Minuten beträgt, bei einer Lagerungstemperatur von 140 °C wird dieser Punkt nach 383 Minuten und bei einer Lagerungstemperatur von 160 °C bereits nach 242 Minuten Lagerungszeit erreicht. Nach dem Überschreiten dieses Punktes steigt die Temperatur der Probe schneller an, als es dem zugeführten Wärmestrom entspricht. Erreicht die dimensionslose Kennzahl B den Wert 0 und nimmt anschließend negative Werte an, so wird von der Probe ein Wärmestrom an die Umgebung abgegeben. Der Endwert der negativen Temperaturdifferenz stellt sich als Gleichgewichtszustand zwischen der Wärmeproduktion in den Sägespänen und der Wärmeabfuhr an die Umgebung je nach Lagerungstemperatur nach 1 bis 5 Tagen ein. Trägt man die Lagerungszeit τ_e bis zum Beginn der exothermen Reaktion über der Lagerungstemperatur t auf, so sieht man, daß diese Zeit mit sinkender Lagerungstemperatur sehr rasch ansteigt. Im einfach logarithmischen Papier wird der Zusammenhang zwischen der Lagerungstemperatur und der Lagerungszeit τ_e durch eine Gerade dargestellt. (Bild 11).

Dies läßt darauf schließen, daß die Zeit τ_e bis zum Beginn der exothermen Reaktionen der folgenden Funktion folgt:

$$\lg \tau_e = \lg \tau_0 - N \cdot t \quad (10)$$

Darin ist t die Lagerungstemperatur.

Aus Bild 11 ergibt sich der Wert für $\lg \tau_0$ zu 5,75 und für N zu 0,0226. Damit wird

$$\lg \tau_e = 5,75 - 0,0226 \cdot t \quad (11)$$

oder
$$\lg \tau_e = 13,24 - 0,052 \cdot t \quad (12)$$

Durch Potenzieren erhält man:

$$\underline{\underline{\tau_e = 5,625 \cdot e^{-0,052t}}} \quad (13)$$

7.2. Wärmeerzeugung der Sägespäne im Beharrungszustand

7.2.1. Wärmeerzeugung ohne zusätzliche Luftzufuhr an die Sägespäne

Mit der im Abschnitt 5.2. beschriebenen Versuchseinrichtung wurde die Wärmeerzeugung einer Probe im Beharrungszustand bei verschiedenen Lagerungstemperaturen und Stopfdichten gemessen. Luft oder andere Gase wurden hierbei nicht zugeführt. Eine Diffusion von Luft an die Probe war allerdings über die beiden Durchführungen 3 (siehe Bild 3) möglich.

Wie die Meßergebnisse in Bild 12 zeigen, steigt die Wärmeproduktion mit zunehmender Stopfdichte an. Bei einer Stopfdichte von ca. 0,16 bis 0,17 g/cm³ liegt je nach der Lagerungstemperatur das Maximum der Wärmeproduktion. Bei einer höheren Stopfdichte sinkt die Wärmeproduktion wieder ab. Bei den drei verschiedenen Lagerungstemperaturen zeigt sich, daß mit steigender Lagerungstemperatur die Abhängigkeit der Wärmeproduktion von der Stopfdichte zunimmt.

7.2.2. Wärmeerzeugung bei zusätzlicher Luftzufuhr an die Sägespäne

Wird der Probe zwangsweise ein Luftstrom zugeführt, so ändert sich der bei einer bestimmten Lagerungstemperatur

erzeugte Wärmestrom. Versuche haben ergeben, daß sich der Wärmestrom bei konstanter Temperatur der Sägespäne bis zu einem Luftstrom von ca. $30 \text{ mm}^3/\text{s}$ etwa verdoppelt bis verdreifacht (Bild 13). Wird der Luftstrom weiter gesteigert, dann nimmt der Wärmestrom wieder ab. Dabei ist der Wärmebedarf zum Aufheizen der durchströmenden Luft mit berücksichtigt.

7.2.3. Wärmeerzeugung und Gewichtsabnahme in den Sägespänen

Bei den durchgeführten Warmlagerungsversuchen wurde auch die maximale Wärmeproduktion der Sägespäne bei den drei Lagerungstemperaturen 120, 140 und 160 °C ermittelt (siehe Bild 13). Neben diesen Wärmeströmen sind die aus den früheren Versuchen 6.1 ermittelten Gewichtsabnahmen von Sägespänen bei den drei Lagerungstemperaturen bekannt. Aus diesen beiden Größen, dem Wärmestrom und der zeitlichen Gewichtsänderung kann eine spezifische Reaktionswärme \dot{q}_S der Sägespäne bei den entsprechenden Temperaturen berechnet werden.

$$\dot{q}_S = \dot{Q}/\Delta G \quad (14)$$

In Bild 14 sind diese Werte für Sägespäne mit einer Stopfdichte von $0,18 \text{ g/cm}^3$ im Einwiegezustand bei ca. 10 % Feuchtigkeit dargestellt. Die angegebenen "Reaktionswärmen" sind auf 1 g trockenes Holz bezogen.

Bei einer Temperatur der Sägespäne von 120 °C ergibt sich eine Reaktionswärme von 146 000 J/g, bei 140°C von 55 300 J/g und bei 160 °C sinkt dieser Wert auf 44 500 J/g ab. Aus diesem Bild sieht man, daß sich die Reaktionswärme asymptotisch dem Heizwert von trockenem Holz, der bei 18 980 J/g liegt,

nähert. Die hohe Reaktionswärme bei niedrigen Temperaturen wird auf eine katalytische Verbrennung von Wasserstoff, der bei dem Abbau des Holzes frei wird, zurückgeführt. Wasserstoff besitzt einen oberen Heizwert von 140 800 J/g und liegt damit nur geringfügig unter der gemessenen Reaktionswärme bei einer Lagerungstemperatur von 120 °C. Der Heizwert von Wasserstoff ist zum Vergleich mit in das Bild 14 eingezeichnet.

7.2.4. Abhängigkeit der Wärmeproduktion von der Temperatur und der Stopfdichte der Sägespäne

Es wird angenommen, daß die Wärme im Holz durch Reaktionen erzeugt wird, die nach einer Gleichung erster Ordnung ablaufen. Mit der weiteren Annahme, daß nur die Reaktionskonstante k geschwindigkeitsbestimmend für den Reaktionsverlauf ist, ergibt sich nach [17] folgende Beziehung für den entstehenden Wärmestrom:

$$\dot{Q} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (15)$$

oder

$$\lg \dot{Q} = \lg A - 0,434 \cdot (E/R) \cdot 1/T \quad (16)$$

In diesen Gleichungen ist A der Wärmeerzeugungskoeffizient, E die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und $T = t + 273$ die Proben temperatur.

Dieser Ausdruck stellt jedoch nur dann eine Geradengleichung dar, wenn A und E im betrachteten Temperaturbereich nicht temperaturabhängig sind. In Bild 15 sind die gemessenen und auf 1 g trockenes Holz bezogenen Wärmeströme logarithmisch über $1/T$ bzw. über t aufgetragen.

Zum Vergleich sind auch hier die Kurven nach Gross und Robertson [17] sowie nach Kinbara und Kawasaki [18] eingetragen.

Bei den Versuchen mit der geringsten Stopfdichte von $0,136 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich ein progressiver Verlauf von A und E mit steigenden Temperaturen der Sägespäne innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches. Mit zunehmender Stopfdichte nimmt der Verlauf von \dot{Q} über $1/T$ einen stärker werdenden degressiven Verlauf an.

7.2.5. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E und des Wärmeerkzeugungskoeffizienten A von der Temperatur und der Stopfdichte der Sägespäne

Aus der Darstellung in Bild 15 kann nach Gleichung [16] die Aktivierungsenergie E und der Wärmeerkzeugungskoeffizient A berechnet werden. Gross und Robertson [17] sowie Kinbara und Kawasaki [18] haben aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen konstante Werte für A und E über einen großen Temperaturbereich ermittelt. Abweichend von diesen Angaben erhält man bei den hier durchgeführten Werte für A und E, die je nach der Stopfdichte verschieden stark von t bzw. $1/T$ abhängig sind. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E und des Wärmeerkzeugungskoeffizienten A von der Temperatur sowie von der Stopfdichte der Sägespäne ist in den Bildern 16 bis 19 dargestellt.

Im Bild 16 ist die Aktivierungsenergie E für zwei Stopfdichten über der Temperatur aufgetragen. In dieser Darstellung zeigt sich der große Einfluß der Stopfdichte auf den Verlauf von E. Bei einer geringeren Stopfdichte steigt die Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur an. Bei der größeren Stopfdichte sinkt der Wert E dagegen ab. Ähnlich wie die Aktivierungsenergie E verläuft auch der Wärmeerkzeugungskoeffizient A in Abhängigkeit von der

Temperatur bei den verschiedenen Stopfdichten wie Bild 17 zeigt. Allerdings ist hierbei zu beachten, daß die Ordinate logarithmisch geteilt ist.

Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E von der Stopfdichte bei verschiedenen Temperaturen ist in Bild 18 dargestellt. Es fällt auf, daß unterhalb einer Stopfdichte von $0,15 \text{ g/cm}^3$ bei der höchsten Temperatur auch die höchste Aktivierungsenergie auftritt, während sich bei größeren Stopfdichten die Reihenfolge umkehrt.

Der Verlauf des Wärmeerzeugungskoeffizienten A auf Bild 19 zeigt im Prinzip einen ähnlichen Verlauf wie die Aktivierungsenergie in Bild 18. Die Ordinate ist auch hier wegen des großen Bereiches von A wieder logarithmisch geteilt worden.

Eine Erklärung dieser starken Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E und des Wärmeerzeugungskoeffizienten A von der Temperatur und Stopfdichte kann noch nicht gegeben werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß der Stoffaustausch zwischen Probe und Umgebung eine Rolle spielt, da die Zufuhr sehr geringer Luftmengen an die Probe, wie aus Bild 14 ersichtlich ist, eine wesentliche Veränderung der Wärmeströme bewirkt.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfahrung hat gezeigt, daß während der Lagerung von Holz bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C Wärme frei wird. Durch Versuche wurden diese Beobachtungen bestätigt. Nach dem derzeitigen Stand der Holzchemie ist es jedoch nicht möglich, diese Wärmeströme aufgrund von Umlagerungen und Reaktionen im Holz zu berechnen. Es stehen nur wenige

Meßwerte zur Verfügung, um die im Holz freiwerdende Wärme zu ermitteln. Hauptziel vieler Untersuchungen ist es, den Beginn exothermer Reaktionen im Holz sowie in anderen Stoffen und die erzeugten Wärmeströme zu bestimmen.

