



Veranstaltung: B-IV

Ausbildungseinheit: Brandlehre

Thema:

Ausgabe: 28.03.2024

Zuständig: Abteilung 3

Bearbeitet von: Martin Reitz

Literaturhinweis: Brandlehre, Rempe/Rodewald
Feuerlöschmittel, Alfons Rempe
Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer
Stoffe, Hamberger
Verbrennen und Löschen, Rotes Heft Nr. 1
Chemie, Grundwissen für den Feuerwehrmann,
Rotes Heft Nr. 59
Brandbekämpfung im Innenangriff, Ridder et al.

Inhalt

1	Einleitung	3
2	Chemische Grundlagen.....	3
2.1	Oxidation	3
2.2	Reduktion	4
2.3	Redox-Reaktion.....	4
2.4	Radikalreaktion.....	5
2.5	Energieverhältnisse bei Verbrennung	8
2.5.1	Exotherme Reaktion	8
2.5.2	Triebkraft der Verbrennung	8
2.6	Prinzip des kleinsten Zwanges	10
2.7	Reaktionsgeschwindigkeit	10
3	Voraussetzung des Brennens.....	11
3.1	Stoffliche Voraussetzungen.....	11
3.2	Energetische Voraussetzungen	11
4	Brennbare Stoffe.....	12
4.1	Brandklassen nach EN 2.....	12
4.1.1	Brandklasse A	14
4.1.1.1	Holz.....	14
4.1.1.2	Kunststoffe	16
4.1.1.3	Wärmezufuhr und Temperaturzufuhr bei Feststoffen	17
4.1.2	Brandklasse B	19
4.1.2.1	Verdunstungszahl (VZ)	21
4.1.2.2	Verdunstungsintensität (Iv).....	21
4.1.2.3	Ausbreitung von Dämpfen brennbarer Flüssigkeiten	22
4.1.2.4	Beispiele für brennbare Flüssigkeiten	22
4.1.3	Brandklasse C	23
4.1.3.1	Beispiele für brennbare Gase.....	24
4.1.4	Brandklasse D	25
4.1.5	Brandklasse F	26
4.2	Entzündbarkeit	26
4.3	Brennbarkeit	27
4.3.1	Abschätzungen mit der Oehley-Formel	28
4.4	Abbrandrate/Verbrennungsgeschwindigkeit.....	29
4.5	Heizwert	30
4.6	Brandtemperatur	32
5	Sauerstoff.....	33
5.1	Zusammensetzung des Gasgemisches „Luft“	33
5.2	Reduzierung der Sauerstoffzufuhr.....	34

5.3	Erhöhung der Sauerstoffzufuhr	36
5.4	Luftströmungen	38
6	Richtiges Mengenverhältnis	39
6.1	Explosionsbereich	39
6.2	Minimaler explosionsgefährlicher Sauerstoffgehalt	40
6.3	Bildung von zündwilligen Gemischen	42
6.3.1	Silobrände	44
7	Zündenergie	46
7.1	Zündquellen	47
7.2	Kennzahlen des Zündvorgangs.....	47
7.2.1	Konzentrationsangaben der Zündwilligkeit.....	48
7.2.2	Kennzahlen der Zündfähigkeit.....	50
7.2.2.1	Zündtemperatur.....	51
7.2.2.2	Temperaturklassen	52
7.2.2.3	Mindestzündenergie (MZE)	52
7.3	Selbstentzündung.....	53
7.3.1	Voraussetzungen	53
7.3.2	Beispiele.....	53
7.3.3	Ursachen für Selbstentzündung	54
7.4	Grenzmodelle der Entzündung.....	55
8	Katalysator	56
9	Brandverlauf	59
9.1	Mindestverbrennungstemperatur	59
9.2	Brandintensität und Wärmefreisetzung	60
9.3	Wärmetransport.....	62
9.3.1	Wärmeströmung oder -konvektion	62
9.3.2	Wärmeleitung	62
9.3.3	Wärmestrahlung	63
9.4	Brennstoff- und ventilationskontrollierte Brände	65
9.5	Schnelle Brandausbreitung	66
9.5.1	Rauchdurchzündung (Rollover).....	66
9.5.2	Raumdurchzündung (Flashover)	67
9.5.3	Rauchexplosion (Backdraft)	68
9.5.4	Reaktionsmechanismen bei extremen Brandphänomenen	69
9.6	Gefahren durch Brandrauch.....	71
10	Stufen des Brandverlaufs	75
11	Quellenverzeichnis	76

1 Einleitung

Brände verursachen alleine in Deutschland jährlich Schäden in Höhe von ca. 6 Milliarden Euro und fordern ca. 400 Menschenleben. Hinzu kommen ca. 10000 schwer- und leichtverletzte Menschen. Aus diesem Grund ist eine professionelle Vorbeugung und Bekämpfung von Bränden aus moralischer und volkswirtschaftlicher Sicht eine wichtige Notwendigkeit der modernen Gesellschaft.

Für eine qualitativ hochwertige Arbeit im Vorbeugenden und Abwehrenden Brandschutz ist das Wissen um die Chemie der Brände und Löschmittel ein elementar wichtiger Bestandteil.

2 Chemische Grundlagen

Im Jahre 1783 gelang es dem Franzosen A. L. LAVOISIER, den Verbrennungsvorgang aufzuklären. Er erkannte, dass die Verbrennung von Stoffen eine Vereinigung mit Sauerstoff ist. Entsprechend dem französischen Namen oxygène für Sauerstoff wurde diese Vereinigung mit Sauerstoff als Oxidation bezeichnet. Es wird dabei chemische Energie in Form von Wärme und Licht frei, man nennt so eine Reaktion exotherm.

Bsp.: $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Wärme}$ (Feuererscheinung) = Knallgasreaktion

Es verbinden sich dabei 2 Wasserstoffmoleküle (H_2) unter Abgabe von Licht und Wärme mit einem Sauerstoffmolekül (O_2).

2.1 Oxidation

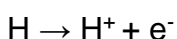
Wie bereits erwähnt, ist die Oxidation die Vereinigung eines Elementes mit Sauerstoff. Je nach Reaktionsgeschwindigkeit können unterschiedliche Wärmemengen freigesetzt werden.

Wenn diese Wärme in kurzer Zeit frei wird, kann es zu Feuererscheinungen in Form von Flamme und/oder Glut kommen. Man unterscheidet daher:

Oxidation ohne Feuererscheinung (z. B.: Oxidieren, Rosten, Gären, Verwesen)

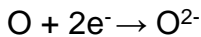
Oxidation mit Feuererscheinung (z. B.: Brennen, Explodieren, Detonieren)

Unter Oxidation im erweiterten Sinn versteht man die Abgabe von Elektronen. So kann durch Entzug eines Elektrons das Wasserstoffatom zu einem positiven Wasserstoffion werden:



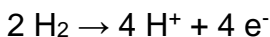
2.2 Reduktion

Bei der Reduktion wird im Gegensatz zur Oxidation einem Stoff Sauerstoff entzogen. Unter Reduktion im erweiterten Sinn versteht man die Aufnahme von Elektronen. So kann der Sauerstoff durch Aufnahme von zwei Elektronen zum zweifach negativ geladenen Sauerstoffion werden:

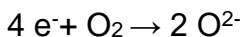


2.3 Redox-Reaktion

Unter einer Redox-Reaktion versteht man die Verknüpfung von einer Oxidation und einer Reduktion. Die Abgabe und Aufnahme von Elektronen lässt sich aber nicht erkennen, da jeder Abgabe von Elektronen auch wieder eine Aufnahme von Elektronen gegenübersteht.



Oxidation (Reduktionsmittel)



Reduktion (Oxidationsmittel)



Die Geschwindigkeit einer Redox-Reaktion hängt neben vielen anderen Faktoren auch von der Stärke des Reduktionsmittels und der Stärke des Oxidationsmittels ab.

Ein Oxidationsmittel ist umso stärker, je größer seine Elektronegativität ist, d. h. je stärker es Elektronen an sich ziehen kann. Demgegenüber sind gute Reduktionsmittel solche Stoffe, die eine geringe Elektronegativität haben und damit ein geringes Anziehungsvermögen auf Elektronen besitzen. Der Sauerstoff ist nach dem Fluor das Element mit der zweitgrößten Elektronegativität. Bei fast allen Verbrennungsreaktionen ist deshalb der Sauerstoff der Umgebungsatmosphäre das Oxidationsmittel. Er wird bei der Verbrennung reduziert.

Die Elemente, aus denen die brennbaren Stoffe aufgebaut sind, z. B. Kohlenstoff C, Wasserstoff H, Phosphor P, einige Metalle u. a. m., besitzen eine geringere Elektronegativität als der Sauerstoff. Die brennbaren Stoffe sind die Reduktionsmittel. Sie werden bei der Verbrennung oxidiert.

2.4 Radikalreaktion

Chemische Reaktionen, die in der Flamme ablaufen, sind Radikalreaktionen.

Unter Radikalen (mit • oder * gekennzeichnet) versteht man Atome, Moleküle oder Molekülbruchstücke, die eine ganz besondere Elektronenordnung haben. Da die Natur immer bestrebt ist, den energieärmsten Zustand einzunehmen, ordnen sich Elektronen paarweise an, denn ein Elektronenpaar hat einen geringeren Energiegehalt als zwei einzelne (ungepaarte) Elektronen. Bei Atomen und Molekülen mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen können sich nicht alle paaren. Außerdem können Elektronenpaare durch Energiezufuhr wieder getrennt werden. In diesem Falle entstehen Radikale, die ungepaarte Elektronen enthalten. Diese sind sehr reaktionsfreudig und reagieren mit anderen Radikalen unter Ausbildung einer Elektronenpaarbindung. Radikale besitzen auch die Fähigkeit, Moleküle unter Bildung neuer Radikale zu spalten, die dann wiederum andere Moleküle spalten können. Daher laufen Radikalreaktionen nach einem Kettenmechanismus ab, dessen Geschwindigkeit schlagartig anwachsen kann. Äußerlich lässt sich die Tatsache an dem typischen Brandverlauf gezündeter Atmosphären beobachten, der schon in Bruchteilen von Sekunden in eine Verpuffung, Explosion oder Detonation übergeht.

Startreaktion

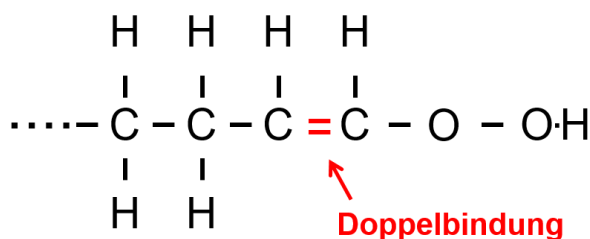
Am Anfang einer Radikalreaktion steht immer die Bildung von Startradikalen. Für die Entstehung dieser Radikale existieren zwei Theorien:

- Peroxidreaktion
- Radikalreaktion

Peroxidreaktion

Gemäß der Peroxidtheorie lagern brennbare Stoffe bereits vor der Zündung **Sauerstoff** an und fügen diesen in eine **-C-C-** oder **-C-H-Bindung** ein. Dies ist insbesondere bei Kohlenwasserstoffen mit Doppel- oder Dreifachbindung, wie z. B. ungesättigten Fettsäuren, zu beobachten.

Ungesättigte Fettsäuren:
z. B. Oleinsäure
($C_{17}H_{33}COOH$)
im Olivenöl



Es entstehen dadurch Moleküle der Art **R-O-O-R** oder **R-O-O-H**. Diese können leicht in **Radikale** zerfallen. Die reaktionsfreudigen Radikale lösen die **Kettenreaktion** der Verbrennung aus.



Hyperoxid
Mit O-O-Bindung

Radikalischer Molekülrest + freies Radikal

Dieser Mechanismus der Einleitung der Verbrennung ist besonders bei der **Selbstentzündung** von Bedeutung.

Radikalreaktion

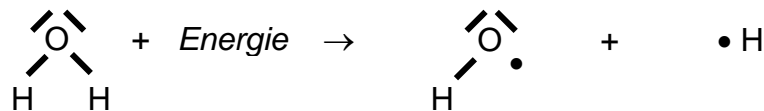
Gemäß der Radikalthorie muss mit der Zündenergie nur ein Bruchteil eines Molvolumens erwärmt werden, um eine Startreaktion zu initiieren.

Diese führt zur Aufspaltung von Bindungen innerhalb eines Moleküls und damit zur Bildung von Radikalen. Die dafür notwendige Energie stammt üblicherweise aus der Zündflamme.

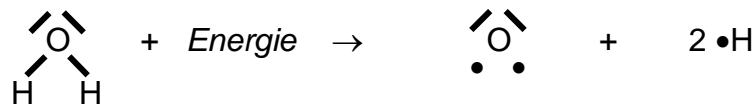
Manche Moleküle wie z. B. die Halogene spalten aber auch schon unter Bestrahlung mit UV-Licht auf: $\text{HCL} + \text{uv} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot$

Radikale können unter Wärmeeinfluss aus der praktisch immer vorhandenen Luftfeuchtigkeit entstehen:

Entstehung von Radikalen durch homolytische Spaltung der Bindungen



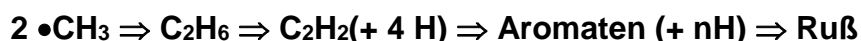
Entstehung von Biradikalen durch homolytische Spaltung der Bindungen



Kettenfortpflanzungs- und -verzweigungsreaktion

Die bei der Startreaktion erzeugten Radikale reagieren mit anderen Molekülen unter Bildung immer neuer Radikale. Wird durch ein Radikal immer nur ein neues Radikal gebildet, spricht man von einer unverzweigten Kettenreaktion. Bei den meisten Reaktionen werden pro einwirkendem Radikal gleich mehrere neue Radikale erzeugt, so dass es in Folge zur Ausbildung sogenannter verzweigter Kettenreaktionen kommt. Solche Reaktionen verlaufen mit bis zur Detonation hin gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeiten.

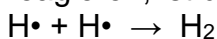
Insbesondere bei Sauerstoffmangel führt folgende Reaktionskette zur **Rußbildung**:



Dieser Verbrennungsmechanismus erklärt das Auftreten **zahlreicher Verbrennungsprodukte**, beispielsweise Formaldehyd, Aromaten, andere Alkane und Ruß.

Kettenabbruchreaktionen

Natürlich können auch zwei Radikale miteinander reagieren und sich zu „gesättigten“ Molekülen verbinden. Wenn z. B. zwei Wasserstoffradikale zu einem Wasserstoffmolekül reagieren, ist die Reaktionskette unterbrochen und es findet keine weitere Reaktion statt:



Diese Reaktionen finden allerdings nur sehr selten statt, da die durch mehrere Radikale gebildeten Moleküle einen hohen Energieinhalt aufweisen, der die Bindung wieder aufreißen lässt. Also muss, um eine Kettenabbruchreaktion stattfinden zu lassen, zusätzlich ein weiterer Reaktionspartner vorhanden sein, der die entstehenden hohen Energien aufnimmt. Die Wahrscheinlichkeit solcher „Dreierstöße“ ist allerdings sehr gering. Findet die Reaktion allerdings auf der Oberfläche eines Feststoffes statt, wird die Energie von diesem aufgenommen. Diesen Effekt, auf dem auch die Wirkung des Löschpulvers beruht, bezeichnet man als **Wandeffekt**.

Nachfolgende Tabellen zeigen einige ausgewählte Kettenreaktionen:

Tab. 1a: Radikalkettenreaktion

Startreaktionen:				
H_2	+ Energie	\Rightarrow	$\text{H}\bullet$	+ $\text{H}\bullet$
H_2O	+ Energie	\Rightarrow	$\bullet\text{OH}$	+ $\text{H}\bullet$
CH_4	+ Energie	\Rightarrow	$\bullet\text{CH}_3$	+ $\text{H}\bullet$

Tab. 1b: Radikalkettenreaktion

Kettenreaktionen (Auswahl):				
CH_4	+ $\bullet\text{OH}$	\Rightarrow	$\text{H}_3\text{C}\bullet$	+ H_2O
$\text{H}_3\text{C}\bullet$	+ $\bullet\text{O}\bullet$	\Rightarrow	CH_2O	+ $\text{H}\bullet$
CH_2O	+ $\bullet\text{OH}$	\Rightarrow	$\bullet\text{CHO}$	+ H_2O
$\bullet\text{CHO}$	+ O_2	\Rightarrow	CO	+ $\text{HO}_2\bullet$
CO	+ $\bullet\text{OH}$	\Rightarrow	CO_2	+ $\text{H}\bullet$
CH_4	+ $\bullet\text{O}\bullet$	\Rightarrow	$\bullet\text{CH}_3$	+ $\bullet\text{OH}$
CH_2O	+ $\text{H}\bullet$	\Rightarrow	$\bullet\text{CHO}$	+ H_2

Tab. 1c: Radikalkettenreaktion

Kettenabbruchreaktionen (Auswahl):				
$\text{H}_3\text{C}\bullet$	+ $\bullet\text{CH}_3$	\Rightarrow	C_2H_6	
$\bullet\text{CHO}$	+ $\text{H}\bullet$	\Rightarrow	CO	+ H_2
$\bullet\text{CHO}$	+ $\text{H}\bullet$	\Rightarrow	CH_2O	
$\bullet\text{OH}$	+ $\text{H}\bullet$	\Rightarrow	H_2O	
$\text{H}\bullet$	+ $\text{H}\bullet$	\Rightarrow	H_2	

2.5 Energieverhältnisse bei Verbrennung

2.5.1 Exotherme Reaktion

Chemische Vorgänge sind mit Veränderungen des Energieinhaltes der reagierenden Stoffe verbunden.

Bei **exothermen Reaktionen** wird bei der Reaktion die **Reaktionswärme ΔH** frei. Gleichbedeutend mit dem Begriff Reaktionswärme ist die Bezeichnung **Reaktionsenthalpie ΔH** .

Der Energiegehalt der Produktstoffe ist um diesen Beitrag geringer als der der Ausgangsstoffe. Deshalb wird die Reaktionsenthalpie ΔH bei exothermen Reaktionen negativ gesetzt. **Bei allen Verbrennungen handelt es sich um exotherme Reaktionen.**

Dies wird offensichtlich, wenn man die Reaktionsenthalpien chemischer Reaktionen aus den in Tabellen ablesbaren Standard-Bildungsenthalpien berechnet. Hierbei gilt:

Reaktionsenthalpie = Summe der Bildungsenergien der Reaktionsprodukte - Summe der Bildungsenergien der Ausgangsstoffe (Edukte)

$$\Delta H = \sum \Delta H_{B, P} - \sum \Delta H_{B, E}$$

Diese Wärmemenge, die bei der vollständigen Verbrennung von $m = 1$ kg eines Stoffes freigesetzt wird, bezeichnet man auch als Heizwert.

Aufgabe: Heizwert Methanol

Berechnen Sie die bei der Verbrennung von Methanol freiwerdende Reaktionsenthalpie. Bildungsenthalpien kann man Nachschlagewerken entnehmen:

$H_{B, \text{Methanol}} = -239 \text{ kJ/mol}$

$H_{B, \text{Kohlendioxid}} = -394 \text{ kJ/mol}$

$H_{B, \text{Wasserdampf}} = -242 \text{ kJ/mol}$

Für Sauerstoff ist $H_B = 0$, da es sich um ein Element in seiner stabilsten Form handelt.

Vergleichen Sie den ermittelten Wert mit dem Heizwert von Methanol

$H_{U, \text{Methanol}} = 19,9 \text{ MJ/kg}$ (z. B. aus Hamberger: „Sicherheitstechnische Kennzahlen“).

2.5.2 Triebkraft der Verbrennung

Eine Verbrennung läuft nach der Entzündung so lange selbstständig ab, bis entweder der Sauerstoff oder der brennbare Stoff verbraucht ist. Die Triebkraft dieser selbstständig ablaufenden Reaktion beruht auf zwei Naturgesetzen:

Die Natur ist bestrebt, den energieärmsten Zustand einzunehmen.

Energiezustand = **Enthalpie (H)**

Die Natur ist bestrebt, den Zustand größtmöglicher Unordnung anzunehmen.

Unordnungszustand = **Entropie (S)**

Diese beiden Komponenten eines Systems wirken gegeneinander, was leicht am Beispiel der Verdampfung einer Flüssigkeit am Siedepunkt erläutert werden kann. Die Flüssigkeit verdampft, da die Unordnung (der Moleküle) beim Übergang in den Gaszustand stark zunimmt. Gleichzeitig muss aber dem System laufend Energie (in Form von Wärme) zugeführt werden, welche den Energiegehalt des Systems erhöht. Entzieht man dem System Energie (Verminderung der Enthalpie), so kondensiert ein Teil des Dampfes und die Unordnung wird geringer (Verminderung der Entropie).

Die Zustandsgröße, die die Wechselwirkung von Enthalpie und Entropie beschreibt, ist die **Freie Enthalpie (G)**.

Gibbs-Helmholtzsche Gleichung: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

ΔG Änderung der Freien Enthalpie = $G_{\text{Reaktionsprodukte}} - G_{\text{Ausgangsstoffe}}$

ΔH Änderung der Enthalpie = $H_{\text{Reaktionsprodukte}} - H_{\text{Ausgangsstoffe}}$

ΔS Änderung der Entropie = $S_{\text{Reaktionsprodukte}} - S_{\text{Ausgangsstoffe}}$

T..... Temperatur

Diese Gleichung bezieht sich auf konstante Temperaturen und auf die Stoffmenge Mol. Eine Reaktion läuft so lange selbstständig ab, wie die Änderung der Freien Enthalpie negativ ist, d. h. dem System Freie Enthalpie entzogen werden kann (negatives Vorzeichen von ΔG).

Wenn die Differenz der Freien Enthalpie gleich Null ist, kommt die Reaktion zum Stillstand.

$\Delta G < 0$ selbstständig ablaufende Reaktion;

$\Delta G = 0$ Reaktion im Gleichgewicht, keine Änderung des Systems;

$\Delta G > 0$ unmögliche Reaktion bzw. Reaktion verläuft in Gegenrichtung

Der Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Freie Enthalpie und damit auf die Triebkraft einer Reaktion lässt sich an folgendem Beispiel gut erklären:



Für diese Reaktion ist ΔH stark negativ. Aufgrund der Abnahme des Unordnungszustandes ist auch ΔS negativ, jedoch ist ΔS vom Betrag her kleiner als ΔH .

In die Gleichung eingesetzt ergibt sich daher unter der Voraussetzung, dass die Temperatur nicht zu hoch ist, ein negatives ΔG . Wird die Temperatur gesteigert, so wird der Ausdruck $[-T \cdot (-\Delta S)]$ größer, denn er ist wegen der beiden negativen Vorzeichen positiv.

Bei einer bestimmten Temperatur wird $\Delta G = 0$.

Bei einer weiteren Steigerung wird ΔG sogar positiv, da jetzt der Ausdruck $[-T \cdot (-\Delta S)]$ in der Gleichung dominiert. Die Reaktion verläuft jetzt in die Gegenrichtung:



Einer derartigen Zersetzung des Wassers bei hohen Temperaturen begegnet man beim Versuch, brennendes Metall (2000 - 3000°C) mit Wasser zu löschen. Durch die entstehenden Gase Wasserstoff und den Sauerstoff kommt es zu einer Knallgasreaktion, welche den Brand nur noch vergrößert. Der Zersetzungsgrad des Wassers ist dabei stark von der Temperatur abhängig:

Tab. 2: Zersetzung von Wasser

Temperatur in °C:	1000	1500	2000	2500	2700	3000	3000	3500
Zersetzung in %:	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	2	9	15	20	40	60

2.6 Prinzip des kleinsten Zwanges

Bei einer Verbrennung in einem abgeschlossenen Raum wird mit der Zeit die Konzentration der brennbaren Stoffe und die des Sauerstoffes abnehmen und die Konzentration der Verbrennungsprodukte zunehmen. Da die gasförmigen Verbrennungsprodukte nicht entweichen können, steigt der Druck im Raum an. Die Reaktion versucht nun, diesem Zwang auszuweichen, indem die Produktion gasförmiger Verbrennungsprodukte eingeschränkt wird (Verbrennungsgeschwindigkeit nimmt ab). Der Brand geht in einen Schmelbrand über, erst wenn in diesem Stadium Fenster oder Türen geöffnet werden, können Verbrennungsprodukte entweichen und der Druck im Raum sinkt.

Die Reaktion versucht diesem erneuten, allerdings entgegen gerichteten Zwang (Verlust der Verbrennungsprodukte) auszuweichen, indem vermehrt Verbrennungsprodukte gebildet werden, d. h. die Verbrennungsgeschwindigkeit nimmt stark zu.

Dieser Vorgang wird durch den Sauerstoffzutritt durch die geschaffene Öffnung noch zusätzlich verstärkt.

Das Prinzip des kleinsten Zwangs erklärt somit auch den bisweilen zu beobachtenden pulsierenden Rauchaustritt („Lokomotiveffekt“) bei Gebäudebränden. Solange Sauerstoff in einen Brandraum durch eine Lüftungsöffnung einströmt, entstehen große Mengen an Brandrauch, die dann aufgrund des thermischen Überdrucks aus der Öffnung herausgedrückt werden. Wird so viel Brandrauch abgeführt, dass er den gesamten Querschnitt der Lüftungsöffnung einnimmt, gelangt keine Luft mehr zum Brandherd und es entsteht ein Sauerstoffmangel, der dazu führt, dass die Brandintensität und somit die Rauchproduktion nachlässt. Hierdurch kann wiederum vermehrt Sauerstoff durch die Lüftungsöffnung eindringen, das Feuer anfachen und der Effekt wiederholt sich.

2.7 Reaktionsgeschwindigkeit

Allgemein gilt für chemische Reaktionen, dass durch eine Temperaturzunahme von 10°C die Reaktionsgeschwindigkeit um das Doppelte bis Dreifache zunimmt. Diese als RGT-Regel oder van't Hoffsche Regel bekannte Gesetzmäßigkeit ist auf Verbrennungsreaktionen allerdings nur begrenzt anwendbar, denn wichtige Voraussetzungen für die Gültigkeit dieser Regel sind bei Verbrennungen nicht erfüllt. Da Verbrennungen i. d. R. heterogene Reaktionen sind, d. h. die Reaktionspartner liegen in unterschiedlichen Zustandsformen vor, da die Reaktionspartner in hohen Konzentrationen vorhanden sind, da

hohe Temperaturen erreicht werden und da viele Teilreaktionen stattfinden, gilt die RGT-Regel nur bedingt.

Wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat bei Verbrennungen der Stofftransport, also der Transport von Sauerstoff in die Reaktionszone und die Ableitung von Verbrennungsprodukten aus der Reaktionszone. Dieser Stofftransport (Diffusion) ist zwar temperaturabhängig, allerdings fällt eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit weniger stark aus, als die RGT-Regel vorgibt.

3 Voraussetzung des Brennens

Die Voraussetzungen der Verbrennung können in zwei Gruppen unterteilt werden:

3.1 Stoffliche Voraussetzungen

Brennbarer Stoff: Die Verbrennung kann nur ablaufen, wenn genügend brennbarer Stoff in einer für die Verbrennung geeigneten Form vorhanden ist.

Sauerstoff: Muss als Oxidationsmittel der Verbrennung in ausreichender Konzentration vorhanden sein.

Mengenverhältnis: Brennbarer Stoff und Sauerstoff können nur miteinander reagieren, wenn sie in Kontakt stehen und in einem günstigen Mengenverhältnis vorliegen. Das Mengenverhältnis wird vom Brennstoff bestimmt und stellt ein Konzentrationsintervall dar (s. Explosionsbereich).

3.2 Energetische Voraussetzungen

Die energetischen Voraussetzungen betreffen die Einleitung und die Unterhaltung der Verbrennung.

Zündenergie (Zündtemperatur)

Um eine Verbrennungsreaktion zu starten, bedarf es eines energetischen Anstoßes, d. h. es muss Zündenergie zugeführt werden. Zur Abschätzung der notwendigen Energie gibt man mitunter auch die Temperatur an, auf die das Gemisch aus brennbarem Stoff und Sauerstoff zur Einleitung des Brennens gebracht werden muss (Zündtemperatur).

