

# „Verkohlen ist nicht gleich Verbrennen!“

Siegfried Schwenkedel

Im folgenden Beitrag werden die chemischen Vorgänge bei der Verkohlung und Verbrennung diskutiert und die Wirkungsmechanismen, die zur Schwerentflammbarkeit führen, besprochen. Eine Verwendung von chemischen Formeln ist dabei unumgänglich. Die Darstellung der Vorgänge ist aber so gehalten, daß sie ohne spezielle chemische Kenntnisse gelesen werden kann.

## 1. Einleitung

Die Brennbarkeit und der Schutz brennbarer Stoffe sind ein äußerst komplexes und vielschichtiges Problem.

Flammen, Rauch und verkohlte Gegenstände sind äußere Kennzeichen für die Vorgänge bei und nach einem Brandgeschehen.

Beim Anblick verkohlter Gegenstände reagiert man unwillkürlich mit dem Gedanken: hier ist etwas verbrannt. Dies führt zu der allgemeinen Auffassung, die Kohlerückstände, zum Beispiel bei „verbranntem“ Holz die Holzkohle, seien echte Verbrennungsrückstände.

Auch bei der Beurteilung der Schwerentflammbarkeit von Baustoffen gibt es aufgrund dieser Verkohlungserscheinung große Probleme, beispielsweise bei der Restlängenbeurteilung von B1-Baustoffen.

In Wirklichkeit haben die Kohlerückstände dem Verbrennungsprozeß standgehalten. Teile des Ausgangsmaterials sind in relativ hochmolekularen und deshalb „schwerbrennbaren“ Kohlenstoff übergegangen, und nicht in niedermolekulare, gasförmige, leicht brennbare Spaltprodukte.

Die entstandene Kohlenstoffschicht dient sogar als isolierende „Schutzbarriere“ gegen weitere Flammeinwirkung, wirkt somit „flammschützend“ und verhindert eine noch schnellere Verbrennung.

Der Brennmechanismus und die Maßnahmen, die zur Schwerentflammbarkeit führen, sind bei der Cellulose wohl am besten untersucht. Beides soll deshalb hier einmal grundsätzlich diskutiert werden.

Zur Einführung und Klärung der dazu erforderlichen Begriffsdefinitionen wird eine Terminologie zum Brandgeschehen vorausgeschickt.

## 2. Terminologie

### Brennen

Unter Flammerscheinung vor sich gehende Verbrennung von Stoffen.

### Brennbarkeit

Bezeichnung für das Verhalten von gasförmigen, flüssigen und festen Stoffen gegenüber Entflammung.

**Brennbar** ist ein Stoff, wenn er nach der Entflammung weiterbrennt, auch wenn die Zündquelle entfernt wird.

**Schwerbrennbar** ist ein Stoff, wenn er nach der Entzündung nicht mehr weiterbrennt, wenn die Wärmezufuhr aufhört.

**Nichtbrennbar** ist ein Stoff, wenn er weder entzündet noch verascht werden kann.

### Brennstoffe

Bezeichnung für alle festen, flüssigen und gasförmigen Stoffe, die mit Luftsauerstoff unter Abgabe von Wärme wirtschaftlich verbrannt werden können.

### Brennwert

Quotient aus Reaktionsenthalpie und der Masse des Brennstoffs.

### Flammen

Brennende Gase und Dämpfe werden als Flammen bezeichnet. Auch bei brennenden festen und flüssigen Stoffen geht der Flammvorgang mit der Bildung von niedermolekularen, brennbaren Gasen und Dämpfen voraus.

Flammen sind Reaktionen, die sich im Raum fortpflanzen können. Die Kopplung zwischen der chemischen Reaktion und den Transporterscheinungen (Wärmeleitfähigkeit und Diffusion der Moleküle), sowie Zusammensetzung, Temperatur und Druck der Gase bestimmen die Geschwindigkeit der Flammenfortpflanzung.

