

4 Der Verbrennungsvorgang

Bei der Verbrennung handelt es sich um eine chemische Reaktion, bei der sich der brennbare Stoff mit Sauerstoff zu den Verbrennungsprodukten verbindet. Wie jede chemische Reaktion ist auch die Verbrennung mit einem Energieumsatz verbunden.

4.1 Energieumsatz bei der Verbrennung

Bei jeder chemischen Reaktion ist der Energieinhalt der Endprodukte verschieden gegenüber dem Energieinhalt der Ausgangsstoffe. Bei der Reaktion wird entweder Energie frei, oder es wird Energie verbraucht.

Exotherme Reaktion

Wird bei einer Reaktion Energie **frei**, so spricht man von einer **exothermen** Reaktion. Der freiwerdende Energiebetrag erhält ein **negatives** Vorzeichen.

Endotherme Reaktion

Wird bei einer Reaktion Energie **verbraucht**, so spricht man von einer **endothermen** Reaktion. Der verbrauchte Energiebetrag erhält ein **positives** Vorzeichen.

Jeder Stoff bzw. jedes stoffliche System hat einen bestimmten Energieinhalt. Dieser Energieinhalt wird als **Innere Energie** bezeichnet. Im Verlaufe der Reaktion ändern sich die Inneren Energien der beteiligten Stoffe, wobei der Differenzbetrag der Inneren Energie der Ausgangsstoffe minus der Inneren Energien der Endprodukte den Energieumsatz der Reaktion ergibt (Bild 41 und Bild 42).

Läuft die Reaktion bei konstantem Druck ab, so bezeichnet man den Energieumsatz als **Reaktionsenthalpie** oder **Reaktionswärme** ΔH . Läuft die Reaktion bei konstantem Volumen ab, so bezeichnet man den Energieumsatz als **Reaktionsenergie** ΔE .

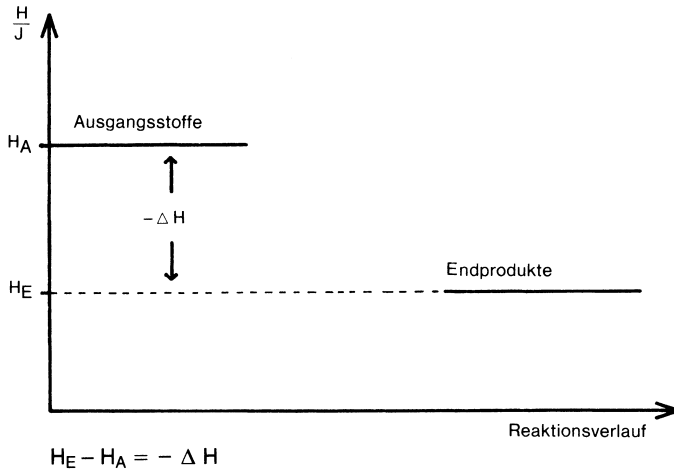


Bild 41: Energieumsatz einer exothermen Reaktion bei konstantem Druck

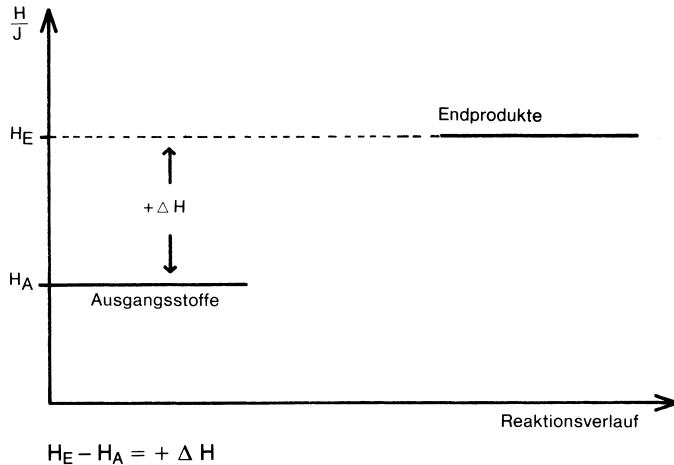


Bild 42: Energieumsatz einer endothermen Reaktion bei konstantem Druck

Lässt man dieselbe Reaktion zum einen bei konstantem Druck, zum anderen bei konstantem Volumen ablaufen und misst dabei den Energieumsatz, so wird man feststellen, dass der Energieumsatz bei konstantem Volumen (ΔE) im

Allgemeinen kleiner ist als der Energieumsatz bei konstantem Druck (ΔH). ΔE ist um den Energiebetrag kleiner, der aufgewandt werden muss, um das Volumen des Systems bei konstantem Druck zu vergrößern (Volumenarbeit).