Katalysatoren

Katalysatoren haben einen entscheidenden Einfluss auf die energetischen Abläufe der Verbrennungsreaktion. Sie wirken in erster Linie, indem sie die zum Start der Verbrennung notwendige Energie reduzieren.

Mindestverbrennungstemperatur

Ist eine Verbrennung eingeleitet, so ist eine Mindestenergie notwendig, damit die Verbrennung selbstständig weiterläuft. Zur Abschätzung dieser Energie gibt man die niedrigste Temperatur des reagierenden Gemisches an, bei der das Brennen gerade noch möglich ist (Mindestverbrennungstemperatur).

4 Brennbare Stoffe

Welche Stoffe sind denn nun eigentlich brennbar? Folgende Übersicht soll einen groben Überblick bieten:

Tab. 3: Brennbare Stoffe

Elemente	Metalle	Anorganische Verbindungen
<ul style="list-style-type: none"> Wasserstoff (H₂) Schwefel (S) Phosphor (P) Kohlenstoff (C) 	<p>Feinstverteilt brennbar sind:</p> <ul style="list-style-type: none"> Eisen (Fe) Cobalt (Co) Nickel (Ni) Chrom (Cr) Zink (Zn) Alle Alkali- und Erdalkalimetalle <p>Alle Metalle reagieren, wenn sie brennen, mit Wasser (einige auch, wenn sie nicht brennen)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Kohlenmonoxid (CO) Schwefelkohlenstoff (CS₂) Schwefelwasserstoff (H₂S) Phosphin (PH₃) und Arsin (AsH₃) Blausäure (HCN)
Explosive Stoffe wie Ammoniumnitrat und Azide sind grundsätzlich brennbar.		

Bei den organischen Stoffen müssen grundsätzlich alle die, die **Kohlenstoff C**, **Wasserstoff H**, **Sauerstoff O** und **Schwefel S** enthalten, als brennbar eingestuft werden!

Brennbare Stoffe können nach ihrer Zustandsform eingeteilt werden, aber auch nach anderen bedeutenden Stoffeigenschaften wie z. B.

- Entzündbarkeit → Kap. 4.2
- Brennbarkeit → Kap. 4.3
- Abbrandrate/Verbrennungsgeschwindigkeit → Kap. 4.4
- Brandtemperatur → Kap. 4.5
- Heizwert → Kap. 4.6

4.1 Brandklassen nach EN 2

Brennbare Stoffe können, wie bereits erwähnt, nach ihrer Zustandsform eingeteilt werden:

- feste, zersetzliche** Stoffe gehen durch Wärmeeinwirkung teilweise in gasförmigen Zustand über. Dabei verbrennen feste Bestandteile mit Glut, gasförmige mit Flamme; Beispiel: Holz, Papier
- feste, unzersetzliche** Stoffe verbrennen nur mit Glut

- **flüssig werdende** Stoffe schmelzen und verdampfen, bevor sie verbrennen; sie verbrennen mit Flamme; Beispiel: Wachs, Fett, Teer
- **flüssige** Stoffe verdampfen, bevor sie verbrennen; sie verbrennen mit Flamme; Beispiel: Benzin, Diesel, Petroleum, Spiritus
- **gasförmige** Stoffe verbrennen mit Flamme; Beispiel: Erdgas, Acetylen, Propylen

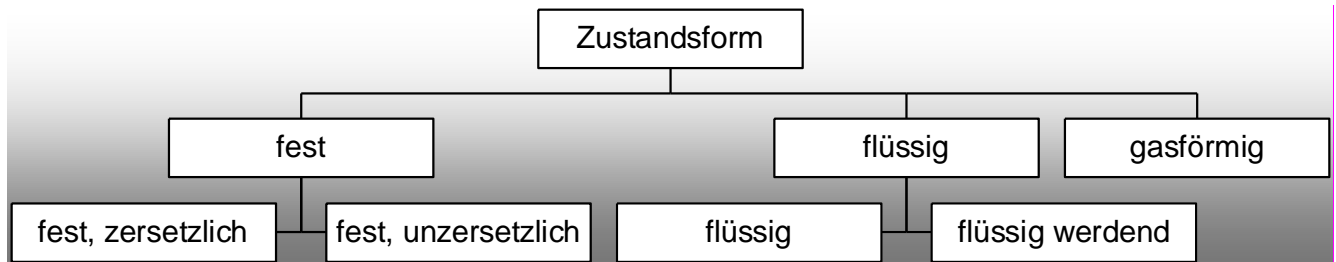


Abb. 1: Zustandsformen von brennbaren Stoffen

Diese Unterschiede in Form und Zustand der brennbaren Stoffe führt zur Einteilung in **Brandklassen**. Die Brandklasseneinteilung ist eine verhältnismäßig grobe Klassifizierung von Stoffen, die im Wesentlichen das gleiche Brandverhalten zeigen. Sie dient dazu, bestimmten Bränden geeignete Löschmittel zuordnen zu können.

Tab. 4: Brandklassen

Brandklasse	Brände von...	Stoffbeispiele	Erscheinung
 A	festen Stoffen	Holz, Kohle, Papier, Kunststoff	Flamme und/oder Glut
 B	flüssigen und flüssig werdenden Stoffen	Benzin, Alkohol, Paraffin, Bitumen, Kunststoff	Flamme
 C	Gasen	Erdgas, Acetylen, Methan, Propan	Flamme
 D	Metallen	Magnesium, Aluminium, Natrium	Glut
 F	Speiseölen und -fetten in Frittier und Fettbackgeräten und anderen Kücheneinrichtungen und -geräten	Palmin®	Flamme

4.1.1 Brandklasse A

Zu dieser Brandklasse gehören alle Brände von festen Stoffen, die normalerweise unter Glutbildung verbrennen. Das Brandverhalten hängt stark mit dem Verhältnis der Oberfläche zur Masse ab.

Bei **festen brennbaren Stoffen** bestimmt die Größe der Oberfläche des brennbaren Stoffes, die mit Luftsauerstoff in Kontakt kommen kann, die Entzündbarkeit und Brennbarkeit (**Kontaktverhältnis**). Diese Oberfläche ist umso größer, je größer der **Zerteilungsgrad** des Materials ist.

Beispiel:

Ein Würfel mit der Kantenlänge $a = 1 \text{ m}$ hat eine Gesamtoberfläche von $A = 6 \text{ m}^2$.

Diesen Würfel könnte man theoretisch aus 1 Milliarde Würfeln mit der Kantenlänge $a = 1 \text{ mm}$ zusammensetzen. Die Gesamtoberfläche der kleinen Würfel beträgt aber in der fein zerteilten Form nicht $A = 6 \text{ m}^2$, sondern zusammen $A = 6000 \text{ m}^2$.

Da die Gesamtoberfläche der kleinen Würfel viel größer ist, kann mehr Sauerstoff mit dem brennbaren Stoff reagieren, was zu den bereits beschriebenen Auswirkungen auf den Verbrennungsprozess führt.

Feinst verteilte, feste brennbare Stoffe (z. B. Stäube) sind bezüglich Entzündbarkeit und Verbrennungsgeschwindigkeit vergleichbar mit dampfbildenden und gasförmigen Stoffen.

Folgende Tabelle gibt die Zerteilungsspezifik eines Feststoffes mit einer Dichte von $\rho = 400 \text{ kg/m}^3$ wieder:

Tab. 5: Verhältnis Masse zu Oberfläche eines Feststoffes

Kugeldurchmesser (mm)	Oberfläche der Kugel (mm ²)	Masse der Kugel (mg)	Spezifische Oberfläche $A_{\text{o, spez.}}$ (m ² /g)
10	314	209	0,0015
1	3,14	$2,09 \cdot 10^{-1}$	0,015
0,1	$3,14 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-4}$	0,15
0,01 ¹⁾	$3,14 \cdot 10^{-4}$	$2,09 \cdot 10^{-7}$	1,5 ²⁾

4.1.1.1 Holz

Es gibt verschiedene Arten von Hölzern, aber im Wesentlichen besteht Holz aus etwa 49 bis 50 % Kohlenstoff, 43 bis 45 % Sauerstoff, 6 % Wasserstoff und geringe Mengen von Stickstoff, Kalium, Calcium, Phosphor, Natrium, Magnesium, Schwefel und weiteren Elementen.

¹⁾ Größenordnung von Feinstaubpartikeln

²⁾ entspricht der Oberfläche von 24 DIN-A-4 Seiten pro g Staub

Brandlehre

Voraussetzung für die Entzündung von Holz ist eine thermische Aufbereitung, bei der in der ersten Phase Wasserdampf entweicht. Bei weiterem Temperaturanstieg läuft ein Schwelvorgang ab, bei dem zahlreiche Substanzen entstehen, die anders als Rauch meist keine Schwebstoffe enthalten und die als sichtbare, meist weiß-gelbliche Gase auftreten:

Holzgas (Ein Gemisch aus ca. 2% Ethylen, ca. 2% Wasserstoff, ca. 13% Methan, ca. 34 % Kohlenmonoxid und ca. 49% Kohlendioxid),

Methylalkohol,

Essigsäure,

Aceton und

Holzteer.

Dieser als Pyrolyse bezeichnete Vorgang ist ein Prozess der thermischen Zersetzung in Abwesenheit von Sauerstoff, bei dem umso mehr Schwelgase entstehen, je schlechter der Brand belüftet, also je geringer die Sauerstoffkonzentration ist.

Die Temperatur, bei der eine Zersetzung fester brennbarer Stoffe in gasförmige und feste Bestandteile beginnt, nennt man allgemein **Schwelpunkt**.

Die gebildeten Substanzen brennen unter gelblicher Flammenbildung und geben dabei so viel Wärme ab, dass die übriggebliebene Holzkohle in Brand gesetzt wird.

Wenn die gasförmigen Stoffe verbrannt sind, gibt es keine Flammenbildung mehr und es bleibt nur noch ein Glutbrand der Holzkohle übrig. Dieses seltene Phänomen, wenn tatsächlich nur der Feststoff verbrennt, wird in der Fachliteratur als Oberflächenfeststoff-oxidation bezeichnet.

Die Zündtemperatur liegt je nach Holzart bei 250 bis 340°C. Die Verbrennungstemperatur liegt bei etwa 1000°C.

Folgende Übersicht zeigt die Phasen der Holzzerlegung:

Tab. 6: Phasen der Holzzerlegung

Phase	Temperatur in °C	Vorgang	gasförmige Produkte
1	60 - 110	Verdampfung physikalisch gebundenen Wassers	H ₂ O (physikalisch gebunden)
2	150 - 200	Farbänderung, endotherme Pyrolyse	unbrennbare Gase: CO ₂ , H ₂ O (chemisch gebunden)
3	200 - 500	exotherme Pyrolyse	brennbare Gase: CO, H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH (Methanol) CH ₃ COOH (Essigsäure) CH ₃ -CO-CH ₃ (Aceton) zusätzlich wie Phase 2: CO ₂ , H ₂ O

4.1.1.2 Kunststoffe

Mit dem Sammelbegriff Kunststoffe werden verschiedene, künstlich hergestellte, organische Stoffe bezeichnet, die wie Naturstoffe im Wesentlichen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten und aus großen Molekülen (Makromolekülen) bestehen.

Eine Einordnung von Kunststoffen kann sich an den physikalischen und insbesondere den thermischen Eigenschaften orientieren.

Danach werden die folgenden Gruppen unterschieden:

- Thermoplaste
 - Struktur: unvernetzte Makromoleküle
 - Eigenschaft: beim Erwärmen plastisch und verformbar
 - Beispiel: Polyethentherephthalat (PET), Polypropen (PP)
- Duroplaste
 - Struktur: stark vernetzte Makromoleküle
 - Eigenschaft: nicht schmelzbar und verformbar, spröde, hart
 - Beispiele: Phenolformaldehydharze (PF), Melaminformaldehydharze (MF)
- Elastomere
 - Struktur: schwach vernetzte Makromoleküle
 - Eigenschaft: gummielastisch, quellbar
 - Beispiele: Naturkautschuk, Polybutadien

Eigenschaften, Struktur und Zusammensetzung

Eigenschaften und Aussehen von Kunststoffen können durch Zusätze erheblich verändert werden. Nahezu alle Kunststoffe enthalten Zuschlagstoffe (Additive). Diese werden als Gleitmittel, Trennmittel, Antioxidantien, Antiblockmittel oder für andere Zwecke bei der Verarbeitung benötigt oder zur Verbesserung der Eigenschaften zugesetzt.

Vielfach handelt es sich hierbei um Flamschutzmittel, Füllstoffe, Weichmacher, Farbpigmente, Riechstoffe und Stabilisatoren.

Brandverhalten

Wesentlicher Bestandteil aller organischen Stoffe und damit auch der Kunststoffe (mit Ausnahme einiger Silikone) ist das Element Kohlenstoff.

Dies ist auch der Grund dafür, dass alle organischen Produkte entweder brennen oder das Brandgeschehen beeinflussen können. Je nach Kunststoffart und dessen Zumischungen kann die Brennbarkeit stark variieren.

Die Kombination von leichter Entflammbarkeit, hoher Verbrennungswärme und einer oftmals speziellen Formgebung kann zu einem (gegenüber anderen Stoffen) wesentlich rascheren und intensiveren Brandverlauf führen.

Nachfolgend sind Eigenschaften vieler Kunststoffe aufgeführt, die im Brandfall das Schadenausmaß nachteilig beeinflussen können.

- niedrige Erweichungs- und Schmelztemperaturen
- Schmelzen, Abtropfen, Abfließen, Lachenbildung
- brennendes Abtropfen
- niedrige Entflammungstemperatur, d. h. leichte Brennbarkeit
- hohe Verbrennungswärmen
- starke Rußbildung
- Bildung korrosiver oder toxischer Gase

Diese Eigenschaften sind jedoch nicht bei allen Kunststoffen und nicht immer vollständig vorhanden.

Bei Kunststoffen im Gemisch mit brennbaren Lösungsmitteln, z. B. Klebern und Lacken, wird die Brennbarkeit im Wesentlichen vom Lösungsmittel bestimmt.

Auch haben die flüssigen bzw. pastenförmigen Kunststoffrohprodukte zur Herstellung von Mehrkomponentenkunststoffen in der Regel niedrigere Entzündungstemperaturen als die daraus gebildeten Kunststoffe und können deshalb zur schnelleren Ausbreitung eines Brandes führen.

Im Bereich der Kunststoffe sind einige Polyolefine (z. B. Polyethylen und Polypropylen) aufgrund ihrer wasserabweisenden und thermoplastischen Eigenschaften eher in die **Brandklasse B** einzuordnen. Für Brände dieser Stoffe zeigen das Löschmittel Schaum, Wasser-Schaummittellösungen oder Wasser-Netzmittellösungen bessere Lösch-eigenschaften als das Löschmittel Wasser.

4.1.1.3 Wärmezufuhr und Temperaturzufuhr bei Feststoffen

Wird Feststoffen Wärme zugeführt, so steigt deren Temperatur nicht zwangsläufig. Laufen nämlich endotherme Prozesse ab wie Schmelzen, Zersetzung und Verdampfen, bleibt die Temperatur zunächst konstant, was zu Verzögerungen bei der Herstellung der Zündbereitschaft führt. Folgende Grafik gibt einen Überblick über mögliche Vorgänge bei der Erwärmung von Feststoffen:

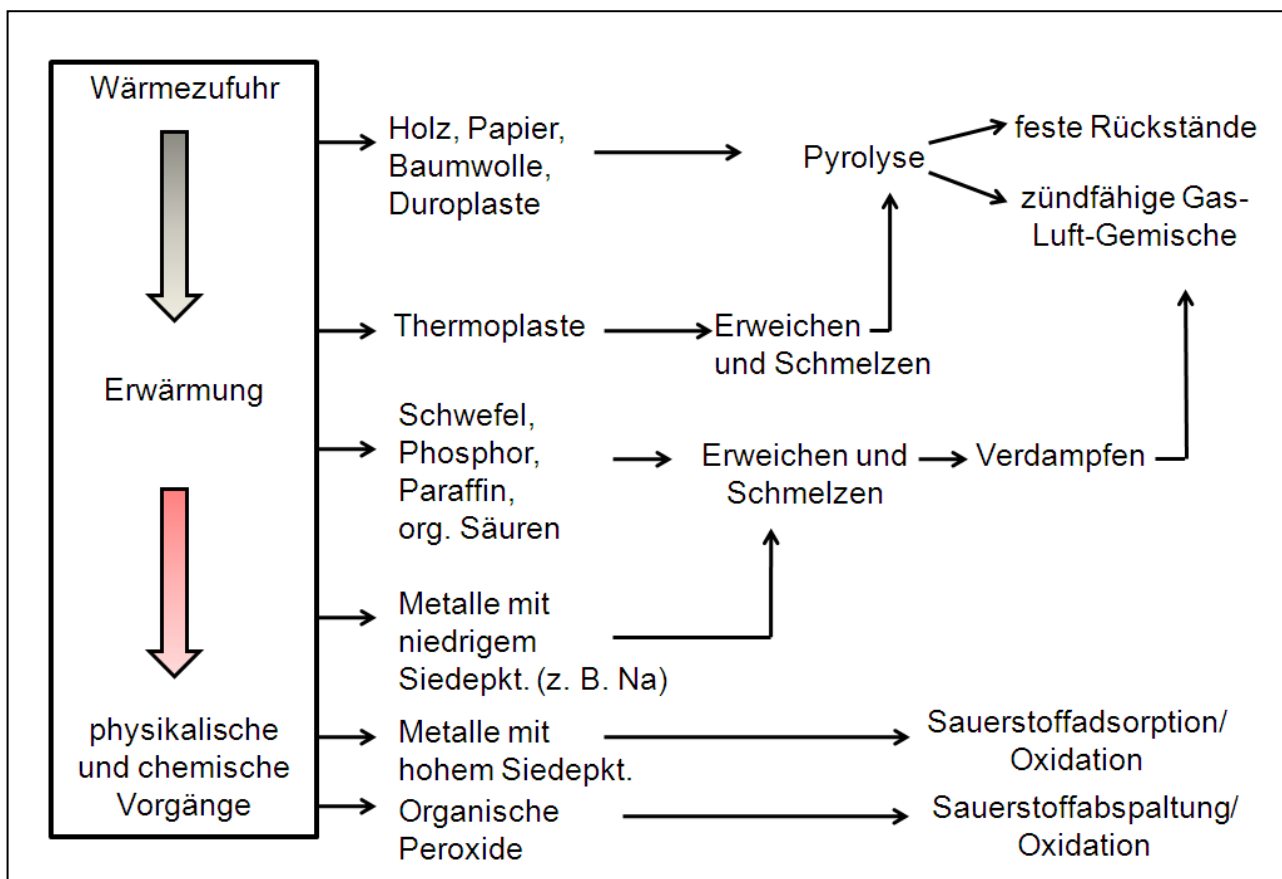


Abb. 2: Herstellung der Zündbereitschaft bei Feststoffen

Brandlehre

Der Temperaturanstieg bei den einzelnen Stoffen ist auch dann unterschiedlich hoch, wenn gleiche Stoffmassen vorliegen und gleich große Wärmemengen zugeführt werden.

Die Berechnungsgrundlage für diesen Sachverhalt liefert die **Grundgleichung der Wärmelehre**:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta \vartheta$$

Q: aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge in kJ

m: Stoffmasse in kg

c: spezifische Wärmekapazität in kJ/kg·K

$\Delta \vartheta$: Differenz zwischen der Ausgangs- und Endtemperatur des Stoffes in K

Die Größe **c** ist die **spezifische Wärmekapazität**. Werte für c findet man in chemischen Nachschlagewerken. Die spezifische Wärmekapazität gibt diejenige Wärmemenge an, die einer Stoffmasse von 1 kg zugeführt werden muss, damit ein Temperaturanstieg um 1 K (= 1°C) erfolgt. Somit kann, was praktisch mehr interessiert, der Temperaturanstieg bei definierter Wärmezufuhr ermittelt werden.

Aufgabe: Erwärmung von Polyethylen und Blei

Ermitteln Sie die Endtemperatur von $m = 251 \text{ g}$ Polyethylen ($c = 2,4 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$) und der gleichen Masse Blei ($c = 0,13 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$) mit der einheitlichen Ausgangstemperatur von 21°C , wenn beiden Stoffen eine Wärmemenge von jeweils 10 kJ zugeführt wird.

Bei Stoffen mit niedriger spezifischer Wärmekapazität ist zu beachten, dass diese relativ schnell ihren Schmelzpunkt erreichen und es zur Schadensausbreitung kommen kann (s. u.). Haben Stoffe genau ihren Schmelzpunkt erreicht, so führt eine weitere Zufuhr von Wärme so lange zu keinem weiteren Temperaturanstieg, bis die gesamte Stoffmasse geschmolzen ist. Die Wärmemenge, die zum Schmelzen von 1 kg Stoffmasse benötigt wird, heißt **spezifische Schmelzwärme**. Die Wärmemenge, die notwendig ist, um einen Feststoff auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes zu erwärmen, berechnet sich nach folgender Formel:

$$Q = m \cdot (c \cdot \Delta \vartheta + Q_{\text{Schm}})$$

Kühlen geschmolzene Stoffe ab und erstarren, wird die Schmelzwärme als Erstarrungswärme wieder abgegeben. Dies erfordert, wenn Schmelzen bis zur vollständigen Erstarrung mit Wasser abgekühlt werden sollen, einen **zusätzlichen Wasserbedarf**.

Folgende Gefahren können durch erweichende und geschmolzene Feststoffe an Einsatzstellen auftreten:

Verringerung und Verlust der mechanischen Stabilität:

- Lösen und Herabfallen von Materialteilen (z. B. Verkleidungsplatten u. ä.)
- Umfallen von gestapelten Behältnissen (z. B. Getränkeboxen aus Polypropylen)
- Aufreißen von Gefäßen mit Flüssigkeiten (z. B. Flaschen aus Polyethylen)

Abtropfen und Fließen von noch nicht entzündeten bzw. schon brennenden geschmolzenen Stoffen:

- Verbrennungsverletzungen bei Hautkontakt bzw. durch festhaftende klebrige Schmelzen auf der Bekleidung (Begünstigung des Bekleidungsbrandes durch „Dochteffekt“ möglich!)
- Vorliegen eines höheren Grades der Zündwilligkeit und einer größeren potenziellen Brandfläche

Beeinträchtigung der Standsicherheit beim Betreten von mit geschmolzenen Stoffen bedeckten Oberflächen.

4.1.2 Brandklasse B

Hierzu zählen alle Brände von flüssigen und bei Erwärmung flüssig werdenden brennbaren Stoffen.

Die Entzündbarkeit von **flüssigen brennbaren Stoffen** ist abhängig von der Flüssigkeitstemperatur, bei der sich (unter festgelegten Bedingungen) Dämpfe* in solchen Mengen entwickeln, dass über dem Flüssigkeitsspiegel ein durch Fremdzündung entzündbares Dampf-/Luft-Gemisch entsteht. Diese Temperatur der Flüssigkeit wird als Flammpunkt bezeichnet. Anhand des Flammpunktes kann die Feuergefährlichkeit einer brennbaren Flüssigkeit ermittelt werden. Am gefährlichsten sind solche brennbaren Flüssigkeiten, die schon bei normalen Umgebungstemperaturen ihren Flammpunkt überschritten haben, also genügend brennbare Dämpfe zur Entzündung liefern wie z. B. Benzin mit einem Flammpunkt von - 35°C. Ungefährlicher sind solche Flüssigkeiten, die erst auf ihren Flammpunkt erwärmt werden müssen, um genügend Mengen an brennbaren Dämpfen für eine Verbrennung zu liefern wie z. B. Diesel mit einem Flammpunkt von mehr als 61°C.

Der Flammpunkt ist umso geringer, je größer die temperaturabhängige Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit ist, je niedriger die untere Explosionsgrenze des Dampf-Luft-Gemisches ist und je niedriger der Luftdruck ist. Beim Flammpunkt von Gemischen vollständig ineinander löslicher Flüssigkeiten ist Folgendes zu beachten:

Wässrige Lösungen können auch bei relativ hohem Wassergehalt noch einen Flammpunkt haben und somit brennbar sein.

Geringe Anteile leichtflüchtiger brennbarer Lösungsmittel in Gemischen bewirken eine z. T. deutliche Herabsetzung des Flammpunktes.




* Ein Dampf ist die Gasphase eines Stoffes, die bei einem Luftdruck von $p = 101,325 \text{ kPa}$ und einer Temperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ flüssig ist.

Brandlehre

Achtung: Werden Flüssigkeiten von porösen Stoffen aufgesaugt, so kommt es zur Bildung dünner Flüssigkeitsfilme, bei denen die hohe spezifische Oberfläche zur verstärkten Dampfbildung führt. Flüssigkeiten können dann bei Temperaturen selbst unterhalb des Flammpunktes gezündet werden und selbstständig weiterbrennen.

Abhängig vom Flammpunkt werden die brennbaren Flüssigkeiten nach GHS eingeteilt:

Tab. 7: Brennbare Flüssigkeiten nach GHS

Kategorie	Definition	Gefahrenhinweis	GHS-Piktogramm
Kategorie 1 <i>Beispiele:</i> Blausäure Fp.: -18°C, Sdp.: 26°C Benzin Fp.: -35°C, Sdp.: 28°C Ether Fp.: -44°C, Sdp.: 35°C	Flammpunkt < 23°C und Siedebeginn ≤ 35°C	H 224: Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar	Gefahr 
Kategorie 2 <i>Beispiele:</i> Propanol Fp.: 12°C, Sdp.: 82°C Ethanol Fp.: 12°C, Sdp.: 78°C Aceton Fp.: -18°C, Sdp.: 56°C	Flammpunkt < 23°C und Siedebeginn > 35°C	H 225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar	Gefahr 
Kategorie 3 <i>Beispiele:</i> Diesel Fp.: >60°C** Kerosin Fp.: 50°C Petroleum Fp.: 40°C	Flammpunkt ≥ 23°C und ≤ 60°C, ** Diesel, Gasöle, und leichte Heizöle (Fp. zw. 55°C und 75°C) können in Kat. 3 gehörend gelten	H 226: Flüssigkeit und Dampf entzündbar	Achtung 
Abkürzungen: Fp. = Flammpunkt; Sdp. = Siedepunkt bei Reinstoffen bzw. Beginn des Siedebereiches bei Stoffgemischen			

4.1.2.1 Verdunstungszahl (VZ)

Die oben betrachteten Dämpfe werden ständig von der freien Oberfläche in die Umgebung abgeführt und die gesamte Flüssigkeit geht nach und nach in den Dampfzustand über, d. h. sie verdunstet.

Diese Verdunstungszeit ist stoffabhängig und um Stoffe bezüglich ihrer Verdunstungsgeschwindigkeit vergleichen zu können, wird als Maß die dimensionslose Verdunstungszahl eingeführt. Die Verdunstungszahl gibt an, wievielmals langsamer eine Flüssigkeit im Vergleich zu Diethylether verdunstet. Diethylether verdunstet relativ schnell, wofür die Verdunstungszahl 1 festgelegt ist. Alle anderen Flüssigkeiten (außer n-Pentan) haben eine größere Verdunstungszahl und damit eine geringere Verdunstungsgeschwindigkeit.

Für die Einsatzpraxis ist die Verdunstungszahl von Bedeutung, denn je kleiner die Verdunstungszahl, desto größer ist die Gefahr, dass die verdunstende Flüssigkeit in Räumen relativ schnell explosionsfähige Atmosphären bildet.

Aufgabe: Verdunstung Butanol-1, Ethanol, Cyclohexan

Wievielmals schneller bzw. langsamer verdunstet Butanol-1 (VZ= 33,0) im Vergleich zu folgenden Flüssigkeiten?