Man unterscheidet

**Stationäre Flammen:** z.B. beim Bunsenbrenner, beim brennenden Holz und

**Explosionsflammen:** z.B. im Verbrennungsmotor.

Weiter unterscheidet man in

**Vorgemischte Flammen:** bewegtes brennbares Gemisch, dessen Strömungsgeschwindigkeit die Brenngeschwindigkeit ausgleicht (Bunsenbrenner).

**Diffusionsflammen:** Brennstoff und Oxidationsmittel (z.B. Luft) werden getrennt zugeführt (Kerze, Petroleumlampe). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit beider Komponenten.

**Turbulente Flammen:** Wenn die Strömung der Gase nicht laminar ist, wie bei vorgemischten und Diffusionsflammen, sondern turbulent (z.B. im Verbrennungsmotor und in Strahltriebwerken).

## Verbrennung

Bezeichnung für Reaktionen im Sinne von Brennen und Brennbarkeit. Schnelle chemische Vereinigung eines Stoffes mit Sauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln unter Entwicklung hoher Temperaturen. Die äußere Erscheinungsform (mit Flammen, Glut und Rauch) nennt man Feuer.

Die Verbrennung ist eine über intermediär auftretende Peroxid-Radikale verlaufende Kettenreaktion.

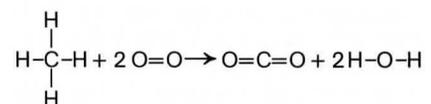
Es gibt auch „kalte Verbrennungen“, die katalytisch gesteuert werden.

## Verbrennungswärme

Bezeichnung für die bei der vollständigen Verbrennung (Oxidation) von einem Mol (Molekulargewicht in g) eines Brennstoffs frei werdende Wärmemenge, gemessen in cal / mol bzw. J / mol.

Die Größe der Verbrennungswärme wird wesentlich durch den molekularen Aufbau (chemische Struktur) der zu verbrennenden Substanz und die chemische Stabilität bestimmt.

Beispielsweise müssen bei der Verbrennung von Methan:



vier C-H-Bindungen und zwei O=O getrennt werden (energieverbrauchender Vorgang).

Dafür entstehen bei der Umsetzung neue Bindungen zwischen C und O sowie H und O zum Kohlendioxid und Wasser (energie liefernder Vorgang).

Je stabiler die ursprünglichen Bindungen sind, um so mehr Energie muß zu der Trennung aufgebracht werden und um so kleiner fällt in der Gesamtbilanz die Verbrennungswärme aus.

Schon durch diese Überlegung kann abgeschätzt werden, daß der hochmolekulare Kohlenstoff viel „schlechter brennt“ als das niedermolekulare Methan oder die Pyrolyseprodukte der Cellulose.

### 3. Allgemeines zum Brennmechanismus

Alle organischen Stoffe sind bei Wärmeeinwirkung einer Zersetzung unterworfen.

Oberhalb 500°C sind organische Materialien nicht mehr existenzfähig. Ihre Bindungen werden aufgespalten, es entstehen kleinere, flüchtige Bruchstücke, die dann je nach Struktur auch brennbar sind.

Die thermische Zersetzung zieht einen äußerst komplexen und von vielen Einflußfaktoren abhängigen Zersetzungs- und Entflammungsmechanismus nach sich. Chemische Konstitution und der Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoffgehalt der Ausgangsstoffe spielen dabei eine bedeutende Rolle.

Daneben beeinflussen aber auch andere Parameter wesentlich das Brennverhalten bestimmter Materialien, beispielsweise:

#### Physikalische Eigenschaften

Das Schmelzverhalten, Schmelzpunkte, Schrumpfungen etc.

#### Die geometrische Form des Substrats

Gegenstände kleiner Masse und großer Oberfläche brennen viel leichter als solche, die bei großer Masse eine kleine Oberfläche einnehmen. Die verschiedene Entzündlichkeit in der Reihe Cellulosefasern, Papier, Holzwolle, Holzstück, Kohle ist allgemein aus der Erfahrung bekannt.

