

**Untersuchungen zum Abbrandverhalten von
Holz- und Spanplattenproben
mit einer TGA-FTIR-Kopplung**

Vom dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Yvonne Ritzka

geboren am 26.09.1968
in Tettnang

Hannover 1998

Referent: Prof. Dr. rer. nat. G. Rotzoll

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. D. Hesse

Tag der Promotion: 20.05.1998

Zhaunil zhah tuth abbil lueth ogglin

altes Drow-Sprichwort

Memorabilien

Die Vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom November 1994 bis April 1998 unter der Leitung von Prof. Dr. G. Rotzoll am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover.

Mein besonderer Dank für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit gilt meinem Doktorvater. Sein Interesse am Fortgang meiner Arbeit und sein fachlicher Rat waren stets eine gute Motivation. Für die Übernahme des Koreferates danke ich Herrn Prof. D. Hesse, der immer ein offenes Ohr für seine Studenten hat.

Ein Teil dieser Arbeit wurde im Auftrag des Instituts für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Die erarbeiteten Erkenntnisse wurden freundlicherweise für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Für diese interessante Zusammenarbeit gilt mein Dank Herrn Dr. Merz und Herrn Dr. Richers vom Forschungszentrum Karlsruhe.

Bei Herrn Dipl.-Chem. Andreas Berger und Frau Dipl.-Chem. Nicole Jänisch möchte ich mich für die *schlagkräftige/klerikale* bzw. magische Unterstützung bei der Klärung von Problemen aller Art (was sind das für Runen?) bedanken. Auch dem dritten im Bunde (Herrn Dipl.-Chem. Alexander Risser) sei Dank. In einem solchen Arbeitskreis forscht jeder gern.

Herrn Dipl.-Phys. Wolfgang Claas danke ich für Rat und Hilfe bei allerlei Computerproblemen und seine mittäglichen Aufheiterungen und Dr. Beate Brase für ihren kompetenten Rat.

Bei Herrn Dr. Peter Schwerthelm und seiner Frau Conny möchte ich mich für die Unterstützung in schwierigen Phasen und die guten Ratschläge herzlich bedanken. Sie haben mir stets geholfen und mich weitergebracht.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir durch ihre Unterstützung diese Arbeit erst ermöglicht haben.

Abstract

In this thesis the combustion properties of different samples of solid- and plywood are investigated with a TGA-FTIR-combination. First the influence of sample characteristics, like water content, density and anisotropy, on the evolution of the burn-out process is determined. Then the factors affecting the kinetics of the burning reaction, and, therefore, the burn-out speed, were investigated, especially the heating rate of the TG analysis, flow rate and oxygen content of the burning gases. Based on the experimental results a mathematical model is developed describing the kinetics of the thermal reaction of the sample with respect to the oxygen content in the burning gases and, therefore, the rate of combustion.

Keywords: Wood; Combustion; TGA-FTIR

In dieser Arbeit wird das Abbrandverhalten von verschiedenen Holz- und Spannplattenproben mit einer TGA-FTIR-Kopplung untersucht. Dabei wird zunächst der Zusammenhang zwischen Probeneigenschaften, wie Probenfeuchte, Dichte und Anisotropie der Proben und dem Ablauf der Verbrennung ermittelt und dann der Einfluß verschiedener prozeßbestimmender Parameter, wie Heizrate der Thermowaage, Anströmgeschwindigkeit und Sauerstoffkonzentration des Brenngases auf die Kinetik der Verbrennungsreaktion bestimmt. Mithilfe der experimentell ermittelten Daten wird ein kinetisches Modell für den Ablauf der Verbrennung entwickelt, mit dem der Einfluß des Sauerstoffehaltes auf die Verbrennungsreaktion und somit die Abbrandgeschwindigkeit der Probe beschrieben werden kann.

Keywords: Holz; Verbrennung; TGA-FTIR

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	1
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	6
2.1 Der Brennstoff Holz	6
2.1.1 Morphologie und physikalische Eigenschaften von Holz	6
2.1.2 Elementare Zusammensetzung von Holz	7
2.1.3 Chemischer Aufbau von Holz	10
2.1.3.1 Cellulose	11
2.1.3.2 Holzpolyosen	12
2.1.3.3 Lignin	14
2.2 Grundlagen der Holzverbrennung	15
2.2.1 Verbrennungsvorgänge	15
2.2.2 Bildung und Minimierung von Schadstoffen	19
2.2.3 Kinetische Betrachtung der Verbrennung	20
2.2.3.1 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	20
2.2.3.2 Anwendung der Arrhenius -Gleichung in der Heterogenkinetik	21
3 ANALYSETECHNIK	25
3.1 Grundlagen der thermischen Analyse	25
3.1.1 Die Thermogravimetrie (TG)	26
3.2 Grundlagen der Infrarot-Spektroskopie	27
3.2.1 Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	28
4 VERSUCHSAUFBAU	30
4.1 Gaszuleitung	31
4.2 Thermowaage	33
4.3 FTIR-Spektrometer	36

5 DURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG DER VERSUCHE	37
5.1 Brennmaterialien	37
5.2 Versuchsparameter	38
5.3 Berechnung und Darstellung der Ergebnisse	40
5.3.1 Berechnung und Darstellung der TG-Daten	40
5.3.2 Berechnung und Darstellung der FTIR-Daten	43
5.3.2.1 Beispielspektren wichtiger Verbrennungsprodukte	44
5.3.2.2 Quantitative Auswertung der FTIR-Daten	47
5.3.2.3 Graphische Darstellung der FTIR -Werte	48
5.3.3 Berechnung der Kohlenstoff-Bilanz	50
6 VERSUCHSERGEBNISSE	52
6.1 Einfluß der Probenfeuchte auf die Verbrennung	53
6.2 Einfluß der Holzdichte auf die Verbrennung	55
6.3 Einfluß der Probenorientierung auf die Verbrennung	58
6.4 Reproduzierbarkeit der Versuchswerte	61
6.4.1 Varianz der Spanplattenverbrennung	61
6.4.2 Varianz der Holzverbrennung	67
6.4.3 Vergleich der Verbrennung von Holz- und Spanplattenproben	71
6.5 Einfluß der Heizrate auf die Verbrennung	72
6.6 Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Verbrennung	81
6.6.1 Sauerstoffvariation bei einer Heizrate von 5 K/min	81
6.6.2 Sauerstoffvariation bei einer Heizrate von 10 K/min	86
6.6.3 Sauerstoffvariation bei einer Heizrate von 50 K/min	88
6.6.4 Sauerstoffvariation bei einer Heizrate von 100 K/min	95
6.7 Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Verbrennung	97
6.8 Temperaturverteilung im Probenwürfel	101
6.9 Versuche in einem Röhrenofen	105
6.10 Wanderungsgeschwindigkeit der Reaktionsfront	108
6.11 Kinetische Beschreibung der Versuchsergebnisse	116

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	125
8 SYMBOLVERZEICHNIS	132
9 LITERATURVERZEICHNIS	134
9.1 Literatur zur FTIR-Technik	138
9.2 Literatur zur Thermogravimetrie	138
10 ANHANG	139
10.1 Anhang 1: Spektrometereinstellungen	139
10.2 Anhang 2: Versuchsbedingungen und Bilanzen	140

1 EINLEITUNG

Der Wunsch nach Schonung von Ressourcen und Vermeidung von Umwelt schäden erfordert in verstärktem Ausmaß eine langfristige Energiepolitik. Spätestens durch die Energiekrisen der 70er Jahre ist die Endlichkeit der Vorräte an fossilen Energieträgern ins Bewußtsein gerufen worden. Zusätzlich ist es wissenschaftlich inzwischen unbestritten, daß der durch die Verbrennung fossiler Energieträger verursachte CO₂-Eintrag in die Erdatmosphäre einen Treibhauseffekt bewirkt, der irreversible Klimaveränderungen zur Folge hat. Eine neue, zukunfts orientierte Umweltpolitik muß zum einen versuchen, das reichlich vorhandene Potential von Energieeinsparmöglichkeiten auszuschöpfen, zum anderen als viel wichtigeren Aspekt auf die verstärkte Nutzung der erneuerbaren Energieträger hinwirken. Holz spielt bei der Nutzung erneuerbarer Energie eine wichtige Rolle.

Holz ist der Rohstoff, der die Entwicklung der Menschheit erst ermöglicht hat. Lange Zeit war Holz nicht nur das wichtigste Baumaterial, sondern auch der einzige Energieträger. Mit einsetzender Industrialisierung verdrängten die fossilen Energieträger das Holz in zunehmenden Maße, aber die FAO (Food and Agriculture Organization) schätzt, daß auch heute noch zwei Drittel der Menschheit auf Holz zur Deckung des häuslichen Energiebedarfs angewiesen ist. So werden weltweit 1,2 Mrd. m³ Holz als Brennholz gesammelt, hinzu kommen Industriebölzer und Althölzer, so daß schätzungsweise 2 Mrd. m³ Holz jährlich verbrannt werden [1].

Der Primärenergieverbrauch hat sich in Deutschland seit 1860 rasant entwickelt. Betrag der Verbrauch im Jahr 1860 nur 20 Millionen Tonnen Steinkohleeinheiten (SKE), so liegen wir heute bei 478 Millionen Tonnen SKE, also beim 20-fachen. Seit der Nachkriegszeit hat sich unser Verbrauch mehr als verdoppelt [2] . Zwei wesentliche Argumente stimmen bei der Frage der zukünftigen Versorgung der Menschheit mit ausreichend Energie, Wärme, Strom und Nahrung nachdenk-

lich: Zum einen sind die Ressourcen der fossilen Energieträger begrenzt. Die Prognosen liegen bei 40 Jahren für Erdöl, 60 Jahren für Erdgas und 200 Jahren für Kohle, bei heutigem Verbrauch als Grundlage. Inzwischen verbrennt die gesamte Menschheit pro Tag mehr fossile Energieträger als in 1000 Jahren entstanden sind. Die Konsequenz bei unveränderter Nutzung ist der Zusammenbruch der Industrie nach heutigem Vorbild in den nächsten 100 Jahren.

Das zweite, für die Menschheit wahrscheinlich entscheidendere Argument ist, daß mit der Nutzung dieser, über Jahrtausende entstandenen fossilen Energieträger, große Mengen an Kohlendioxid (CO_2) freigesetzt werden. Die 6 Mrd. Menschen der Erde verheizen heute rund 6 Mrd. Tonnen Kohlenstoff wobei etwa 22 Mrd. Tonnen CO_2 entstehen.

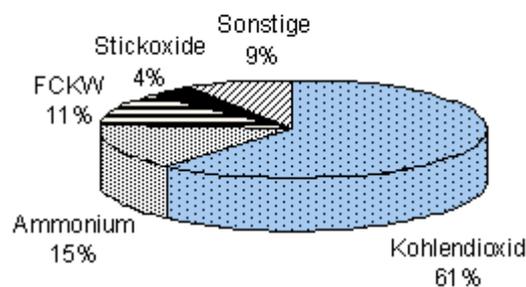


Abb. 1: Ursachen der anthropogenen Änderungen des Weltklimas (Schätzung des IPCC) [2]

Gerade diese CO_2 - Freisetzung führt unweigerlich zum zusätzlichen, anthropogenen Treibhauseffekt mit den bekannten Konsequenzen wie höhere Temperaturen, verändertes Klima, mehr Wüsten und schmelzende Polkappen mit der Folge von Überflutungen und Verlust an wichtigem Boden für die Ernährung der Menschheit. Der meistdiskutierte Lösungsansatz für die Verringerung der CO_2 -

Emissionen ist zum einen eine allgemeine Energieeinsparung und zum anderen die Nutzung aller Potentiale an regenerativen Energiequellen. Holz als guter Speicher von Sonnenenergie kann hierbei einen Anteil übernehmen.

Gesamtwirtschaftlich gesehen spielt Holz in Deutschland als Energieträger eine eher untergeordnete Rolle, aber in der Holzindustrie und als Hausbrand deckt es gerade in ländlichen Gebieten einen erheblichen Teil des sektoralen bzw. des lokalen Bedarfs ab. Das gesamte jährliche Aufkommen an Brennholz in Deutschland beträgt derzeit 13,5 Mio. m³ (7 Mio. m³ Industrieresthölzer, 4,5 Mio. m³ aus der Forstwirtschaft, 2 Mio. m³ Altpapier). Diese Menge entspricht einem Energieinhalt von 3,5 Mio. Tonnen Steinkohleeinheiten (SKE). Das jährlich nutzbare Energiepotential liegt zwischen 28 und 37 Mio. m³, wobei die Forstwirtschaft ein Nutzungspotential von 10-15 Mio. m³ aufweist. Diese Zahlen wurden durch die 1987 durchgeführte Bundeswaldinventur erhoben. Mit diesen Mengen könnten 2-3 % des Primärenergiebedarfs in Deutschland abgedeckt werden [2].

Werden die Bemühungen zur langfristigen Energieeinsparung, besonders für Verkehr und Raumheizung, berücksichtigt, können Holz und Holzprodukte einen Anteil von mehr als 5 % unseres Energiebedarfs decken. Das Gesetz der Nachhaltigkeit, nach dem die deutsche Forstwirtschaft seit über 200 Jahren arbeitet, wird hierbei nicht beeinträchtigt. Im Gegenteil, mit einer verstärkten Holznutzung, gerade in jüngeren und mittelalten Beständen, könnte ein Beitrag zur notwendigen Waldpflege geleistet werden und vorhandene Durchforstungsrückstände abgebaut werden.

Es wird deutlich, daß Holz in Zukunft eine wichtige Rolle bei der Energiegewinnung spielen wird. Auch andere Länder, wie z.B. Finnland, Schweden und Österreich investieren viel Geld und Zeit für die Entwicklung von Methoden zur umweltfreundlichen energetischen Nutzung von Holz und Holzprodukten, die die Verwendung von Holz als regenerativen Rohstoff in einem weit größeren Maße als bisher ermöglichen.

Wichtig bei der Entwicklung umweltfreundlicher Verfahren ist es, die bei der Verbrennung von Holz und Holzprodukten ablaufenden Vorgänge zu kennen. Um ein Material optimal verbrennen zu können, ist es wichtig, die Abhängigkeit der Verbrennung von Parametern wie z. B. der Temperatur und dem Sauerstoffangebot zu kennen. Außerdem ist es unerlässlich, die Veränderung, die das verbrennende Material während der Verbrennung erfährt, zu bestimmen. Die Kenntnis der Dauer von Trocknung, Pyrolyse und Verbrennung läßt Schlußfolgerungen auf eine optimale Verweilzeit des Brennstoffs in einem Reaktionsraum zu. Neben der Verbrennungsdauer ist es auch wichtig, die Menge und Zusammensetzung der durch die Trocknung und Pyrolyse freigesetzten Gase zu kennen, da diese einen Einfluß auf das Zündverhalten des Materials aufweisen. Der bei diesen Vorgängen auftretende Produktstrom aus dem Brennstoffinneren an die Oberfläche behindert das Vordringen des Sauerstoffs aus der Luft zum Material und führt zur Verzögerung der Zündung [3]. Dies hat Auswirkungen auf die Temperaturführung während des Verbrennungsvorgangs.

Es wird deutlich, daß die am Brennstoffteilchen ablaufenden Vorgänge den Ablauf der Verbrennung bestimmen. Es ist also wichtig, eine umfassende Aufzeichnung der Vorgänge an einem Brennstoffpartikel während der Aufheizung, der Pyrolyse und der Verbrennung durchzuführen. Mit einer Thermogravimetrie-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Kopplung (TGA-FTIR-Kopplung) ist das möglich. Die Thermogravimetrie bietet die Möglichkeit, den Massenverlust des Brennstoffpartikels während der Aufheizung zu erfassen. Mit dem nachgeschalteten FTIR-Spektrometer können die entstehenden Gase *online* analysiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluß von Probeneigenschaften wie Probenfeuchte, Probendichte und Anisotropie der Proben auf das Abbrandverhalten von Holz- und Spanplattenwürfeln untersucht. Weiterhin wird die Abhängigkeit der Zündtemperatur, des Ausbrandes und der Brenndauer von Prozessparametern wie Aufheizrate, Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft und Anströmgeschwindigkeit

bestimmt. Mithilfe von Versuchen mit Proben unterschiedlichen geometrischen Abmaes wird die Abbrandgeschwindigkeit der Proben ermittelt. Die experimentell erhaltenen Werte werden anschlieend anhand eines kinetischen Modells berpruft. Weiterhin wird aus dem Vergleich der Thermogravimetrie- und FTIR-Werte eine Kohlenstoffbilanz fur die einzelnen Versuchsbedingungen erstellt.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Der Brennstoff Holz

2.1.1 Morphologie und physikalische Eigenschaften von Holz

Die Eigenschaften des Brennstoffes Holz werden im wesentlichen von seinem besonderen Aufbau und seiner chemischen Zusammensetzung bestimmt. Holz ist keine homogene Substanz, sondern besteht aus einer Vielzahl einzelner Zellen, welche von einer festen Zellwand umgeben sind. Diese besteht aus Cellulose, oft auch aus Polyosen (Hemicellulosen) und kann durch Einlagerung von Lignin verholzen. Das Holzgewebe besteht aus Leit-, Stütz- und Speicherzellen, die in der lebenden Pflanze für Wasserleitung, Festigung, Stoffwechsel und Speicherung von Nährstoffen sorgen. Art, Form, Größe, Zahl und Verteilung dieser Zellen ist bei den verschiedenen Holzarten so unterschiedlich, daß anhand der mikroskopischen Betrachtung dieser Zellen eine Holzartenbestimmung möglich ist [4].

Die Holzstruktur von Laub- und Nadelhölzern unterscheidet sich grundlegend dadurch, daß Laubhölzer ein speziell ausgebildetes Wasserleitsystem über Gefäßzellen (Tracheen) aufweisen, während bei den Nadelhölzern die Wasserleitung durch das Festigungsgewebe (Tracheiden) übernommen wird [5,6]. Dieser Unterschied wird bei der Verbrennung der einzelnen Holzarten deutlich. Nadelhölzer knistern im Feuer, weil durch das Verdampfen der Zellflüssigkeit die Zellstruktur aufgebrochen wird. Da das Aufbrechen der Zellstruktur zu einer Vergrößerung der Oberfläche führt, kann die Entgasung, vor allem bei sehr trockenem Nadelholz, sehr intensiv verlaufen. Bei den Laubhölzern können die flüchtigen Bestandteile

durch die offenen Kanäle und Poren des Wasserleitsystems entweichen, was zu einer gleichmäßigeren Entgasung führt.

Neben dem unterschiedlichen zellulären Aufbau von Laub- und Nadelhölzern hat auch die Dichte der einzelnen Holzsorten einen Einfluß auf die Verbrennung. Die Rohdichte von Holz liegt zwischen $0,1 \text{ g/cm}^3$ bei Balsaholz und $1,4 \text{ g/cm}^3$ bei Gajakholz [1]. Mit zunehmender Dichte steigen Elastizitätsmodul, Festigkeit und Härte an, während das Wärmedämmvermögen leicht abnimmt. Außerdem ändert sich mit der Dichte das Verhältnis von leichtflüchtigen zu schwerflüchtigen Verbindungen und auch die Brenndauer. So brennt z. B. das leichtere Nadelholz rasch ab, während das schwerere Laubholz die Glut länger hält.

Der Einfluß der Holzart auf den Ablauf der Verbrennung wurde mehrfach untersucht. Es konnten Unterschiede in der Abbrandgeschwindigkeit der einzelnen Holzsorten festgestellt werden [7]. Diese Unterschiede sind in der Brandtechnik signifikant aber bei der technischen Nutzung der Holzverbrennung wirken sie sich nicht stark aus [7,8]. Der Einfluß von Holzfeuchte und Stückigkeit auf die Verbrennung ist im allgemeinen von größerer Bedeutung als der Einfluß der Holzart.

2.1.2 Elementare Zusammensetzung von Holz

Die Hauptbestandteile des Holzes sind Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Seine Zusammensetzung kann vereinfacht in der Summenformel $\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,7}$ dargestellt werden. Weiterhin enthält Holz sogenannte Mineral- oder Spurenelemente in einem Anteil von etwa 10 g je kg. Die wichtigsten Mineralbestandteile sind

Calcium, Silizium und Kalium. Sie bilden die Grundlage der nach der Verbrennung zurückbleibenden Asche, die zum größten Teil aus den Oxiden, Sulfaten und Phosphaten des Calcium und des Kalium und aus Silicaten besteht [10,11]. Umweltrelevante Spurenelemente sind z. B. Cadmium und Blei, da sie bei der Nutzung von Holz vermehrt in die Umwelt eingetragen werden und diese schädigen können.

In der folgenden Tabelle ist eine für Holzsorten unserer Breiten typische Holzzusammensetzung dargestellt. Aufgeführt sind die Hauptbestandteile von Holz und einige umweltrelevante Spurenelemente:

Holzbestandteil	relative Masse in [g/kg]	Holzbestandteil	relative Masse in [mg/kg]
Kohlenstoff (C)	490	Cadmium (Cd)	0,11
Wasserstoff (H)	60	Zink (Zn)	14,6
Sauerstoff (O)	440	Kupfer (Cu)	1,3
Stickstoff (N)	0,9	Mangan (Mn)	49,2
Schwefel (S)	0,12	Blei (Pb)	0,98
Chlorid (Cl)	<0,00001	Chrom (Cr)	0,94

Tab. 1 Brennstoffzusammensetzung von Holz nach Nussbaumer [2]

Die prozentualen Anteile dieser Stoffe weisen bei den verschiedenen Holzsorten erhebliche Differenzen zu den Durchschnittswerten auf, was in manchen Fällen eine biogeochemische Prospektion ermöglicht. So können z. B. bestimmte Stoffe

bevorzugt gebildet oder gespeichert werden. Auf geeigneten Böden kann z. B. die Kiefer Spurenelemente wie Nickel und Cobalt bis zum 700fachen des durchschnittlichen Gehalts anreichern; Selbst eine Uran-Anreicherung wurde in einigen Hölzern gefunden. Das reichste Germanium-Vorkommen der USA beruht auf einer Germanium-Anreicherung in fossilen Nadelhölzern der Kreidezeit [1].

Tabelle 1 zeigt, daß neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Schwefel und Stickstoff in bedeutenden Mengen im Holz enthalten sind. Der Schwefel wird bei der Verbrennung von Holz zum großen Teil als Sulfat in die Asche eingebunden. Schwefeldioxid wird deshalb nur in geringen Mengen emittiert. Der Stickstoffanteil im Holz führt hingegen zur Bildung von Stickoxiden, die als Schadstoffe an die Umwelt abgegeben werden.

Bei den vorliegenden Versuchen wurde Holz verwendet, das nur einen geringen Anteil Schwefel und Stickstoff enthielt, so daß kein SO_2 , kein NO und kein NO_2 gemessen werden konnte. Bei der eingesetzten Spanplatte waren die Stickstoffgehalte, bedingt durch den Leim, höher und es konnten Stickoxide detektiert werden. Wegen der geringen Konzentrationen (unter 10 ppm) wurden sie bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Der Einfluß der Spurenelemente auf die Verbrennung von Holz ist noch nicht näher untersucht worden. Eine katalytische Wirkung kann nicht ausgeschlossen werden.

Für die Verbrennung von großer Bedeutung ist das Verhältnis an flüchtigen

Bestandteilen zu festem Kohlenstoff im Holz. In der folgenden Tabelle sind diese Werte exemplarisch für Buchenholz dargestellt:

Bestandteil	relative Masse in [Gew.-%]
Flüchtiger Anteil	81,3
Fester Kohlenstoff	18,1
Aschegehalt	0,6

Tab. 2 Flüchtigengehalt, Gehalt an festem Kohlenstoff und Aschegehalt von Buchenholz [12].

Aus der Tabelle wird deutlich, daß der Hauptteil der Holzsubstanz bei der Verbrennung in Form von flüchtigen Bestandteilen abgegeben wird. Rund 82 % der Holzmasse werden vor der Oxidation als Gase freigesetzt, nur 18 % verbrennen nach der Pyrolyse als Holzkohle und knapp 1 % bleibt als Asche zurück. Es verbrennt also in erster Linie nicht das Holz selbst, sondern die bei der Pyrolyse freigesetzten Gase.

2.1.3 Chemischer Aufbau von Holz

Aus dem vorherigen Kapitel wird deutlich, daß Holz zum größten Teil aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht. Aus diesen Elementen sind beim Holz die Makromoleküle aufgebaut, die die chemischen Grundbausteine der Holzsubstanz bilden: Cellulose, Lignin und Holzpolyosen (früher auch Hemicellulose genannt). Cellulose und Holzpolyosen werden zusammen auch als Holocellulose bezeichnet. Holz unserer Breiten besteht zu 30-50 % aus Cellulose,

zu 20-35 % aus Lignin und zu 15 -35 % aus Holzpolyosen. Es finden sich zusätzlich einige Prozent an Holzinhaltsstoffen, sogenannten Extraktstoffen wie z.B. Harzen, Wachsen, Terpenen u. Terpenoiden (Kautschuken), Phenolen, Gerbstoffen, Chinonen, Farbstoffen, Fetten, Zuckern, Eiweißen, usw., sowie Mineralstoffen. Die prozentualen Anteile dieser Stoffe weisen bei den verschiedenen Holzsorten erhebliche Differenzen auf.

2.1.3.1 Cellulose

Mit einem Anteil von bis zu 50% bildet die Cellulose (Zellulose) den Hauptbestandteil der Gerüstsubstanz pflanzlicher Zellwände und ist das dominierende Polymer des Holzes. Cellulose ist ein wasserunlösliches Polysaccharid der formalen Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$, genauer ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose (4-O- β -D-Glucopyranosyl-D-glucose). Cellobiose wiederum besteht aus 2 Molekülen Glucose und kann durch enzymatischen Abbau von Cellulose mit Cellulasen oder durch milde Hydrolyse erhalten werden. Mit ihrer β -Konfiguration unterscheidet sich Cellulose von Stärke und Glykogen, die α -glycosidische Polysaccharide sind.

Bei der Cellulose sind ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten kettenförmig unverzweigt miteinander verknüpft, was durchschnittliche Molmassen von 50000 bis 500000 [g/mol] bedingt. Intramolekulare Wasserstoff-Brücken zwischen den 3-Hydroxy-Gruppen und den Ringsauerstoff-Atomen benachbarter Glucose-Reste verhindern die freie Drehbarkeit der glycosidischen Bindung. Dies führt zu einer linearen Versteifung des Makromoleküls, das durch die annähernd gleiche Ausrichtung aller Glucose-Ringe in einer Fläche charakterisiert ist (die maximale Festigkeit wird ab ca. 700 $C_6H_{10}O_5$ -Resten im Molekül erreicht). Die durch intermolekulare Wasserstoff-Brücken zwischen den 6-Hydroxy-Gruppen und den Sauerstoff-Brücken der glycosidischen Bindungen paralleler Ketten bedingte

Anlagerung von 60–70 Cellulose-Ketten führt zu den für pflanzlichen Organismen charakteristischen Mikrofibrillen [1].

In der folgenden Abbildung ist die Struktur eines Cellulosemoleküles dargestellt. Die Cellobiose-Einheit ist gekennzeichnet.

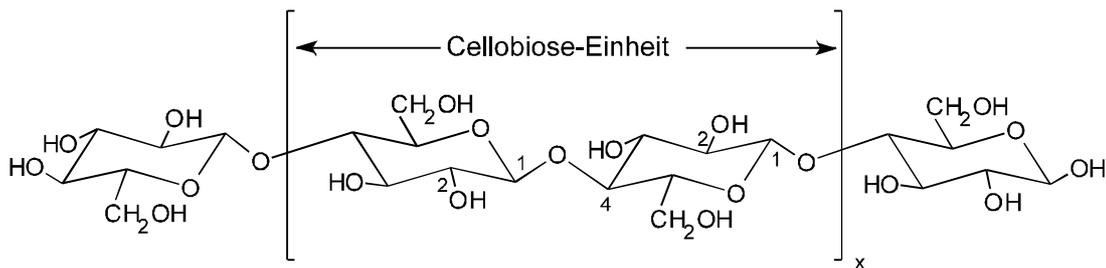


Abb. 2 Strukturformel von Cellulose [1]

Ein mittelgroßer Baum bildet im Durchschnitt ca. 14 g Cellulose täglich. Die täglich gebildeten Cellulose-Moleküle würden aneinandergereiht 175 mal die Entfernung der Erde zur Sonne ergeben.

2.1.3.2 Holzpolyosen

Unter Holzpolyosen wird eine früher als Hemicellulosen bezeichnete Gruppe von Polysacchariden unterschiedlicher Zusammensetzung verstanden, die mit Cellulose und Lignin vergesellschaftet, in der Holzzellwand vorkommt. Die Holzpolyosen sind wie die Cellulose aus glycosidisch verknüpften Zuckereinheiten aufgebaut, doch sind hier die Kettenmoleküle teilweise verzweigt und nicht, wie bei der Cellulose, linear verknüpft. Außerdem ist der Polymerisationsgrad bei den Holzpolyosen niedriger als bei der Cellulose. Er liegt zwischen 50 und 250 Mono-

mereinheiten. Als Monomere finden sich Hexosen (z. B. Galactose, Glucose, Mannose) und Pentosen (z. B. Arabinose, Xylose).

In der folgenden Abbildung ist ein Ausschnitt aus der Struktur von Arabino-4-*O*-methylglucurono-xylan dargestellt.

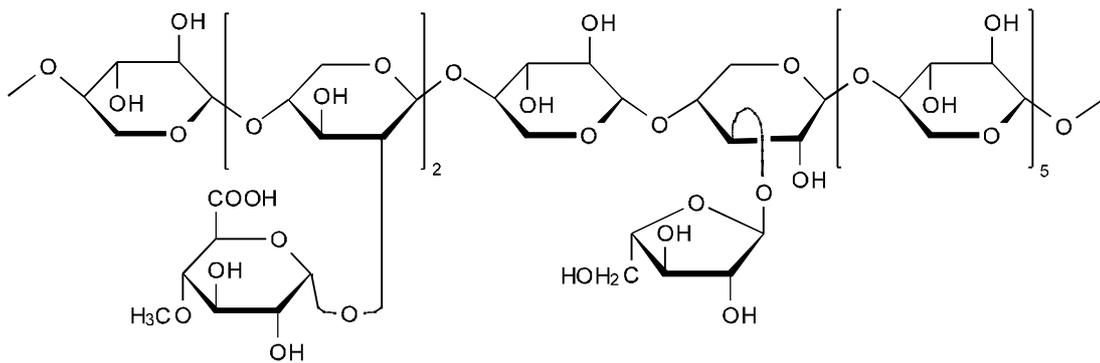


Abb. 3 Ausschnitt aus Arabino-4-*O*-methylglucurono-xylan [1].

Die Holzpolyosen dementsprechend in Hexosane und Pentosane eingeteilt. Die Holzpolyosen der Laubbäume bestehen etwa zu 75 % aus Pentosen und zu 25 % aus Hexosen, während bei den Nadelbäumen das Verhältnis in etwa umgekehrt ist. Außer Zuckern können als Zuckerabkömmlinge auch Uronsäuren (Galacturonsäure, Glucuronsäure) am Aufbau von Holzpolyosen beteiligt sein. Von ihrer Zusammensetzung her sind die Holzpolyosen typische Vertreter der Heteroglykane. Laubholz enthält 10–35 % *O*-Acetyl-4-*O*-methylglucuronoxylan und 3–5 % Glucomannan, Nadelholz dagegen 10–15 % Arabino-4-*O*-methylglucuronoxylan und 5–10% wasserlösliches, sowie 10–15 % alkalilösliches Galactoglucomannan.

Aufgrund ihrer verzweigten Struktur sind die Polyosen amorph und können auch durch Enzyme wie die sogenannte Hemicellulasen (Polyasen) von Pilzen z. B. beim Verrotten von Holz zu einfacheren Zuckern abgebaut werden [1].

2.1.3.3 Lignin

Das Lignin ist ein hochmolekularer, aromatischer Stoff, der in verholzenden Pflanzen die Räume zwischen den Zellmembranen ausfüllt und damit maßgeblich zur Holzbildung beiträgt (Lignifizierung bzw. Verholzung). Es bildet bei Nadelhölzern ca. 30 %, bei Laubhölzern ca. 25 % der Holzmasse. Lignin ist als dreidimensional vernetzter Abkömmling des Phenylpropanes aufzufassen. In der folgenden Abbildung ist ein Ausschnitt aus einem Lignin-Molekül dargestellt:

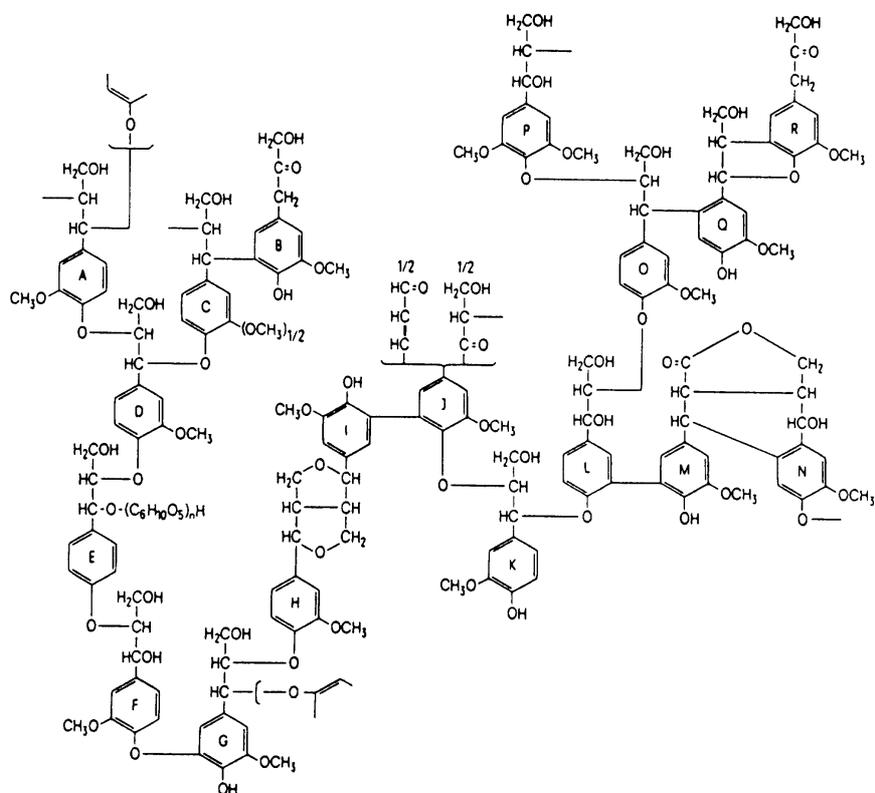


Abb. 4 Ausschnitt aus einem Lignin-Molekül [6]

Je nach Holzart ist der Phenyl-Ring mit ein bis zwei Methoxy-Gruppen und die Propan-Einheit mit Hydroxy-Gruppen substituiert. Die Grundbausteine des Lignins sind Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol. Aus diesen Alkoholen entsteht durch enzymatische Dehydrierung das hochmolekulare Lignin [13]. Die zahlreichen räumlichen Vernetzungen führen zu einer vollständig amorphen Struktur. Das über C-C-Bindungen verknüpfte Ligningerüst ist biochemisch nur sehr schwer abbaubar. Weitere Unterschiede zwischen den Ligninen von Laub- und Nadelhölzern sind bei Nimz und bei Fross näher beschrieben [14,15].

2.2 Grundlagen der Holzverbrennung

2.2.1 Verbrennungsvorgänge

Die elementare Zusammensetzung und der chemische Aufbau von Holz zeigen, daß Holz ein sehr inhomogenes Brennmaterial darstellt. Die Verbrennung von Holz erfolgt somit nicht in einem Schritt, sondern über mehrere Zwischenstufen, in denen sich die einzelnen Holzbestandteile in Abhängigkeit von ihrer thermischen Stabilität zersetzen. Die genauen chemischen Vorgänge, die während der verschiedenen Verbrennungsstufen ablaufen, sind kompliziert und noch nicht ganz genau erforscht. Die Verbrennung von Holz verläuft aber allgemein, wie in der

folgenden Abbildung dargestellt, in drei Phasen. Mit zunehmender Temperatur laufen folgende Prozesse ab:

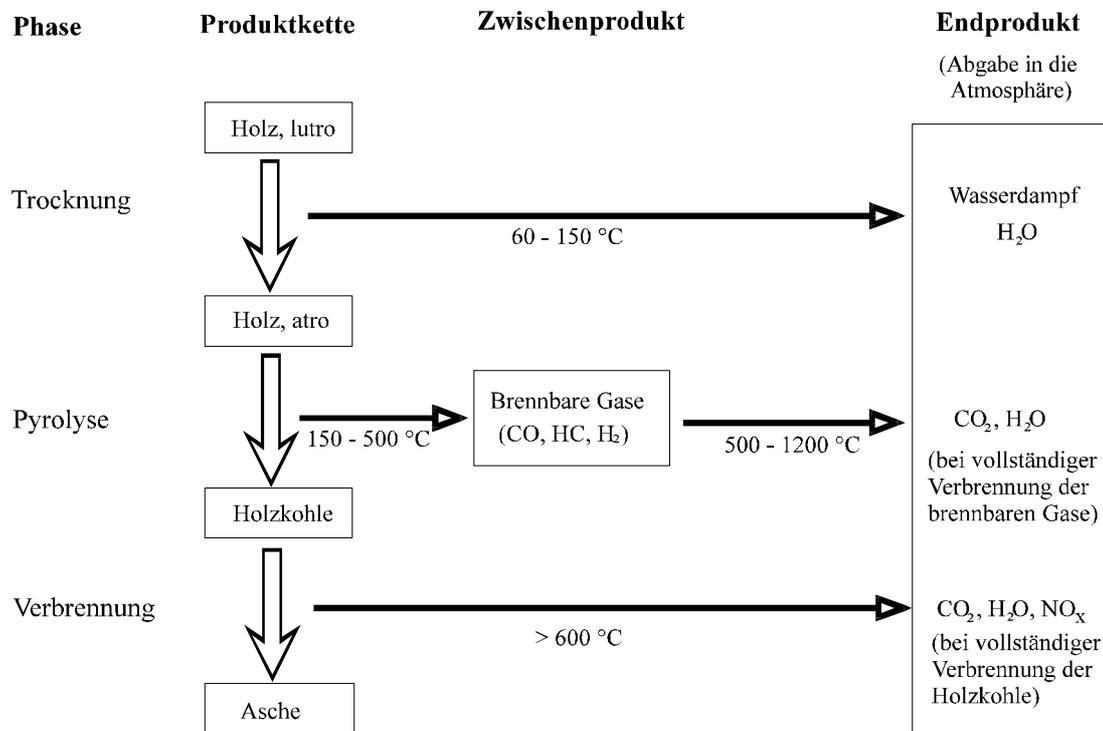


Abb. 5 Schematischer Verlauf der Holzverbrennung [16]

Bei ca. 60 °C beginnt die Trocknungsphase, die bei ca. 150 °C abgeschlossen ist. Während dieser Phase verdampft das im Holz gespeicherte freie oder gebundene Wasser und es finden morphologische sowie makromolekulare Veränderungen der Holzstruktur statt [16].

In der Pyrolysephase zwischen 150 und 500 °C ist die Ausgasung leichtflüchtiger Verbindungen und die thermische Zersetzung makromolekularer Holzbestandteile das wesentlichste Merkmal. Ab 150 °C findet eine Veränderung der Holzpolyosen und des Lignins statt [7] und ab 260 °C setzt die Zersetzung der Cellulose ein. Dabei entstehen neben Wasser auch Methanol, Methan, niederkettige Carbon

säuren, Ketone und Aldehyde sowie Kohlendioxid und Kohlenmonoxid [17]. In Gegenwart einer Pilotflamme kann das Gasgemisch gezündet werden. In einem Temperaturbereich von 450-500 °C setzt die verstärkte Zersetzung des Lignins ein, welche zu einer großen Anzahl verschiedener Zersetzungsprodukte führt [18]. Der Massenverlust in der Ausgasungsphase kann bis zu 82 % betragen. Nach Ende der Entgasung verbleibt hochreaktive Holzkohle.

Das bei der Pyrolyse freigesetzte Gasgemisch wird in der nachfolgenden Verbrennungsphase unter Sauerstoffverbrauch zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Die Verbrennung ist in dieser Phase autokatalysiert und exotherm. Es findet eine homogene Gasreaktion zwischen den Ausgasungsprodukten und dem Luftsauerstoff statt. Diese Oxidationsreaktion äußert sich normaler Weise in einer Flammenbildung, wenn die Entgasungsprodukte lange genug in der heißen Brennzona verweilen. Die bei der Verbrennung der Entgasungsprodukte freigesetzte Wärme führt zu einer starken Temperaturerhöhung auf der Oberfläche der gebildeten Holzkohle. Diese Erhöhung führt zu weiterer thermischer Zersetzung des Festbrennstoffs und bildet mit den, aus dem Holz verdampfenden organischen Stoffen eine Quelle für die weitere Verbrennung. Es bildet sich ein Fließgleichgewicht aus, dessen zeitlicher Verlauf durch die Brennstoffmasse bestimmt ist.

