

AGF

BERICHTE

ARBEITSGEMEINSCHAFT FEUERSCHUTZ

Kritische Beurteilung der Verfahren zur Untersuchung
der Selbstentzündungsneigung, einschließlich der Unter-
suchung über die trockene Destillation von Holz

8

ARBEITSGEMEINSCHAFT DER LANDESDIENSTSTELLEN
FÜR FEUERSCHUTZ IN DEN BUNDESLÄNDERN (AGF)

ARBEITSGEMEINSCHAFT FEUERSCHUTZ

AGF

Forschungsbericht Nr.8

Kritische Beurteilung der Verfahren zur Untersuchung
der Selbstentzündungsneigung, einschließlich der Un-
tersuchung über die trockene Destillation von Holz

von

Dr.-Ing. G. Magnus und
Dipl.-Ing. H.G. Werthenbach

Forschungsstelle für Brandschutztechnik
an der Technischen Hochschule Karlsruhe

Karlsruhe
April 1966

FA.Nr.9 (3/63)

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. BEISPIELE FÜR BRANDFÄLLE DURCH SELBSTENTZÜNDUNG VON HOLZ	1
3. FORDERUNGEN AN EINE SICHERHEITSTECHNISCHE KENNZAHL ÜBER DIE SELBSTENTZÜNDUNGSNEIGUNG	2
4. ERKLÄRUNG DER BEGRIFFE ENTZÜNDUNG, SELBSTERHITZUNG, SELBSTERHITZUNGSTEMPERATUR, SELBSTENTZÜNDUNG, SELBSTENTZÜNDUNGSTEMPERATUR	3
4.1. Entzündung	4
4.2. Selbsterhitzung	4
4.3. Selbsterhitzungstemperatur	4
4.4. Selbstentzündung	4
4.5. Selbstentzündungstemperatur	4
5. VORGÄNGE IM HOLZ BEI DER ERWÄRMUNG	5
5.1. Reaktionen im Holz	5
5.1.1. Versuche über Reaktionen im Holz	8
5.2. Zersetzungsgeschwindigkeit von Holz	11
5.3. Beginn der Verbrennung	13
5.4. Ursachen der Selbsterhitzung von Holz	14
5.4.1. Selbsterhitzung durch Sorptionswärme	14
5.4.2. Selbsterhitzung durch Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche reaktionsfähiger Stoffe	14
5.4.3. Biologische Vorgänge	15
5.4.4. Katalytische Wirkung von Spuren	15
6. ZWECKMÄSSIGSTE KENNZAHL	15
7. VERFAHREN ZUR KLÄRUNG DES SELBSTENTZÜNDUNGSMECHANISMUS	16
7.1. Theoretische Verfahren	16
7.2. Experimentelle Verfahren	18
7.2.1. Einflußgrößen auf die Selbstentzündung	18

	Seite	
7.2.2.	Spezielle Meßverfahren	18
7.2.2.1.	Differential-Thermo-Analyse	19
7.2.2.2.	Statische thermogravimetrische Analyse	19
7.2.2.3.	Dynamische thermogravimetrische Analyse	19
7.2.2.4.	Wärmebestimmung mit der Verbrennungsanalyse	19
7.2.3.	Apparate zur Selbstentzündungsbestimmung	20
7.2.3.1.	Untersuchung mit dem Erhitzungsmikroskop	20
7.2.3.2.	Verfahren nach Steinbrecher	22
7.2.3.3.	Versuche mit dem Aluminium-Apparat	23
7.2.3.4.	Verfahren nach Moore und Wollers	24
7.2.3.5.	Verfahren nach Bunte und Windorfer	24
7.2.3.6.	Verfahren nach Bunte, Brückner und Bender	25
7.2.3.7.	Zündwertprüfer nach Jentzsch	26
7.2.3.8.	Warmlagerungsverfahren nach Heinrich und Kaesche-Krischer	27
7.3.	Kritischer Vergleich der Verfahren	28
8.	EIGENE VERSUCHE	29
8.1.	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	29
8.2.	Versuchsergebnisse	30
8.3.	Kritische Beurteilung der Versuche	30
9.	ZUSAMMENFASSUNG	31
10.	LITERATURVERZEICHNIS	33
11.	TABELLEN	39
12.	BILDER	43

1. EINLEITUNG

In vielen Brandfällen, bei denen die Brandursache nachträglich nicht mehr einwandfrei aufgeklärt werden kann, nimmt man sehr oft an, ohne es nachweisen zu können, daß es sich um eine Selbstentzündung gehandelt hat. Dies ließe sich ändern, wenn die Selbstentzündung unter den Umständen der Brandentstehung nachgewiesen werden könnte. Es wird später noch gezeigt werden, daß Brände durch Selbstentzündung bei derart niedrigen Temperaturen entstanden sind, bei denen man es anhand der bisher bekannten Werte nicht vermutet hätte. Viele zur Selbstentzündung neigende Stoffe müssen bei einer höheren Temperatur als die der Umgebung eingesetzt werden. Das dabei auftretende Risiko einer Selbstentzündung sollte sich vorher in einem Versuch ermitteln lassen.

2. BEISPIELE FÜR BRANDFÄLLE DURCH SELBSTENTZÜNDUNG VON HOLZ

Es werden hier einige Brandfälle aufgeführt, die durch Selbstentzündung von Holz bei sehr niedrigen Temperaturen entstanden sind. Eine Wiederholung in Laborversuchen war bisher in den meisten Fällen nicht möglich.

Virtala [1] berichtet von Fällen, in denen der Nachweis erbracht wurde, daß die Entzündung des Holzes bei Temperaturen von etwa 100°C auftrat, falls diese nur lange genug einwirkten.

So verursachte ein Wasserdampf von 170°C und 7 atü führendes Rohr, das mit einer 1,5-2 cm dicken Kieselgurschicht isoliert war, einen Brand in einer aus Holzspänen bestehenden Bodenfüllung.

Ein anderes Dampfrohr, das mit 2 mm Asbestpappe und anschließend mit Wellpappe verkleidet war, entzündete die das Rohr umgebende Sägemehl- und Holzspänefüllung. Die an dieser Stelle gemessene Dampftemperatur betrug 100°C .

Ebenso haben die Rohre einer Zentralheizungsanlage, die Wasser mit einer Temperatur von $80-100^{\circ}\text{C}$ führten, die Entzündung einer

Bodenfüllung hervorgerufen. Weiter entstand ein Brandherd in einem Kanal innerhalb einer Außenwand, durch den Heizungsrohre geführt waren. Die Wellpappeisolierung war verkohlt und glühte bei Luftzufuhr auf. Die Wassertemperatur in den Rohren betrug etwas über 60°C . Die Heizungsanlage war über zwei Heizperioden betrieben worden.

In einem anderen Falle entzündete sich der Holzbelag eines Rohrleitungskanals durch Wärmestrahlung einer Dampfleitung in 10 cm Abstand. Ein Maximalthermometer zeigte 120°C an.

Weitere Beispiele für die Selbstentzündung von Holz bei Umgebungstemperaturen von $70-150^{\circ}\text{C}$ werden in [2] angeführt.

3. FORDERUNGEN AN EINE SICHERHEITSTECHNISCHE KENNZAHLE ÜBER DIE SELBSTENTZÜNDUNGSNEIGUNG

Vergleicht man die in der Literatur beschriebenen Brandfälle mit dem Ziel, sie unter gewissen Gesichtspunkten zu ordnen, so erkennt man erst recht die verwirrende Vielfalt der möglichen Einflußgrößen auf die Selbstentzündung von Holz.

Holz kann feucht oder getrocknet, massiv als Brett oder Balken, feinzerteilt als Sägemehl oder Hobelspäne vorliegen. Die in jedem Falle abweichende Anwendungsart kann einen mehr oder weniger großen Wärmestau hervorrufen und die Luftzufuhr beeinflussen. Beides wirkt auf die Selbstentzündungsneigung. Weiter spielt die Dauer und Höhe der Erwärmung eine Rolle.

Alle diese Gesichtspunkte ließen sich, wenn auch mit entsprechendem Aufwand, bei der Gestaltung einer für den jeweiligen Fall geltenden Kennziffer berücksichtigen. Die wirkliche Schwierigkeit besteht jedoch darin, daß diese Einflußgrößen in der Praxis meist nicht bekannt sind. Sicher festzustellen ist nur, ob das Holz im massiven oder zerkleinerten Zustand vorliegt. Allerdings können auch hier Bedenken laut werden, da der Brand an einer kleinen, zufällig durch mechanische Einwirkung entstandenen zerfas-

ten Stelle eines sonst massiven Holzkörpers entstanden sein kann. Über Holzfeuchte, Luftfeuchtigkeit, Wärmeisolierung sowie mögliche Umgebungstemperatur wird man im allgemeinen Falle nichts aussagen können.

Zweifellos läßt sich aber eine Anordnung finden, die die größtmögliche Selbstentzündungsneigung des Holzes charakterisiert. Kann diese Anordnung durch eine Kennzahl ausgedrückt werden, so ist sie die niedrigste für die gewählte Holzart. Wird die Kennzahl unterschritten, findet in keinem Fall eine Selbstentzündung statt. Beim Überschreiten ist die Differenz ein Maß für das eingegangene Risiko.

Analog sagt Strese [3] über die Festlegung eines Verfahrens zur Ermittlung der Zündtemperatur verschiedener Stoffe :

" Bei der Festlegung eines Verfahrens zur Bestimmung der Zündtemperatur muß daher die Frage gestellt werden, ob das zu verwendende Material sowie die Größe und die Form der auf das Reaktionsgemisch einwirkenden heißen Oberfläche so gewählt worden sind, daß der für den betreffenden Stoff niedrigste und somit sicherste Zündtemperaturwert erhalten wird, der alle in der Praxis vorkommenden Zündmöglichkeiten berücksichtigt."

4. ERKLÄRUNG DER BEGRIFFE ENTZÜNDUNG, SELBSTERHITZUNG, SELBSTERHITZUNGSTEMPERATUR, SELBSTENTZÜNDUNG, SELBSTENTZÜNDUNGSTEMPERATUR

Der Aufbau des Holzes aus organischen Grundstoffen läßt es gegen eine Temperaturerhöhung relativ empfindlich werden. So finden bei entsprechender Erwärmung exotherme Reaktionen im Holze statt. Erhöht sich durch Wärmestau die Holztemperatur, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit weiter gesteigert. Die Holztemperatur kann dabei eine Höhe erreichen, bei der die Verbrennung des Holzes beginnt.

Da die diesen Vorgang beschreibenden Begriffe in der Literatur nicht immer einwandfrei getrennt sind, sollen hier die im inzwischen zurückgezogenen Entwurf zu DIN 14011 [4] angegebenen Definitionen angeführt werden.

4.1. Entzündung

"Beginn der Verbrennung"

Über die Art der Entzündung ist nichts ausgesagt.

4.2. Selbsterhitzung

"Erhitzung eines Stoffes ohne Wärmezufuhr von außen"

Da die Wärmezufuhr von außen immer an ein Temperaturgefälle von der Umgebung zur Probe gebunden ist, wird sie zu dem Zeitpunkt beendet sein, an dem die Probe eine gleiche oder höhere Temperatur annimmt. Eine Selbsterhitzung ohne Wärmezufuhr von außen ist also im Temperaturbereich zwischen dem absoluten Nullpunkt und der Entzündungstemperatur möglich. Darüber liegt Fremdzündung vor.

4.3. Selbsterhitzungstemperatur

"Die Temperatur, die ein fester oder flüssiger Stoff besitzen muß, um- in einem Apparat vereinbarter Bauart - ohne Wärmezufuhr eine Selbsterhitzung zu bewirken".

Hier gilt das oben gesagte, wobei völlig offen gelassen ist, ob diese Selbsterhitzung zur Selbstentzündung führt oder nicht. Da mit steigender Probertemperatur allgemein die Wärmeabfuhr zunimmt, kann sich durchaus ein Wärme Gleichgewicht zwischen Probe und Umgebung einstellen.

4.4. Selbstentzündung

"Entzündung eines Stoffes ohne Wärmezufuhr von außen"

Die in Abschnitt 4.2 beschriebene Selbsterhitzung steigert die Temperatur der Probe so lange, bis die Verbrennung einsetzt.

4.5. Selbstentzündungstemperatur

"Die Temperatur, die ein fester oder flüssiger Stoff besitzen

muß, um - in einem Apparat vereinbarter Bauart - ohne Wärmezufuhr eine Selbsterhitzung, die zur Entzündung führt, zu bewirken".

Da der Begriff der Selbstentzündung, wie bereits erwähnt, in der Literatur auch noch auf andere Vorgänge angewandt wird, soll hier festgehalten werden, daß der Selbstentzündung in jedem Falle eine Selbsterhitzung vorausgehen muß.

5. VORGÄNGE IM HOLZ BEI DER ERWÄRMUNG

5.1. Reaktionen im Holz

Wird Holz in normaler Atmosphäre bei Luftmangel oder unter Luftabschluß erhitzt, so kommt es zum Ablauf chemischer Prozesse, die durch das Ineinandergreifen von primären und sekundären Reaktionen sehr unübersichtlich sind. Der Chemismus der trockenen Destillation von Holz (Pyrolyse) ist bis heute noch nicht völlig geklärt, ebensowenig wie die Vorgänge bei der Erwärmung von Holz in Luft. Die thermische Zersetzung von Holz ist mit der Abspaltung flüchtiger Substanzen verbunden. Der Gewichtsverlust kann daher als Maß für den Fortgang der Zersetzung angesehen werden. Der thermische Abbau des Holzes verläuft bei niedrigen Temperaturen sehr langsam. Hierbei spielt die Zeit eine große Rolle. Aus diesem Grund und weil die sich bei langsamer Zersetzung nur in Spuren bildenden Zersetzungsprodukte schlecht nachgewiesen werden können, sind diese Vorgänge kaum untersucht worden.

Kollmann [5] gibt an, daß der Wassergehalt des Holzes eine große Bedeutung hat, da die Verbrennungswärme um die Verdampfungswärme des Wassers gemindert wird. Dieser Gesichtspunkt kann aber nur auf eine spontane Erwärmung angewandt werden, wobei feuchtes Holz der Entzündung länger widerstehen wird. Im Gegensatz dazu stehen Langzeitversuche. Hier hat das im Holz enthaltene Wasser genügend Zeit zum Verdampfen, so daß man zu sehr niedrigen Selbstentzündungstemperaturen kommt. Fons [6] stellte in seinen Versu-

chen eine zunehmende Zündzeit mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt des Holzes fest. Die Zündzeit nahm schneller zu, als das infolge der höheren Holzfeuchtigkeit anwachsende spezifische Gewicht.

Kollmann [5] gibt unter Bezugnahme auf Arbeiten von McLean [7] und Stamm [8] an, daß Verkohlungserscheinungen an Holz schon bei einer Temperatur von 95°C beobachtet wurden und führt das auf einen eventuellen Wärmestau zurück. Weiter zitiert er aus einer Literaturübersicht von Browne [9], daß es bis zu einer Temperatur von 200°C zu keiner Entzündung des Holzes kommt. Andererseits wurde in älteren amerikanischen Untersuchungen [5] die Abhängigkeit der Zeit von der Temperatur bis zur Entzündung von Holz ermittelt, und es ergab sich die in Bild 1 dargestellte Kurve. Man kann - mit allen Vorbehalten - diese Kurve auf die Zeit unendlich extrapolieren, wodurch man eine Selbstentzündungstemperatur von etwa 105°C erhält.

In [2] erwähnte Versuche der British Fire Research Station über das Erhitzen von Brettern durch Heizungsleitungen zeigten, daß Temperaturen unter 100°C nur eine geringe Brandgefahr darstellen. Wird diese Grenze aber überschritten, so steigt die Zersetzung des Cellulosematerials progressiv an, wobei die Reaktion ab einer Temperatur von 250°C stark exotherm wird und sich schnell brennbare Gase bilden.

In der freien Atmosphäre stellen sich exotherme Vorgänge in Holz bei niedrigeren Temperaturen ein als bei der Pyrolyse unter Luftabschluß. Im Schrifttum bestehen hinsichtlich der Angaben, ab welcher Grenztemperatur die Reaktionen der Pyrolyse und Oxydation deutlich sichtbar verlaufen, erhebliche Widersprüche.

Kollmann zitiert Kleek [10], der den exothermen Punkt in einem Temperaturbereich zwischen 236°C und 260°C legt, während die British Fire Research Board [11] dafür eine Temperatur von 150°C angibt. In der älteren Literatur wird meist eine höhere Temperatur für den Beginn exothermer Reaktionen angegeben, und zwar im Mittel

275°C. Oberhalb einer Temperatur von 275°C setzt die Verkohl-
lung lebhaft ein [12]. Die wichtigsten Holzbestandteile wie
Cellulose, Hemicellulose und Lignin werden in unterschiedlichen
Temperaturintervallen durch die Pyrolyse zu verschiedenen Pro-
dukten abgebaut. Es wird angenommen, daß zuerst die kurzkettigen
Hemicellulosen, an erster Stelle die Pentosane, bei Temperaturen
zwischen 200°C und 260°C zersetzt werden. Cellulose wird bei
Temperaturen von 240°C bis 350°C abgebaut und Lignin bei solchen
von 280°C bis 500°C. Aufgrund dieser Zersetzungsintervalle neh-
men verschiedene Autoren drei markante exotherme Zustandspunkte
bei der Erhitzung von Holz an. Eine schematische Darstellung
der bei der Pyrolyse entstehenden flüchtigen Bestandteile ist in
Bild 2 wiedergegeben [5].

Vom reaktionskinetischen Standpunkt aus bildet der exotherme
Punkt die Grenze zwischen der langsamen und der schnellen Pyro-
lyse. Man ersieht aus Bild 2, daß sich bei der langsamen Pyro-
lyse vorwiegend Holzkohle bildet, dagegen bei gleichzeitiger
Wärmeabgabe wenig brennbare Gase und Dämpfe. Die schnelle Pyro-
lyse bildet keine Holzkohle, aber unter Wärmeverbrauch brenn-
bare hydrierte Gase und Dämpfe. Es läßt sich aus diesen Angaben
keine eindeutige Wärmebilanz aufstellen, aus der man für einen
gegebenen Zeitpunkt der Pyrolyse den exothermen Punkt berechnen
könnte, da die Vorgänge ineinandergreifen und neben der Cellulo-
se weitere Holzbestandteile thermisch zersetzt werden. Auch
schwankt die Bildungswärme der freiwerdenden Radikale in weiten
Grenzen.

Erwähnenswert ist noch, daß sich bei der Untersuchung von Hölzern,
die mit feuerhemmenden Chemikalien behandelt wurden, eine Ernied-
rigung der Temperatur ergab, bei der die Pyrolyse einsetzte [13].
Dies wird mit der vollständigen Zersetzung des Holzes in Holzkoh-
le und Wasser ohne Bildung dazwischenliegender Zersetzungspro-
dukte begründet. Es wird noch angeführt, daß die Zersetzung der
Alpha-Cellulose für die Flammenreaktion verantwortlich ist,
während Lignin hauptsächlich zu den Glühreaktionen bei höherer
Temperatur beisteuert.

