

# Selbstentzündung

## Ein besonderes Feuerrisiko in Industriebetrieben – Teil 2

In der Ausgabe 4/2020 dieser Zeitschrift<sup>[1]</sup> haben wir bereits über das Phänomen der Selbstentzündung berichtet und die grundlegenden Voraussetzungen für diese erläutert. Für eine Selbstentzündung ist zunächst ein wärmeerzeugender Vorgang notwendig. Ein solcher exothermer Vorgang kann chemischer, physikalischer oder biologischer Art sein. Oft wird auch eine Kombination dieser Prozesse beobachtet. Aber erst in Verbindung mit einem Wärmestau kann es zu der Entstehung eines Brandes kommen.

Die in dem vorherigen Artikel genannten Schadenbeispiele für Selbstentzündungen stammten vornehmlich aus dem häuslichen und handwerklichen Bereich. Gerade in industriellen Prozessen werden jedoch Stoffe zum Teil unter Bedingungen eingesetzt, die in sich eine erhöhte Gefahr der Selbstentzündung ansonsten unkritischer Stoffe bergen. Zahlreiche Brandschäden in der Schadendatenbank des Instituts für Schadenverhütung und Schadenforschung der öffentlichen Versicherer e.V. (IFS) belegen dies.



### Schadenbeispiel 1 | Selbstentzündung einer Reinigungsmasse in der Kunststoffindustrie

Bei der Herstellung von Produkten aus Polyvinylchlorid (PVC) wurde das PVC-Granulat unter hohem Druck und hoher Temperatur kontinuierlich aus einer formgebenden Düse gepresst. Dies erfolgte in einem Extruder (**Bild 1**).

Zum Herunterfahren der Anlage wurde eine Reinigungsmasse so lange durch den Schneckenzyylinder des Extruders hindurchgepresst und anschließend ausgefahren, bis das ursprüngliche PVC-Granulat aus der Anlage verdrängt war.

Die Reinigungsmasse bestand aus einer Mischung aus PVC-Pulver, Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Zinksalzen und Wachs. Die Temperatur der durch den Extruder geförderten Produkt- und Reinigungsmasse betrug beim Austritt aus der Düse ca. 180 °C. In einem offenen Metallcontainer wurde die austretende



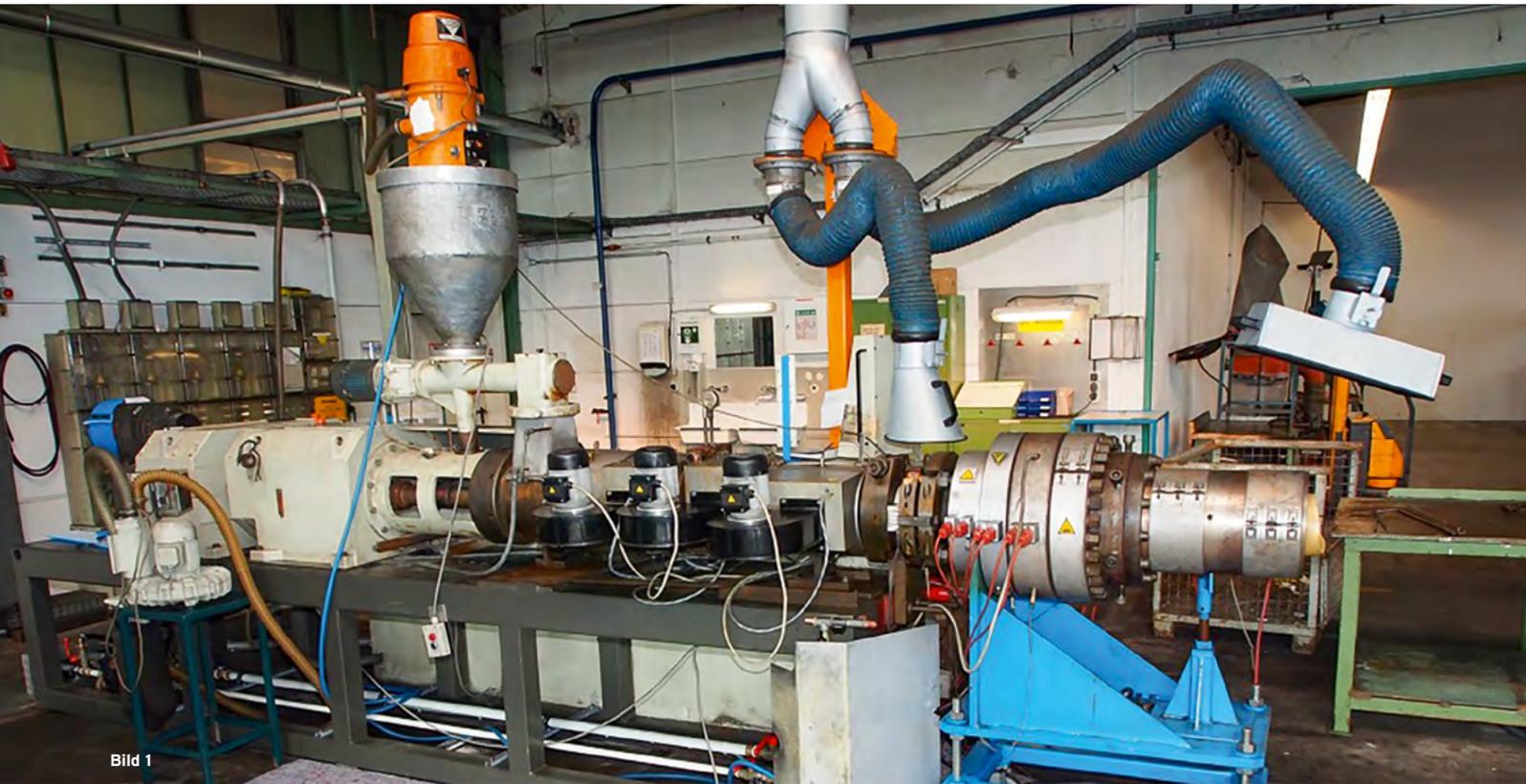


Bild 1

- Bild 1** / Extruder zur Herstellung von Kunststoffprodukten
- Bild 2 + 3** / Vergleichbare Mulde mit Ausfahrmasse aus einem Extruder
- Bild 4 + 5** / Brandbedingte Verschmutzungen in der gesamten Halle

heiße Masse aufgefangen und bis zur Entsorgung in diesem Container innerhalb der Halle gelagert (**Bild 2 und 3**). Nach einem arbeitsfreien Wochenende sollte die Produktion am Montagmorgen wieder hochgefahren werden. Der Schichtleiter bemerkte allerdings beim Betreten der Werkhalle Rauch. Die Halle und sämtliche Maschinen in der Halle waren mit Ruß und Rauchgaskondensaten beaufschlagt (**Bild 4 und 5**).

Bei der Nachschau stellte er fest, dass die in dem Metallcontainer zwischengelagerte Ausfahrmasse nahezu vollständig verkohlt war (**Bild 6 und 7**). Hinweise auf eine von außen eingebrachte Zündquelle ergaben sich bei der Untersuchung vor Ort nicht. Auch eine technische Brandursache war auszuschließen.