Ethanol (VZ = 8,3)

Cyclohexanol (VZ = 400,0)

4.1.2.2 Verdunstungsintensität (I_v)

Um zu ermitteln, welche Flüssigkeitsmasse m_{FI} bei einer gegebenen Flüssigkeitsfläche A_{FI} nach welcher Zeit verdunstet ist, muss die Verdunstungsintensität als eine flächenbezogene Verdunstungsgeschwindigkeit bekannt sein:

$$I_v = \frac{m_{FI}}{A_{FI} \cdot t}$$

Die Verdunstungsintensität nimmt zu, wenn die Flüssigkeitstemperatur und die Strömungsgeschwindigkeit der Umgebungsluft höher werden.

Findet beim Siedepunkt eine Verdampfung statt, gibt obige Gleichung die Verdampfungsintensität an.

Aufgabe: Verdunstung Methanol

*Auf einer Fläche von $7,5 \text{ m}^2$ verdunsten $8,3 \text{ l}$ Methanol bei 20°C .
Nach welcher Zeit ist die Verdunstung beendet ($I_v = 15 \text{ g/m}^2 \cdot \text{min}$,
 $\rho_{\text{Methanol}} = 0,79 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)?*

4.1.2.3 Ausbreitung von Dämpfen brennbarer Flüssigkeiten

Die Dämpfe der am häufigsten verwendeten brennbaren Flüssigkeiten sind bis auf wenige Ausnahmen schwerer als Luft. Die Dämpfe können sich in Vertiefungen ansammeln oder über Kanäle und Schächte ausbreiten, was zu einer Entzündung an weiter entfernt vom Austrittsort gelegenen Stellen und Rückschlag der Flammenfront bis zur ursprünglichen Leckage führen kann.

Aufgabe: Dampfdichte Trichlorpenten

Gegeben ist die Flüssigkeit Trichlorpenten.

a) Wie groß ist die Dampfdichte?

b) Wievielmals schwerer sind die Dämpfe im Vergleich zu Luft?

4.1.2.4 Beispiele für brennbare Flüssigkeiten

Benzin

Benzin ist eine komplexe, mit Wasser nicht mischbare Mischung aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen Pentan, Hexan, Heptan und Oktan und weiteren überwiegend leichten Kohlenwasserstoffen. Der Siedebereich von Benzin liegt zwischen dem von Butan ($-0,5^{\circ}\text{C}$) und Kerosin / Petroleum ($150 - 300^{\circ}\text{C}$) und wird in der Literatur mit $25 - 210^{\circ}\text{C}$ angegeben. Ferner sind einige, teilweise sehr giftige Stoffe, wie z. B. Benzol, im Benzin enthalten. Der Flammpunkt von Benzin beträgt je nach Benzinart ca. -20°C .

Dieselöl und leichtes Heizöl

Dieselöl und Heizöl (extra leicht) unterscheiden sich chemisch nicht, sie werden aber zur Unterscheidung eingefärbt. Die leichtflüssige, mit Wasser nicht mischbare und giftige Flüssigkeit ist ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen. Da der Flammpunkt von Diesel über 55°C liegt, muss Diesel künstlich erwärmt werden, damit sich an der Oberfläche ein zündfähiges Gemisch bilden kann. Eine weitere Möglichkeit, Dieseldämpfe zu zünden, besteht, wenn die Oberfläche des Diesels vergrößert wird. Dies erreicht man durch Versprühen von Diesel oder durch die Aufnahme von Diesel mittels bestimmter Chemikalienbindemittel.

Methanol

Methanol ist der einfachste Alkohol, eine farblose, brennbare giftige Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Methanol ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und brennt mit schwach blauer Flamme. Getrunken oder eingeatmet bewirkt Methanol Erblindung und ab 50 g den Tod. Da Geruch und Geschmack dem trinkbaren Alkohol ähnlich sind, ist eine Gefahr der Verwechslung groß. In der Industrie dient Methanol als Grundstoff für Treibstoff, Lösungs- und Desinfektionsmittel.

Ethanol

Ethanol ist der trinkbare Alkohol, welcher auch unter Ethylalkohol, Weingeist, Spiritus oder Sprit bekannt ist. Es ist farblos, brennbar, von angenehmem Geruch, in geringen Mengen ungiftig, in größeren Mengen ein berauschendes Nervengift, ab 300 g kann eine tödliche Wirkung eintreten. Ethanol ist stark hygroskopisch, d. h. es entzieht seiner Umgebung Wasserdampf und mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis. Ethanol mit einer Konzentration unter 70 Vol.-% hat so einen hohen Flammpunkt, dass es unter normalen Umständen nicht mehr brennbar ist. Der größte Teil des Ethanols dient zur Herstellung von Getränken, ein Teil als Brennspritus und insbesondere als Lösungsmittel für chemisch pharmazeutische Präparate.

Brandlehre

Öle, Fette und Wachse

Diese brennbaren Stoffe sind entweder mineralischer Natur, wie Schmier- und Heizöle, oder pflanzlicher und tierischer Herkunft, wie Speise- und Lacköle. Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung sind alle natürlich vorkommenden Öle und Fette brennbar.

Der Flammpunkt von Ölen liegt über 200°C, d. h. die Öle und Fette sind bei Umgebungstemperatur ungefährlich und bilden erst eine Gefahr, wenn sie erhitzt und damit in die Nähe des Flammpunktes gebracht werden. Da ein Teil der pflanzlichen Öle aus der Luft Sauerstoff aufnimmt (alle so genannten trocknenden Öle, insbesondere Leinöl) kommt es bei solchen Ölen bei geeigneten Randbedingungen zur **Selbstentzündung**.

Eine besondere Gefahr von in Brand geratenen Fetten und Ölen ist auch die bekannte „Fettexplosion“.

4.1.3 Brandklasse C

Ein Gas ist ein Stoff, der bei einem Luftdruck von $p = 101,325 \text{ kPa}$ und einer Temperatur von $T = 0^\circ\text{C}$ gasförmig ist. Die Brandklasse C umfasst die brennbaren Gase, welche im Wesentlichen aus den Bestandteilen Wasserstoff (H) und Kohlenstoff (C) bestehen.

Gase werden entweder in verschiedenen Gebinden unter Druck oder tiefkalt in hoch isolierten Spezialbehältern transportiert und verwendet. Wichtig ist ferner die Tatsache, dass bei allen Bränden und bei vielen Zersetzungsreaktionen Gase freigesetzt werden.

Tab. 8: Zustandsformen brennbarer Gase

Form	Beispiele für brennbare Gase
Flüssiggase - Liegen unter Druck bei Raumtemperatur immer flüssig vor	Propan, Butan,
Komprimierte oder verdichtete Gase - Liegen unter Druck bei Raumtemperatur immer gasförmig vor	Wasserstoff, Methan (Erdgas)
Tiefkalte Gase - Liegen als tiefkalte Flüssigkeit bei der Temperatur des jeweiligen Siedepunktes vor	Wasserstoff
Gelöste Gase - Liegen unter Druck in einer Flüssigkeit gelöst vor	Acetylen
Freigesetzte Gase infolge von Bränden oder Reaktionen	Reaktionen von Säuren und Laugen mit Metallen (z. B. Wasserstoff) bei Bränden (z. B. Kohlenmonoxid)

4.1.3.1 Beispiele für brennbare Gase

Wasserstoff

Wasserstoff ist 14-mal leichter als Luft und somit das leichteste Gas. Er ist farb-, geruchlos, ungiftig und brennbar. Der Abbrand erfolgt explosionsartig und es kommt im stöchiometrischen Verhältnis von 2 Teilen Wasserstoff (H_2) und 1 Teil Sauerstoff (O_2) sogar zu einer Detonation (Knallgasreaktion). Wasserstoff verbrennt mit einer nicht leuchtenden Flamme. Technisch begegnet der Wasserstoff der Feuerwehr in roten Druckgasflaschen mit Linksgewinde.

Methan

Beim Methan handelt es sich um ein farb-, geruchloses, ungiftiges und brennbares Gas, welches rund halb so schwer wie Luft ist. Es bildet den überwiegenden Bestandteil vom Erdgas (97-98 %). Da Methan geruchlos ist, wird dem Erdgas aus Sicherheitsgründen ein Geruchsstoff beigesetzt.

Propan

Beim Propan handelt es sich um ein farb- und geruchloses, ungiftiges und brennbares Gas, welches rund 1,5-mal so schwer wie Luft ist. Technisch begegnet dieses Gas der Feuerwehr in Flüssiggasflaschen, Gastanks, Straßentankfahrzeugen und Eisenbahnkesselwagen.

Butan

Beim Butan handelt es sich ebenfalls um ein farbloses, geruchloses und brennbares Gas, welches zweimal so schwer wie Luft ist. Auch dieses Gas ist ein Flüssiggas, welches häufig mit Propan vermischt Verwendung findet.

Hinweis: Bei Entnahme verdampfen die Flüssigkeiten durch die natürliche Wärmezufuhr aus der Umgebung der Flasche. Da Propan bei $-43^{\circ}C$ siedet, Butan aber erst bei $0^{\circ}C$, kommt es mit zunehmender Entleerung der Flasche zu einer Entmischung. Es kann sogar vorkommen, dass reines Butan in der Flasche zurückbleibt. Wird dann die vermeintlich „leere“ Flasche nicht geschlossen und kommt es durch einen späteren Temperaturanstieg wieder zu einem Ausströmen des Gases, kann dies zu einer Explosion führen.

Ethin

Ethin ist in der Technik unter dem Namen Acetylen bekannt. Acetylen ist ein farbloses und in reinem Zustand geruchloses Gas mit narkotischer Wirkung. Der typische stechende Knoblauchgeruch von normalem Acetylgas kommt von Verunreinigungen mit Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Wird Acetylen in Luft verbrannt, rußt die Flamme stark, was erkennen lässt, dass der Kohlenstoff nur unvollständig verbrennt. Erfolgt die Verbrennung jedoch in einem Brenner mit Sauerstoff, kommt es zu einer stark leuchtenden Flamme (Weißglut der Kohlenstoffteilchen) und Flammentemperaturen von $2000^{\circ}C$ bis $3000^{\circ}C$. Deshalb eignet sich Acetylen gut für Schweiß- und Schneidbrenner (Kombination von einer kastanienbraunen Acetylenflasche und einer weißen Sauerstoffflasche).

Aufgabe: Flüssiggas-Kesselwagen-Gasvolumen

Aus einem Flüssiggas-Kesselwagen treten ca. 19.000 Liter Propan (C_3H_8) aus.

*Wie groß ist das Gasvolumen nach Verdampfung des Flüssiggases?
Entwickeln Sie eine Faustformel zur Abschätzung des Gasvolumens pro kg bzw. pro l verdampftem Flüssiggas ($\rho_{Propan, (g)} = 2,019g/l$, $\rho_{Propan, (l)} = 0,53kg/l$).*

4.1.4 Brandklasse D

Außer den Edelmetallen und einigen anderen sind alle Metalle unter bestimmten Voraussetzungen mehr oder weniger gut brennbar. So können Eisen und Blei (aber auch andere Metalle), wenn sie in feinstverteilter Form vorliegen, sogar selbstentzündlich sein. Ebenso kann eine über den normalen Sauerstoffgehalt der Luft hinausgehende Sauerstoffkonzentration zur Brennbarkeit von Metallen führen.

Die wichtigsten brennbaren Metalle sind die Leichtmetalle. Als Abgrenzung zwischen Leichtmetall und Schwermetall wird meistens die Dichte $\rho = 5 \text{ g/cm}^3$ angegeben.

Zweckmäßigerweise teilt man die Leichtmetalle verbrennungstechnisch in zwei Gruppen, nämlich in

- ☐ Leichtmetalle, die bereits in kaltem Zustand mit Wasser merklich reagieren, und
- ☐ Leichtmetalle, die in brennendem Zustand nicht mit Wasser in Berührung kommen dürfen.

Die Leichtmetalle der oben erst erwähnten Gruppe sind in nachstehender Tabelle angeführt:

Tab. 9: Leichtmetalle, die im kalten Zustand mit Wasser reagieren

Name	Chemisches Symbol
Lithium	Li
Natrium	Na
Kalium	K
Rubidium	Rb
Cäsium	Cs
Calcium	Ca
Barium	Ba
Strontium	Sr

Alle Metalle dieser Gruppe sind unter bestimmten Voraussetzungen selbstentzündlich und müssen daher unter Vakuum oder unter einer wasserfreien Flüssigkeit (z. B. Petroleum) aufbewahrt werden. Bei Berührung mit Wasser reagieren diese Stoffe sehr heftig. Als Löschmittel gegen Brände dieser Gruppe eignen sich Sonderlöschpulver für die Brandklasse D und Kochsalz. Trockener Sand kann als Hilfsmittel verwendet werden.

Leichtmetalle der zweiten Gruppe, welche in kaltem Zustand durchaus mit Wasser in Berührung kommen dürfen, brennend aber mit Wasser sehr heftig reagieren, sind die Metalle **Beryllium - Be**, **Magnesium - Mg**, **Aluminium - Al** und **Titan - Ti**.

Diese werden technisch meistens als Legierungen zur Herstellung von Geräten und Werkzeugen verwendet, aber auch im Bauwesen und im Fahrzeugbau haben diese große Bedeutung.

Brandlehre

Das Leichtmetall Beryllium ist praktisch auch in Staubform nicht brennbar. Berylliumzusätze in Legierungen setzen sogar die Brennbarkeit herab.

Magnesium bzw. hochprozentige Magnesiumlegierungen (über 80 %) sind in Staubform leicht brennbar, in feinen Spänen lassen sie sich mit einem Streichholz zünden. Sie können auch in kompakten Stücken brennen, wenn sie durch ein Hilfsfeuer entsprechend aufgeheizt worden sind.

Aluminium brennt als Knet- und Gusslegierung nur in Staubform, allenfalls können ganz feine Folien oder haardicke Drähte oder Späne brennen.

Titan, das hauptsächlich mit Eisen legiert von Bedeutung ist, brennt nur bei erhöhtem Sauerstoffgehalt.

Leichtmetallbrände erzeugen Verbrennungstemperaturen von ca. 2000 bis 3000°C.

Bei diesen hohen Temperaturen kommt es zur thermischen Dissoziation (Aufspaltung durch Wärme) des Wassers. Der abgespaltene Sauerstoff lagert sich an das Metall an, während der freiwerdende Wasserstoff mit dem Luftsauerstoff verbrennt. In manchen Fällen kann es auch zur Knallgasbildung (Gemisch aus Wasserstoff - H₂ und Sauerstoff - O₂; siehe Explosionsgrenzen) kommen. Wasser, wasserhaltige Löschmittel, Halone, CO₂ sowie Normallöschpulver sind als Löschmittel ausgeschlossen; die letztgenannten Löschmittel zersetzen sich ebenso wie Wasser.

4.1.5 Brandklasse F

Zur Brandklasse F gehören Brände von Speiseölen/-fetten (pflanzliche oder tierische Fette) in Frittier- und Fettbackgeräten und anderen Kücheneinrichtungen und -geräten.

Die brennbaren Stoffe der Brandklasse F entstammen ursprünglich der Brandklasse B und entsprechen in ihrem Brandverhalten weitgehend den hochsiedenden flüssigen und flüssigwerdenden Stoffen.

Da jedoch bei Laien immer wieder Komplikationen beim Löschen dieser Flüssigkeiten mit ABC-Pulverlöschern auftraten, wie z. B. Rückzündungen wegen mangelnder Abkühlung, Ausweitung des Schadens durch falsch eingesetzte Löcher oder durch Pulverwolken, wurden spezielle Feuerlöscher für solche Brände entwickelt. Um hier eine entsprechende Kennzeichnung und Zuordnung der Feuerlöscher vornehmen zu können, wurde die Brandklasse F eingeführt.

4.2 Entzündbarkeit

Der Begriff Entzündbarkeit bezieht sich auf die Einleitung des Brennens, also auf den Vorgang der Entzündung.

Ein brennbarer Stoff ist umso leichter entzündbar, je weniger Energie zum Zünden erforderlich ist.

schwer entzündbar	Stoffe, die mit einer Streichholzflamme nicht mehr entzündet werden können und eine stärkere Zündquelle erfordern, z. B. Koks.
normal entzündbar	Stoffe, die mit einer Streichholzflamme entzündet werden können, z. B. Papier.
leicht entzündbar	Stoffe, die bereits mit einem Funken entzündet werden können, z. B. Acetylen.
selbstentzündlich	Stoffe und Stoffkombinationen, die zur Entzündung keiner fremden Zündquelle bedürfen, sondern die zur Entzündung führende Wärmeenergie aus der eigenen Oxidation entwickeln, z. B. weißer Phosphor.

Durch eine erhöhte Sauerstoffkonzentration wird die Entzündbarkeit bis hin zur Selbstentzündung gesteigert. Insbesondere Kohlenwasserstoffe neigen in Gegenwart von reinem Sauerstoff zur Selbstentzündung. Armaturen von Sauerstoffflaschen dürfen aus diesem Grund auf keinen Fall mit Fetten oder Ölen in Kontakt kommen.

Der Brennstoff muss häufig durch Erwärmung erst auch thermisch aufbereitet werden. Bei vielen Brennstoffen ist diese Aufbereitung ein notwendiger Schritt, bevor eine Entzündung möglich ist.

Beispielsweise benötigt man zum Entgasen von Steinkohle in Koks und Stadtgas 1600 kJ/kg. Um das Stadtgas anschließend zu entzünden, ist nur noch eine Zündenergie von 0,53 mJ nötig!

4.3 Brennbarkeit

Der Begriff der Brennbarkeit beschreibt die Befähigung zur selbstständigen Aufrechterhaltung der stabilen Verbrennung nach der Entfernung der Zündquelle. Neben anderen Kriterien wird die Brennbarkeit im bautechnischen Brandschutz zur Einteilung in die Baustoffklassen verwendet.

Die Brennbarkeit eines brennbaren Stoffes bezieht sich also auf das Verhalten nach seiner Entzündung. Hierbei werden insbesondere die Abbrandgeschwindigkeit und die Wärmeentwicklung beobachtet.

Die Brennbarkeit wird im Wesentlichen durch **stoffspezifische Einflussfaktoren**, wie die chemische Zusammensetzung und die Bindungsverhältnisse und durch **äußere Einflussfaktoren**, wie z. B. Zerteilungsgrad, Sauerstoffgehalt der Umgebungsatmosphäre, Vorwärmgrad, Beimischungen etc. beeinflusst.

Brandlehre

Ein Stoff gilt als **brennbar**, wenn:

- er als Flüssigkeit einen Flammpunkt besitzt,
- er als Gas eine Zündtemperatur besitzt, oder
- er als Staub eine Glimm- oder eine Zündtemperatur besitzt.

Jedoch kann die Vermischung mit anderen Stoffen oder die Zerteilungsform die Brennbarkeit stark beeinflussen.

Als **nicht brennbar** gelten Stoffe, die bei 21 Vol.-% Sauerstoff bis zu einer Temperatur von 900°C nicht gezündet werden können!

Brennbare Stoffe werden wie folgt unterteilt:

- schwer brennbar
- normal brennbar
- leicht brennbar

Schwer brennbare Stoffe

Stoffe, die in diese Kategorie fallen, werden nur bei Anwesenheit einer Zündquelle weiterbrennen. Bei Fortnahme dieser Zündquelle verlöschen die Flammen recht schnell. Als Beispiele kann man Sicherheitskinofilme oder Ammoniak NH_3 anführen.

Normal brennbare Stoffe

Als normal brennbar gelten Holz ab einer Größe von mehr als 2 mm sowie Pappe.

Leicht brennbare Stoffe

Unter diesen Begriff fallen Stoffe wie Watte (aus Baumwolle!!) oder Celluloidkinofilm. Diese Stoffe brennen mit hoher Geschwindigkeit und schnellem Freisetzen der Verbrennungswärme ab.

Die Begriffe entsprechen der Definition der Baustoffklassen B1 bis B3 der DIN 4102.

4.3.1 Abschätzungen mit der Oehley-Formel

Die Brennbarkeit eines Stoffes kann - bei Kenntnis der chemischen Summenformel - nach folgender Formel ermittelt werden:

$$K = 4C + 1H + 4S - 1N - 2O - 2Cl - 3F - 5Br$$

Mit: $K < 0$ *nicht brennbar*

$K < 2,1$ *schwer brennbar*

$K > 2,1$ *brennbar*

Hierbei wird für das chemische Symbol des Elementes jeweils die Anzahl der Atome in der Verbindung eingesetzt. Für das Gas Methan CH_4 ergibt sich der Koeffizient K zu $K = 4C + 1H = 4 \cdot 1 + 1 \cdot 4 = 8 > 2,1$ also brennbar.

Weiterhin ist mit Hilfe des ermittelten Koeffizienten **K** auch noch die UEG und der Flammpunkt des Stoffes abzuschätzen:

$$UEG = \frac{44}{K}$$

$$T_{FI} = T_{Sdp} - 18 \sqrt{K}$$

mit: T_{FI} = Flammpunkt

T_{Sdp} = Siedepunkt des Stoffes

Aufgabe: Oehley-Formel, Brennbarkeit, Flammpunkt, UEG

Schätzen Sie mit Hilfe der Oehley-Formel ab, ob die folgenden Stoffe brennbar sind. Ermitteln Sie ferner die Untere Explosionsgrenze und den Flammpunkt mit den Formeln zu UEG und T_{FI} und vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit tatsächlichen Werten:

Toluol $C_6H_5CH_3 \rightarrow C_7H_8$

(Siedepunkt: 110°C)

Literaturwerte: UEG = 1,2 Vol.-%; T_{FI} = 6°C

Aceton $(CH_3)_2CO \rightarrow C_3H_6O$

(Siedepunkt: 56°C)

Literaturwerte: UEG = 2,5 Vol.-%; T_{FI} = - 19°C

Schwefelkohlenstoff $\rightarrow CS_2$

(Siedepunkt: 46°C)

Literaturwerte: UEG = 1,0 Vol.-%; T_{FI} < - 20°C

Achtung: Entzündbarkeit und Brennbarkeit hängen stark von äußeren Einflüssen (Aggregatzustand, Druck, Temperatur, spezifischer Oberfläche, usw.) ab und können daher beim selben Stoff je nach Zustand sehr schwanken.

4.4 Abbrandrate/Verbrennungsgeschwindigkeit

Die Abbrandrate beschreibt den Masseverlust eines brennenden Stoffes in einer bestimmten Zeit. Neben dem Sauerstoffangebot ist die Abbrandrate von den Strömungsverhältnissen und der Umgebungstemperatur abhängig.

Zur Bestimmung der Abbrandrate wird die Verbrennungsgeschwindigkeit (Abbrandgeschwindigkeit) verwendet.

Die Abbrandgeschwindigkeit ist groß, wenn viel Wärme von der Flamme zum Brennstoff zurückgeführt wird, dieser jedoch nur wenig Wärme zur Bildung der brennbaren Gasphase verbraucht und sich dann pro Flächen- und Zeiteinheit eine hohe Masse an flüchtigem Stoff bilden kann. Neben diesen Aspekten der Wärmerückführung ist die Abbrandgeschwindigkeit abhängig vom Luftangebot, den Strömungsverhältnissen und der Umgebungstemperatur.

Die Abhängigkeit der Abbrandrate bzw. der Verbrennungsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration wird deutlich, wenn man einen Holzspan in leicht erhöhter

Sauerstoffkonzentration brennen lässt. Der Span brennt mit großer, heller, rauschender Flamme in sehr viel kürzerer Zeit ab.

Tab. 10: Beispiele für Abbrandraten

Brennstoff	Abbrandrate in kg/m ² ·min
Papier	0,4
Holz	0,8
Polyethylen	0,84
Polyurethan-Weichschaum	1,92
Heizöl	2,1
Ether	5,1
Propan	5,9
Celluloid	70,0

Die **spezifische Abbrandgeschwindigkeit** $v_{ab, spez.}$ stellt die auf die Branddauer t_{Brd} und zugleich die Brandfläche A_{Brd} bezogene umgesetzte Brennstoffmasse m_{BS} dar:

$$v_{ab, spez.} = \frac{m_{BS}}{A_{Brd} \cdot t_{Brd}}$$

Aufgabe: Spezifische Abbrandgeschwindigkeit Dieselkraftstoff

In einem quaderförmigen Behälter mit einer Grundfläche von 300 dm² verbrennt Dieselkraftstoff. Während einer Branddauer von 0,35 h verringert sich der Flüssigkeitsstand im Behälter auf 96 % des Ausgangswertes von 1,25 m. Die Flüssigkeitsdichte beträgt 0,87 g/ml.

Wie groß ist die spezifische Abbrandgeschwindigkeit (kg/m² · min)?

4.5 Heizwert

Der Heizwert eines Stoffes ist die Wärmemenge, die bei der vollständigen Verbrennung eines Stoffes in kJ/kg frei wird.

Brennwert H_s : Verbrennungswärme, Energie inklusive der Kondensationswärme der flüssigen Reaktionsprodukte (Wasser).

Heizwert H_i : Verbrennungswärme abzüglich Kondensationswärme, d. h. die Reaktionsprodukte liegen in Dampfform vor.

Brennwert (H_s) = Heizwert (H_i) + Verdampfungswärme des Wassers

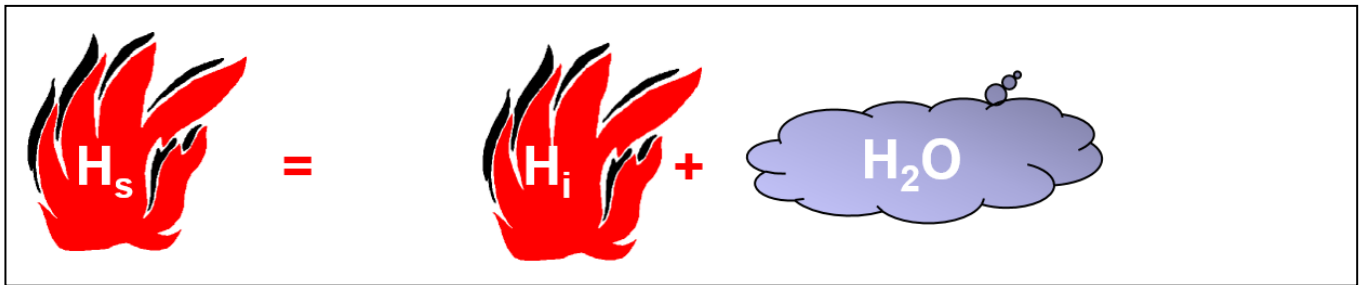


Abb. 3: Veranschaulichung Brennwert und Heizwert

Der Brennwert H_s unterscheidet sich vom Heizwert lediglich dadurch, dass neben der verbrennungsbedingten entstandenen Wärme auch noch die Kondensationswärme des Wasserdampfes berücksichtigt wird, wenn das Verbrennungsprodukt Wasser definitiv als Flüssigkeit vorliegt. Der Unterschied zwischen Brenn- und Heizwert ist vor allem bei wasserstoffhaltigen Brennstoffen, wie den Kohlenwasserstoffen, groß, da bei der Verbrennung dieser Stoffe besonders viel Wasser gebildet wird.

Der Heizwert hängt von der Elementarzusammensetzung des Stoffes und den chemischen Bindungsverhältnissen ab. Er ist generell hoch, wenn

- der Brennstoff nur aus brennbaren Elementen besteht
- für seine Bildung aus diesen Elementen viel Energie notwendig ist
- bei der Entstehung der Verbrennungsprodukte viel Wärme freigesetzt wird
- der Brennstoff ein geringes Molekulargewicht hat
- der Brennstoff einen geringen Sauerstoffanteil besitzt

Nachfolgende Tabelle zeigt die Heizwerte einiger Brennstoffe. Auffällig hierbei ist, dass die Heizwerte flüssiger Brennstoffe ca. doppelt so groß wie die fester Brennstoffe sind.

Auch wenn die Brandtemperatur, wie erwähnt, nicht nur vom Heizwert, sondern auch von der Schnelligkeit der Stoffumsetzung abhängt, kann, insbesondere bei Bränden von Gasen und Dämpfen, ein Schutz der vorgehenden Trupps mit Wärmeschutzkleidung sinnvoll sein.