5.1.1. Versuche über Reaktionen im Holz

Roberts und Clough [14] zeigten durch Versuche, daß es sich bei der thermischen Zersetzung von Holz nicht nur um eine Gesamtreaktion 1. Grades, die mit einer bestimmten Reaktionswärme verbunden ist, handelt. Sie experimentierten mit Holzzyklindern unter kontrollierten Wärmebedingungen in einer Stickstoffatmosphäre. Die Proben wurden fortlaufend gewogen und die Temperaturen an mehreren Punkten gemessen.

Der Probekörper war ein Zylinder mit einem Durchmesser von etwa 2 cm einer Länge von etwa 15 cm und einer Masse von 25 g aus ofentrockneter Büche, in den parallel zur Zylinderachse 5 feine Löcher gebohrt waren, in denen Thermoelemente angebracht wurden. Die Probe wurde auf einen Stützstab montiert, der einen Teil des Wägesystems bildete. An ihr konnten Massenverluste von 0,2 g registriert werden. Die Probe wurde in einem zylindrischen Muffelofen erwärmt, der eine 40 cm lange Zone gleicher Temperatur aufwies. Bis zur gewünschten Ofentemperatur betrug die Aufheizgeschwindigkeit $20^{\circ}/\text{min}$.

Das Probengewicht wurde alle 15 Sekunden festgehalten und die Anzeige der Thermoelemente alle 30 Sekunden abgelesen bis 5 Minuten nach dem Zeitpunkt, an dem die Probe konstantes Gewicht erreichte. Nach dem Ausschalten des Ofens kühlte die Probe in einer Stickstoffatmosphäre ab. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Aus den Schwankungen des prozentualen Massenverlustes und der maximalen Massenabnahmegeschwindigkeit ersieht man, wie stark die Zersetzung von Holz auf Änderungen der Heizbedingungen anspricht. Der Einfluß der exothermen Reaktion auf die Temperaturverteilung innerhalb der Probe wurde ebenfalls ermittelt. Es zeigte sich, daß die Innentemperatur im Laufe der Selbsterhitzung über die Temperatur der Oberfläche ansteigt.

Die Versuchsergebnisse wurden zur Überprüfung verschiedener Berechnungsansätze über die Gesamtkinetik der Reaktion und der Reaktions-

wärme herangezogen.

Dabei wiesen die ersten vier Versuche eine gute Übereinstimmung mit der Theorie und untereinander auf, während sich für den fünften Versuch andere Werte ergaben. Die Abweichungen des letzten Versuches wurden wie folgt erklärt: Die zuerst stattfindende Zersetzungsreaktion benötigt eine Aktivierungsenergie von 25000 cal/mol. Durch die ansteigende Holztemperatur kommt dieser Vorgang schnell zum Abschluß, und eine zweite Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von 15000 cal/mol setzt ein.

Differenzen in der Gesamtreaktionswärme können entstehen, wenn die erste Reaktion dazu nur einen geringen Beitrag liefert und der Hauptanteil der freiwerdenden Wärme aus der an zweiter Stelle ablaufenden Zersetzung flüchtiger Substanzen kommt. Die gesamt freiwerdende Energie ist dann von der Verweilzeit der freigesetzten flüchtigen Stoffe in der Probe abhängig. Milde Erhitzungsbedingungen dehnen die Zeit für die zweite Reaktion aus, was zu höheren Reaktionswärmen als beim fünften Versuch führt.

Von Kollmann [5] wurden ebenfalls die exothermen Vorgänge im Holz untersucht. In Vorversuchen wurden Holzklötze von 25mm Kantenlänge mit etwa 12% Feuchtigkeit im Jentschgerät (siehe Abschnitt 7.2.3.7) in einer Luft-Gas-Atmosphäre mit jeweils 20, 60 und 100% Kohlendioxid bzw. 20, 60 und 100% Sauerstoff erwärmt. Dabei wurde, wie Bild 3 zeigt, ein störender Haltepunkt der Holztemperatur bei etwa 100°C festgestellt, der auf die Holzfeuchte zurückgeführt wurde. Bei der Auswertung wurde die Stelle der ersten merkbaren exothermen Wärmetönung im Holz "mikroexothermer Punkt" und der Schnittpunkt der Holztemperatur mit der Umgebungstemperatur, "makroexothermer Punkt" genannt.

Es wurde geäußert, daß dabei das Verhältnis der Oberfläche und des Volumens des erhitzten Holzes zur Masse des Wärmespenders und zum Volumen der zum Wärmeaustausch zur Verfügung stehenden Gasmenge um das Holz wichtige äußere Einflußgrößen sind. Für die Hauptversuche wurde daher ein spezieller Ofen angefertigt

und auch die Größe der Holzprobe neu festgelegt. Die Versuchsanordnung ist auf Bild 4 dargestellt. Für die Untersuchungen wurde der Ofen mit der darin enthaltenen Probe mit konstanter Heizleistung aufgeheizt und die Temperaturen in der Gasatmosphäre und im Holz fortlaufend gemessen. Dabei stellte sich, entsprechend der Heizleistung, nach dem Erreichen des Wärmegleichgewichtes eine konstante Gastemperatur ein. Wurde diese von der Holztemperatur erreicht, so war der makroexotherme Punkt gefunden, anderenfalls wurde die Heizleistung jeweils um 5 Watt erhöht, bis sich ein Schnittpunkt der Temperaturen ergab. Tabelle 2 zeigt die so gefundenen Werte.

Durch grafisches Differenzieren der Temperaturkurven ließ sich leicht jede zeitliche Temperaturänderung im Gas oder in der Probe auffinden. Bild 5 zeigt ein typisches derartiges Diagramm.

Eine weitere Analyse der exothermen Vorgänge im Holz stammt von Heinrich und Kaesche-Krischer [15]. Sie untersuchten anhand von Gewichtsverlust-Temperatur-Kurven (vgl. auch Abschnitt 7.2.2.3) die thermische Zersetzung des Holzes und erfaßten die dabei auftretenden thermischen Effekte in getrennten Versuchen mit der Differentialthermoanalyse.

Die Versuchsanordnung für die Bestimmung der Gewichtsverlust-Temperatur-Kurven zeigt Bild 6. Es wurden völlig getrocknete feine Holzspäne in einer solchen Menge eingewogen, daß der Massenverlust während der Erwärmung 20 mg nicht überschritt, da die Waage nur für diesen Meßbereich ausgelegt war. Die Versuche wurden im Vakuum mit einer vorgegebenen Aufheizgeschwindigkeit durchgeführt. Aus Bild 7 erkennt man deutlich die Zusammenhänge zwischen Gewichtsverlust und Proben temperatur und die durch Differenzieren gewonnenen exothermen Einzelreaktionen. In Bild 8 wird die Abhängigkeit des Gewichtsverlustes von der Aufheizgeschwindigkeit gezeigt.

Um die Temperatureffekte bei der Zersetzung deutlicher zu machen, wurden anschließend relativ große kompakte Holzzyylinder einer

Differentialthermoanalyse unterzogen. Bild 9 zeigt die Meßanordnung. Die vorgetrocknete Holzprobe wurde in einer bestimmten Gasatmosphäre erwärmt und der Temperaturunterschied zwischen Holzinnerem und Umgebungstemperatur aufgetragen. Wie man aus Bild 10 erkennt, ist diese Anordnung zur qualitativen Anzeige exothermer bzw. endothermer Wärmetönungen gut geeignet. Laufen im Holz noch keine Wärmevorgänge ab, so stellt sich die Temperatur des Holzinneren, bedingt durch die Wärmezufuhr von außen, auf eine etwa 4°C niedrigere Temperatur als im Umgebungsgas ein. Jede exotherme Reaktion führt zu einer deutlichen Temperaturspitze. Wichtigstes Ergebnis der Versuche war, immer auf eine Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bezogen, daß Proben aus Buchen-, Fichten- und Kiefernholz in einer Inertgasatmosphäre unterhalb einer Temperatur von 260°C keine exothermen Reaktionen zeigten. In Gegenwart von Luft wurde dagegen schon in der Nähe einer Temperatur von 200°C eine exotherme Reaktion beobachtet. Als Folgerung aus diesen Erkenntnissen entwickelten die Autoren das in Abschnitt 7.2.3.8 beschriebene Warmlagerungsverfahren.

5.2. Zersetzungsgeschwindigkeit von Holz

Akita [16] versuchte, die Einflüsse auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Holz in eine Gleichung zu fassen. Dazu wurde die isotherme Zersetzungsgeschwindigkeit von Holz im Temperaturbereich zwischen 150°C und 400°C untersucht. Unterhalb 200°C war die Zersetzung langsam, oberhalb 270°C schnell. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Probe bei hoher Temperatur in normaler Atmosphäre wurde durch die Gewichtsabnahme der Probe bestimmt. Entsprechende Verfahren sind in Abschnitt 7.2.2 beschrieben. Es zeigte sich, daß dichtere Hölzer größere Zersetzungsgeschwindigkeiten hatten, wobei die Zersetzungsgeschwindigkeit für das verwendete jap. Zypressenholz unabhängig von Probendicke, Holzfeuchtigkeit, Harzgehalt und Faserverlauf war. Die Zersetzung selbst war dagegen bei nassem Holz wesentlich stärker als bei trockenem Holz.

Die entstandenen Zersetzungsprodukte setzten sich aus etwa

35 % Teer und organische Dämpfe, 40 % Holzkohle und 25 % Wasser zusammen. In den organischen Dämpfen wurden Kohlenwasserstoffe, Ketone, Aldehyde und Alkohole, aber kein Kohlendioxid und kein Wasserstoff festgestellt. Das Gewicht des zurückbleibenden festen Rückstandes nahm mit zunehmender Temperatur bis etwa 400°C stark ab.

Da Holz eine Vielzahl von Komponenten enthält, sollte sich die isotherme Zersetzungsgeschwindigkeit nach folgender Gesetzmäßigkeit bestimmen lassen :

$$\frac{dN}{dt} = \sum_i K_i \cdot (N_{\infty i} - N_i) \quad (1)$$

Darin ist N die in der Zeit t entwickelte Gesamtmenge der flüchtigen Bestandteile. N_i und $N_{\infty i}$ sind die bei $t=t$ und $t=\infty$ von der Komponente i entwickelten Mengenanteile, und K_i ist die für die Komponente i konstante Zersetzungsgeschwindigkeit.

Die Ergebnisse für reine Cellulose und für Lignin konnten in beiden Fällen durch Gl. (1) dargestellt werden. Für Holz, das in der Hauptsache aus Cellulose, Lignin und Hemicellulose besteht, konnte Gl. (1) in drei entsprechende Terme aufgeteilt werden. Hemicellulose zersetzte sich, übereinstimmend mit den Angaben von Kollmann [5], am schnellsten. Cellulose zersetzte sich am langsamsten und der Zersetzungsvorgang änderte sich bei einer Temperatur von 340°C.

Die Aktivierungsenergiebeträge nach Arrhenius sind für

Hemicellulose	17 kcal/mol
Lignin	26 kcal/mol
Cellulose bei 270-340°C	36 kcal/mol
Cellulose bei 340-370°C	34 kcal/mol

Bei niedrigen bzw. hohen Temperaturen war der Mittelwert für Holz etwa 26 bzw. 23 kcal/mol.

Es wurde festgestellt, daß sich der Zersetzungsmechanismus nicht mit dem Druck ändert. Allerdings war bei gleicher Temperatur die Zersetzungsgeschwindigkeit bei einem Druck von 1 atm wesentlich größer als bei einem Druck von nur 2 Torr. Hierfür wurde folgende Erklärung gegeben: Die tatsächliche Oberflächentemperatur der Holzprobe ist bei größerem Druck höher als bei geringerem Druck, was auf eine schnellere Oxydation der ausgetriebenen Dämpfe und des Kohlenstoffes zurückzuführen ist.

Bei Temperaturen unter 200°C ist die erzeugte Wärme durch die langsame Zersetzung des Holzes sehr gering. Zur Bestimmung wurde daher eine indirekte Messung angewandt, der die Wärmeleitung zugrunde lag.

Es soll hier nur noch eine weitere Arbeit [17] erwähnt werden, bei der die thermische Zersetzung unter kontrollierten Bedingungen erfolgte. Zur Erklärung wurde dabei eine Zwei-Stufen-Zersetzung angenommen.

5.3. Beginn der Verbrennung

Hat sich die Zersetzung weit genug entwickelt, so kommt es zur Verbrennung des Holzes. Es wurde beobachtet, daß die Entzündung auf der freien Oberfläche in den gasförmigen Produkten der thermischen Zersetzung beginnt [18]. Die Flamme schlägt anschließend auf die feste Oberfläche zurück. Die Entzündung der Gase trat spontan ein, wenn die Oberflächentemperatur 500°C erreichte. In dieser Größenordnung liegen bekanntlich die Entzündungstemperaturen der ausgetriebenen Gase. Spontane Entzündung konnte auch durch eine zusätzliche Zündquelle verursacht werden, wenn die Oberflächentemperatur der Probe 280°C und darüber betrug. Das ist die Temperatur des früher gebräuchlichen Brennpunktes. Sie beträgt nach [19] 260°C bis 290°C . Waren die Gase auf der Oberfläche der Probe verbrannt, so hörte die Verbrennung auf. Sie begann erst wieder, wenn die Umgebungstemperatur der Probe erhöht wurde. Es bildeten sich dann entweder Gase aus einer tieferen Schicht der festen Probe, oder aber in der wenig reaktionsfreudigen Holzkohlenschicht der Probenoberfläche wurden

weitere Reaktionen ausgelöst.

Diese isolierende Wirkung der äußeren Holzkohlenschicht ist bei Bränden von großer Bedeutung, da dadurch das Holzinnere verhältnismäßig lange dem Angriff des Feuers widerstehen kann.

5.4. Ursachen der Selbsterhitzung von Holz

Die in einem Material auftretende Selbsterhitzung kann verschiedene Ursachen haben und die wesentlichsten sollen hier kurz angeführt werden.

5.4.1. Selbsterhitzung durch Sorptionswärme

Es wurde festgestellt, daß man zu den exothermen Reaktionen des Holzes auch die Wärmeentwicklung rechnen muß, die durch die Wasseraufnahme des Holzes auftritt. In [5, S.200] heißt es sinngemäß: "Wenn ein Stück trockenes Holz mit feuchter Luft in Berührung kommt, wird der Wasserdampf der Luft im Holz unter Wärmeentwicklung - der sogenannten Sorptionswärme - gebunden. Diese Wärmemenge ist von der Größenordnung der Verdampfungswärme des Wassers, d.h. 640 kcal/kg. Die Sorptionswärme nimmt mit abnehmender Holzfeuchtigkeit etwas zu, so daß vollkommen trockenes Holz eine Sorptionswärme hat, die rund 200 bis 250 kcal/kg größer ist als die Verdampfungswärme des Wassers."

5.4.2. Selbsterhitzung durch Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche reaktionsfähiger Stoffe

Die Adsorption von Sauerstoff ist besonders dann wirksam, wenn ein inertes Gas desorbiert wird und an Stelle dieses Schutzgases der aktive Sauerstoff von der Stoffoberfläche gebunden wird. Glüht man z.B. feinverteilte Kohle (aktive Kohle) unter Luftabschluß und setzt sie nach dem Erkalten der Luft wieder aus, so erwärmt sie sich durch die bei der Adsorption des Luftsaauerstoffes freiwerdende Energie so stark, daß ihre Entzündung eintritt. Durch lang anhaltendes Trocknen und gelindes Erhitzen können eine Reihe von organischen Stoffen in diesen "pyrophoren

Zustand"gebracht werden [20, S.49] .

In der Literatur findet man genügend Beispiele für Brände, die von Holzoberflächen ausgingen, die für lange Zeit nur wenig erhöhten Temperaturen ausgesetzt waren. Die hauptsächlichsten Wärmequellen waren dabei Hoch- oder Niederdruckdampfleitungen. In den meisten Fällen zeigte sich, aus direkten Messungen oder über den bekannten Dampfzustand, daß die Temperatur der Wärmequelle bei 100-120°C lag. Es wird sogar von einer Holzselbstentzündung berichtet, bei der eine Temperatur von nur 68°C über längere Zeit auf das Holz einwirkte [2] .

5.4.3. Biologische Vorgänge

Auch diese Vorgänge können eine Temperaturerhöhung bewirken. Bei der Selbstentzündung pflanzlicher Stoffe spielt die Tätigkeit von Pilzen und Bakterien eine wichtige Rolle. In [21] wird von einer auf beiden Seiten mit Blech beschlagenen Tür berichtet, die sich unter der Einwirkung von Holzschwamm selbst entzündete. Auch Virtala [1] führt einen Teil der von ihm beschriebenen Brandfälle auf bakteriologische Prozesse zurück. Erwähnenswert ist der Fall, bei dem sich die Hobelspänefüllung eines Luftkanals einer Holz Trocknungsanlage bei einer Temperatur von 60-65°C entzündete. Die Holzspäne hatten sich biologisch verändert und waren stellenweise verkohlt.

5.4.4. Katalytische Wirkung von Spuren

Obwohl dies für Holz nicht zutrifft, sei der Vollständigkeit halber erwähnt, daß bei der Selbstentzündung von Nitrolackrückständen Spurenverunreinigungen eine entscheidende Rolle spielen [20] .

6. ZWECKMÄSSIGSTE KENNZAHN

Für Mineralöl- und Teerprodukte sowie technische Gasmische sind eine Anzahl bewährter Sicherheitskennzahlen, wie Flammpunkt, Zündtemperatur, Explosionsgrenzen, Zündgruppe, Explosionsklassen

usw. bekannt. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, einen Teil dieser Begriffe auf brennbare feste Stoffe zu übertragen, wobei aber große Schwierigkeiten entstehen. Auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen zu werden, da keine der obigen Kennzahlen für die Selbstentzündung in Frage kommt. Dem hier geforderten Sicherheitsbegriff muß der Vorgang im Holz zugrunde gelegt werden, der zur Selbstentzündung führt. Das ist die Selbsterhitzung. Führt die Selbsterhitzung zur Selbstentzündung, so kann die Temperatur, bei der diese Selbsterhitzung begann, als Maß für die Selbstentzündung dienen. Die in Abschnitt 8 beschriebenen Versuche wurden deshalb auf die Ermittlung dieser Temperatur ausgerichtet.

7. VERFAHREN ZUR KLÄRUNG DES SELBSTENTZÜNDUNGSMECHANISMUS

In zahlreichen theoretischen und experimentellen Arbeiten wurde versucht, eine Antwort auf die Frage nach den Einflußgrößen auf die Selbstentzündung zu finden.