Wichtig für das Fortbestehen der Verbrennung ist, daß die in der Phase gebildete Wärme die Oberfläche des Brennstoff erreicht. Dies kann durch Wärmeleitung, Wärmestrahlung, Konvektion oder durch eine exotherme Oberflächenreaktion erfolgen [16]. Gelingt es nicht, genügend Energie auf die Oberfläche zu bringen, wie z. B. bei feuchtem Holz durch die Kühlung des Holzes bei der Verdampfung des Wassers oder bei Sauerstoffmangel, kann ein Schwelbrand auftreten, oder die Verbrennung erlischt ganz.

Die beschriebenen drei Teilschritte laufen während der Verbrennung zeitlich gestaffelt ab. Bei genügend schneller Aufheizung können sich die Prozesse gegenseitig überlagern, was die Verbrennungskinetik nicht beeinflusst. Nach den ersten

zwei Phasen bleibt reaktive Holzkohle zurück, die eine andere Zusammensetzung und ein anderes Verbrennungsverhalten als das ursprüngliche Holz aufweist.

Die Zusammensetzung von Tulpenbaumholz bei unterschiedlichen Temperaturen ist in der folgenden Tabelle dargestellt:

Komponente	100 °C	200 °C	400 °C	600 °C
Cellulose	40 %	40 %	4 %	2 %
Holzpolyosen	40 %	36 %	12 %	8 %
Lignin	20 %	18 %	11 %	8 %
Holz	100 %	94 %	27 %	18 %

Tab. 3 Restgewicht von Tulpenbaumholz und seiner Komponenten bezogen auf die Verkohlungstemperatur [19]

Nach Tabelle 3 besteht die bei 600 °C gebildete Holzkohle hauptsächlich aus Holzpolyosen- und Ligninresten.

Während Holz aus CHO-Verbindungen aufgebaut ist, besteht Holzkohle überwiegend aus C-Verbindungen. Die Abgase im Ausbrand enthalten deshalb in der Regel weniger organische Verbindungen [20]. Die Verbrennung verläuft in dieser Phase als heterogene Gas-Feststoffreaktion.

2.2.2 Bildung und Minimierung von Schadstoffen

Die bei der Holzverbrennung entstehenden Emissionen können, je nach Bildungsprozeß, in drei Schadstoffgruppen eingeteilt werden [21]:

1. Schadstoffe aus unvollständiger Verbrennung

Kohlenwasserstoffe HC

Kohlenmonoxid CO

unverbrannte Partikel (organischer Staubanteil)

Ruß

2. Schadstoffe aus vollständiger Verbrennung

Kohlendioxid CO₂

Stickoxide NO_x (aus Brennstoff-Stickstoff)

Aschepartikel (anorganischer Staubanteil)

3. Schadstoffe aus thermischen Nebenreaktionen

Stickoxide NO_x (thermisches oder promptes NO_x)

Diese Unterscheidung ist wichtig für die Beurteilung von Emissionsquellen, da die Schadstoffbildung bei unvollständiger Verbrennung vermeidbar ist, die bei vollständiger Verbrennung dagegen nur gering beeinflußt werden kann.

Für eine emissionsarme Energienutzung von naturbelassenem Holz gilt es, eine vollständige Verbrennung der Gase zu erzielen, um die Emissionen an Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Ruß zu minimieren. Dieses Ziel wird primär durch gute Vermischung der Verbrennungsluft mit den heißen Brenngasen erreicht.

Als weitere Voraussetzung für eine gute Verbrennung ist es notwendig, daß die brennbaren Gase genügend Zeit haben, um bei der Brenntemperatur voll ständig zu verbrennen. Die Zeit, die die Gase für die vollständige Verbrennung benötigen, kann aus der Kinetik der Verbrennungsreaktion bestimmt werden. Entsprechend der Reaktionskinetik nimmt die notwendige Verweilzeit in der Reaktionszone mit zunehmender Temperatur ab.

2.2.3 Kinetische Betrachtung der Verbrennung

2.2.3.1 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit kann in vielen Fällen mit dem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden [22-25]. Die 1889 von Arrhenius aufgestellte Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (v in $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$) von einem Präexponentialfaktor (A in $[(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}]$), der Aktivierungsenergie der Reaktion (E_a in $[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$), der Temperatur (T in $[\text{K}]$), der allgemeinen Gaskonstanten (R in $[\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}]$), der Konzentration eines Stoffes ($[c]$ in $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$) und der Ordnung der Reaktion (n_R):

$$v = \frac{d[c]}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot [c]^{n_R} \quad \text{Gl. 1}$$

Die Arrhenius-Gleichung gilt in dieser Form nur, wenn die Bedingung $E_a \gg RT$ erfüllt ist.

Wird die Arrhenius -Gleichung mit dem folgenden Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit verglichen,

$$v = \frac{d[c]}{dt} = -k \cdot [c]^{n_R} \quad \text{Gl. 2}$$

ergibt sich folgende Darstellung für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (k in $[(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-n_R} \cdot \text{s}^{-1}]$) [26]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 3}$$

Aus dieser Gleichung wird deutlich, daß die Geschwindigkeitskonstanten (k) und somit die Geschwindigkeit der Reaktion mit steigender Temperatur zunimmt.

2.2.3.2 Anwendung der Arrhenius-Gleichung in der Heterogenkinetik

In der Homogenkinetik sind Begriffe wie Aktivierungsenergie, Konzentration, Reaktionsordnung u. a. klar definiert. Bei der Übertragung der Arrhenius -Gleichung auf heterogenkinetische Prozesse müssen diese Begriffe neu definiert werden. Der in der Homogenkinetik gebräuchliche Ausdruck „Konzentration“ kann nicht in die Heterogenkinetik übernommen werden, da er bei einem reinen, festen Stoff seinen Sinn verliert. Er kann aber einfach durch „Menge“ ersetzt werden [25]. Weiterhin werden Feststoffreaktionen heutzutage fast ausschließlich bei linear ansteigender Temperatur und nicht mehr isotherm untersucht da so detailliertere Informationen über das Temperaturverhalten eines Stoffes erhalten werden können. Hierbei werden Analysemethoden verwendet, die es

erlauben, die momentane Reaktionsrate direkt und kontinuierlich zu messen, wie z.B. thermogravimetrische oder gasanalytische Verfahren.

Wird in die Arrhenius -Gleichung (Gl.1) die Aufheizrate:

$$HR = \frac{dT}{dt} \quad \text{Gl. 4}$$

eingesetzt, so wird folgender Ausdruck erhalten:

$$v = \frac{d[c]}{dT} = \frac{A}{HR} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T^*}} \cdot [c]^{n_R} \quad \text{Gl. 5}$$

wobei T^* die linear ansteigende Temperatur ist.

Unter E_a ist in der Heterogenkinetik ebenfalls eine Aktivierungsenergie zu verstehen, wobei jedoch berücksichtigt werden muß, daß sie aus mehreren Einzelaktivierungsenergien zusammengesetzt sein kann. Diese müssen nicht konstant sein und deren Verhältnis braucht auch nicht konstant zu sein. Ein Beispiel dafür sind Diffusionsvorgänge, wo Aktivierungsenergien für die Oberflächendiffusion und für die innere Diffusion auftreten. Der relative Einfluß der einzelnen Energien auf den Gesamtprozeß ist temperaturabhängig.

Die Reaktionsordnung n_R beschreibt auch in der Heterogenkinetik die unterschiedliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Restkonzentration, hier also von der Restmenge. In der klassischen Festkörperchemie existieren Anlauf- und Zundergesetze, bei denen verschiedene Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit vom Umsatz bekannt sind [27]. Hinter den verschiedenen Zeitgesetzen verbergen sich ganz bestimmte Mechanismen. Eine direkte, formale Verknüpfung dieser Zeitgesetze mit der Arrhenius -Gleichung ist nicht möglich, da bei

ihnen der Umsatz und nicht die restmengenabhängige Reaktionsrate mit der Zeit in Zusammenhang gebracht werden muß. Aber auch bei der in die Festkörperchemie übernommenen Arrhenius -Gleichung kann den verschiedenen Werten von n ein bestimmter Typ von Reaktionsmechanismus zugeordnet werden:

Bei dem Fall $n_R = 0$ übt die Substanzmenge keinen Einfluß auf die Reaktionsrate aus. Das bedeutet, daß die Reaktion durch andere Faktoren limitiert sein muß. Dies ist z. B. bei transportlimitierten Reaktionen der Fall.

Ist $n_R = 1$, so steht die vorhandene Menge $[c]$ vollständig für die Reaktion zur Verfügung. Für die Festkörperchemie bedeutet das, daß die Substanz bei Aufbringung der Aktivierungsenergie homogen im gesamten Volumen reagiert. Der An- und Abtransport flüchtiger Komponenten beeinflusst die primäre Reaktion nicht.

Bei Reaktionen, die ausschließlich von der Oberfläche eines Partikels aus reagieren können, besteht zwischen der Oberfläche (OF) des Festkörpers und der Molzahl (mol) des Reaktanten bei konstanter Teilchenzahl folgende Beziehung [28]:

$$OF \sim \text{mol}^{\frac{2}{3}} \qquad \text{Gl. 6}$$

Bei solchen Reaktionen kann eine Reaktionsordnung von $n_R = \frac{2}{3}$ gefunden werden.

Bei diesen Reaktionen sind die Diffusionsprozesse des Produkts und des Edukts ins Innere der Substanz bei den herrschenden Reaktionstemperaturen sehr stark gehemmt. Bei Reaktionen, die von der Oberfläche aus stattfinden spielen Korngrößen und Korngrößenverteilungen eine wichtige Rolle. Makroskopische Veränderungen der Körner während der Reaktion haben außerdem einen Einfluß auf die Reaktionsrate: Durch Platzen der Körner entstehen neue Oberflächen und die

Reaktionsprodukte können auf der neu gebildeten Oberfläche adsorbieren, wo sie weitere Diffusionsschranken aufbauen.

Genauso wie die Zeitgesetze der Zunder- und Anlaufvorgänge nur als Grenzvorstellungen zu betrachten sind, stellen auch die hier beschriebenen Modelle nur Idealfälle dar. Bei Überlagerung der verschiedenen Phänomene kommt es zu Reaktionsordnungen mit gebrochenen Werten. Reaktionen mit $n_R > 1$ dürfen, da mit Ausnahme von katalytischen Reaktionen ein überdimensionaler Einfluß der Substanzmenge nicht denkbar ist, in der Praxis nicht vorkommen. Untersuchungen solcher Reaktionen haben gezeigt, daß alle derartigen Ergebnisse durch komplexe Mehrschritt-Reaktionen vorgetäuscht wurden [25].

3 ANALYSETECHNIK

3.1 Grundlagen der thermischen Analyse

Mit den im vorherigen Abschnitt beschriebenen theoretischen Grundlagen kann die Kinetik nicht -isothermer Reaktionen durch direkte und kontinuierliche Messung der momentanen Reaktionsrate bestimmt werden. Dieses ist mit thermischen Analysemethoden einfach möglich.

Bei der Thermoanalyse handelt es sich um Techniken und Methoden, bei welchen die physikalischen Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur gemessen werden [29]. Gemessen werden z.B. Temperaturänderungen und Wärmetönung eines thermisch induzierten Prozesses, sowie Gewichts- oder Volumenänderungen einer Probe. Aus den gemessenen Daten können Rückschlüsse auf die in der Probe ablaufenden Prozesse gezogen werden. Damit ist mit Hilfe der thermischen Analysemethoden neben der Bestimmung von Schmelz- und Umwandlungspunkten, außerdem die Berechnung kinetischer Daten einer chemischen Reaktion möglich.

Die Vielzahl der thermoanalytischen Methoden hat zu einer breiten Anwendung in der Qualitätssicherung sowie in der Forschung und Entwicklung geführt [29].

Im folgenden wird auf die Thermogravimetrie genauer eingegangen, da im Rahmen dieser Arbeit mit dieser Analysemethode gearbeitet wurde. Weitere Verfahren und Techniken sind bei Hemminger und Cammenga [30] und bei Riesen und Widmann [31] näher beschrieben.

3.1.1 Die Thermogravimetrie (TG)

Die Thermogravimetrie ist die klassische Methode der Thermischen Analyse, bei der Gewichtsänderungen einer Probe gemessen werden, die Stoffe durch Erhitzung erfahren. Dazu werden Thermowaagen (eine Kombination aus einem Ofen und einer Waage) verwendet. Sie ermöglichen das Gewicht einer in einem Ofen befindlichen Probe während des Erhitzens kontinuierlich zu detektieren und als Funktion der Temperatur oder der Zeit aufzuzeichnen [4]. Auf der Basis der klassischen Arrhenius-Gleichung [25] sowie anderer bewährter Näherungsmethoden wie z. B. Freeman-Carroll [32], ist eine kinetische Auswertung der erhaltenen Daten möglich.

Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau einer Netzsch-Thermowaage, andere Modelle mit etwas abweichendem Aufbau sind ebenfalls auf dem Markt erhältlich.

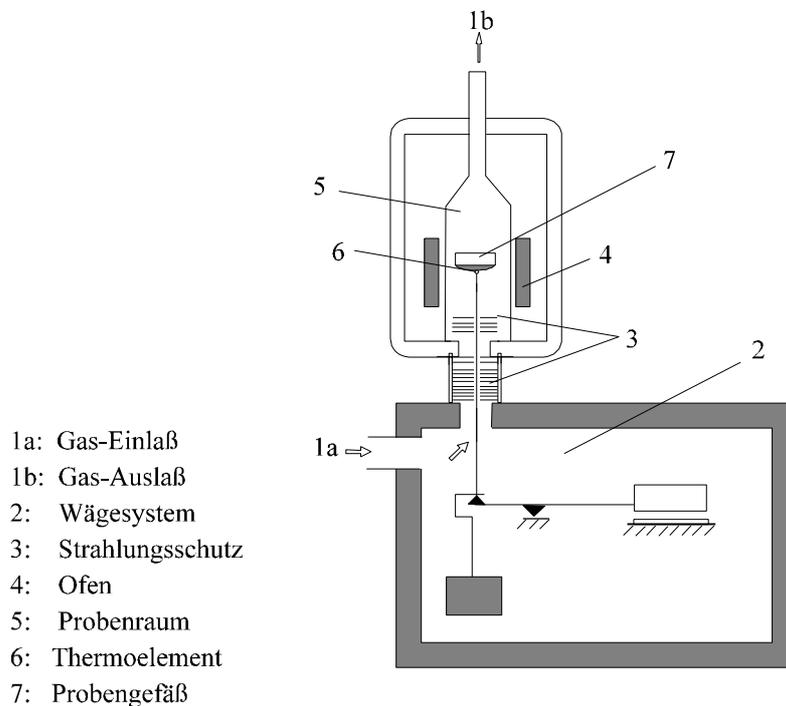


Abb. 6 Aufbau einer Thermowaage

Die Thermowaage besteht aus einem hochempfindlichen Wägesystem (2), welches den im unteren Bereich der Apparatur einnimmt und durch einen Strahlungsschutz (3) vor Wärmeeinflüssen des Ofenbereichs geschützt wird. Der Ofen (4) befindet sich im oberen Teil der Thermowaage und ermöglicht die Heizung des Probenraums (5) und der Probe (7). Die Temperatur wird über das Thermoelement (6) unter dem Probengefäß gemessen. Die Gasanschlüsse (1) an der Waage bieten die Möglichkeit, den Probenraum zu durchströmen, wobei eine laminare Strömung entsteht.

Neben der absoluten Veränderung der Masse ist bei vielen Fragestellungen auch die Geschwindigkeit der Massenveränderung von Interesse. Die entsprechenden Meßkurven der Differentialthermogravimetrie (DTG) werden aus den TG-Meßwerten durch die erste Ableitung der Meßkurve nach der Zeit errechnet.

3.2 Grundlagen der Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie ist eine Methode der instrumentellen Analytik zur qualitativen und quantitativen chemischen Analyse organischer und anorganischer Verbindungen sowie zur Strukturaufklärung [4]. Gemessen werden Energiedifferenzen, die bei intramolekularen Schwingungen auftreten. Das IR-Spektrum erlaubt direkt Aussagen über das Vorhandensein bestimmter funktioneller Gruppen in einem Molekül und ermöglicht eine Identifizierung von Verbindungen anhand ihrer charakteristischen Bandenlagen. Die Infrarot-Spektroskopie ist somit eines der leistungsfähigsten Werkzeuge, die einem Analytiker in der Forschung, Anwendung und Prozeßkontrolle zur Verfügung stehen.

3.2.1 Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Die Unterstützung der Datenerfassung durch leistungsfähige Rechner ermöglichte die Entwicklung moderner FTIR-Spektrometer. Diese neue Art der IR-Spektrometer unterscheidet sich im Aufbau und in der Meßtechnik wesentlich von den herkömmlichen dispersiven Spektrometern. Das wesentliche Element der Optik eines FTIR-Gerätes ist ein computergestütztes Interferometer. Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau eines Michelson-Interferometers, des idealisierten Grundtyps eines FTIR-Spektrometers:

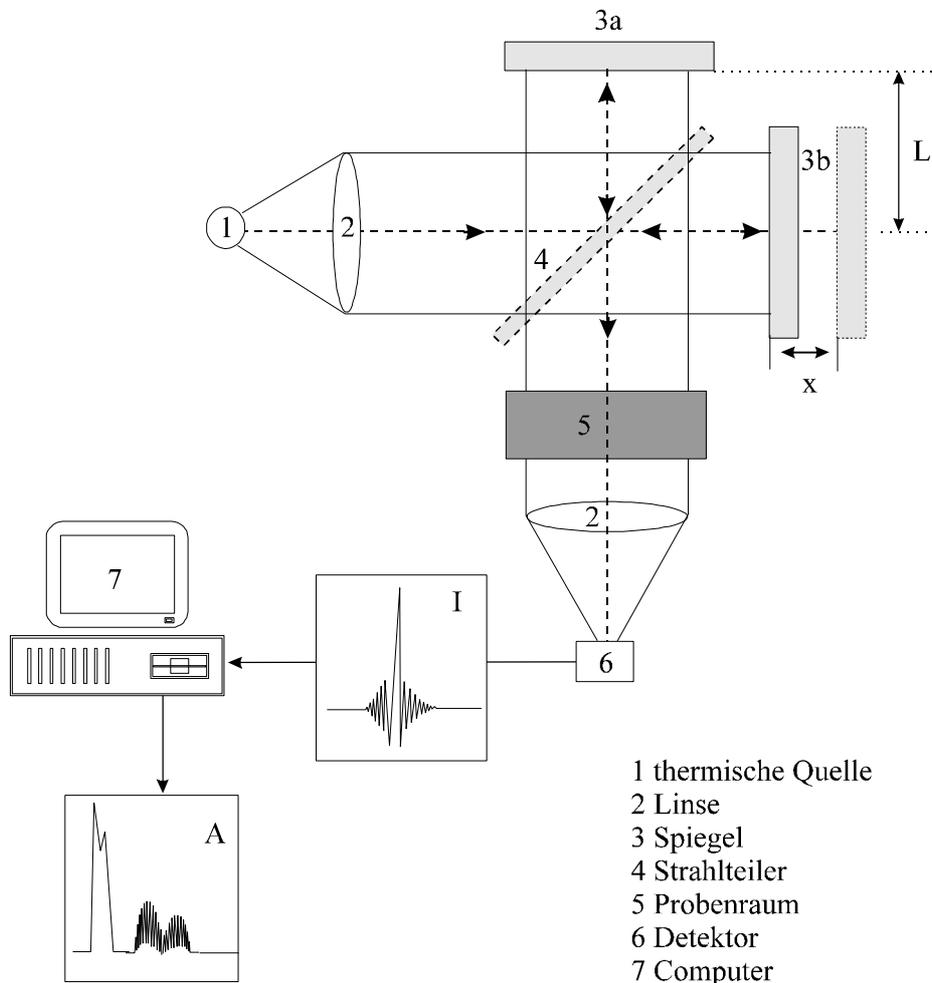


Abb. 7 Schema eines Michelson-Interferometers

Die von einer thermischen Quelle (1) (*Glowbar* aus SiC) emittierte breitbandige Infrarotstrahlung trifft auf einen halbdurchlässigen Strahlteiler (4) (mit Germanium beschichtetes KBr), der 50 % der auftreffenden Strahlung durchläßt und den anderen Teil im Winkel von 90° reflektiert. Der reflektierte Teilstrahl erreicht nach einer Strecke L einen fest montierten Spiegel (3a), wird zurückgeworfen und trifft nach der Gesamtstrecke von $2L$ wieder auf den Strahlteiler. Der durchgelassene Teilstrahl trifft in entsprechender Weise auf den Spiegel (3b), welcher um eine exakte Strecke x verschiebbar (kipubar) ist, so daß der insgesamt zurückgelegte Weg dieses Teilstrahls $2(L+x)$ beträgt. Die beiden Teilstrahlen weisen auf dem Strahlteiler eine Wegdifferenz von $2x$ auf und interferieren miteinander.

Der modulierte Strahl passiert den Probenraum (5) und trifft auf den Detektor (6) (Mercury-Cadmium-Telluride, MCT). Dort wird die Intensität der auftreffenden Infrarot-Strahlung $I(x)$ als Funktion der Spiegelauslenkung x registriert. Das resultierende Interferogramm (I) wird von dem angeschlossenen Computer (7) mit Hilfe der Fourier-Transformation in ein Einkanalspektrum bzw. nach vorheriger Aufnahme einer Referenz in ein Absorptionsspektrum (A) umgerechnet. Dieses entspricht in seiner Darstellung den herkömmlichen IR-Aufnahmen.

Durch Einsatz eines (HeNe)-Laser-Hilfsinterferometers kann die Position des Spiegels exakt bestimmt werden. So wird eine Wellenzahlengenauigkeit von besser als 0.01cm^{-1} erreicht (sog. *Connes-Vorteil*). Ein weiterer Vorteil dieser Meßmethodik gegenüber der dispersiven IR-Spektroskopie ist ein bis zu sechsfach höherer Strahlungsdurchsatz durch die Verwendung einer kreisförmigen Apertur statt des linearen Spaltes der Gittergeräte (*Jacquinot-Vorteil*). Aufgrund dieser Vorteile weisen die FTIR-Spektrometer eine wesentlich höhere Auflösung als die Gittergeräte [33] auf. Ein weiterer Vorteil bei der FTIR-Spektroskopie liegt in der gleichzeitigen Aufnahme des gesamten Frequenzbereichs (*Multiplex-Vorteil*), wodurch extrem kurze Meßzeiten möglich werden.

4 VERSUCHSAUFBAU

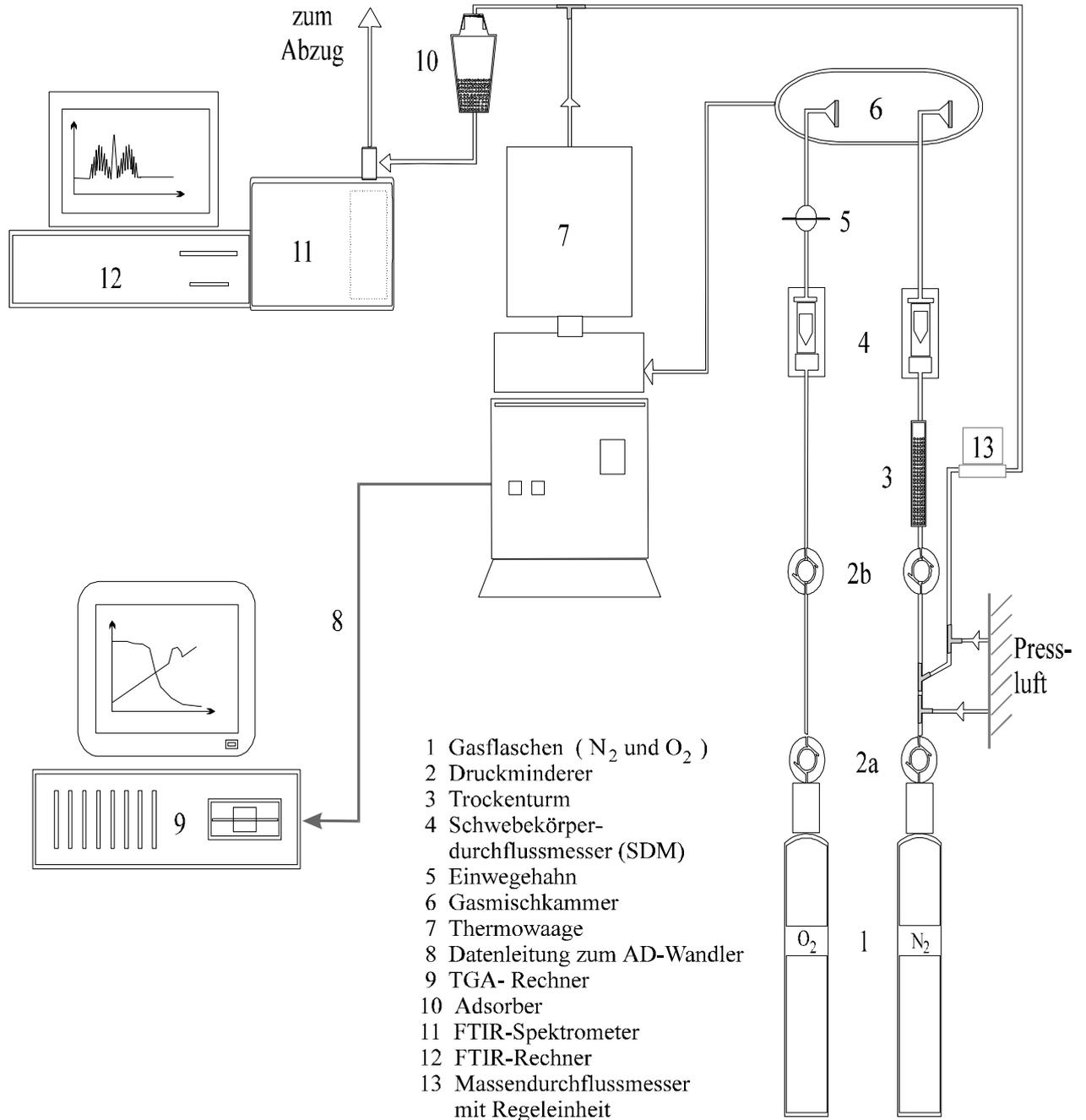


Abb. 8 Aufbau des Meßplatzes

4.1 Gaszuleitung

Für die Versuche werden folgende Gase verwendet: Stickstoff (N_2) der Reinheit 4.6 und Sauerstoff (O_2) der Reinheit 4.5 aus handelsüblichen Flaschen der Firma LINDE (1). Luft wird der zentralen Pressluftversorgung entnommen.

Die Vordrücke der Gase werden über Druckminderungsventile (2) geregelt: An den Druckminderungsventilen der Gasflaschen (2a) werden je $2 \cdot 10^5$ Pa eingestellt, die über nachgeschaltete Druckminderungsventile (2b) auf je 1 bar reduziert werden. Der Stickstoff- (bzw. Luft-) Strom wird erst über einem Trockenturm mit Silikagel getrocknet (3), bevor er die Gasmischkammer (6) erreicht. Hier wird dieser mit dem Sauerstoffstrom (nicht getrocknet) vermischt. Wenn kein Sauerstoff zugemischt wird, wird der Einwegehahn (5) an der Gasmischkammer geschlossen, um einen Rückstrom der Gase in den O_2 -Gasteil der Apparatur zu verhindern. Der Gasstrom wird über Schwebekörperdurchflußmesser der Fa. Porter Instruments (4) auf 300 ml/min eingestellt.

Nach dem es in der Gasmischkammer vermischt wurde durchströmt das Gasgemisch den Ofen der Thermowaage (7) von unten nach oben. Im Gasdurchleitungsrohr aus hochtemperaturbeständiger Keramik herrscht eine definierte Strömung im Probenbereich. Die Verbrennung findet unter laminaren Bedingungen statt.

Nach der Thermowaage durchströmt der Gasstrom erst den Adsorber (10), bevor es in das FTIR-Spektrometer (11) geleitet wird. Ein Adsorber ist bei diesen Versuchen von großer Bedeutung, da sich sonst die schwererflüchtigen Bestandteile der Pyrolysegase auf den Goldspiegeln der Gaszelle ablagern und die Meßzelle verunreinigen. Der Adsorber besteht aus einem Glasgefäß mit einem Volumen von ca. 500 ml, welches mit ca. 100 ml Amberlite[®] XAD-16 der Fa. Serva gefüllt ist. Dieses Adsorbtionsmaterial wurde 8 Stunden in Toluol und 8 Stunden in

Aceton gereinigt. Neben der Adsorption größerer organischer Moleküle hat der Adsorber auch einen Einfluß auf die Strömungsdauer der kleineren gasförmigen Moleküle. Für die Meßsignale der meisten detektierten Verbindungen tritt nur eine leichte Zeitverzögerung im FTIR-Spektrometer auf, während bei Methanol durch Wechselwirkungen mit dem Adsorbentmaterial die Zeitverzögerung bis zu 10 min betragen kann (Chromatographie -Effekt). Das hat zur Folge, daß das Methanol, welches zu Beginn der Verbrennungsreaktion freigesetzt wird, nicht erfaßt werden kann.

Nachdem der Abgasstrom im Adsorber von längerkettigen organischen Molekülen gereinigt wurde, wird er in die Gaszelle des FTIR-Spektrometers geleitet. Die beim Durchströmen der Gaszelle aufgenommenen Spektren werden von dem FTIR-Rechner aufgezeichnet (12). Die Konzentration der IR-aktiven Komponenten im Abgasstrom, insbesondere die des CO₂, liegen bei dem verwendeten Gasstrom von 300 ml/min so hoch, daß das detektierte Signal nicht mehr im linearen Bereich des Spektrometers liegt und somit nicht mehr korrekt ausgewertet werden kann. Es ist daher notwendig, den Abgasstrom nach der Thermowaage mit N₂ oder Luft zu verdünnen, bis das Signal wieder quantitativ ausgewertet werden kann. Die Einstellung des Verdünnungsgasstromes erfolgt über einen Massendurchflußregler der Firma Bronkhorst HI-TEC (13). Der durch das Spektrometer fließende Volumenstrom liegt nach der Verdünnung bei 1200 ml/min bzw. 1500 ml/min.

Dieser Versuchsaufbau kann variiert werden, indem anstelle der Thermowaage ein selbstgebauter Quarzglas-Röhrenofen in die Gasversorgung eingebaut wird. Dieser Quarzglas-Röhrenofen besteht aus einem 50 cm langem Quarzglasrohr mit einem Durchmesser von 0,3 cm. Das Reaktionsrohr kann durch einen gewickelten

Quarzglasofen mit einer Heizrate von 10 K/min auf eine Endtemperatur von 450 °C aufgeheizt werden. In der folgenden Abbildung ist der Aufbau des Röhrenofens schematisch dargestellt:

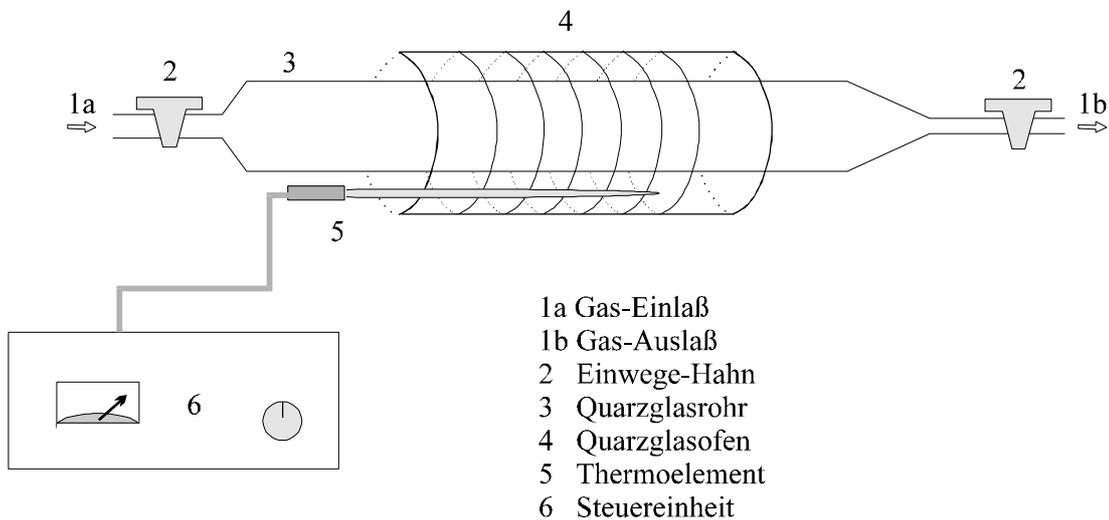


Abb. 9 Aufbau des Quarzglas-Röhrenofens

Der Ofen besteht, bis auf die Heizwendeln, nur aus durchsichtigem Glas, so daß die Probe während der Verbrennung beobachtet werden kann.

4.2 Thermowaage

Zur Analyse des Massenverlustes während der Reaktion wird eine Thermowaage der Firma Netzsch Gerätebau (Modell STA 409) verwendet. Über eine zugehörige Steuereinheit können im Ofen der Thermowaage zeitgesteuerte Temperaturprogramme eingestellt und kontrolliert werden.

Der maximale detektierbare Massenverlust beträgt bei diesem Gerät 500 mg. Der Innendurchmesser des Probenraumes beträgt 2,8 cm. Die Probe darf einen Durchmesser von 2,7 cm bei runder Probengrundfläche und 1,9 cm bei quadratischer Probengrundfläche (Pythagoras) nicht überschreiten, da sonst Störungen durch Interaktion der Probe mit der Wand des Gaseinleitungsrohres auftreten. Größe und Gewicht der zu untersuchenden Holz- bzw. Spanplattenproben können somit nur in stark eingeschränkter Form variiert werden.

Die Verbrennung der Brennstoffproben wird in einem selbst entwickelten Probenhalter durchgeführt. Das Probengefäß hat einen Durchmesser von 1 cm und besteht aus einem V2A-Stahlnetz-Boden mit einem 0,5 cm hohen Keramikrand. Der Siebboden gewährleistet eine ungehinderte Versorgung der Probe mit Sauerstoff während der Verbrennung, und ermöglicht eine genaue Messung der Probentemperatur mit dem Thermoelement, welches sich direkt unter dem Probenhalter befindet. Der aufgesteckte Keramikrand verhindert den Austrag von Material aus dem Probengefäß. Der Siebbodentopf findet bei den meisten Versuchen Verwendung. Bei Verbrennungsversuchen mit Würfeln, in die zuvor ein Loch bestimmter Tiefe gebohrt wurde, ist eine andere Probenanordnung notwendig:

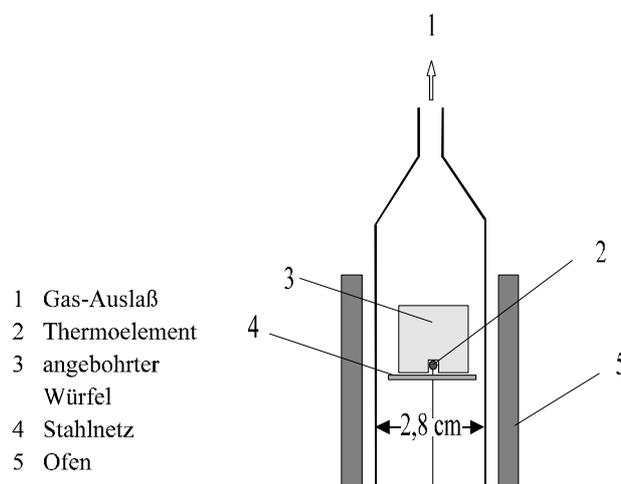


Abb. 10 Probenanordnung bei Versuchen mit angebohrten Würfeln

Bei dieser Art von Versuchen steckt die Probe (3) auf dem Thermoelement (2) und es wird unter dem Würfel nur ein V2A-Stahlnetz (4) an dem Thermoelement befestigt. Durch diese Anordnung ist es bei diesen Versuchen Möglich, die Temperatur im Probeninneren und nicht nur auf der Oberfläche der Probe zu messen. Die Ergebnisse geben einen Aufschluß über die Temperaturverteilung entlang der Geometrie der Probe.

Bei allen folgenden Versuchen wird der Ofen linear auf die gewünschte Endtemperatur von 800 °C aufgeheizt. Die Proben temperatur wird von dem Thermoelement (Pt/Rh Thermoelement (Pt/Rh 10%Pt) als Spannung ausgegeben und mit einem in der Ofensteuerung integrierten Linearisierungsglied so verändert, das folgende Beziehung gilt:

$$1 \text{ mV} = 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Gl. 7

Die Massenänderung wird in der Thermowaage induktiv gemessen. Das entsprechende Signal wird von der Steuereinheit in eine der Massenveränderung proportionale Spannung umgewandelt. Das bei der Verbrennung detektierte Masse-Signal wird mit einem Verstärker der Firma Knick um den Faktor 1000 verstärkt und mit einem 8-bit-AD-Wandler digitalisiert. Die digitalisierten Werte werden mit einem Personalcomputer (PC) erfaßt und unter einem ASCII-Format abgespeichert. Diese Werte werden anschließend mit dem Softwareprogramm ORIGIN ausgewertet.

4.3 FTIR-Spektrometer

Das zu analysierende Gasgemisch durchströmt nach Verlassen der Thermowaage die im Probenraum des FTIR - Spektrometers der Firma Bruker Franzen (Modell IFS 28) installierte Meßzelle (Modell Longpath mini cell) der Firma Infrared Analysis Inc.. Die Messzelle hat einen Durchmesser von 3,8 cm und eine Höhe von 10 cm. Ihr Volumen beträgt 100 ml. Um bei diesem geringen Volumen eine Höhe Signalintensität zu erreichen, wird der Laserstrahl von goldbeschichteten Spiegeln in der Gaszelle 32 Mal reflektiert, so daß eine optische Weglänge von 320 cm resultiert. Alle Messungen erfolgen im mittleren IR-Bereich zwischen 4000 cm^{-1} und 680 cm^{-1} , da in diesem Bereich die intensivsten Banden der analysierten Verbindungen liegen. Als Detektor dient ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes MCT-System (Mercury-Cadmium-Telluride). Die Spektren der infrarot-aktiven Komponenten werden auf einem Personalcomputer mit der spektrometereigenen Software (OPUS 1.4) aufgenommen und quantifiziert.

5 DURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG DER VERSUCHE

5.1 Brennmaterialien

Als Ausgangsmaterial für die Versuche dienen Holzwürfel aus Balsaholz der Kantenlänge 10 mm mit einem Gewicht zwischen 250 mg und 480 mg und Spanplattenwürfel der Kantenlänge 8 mm mit einem Gewicht zwischen 326 mg und 422 mg. Die großen Gewichtsschwankungen bei den Holzproben hängen mit der Inhomogenität des natürlichen Rohstoffes zusammen. Die behandelten Holz-schnitzel in der Spanplatte sind homogener im Ausgangsmaterial verteilt, so daß die Massenunterschiede zwischen den einzelnen Würfeln hier nicht so groß sind. Bei einigen Versuchen wird die Kantenlänge der Probenwürfel verändert. Die Holz- und Spanplattenproben wurden in Rahmen einer Forschungs Kooperation vom Forschungszentrum Karlsruhe für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Die Zusammensetzung der Proben wurde dort bestimmt. Die mittlere Zusammensetzung der Proben ist folgende:

	C-Gehalt [Gew%]	O-Gehalt [Gew%]	H-Gehalt [Gew%]	N-Gehalt [Gew%]	S-Gehalt [Gew%]	Asche [Gew%]	Feuchte [Gew%]
Spanplatte	47,4	42,3	6,1	2,4	0,042	2,253	7,2
Holzwürfel	47,3	45,3	5,75	0,34	0,17	1,14	10

Tab. 4 mittlere Zusammensetzung der Brennstoffproben (Analyse aus Karlsruhe)

Aus der Tabelle wird deutlich, daß die Holzproben etwas mehr Sauerstoff enthalten als die Spanplattenproben, wogegen der Stickstoffgehalt bei der Spanplatte um den Faktor 7 höher liegt als beim Holz. Der Unterschied im Sauerstoff-

gehalt weist in den folgenden Versuchen keinen signifikanten Einfluß auf das Brennverhalten auf. Der höhere Stickstoffgehalt der Spanplatten führt dazu, daß bei der Verbrennung der Spanplattenproben, im Gegensatz zu den Holzproben, Stickstoffverbindungen im Abgas detektiert werden können.

5.2 Versuchsparameter

Die Einwaage der Probe erfolgt an einer separaten Analysenwaage der Firma Mettler (Modell AE 160). Gemessen wird in der Thermowaage im Meßbereich von MB=1000, was einem maximal detektierbaren Massenverlust von der Hälfte des Meßbereichs (hier 500 mg) entspricht. Bei einigen Versuchen werden die Würfel zersägt um die Kantenlänge zu verkleinern, so daß die Einwaage bis auf 50 -60 mg sinken kann. Diese Versuche werden in einem Meßbereich von MB=125-500 aufgenommen.

Die Versuche werden bei Sauerstoffgehalten von 33 Vol.-%, 21 Vol.-%, 15 Vol.-% und 10 Vol.-% und in reinem Stickstoff durchgeführt, wobei die Konzentrationen aller Verbrennungsgase durch Mischung von Stickstoff und Sauerstoff hergestellt werden. Ausgenommen hiervon sind Versuche mit 21 Vol.-% Sauerstoff, hier wurde getrocknete Preßluft verwendet.