Tab. 11: Heizwerte von verschiedenen Brennstoffen

Aggregatzustand	Heizwerte H_i					
	natürliche Brennstoffe			veredelte Brennstoffe		
fest	Braunkohle	15	MJ/kg	Holzkohle	26	MJ/kg
	Laubhölzer	18	MJ/kg	Briketts	21	MJ/kg
	Nadelhölzer	20	MJ/kg	Koks	30	MJ/kg
flüssig	Erdöl	40	MJ/kg	Heizöl	41	MJ/kg
				Benzin	43	MJ/kg
gasförmig	Erdgas	32-38	MJ/m ³	Methan	36	MJ/m ³
				Kohlenmonoxid	13	MJ/m ³
				Wasserstoff	11	MJ/m ³
				Acetylen	57	MJ/m ³

4.6 Brandtemperatur

Die Brandtemperatur (auch Flammen- oder Verbrennungstemperatur genannt) ist ein Maß für die Wärmemenge einer Flamme. Die Brandtemperatur ergibt sich aus dem Zusammenwirken aller Faktoren, die die Wärmeproduktion und die Wärmeverluste beeinflussen: Heizwert, Sauerstoffkonzentration, Strömungsverhältnisse, Verbrennungsprodukte etc.

Technisch wird eine Erhöhung der Brandtemperatur durch eine Steigerung der Sauerstoffkonzentration, z. B. bei der Acetylenverbrennung mit reinem Sauerstoff beim autogenen Schweißen, ausgenutzt.

Höchste Brandtemperaturen (über 5000°C) werden bei Explosionen und Detonationen von stöchiometrischen Brennstoff-Sauerstoffgemischen erreicht, während die geringsten bei einer nicht vorgemischten Flamme in Luft auftreten. Hier erhält der brennende Stoff den erforderlichen Luftsauerstoff durch den relativ langsamen physikalischen Transportvorgang der Diffusion.

Dass die Brandtemperatur nicht nur vom Heizwert abhängig ist, kann man an der Verbrennung von Magnesium und Phosphor beobachten. Obwohl beide Stoffe einen Heizwert von 25 MJ/kg besitzen, brennt Magnesium bei Temperaturen von 2000°C - 3000°C, Phosphor bei Temperaturen von 800°C ab.

Tab. 12: Typische Brandtemperaturen

Brand	Brandtemperatur in °C
Schwelbrände	200 - 300
Hausmüll	700 - 900
Großbrände	800 -1000
Holz/Diesel	900 - 1000
Benzin	1050 - 1150
Brennbare Gase	1050 - 1450
Metallbrände	über 2500

5 Sauerstoff

5.1 Zusammensetzung des Gasgemisches „Luft“

Der zur Verbrennung notwendige Sauerstoff ist zu ca. 21. Vol.-% in der Umgebungsluft vorhanden. Die weiteren Bestandteile der Luft sind nichtreagierende (inerte) Stoffe, die sich hemmend auf die Verbrennungsreaktion auswirken. Hauptbestandteil ist hierbei der Stickstoff, welcher zu ca. 78 Vol.-% im Gasgemisch „Luft“ vorliegt.

Erstaunlicherweise hängt die Wärmefreisetzung bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen weniger vom Heizwert des jeweiligen Brennstoffs als von der Sauerstoffzufuhr ab. Wie von W. M. Thornton bereits 1917 herausgefunden, wird pro Kilogramm verbrauchtem Sauerstoff eine Wärmemenge von ca. 13,1 MJ freigesetzt. Hierdurch wird die zentrale Rolle der Sauerstoffversorgung bei Bränden besonders deutlich.

Tab. 13: Heizwert und Wärmefreisetzungsrate pro kg Sauerstoff von einigen organischen Stoffen

Brennstoff	Spez. Heizwert (MJ/kg Brennstoff)	Wärmefreisetzungsrate pro kg O ₂ (MJ/kg O ₂)
Methan	50	13
Ethan	47	13
Butan	46	13
Ethylen	47	14
Benzol	40	13
Polyethylen	43	13
Polypropylen	43	13
Polystyrol	40	13
PVC	16	13
PET	22	13
Polycarbonat	30	13
Cellulose	16	14
Baumwolle	16	14
Papier (Zeitung)	18	13
Holz (Ahorn)	19	13
Kohle (Fettkohle)	35	14

Neben dem elementaren Sauerstoff gibt es eine ganze Reihe von Verbindungen, die sehr viel Sauerstoff enthalten, der bei der Erwärmung abgespalten wird. Mischungen solcher Oxidationsmittel mit brennbaren Stoffen ergeben schnell verbrennende Schieß- oder Sprengstoffe. Schwarzpulver besteht im Wesentlichen aus Kaliumnitrat (KNO_3) als Sauerstofflieferant und den brennbaren Stoffen Kohle und Schwefel. Ferner können brennbarer Stoff und Sauerstofflieferant in einem Molekül vereinigt sein. Dies ist bei den Sprengstoffen auf Basis organischer Nitroverbindungen der Fall.

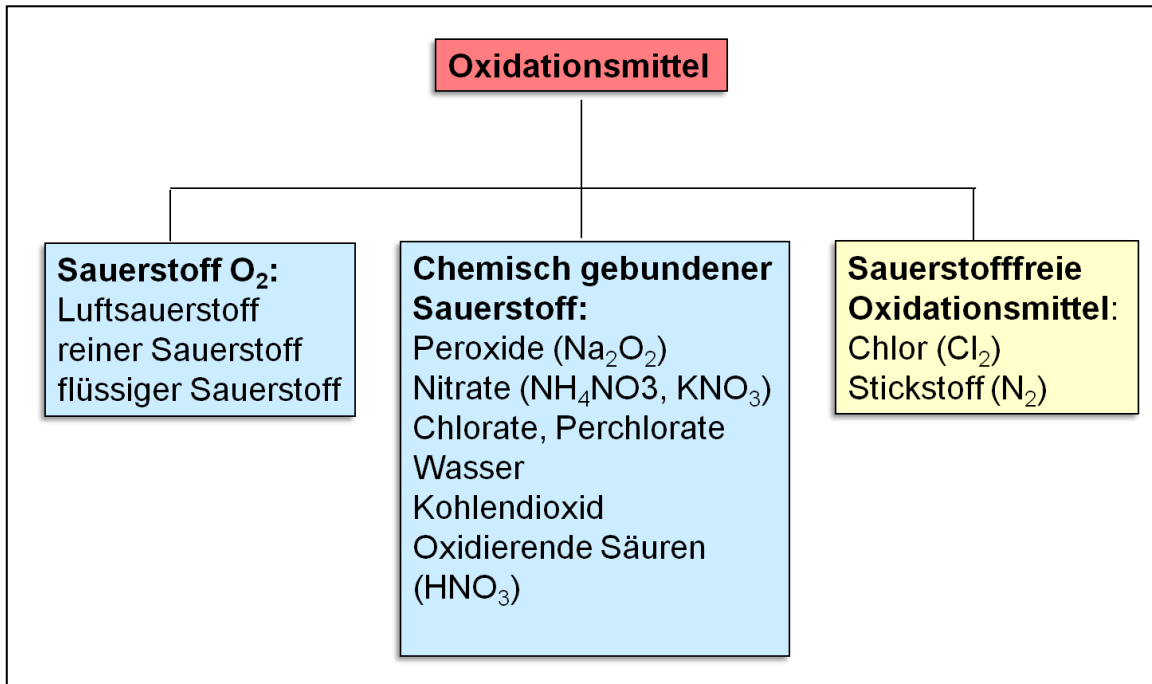


Abb. 4: Arten der Oxidationsmittel

5.2 Reduzierung der Sauerstoffzufuhr

Die meisten Brände erlöschen bei einer Sauerstoffkonzentration von 15 Vol.-% bis 17 Vol.-%. Es gibt jedoch einige Stoffe, die auch noch bei geringerer Sauerstoffkonzentration brennen. So erlischt Butan erst bei einer Sauerstoffkonzentration von weniger als 12 Vol.-% und Wasserstoff erst bei einer Sauerstoffkonzentration von weniger als 5 Vol.-%. Die Sauerstoffkonzentration, ab der ein Brand erlischt, ist abhängig vom jeweiligen Brennstoff und wird **Mindestsauerstoffkonzentration** genannt. Stoffe mit niedriger Mindestsauerstoffkonzentration sind gut brennbar; Stoffe mit hoher Mindestsauerstoffkonzentration gelten als schlecht brennbar.

Tab. 14: Mindestsauerstoffkonzentrationen verschiedener Stoffe

Stoff	Sauerstoffgrenze (Vol.-%)
Acetylen	13
Kerze	17
Polystyrol	19
Fichtenholz	21
Wolle (tierisch)	26
Polycarbonat	27
Polyvinylchlorid-hart	43
Polytetrafluorethylen	95

Einen Brand, der unter ungenügender Sauerstoffzufuhr und niedriger Verbrennungstemperatur stattfindet, bezeichnet man als **Schwelbrand**. Beispiele für Schwelbrände sind:

- ⇒ Erloschene Entstehungsbrände aufgrund Sauerstoffmangels
- ⇒ Schwelbrände in Hohlräumen (Zwischendecken, Dämmschichten etc.)
- ⇒ Schwel- und Glutnester in Silos mit Naturprodukten
- ⇒ Schwelprozesse in Materialien und Bauteilen nach Schweißarbeiten
- ⇒ Schwelbrände an defekten elektrischen Bauteilen und Kabeln
- ⇒ Unterirdische Schwelbrände (Mülldeponie, Torflagerstätten etc.)

Als Folge entstehen durch die thermische Aufbereitung (Pyrolyse) der brennbaren Stoffe brennbare Gase und Dämpfe sowie un- oder teilverbrannte Folgeprodukte, von denen viele stark giftig oder krebserregend sind. Als bekanntes und berüchtigtes Brandfolgeprodukt des Kohlenstoffes gilt das giftige und brennbare Kohlenstoffmonoxid (CO). Bei vollständiger Verbrennung unter ausreichender Sauerstoffzufuhr würde Kohlenstoffdioxid (CO₂) entstehen, welches zwar erstickend wirkt, jedoch lange nicht so toxisch wie CO und außerdem unbrennbar ist.

Pyrolysegase besitzen, wie andere brennbare Gase auch, einen Explosionsbereich, der aufgrund der Mischung unterschiedlichster Bestandteile allerdings nicht konkret angegeben werden kann.

Schwelt ein Brand in einem geschlossenen Raum oder Gebäude länger unbemerkt und sind sonst alle Voraussetzungen des Brennens erfüllt, kann es bei Sauerstoffzutritt (z. B. durch eine platzende Scheibe) zu einem „Durchlaufen“ des Explosionsbereichs von der oberen zu der unteren Explosionsgrenze und dabei zu explosionsartigen Verbrennungsphänomenen wie einer Rauchexplosion kommen.

Maßnahmen bei Schmelbränden können sein:

- ⇒ Vorgehende Trupps auf Risiken hinweisen
- ⇒ Wärmebildkamera einsetzen
- ⇒ Kontrolle von Hohlräumen (z. B. Zwischendecken)
- ⇒ Brandschutz sicherstellen
- ⇒ Brandnester freilegen und lüften, dabei Durchzündungsgefahr beachten
- ⇒ Bei Silobränden: Einsatz von Löschgasen
- ⇒ Schaum- oder Netzmitteleinsatz prüfen

5.3 Erhöhung der Sauerstoffzufuhr

Sauerstoff reagiert mit den meisten Stoffen. Je höher die Sauerstoffkonzentration und der Druck in der Atmosphäre oder in einem Sauerstoffsysteem sind, umso:

- heftiger verläuft die Verbrennungsreaktion bzw. das Feuer,
- niedriger sind die zum Starten der Verbrennungsreaktion erforderliche Zündtemperatur und Zündenergie,
- höher sind die Flammentemperatur und die Zerstörungsfähigkeit der Flamme.

Das bedeutet, dass eine erhöhte Sauerstoffkonzentration folglich folgende Brandparameter steigert:

Entzündbarkeit, Brennbarkeit, Abbrandrate/Verbrennungsgeschwindigkeit und Brandtemperatur

Hohe Sauerstoffkonzentrationen sind überall dort möglich, wo reiner Sauerstoff Anwendung findet, wie z. B. in der Medizin, bei Gaslieferanten und in der Technik.

Industriell verwendet wird Sauerstoff hauptsächlich in der Metallurgie zur Herstellung von Roheisen und Stahl, in der chemischen Industrie zur Oxidation verschiedener Grundstoffe und Herstellung wichtiger Chemikalien, beim Schweißen und Löten, in der Glasindustrie zum Erreichen hoher Temperaturen, in der Umwelttechnik zur Abwasserreinigung und in der Lebensmittelindustrie als Zusatzstoff und Treibgas. In diesen Anwendungsbereichen ist eine sorgfältige Erkundung bezüglich gesteigerter Sauerstoffkonzentrationen notwendig.

Materialien, einschließlich feuerbeständiger Materialien, die in Luft nicht brennen, können in sauerstoffangereicherter Luft oder in reinem Sauerstoff heftig brennen.

In sauerstoffangereicherter Atmosphäre ist bereits die Kleidung ein Material, welches gefährlich werden kann. Alle Kleidungstextilien können in sauerstoffangereicherter Atmosphäre heftig brennen. Das Gleiche gilt für Plastik und Elastomere.

Ein Beispiel für diese erhöhte Reaktionsfähigkeit ist unten für einen Baumwoll-Overall dargestellt, der in verschiedenen Atmosphären mit ansteigendem Sauerstoffgehalt dem Feuer ausgesetzt wurde. Ähnliche Kurven, die das gleiche Verhalten anzeigen, könnten für andere Materialien, vor allem für Plastik und Elastomere, dargestellt werden.

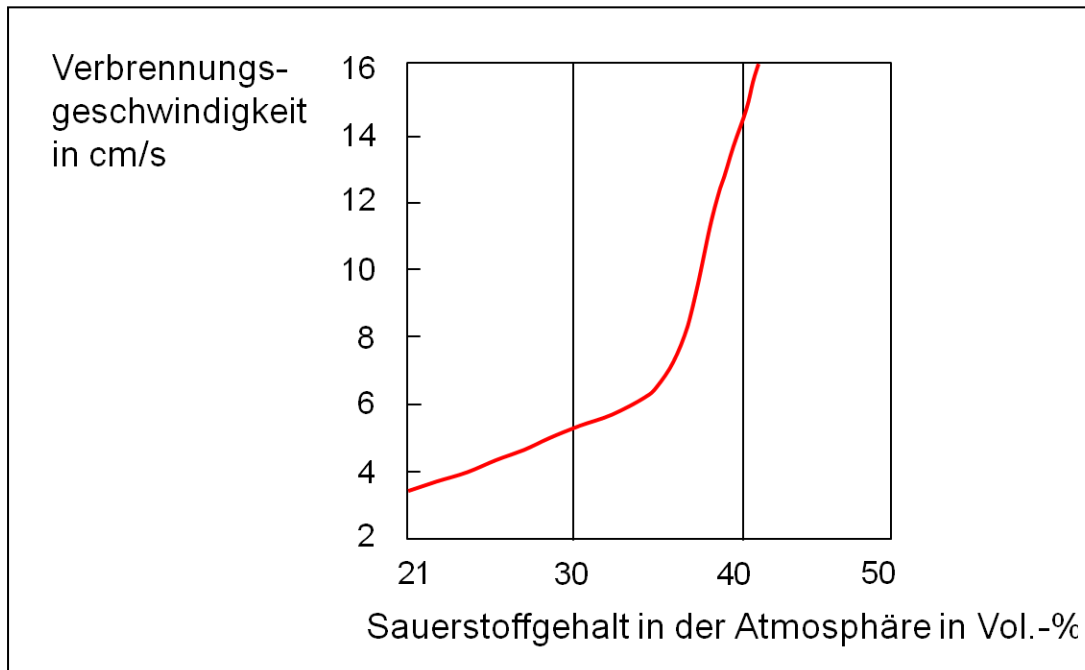


Abb. 5: Verbrennungsgeschwindigkeiten von Baumwolle bei steigender Sauerstoffkonzentration

Die Ursachen von Bränden mit hohen Sauerstoffkonzentrationen können wie folgt klassifiziert werden:

- Sauerstoffanreicherung in der Atmosphäre: z. B. *Undichte Rohrverbindungen, Flansche, Auslaufen von tiefkaltem Sauerstoff (flüssig), unsachgemäße Anwendung von Sauerstoff bei Schweiß- und Schneid-Verfahren etc..*
- Falsche Anwendung von Sauerstoff: z. B. *Antreiben von Druckluftwerkzeugen, Aufpumpen von Fahrzeugreifen, Abblasen/Reinigen von Werkbänken.*
- Falsche Betriebsweise und Wartung von Sauerstoffsystemen: *Druckminderer nicht in die geschlossene Stellung zurückgestellt, Schnelles Öffnen von Ventilen.*
- Benutzung von Materialien, die für den Sauerstoffbetrieb nicht geeignet sind. *Arbeiten an unter Druck stehenden Systemen, Verunreinigung durch Partikel, Staub, Sand, Öle, Fette.*
- Kondensation von Luftsauerstoff beim Umpumpen von tiefkalten Gasen: z. B. *bei Schäden an der Isolierung während des Umpumpens von tiefkaltem Stickstoff (Siedepunkt Sauerstoff: $T_{Sdp} = -183^{\circ}\text{C}$; Siedepunkt Stickstoff: $T_{Sdp} = -196^{\circ}\text{C}$).*
- Fehlbedienung von Medizingeräten zur Sauerstofftherapie: *Rauchen während der Therapie; Explosion des Gerätes, wenn der Brand sich über die Schlauchleitung ausbreitet.*

Folgende Punkte sollten bei Vorliegen von erhöhten Sauerstoffkonzentrationen beachtet werden:

- ⇒ Vorgehende Trupps auf Risiken hinweisen
- ⇒ Brandschutz sicherstellen
- ⇒ Brennbare Materialien entfernen
- ⇒ Weitere Sauerstoffzufuhr absperren
- ⇒ Messgeräte, insbesondere an Tiefpunkten (Abläufe etc.), einsetzen
- ⇒ Zündquellen vermeiden
- ⇒ Nach dem Einsatz in sauerstoffangereicherten Atmosphären Einsatzkräfte von Zündquellen fernhalten und Kleidung lüften
- ⇒ Achtung: Personen, die in sauerstoffangereicherten Atmosphären in Brand geraten sind, setzen nahezu sicher auch Helfer in Brand, die zur Menschenrettung in diese Bereiche hineinlaufen

5.4 Luftströmungen

Eine große Rolle bei Gebäudebränden spielt die Luftzufuhr und damit der Transport von Sauerstoff in die Reaktionszone.

Je nachdem, wie die Luft in einen Brandraum einströmt, beeinflusst sie die Brandausbreitung. Im oberen Bereich des Brandraumes entsteht aufgrund der aufsteigenden Pyrolyseprodukte eine Überdruckzone. Der Überdruck sorgt dafür, dass sich Rauch schnell unter der Zimmerdecke ausbreitet und, sofern vorhanden, in Richtung einer Raumöffnung abströmt. Der notwendige Sauerstoff wird im unteren Bereich der Ventilationsöffnung durch einströmende, kühlere Luft zum Brandherd transportiert. In diesem Bereich herrscht ein Unterdruck. Somit ergibt sich eine relativ klare Trennung zwischen einer warmen Überdruckzone mit Strömungsrichtung aus dem Raum im oberen Bereich und einer kalten Unterdruckzone mit Strömungsrichtung in den Raum im unteren Bereich der Raumöffnung. Dieses Phänomen der entgegengesetzten Strömungen aufgrund von Dichteunterschieden bezeichnet man als **Schwerkraftströmung**. Zwischen den unterschiedlichen Strömungen bildet sich eine Zone mit normalem Umgebungsdruck aus, die als „neutrale Ebene“ oder **„neutrale Zone“** bezeichnet wird. Derartige Druck- und Strömungsverhältnisse sind bei jedem Zimmerbrand vorhanden.

In Abhängigkeit von der Anzahl und Größe der Ventilationsöffnungen sowie der Windverhältnisse sind die verschiedenen Schichten mehr oder weniger gut erkennbar. Besonders müssen diese Verhältnisse beim Einbringen von Löschmitteln berücksichtigt werden, denn durch das Abkühlen der Rauchsicht kann diese Schichtung zerstört werden, so dass zündfähige Rauchgase plötzlich absinken und vorgehende Trupps gefährden können.

6 Richtiges Mengenverhältnis

6.1 Explosionsbereich

Bei dampfbildenden, bei gasförmigen und staubförmigen brennbaren Stoffen bestimmt die Konzentration in der Luft das Brandverhalten (Mischungsverhältnis).

Einerseits darf in brennstoffarmen Gemischen zwischen den Brennstoffteilchen kein großer Abstand sein, zum anderen müssen brennstoffreiche Gemische noch ausreichend Luft besitzen. Dies erklärt die Existenz von Explosionsgrenzen.

Es gibt für die verschiedenen brennbaren Dämpfe, Gase, Nebel und/oder Stäube einen zündfähigen Mischungsgebiet, der jeweils zwischen einer stoffspezifischen unteren und oberen Explosionsgrenze liegt. Wird das sogenannte optimale Mischungsverhältnis erreicht, kann sich die Verbrennungsgeschwindigkeit bis zur Explosion steigern.

Diesen Bereich, innerhalb dessen die Zündung und Verbrennung möglich ist, nennt man Explosionsbereich. Die Grenzen zwischen der unteren bzw. oberen Konzentration des brennbaren Stoffes, bei denen es gerade nicht mehr zur Verbrennung kommt, nennt man untere bzw. obere Explosionsgrenze:

Tab. 15: Explosionsgrenzen

obere Explosionsgrenze	zu fettes Gemisch	Die Konzentration im geschlossenen Raum ist zu hoch; die Mindestsauerstoffkonzentration ist unterschritten.
	explosionsfähiges Gemisch	richtiges Mengenverhältnis zwischen brennbarem Stoff und Sauerstoff
untere Explosionsgrenze	zu mageres Gemisch	Die Konzentration im geschlossenen Raum ist zu niedrig; es ist zu wenig brennbarer Stoff vorhanden.

Tab. 16: Explosionsbereiche verschiedener brennbarer Dämpfe und Gase

Substanz	UEG in Vol.-%	OEG in Vol.-%
Methan	4,4	16,5
Ethan	3,0	12,5
Propan	2,1	9,5
Wasserstoff	4,0	75,6
Aceton	2,5	13,0
Acetylen	1,5	82,0
Benzol	1,2	8,0
Toluol	1,2	7,0
Methanol	3,5	44,0

6.2 Minimaler explosionsgefährlicher Sauerstoffgehalt

Die untere Explosionsgrenze wird bei zunehmender Temperatur geringer, die obere steigt. Gemische, die bei Normaltemperatur zu mager bzw. zu fett sind, können dadurch zündwillig werden.

Ein erhöhter Luftsauerstoffgehalt verändert die untere Explosionsgrenze nur wenig, die obere steigt hingegen beträchtlich.

Ein zunehmender Inertgasanteil engt den Zündbereich vor allem durch die fallende obere Explosionsgrenze immer mehr ein, bis anstelle von zwei nur noch eine Explosionsgrenze existiert.

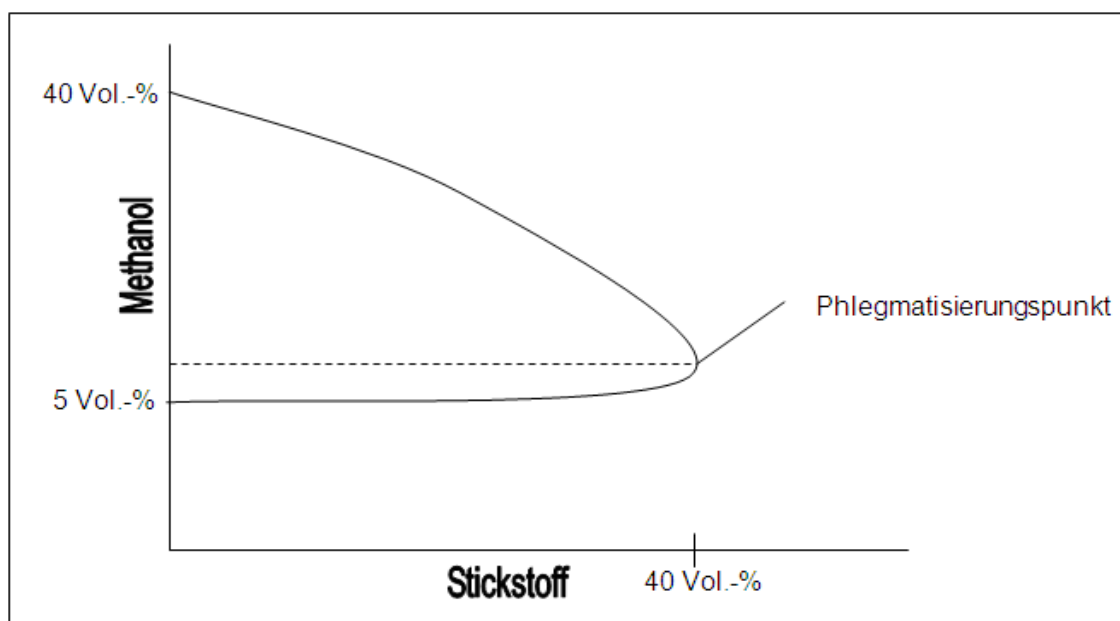


Abb. 6: Explosionsgrenze von Methanol bei Erhöhung der Stickstoffkonzentration

In einigen Betrieben gibt es Bereiche, in denen mit zündfähigen Gemischen gearbeitet werden muss und Zündgefahren nicht ausgeschlossen werden können. In solchen Fällen wird das zündfähige Brennstoff/Luft-Gemisch durch Zugabe eines Fremdgases inertisiert.

Die geringste Sauerstoffkonzentration in einem Luft-Inertgas-Gemisch, in dem gas- oder staubförmige Brennstoffe nach der Zündung gerade noch eine Ausbreitung der Verbrennung im gesamten Gemisch aufweisen, wird als **minimaler explosionsgefährlicher Sauerstoffgehalt** bezeichnet. Diese Sauerstoffgrenze ist stoffabhängig und wird außerdem von der Art der Inertgase beeinflusst, da diese unterschiedliche wärmeaufnehmende Eigenschaften haben.

Für Methan beträgt die Sauerstoffgrenze in Kohlendioxid 15,5 Vol.-%, in Stickstoff 12,7 Vol.-%, in Helium 12,6 Vol.-% und in Argon 10 Vol.-%. Kohlendioxid ist demnach das für dieses Beispiel wirksamste Inertgas.

Tab. 17: Sauerstoffgrenze bei unterschiedlichen Stickgasen (1013 mbar und 20°C)

Stoff	Sauerstoffgrenze (Vol.-%)	
	in N ₂	in CO ₂
Methan	12,7	15,5
Ethen	10,0	11,5
Braunkohlestaub	12,8	14,4
Propan	11,5	14,0
Ethanol	10,5	13,0
Buchenholzstaub	14,0	15,9
Wasserstoff	5,0	6,0

Für die Umrechnung zwischen Mindestsauerstoffkonzentration $c_{S, \min}$ (Vol.-%) und phlegmatisierender Mindestkonzentration $c_{Phleg, \min}$ (Vol.-%) des eingeleiteten Inertgases gilt:

$$c_{S, \min} = \frac{100 - c_{Phleg, \min}}{4,76}$$

Aufgabe: Inertisieren von Methanoldämpfen

In einem Reaktionsgefäß ($V = 5,35 \text{ m}^3$) befindet sich ein Methanoldampf-Luft-Gemisch mit einem Methanolgehalt von 27 Vol.-%.

Wie viel Liter bzw. kg CO₂ müssen in das Gefäß geleitet werden, um die zur Inertisierung erforderliche Sauerstoffkonzentration von 12 Vol.-% zu erreichen (Hinweis: Vernachlässigen Sie den durch die Inertisierung erfolgten Druckaufbau)?

6.3 Bildung von zündwilligen Gemischen

Es stellt sich nun bei Einsätzen immer die Frage, in welchen Bereichen eigentlich Explosionsgefahr herrscht.