7.1. Theoretische Verfahren

In groben Zügen kann die Methode der theoretischen Bestimmung der Selbstentzündungsgrenzen von Holz wie folgt beschrieben werden:

In dem Holzkörper befinden sich, entsprechend der exothermen Selbsterhitzungsreaktion, nach bestimmten Gesetzen verteilte Wärmequellen von gegebenenfalls unterschiedlicher Intensität. Die Wärmequellen gehorchen den bekannten chemischen Reaktionsgleichungen. Hat die Umgebung eine niedrigere Temperatur als der Holzkörper, so fließt ein Teil der von den Wärmequellen gelieferten Wärme in die Umgebung ab und beeinflusst damit das Temperaturfeld in dem Holzkörper.

Die Temperatur in dem Holzkörper stellt sich nun nach dem wechselseitigen Zusammenhang zwischen Wärmeerzeugung und Wärmeabfluß ein. Grundsätzlich sind dabei drei Fälle denkbar.

1. Zwischen Wärmeabgabe und Wärmeerzeugung stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein.

2. Die Wärmeerzeugung übersteigt in jedem Falle die Wärmeabgabe. Die dabei in dem Holzkörper verbleibende Wärme steigert dessen Temperatur und damit die Geschwindigkeit der exothermen Reaktion. Die Holztemperatur wird durch diesen Vorgang bis zur Entzündung des Holzkörpers gesteigert, falls genügend Sauerstoff vorhanden ist.

3. Beim Übergang von Fall 1 zu Fall 2 wird sich der Grenzfall des letzten möglichen Wärmegleichgewichtes einstellen. Eine kurzzeitige Störung in Richtung einer geringeren Wärmeabgabe führt dabei zu Fall 2.

Die dem letzten Gleichgewichtspunkt entsprechende Holztemperatur ergibt so die Selbstentzündungstemperatur, die zugehörige Umgebungstemperatur die kritische Umgebungstemperatur.

Wenn in den theoretischen Ansätzen für die Wärmeabgabe eine bestimmte Gesetzmäßigkeit angenommen wird, z.B. Holzkörper in ruhender Luft und Wärmeabgabe durch Konvektion, so lassen sich die Gleichgewichts- bzw. Ungleichgewichtszustände und damit die kritischen Temperaturen errechnen.

Für einfache Körper (Zylinder, Kugel, Platte) sind solche Rechnungen bereits durchgeführt [22,23,24,25]. Allerdings müssen für die Wärmeerzeugung durchweg stark vereinfachende Voraussetzungen getroffen werden, da es zur Zeit noch nicht genügend bekannt ist, welche Holzbestandteile exotherm reagieren, wie der zeitliche Ablauf der Reaktion bei den verschiedenen Bestandteilen ist und wie sich die reaktionsfähigen Substanzen verbrauchen. Auch über den Einfluß der Randbedingungen (Abschnitt 7.2.1.) auf die Holzreaktion ist nur wenig bekannt.

Daher sind diese theoretischen Arbeiten z.Zt. noch nicht in der Lage, entsprechende Versuche zu ersetzen. Sie können aber wichtige Hinweise auf die zu erwartenden Versuchsergebnisse liefern.

Hier soll nur die Arbeit von Gross und Robertson angeführt werden [25], da die Rechnung unter der Voraussetzung kugelförmiger Gestalt die Abmessungen verschiedener Stoffe für kritische

Oberflächentemperaturen bis herab zu 20°C bei einer bestimmten Wärmeabgabe pro Oberflächeneinheit der Kugel angibt (siehe Bild 11)

7.2. Experimentelle Verfahren

7.2.1. Einflußgrößen auf die Selbstentzündung

Wie Versuche zeigten, wird die Selbstentzündung des Holzes von verschiedenen Einflußgrößen, die teils durch die Versuchsanordnung, teils durch die Probe selbst gegeben sind, bestimmt. Als bedeutsam ergab sich dabei:

die Aufheizgeschwindigkeit der Probe,
der Feuchtigkeitsgehalt der Probe,
die Wärmeisolierung der Probe,
der Sauerstoffgehalt der Versuchsatmosphäre,
die Dichte der Probe,
der Harzgehalt der Probe,
das Alter und der Zustand der Probe
(Blaustich, Pilzbefall, Fäulnis),
die Probengröße,
die Form der Probe,
die Dauer der Temperatureinwirkung
und katalytische Einwirkungen auf die Probe.

Ausgehend von sicherheitstechnischen Forderungen ist durch Variation obiger Einflußgrößen ein Versuchsverfahren auszuwählen, das die niedrigste Selbstentzündungstemperatur liefert. Dabei sind jedoch immer die tatsächlichen Gegebenheiten am Einsatzort des Holzbauteiles im Auge zu behalten, d.h. z.B. es ist, wenn auch die Selbstentzündungstemperatur mit steigendem Sauerstoffgehalt der Versuchsatmosphäre sinkt, bei der Abschätzung der Brandgefahr eines bestimmten Objektes im allgemeinen der Sauerstoffgehalt der Luft zugrunde zu legen, solange abweichende Verhältnisse nicht mit Sicherheit angenommen werden können.

7.2.2. Spezielle Meßverfahren

Je nach den Versuchsbedingungen bei der Selbsterhitzung und der

Auswertung der gemessenen Größen lassen sich gewisse Aufgliederungen vornehmen.

7.2.2.1. Differential-Thermo-Analyse

Die Heizprobe und ein inertes Bezugsmaterial werden gleichzeitig einer linear ansteigenden Ofentemperatur ausgesetzt. Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Proben wird über der Bezugspobentemperatur aufgetragen. Daraus erkennt man, bei welchen Temperaturen Reaktionen im Holz auftreten und ob diese exotherm oder endotherm sind. Ebenso läßt sich, die bei der Reaktion erzeugte oder verbrauchte Wärmemenge abschätzen. Nach dieser Methode bestimmte Arsenau [26] die für die einzelnen Reaktionen verantwortlichen Holzkomponenten.

7.2.2.2. Statische thermogravimetrische Analyse

Im Vakuum oder in inerter Gasatmosphäre wird eine Holzprobe auf einer konstanten Temperatur gehalten. Der Gewichtsverlust wird über der Zeit aufgetragen und die Aktivierungsenergie aus der Arrhenius-Gleichung bestimmt [13,27] .

7.2.2.3. Dynamische thermogravimetrische Analyse

Hier wird die stetig aufgeheizte Holzprobe fortlaufend gewogen, und die Gewichtsabnahme, oder entsprechende Größen, über der Probentemperatur aufgetragen. Man erkennt daraus die Anfangstemperatur für eine aktive Pyrolyse und den Temperaturbereich, in dem der größte Teil der Pyrolyse erfolgt, sowie den Ertrag an Holzkohle bzw. den Anteil der flüchtigen Bestandteile und ebenso den Punkt, an dem die Pyrolyse praktisch abgeschlossen ist. Durch mathematische Auswertung der Kurven kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet werden [13,27] .

7.2.2.4. Wärmebestimmung mit der Verbrennungsanalyse

Diese Methode schließt die Bestimmung der Verbrennungswärme der

flüchtigen Bestandteile ein, die bei der Pyrolyse des Holzes während verschiedener Stufen freiwerden. Es wird die Verbrennungswärme der Probe nach verschiedenen Erwärmungsstadien mit dem Sauerstoff-Bomben-Kalorimeter bestimmt. Die Verbrennungswärme der vorher ausgetriebenen flüchtigen Bestandteile ist dann die Differenz bis zur Gesamtverbrennungswärme der ursprünglichen Holzprobe [13].

7.2.3. Apparate zur Selbstentzündungsbestimmung

Die Forderung nach einem Apparat vereinbarter Bauart entsprechend Abschnitt 4.3 und 4.5 kann nach Ansicht der Forschungsstelle z.Zt. noch nicht befriedigend erfüllt werden. Obwohl es verschiedene Ansätze für den Entwurf einer solchen Apparatur gibt, haften den meisten, oft für andere Zwecke entwickelten Geräten Nachteile an. Die Beurteilung kann wie folgt zusammengefaßt werden. Es wird weder die wirklich niedrigste Selbstentzündungstemperatur gefunden, noch ist das Versuchsergebnis weitgehend geräteunabhängig.

Trotzdem sollen hier die bekanntesten Verfahren angegeben werden. Daneben auch solche für die entsprechende Prüfung von Kohle, da die Entwicklung der Apparate für die Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur von Holz fast immer von der Kohleuntersuchung her erfolgte.

7.2.3.1. Untersuchung mit dem Erhitzungsmikroskop

Mit diesem Gerät wurden von Gugel [28] Versuche zur optischen Bestimmung der Zündtemperatur fester Brennstoffe durchgeführt. Das Leitz'sche Erhitzungsmikroskop, das auf Bild 12 dargestellt ist, wurde zur Ermittlung des Ascheschmelzpunktes von Kohle entwickelt, aber auch schon für Arbeiten auf dem keramischen Gebiete und zu anderen Zwecken herangezogen.

Da eine ausführliche Beschreibung sich in [29] befindet, kann sie hier kurz gehalten werden.

Der elektrische Röhrenofen kann feinstufig bis auf eine Tempera-

tur von 1600°C aufgeheizt werden. Das gasdichte Rohr hat etwa eine Länge von 200 mm und einen Innendurchmesser von 20 mm. Die Lichtquelle kann in Richtung der Geräteachse verschoben und in der Helligkeit geregelt werden. Das Mikroskop projiziert ein Schattenbild des Probekörpers in etwa 18-facher Vergrößerung auf die Mattscheibe der Kamera, wobei der Bildausschnitt durch eine Spaltblende eingestellt werden kann. Die Probertemperatur wird durch ein Galvanometer über Thermoelemente bestimmt. Der Probekörper von der Form eines Zylinders mit einem Durchmesser und einer Höhe von je 3 mm wird auf einem Keramikplättchen so in den Ofen eingebracht, daß er in der Mitte des Bildfeldes erscheint. Der Ofen kann luftdicht abgeschlossen und mit beliebigen Gasen beschickt werden.

Während bei den bisherigen Methoden der Temperaturanstieg der Probe über die Ofentemperatur zur Auswertung benutzt wurde, muß hier wegen der geringen Probenmenge eine andere Lösung gesucht werden. Sie besteht darin, daß die Temperatur zum Zeitpunkt der Zündung, die am Aufflammen der Probe im unbeleuchteten oder am raschen Schrumpfen oder Aufplatzen der Probe im beleuchteten Gerät erkenntlich ist, bestimmt wird.

Die analysenfein zerkleinerte Probe wird angefeuchtet, in einer Form auf die Größe des Probekörpers gepreßt und anschließend im Sauerstoffstrom erhitzt, da Versuche in Luft das Einsetzen der Verbrennung nur schlecht erkennen lassen und daher eine schlechte Reproduzierbarkeit ergeben. Als Sauerstoffdurchfluß wird 5 l/h gewählt, wobei zwischen 2,5 l/h und 15 l/h kein Einfluß auf das Ergebnis feststellbar sein soll. Das Eintreten der Zündung ist deutlich am explosionsartigen Platzen der Probe, verbunden mit einem Knall, der bei Holz am lautesten ist, zu erkennen.

Außerdem zeigt Holz eine gewisse Einschnürung vor der Explosion und verbrennt dann rasch unter Rauchentwicklung oder feuerwerkartigem Versprühen.

Bei entgasten Brennstoffen ist die Entzündung naturgemäß weniger heftig.

Obwohl der Probekörper brikettartig gepreßt vorliegt, findet man doch eine Abhängigkeit von der Korngröße, da die Entzündung eine Oberflächenreaktion ist. Da die sehr geringen Probenabmessungen von vornherein eine grobe Körnung des Materials verbieten, wurden die Proben von Gugel in einer Kugelmühle feingemahlen und durch ein Prüfsieb mit 2500 Maschen pro cm^2 klassiert.

Wenn es sich um Proben mit hohem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen handelt, werden die Ergebnisse stark durch die Aufheizgeschwindigkeit beeinflusst, wobei ein schneller Temperaturanstieg eine niedrige Zündtemperatur zur Folge hat.

Ab einer Aufheizgeschwindigkeit von $8^\circ\text{C}/\text{min}$ stellen sich praktisch konstante Zündtemperaturen ein. Andererseits ist es nicht empfehlenswert, mit der Aufheizgeschwindigkeit über einen Wert von $15^\circ\text{C}/\text{min}$ zu gehen. Bei entgasten Brennstoffen ist keine Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit festzustellen. In Tabelle 3 sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben, die Gugel mit Holzproben bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ erhalten hat. Gleichzeitig wurden von Gugel Vergleichsversuche nach der thermometrischen Methode von Bunte und Windorfer [30] durchgeführt, die zur Bestimmung des Zündverhaltens von Koksen entwickelt worden ist. Es ist dem Wesen nach das gleiche Verfahren, das von Bunte, Brückner und Bender [31] zur Kohlenzündtemperaturbestimmung angegeben wurde, und unterscheidet sich nur durch eine der höheren Temperatur entsprechende andersartige apparative Ausrüstung.

Die Kontrollversuche wurden mit einem Sauerstoffdurchfluß von 10 l/h und einer Aufheizgeschwindigkeit von $3-5^\circ\text{C}/\text{min}$ bei gleicher Probenkörnung wie im Erhitzungsmikroskop durchgeführt. Die Ergebnisse gibt ebenfalls Tabelle 3 wieder. Die Übereinstimmung zwischen beiden Verfahren wurde als gut bezeichnet.

7.2.3.2. Verfahren nach Steinbrecher

Bild 13 zeigt die von Steinbrecher [32] u.a. auch zur Bestimmung

der Selbstentzündung von Kohlenstaub vorgeschlagene Anordnung. Das zylindrische Glasgefäß von 20 cm³ Inhalt ist mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschließbar. Der Versuchsraum kann mit einem beliebigen Gas, in der Regel Sauerstoff, gefüllt werden. Zwei Thermometer, eins in der Probe an der Glaswand, eins an der Oberfläche der Staubprobe, kontrollieren die Temperaturverteilung in der durch einen Bunsenbrenner über einen Tiegel mit Quarzsand erwärmten Apparatur.

Zeigt das untere Thermometer 80° an, so werden 15 l Luft/min oder 3 l Sauerstoff/min in die Versuchskammer eingeleitet. Die Temperaturdifferenz zwischen oberem und unterem Thermometer wird alle 30 Sekunden abgelesen, bis sie konstant bleibt bzw. sinkt. Das obere Thermometer gibt zu diesem Zeitpunkt die Selbstentzündungstemperatur an. Bild 14 zeigt ein derart erhaltenes Diagramm. Aus dem Bilde ist zu erkennen, daß die am unteren Thermometer angezeigte Temperatur im Staub ganz allmählich und gleichmäßig zunimmt und daß die Temperaturkurve der Stauboberfläche beim Zündpunkt des Staubes steiler wird, beim Brennpunkt infolge des Temperatursprunges einen scharfen Knick macht und schließlich in steilem Anstieg die Temperatur im Staubinneren überschreitet.

7.2.3.3. Versuche mit dem Aluminium-Apparat

In dem für die Bestimmung der Selbstentzündlichkeit von Steinkohle und anderen Stoffen entwickelten Gerät, dessen Aufbau Bild 15 zeigt, wird die Probe im Sauerstoffstrom erhitzt und durch vergleichende Temperaturmessung innerhalb und außerhalb der Probe festgestellt, bei welcher Temperatur sich die Entzündung der Probe durch Wärmeabgabe bemerkbar macht. Das Gerät besteht aus einem Aluminium-Block. Die Probe wird in eine Bohrung des Blockes auf ein Kupfergaze-Netz eingebracht. Anschließend wird die Bohrung dicht verschlossen und durch sie ein Sauerstoffstrom von oben nach unten geleitet. Der Apparat wird mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Aus der sehr fein gepulverten Probe wird nur eine bestimmte, durch Siebung hergestellte Fraktion verwendet. Eine genaue Beschreibung des Gerätes findet sich in [33]

Mit dem Aluminium-Apparat wurden von Kreulen [34] bisher Versuche mit Steinkohle, Braunkohle und Holzkohle durchgeführt. Für Holzkohle ergab sich eine Entzündungstemperatur von 192°C . Um reproduzierbare Werte zu erhalten, wird eine genaue Arbeitsweise vorgeschrieben.

7.2.3.4. Verfahren nach Moore und Wollers

Die in Bild 16 gezeigte Versuchsanordnung des Meßverfahrens nach Moore und Wollers [35] besteht aus einem elektrisch beheizbaren Stahlblock mit einer kegeligen Bohrung, der 200 cm^3 vorgewärmte Luft oder vorgewärmter Sauerstoff pro Minute seitlich zugeleitet wird. Bis in die Nähe der Kegelspitze geht eine weitere Bohrung für die Aufnahme eines Thermoelementes. Die Aufheizgeschwindigkeit des Metallblockes soll $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ betragen. Nach dem Einstellen des Gasstromes werden etwa $0,1\text{ g}$ der auf $0,088\text{ mm}$ Korndurchmesser pulverisierten Brennstoffprobe durch den Zündlochdeckel in den Konus eingestäubt. In einem darüber befindlichen Spiegel wird beobachtet, ob die Probe im Verlauf einer Minute aufglüht und verbrennt. Erfolgt dies nicht, wird die Probe wieder aus der Kammer herausgeblasen. Tritt eine Zündung ein, wird sofort die Temperatur abgelesen und von diesem Wert zum Ausgleich des Temperaturunterschiedes zwischen Metallblock und Zündraum pauschal 10°C abgezogen. Von mindestens drei Bestimmungen wird der Mittelwert genommen, wobei anzugeben ist, ob in Luft- oder Sauerstoffatmosphäre gearbeitet worden ist.

7.2.3.5. Verfahren nach Bunte und Windorfer

Das wesentliche Merkmal der Apparatur nach Bunte [30,35], die auf Bild 17 dargestellt ist, ist ein senkrecht verbrennungsröhre aus Quarz, das ungefähr in Rohrmitte die Brennstoffprobe enthält, in die ein Thermoelement hineinragt. Die Probenmenge ist konstant und setzt sich aus Teilchen eingegrenzter Korngrößen zusammen. Die getrocknete Luft strömt in bestimmter Menge von unten in das Versuchsrohr ein und gelangt durch eine Schamotte-Einlage für die Vorwärmung zur Brennstoffprobe. Die

Anordnung wird im elektrischen Ofen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ erwärmt. Wird dabei der Temperaturanstieg der Probe steiler, so ist deren Zündung erreicht. In einer neueren Apparatur wurde auch die Temperatur des einströmenden Reaktionsgases gemessen, um eindeutige Verhältnisse zu schaffen. Dadurch konnte die durch ihre Wärmekapazität störende Schamotte-Einlage entfallen. Die feingemahlene Probe bedeckt die eingeschmolzene Filterplatte 6 mm hoch. Zur Auswertung werden hier die Ofen- und die Proben temperaturen über der Zeit aufgetragen und bei einer bestimmten Stellung dieser Temperaturen zueinander das Eintreten der Zündung angenommen.