#### Der Pyrolysemechanismus

Wie alle chemischen Reaktionen, so sind auch Verbrennungsreaktionen temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktionen. Die Reaktionsenthalpien der Verbrennungsreaktion addieren sich. Ein Stoff brennt um so leichter, je mehr Wärme bei seinem Verbrennungsmechanismus erzeugt wird, und je weniger Zündenergie für den Verbrennungsvorgang benötigt wird.

Die Vielfalt und Unübersichtlichkeit der Zusammenhänge von Brennabläufen führt dazu, daß die Verbrennung eines bestimmten Stoffes bei sehr hohen Temperaturen oder auch schon bei Zimmertemperatur erfolgen kann.

Die Verbrennung kann schnell oder langsam erfolgen und pro Zeit- und Volumeneinheit viel oder wenig Wärme entwickeln. So können sich beispielsweise auch allgemein als unbrennbar bezeichnete Materialien wie Eisen bei Feinstverteilung an der Luft schon bei Zimmertemperatur entzünden.

Auch der Sauerstoffbedarf ist für den Reaktionsablauf von großer Bedeutung. Manche Stoffe brennen nur in reinem Sauerstoff. Andere uns geläufige Brennvorgänge kommen mit dem Sauerstoffgehalt der Luft aus, brennen aber in sauerstoffverarmter Luft überhaupt nicht mehr.

Diese Eigenschaft läßt sich durch den LOI-Wert (Limited Oxygen Index), den Sauerstoff-Grenzwert, sehr gut kennzeichnen. Mit dem LOI-Wert ermittelt man die Sauerstoffkonzentration in Volumprozent, die gerade noch zum stetigen Verbrennen eines Stoffes ausreicht, nach der Beziehung:

$$LOI = \frac{O_2 \cdot 100}{O_2 + N_2}$$

Beispielsweise findet man für die Cellulosefaser Baumwolle einen LOI-Wert 19. Das bedeutet, daß 19 Vol % Sauerstoff in der Mischung mit 81 Vol % Stickstoff die Verbrennung nicht ausgerüsteter Baumwolle gerade noch unterhält.

Der LOI-Wert schwerentflammbar ausgerüsteter Baumwolle liegt bei 27–30. Zum Verbrennen wird demnach weit mehr Sauerstoff benötigt, als in normaler Atmosphäre angeboten wird. Diese

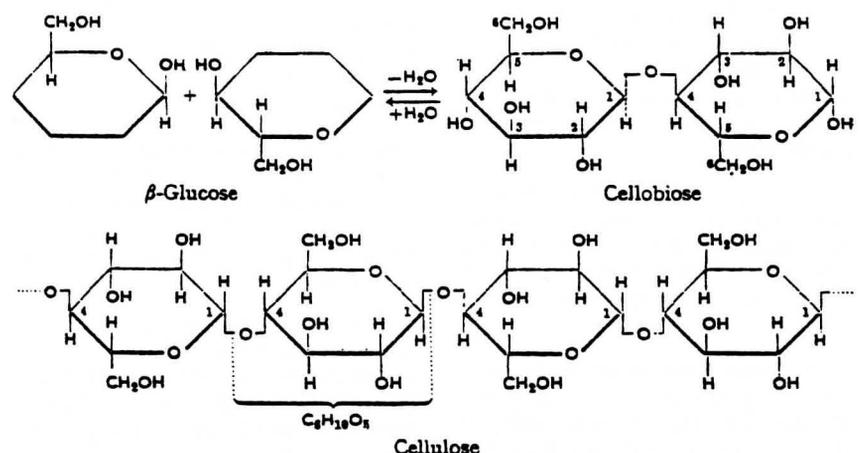
„Sauerstoffbedarfsmessung“ wird immer häufiger zur Charakterisierung des Brennverhaltens benutzt. Man kann mit dieser Kennzeichnung Brennbarkeitsreihen verschiedener Substrate aufstellen. Bei Fasermaterialien ist dies schon üblich.