Während der Versuche werden Proben mit unterschiedlicher Heizrate auf eine Endtemperatur von 800 °C aufgeheizt. Die Temperatur in der Thermowaage wird bis zum Ende der Messung konstant gehalten. Die Heizraten betragen 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min, 50 K/min oder 100 K/min. Die Messung wird beendet, wenn die Restmasse über 10 min Zeit konstant bleibt oder die im FTIR-Spektrometer detektierte Kohlendioxidkonzentration nach der Verbrennung über 10 min einen konstanten Wert hat. Für die Massenabnahme wird alle 10 s ein Meßwert aufgenommen. Die Spektren werden je nach Heizrate in unterschiedlichen Abständen

aufgenommen: Bei einer Heizrate von 5 K/min erfolgt die Aufnahme alle 60 s. Dies ist für die zeitliche Auflösung der Verbrennungsreaktion, die bis zu 26 min dauern kann, ausreichend. Bei einer Heizrate von 10 K/min und 20 K/min beträgt der zeitliche Abstand 30 s und bei 50 K/min und 100 K/min wird alle 20 s ein Spektrum aufgenommen.

Bei den vorliegenden Versuchen in der Thermowaage ist die Verweilzeit der brennbaren Gase in der Reaktionszone zu kurz, so daß die ausgasenden flüchtigen Verbindungen nicht auf der Oberfläche der Holzproben reagieren können. Es tritt bei der Verbrennung in der Thermowaage keine Flammerscheinung auf. Die Wärme, für die einsetzende Verbrennung der ausgegasten Holzkohle wird somit nicht durch die Oxidationsreaktion der flüchtigen Probenbestandteile aufgebracht, sondern durch den Ofen der Thermowaage.

Bei den Versuchen in der Thermowaage ist die Temperatur mit 500 -800 °C nicht so hoch, daß die Ausgasungsprodukte ohne Flammenbildung vollständig zu CO₂ und H₂O verbrennen können. Das Abgas enthält somit bei diesen Versuchen noch gewisse Anteile an längerkettigen Kohlenwasserstoffen, Alkohole und Carbonsäuren wie Decane, Nonadecane oder Eicosane oder C₆-C₄-Carbonsäuren, kurzkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen und Alkoholen wie CH₄, C₂H₄ und CH₃OH sowie CO in höherer Konzentration. Ein Teil dieser Verbindungen wird im Adsorber zurückgehalten und geht in der später beschriebenen Berechnung der Kohlenstoffbilanz verloren.

Der Gasstrom durch die Thermowaage beträgt 300 ml/min, was einer errechneten mittleren Verweilzeit von ca. 2 s in der Brennzone ($\varnothing = 2,8$ cm; $h = 2$ cm, mittlere Temperatur = 400 °C) entspricht. Die Verweilzeit in der Gasleitung nach der Thermowaage bis zum FTIR-Spektrometer liegt bei ca. 5 s ohne Adsorber und bei ca. 2 min mit Adsorber.

Bei einigen Versuchen werden die Abmaße der Probenwürfel oder die Strömungsgeschwindigkeit verändert. Die Veränderungen werden dann extra angegeben. Bei den übrigen Versuchen (wenn keine zusätzlichen Angaben gemacht werden) werden die Holzwürfel der Kantenlänge 10 mm und die Spanplattenwürfel der Kantenlänge 8 mm verwendet und die Thermowaage wird mit 300 ml/min durchströmt.

5.3 Berechnung und Darstellung der Ergebnisse

5.3.1 Berechnung und Darstellung der TG-Daten

Der zu berechnende Massenverlust in [mg] ergibt sich aus dem Signal der Thermowaage in [mV] und einem Empfindlichkeitsfaktor (E). Im Meßbereich von MB=1000 liegt die Empfindlichkeit bei 0,2 [mg/mV] und im Meßbereich von MB=125 beträgt er 0,025 [mg/mV].

$$\Delta m [\text{mg}] = \text{Signal} [\text{mV}] \cdot E [\text{mg/mV}] \quad \text{Gl. 8}$$

Die zu einem Zeitpunkt (t) des Versuches verbleibende Masse (m) errechnet sich wie folgt:

$$m [\text{mg}] = \text{Einwaage} [\text{mg}] - \Delta m [\text{mg}] \quad \text{Gl. 9}$$

wobei Δm der bis zum Zeitpunkt t erfolgte Massenverlust in mg ist.

Aus der am Ende der Reaktion verbleibenden Masse (Endmasse) wird der Ausbrand berechnet, welcher Aufschlüsse über die Vollständigkeit der Verbrennung gibt:

$$\text{Ausbrand [mg]} = \text{Einwaage [mg]} - \text{Endmasse [mg]} \quad \text{Gl. 10}$$

Die so berechneten Werte werden wie unten beschrieben graphisch dargestellt: Die Masse wird bei Versuchen mit gleicher Heizrate gegen die Zeit und bei Versuchen mit unterschiedlicher Heizrate gegen die Ofentemperatur aufgetragen. Neben der Masse wird ebenfalls die unter der Probe gemessene Verbrennungstemperatur detektiert, aus der der Zeitpunkt der Zündung anhand der bei der Verbrennung entstehenden Übertemperatur am Würfel ersichtlich ist.

Die folgende Abbildung zeigt ein Beispiel für den Massen- bzw. Temperaturverlauf bei der Verbrennung von Spanplattenwürfeln:

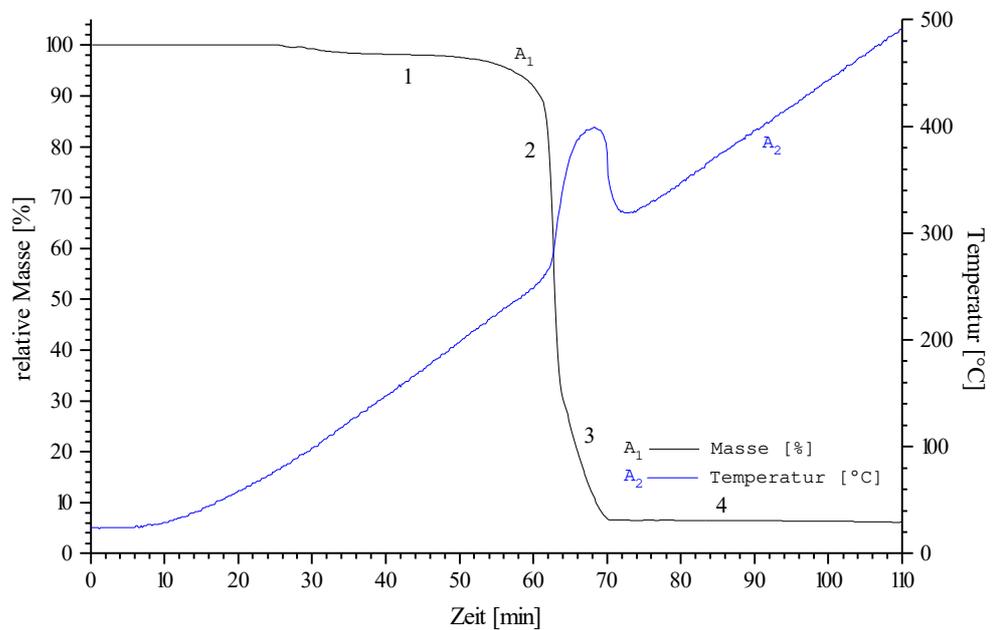


Abb. 11 TG-Kurve der Verbrennung eines Spanplattenwürfels in 33 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

In der ersten Phase der Verbrennung findet eine Trocknung statt (1), bei der der Massenverlust, je nach Material, zwischen 0,5 % und 8 % liegt. Danach setzt die Ausgasung flüchtiger Bestandteile ein (2), die 60-70 % des Massenverlustes beträgt. Bei ca. 260 °C erfolgt die Zündung der Probe, die jetzt nur noch aus einer Art Holzkohle besteht und es setzt eine exotherme Verbrennungsreaktion ein (3), die sich in einem Maximum in der Temperaturkurve bemerkbar macht. Die Endmasse (4) liegt bei den Versuchen mit Spanplattenproben bei ca. 5 % der Ausgangsmasse und bei Holz bei ca. 10 %.

Wird die Massenabnahme -Kurve nach der Zeit abgeleitet, wird die Massenänderung pro Zeiteinheit erhalten. Sie verdeutlicht die einzelnen Stufen der Verbrennung und ermöglicht die genaue Bestimmung der Reaktionsdauer:

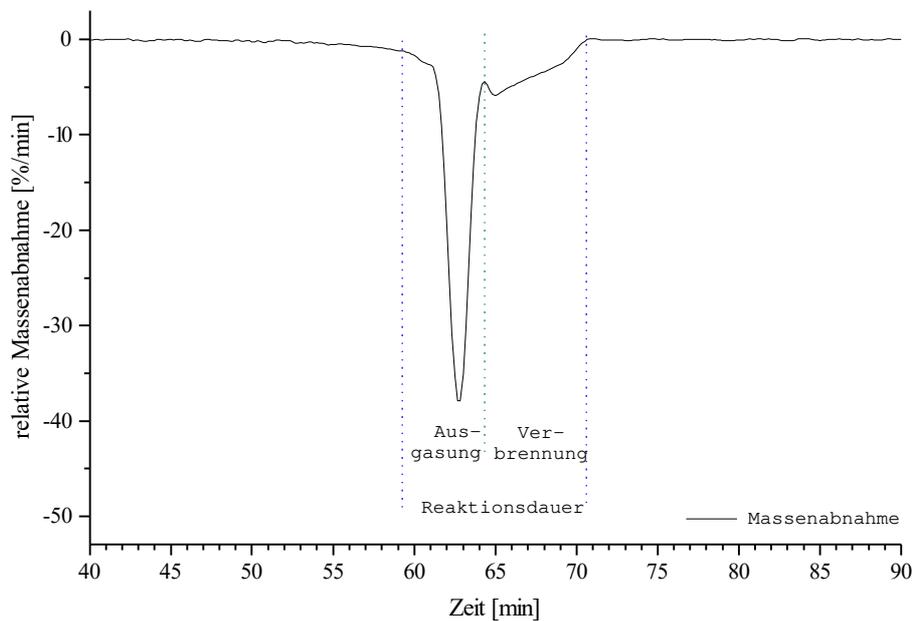


Abb. 12 DTG-Kurve der Verbrennung eines Spanplattenwürfels in 33 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Die Reaktionsdauer bei den Versuchen ist die Zeitspanne vom Beginn der Ausgasung bis zum Ende der sich anschließenden Verbrennung. Diese beiden Phasen werden zusammengefaßt, wenn sie optisch nicht trennbar sind. Bei den Versuchen, bei denen eine Trennung der beiden Phasen möglich ist, wird die „Ausgasungszeit“ und die „Verbrennungszeit“ einzeln angegeben.

5.3.2 Berechnung und Darstellung der FTIR-Daten

Bei der Verbrennung von Holz entstehen neben den Hauptverbrennungsprodukten CO_2 , CO und Wasser weitere Produkte wie z. B. die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe CH_4 und C_2H_4 . Bei der Verbrennung der Spanplatte, die einen höheren Stickstoff-Anteil als Holz enthält (siehe Tab. 4), entstehen auch Verbindungen wie Stickstoffmonoxid (NO) und Blausäure (HCN). Diese Verbindungen sind IR-aktiv und können mit dem FTIR -Spektrometer analysiert werden:

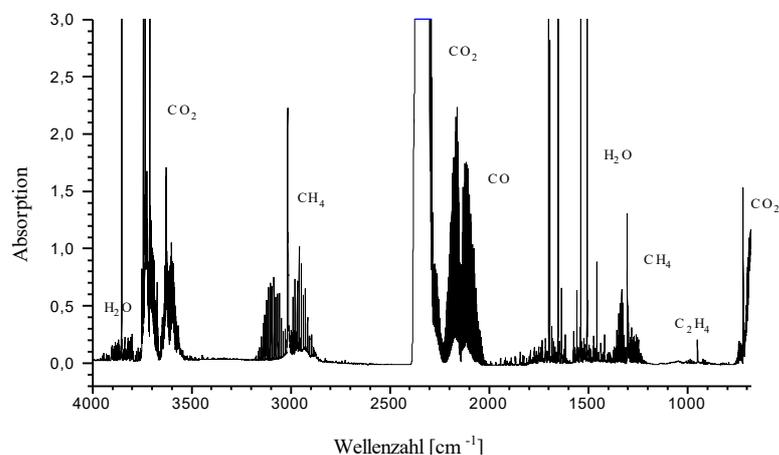


Abb. 13 Beispiel für ein IR-Spektrum bei der Verbrennung von Spanplattenwürfeln

Abbildung 13 zeigt beispielhaft ein Spektrum, das drei Minuten nach der Zündung einer Spanplattenprobe aufgenommen wurde. Es enthält die Signale der wichtigsten Gase, die bei der Verbrennung entstehen:

Die Signale der Stickstoff-Verbindungen sind in diesem Spektrum nicht enthalten, da sie erst im weiteren Verlauf der Reaktion entstehen und auch nicht quantitativ ausgewertet werden.

5.3.2.1 Beispielspektren wichtiger Verbrennungsprodukte

Im Folgenden sind die IR-Spektren der einzelnen Verbindungen mit den für die quantitative Auswertung wichtigen Banden dargestellt:

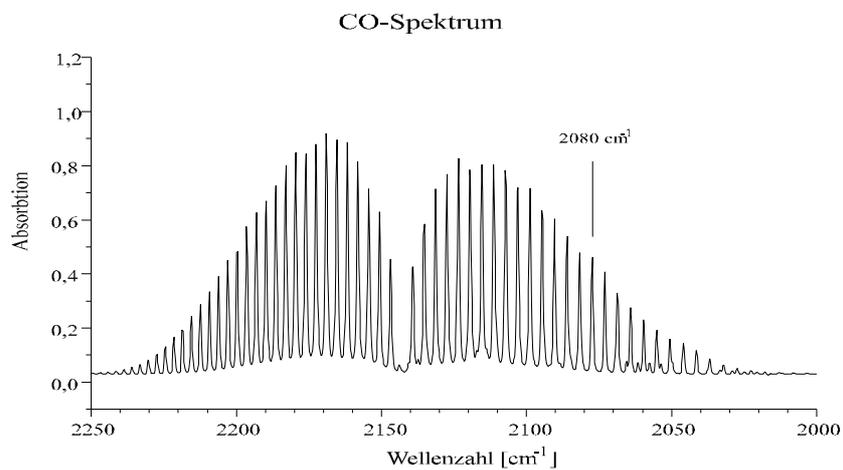


Abb. 14 IR-Spektrum des Kohlenmonoxids

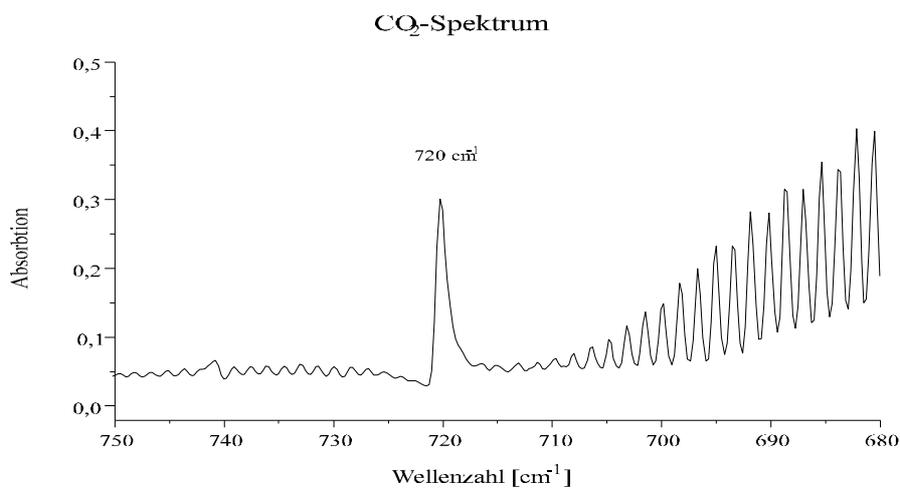


Abb. 15 IR-Spektrum des Kohlendioxids

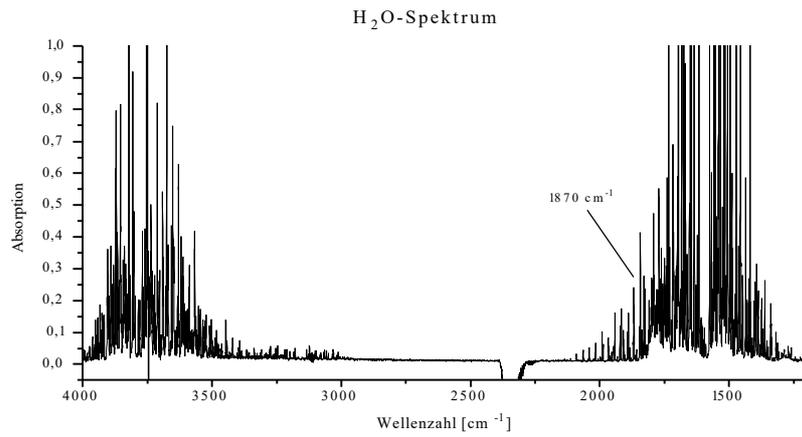


Abb. 16 IR-Spektrum des Wassers

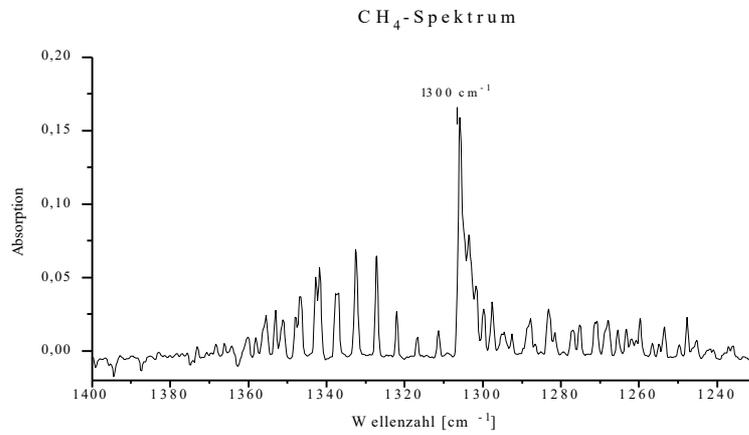


Abb. 17 IR-Spektrum des Methans

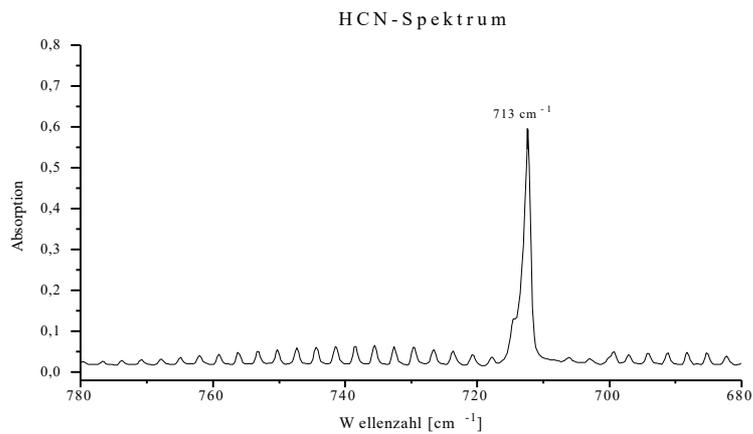


Abb. 18 IR-Spektrum der Blausäure

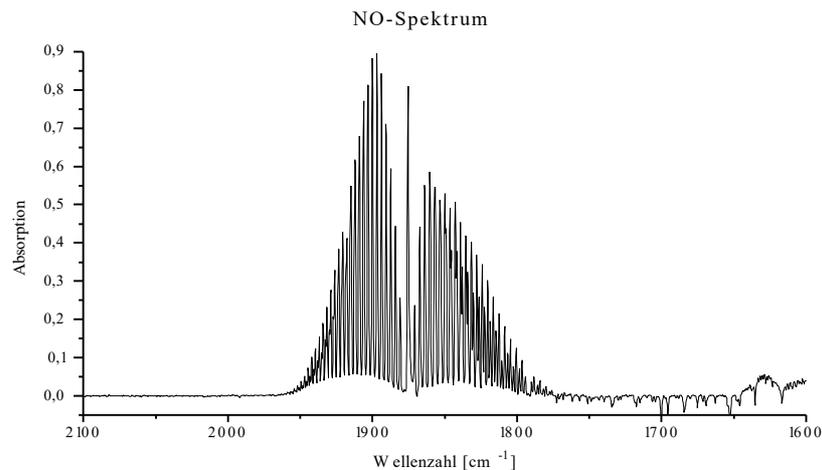


Abb. 19 IR-Spektrum des Stickstoffmonoxids

Das Abgas, das sich bei der Verbrennung bildet, enthält neben den hier aufgeführten Stoffen noch weitere. Die Untersuchung aller Verbindungen ist mit den zur Verfügung stehenden Analysegeräten nicht möglich, da die Signale sich stark überlagern und so eine genauere Identifizierung einzelner Verbindungen verhindern. Weiterhin werden die länger-kettigen Verbindungen in dem vorgeschalteten Adsorber zurückgehalten, um die Verschmutzung des FTIR-Spektrometers zu verhindern (siehe Kapitel 4).

Die oben dargestellten Verbindungen sind ausgewählt worden, weil sie entweder Hauptprodukte bei den gegebenen Versuchsbedingungen sind oder in Spektrumsbereichen liegen, in denen Störungen durch andere Verbindungen gering sind. Sie können anhand ihrer Bandenlage genau identifiziert und sowohl qualitativ wie auch quantitativ ausgewertet werden.

5.3.2.2 Quantitative Auswertung der FTIR-Daten

Bei der IR-Spektroskopie wird die Absorption (in *absorber units*) als Funktion der Wellenlänge (λ in [nm]) oder, wie bei diesen Versuchen, als Funktion der Wellenzahl ($\tilde{\nu}$ in [cm^{-1}]) aufgezeichnet, wobei folgender Zusammenhang besteht:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Gl. 11}$$

Die Lage der Banden im Spektrum ist für die einzelnen Verbindungen charakteristisch, die Fläche unter den Banden ist proportional ihrer Konzentration im Abgasstrom. Bei fast allen oben beschriebenen Verbindungen wird eine Rotationsbande der Hauptschwingung zur quantitativen Auswertung herangezogen. Die Hauptschwingung des Kohlendioxids (bei $2400\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$) wird für die Auswertung nicht verwendet, da es so intensiv ist, daß es über den Meßbereich hinausgeht. Es wird vielmehr das Signal um 720 cm^{-1} ausgewertet. Die Grenzen für die Integration werden bei der quantitativen Auswertung so gelegt, daß eine minimale Beeinflussung der auszuwertenden Bande durch Banden anderer Verbindungen vorliegt.

Eine quantitative Auswertung erfolgt durch Integration der charakteristischen Absorptionsbanden mittel des OPUS-Unterprogramms QUANT2 für die Gase CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 und Wasser. Die Spektren von NO und HCN sind mit aufgeführt, da diese Verbrennungsprodukte qualitativ analysiert werden können. Bei dem verwendeten Aufbau muß aber die Konzentration des Abgasstromes so weit verdünnt werden, daß die Hauptkomponenten quantitativ erfaßt werden können. Die Konzentrationen von NO und HCN sind nach dem Verdünnen so gering, daß sie an der Nachweisgrenze liegen. Sichere Aussagen über die vorhandenen Konzentrationen können somit nicht getroffen werden.

5.3.2.3 Graphische Darstellung der FTIR-Werte

Die Konzentration einzelner IR-aktiver Komponenten im Abgas wird aus den FTIR-Daten errechnet. Das zur Auswertung herangezogene Signal der jeweiligen Verbindung wird in jedem der während des Versuches aufgenommenen Spektren integriert und die Konzentration anhand von Kalibrierungskurven quantitativ bestimmt. Die so ermittelten Konzentrationen aus den einzelnen Spektren werden in einem separaten Graph als Funktion der Zeit aufgetragen. So können Kurven erhalten werden, die über die zeitliche Änderung der Konzentration der analysierten Gase Aufschluß geben.

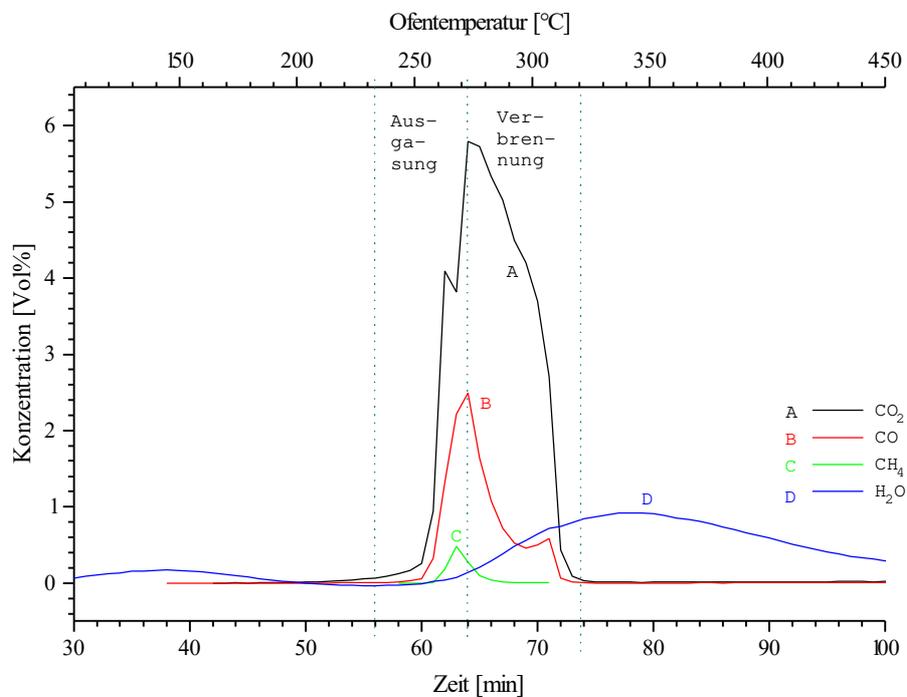


Abb. 20 Verbrennung eines Spanplattenwürfels in 33 Vol. -% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

In der Darstellung ist hier zusätzlich zu der Versuchsdauer auch noch die Ofentemperatur angegeben, um den Zusammenhang zwischen Zeit und Temperatur zu verdeutlichen. Bei den folgenden Versuchen wird auf die zusätzliche Darstellung der Ofentemperatur verzichtet.

In dieser Abbildung sind die Konzentrations-Zeit-Kurven für die wichtigsten Verbrennungsprodukte dargestellt. In dieser Darstellung wird ein Beobachtungszeitraum von 70 min gewählt, damit der Konzentrationsverlauf des Wassers während der Reaktion gut dargestellt werden kann.

Die Entwicklung von CO_2 und CO setzen nach ca. 50 min bei einer Temperatur von $200\text{ }^\circ\text{C}$ ein. Die Kurven für CO_2 und CH_4 haben je ein Maximum. Das des CH_4 tritt nach 63 min bei ca. $270\text{ }^\circ\text{C}$, während die CO_2 -Konzentration ihr eine Minute später erreicht. Die Kurven von CO und die Wasser weisen je zwei Maxima auf. Bei der Konzentrations-Zeit-Kurve von Wasser ist das erste Maximum bei ca. $150\text{ }^\circ\text{C}$ nach 30 min dem Trocknungsprozeß zuzuordnen, das zweite Maximum entsteht durch die Bildung von Wasser während der Verbrennung. Die starke Verbreiterung des Signals entsteht durch Wechselwirkungen des Wassers mit dem Adsorbiermaterial (Chromatographie-Effekt).

Das erste Maximum der Konzentrations-Zeit-Kurve von CO tritt zeitgleich mit dem der CO_2 -Kurve zum Zeitpunkt der Zündung auf. Das CH_4 wird zum größten Teil in der Ausgasungsphase freigesetzt, während bei CO nur 60,3 % während der Ausgasung und der Rest während der Verbrennung entsteht. Bei CO_2 sind die Verhältnisse umgekehrt: es entsteht wesentlich mehr CO_2 (60,3 %) bei der Verbrennung der Probe, als während der Ausgasung.

Kurz vor dem Ende der Verbrennung tritt nach 70 min bei ca. $300\text{ }^\circ\text{C}$ bei der Konzentrations-Zeit-Kurve von CO noch ein kleines Nebenmaximum auf. Zeitgleich weist die CO_2 -Kurve eine Änderung in der Steigung auf. Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, finden bei der Verbrennung von Holz in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedliche Zersetzungsreaktionen der einzelnen Holzbestandteile statt. Die hohe Temperatur läßt auf vollständige thermische Zersetzung des Lignins schließen.

5.3.3 Berechnung der Kohlenstoff-Bilanz

Um die Kohlenstoffbilanz für eine Verbrennungsreaktion erstellen zu können, wird aus den TG-Werten der Ausbrand berechnet. Unter der Annahme, daß kein Kohlenstoff im Rückstand verbleibt, kann aus dem Ausbrand anhand der Brennstoffanalyse der bei der Verbrennung freigesetzte Kohlenstoffanteil der Probe errechnet werden.

Aus den Konzentrations-Zeit-Kurven der FTIR -Daten kann die Gesamtmenge für jedes der bei der Verbrennung freigesetzten Gase berechnet werden.

Durch Integration der Kurven und multiplikation mit dem Volumenstrom (\dot{V} in [ml/min]) wird das Volumen (V_{Gas} in [m³]) der freigesetzten Gase berechnet:

$$V_{\text{Gas}} = \dot{V} \cdot \int_0^t x(t) dt \quad \text{Gl. 12}$$

Das berechnete Volumen wird mittels idealem Gasgesetz und der Definition für die Stoffmenge (n):

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{Gl. 13}$$

in die bei der Reaktion freigesetzte Masse in mg umgerechnet:

$$m = M \cdot \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad \text{Gl. 14}$$

Aus der so berechneten Gesamtmenge der Abgase anhand der FTIR-Daten wird ebenfalls der bei der Verbrennung freigesetzte Kohlenstoffanteil der Verbrennungsprodukte berechnet. Dieser Wert für den Gesamt-Kohlenstoffgehalt der detektierten Abgase wird mit dem aus der Thermowaagenmessung verglichen. Dieser Vergleich beider Analysemethoden gibt Aufschluß über den Kohlenstoffanteil, der unter den jeweiligen Versuchsbedingungen in CO_2 , CO , CH_4 und C_2H_4 usw. umgewandelt wird. Die entsprechenden Tabellen der Bilanzen finden sich in Anhang 2.

In der so aufgestellten Kohlenstoffbilanz fehlen die Ausgasungsprodukte, die von dem Adsorber zurückgehalten werden, da sie unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht vollständig verbrennen (siehe Ende Kapitel 5.2). Dies führt zu Fehlern in der Kohlenstoffbilanz und hat einen Einfluß auf die im Anhang 2 angegebene Wiederfindungsrate.

6 VERSUCHSERGEBNISSE

Zunächst wird der Einfluß von probeneigenen Eigenschaften wie Probenfeuchte, die Orientierung und die Dichte der Proben auf die Verbrennung bei Holz- bzw. Spanplattenproben untersucht. So können Fehler, die durch ungünstige Probenauswahl entstehen können, vermieden werden.

Danach wird die Abhängigkeit der Verbrennung von Versuchsparametern wie der Heizrate, dem Sauerstoffgehalt und der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches untersucht. Da die Temperatur einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat wird auch die Temperaturverteilung innerhalb der Proben bestimmt. Dazu werden Versuche durchgeführt, bei denen Würfel angebohrt wurden, so daß das Thermoelement nicht nur unterhalb der Probe sondern auch in verschiedenen Tiefen innerhalb des Würfels plaziert werden kann.

Um die Abbrandgeschwindigkeit der Verbrennung zu bestimmen, werden Versuche durchgeführt, bei denen die Höhe der Würfel bei gleicher Grundfläche variiert werden.

Die folgenden dargestellten Werte sind alles relative oder normierte Werte, um vergleichbare Graphiken zu erhalten. Die Massenwerte aus der Thermogravimetriemessung werden prozentual angegeben und die Konzentrationswerte für die freigesetzten Gase aus den FTIR-Daten werden auf eine Einwaage von 100 mg bezogen. Weiterhin werden die Zeitachsen der TG- und FTIR-Werten angepaßt, indem die Verweilzeit der Gase in der Gasleitung und dem Adsorber berücksichtigt wird.

6.1 Einfluß der Probenfeuchte auf die Verbrennung

In der Literatur finden sich Hinweise, daß die Feuchte des Brennmaterials einen starken Einfluß auf die Vollständigkeit der Verbrennung hat. Um diese These zu überprüfen, werden Versuche durchgeführt, bei denen die Probenwürfel unterschiedliche Feuchtegehalte aufweisen. Dazu werden einige Proben zwei Tage im Trockenschrank getrocknet. Andere werden unterschiedlich lange in Wasser getaucht und dann trocken gewischt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Graphik dargestellt. Der Wassergehalt der Proben wird aus dem Massenverlust in der Trocknungsphase bestimmt:

A

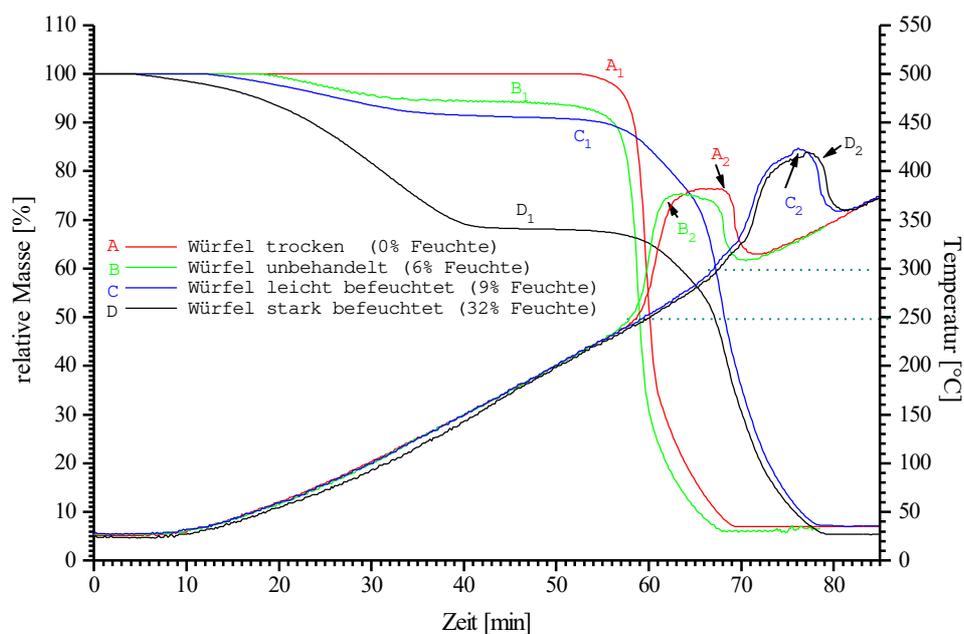


Abb. 21 Verbrennung von Holzwürfeln mit unterschiedlichem Feuchtegehalt in 21 Vol.-% Sauerstoff

Wie die Abbildung verdeutlicht, verschiebt sich mit zunehmendem Wassergehalt der Probe der Zündpunkt um ca. 50 °C zu höheren Temperaturen. Der Ausbrand wird von der Probenfeuchte nicht beeinflusst.

Der Einfluß des Wassergehaltes auf die einzelnen Phasen der Verbrennung wird aus der folgenden Darstellung der DTG -Kurven deutlicher:

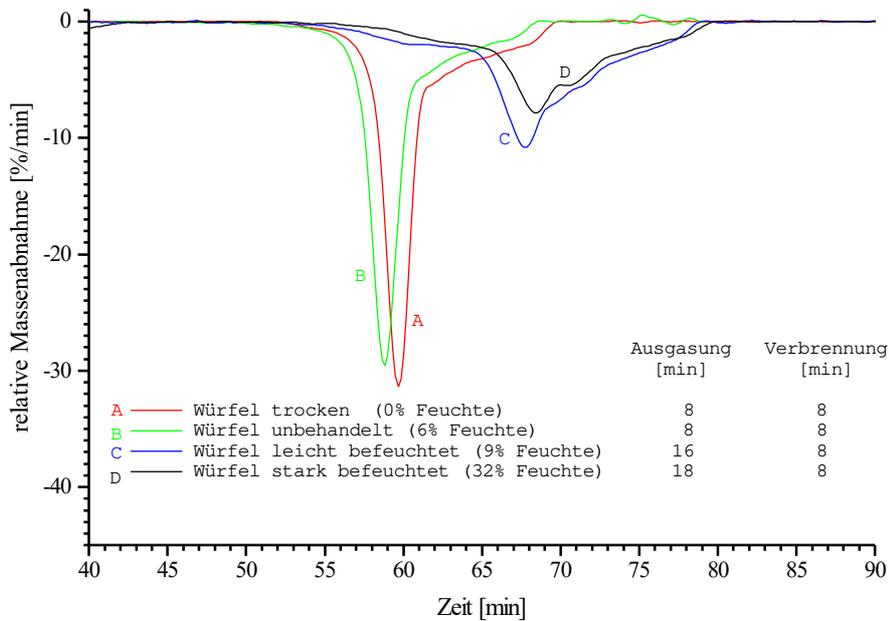


Abb. 22 Verbrennung von Holzwürfeln mit unterschiedlichem Feuchtegehalt in 21 Vol.-% Sauerstoff

Die Graphik zeigt, daß die Feuchte der Probenwürfel die Dauer der Ausgasung beeinflusst. Sie nimmt mit steigendem Wassergehalt zu. Dieser Einfluß macht sich erst ab einer Feuchte von ca. 9 % stärker bemerkbar. Eine weitere Erhöhung des Wassergehalts der Proben führt allerdings zu keiner größeren Verlängerung der Ausgasungsphase. Erstaunlich bei diesen Versuchen ist, daß die Verbrennung von der Feuchte des Brennmaterials unabhängig ist. Die Verbrennung dauert bei allen Versuchen ca. 8 min. Ebenso bleibt der Ausbrand bei allen Versuchen konstant mit etwa 94 %.

Aus diesen Versuche wird deutlich, daß bei den eingestellten Versuchsbedingungen die Feuchte der Proben nicht den erwarteten Einfluß auf die Vollständigkeit der Verbrennung aufweist. Auch werden die Geschwindigkeit der Verbrennungsreaktion und der Ausbrand nicht beeinflusst. Da die natürlichen Schwankungen des Feuchtegehalts unter 6 % liegen, weisen sie auf die gesamte Verbrennung keinen signifikanten Einfluß auf. Die Holzproben müssen somit vor den Versuchen nicht extra getrocknet werden.

Versuche mit Spanplattenproben unterschiedlicher Feuchte wurden nicht durchgeführt, da das Probenmaterial aufquoll und sich die Abmessungen der Probe um ca. 10 % vergrößerten.

6.2 Einfluß der Holzdichte auf die Verbrennung

Wie schon im Kapitel 5.1 erwähnt, variiert bei den Holzproben die Masse der einzelnen Würfel deutlich. Bei gleicher Kantenlänge schwankt das Gewicht um bis zu 200 mg (ca. 62 %). Dies bedeutet, daß die Dichte der einzelnen Holzwürfel sehr unterschiedlich ist. Die Größe und Anzahl der Poren und damit die Porösität der Holzwürfel ist sichtbar unterschiedlich: Leichtere Würfel weisen wesentlich mehr Poren auf als schwerere. Dadurch kommt es zu unterschiedlichen Gehalten an Wasser und flüchtigen Bestandteilen. Die folgende Abbildung zeigt die Schnittfläche zweier Holzwürfel mit einer Kantenlänge von 10 mm:



Abb. 23 Schnittfläche zweier Holzwürfel mit unterschiedlicher Porösität (Kantenlänge: 10 mm, gleiche Vergrößerung)

Aus diesen Bildern ist ersichtlich, daß die Poren des ersten Würfels wesentlich größer sind als die des zweiten. Dieser Unterschied macht sich auch im Gewicht der Proben deutlich: der erste Probenwürfel ist um 45 % leichter als der zweite.