7.2.3.6. Verfahren nach Bunte, Brückner und Bender

Dieses Verfahren ist eine Weiterentwicklung der vorigen Prüfmethode. Eine genaue Beschreibung findet sich in [31,35].

Das Gerät besteht aus einem 200 mm langen Jenaer Glasrohr mit einem Durchmesser von 30 mm und mit einer am unteren Teil eingeschmolzenen Glasfritte. Wie Bild 18 zeigt, verengt sich das Glasrohr in seinem unteren Teil und schließt an ein Sauerstoffzuführungsrohr an, das in sieben Windungen das Reaktionsrohr umläuft. Die auf die Fritte gefüllte Kohlenprobe wird von unten her von dem vorgewärmten Sauerstoffstrom gleichmäßig durchströmt und entzündet sich bei einem bestimmten Grad der Erwärmung. In das mit einem Gummistpfen verschlossene Rohr befinden sich ein Thermoelement und ein Glasabsaugrohr. Die ganze Anordnung hängt in einem elektrisch beheizbaren Thermostaten, der eine genaue Temperatursteigerung ermöglicht. Der Gesamtaufbau des Gerätes ist auf Bild 19 zu ersehen.

Mit einer Thermokette wird der Unterschied zwischen Proben- und Badtemperatur registriert. Die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse beträgt $\pm 1^{\circ}\text{C}$, was mit keiner der bisher beschriebenen Verfahren erreicht werden konnte.

Zur Durchführung des Versuches werden 2 g Kohle mit einer Korngröße von 0,088 mm auf die Glasfritte gefüllt. Anschließend

wird das Bad mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $3^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ bis zu einer Temperatur von 100°C aufgeheizt. Ab einer Temperatur von 140°C wird die Aufheizgeschwindigkeit auf $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ verringert. Sauerstoff wird erst bei einer Temperatur von 110°C in das Glasrohr eingeleitet, um eine Voroxydation zu vermeiden. Die Menge an Sauerstoff beträgt 5 l/h .

Bild 20 gibt ein auf diese Weise ermitteltes Diagramm wieder. Die Probestemperatur (Kurve B) verläuft bis zum Schnittpunkt a unterhalb der Badtemperatur (Kurve A), welche bis zum Punkt b gesteigert wird. Ab Punkt a erhöht sich die Probestemperatur von selbst immer mehr bis zur Verbrennung.

Während bisher das Erreichen der Zündtemperatur anhand der Flammen- oder Raucherscheinung festgelegt wurde, weist Bunte die dem Punkt a entsprechende, d.h. also eine niedrigere Temperatur als verantwortlich für die Zündung aus. Der sichtbare Brennbeginn wird als Verpuffung bezeichnet.

In [31] werden besonders die Auswirkungen der verschiedenen Einflußfaktoren angegeben. So macht sich eine zunehmende Korngröße durch die dabei abnehmende reaktionsfähige Probenoberfläche in einem flacheren Anstieg der Probestemperatur bemerkbar. Eine Erhöhung der Probenmenge bewirkt eine Herabsetzung der Zündtemperatur. Außerdem verringert sich die Zeitdifferenz zwischen dem Erreichen der Zündtemperatur und dem Auftreten der Verpuffungstemperatur. Eine Erhöhung der Sauerstoffzugabe setzt die Zünd- und Verpuffungstemperatur etwas herauf, wesentlich ändert sich aber der Zeitraum zwischen Zündung und Verpuffung. Wird statt Sauerstoff Luft zugeführt, so tritt neben einer starken Erhöhung der Zündtemperatur eine Verwischung des Zündverlaufes ein, was eine genaue Ermittlung der Kennwerte nicht mehr zuläßt. Die Zünd- und Verpuffungstemperaturen liegen außerdem im Luftstrom so hoch, daß sie mit diesem Gerät nicht mehr erfaßt werden können.

7.2.3.7. Zündwertprüfer nach Jentzsch

Über dieses Gerät, dessen Aufbau auf Bild 21 dargestellt ist,

findet man eine ganze Anzahl ausführlicher Veröffentlichungen:
[36,37,38,39,40] .

Wie Bild 22 zeigt, besteht die Meßapparatur aus einem elektrisch beheizbaren V2A-Stahltiegel mit vier identischen, in gleichem Abstand von der Mitte angeordneten Kammern, wovon 3 als Zündkammern dienen und eine zur Aufnahme eines Thermometers vorgesehen ist. Die Zündkammern sind durch radiale Bohrungen am Boden miteinander verbunden. Es ist möglich, Sauerstoff in die Kammern einzuleiten.

Dieses Gerät gestattet das Festlegen einer ganzen Reihe von Holzkennzahlen, wie Zündverzug, Rauchdichteprüfung, Glühwert, Zeitgaszahlen, Zündwert usw. Aus diesen Kennzahlen interessiert hier nur die der Selbstentzündungsprüfung.

Jentzsch definiert als Selbstentzündungspunkt, die Temperatur, bei der unter günstigsten Bedingungen, d.h. im reichlichen Sauerstoffstrom, das Holz sich entzündet und als oberen Zündwert die Temperatur, bei der es ohne besondere Sauerstoffzufuhr, d.h. nur unter dem Einfluß des Sauerstoffes der Umgebungsluft, zur Zündung kommt [39, S.45] .

In Tabelle 4 sind einige nach dem Zündwert-Verfahren gefundene Kenndaten wiedergegeben.

Dabei ist zu beachten, daß nicht immer die gleiche Verfahrensweise bei der Prüfung angewendet wurde. Die Holzwürfel wurden allgemein mit einer Kantenlänge von 9 mm hergestellt und die Späne durch Sieben ausgewählt. Für die Selbstentzündungsprüfung wurde im reichlichen Sauerstoffstrom entweder kontinuierlich oder in Stufen aufgeheizt.

7.2.3.8. Warmlagerungsverfahren nach Heinrich und Kaesche - Krischer

Ausgehend von den in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Arbeiten wurden Versuche zur Feststellung der niedrigsten Umgebungstempera-

tur durchgeführt, bei der ein Holzwürfel zur Entzündung kommen kann [15]. Dazu wurden die Proben gut wärmeisoliert bei verschiedenen Temperaturen im Trockenschrank gelagert. Wie die Versuchsanordnung auf Bild 23 erkennen läßt, befand sich ein Holzwürfel mit einer Kantenlänge von 6 cm, der in einen feinmaschigen Drahtkäfig gleicher Abmessung eingepaßt war, zentrisch in einem würfelförmigen Behälter aus perforiertem Stahlblech mit einer Kantenlänge von 18 cm. Der Raum zwischen den beiden Käfigen war zur Wärmeisolierung mit Steinwolle ausgefüllt. In den Holzwürfel führte ein Thermoelement. Die Anordnung wurde in einem Trockenschrank bei konstanter Temperatur gelagert und die Temperaturen im Holz und im Schrank laufend registriert. Die Atmosphäre des Trockenschrankes konnte eingestellt werden. Durch die gute Wärmeisolierung wurde im Holz eine Aufheizgeschwindigkeit von nur $0,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ erreicht. Tabelle 5 gibt für einige Holzarten die niedrigsten Trockenschranktemperaturen an, bei denen in Gegenwart von Luft noch eine Selbstentzündung eintrat.

7.3. Kritischer Vergleich der Verfahren

Die Schwierigkeit, eines der vorhergehend beschriebenen Verfahren für die hier geforderte Aufgabenstellung einzusetzen, liegt nicht darin begründet, daß ein großer Teil der Methoden bisher nur für Kohle eingesetzt wurde - eine auf Holz zugeschnittene Modifikation ließe sich sicher finden - sondern beruht auf der Tatsache, daß es von dem Begriff Selbstentzündung mindestens zwei Auffassungen gibt. Die eine, die den meisten Untersuchungen zugrunde liegt, lautet, daß Selbstentzündung vorliegt, wenn ein Stoff bei starker Erhitzung ohne Fremdzündung zur Entzündung kommt. Als Fremdzündungsquelle wird dabei etwa eine Flamme oder ein Funken angesehen. Dagegen wird hier wie auch in der neueren Literatur die Meinung vertreten, daß von Selbstentzündung nur dann gesprochen werden kann, wenn ihr eine Selbsterhitzung vorangeht. Betrachtet man die Prüfgeräte genauer, so läßt sich unschwer erkennen, daß bei dem fast immer vorliegenden ungünstigen Verhältnis zwischen Proben- und Ofenmasse und dem bei einigen Versuchsapparaturen vorliegenden außergewöhnlich guten Wärmeableitvermögen der Probenumgebung, wie z.B. bei

dem Aluminium-Apparat (Abschnitt 7.2.3.3) und dem V2A-Tiegel des Jentschgerätes (Abschnitt 7.2.3.7) eine Selbsterhitzung der Probe gar nicht zum Tragen kommen kann. Die so ermittelten Selbstentzündungstemperaturen liegen daher bedeutend höher als die unter Berücksichtigung der Selbsterhitzung erhaltenen Selbstentzündungstemperaturen. Es läßt sich aber nur durch die über die Selbsterhitzung ermittelte sicherheitstechnische Kennzahl die größtmögliche Selbstentzündungsneigung des Holzes charakterisieren. Man vergleiche hierzu die Ausführungen in Abschnitt 3. Als einzige Variable ist dabei ein unterschiedlicher Wärmestau zu berücksichtigen, während als Versuchsatmosphäre nur Luft in Frage kommt.

Man erkennt, daß nur das Warmlagerungsverfahren nach Heinrich und Kaesche-Krischer [15] diesen Forderungen genügt. Es wurde darum als einziges Verfahren den eigenen Versuchen der Forschungsstelle zugrunde gelegt.

8. EIGENE VERSUCHE

Nachdem aus den verschiedenen Verfahren das in Abschnitt 7.2.3.8 beschriebene als das am besten geeignete von der Forschungsstelle angesehen wurde, wurden Versuche unternommen, um eigene Kenntnisse über dieses Verfahren zu sammeln.

8.1. Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau lehnte sich eng an den von Heinrich und Kaesche-Krischer [15] an.

Aus Gründen der leichteren Beschaffung von Holzproben aus dem Handel wurde die Kantenlänge der würfelförmigen Proben allerdings von 6 cm auf 5 cm herabgesetzt. Ein solcher Holzklötzchen befand sich mit einer Steinwolle-Isolierung von 180 g/dm^3 Stopfdichte in einem Drahtkäfig mit einer Kantenlänge von 18 cm. In einem thermostatisch geregelten Trockenofen wurde diese Anordnung dann längere Zeit einer konstanten Temperatur ausgesetzt. Die durch Thermoelemente ermittelten Temperaturen der sechs Holzseiten und der

Holzmitte sowie die Temperatur des Drahtkäfigs wurden mit einem 12-Punktdrucker von Hartmann & Braun aufgezeichnet.

Jede Versuchsreihe wurde dabei mit einer Ofentemperatur begonnen, bei der eine Selbstentzündung ziemlich sicher war. Bei jedem weiteren Versuch wurde die Temperatur in kleinen Stufen solange herabgesetzt, bis es zu keiner Entzündung mehr kam. In diesem Falle wurde der Versuch allerdings erst abgebrochen, wenn die über die Ofentemperatur erhöhte Temperatur der Probe wieder zurückging, der exotherme Vorgang also langsamer wurde.

Die untersuchten Holzarten waren : Kambala; Tanne, Buche (gedämpft), Carolina Pine und Kiefer.

8.2. Versuchsergebnisse

Von Interesse ist hier nur die niedrigste Ofentemperatur, bei der es noch zu einer Selbstentzündung kommt bzw. die höchste Ofentemperatur, die nicht zur Selbstentzündung führt. Die Werte gibt Tabelle 6 wieder. Da eine Proben temperatur von 250°C in dieser Anordnung mit Sicherheit zur Selbstentzündung führt, wird die Zeitdauer Selbstentzündungszeit genannt, die die Probe vom Erreichen der Ofentemperatur bis zum Erreichen einer Temperatur von 250°C benötigt. Gleichfalls wird die Zeit angegeben, während der die nicht entzündeten Proben der Ofentemperatur ausgesetzt waren. Die vergleichbaren Werte von Heinrich und Kaesche-Krischer sind ebenfalls in Tabelle 6 eingetragen.

Bild 24 zeigt die Temperaturverläufe der untersuchten Holzproben bei einer Ofentemperatur von 180°C (181°C) und Bild 25 diejenigen für eine einzige Holzart bei verschiedenen Ofentemperaturen.

8.3. Kritische Beurteilung der Versuche

Die von der Forschungsstelle ausgeführten Versuche ergaben für die Selbstentzündungstemperaturen fast die gleichen Werte wie die

Versuche von Heinrich und Kaesche Krischer.

Versuche durch größeren Wärmestau mittels eines Drahtkäfigs mit einer Kantenlänge von 36 cm bei sonst gleichen Versuchsbedingungen eine Entzündung bei niedrigeren Ofentemperaturen herbeizuführen, schlugen fehl. Obwohl sich die Isolierwirkung erhöht hatte, führte die größere Wärmekapazität der Steinwollepackung in Verbindung mit dem stärker behinderten Luftzutritt zur Holzprobe zu höheren Selbstentzündungstemperaturen. Das brachte die Erkenntnis, daß die ermittelten Selbstentzündungstemperaturen in verwickelter Weise von der Isolierung abhängen.

Außerdem wurde in den Versuchen mit dem kleineren Drahtkäfig festgestellt, daß Ofentemperaturen unterhalb der Selbstentzündungstemperatur noch zu einer Temperaturerhöhung der Probe bis zu 30°C über die Ofentemperatur führten. Daß es trotz dieser Temperaturerhöhung nicht zur Selbstentzündung kam, ist wieder der verwendeten Isolierart zuzuschreiben.

Aufgrund dieser Erfahrungen sollen weitere Versuche durchgeführt werden, um die oben angeführten Einflüsse auf die Selbstentzündung zu klären.

Die Forschungsstelle ist sicher, mit diesen Versuchen die in Tabelle 6 angegebenen Selbstentzündungstemperaturen weit unterschreiten zu können.

9. ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von der Aufzählung einiger besonderer Brandfälle, die durch die Selbstentzündung von Holz hervorgerufen wurden, wird die Forderung erhoben, eine Möglichkeit zu schaffen, um in Laborversuchen eine charakteristische Kennziffer für die Beurteilung der Selbstentzündungsneigung von Holz zu erhalten. Da hier unter dem Gesichtspunkt des Brandschutzes nur die Selbstentzündung in Frage kommt, werden die in der Literatur nicht immer genau getrennten Begriffe noch einmal erklärt.

Auf eine Zusammenfassung der bisherigen Kenntnisse über die Vorgänge im Holz bei der Erwärmung folgt eine kurze Beschreibung der wichtigsten Methoden für die Prüfung der Zündneigung von Holz und Kohle. Es wurde festgestellt, daß nur ein Verfahren den hier gestellten Anforderungen genügt.

Die nach diesem Verfahren durchgeführten Versuche brachten eine gute Übereinstimmung mit den veröffentlichten Werten, zeigten aber auch, daß weitere Untersuchungen notwendig sind, um den Einfluß der Isolation auf die Selbstentzündung zu klären.

10. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Virtala, V.:
Entzündung durch Wärmestrahlung und langwährende Erhitzung auf niedrige Temperatur.
VFDB-Zeitschrift, 2 (1953), Nr. 1, S. 1-7.
- [2] Matson, A.F., Dufour, R.E. and Breen, J.F.:
Survey of available information on ignition of wood exposed to moderately elevated temperatures.
Underwriter's Laboratories, Inc., Bulletin of Research, Nr. 51, Part II (May 1959).
Ref.in: Fire Research Abstracts and Reviews, 1 (1959), Nr. 4, S. 173-174.
- [3] Strese, G.:
Vergleichsmessungen zur Bestimmung der Zündtemperatur an Glas- und an korrodierten Metalloberflächen.
Arbeitsschutz, 1965, Nr. 12, S. 331-333.
- [4] DIN 14011 Blatt 1 (Entwurf), Juli 1954 (inzwischen zurückgezogen).
- [5] Kollmann, F.:
Zur Frage des Auftretens exothermer Reaktionen bei Holz.
Holz als Roh- und Werkstoff, 18 (1960), Nr. 6, S. 193-200.
- [6] Fons, W.L.:
Heating and ignition of small wood cylinders.
Industrial and Engineering Chemistry, 42 (1950), S. 2130-2133.
Ref.in: Fire Research Abstracts and Reviews, 1 (1958), Nr. 1, S. 9-10.
- [7] McLean, J.D.:
Rate of disintegration of wood under different heating conditions.
Proc. Am. Wood Pres. Ass., 47 (1951), S. 155-168.
Zitiert in [5].

- [8] Stamm, A.J.:
Thermal degradation of wood and cellulose.
Ind.Eng.Chem., 48 (1956), S. 413-417.
Zitiert in [5].
- [9] Browne, F.L.:
Series of the combustion of wood and its control.
U.S. For. Prod.Lab.Rev. Nr. 2136, Madison/Wisc. 1958.
Zitiert in [5].
- [10] van Kleeck, A.:
A preliminary study of ignition temperatures of finally
chipped wood.
Unpublished Report of U.S. For.Prod.Laboratory,
Project L-179, Madison/Wisc. 1936.
Zitiert in [5].
- [11] Prolonged heating of wood.
Fire Research Board, Report, London 1948, S. 8-10.
Zitiert in [5].
- [12] Henglein, F.A.:
Grundriß der Chemischen Technik. 10.Auflage.
Weinheim: Verlag Chemie 1959.
- [13] Eickner, H.W.:
Fire Research at the U.S. For. Prod.Laboratory.
Fire Research Abstracts and Reviews, 6 (1964), Nr.1, S.17-23
- [14] Roberts, A.F. and Clough, G.:
Thermal decomposition of wood in an inert atmosphere.
In: Ninth Symposium on Combustion.
New York, London: Academic Press 1963.
Ref. in: Fire Research Abstracts Reviews, 4 (1962),
Nr. 3, S. 177-179.
- [15] Heinrich, H.J. und Kaesche-Krischer, B.:
Beitrag zur Aufklärung der Selbstentzündung von Holz.
Brennstoff-Chemie, 43 (1962), Nr. 5, S. 142-148.

- [16] Akita, K.:
Studies on the mechanism of ignition of wood.
Report of Fire Research Institute of Japan, 9 (1959),
S. 1-44, 51-54, 77-83, 99-105.
Ref. in: Fire Research Abstracts and Reviews, 4 (1962)
Nr. 1 und 2, S. 109-115.
- [17] Safety in mines research, 1961.
Safety in Mine Research Establishment (Sheffield, England).
London: Her Majesty's Stationery Office.
Ref. in: Fire Research Abstracts and Reviews, 5 (1963),
Nr. 2, S. 148-149.
- [18] Lawson, D.:
Wood and fire research.
Journal of the Institute of Wood Science, 4 (1959), S. 3-13.
Ref. in: Fire Research Abstracts and Reviews, 2 (1960),
Nr. 3, S. 107.
- [19] Holz im Feuer.
In: Albert Handbuch "Holzschutz".
Wiesbaden-Biebrich: Chemische Werke Albert. Abl. Nr. II, I,
S. 1.
- [20] v. Schwartz, E.:
Handbuch der Feuer- und Explosionsgefahr. 6. Auflage.
München: Feuerschutzverlag Ph. L. Jung 1964.
S. 45, 47, 49, 50.
- [21] Feuerpolizei, 1933, Nr. 7, S. 139.
Zitiert in [20, S. 49].
- [22] Kinbare, T. and Akita, K.:
On the self-ignition of wood materials.
Fire Research Abstracts and Reviews, 2 (1960), Nr. 1, S. 33-35.
Siehe auch in: International Symposium on the use of
models in fire research.
Washington, D.C.: National Academy of Sciences - National
Council, Publication 786, (1961), S. 256-278.