Das Warmlagerungsverfahren und die Differential-Thermoanalyse (DTA) werden hauptsächlich für diese Untersuchungen eingesetzt. Mit beiden Methoden sind jedoch noch keine befriedigenden Meßergebnisse erzielt worden. Besonders bei Messungen mit der Differential-Thermoanalyse wurde der Beginn exothermer Reaktionen erst bei wesentlich höheren Temperaturen ermittelt als bei dem Warmlagerungsverfahren.

Der Beginn exothermer Reaktionen sowie die Größe der Wärmeströme ist wesentlich für die Beurteilung des Selbsterhitzungsverhaltens. Diese Selbsterhitzung führt bei ungünstigen Einbauverhältnissen zu einer Selbstentzündung. Verschiedene Autoren haben aufgrund ihrer Untersuchungen versucht, die Umgebungsbedingungen zu ermitteln, die zu einer Selbstentzündung führen.

Um weitere Erkenntnisse über die Vorgänge im Holz während des Aufheizens und bei der Lagerung zu erhalten, wurden Versuche mit Sägespänen aus Kiefernholz durchgeführt. Betrachtet man zunächst das Gewicht des Holzes, so ergibt sich nach dem Verdampfen des Wassers eine weitere stetige Gewichtsabnahme. Die Messungen haben ergeben, daß bei einer Umgebungstemperatur von 120 und 140 °C die Gewichtsabnahme konstant ist, bei einer Umgebungstemperatur von 160 °C verringert sich der zu Beginn gemessene Wert mit der Lagerungszeit.

In einer weiteren Versuchsreihe konnte aus den Temperaturmessungen die beim Aufheizen und im Gleichgewichtszustand mit der Umgebung ausgetauschten Wärmeströme berechnet werden. Dies führte zu der Feststellung, daß dem Holz bis zum Beginn exothermer Reaktionen mehr Wärme zugeführt werden muß, als

nach den errechneten Werten für das Aufheizen von Holz sowie der im Holz enthaltenen Feuchtigkeit erforderlich ist. Dieser Mehrwert kann als "Aktivierungsenergie" bezeichnet werden. Mit der hier angegebenen Methode ist es möglich, den Zeitpunkt während der Lagerung zu bestimmen, in dem zum ersten Mal die exothermen Reaktionen die endothermen überwiegen. Durch die von diesem Zeitpunkt von der Probe abgegebenen Wärme tritt eine Selbsterhitzung ein, die bei ungenügender Wärmezufuhr zu einer Selbstentzündung führen kann. Der Zeitpunkt für den Beginn der Wärmeproduktion hängt von der Lagerungszeit und der Lagerungstemperatur ab. Aus den Werten für die Wärmeproduktion im Gleichgewichtszustand und dem Gewichtsverlust konnte gezeigt werden, daß die Reaktionswärme bezogen auf den Gewichtsverlust mit steigender Lagerungstemperatur absinkt und sich asymptotisch dem Heizwert von Holz nähert.

Messungen des Wärmestromes im Gleichgewichtszustand bei verschiedenen Lagerungstemperaturen sowie bei verschiedenen Stopfdichten der Sägespäne haben ergeben, daß der Wärmestrom von beiden Größen stark abhängt. Eine Steigerung des erzeugten Wärmestromes kann durch die Zuführung sehr geringer Luftmengen an die Proben erreicht werden.

Aus den bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Wärmeströmen wurde aufgrund der Annahme, daß die Reaktionen im Holz nach einer Gleichung erster Ordnung ablaufen, die Aktivierungsenergien und die Wärmeerzeugungskoeffiziente für verschiedene Stopfdichten der Sägespäne ermittelt.

9. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Kürscher, K.:
Chemie des Holzes.
Berlin: Technischer Verlag Herbert Craus, 1966
- [2] Fengel, Dietrich
Molekularer und übermolekularer Aufbau des
Holzes.
Umschau in Wissenschaft und Technik.
70 (1970) Nr. 14, S.343-441.
- [3] Richter, A.G.:
Accelerated aging tests for determining
permangence of paper.
Ind. Engng. Chem. 26 (1934) S. 1154-1157.
- [4] Farquhar, R.L.W.; Pesant, D. und McLaren, B.A.:
A comparison of physical, chemical and bio-
chemical methods for measuring changes
produced by the heating of cotton cellulose.
- [5] McLean, J.D.:
Rate of disintegration of wood under different
heating conditions.
Proc. Am. Wood-Reservers'Anoc. 47 (1951)
155-165, 49 (1953) 88-112, 50 (1954) 253-281.
- [6] Virtala, V.:
Entzündung durch Wärmestrahlung und langwährende
Erhitzung auf niedrigen Temperaturen.
VFDB-Zeitschrift, 2 (1953) Nr. 1, S. 1-7.

- [7] Matson, A.F.; Dufour, R.E. and Breen, J.F.:
Survey of available information of ignition
of wood exposed to moderately elevated
temperatures.
Underwriter's Laboratories, Inc. Bulletin
of Research No. 51, Part. II (May 1959).
- [8] Niese, G.:
Der gegenwärtige Stand der Erforschung der
biologischen Selbsterhitzung
Die Feuerwehr 17 (1967) S. 232-235.
- [9] Magnus, G. und Werthenbach, H.G.:
Kritische Beurteilung der Verfahren zur
Untersuchung der Selbstentzündungsneigung,
einschließlich der Untersuchung über die
trockene Destillation von Holz.
AGF-Forschungsbericht Nr. 8, 1966
- [10] Sandermann, W. und Augustin, H.:
Chemische Untersuchungen über die Zersetzung
von Holz. Untersuchungen mit Hilfe der
Differential-Thermoanalyse.
Holz als Roh- und Werkstoff, 31 (1963)
S. 305-315.
- [11] Seeger, P.G. und Werthenbach, H.G.:
Über die Selbstentzündungsneigung von Holz.
VFDB-Zeitschrift 16 (1967) Nr.4, S.131-139.
- [12] Heinrich, H.J. und Kaesche-Kirscher, B.:
Beitrag zur Aufklärung der Selbstentzündung
von Holz.
Brennstoff-Chemie 43 (1962) Nr.5, S.142-148.

- [13] Akita, K.:
Studies of the mechanism of ignition of wood
Report of Fire Research Institut of Japan 9
(1959). S. 99-105.
- [14] Werthenbach, H.G.:
Über die Selbsterhitzung von Holz.
Der Einfluß der Probengröße.
VFDB-Zeitschrift, 19 (1970) Heft 3, S. 133 - 134
Heft 4, S. 135 - 142
- [15] Domanský, R. und Rendoš, F.:
Zum Studium der Pyrolyse des Holzes und seiner
Komponenten.
Holz als Roh- und Werkstoff 20 (1962) S. 473-476.
- [16] Kollmann, F.:
Zur Frage des Auftretens exothermer Reaktionen
bei Holz.
Holz als Roh- und Werkstoff 18 (1960)
Nr. 6, S. 193-200.
- [17] Gross, D. und Robertson, A.F.:
Self-ignition temperatures of materials from
kinetic reaction data.
Journal of Research of the National Bureau
of Standard, 61 (1958) Nr. 5, S. 413-417.
- [18] Kinbara, T. und Kawasaki, A.:
Spontaneous ignition of wood materials heated
for a long time at a low temperature.
Bulletin of the Fire Prevention Society of Japan,
16 (1967) Nr. 2, S. 9-15.
- [19] D'Ans, J. und Lax, E.:
Taschenbuch für Chemiker und Physiker.
2. Auflage. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-
Verlag 1949. S. 1391 und 1382/83.