Durch eine Untersuchung im Labor des IFS konnte festgestellt werden, dass die Reinigungsmasse bei höheren Temperaturen eine Neigung zur Selbstentzündung aufweist (**Grafik 1**). ▶

**Grafik 1** / Temperatur-Zeit-Diagramm:  
Im Labor des IFS wurde eine Mischung der Ausfahrmasse (68 g) mit inerter Kieselgur (47 g) in einer Prüfapparatur binnen einer Stunde auf 180 °C erhitzt. Nach etwas über 2 Stunden kam es zu einer stark exothermen Reaktion der Probe. Die Reaktion ging mit einem Temperaturmaximum von nahezu 800 °C in eine Selbstentzündung über.

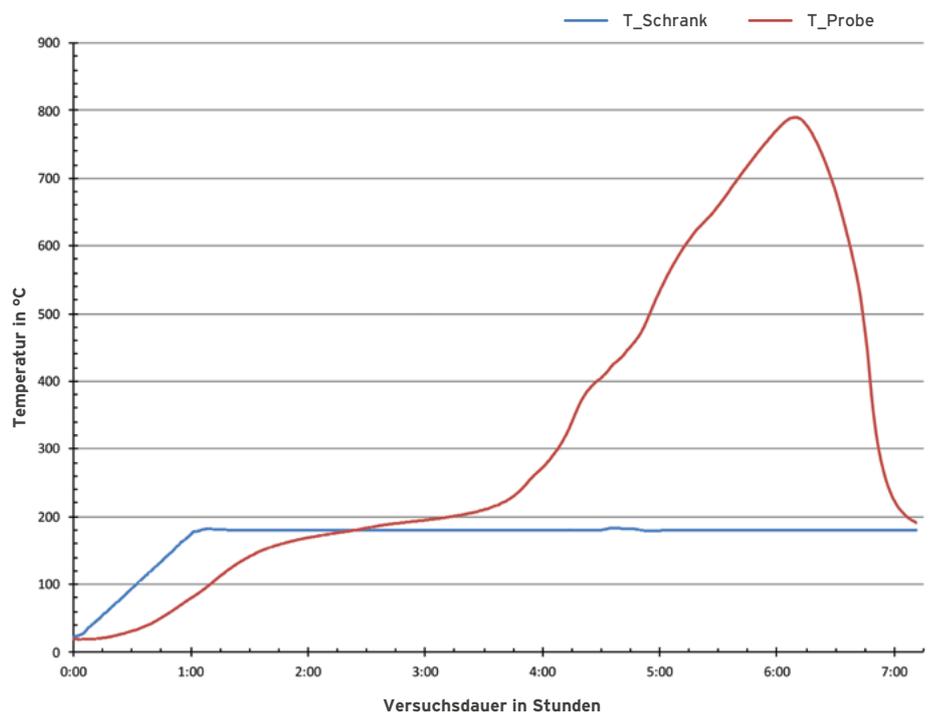




Bild 6



Bild 7



Bild 8

**Bild 6 + 7** / Brandherd in dem Container mit der nahezu vollständig verbrannten Ausfahrmasse

**Bild 8** / Brandbetroffener Pflanzenöltank des Blockheizkraftwerks: Der Brandschwerpunkt ist durch die Markierung hervorgehoben.

Der Brandschaden in dem Metallcontainer war auf eine exotherme chemische Reaktion des noch heiß in den Abfallcontainer gefüllten Ausfahrmasse zurückzuführen. Vermutlich handelte es sich hier um die stark exotherme Neutralisationsreaktion zwischen den basischen Komponenten der Ausfahrmasse (Calciumcarbonat, Calciumhydroxid) und der Salzsäure, welche durch die Zersetzung von PVC bei erhöhten Temperaturen freigesetzt wurde. Kann die bei der Neutralisationsreaktion entstehende Wärme nicht ausreichend schnell abgeführt werden, führt dies zu einer Temperaturerhöhung. Dieser Temperaturanstieg bewirkt wiederum eine vermehrte Abspaltung von Salzsäure und die bei deren Neutralisation entstehende Wärme zieht einen weiteren Temperaturanstieg nach sich. Der Reaktionsprozess beschleunigt sich unter den Bedingungen eines Wärmeausstaus selbsttätig und geht schließlich in eine Selbstentzündung über.

### Schadenbeispiel 2 | Selbstentzündung von Rapsöl in der Energiewirtschaft

Vom Brand betroffen war ein mit Pflanzenöl als Brennstoff betriebenes Blockheizkraftwerk (**Bild 8**). Der mit

Rapsöl gefüllte Tank dieses Kraftwerkes war mit Grobspanplatten eingehaut und der Hohlraum zwischen der Tankwandung und der hölzernen Einhausung war zur Wärmedämmung mit eingeblasenen Cellulosefasern ausgefüllt. Um das Fließverhalten des Pflanzenöls auch bei winterlichen Temperaturen zu gewährleisten, waren die Rohrleitungen mit elektrischen Begleitheizungen versehen und mit einer ebenfalls brennbaren Dämmung ummantelt (**Bild 9**). Während des Betriebes der Anlage kam es zu einem Brand. Der Mitarbeiter einer Wartungsfirma war aufgrund einer automatischen Fehlermeldung zu dem Objekt gerufen worden und hatte den Brand an der Einhausung des Brennstofftanks bemerkt. Die von ihm herbeigerufene Feuerwehr löschte das Schadenfeuer ab. Bei den Untersuchungen des IFS zur Brandursache wurde festgestellt, dass der Brandentstehungsort an der hölzernen Einhausung im Bereich des Tankdeckels und der Brennstoffzuleitungen lag (**Bild 10 und 11**). Beim Befüllen des Tanks war es offenbar zu einem Austritt von Pflanzenöl gekommen. Dadurch wurde wohl auch das Dämmmaterial des Tanks und der Rohrleitungen mit dem Öl benetzt. Die Zufuhr von Wärme durch die beheizten Rohrleitungen und das Vorhandensein eines thermisch dämmenden Trägermaterials mit großer

Oberfläche begünstigten den Selbstentzündungsprozess des Pflanzenöls.

### Schadenbeispiel 3 | Selbstentzündung von Teebaumöl in der Kosmetikindustrie

Brandbetroffen war die Produktionshalle einer Kosmetikfabrik (**Bild 12 und 13**). An einer automatischen Abfüllanlage war vor dem Schadeneintritt Teebaumöl zur Haut- und Haarpflege für den Vertrieb in 30-ml-Verkaufsverpackungen aus einem Großgebilde abgefüllt worden. Zum Feierabend hin war die Abfüllanlage dann gesäubert worden. Überschüssiges Teebaumöl war dabei mit Lappen und Tüchern aufgenommen worden. Gegen 16:30 Uhr waren die verschmutzten Lappen und Tücher in einem Restmüllbehälter an der Abfüllanlage entsorgt worden. Bemerkt wurde der Brandschaden erst am Folgetag, als die Mitarbeiter der Frühschicht gegen 06:00 Uhr in der Halle mit der Arbeit beginnen wollten. Im Bereich des Restmüllbehälters an der Abfüllanlage wurden noch Flammen wahrgenommen. Die herbeigerufene Feuerwehr dämmte das Schadenfeuer ein und löschte es ab. Aus den Untersuchungen des IFS ergaben sich keine Anhaltspunkte für einen brandursächlichen technischen



Bild 9

**Bild 9** / Mit einer Kunststoffdämmung ummantelte Rapsölleitung (Pfeil) im Blockheizkraftwerk in einem nicht unmittelbar brandbetroffenen Bereich



Bild 10

**Bild 10** / Blick auf das linke Tankende mit den direkt darüber befindlichen Rohrleitungen: Der Brandschwerpunkt ist durch die Markierung hervorgehoben.