- [23] Squire, W. and Foster, C.:
A mathematical study of the mechanism of wood burning.
National Bureau of Standards Contract CST-362, Technical
Progress Report Nr. 1 (Febr. 1961).
Ref.in: Fire Research Abstracts and Reviews, 3 (1961),
Nr. 2, S. 78-80.
- [24] Squire, W.:
A mathematical analysis of self-ignition.
Combustion and Flame, 7 (1963), S.1-8.
Ref.in: Fire Research Abstracts and Reviews, 6 (1964),
Nr. 1, S. 24-25.
- [25] Gross, D. and Robertson, A.F.:
Self-ignition temperatures of materials from kinetic-
reaction data.
Journal of Research of the National Bureau of Standards,
61 (1958), Nr. 5, S. 413-417.
- [26] Arsenau, D.F.:
The differential thermal analysis of wood.
Canadian Journal of Chemistry, 39 (1961), S. 1915-1919.
Ref.in: Fire Research Abstracts and Reviews, 4 (1962),
Nr. 3, S. 179-180.
- [27] Eickner, H.W.:
Pyrolysis and combustion of wood.
Forest Products Journal, 12 (1962), S. 194-199.
Ref.in: Fire Research Abstracts and Reviews, 5 (1963),
Nr. 2, S. 74-75.
- [28] Gugel, E.:
Bestimmung der Zündtemperatur fester Brennstoffe mit
Hilfe des Erhitzungsmikroskopes.
Brennstoff-Chemie, 41 (1960), Nr. 12, S. 375-378.
- [29] Freund, H.:
Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. II,
Teil 1, Wetzlar 1952.

- [30] Bunte, K. und Windorfer, K.:
Über den Zusammenhang zwischen Zündtemperatur und
Reaktionsfähigkeit bei Steinkohlen-Hochtemperatur-
Koksen.
Gas- und Wasserfach, 78 (1935), S. 697-701.
- [31] Bunte, K., Brückner, H. und Bender, W.:
Über das Zündverhalten von Steinkohlen.
Gas- und Wasserfach, 81 (1938), S. 178-183.
- [32] Steinbrecher, H.:
Die Selbstentzündungstemperatur des Kohlenstaubes.
Das Braunkohlenarchiv. Mitteilungen aus dem Braunkohlen-
forschungsinstitut Freiburg/Saale, Heft 14, 1926,
S.173-195.
- [33] Kreulen, D.J.W.:
Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Neigung zur Selbst-
entzündlichkeit von Steinkohlen und anderen Stoffen.
Brennstoff-Chemie, 11 (1930), Nr. 13, S. 261-262.
- [34] Kreulen, D.J.W.:
Versuche mit dem Aluminium-Apparat zur Prüfung der Selbst-
entzündlichkeit von Steinkohlen und anderen Stoffen.
Brennstoff-Chemie, 12 (1931), Nr. 6, S. 107-111.
- [35] Brückner, H.:
Untersuchungsverfahren für feste Brennstoffe.
München 1943. S. 219-220, 222-224, 217-219.
- [36] Jentzsch, H.:
Die Bestimmung der Entzündungs- und Brenneigenschaften
des Holzes und anderer Stoffe mit Hilfe des Zündwert-
verfahrens.
Holz als Roh- und Werkstoff, 10 (1952), Nr. 10, S.385-390.
- [37] Jentzsch, H. und Jelitto, K.:
Neue Holzentzündungsversuche mit dem Zündwertprüfer.
Holz als Roh- und Werkstoff, 11 (1953, Nr. 12, S.462-466.

- [38] Jentzsch, H.:
Neuere Untersuchungen zur Klassifizierung der
Brennbarkeit von Holz.
Holz als Roh- und Werkstoff, 12 (1954), S. 197-198.
- [39] Jentzsch, H.:
Die Zünd- und Brenneigenschaften des Holzes und ihre
Prüfung.
Mitteilungen der Bundesforschungsanstalt für Forst- und
Holzwirtschaft, Reinbek bei Hamburg, Nr.44, Holzschutz, 1959.
- [40] Zündwertprüfer nach Jentzsch.
Gerät und Verfahren zum Prüfen von Ölen, Kraftstoffen
und anderen Stoffen. Bauart F.W. Modell 1941.
Beschreibung und Bedienungsvorschrift, S. 15.
- [41] Schäfer, D.:
Die Entzündbarkeit der Bau- und Isolierstoffe auf
Schiffen.
Z. Schiffbau, 32 (1931).

Tabelle 1. Probestemperaturen und Massenverluste bei der thermischen Zersetzung von Holz nach [14]

Experiment Nr.	1	2	3	4	5
maximale Probestemp. [°C]	445	353	505	394	282
Endmasse/Anfangsmasse · 100 [100%]	30,9	52,5	28,0	39,7	78,6
max. zeitlicher Massenverlust [mg/sek]	92	26	193	40	8
Probenfläche der Probe [cm ²]	97	88	88	88	85

Tabelle 2. Makroexothermer Punkt für Fichten- und Rotbuchenholz in verschiedenen Gasatmosphären nach [5]

Anfangsheizleistung [W]	Atmosphäre		Fichte		Rotbuche	
	[Vol. %]	Gas	Temperatur [°C]	Zeit	Temperatur [°C]	Zeit
45	100	N ₂	251	11h 10'	239	11h 20'
45	100	CO ₂	259	10h 40'	272	16h 04'
30	100	O ₂	216	8h 22'	214	8h 28'
45	60 O ₂	79 N ₂	263	10h	234	3h 46'
45	60 O ₂	40 N ₂	249	8h 20'	218	3h 52'
45	100	O ₂	240	8h 20'	240	2h 54'

Tabelle 3. Zündtemperaturen von Holz im Erhitzungsmikroskop nach [29]

Brennstoff	Zündtemperatur im Erhitzungsmikroskop [°C]										Thermometr. Zündtemp. [°C]			Abweichung I-II [°C]
	1	2	3	4	5	6	7	8	I: mittel	Streuung	1	2	II: mittel	
Holz	252	252	253	254	254	258	258	261	255	9	244	244	244	11

Tabelle 4. Versuchsergebnisse von Zündwertprüfungen an Würfelproben und an Spänen verschiedener Hölzer nach [36, 37, 39, 41]

Holzart	Selbstentzündungspunkt Szp und oberer Zündwert o.Z. in °C nach verschiedenen Angaben											
	1) Würfel		2) Sägemehl		3) Würfel		3) Späne		4) Würfel		4) Späne	
	Szp	o.Z.	Szp	o.Z.	Szp	o.Z.	Szp	o.Z.	Szp	o.Z.	Szp	o.Z.
Assaku	240	410	-	-	-	-	-	-	240	410	-	-
Balsa	290	360	-	-	-	-	-	290	350	-	-	
Birke	-	-	-	-	-	-	-	260	500	-	-	
Bongossi	-	-	-	-	-	-	-	385	590	-	-	
Buche	-	-	270	340/350	270	470	270	345	270	470	260	450
Eiche	290	540	270	470	280	510	280	490	290	540	260	350
Erle	-	-	280	380	-	-	-	-	-	-	-	-
Esche	-	-	270	330	-	-	-	-	-	-	-	-
Fichte	260	430	300	410	290	480	290	390	260	450	290	350
Ilomba	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kiefer	260	490	290	410	290	480	290	390	260	490	280	350
Kirsche	-	-	-	-	-	-	-	-	250	490	270	360
Pappel	-	-	-	-	250	450	250	330	240	450	260	350
Persimmon	-	-	-	-	-	-	-	-	250	420	-	-
Redpine	-	-	290	390	-	-	-	-	-	-	260	330
Schirmbaum	260	380	-	-	-	-	-	-	260	380	-	-
Sequoia	-	-	-	-	-	-	-	-	250	430	-	-
Teak	-	-	280	470	-	-	-	-	-	-	-	-
Uime	280	440	250	300	250	450	250	330	280	440	270	350
Weißtanne	-	-	280	370	-	-	-	-	-	-	-	-
Zeder	-	-	290	360	-	-	-	-	-	-	-	-

1) nach Jentzsch [39]

3) nach Jentzsch [36]

2) nach Schäfer [41]

4) nach Jentzsch und Jelitto [37, S.462 u.S.463]

Tabelle 5. Versuchsergebnisse nach dem Warmlagerungsverfahren von Heinrich und Kaesche-Krischer [15]

Art und Form	Beschaffenheit	Gewicht des Probe- körpers in g	Zünd- tem- pera- tur in °C	Induk- tions- zeit bis zum Ein- treten der Entzündung in h
Kiefernspäne	normal	70	180	15
	stark kienig	90	100	11
Kompaktes Kiefernholz	normal	115	180	18
	stark kienig	160	130	23
	verblaut	115	170	14
	mit Hausbockbef.	105	170	14
Kompaktes Fichtenholz	normal	105	160	22
	mit Harz- gallen	110	140	20
Kompaktes Buchenholz	normal	145	140	14

Tabelle 6. Umgebungstemperaturen, die zur Selbstentzündung führten für verschiedene Holzarten

Holzart	Selbstentzündung		keine Selbstentz.		Versuche nach [15]	
	Ofen-Temp. [°C]	Selbst-entz. Zeit [h]	Ofen-Temp. [°C]	Versuchszeit [h]	Ofen-Temp. [°C]	Selbstentzünd. Zeit* [h]
Tanne	178	10,5	175,5	11	-	-
Kiefer	176,6	4,5	170	31	180	18
Buche (gedämpft)	175,5	5,5	170,5	15	180	14
Kambala	178	12	175,5	34	-	-
Carolina Pine	180	8,5	179,5	32	-	-

* Zeit, die für die Erwärmung des Holzes bis zu einer Temperatur von mehr als 650°C benötigt wurde.

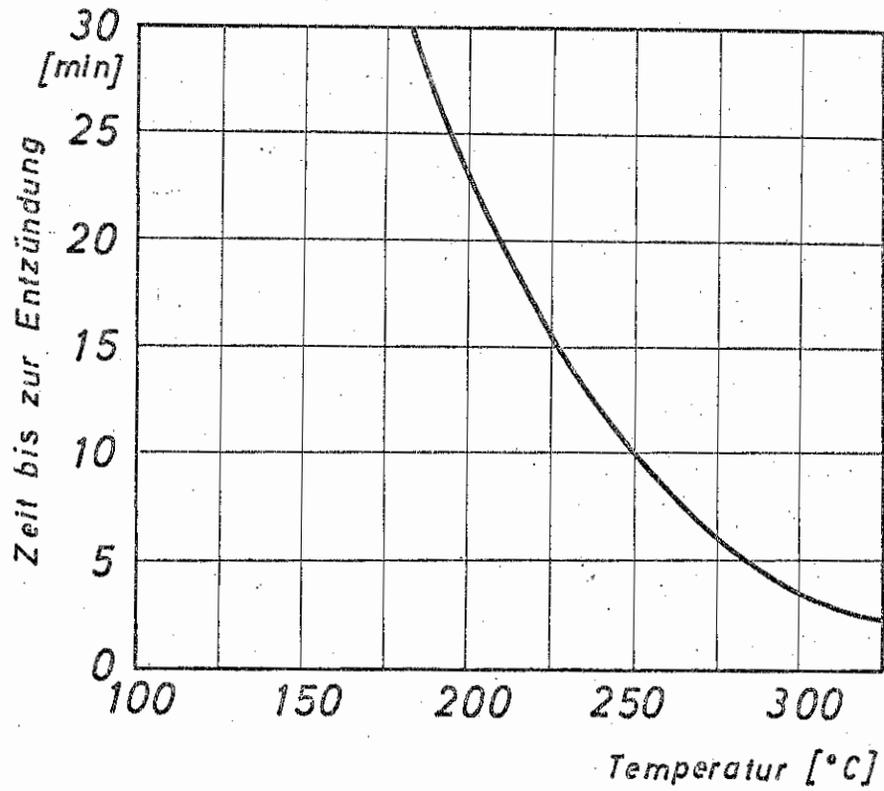


Bild 1. Abhängigkeit der Zeit bis zur Entzündung von Holz von der Temperatur nach [5]

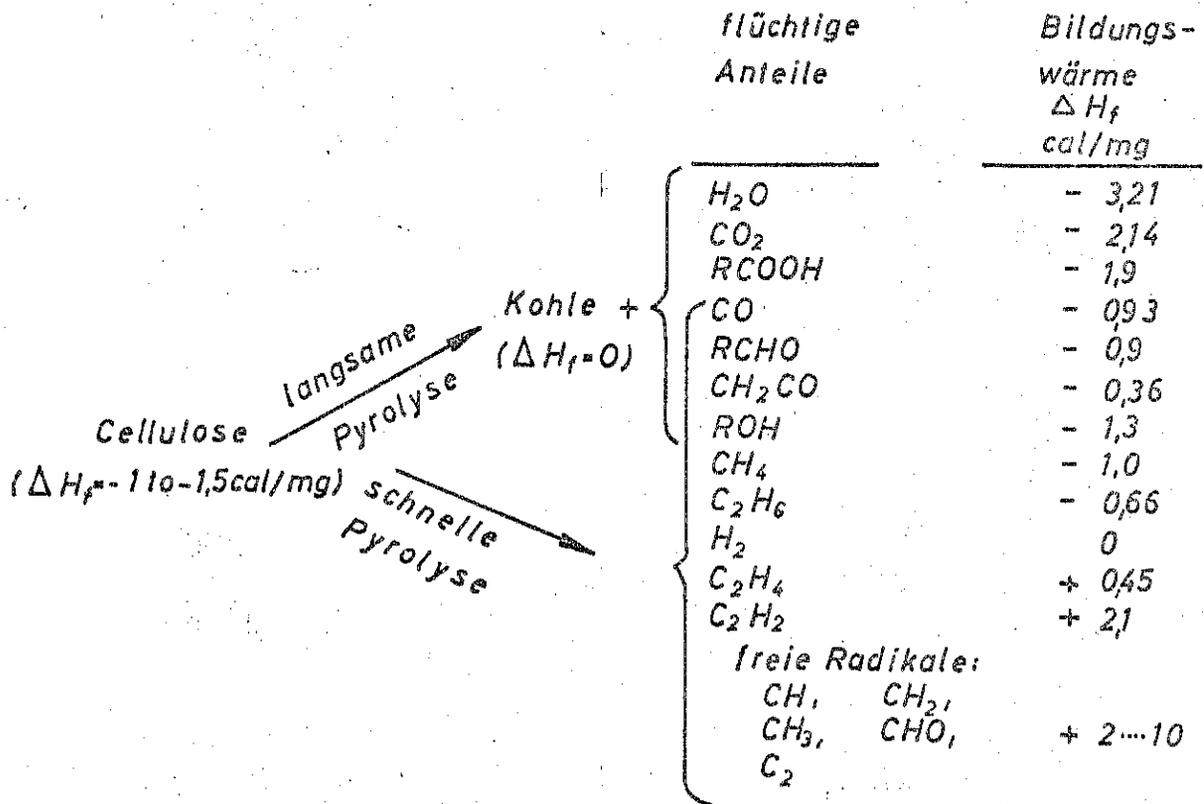


Bild 2. Schematische Darstellung der bei der Pyrolyse von Holz entstehenden flüchtigen Stoffe und ihrer Bildungswärmen nach [5]

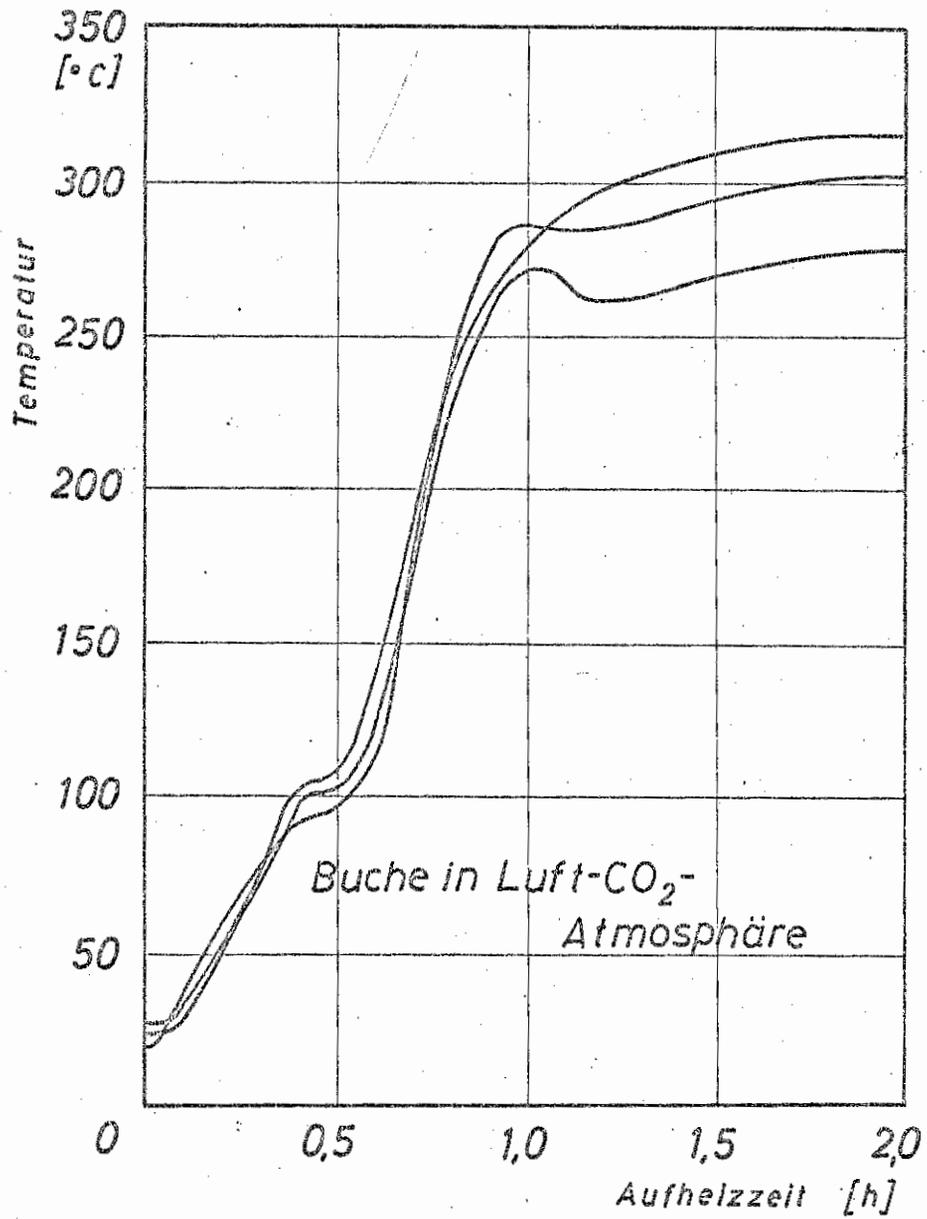


Bild 3. Haltepunkt bei 100°C bei der Aufheizung feuchter Holzproben nach Kollmann [5]