#### 4. Chemischer Ablauf bei der Pyrolyse und Dynamik der Zündung

Pyrolyse, Zündung und Verbrennung sind verwickelte, komplexe Vorgänge bei der stofflichen Umwandlung der Ausgangsprodukte. Hochmolekulare organische Materialien erhitzen sich bei Energiezufuhr in Abhängigkeit von ihrer spezifischen Wärme und ihrer Leitfähigkeit. Mit steigender Temperatur setzt ein Kettenabbau ein, das hochmolekulare Material wird thermisch zersetzt. Die Pyrolyse verläuft zunehmend rascher, bis schließlich ein brennfähiges Gasgemisch mit bestimmter Entzündungstemperatur bzw. bestimmtem Flammpunkt entsteht.

Bei dieser Temperatur, nach Einsele [1] auch „kritische Pyrolyse-Temperatur“ bezeichnet, tritt Brandgefahr auf. Es ist Fremdzündung möglich. Bei weiter steigender Temperatur wird dann Selbstzündung eintreten, d. h., die Zündung der gasförmigen Pyrolyseprodukte geht dann ohne äußere Energiezufuhr mit dem vorhandenen Luftsauerstoff vor sich.

Diese Vorgänge gelten allgemein für alle Materialien. Die einzelnen Teilvorgänge sind jedoch von Substrat zu Substrat sehr unterschiedlich. Der Brennvorgang, die Pyrolyse und die daraus abgeleiteten



#### Zusammensetzung der Cellulose:

- ca. 45 % Kohlenstoff
- ca. 6 % Wasserstoff
- ca. 49 % Sauerstoff

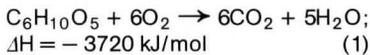
Abb. 1. Aufbau und Zusammensetzung der Cellulose

Maßnahmen, die zur Schwerentflammbarkeit führen können, sind bei Cellulose und Celluloseprodukten wohl am besten untersucht. Beides soll deshalb am Paradebeispiel der Cellulosefasern diskutiert werden.

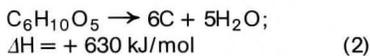
### 5. Der Pyrolyse- und Brennmechanismus bei Cellulose

Cellulose ist ein polymerer Zucker (ein sogenanntes Polysaccharid). Ihre Makromoleküle setzen sich aus ca. 2000 Glucoseeinheiten zusammen und sind  $\gamma$ -glucosidisch miteinander verknüpft (s. Abb.1). Der Pyrolyse- und Brennmechanismus kann auch bei Cellulose unter verschiedenen Bedingungen sehr unterschiedlich verlaufen. Vereinfacht dargestellt gibt es zwei extreme Reaktionsweisen:

#### I. Vollständige Verbrennung



#### II. Vollständige Dehydratisierung



##### Zu I:

Unter optimalen Bedingungen und bei ungehinderter Sauerstoffzufuhr „verbrennt“ Cellulose unter Abgabe großer Wärmemengen nach Gleichung (1) vollständig zu Kohlendioxid und Wasser.

##### Zu II:

Unter anderen extremen Bedingungen, nämlich bei der thermischen Behandlung unter Luftausschluss und auch bei der sogenannten „Nassen Verbrennung“ mit Säure, wird die Reaktion nach Gleichung (2) ohne „Verbrennung“ in die vollständige Dehydratisierung (Verkohlung) gelenkt.

Dieser Prozeßablauf wird auch technisch bei der Holzkohleherstellung angewandt. Holz ist ein „Verbundstoff“ aus ca. 75% Cellulose und ca. 25% Lignin als Matrix. Der Verlauf der Holzpyrolyse spielt sich weitgehend wie bei der Cellulose ab und die beim Verkohlungsprozeß des Holzes frei werdende Wärme beträgt nur etwa 8–10% vom Wärmeinhalt des Holzes.

In welche der beiden extremen Richtungen nun der Pyrolyse- und Brennmechanismus abläuft, hängt ganz von den verschiedenen vorgegebenen Bedingungen ab:

→ **Im Verbrennungssofen** erzeugt man durch Luftzufuhr gewollt optimale Bedingungen für den maximal energieabgebenden Vorgang nach Gleichung (1).