Bild 11

**Defekt (Bild 14).** Vielmehr konnte auch hier im Laborversuch nachgewiesen werden, dass das Teebaumöl fein verteilt auf großer Oberfläche unter den Bedingungen eines Wärmetaus selbstentzündlich ist.

Teebaumöl ist ein ätherisches Öl, das durch Wasserdampfdestillation aus den Blättern des Australischen Teebaums

und verwandter Bäume gewonnen wird. Es enthält über 100 verschiedene Inhaltsstoffe, die zum Teil oxidationsempfindlich sind.

Fein verteilt auf der großen Oberfläche der zum Aufnehmen genutzten Lappen und Tücher ging der exotherme Oxidationsprozess dieser Verbindungen in eine Selbstentzündung über. ▶

**Bild 11** / Blick von oben auf den Brandschwerpunkt: Die Einhausung des Tanks hinten rechts ist vollständig verbrannt.  
**Bild 12 + 13** / Brandherd an der Abfüllanlage  
**Bild 14** / Schaltschrank mit vergleichsweise geringen Schäden – eine technische Brandursache war auszuschließen.



Bild 12

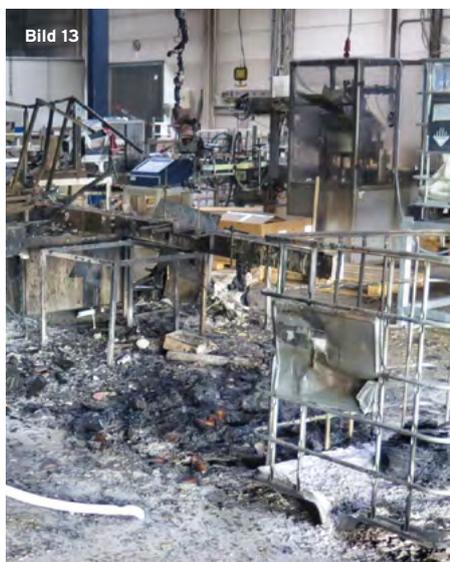


Bild 13



Bild 14



Bild 15



Bild 16



Bild 17



Bild 18



Bild 19



Bild 20

#### Schadenbeispiel 4 | Selbstentzündung von Ersatzbrennstoff aus Kunststoff in der Entsorgungswirtschaft

Recyclingmaterial aus Kunststoff wird in der Industrie vielfach als Ersatzbrennstoff zur thermischen Verwertung eingesetzt – so auch bei einer Verbrennungsanlage für Klärschlamm.

Vier Stunden nach der Anlieferung des Recyclingmaterials aus Kunststoff brannte es in der Halle, in welcher der Ersatzbrennstoff bevorratet wurde (Bild 15). Auch hier war das IFS mit der Ermittlung der Brandursache betraut.

Eine vor Ort asservierte Materialprobe direkt aus dem Brandausbruchsbereich bestand aus brandbetroffenen Kunststoffen des Ersatzbrennstoffes sowie aus einer zusammenhängenden weißen und porösen Substanz (Bild 16 und 17). Die im Zuge der Untersuchungen manuell aussortierte Substanz wies eine hohe Basizität auf (Bild 18 bis 20).

Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse aus einem Pulverpressling der Substanz konnten bei der weiteren Analytik nahezu 50 Masseprozent an Calciumoxid festgestellt werden. Calciumoxid ist auch als Branntkalk bekannt. Es setzt sich mit Feuchtigkeit unter sehr starker Wärmeentwicklung zu Calciumhydroxid (gelöschtem Kalk) um. Dieser exotherme Prozess führte in Verbindung mit einem Wärmestau, der in dem Ersatzbrennstoff herrschte, zu einer Brandentstehung. Das Recyclingmaterial aus Kunststoff war mit Branntkalk verunreinigt gewesen.

**Bild 15** / Brandbetroffene Halle für Ersatzbrennstoffe

**Bild 16 + 17** / Eine entnommene Materialprobe direkt aus dem Brandausbruchsbereich besteht aus Kunststoffresten und einer weißen, porösen Substanz.

**Bild 18 + 19 + 20** / Die aus den Kunststoffresten manuell aussortierte weiße Substanz wies eine hohe Basizität auf.

#### Schadenbeispiel 5 | Selbstentzündung von Zimtmehl in der Lebensmittelindustrie

An einem heißen Sommertag gaben die Rauchmelder in dem Produktionsgebäude eines Lebensmittelherstellers Alarm.

Auf der Suche nach der Ursache stießen die Mitarbeiter auf den Brand an einer in Betrieb befindlichen Zimtmühle (Bild 21 und 22). Nur sechs Minuten später traf die Feuerwehr ein und konnte das Feuer auf die betroffene Anlage begrenzen.

Auch hier war das IFS mit der Ermittlung der Brandursache beauftragt. Im Inneren der Mühle zeigten sich intensive Brandspuren (Bilder 23 und 24). Die Filtereinsätze waren bis auf die metallischen Stützkörbe verbrannt (Bild 25).

Im Zuge der Demontage der Anlage war festzustellen, dass Bauteile und Rohre der Mühle durch anhaftendes Zimtmehl weitgehend zugesetzt waren (Bild 26 und 27). Genau in diesem Bereich wurden intensive Brandschäden an dem Zimtpulver ausgemacht, die eine glutnesterartige Erscheinungsform aufwiesen. Dem Spurenbild zufolge war das Schadenfeuer in der Anlage innerhalb des Mahlgutes infolge einer Selbstentzündung entstanden.

Bei dem Mahlgut handelte es sich um Zimt, das durch das Vermahlen von Zimtrinde zu Zimtmehl hergestellt und in der Lebensmittelindustrie als aromatisierendes Gewürz eingesetzt wird. Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff ist Zimtpulver sehr oxidationsempfindlich. Unter den Bedingungen eines Wärmestaus kann sich Zimtmehl selbst entzünden.

Die vorgefundenen Ablagerungen des Mahlgutes ließen auf einen nicht optimierten Produktfluss mit einer langen Verweilzeit des Zimtmehles in der Mühle schließen. Begünstigt wurde der zur Brandentstehung führende Wärmestau wahrscheinlich auch durch die hohen sommerlichen Temperaturen, durch welche die Wärmeabfuhr des durch das Mahlen bereits erwärmten Zimtmehls vermindert war. ►



**Bild 21 + 22 + 23 /** Schadenbetroffene Zimtmühle

**Bild 24 /** Mahlsieb der Mühle mit Rußbeaufschlagungen

**Bild 25 /** Die Filtereinsätze sind bis auf die metallischen Stützkörbe verbrannt.

**Bild 26 /** Dosierschnecke mit klumpenartigem, stark brandbetroffenem Zimtmehl

**Bild 27 /** In einem Rohr fest anhaftendes Zimtmehl mit Glutnestern

Die Schadenbeispiele zeigen, dass unterschiedlichste Industriebereiche von Selbstentzündungen betroffen sein können. Verschiedene Größen können dabei das Selbstentzündungspotenzial von Stoffen beeinflussen:

### Einflussgröße Temperatur

Industrielle Prozesse finden oft in einem Temperaturbereich statt, der weit oberhalb einer normalen Umgebungstemperatur liegt.