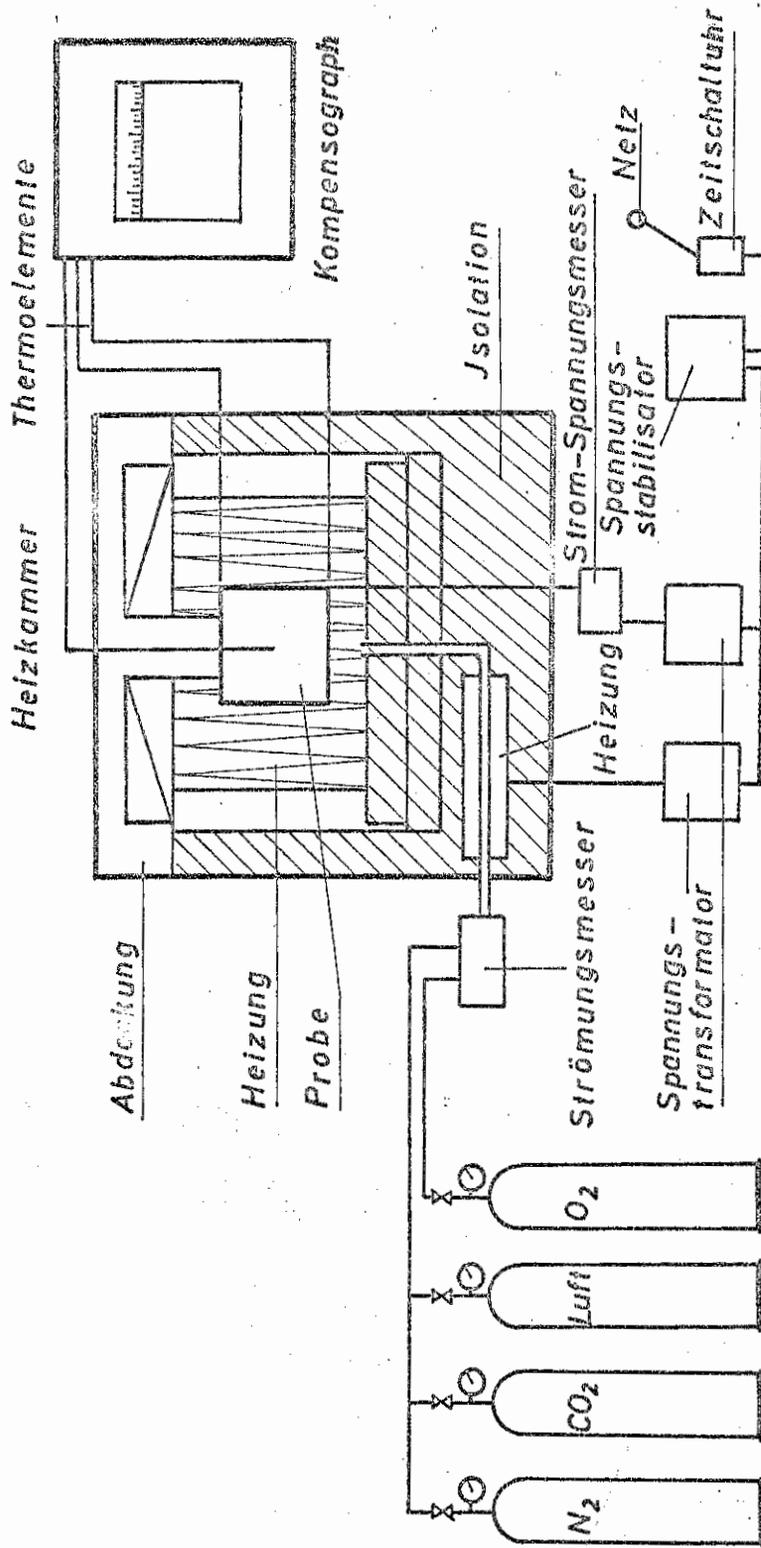


Bild 4. Versuchsanordnung nach Kollmann [5]

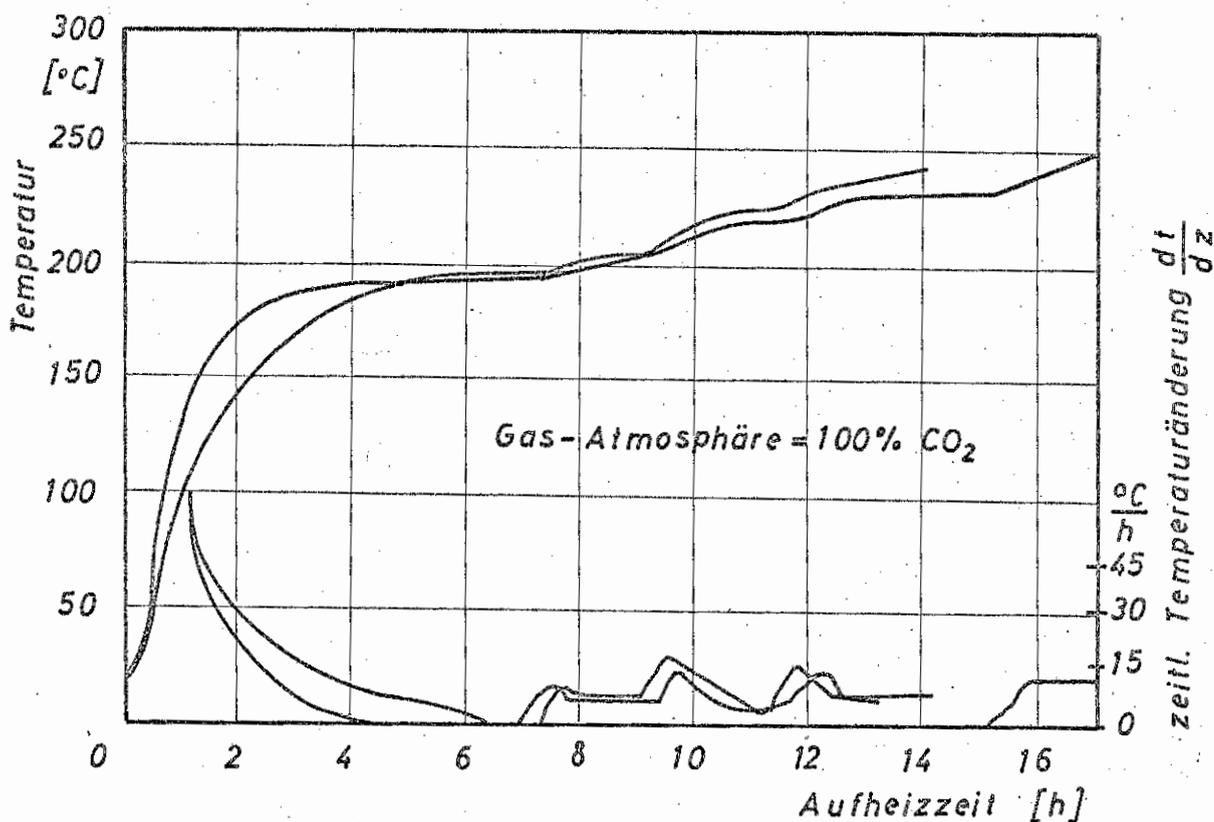


Bild 5. Temperaturverlauf in Fichten- und Rotbuchenholzproben, sowie Verlauf der zeitlichen Temperaturänderung bei den Hauptversuchen von Kollmann [5]

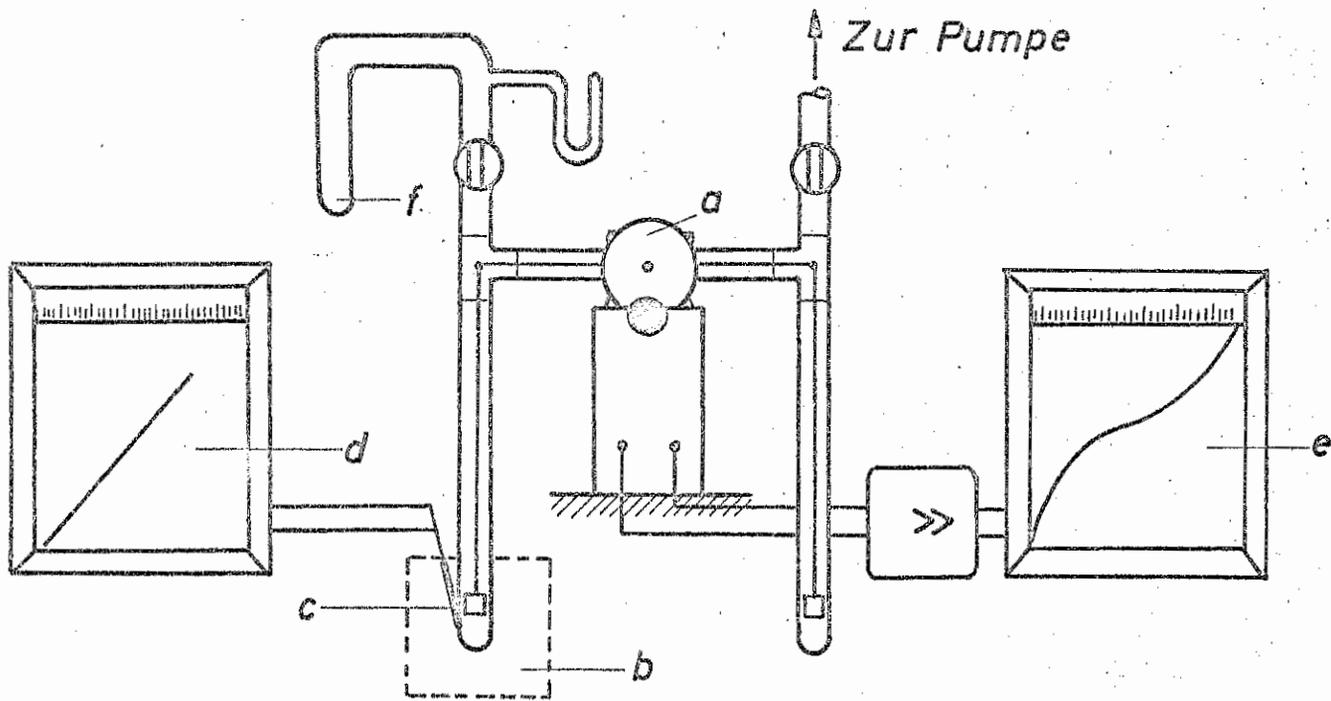


Bild 6. Versuchsanordnung zur Bestimmung der Gewichtsverlust-Temperatur-Abhängigkeit nach Heinrich und Kaesche-Krischer [15]. a Mikrowaage; b Aluminiumblockofen; c Thermoelemente; d registrierender Temperaturregler; e Schreiber der Waage; f Kühlfalle

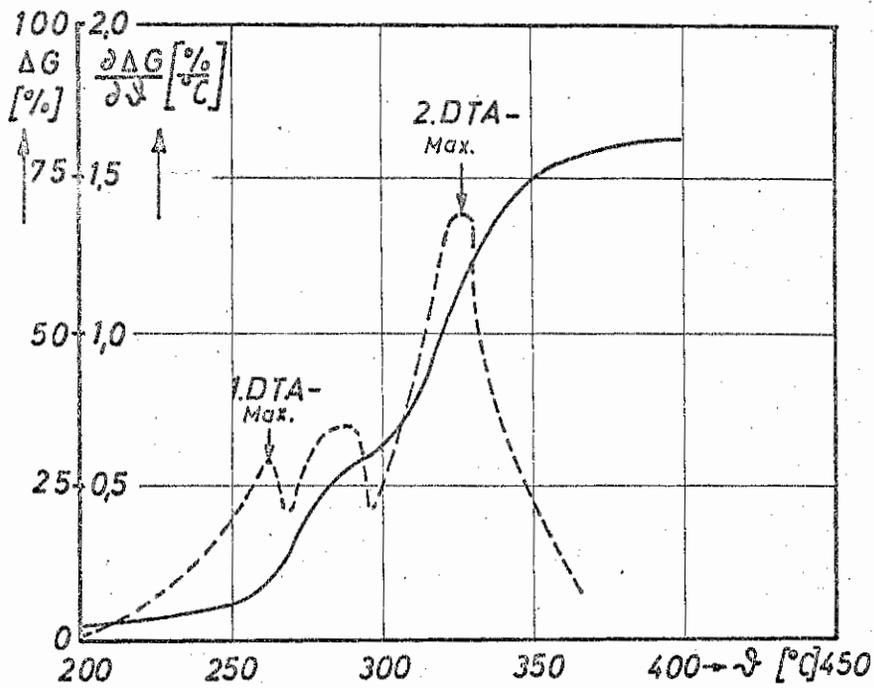


Bild 7. Gewichtsverlust (ausgezogene Kurve) und Gewichtsverlust je °C (gestrichelte Kurve) in Abhängigkeit von der Temperatur für Buchenholz und 1°C/min Aufheizgeschwindigkeit nach Heinrich und Kaesche-Krischer [15]

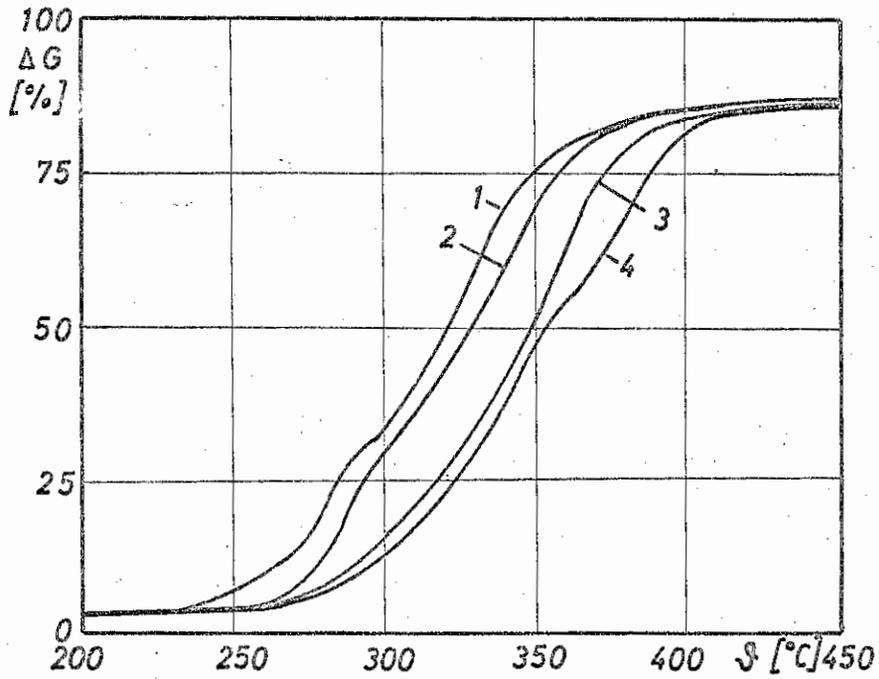


Bild 8. Integrale Zersetzungskurven für verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten für Buchenholz nach [15]
Kurve 1 1°C/min; Kurve 2 2°C/min;
Kurve 3 4°C/min; Kurve 4 12°C/min

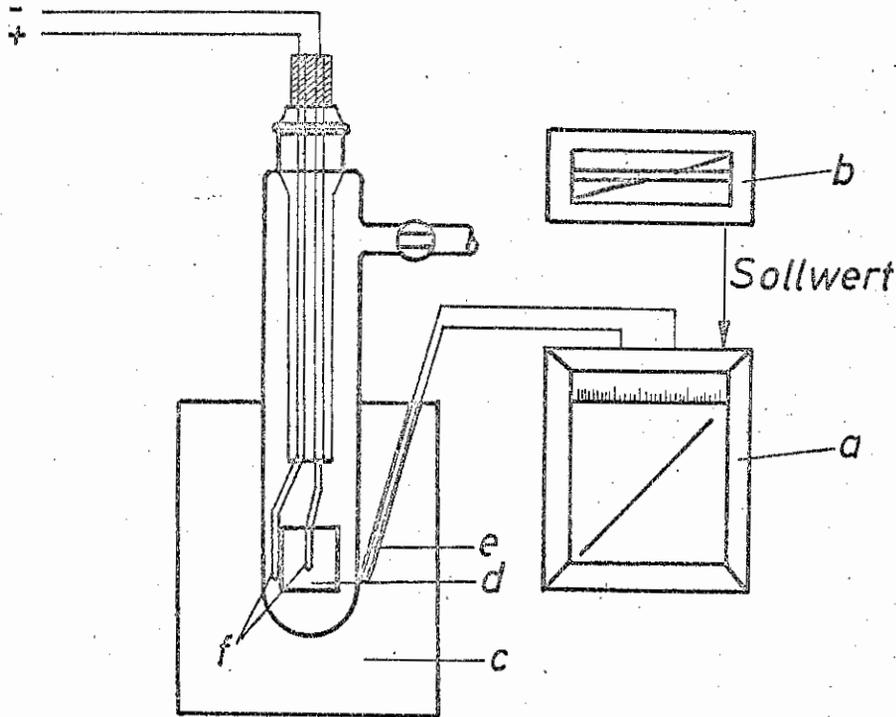


Bild 9. Meßanordnung für die Differentialthermoanalyse. a Registrierender Temperaturregler; b Programmgeber; c Aluminiumblock; d Holzzylinder; e Thermoelement zur Steuerung des Temperaturprogrammes; f Thermoelement zur Messung von Temperaturdifferenzen nach [15]