→ **Ohne äußere Einflußnahme** liegt der Reaktionsablauf zwischen den beiden Reaktionen nach Gleichung (1) und (2).

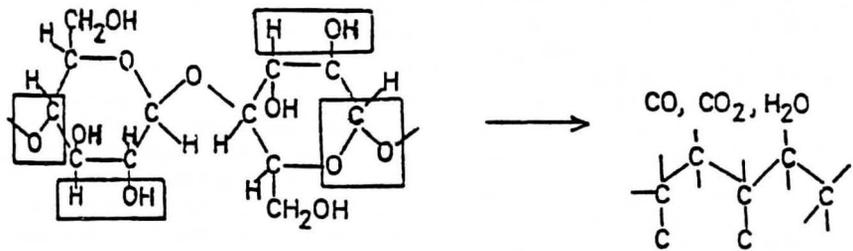
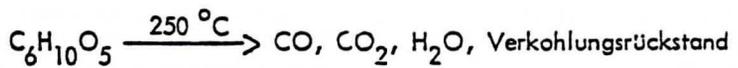


Abb. 2. Schematische Darstellung des Dehydratisierungsvorganges nach Einsele.

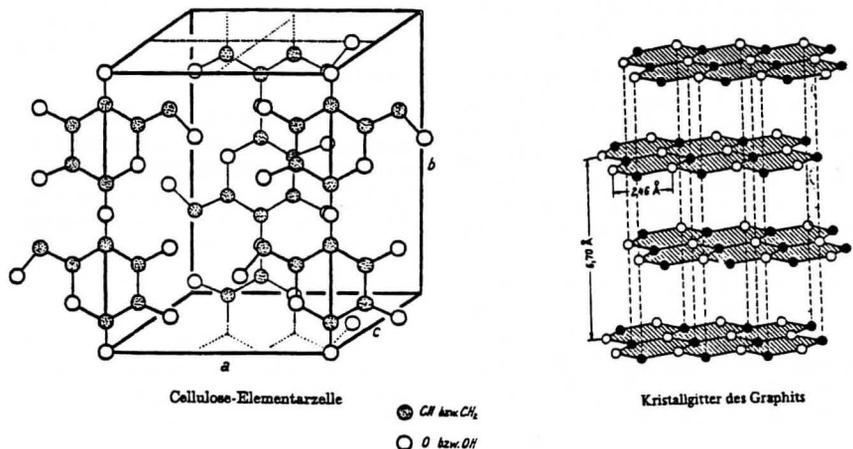


Abb. 3. Die Celluloseelementarzelle und das durch Dehydratisierung entstehende Graphitgitter des hochmolekularen Kohlenstoffs.

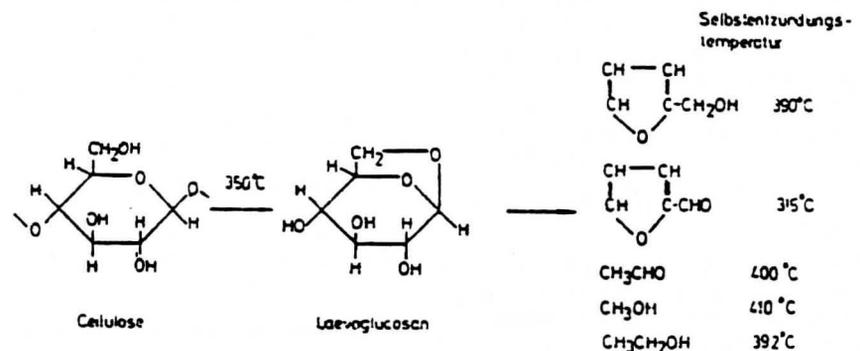


Abb. 4. Schematische Darstellung der Bildung leicht brennbarer Verbindungen bei der Pyrolyse von Cellulose, nach Einsele.

Es entstehen C, CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O je nach Temperatur in verschiedenen Verhältnissen.