Zur genaueren Überprüfung des Einflusses der Probendichte auf die Verbrennung werden Holzproben mit unterschiedlichen Massen verbrannt. Der Massenunterschied zwischen der Proben beträgt ca. 100 mg (30 %). Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

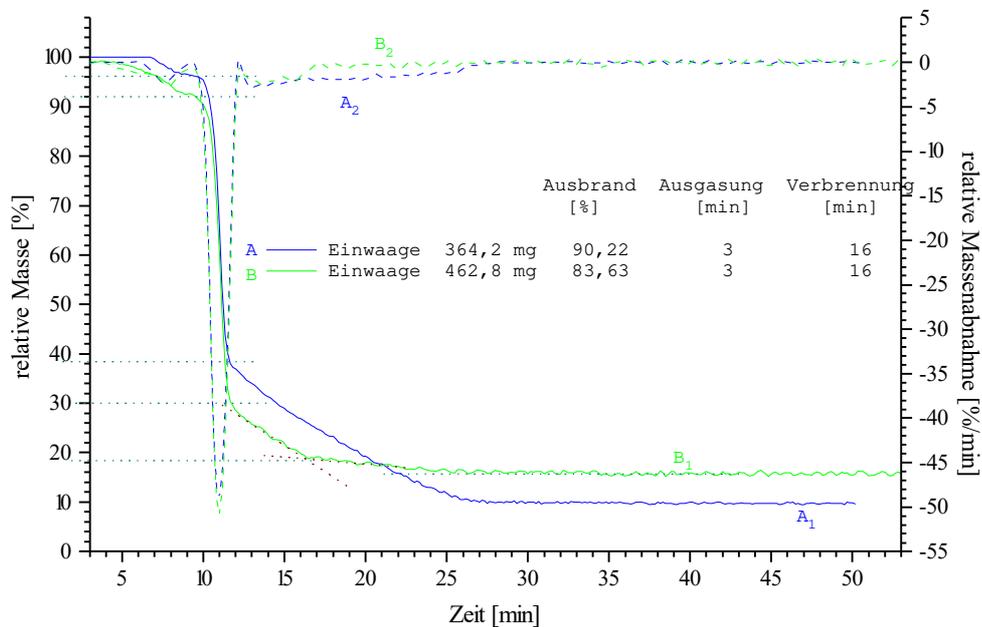


Abb. 24 Verbrennung von Holzwürfeln unterschiedlicher Masse in 10 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 50 K/min

Aus der Abbildung wird deutlich, daß der schwerere Probenwürfel ca. 4 % mehr Wasser enthält als der leichtere. Außerdem ist der Anteil an flüchtigen Bestandteilen bei beiden Würfeln unterschiedlich: der schwerere enthält 8 % mehr flüchtige Bestandteile als der leichtere. Die Dauer der Ausgasung und der Verbrennung ist bei beiden Probenwürfeln gleich, aber am Versuchsende ist im Fall des schwereren

Probewürfels ein um ca. 7 % geringeren Ausbrand festzustellen. Auffällig ist, daß bei der schwereren Probe ein zwei-modularer Abbrand stattfindet. Nach ca. 17 min ändert sich bei einer Restmasse von etwa 19 % die Geschwindigkeit der Massenabnahme. Sie verläuft nach wie vor linear, beträgt aber nicht mehr 2,2 %/min sondern nur noch 0,34 %/min.

Diese Versuchsergebnisse zeigen, daß die Unterschiede in der Masse nicht auf unterschiedliche Porösität sondern auch auf Unterschiede im Gehalt an Wasser und flüchtigen Bestandteilen zurückzuführen sind. Der geringere Ausbrand des dichteren Partikels kann durch eine schlechtere Sauerstoffzugänglichkeit an die Probenoberfläche aufgrund der stärkeren Ausgasung oder durch eine schlechtere Sauerstoffzugänglichkeit der inneren Bereiche des Würfels zustande kommen. Weiterhin ist durch die verstärkte Ausgasung der flüchtigen Bestandteile bei den schwereren Probenwürfeln ein stärkerer Wärmeabtransport zu erwarten, der zu einer Beeinflussung der Verbrennungsreaktion führt. Die Verbrennungsreaktion ist kühler, somit langsamer und nicht so vollständig wie bei den leichteren Proben. Eine sichere Klärung dieser Zusammenhänge ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Da die Masse der Proben einen so starken Einfluß auf den Verlauf der Verbrennung aufweisen, werden nur Proben verwendet, deren Unterschiede bei der Einwaage unter 10 % liegen.

6.3 Einfluß der Probenorientierung auf die Verbrennung

Holz ist nicht nur ein inhomogenes Material, sondern es ist auch anisotrop aufgebaut. Durch den Wachstumsprozeß entsteht im Holz eine Maserungsrichtung, in der sich die Tracheen, die Gefäßzellen zur Wasserleitung, ausbilden. So hat, vor allem bei den Holzproben, neben der Dichte der Proben auch ihre Orientierung in der Thermowaage einen Einfluß auf das Verbrennungsverhalten. Wird ein Probewürfel mit der Maserung quer zum Gasstrom auf den Probenhalter gelegt, ändert sich der Verlauf der Verbrennungsreaktion signifikant. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

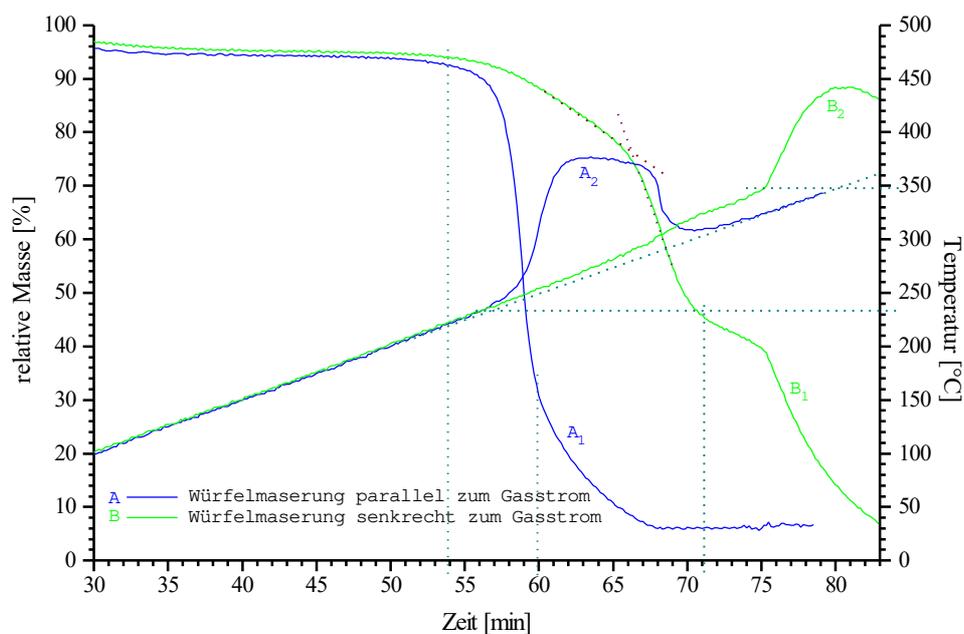


Abb. 25 Verbrennung von Holzwürfeln mit unterschiedlicher Orientierung in 21 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Aus dieser Darstellung wird deutlich, daß bei Holzwürfeln die Lage der Maserung sowohl die Ausgasung als auch die Verbrennung beeinflusst.

Die Ausgasung der flüchtigen Bestandteile sowie die Versorgung der Probe mit Sauerstoff erfolgt bei den Holzproben über die Tracheen, die als Poren auf der Schnittfläche sichtbar sind (siehe Abb. 23). Liegen die Tracheen senkrecht zur Strömungsrichtung, wird die Ausgasung behindert, so daß sich die Ausgasungsdauer verdreifacht. Neben der Verlängerung der Ausgasungszeit tritt bei diesem Versuch ein zwei-modaler Ausgasungsvorgang statt. In der ersten Phase der Ausgasung (bis etwa 70 % der Ausgangsmasse) ist die Proben­temperatur etwa gleich der Ofentemperatur. In der zweiten Phase liegt die Proben­temperatur ca. 20 °C über der Ofentemperatur. Die Ausgasung ist in dieser Phase nicht, wie in der Literatur beschrieben endotherm [7], sondern verläuft exotherm.

Neben der Behinderung der Ausgasung wird bei den Versuchen mit der Maserung senkrecht zur Strömungsrichtung der Transport des Sauerstoffs an die Probe erschwert, so daß für die exotherme Oxidationsreaktion des nach der Ausgasung verbliebenen festen Holzkohlerückstandes nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung steht. Die Wärme, die für das selbständige Weiterbrennen der Probe nötig ist, kann nicht erzeugt werden und die Probe erlischt wieder. Es zündet erst dann wieder, wenn die notwendige Wärme durch die Ofentemperatur aufgebracht wird. Der Zündpunkt der Probe verschiebt sich um 110 °C zu höheren Temperaturen. So kommt es zu einer Stufenbildung in der Massenabnahmekurve.

Bei den Spanplattenproben tritt zwar keine natürliche Bildung einer Vorzugsrichtung auf, aber durch den Preß- und Leimvorgang bei der Herstellung der Spanplatten sind die Oberflächen auf je 1 mm oben und unten dichter geleimt als der Rest des Spanplattenmaterials. So weist auch bei den Spanplattenproben die Orientierung einen Einfluß auf die Verbrennungsreaktion auf. Dieser ist aber, wie die folgende Darstellung zeigt, geringer:

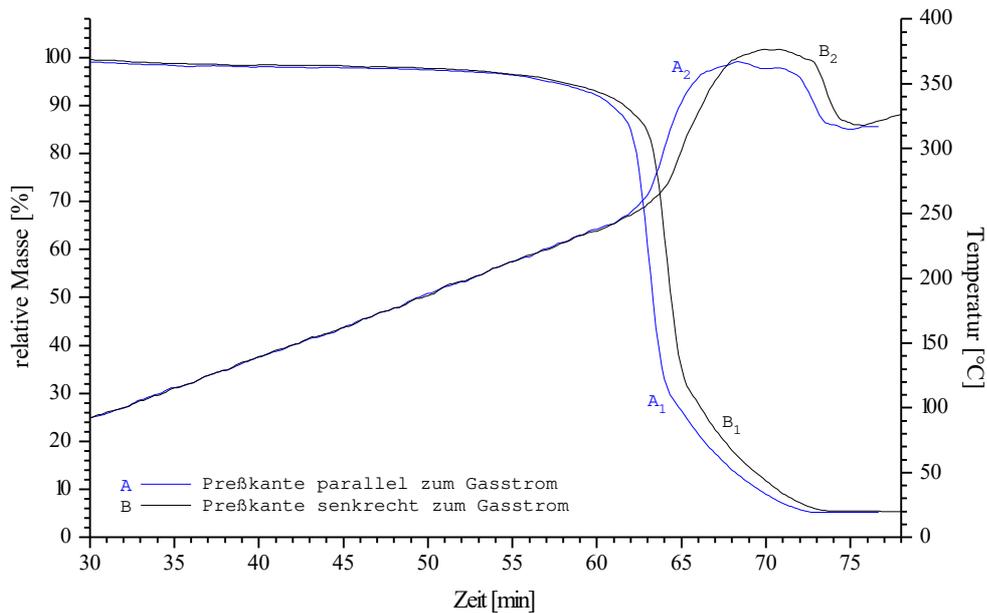


Abb. 26 Verbrennung von Spanplattenwürfeln mit unterschiedlicher Orientierung in 21Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Diese Graphik zeigt, daß die Ausgasung von der Orientierung der Probenwürfels nur leicht beeinflußt wird. Die Ausgasung erfolgt bei dem Würfel, bei dem die Preßkante parallel zum Gasstrom ausgerichtet ist, früher als bei dem senkrecht dazu orientierten. Der Verbrennungsvorgang wird davon nicht beeinflußt. Die Dauer der Verbrennungsreaktion bleibt gleich.

Die Versuche haben gezeigt, daß die Orientierung der Proben in der Thermowaage bei Holz einen großen und bei Spanplattenproben einen kleineren Einfluß auf die Verbrennungsreaktion aufweist. Um die folgenden Versuche vergleichen zu können, werden die Proben immer gleich in der Thermowaage angeordnete. Die Holzwürfel werden mit der Maserung parallel und die Spanplatteproben mit der Preßkante senkrecht zur Strömung in die Thermowaage gestellt.

6.4 Reproduzierbarkeit der Versuchswerte

In den Versuchen in Kapitel 6.1 -6.3 wurde der Einfluß der Probeneigenschaften auf die Verbrennung untersucht, um das Brennmaterial für die folgenden Versuche optimal auswählen zu können. Nun wird der Einfluß von Verbrennungsparameter wie Strömungsgeschwindigkeit, Heizrate und Sauerstoffgehalt bestimmt, um die Verbrennung optimieren zu können.

Da die Brennstoffproben inhomogen aufgebaut sind, wird zunächst die Varianz der Versuche bestimmt, um später signifikante Effekte erkennen zu können. Dazu werden Proben gleichen Volumens, aber mit leicht unterschiedlichem Gewicht verbrannt.

6.4.1 Varianz der Spanplattenverbrennung

Es werden Spanplattenwürfel der Kantenlänge 8 mm mit einem Massenunterschied von ca. 100 mg genau eingewogen und mit einer Heizrate von 5 K/min bei einem Sauerstoffgehalt von 33 Vol.-% in der Verbrennungsluft aufgeheizt.

In der folgenden Abbildung sind exemplarisch die Kurvenverläufe der Massenabnahme und die Proben temperatur von Spanplattenwürfeln mit der Zeit für vier unter gleichen Bedingungen durchgeführte Versuche dargestellt:

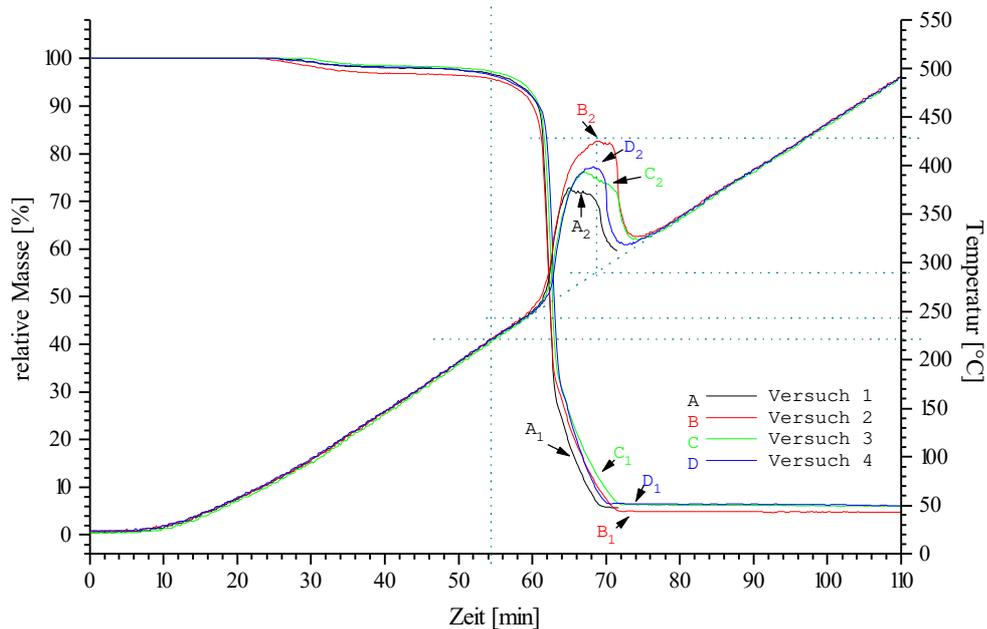


Abb. 27 Verbrennung von Spanplattenwürfeln in 33 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Aus der Graphik wird deutlich, daß die Verbrennung der verschiedenen Proben in allen drei Phasen der Verbrennung gleich verläuft:

In der 1. Phase der Verbrennung nimmt die Masse aufgrund der Trocknungsvorgänge um 1,5-3 % ab. Bei dem 2. Versuch (rote Kurve) ist der Massenverlust während der Trocknungsphase am größten. Bei diesem Versuch ist das Gewicht der Probe höher als bei den anderen, was auf einen höheren Wassergehalt zurückzuführen ist. Nach der Trocknung beginnt bei ca. 220 °C die Ausgasung der flüchtigen Bestandteile aus der Probe. Die Zündung des Rückstands erfolgt bei ca. 240 °C. Ist die Probenmasse auf 32 bis 25 % der Einwaage reduziert, tritt in allen Meßkurven eine Änderung in der Steigung der Kurve auf. Diese kennzeichnet den Beginn des Ausbrandes des festen Kohlenstoffs. Am Ende der Reaktion bleiben 5-6 % als Asche zurück. Der Verbrennungsrückstand ist weiß und hat die

Würfelform beibehalten. Die Kantenlänge des verbrannten Spanplattenwürfels beträgt 4 mm, und ist somit um die Hälfte geschrumpft.

Bei der detektierten Probertemperatur sind die Schwankungen größer als bei der gemessenen Massenabnahme. So werden Übertemperaturen von 70-120 °C gemessen, was einer Abweichung vom Mittelwert von ca. 30 % entspricht. Diese Schwankungen in der Verbrennungstemperatur auf der Probenoberfläche haben aber, wie die Abbildung zeigt, keinen Einfluß auf den Verlauf der Verbrennung.

Um die Brenndauer und den Ausbrand näher bestimmen zu können, werden die Massenabnahmekurven nach der Zeit abgeleitet. Die erhaltenen DTG -Kurven sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

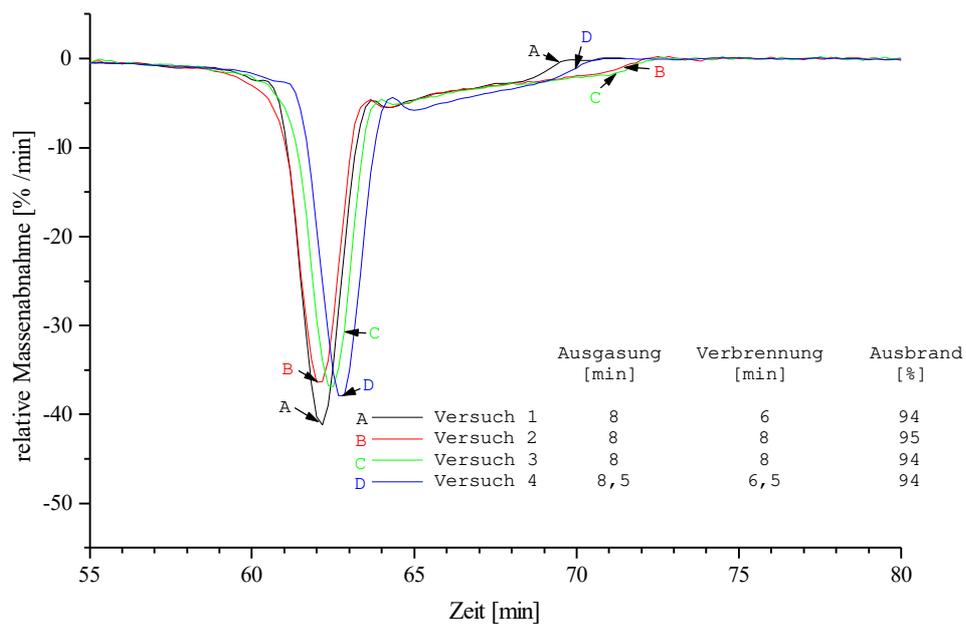


Abb. 28 Verbrennung von Spanplattenwürfeln in 33 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Aus den DTG-Kurven ist die Trocknungsphase nicht eindeutig ersichtlich, dafür kann zwischen Ausgasung und Verbrennung gut unterschieden werden. Die Dauer der Ausgasung ist bei allen Versuchen fast gleich. Sie liegt zwischen 8 min und 8,5 min. Die Dauer der Verbrennung schwankt um etwa 1 min. Der Ausbrand ist bei allen Versuchen mit 94-95 % der Ausgangsmasse fast gleich.

Diese Ergebnisse aus der TG-Messung werden durch die Ergebnisse der Gasanalytik bestätigt. Auch die aus den FTIR-Spektrometer-Daten berechneten Werte sind für alle Versuche im Rahmen der Fehlergrenzen identisch. In der folgenden Abbildung sind die auf eine Einwaage von 100 mg normierten Werte (siehe Anfang Kapitel 6) für die Freisetzung von CO₂ bei den einzelnen Versuchen graphisch dargestellt:

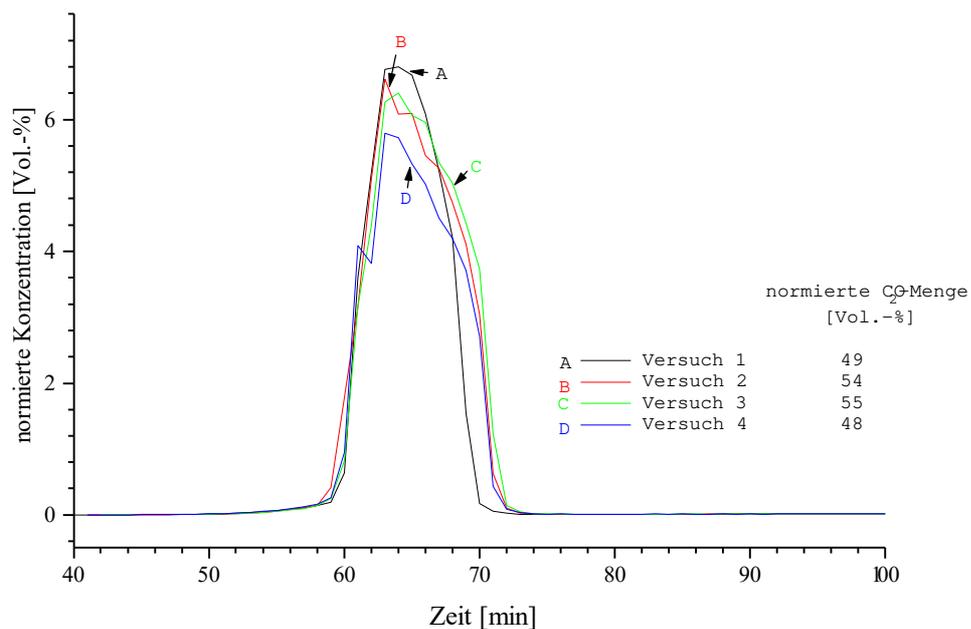


Abb. 29 Vergleich der CO₂-Entwicklung bei der Verbrennung von Spanplattenwürfeln in 33 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

In dieser Abbildung ist die normierte Menge des während der Reaktion freigesetzten CO_2 angegeben. Auch diese Werte sind fast identisch. Die Kurven der anderen Gase, d. h. für CO , CH_4 und C_2H_4 ähneln den CO_2 -Kurven. Sie weisen bis auf CO ebenfalls ein Maximum auf. Auch hier sind die detektierten Mengen des jeweiligen Gases annähernd gleich.

Um die bei der Verbrennung ablaufenden Prozesse besser interpretieren zu können, muß die Bildung der Abgase mit dem Massenverlust in Beziehung gesetzt werden. In der folgenden Graphik ist exemplarisch für einen Versuch sowohl die Massenabnahme als auch die Entwicklung von CO_2 , CO und CH_4 dargestellt:

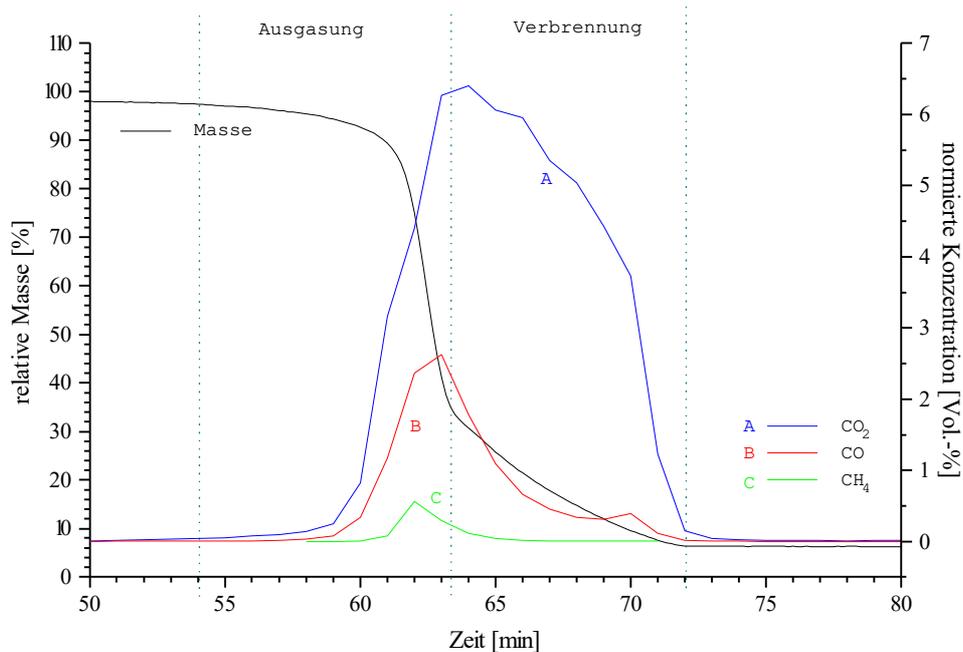


Abb. 30 Vergleich der Abgasentwicklung mit der Massenabnahme bei der Verbrennung von Spanplattenwürfeln in 33 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Aus dieser Darstellung wird deutlich, daß CO_2 und CO bei der Verbrennung von Spanplattenproben primär in der Verbrennung gebildet werden, CH_4 dagegen überwiegend während der Ausgasungsphase. Der Anteil, der in der Verbrennungs-

phase freigesetzt wird, beträgt bei CO 57 % und bei CO₂ 65 %. Der Anstieg der Konzentration des CO gegen Ende der Verbrennung ist auf die Reaktion thermisch stabiler Holzverbindungen, wie z. B. Lignin zurückzuführen (vgl. Kapitel 5.3.2.3).

Auffallend ist, daß die Abweichungen in den analysierten Werten trotz der Inhomogenität des Spanplattenmaterials sehr gering sind. Diese Beobachtung kann anhand der Struktur der Spanplattenproben begründet werden: Die Spanplatte besteht aus einer Vielzahl kleinerer Holzpartikel, die jedes für sich ein unterschiedliches Brennverhalten aufweisen kann. Durch die Verbrennung des gesamten Würfels mitteln sich unterschiedliche Einflüsse der verschiedenen Spanplattenbestandteile auf die Verbrennung heraus.

6.4.2 Varianz der Holzverbrennung

Wie in Kapitel 4.1 erwähnt, weisen die Holzwürfel trotz identischer Abmessungen von 10 mm Kantenlänge sehr unterschiedliche Massen auf. Aus diesem Grund werden mit diesem Probenmaterial drei Varianz -Versuche unter gleichen Bedingungen durchgeführt, bei den die Massendifferenz nur 40 mg beträgt. Der zeitliche Verlauf der Probenmassen und der Probestemperaturen während der Reaktion sind in der folgenden Darstellung wiedergegeben:

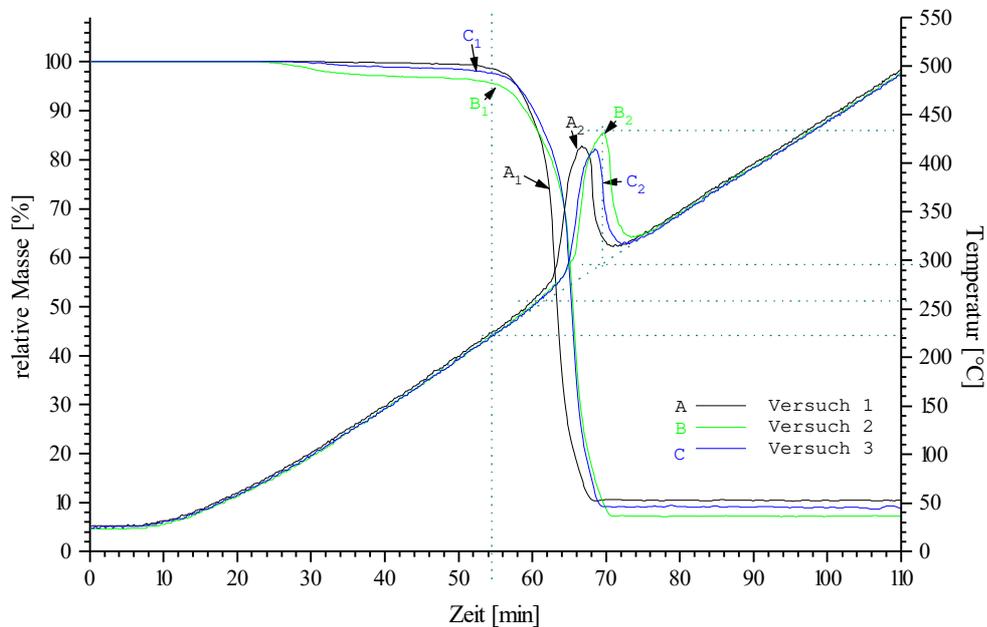


Abb. 31 Verbrennung von Holzwürfeln in 33 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Die Abbildung zeigt, daß auch bei den Holzproben die Reaktion in den einzelnen Phasen der Verbrennung sehr ähnlich verläuft. Es treten aber, im Gegensatz zu den Versuchen mit Spanplattenproben, nur geringfügige Unterschiede in Zünd- und Übertemperatur auf. Die Zündtemperaturen betragen ca. 260 °C und die Übertemperaturen liegen um die 140 °C.

Bei den TG-Kurven treten Schwankungen beim Wassergehalt und bei der Masse am Ende der Verbrennung auf. Die Wasserabgabe während der Trocknung liegt zwischen 0,5 % und 3 %. Auch hier hat die schwerste Probe (grüne Kurve) den höchsten Wassergehalt. Die Differenzen in den Endmassen sind auf diesen unterschiedlichen Anteil an Wasser in den Holzwürfeln zurückzuführen. Auffällig ist, daß die Ausgasung erst langsam einsetzt und sich dann beschleunigt. Dies wird aus den unterschiedlichen Steigungen der Kurven während der Ausgasungsphase deutlich. Die Übergänge der Ausgasungs- in die Verbrennungsphase sind aus dieser Darstellung nicht eindeutig zu bestimmen. Um diesen Punkt zu verdeutlichen, werden die Massenkurven nach der Zeit abgeleitet. Die so erhaltenen DTG-Kurven sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

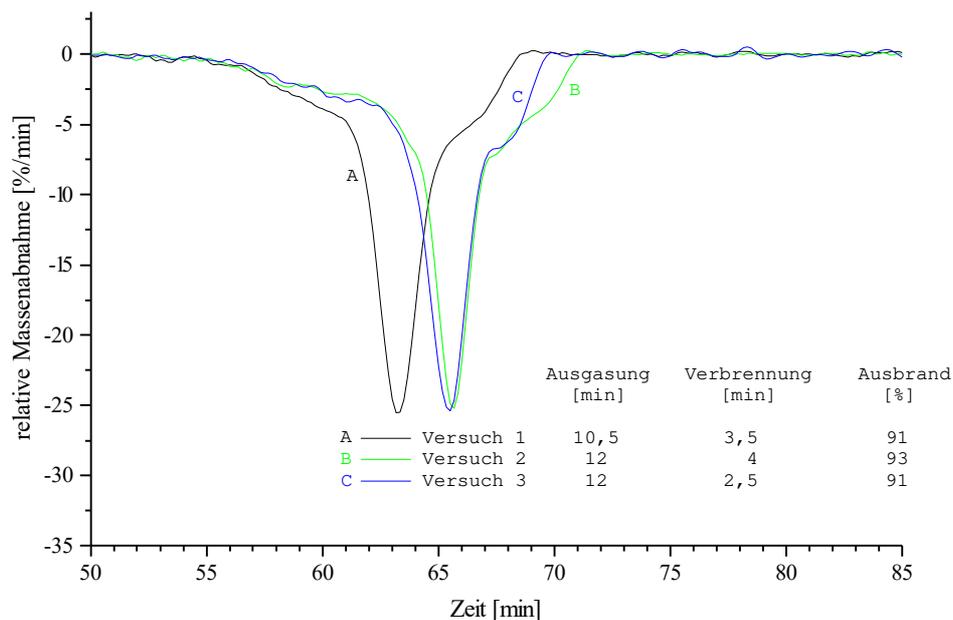


Abb. 32 Verbrennung von Holzwürfeln in 33 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Aus den DTG-Kurven ist die Dauer der Ausgasung und der Verbrennung der Holzproben bestimmbar. Die Ausgasungszeit liegt mit 10,5 min bis 12 min über der

der Spanplattenproben (ca. 8 min). Die Verbrennung dauert bei den Holzproben zwischen 2,5 min und 4 min und verläuft damit wesentlich schneller als bei dem Spanplattenmaterial (6 -8 min). Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, daß das Holzinere aufgrund der beim Holz vorhandenen Gefäßzellen für den Sauerstoff besser zugänglich ist. Der Einfluß der Sauerstoffzugänglichkeit auf die Verbrennung wird im Folgenden durch Versuche mit unterschiedlich dichten Holzsorten untersucht.

Die Schwankung der Versuchsergebnisse ist bei Holz größer als bei den Spanplattenwerten. Holz ist ein natürlicher Rohstoff und als solcher stark inhomogen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Proben sind somit größer als bei dem unter genau definierten technischen Bedingungen hergestellten Spanplattenmaterial.

Beim Vergleich der DTG-Kurven aus den Holzverbrennung mit denen der Spanplattenverbrennung wird deutlich, daß bei den Versuchen mit Holzwürfeln in den DTG-Kurven die Trocknungsphase ebenfalls nicht zu erkennen ist. Allerdings wird die bei Holzproben auftretende mehrstufige Ausgasung in dieser Darstellung als vorgeschaltete Schulter deutlich sichtbar. Dies ist bei der Verbrennung der Spanplattenproben nicht der Fall. Der Übergang zwischen der Ausgasungs- und der Verbrennungsphase ist allerdings bei den Versuchen mit Holzproben nicht so genau bestimmbar, wie bei denen mit Spanplatte als Brennmaterial. Dort ändert sich die Steigung der DTG-Kurven mit einsetzender Verbrennung viel stärker als es hier der Fall ist.

Die Identifizierung der einzelnen Reaktionsphasen, die die Holzprobe während der Aufheizung durchläuft, ist mit den Ergebnissen der Abgasanalyse möglich. Die Konzentrationsverläufe der gebildeten Abgase sind in der folgenden Abbildung zusammen mit der TG -Kurve exemplarisch dargestellt:

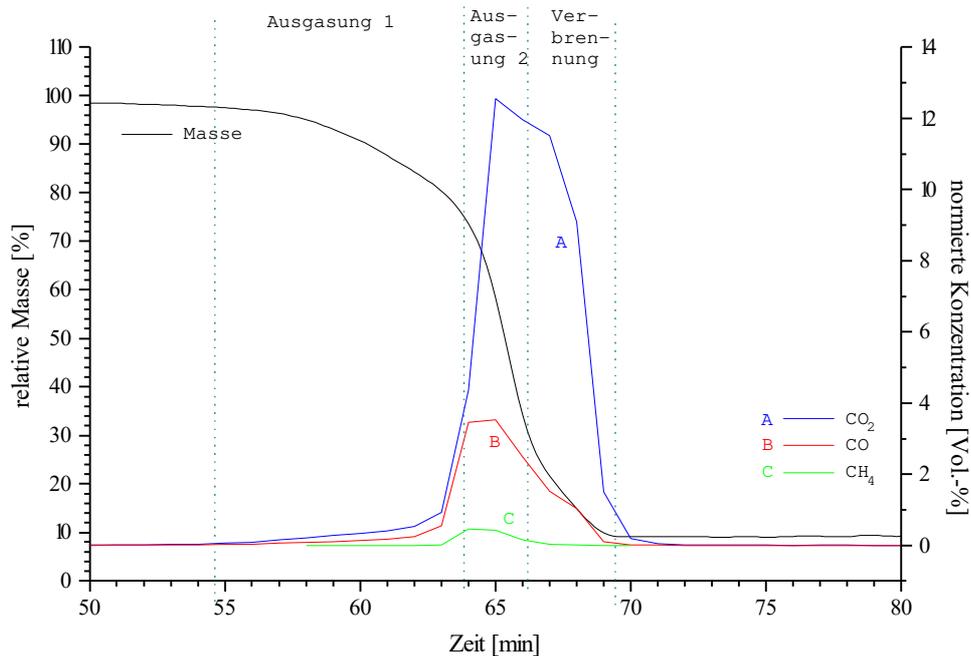


Abb. 33 Vergleich der Abgasentwicklung mit der Massenabnahme bei der Verbrennung von Holzwürfeln in 33 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Die Konzentrations-Zeit-Kurven von CO_2 und CO im Abgas verlaufen bei diesem Versuch gleichartig. Nach einer langsam einsetzenden Abgasentwicklung in einem Zeitraum von 8 min erfolgt ein sprunghafter Anstieg der CO - und CO_2 -Konzentrationen, die nach zwei Minuten - zeitgleich mit der Konzentration von CH_4 - ein Maximum erreichen. Nach dem Maximum, das ca. 10 min nach Beginn der ersten Ausgasung liegt, nehmen die Konzentrationen wieder ab. Das CO entsteht bei diesen Versuchen, im Gegensatz zu den Versuchen mit Spanplattenproben, zum größten Teil (70 %) in der Ausgasungsphase. Der Anteil des CO_2 in der Ausgasungs liegt bei diesen Versuchen bei 48 %.

Auffällig ist, daß die CH_4 -Bildung erst in der zweiten Phase der Ausgasung einsetzt und nicht wie bei der Verbrennung von Spanplattenproben schon zu Beginn. Bei den Spanplattenproben entsteht das CH_4 somit schon bei bis zu 25 °C niedrigeren

Temperaturen. Der genaue Mechanismus der CH_4 -Bildung bei Holz und Spanplattenproben konnte mit der verwendeten Apparatur nicht genauer untersucht werden.

6.4.3 Vergleich der Verbrennung von Holz- und Spanplattenproben

Die Verbrennung von Holz- und Spanplattenwürfeln verlief sehr ähnlich. Die Spanplattenproben zündeten bei ca. 240 °C, die Holzproben bei ca. 260 °C. Beide Materialien wiesen an der Oberfläche Übertemperaturen von 120 °C (Spanplatte) bis zu 140 °C (Holz) auf, wobei die bei der Spanplattenverbrennung erreichten Temperaturen ca. 10 °C unter denen der Holzverbrennung lagen. Der Wassergehalt lag bei beiden Brennstoffen bei ca. 3 % und erreichte somit nicht die Werte aus der Brennstoffanalyse (vgl. Tab. 4). Der Ausbrand war bei den Spanplattenwürfeln mit ca. 94 % besser als bei den vergleichbaren Versuchen mit Holz (91 %). Die Ausgasung war bei den Spanplattenproben mit ca. 8 min kürzer als bei den Holzproben (etwa 12 min). Die Dauer der Verbrennung des Spanplattenmaterials betrug ca. 7 min und verlief halb so schnell wie bei den Holzproben (3,5 min).

Die Konzentrationsverläufe der detektierten Reaktionsgase (CO , CO_2 , C_2H_4 , H_2O) verliefen bei beiden Brennmaterialien ähnlich. CO_2 und CO bildeten sich bei der Verbrennung von Spanplattenproben verstärkt in der Verbrennungsphase (65 % und 57 %), während bei der Holzverbrennung das CO zum größten Teil (70 %) in der Ausgasungsphase freigesetzt wurde.

Welche Prozesse in der Probe für den Unterschied in der Freisetzung der Gase verantwortlich sind, konnte mit den gegebenen Analysemethoden nicht genauer untersucht werden.

6.5 Einfluß der Heizrate auf die Verbrennung

Nachdem der Schwankungsbereich der Versuchsergebnisse festgestellt wurde, wird in den folgenden Versuchen wird der Einfluß Heizrate auf den Ausbrand und die Brenndauer genauer untersucht. Dazu werden bei einer Sauerstoffkonzentration von 21 Vol.-% fünf verschiedene Heizraten eingestellt, um den Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die Verbrennung bestimmen zu können. In der folgenden Abbildung ist der Verlauf der relativen Probenmasse gegen die Zeit aufgetragen:

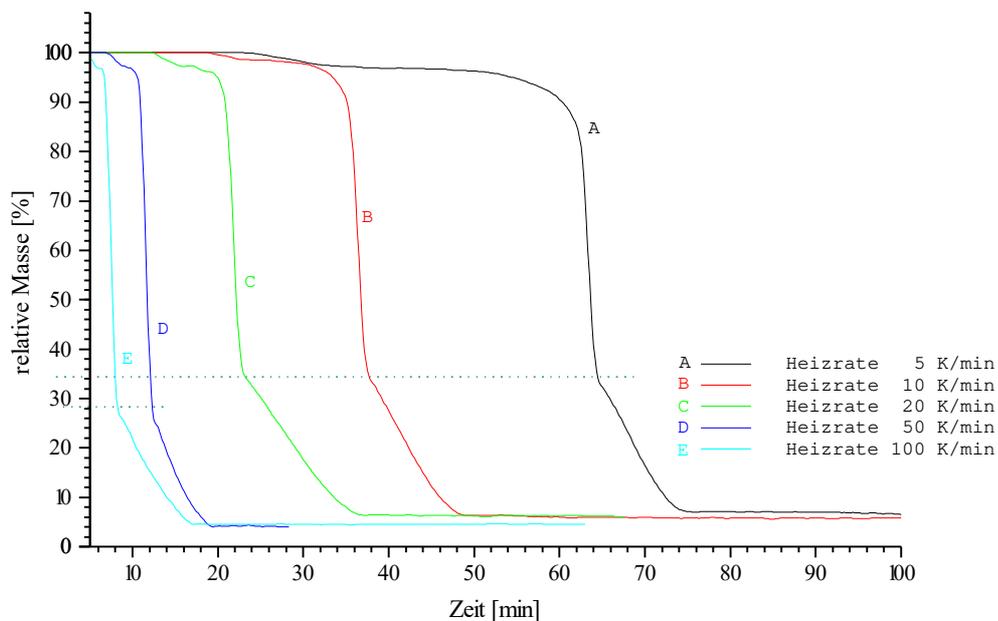


Abb. 34: Verbrennung von Spanplattenwürfeln in 21 Vol.-% Sauerstoff bei unterschiedlichen Heizraten

Die Darstellung zeigt, daß die Übergänge von der Ausgasungsphase in die Verbrennungsphase bei 28 % und 36 % der Einwaage liegen und sich ab einer Heizrate von 20 K/min mit zunehmender Heizrate zu geringeren Massen

verschieben. Es wird deutlich, daß mit zunehmender Heizrate mehr Material ausgast bevor die Verbrennung einsetzt.

