

(Aus dem Institut für Gerichtliche Medizin und Kriminalistik Breslau.
Direktor: Prof. Dr. G. Buhtz.)

Zur Frage der Selbstentzündung von Zellwolle¹. Untersuchungen über die Ursache von Trocknerbränden.

Von
Doz. Dr. habil. W. Specht, Breslau.

Den Untersuchungen liegt eine nach dem Xanthogenat-Verfahren hergestellte Zellwolle zugrunde. Die nach Ausspritzen der Viscose erhaltenen Fadenstränge gelangen in die Verteiler der Trockenmaschinen.

Bei letzteren handelt es sich um in Stein und Eisen konstruierte Trockenanlagen, deren Raummaße zu je $25 \times 5 \times 5$ m angegeben sind.

Das Trockengut durchläuft diese Maschinen in 3 Etagen auf verzinkten Drahtsieben bei gleichzeitiger Ventilation durch Warmluft.

Die getrocknete Zellwolle fällt aus dem offenen Ausgang der Trockenmaschinen auf rollierende Bänder, wird von diesen durch eine Exhaustoranlage abgesogen und dann den Zellwolleöffnungsmaschinen und den Ballenpressen zugeführt.

In den Jahren 1939 und 1940 war es zu einer *bemerkenswerten Häufung von Bränden in den Trockenanlagen eines Zellwollewerkes gekommen*, ohne daß die Ursache dieser Schäden in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle erkennbar gewesen wäre.

An folgende *Brandentstehungsmöglichkeiten* war zunächst zu denken:

1. Unvorsichtiges Hantieren mit Schweißgeräten bei der Durchführung von Reparaturen in den Trockenanlagen.
2. Kurzschlußfunken in Motoren und elektrischen Leitungen oder Anschlüssen der Anlagen.
3. Umwicklung schnell laufender Wellen mit Zellwolleflaum und Entzündung dieses Flaumes durch Reibung (etwa an einer feststehenden Wand).
4. Ungenügende Entschwefelung der Zellwolle.
5. Anschläge der Abstreiferwalzen an den Auflegern der Trockner in den Nadelleistenbändern.

Unter Berücksichtigung vorgenannter Möglichkeiten könnten einige wenige der eingetretenen Trocknerbrände hinsichtlich ihrer Ursachen als geklärt angesprochen werden.

Bei Trocknerüberprüfungen war aufgefallen, daß sich *zwischen den Rippen der Heizkörper Zellwolle befand, die von der Auflagefläche her*

¹ Die Untersuchungen wurden mit dankenswerter Förderung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

verkohlt, von der freien Oberseite her dagegen unversehrt war. Die von verschiedenen Heizkörpern der Trockner entnommenen Zellwolleproben wiesen deutliche Kohlungs-, teils auch Verkohlungsränder auf.

Bei diesen Zellwollepartien handelt es sich nicht um die durch den Trockner laufende Faser, sondern lediglich um jene kleineren Mengen von Fasern, die in der Luftführung der Trockner mitgerissen werden, sich auf den vom eigentlichen Ofenraum getrennt — aber nicht hermetisch abgeschlossen — liegenden Heizkörpern festsetzen, dort haften bleiben und infolge kontinuierlicher Hitzestrahlung pyrogen zersetzt werden können. Als weitere Brandentstehungsmöglichkeit konnte sonach vorliegen:

6. Selbstentzündung der zwischen den Rippen der Heizaggregate sich ablagernden, von der Luftführung mitgerissenen Zellwollefasern in folgenden Stadien:

a) Ausschwelung der Zellwolle bis zur Zellwollekohle.

b) Brandentstehung infolge Autoxydation dieses Fasergutes unter Umständen unter dem Einfluß katalytisch wirkender Metalle (Eisenoxyde der Metallrippen, Metalle in der Zellwolleasche, abgelöstes Metall von den Drahtsieben).

Auch war an folgendes zu denken:

c) Entbindung selbstentzündlicher Produkte aus der Zellwolle infolge thermischer Zersetzung des Materials.