So wurde im **Schadenbeispiel 1** eine Reinigungsmasse bei 180 °C durch einen Extruder gepresst und die heiße Ausfahrmasse in einem offenen Container entsorgt. Die erhöhte Temperatur fördert zum einen den Wärmestau, weil die große Wärmemenge in einer thermisch isolierenden Packung der Produktionsabfälle nicht ausreichend schnell abgeführt werden kann. Zum anderen laufen beispielweise chemische Reaktionen bei höheren Temperaturen beschleunigt ab. Eine Temperaturerhöhung um 10 Kelvin bewirkt nach der Van't Hoff'schen Regel eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Der durch die exotherme Reaktion bei Wärmestaubedingungen hervorgerufene Temperaturanstieg bewirkt, dass der wärmeerzeugende Prozess nochmals beschleunigt und weitere Wärme produziert wird. Hohe Temperaturen in industriellen Prozessen können somit eine Selbstentzündung wahrscheinlicher machen oder sogar erst ermöglichen.

### Einflussgröße Trägermaterial

Häufig liegt auch eine Kombination aus Wärmezufuhr und einem thermisch dämmenden Trägermaterial mit großer Oberfläche vor – wie dies dem **Schadenbeispiel 2** zu entnehmen ist.

In einem Kraftwerk wurde Rapsöl als Biokraftstoff eingesetzt. Unter normalen Bedingungen erweist sich Rapsöl als thermisch stabil. Als Speisefett kann es beispielweise beim Braten und Frittieren

über längere Zeiträume hinweg hohen Temperaturen ausgesetzt werden, ohne dass eine Entzündung zu befürchten wäre.

Anders verhält es sich, wenn Rapsöl fein verteilt auf einem Trägerstoff mit großer spezifischer Oberfläche aufgebracht ist. Dann ist die reaktive Oberfläche stark vergrößert und exotherme Oxidationsprozesse laufen an der Oberfläche beschleunigt ab.

Wirkt das Trägermaterial gleichzeitig thermisch dämmend oder wird es wie im **Schadenbeispiel 2** durch eine Zusatzheizung erwärmt, ist der Wärmeabfluss erschwert. Unter den Bedingungen eines Wärmestaus kann die Selbsterwärmung fortschreiten und schließlich in eine Selbstentzündung übergehen.

Der Einfluss des Trägermaterials wird auch bei dem **Schadenbeispiel 3** deutlich, bei dem Teebaumöl fein verteilt auf der großen inneren Oberfläche von Lappen und Tüchern aufgebracht worden war, die sich dann nach dem Betriebschluss selbst entzündet hatten.

### Einflussgröße Stoffeigenschaft

Neben den genannten äußeren Bedingungen spielen vor allem die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Stoffen eine wichtige Rolle bei der Selbstentzündung. Handelt es sich um einfache Stoffe, wie im **Schadenbeispiel 4** um die Verunreinigung des Ersatzbrennstoffes mit Branntkalk, so kann aus dem bekannten Reaktionsverhalten des Branntkalkes mit Feuchtigkeit auf die Selbstentzündlichkeit der Mischung zurückgeschlossen werden.

Häufig sind aber nur wenige Informationen zum Selbstentzündungspotenzial der eingesetzten Stoffe unter den vorherrschenden Prozessbedingungen verfügbar. Den einschlägigen Sicherheitsdatenblättern können oft nur der Flammpunkt und die Zündtemperatur entnommen werden. Diese Größen charakterisieren jedoch lediglich das Brennverhalten des jeweiligen Stoffes.

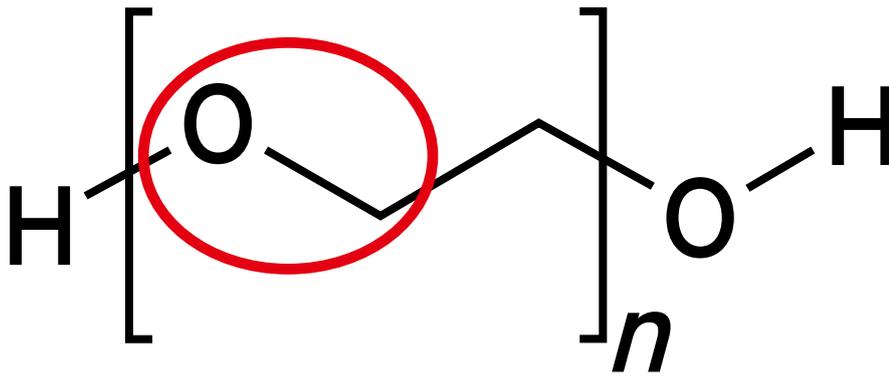
### Größen zur Charakterisierung des Brennverhaltens von Stoffen<sup>[2]</sup>

- Der **Flammpunkt** eines Stoffes ist die niedrigste Temperatur, bei der sich über einem Stoff ein zündfähiges Dampf-Luft-Gemisch bilden kann.
- Die **Zündtemperatur** wird auch als Selbstentzündungstemperatur oder Entzündungstemperatur bezeichnet. Sie ist die Temperatur, auf die man einen Stoff erhitzen muss, damit sich eine brennbare Substanz (Feststoff, Flüssigkeit, Gas oder Dämpfe von Flüssigkeiten) in Gegenwart von Sauerstoff ausschließlich aufgrund seiner Temperatur – also ohne Zündquelle wie einen Zündfunken – selbst entzündet.

Durch den Flammpunkt und die Zündtemperatur sind jedoch keine Rückschlüsse darauf möglich, ob ein Stoff, wenn dieser großflächig auf einem thermisch dämmenden und inerten Trägermaterial aufgebracht wird, ein Selbstentzündungspotenzial besitzt.

Der Unterschied zwischen der Zündtemperatur und dem Selbstentzündungspotenzial eines auf ein Trägermaterial aufgetragenen Stoffes soll am Beispiel der Reinsubstanz Polyethylenglycol (PEG) verdeutlicht werden.

PEG ist ein – je nach Kettenlänge – flüssiger oder fester, wasserlöslicher und nicht toxischer Polyether (Strukturformel auf **Bild 28**). Wegen dieser Eigenschaften wird PEG in industriellen Prozessen häufig als Grundstoff, Lösungsmittel oder Wärmeträger eingesetzt. Dem Sicherheitsdatenblatt von flüssigem PEG ist zu entnehmen, dass der Flammpunkt 200 °C beträgt und die Zündtemperatur größer als 320 °C ist. Die Zündtemperatur bei Kohlenwasserstoffverbindungen wie PEG wird dabei standardisiert nach der DIN 51794 bestimmt.



