

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Holz ist ein nahezu CO₂-neutraler Brennstoff. Die Menge an Kohlenstoff, die man beim Verbrennen eines Baums in Form von CO₂ frei setzt, hat dieser Baum im Lauf seines Lebens bereits aus der Atmosphäre entnommen. Die Autoren Baumbach, Zuberbühler, Siegle und Hein [1] stellen die CO₂-Bilanz für das schnell wachsende Chinaschilf (*Miscanthus x giganteus*) der Bilanz von Steinkohle gegenüber. Während bei Steinkohle mit 96 Kilogramm CO₂ pro Gigajoule nutzbarer Energie gerechnet wird, kommt *Miscanthus* auf nur sechs Kilogramm pro Gigajoule. Diese Restemission resultiert aus Düngung, Pflege, Ernte, Transport und Aufbereitung des Brennstoffs. Zurzeit fällt in Deutschland jährlich Brennholz mit dem Energiepotenzial von $2.26 \cdot 10^{11}$ MJ an. Das entspricht 7.7 Millionen Tonnen Steinkohle (SKE-Wert). Bei konsequentem Anbau auf Wald-Brachflächen sehen Baumbach et. al.[1] in Deutschland ein Potenzial von über $5.0 \cdot 10^{11}$ MJ/a (\approx 17 Mio. t Steinkohle). Ebert [2], ein Forstexperte, schätzt die in Deutschland nutzbare Holzenergie auf $5.53 \cdot 10^{11}$ MJ/a bei derzeit genutzten $4.6 \cdot 10^{10}$ MJ/a. Der gesamte deutsche Primärenergieverbrauch lag im Jahr 2006 bei $1.45 \cdot 10^{13}$ MJ, also 496 Mio t Steinkohle [3]. Knapp vier Prozent des Energiebedarfs können also über Holz gedeckt werden.

Holzverbrennung ist die älteste Form menschlicher Wärmeengewinnung aber im Vergleich mit anderen Energieträgern bleiben der technische Aufwand und das Wissen um die richtige Handhabung zumeist auf geringem Niveau. Dabei stellt die Holzverbrennung durchaus hohe Anforderungen an Verfahrensführung und Apparatechnik:

- Die Durchmischung von Brennstoff und Luft wird durch die stückige Form der Holzschüttung erschwert. Geschickte Zuführung und Verteilung der Luftströme sowie gezielte Erzeugung von Turbulenz können die Durchmischung stark verbessern.
- Unvollständige Verbrennung, besonders von feuchtem Holz, lässt saure kondensierbare Komponenten entstehen, hauptsächlich Essigsäure. Daraus resultieren Korrosionsprobleme. Beim Entwurf eines Ofens oder Kraftwerks muss man mit dem Auftreten von sauren Spezies rechnen.
- Die Pyrolyse, also die Freisetzung brennbarer Gase aus dem Feststoff Holz (Kapitel 1.3), hängt stark von der Temperatur ab. Direkter Abbrand dieser Gase am Holz beschleunigt die weitere Freisetzung brennbarer Gase. Aus dem unkontrollierte Aufschaukeln dieser Effekte resultieren sehr fette Bedingungen. In der Folge verlassen bis zu 85 Prozent der Brennstoffmasse einen handelsüblichen Holzofen ungenutzt als Schadstoffe, darunter viele lungengängige Partikel (Wirkungsgrade verschiedener Holzfeuerungen in [2]).
- Schwankende Qualität des Holzes kann sich auf den Verbrennungsprozess auswirken. Zum Beispiel vermindert der Wassergehalt den bei der Verbrennung erreichten Temperaturhub. Daraus kann eine veränderte Freisetzungsgeschwindigkeit brennbarer Gase aus dem Holz zu einer Veränderung des Luft/Brennstoffverhältnisses führen. Eventuell verbrennen Schadstoffe aus dem Pyrolysegas nicht mehr vollständig und werden emittiert.
- Einerseits sollte das Holz langsam pyrolysiert werden, andererseits muss die Verbrennung so viel Wärme frei setzen, dass die Pyrolysegeschwindigkeit erhalten bleibt. Sonst würde der Ofen schlicht ausgehen. Aus diesem Grund ist ein *normaler* Ofen nicht teillastfähig, da die Verbrennung immer zu schnell und deshalb zu fett betrieben wird. Öfen mit Luftvorwärmung sind hier ein erster Schritt in die richtige Richtung. Nennenswerte Besserung wird aber erst mit einer Abkehr vom *Naturzugofen* und einer Hinwendung zu elektronisch geregelten Anlagen mit kontinuierlicher Brennstoffdosierung (z.B. Hackschnitzel oder Pellets) und gestufter Verbrennung erreicht.