Beispiel:

In einer Lagerhalle mit den Abmessungen 15 m • 10 m • 5 m strömt eine 33 kg Propanflasche infolge von Beschädigung komplett aus. Besteht Explosionsgefahr?

Molgewicht (C_3H_8) = $3 \cdot 12 + 8 \cdot 1 = 44 \text{ g/mol}$

Menge an Propangas: $\frac{33000 \text{ g}}{44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 750 \text{ mol}$

Aus 750 mol werden 16800 l Gas. Bei einer UEG von 2,1 Vol.-% erhält man 800.000 l = 800 m³ als mögliches Volumen der explosionsfähigen Atmosphäre. Die Lagerhalle besitzt ein Volumen von 750 m³, es besteht also Explosionsgefahr!

Aufgabe: Flüssiggas-Kesselwagen - Ex-Bereich

Aus einem Flüssiggas-Kesselwagen treten 19.000 l Propan (C_3H_8) aus.

- Wie groß ist das Volumen des explosiblen Gas-Luft-Gemisches, wenn durch Luftzutritt eine Verdünnung des Propans bis auf eine Konzentration von 5 Vol.-% (ca. Mitte des Ex-Bereichs) erfolgt?*
- Ergänzen Sie die bereits entwickelte Faustformel zur Abschätzung des Gasvolumens um eine Abschätzung der entstehenden Ex.-Atmosphäre pro kg bzw. pro l verdampftem Flüssiggas.*
- Berechnen Sie die kreisförmige Ausdehnung (Angabe von Radius oder Durchmesser) des Ex.-Bereiches um den Kesselwagen bei einer angenommen Schichtungshöhe von $h = 0,5 \text{ m}$.*
- Ermitteln Sie die Größe des Feuerballs nach einer Zündung des explosionsfähigen Gemisches, wenn dieses auf eine Flammen-temperatur von $T = 1300^\circ\text{C}$ erwärmt wird.*

Aufgabe: Methanal Verdampfung, zündwilliges Gemisch

In einem Raum (nicht gasdicht, Volumen= 375 m³) verdunsten bei 25°C 75 Liter Methanal (UEG = 7 Vol.-%, OEG = 73 Vol.-%, $\rho = 0,815 \text{ g/cm}^3$) vollständig. Die Dämpfe verteilen sich verlustlos gleichmäßig im Raum. Nach welcher Zeit hat sich im Raum erstmalig ein zündwilliges Dampf-Luft-Gemisch gebildet (Verdunstungsfläche = 3,5m², $I_v = 22,5 \text{ g/m}^2 \cdot \text{min}$)?

Liegt nach beendeter Verdunstung ein zündwilliges Dampf-Luft-Gemisch vor?

Welche Zeit wird für die vollständige Verdunstung benötigt?

Brandlehre

Problematisch bei Einsätzen mit brennbaren Flüssigkeiten und Flüssiggasen ist die Abschätzung der Lachenverdampfung. Um die Explosionsgefahr wenigstens grob beurteilen zu können, muss die Quellstärke abgeschätzt werden. Hierzu gibt es beliebig komplizierte Formeln, die teilweise deutlich unterschiedliche Werte liefern.

Zum Beispiel:

$$Q = F_L \times K \times p_D \times \frac{M}{22,4}$$

mit: Q = Quellstärke

F_L = Lachenfläche

K = Stoffübergangskoeffizient (abhängig von der Windgeschwindigkeit)

p_D = Dampfdruck

M = Molmasse

Im Einsatzfall sind daher Faustformeln empfehlenswert:

Tab. 18: Ermittlung von Quellstärken

Ermittlung der Quellstärke Q			
Flüssiggaslachen		1 kg/s	
Flüssigkeitslachen	$p_D > 0,1 \text{ bar}$	$p_D = 0,05 - 0,1 \text{ bar}$	$p_D < 0,05 \text{ bar}$
$> 1000 \text{ m}^2$	10 kg/s	1 kg/s	0,1 kg/s
100 - 1000 m^2	1 kg/s	0,1 kg/s	0,01 kg/s
$< 100 \text{ m}^2$	0,1 kg/s	0,01 kg/s	—

Mit Hilfe dieser Quellstärkeabschätzung lässt sich auch ermitteln, wie schnell explosionsfähige Atmosphären entstehen.

Bei dem Flüssiggas Propan entspricht also eine Quellstärke von 1 kg/s dem Freiwerden von ca. 500 l Gas pro Sekunde. Damit entstehen bei einer UEG von 2,1 Vol.-% eine Menge von 23.810 l/s an explosionsfähigem Gemisch.

In dem Beispiel mit der ausströmenden Propangasflasche in einer Lagerhalle bedeutet dies, dass die Lagerhalle mit 750 m^3 Rauminhalt in 32 Sekunden mit einem explosionsfähigen Gemisch gefüllt ist, sofern das Flüssiggas vollständig verdampft.

Feinst verteilte, feste brennbare Stoffe (z. B. Stäube) sind bezüglich Entzündbarkeit und Verbrennungsgeschwindigkeit vergleichbar mit dampfbildenden und gasförmigen Stoffen. Brennbare Stäube gelten als explosionsfähig, wenn die Teilchengröße weniger als 1 mm beträgt. Bei Stäuben kann der Durchmesser der Staubpartikel aber auch im Mikrometerbereich liegen (1 Mikrometer = 0,001 Millimeter). Dadurch ergeben sich bei einigen Stäuben Oberflächen von mehreren hundert Quadratmeter je Kilogramm, worauf die bis zur Explosionswirkung gesteigerte Abbrandgeschwindigkeit beruht. Für solche Staubexplosionen kommen auch Stoffe in Frage, von denen in kompakter Form keine Gefahr ausgeht.

Folgende Tabelle gibt die unteren Explosionsgrenzen von verschiedenen Stäuben und die Orte, an denen diese vorkommen können, wieder. In der Regel wird für brennbare Stäube nur die untere Explosionsgrenze bestimmt, da die obere Explosionsgrenze für Sicherheitskonzepte wenig Bedeutung hat.

Tab. 19: Vorkommen und Explosionsgrenzen von verschiedenen staubförmigen Stoffen

Ort	Material	Untere Explosionsgrenze
Schreinerei	Holzmehl	30 g/m ³
Mühle	Weizenmehl	125 g/m ³
Schleiferei	Aluminiumstaub	15 g/m ³
Bergbau	Kohlestaub	60 g/m ³

Zur Verdeutlichung:

Bei 30 g/m³ sieht man eine 40 Watt Lampe in 1 m Entfernung nicht mehr.

6.3.1 Silobrände

Bei der Lagerung dieser staubförmigen Stoffe in Silos kann es durch natürliche Ursachen (z. B. durch Gärprozesse) oder durch technische Defekte (z. B. elektrostatische Aufladungen, Überhitzung von Antriebstechnik) zu Bränden kommen. Diese verlaufen meist unspektakulär und ohne Feuererscheinung. Insbesondere durch die Gefahr der Staubexplosion stellen sie die Feuerwehren vor große Herausforderungen.

Folgende Gefahren können an diesen Einsatzstellen auftreten

Ausbreitung

- Förderstrecken
- Wärmestrahlung, -leitung
- Funkenflug, Flugfeuer

Atemgifte

- Brandrauch
- Austritt von Löschgas

Atomare Gefahren

- Füllstände können mit Hilfe von Strahlenquellen und Strahlenmesstechnik erfasst werden

Einsturz/ Absturz

- Stabilitätsverlust infolge Wärmebeaufschlagung
- Überlastung durch Löschwasser
- Aufquellen von eingelagertem Material
- Absturz vom Silo

Explosion

- Wasserdampfexplosion
- Zündung von Schwel- und Pyrolysegasen innerhalb der Silozelle oder in angrenzenden Gebäuden
- Staubexplosion infolge Zusammenbruchs von Kavernen
- Staubexplosion infolge falscher Löschtaktik

Insbesondere vor dem Hintergrund, dass die einem Silo brennenden Materialien in aller Regel nicht mehr weiter verwertet werden können, sollten alle Maßnahmen der Feuerwehr mit geringsten Gefährdungen der Einsatzkräfte einhergehen.

Folgende organisatorischen Maßnahmen sollten getroffen werden:

- Absperren (Absperrradius = zweifache Höhe des Silos)
- Abschalten aller Anlagen
- Schließen von Förderwegen
- Öffnungen erkunden und Silozellen abdichten
- Elektrik freischalten
- Spezialkräfte (DMT, INBUREX) hinzuziehen
- Entleeren benachbarter Silozellen, sofern ohne weitere Gefährdung (z. B. Staubwolken) möglich.
- Messungen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid
- Kein Versuch der Entleerung vornehmen, bis eine Brandbekämpfungsstrategie und die weitere Vorgehensweise zwischen allen Beteiligten abgestimmt wurde.

Aufgabe: Verbrennung Magnesiumstaub in Luft

Magnesiumstaub verbrennt in Luft beim stöchiometrischen Gemisch. Ermitteln Sie die Mg-Staub Konzentration in g/m^3 .

7 Zündenergie

Auch wenn alle stofflichen Voraussetzungen der Verbrennung erfüllt sind, kommt es in der überwiegenden Zahl der Fälle noch nicht zur offenen Verbrennung. Hierzu bedarf es noch eines energetischen Anstoßes, der das zündfähige System in einen erforderlichen Mindestwärmezustand versetzt.

Einen Überblick über Mechanismus und Auslösung der Zündvorgänge liefert folgende Grafik:

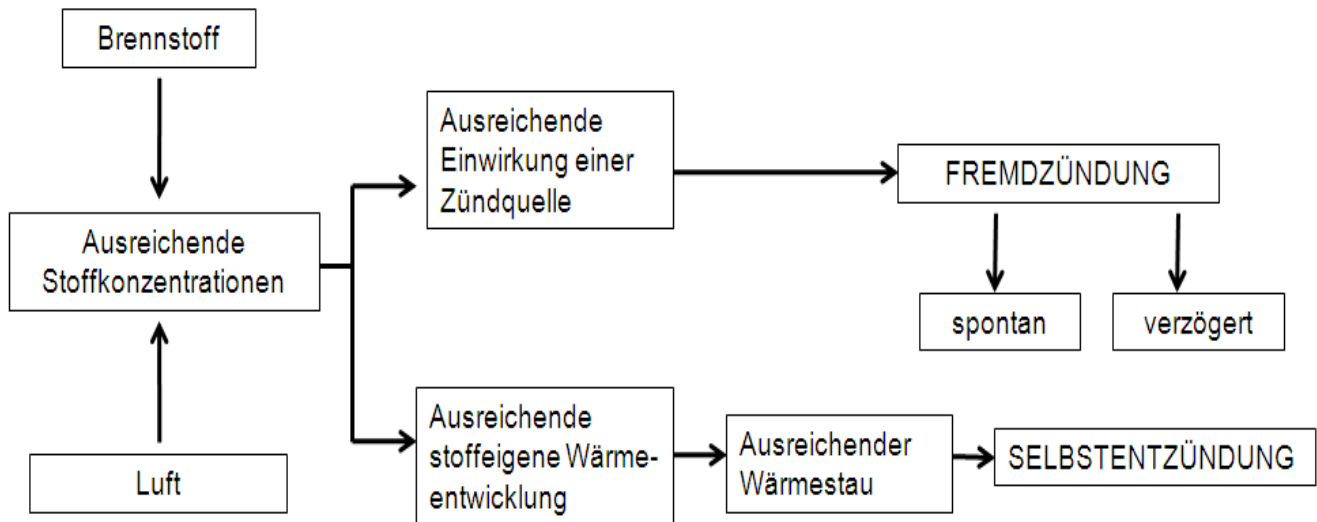


Abb. 7: Schema der Zündauslösung

Der Vorgang des Entzündens und Brennens hängt von sehr vielen Einflussfaktoren ab und ist so komplex, dass gar nicht alle Einflüsse erfasst werden können. In der folgenden Tabelle sind einige der wichtigsten Faktoren aufgezählt:

Tab. 20: Einflussfaktoren - Entzünden und Brennen

Art des Stoffes	Eigenschaft des Stoffes	Zustand des Stoffes	Zündquelle	Sauerstoffzufuhr
chemische Zusammensetzung, Reinheit, etc.	Zündtemperatur, Explosionsgrenzen, Flammpunkt, Verbrennungswärme, Abbrandrate, Fähigkeit, bei Erwärmung Gase oder Dämpfe freizusetzen	Aggregatzustand, spez. Oberfläche, Feuchtigkeit, Temperatur, Druck	Einwirkungs-dauer, Intensität, Anwesenheit von Katalysatoren	Konzentration, Durchmischung der Reaktions-partner

7.1 Zündquellen

Als Zündquellen können wirksam werden:

- Offene Flammen oder Glut, z. B. Streichholz, glimmende Tabakreste.
- Heiße Oberflächen, z. B. Heizgeräte, Motorengehäuse, Auspuffanlagen, Glühlampen, überlastete elektrische Leitungen.
- Reibungswärme, z. B. durch heiß gelaufene Lager.
- Reib- und Schlagfunken, z. B. beim Schleifen und Schmirgeln von Metallen, wobei sich die Funken von Stahl und Aluminium während des Fluges durch die Luft durch Oxidationsvorgänge zusätzlich erwärmen können, bei Arbeiten mit funkenreißenden Werkzeugen.
- Schaltfunken, z. B. beim Öffnen und Schließen elektrischer Kontakte.
- Elektromagnetische Wellen, z. B. Laserstrahlen, gebündeltes Licht durch wie optische Linsen wirkende Glasscherben, die Papier, Pappe, Holz u. ä. entzünden können.
- Elektrostatische Aufladung, z. B. bei Trennung fester und flüssiger Stoffe, Abwickeln von Papier, Geweben, Kunststoffbahnen von Walzen und Rollen, durch Reiben, Sieben, Mahlen, Mischen von festen Stoffen und Stäuben, durch Fließen und Zerstäuben von Flüssigkeiten, beispielsweise beim Ein- und Abfüllen von Benzin und Heizöl.
- Chemische Energie, z. B. Selbstentzündung infolge Oxidation oder Zerfallreaktion. Die Selbstentzündung durch Oxidation kann nur eintreten, wenn sowohl der brennbare Stoff bei normaler Temperatur merklich oxidiert als auch bei der Oxidation erzeugte Wärme gestaut bleibt. Selbstentzündlich sind organische Verbindungen wie Öle und Fette, aber auch Öllacke, Alkyl-, Epoxid- und Polyesterharze.
- Chemische Reaktion, z. B. durch Vermischung von Oxidationsmitteln mit einem brennbaren Stoff. Die Oxidationsmittel geben dabei ihren Sauerstoff so schnell ab, dass es – auch unter Luftabschluss – zur Selbstentzündung kommt. Wie Oxidationsmittel wirken Nitrolacke und Kunstharzlacke, Gießharze, Peroxide mit Holz oder Papier als Verpackungsmaterial, Permanganate, Nitrate, Perborate, Perchlorate und Chlorate in verschiedenen Mischungen, konzentrierte Salpetersäure mit Aceton oder anderen organischen Stoffen, Reaktionen von reinem Sauerstoff mit Ölen, Fetten, Dichtungswerkstoffen.

7.2 Kennzahlen des Zündvorgangs

Die wichtigsten auf Stoffe, Temperaturen und Energien bezogenen Angaben für die Auslösung und Aufrechterhaltung von Bränden und Explosionen gibt die folgende Übersicht wieder. Hierbei gilt immer der Grundsatz:

Zündbereiter Zustand = zündwillige Stoffe + zündfähige Energiequellen

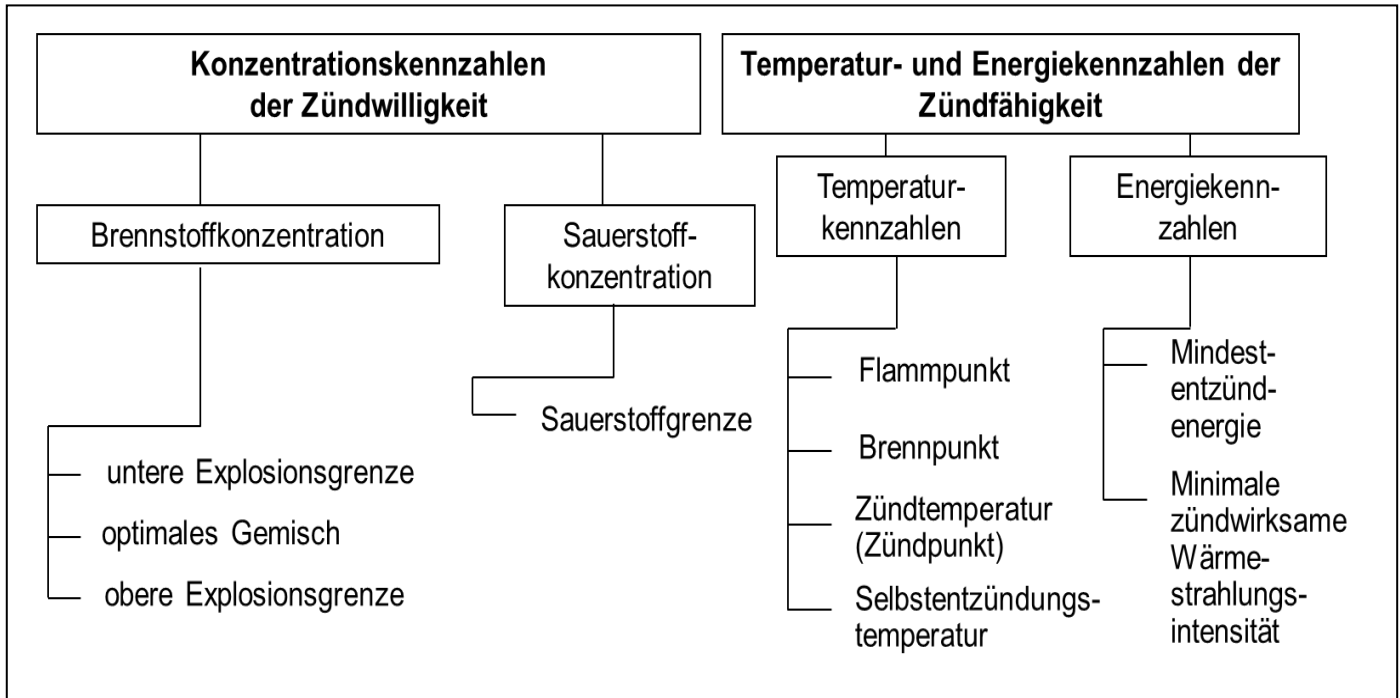


Abb. 8: Sicherheitstechnische Kenngrößen zur Beschreibung des Zündvorganges

7.2.1 Konzentrationsangaben der Zündwilligkeit

Tab. 21: Kurzdefinitionen von Konzentrationsangaben

Kennzahl		Begriffsinhalt/Erläuterung
1.	untere Explosionsgrenze (UEG) ³	Brennstoffkonzentration in Luft, bei der gerade noch keine Entzündung erfolgt
2.	optimales (stöchiometrisches) Gemisch ^{3, 4}	Zündwilligste Brennstoffkonzentration, die sich im Verhältnis zur Luft aus der Reaktionsgleichung der vollständigen Verbrennung ergibt
3.	obere Explosionsgrenze ³	Brennstoffkonzentration in Luft, bei der gerade keine Entzündung mehr erfolgt
4.	Sauerstoffgrenze	Sauerstoffkonzentration im Brennstoff - Luft - Inertgas-Gemisch, bei dem gerade keine Entzündung mehr möglich ist

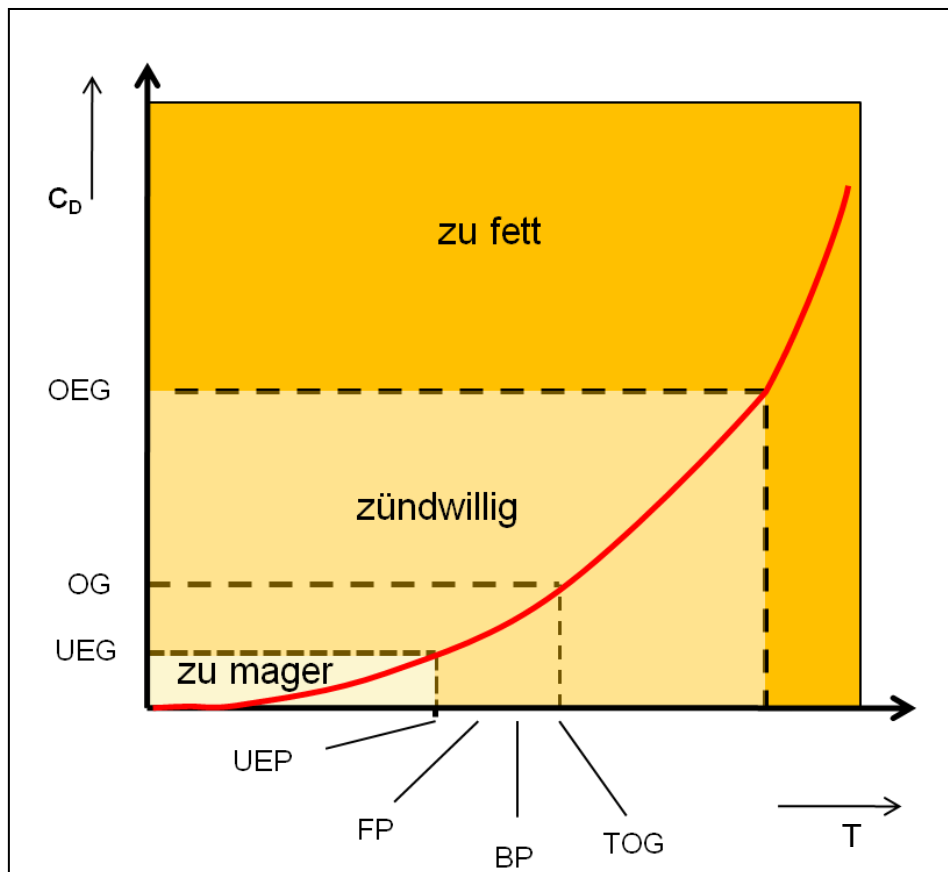
³ Diese Kennzahlen gelten sowohl für Brennstoffe in reinem Sauerstoff, in mit Sauerstoff angereicherter Luft und bis zu einer bestimmten Grenze ebenso für Luft mit Inertgaszusatz.

⁴ Das Gemisch erfordert die geringste Energie zur Reaktionsauslösung und zeigt die höchsten Reaktionstemperaturen bzw. -drücke.

Füllt man ein Gefäß mit Flüssigkeit und verschließt es hermetisch, so stellt sich ein bestimmter Dampfdruck und eine bestimmte Dampfkonzentration ein.

Der **untere Explosionspunkt** ist die Temperatur einer brennbaren Flüssigkeit, bei der die Konzentration des gesättigten Dampfes gleich der unteren Explosionsgrenze ist.

Der **obere Explosionspunkt** ist die Temperatur einer brennbaren Flüssigkeit, bei der die Konzentration des gesättigten Dampfes gleich der oberen Explosionsgrenze ist.



Legende:

UEG, OEG = untere und obere Explosionsgrenze;

UEP, OEP = unterer und oberer Explosionspunkt;

FP = Flammpunkt;

BP = Brennpunkt;

C_D = Dampfkonzentration;

T = Flüssigkeitstemperatur,

$T_{F,D}$ = Temperatur der Flüssigkeit bzw. des Dampfes

TOG = Temperatur für das Erreichen des optimalen Gemisches (OG)

Abb. 9: Flüssigkeitstemperatur und Dampfkonzentration im geschlossenen Gefäß

Zur Ermittlung der Explosionspunkte prüft man in einem geschlossenen Gefäß, bei welcher Flüssigkeitstemperatur eine Funkenzündung (keine Zündung mit einer offenen Flamme wie beim Flammpunkt) des Dampf-Luft-Gemisches erstmalig oder gerade noch möglich ist. Der untere Explosionspunkt erlaubt eine genauere Festlegung der Explosionsgrenzen als der Flammpunkt. Aufgrund der aufwendigen Bestimmung wird er jedoch nur selten direkt gemessen. Meist erfolgt eine Abschätzung über den Flammpunkt.

Der Flammpunkt liegt etwas höher als der untere Explosionspunkt, da sich die Flüssigkeit im offenen (o.c. = open cup) oder geschlossenen (c.c. = close cup) - aber mit Deckelöffnung versehenen - Behälter befindet. Unter diesen Umständen liegt kein Gleichgewicht vor und die gebildeten Dämpfe werden mehr oder weniger stark verdünnt. Um ein zündwilliges Gemisch zu bilden, muss demnach die Flüssigkeitstemperatur erhöht werden.

7.2.2 Kennzahlen der Zündfähigkeit

Tab. 22: Definition von Kennzahlen

Temperatur- und Energiekennzahlen der Zündfähigkeit		
	Kennzahl	Begriffsinhalt/Erläuterung
1.	Flammpunkt	Niedrigste Flüssigkeitstemperatur für das erstmalige Aufflammen der Dämpfe bei Anwesenheit einer Zündflamme, nach Entfernung der Zündquelle tritt Verlöschen ein.
2.	Brennpunkt	Niedrigste Flüssigkeitstemperatur für das Aufflammen der Dämpfe bei Anwesenheit einer Zündflamme und Weiterbrennen nach Zündquellenentfernung.
3.	Zündtemperatur ⁵	Niedrigste Temperatur einer heißen Oberfläche bzw. von Heißluft, bei der sich der Brennstoff ohne Zündflammeneinwirkung entzündet.
4.	Selbstentzündungs-temperatur	Mindesttemperatur der Stoffumgebung für das Anlaufen einer letztlich zündwirksamen Selbsterwärmung.
5.	Mindestzündenergie (MZE)	Mindestenergie eines elektrostatischen Entladungsfunkens zur Zündauslösung innerhalb eines zündwilligen Gemisches.
6.	Minimale zündwirksame Wärmestrahlungsintensität	Intensität der einfallenden Wärmestrahlung, die nach endlicher Einwirkdauer gerade noch zur Entzündung von Brennstoffen ausreicht.

⁵ Zündtemperaturen existieren allgemein für alle Brennstoffkonzentrationen im zündwilligen Gemischbereich. Als eigentliche Zündtemperatur gilt jedoch der niedrigste Wert, der sich beim optimalen Gemisch ermitteln lässt (sog. „Mindestzündtemperatur“).

Die hier wiedergegebenen Definitionen decken sich im Wesentlichen mit denen der Neufassung der DIN 14011, enthalten jedoch einige erläuternde Zusätze.