**Bild 28** / Strukturformel von PEG (n = Anzahl der Moleküle): Die Ethergruppe ist rot markiert.

**Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur nach DIN 51794 <sup>[3]</sup>**

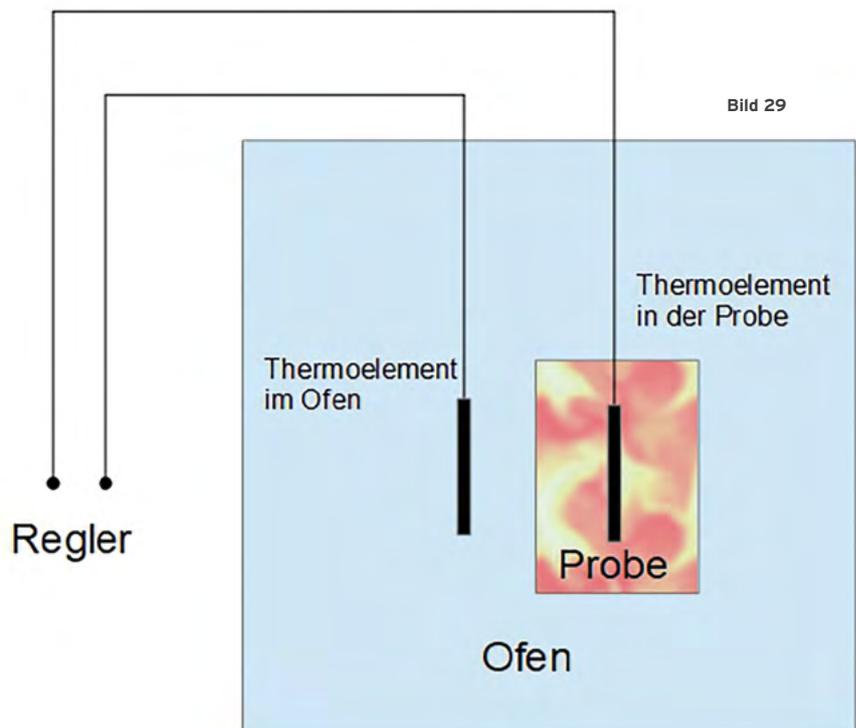
- Bei dem Verfahren zur Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur nach DIN 51794 wird eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Stoffes in einen offenen Erlenmeyerkolben eingebracht, der in einem elektrischen Ofen erwärmt wird. Dabei wird beobachtet, ob bei der jeweils herrschenden Temperatur und eingebrachten Probemenge eine Entzündung einsetzt oder nicht. Durch das Variieren von Temperatur und Probemenge wird durch mehrere Zündversuche als Ergebnis einer Versuchsreihe der niedrigste Wert der Temperatur ermittelt, bei dem die Entzündung einsetzt.

große Oberfläche zu simulieren, wird PEG in einem definierten Verhältnis mit einem inerten Trägerstoff gemischt. Im Gegensatz zur DIN 51794 wird die Probe somit nicht als Reinstoff untersucht, sondern vermengt mit dem inerten Trägerstoff. Eine solche Versuchsmischung bietet einerseits eine große, luftzugängliche reaktive Oberfläche des Probematerials, andererseits aber auch gute thermische Dämmeigenschaften. Zu prüfende Selbsterwärmungsprozesse können unter diesen Bedingungen begünstigt ablaufen. Fortlaufend werden während des langsamen Hochheizens der Versuchsapparatur die Temperatur

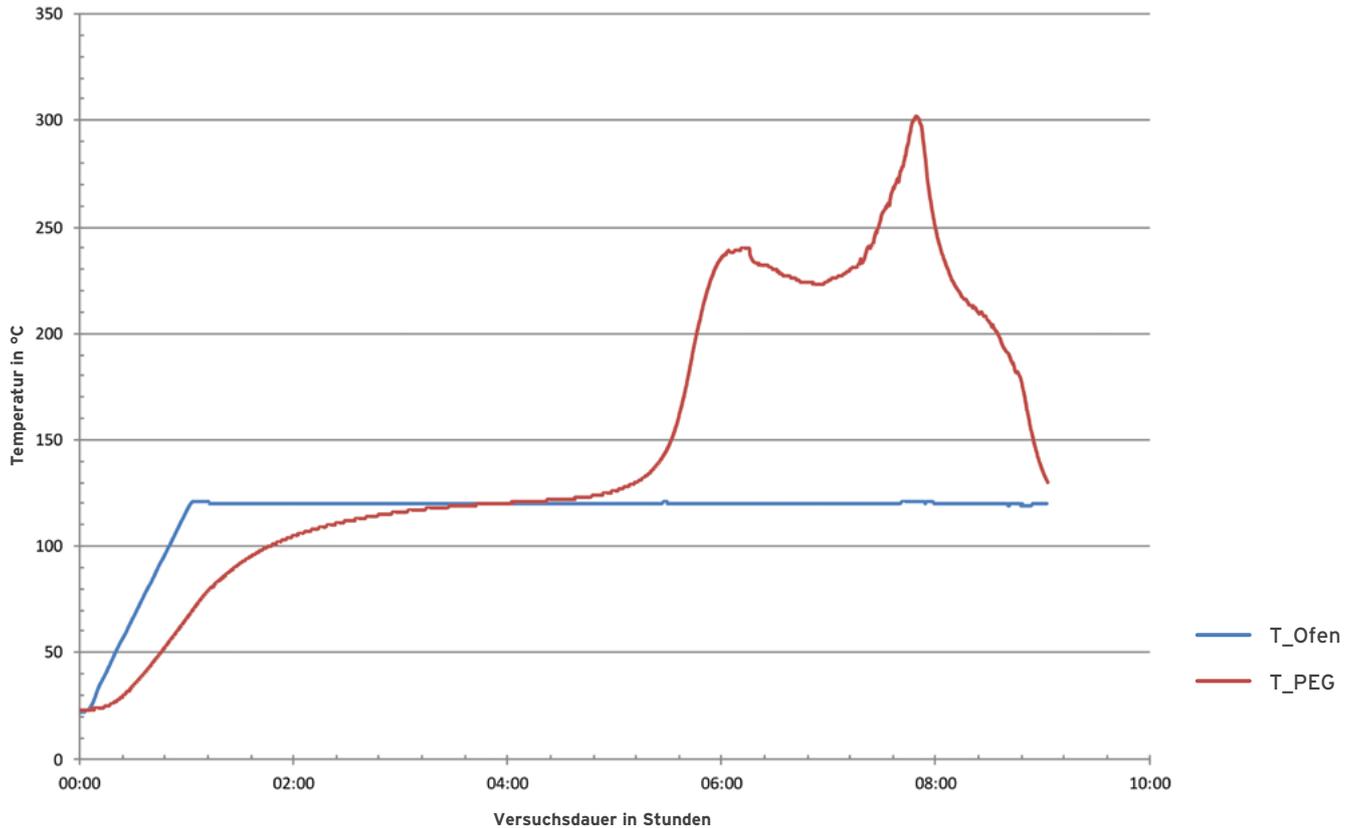
im Ofen und die Temperatur der auf dem Trägerstoff aufgetragenen Probe gemessen. Es wird ein Temperatur-Zeit-Diagramm aufgezeichnet, bei dessen Auswertung ersichtlich wird, ob die Probe bei thermischer Anregung eine über die Ofentemperatur hinausgehende Selbsterwärmung zeigt, welche in eine Selbstentzündung übergehen kann. Die Versuchsanordnung berücksichtigt im Gegensatz zur DIN 51794 somit den Einfluss eines thermisch dämmenden Trägermaterials, der für die Beurteilung des Selbstentzündungspotenzials eine ganz entscheidende Einflussgröße darstellt. ▶

Zur Bestimmung des Selbstentzündungspotenzials von verschiedenen Materialien hat sich im IFS ein Verfahren etabliert, bei dem die „Antwort“ auf eine thermische Anregung der Probe gemessen werden kann.

Hierzu wird die auf **Bild 29** schematisch gezeigte Apparatur verwendet. Die zu untersuchende Probe ist mit einem Temperaturfühler versehen und befindet sich in einem elektrisch beheizbaren Ofen, der durch ein vorzugebendes Temperaturprogramm computergesteuert hochgeheizt wird. Um das Auftragen einer flüssigen Probe wie PEG auf eine



**Bild 29** / Schematische Darstellung der Messapparatur zur Untersuchung des Selbstentzündungsverhaltens



**Grafik 2 /** Temperatur-Zeit-Diagramm für die Erwärmung von flüssigem PEG (120 g), aufgebracht auf Kieselgur als inertem Trägermaterial (60 g) auf 120 °C: Circa 5 Stunden nach dem Versuchsbeginn ist ein Selbsterwärmungsprozess zu beobachten. Dieser geht in eine Selbstentzündung über.