1+2 rechtes u. linkes Isolier-
gehäuse

3 Durchführungen

4 Druckringe

5 Halteringe

6 Zugfedern

7 Haltebügel

8 innere Meßringe

9 äußere Meßringe

Th1, Th2 Thermoelement
zur Messung der äußeren
Temperatur

Th3, Th4 Thermoelement
für die innere Temperatur

Th5 Thermoelement für
die Außentemperatur

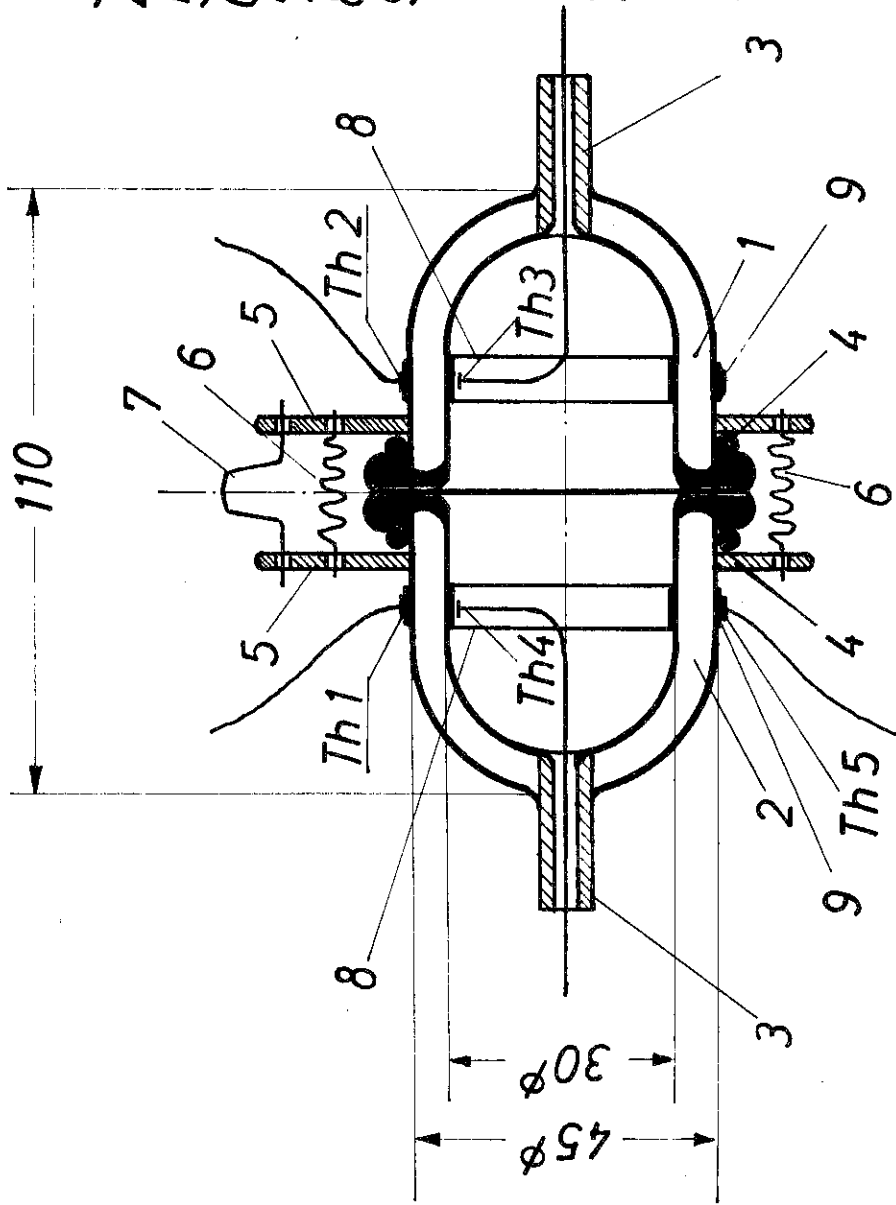


Bild 3 Isoliergefäß

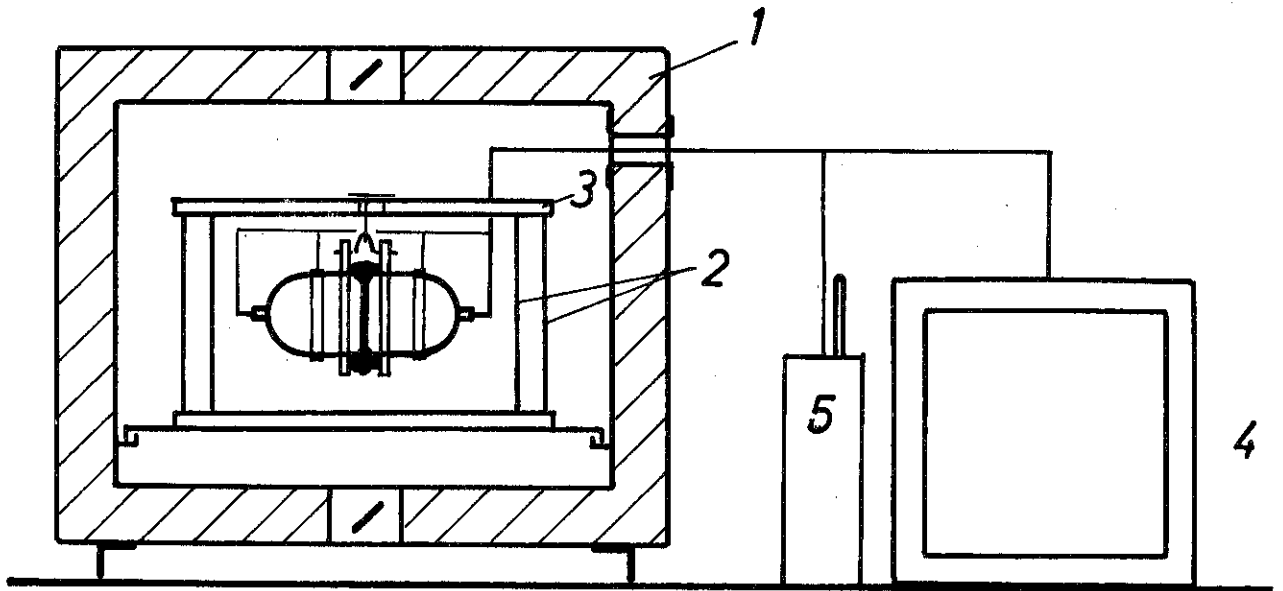


Bild 4 Versuchsaufbau

- 1 Wärmeschrank mit eingehängtem Isoliergefäß
- 2 Kupferringe
- 3 Abdeckung
- 4 12-Punkt drucker
- 5 Nullpunktthermostat