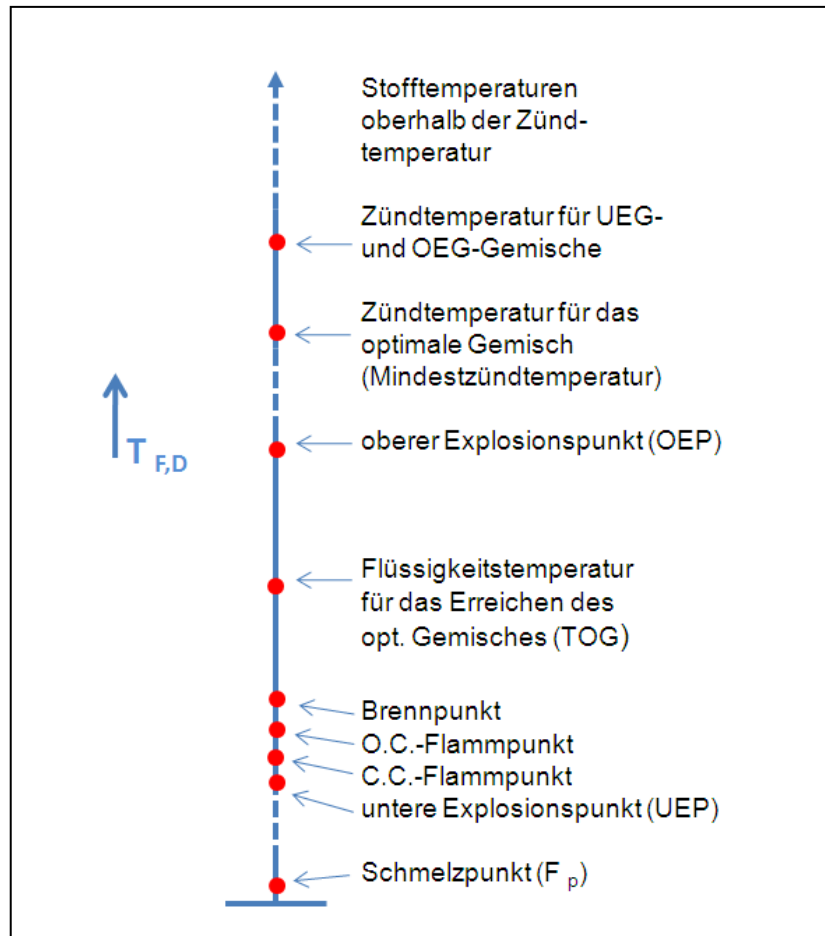


Abb. 10: Gestufte Zuordnung der Temperaturkennzahlen von brennbaren Flüssigkeiten

7.2.2.1 Zündtemperatur

Wie kaum eine andere sicherheitstechnische Kennzahl hängt die Zündtemperatur außerordentlich stark von den Versuchsbedingungen ab. Die Zündtemperatur ist abhängig von folgenden Einflussgrößen:

Gemischkonzentration

Volumen des Versuchsgefäßes

Material des Versuchsgefäßes

Sauerstoffkonzentration

Bei Feststoffen: **volumenspezifische Oberfläche**

Gemischdruck

Wichtig im Zusammenhang mit der Zündtemperatur ist ferner die **Zündverzugszeit**, d. h. die Zeit vom Erreichen eines bestimmten Temperaturniveaus bis zur deutlichen Flammenreaktion.

Beispiel:

Bei 6,5 Vol.-% Methan beträgt die Zündverzugszeit bei 1174°C $t = 0,01$ s, bei 700°C bereits $t = 11$ s!

Die Zündung wird durch so viele Parameter beeinflusst, dass eine Reproduzierbarkeit praktisch unmöglich ist. Man sollte daher niemals die Aussage treffen, dass eine Zündung unmöglich ist, weil sie das letzte Mal unter gleichen Bedingungen auch nicht gezündet hat!

Beispiel:

Benzin wird auf eine Eisenplatte mit einer Temperatur von ca. 700°C getropft. Es kommt nicht unbedingt zur Zündung.

Erklärung: Der Dampf isoliert den Flüssigkeitsrest und verdrängt die Luft vom explosiven Gasgemisch. Die Eisenplatte wird lokal abgekühlt und der Dampf steigt durch die Thermik rasch nach oben (Leidenfrost'sches Phänomen).

7.2.2.2 Temperaturklassen

Besondere Bedeutung hat die Zündtemperatur im Gefahrguteinsatz, denn hier kommen elektrische Betriebsmittel zum Einsatz, die im Betrieb warme Oberflächen produzieren. Um eine Zündung durch diese Oberflächen zu verhindern, werden die explosionsgeschützten Betriebsmittel in Temperaturklassen eingeteilt.

Tab. 23: Temperaturklasseneinteilung

Temperatur- klasse	Höchstzulässige Oberflächentemperatur der Betriebsmittel in °C
T 1	450
T 2	300
T 3	200
T 4	135
T 5	100
T 6	85

Gemäß der in der Kennzeichnung angegebenen Temperaturklassen werden explosionsgeschützte Betriebsmittel in ihren Oberflächentemperaturen so ausgelegt, dass die für die Temperaturklasse typische maximale Oberflächentemperatur garantiert wird und damit eine Oberflächentemperaturzündung ausgeschlossen wird, sofern die Zündtemperatur des vorliegenden Gefahrstoffes höher als die angegebene maximale Oberflächentemperatur ist.

7.2.2.3 Mindestzündenergie (MZE)

Diese ist die kleinste Energiemenge eines Kondensator-Entladungsfunkens, die ein zündwilliges Gemisch von Gasen, Dämpfen, Nebeln oder Stäuben mit Luft gerade noch zünden kann.

Während die Zündtemperaturen von vielen Gasen und Dämpfen auf einem beträchtlichen Temperaturniveau liegen, lassen sich diese Stoffe andererseits schon durch einen kleinen Funken - der lokal die reaktionsauslösende Energie bereitstellt - zünden. Die geringen Mindestzündenergien können also erklärt werden, weil für eine Zündung nur ein Bruchteil eines Molvolumens erwärmt werden muss.

Tab. 24: Mindestzündenergien verschiedener Stoffe

Stoff	MZE (mJ)	Stoff *	MZE (mJ)
Methan	0,28	Cellulose	40 ... 80
Propan	0,26	Maisstärke	30 ... 60
Hexan	0,24	Zucker	40 ... 50
Ethin	0,02	Holz	20 ... 60
Wasserstoff	0,02	Kakao	100 ... 120
Schwefelkohlenstoff	0,01	Magnesium	20 ... 25
Chlorpropan	1,08	Zirkonium	5 ... 7
Ammoniak	680	Thorium	5 ... 8

* schwebender Feinstaub beim optimalen Gemisch

7.3 Selbstentzündung

Die Selbstentzündung ist eine altbekannte Brandursache, welche auf spezielle chemische, biologische und physikalische Vorgänge zurückzuführen ist.

Selbstentzündungen können bereits nach Sekunden, bei pyrophoren Stoffen innerhalb von Minuten, bei weißem Phosphor nach Stunden, bei trocknenden Ölen auf saugfähigen Stoffen nach Tagen bis Wochen, bei Heu sowie bei Kohle und Torf Monate später noch auftreten.

7.3.1 Voraussetzungen

Für die Selbstentzündung eines Stoffes oder einer Stoffkombination sind zwei Voraussetzungen nötig:

Erstens muss der Brennstoff bereits bei normalen Temperaturen merklich oxidieren und zweitens darf die bei der Oxidation des Stoffes entstehende Wärme nicht vollständig an die Umgebung abgeführt werden. Die Geschwindigkeit der Wärmeerzeugung ist schneller als die der Wärmeabfuhr.

Dieser Wärmestau führt zu einer starken Erhöhung der Oxidationsgeschwindigkeit, wodurch wiederum schneller Wärme erzeugt wird (van't Hoff'sche Regel). Der Vorgang schaukelt sich solange auf, bis die Selbstentzündungstemperatur des Brennstoffes erreicht ist.

7.3.2 Beispiele

Die Selbstentzündung von Heu wird durch Bakterientätigkeiten ausgelöst.

Bis ca. 70°C wird die Wärmeerzeugung durch Bakterien hervorgerufen.

Über dieser Temperatur sterben die Bakterien ab, jedoch reicht die Temperatur nun aus, um das Heu selbst zur Oxidation zu bringen und somit den Wärmestau bis hin zur Entzündung fortzuführen.

Ein weiteres wichtiges Beispiel für die Selbstentzündung sind die viel zitierten ölgetränkten Putzlappen. Ausgangspunkt ist die Tatsache, dass sich viele Öle (insbesondere mehrfach ungesättigte Fettsäuren mit instabilen Doppelbindungen, wie z. B. pflanzliche Öle) schon bei herkömmlichen Außentemperaturen zersetzen und Energie abgeben können. Wenn der Putzlappen frei herumliegt, wird diese Wärme ohne Probleme an die Umgebungsluft abgegeben, anders ist es, wenn diese Lappen abgedeckt werden und z. B. Müll darauf geworfen wird. In diesem Fall kann die Energie, je nach Wärmeleitvermögen der umgebenden Stoffe, nicht vollständig abgeführt werden, es kommt zum Wärmestau und in der Folge zur Selbstentzündung. Ölgetränkte Putzlappen sind daher in der Praxis streng von anderem Abfall zu trennen.

Weitere Beispiele für Selbstentzündungsprozesse liefert folgende Übersicht:

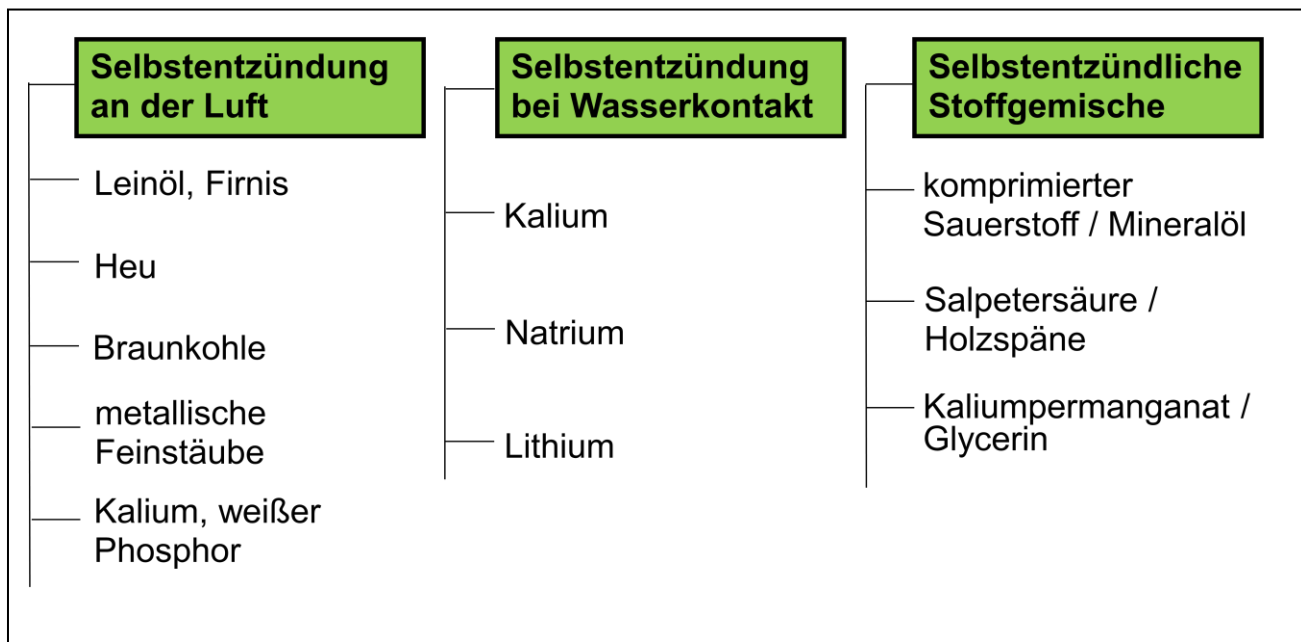


Abb. 11: Selbstentzündungsprozesse

7.3.3 Ursachen für Selbstentzündung

Betrachtet man die Selbstentzündung etwas genauer, lassen sich drei Hauptgründe für die Selbstentzündung anführen:

1. Physikalische Anlagerung von Sauerstoff an der Oberfläche reaktionsfähiger fester Stoffe unter Freisetzung von Absorptionswärme (z. B. phyrophore Stoffe, wie z. B. feinverteiltes Eisen oder weißer Phosphor)
2. Chemische Reaktionen von Sauerstoff oder katalytisch bedingt unter atmosphärischen oder bestimmten betrieblichen Bedingungen (z. B. trocknende Öle auf porösen Trägermaterialien)
3. Biologische Vorgänge unter Beteiligung von Bakterien und Pilzen sowie Fermenten und Enzymen (z. B. Heu, Futtermittel, Torf)

7.4 Grenzmodelle der Entzündung

Bei der **Zündung** gehen langsame Redoxprozesse in **stürmische Reaktionen** über, die sich spontan **selbst beschleunigen**.

In nachfolgender Tabelle sind die drei Grenzen bezüglich Temperatur, Zeit und zugeführter Wärmemengen, innerhalb derer sich Zündvorgänge abspielen, dargestellt.

Tab. 25: Grenzmodelle der Zündung

Modell	Temperatur	Zeit	Wärmemenge von außen
Zündung an heißer Fläche	$T = T_{\text{Zünd}}$	$t = 30 \text{ min}$ für Feststoffe, $t = 5 \text{ s}$ für Gase	Energie $\Rightarrow \infty$
Funkenzündung	$T \gg T_{\text{Zünd}}$ bis $T = \infty$	$t < 1 \text{ Sekunde}$	Energie = Mindestzündenergie
Selbsterwärmung	$T = T_{\text{Selbstentzündung}}$	$t \gg 1 \text{ Woche}$ bis $t = \infty$	Energie = 0

8 Katalysator

Dem Katalysator soll ein eigener Abschnitt gewidmet werden, obwohl er nicht als eigenständige Voraussetzung für das Brennen in Erscheinung tritt. Er ist vielmehr den energetischen Voraussetzungen der Verbrennung zuzuordnen.

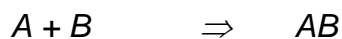
Die meisten Verbrennungsreaktionen sind gehemmte Reaktionen. Auch beim Vorliegen aller stofflichen Voraussetzungen bedarf es noch eines energetischen Anstoßes, damit es zu einer selbstständig ablaufenden Verbrennung kommen kann. Dieser energetische Anstoß wird als Aktivierungsenergie (Aktivierungsenergie = Zündenergie - Verluste) bezeichnet. Dies ist die tatsächlich zugeführte Energie, um eine Verbrennung auszulösen. Verluste treten dabei beispielsweise als Abgabe von Wärme an die Umgebung auf.

Die Aktivierungsenergie ist eine systemspezifische Größe und hängt unter anderem von den an der Reaktion beteiligten Stoffen ab. Bei Verbrennungsvorgängen in Luft ist die Aktivierungsenergie in erster Linie abhängig vom brennbaren Stoff.

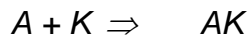
Es können jedoch auch andere Stoffe, die in der chemischen Gleichung für die Reaktion nicht auftauchen, Einfluss auf die Aktivierungsenergie nehmen.

Solche Stoffe nennt man Katalysatoren:

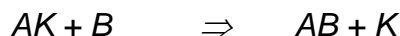
Ausgangsstoffe \Rightarrow Endprodukte



Diese Reaktion kann nur mit sehr hoher Aktivierungsenergie ablaufen.



Diese Reaktion eines Ausgangsstoffes A mit einem Katalysator K läuft mit geringerer Aktivierungsenergie ab.



Diese Reaktion läuft mit geringerer Aktivierungsenergie ab und der Katalysator wird wieder frei für weitere Zwischenreaktionen.

Es genügen geringe Mengen des Katalysators K, um große Mengen von brennbaren Stoffen A + B umzusetzen. Da die Zwischenverbindung AK eine geringere Aktivierungsenergie zur Reaktion benötigt, kann die Reaktion schon bei niedrigeren Temperaturen mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen.

Ein Katalysator kann eine unmögliche Reaktion nicht möglich machen. Er erhöht lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. ermöglicht die Reaktion schon auf einem geringeren Temperaturniveau.

Definition Katalysator:

Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen erhöhen oder erniedrigen kann, ohne verbraucht zu werden.

Der Chemiker Wilhelm Ostwald (1853-1932) verglich den Katalysator mit der Wirkung eines Schmiermittels auf ein Uhrwerk. Ungeölt bewegt sich dieses Uhrwerk mit großer Reibung und daher sehr langsam unter der treibenden Kraft der Uhrfeder. Ölt man nun die Achsen, so erfolgt der Ablauf des Werkes schneller, ohne dass sich die treibende Kraft geändert hat. Es ist zu beachten, dass eine Uhr ohne Feder durch Ölen nicht in Bewegung gebracht werden kann. Genauso wenig kann ein Katalysator eine Reaktion ohne chemische Triebkraft in Gang bringen.

Bei chemischen Reaktionen werden nicht alle Teilschritte beschleunigt, sondern es muss der langsamste, geschwindigkeitsbestimmende Schritt beeinflusst werden. In diesem Sinne entspricht das Modell des „Ölens“ eben nicht der Realität, denn das Öl beschleunigt alles gleichermaßen. Im Endeffekt läuft die chemische Reaktion bei gleicher Temperatur mit einer höheren Geschwindigkeit ab.

Bei der Katalyse sind zwei grundsätzliche Mechanismen möglich:

- **Homogene Katalyse:**

Der Katalysator liegt in der selben Phase vor wie die Reaktionspartner; Beispiel: Säurekatalyse bei der Esterspaltung bzw. -bildung;

- **Heterogene Katalyse:**

Katalysator und Reaktionspartner liegen in unterschiedlichen Phasen vor; Beispiel: fester Katalysator bei Gasphasenreaktionen im Autokatalysator oder Platin bei der Knallgasreaktion

Um die Wirkungsweise des Katalysators bei Verbrennungsreaktionen zu verdeutlichen, kann man die Knallgasreaktion betrachten. Mischt man Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 2:1 in einem Rohr, so kommt es bei Raumtemperatur nicht zur Explosion. Leitet man jedoch das Gas über Platin, so kommt es zur spontanen Entzündung. Der Ablauf soll aus energetischer Sicht verdeutlicht werden:

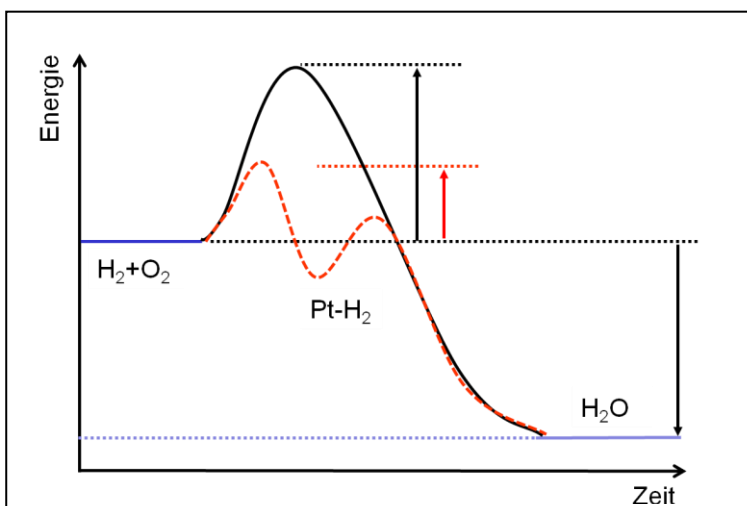


Abb. 12: Wirkungsweise des Pt-Katalysators

In Gegenwart des Platinkatalysators laufen andere Reaktionen ab als ohne ihn. Diese neuen Reaktionspfade besitzen geringere Aktivierungsenergien und sind daher bereits bei Raumtemperatur möglich bzw. laufen schneller ab. Im Falle der Knallgasreaktion lockert das Platin durch einen Übergangsschritt die Bindung der Wasserstoffmoleküle und es entsteht „atomarer“ Wasserstoff auf der Metalloberfläche, der dann für die weitere Reaktion zur Verfügung steht.

Für Verbrennungsreaktionen bedeutet dies, dass durch die Anwesenheit geeigneter Katalysatoren die Zündenergie bzw. die Zündtemperatur und die Mindestverbrennungstemperatur stark gesenkt werden.

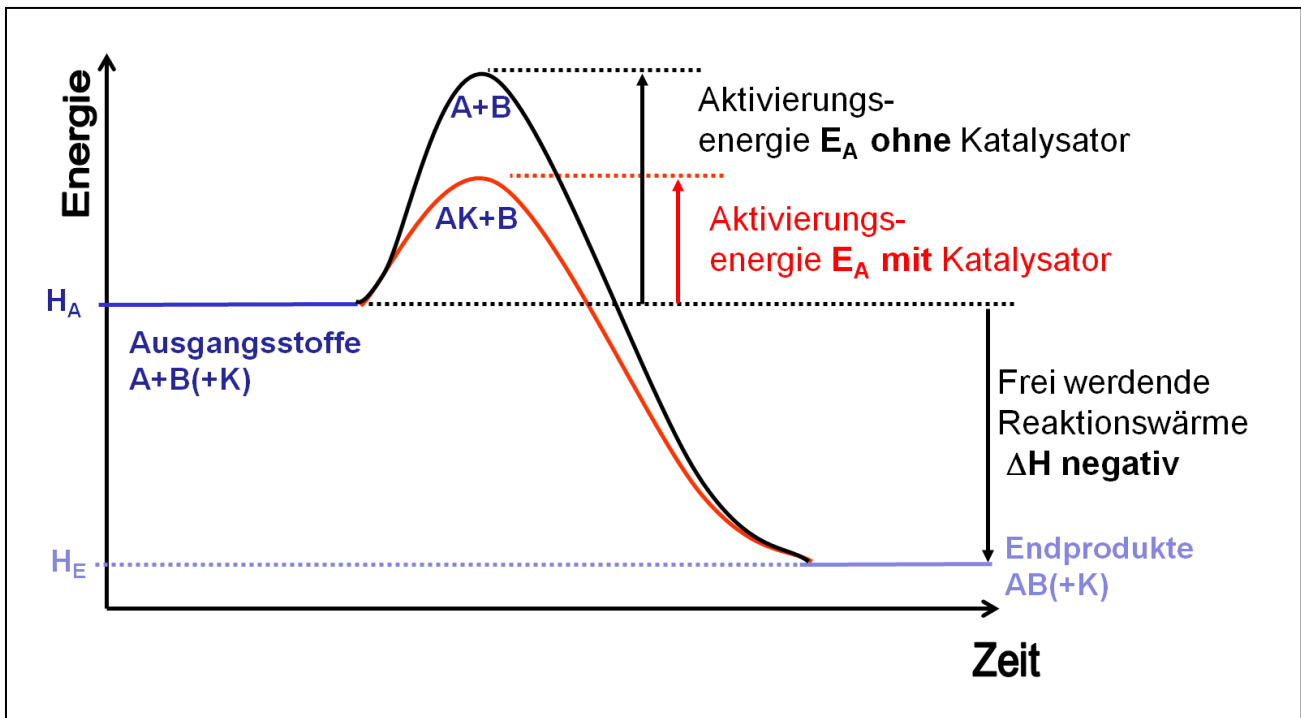


Abb. 13: Wirkungsweise eines Katalysators-allgemein

Entscheidend bei den meisten Verbrennungen ist die Entstehung von Radikalen. Dieser Schritt ist oft entscheidend für die Einleitung einer Reaktion durch Wärme und daher beeinflusst das Vorliegen von Radikalen unter anderem auch die für die Verbrennung notwendige Zündtemperatur.

Entstehung und katalytische Wirkungsweise von freien Radikalen auf den Verbrennungsvorgang beschreibt bereits Kapitel 3.4 ausführlich.

9 Brandverlauf

9.1 Mindestverbrennungstemperatur

Nach Überschreiten der Zündtemperatur wird die Verbrennung eingeleitet. Zur Fortsetzung der Verbrennung ist ständig Wärme erforderlich, diese entsteht beim Verbrennungsvorgang selbst. Erst, wenn die sogenannte **Mindestverbrennungstemperatur** erreicht wird, die oft wesentlich höher als die Zündtemperatur ist (z. B. Zündtemperatur Propan: 460°C, Mindestverbrennungstemperatur Propan: 1200°C), läuft die Verbrennung selbstständig ab.

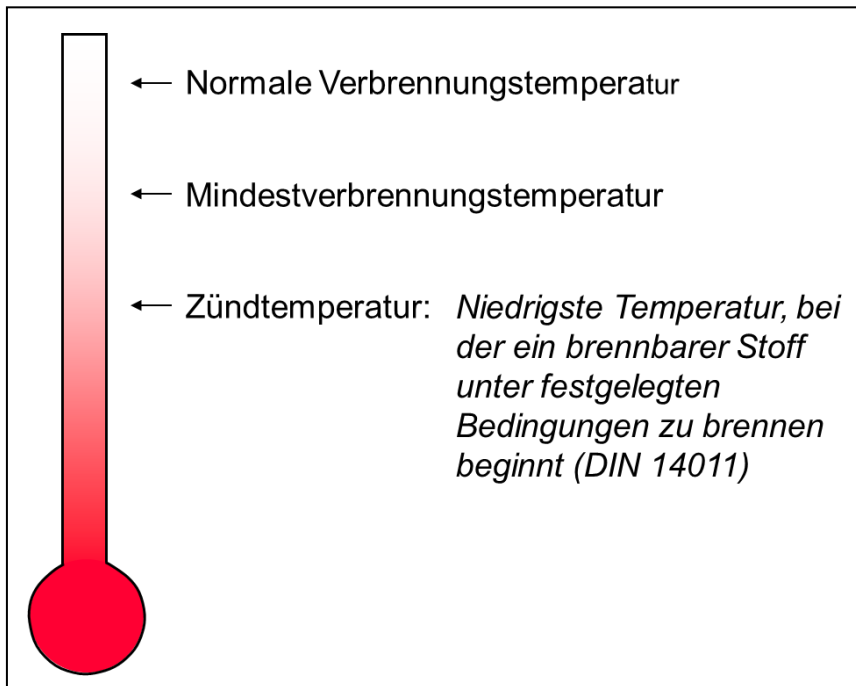


Abb. 14: Verbrennungstemperaturen

Ein Teil der dann produzierten Wärme steht zur weiteren thermischen Aufbereitung des Brennstoffs zur Verfügung, der andere, weitaus größere Teil, wird als Wärmeverlust an die Umgebung abgegeben.

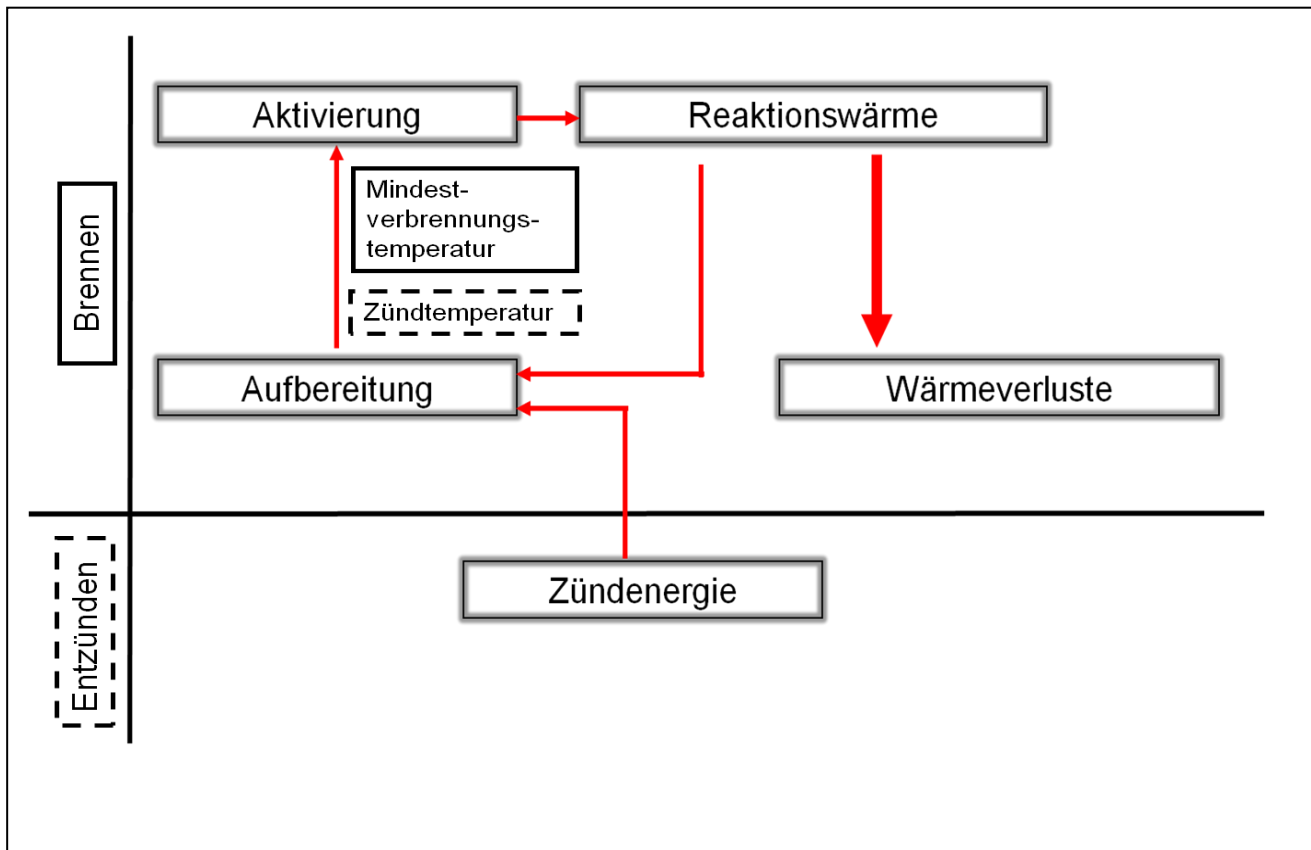


Abb. 15: Energiekreislauf der Verbrennung

Aufgrund der überschüssigen Reaktionswärme steigt die Temperatur im System weiter bis zur normalen Verbrennungstemperatur an (siehe Kapitel 5.6).