In der folgenden Abbildung sind die DTA-Kurven der Versuche dargestellt, die den Einfluß der Heizrate auf den Ausbrand und die Brenndauer besser verdeutlichen:

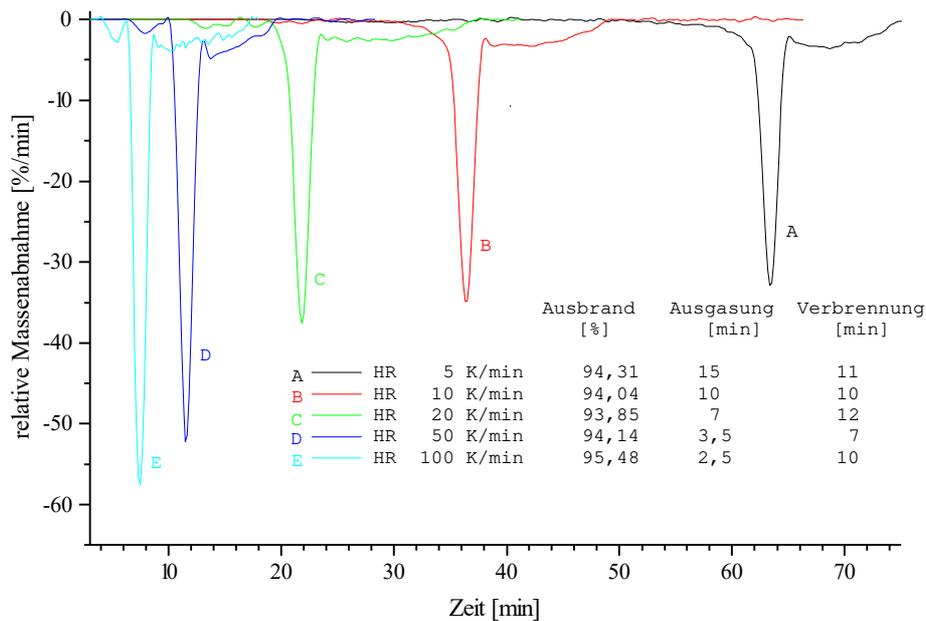


Abb. 35 Verbrennung von Spanplattenwürfeln in 21 Vol.-% Sauerstoff bei unterschiedlicher Heizrate

Der aus den DTG-Kurven berechnete Ausbrand ist bei allen Versuchen annähernd gleich. Die gesamte Brenndauer sinkt mit zunehmender Heizrate auf die Hälfte ab, wobei aber die Dauer der Verbrennung fast gleich bleibt während sich die Ausgasungszeit um 80 % verringert. Der Einfluß der Heizraten auf die Ausgasung bei diesen Versuchen ist wesentlich größer als auf die Verbrennung.

Durch die Auftragung der Dauer der Ausgasung gegen die Heizrate, kann der Einfluß der Heizrate auf die Ausgasung verdeutlicht werden:

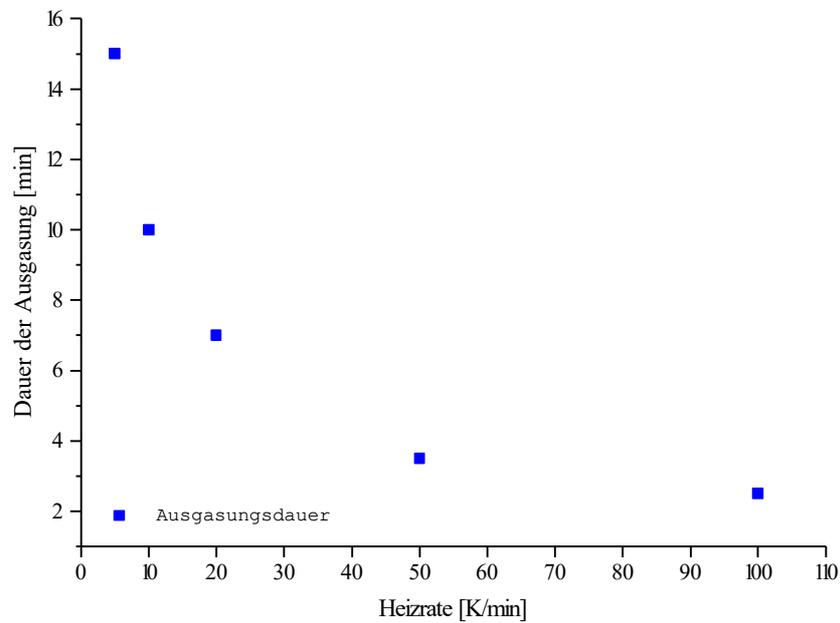


Abb. 36 Einfluß der Heizrate auf die Ausgasungszeit von Spanplattenwürfeln in 21 Vol.-% Sauerstoff

Bei langsamem Aufheizen führt eine Verdopplung der Heizraten zu einer Verkürzung der Ausgasungsdauer um etwa 30 %, während sich bei Heizraten von 50 K/min und 100 K/min die Ausgasung nur um ca. 17 % verringert.

Um den Einfluß der Heizrate auf die Zünd- und Übertemperatur besser bestimmen zu können, wird die Proben temperatur in der folgenden Darstellung gegen die Ofentemperatur aufgetragen, die zuvor in Vorversuchen ohne Probe bestimmt wurde:

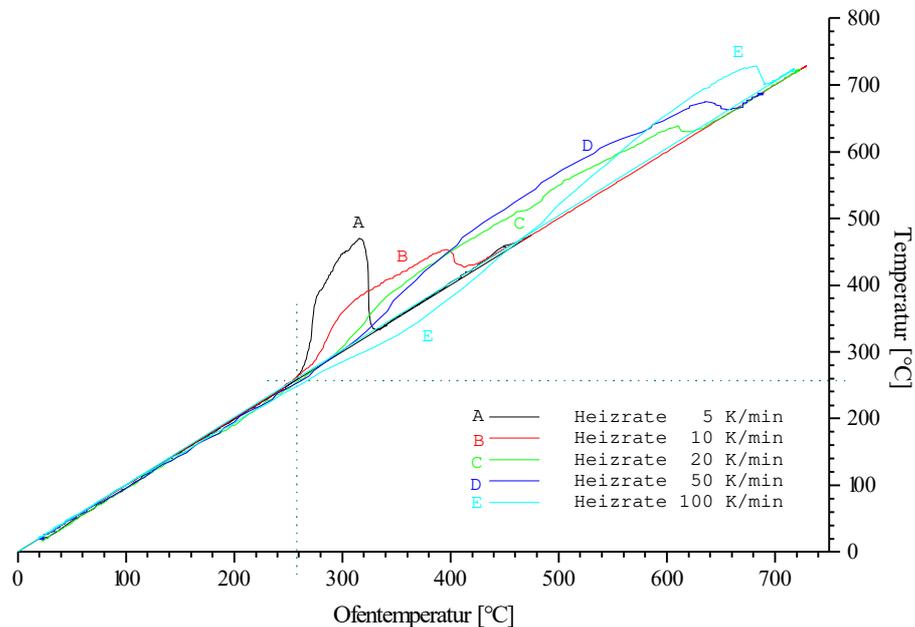


Abb. 37: Verbrennung von Spanplattenwürfeln in 21 Vol.-% Sauerstoff bei unterschiedlichen Heizraten

Aus der Abbildung ist erkennbar, daß der Zündpunkt bei allen Versuchen bei ca. 260 °C liegt. Die Übertemperatur wird mit zunehmender Heizrate geringer und erstreckt sich über einen längeren Ofentemperaturbereich. Ein interessantes Phänomen tritt bei einer Heizrate von 100 K/min auf: ab dem Punkt der Zündtemperatur findet zunächst eine Abkühlung der Probe relativ zur Ofentemperatur statt. Erst ab 460 °C wird eine Übertemperatur gemessen. Aus den DTG-Kurven wurde deutlich, daß bei einer Heizrate von 100 K/min eine sehr schnelle Ausgasung flüchtiger Bestandteile stattfindet. Da der Ausgasungsprozeß endotherm ist führt dies zu einer Erhöhung der Wärmeabfuhr und somit zu einer Verzögerung der Zündung, da die dafür notwendige Temperatur erst später erreicht wird.

Der Einfluß der Heizrate auf die Verbrennung, insbesondere auf die Ausgasungsreaktion zeigt sich deutlich in der folgenden Darstellung der Konzentrationsverläufe für CO_2 und CO aus den FTIR-Werten:

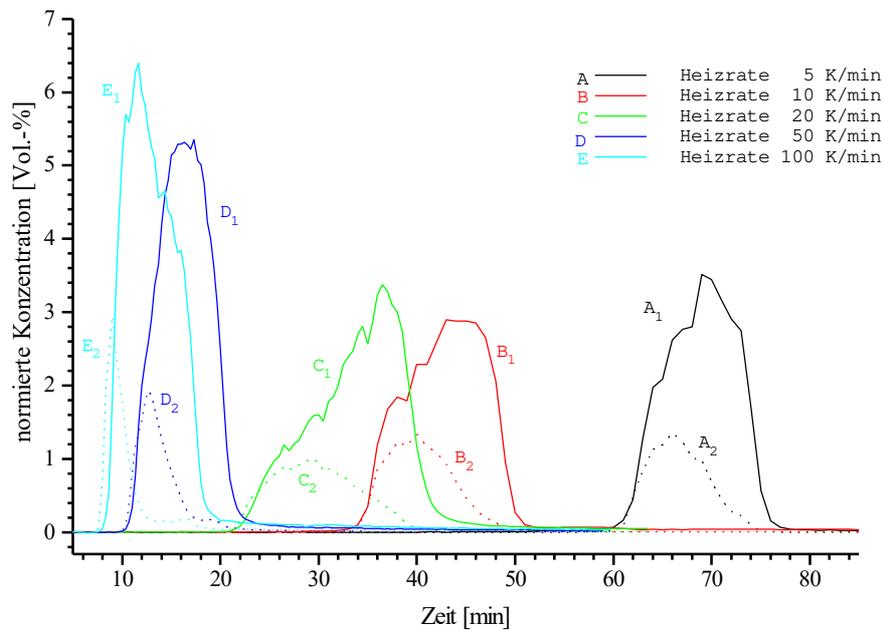


Abb. 38: Vergleich der CO_2 -Entwicklung (durchgezogene Linie) und der CO -Entwicklung (gestrichelte Linie) bei der Verbrennung von Spanplattenwürfeln von 21 Vol.-% Sauerstoff bei unterschiedlicher Heizrate

Die Abbildung zeigt, daß das CO -Maximum im Vergleich zum CO_2 -Maximum mit zunehmender Heizrate zeitlich immer früher auftritt. Da sich das CO bevorzugt in der Ausgasungsphase bildet (siehe Kapitel 5.3.2.3), bestätigt dieses Ergebnis nochmals die Beobachtung, daß die Ausgasung flüchtiger Bestandteile durch die Erhöhung der Heizrate verstärkt wird.

Um den Einfluß der Heizrate auf die Verbrennung von Holzwürfeln zu untersuchen, werden fünf Versuche mit unterschiedlichen Heizraten durchgeführt. Der Sauerstoffgehalt beträgt bei diesen Versuchen 33 Vol.-%. Da aus der Auftragung

der Meßwerte gegen die Zeit der Übergang von der Ausgasungs- in die Verbrennungsphase nicht deutlich bestimmbar ist, sind in der folgenden Abbildung sowohl die Masse als auch die Probentemperatur gegen die Ofentemperatur aufgetragen:

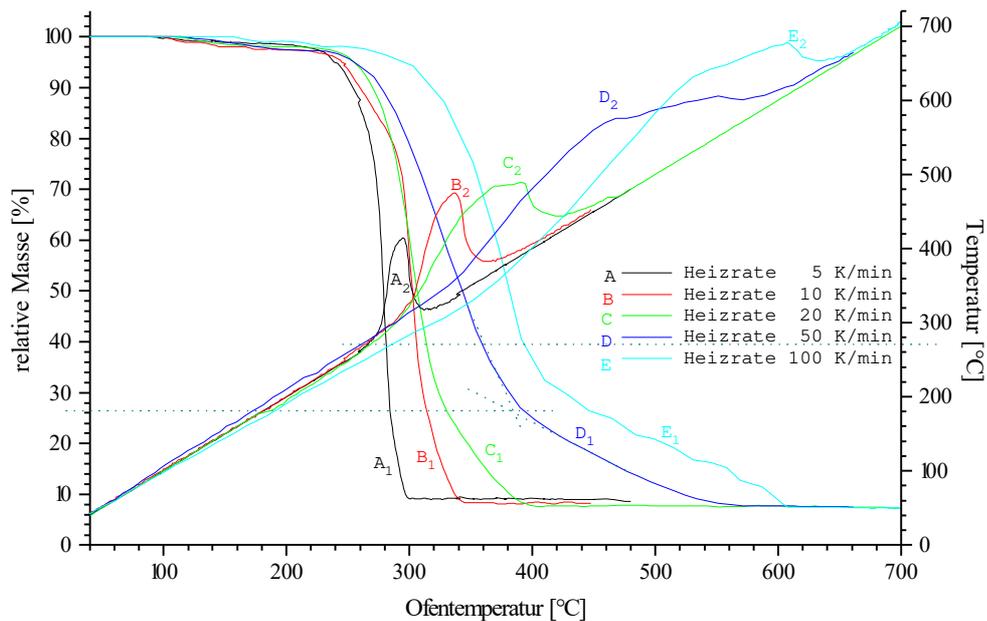


Abb. 39: Verbrennung von Holzwürfeln bei unterschiedlicher Heizrate in 33 Vol.-% Sauerstoff

Diese Darstellung zeigt, daß der Zündpunkt bei allen Versuchen bei ca. 270 °C liegt. Außerdem ist erkennbar, daß das Maximum der Übertemperatur trotz zunehmender Heizrate mit 140 °C gleich bleibt. Doch auch bei diesen Versuchen tritt bei einer Heizrate von 100 K/min zunächst eine Abkühlung der Probe auf, und erst ab 400 °C wird eine Erhöhung der Probentemperatur über die Ofentemperatur beobachtet.

Bei der Verbrennung von Holzwürfeln bleibt, im Gegensatz zur Spanplattenverbrennung, die Masse des in der Ausgasungsphase abgegebenen Materials mit

zunehmender Heizrate gleich. Der Übergang der Ausgasung in die Verbrennung liegt bei diesen Versuchen zwischen 24 % und 26 % der Ausgangsmasse. Im Vergleich zu den Versuchen mit Spanplatten hat die Erhöhung der Heizrate bei den Versuchen mit Holz einen geringeren Einfluß auf die Ausgasung, obwohl die Freisetzung von CO_2 und CO in beiden Fällen vergleichbar ist (siehe Abb. 38):

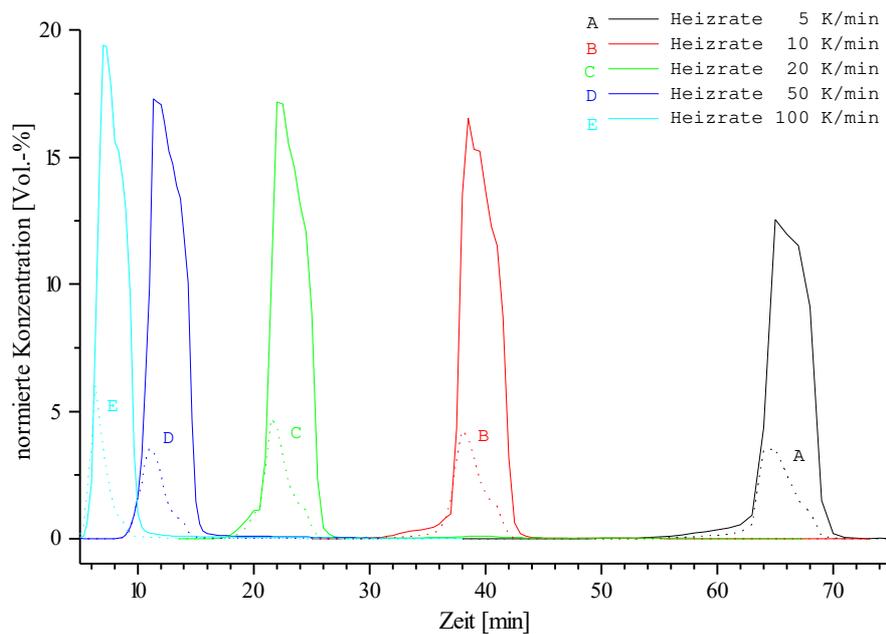


Abb. 40: Vergleich der CO_2 -Entwicklung (durchgezogen) und der CO -Entwicklung (gestrichelt) bei der Verbrennung von Holzwürfeln 33 Vol.-% Sauerstoff bei unterschiedlicher Heizrate

Bei den Versuchen mit Holzwürfeln verschiebt sich das CO -Maximum relativ zum CO_2 -Maximum ebenfalls zeitlich nach vorne, was auf eine verstärkte Ausgasung

schließen läßt. Die Ausgasung erfolgt rasch, wie aus der folgenden Abbildung der DTG-Kurven ersichtlich ist:

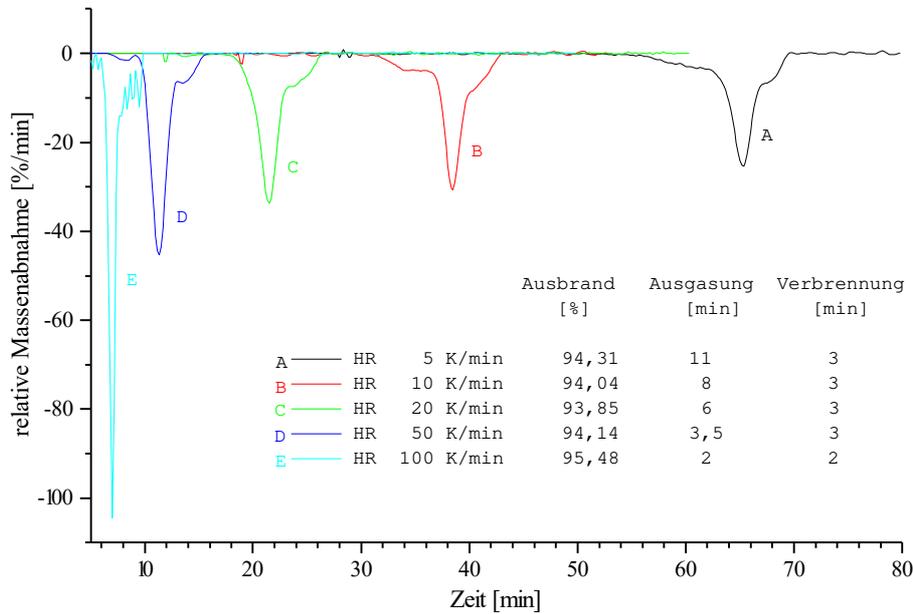


Abb. 41: Verbrennung von Holzwürfeln bei unterschiedlicher Heizrate in 33 Vol.-% Sauerstoff

Auch hier tritt mit zunehmender Heizrate eine Verringerung der gesamten Brenndauer auf, die auch bei den Versuchen mit Holzproben nur auf einer Beschleunigung der Ausgasung beruht. Die Dauer der Ausgasung flüchtiger Bestandteile verringert sich auch bei diesen Versuchen um ca. 80 %. Der Ausbrand ist bei der Holzverbrennung ebenfalls unabhängig von der Heizrate und hat mit ca. 95 % in etwa den gleichen Wert wie bei der Spanplattenverbrennung.

Die Auftragung der Ausgasungsdauer gegen die Heizrate verdeutlicht, daß bei den Versuchen mit Spanplattenproben der gleiche Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Aufheizrate und der Dauer der Ausgasung erhalten wird:

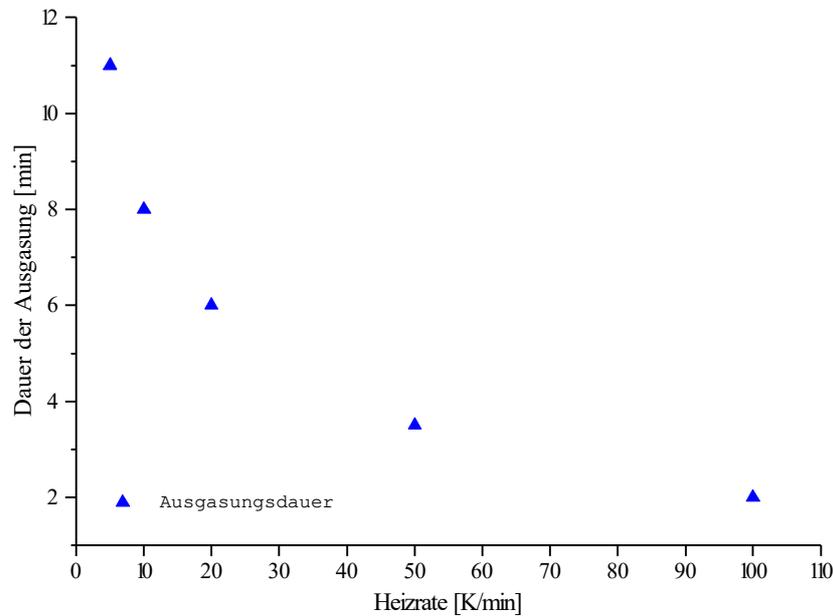


Abb. 42 Einfluß der Heizrate auf die Ausgasung zeit von Spanplattenwürfeln in 21 Vol.-% Sauerstoff

Sowohl bei Versuchen mit Spanplattenproben wie auch bei Holzproben weist die Erhöhung der Heizrate nur einen Einfluß auf die Dauer der Ausgasung auf. Die Dauer der Verbrennung des festen Holzkohlerückstandes wird von der Aufheizgeschwindigkeit nicht beeinflusst. Der Einfluß der Heizrate auf die Stärke und Dauer der Ausgasung zeigt sich auch in den FTIR -Kurven. Die Entwicklung von CO setzt mit zunehmender Heizrate immer früher ein.

6.6 Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Verbrennung

Um den Einfluß des Sauerstoffs auf die Verbrennung bestimmen zu können, wird bei den folgenden Versuchen der Sauerstoffgehalt zwischen 0 Vol.-% und 33 Vol.-% variiert. Die Variation wird bei unterschiedlichen Heizraten durchgeführt, um festzustellen, ob das Sauerstoffangebot bei unterschiedlichen Temperaturen einen Einfluß auf die Verbrennung ausweist. Für die Spanplatten- sowie für die Holzproben werden Pyrolyseversuche in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Bei diesen Versuchen können nur TG -Werte aufgenommen werden, da trotz Adsorber mit einer Verunreinigung des FTIR -Spektrometers gerechnet werden muß.

6.6.1 Sauerstoffvariation bei einer Heizrate von 5 K/min

Bei den folgenden Verbrennungsversuchen mit Spanplattenwürfeln werden die Proben in 33 Vol.-% und 21 Vol.-% mit 5 K/min aufgeheizt. Die relative Masse und der daraus berechnete relative Massenverlust sind in der folgenden Abbildung gegen die Zeit aufgetragen:

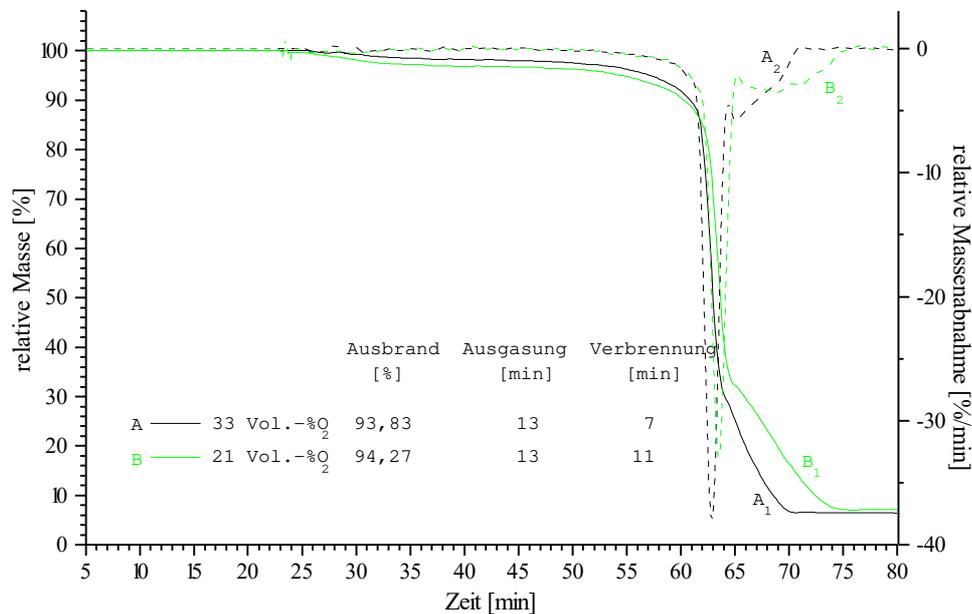


Abb. 43: Verbrennung von Spanplattenwürfeln bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten mit einer Heizrate von 5 K/min

Aus dieser Graphik wird deutlich, daß sich bei diesen Versuchen der Einfluß unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration in der Verbrennungsluft erst in der Verbrennungsphase ab einer relativen Masse von 34 % (bei 21 Vol.-% O₂) bzw. von 32 % (bei 33 Vol.-% O₂) zeigt. Die Massenabnahme während der Verbrennungsphase verläuft bei höheren Sauerstoffkonzentrationen deutlich schneller als bei niedrigeren. Wird die Sauerstoffkonzentration von 33 Vol.-% auf 21 Vol.-% reduziert, verlängert sich die Brenndauer um ca. 60 % (von 7 min auf 11 min). Die Trocknungs- und die Ausgasungsphase werden von einer Verminderung des Sauerstoffangebotes nicht beeinflusst. Der Ausbrand ist bei diesen Versuchen fast gleich.

Der Verlauf der Meßkurven der analysierten Gase (CO₂, CO, CH₄, H₂O) gleichen denen der Spanplattenverbrennung in 33 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min (siehe Abb. 29 und Abb. 30).

Bei der Verbrennung von Holzwürfeln mit einer Heizrate von 5 K/min tritt bei einigen Meßkurven ein treppenartiger Verlauf in der Massenabnahme auf:

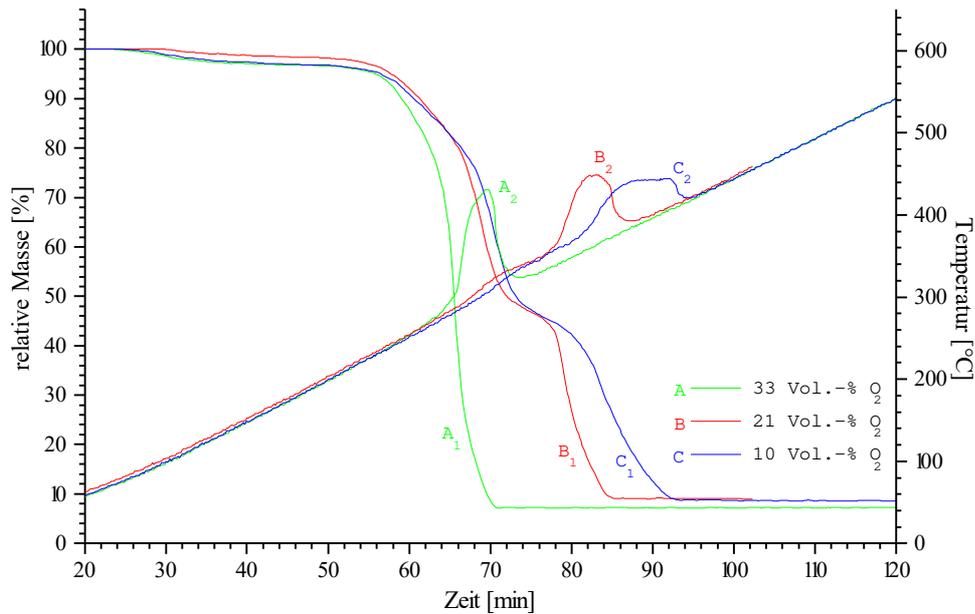


Abb. 44: Verbrennung von Holzwürfeln bei unterschiedlichem Sauerstoffgehalt mit einer Heizrate von 5 K/min

Nach dieser Abbildung ist diese Stufe bei einer Sauerstoffkonzentration von 10 Vol.-% größer als bei 21 Vol.-%. Bei einem Sauerstoffgehalt von 33 Vol.-% tritt keine Stufe auf. Wenn bei ca. 40 % der Ausgangsmasse der Abbrand des festen Kohlenstoffs beginnt, zeigt sich erneut die Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt. Der Abbrand verläuft mit steigendem Sauerstoffgehalt in der Verbrennungsluft schneller. Der Ausbrand der Holzwürfel weist, im Unterschied zu den Versuchen mit Spanplatte, eine Abhängigkeit vom Sauerstoffangebot auf: er nimmt mit abnehmendem Sauerstoffgehalt ab.

Das Auftreten der Stufe ist auch hier damit zu erklären, daß mit abnehmendem Sauerstoffgehalt in der Verbrennungsluft die Sauerstoffkonzentration auf der

Probenoberfläche nicht groß genug ist, um durch die exotherme Verbrennungsreaktion so viel Wärme zu erzeugen, daß die Probe selbständig weiter brennt. Die Verbrennung erlischt und die Probe zündet erst wieder, wenn die Umgebungstemperatur um ca. 80 °C gestiegen ist (siehe Kapitel 6.3). Am Zündpunkt liegt somit ein sensibles Gleichgewicht zwischen Wärmeerzeugung und Wärmeabfuhr vor, das durch Verringerung des Sauerstoffgehaltes leicht beeinflusst werden kann. Weitere Informationen zu dem stufenartigen Abbrand lassen sich aus der folgenden Abbildung entnehmen. In dieser Abbildung ist die Geschwindigkeit der Massenabnahme mit der Zeit dargestellt:

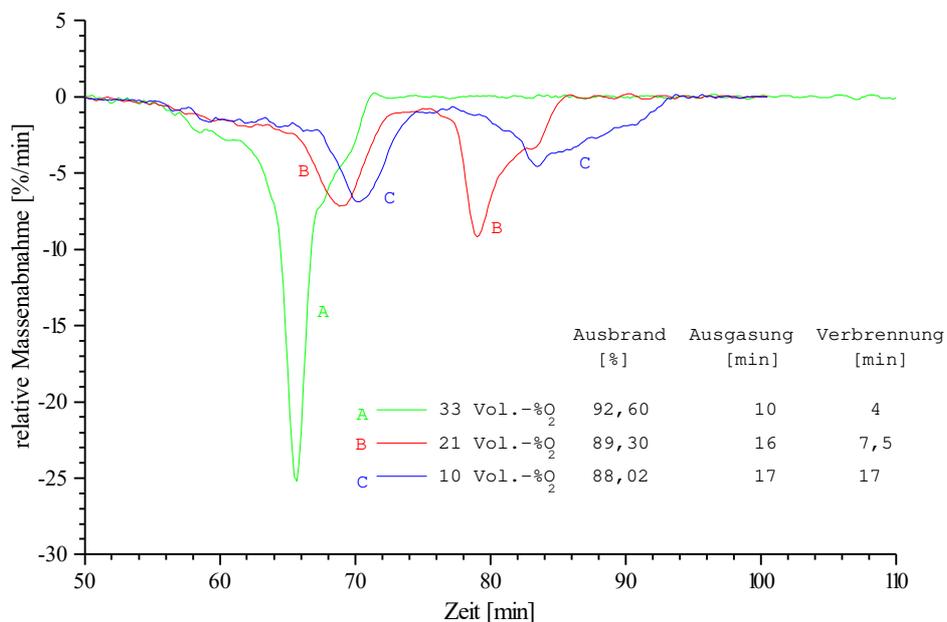


Abb. 45: Verbrennung von Holzwürfeln bei unterschiedlichem Sauerstoffgehalt mit einer Heizrate von 5 K/min

Bei 10 und 21 Vol.-% Sauerstoff in der Verbrennungsluft ist der Massenverlust in der Ausgasungsphase annähernd so groß wie in der Verbrennungsphase. Die Peaks in der Ausgasungsphase sind fast identisch. Die Ausgasung flüchtiger Bestandteile ist somit im Bereich von 10 Vol.-% bis 33 Vol.-% unabhängig vom Sauerstoffangebot. Bei der Verbrennung des festen Kohlenstoffs tritt mit abnehmender Sauerstoffkonzentration eine Verringerung der Peakhöhe bei gleichzeitiger

Peakverbreiterung auf. Die Verbrennungsdauer nimmt mit Verringerung der Sauerstoffkonzentration um 70 % um mehr als das Vierfache zu.

Bei diesen Versuchen liegen die Ausgasungs- und die Verbrennungsphase zeitlich so weit auseinander, daß sie im Interferometer aufgelöst werden können. Die FTIR-Werte für CO₂ und CO sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

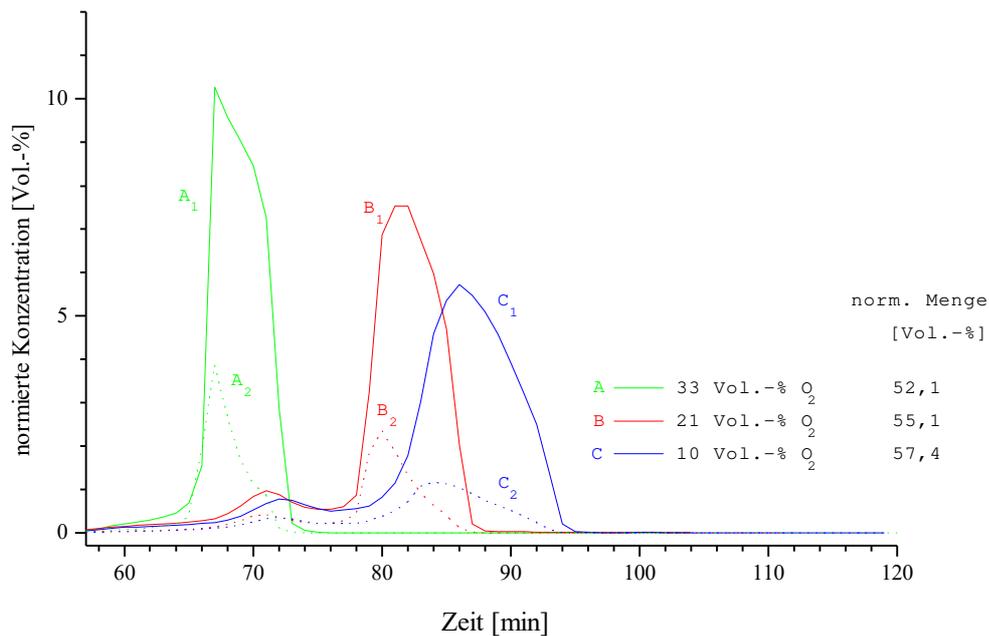


Abb. 46: Vergleich der CO₂-Entwicklung (durchgezogene Linie) und der CO-Entwicklung (gestrichelte Linie) bei der Verbrennung von Holzwürfeln bei unterschiedlichem Sauerstoffgehalt mit einer Heizrate von 5 K/min

Diese Darstellung zeigt, daß bei den Versuchen in 21 Vol.-% bzw. 10 Vol.-% in der Ausgasungsphase (1. Maximum) nur wenig Kohlenstoff als CO₂ und CO abgegeben wird. Da der Massenverlust, wie oben beschrieben, in beiden Phasen in etwa gleich ist, stellt sich die Frage, welche anderen Verbindungen bei diesen Versuchen während der Ausgasungsphase freigesetzt werden.

Zur Klärung dieses Problems wird das verunreinigte Adsorbentmaterial mit einem polaren Lösemittel (Methanol) und einem unpolaren Lösemittel (Trichlormethan) eluiert und die beiden Lösungen werden mit einer Gaschromatograph-Massenspektrometer-Kopplung (GC-MS-Kopplung) von Hewlett Packard (Modell HP 5890) mit einer HP5-Phenyl-Methylsilicon -Säule und einem MS -Detektor (Modell 5972) analysiert. Die Untersuchung der Lösungen ergab, daß es sich bei den freigesetzten Verbindungen vor allem um längerkettige Kohlenwasserstoffe (Decane bis Eicosane), längerkettige Carbonsäuren (über vier Kohlenstoffatome), verschiedene Zucker sowie aromatische Verbindungen wie Phthalate und Benzoldicarbonsäureester handelt. Die genaue Identifizierung aller Verbindungen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

6.6.2 Sauerstoffvariation bei einer Heizrate von 10 K/min

Die vorangegangenen Versuche haben gezeigt, daß sich der Einfluß der Sauerstoffkonzentration erst in der Verbrennungsphase bemerkbar macht, die Ausgasungsphase bleibt unbeeinflusst. In den folgenden Versuchen wurde die Sauerstoffkonzentration bei einer Heizrate von 10 K/min variiert, um zu überprüfen, ob diese Beobachtung mit größerer Heizrate ebenfalls zutrifft.

Die Versuche mit einer Heizrate von 10 K/min werden nur mit Spanplattenwürfeln durchgeführt. Wie bei den Versuchen mit einer Heizrate von 5 K/min hat der unterschiedliche Sauerstoffgehalt nur einen Einfluß auf die Brenndauer. In der folgenden Abbildung sind die TG - und die DTG-Kurven dieser Versuche dargestellt:

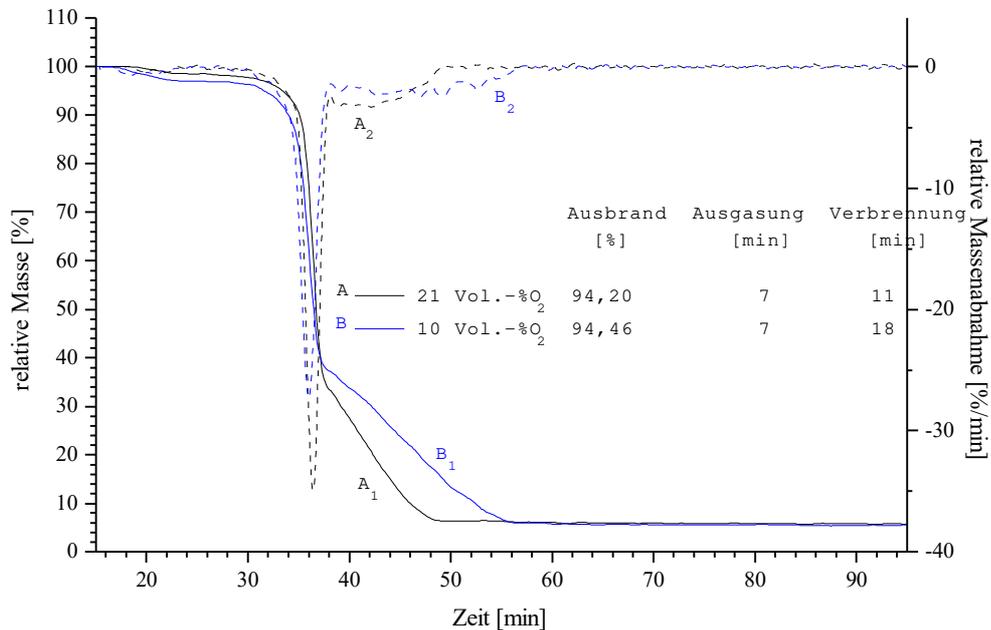


Abb. 47: Verbrennung von Spanplattenwürfeln in 21 Vol.-% und 10 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 10 K/min

Nach dieser Darstellung zeigen die beiden Meßkurven für die Massenabnahme bis ca. 38 % annähernd gleiche Verläufe. Erst wenn der Abbrand des festen Kohlenstoffs einsetzt, wird bei geringerem Sauerstoffanteil deutlich mehr Zeit für den Abbrand benötigt. Die Verlangsamung des relativen Massenverlusts zeigt sich zwischen 38 % (bei 10 Vol.-% O₂) und 34 % (bei 21 Vol.-% O₂) der Ausgangsmasse. Die Verlangsamung der Verbrennung bei abnehmendem Sauerstoffangebot hat bei diesen Versuchen mit Spanplattenproben ebenfalls keine Auswirkungen auf die Höhe des Ausbrandes, sondern nur auf die Brenndauer. Sie verlängert sich um ca. 64 % bei Halbierung des Sauerstoffangebotes.