Schließlich mußte folgende Möglichkeit in Erwägung gezogen werden:

7. Selbstentzündung des mit Schmieröl oder dem im Betrieb der Trockner benutzten Schmierfett benetzten Fasergutes.

Letztere Möglichkeit hat sich experimentell nicht bestätigen lassen. Das Schmieröl sowohl als auch das leicht entflammbare Mineralöldestillate enthaltende Schmierfett basierten offenbar vorwiegend auf Mineralölgrundlage. Entsprechend geölte Zellwolle lieferte auf Grund der Versuchsergebnisse nach 6stündiger Reaktionsdauer keine Selbsterwärmungseffekte beim Mackey-Test.

Orientierende Versuche ergaben, daß es bei einer Erhitzung von Zellwolle auf Eisenunterlage in dem Intervall von 100—150° größerer Zeitspannen bedarf, um eine merkliche, thermisch bedingte Veränderung des Fasergutes zu erreichen. Eine solche trat indessen bei einer Versuchstemperatur von 200° bereits nach 4stündiger Erhitzungsdauer durch Braunfärbung der Faser in Erscheinung. Letztere Temperatur dürfte jedoch in der Praxis als zu hoch ausscheiden.

An und zwischen den Rippen der Heizkörper lediglich durch Auflegen von Thermometern gemessene Temperaturen, in die Strahlungseffekte mit einbegriffen sind, die aber auch infolge der Ventilation im Trockner negativ beeinflußt wurden, betrug maximal 121°. Es war zunächst zu überprüfen, ob die an der Zellwolle vorgefundenen

Kohlungsspuren etwa als Folge der zahlreich stattgehabten Trocknerbrände anzusprechen wären. Eine auf die Heizkörper gerichtete Flammenschwade hätte das zwischen den Rippen liegende Fasergut unter Umständen ansengen oder entzünden können. Durch Auflagerung unverbrannter Zellwollefasern auf die verbliebenen Kohlunzonen hätten Befunde geschaffen werden können, wie diese letztlich erhoben wurden.

Gegen eine solche Annahme sprach indessen vor allem das Gefüge der zu beurteilenden Beweisstücke. Zudem wiesen jeweils nur die Partien der Zellwolle Brandränder auf, die zutiefst in den Rippenzwischenräumen dem Metallmantel der Heizkörper unmittelbar auflagen. Kohlunzonen wurden nicht gefunden.

Die *Ankohlung der Zellwolle* war sonach als *Primärererscheinung* der von den Heizkörpern ausgehenden, kontinuierlichen Hitzeeinwirkung zu deuten.

Bekanntermaßen bildet sich durch scharfe Trocknung verschiedener brennbarer Stoffe teils unter völliger Strukturveränderung feinporige Kohle, sogenannte Röstkohle, die sich durch Ad- und Absorption von Sauerstoff selbstentzündet. Unter Luftabschluß oder stark vermindertem Luftzutritt geglühte, fein verteilte Kohle kann sich, nach dem Erkalten an Luft gebracht, so stark erwärmen, daß sie sich entzündet (*Grimsehl*).

Bei langsamer Oxydation kann die durch die Sauerstoffaufnahme hervorgerufene Temperatursteigerung durch Leitung oder durch Abführung an die umgebende Luft ausgeglichen werden. Unter besonderen Umständen, besonders bei feingepulverten Körpern oder beim Vorliegen einer großen aktiven Oberfläche, kann dagegen die Sauerstoffaufnahme vergleichsweise groß und die Wärmeabfuhr gering sein, besonders auch dann, wenn die schützend aufliegenden Schichten eine geringe Wärmeleitfähigkeit — wie im vorliegenden Falle — besitzen. Unter diesen Voraussetzungen steigert sich die Temperatur allmählich, die Temperatursteigerung ruft vermehrte Oxydation hervor und so erhöht sich in Wechselwirkung die Temperatur immer weiter bis zur Entzündungstemperatur des betreffenden Stoffes. Es ist leicht einzusehen, daß gewisse optimale Verhältnisse vorhanden sein müssen. Luftüberschuß ruft zu starke Abkühlung, verminderter Luftzutritt zu langsame Oxydation hervor.

Gemeinhin wird angenommen, daß schon Temperaturen von wenig über 100° genügen können, um brennbare Stoffe (dies gilt beispielsweise auch für Holzstaub usw.) bei längerer Einwirkung zur Verkohlung und weiter zur Selbstentzündung zu bringen. Bei diesen Reaktionen spielen Katalysatoren bekannter, oft aber auch unbekannter — da zufälliger — Art eine meist unkontrollierbare Rolle, sodaß die Reproduktion der-

artiger Selbstentzündungsvorgänge in der Regel auf erhebliche technische Schwierigkeiten stößt.