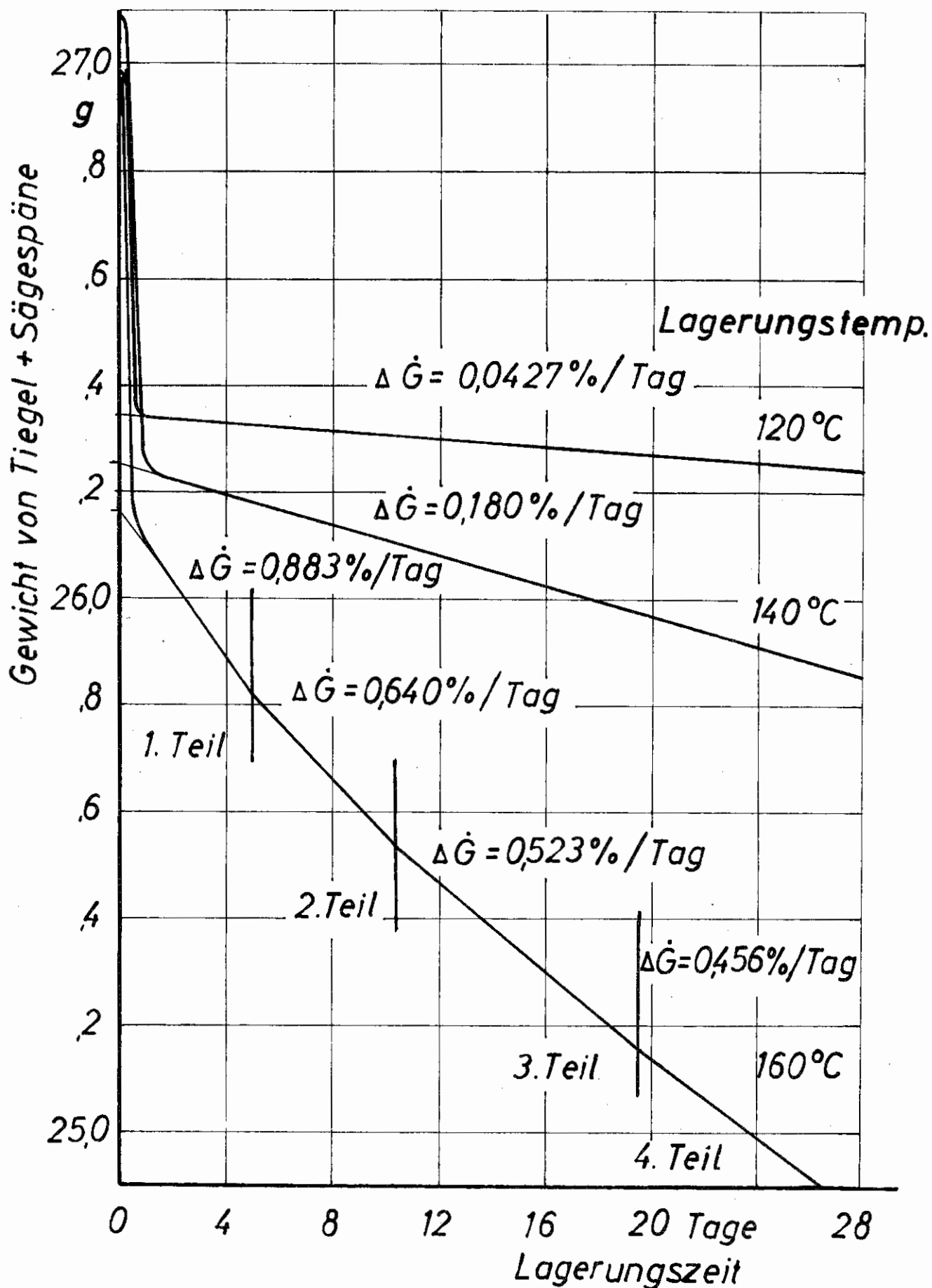


Bild 5 Gewichtsabnahme der Sägespäne in Abhängigkeit von der Lagerzeit

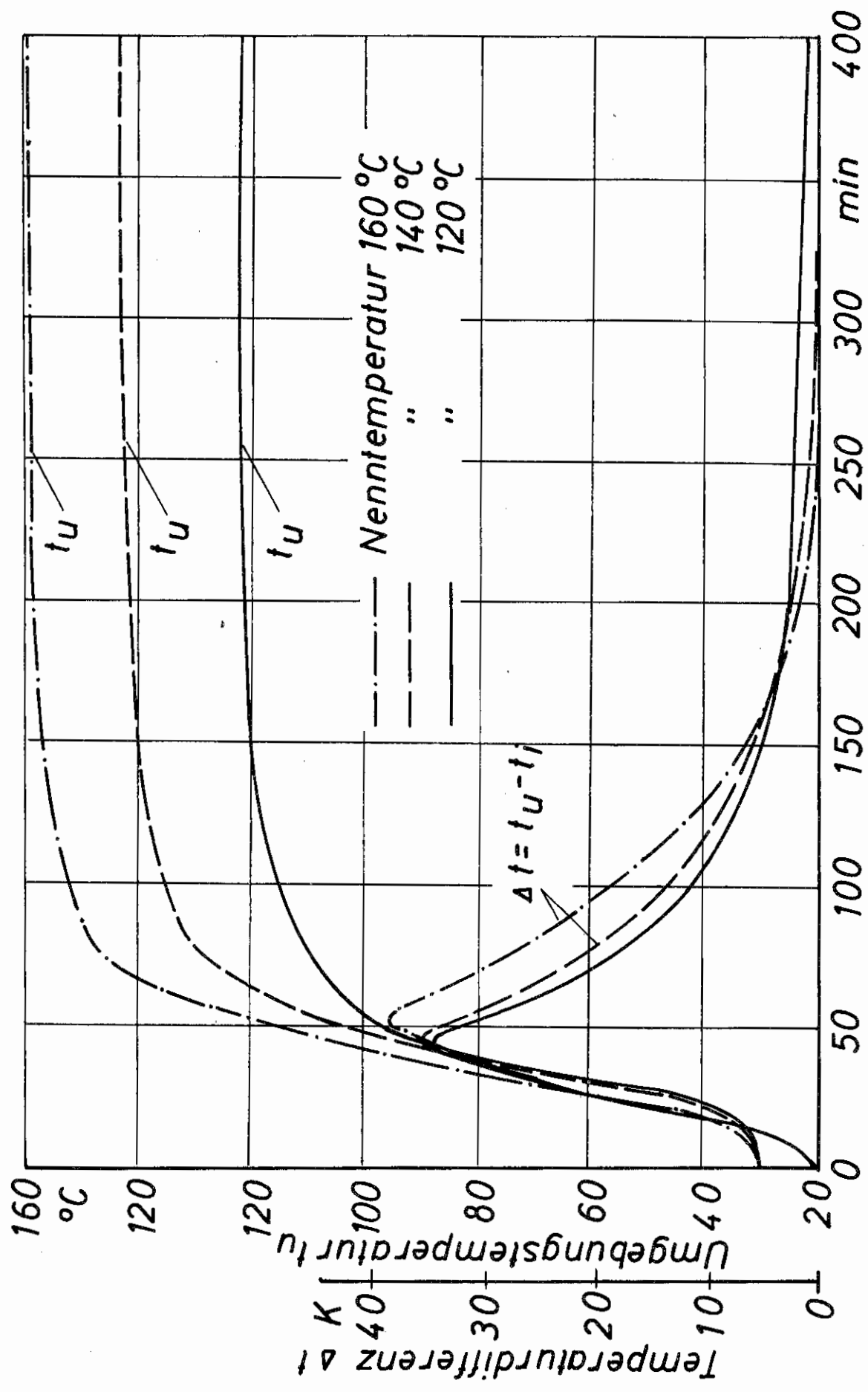


Bild 6 Temperaturverlauf beim Aufheizen der Proben

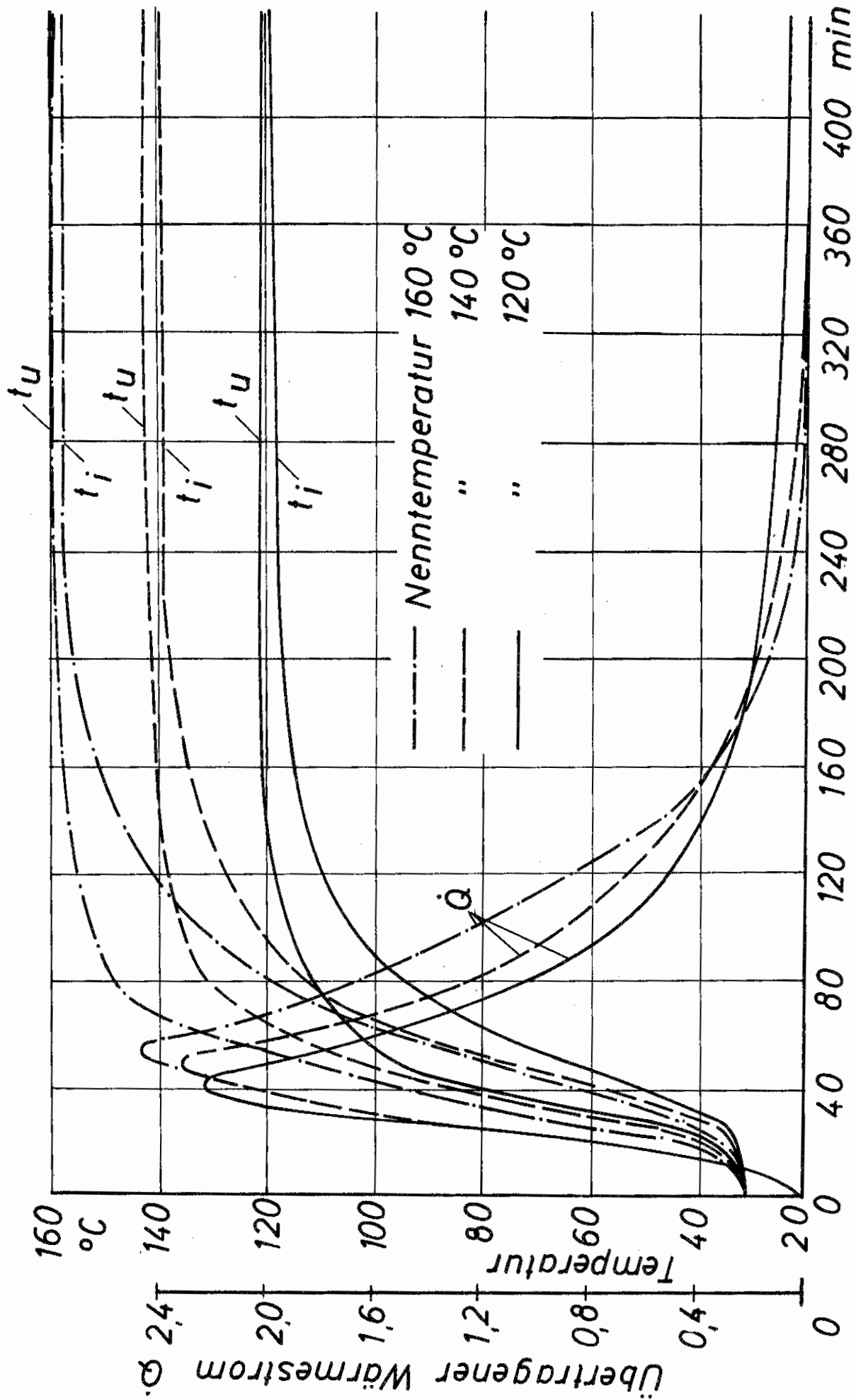


Bild 7 Temperaturverlauf und Wärmeströme bei verschiedenen Lagerungstemperaturen

$\dot{Q} = 0$ nach 1140 min bei 120 °C Lagerungstemperatur,
 nach 410 min bei 140 °C Lagerungstemperatur und
 nach 263 min bei 160 °C Lagerungstemperatur.