6.6.3 Sauerstoffvariation bei einer Heizrate von 50 K/min

Um den Einfluß des Sauerstoffangebotes auf die Verbrennung noch eingehender zu untersuchen, wird eine Versuchsreihe mit Holzwürfeln durchgeführt, welche mit einer Heizrate von 50 K/min bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen verbrannt werden. Aus der folgenden Darstellung wird der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf den Abbrand deutlich. Neben verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen werden unter diesen Versuchsbedingungen auch Pyrolyseversuche unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt:

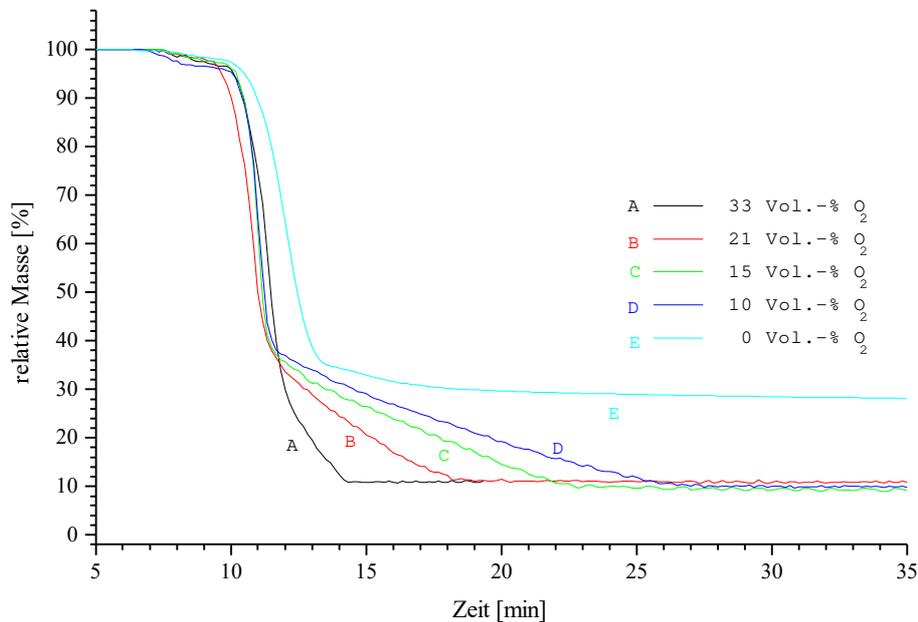


Abb. 48: Verbrennung von Holzwürfeln bei unterschiedlichem Sauerstoffgehalt und einer Heizrate von 50 K/min

Nach dieser Abbildung sind auch hier für die Prozesse der Trocknung und Ausgasung keine Abhängigkeiten vom Sauerstoffgehalt festzustellen. Erst in der Ausbrandphase für den festen Kohlenstoff, der bei ca. 38 % der Einwaage beginnt, hat der Sauerstoffgehalt einen starken Einfluß auf die Brenndauer, nicht aber auf den Ausbrand.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die Meßkurve des Pyrolyseversuches an Anfang einen ähnlichen Verlauf wie bei den Verbrennungsexperimenten aufweist. An eine Trocknungsphase mit einem geringen Massenverlust im Bereich einiger Prozente schließt sich eine Ausgasungsphase an. Die Ausgasung setzt allerdings später ein als bei den anderen Versuchen und verläuft auch langsamer. Die Massenabnahme und die Geschwindigkeit der Massenabnahme entsprechen weitgehend den Ergebnissen aus den Verbrennungsexperimenten. Erst im Bereich einer relativen Masse von ca. 35 %, d.h. wenn die flüchtigen Bestandteile aus dem Brennstoff ausgetrieben sind, nimmt die Masse der Probe nur noch sehr langsam ab, da es aufgrund des fehlenden Sauerstoffs nicht zu einer Zündung kommt.

Aufgrund der sehr guten Reproduzierbarkeit der Meßkurven bei den Pyrolyseversuchen kann eine Störung durch noch in der Apparatur vorhandenen Restsauerstoff ausgeschlossen werden.

Aus der folgenden Darstellung der DTG-Kurven können der Ausbrand, die Geschwindigkeit der Massenabnahme und daraus die Dauer der Ausgasung und der Verbrennung bestimmt werden. Da bei der Pyrolyse keine Verbrennung, sondern nur eine langsame thermische Zersetzung nach der Ausgasung einsetzt, wird bei diesem Versuch keine Brenndauer angegeben:

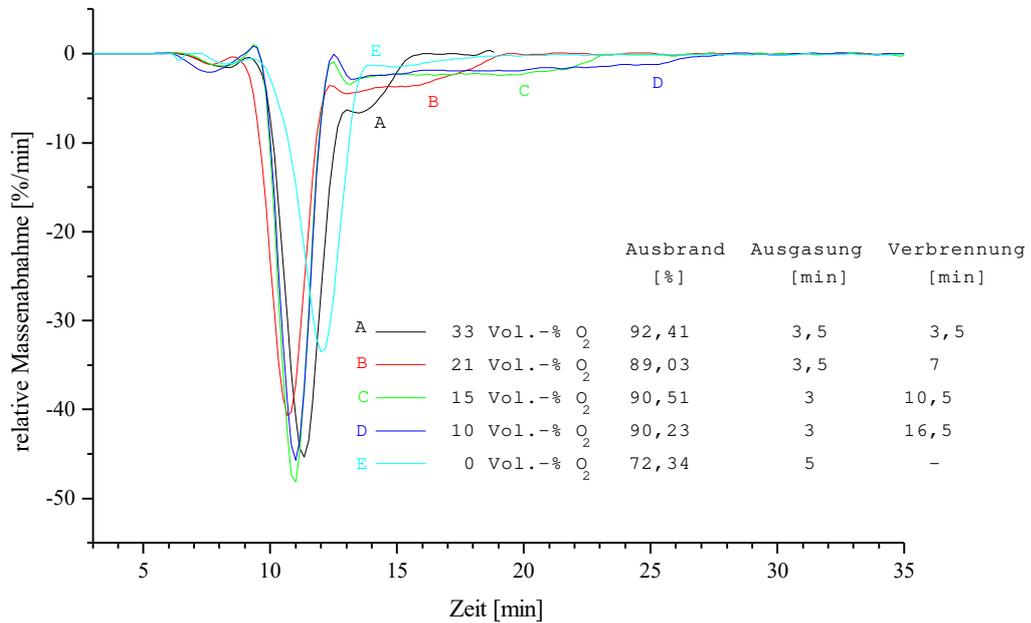


Abb. 49: Verbrennung von Holzwürfeln bei unterschiedlichem Sauerstoffgehalt und einer Heizrate von 50 K/min

Aus der Darstellung wird deutlich, daß sich mit Verringerung der Sauerstoffkonzentration um 70 % die Verbrennung um den Faktor fünf verlangsamt.

Aus der tabellarischen Zusammenstellung der Daten in Abbildung 49 ist ein Zusammenhang zwischen der Brennzeit und der Sauerstoffkonzentration zu erkennen. Um diesen zu verdeutlichen, werden die Verbrennungszeiten gegen die Sauerstoffkonzentration aufgetragen:

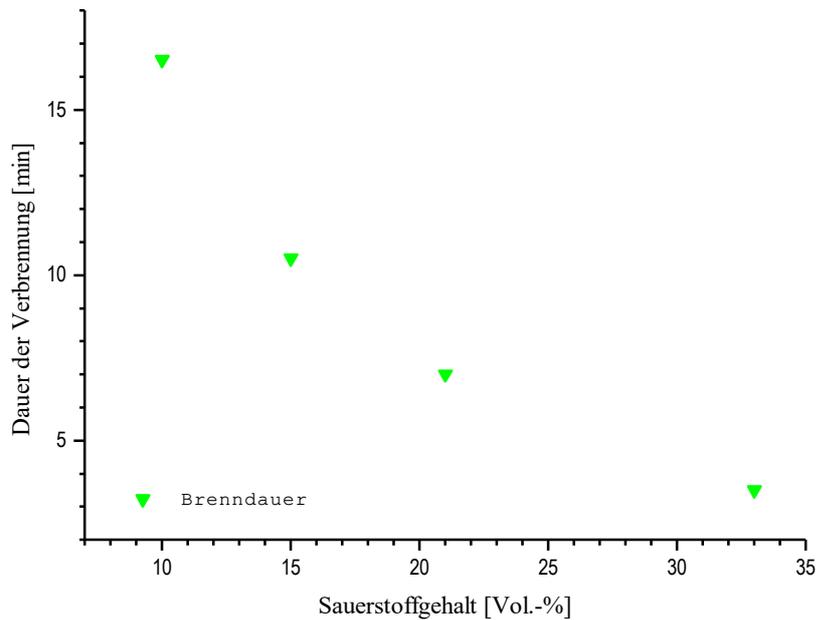


Abb. 50 Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Dauer der Verbrennungsreaktion bei der Verbrennung von Holzwürfeln mit einer Heizrate von 50 K/min.

Die Dauer der Verbrennung und die Sauerstoffkonzentration hängen nicht linear zusammen. Der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Verbrennungsdauer ist bei hohen Sauerstoffgehalten geringer als bei niedrigen. Mit Erhöhung des Sauerstoffanteils in der Verbrennungsluft im Bereich von 33 Vol.-% wird die Verbrennung nicht mehr stark beschleunigt. Eine geringe Verringerung der Konzentration des Sauerstoffs um 10 Vol.-% führt dagegen zu einer starken Verlangsamung der Verbrennung.

Diese Zusammenhänge deuten auf eine Abhängigkeit der Dauer der Verbrennung vom reziproken Sauerstoffgehalt hin. Um dies Annahme zu überprüfen, wird die Dauer der Verbrennung gegen den Kehrwert der Sauerstoffkonzentration aufgetragen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

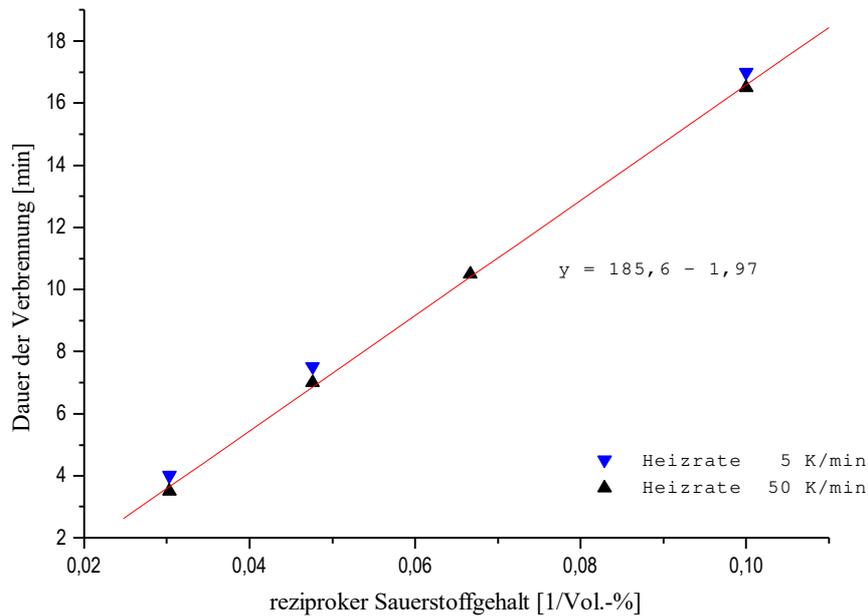


Abb. 51 Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Dauer der Verbrennungsreaktion bei der Verbrennung von Holzwürfeln mit unterschiedlicher Heizrate.

In dieser Auftragsung wird deutlich, daß die Werte alle auf einer Geraden liegen. Die Dauer der Verbrennung hängt somit vom Kehrwert der Sauerstoffkonzentration ab.

In der Graphik sind neben den Ergebnissen der Verbrennungsversuche mit Holz bei einer Heizrate von 50 K/min auch die Ergebnisse der Versuche mit Holzproben bei einer Heizrate von 5 K/min aufgetragen. Diese Werte liegen ebenfalls auf der von den Werten bei 50 K/min gebildeten Geraden. Eine Veränderung der Heizrate von 5 K/min auf 50 K/min hat bei diesen Versuchen keinen Einfluß auf den Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration und Heizrate.

In den folgenden Abbildungen wird auf die Gaszusammensetzung während der Verbrennungsreaktion näher eingegangen. Bei den Pyrolyseversuchen werden die

Verbrennungsgase nicht analysiert, da mit einer Verunreinigung der FTIR-Meßzelle durch schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe gerechnet werden mußte. Es liegen so für die Pyrolyse keine FTIR-Daten vor.

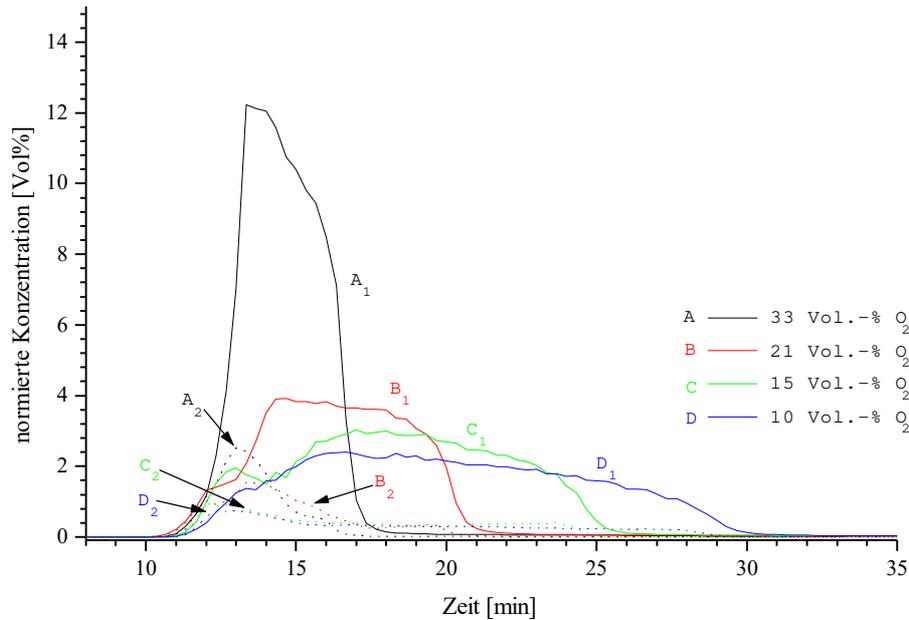


Abb. 52: Vergleich der CO₂-Entwicklung (durchgezogene Linie) und der CO-Entwicklung (gestrichelte Linie) bei der Verbrennung von Holzwürfeln bei unterschiedlichem Sauerstoffgehalt und einer Heizrate von 50 K/min

Da sich mit abnehmendem Sauerstoffgehalt die Verbrennungsphase verlängert, wird das bei der Reaktion gebildete CO₂ über einen längeren Zeitraum abgegeben, so daß die zu einem Zeitpunkt (t) detektierten Konzentrationen geringer sind. Die Gesamtmenge an CO₂ ist aber bei allen Versuchen in etwa konstant.

Die folgende Abbildung zeigt die oben dargestellten Konzentrationen von CO₂ und CO im Abgas während des Beginns der Verbrennungsphase noch genauer:

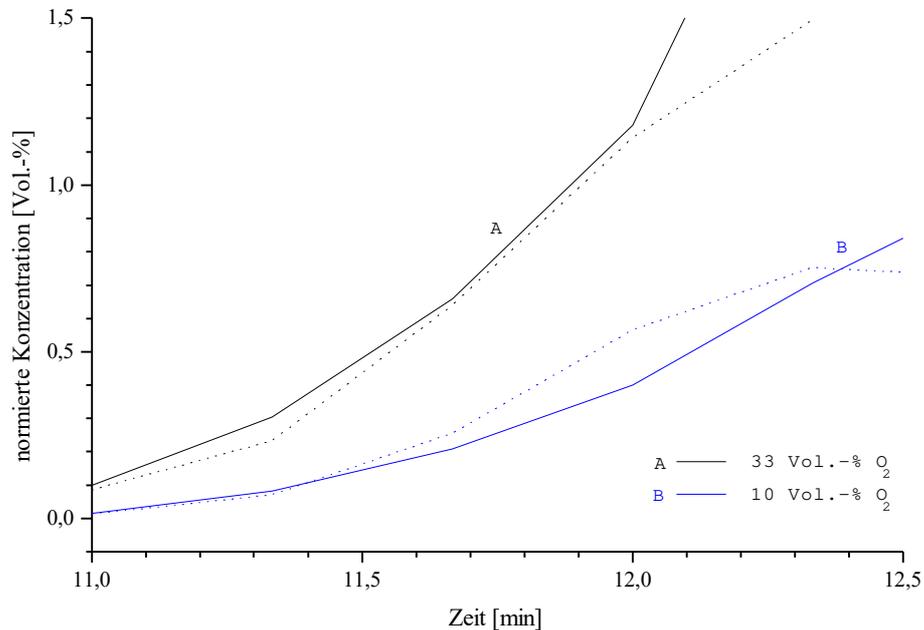


Abb. 53: Vergleich der CO₂- Entwicklung (durchgezogen) und der CO- Entwicklung (gepunktet) bei der Verbrennung von Holzwürfeln in 33 und 10 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 50 K/min

Aus der Abbildung wird deutlich, daß bei Verringerung des Sauerstoffangebotes eine Verschiebung des CO-Maximums relativ zum CO₂-Maximum zu geringeren Zeiten auftritt (vgl. Kapitel 5.3.2.3). Bei einem Sauerstoffgehalt von 33 Vol.-% fällt das Maximum der CO -Entwicklung mit der maximalen CO₂-Konzentration zusammen. In der Darstellung steigen beide Kurven gleichermaßen an. Bei einem Sauerstoffgehalt von 10 Vol.-% ist die CO-Entwicklung ab 11,5 min stärker als die Entwicklung von CO₂, so daß zu Beginn der Verbrennung die CO -Konzentration die CO₂-Konzentration übersteigt. Die Maxima der anderen analysierten Gase verschieben sich nicht. Es tritt hier nur eine Abnahme der Peakhöhe und eine Peakverbreiterung auf.

6.6.4 Sauerstoffvariation bei einer Heizrate von 100 K/min

Der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Verbrennung bei einer Heizrate von 100 K/min wird anhand der Verbrennung von Spanplattenwürfeln bei unterschiedlichem Sauerstoffgehalt untersucht. Es zeigen sich bei diesen Versuchen ähnliche Effekte wie bei der Verbrennung von Holzwürfeln mit einer Heizrate von 50 K/min.

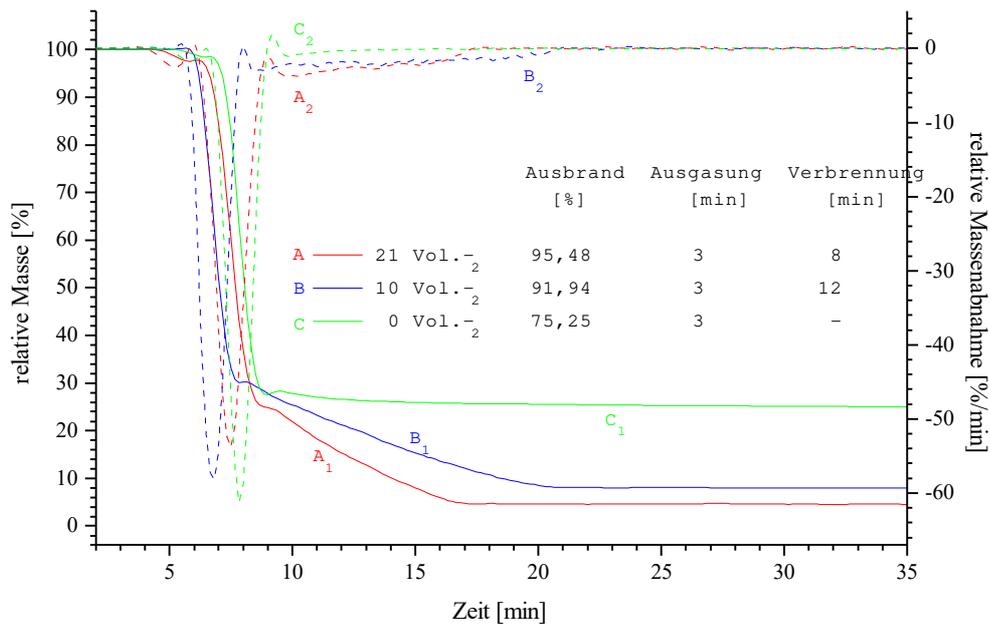


Abb. 54: Verbrennung von Spanplattenwürfeln in 21 Vol.-% und 10 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 100 K/min

Aus dieser Abbildung wird deutlich, daß die Ausgasung bei diesen Versuchen bis zu einer relativen Masse von 30-25% stattfindet, danach setzt die Verbrennung ein, soweit Sauerstoff vorhanden ist. Die Dauer der Verbrennung verlängert sich bei diesen Versuchen mit Halbierung der Sauerstoffkonzentration nur um 50 % und nicht, wie bei der Holzverbrennung bei einer Heizrate von 50 K/min um 80 % (siehe Abb. 49).

Auch bei den Versuche mit Spanplattenproben zeigt sich bei Verringerung der Sauerstoffkonzentration eine Verlängerung der Verbrennung. Die Ergebnisse der

Versuche werden auch hier gegen den Kehrwert der Sauerstoffkonzentration aufgetragen:

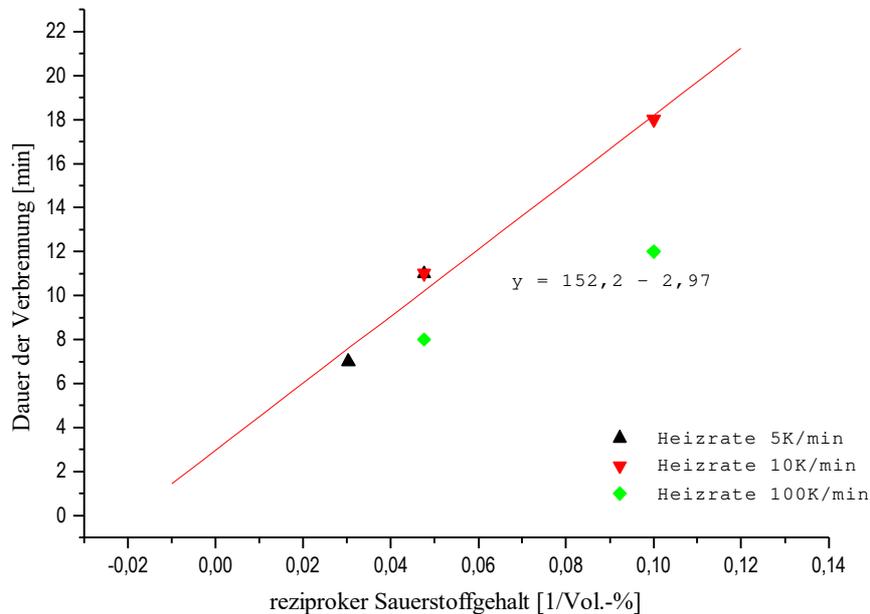


Abb. 55 Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Dauer der Verbrennungsreaktion bei der Verbrennung von Spanplattenwürfeln mit unterschiedlicher Heizrate

Die Graphik zeigt, daß die Ergebnisse der Versuche bei einer Heizrate von 5 K/min und 10 K/min auf einer gemeinsamen Geraden liegen. Die Ergebnisse der Versuche bei einer Heizrate von 100 K/min liegen dagegen nicht auf dieser Geraden. Dieses Ergebnis bestätigt die Sonderstellung aller Versuche, die bei einer Heizrate von 100 K/min durchgeführt wurden. Bei dieser hohen Heizrate treten zwei Effekte auf, die den Verlauf der Verbrennung so beeinflussen, daß die Ergebnisse dieser Versuche sich von den anderen unterscheiden erstens überlagern sich die einzelnen Phasen der Verbrennung, und zweitens ist die Ausgasung so intensiv, daß sich die

Probe zunächst einmal abkühlt, wo bei den anderen Versuchen schon die exotherme Zersetzungsreaktion eingesetzt hat (siehe Kapitel 6.5).

Bei diesen Versuchen mit Spanplattenproben tritt gleichfalls mit Verringerung des Sauerstoffangebotes eine Verschiebung des CO-Maximums relativ zum CO₂-Maximum auftritt. Die Kurven ähneln denen der Verbrennung von Holzproben mit einer Heizrate von 50 K/min (siehe Abb. 52 und Abb. 53).

Hier sei noch einmal auf die Pyrolyse eingegangen. Die Pyrolysekurve verläuft bis 28 % der Ausgangsmasse gleich denen der Verbrennungsversuche und verdeutlicht, daß die Ausgasung unabhängig vom Sauerstoffangebot ist. Weiterhin wird deutlich, daß unter Pyrolysebedingungen etwa die gleichen Mengen an flüchtigen Bestandteilen entweichen wie bei den Verbrennungsversuchen. Dieser Sachverhalt trifft sowohl für die Holzwürfel als auch für die Spanplattenproben zu.

6.7 Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Verbrennung

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß bei der Verbrennungsreaktion teilweise ein labiles Gleichgewicht von Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr vorliegt, das durch die Sauerstoffkonzentration im Gasstrom stark beeinflußt wird. Um den Einfluß der Sauerstoffkonzentration und der Temperatur auf die Verbrennung der Proben näher zu untersuchen, werden Versuche mit unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten des Verbrennungsgasstroms durchgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit wird zwischen 50 ml/min und 900 ml/min variiert, um einen möglichst großen Strömungsbereich abzudecken. Eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit führt zu einer schnelleren Nachlieferung des bei der Reaktion verbrauchten Sauerstoffs und somit zu einer Erhöhung der Sauerstoffkonzentration auf der Probenoberfläche. Bei Reaktionen, bei denen eine äußere Diffusion einen Einfluß auf die Reaktion aufweist, führt eine Erhöhung der

Strömungsgeschwindigkeit somit zu einer Beschleunigung der Reaktion. Neben der Erhöhung der Sauerstoffkonzentration hat eine schnellere Strömung eine verstärkte Wärmeabfuhr durch die stärkere Konvektion zur Folge. Die Probenoberfläche wird gekühlt und die Probentemperatur liegt bei großer Strömungsgeschwindigkeit tiefer.

In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse der Verbrennungsversuche mit Spanplatteproben bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten dargestellt:

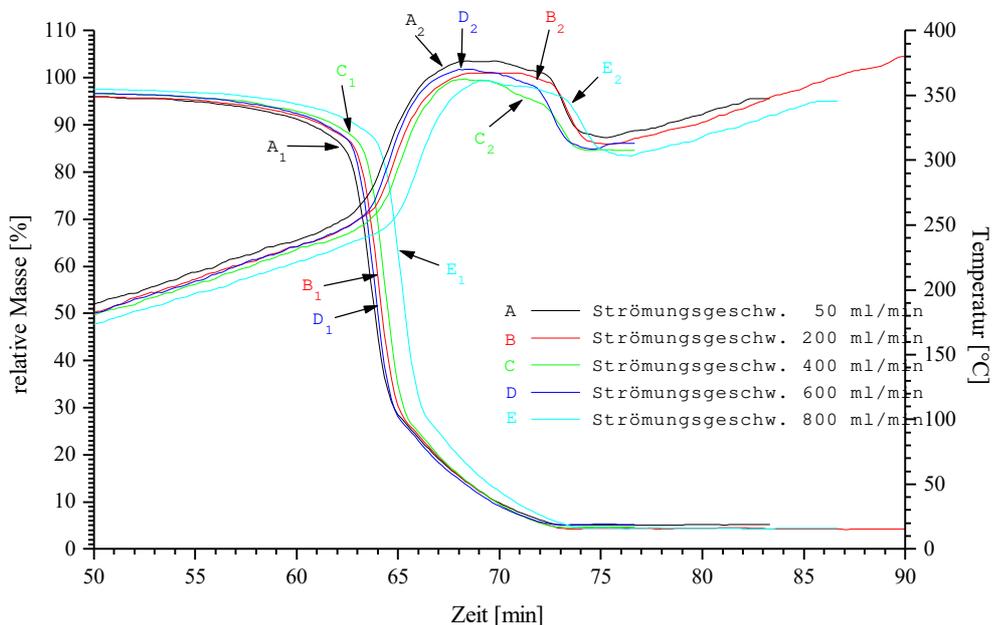


Abb. 56 Verbrennung von Spanplattenwürfeln mit einer Heizrate von 5 K/min in 21 Vol.-% Sauerstoff bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten

Aus der Darstellung wird deutlich, daß die Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von 50-600 ml/min keinen signifikanten Einfluß auf die Verbrennung von Spanplattenwürfeln aufweist. Bei dem Versuch mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 800 ml/min wird die Probe durch den großen Volumenstrom so stark gekühlt, daß nach 62 min der Temperaturunterschied zu den anderen Versuchen bei ca. 20 °C liegt. Die Ausgasung und die Verbrennung setzen bei

diesem Versuch ca. 2 min später als bei den anderen Versuchen ein. Die verspätete Zündung hat aber keinen Einfluß auf den Verlauf der nachfolgenden Verbrennung. Die Verbrennungsreaktion verläuft, abgesehen von der zeitlichen Verzögerung bei 800 ml/min bei allen Versuchen gleich, so daß auch die Erhöhung der lokalen Sauerstoffverfügbarkeit keinen Einfluß auf das Abbrandverhalten der Spanplattenproben aufweist. Daraus ergibt sich, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen die Diffusion von Sauerstoff in die Reaktionszone nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit macht sich bei den Versuchen mit Holzproben viel stärker bemerkbar:

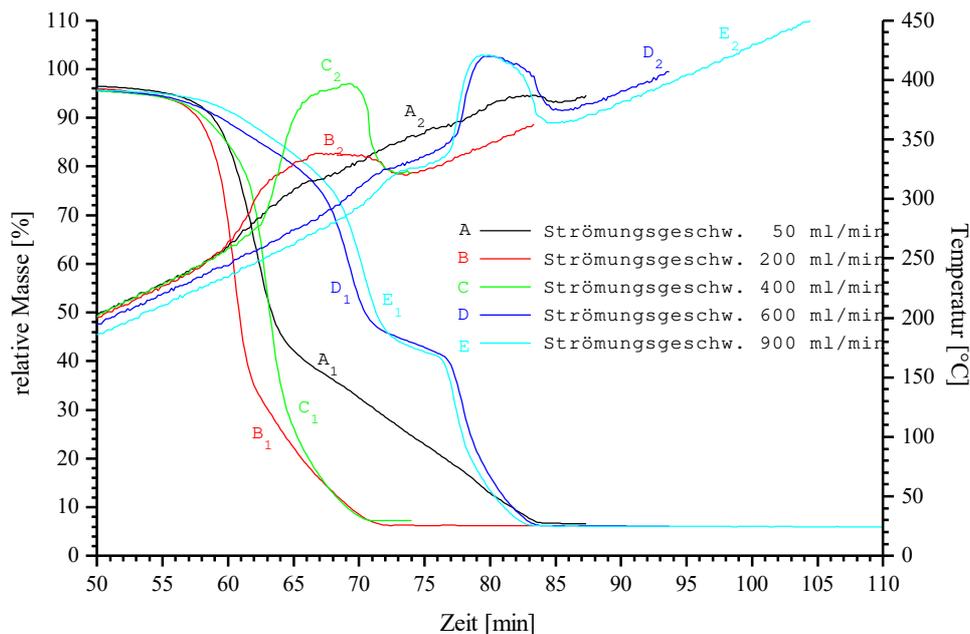


Abb. 57 Verbrennung von Holzwürfeln mit einer Heizrate von 5 K/min in 21 Vol.-% Sauerstoff bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten

Aus der Darstellung wird deutlich, daß die Strömungsgeschwindigkeit bei der Verbrennung von Holzproben einen viel größeren Einfluß auf das Brennverhalten der Proben aufweist, als bei den Spanplattenproben. Bei diesen Versuchen läuft die

Verbrennung bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 ml/min mit 20 min am langsamsten und wird mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit schneller. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 ml/min ist der Transport von Sauerstoff in die Reaktionszone der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Diffusionshemmung wird mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit so weit abgebaut, daß die Verbrennung bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 400 ml/min nur noch 7 min dauert. Der Einfluß der Diffusion auf die Verbrennung nimmt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit im Bereich geringer Strömung (zwischen 50 ml/min und 200 ml/min) schnell ab. Bei Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 200 ml/min und 400 ml/min ist der Einfluß der Strömung auf die Verbrennung nicht mehr groß, so daß in diesem Bereich die Diffusion des Sauerstoffs in die Reaktionszone eine untergeordnete Rolle bei der Verbrennung der Holzproben spielt.

Ab einer Strömungsgeschwindigkeit von 600 ml/min weisen die beschriebenen Temperatureffekte einen stärkeren Einfluß auf das Brennverhalten der Proben auf als die Diffusion. Wie bei den Versuchen mit Spanplattenmaterial wird die Probe durch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit um ca. 20 °C im Vergleich zu den anderen Versuchen abgekühlt, so daß auch hier die Ausgasung und die Verbrennung später einsetzen. Weiterhin kommt es aber bei den Versuchen mit Holzproben zu der schon vorher beobachteten Stufenbildung in der TG -Kurve. Durch die stärkere Wärmeabfuhr mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit kommt es zu einer Verzögerung der Zündung bis hin zur vorübergehenden Löschung der Verbrennungsreaktion. Der Zündpunkt erhöht sich um 80 °C. Die Folge der Stufenbildung ist eine Trennung von Ausgasungs- und Verbrennungsphase. Die Holzproben weisen somit eine viel größere Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit auf als die Spanplattenproben. Die Sauerstoffdiffusion in die Reaktionszone und die Wärmetönung der Reaktion haben bei den Versuchen mit Holz als Brennmaterial einen sehr starken Einfluß auf das Brandverhalten der Proben. Der Ablauf der Verbrennung wird zwar von diesen Faktoren beeinflusst, der Ausbrand ist allerdings bei allen Versuchen gleich.

6.8 Temperaturverteilung im Probenwürfel

In den vorherigen Versuchen wurde der Einfluß der Versuchsparameter wie Heizrate, Sauerstoffkonzentration und Strömungsgeschwindigkeit sowie Probeneigenschaften wie Dichte, Anisotropie und Feuchtigkeitsgehalt auf die Verbrennung untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß neben einigen Probeneigenschaften, wie Dichte und Anisotropie der Proben, der Sauerstoffkonzentration in der Reaktionszone auch die Temperatur der Probe während der Reaktion einen entscheidende Rolle spielt.

Um über die Temperaturverteilung in den Holz- bzw. Spanplattenwürfeln während der Verbrennungsversuche Aufschluß zu erhalten, werden einige Würfel angebohrt und die Temperatur im Inneren des Probewürfels gemessen (vgl. Abb. 10). Dazu werden die Holz- und Spanplattenwürfel aufgrund ihrer unterschiedlichen Größe unterschiedlich tief angebohrt: Spanplattenwürfel 3 mm bzw. 7 mm; Holzwürfel 5 mm. Der Ort der Temperaturmessung liefert bei sonst gleichen äußeren Bedingungen unterschiedliche Übertemperaturen.

Die folgende Graphik zeigt die Verbrennung von unterschiedlich tief angebohrten Spanplattenwürfeln:

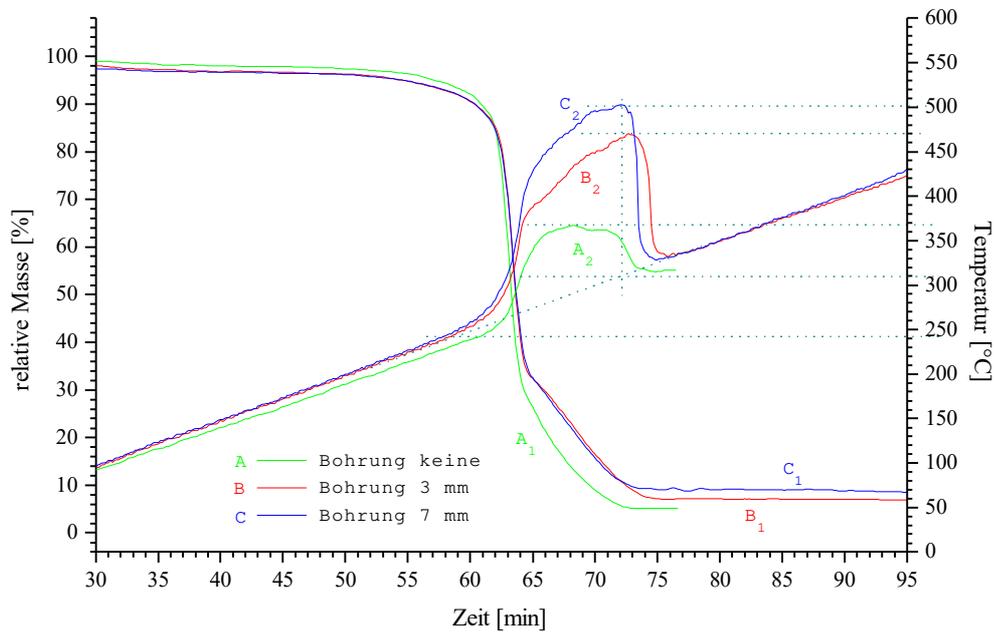


Abb. 58: Verbrennung von Spanplattenwürfeln mit unterschiedlich tiefer Bohrung in 21 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Aus der Darstellung ist ersichtlich, daß die Zündtemperaturen alle bei 240 °C liegen, die Übertemperaturen sich aber, je nach Eindringtiefe des Thermoelements, um bis zu 100 °C unterscheiden. Die höchsten Übertemperaturen liegen bei:

100 °C	Übertemperatur auf der Oberfläche des Würfels
160 °C	Übertemperatur 3 mm im Würfelinneren
200 °C	Übertemperatur 7 mm im Würfelinneren

Wie erwartet liegen die Temperaturen im Inneren des Probenwürfels höher als an der Oberfläche. Auf der Oberfläche der Probe wird die bei der Verbrennungsreaktion erzeugte Wärme durch Konvektion besser abgeführt als durch Wärmeleitung im Inneren der Probe, so daß die Oberfläche kühler ist als das Probeninnere.

Bei dieser Versuchsanordnung findet eine leichte Beeinflussung der Verbrennung des Würfels und des Ausbrands durch die Bohrung z. B. durch Wärmeabfuhr durch das Thermoelement bzw. den besseren Zugang des Sauerstoffs zum Würfelinneren statt, die aber keinen signifikanten Einfluß auf die Aussagekraft der Ergebnisse hat.

Die Messung der Übertemperatur bei den Versuchen mit Holzproben liefert ähnliche Ergebnisse wie die der Spanplattenproben. Bei der Verbrennung von Holzwürfeln liegt der Temperaturunterschied zwischen Oberfläche und Würfelinnerem in der Größenordnung der Spanplattenverbrennung. Die folgende Abbildung zeigt die Temperatur von Holzproben auf der Würfeloberfläche bzw. 5 mm im Inneren der Probe:

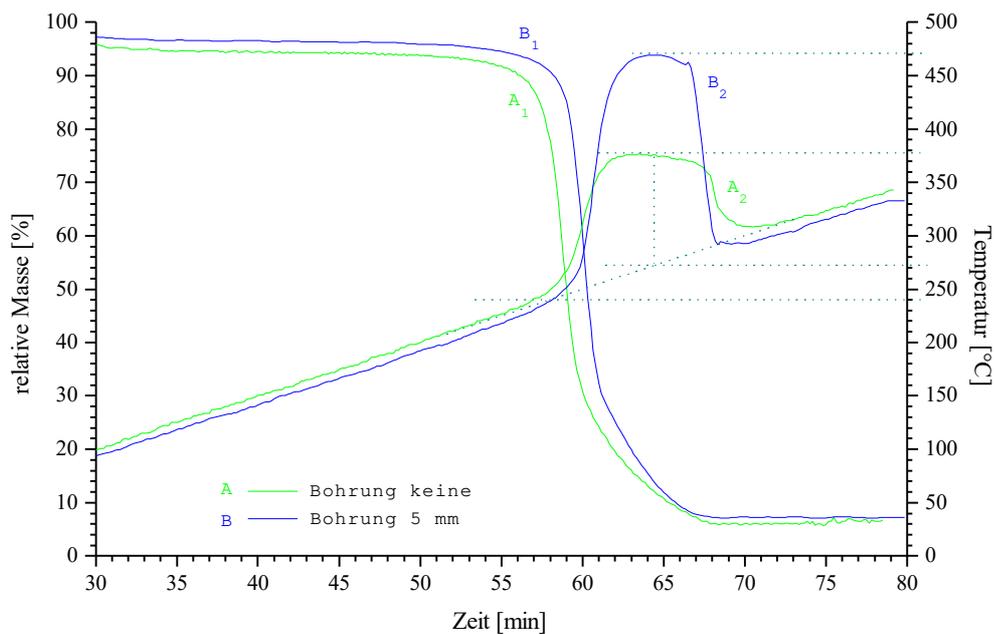


Abb. 59: Verbrennung von Holzwürfeln in 21 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Die Zündung beginnt bei 240 °C und führt zu einer stärkeren Temperaturerhöhung im Würfelinneren als an der Oberfläche. Die höchsten im Würfelinneren gemessene

Temperaturen liegen fast doppelt so hoch wie die an der Oberfläche.

- 110 °C Übertemperatur auf der Oberfläche
- 200 °C Übertemperatur 5 mm im Würfelinneren

Diese Versuche zeigen, daß die Temperatur im Probeninneren um etwa 100 % höher liegt als auf der Oberfläche der Probe.