Verbrennungsreaktionen sind immer exotherme Reaktionen, d. h. es wird Energie in Form von Wärme und Licht bei der Verbrennung frei. Normalerweise laufen Verbrennungsreaktionen bei annähernd konstantem Druck (Atmosphärendruck) ab. Will man den Energieumsatz bei Verbrennungsreaktionen berechnen, so kann dies sinnvollerweise nur über die Enthalpiebeiträge geschehen. Für Verbrennungsreaktionen sind solche Werte in entsprechenden Tabellen angegeben. Man unterscheidet in diesem Zusammenhang zwischen dem **Brennwert** H_o und dem **Heizwert** H_u (DIN 51 900).

Brennwert H_o

Als Brennwert H_o wird der Quotient aus der bei vollständiger Verbrennung eines festen oder flüssigen Brennstoffs freiwerdenden Wärmemenge und dem Gewicht des Brennstoffs bezeichnet, wenn

- a) die Temperatur des Brennstoffs vor dem Verbrennen und die seiner Verbrennungserzeugnisse $25\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt,
- b) das vor dem Verbrennen im Brennstoff vorhandene Wasser und das beim Verbrennen der wasserstoffhaltigen Verbindungen des Brennstoffs gebildete Wasser nach der Verbrennung im flüssigen Zustand vorliegen,
- c) die Verbrennungserzeugnisse von Kohlenstoff und Schwefel als Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid im gasförmigen Zustand vorliegen und
- d) eine Oxidation des Stickstoffs nicht stattgefunden hat.

Heizwert H_u

Als Heizwert H_u wird der Quotient aus der bei vollständiger Verbrennung eines festen oder flüssigen Brennstoffs freiwerdenden Wärmemenge und dem Gewicht des Brennstoffs bezeichnet, wenn

- a) die Temperatur des Brennstoffs vor dem Verbrennen und die seiner Verbrennungserzeugnisse $25\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt,
- b) das vor dem Verbrennen im Brennstoff vorhandene Wasser und das beim Verbrennen der wasserstoffhaltigen Verbindungen des Brennstoffs gebildete Wasser nach der Verbrennung in dampfförmigem Zustand bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ vorliegen,
- c) die Verbrennungserzeugnisse von Kohlenstoff und Schwefel als Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid in gasförmigem Zustand vorliegen und
- d) eine Oxidation des Stickstoffs nicht stattgefunden hat.

Der Brennwert H_o unterscheidet sich von dem Heizwert H_u durch den Energiebetrag, der durch die Verdampfung des im Brennstoff enthaltenen bzw. bei der Verbrennung wasserstoffhaltiger Brennstoffe gebildeten Wassers verbraucht wird.

$$\text{Brennwert } (H_o) = \text{Heizwert } (H_u) + \text{Verdampfungswärme des Wassers}$$

Damit ist der Heizwert der meisten Brennstoffe geringer als der Brennwert ($H_u < H_o$). Da sowohl bei Nutz- wie auch bei Schadenfeuern das Wasserdampf mit den Verbrennungsgasen abgeführt wird, stellt der Heizwert H_u die bei der Verbrennung maximal nutzbare Energie pro Masse Brennstoff dar. Der Brennwert H_o ist in diesem Zusammenhang nur von theoretischer Bedeutung. Heizwerte einiger wichtiger brennbaren Stoffe sind in Tabelle 16 angegeben.

4.2 Triebkraft der Verbrennung

Eine Verbrennung läuft nach Einleitung (Entzünden) so lange selbstständig ab, bis der brennbare Stoff oder der Sauerstoff verbraucht ist. Triebkraft einer solchen selbstständig ablaufenden Reaktion sind zwei grundlegende Naturgesetze:

1. Die Natur ist bestrebt, den energieärmsten Zustand einzunehmen.
2. Die Natur ist bestrebt, den Zustand größtmöglicher Unordnung anzunehmen.