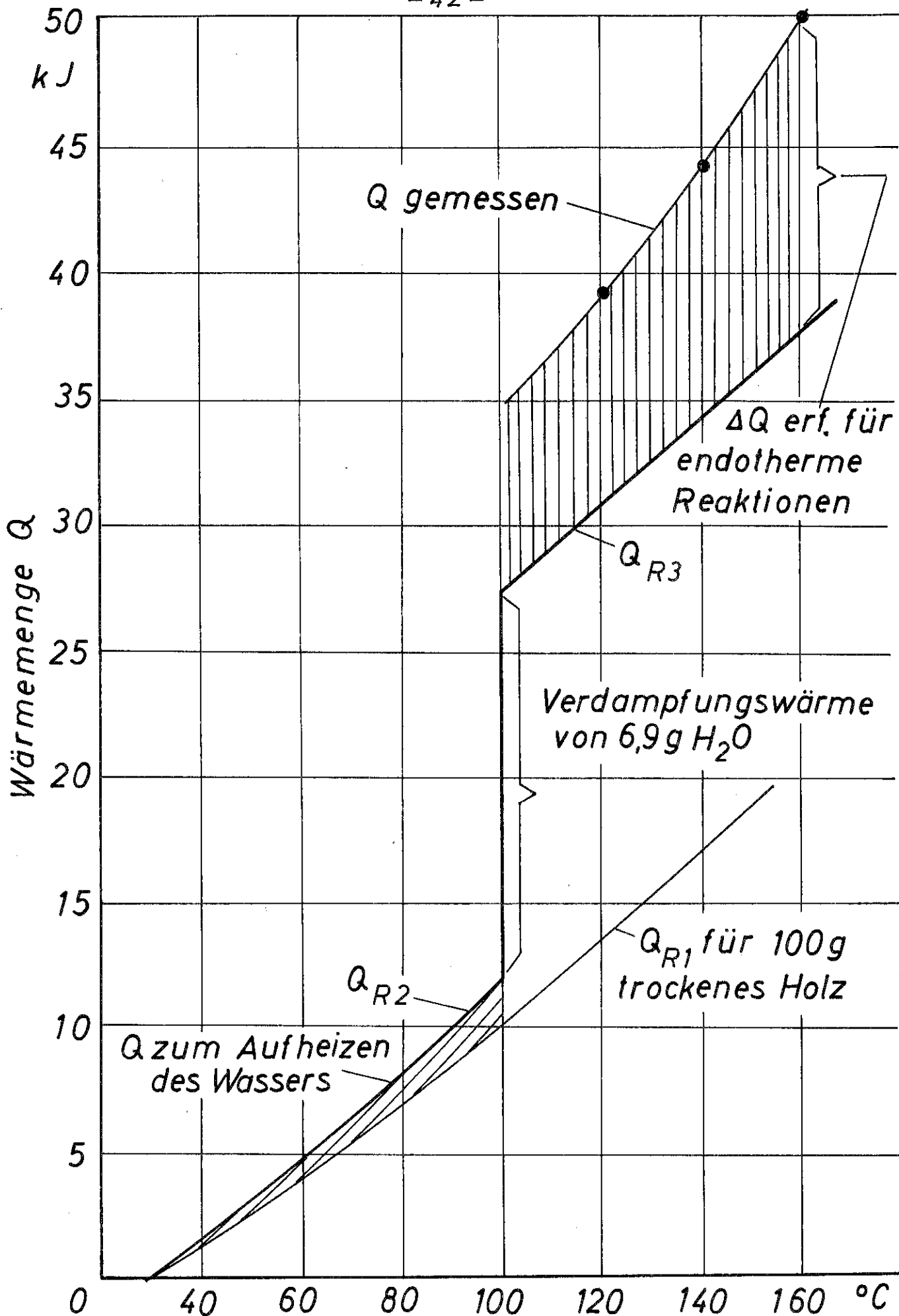


Bild 8 Vergleich der Wärmemengen zum Aufheizen der Sägespäne

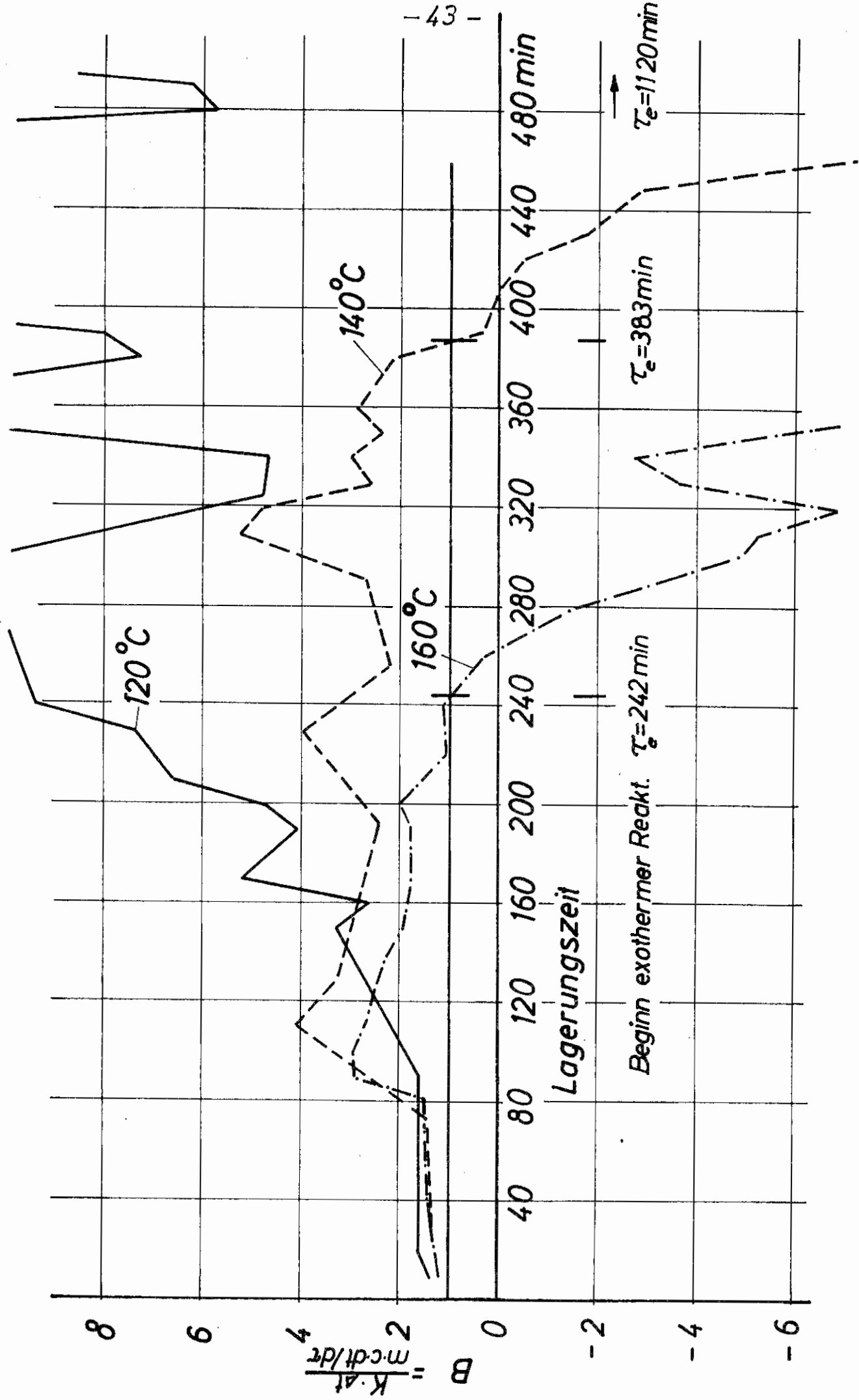


Bild 9 Verlauf der Kennzahl B über der Lagerungszeit

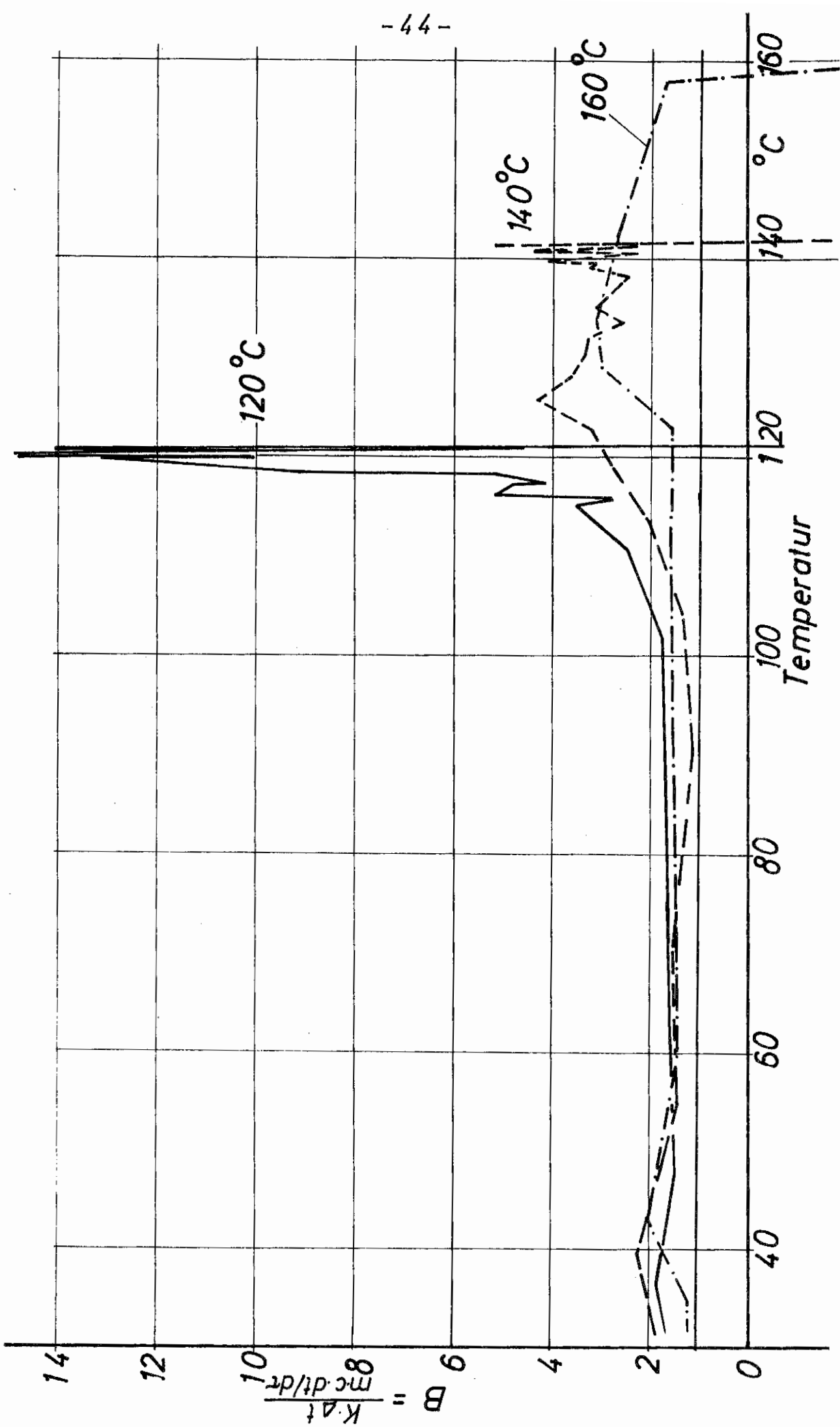


Bild 10 Verlauf der Kennzahl B über der Temperatur der Sägespäne