Diese Liste zeigt, dass man es bei der Holzverbrennung mit einem komplexen Zusammenspiel verschiedener Phänomene zu tun hat, das eine ausgeklügelte Verfahrensführung erfordert. Dies wird aber zumeist nicht erkannt. Aus unsachgemäßen Holzfeuerungen entsteht eine beträchtliche Schadstoffbelastung (siehe Bild 1.1

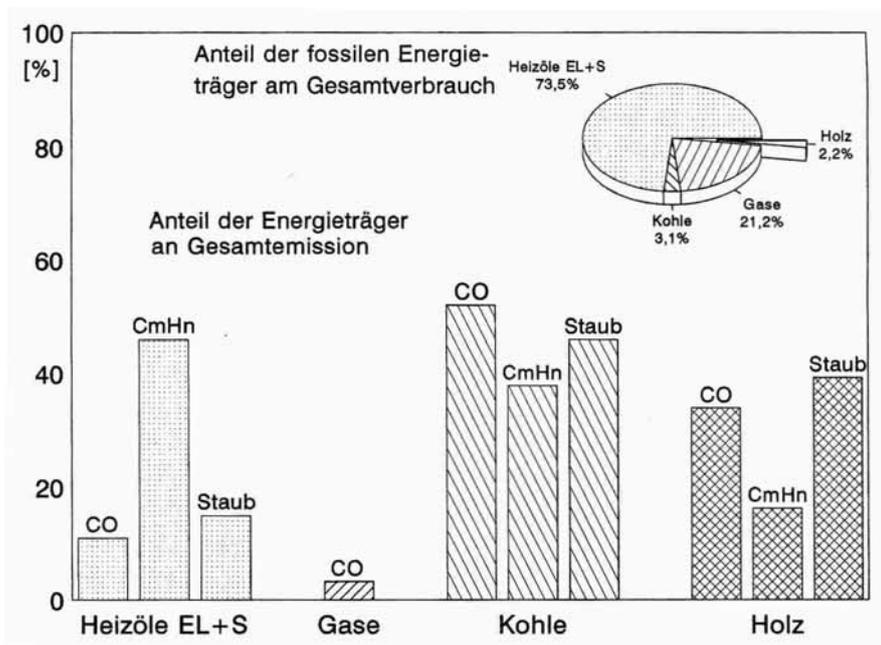


Abbildung 1.1: Obwohl Haushalte selten mit Holz heizen, entsteht ein beträchtlicher Teil der Schadstoffbelastungen durch Holzverbrennung ([4]).

oder den Artikel von Rogge und anderen [5]), die zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führt [6]. Emissionen aus solchen Holzfeuerungen haben in dicht besiedelten Gebieten schon zu Verboten geführt, zum Beispiel das Holzverbrennungsverbot in München. Immer wieder kommt es zu Bürgerprotesten gegen geplante Holzkraftwerke, obwohl gerade diese Anlagen der Holzverbrennung den gebührenden verfahrenstechnischen Aufwand zukommen lassen, der für andere Energieträger selbstverständlich ist. Würde sich die Holzverbrennung als *ordentliches Verfahren* nicht nur technisch sondern auch gedanklich etablieren, dann könnte ein beträchtlicher Beitrag zu einer nachhaltigen Energiewirtschaft geleistet werden. Ein Schritt in Richtung technischer Etablierung und tieferem Verständnis der Holzverbrennung wurde mit der vorliegenden Arbeit besritten.

Inhalt dieser Arbeit

Im Rahmen der *Zukunftsinitiative Junge Generation* wurden vom Land Baden-Württemberg Mittel zum Erforschen der Aerosolbildung und -vermeidung in gewerblichen Feuerungen bereit gestellt. Dies geschah in einem Aerosolvermeidungs-Verbundprojekt zwischen dem Forschungszentrum Karlsruhe (ITC-TAB), der Universität Karlsruhe (IMVM, ITT) und der Universität Stuttgart (IVD, ITV). In der

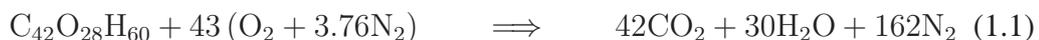
vorliegenden Arbeit soll ein Detailexperiment Aufschluß über die Prozesse bei der Holzverbrennung und die dabei gebildeten Schadstoffe geben: Eine kleine kugelförmige Holzprobe wird über einer wohldefinierten Flamme verbrannt (teilweise auch nur pyrolysiert). Die Messungen sollen folgende Fragestellungen klären:

- Welche Umsetzungsgeschwindigkeit ist zeitlich aufgelöst und unter verschiedenen Randbedingungen zu erwarten? Als Maß für den Umsetzungsfortschritt dient hierbei der Verlust von Feststoffmasse.
- Welche gasförmigen, brennbaren Spezies werden zeitlich aufgelöst und unter verschiedenen Randbedingungen emittiert? Diese Messungen wurden mittels Gaschromatographen und verschiedenen Detektoren durchgeführt. Von den hunderten verschiedenen gasförmigen chemischen Spezies, die das pyrolysierende Holz emittiert, wurden die 33 Majoritätenspezies quantitativ ausgewertet.
- Welche Partikel entstehen bei der Verbrennung oder Pyrolyse von Holz zeitlich aufgelöst und unter verschiedenen Randbedingungen? Für diese Messungen wurde ein differentieller Mobilitätsanalysator benutzt, also ein Gerät, das die Größenverteilung der Partikel aufgrund ihres hydraulischen Durchmessers bestimmt.