Zu den Autoxydationsversuchen wurde die Zellwolle unter varianten Bedingungen ausgeschwelt. Greift man einige Versuche heraus:

Bei annähernd übereinstimmenden Werten (13,17% und 12,87%) und äußerlich ähnlicher Beschaffenheit der Schwelrückstände zeigte die ausgeschwelte Zellwollefaser im Verlauf von Autoxydationsversuchen im Sauerstoffstrom ein erheblich unterschiedliches, inkonstantes Reaktionsvermögen.

Während im Versuch IV die Reaktion nach etwa 55 Minuten merklich einsetzt — die Autoxydationskurve beginnt sich der Ölbadkurve zu nähern — und erst nach einer Reaktionsdauer von 107 Minuten der erste Glimmbrand im Versuchsansatz auftritt, erfolgte im Versuch II bereits nach 64 Minuten bei einer Temperatur im Ansatz von 168° eine heftige, unter Verpuffungserscheinungen sich vollziehende Inbrandsetzung. Die ungleich stärker (bis auf 2,77% Kohlerückstand) ausgeschwelte Zellwolle (Versuch III) reagierte unter analogen Bedingungen noch energischer als der Ansatz II, in dem bereits nach 26 Minuten Versuchsdauer und Erreichung einer Temperatur von 93° stärkste Verpuffungs- und Glimmbranderscheinungen auftraten. Im Versuch I setzte die Reaktion nach 64 Minuten ein und führte nach weiteren 14 Minuten zum ersten Glimmbrand. Der Reaktionsverlauf war in diesem Falle gegenüber dem im Versuch IV aufgezeigten wesentlich abgekürzt.

| Versuchsansatz | Nach Minuten | Erster Glimmbrand bei | Versuchsansatz | Nach Minuten | Erster Glimmbrand bei |
|----------------|--------------|-----------------------|----------------|--------------|-----------------------|
| I | 78 | 227° | III | 26 | 93° |
| II | 64 | 168° | IV | 107 | 316° |

In verschiedenen Versuchen wurde erwiesen, daß die ausgeschwelte Zellwolle in außerordentlichem Maße zur Autoxydation neigt. Nach Abkühlung der Retorten bis auf etwa 50° entzündeten sich einzelne Partikel des Schwelrückstandes beim Herausnehmen augenblicklich. Dies wiederholte sich selbst nach weiterer Abkühlung der Retorten durch Bespülen mit Wasser. Hieraus geht hervor, daß selbst unter Einhaltung weitgehender Schutzmaßnahmen (Vakuumexsiccator und alkalische Pyrogallol-Lösung) die Zellwolle-Kohle in ihrer Aktivität durch begieriges Aufnehmen von Luftsauerstoff bislang unkontrolliert geschwächt wird.

Die Unterschiede in den Ergebnissen der Autoxydationsversuche dürften in erster Linie auf stattgehabte Voroxydationen der Schwelrückstände vor Beginn der Selbstentzündungsprüfungen zurückzuführen sein. Hierdurch bleiben aber die in den Versuchen II und III beobachteten Verpuffungserscheinungen ungeklärt, es sei denn, man wollte

annehmen, daß sich in diesen Fällen die Zellwollekohle einen besonderen Aktivitätsgrad durch mangelnde Voroxydation bewahrt hatte.

Diese Verhältnisse, die zur Klärung der Trocknerbrände und vor allem auch zur Deutung der jeweiligen schnellen Brandausbreitung von Bedeutung sein dürften, harren weiterer Aufhellung. Weiterhin wäre eingehend zu prüfen, in welchem Maße die in der Zellwolleasche¹, die in den Drahtnetzen vorhandenen oder von den Heizkörpern stammenden Metalle die Autoxydation der ausgeschwelten Zellwollefasern katalysieren. Besonders das auf den Drahtnetzen und auch auf den Heizkörpern vorhandene Eisenoxyd dürfte in einer Atmosphäre maximaler Feuchtigkeit (bei 110° mit Wasserdampf gesättigte Luft) von 100° aufwärts stark katalytische Eigenschaften entwickeln.