Um die Triebkraft einer Reaktion genauer zu beschreiben, müssen beide Tatsachen miteinander verknüpft werden. Der Energiezustand eines Systems wird beschrieben durch seine Enthalpie (H), der Unordnungszustand durch die Entropie (S). Beide wirken gegeneinander, wie das am Beispiel der Verdampfung einer Flüssigkeit am Siedepunkt deutlich wird. Die Flüssigkeit verdampft, da die Entropie beim Übergang in den Gaszustand stark zunimmt. Gleichzeitig muss aber laufend Energie von außen zugeführt werden, was den Enthalpieinhalt des Systems erhöht. Vermindern wir den Enthalpieinhalt des Systems (Entzug von Energie), so kondensiert ein Teil des Dampfes, was gleichzeitig den Entropieinhalt verringert. Eine Zustandsgröße, die dieses Gegeneinanderwirken von Enthalpie und Entropie beschreibt, ist die **Freie Enthalpie** (G).

Bei einer chemischen Reaktion sind die Enthalpien und Entropien der Endprodukte verschieden von denen der Ausgangsstoffe. Ob eine Reaktion selbstständig abläuft, hängt davon ab, wie groß die Änderung, also die Differenz, dieser Werte ist. Für die Änderung der Freien Enthalpie gilt:

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$		
ΔG	Änderung der Freien Enthalpie $G_{\text{Reaktionsprodukte}} - G_{\text{Ausgangsstoffe}}$	$[\Delta G] = 1 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$
ΔH	Änderung der Enthalpie $H_{\text{Reaktionsprodukte}} - H_{\text{Ausgangsstoffe}}$	$[\Delta H] = 1 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$
ΔS	Änderung der Entropie $S_{\text{Reaktionsprodukte}} - S_{\text{Ausgangsstoffe}}$	$[\Delta S] = 1 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

Diese, nach ihren Entdeckern benannte **Gibbs-Helmholtzsche Gleichung** ist bezogen auf die Stoffmenge Mol und gilt in dieser einfachen Form nur für konstante Temperaturen, da Freie Enthalpien, Enthalpien und Entropien temperaturabhängig sind.

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). Ist die Differenz der Freien Enthalpien gleich Null, so ist kein Antrieb für die Reaktion mehr vorhanden, d. h. die Reaktion kommt zum Stillstand. Es herrscht Gleichgewicht. An der möglichen Änderung der Freien Enthalpie einer chemischen Reaktion lässt sich erkennen, ob die Reaktion selbstständig abläuft, ob sie sich im Gleichgewicht befindet, oder ob sie unmöglich ist:

- $\Delta G < 0$: selbstständig ablaufende Reaktion;
- $\Delta G = 0$: Reaktion im Gleichgewicht, keine Änderung des Systems;
- $\Delta G > 0$: unmögliche Reaktion bzw. Reaktion läuft in Gegenrichtung ab.

Der Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Freie Enthalpie und damit auf die Triebkraft einer Reaktion lässt sich gut an der Verbrennung von Wasserstoff ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) erläutern.

Für diese Reaktion ist ΔH stark negativ. Auch ΔS ist aufgrund der Abnahme des Unordnungszustandes negativ, jedoch ist ΔS vom Betrag kleiner als ΔH . Setzt man diese Werte in die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung ein, so erhält man ein negatives ΔG , vorausgesetzt die Temperatur ist nicht zu hoch.

$$\Delta G = (-\Delta H) - T(-\Delta S)$$

Wird die Temperatur gesteigert, so wird der Ausdruck $[-T(-\Delta S)]$ größer, denn er ist aufgrund der beiden negativen Vorzeichen positiv. Bei einer bestimmten Temperatur wird $\Delta G = 0$.

Bei einer weiteren Temperatursteigerung wird ΔG sogar positiv, da jetzt der Ausdruck $[-T(-\Delta S)]$ in der Gleichung überwiegt. Das hat praktisch folgende Auswirkung: Bei den normalen Verbrennungstemperaturen des Wasserstoffs in Luft ist ΔG negativ, d.h. die Verbrennung läuft selbstständig ab ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$).