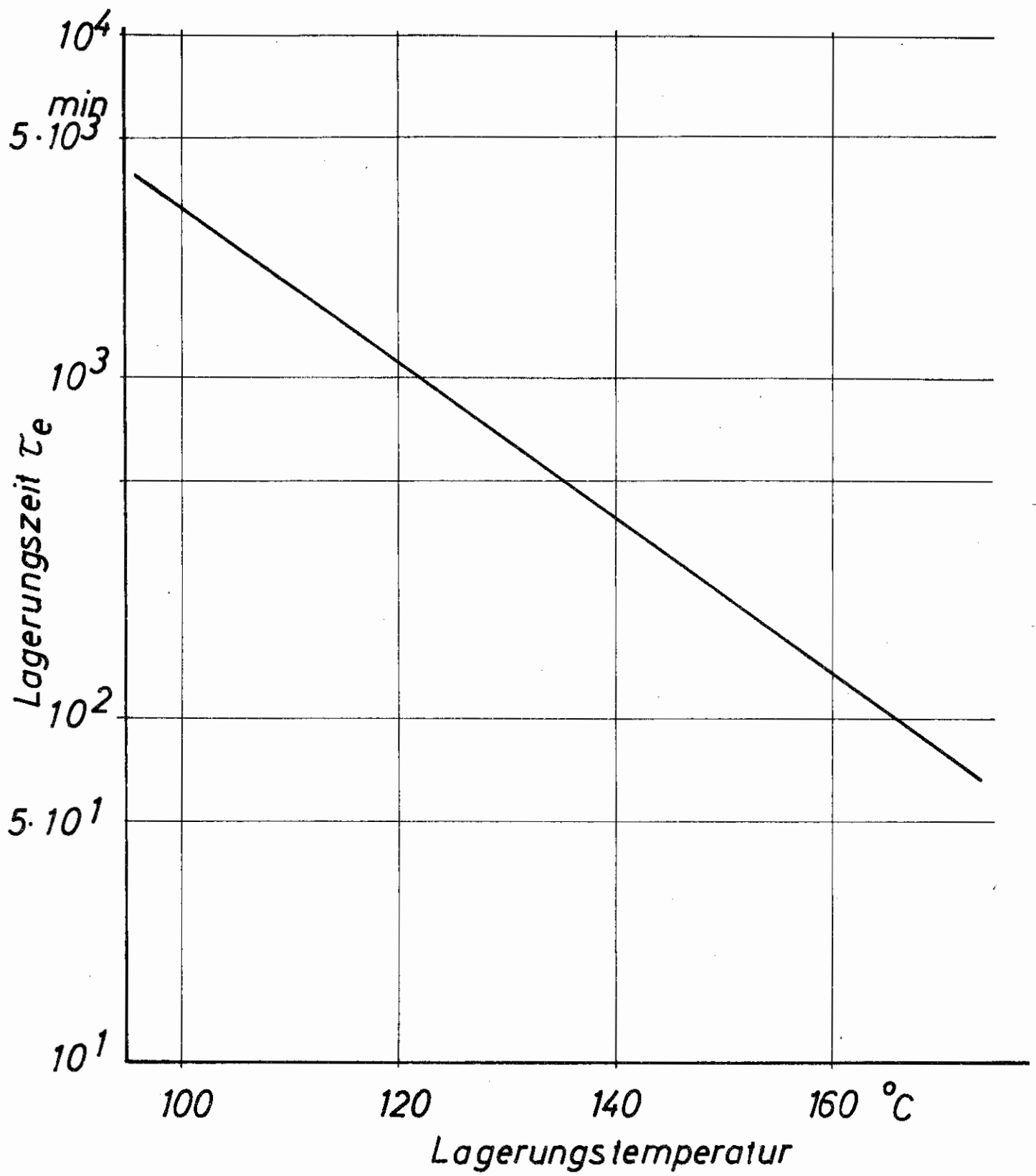


Bild 11 Zeit bis zum Beginn exothermer Reaktionen

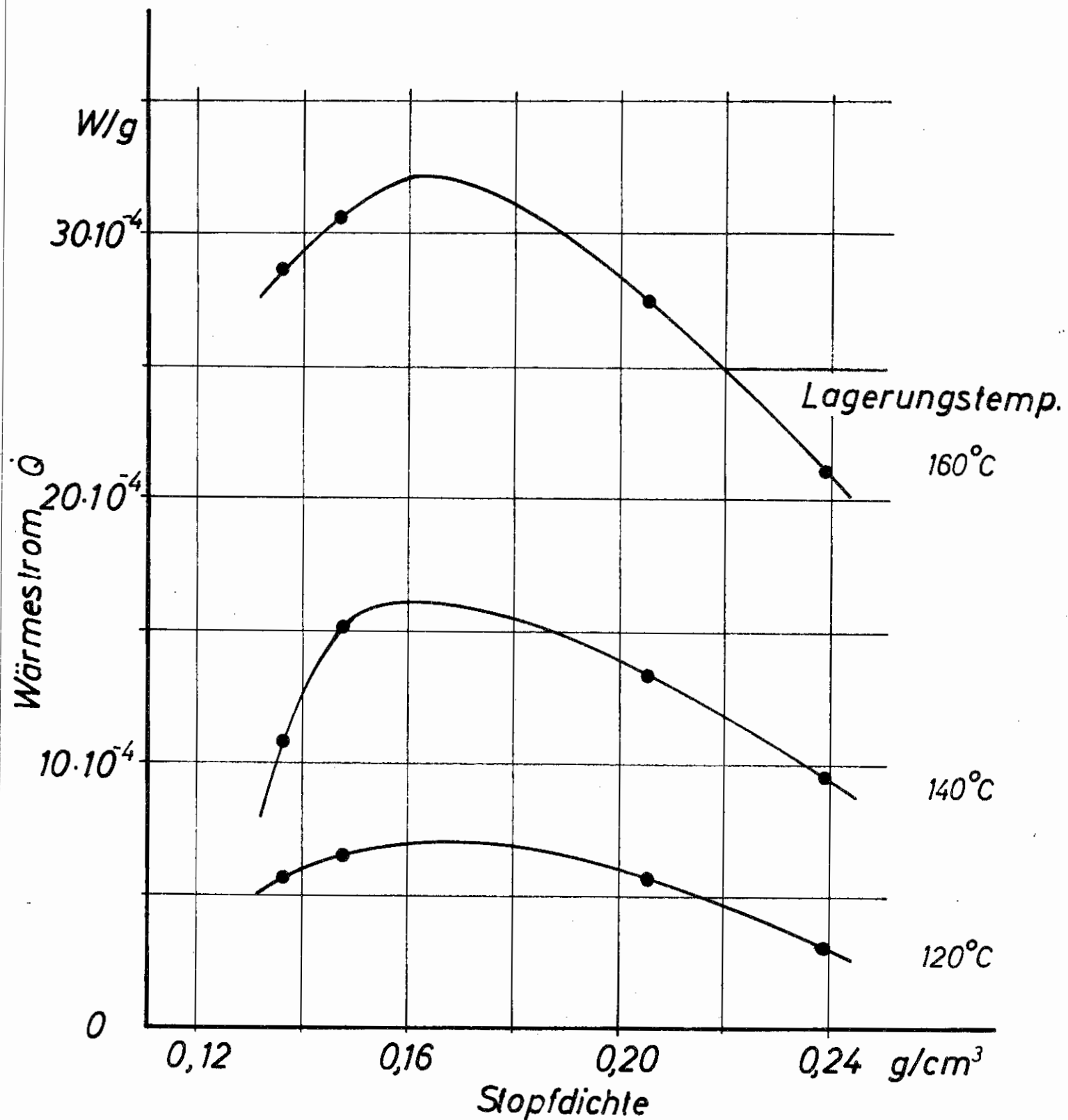


Bild 12 Wärmeproduktion der Probe in Abhängigkeit von der Stopfdichte

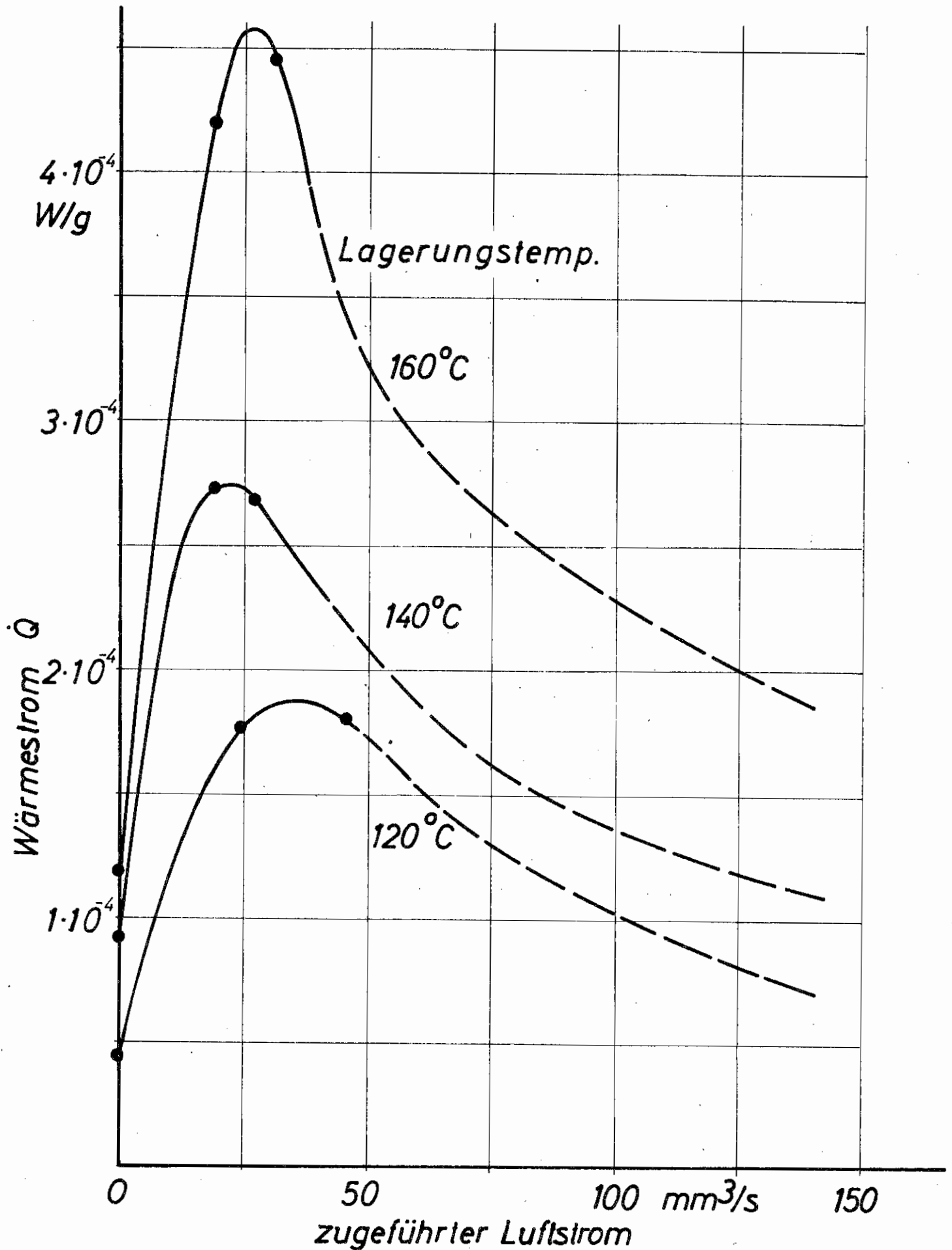


Bild 13 Wärmeproduktion der Sägespäne in Abhängigkeit von der Luftzufuhr, Stopfdichte $0,217g/cm^3$

