

**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

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 Spanplattenproben 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 Sauerstoffgehaltes 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.

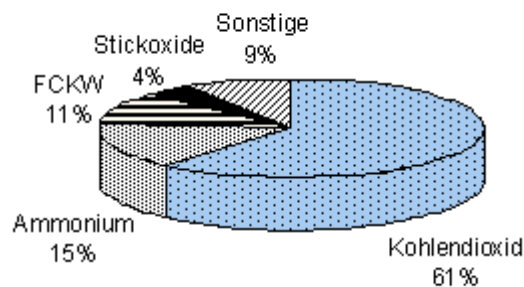


Abb. 1: Ursachen der anthropogenen Änderungen des Weltklimas (Schätzung des IPCC) [2]

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.