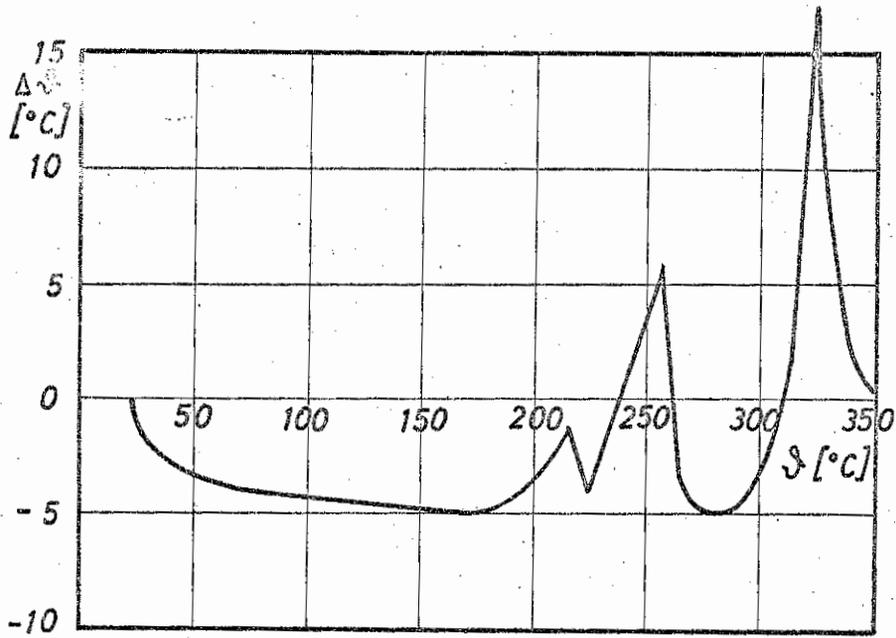
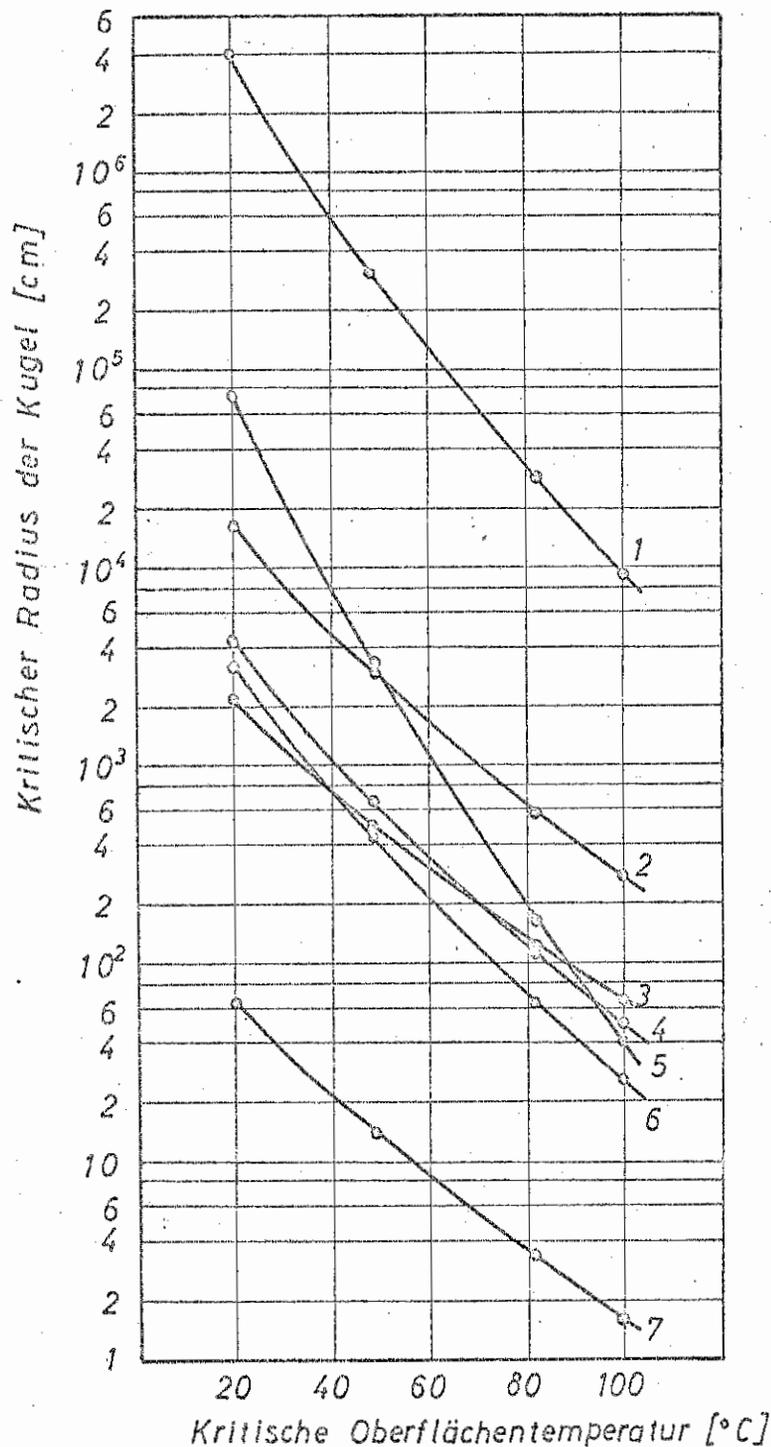


Bild 10. DTA-Kurve für Buchenholz (Kern) in Luft nach [15]



- | | |
|---------------------|-----------------------------|
| 1 Cotton linters | 5 Nitrocellulose plastic |
| 2 GRS rubber, solid | 6 Foam rubber, 100% natural |
| 3 Sugar pine | 7 Raw linseed oil on cotton |
| 4 Wood fiberboard | |

Bild 11. Berechneter kritischer Radius und kritische Oberflächentemperatur für Kugeln aus verschiedenem Material

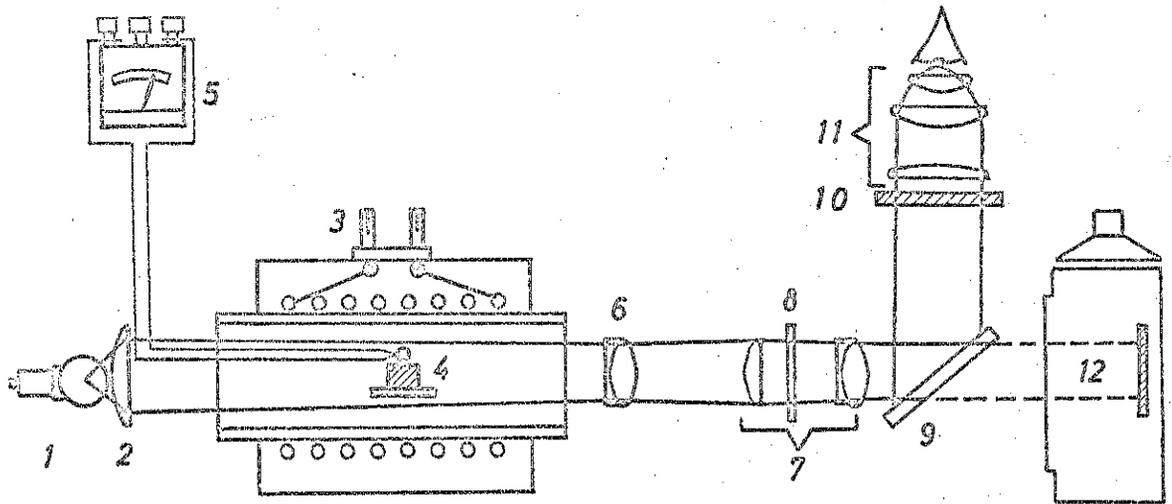


Bild 12. Schematische Darstellung des Erhitzungsmikroskopes.
1 Glühlampe; 2 Kondensor; 3 Elektr. Anschluß des Heizofens; 4 Probe mit Thermoelement; 5 Temperatur-Ableseinstrument; 6 Objektiv; 7 Okular; 8 Strichplatte; 9 Umlenkspiegel für Beobachtung und Photographie; 10 Beobachtungsmattscheibe des Spiegelreflexansatzes; 11 Aufsetzbare Beobachtungslupe; 12 Leica-Kameragehäuse

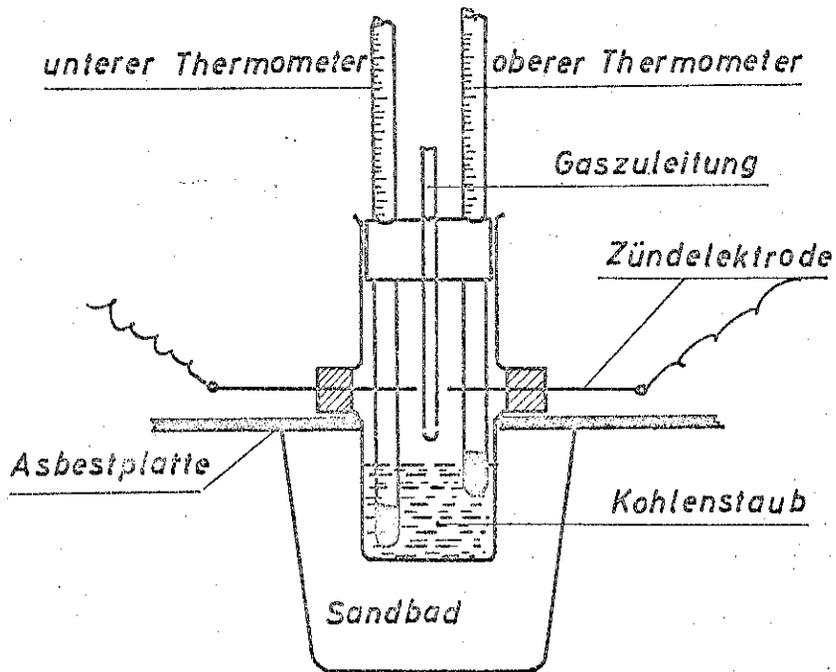


Bild 13. Versuchsanordnung nach Steinbrecher [32]

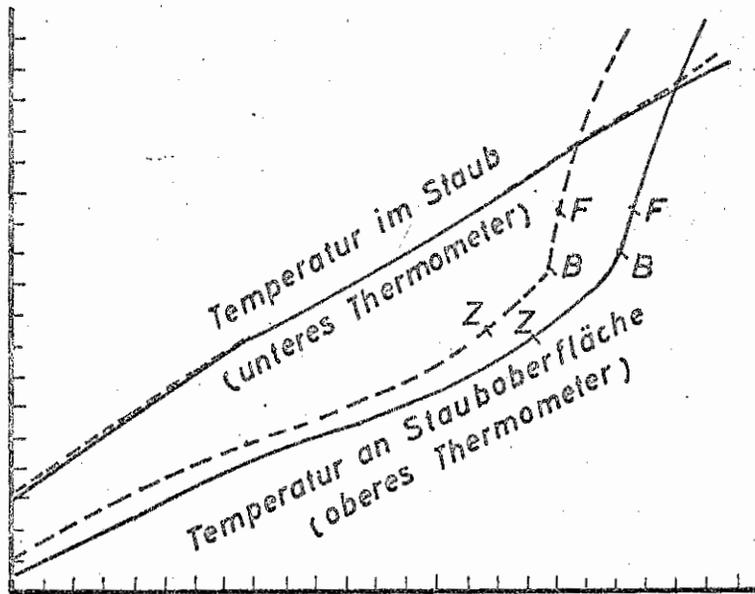


Bild 14. Zeitlicher Temperaturverlauf in der Probe bei den Versuchen von Steinbrecher [32]

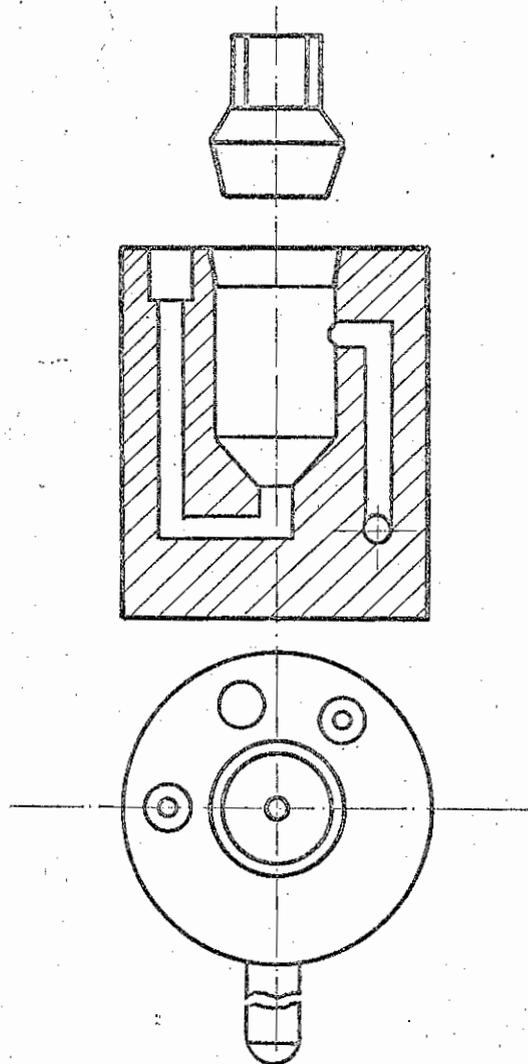


Bild 15. Der Aluminium-Apparat zur Bestimmung der Selbst-
entzündlichkeit nach [33]

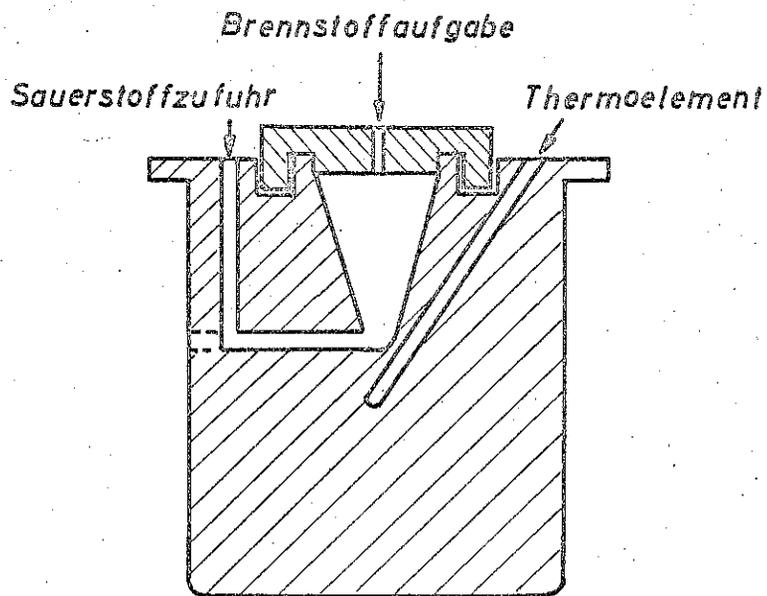


Bild 16. Versuchsanordnung von Moore und Wollers [35]

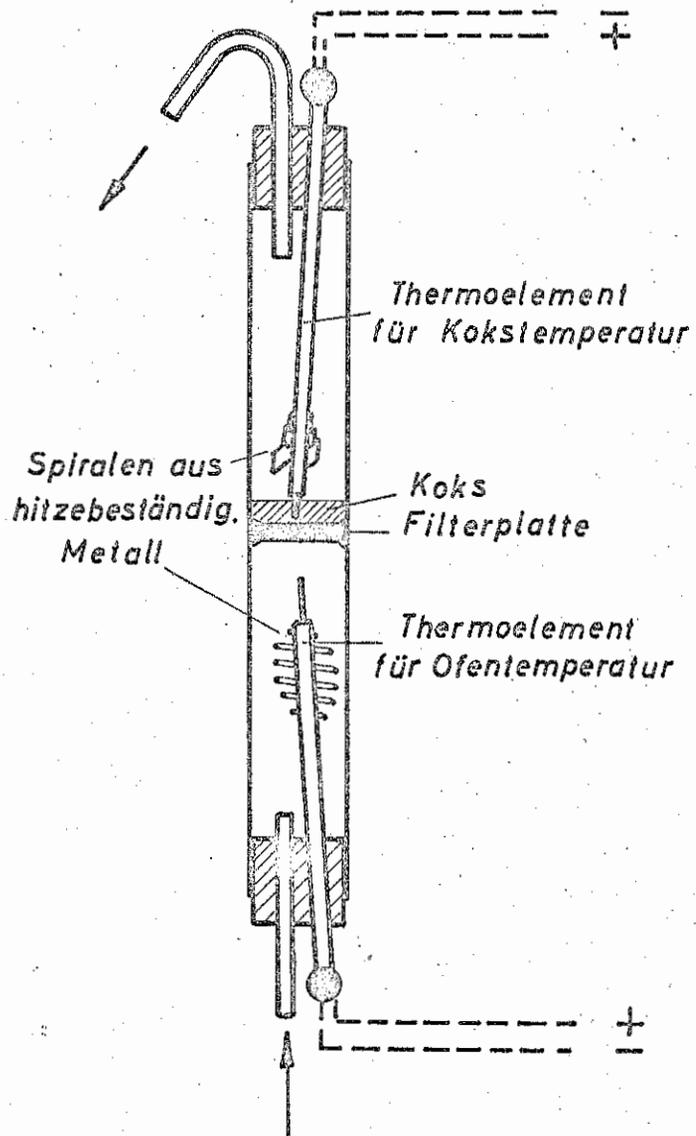


Bild 17. Versuchsanordnung von Bunte [30, 35]

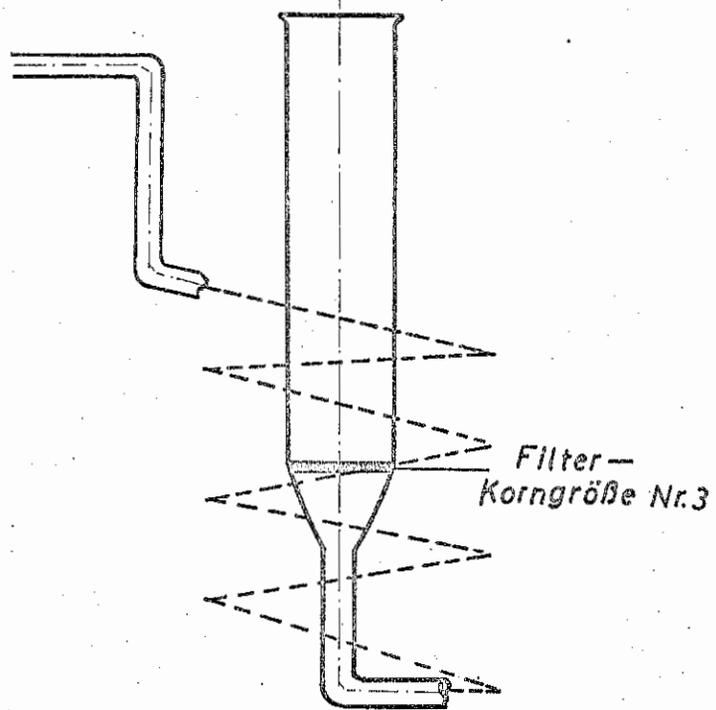


Bild 18. Glasrohr zur Aufnahme der Probe bei Bunte, Brückner und Bender [31]