Um den Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die der Wärmeleitung in den Proben zu überprüfen, werden Versuche bei Heizraten von 10 und 100 K/min durchgeführt. Die folgende Abbildung zeigt die Temperaturverläufe auf der Oberfläche und im Würfelinneren von Spanplattenproben bei der Verbrennung mit unterschiedlichen Heizraten:

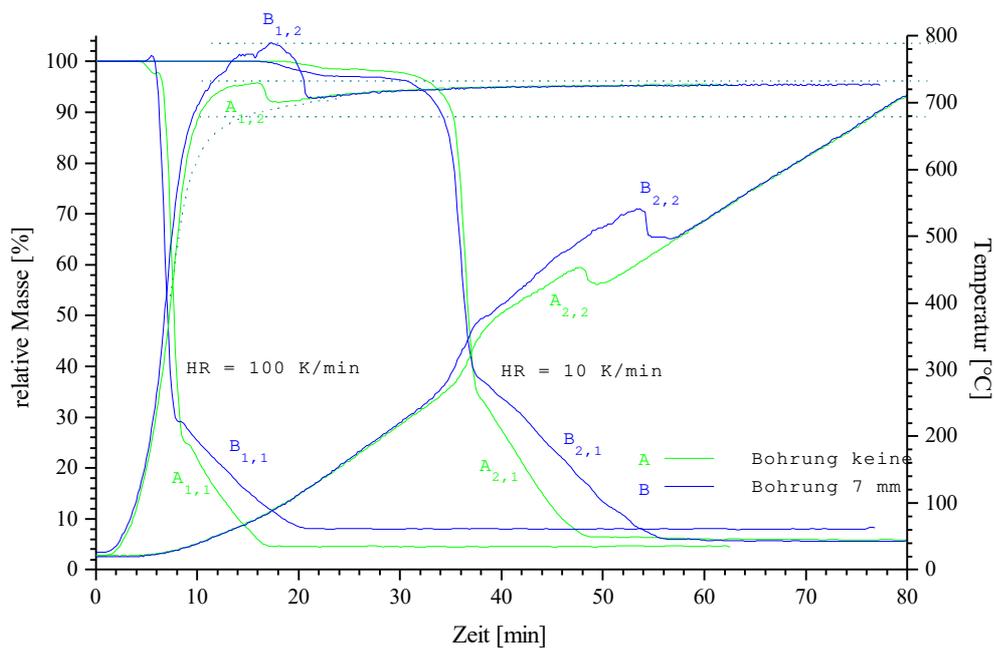


Abb. 60: Verbrennung von Spanplattenwürfeln mit und ohne Bohrung in 10 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 10 und 100 K/min

Aus der Darstellung wird deutlich, daß bei den Versuchen mit hohen Heizraten der Unterschied in der Übertemperatur zwischen Oberfläche und Würfelinneren ca. 100 % beträgt. Er liegt somit in den gleichen Größenordnungen wie bei den Versuchen mit niedrigen Heizraten. Die Heizrate hat also keinen Einfluß auf die Temperaturverteilung in der Probe während der Verbrennung. Der Unterschied in den Absolutwerten der Übertemperatur bei beiden Versuchsreihen ist mit dem geringeren Sauerstoffgehalt zu begründen: Je weniger Sauerstoff in der Verbrennungsluft vorhanden ist, desto niedriger liegt die Verbrennungstemperatur.

6.9 Versuche in einem Röhrenofen

Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennungsreaktion nach dem Arrhenius-Ansatz von der Proben temperatur abhängig ist, müßte die Reaktion langsam auf der Oberfläche beginnen und im Inneren des Probenwürfels infolge der höheren Erwärmung immer schneller verlaufen.

Um den Verlauf der Verbrennung genauer zu untersuchen, werden Verbrennungsversuche in einem Quarzglas -Röhrenofen durchgeführt. Durch diese Versuchsanordnung kann die Probe während der Verbrennung beobachtet werden.

Bei den folgenden Versuchen wird der Probenwürfel auf ein V2A -Stahlnetz gegeben und mit Hilfe eines gebogenen Drahtes so in der Mitte des Röhrenofens platziert, daß die Verbrennung des Würfels gut beobachtet werden kann. Während der Reaktion werden mit einer Digitalkamera der Firma Casio (Modell QV 300 LCD Digital Camara) mit einer Auflösung von 360000 Pixel Bilder aufgenommen, um den Reaktionsablauf zu dokumentieren. Die Proben werden bei diesem Versuchsaufbau von links angeströmt:

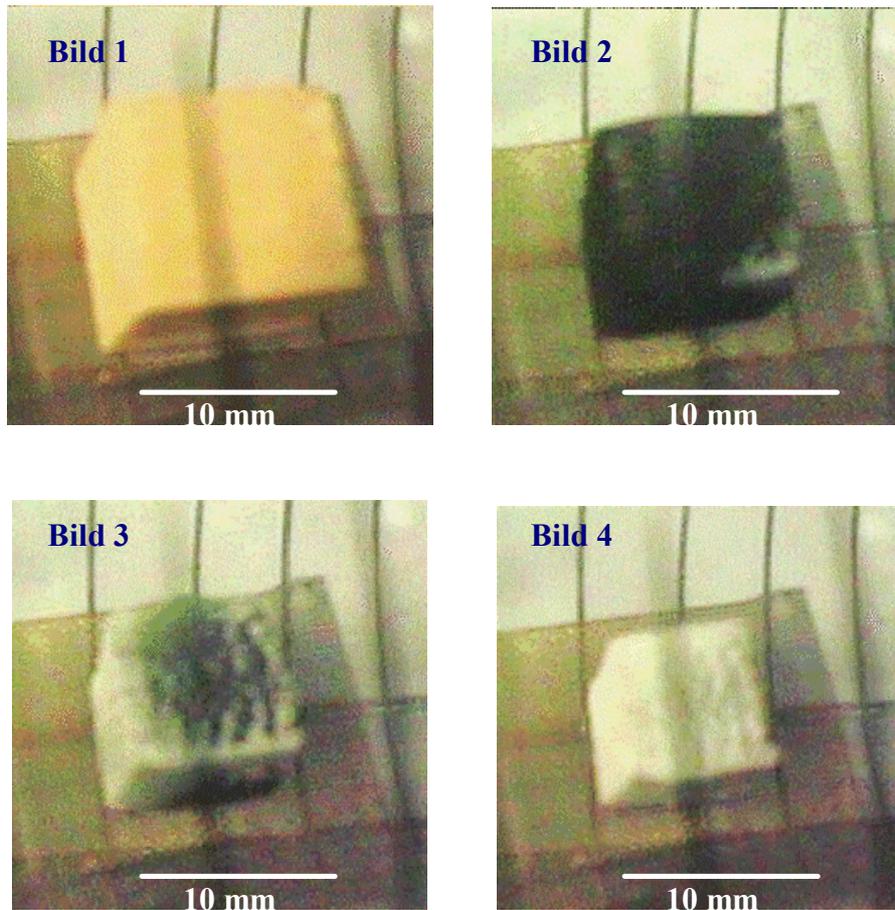


Abb. 61 Bilder der Verbrennung eines Holzwürfels im Quarzglas -Röhrenofen bei 21 Vol.-% Sauerstoff

In dieser Abbildung ist die Verbrennung eines Holzwürfels in dem Quarzglas-Röhrenofen in zeitlicher Abfolge dargestellt. Das erste Bild zeigt den Würfel mit einer Kantenlänge von 10 mm vor der Reaktion. Die Probe wird dann mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt. Ab einer Temperatur von 200 °C setzt langsam die Ausgasung der flüchtigen Bestandteile ein und der Würfel ändert seine Farbe von hellbraun über dunkelbraun zu schwarz. Bild 2 zeigt die nach der Ausgasung entstandene Holzkohle. Der ausgegaste Würfel hat in allen drei Dimensionen gleichmäßig an Volumen verloren. Nach der Ausgasung setzt bei 260 °C die Zündung der Probe ein und es bildet sich als Verbrennungsprodukt eine helle Ascheschicht. Bild 3 zeigt die Probe kurz nach der Zündung. Die Kanten sind

leicht weiß aber nur die linke Seite der Probe weist auf der gesamten Fläche eine hellen Ascheschicht auf. Diese Seite ist dem Gasstrom zugewandt, d. h. dort kommt die Probe zuerst mit dem Luftsauerstoff in Berührung. Bei der Zündung glüht die Probe kurz auf der gesamten Fläche auf. Es findet unter diesen Versuchsbedingungen keine Flammenbildung statt, sondern es bildet sich an der Strömung zugewandten Seite des Probenwürfels eine Glutfront, die im Laufe der Reaktion durch den Würfel wandert. Die Brenndauer ist abhängig von der Geschwindigkeit mit der die Reaktionsfront durch die Probe wandert. Bild 4 zeigt den Würfel nach der Verbrennung. Der verbrannte Würfel besteht nur noch aus heller Asche, hat aber seine Form beibehalten.

Diese Versuche machen deutlich, daß die Proben nicht unter Flammenerscheinung homogen verbrennen, sondern als „Glut -Schicht“ in Strömungsrichtung durch den Probenwürfel wandert. Die Brenndauer wird durch die Wanderungsgeschwindigkeit der Reaktionsfront bestimmt.

6.10 Wanderungsgeschwindigkeit der Reaktionsfront

Die Versuche in dem Röhrenofen haben gezeigt, daß sich bei der Verbrennung der Proben unter den eingestellten Versuchsparametern eine Reaktionsfront bildet, die durch den Probenwürfel wandert. Um diese Ergebnisse näher zu untersuchen, werden in der Thermowaage Versuche mit Proben unterschiedlicher Kantenlänge durchgeführt. Bei je gleichbleibender Grundfläche (Anströmfläche) wird die Höhe der Probenquader variiert. Die Quader werden mit der quadratischen Grundfläche auf den Probenhalter gestellt. Die Probe zündet auf der Grundfläche und die sich ausbildende Reaktionsfront wandert durch die Probe. Die Dauer der Verbrennung ist bei gleichen Versuchsparametern abhängig von der Höhe der Probe.

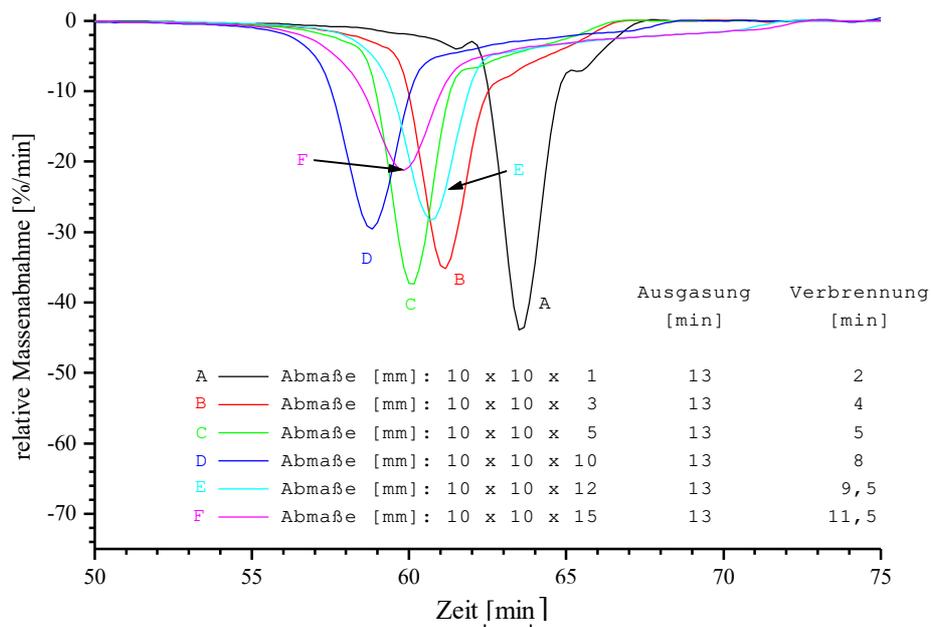


Abb. 62 Verbrennung von Holzwürfeln mit einer Grundfläche von 10x10 mm in 21 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

In dieser Abbildung ist der relative Massenverlust für Holzproben mit einer Grundflächen von 10x10 mm dargestellt.

Auffällig ist, daß die Dauer der Ausgasung bei allen Versuchen gleich ist. Die Dauer der Verbrennung nimmt mit steigender Probenhöhe zu. Die Brenndauer ist somit bei gleicher Grundfläche der Proben proportional der Höhe des Probenquaders.

Bei Versuchen mit Proben, die einer Grundfläche von 15x15 mm aufweisen, findet sich der gleiche Zusammenhang zwischen der Dauer der Verbrennung und der Probenhöhe:

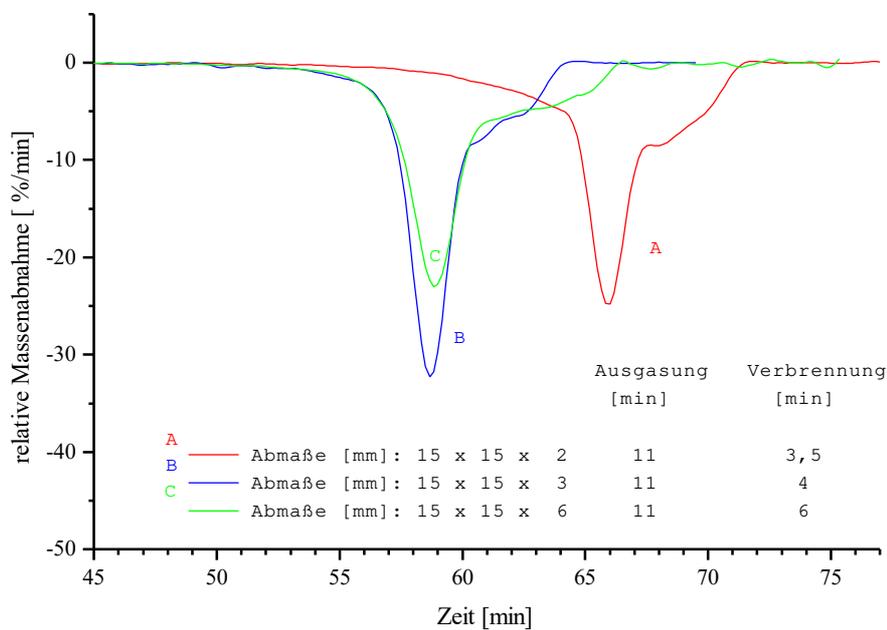


Abb. 63 Verbrennung von Holzwürfeln mit einer Grundfläche von 15x15 mm in 21 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Um die Geschwindigkeit, mit der die Reaktionsfront durch den Probenquader wandert, bestimmen zu können, wird die Probenhöhe dieser beiden Versuchsreihen gegen die Dauer der Verbrennung aufgetragen. Die Werte beider Versuchsreihen liegen auf einer Geraden:

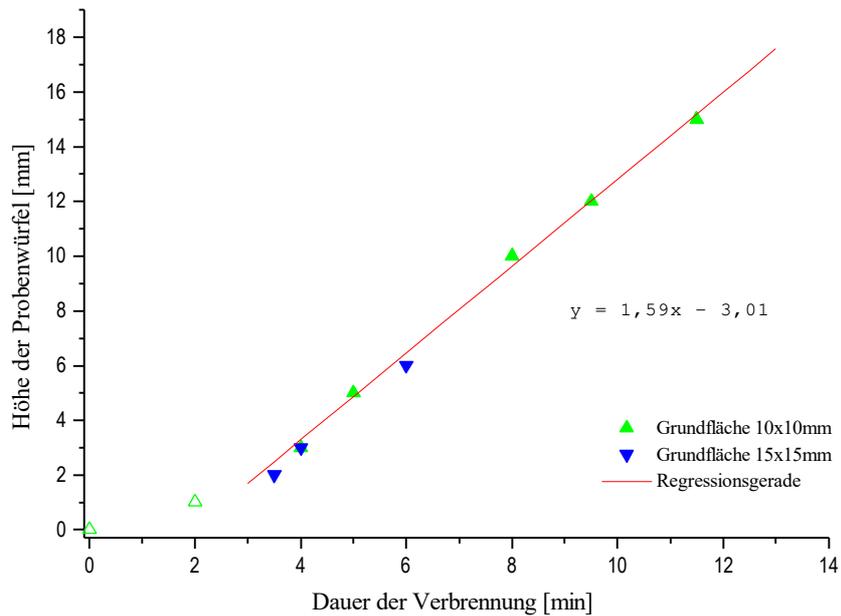


Abb. 64 Dauer der Verbrennung bei Holzproben unterschiedlicher Kantenlänge in 21 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Da bei den beiden Versuchsreihen die Dauer der Verbrennung in gleichem Maße mit der Höhe der Proben ansteigt, kann darauf geschlossen werden, daß bei beiden Versuchsreihen die Proben auf der ganzen Grundfläche zünden und sich gleiche Reaktionsfronten ausbilden, die mit gleicher Geschwindigkeit durch die Proben wandern. Die Dauer der Verbrennung ist somit nur von der Höhe der Probe abhängig, nicht aber von deren Grundfläche.

Durch die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen wird eine lineare Regressionsgerade gelegt. Ausnahme bilden die nicht gefüllten Dreiecke: Wertepaare 0/0: (theoretischer Wert) und Wertepaare 2/1 (gemessen) werden von der Regression ausgenommen. Die Steigung dieser Geraden gibt die Geschwindigkeit an, mit welcher die Reaktionsfront durch die Proben wandert. Sie beträgt 1,59 mm/min und ist über die Höhe der Proben konstant. Der Schnittpunkt der Geraden mit der

x-Achse gibt die Verzögerungszeit an [7], d. h. die Zeit die benötigt wird, damit sich eine stabile Reaktionsfront ausbilden kann.

Die beiden ersten Wertepaare werden aus der Regression herausgenommen, da sie deutlich neben der Geraden liegen, die von den anderen Wertepaaren gebildet wird. Im Bereich sehr geringer Probenhöhen gelten die Annahmen zur Wanderung einer Reaktionsfront nicht. Es muß sich erst eine stabile Reaktionsfront ausbilden, bevor diese dann mit einer konstanten Geschwindigkeit durch die Probe wandert. In diesem Bereich wird die Kinetik der Verbrennung in zunehmendem Maße durch die chemische Reaktion bestimmt und nicht durch Diffusionsprozesse.

Wird die Kantenlänge der Proben so weit verringert, daß die Grundfläche nur noch 5x5 mm beträgt, ist die Brenndauer unabhängig von der Höhe der Proben:

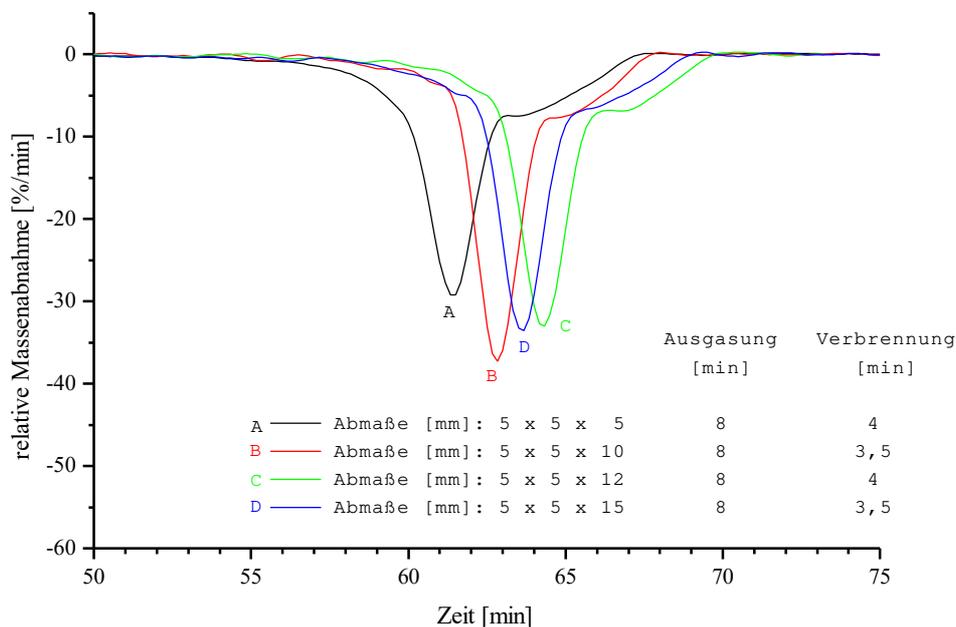


Abb. 65 Verbrennung von Holzwürfeln mit einer Grundfläche von 5x5 mm in 21 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Bei diesen Versuchen bildet sich keine Reaktionsfront aus, die durch den Probenquader wandert. Bei einer so kleinen Probengrundfläche erlangen Randeﬀekte so viel Gewicht, daß die Probe nicht nur auf der Grundfläche zündet, sondern auf der gesamten Oberfläche und homogen brennt.

Bei Versuchen mit Spanplattenmaterial werden die gleichen Zusammenhänge gefunden:

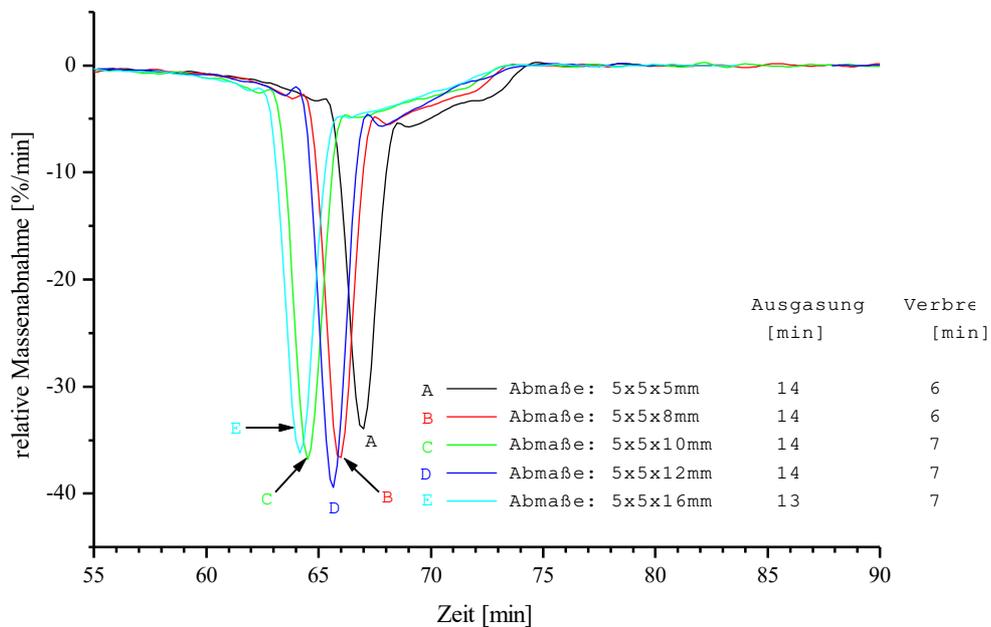


Abb. 66 Verbrennung von Spanplattenwürfeln mit einer Grundfläche von 5x5 mm in 21 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Bei Versuchen mit Spanplattenproben mit einer Grundflächenkantenlänge von 5 mm, ist auch hier die Brenndauer im untersuchten Größenbereich unabhängig von der Größe der Proben. Sie beträgt bei allen Versuchen 20 min.

Wenn die Kantenlänge der quadratischen Grundfläche der Proben größer als 5 mm ist, wird auch bei Spanplatte als Brennmaterial eine Abhängigkeit der Brenndauer von der Höhe der Probenquader gefunden:

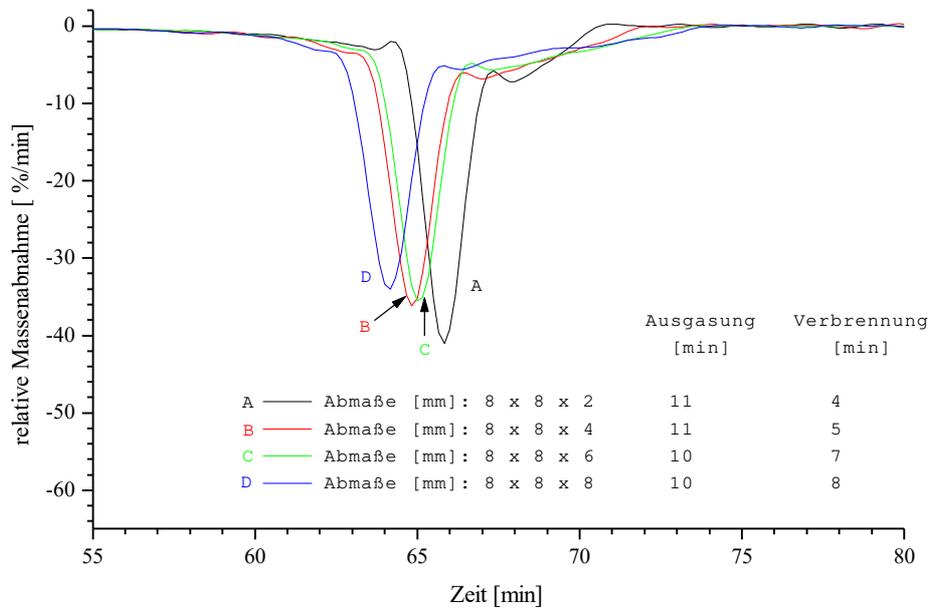


Abb. 67 Verbrennung von Spanplattenwürfeln mit einer Grundfläche von 8x8 mm in 21 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

Die Graphik zeigt, daß die Brenndauer mit zunehmender Probenhöhe länger wird. Um den Zusammenhang zwischen der Brenndauer und der Probenhöhe zu verdeutlichen, wird in der folgenden Abbildung die Höhe der Probenquader gegen die Dauer der Verbrennung aufgetragen:

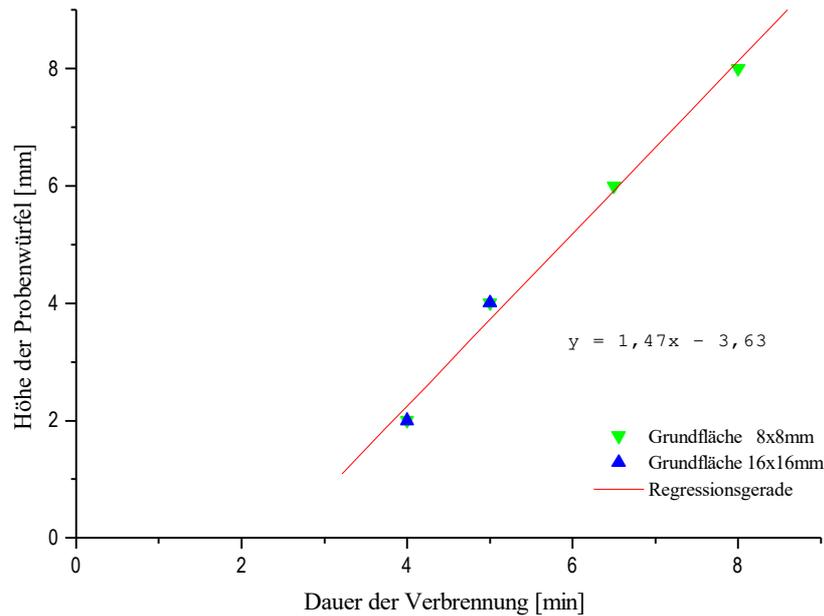


Abb. 68 Dauer der Verbrennung bei Spanplattenproben unterschiedlicher Kantenlänge in 21 Vol.-% Sauerstoff bei einer Heizrate von 5 K/min

In der obigen Darstellung sind die Ergebnisse der Versuche mit Spanplattenmaterial der Grundfläche 8x8 mm dargestellt. Die Werte liegen alle auf einer Geraden. Weiterhin sind auch Werte von Versuchen mit Spanplattenproben, die eine Grundflächen von 16x16 mm aufweisen eingetragen. Die Ergebnisse dieser Versuche liegen auf der Geraden der Werte aus den Versuchen mit Spanplattenproben der Grundfläche 8x8 mm. Die Proben zünden auch hier auf der gesamten Grundfläche und es bildet sich eine Reaktionsfront aus, die mit einer konstanten Geschwindigkeit durch die Probe wandert. Diese Geschwindigkeit liegt mit 1,47 mm/min unter der Geschwindigkeit der Verbrennung der Holzproben (1,59 mm/min). Diese Ergebnisse bestätigen die bei den Varianzversuchen mit Holz- und Spanplattenproben gemachte Beobachtung, daß Spanplattenproben langsamer verbrennen als Holzproben. Der dort beobachtete Unterschied in der Brenndauer liegt somit in der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeit der Reaktionsfronten begründet.

Da die Reaktionsfront sowohl bei den Spanplattenproben als auch bei den Holzproben mit konstanter Geschwindigkeit durch den Probenquader wandert, kann davon ausgegangen werden, daß die sich bei der Oxidationsreaktion des Kohlerückstands bildende Produktschicht den weiteren Verlauf der Reaktion nicht beeinflußt. Die Diffusion des Sauerstoffs in das Innere der Probe wird nicht durch die Produktschicht behindert. Die Konzentration des Sauerstoffs in der Reaktionszone ist somit während der gesamten Verbrennung konstant und gleich der Konzentration auf der Oberfläche der Probe.

Die Ausgasungszeit ist bei allen Versuchen innerhalb der Versuchsreihe konstant und somit unabhängig von dem jeweiligen Volumen der Proben. Eine Erklärung ist, daß bei der Ausgasungsreaktion die thermische Zersetzung der Holzbestandteile den geschwindigkeitsbestimmende Schritt darstellt. Der Transport der Zersetzungsprodukte aus der Probe heraus benötigt im Vergleich zu Zersetzungsreaktion nur kurze Zeit. Diese Erklärung wird von der Beobachtung unterstützt, daß auch bei der Oxidationsreaktion während der Verbrennung die Diffusion des Sauerstoffs in die Probe ungehemmt abläuft.

Im Gegensatz zu der Ausgasung, die mit zunehmender Temperatur schneller verläuft (siehe Kapitel 6.5), wird die Verbrennung nur von der Sauerstoffkonzentration auf und in der Probe beeinflußt (siehe Kapitel 6.6, 6.7 und 6.10).

6.11 Kinetische Beschreibung der Versuchsergebnisse

Aus den durchgeführten Versuchen wurde der Einfluß der variierten Parameter auf die Verbrennung der Proben deutlich: Eine Erhöhung der Heizrate zeigt nur einen Einfluß auf die Ausgasung, während sich mit Veränderung des Sauerstoffgehaltes die Dauer der Verbrennung des festen Holzkohlerückstandes ändert. Die Brenndauer ist dem Kehrwert der Sauerstoffkonzentration proportional. Der Abbrand des festen Rückstandes verläuft mit konstanter Geschwindigkeit und ist nur abhängig von der Höhe der Proben. Die Größe der Anströmfläche und Höhe der gebildeten Produktschicht hat keinen Einfluß auf die Dauer der Verbrennung.

Aus den Versuchen bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten wurde deutlich, daß bei der verwendeten Strömungsgeschwindigkeit von 300 ml/min die äußere Diffusion vernachlässigt werden kann.

Der Abbrand des festen Holzkohlerückstandes kann wie folgt dargestellt werden (vgl. Abb. 61):

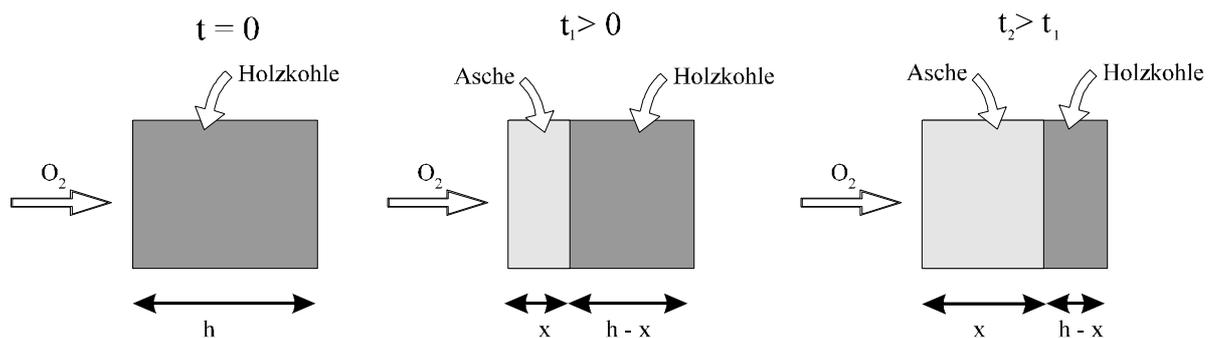


Abb. 69 Abbrand des Holzrückstandes nach der Ausgasung

Für die Erstellung eines Modells der heterogenen Oxidationsreaktion zwischen dem Sauerstoff aus dem Gasstrom und dem festen Ausgasungsrückstand werden folgende Annahmen gemacht:

- Die Sauerstoffkonzentration ist überall gleich der Ausgangskonzentration im Gasstrom. Diffusionseffekte auf der Probenoberfläche (Filmdiffusion) und innerhalb der reagierende Probe (Produktschichtdiffusion) können vernachlässigt werden.
- Die Reaktion schreitet als scharfe Front durch den Feststoff. Randeffekte an den Kanten sind vernachlässigbar.
- Die Temperaturunterschiede, die während der Reaktion auftreten, werden vernachlässigt. Die Temperatur liegt bei der Umgebungstemperatur (T_u) plus einem Temperaturunterschied (ΔT) durch die Reaktion.
- Die Änderung der Probengröße während der Reaktion durch Schrumpfen wird nicht berücksichtigt.

Weiterhin wird, wie auch in der Literatur beschrieben [34] angenommen, daß die Reaktion zwischen Kohlenstoff (Holzkohle) und Sauerstoff 1. Ordnung ist.

Die Reaktion zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff verläuft wie folgt:



Oder allgemeiner ausgedrückt:



n_1 kann den Wert $\frac{1}{2}$ oder 1 annehmen

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion pro Flächeneinheit kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{dn_C}{F \cdot dt} = \frac{1}{v_1} \cdot \frac{dn_{O_2}}{F \cdot dt} = -k \cdot c_{O_2} \quad \text{Gl. 15}$$

wobei n_C die Stoffmenge des festen Kohlenstoffs und n_{O_2} die des Sauerstoffs ist. F bezeichnet die angeströmte Fläche.

Die Stoffmenge des festen Kohlenstoffs zu einem Zeitpunkt „t“ ergibt sich aus der Dichte (ρ_C) und dem Volumen (V_F) des Feststoffes.

$$n_C = \rho_C \cdot V_F = \rho_C \cdot F(h - x) \quad \text{Gl. 16}$$

Die Ableitung dieser Gleichung nach der Ortskoordinaten x ergibt folgende Gleichung:

$$\frac{dn_C}{dx} = -\rho_C \cdot F \quad \text{Gl. 17}$$

Diese Gleichung wird nach dn_C aufgelöst und in Gl. 15 eingesetzt:

$$-\rho_C \cdot \frac{dx}{dt} = -k \cdot c_{O_2} \quad \text{Gl. 18}$$

Durch Umformung der Gl. 18 kann folgende Beziehung zwischen der Ortskoordinaten x und der Zeit t erhalten werden:

$$\rho_C \int_0^x dx = k \cdot c_{O_2} \int_0^t dt \quad \text{Gl. 19}$$

Die Integration dieser Gleichung und ihre Auflösung nach x verdeutlicht die lineare Beziehung zwischen der Ortskoordinaten x und der Zeit t :

$$x = \frac{k \cdot c_{O_2} \cdot t}{\rho_C} \quad \text{Gl. 20}$$

Am Ende der Reaktion, wenn aller Feststoff abreagiert ist gilt:

$$x = h \quad \text{Gl. 21}$$

Aus Gl. 21 ergibt sich mit Gl. 20 folgende Zusammenhänge zwischen der Reaktionszeit und der Höhe der Proben:

$$t_{\text{Ende}} = \frac{\rho_C \cdot h}{k \cdot c_{O_2}} \quad \text{Gl. 22}$$

Die Reaktionszeit wächst linear mit der Höhe der Proben und ist dem Kehrwert der Sauerstoffkonzentration proportional. Wird die Dauer der Verbrennung gegen die reziproke Sauerstoffkonzentration aufgetragen, wird eine Gerade erhalten, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion berechnet werden kann. Dieser mathematisch abgeleitete Zusammenhang zwischen der Brenndauer der Holzkohle und der Sauerstoffkonzentration im Gasstrom wird durch die Ergebnisse der durchgeführten Versuche bestätigt.

Mit der Gleichung 22 lassen sich aus der Steigung der Regressionsgeraden der Abbildungen 51 und 55 folgende Werte für die auf die Höhe bezogene Geschwindigkeitskonstante der Reaktionen (k' bzw. k'') berechnen:

	Dichte [mg/mm ³]	Höhe [mm]	k' [mg/mm ³ ×min]	k'' [m/s]
Spanplattenproben	0,633	8	$332,9 \times 10^{-4}$	$8,9 \times 10^{-7}$
Holzproben	0,267	10	$144,3 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-7}$

Tab. 5 Geschwindigkeitskonstanten für die Verbrennung von Holz- und Spanplattenproben

In diese Geschwindigkeitskonstanten geht die Höhe und nicht die Menge der Probe mit ein. Es ist deshalb nicht möglich, die errechneten Werte für die Geschwindigkeitskonstanten mit denen aus der Literatur [13] zu vergleichen.

Mit der Thermowaage wird der Restanteil (R_C) gemessen.

$$R_C = \frac{n_C}{n_{C,0}} \quad \text{Gl. 23}$$

wobei $n_{C,0}$ die Stoffmenge zum Zeitpunkt $t = 0$ bzw. $x = 0$ darstellt. Wird in diese

Gleichung die Definition der Stoffmenge (Gl. 16) eingesetzt, wird folgender Zusammenhang erhalten:

$$\frac{n_C}{n_{C,0}} = \frac{\rho_C \cdot F \cdot (h - x)}{\rho_C \cdot F \cdot h} = 1 - \frac{x}{h} \quad \text{Gl. 24}$$

Wird in diese Gleichung die Gl.20 eingesetzt, kann folgende Abhängigkeit des Restanteils von der Reaktionszeit erhalten werden:

$$\frac{n_C}{n_{C,0}} = 1 - \frac{k \cdot c_{O_2} \cdot t}{\rho_C \cdot h} \quad \text{Gl. 25}$$

Aus dieser Gleichung wird deutlich, daß der Restanteil linear mit der Zeit abnimmt. Die Gesamtreaktion ist somit formal 0. Ordnung.

Das Modell beschreibt zum einen, daß die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff vom Kehrwert der Sauerstoffkonzentration abhängt, zum anderen die Abbrandgeschwindigkeit linear beeinflusst. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der reziproken Sauerstoffkonzentration ist in Kapitel 6.6.3 und 6.6.4 beschrieben worden. Um den linearen Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Abbrandgeschwindigkeit bestimmen zu können, werden Versuche mit unterschiedlicher Probenhöhe bei Sauerstoffgehalten von 33 Vol.-%, 21 Vol.-% und 10 Vol.-% und einer Heizrate von 5 K/min durchgeführt. Da der Einfluß der Probenhöhe auf die Verbrennung linear ist, werden pro Sauerstoffgehalt nur zwei Versuche mit Höhen von 10 mm und 5 mm durchgeführt. Die Brenndauer der Proben ist in folgender Tabelle dargestellt:

Sauerstoffkonzentration [Vol.-%]	Dauer der Verbrennung [min] Probenmaße:10x10x5 mm	Dauer der Verbrennung [min] Probenmaße:10x10x10 mm
33	2	4
21	4	7,5
10	9	17

Tab. 6 Dauer der Verbrennung von Holzproben unterschiedlicher Höhe bei verschiedenen Sauerstoffgehalten

Wird die Probenhöhe gegen die Dauer der Verbrennung aufgetragen, werden für die verschiedenen Sauerstoffgehalte Geraden erhalten, die unterschiedliche Steigungen aufweisen:

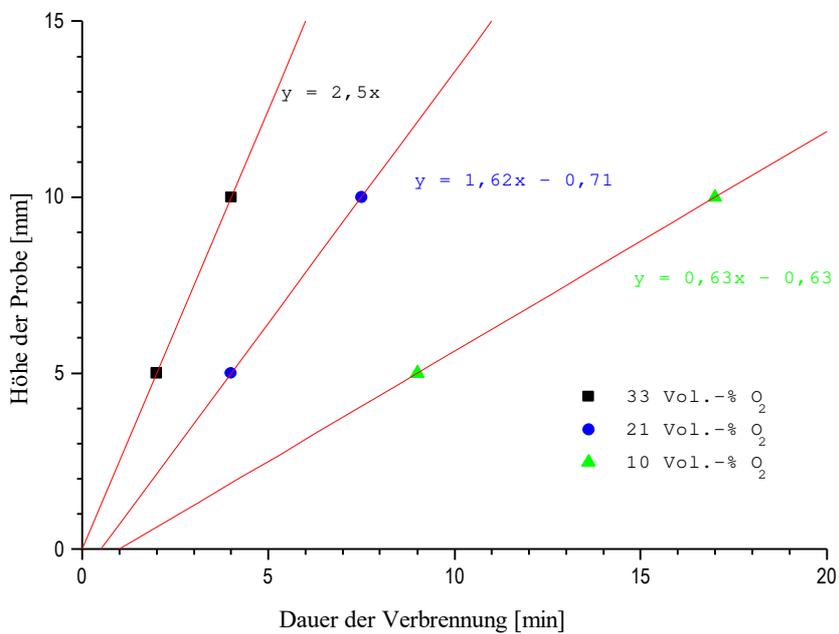


Abb. 70 Abbrandgeschwindigkeit von Holzproben unterschiedlicher Höhe bei verschiedenem Sauerstoffgehalt

Diese Abbildung zeigt, daß die Abbrandgeschwindigkeit, gegeben durch die Steigung der Geraden, mit abnehmendem Sauerstoffgehalt geringer wird und der Schnittpunkt der Geraden mit der mit der x -Achse verschiebt sich mit z u höheren Werten. Der Schnittpunkt gibt die Verzögerungszeit an (siehe Kapitel 6.10). Mit Verringerung des Sauerstoffgehaltes wird die Zeit für die Bildung einer stabilen Reaktionsfront länger.