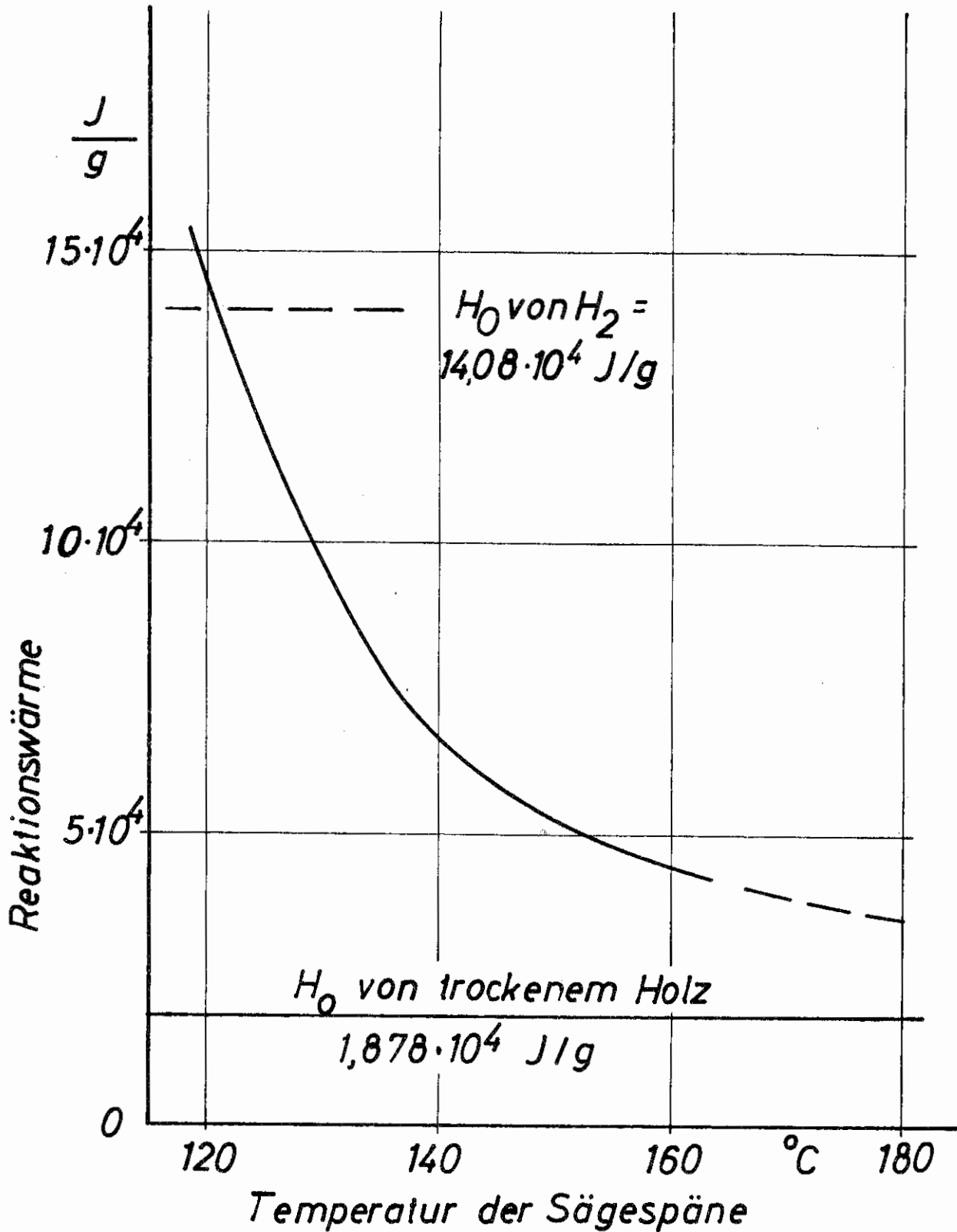


Bild 14 Reaktionswärme bezogen auf trockene Sägespäne, Stopfdichte $0,18g/cm^3$

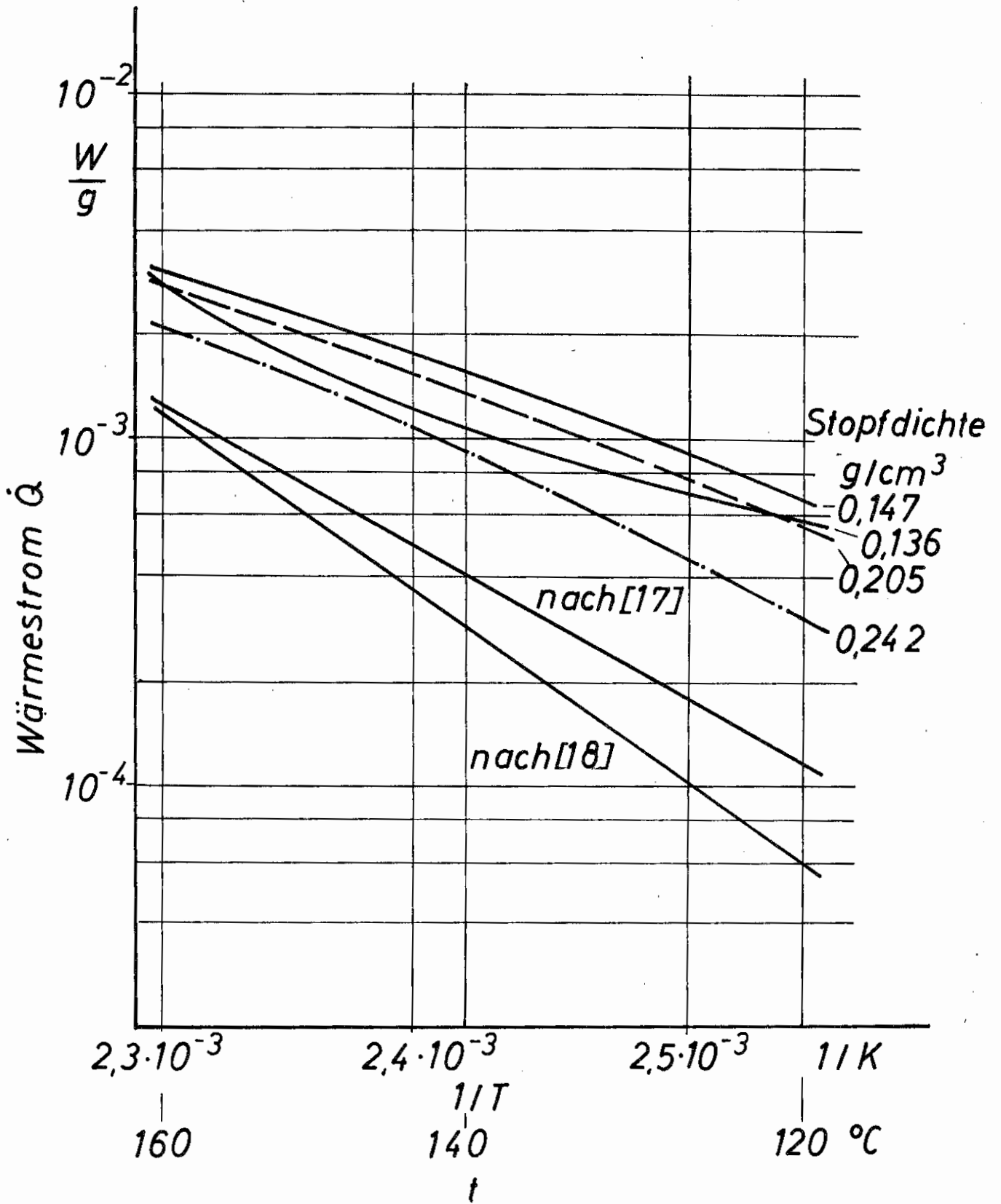


Bild 15 Wärmestrom der Sägespäne als Funktion von $1/T$ bzw. t .