Mit diesem Verfahren konnte gezeigt werden, dass flüssiges PEG unter den vorgegebenen Bedingungen bereits bei einer deutlich niedrigeren Temperatur ein Selbstentzündungspotenzial besitzt als bei dem im Sicherheitsdatenblatt angegebenen Flammpunkt von 200 °C und der Zündtemperatur von 320 °C.

Aufgetragen auf ein Trägermaterial ist nach 5 Stunden bereits bei einer Temperatur von 120 °C eine ausgeprägte exotherme Reaktion von PEG zu beobachten, die in eine Selbstentzündung übergeht (**Grafik 2**).

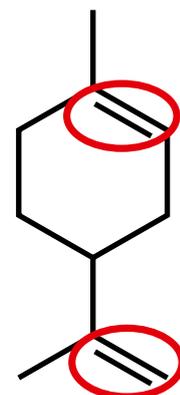
Ähnliches wird für das monocyclische Terpen Limonen ermittelt. Limonen ist ein Duftstoff, der in vielen Kosmetikprodukten enthalten ist (**Strukturformel auf Bild 30**) – beispielsweise auch als einer von mehreren hundert Inhaltsstoffen in dem im **Schadenbeispiel 4** genannten Teebaumöl. Dem Sicherheitsdatenblatt von reinem Limonen ist eine Zündtemperatur von 255 °C zu entnehmen.

Eine Untersuchung von Limonen mit der Selbstentzündungsapparatur ergab, dass Limonen bereits bei 50 °C eine stark exotherme Reaktion zeigt, wenn es unter Bedingungen eines Wärmetaus feil verteilt auf großer Oberfläche vorliegt (**Grafik 3**). Das ist ein Temperaturbereich, der in industriellen Prozessen leicht erreicht werden kann.

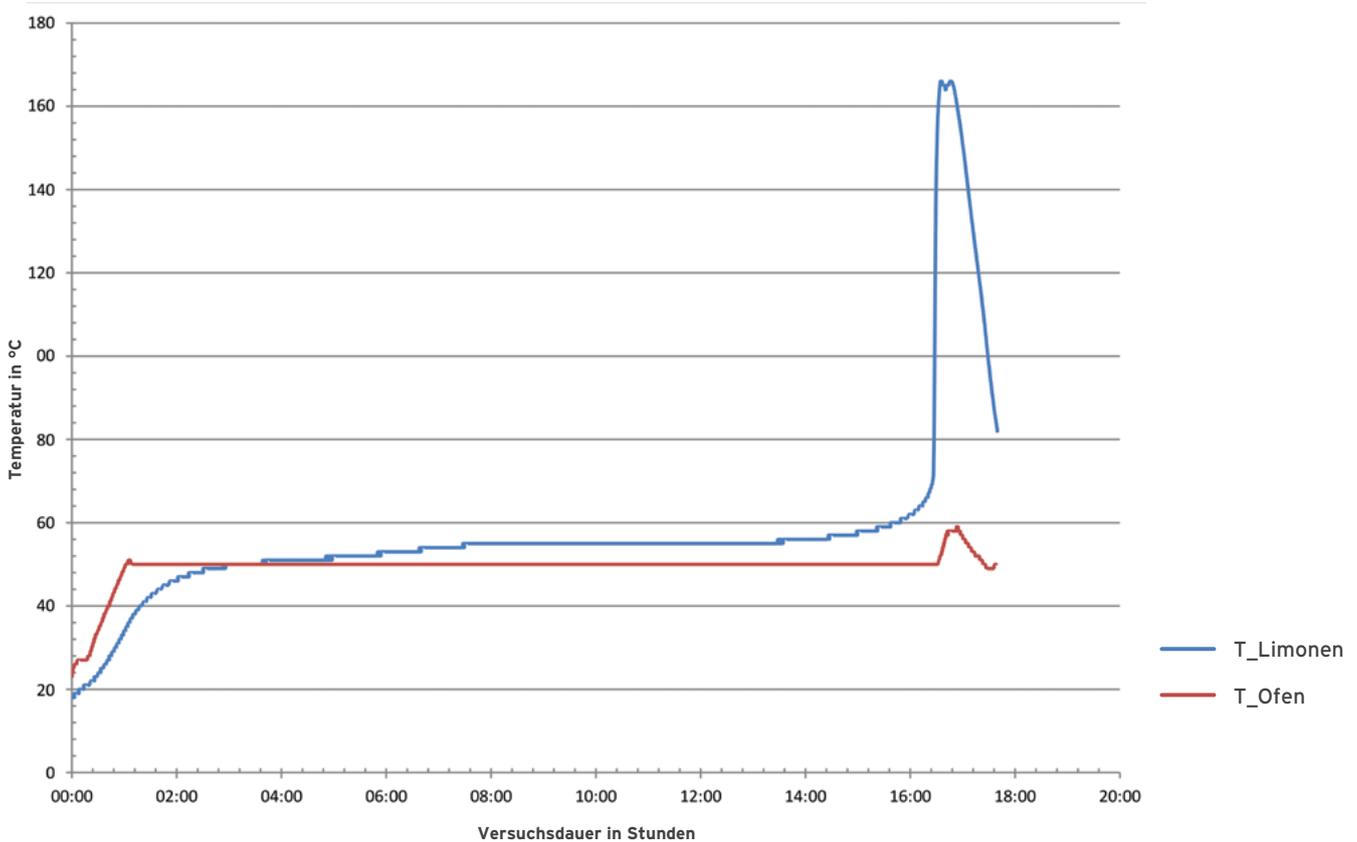
Durch die Laboruntersuchungen konnte bei beiden Stoffen eine ausgeprägte exotherme Reaktion bei bedeutend niedrigeren Temperaturen nachgewiesen werden als bei den in den Sicherheitsdatenblättern angegebenen Zündtemperaturen. Bei den ablaufenden exothermen Prozessen von PEG und Limonen handelt es sich um autoxidative Reaktionen der nicht vollständig oxidierten funktionellen Gruppen.

Bei PEG werden die Ethergruppen (**Bild 28**) und bei Limonen die Doppelbindungen (**Bild 30**) mit Luftsauerstoff oxidiert.

Sind die Stoffeigenschaften von beispielsweise Stoffgemischen nicht bekannt, können diese gegebenenfalls experimentell bestimmt werden. Im Auftrag eines Industriebetriebes hat das IFS mit der Selbstentzündungsapparatur zum Beispiel verschiedene Wärmeöle untersucht, um diejenigen herauszufinden, die sich in Hinblick auf eine Selbstentzündung als besonders stabil erweisen.



**Bild 30 /** Strukturformel von Limonen: Die Doppelbindungen sind rot markiert.



**Grafik 3 /** Temperatur-Zeit-Diagramm für die Erwärmung von Limonen (107 g), aufgebracht auf Kieselgur als inertem Trägermaterial (74 g) auf 50 °C: Circa 4 Stunden nach dem Versuchsbeginn ist ein ausgeprägter Selbsterwärmungsprozess zu beobachten.

Stoffe mit ungesättigten funktionellen Gruppen, zum Beispiel Doppelbindungen, können leichter oxidiert werden als gesättigte Verbindungen.

Stoffklassen der Alkohole, Terpene, Ether, Alkene und Alkine haben ein höheres Selbstentzündungspotenzial als Stoffe ohne derartige funktionelle Gruppen, insbesondere bei höheren Temperaturen und fein verteilt auf einer großen Oberfläche.