Bei sehr hohen Temperaturen wird ΔG positiv, d.h. die Verbrennung kann nicht mehr vollständig ablaufen, im Gegenteil, sie läuft jetzt in Gegenrichtung ab. Das Wasser zersetzt sich wieder in Wasserstoff und Sauerstoff ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$).

Eine derartige Zersetzung des Wassers bei hohen Temperaturen begegnet jedem Feuerwehrangehörigen dann, wenn er versucht, brennendes Metall (Brandtemperaturen 2000 – 3000 °C) mit Wasser zu löschen.

4.3 Verbrennungsgeschwindigkeit

Als Reaktionsgeschwindigkeit v_{RG} bezeichnet man die Änderung der Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe in Abhängigkeit von der Zeit. Für die Verbrennungsgeschwindigkeit gilt: brennbarer Stoff + Sauerstoff → Verbrennungsprodukte.

$v_{\text{RG}} = \frac{-\Delta c_{\text{brennbarer Stoff}}}{\Delta t} = \frac{-\Delta c_{\text{Sauerstoff}}}{\Delta t} = \frac{\Delta c_{\text{Verbrennungsprodukte}}}{\Delta t}$		
c	Konzentration	Δt Zeitspanne
Δc Änderung der Konzentration		

Die Verbrennungsgeschwindigkeit ist um so größer, je schneller die Konzentrationen an brennbarem Stoff und Sauerstoff abnehmen, bzw. je schneller die Konzentrationen der Verbrennungsprodukte zunehmen.

Damit die an der Reaktion beteiligten Stoffe miteinander reagieren können, müssen ihre kleinsten Teilchen zusammenstoßen. Für Verbrennungsreaktionen heißt das, dass die Teilchen des brennbaren Stoffes mit denen des Sauerstoffs zusammenstoßen müssen, um zu reagieren. Je mehr Stöße pro Zeit stattfinden, desto größer wird die Verbrennungsgeschwindigkeit sein. Damit hängt die Verbrennungsgeschwindigkeit stark von der Konzentration des brennbaren Stoffes und des Sauerstoffs ab. Für die Konzentrationsabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit gilt:

$$V_{RG} \sim c^n$$

n = 1, 2, 3 je nach Reaktionstyp

Daraus lässt sich unschwer ableiten, dass die Verbrennungsgeschwindigkeit zunehmen muss, wenn die Sauerstoffkonzentration steigt. Diese Tatsache kann man beobachten, wenn eine Verbrennung zum einen in Luft (21 Vol.-% O₂), zum anderen bei erhöhtem O₂-Gehalt oder gar in reinem Sauerstoff (100 Vol.-% O₂) durchgeführt wird.

Andererseits nimmt die Verbrennungsgeschwindigkeit stark ab, wenn die Konzentration des brennbaren Stoffes oder des Sauerstoffs verringert wird. Auf diesem Zusammenhang beruhen die Löschverfahren durch Verdrängen des Sauerstoffs (z. B. mit CO₂) oder Trennen von Sauerstoff und brennbarem Stoff (z. B. durch Schaum).

Um die Geschwindigkeit von Verbrennungsreaktionen angeben zu können, bestimmt man die **Abbrandrate** (einige Abbrandraten brennbarer Stoffe sind in Tabelle 17 abgegeben).

Die Abbrandrate ist die in einer bestimmten Zeitspanne verbrennende Masse eines brennbaren Stoffes.

Die Regel ist für die Verbrennungsreaktion nur bedingt anwendbar, da sie lediglich unter folgenden Voraussetzungen gilt: Je feiner die Verteilung eines brennbaren Stoffes ist, desto größer ist die Verbrennungsgeschwindigkeit. Der Sauerstoffzutritt kann nahezu ungehindert erfolgen. Den **Verteilungsgrad** eines brennbaren Stoffes gibt man durch sein Verhältnis Oberfläche zur Masse an.

$$\text{Verteilungsgrad} = \frac{\text{Oberfläche des brennbaren Stoffes}}{\text{Masse des brennbaren Stoffes}}$$

Ist dieses Verhältnis sehr groß, z. B. bei Stäuben brennbarer fester Stoffe oder Dämpfen und Nebeln brennbarer Flüssigkeiten, und wird gleichzeitig für genügend großen Sauerstoffzutritt gesorgt, indem man diese Stoffe in Luft verteilt, so können sehr große Verbrennungsgeschwindigkeiten erreicht werden.