→ **Bei niederen Temperaturen (ca. 250 °C)** verläuft nach Einsele (s. Abb. 2) die Zersetzung der Cellulose weitgehend im Sinne der Dehydratisierung nach Gleichung (2). Die hochmolekulare Cellulose geht in das Graphitgitter des hochmolekularen Kohlenstoffs über (s. Abb. 3).

→ **Bei höheren Temperaturen (ca. 300–400 °C)** steigt der Anteil an flüssigen Produkten immer mehr an und der Verkohlungsrückstand wird geringer. Über einen Abbau der Cellulose, der vorwiegend über das niedermolekulare Laevoglucosan verläuft, führt die Pyrolyse zu etwa 30 verschiedenen Folgeprodukten (s. Abb. 4) wie: Furfurylalkohol, Furfurol, Acetaldehyd, Methanol, Äthanol etc. Laevoglucosan ist demnach das primäre Zersetzungsprodukt, das bei fortschreitender Pyrolyse die flüchtigen und leicht brennbaren niedermolekularen Verbindungen bildet.

## 6. Voraussetzungen zur Schwerentflammbarkeit von Cellulose

Eine Problemlösung zur schwerentflammaren Ausrüstung von Cellulosematerialien liegt nach den vorgenannten Erkenntnissen demnach darin, das Pyrolysegeschehen so zu steuern bzw. zu katalysieren, daß bevorzugt die bei tieferen Temperaturen begünstigte Dehydratisierungsreaktion abläuft, d. h., es wird relativ viel Wasser abgespalten und die Verkohlung gefördert. Das Entstehen flüchtiger Verbindungen wird dabei verhindert oder mindestens so weit zurückgedrängt, daß eine Selbstentzündung nicht mehr möglich ist.

Der Kohlenstoff ist ein schwerflüchtiges hochmolekulares Gebilde (s. Abb. 3) und brennt deshalb erst bei hohen Temperaturen und bei entsprechender Sauerstoffzufuhr. Jeder, der schon ein Kohlefeuer gemacht hat, kennt diese Problematik.

Man könnte sogar geneigt sein, den auch sonst sehr inerten Kohlenstoff als "schwer brennbar" zu bezeichnen. Es sei hier nur auf die vielseitige Verwendung in der Technik verwiesen, wie Kohleelektroden bei der Elektrolyse, Graphit als Tiegelmaterial in der Metallurgie und zur Herstellung von Steuerklappen und Leitwerkelementen bei schnellen Flugzeugen, Raketen sowie der Raumfahrt.

Zusammenfassend kann man zu diesem Problem sagen:

Organische Materialien wie Cellulose kann man zwar bei Flammeneinwirkung in normaler Atmosphäre am Verbrennen grundsätzlich nicht hindern, denn aufgrund der Grundbestandteile entsteht bei der vollständigen Verbrennung letzt-

lich auf allen Wegen CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Man kann aber Wege suchen, um den Brennmechanismus so zu steuern, daß das an sich brennbare Material schwerentflammbar wird und damit den gesetzlichen Anforderungen gerecht werden kann.

In unserem Falle heißt dies, die Pyrolyse von Cellulose so zu steuern, daß nicht niedermolekulare, gasförmige Kohlenstoffverbindungen entstehen, sondern daß unter Wasserabspaltung schwer brennbarer, nicht verdampfbarer, hochmolekularer Kohlenstoff entsteht.

Dies ist auch einer der Wirkungsmechanismen bei der schwerentflammaren Ausrüstung mit Feuerschutzmitteln, vor allem bei cellulosehaltigen Materialien (z.B. Baumwolle, Holz, Holzspanplatten etc.).

## 7. Wirkungsmechanismen von Feuerschutzmitteln

Die Wirkungsweise von Feuerschutzmitteln resultiert meist auf einem Zusammenspiel mehrerer Einzelmechanismen. Die oben diskutierte Katalyse der thermischen Zersetzung steht dabei im Fall der Cellulose im Vordergrund.