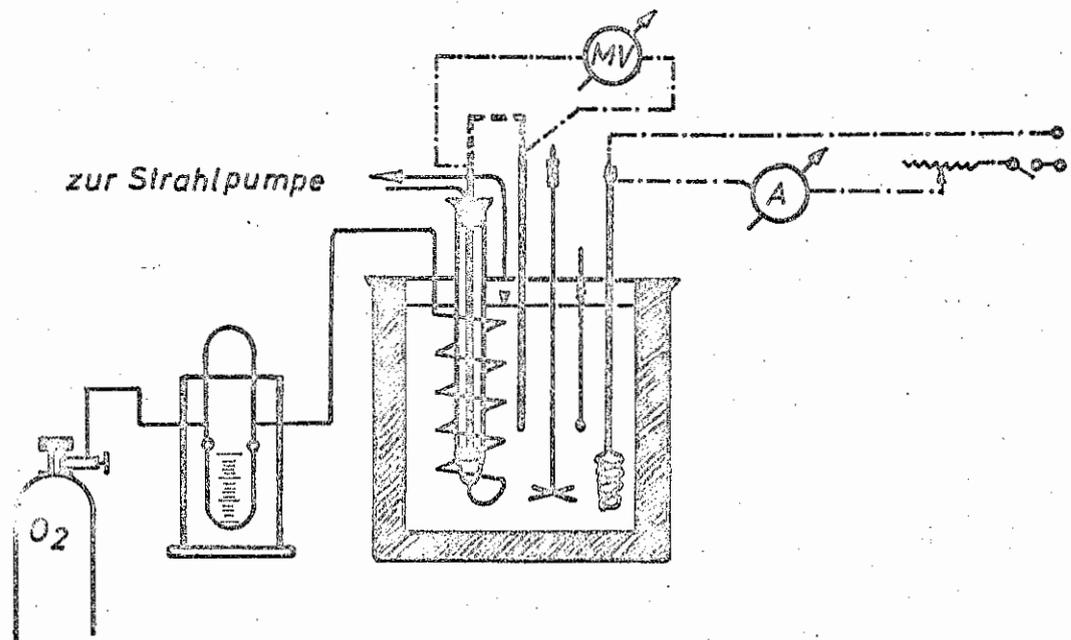


Bild 19. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung von Bunte, Brückner und Bender [31]

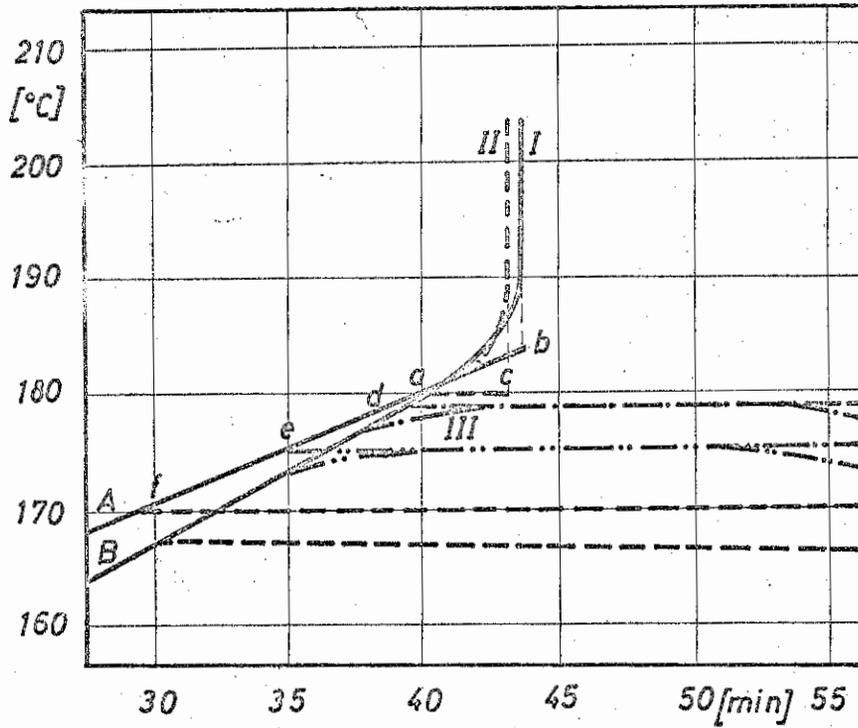


Bild 20. Temperatur-Zeitkurven einer frischen Durchschnittsprobe der Kohle Heinitz nach Bunte, Brückner und Bender [31]

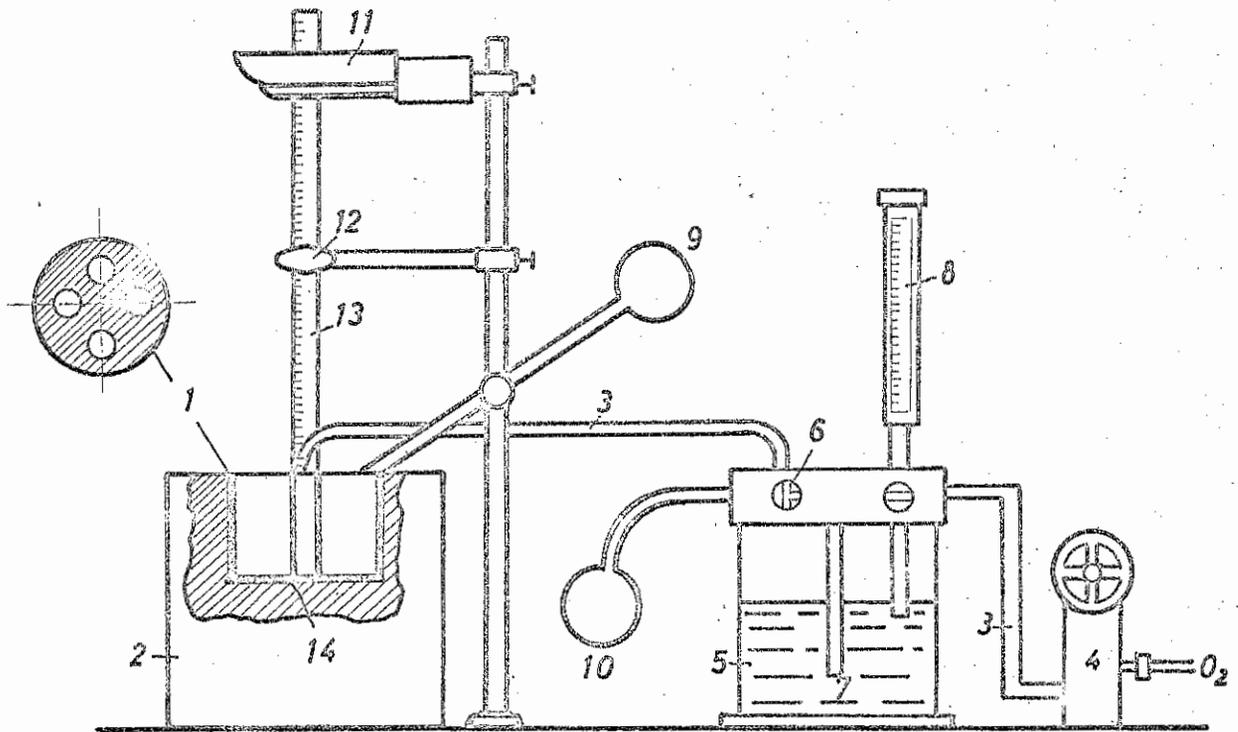


Bild 21. Schemaskizze des Zündwertprüfers nach Jentsch [36].
1 Zündtiegel; 2 Elektr.Ofen; 3 Sauerstoffleitung;
4 Feinstellventil; 5 Blasenzähler; 6 Dreiwegehahn;
7 Düse; 8 Strömungsmesser; 9 u.10 Gebläse;
11 Beleuchtung; 12 Spiegel; 13 Thermometer;
14 Vergasungssteller

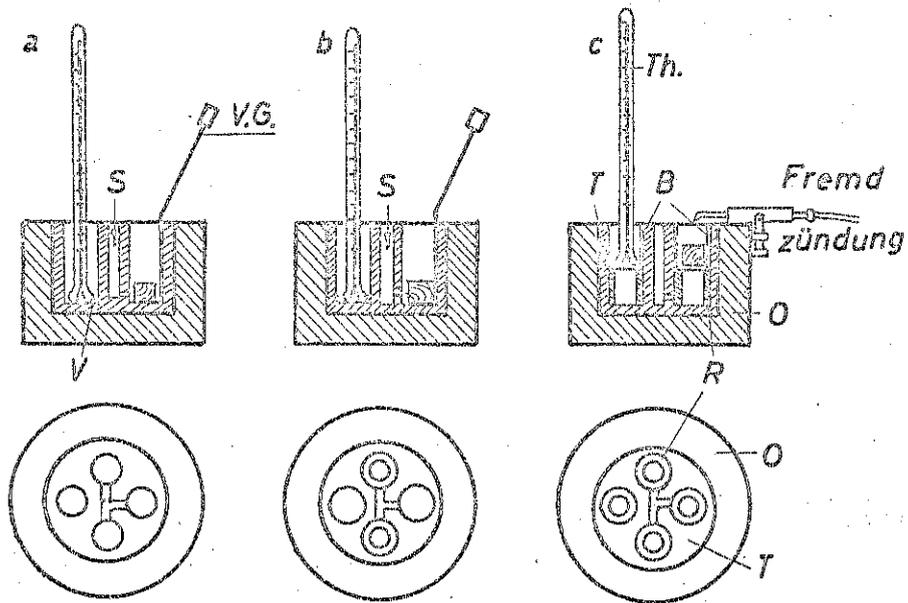


Bild 22. Einrichtung des Zündwertprüfers zur Durchführung der Versuche nach [37]. T Zündtiegel; O Ofen; Th Thermometer; V Vergasungsteller; V.G. Vergasungsteller mit Griff; B Stahlbecher; R Trag- und Dichtungsring; S Sauerstoffzufuhr

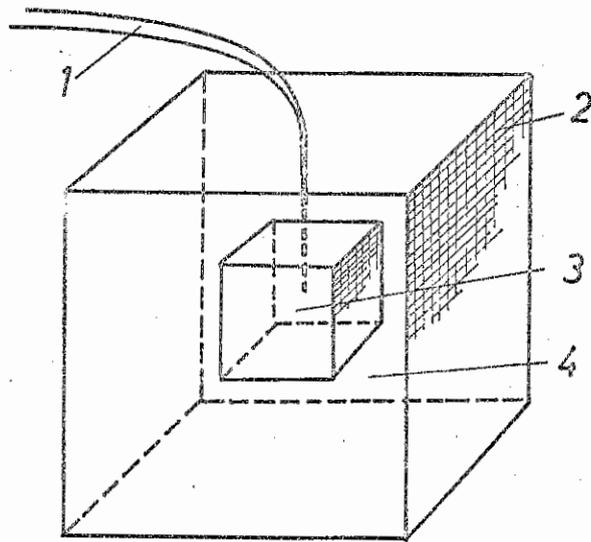


Bild 23. Versuchsanordnung zur Messung der Selbsterhitzung.
1 Thermoelement; 2 Behälter aus perforiertem Stahlblech; 3 Behälter aus feinmaschigem Drahtgewebe zur Aufnahme der Probe; 4 Steinwollefüllung im Zwischenraum zwischen 2 und 3 nach [15]

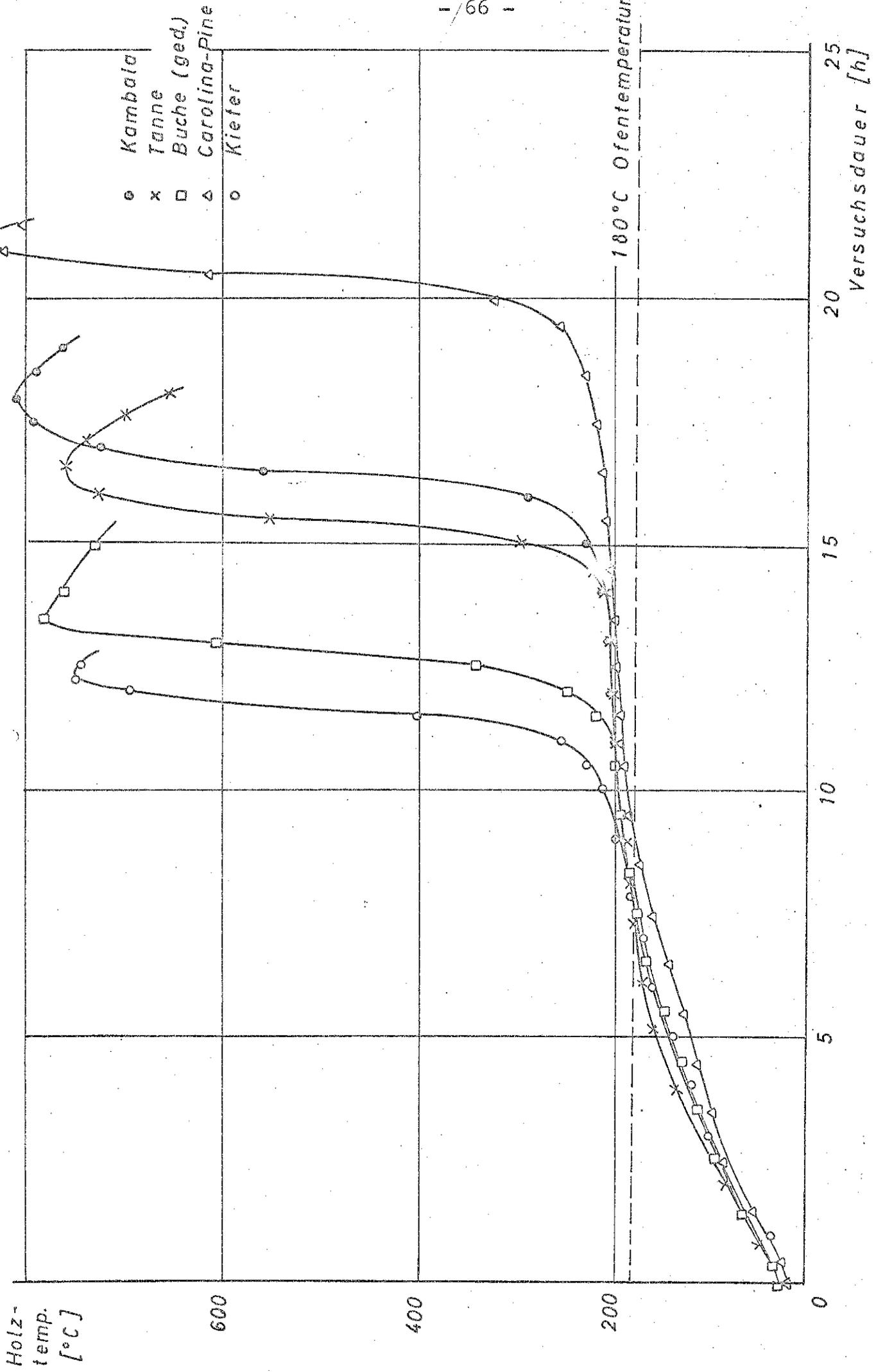


Bild 24. Selbsterhitzung verschiedener Hölzer in Luft. Umgebungstemperatur 180°C (181°C)

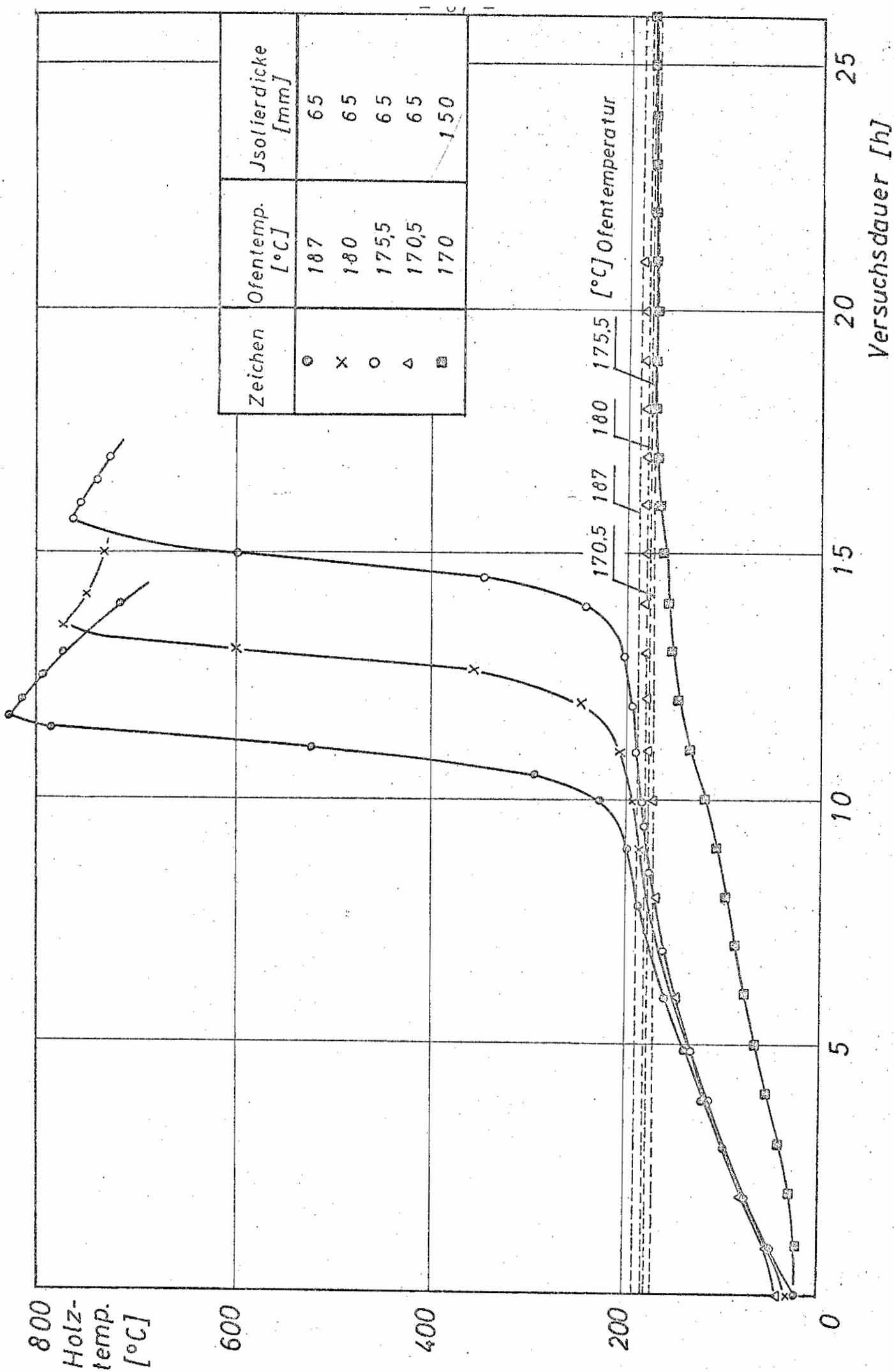


Bild 25. Selbsterhitzung von Buchenholz (gedämpft) in Luft bei verschiedenen Umgebungstemperaturen