9.2 Brandintensität und Wärmefreisetzung

Mit Hilfe der spezifischen Abbrandgeschwindigkeit (s. Kap. 4.4) und des Heizwertes (s. Kap. 4.5) lässt sich die Brandintensität (I_{Brd}) angeben. Die Brandintensität ist die Wärmemenge, die vom vollständig verbrennenden Stoff pro Zeit und Brandfläche freigesetzt wird.

$$I_{\text{Brd}} = \frac{m_{\text{BS}} \cdot H_{\text{U}}}{A_{\text{Brd}} \cdot t_{\text{Brd}}} = \frac{Q_{\text{Brd}}}{A_{\text{Brd}} \cdot t_{\text{Brd}}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Brd}}}{A_{\text{Brd}}}$$

Die Brandintensität stellt also einen flächenbezogenen Wärmestrom dar, weshalb sie auch als Wärmestromdichte bezeichnet wird.

Unter Einbeziehung der spezifischen Abbrandgeschwindigkeit ergibt sich ferner folgende Beziehung:

$$I_{\text{Brd}} = \frac{m_{\text{BS}} \cdot H_{\text{U}}}{A_{\text{Brd}} \cdot t_{\text{Brd}}} = v_{\text{ab, spez}} \cdot H_{\text{U}}$$

Aufgabe: Wärmemenge und Brandintensität Diethylether

Welche Wärmemenge wird bei der vollständigen Verbrennung von 75 l Diethylether ($H_{\text{U}} = 338300 \text{ kJ/kg}$, $\rho = 0,71 \text{ g/cm}^3$) freigesetzt?

Wie hoch ist die Brandintensität bei einer Brandfläche von $2,25 \text{ m}^2$ und einer Branddauer von 0,3 h (Angabe von I_{Brd} in $\text{kJ/m}^2 \cdot \text{min}$)?

Aufgabe: Wärmefreisetzung Zimmerbrand

Bei einem Zimmerbrand brennen ca. 40 m^2 Holzoberfläche in Form von Deckenvertäfelung, Holzfußboden, Möbeln etc.

Berechnen Sie mit Hilfe der Abbrandgeschwindigkeit und des Heizwertes die zu erwartende Wärmefreisetzung.

Nachfolgende Tabelle gibt die tatsächlichen Wärmefreisetzungsrate typischer Brandobjekte wieder.

Tab. 26: Wärmefreisetzung typischer Brandobjekte

Brandobjekt	Wärmefreisetzung
Zigarette	5 W
Glühbirne	60 W
Christbaum (grün)	70 W
Papierkorb	100 kW
Christbaum (trocken)	500 kW
Polstersessel	2 MW
PKW	2,5 MW
Wohnzimmerbrand	12 MW
LKW	25 - 100 MW

Man beachte die Vorsatzzeichen. Die Heizleistung eines durchschnittlichen Wohnzimmerbrandes von 12 Megawatt entspricht der Heizleistung von ca. 1500 Kaminöfen mit je acht Kilowatt. Dies entspricht anders ausgedrückt einer Menge von 280 Litern Heizöl. Ausgehend vom Heizwert könnten die Brennstoffe noch mehr Wärme abgeben. Da jedoch die Verbrennung unter Sauerstoffmangel und deshalb nur unvollständig stattfindet, wird real tatsächlich nur 70 % der theoretischen möglichen Freisetzungsrate erreicht.

Hieraus wird deutlich, dass die Wärmefreisetzung in starkem Maße von der Sauerstoffzufuhr abhängt. Untersuchungen haben ergeben, dass sogar unabhängig von der organischen Verbindung, also vom Heizwert des jeweiligen Brennstoffs, pro Kilogramm des verbrauchten Sauerstoffs eine durchschnittliche Wärmemenge von ca. 13,1 MJ freigesetzt wird.

9.3 Wärmetransport

Bei einem Zimmerbrand findet der Wärmetransport zu ca. 70 % durch Konvektion und zu ca. 30 % durch Wärmestrahlung statt. Bei Bränden mit sehr guter Sauerstoffzufuhr, z. B. bei bauartbedingten Kamineffekten, kann sich das Zahlenverhältnis aber auch umkehren. Wärmeleitung spielt in beiden Grenzfällen nur eine vernachlässigbare Rolle.

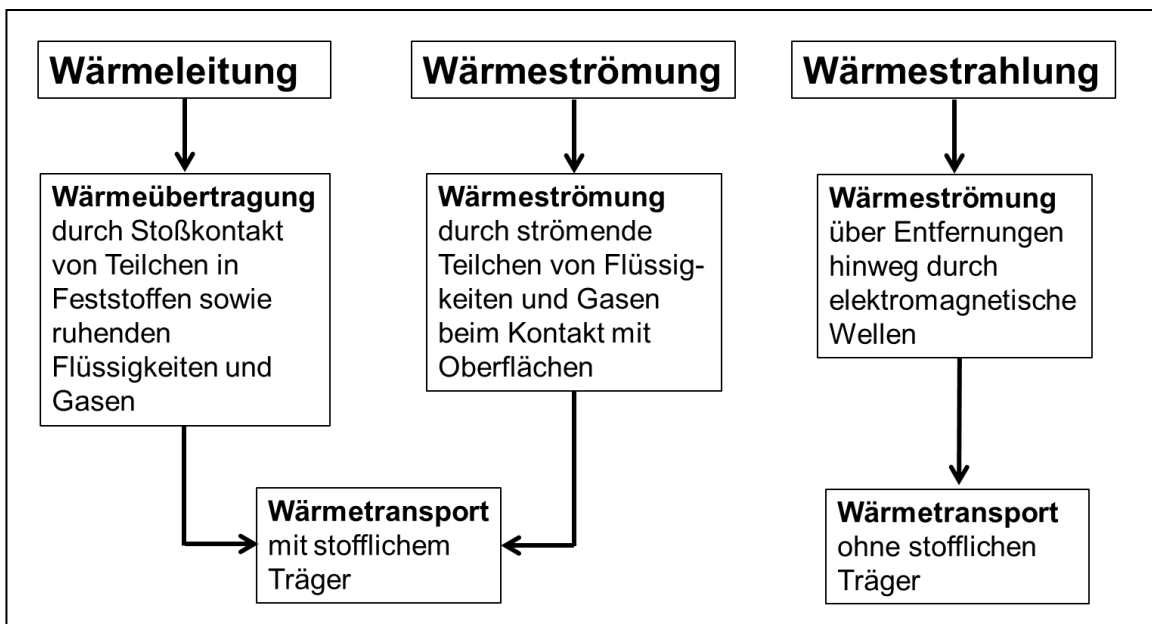


Abb. 16: Arten der Wärmeübertragung

9.3.1 Wärmeströmung oder -konvektion

Bei der Wärmeströmung ist als Träger eine bewegte Stoffmenge erforderlich. Deshalb tritt sie nur bei leicht beweglichen Stoffen, also bei Flüssigkeiten und Gasen, auf. Werden Flüssigkeiten oder Gase an einer oder mehreren Stellen erhitzt, so ändert sich ihr spezifisches Gewicht. Im Verhältnis zur „Umgebung“ werden die wärmeren Anteile leichter. Wegen des dadurch entstehenden Auftriebes kommt es zur Wärmeströmung.

Die beförderte Wärmemenge ist proportional zur bewegten Stoffmenge, zum Temperaturunterschied, zur Strömungsgeschwindigkeit und zur Dauer des Vorganges. Fast alle in der Technik auftretenden Wärmeströmungsprobleme sind Aufgaben der Strömungslehre.

9.3.2 Wärmeleitung

Bei der Wärmeleitung wird die Wärme von Stoffteilchen zu Stoffteilchen übertragen, ohne dass diese ihren Ort verändern. Deshalb kann die Wärmeleitung auch in festen Stoffen vor sich gehen. In Gasen ist die Wärmeleitung sehr klein, weil ihre Moleküle zu wenig in gegenseitige Berührung kommen. Auch die festen Stoffe weisen große Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit auf.

Man misst die Wärmeleitfähigkeit durch die Wärmeleitzahl λ . Die Wärmeleitzahl gibt an, welche Wärmemenge von der einen Seite eines Körpers von 1 m² Querschnitt und 1 m Stärke bei einem Temperaturunterschied von 1 Grad in 1 Stunde zur anderen Seite geleitet wird. Ihre Einheit ist [kcal / m · h · Grad].

Die Metalle sind die besten Wärmeleiter. Deshalb verwendet man immer dort Metalle, wo eine gute Wärmeleitung stattfinden soll, z. B. bei Kupferkesseln oder Kupferröhren in Heißwassergeräten.

Schlechte Wärmeleiter dienen in der Technik und im Bauwesen zur Isolierung gegen Wärmeverluste oder, wie man auch sagt, zur Wärmedämmung. Abgesehen vom Vakuum ist ruhende Luft der beste Wärmeisolator. Die Schutzwirkung der meisten Wärmedämmstoffe beruht weitgehend auf der in den Poren enthaltenen Luft. Deshalb nimmt auch die Wärmeisolation ab, wenn eindringende Feuchtigkeit die Luft verdrängt oder wenn dichte Packung die Zahl und Größe der Poren vermindert.

Sobald jedoch größere Räume mit Luft erfüllt sind, entsteht eine Wärmeströmung, so dass man nicht mehr mit der reinen Wärmeleitzahl λ , sondern mit einer erhöhten Äquivalentleitzahl rechnen muss.

9.3.3 Wärmestrahlung

Die dritte Möglichkeit der Wärmeübertragung ist die Wärmestrahlung. Man bemerkt sie z. B., wenn Sonnenstrahlen auf die Haut fallen. Da sich zwischen der Sonne und der Erde leerer Raum befindet, kann die Wärme weder durch Strömung noch durch Leitung, sondern nur - wie das Licht - durch Strahlung zur Erde gelangen.

Die Wärmestrahlen breiten sich geradlinig aus, wie man mit einem dazwischen gehaltenen Schirm nachweisen kann. Während sich bei Wärmeströmung und -leitung die Wärme nur langsam ausbreitet, entsteht die Wärmewirkung der Strahlung selbst in großer Entfernung von der Strahlungsquelle praktisch sofort, wenn den Strahlen der Weg freigegeben wird bzw. wenn die Strahlung einsetzt.

Bei einem Körper von Zimmertemperatur ist die Wärmestrahlung gering. Sie nimmt aber mit wachsender Temperatur außerordentlich stark zu. Wenn ein Körper zum Glühen gebracht wird, sendet er mit den Wärmestrahlen auch sichtbares Licht aus. Eine scharfe Temperaturgrenze für das Einsetzen der Lichtaussendung lässt sich nicht angeben.

Auch die Lichtstrahlen erzeugen Wärmewirkungen. Wärmestrahlen und Licht breiten sich nach den gleichen Gesetzen aus. Es besteht zwischen beiden Strahlungsarten kein wesentlicher Unterschied; beide gehören zu den elektromagnetischen Wellen und unterscheiden sich nur durch ihre Wellenlänge. Die Intensität der Wärmestrahlung nimmt genauso wie der Gamma- Strahlung im Strahlenschutz mit dem Quadrat des Abstandes ab.

Die im Folgenden behandelten Gesetze gelten ebenso für Licht wie für Wärmestrahlen.

Die Wärmestrahlen sind elektromagnetische Wellen, die von einem Körper infolge seines Temperaturzustandes ausgesandt werden.

Wenn Wärmestrahlen auf einen Körper fallen, so können sie von ihm zurückgeworfen (reflektiert), verschluckt (absorbiert) oder durchgelassen werden.

Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von der Temperatur

Brandlehre

Das Gesetz zur Berechnung der gesamten von einer Fläche ausgestrahlten Energie wurde von Stefan und Boltzmann gefunden. Nach diesem Stefan-Boltzmannschen Gesetz ist die von einer Fläche A eines schwarzen Körpers bei der absoluten Temperatur T in der Zeit t ausgesandte Strahlungsenergie W_0 (oder Q, weil die Strahlungsenergie zugleich eine Wärmemenge darstellt):

$$W_0 = Q = \sigma \cdot A \cdot t \cdot T^4$$

Die darin auftretende allgemeine Strahlungskonstante σ hat den Wert:

$$\sigma = 4,89 \cdot 10^{-8} [\text{kcal/m}^2 \text{ h K}^4] = 5,67 \cdot 10^{-8} [\text{W/m}^2 \text{ K}^4]$$

Die von einem Körper ausgehende Strahlungsenergie ist der strahlenden Oberfläche A und der 4. Potenz seiner absoluten Temperatur T proportional.

Die Strahlung eines beliebigen Körpers ist kleiner. Bezeichnet man den Mittelwert für Strahlungen aller Wellenlängen als Emissionsverhältnis ε , so erhält man die Strahlung eines beliebigen Körpers aus der eines schwarzen Körpers durch Multiplikation mit ε :

$$W = \sigma \cdot \varepsilon \cdot A \cdot t \cdot T^4$$

Tab. 27: Auswirkung von Wärmestrahlung

Grenzwerte für Wärmestrahlung	
Wärmestrahlung kW/m ²	Folgen
3	Zerstörung von Kunststoffoberflächen beginnt
5	Blasenbildung auf der Haut
8	Feuerwehr benötigt Spezialanzüge
12,5	Verbrennungen 1. Grades nach 10 Sekunden, Tanks benötigen Kühlung
25	Zündung von Holz ohne Flammen, Verbrennungen 2. Grades nach 10 Sekunden
36	Verbrennungen 3. Grades nach 10 Sekunden, Spontanzündung von Textilien nach 10 Minuten, Explosion von Tanks mit Flüssiggas oder Treibstoffen trotz Kühlung möglich
50	Schäden an stählernen Konstruktionen
100	Versagen von stählernen Konstruktionen

Zum Vergleich: Die maximale Wärmestromdichte der Sonneneinstrahlung, die häufig zur Veranschaulichung aufgeführt wird, beträgt: $1 \text{ kW/m}^2 = 0,1 \text{ W/cm}^2$. Die Wärmestrahlung beim Einsetzen einer Raumdurchzündung liegt bei ca. 20-30 kW/m².

9.4 Brennstoff- und ventilationskontrollierte Brände

Untersuchungen in Schweden ergaben, dass bei Eintreffen der Feuerwehr die meisten Brände noch auf ihren Entstehungsort begrenzt waren und nur ein geringer Teil sich darüber hinaus entwickelt hatte. Ein großer Teil der Brände war in die Schwelbrandphase übergegangen oder bereits selbstständig wieder erloschen.

Die unterschiedlichen Brandverläufe sind von vielen Faktoren abhängig, die wichtigsten Parameter sind die Luftzufuhr und das Brennstoffangebot. Bestimmt der vorhandene Brennstoff oder die Luftzufuhr das Brandgeschehen als limitierender Faktor, spricht man von brennstoffkontrollierten oder ventilationskontrollierten Bränden.

In der Anfangsphase eines Brandes ist dieser brennstoffkontrolliert, denn vor allem die Menge des Brennstoffs bestimmt das Brandgeschehen. Im weiteren Verlauf durch den Verbrauch von Sauerstoff entsteht ein ventilationskontrollierter Brand, denn jetzt bestimmt im Wesentlichen die weitere Zufuhr von Sauerstoff in den Brandraum die Entwicklung des Brandes. Bei unterbrochener Sauerstoffzufuhr wird der Brand kleiner und kann sogar erlöschen. Wird anschließend eine Raumlüftung geschaffen, z. B. durch platzende Fensterscheiben oder geöffnete Türen, kann die Brandintensität schlagartig wieder anwachsen. Da die meisten Brände bei Eintreffen der Feuerwehr ventilationskontrolliert sind, können vorgehende Einsatzkräfte hierdurch stark gefährdet werden.

Anhand der nachfolgend aufgelisteten Eigenschaften und Erscheinungen können die Vorherrschaften über die Verbrennung unterschieden werden:

Tab. 28: Brennstoff- und ventilationskontrollierte Brände

Brennstoffkontrollierte Brände	Ventilationskontrollierte Brände
beim Entstehungsbrand	beim Vollbrand
hohe neutrale Zone	niedrige neutrale Ebene
relativ gute Sichtverhältnisse	schlechte Sichtverhältnisse
helle, gelbe Flamme	Feuer saugt Luft an
bei Abklingen des Brandes	Rauch pulsiert aus Öffnungen
	pfeifende Geräusche an Öffnungen

Aufgrund der Zunahme von Brandlasten, insbesondere durch Kunststoffprodukte, im Haushalt und die bessere Dichtheit von Gebäuden aufgrund von verbesserter Wärmeisolation, verläuft in modernen Gebäuden die brennstoffkontrollierte Phase des Brandverlaufs sehr rasant mit großer Wärme- und Rauchfreisetzung. Insbesondere in Passivhäusern können in dieser Phase Überdrücke bis zu 500 Pa entstehen, die es Personen im Brandraum nahezu unmöglich machen, von innen die Brandraumtür zu öffnen. Dies gelingt erst, wenn durch die verminderte Sauerstoffkonzentration die Brandintensität abgeschwächt wird und ein Druckabfall eintritt. Durch Schaffung von Zuluftöffnungen wird das Brandgeschehen wieder gefährlich gesteigert. Im Vergleich zur Brandverlaufskurve eines klassischen Wohnhausbrandes ergeben sich für moderne Wohngebäude deutliche Abweichungen.

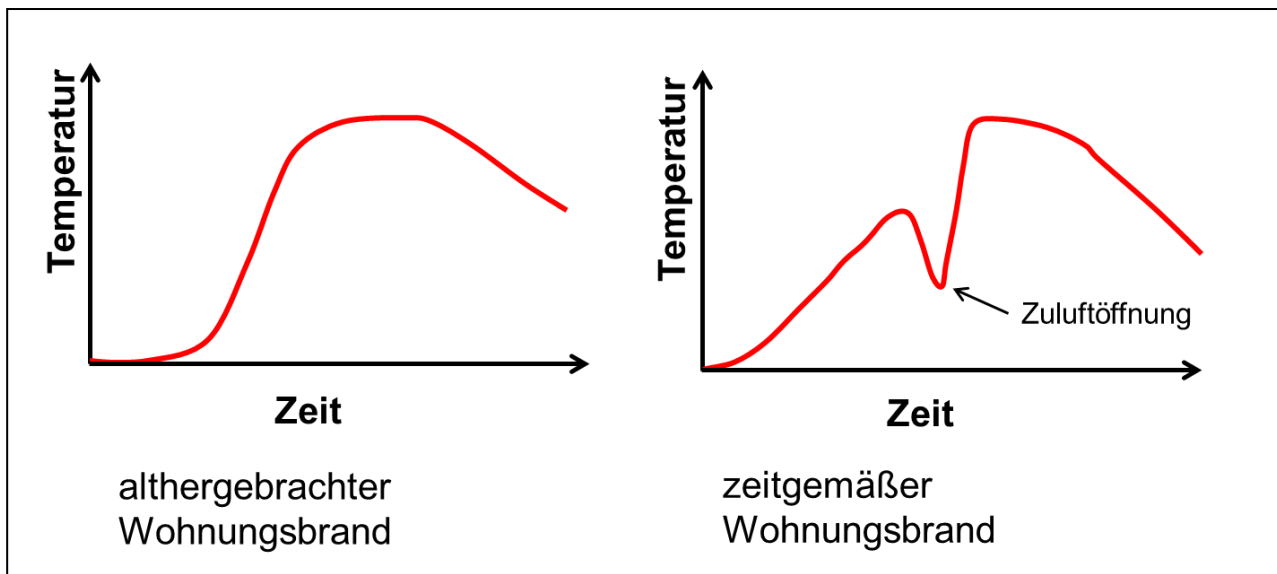


Abb. 17: Veränderung der Temperaturverlaufskurve beim modernen Wohnungsbau

9.5 Schnelle Brandausbreitung

Im Zuge der Brandbekämpfung in Gebäuden stellt sich schnell die Frage, welches Brandphänomen vorliegen oder eintreten könnte. In den letzten Jahren ist hierbei eine gewisse Verwirrung bezüglich der Begrifflichkeiten entstanden, die letztlich durch den unterschiedlichen Sprachgebrauch in verschiedenen Ländern entstanden ist. Die DIN 14011 wurde in 2010 auf Initiative der HLFS vor dem Hintergrund überarbeitet, in Deutschland einheitliche Fachbegriffe für die wichtigsten Phänomene der schnellen Brandausbreitung einzuführen. Mittlerweile gibt es zusätzliche Begriffe (Kalte Rauchexplosion, Verlagerte Rauchexplosion etc.) für weitere Abstufungen und Beobachtungen, denen allen gemeinsam ist, dass die Phänomene jederzeit ineinander übergehen können und eine klare Trennung nicht immer möglich ist.

9.5.1 Rauchdurchzündung (Rollover)

Durchzündung entzündbarer Pyrolyseprodukte und Schwelgase, die sich in der Regel als Rauchschiicht in einem Raum ansammeln.

Ablauf in Stichworten:

Entstehungsbrand bei genügender Sauerstoffzufuhr (brennstoffkontrolliert)

- ⇒ Entstehung von Pyrolyseprodukten und Schwelgasen
- ⇒ Ausbildung einer warmen Rauchschiicht im Deckenbereich (Wärmestau)
- ⇒ Überschreitung der unteren Explosionsgrenze und Erreichen der Zündtemperatur
- ⇒ Komplette oder teilweise Durchzündung der Rauchschiicht ohne signifikanten Druckanstieg

Oft ist bei einer Rauchdurchzündung eine Stichflamme zu beobachten. Die Flammen können sich aber auch im oberen Bereich der Rauchschiicht unterhalb der Decke ausbreiten und sind für den vorgehenden Trupp nicht erkennbar. Da die Rauchdurchzündung weitgehend unabhängig von den Ventilationsbedingungen stattfindet, kann diese zu jedem Zeitpunkt der Brandbekämpfung auftreten.

Falls die komplette Rauchschiicht durchzündet, wird dies in der Fachliteratur auch als Rauchschiichtdurchzündung bezeichnet. Die Rauchdurchzündung kann auch eine Raumdurchzündung einleiten.

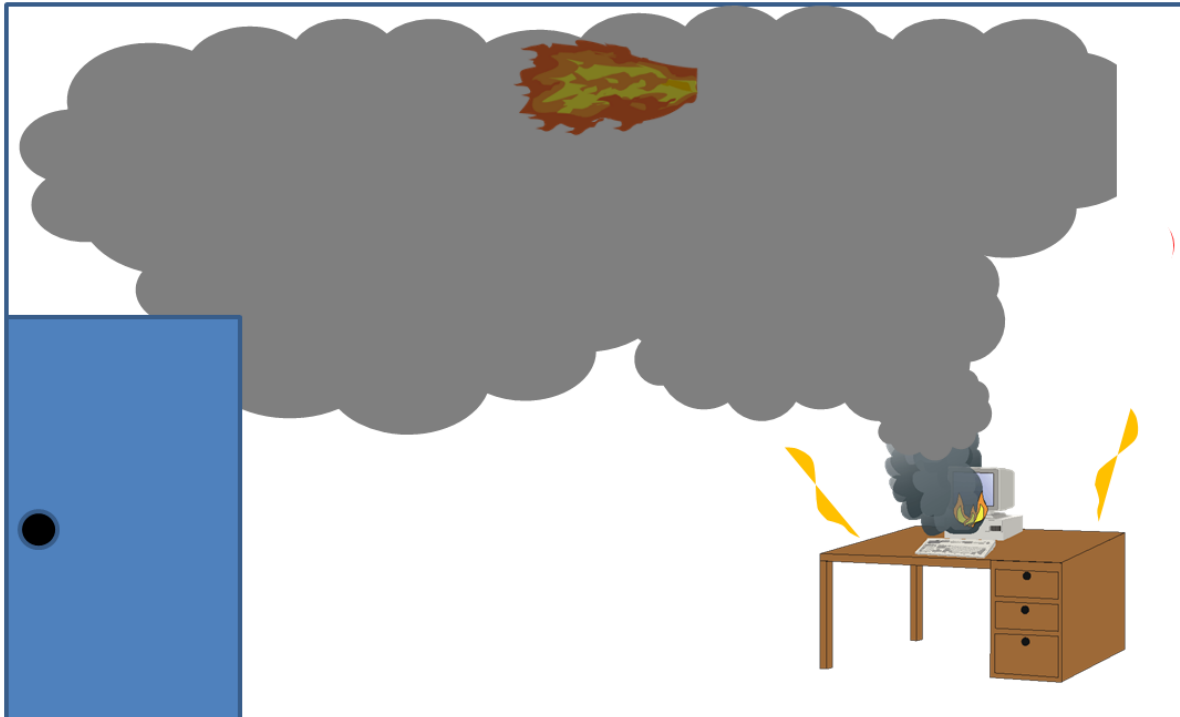


Abb. 18: Vereinfachte Darstellung der Rauchdurchzündung

9.5.2 Raumdurchzündung (Flashover)

Schlagartige Ausbreitung eines Brandes auf alle thermisch aufbereiteten Oberflächen brennbarer Stoffe in einem Raum.

Entstehungsbrand bei genügender Sauerstoffzufuhr (brennstoffkontrolliert)

- ⇒ Entstehung von Pyrolyseprodukten und Schwelgasen
- ⇒ Ausbildung einer warmen Rauchschiicht im Deckenbereich (Wärmestau)
- ⇒ Wärmestrahlung aus der Rauchschiicht bereitet auch weiter vom Brandherd entfernte Stoffe thermisch auf
- ⇒ Bildung zusätzlicher Pyrolyseprodukte und Schwelgase
- ⇒ Überschreitung der unteren Explosionsgrenze (UEG) und Erreichen der Zündtemperatur
- ⇒ Durchzündung der Rauchschiicht
- ⇒ Vollbrand und Herausschlagen von Stichflammen aus den Raumöffnungen

Untersuchungen haben gezeigt, dass zur Auslösung einer Raumdurchzündung die Temperatur der Rauchschiicht bei einer normalen Raumhöhe ca. 550°C betragen muss. Bei Erreichen der Zündtemperatur zündet die Rauchschiicht zunächst an der Unterseite und sorgt so für eine Durchmischung von einströmender Luft und brennbaren Gasen. Die Frage, wann eine Raumdurchzündung stattfindet, hängt im entscheidenden Maße von der Brandlast und der Raumgröße ab. Aufgrund immer größerer Brandlasten, z. B. durch Kunststoffprodukte, kommt es heute eher zu Raumdurchzündungen als früher. Eine bevorstehende Raumdurchzündung lässt sich eher an der Dynamik des austretenden Brandrauches als an seiner Färbung erkennen. Aufgrund des hohen Wärmegehaltes schnell, turbulent und pulsierend austretender Rauch gilt als ein sicheres Anzeichen für eine bevorstehende Rauch- oder Raumdurchzündung, insbesondere wenn er beim Austritt aus dem Gebäude bei Kontakt mit der Umgebungsluft zündet.