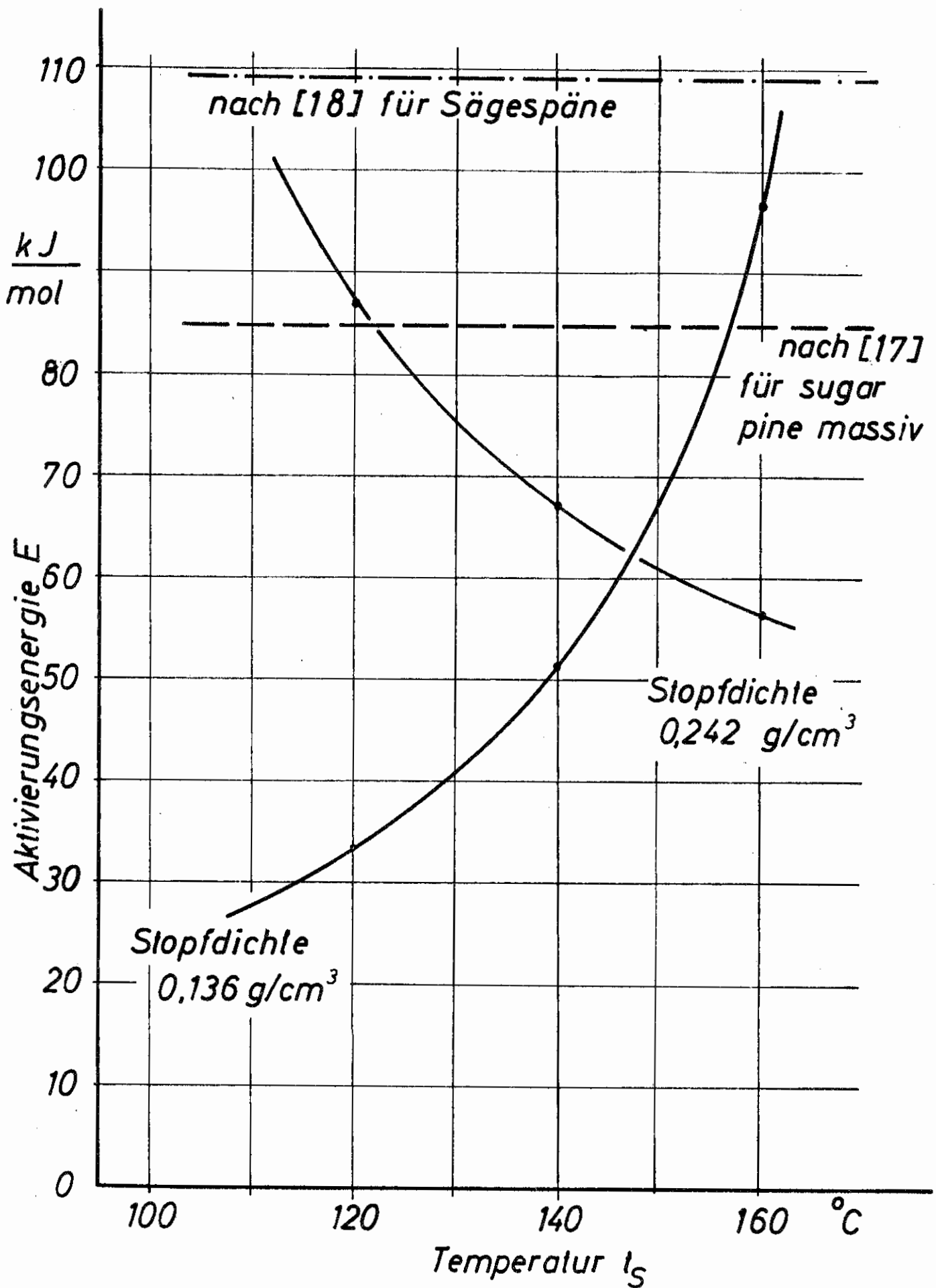


Bild 16 Aktivierungsenergie der Sägespäne in Abhängigkeit von der Temperatur

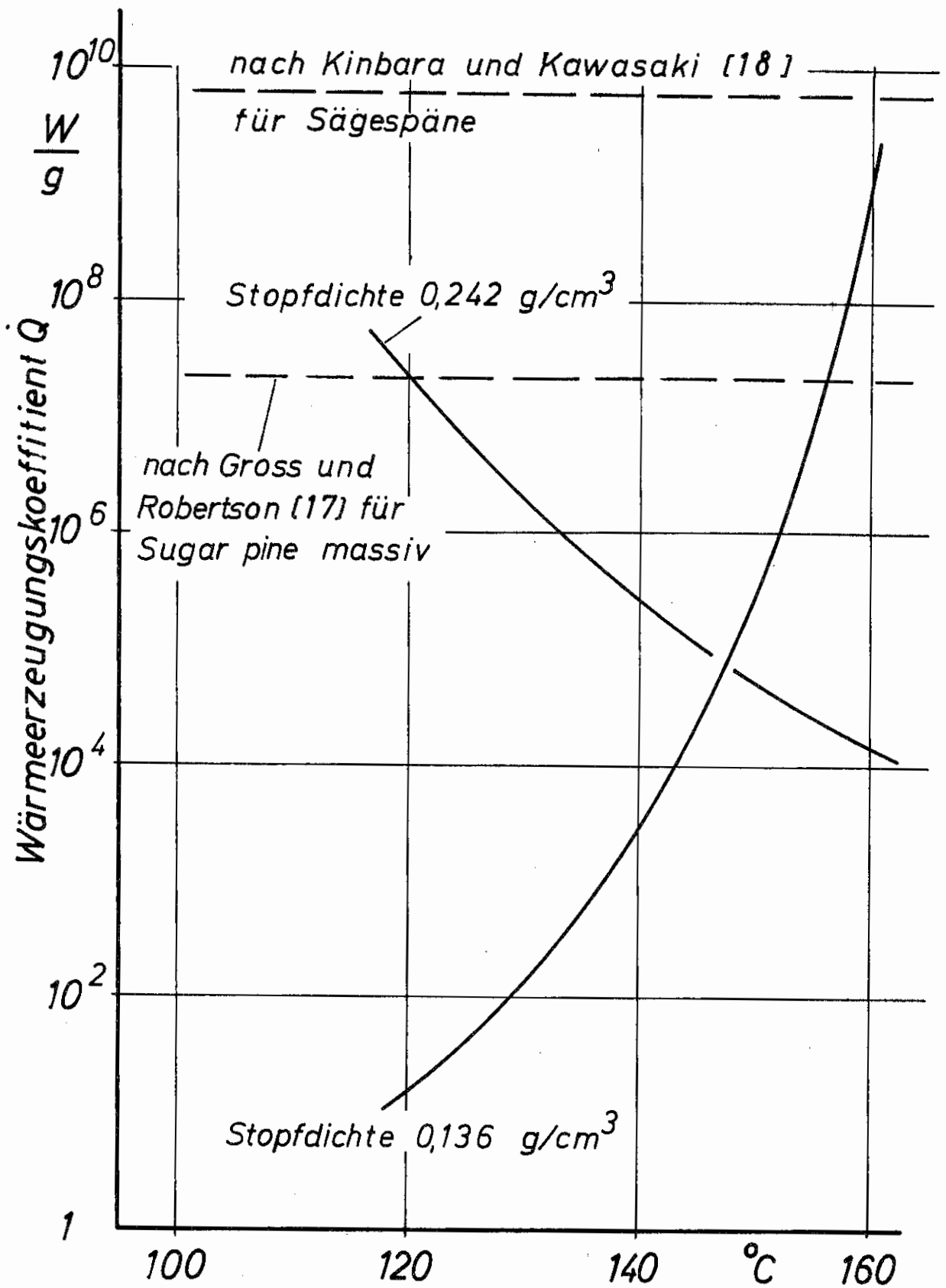


Bild 17 Wärmeerzeugungskoeffizient der Sägespäne in Abhängigkeit von der Temperatur

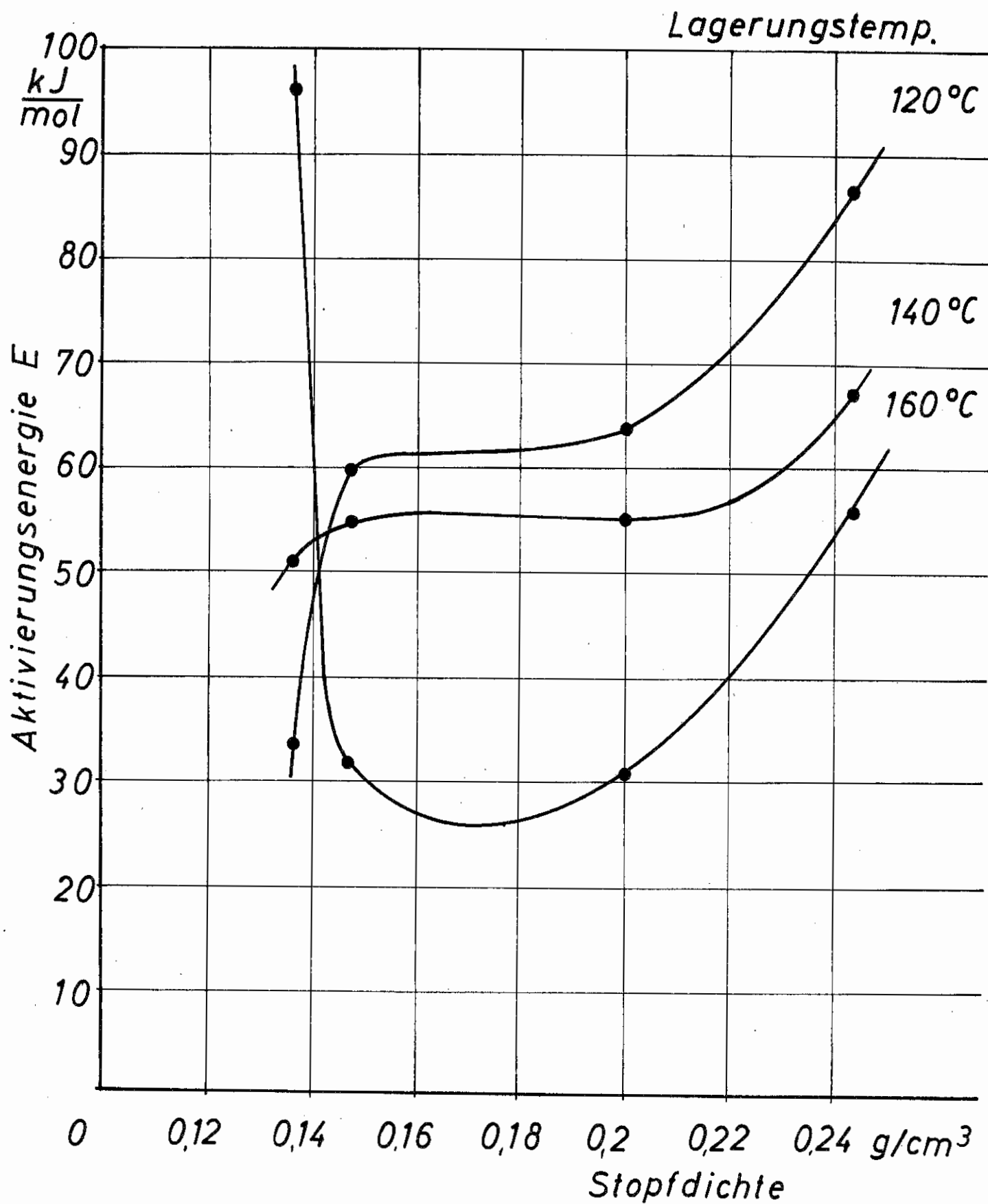


Bild 18 Aktivierungsenergie bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Stopfdichte

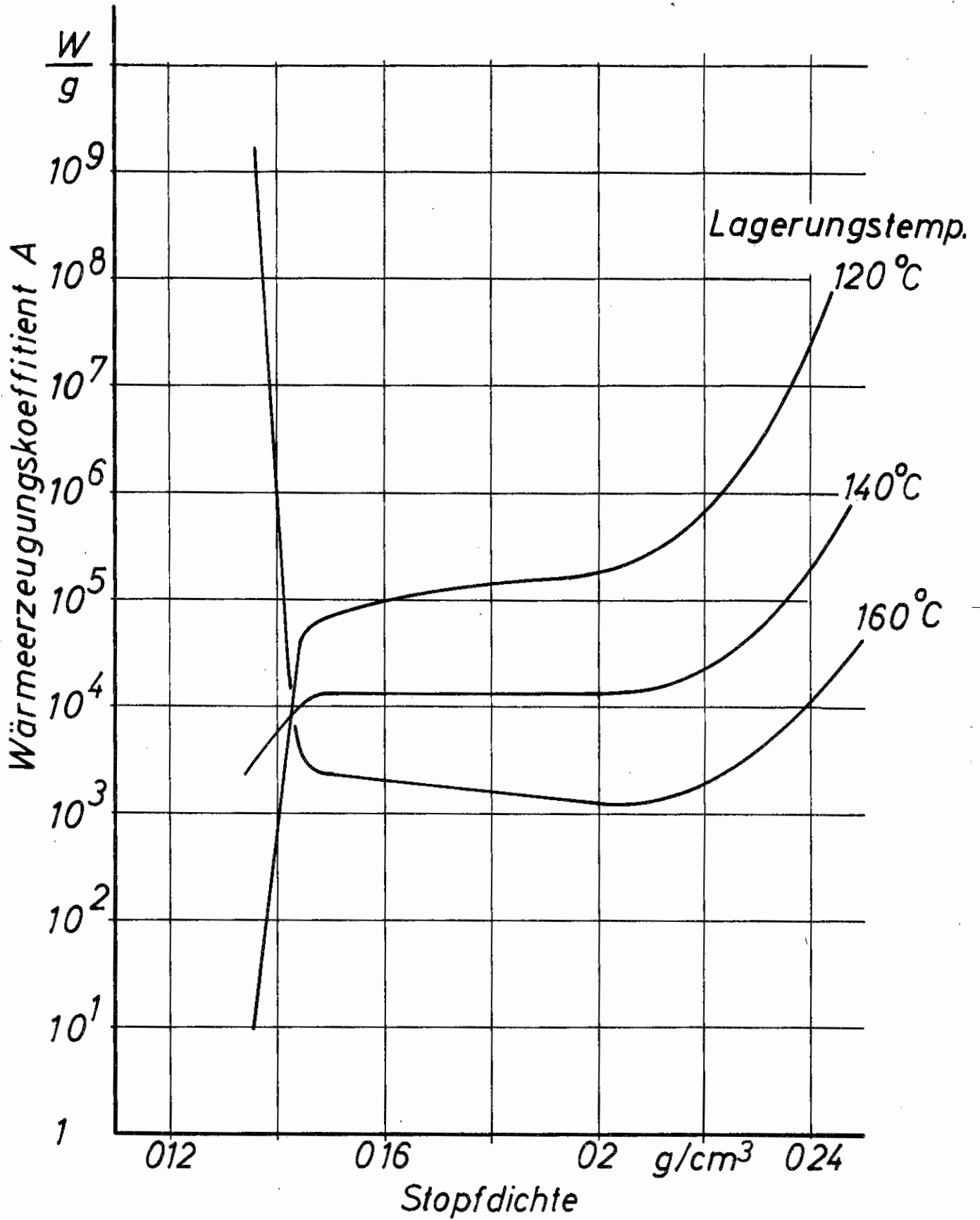


Bild 19 Wärmezeugungskoeffizient der Sägespäne im Abhängigkeit von der Stopfdichte