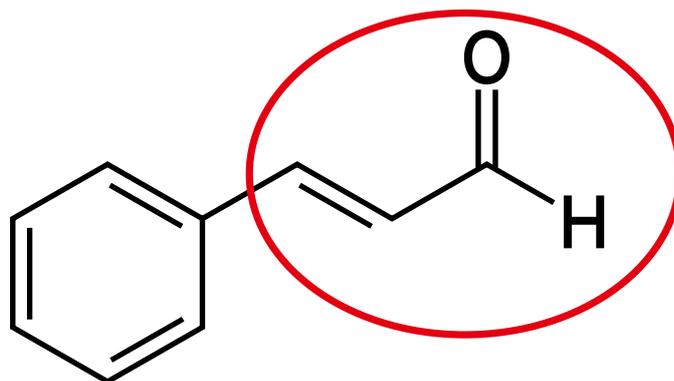
Um das zu verdeutlichen, wird das **Schadenbeispiel 5** näher beleuchtet. Die gemahlene Zimtrinde zeigt unter Bedingungen, bei denen sich die Wärme innerhalb der Mühle aufstauen kann, eine stark exotherme Reaktion. Wertgebender Bestandteil vom Zimt sind ätherische Öle, die bis zu 70 % Zimtaldehyd enthalten. Zimtaldehyd gehört zu der Gruppe der Aromaten und ist ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyd (**Strukturformel auf Bild 31**). Zimtaldehyd wird selbst an der Luft

bei Normaltemperatur durch Autoxidation zu Zimtsäure oxidiert. Durch die Reibungswärme beim Mahlvorgang der Zimtrinde wird zusätzlich Wärmeenergie eingebracht und durch den Mahlvorgang kommt es zu einer starken Oberflächenvergrößerung.

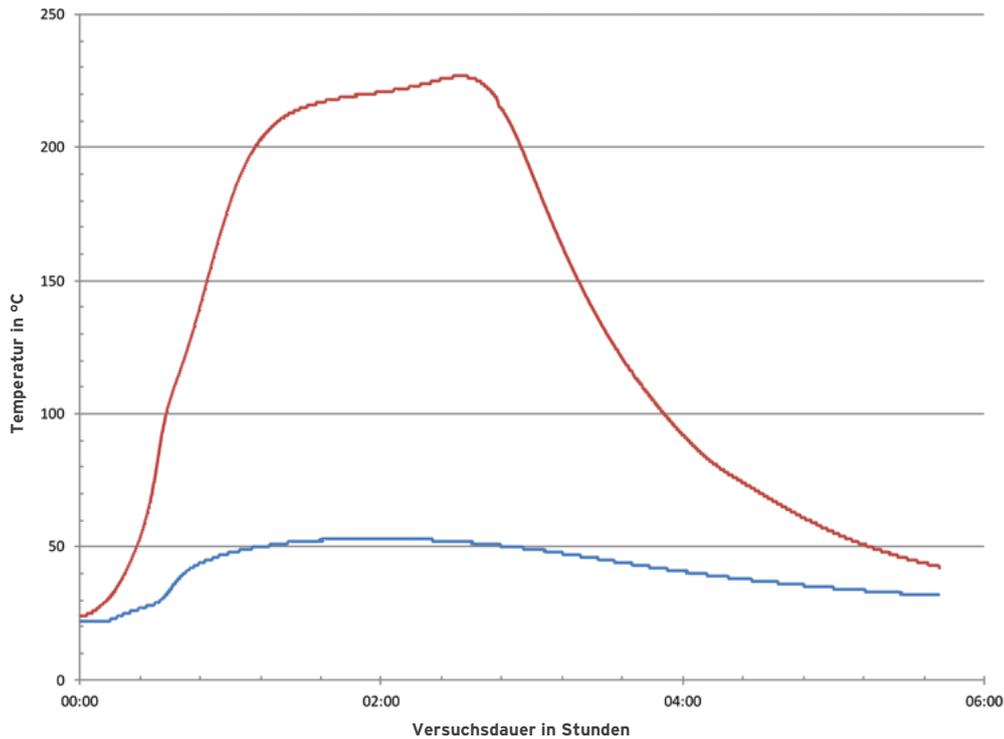
Die ätherischen Öle des Zimtes ziehen auf die große innere Oberfläche des Zimtmehles auf. Sie sind durch

die starke Oberflächenvergrößerung und den großen Luftdurchsatz in der Mühle sehr oxidationsgefährdet.

Das Selbstentzündungspotenzial des Reinstoffes Zimtaldehyd konnte auch mit dem im IFS etablierten Verfahren nachgewiesen werden. Zimtaldehyd, aufgetragen auf Kieselgur, neigt bereits bei Raumtemperaturen zur Selbstentzündung (**Grafik 4**). ▶



**Bild 31 /** Strukturformel von Zimtaldehyd: Der  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyd ist rot markiert.



**Grafik 4** / Temperatur-Zeit-Diagramm für die Erwärmung von Zimtaldehyd (135 g), aufgebracht auf Kieselgur (80 g) mit einer Heizrate von 18 K/h:

Kurz nach dem Versuchsbeginn ist ein Selbstentzündungsprozess zu beobachten.

— T\_Ofen  
— T\_Zimtaldehyd

### Einflussgröße Katalysator und Inhibitor

Katalysatoren können das Selbstentzündungspotenzial eines Stoffes erhöhen. Um zum Beispiel den Aushärteprozess von Holzölen zu beschleunigen, werden diesen Ölen oft katalytisch wirksame Mangan- oder Cobaltsalze zugesetzt. Es existieren auch Substanzen, die zum Beispiel aufgrund von Radikalbildung die Autoxidation von Stoffen oder Stoffgemischen verzögern. Solche Inhibitoren können aromatische Verbindungen wie Phenole oder Hydrochinon sein. Mit dem im IFS etablierten Verfahren wurde das Selbstentzündungspotenzial von käuflich zu erwerbendem Rapsöl

auf Kieselgur als inertem Trägermaterial getestet. In separaten Versuchsdurchläufen wurden das reine Rapsöl sowie Rapsöl mit der Zugabe eines Cobaltkatalysators und von Rapsöl mit Zugabe von Hydrochinon als Inhibitor untersucht. Durch die standardisierten Bedingungen sind die Kurven dieser Proben direkt miteinander vergleichbar (**Grafik 5 und Tabelle 1**). Bei allen drei Proben ist unter diesen Bedingungen ein Selbstentwärmungsprozess festzustellen. Wie jedoch zu erwarten war, ist dabei eine unterschiedliche Reaktivität zu beobachten: Am reaktivsten ist die Probe von Rapsöl mit dem katalytisch wirksamen Cobaltsalz (**rote Linie in Grafik 5**).