Im Hinblick auf diese Möglichkeit wäre zu erwähnen, daß verschiedene Heizkörper verrostet waren. Die übrigen in den Drahtnetzen nachgewiesenen Metalle Blei, Zink und Spuren Kupfer dürften im Vergleich zum Eisenoxyd als Katalysatoren kaum in Betracht zu ziehen sein. Der Dampf in den Heizkörpern steht unter einer Spannung von 2—2,8 at; dies entspräche einer Dampftemperatur von etwa 130 bis 140° unter der Voraussetzung, daß keine Überhitzung des Dampfes stattfindet. Die Temperaturmessungen an den Heizkörpern selbst erfolgten — wie schon erwähnt — nur provisorisch durch Auflegen von Quecksilberthermometern. Schon bei dieser unzureichenden Meßmethode wurden Temperaturen bis zu 121° gemessen, wobei betont werden muß, daß das Meßergebnis auch wesentlich davon abhängig war, ob die Ablesung bei offener oder geschlossener Tür der Heizanlage vorgenommen wurde. Das Quecksilberthermometer hatte im Vergleich zu seiner Gesamtoberfläche nur eine sehr geringe direkte Berührungsfläche mit dem Heizkörper, während der Hauptteil dem äußerst starken Luftstrom geringerer Temperatur ausgesetzt war, so daß die festgestellten Temperaturen von 105—120° in Wirklichkeit wesentlich höher liegen müssen. Wahrscheinlich beträgt die Dampftemperatur über 150°, da in Anbetracht der Länge der Dampfleitung zwecks Vermeidung von Wärmeverlusten sicher eine Überhitzung des Dampfes erforderlich ist.

Wenn sich an windgeschützteren Stellen der Heizkörper Wolle fest anlagert, so wird der Heizkörper an dieser Stelle nicht mehr durch den Luftstrom gekühlt; denn da die Wolle in meist noch feuchtem Zustande auf den Heizkörper zu liegen kommt, haftet sie besonders fest und verhindert an dieser Stelle die Abkühlung des Heizkörpers durch Strahlung und durch den Luftstrom. Es erfolgt eine beträchtliche Wärmestauung, die ohne weiteres so weit gehen kann, daß an der Berührungsfläche der Wolle mit dem Heizkörper Temperaturen über 150°

¹ Die Zellwolleasche enthielt folgende spektrographisch nachweisbaren Metalle, geordnet nach geschätzten Mengenverhältnissen: Ca, Ti, Mg, Al, Fe, Ba, Si.

erreicht werden können. Diese Temperaturen sind für die Wolle, noch dazu bei Einwirkungen von *langer* Dauer und dem katalytischen Einfluß von Eisenoxyd, höchst gefährlich.

Wie bereits beschrieben wurde, wies Zellwolle bei einer Temperatur von 150° schon merkliche, bei einer Temperatur von 200° nach vierstündiger Einwirkung bereits starke Veränderungen auf, die sich bei entsprechend längerer Versuchsdauer beliebig intensivieren ließen. Feuchte Zellwolle, wie sie in den Trocknern hauptsächlich vorhanden ist, veränderte sich jedoch wesentlich schneller. Die Zellwollereste, die an Stellen zwischen den Heizkörpern der Trockner entnommen wurden, entsprechen bezüglich ihrer Verschmelzungsstadien den bei den Laboratoriumsversuchen erreichten Ergebnissen. Andererseits ist durch diese Versuche erwiesen, daß zur Erreichung dieser Verschmelzungsstadien eine kurzfristige Temperatur von 190—200° bzw. eine langdauernde Einwirkung niedrigerer Temperaturgrade erforderlich ist, d. h. also, daß unter den obigen Bedingungen durch den unter 2—2,8 at Spannung stehenden Heißdampf die gefährliche Temperatur und somit die Verkohlungserscheinungen verursacht worden sein dürften.

Zur Vermeidung dieses Gefahrenmoments ist es unbedingt erforderlich, daß die Zellwolle von den Heizkörpern vollkommen ferngehalten wird. Eine ideale Lösung dieser Frage wäre die Beheizung der Trockner mit Warmluft, die von außen in den Trockner eingeblasen wird. Solange sich der Heizkörper in dem Trockner befindet, wird auch bei peinlichster Sorgfalt ein Haftenbleiben von Zellwolleflaum nicht zu vermeiden sein und immer wieder eine Gefahrenquelle bieten, solange es aus Gründen der Leistungsfähigkeit nicht möglich ist, die Temperatur des Heißdampfes entsprechend zu erniedrigen.