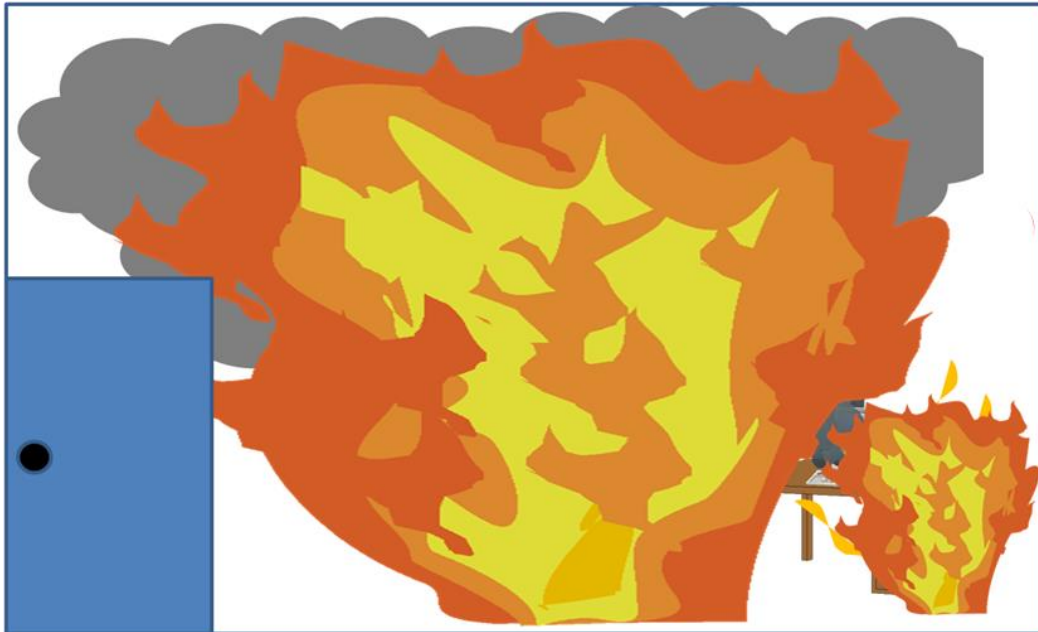


Abb. 19: Vereinfachte Darstellung der Raumdurchzündung

9.5.3 Rauchexplosion (Backdraft)

Explosion der Pyrolyseprodukte und Schwelgase in einem Brandraum mit unzureichender Sauerstoffkonzentration nach Vermischung mit plötzlich zugetretener Luft.

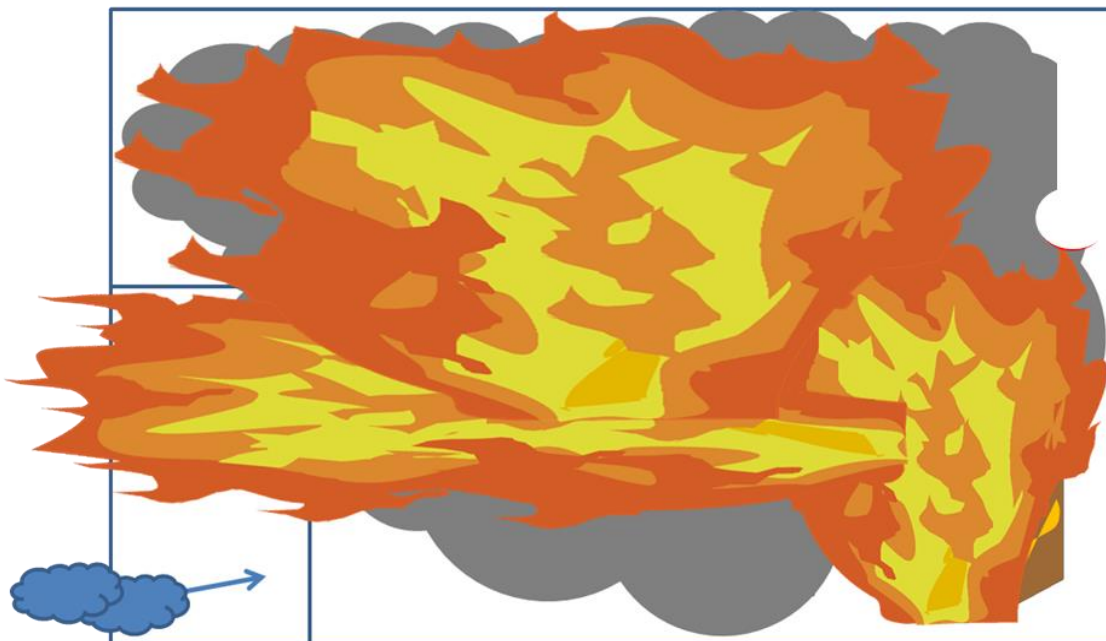


Abb. 20: Vereinfachte Darstellung der Rauchexplosion

Rauchexplosion

Entstehungsbrand bei unzureichender Sauerstoffzufuhr (ventilationskontrolliert)

- ⇒ Entstehung von Pyrolyseprodukten, Schwelgasen und Kohlenmonoxid
- ⇒ Ausbildung einer warmen Rauchschiicht im Deckenbereich in Konzentrationen oberhalb der oberen Explosionsgrenze (OEG)
- ⇒ Erlöschen der Flammen infolge Sauerstoffmangels
- ⇒ Abkühlen der Verbrennungsprodukte
- ⇒ Unterdruck im Brandraum
- ⇒ Durch Öffnen von Zugängen strömt Luft in Brandraum
- ⇒ Konzentration des Gas/Dampf-Luftgemisches unterschreitet die obere Explosionsgrenze (OEG)
- ⇒ Zündung an nächstgelegener Zündquelle
- ⇒ Flammenfront und Druckwelle schlagen aus der Lüftungsöffnung

Die Zeitspanne von der Schaffung der Zuluftöffnung bis zum Eintritt der Rauchexplosion kann zwischen mehreren Sekunden bis zu mehreren Minuten betragen. Eine sofortige Zündung ist extrem unwahrscheinlich, da die einströmende Luft und die brennbaren Gase sich zunächst durchmischen müssen. Die Stärke der Explosion wird von vielen Faktoren beeinflusst. Entscheidend sind die Menge und Geschwindigkeit der einströmenden Luft, die Menge der gebildeten brennbaren Gase und die Lage der Zündquelle.

Läuft eine Rauchexplosion nur in der Rauchschiicht und nicht im fast vollständigen Raumvolumen des Brandraumes ab, spricht man auch von einer Rauchschiichtexplosion.

9.5.4 Reaktionsmechanismen bei extremen Brandphänomenen

Die genauen Abläufe auf molekularer Ebene der Verbrennungsreaktionen beim Zimmerbrand, die zu den beschriebenen extremen Brandverhalten führen, sind noch nicht abschließend erforscht. Insbesondere das sogenannte Boudouard-Gleichgewicht zwischen Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Brandraumtemperatur spielt hierbei eine zentrale Rolle.

Um Ansätze zu finden, muss man die brennbaren Gase durch Kohlenmonoxid als Hauptbestandteil beschreiben. Die im Brandraum vorhandenen Hemmgase (z. B. Luftstickstoff) werden mit ihrem reaktiven Anteil, dem CO_2 , betrachtet. Die die Reaktion begrenzende kritische Phase ist der vorhandene Sauerstoff. Der fest vorliegende und im Überschuss vorhandene Kohlenstoff C_{fest} wird zunächst nicht betrachtet, so dass ein Dreiphasensystem entsteht, welches sich durch nachfolgendes Diagramm beschreiben lässt:

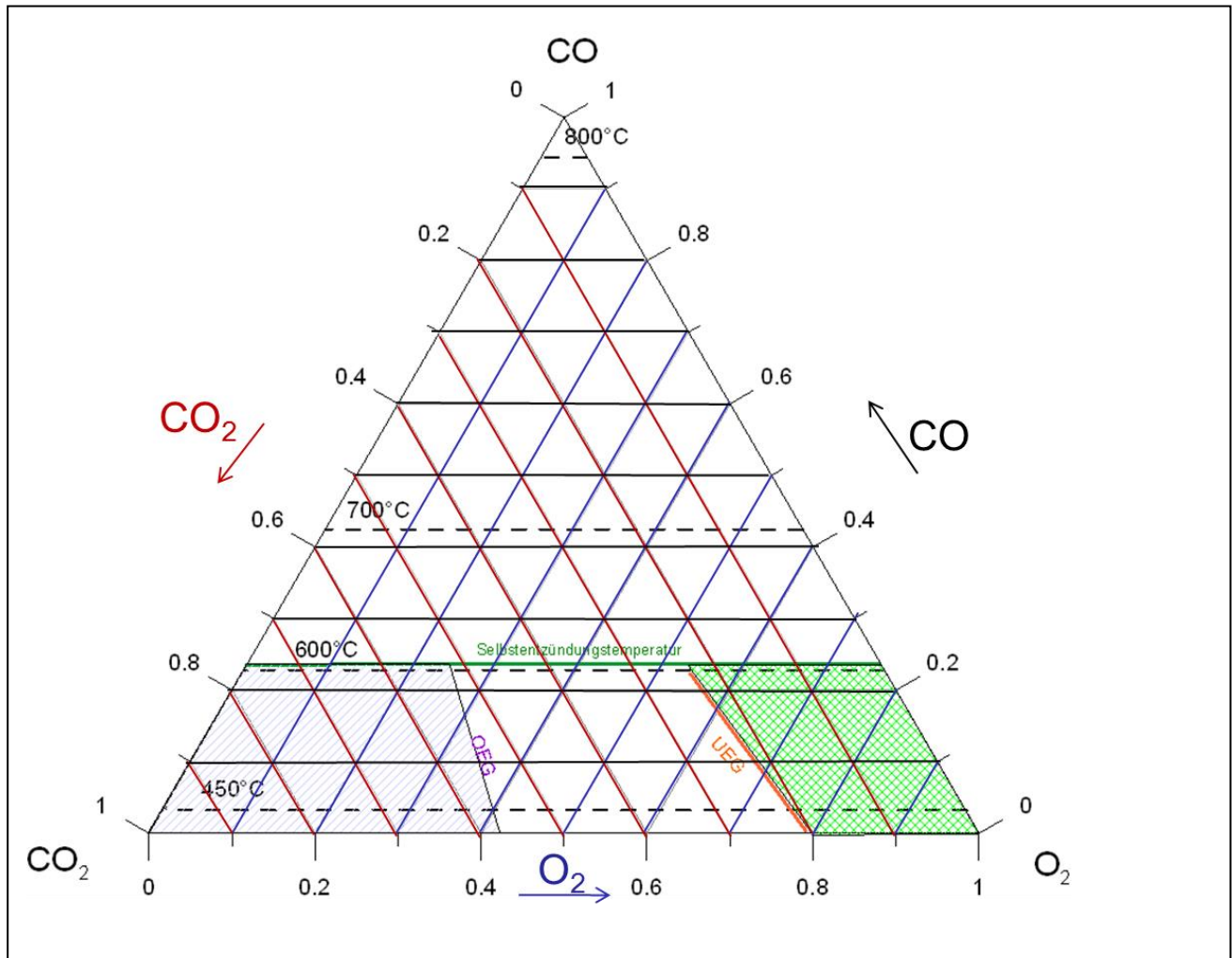


Abb. 21: Drei-Phasen-Diagramm CO_2 , CO , O_2

Das Teilsystem CO - CO_2 bei Überschuss von C_{fest} (Ruß) wird durch das Boudouard-Gleichgewicht beschrieben. Das Boudouard-Gleichgewicht $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{CO}$ ist streng temperaturabhängig. Die nachfolgende Tabelle gibt Auskunft, in welche Richtung das Boudouard-Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur verschoben wird.

Tab. 29: Boudouard – Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur

Temp. in °C	CO ₂ in %	CO in %
450	98	2
600	77	23
700	42	58
800	6	94
900	3	97
1000	1	99

Aus dem Dreiphasendiagramm und dem Boudouard-Gleichgewicht ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

Je höher die Rauchgastemperatur, desto höher der Anteil explosionsfähiger Gase. Rauchgase, die heißer sind als 600°C, sind immer reaktionsfähig (da die Selbstzersetzung von CO eintritt und CO spontan zerfällt oder Reaktionen eingehen kann). Entgegen der allgemeinen Vorstellung entsteht CO demnach nicht nur bei Bränden mit Sauerstoffabschluss.

Insbesondere an kalten Brandstellen hat man ferner festgestellt, dass bei Abkühlung der CO-Gehalt nicht wesentlich sinkt, da CO an Ruß adsorbiert und nach und nach desorbiert. Auch bei niedrigeren Temperaturen können dadurch gefährliche explosionsfähige und toxische Atmosphären entstehen.

Die Heftigkeit von Rauchgasexplosionen könnte ebenfalls mit diesen Erkenntnissen erklärt werden: An der Grenzfläche Rauch (mit CO-übersättigte Brandgase) /Frischlufte desorbieren sehr große Mengen CO aus dem Ruß und reagieren explosionsartig mit Sauerstoff.

9.6 Gefahren durch Brandrauch

Je nach Zusammensetzung der brennenden Stoffe und der Brandphase entstehen verschiedene Verbrennungs- und Zersetzungsprodukte.

- Wasserstoff
 - Wasser
- Alkohol
 - Kohlendioxid, Wasser
- Holz
 - Kohlendioxid, Wasser, Kohlenmonoxid, Methanol, Formaldehyd, Ruß, Teer, Essigsäure, aromatische Kohlenwasserstoffe, ...
- Kunststoffe
 - Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser, Ammoniak, Stickoxide, Blausäure, Salzsäure, Schwefeldioxid, ...

Die giftige Wirkung von Brandrauch an Einsatzstellen lässt sich anhand der Auswirkungen der Giftstoffe auf den menschlichen Körper in folgende Klassen unterteilen:

- Anorganische Brandgase (CO, NO_x, HCN, H₂S, Cl₂) bestimmen die akute Toxizität (s. Tab. 30), die innerhalb kürzester Zeit eintreten kann.
- Aromatische Verbindungen (z. B. Benzol, PAK = polyzyklische aromatischen Kohlenwasserstoffe) mit krebserregendem Potential, welche bei jeder Verbrennung auftreten und noch 20 bis 30 Jahre nach der Exposition Krebs auslösen können.
- Aus Ruß und Brandschutt gehen krebserregende Substanzen in die Raumluft über. Da Ruß ähnlich Aktivkohle, welche in Atemfilter Verwendung findet, Schadstoffe bindet, kann man auch es so formulieren: Wo Ruß ist, sind auch Schadstoffe.

Weitere gesundheitsgefährliche Stofffreisetzungen können auftreten bei Brand von folgenden Stoffen:

- Asbestfasern,
- Aluminiumsilikaten aus technischen Geräten,
- Fasern aus alten Dämmwollen in Gebäudedämmungen,
- Carbonfasern aus dem Leichtbau von Straßen- oder Luftfahrzeugen etc.
- sonstige gesundheitsgefährdende, z. B. silikogene oder metallhaltige Stäube (z. B. Nickel- und Cobaltoxid bei Hochvoltbatterien)

Zur Minimierung der gesundheitlichen Belastung in Zusammenhang mit Brandrauch im Feuerwehrdienst sind u. a. folgende organisatorische Maßnahmen sinnvoll:

- Äußerlicher Zugang zum Feuerwehrhaus für kontaminierte Geräte zur Ablage
- Reinigungs- und Trocknungsmöglichkeiten, abgesetzt von persönlicher Hygiene
- Luft- und flüssigkeitsdichte Behältnisse für kontaminierte PSA
- Transportmöglichkeiten für kontaminierte Ausrüstung (GW-L)
- Hygieneboards
- Gerätschaften und Mittel zur Reinigung
- Schutzanzüge für Feuerschutzkleidung (bei Dekon und Aufräumarbeiten)
- Innerhalb einer Stunde nach Einsatz duschen

Während des Einsatzes ist auf die Gefährdung durch Kontamination mit Brandrauch ständig zu achten. Dabei gilt, dass je dichter und dunkler der Rauch ist, umso höher ist die Belastung der Einsatzkräfte. Eine Expositionsminimierung durch Atemschutz (bei Vegetationsbrand mind. FFP3-Maske mit Ausatemventil) und vollständige PSA (auch GF/ZF/EL) in Brandstellen ist genauso notwendig wie zügiges Ablegen verußerter persönlicher Schutzausrüstung nach dem Einsatz.

Nach Möglichkeit sollte die Einsatztaktik so gewählt bzw. geplant werden, dass das Vorgehen und die Einsatz Tätigkeiten möglichst belastungsarm für die Einsatzkräfte sind. Nach dem Einsatz ist eine Dokumentation analog der TRGS 410 für krebserzeugende oder keimzellmutagene Gefahrstoffe durchzuführen. Dies kann z. B. in der zentralen Expositionsdatenbank erfolgen. Die Notwendigkeit eines Bio-Monitorings ist zu prüfen.

Für weiterführende Informationen finden sich in folgenden Regelwerken:

vfdB Merkblatt MB 10-13 „Einsatzhygiene“

DGUV Information 205-035 „Hygiene und Kontaminationsvermeidung bei der Feuerwehr“

Weitere typische gasförmige (toxische) Verbrennungsprodukte, mögliche Ausgangsstoffe und die Auswirkung auf Menschen gibt folgende Übersicht im Detail wieder:

Tab. 30: Toxische Verbrennungsprodukte

Toxisches Produkt	Mögliche Quelle	Auswirkung auf Menschen
Chlorwasserstoff HCL	chlorhaltige Stoffe, PVC, Isocyanate usw.	Ätzend auf Atemorgane, Bronchialkatarrhe, Korrosionen
Zyanwasserstoff HCN	unvollständige Verbrennung von stickstoffhaltigen Materialien wie Wolle, Seide, Polyamide, Polyurethane, tierische Leime, Polyacryle	Schnell und stark wirkendes Gift, was durch Blockierung der Zellatmung zum Tode führt. Aufnahme über Haut-, Atem- und Verdauungswege
Schwefelwasserstoff H ₂ S	Verbrennung schwefelhaltiger Materialien, Wolle, Gummi	Nervenschädigung in hoher Konzentration. Blockade des Wahrnehmungssystem, dadurch sehr gefährlich
Stickstoffoxide NO _x	Reaktion von Sauerstoff und Stickstoff bei der Verbrennung	Langwirkende Atemwegserkrankungen
Schwefeldioxid SO ₂	vollständige Verbrennung schwefelhaltiger Stoffe, Zellstoffprodukte, Erdöle, Bohle	Reizgift, wirkt besonders in Kombination mit Staub. Atemwegsbeschwerden; besonders Asthmatiker sind gefährdet
Ammoniak NH ₃	stickstoffhaltige Materialien, Wolle, Polyamide, Polyurethane	Reizgift, Kreislaufgift
Dioxine	Brände von Materialien, die polychlorierte Biphenyle enthalten, Askarel, Holzschutzmittel, Flammenschutzmittel, Weichmacher, Antiklopfmittel, auch Stoffe, die Halogene, Lignin oder Benzolderivate enthalten. Entstehung im Temperaturbereich von 300-800°C. Auch bei Waldbränden und nach Blitzeinschlägen können Dioxine entstehen.	Entstehung von Ödemen, Haut- und Leberschäden, Krebs

Neben den oben erwähnten toxischen Werten der Verbrennungsprodukte gehen vom Brandrauch noch andere Gefahren aus.

Unter Brandrauch versteht man ein infolge der Verbrennungsreaktion gebildetes sichtbares Gemisch gasförmiger sowie flüssiger und/oder fester Stoffe mit bestimmten Eigenschaften.

Der Wärmegehalt des Rauches kann zur Erwärmung von brennbaren und unbrennbaren Stoffen führen und Menschen gefährden (Wärmestress und Verbrennungen). Die Sichtbehinderung durch dunklen, aber auch hellen Raum führt zu Orientierungslosigkeit und ggf. zu Angst und Panik. Der Gehalt an korrosiven Stoffen, insbesondere bei der Verbrennung von PVC-Produkten und der daraus entstehenden Salzsäure, greift metallische, aber auch mineralische Stoffe an. Brennbare Stoffe im Brandrauch (Kohlenmonoxid, Pyrolyseprodukte etc.) können Schwelgasexplosionen, Raumdurchzündungen und ähnliche Effekte der schnellen Brandausbreitung herbeiführen.

Bei radioaktiven Ausgangsstoffen sind auch die Verbrennungsprodukte radioaktiv, was vor allem zu Kontaminationen, aber auch Inkorporationen und äußerer Bestrahlung führen kann. Einen systematischen Überblick über die Bestandteile des Brandrauchs gibt folgende Grafik.

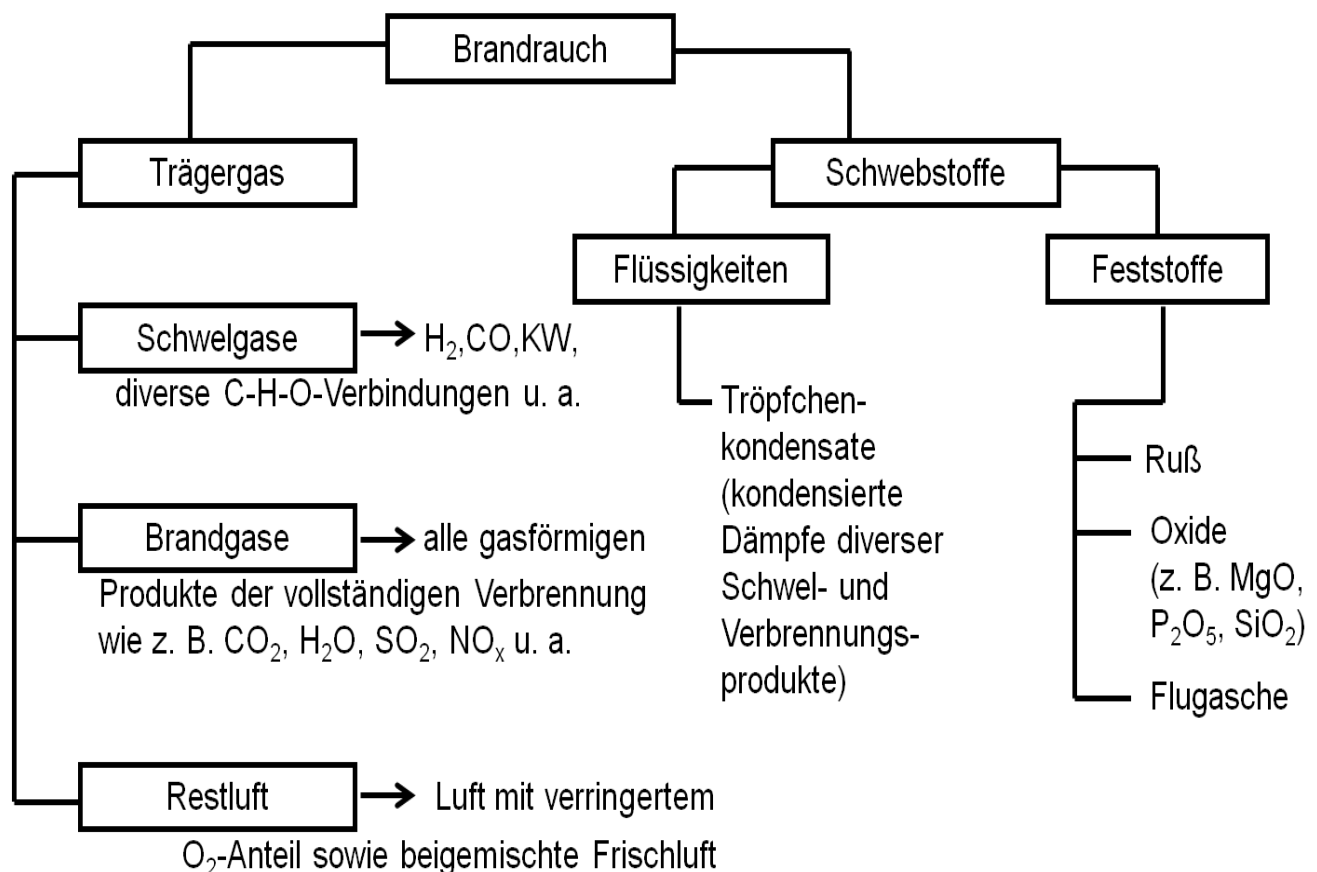


Abb. 22: Bestandteile des Brandrauchs

Aufgabe: Verbrennung von PVC

Bei der Verbrennung von PVC (C_2H_3Cl) entsteht Chlorwasserstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid.

Ein Pkw enthält ca. 15 kg PVC. Wie viel Kilogramm und Liter HCl entstehen beim Verbrennen eines Autos in einem Tunnel?

10 Stufen des Brandverlaufs

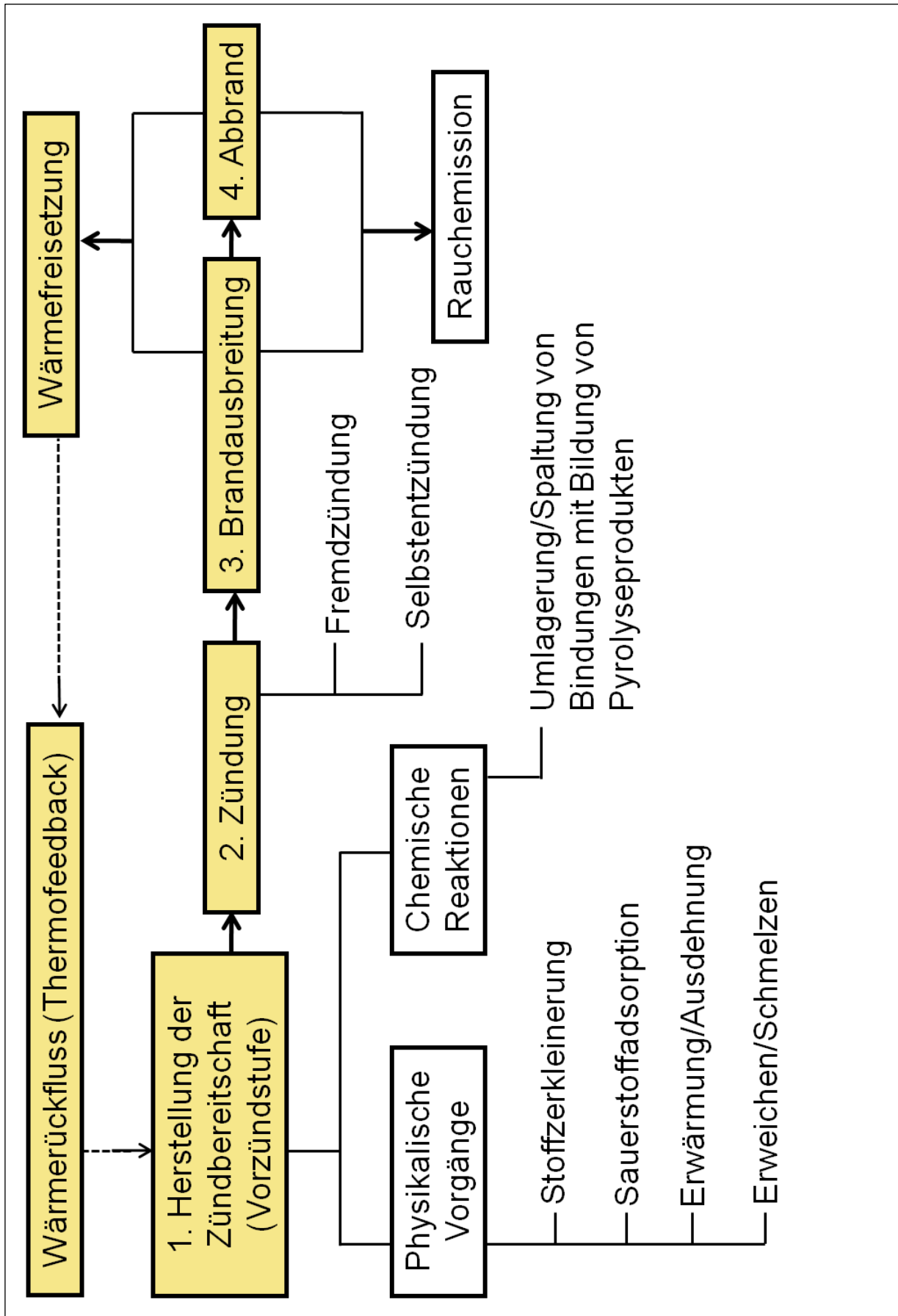


Abb. 23: Brandverlauf

11 Quellenverzeichnis

1. Hessische Landesfeuerwehrschule
Abb. 1 bis 23
Tab. 1a bis 30