Der Zusammenhang zwischen der Dauer der Verbrennung und der Sauerstoffkonzentration wird aus der folgenden Darstellung deutlicher:

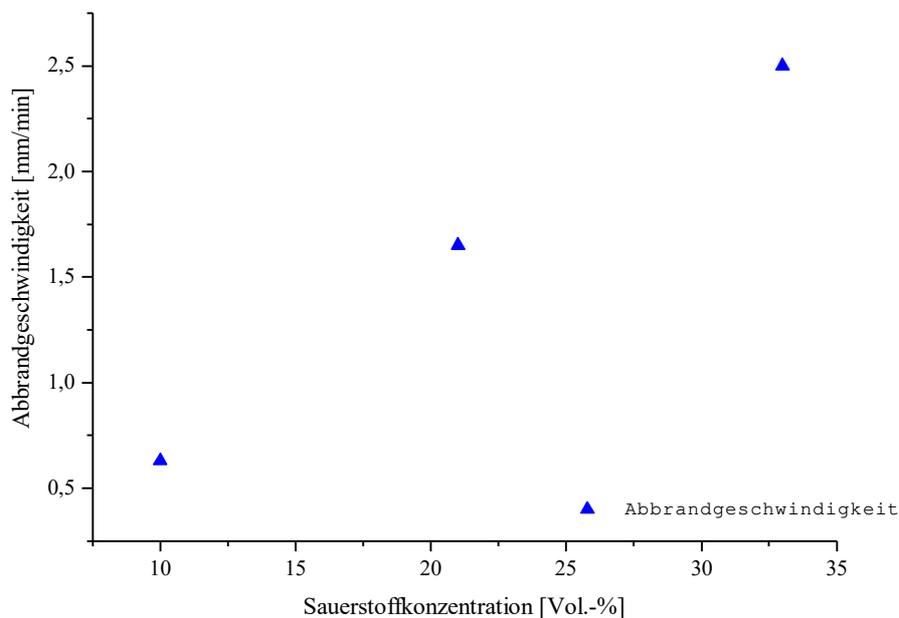


Abb. 71 Zusammenhang zwischen der Dauer der Verbrennung und dem Sauerstoffgehalt im Gasstrom

In dieser Graphik ist die Abbrandgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration aufgetragen. Die Abbrandgeschwindigkeit ist, wie im Modell beschrieben, linear von der Sauerstoffkonzentration abhängig.

Die Werte für die Abbrandgeschwindigkeit können nicht mit den in der Literatur angegebenen [7] verglichen werden, da bei diesen Angaben die Ausgasung mit in die Abbrandgeschwindigkeit eingerechnet wird.

Die ermittelten Ergebnisse machen deutlich, daß sich mit dem vorgestellten Modell die experimentell gefundenen Zusammenhänge mathematisch beschreiben lassen. Die berechnete kinetische Daten können aber nicht mit Literaturwerten verglichen werden, da, bei den durchgeführten Versuchen die Masse der Probe keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Verbrennung aufweist. Diese ist nur von der Höhe der Proben abhängig. Diese Abhängigkeit geht in die Konstante mit ein.

Es kann auch keine Aktivierungsenergie berechnet werden, da diese über die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante bestimmt wird. Bei den durchgeführten Versuchen weist die Heizrate keinen Einfluß auf die Dauer der Verbrennung auf, d. h. die Reaktion verläuft bei unterschiedlichen Temperaturen gleich schnell. Es wird nur ein Wert für die Geschwindigkeitskonstante erhalten, der von der Temperatur unabhängig ist.

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurde das Abbrandverhalten verschiedener Holzproben mit einer Thermowaagen-FTIR-Kopplung untersucht. Die Aufgabe bestand darin, die Einflüsse von Probeneigenschaften und verschiedener prozeßbestimmender Parameter auf die Verbrennung und die Zusammensetzung des Abgases zu untersuchen und ein kinetisches Modell zu entwickeln, mit dem die Zusammenhänge zwischen den Parametern und der Verbrennung beschrieben werden können.

Mithilfe der Thermowaage konnte der Verlauf der Probenmasse während der Aufheizung verfolgt und über das FTIR-Spektrometer die entstehenden Gase *online* analysiert werden. Die Verwendung einer Goldspiegel-Meßzelle mit 3,2 m Weglänge erforderte den Einbau eines Adsorbers in die Abgasleitung zwischen Thermowaage und FTIR-Spektrometer. Dieser Adsorber führte zu einer Verzögerung und Verbreiterung der Konzentrations-Zeit-Verläufe. Weiterhin blieb eine Reihe von Stickstoffverbindungen auf dem Adsorber zurück und konnte nicht detektiert werden.

Aus der Ableitung der TG-Werte nach der Zeit wurden die Dauer der einzelnen Phasen der Verbrennung und der Ausbrand der Proben bestimmt. Aus dem Vergleich der FTIR-Daten mit den TG-Werten wurden eine Kohlenstoffbilanz für einige Versuche erstellt.

Zunächst wurde der Einfluß der Probeneigenschaften, wie Feuchte, Dichte und Anisotropie auf das Abbrandverhalten der Proben untersucht, um Verfälschungen der Ergebnisse durch die Probenauswahl auszuschließen. Der Wassergehalt der Proben zeigte erst ab einer Probenfeuchte von 9 % einen Einfluß auf die Dauer der Ausgasung und die Höhe der Zündtemperatur. Da der Feuchtegehalt der Proben

unter 9 % lag, mußten die Proben nicht extra getrocknet werden (siehe Kapitel 6.1).

Die Probendichte wies einen starken Einfluß auf den Ausbrand und den Ablauf der Verbrennung auf. Der Ausbrand war bei der schwereren Probe um 7 % geringer als bei der leichteren und die Verbrennung verlief mit zwei unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Für die Versuche wurden deshalb nur Proben verwendet, deren Unterschied in der Masse unter 10 % lagen (siehe Kapitel 6.2).

Die Holzproben wiesen aufgrund ihres natürlichen Wachstums eine starke Anisotropie auf. Die Lage der Maserungsrichtung des Holzes in Bezug zur Strömungsrichtung beeinflusste das Abbrandverhalten der Holzproben signifikant. Die Ausgasungszeit wurde länger und die Zündtemperatur verschob sich zu höheren Temperaturen, wenn die Maserungsrichtung senkrecht zum Gasstrom angeordnet war. Die Ausgasung verlief in zwei Schritten, wovon der zweite exotherm verlief und es trat bei dieser Probenorientierung eine Stufe zwischen Ausgasung und Verbrennung auf. Die Dauer der Verbrennung und der Ausbrand wurden von der Orientierung der Holzproben in der Thermowaage zwar nicht beeinflusst, aber um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden alle Proben mit der Maserungsrichtung parallel zur Strömung angeordnet.

Die der Orientierung der Spanplattenwürfel im Gasstrom, die aufgrund ihrer Verarbeitung eine örtlich unterschiedliche Dichte aufwiesen, zeigte zwar keinen so großen Einfluß auf das Abbrandverhalten, aber auch bei diesen Versuche wurde eine Orientierung bei allen folgenden Versuche eingehalten (siehe Kapitel 6.3).

Nach dem Einfluß der probeneigenen Eigenschaften, wurde der Einfluß von Prozeßparametern auf den Ablauf der Verbrennung, die Brenndauer und den Ausbrand untersucht. Bei diesen Experimenten wurde die Aufheizrate, der Sauerstoffanteil in der Verbrennungsluft des Probenraums und die Strömungs-

geschwindigkeit des Gasstromes variiert. Aus diesen Versuchen konnten wichtige Aussagen über die Kinetik der Verbrennungsreaktion und der Abbrandgeschwindigkeit der Proben erhalten werden.

Um signifikante Einflüsse der Parameter auf die Verbrennung bestimmen zu können, wurde zunächst die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse anhand mehrerer Versuche unter gleichen Versuchsbedingungen ermittelt: Die Spanplattenproben unterschieden sich in den Werten für die Übertemperatur, während die Dauer der Ausgasung und der Ausbrand bei allen Versuchen fast identisch war. Bei den Holzproben waren die Schwankungen in der Übertemperatur geringer, dafür waren die Abweichungen in der Dauer der Ausgasung und dem Ausbrand größer. Allgemein betrachtet, war die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse bei dem Spanplattenmaterial besser als bei den Holzproben (siehe Kapitel 6.4.1 und Kapitel 6.4.2).

Die Verbrennung von Holz- und Spanplattenwürfeln verlief sehr ähnlich. Es traten nur leicht Unterschiede in der Zünd- und der Übertemperatur auf. Der Ausbrand war bei den Spanplattenwürfeln besser als bei den vergleichbaren Versuchen mit Holz. Die Ausgasung war bei den Spanplattenproben kürzer als bei den Holzproben dagegen verlief die Dauer der Verbrennung des Spanplattenmaterials nur halb so schnell wie bei den Holzproben. Die Konzentrationsverläufe der detektierten Reaktionsgase (CO , CO_2 , C_2H_4 , H_2O) verliefen bei beiden Brennmaterialien ähnlich, unterschieden sich aber in der Lage der Maxima (siehe Kapitel 6.4.3).

Der Einfluß der Heizrate auf das Abbrandverhalten und den Ausbrand wurde bestimmt, indem Versuche bei Heizraten von 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min, 50 K/min und 100 K/min durchgeführt wurden: Bei den Spanplattenproben nahm der Anteil der Ausgasung mit zunehmender Heizrate zu, während er sich bei den Holzproben nicht signifikant ändert. Der Ausbrand war bei beiden Brennmaterialien jeweils gleich. Die Heizrate wies bei beiden Brennmaterialien einen

Einfluß auf die Dauer der Ausgasung auf. Die Ausgasungszeit verringerte sich bei Erhöhung der Heizrate von 5 K/min auf 100 K/min bei Spanplatten und Holzproben um etwa 80 %. Die Dauer der Verbrennung wurde kaum beeinflusst. Bei beiden Brennmaterialien zeigte sich bei einer Heizrate von 100 K/min während der Ausgasungsphase ein endothermer Effekt, der auf die schnellere Ausgasung zurückzuführen ist. Der Verlauf der FTIR -Werte war bei beiden Brennmaterialien gleich. Mit zunehmender Heizrate setzte die CO -Entwicklung immer früher ein. Das CO-Maximum verschob sich somit relativ zum CO₂-Maximum zu kürzeren Zeiten (siehe Kapitel 6.5).

Um den Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf das Abbrandverhalten der Proben zu bestimmen, wurden Sauerstoffgehalt im Gasstrom von 33 Vol.-%, 21 Vol.-%, 15 Vol.-% und 10 Vol.-% bei verschiedenen Heizraten eingestellt. Aus den Versuchen wurde deutlich, daß der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf das Abbrandverhalten der Proben bei Heizraten zwischen 5 K/min und 50 K/min unabhängig von der Heizrate war. Die Veränderung der Sauerstoffkonzentration hatte nur einen Einfluß auf die Dauer der Verbrennung. Die Ausgasung und der Ausbrand wurden nicht signifikant beeinflusst. Bei den Holzproben trat mit Verringerung der Sauerstoffkonzentration noch eine Stufenbildung in der TG-Kurve auf, die aber keinen Einfluß auf die Dauer der Ausgasung bzw. der Verbrennung aufwies (siehe Kapitel 6.6.1) Bei der Verbrennung von Spanplattenproben mit einer Heizrate von 100 K/min zeigte sich eine Beeinflussung des Ausbrandes ab 10 Vol.-% (siehe Kapitel 6.4.4). Bei Versuchen ohne Sauerstoff (Pyrolyse) setzte die Ausgasung später ein und verlief langsamer als bei den anderen Versuchen. Auch war bei diesem Versuch die verbliebene Restmasse signifikant größer als bei den Versuchen mit Sauerstoffgehalten zwischen 33 Vol.-% und 10 Vol.-% (siehe Kapitel 6.4.3 und Kapitel 6.4.4).

Eine genaue Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Sauerstoffgehalt und Brenndauer ergab, daß die Brenndauer proportional zum Kehrwert der Sauerstoffkonzentration war (siehe Kapitel 6.4.3 und Kapitel 6.4.4).

Um den Einfluß von Temperatur- und Transportphänomenen zu klären, wurden Versuche bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, daß der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf das Abbrandverhalten der Holzproben wesentlich größer ist als bei den Spanplattenproben. Bei den Holzproben wurde die Brenndauer mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit kürzer, da mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit die Hemmung der äußeren Diffusion abgebaut wurde. Ab einer Strömungsgeschwindigkeit größer 400 ml/min trat bei den Holzproben wieder eine Stufenbildung mit Verlagerung der Zündung zu höheren Temperaturen. Der Einfluß der Temperatureffekte auf die Verbrennung wurde mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit größer, während der Einfluß der Diffusion geringer wurde. Bei den Versuchen mit Spanplattenproben konnte bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten kein Einfluß der Diffusion festgestellt werden. Es trat zwar auch hier eine Kühlung der Proben bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten auf, die aber keinen Einfluß auf das Abbrandverhalten der Spanplattenproben hatte (siehe Kapitel 6.7).

Bei Versuchen, bei denen die Probentemperatur nicht nur auf der Oberfläche der Würfel, sondern auch im Inneren gemessen wurde, lagen die Temperaturen bei beiden Brennmaterialien im Würfelinneren um den Faktor 2 über denen auf der Würfeloberfläche. Eine Veränderung der Heizrate bei gleichem Versuchsaufbau zeigte keinen Unterschied in der Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Probeninnerem (siehe Kapitel 6.8).

Versuche in einem Quarzglas-Röhrenofen ermöglichten die Beobachtung der Probe während des Verbrennungsvorganges. Es konnte beobachtet werden, daß die Probe an der angeströmten Fläche zündet. Es bildet sich eine Reaktionsfront aus, die durch den Probenwürfel wandert (siehe Kapitel 6.9).

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Reaktionsfront wurde aus der Brenndauer von Proben unterschiedlicher Höhe bestimmt. Sie war bei gleichen Versuchsbe-

dingungen konstant. Weiterhin wurde festgestellt, daß Proben unterschiedlicher Grundfläche mit gleicher Höhe gleichlang brennen. Dies verdeutlicht, daß bei der Aufheizung die Proben auf der gesamten Grundfläche zündeten und die sich ausbildende Reaktionsfront mit konstanter Geschwindigkeit durch die Probe wanderte. Bei Proben, deren Kantenlänge 5 mm betrug, bildete sich keine Reaktionsfront aus. Diese Proben verbrannten homogen (siehe Kapitel 6.10).

Mithilfe der experimentell ermittelten Einflüsse der untersuchten Parameter auf den Ablauf der Verbrennung von Holz- und Spanplattenproben wurde ein mathematisches Modell entwickelt, mit dem der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Verbrennungsreaktion von Holzkohle mit Sauerstoff und auf die Abbrandgeschwindigkeit der Proben beschrieben werden kann. Bei der Betrachtung der Verbrennung zwischen Sauerstoff und Holzkohle wurde für die Reaktion eine Kinetik 1. Ordnung angenommen, mit der die Abhängigkeit der Brenndauer von der reziproken Sauerstoffkonzentration beschrieben werden konnte. Für die Betrachtung der Abbrandgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration wurde ein linearer Zusammenhang gefunden. Die Verbrennung der gesamten Probe folgt somit formal einer Kinetik 0. Ordnung (siehe Kapitel 6.11).

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß mit der Kombination von Thermowaage und FTIR-Spektrometer viele Erkenntnisse über das Abbrandverhalten von Feststoffen gewonnen werden konnten. Da die Einwaage bei diesen Versuchen im Vergleich zu einer Technischen Anlage sehr gering war, bedarf es noch wesentlich mehr Versuchen, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten. Die Einflüsse der Versuchsparameter konnten soweit geklärt werden, daß sich nun eine genaue Betrachtung der ermittelten wichtigen Zusammenhänge anschließen kann. In zur Zeit durchgeführten Versuchen, die auf den Ergebnissen dieser Arbeit aufbauen, wird die Temperaturverteilung innerhalb der Proben für eine Sauerstoffkonzentration und eine Heizrate genauer untersucht, um Wärmeeffekte auf die Abbrandgeschwindigkeit bestimmen zu können. Diese Versuche könnten noch bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten und Heizraten durchgeführt werden.

So könnte der Einfluß des Wärmetransportes, der sich im Laufe dieser Arbeit als ein wichtiger Parameter auf die Verbrennung erwiesen hat, genauer festgestellt werden. Versuche mit Proben unterschiedlicher Geometrie, d. h. einem unterschiedlichen Volumen-Oberflächen-Verhältnis könnten weiteren Aufschluß über das Verhältnis von Wärmeerzeugung und Wärmeabfuhr und dessen Einfluß auf die Zündung geben.

Um den Kohlenstoff in den Ausgasungsprodukten, die bei dem verwendeten Aufbau auf dem Adsorber adsorbiert wurden im FTIR-Spektrometer erfassen zu können, wäre ein Umbau des Versuchsaufbaus nötig. Es könnte z. B. ein geeigneter Ofen nach der Thermowaage in die Gasleitung eingebaut werden. Durch Optimierung der Ofentemperatur und der Verweilzeit der Ausgasungsprodukte (der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Verbrennung wurde eingehend untersucht) sollte es möglich sein, eine vollständige Verbrennung aller Reaktionsprodukte erzielen zu können.

8 SYMBOLVERZEICHNIS

A	Präexponentialfaktor	$[(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}]$
[c]	Konzentration eines Stoffes	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
E	Empfindlichkeitsfaktor	$[\text{mg}/\text{mV}]$
E_a	Aktivierungsenergie	$[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
F	Anströmfläche	$[\text{mm}^2]$
h	Höhe	$[\text{mm}]$
HR	Heizrate	$[\text{K}/\text{min}]$
k	Geschwindigkeitskonstante	$[(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}]$
k'	Geschwindigkeitskonstante	$[\text{mg}/\text{mm}^3 \cdot \text{min}]$
k''	Geschwindigkeitskonstante	$[\text{m}/\text{s}]$
m	Masse	$[\text{mg}]$
Δm	Massendifferenz	$[\text{mg}]$
M	Molmasse	$[\text{g}/\text{mol}]$
n_R	Ordnung der Reaktion	$[-]$
n	Stoffmenge	$[\text{mol}]$
$n_{C,0}$	die Stoffmenge zum Zeitpunkt $t = 0$	$[\text{mol}]$
n_C	Stoffmenge des festen Kohlenstoffs	$[\text{mol}]$
n_{O_2}	Stoffmenge des Sauerstoffs	$[\text{mol}]$
OF	Oberfläche	$[\text{cm}^2]$
P	Druck	$[\text{Pa}]$
R	allgemeine Gaskonstante	$[\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}]$

R_C	Restanteil	[-]
t	Zeit	[min]
T	Temperatur	[K]
T^*	linear ansteigende Temperatur	[K]
v	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol · m ⁻³ · s ⁻¹]
V	Volumen	[m ³]
V_{Gas}	Gasvolumen	[m ³]
V_{F}	Volumen des Feststoffes	[m ³]
\dot{V}	Volumenstrom	[ml/min]
x	Variable	[-]
λ	Wellenlänge	[nm]
ρ_C	Dichte	[mg/cm ³]
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	[cm ⁻¹]

9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] CD Römpp Chemielexikon, Version 1.0,
Georg Thieme Verlag, 1995.
- [2] <http://www.lwf.uni-muenchen.de/veroef/LWFaktuell4-95/nr4-Belastet.html>
- [3] Petek, J.; Khinast, J.; Staudinger, G.:
Österreichische Ingenieur- und Architekten-Zeitschrift
140. Jg., Heft 10- 11/1995
- [4] Brockhaus Naturwissenschaft und Technik
F.A. Brockhaus Mannheim, 19 89
- [5] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 12
Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage, S. 669-679
- [6] Bosshard, H.:
Holzkunde
Birkhäuser Verlag Basel 1984, 2. Auflage.
- [7] Huntierova, Z.:
Analyse des Brandverhaltens von Holz und Holzwerkstoffen unter
Berücksichtigung des Einsatzes von Feuerschutzmitteln
Buchverlag Gräfelfing, 1995
- [8] Bauer, A.; Baumbach, G.:
Beeinflussung der Schadstoffemissionen bei der Holzverbrennung in
Zentralheizungskesseln
VDI Fortschrittsberichte Reihe 15 Nr. 31, VDI Verlag Düsseldorf 1984

- [9] Marutzky, R.; Schriever, E.:
Untersuchungen zur Emission von Kleinverbrennungsanlagen bei der
Verbrennung von Holz, Torf und pflanzlichen Reststoffen
Fraunhofer Institut für Holzforschung, Braunschweig 198 8
- [10] LIGNA Hannover 93, Tagungsband
Institut für Forstbenutzung der Universität Göttingen, 1993
- [11] Nussbaumer, T.:
Neuer Erkenntnisse zur Thermischen Nutzung von Holz
ETH Zürich, 1994
- [12] Deutsche Gesellschaft für Holzforschung e.V.
Informationsdienst Holz: Holz -ein Rohstoff der Zukunft München (1994)
- [13] Fengel, D.; Wegener, G.:
Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions,
Walter De Gruyter Verlag Berlin, New York 1984.
- [14] Nimz, H.H.; Robert, D.; Faix, O.; Nemr, M.:
Holzforschung 35, 1981, S 16-26
- [15] Fross, K.; Fremer, K.-E.:
J. Appl. Polymer Science 37, 1983, S. 531-547
- [16] Marutzky, R.:
Erkenntnisse zur Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz und
Spanplatten
WKI-Bericht Nr. 26, 1991
- [17] Gefährliche Chemische Re aktionen, 6. Erg. Lfg. 7/88, S. 16-17

- [18] Sandemann, W.; Augustin, H.:
Holz Roh- und Werkstoff 9, S. 260-270
- [19] Beall, F.C.; Blankenhorn, P.R.; Moore, G.R.:
Wood Science (6) 3, S. 121-129
- [20] Nussbaumer, T.:
Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz
Forschungsbericht Nr. 6, Juris Druck+Verlag Zürich, 1989
- [21] Leukel, W.; Römer, R.:
Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen
VDI-Bericht Nr. 346, 1979, S. 323-347
- [22] Grassmann, P.; Widmer, F.:
Einführung in die thermische Verfahrenstechnik
Walter de Gruyter Verlag Berlin, 1974
- [23] Grassmann, P.:
Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik
Salle und Sauerländer Verlag, 1982
- [24] Gut, G.:
Chemische Reaktionstechnik, Technisch-Chemisches Laboratorium,
ETH Zürich, 1976
- [25] Krug, D.:
Anwendung der Arrhenius-Gleichung auf Feststoffreaktionen
Thermochim. Acta, 20, 1977, S. 53-64

- [26] Atkins, P.W.:
Physikalische Chemie
VCH Verlag, Weinheim, 1988
- [27] Dollimore, D.; Ricklett, G.:
Therm. Anal. 2, 1972, 43
- [28] Van Heek, K.H.; Jüntgen, H.; Peters, W.:
Ber. Bunsenges., 71, 1966, 113
- [29] Charsley, E.:
Thermal Analytics Techniques & Applications, 1991
- [30] Hemminger, W.F.; Cammenga, H.K.:
Methoden der Thermischen Analyse
Springer Verlag, Berlin, 1989
- [31] Riesen, R.; Widmann, G.:
Thermoanalyse, Dr. Alfred Hüthig Verlag
Heidelberg, 1984
- [32] Freeman, E. S.; Carroll, B.:J.:
Phys. Chem. 62, 394 (1958)
- [33] Herres, W.; Gronholz, J.: CAL 5/84
- [34] Cordero, T.; Rodriguez-Marato, J.M.; Rodriguez, J.J.:
Thermochemica Acta, 164 (1990), S. 135-144

9.1 Literatur zur FTIR-Technik

Günzler, H.; Heise, H.M.:
"IR-Spektroskopie: Eine Einführung".
VCH Weinheim 1996, 3. Auflage

Skook, D.A.; Leary, J.J.:
"Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen".
Springer-Verlag Berlin 1996

9.2 Literatur zur Thermogravimetrie

Riesen, R.; Widmann, G.:
"Thermoanalyse".
A. Hüthig Verlag Heiselberg 1984

Mikhail, R.Sh.; Robens, E.:
"Microstructure and Thermal Analysis".
Wiley Chichester 1983

Brown, M.E.:
"Introduction to Thermal Analysis"
Champer and Hall Ltd. London 1988

Höhne, G.W.H.; Hemminger, W.; Flammersheim, H.J.:
"Differential scanning calorimetry: an introduction for practitioners"
Springer Verlag Berlin 1996

10 ANHANG

10.1 Anhang 1: Spektrometereinstellungen

Im folgenden sind die meßtechnischen Einstellungen des FTIR-Spektrometers aufgeführt

Optische Parameter:

Strahlungsquelle:	Glowbar (SiC)
Spektralbereich:	4000-680cm ⁻¹ (MIR)
Strahlteiler:	KBr, Ge-beschichtet
Auflösung:	0,5cm ⁻¹
Apertur:	1,4mm
Detektor:	Mercury-Cadmium-Telluride (MCT), N ₂ -gekühlt
Anzahl der Scans:	32
Scan-Geschwindigkeit:	160kHz (maximale zeitliche Auflösung: 19s, reine Scan-Zeit: 13s)
Spektrendarstellung:	Absorption
Optische Weglänge:	3,2m

Fourier-Transformations-Parameter:

Phasen-Resolution:	64,0
Phase-Correction-Mode:	Mertz
Apodisationsfunktion:	Blackman-Harris-3-Term
Zero Filling Factor:	2

Akquisitions-Parameter:

High Frequency Limit:	7800cm ⁻¹
Low Frequency Limit:	0cm ⁻¹
Laser-Wellenzahl:	15797,318cm ⁻¹
Low Pass Filter:	offen
Spiegel-Bewegung:	single sided fast return

10.2 Anhang 2: Versuchsbedingungen und Bilanzen

Versuchsbedingungen der Holzverbrennung

Vers.Nr	Antl.O2 [%]	V N2 [ml/min]	V O2 [ml/min]	V Luft [ml/min]	V zugem [ml/min]	V ges. [ml/min]	Prob.- halter	Temp. [°C]	HR [K/min]	Einwaage [mg]	Endmasse [mg]	M/s. Verl [%]	Bemerkungen
1	33,3	200	100	-	-	300	SB	800	5				FT-IR zugesetzt
2	33,3	200	100	-	-	300	SB	800	5	282	28	90,9	
3	33,3	200	200	-	-	600	SB	800	5	298,2	21	93,1	
4	33,3	400	100	-	-	300	SB	800	5	260	23	91,1	
5	33,3	200	100	-	600	900	SB	800	50	266	19	92,8	
6	33,3	200	100	-	900	1200	SB	800	10	262	25	90,4	
7	33,3	200	100	-	900	1200	SB	800	20	271,4	18	93	
8	33,3	200	100	-	900	1200	SB	800	100	261,2	18	93,4	
9	33,3	200	100	-	900	1200	SB	800	20	251,5	22	93,1	
10	10	270	30	-	900	1200	SB	800	5	290,2	25	91,2	
11	21 (LUFT)	-	-	300	900	1200	SB	800	5	292,3	26	91,4	
12	21 (LUFT)	-	-	300	900	1200	SB	800	5	296,3	24	91,1	
13	21 (LUFT)	-	-	300	900	1200	Netz	800	5	480,5	64	86,7	Bohrung 5 mm
14	21 (LUFT)	-	-	300	1500	1700	Netz	800	50	362,8	39	89,2	Bohrung 3 mm
15	15	255	45	-	1500	1700	SB	800	50	369,5	33	91,1	
16	10	270	30	-	1500	1700	SB	800	50	462,8	71	84,7	
17	10	270	30	-	1500	1700	SB	800	50	364,8	35,4	90,3	
18	10	270	30	-	1500	1700	SB	800	50	367,3	36,5	90,1	
19	15	255	45	-	1500	1700	SB	800	50	365	31	91,5	
20	21 (LUFT)	-	-	300	1500	1700	SB	800	50	57,6	6,1	89,4	Kantenlänge 5 mm

Versuchsergebnisse der Holzverbrennung

Vers.Nr.	Eimwaage		Endmasse		Ms. Verl		C- Verl		Konzentration in Vol%						Konzentration in mg						Konzentration in mg			Σ C-Anl.		Vergl.										
	[mg]	[mg]	[mg]	[%]	[%]	[%]	[%]	[mg]	ε(I12O)	ε(CO2)	ε(CO)	ε(C14)	ε(C2I14)	ε(I2O)	ε(CO2)	ε(CO)	ε(CI14)	ε(C2I14)	C(CO2)	C(CO)	C(CI14)	C(C2I14)	C(CO2)	C(CO)	C(CI14)	C(C2I14)	[mg]	[%]	[%]							
1																																				
2	282	28	28	90,9	120,14	8,56	14,34	3,57	0,3	0,0077	90,311	310,09	48,956	2,352	0,1056	84,57	20,982	1,764	0,0906	107,407	12,7348	10,6														
3	298,2	21	21	93,1	131,12	8,9	15,53	4,02	0,35	0,0113	93,888	334,87	55,179	2,7707	0,155	91,328	23,65	2,078	0,1329	117,188	13,9274	10,622														
4	260	23	23	91,1	112,1	8,25	14,15	3,53	0,28	0,006	87,083	305,11	48,386	2,1905	0,0823	83,213	20,738	1,6429	0,0706	105,665	6,43602	5,7413														
5	266	19	19	92,8	116,83	7	15,91	2,5	0,35	0,011	73,874	343,21	34,285	2,7989	0,1496	93,602	14,695	2,0992	0,1282	110,524	6,30719	5,3986														
6	262	25	25	90,4	112,1	6,24	15,79	3,38	0,37	0,0155	65,857	340,49	46,319	2,8765	0,2127	92,862	19,852	2,1574	0,1823	115,054	-2,95309	-2,6343														
7	271,4	18	18	93	119,86	8,84	16,47	3,48	0,34	0,0102	93,308	355,05	47,74	2,6742	0,1441	96,831	20,461	2,0057	0,1235	119,421	0,43699	0,3646														
8	261,2	18	18	93,4	115,03	9,16	13,8	2,58	0,32	0,023	96,62	297,52	35,428	2,5112	0,3156	81,142	15,184	1,8834	0,2705	98,4798	16,5538	14,39														
9	251,5	22	22	93,1	108,55	8,51	14,67	3,36	0,36	0,0152	89,864	316,29	46,147	2,7981	0,2085	86,261	19,779	2,0986	0,1787	108,317	0,23671	0,2181														
10	290,2	25	25	91,2	125,44	8,63	16,78	3,81	0,12	n.n.	91,082	359,61	52,251	0,9769	n.n.	98,076	22,395	0,7327	n.n.	121,204	4,23602	3,3769														
11	292,3	26	26	91,4	125,96	7,33	16,22	3,96	0,2	0,0053	77,342	349,64	54,284	1,5425	0,0727	95,357	23,266	1,1569	0,0623	119,842	6,1179	4,857														
12	296,3	24	24	91,1	128,8	adsorb.	15,69	3,94	0,27	adsorb.	adsorb.	338,26	54,069	2,086	adsorb.	92,253	23,174	1,5645	adsorb.	116,992	11,8061	9,1663														
13	480,5	64	64	86,7	197	16,69	27,37	4,11	0,48	0,0147	176,16	590,16	56,434	3,739	0,2028	160,95	24,187	2,8042	0,1738	188,119	8,88577	4,5104														
14	362,8	39	39	89,2	153,16	n.a.	8,98	2,24	0,32	0,0102	n.a.	274,43	43,568	3,5648	0,1945	74,844	18,673	2,6736	0,1667	96,3578	56,7996	37,086														
15	369,5	33	33	91,1	159,16	n.a.	11,19	2,25	0,24	0,0105	n.a.	341,97	43,763	2,6736	0,1945	93,264	18,757	2,0052	0,1667	114,192	44,9724	28,255														
16	462,8	71	71	84,7	185,32	n.a.	13,31	2,61	0,35	0,0161	n.a.	406,75	50,765	3,899	0,3112	110,93	21,758	2,9243	0,2667	135,881	49,44	26,678														
17	364,8	35,4	35,4	90,3	155,81	n.a.	11,11	2,13	0,27	0,011	n.a.	339,52	41,429	3,0078	0,214	92,597	17,756	2,2559	0,1834	112,792	43,0139	27,607														
18	367,3	36,5	36,5	90,1	156,47	n.a.	4,94	0,95	0,11	0,0019	n.a.	150,97	18,478	1,2254	0,0389	41,173	7,9195	0,9191	0,0333	50,0445	106,424	68,016														
19	365	31	31	91,5	157,98	n.a.	7,11	1,74	0,23	0,009	n.a.	217,28	33,843	2,5622	0,1751	59,259	14,505	1,9217	0,15	75,8354	82,1466	51,997														
20	57,6	6,1	6,1	89,4	24,36	n.a.	1,19	0,27	0,32	n.n.	n.a.	36,224	5,2515	3,5648	n.n.	9,8794	2,2508	2,6736	n.n.	14,8037	9,55576	39,228														

Versuchsbedingungen der Spanplattenverbrennung

Vers.Nr	Ant.O2 [%]	V.N2 [ml/min]	V.O2 [ml/min]	V.Luft [ml/min]	V.zugcm [ml/min]	V.ges. [ml/min]	Prob.- halter	Temp. [°C]	HR [K/min]	Einwaage [mg]	Endmass [mg]	Ms.Verl [%]	Bemerkungen
1	33,3	200	100	-	-	300	SB	800	5				FT-IR zugesezt
2	33,3	200	100	-	-	300	SB	800	5				IR-Signal zu intensiv
3	33,3	200	200	-	-	600	SB	800	5				IR-Signal zu intensiv
4	33,3	400	100	-	-	300	SB	800	5				IR-Signal zu intensiv
5	33,3	200	100	-	600	900	SB	800	5				IR-Signal zu intensiv
6	33,3	200	100	-	900	1200	SB	800	5	352,1	23	93,5	
7	33,3	200	100	-	900	1200	SB	800	5	326			Rechner hat nicht genug Speicher
8	33,3	200	100	-	900	1200	SB	800	5	419	19,4	95,4	
9	33,3	200	100	-	900	1200	SB	800	5	376,3	22,2	94	
10	33,3	200	100	-	900	1200	SB	800	5	328,4	20,2	93,9	
11	21 (LUFT)	-	-	300	1500	1700	Netz	800	5	367,7	22,1	94	Bohrung 7 mm, es bildet sich NH3
12	21 (LUFT)	-	-	300	1500	1700	Netz	800	5	382,5	21,1	94,5	Bohrung 2 mm, es bildet sich NH3
13	21 (LUFT)	-	-	300	1500	1700	SB	800	100	352,2	16	95,4	es bildet sich sehr wenig NH3
14	21 (LUFT)	-	-	300	1500	1700	SB	800	20	343,6	21	94	
15	21 (LUFT)	-	-	300	1500	1700	Netz	800	50	344,4	19	94,4	Bohrung 7 mm
16	21 (LUFT)	-	-	300	1500	1700	SB	800	10	328,5	19,3	94,2	
17	10	270	30	-	1500	1700	Netz	800	10	387	20,4	94,6	
18	10	270	30	-	1500	1700	Netz	800	100	377,3	30,5	92	Bohrung 7 mm
19	15	255	45	-	1500	1700	SB	800	50	369	17,4	95,2	Bohrung 7 mm
20	21 (LUFT)	-	-	300	1500	1700	SB	800	50	51,2	6,3	87,7	Kantenlänge 4 mm

Versuchsergebnisse der Spanplattenverbrennung

Vers.Nr	Einwaage/Endmasse		C-Verl [mg]	Konzentration in Vol%			Konzentration in mg			Konzentration in mg			Σ C-Ant. [mg]	Vergl. [mg]	Vergl. [%]						
	[mg]	[%]		e(H ₂ O) [V%]	e(CO ₂) [V%]	e(CI14) [V%]	e(C2I14) [V%]	e(H ₂ O) [mg]	e(CO ₂) [mg]	e(CI14) [mg]	e(C2I14) [mg]	C/(CO ₂) [mg]				C/(CI14) [mg]	C/(C2I14) [mg]				
1																					
2																					
3																					
4																					
5																					
6	352,1	23	93,5	154,68	11,6	16,8	4,65	0,36	0,0008	122,45	362,25	63,754	2,7965	0,1439	98,795	27,325	2,0974	0,1234	128,341	26,3361	17,026
7	326																				
8	419	19,4	95,4	187,81	14,93	22,56	5,19	0,51	0,0031	157,6	486,34	71,159	3,9765	0,1738	132,64	30,499	2,9823	0,149	166,267	21,5451	11,472
9	376,3	22,2	94	166,43	11,5	20,65	4,51	0,42	0,0002	121,3	445,26	61,842	3,3132	0,1635	121,43	26,505	2,4849	0,1401	150,565	15,8624	9,5311
10	328,4	20,2	93,9	144,85	10,5	18,75	4,74	0,43	0,0075	110,7	404,28	64,996	3,3649	0,1532	110,26	27,857	2,5237	0,1313	140,769	4,0848	2,8199
11	367,7	22,1	94	162,43	n.a.	11,77	4,01	0,21	0,006	n.a.	359,82	77,928	2,3294	0,1167	98,132	33,4	1,747	0,1	133,379	29,0531	17,886
12	382,5	21,1	94,5	169,86	n.a.	13,34	4,02	0,23	0,0086	n.a.	407,56	78,222	2,6146	0,1673	111,15	33,526	1,9609	0,1434	146,782	23,0757	13,585
13	352,2	16	95,4	158,01	n.a.	15,26	2,86	0,33	0,016	n.a.	446,36	55,658	3,7074	0,317	121,73	23,855	2,7805	0,2717	148,641	9,37311	5,9318
14	343,6	21	94	151,62	n.a.	12,18	3,94	0,21	0,0028	n.a.	367,67	76,557	2,3383	0,0545	100,27	32,812	1,7537	0,0467	134,886	16,7363	11,038
15	344,4	19	94,4	152,94	n.a.	13,55	2,75	0,28	0,0088	n.a.	401,15	53,416	3,0769	0,1712	109,4	22,894	2,3077	0,1467	134,752	18,1863	11,891
16	328,5	19,3	94,2	145,32	n.a.	11,25	3,75	0,21	0,0052	n.a.	326,17	72,941	2,3238	0,1011	88,956	31,263	1,7429	0,0867	122,048	23,2762	16,017
17	387	20,4	94,6	172,3	n.a.	12,76	4,33	0,2	0,0047	n.a.	376,35	84,287	2,2715	0,0914	102,64	36,125	1,7036	0,0784	140,547	31,7553	18,43
18	377,3	30,5	92	163	n.a.	15,57	2,33	0,32	0,023	n.a.	466,48	45,266	3,5303	0,4454	127,22	19,401	2,6477	0,3818	149,653	13,3435	8,1864
19	369	17,4	95,2	165,25	n.a.	14,84	2,59	0,31	0,012	n.a.	445,14	50,278	3,5013	0,2256	121,4	21,549	2,626	0,1934	145,771	19,4811	11,789
20	51,2	6,3	87,7	21,103	n.a.	8,64	2,74	0,027	n.n.	n.a.	26,402	5,3209	0,3011	n.n.	7,2006	2,2805	0,2258	n.n.	9,70695	11,3961	54,002

Lebenslauf

1. Persönliche Daten

Name	Yvonne Ritzka
Geburtsdatum	26.09.1968
Geburtsort	Tettngang (Bodenseekreis)

2. Schulausbildung

1975 - 1979	Besuch der Grundschule Hemeringen
1979 - 1981	Besuch der Orientierungsstufe in Hessisch Oldendorf
1981 - 1988	Besuch des Viktoria-Luise-Gymnasiums in Hameln
Juni 1988	Erlangung der Hochschulreife

3. Hochschulstudium

Okt. 1988 - Aug. 1993	Studium der Chemie an der Universität Hannover
-----------------------	--

3.1. Diplomarbeit

März - August 1993	Diplomarbeit am Laserzentrum Hannover
--------------------	---------------------------------------

4. Promotion

Okt. 1994 - Mai 1998	Promotion im Institut für Technische Chemie der Universität Hannover
----------------------	--