Es ist durchaus möglich, daß verkohlte Zellwolle in Berührung mit Luft unter besonders günstigen Bedingungen zur Entzündung kommt.

Da das Gleichmaß der Beheizung der Trockneratmosphäre in erster Linie von dem gleichmäßigen, kontinuierlichen Lauf sämtlicher Ventilatoren maßgeblich abhängig ist, könnten sich etwaige zufällige Störungen in der Belüftung nur im Sinne örtlicher Überheizungen durch geringere Wärmeableitung äußern. Hierdurch könnten sich die aufgezeigten Gefahrenquellen erhöhen. Solche Fälle könnten eintreten, wenn einzelne Ventilatoren bzw. Ventilationsmotoren zwecks Überholung auch nur kurzfristig abgeschaltet werden.

Ist aber erst einmal ein wenn auch noch so kleiner Selbstentzündungsherd vorhanden, so erfolgt die Brandausbreitung einmal durch die Exothermie des Vorganges und zum anderen durch den starken Luftstrom und den Faserstaubgehalt der Luft im Trockner begünstigt schlagartig über die ganze Anlage.

Das Vorhandensein verschwelter Zellwolle bedingt das Entweichen

von brennbaren Gasen, die die Geschwindigkeit der Brandausbreitung entsprechend ihrer Konzentration beeinflussen. Laufende Analysen der Trocknerluft, bei denen auch Spuren unter Umständen feuergefährlicher Gase erfaßt werden müßten, würden eine Bekämpfung der Brandgefahr wesentlich fördern.

Die feuchte Zellwolle (140—200% Feuchtigkeit), die in den Trockner eingefahren wird, weist noch nach längerem Stehen unter Luftabschluß einen schwachen mercaptanähnlichen Geruch auf, während Schwefelkohlenstoff als mechanische Verunreinigung des Trockengutes nicht vorliegt, also als Zündungsursache (Zündung etwa an den Heizaggregaten) ausschließt.

Experimentelle Hinweise auf die Entbindung selbstentzündlicher Substanzen aus der trocknenden Zellwolle wurden auf dem Wege der Wasserdampfdestillation in saurem und neutralem Milieu nicht erbracht.

Zusammenfassung.

Abgesehen von den wenigen Trocknerbränden, deren Ursachen aller Wahrscheinlichkeit nach exogener Natur waren, ist auf Grund der bisherigen Untersuchungsergebnisse anzunehmen, daß als Ursache der übrigen Schadensfälle Selbstentzündung des Trockengutes, in erster Linie des in der Luftführung mitgerissenen Fasermaterials, in Frage kommt.

Auf den Heizkörpern kontinuierlicher Hitzestrahlung ausgesetzt, wird die Faser zu einer nachweislich stark autoxydablen Kohle ausgeschwelt, die als solche und sicher in noch erheblicherem Maße unter dem katalytischen Einfluß von Eisenoxyd die Entstehung von Glimmbränden durch Selbstentzündung als Ursache der Schadensfälle auslöst.

Wenn auch die bislang durchgeführten Autoxydationsversuche noch keine einheitlichen Ergebnisse geliefert haben, so zeigen sie doch, daß die Zellwollekohle eine äußerst aktive Substanz darstellt, aus der sich besondere Brandgefahrenmomente für den technischen Betrieb ableiten lassen.

Jedenfalls ist die Autoxydationsneigung ausgeschwelter Zellwolle in den Rahmen möglicher Entstehungsursachen von Bränden in Zellwolletrocknern einzubeziehen und somit als endogene Zündungsursache zu berücksichtigen.

Hinweise darauf, daß das durch den Trockner laufende Fasergut als solches mit der Entstehung der Brände in Zusammenhang zu bringen ist, haben sich nicht ergeben.

Allenfalls könnte man noch an die Möglichkeit einer elektrostatischen Aufladung des Trocknungsgutes und einer Ausgleichszündung am Zellwolleaustrag des Trockners denken; denn, wie bekannt, hat man als Ursache von Bränden, die bei pneumatischer Förderung von Baumwolle wiederholt entstanden sind, Zündung durch elektrische Erregung vermutet.