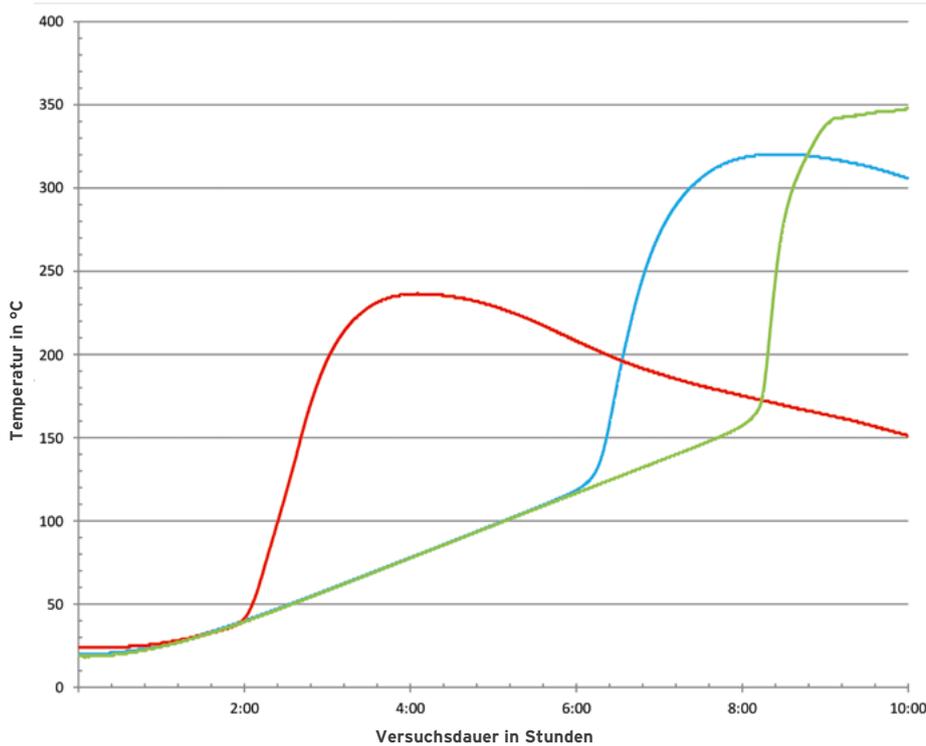
Hier beginnt die Selbstentwärmung bereits etwa zwei Stunden nach dem Versuchsbeginn bei einer Ofentemperatur von ca. 40 °C. Im Gegensatz dazu ist die Reaktivität von reinem Rapsöl (**blaue Linie in Grafik 5**) geringer. Die Selbstentwärmung setzt deutlich später und erst bei einer höheren Temperatur ein. Durch Zugabe von geringen Mengen an Hydrochinon zum Rapsöl wird die Reaktivität des Öls erniedrigt (**grüne Linie in Grafik 5**). Der Selbstentwärmungsprozess setzt jetzt erst 8 Stunden nach dem Versuchsbeginn bei Temperaturen von über 160 °C ein. Das Hydrochinon wirkt als Inhibitor und verzögert den Selbstentwärmungsprozess des Öls.

Probe	Versuchsdauer, nach der die Selbstentwärmung einsetzt	Ofentemperatur, bei der die Selbstentwärmung einsetzt	Maximale Temperatur bei der Selbstentzündung
Rapsöl mit Katalysator	2 h	40 °C	235 °C
Rapsöl	6 h	120 °C	320 °C
Rapsöl mit Inhibitor	8 h	165 °C	350 °C

**Tabelle 1** / Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse aus Grafik 5

### Schadenverhütende Maßnahmen

Anhand von Schadenbeispielen und Laborversuchen wurden die Einflussgrößen auf das Selbstentzündungspotenzial von Stoffen erläutert. Der Selbstentzündungsprozess von Stoffen kann über diese Einflussgrößen gezielt gesteuert werden. Und zwar möglichst in die Richtung, dass sich die Gefahr der Selbstentzündung verringert. Im Zuge einer spezifischen Gefährdungsbeurteilung des



**Grafik 5 /** Temperatur-Zeit-Diagramm für die Erwärmung von Rapsöl (110 g), aufgebracht auf Kieselgur (80 g) mit einer Heizrate von 18 K/h, ohne weitere Zusätze, mit Zusatz von Cobaltsalz als Katalysator (800 µl einer 65%igen Lösung von Cobalt-(II)-2-Ethylhexanoat) oder mit Zusatz von 50 mg Hydrochinon als Inhibitor:

Im Vergleich zur reinen Rapsölprobe (blaue Kurve) setzt der Selbstentzündungsprozess in der Probe mit Katalysator (rote Kurve) deutlich früher und bei schon niedrigeren Temperaturen und bei der Probe mit Inhibitor (grüne Kurve) deutlich später und erst bei höheren Temperaturen ein.

— T\_Rapsöl  
 — T\_Rapsöl mit Cobaltsalz  
 — T\_Rapsöl mit Hydrochinon

jeweiligen Industriebetriebes sollten die Einflussgrößen für eine Selbstentzündung somit kritisch beleuchtet werden:

- **Einflussgröße Temperatur**  
Hohe Prozesstemperaturen begünstigen eine Selbstentzündung. In den Fällen, in denen es technisch möglich ist, sollten Prozesstemperaturen zur Vermeidung einer Selbstentzündung abgesenkt werden.
- **Einflussgröße Trägermaterial**  
Ganz wesentlich beeinflusst wird das Selbstentzündungspotenzial dadurch, dass Stoffe auf ein thermisch dämmendes Trägermaterial mit großer Oberfläche aufziehen. Das können zum Beispiel Lappen oder Tücher sein, aber auch Dämmmaterialien an Anlagen- oder Maschinenteilen, die mit oxidationsempfindlichen Stoffen in Berührung kommen.

Es ist zu vermeiden, dass oxidationsempfindliche Stoffe mit derartigen Materialien in Kontakt kommen.

- **Einflussgröße Stoffeigenschaft**  
Falls möglich, sollten oxidationsempfindliche Stoffe durch solche substituiert werden, die bei thermischer Belastung stabiler sind. Es wird aber auch Fälle geben, in denen dies nicht möglich ist. Hier müssen dann die Prozessbedingungen so gesteuert werden, dass auch diese kritischen Stoffe trotz ihres Selbstentzündungspotenzials sicher zu handhaben sind.
- **Einflussgröße Katalysator**  
Zur Reaktionsbeschleunigung zugesetzte Katalysatoren sind in der Regel technologisch unverzichtbar, sodass sich die Selbstentzündungsgefahr durch den Verzicht auf Katalysatoren wohl nur in Ausnahmefällen verringern lässt.
- **Einflussgröße Inhibitor**  
Durch die Zugabe von Kleinstmengen eines als Inhibitor wirkenden Stoffes zu einer Prozessmischung kann eine Selbstentzündung dieses Stoffgemisches verzögert werden.

Ist die Gefahr einer Selbstentzündung nicht gänzlich auszuschließen, müssen Maßnahmen getroffen werden, um die Gefahr einer Brandentstehung beherrschbar zu halten. Das heißt, dass eine Ansammlung selbstentzündlicher Stoffe im Produktionsablauf zu vermeiden ist. Selbstentzündliche Abfälle sind zum Beispiel abseits von Industriehallen und möglichst in dicht schließenden Metallbehältern zu lagern.

### ▲ Fazit

Auch im industriellen Bereich stellen Selbstentzündungen ein zumeist vermeidbares Feuerrisiko dar. ▲

Dr. Dana Wächter, Kiel  
 Alfons Moors, Düsseldorf  
 Institut für Schadenverhütung und Schadenforschung  
 der öffentlichen Versicherer e.V. (IFS)

### LITERATUR

- (1) „Selbstentzündung – Eine vermeidbare Brandursache“, Alfons Moors, Dr. Dana Wächter, schadenprisma 4/2020
- (2) „Römpp Chemie Lexikon“, 9. Auflage, 1992, Prof. Dr. Jürgen Falbe Düsseldorf, Prof. Dr. Manfred Regitz Kaiserslautern
- (3) DIN 51794, „Prüfung von Mineralkohlenwasserstoffen – Bestimmung der Zündtemperatur“, Mai 2003, DIN Deutsches Institut für Normung e.V.