Bei der Cellulose wird die Zersetzungstemperatur durch die Flammenschutzmittel von ca. 350 °C auf 250 °C erniedrigt. Die Folge davon ist, daß die Dehydratisierungsreaktion (Verkohlungsreaktion) rascher verläuft als die Pyrolysereaktion, die zu niedermolekularen, brennbaren Gasen führt.

Das ausgerüstete Material verkohlt also schon bei tieferen Temperaturen als bei einem unbeeinflussten Verbrennungsvorgang.

Die so entstandene hochmolekulare, schlecht brennbare und somit isolierende Kohleschicht schirmt darüber hinaus das darunterliegende Material gegen Feuer und Hitze ab.

Andere Mechanismen, die das energetische Gleichgewicht der unbeeinflussten Verbrennung stören, sind beispielsweise:

### → Die Bildung von inerten Gasen (Gastheorie, Sticktheorie)

Dabei verwendet man kohlendioxid-, wasser-, stickstoff- und ammoniakabspaltende Stoffe, die durch "Verdünnung des Verbrennungssauerstoffs" eine nichtbrennbare Atmosphäre schaffen.

### → Endotherme Reaktionen

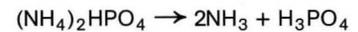
Anwendung von Additiven, die bei ihrer Zersetzung dem Verbrennungsprozeß Wärme entziehen.

### → Sperrschicht- bzw. dämmschichtbildende Überzüge

Einsatz von anorganischen Salzen und

schaumbildenden Chemikalien, die mit ihrer „Barrierebildung“ zusätzlich verkohlungsfördernd wirken.

Das **Zusammenspiel** der verschiedenen Wirkungsmechanismen läßt sich abschließend am vereinfachten Modellbeispiel der bekannten Salzausrüstung von Cellulosematerialien mit Diammoniumphosphat erklären: Diammoniumphosphat spaltet bei 150 °C in einer endothermen Reaktion unter Bildung von Phosphorsäure Ammoniak ab:



Die Phosphorsäure katalysiert die Dehydratierung der Cellulose. Unter Verkohlung spaltet sich Wasser ab. Ammoniak und Wasserdampf verdünnen als inerte Gase die Verbrennungsumgebung (Sticktheorie).

## 8. Zusammenfassung

Organische Materialien sind im allgemeinen brennbar. Die Vorgänge bei der Verbrennung und Verkohlung sind sehr komplex, trotzdem weitgehend bekannt. Es wurde versucht, das Geschehen bei der Pyrolyse und beim Verbrennen in seinen Grundmechanismen darzustellen. Daraus kann man Schlüsse für die Konzeption und Beurteilung schwerentflammbarer Ausrüstung ziehen.

Am Beispiel von Cellulosematerialien wurde dies aufgezeigt. Besonders wichtig scheint es, zu betonen, daß Verkohlen nicht gleich Verbrennen ist. Im Gegenteil, der Verbrennungsprozeß kann durch schwerentflammbar machende Additive, die die Verkohlung schon bei tiefer Temperatur fördern, zurückgehalten und eingedämmt werden. Bei der Beurteilung der Schwerentflammbarkeit an Proben sollte man deshalb angebräunte und verkohlte Zonen nicht so negativ beurteilen. Viel mehr sollte man das Augenmerk bei der Prüfung verstärkt auf die Flammhöhe und die Flammentemperatur richten.

Diese Ausführungen sollen aber auch nicht dazu verführen, das Verkohlen als einen völlig ungefährlichen Vorgang zu betrachten.

Es gibt natürlich bei entsprechenden Gegebenheiten im Sinne der vorgenannten Kriterien einen kontinuierlichen Übergang: Verkohlen – Glimmen – Brennen. Das Verkohlungs-/Brandgeschehen eines bestimmten Materials bedarf deshalb bei der Prüfung einer sachkundigen Beurteilung.

## Literatur:

- [1] Einsele, Melliand Textilberichte (1972) S. 1395
- [2] Römpp, Chemielexikon