Bei brennbaren Gasen sind diese Bedingungen aufgrund des Aggregatzustandes erfüllt, sodass in brennbaren Atmosphären – richtiges Mengenverhältnis vorausgesetzt – mit hohen Verbrennungsgeschwindigkeiten zu rechnen ist.

Neben der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den beteiligten Stoffen hat auch die Temperatur einen großen Einfluss. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit Steigerung der Temperatur zu.

In der Chemie gibt es eine Beziehung, die den Zusammenhang zwischen Temperatursteigerung und Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beschreibt. Diese Beziehung wird als **RGT-Regel** oder **van't Hoffsche Regel** bezeichnet.

Durch eine Temperaturzunahme von 10 °C wird die Reaktionsgeschwindigkeit um das Doppelte bis Dreifache gesteigert.

Die Regel ist für die Verbrennungsreaktion nur bedingt anwendbar, da sie lediglich unter folgenden Voraussetzungen gilt:

- Die Reaktion muss eindeutig sein und in wenigen Teilschritten ablaufen.
- Alle Reaktionspartner müssen im gleichen Aggregatzustand vorliegen (homogene Reaktion).
- Die Reaktion muss in großer Verdünnung ablaufen.
- Die Reaktionstemperatur darf nicht zu groß sein (< 200 °C).

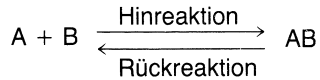
Da die meisten Verbrennungsreaktionen heterogene Reaktionen sind, bei denen viele Teilreaktionen nebeneinander ablaufen, die Reaktionspartner in hoher Konzentration vorliegen und hohe Temperaturen erreicht werden, sind mit der van't Hoffschen Regel keine exakten Berechnungen der Steigerung von Verbrennungsgeschwindigkeiten möglich.

Bestimmend für die Geschwindigkeit von Verbrennungsreaktionen sind hauptsächlich Probleme des Stofftransportes, d. h. Probleme der Heranführung von Sauerstoff und des Abtransportes der Verbrennungsprodukte. Dieser Stofftransport, auch **Diffusion** genannt, ist temperaturabhängig, sodass sich die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur bei den meisten Verbrennungsreaktionen durch die Temperaturabhängigkeit des Stofftransportes ergibt. Eine der van't Hoffschen Regel entsprechende einfache Beziehung ist hier nicht möglich. Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit wird in allen Fällen geringer sein, als aus der van't Hoffschen Regel abzuleiten ist.

4.4 Stoffumsatz bei der Verbrennung

Untersucht man die chemische Reaktion $A + B \rightarrow AB$, so verläuft sie um so schneller, je größer die Konzentrationen von A und B sind und je geringer die Konzentration von AB ist. Wie bereits gezeigt (Abschn. 4.2) ist auch die Umkehrung dieser Reaktion möglich: $AB \rightarrow A + B$.

Diese Rückreaktion verläuft um so schneller, je größer die Konzentration von AB ist und je geringer die Konzentrationen von A und B sind. Diese beiden Teilreaktionen lassen sich in einer Gleichung zusammenfassen:



Läuft eine Verbrennung in einem abgeschlossenen Raum ab, so werden mit der Zeit die Konzentrationen von brennbarem Stoff und Sauerstoff abnehmen und die Konzentrationen der Verbrennungsprodukte zunehmen. Damit nimmt die Geschwindigkeit der Hinreaktion (Verbrennung) ab und die Geschwindigkeit der Rückreaktion nimmt zu. Der Gesamtvorgang nähert sich einem Gleichgewichtszustand, bei dem die Geschwindigkeit der Hinreaktion gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion ist ($v_{RG_{\text{Hin}}} = v_{RG_{\text{Rück}}}$).

Damit kommt die Verbrennung nahezu zum Erliegen, obwohl noch brennbarer Stoff und auch Sauerstoff vorhanden sind (Übergang zum Schwelbrand). Werden in diesem Stadium Türen geöffnet oder Fenster zerstört, d. h. das abgeschlossene System in ein offenes System umgewandelt, so kann Sauerstoff hinzutreten, und die Verbrennungsprodukte können abgeführt werden. Damit nimmt die Geschwindigkeit der Hinreaktion stark zu (Konzentration des Sauerstoffs nimmt zu) und die Geschwindigkeit der Rückreaktion stark ab (Konzentrationen der Verbrennungsprodukte nehmen ab). Die Verbrennung setzt erneut ein.

Derartige Vorgänge lassen sich mithilfe des **Massenwirkungsgesetzes** chemischer Reaktionen beschreiben. Eine genaue Ableitung und Behandlung des Massenwirkungsgesetzes ist im Rahmen dieses Buches nicht möglich. Hier sei auf weiterführende Literatur (siehe Literaturverzeichnis) verwiesen.

Eine auch für Verbrennungsreaktionen sehr wichtige Schlussfolgerung aus dem Massenwirkungsgesetz muss jedoch in diesem Zusammenhang besprochen werden. Es handelt sich um das so genannte **Prinzip des kleinsten Zwanges**:

Wird auf ein System, das sich im Gleichgewicht befindet, durch Ändern der äußeren Bedingungen ein »Zwang« ausgeübt, so verschiebt sich das Gleichgewicht derart, dass es dem »Zwang« ausweicht bzw. ihn zu vermeiden sucht.

Findet eine Verbrennung in einem geschlossenen Raum statt, so erhöht sich durch die gasförmigen Verbrennungsprodukte der Druck in diesem Raum. Da die Verbrennungsprodukte nicht entweichen können, steigt deren Konzentration stark an.

Die Reaktion sucht nun diesem Zwang auszuweichen, indem die Produktion gasförmiger Verbrennungsprodukte eingeschränkt wird, d. h. die Verbrennungsgeschwindigkeit nimmt ab. Der Brand geht in einen Schwelbrand über. Wird jetzt der Raum geöffnet, so können die Verbrennungsgase entweichen; der Druck im Raum sinkt. Die Reaktion versucht diesem erneuten, allerdings entgegengerichteten Zwang (Verlust der Verbrennungsprodukte) auszuweichen, indem vermehrt Verbrennungsprodukte gebildet werden, d. h. die Verbrennungsgeschwindigkeit steigt stark an. Dieser Vorgang wird durch den Zustrom von Sauerstoff noch verstärkt. Auf dem gleichen Prinzip beruht auch die Tatsache, dass eine Acetylenzersetzung schneller zum Stillstand kommt, wenn das Ventil der Druckgasflasche geschlossen ist, da durch den Druckanstieg die Produktion gasförmiger Zersetzungsprodukte eingeschränkt wird.

4.5 Reaktionstypen der Verbrennung

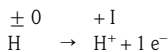
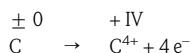
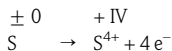
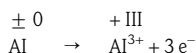
In der Chemie werden die Reaktionen in verschiedene Typen unterteilt. Alle Reaktionen, die einem Typ angehören, laufen nach dem gleichen Mechanismus ab. Von den bekannten Reaktionstypen sind zwei für die Verbrennung besonders wichtig: **Redox-Reaktionen** und **Radikalreaktionen**.

4.5.1 Redox-Reaktionen

Verbrennungsreaktionen, d. h. Reaktionen von brennbaren Stoffen mit Sauerstoff, gehören zum Typ der Redox-Reaktionen. Eine Redox-Reaktion ist die Verknüpfung zweier Teilreaktionen, einer **Oxidation** und einer **Reduktion**.

Eine Oxidation ist eine Reaktion unter **Abgabe** von Elektronen. Wird ein Stoff oxidiert, so **erhöht** sich seine Oxidationszahl.

Beispiel für Oxidationsreaktionen:



Eine Reduktion ist eine Reaktion unter **Aufnahme** von Elektronen. Wird ein Stoff reduziert, so **erniedrigt** sich seine Oxidationszahl.