Diese Arbeit enthält keine Beschreibung oder Bewertung aktueller Öfen oder Verfahren. Dafür sei auf [1] und [2] verwiesen.

1.2 Zusammensetzung von Holz

Wäre Holz ein homogener Brennstoff, für den man eine Summenformel angeben kann, dann lautete diese [7] $C_{42}O_{28}H_{60}$. Bei vollständigem stöchiometrischen Ausbrand ergäbe sich folgende Brutto-Reaktionsgleichung:



Bei genauerer Betrachtung ist Holz allerdings ein heterogenes System mit vielen verschiedenen biologischen Zellen, die unterschiedliche Aufgaben übernehmen: Mechanische Festigkeit, Wassertransport usw. [8]. In dieser Arbeit wird ausschließlich Buchenholz verwendet. Es besteht zu 21 Mass.-% aus Lignin, zu 47 Mass.-% aus Zellulose und zu 26 Mass.-% aus Polyosen (Hemizellulosen). Den Rest bilden Fette, Harze, ätherische Öle (Terpene) und Mineralien. Die elementare Zusammensetzung anderer Holzarten unterscheidet sich nur wenig von der der Buche [4].

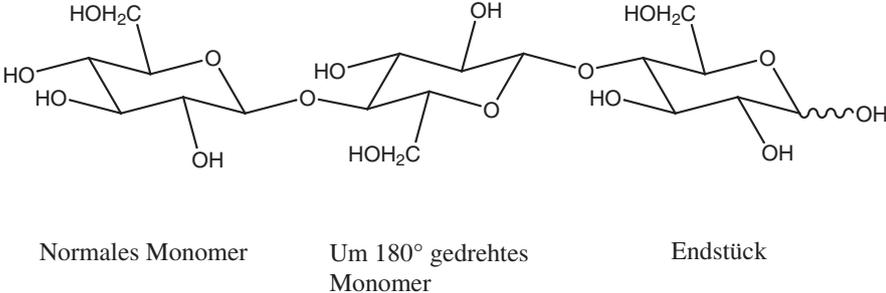


Abbildung 1.2: Ausschnitt aus einem Zellulosemolekül

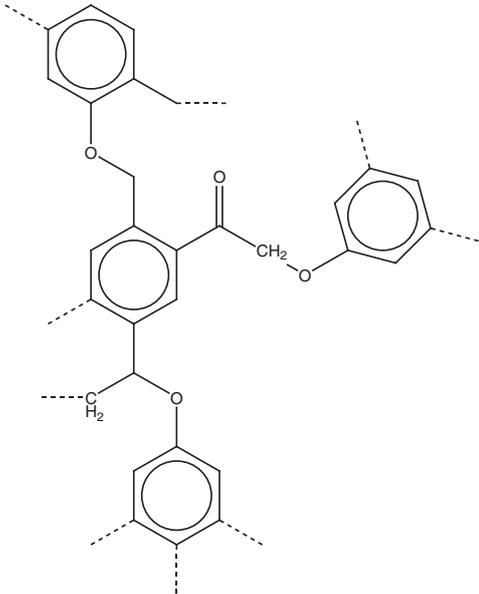


Abbildung 1.3: Ausschnitt aus einem Ligninmolekül

Zellulose

Zellulose bildet das Gerüst der Zellwände. Grundbaustein der Zellulose ist die β -D-Glucopyranose, die in Stellung 1-4 linear verbunden wird [9],[10]. Die Bindungen der Monomere zueinander am vierten und am ersten Kohlenstoffatom zeigen in unterschiedliche Richtungen, relativ zu der Ringebene. Es werden langkettige Makromoleküle vom Vernetzungsgrad 3000 bis 10000 gebildet. Jeder zweite Zuckerring ist in diesem Strang 180° um die Kettenachse gedreht, so dass mit den nebenan liegenden Ketten zahlreiche Wasserstoffbrücken gebildet werden können (Bild 1.2). Die Makromoleküle bilden auf diese Weise ein monoklines Kristallgitter und dieses wiederum die so genannten Mikrofibrillen, zylindrische Fasern von ca. 30 Nanometern Durchmesser [11]. Zellulose hat großen Einfluss auf die mechanische Festigkeit der Pflanze. Würde man Holz mit Spannbeton vergleichen, so wäre die Zellulose die Stahlfaser, also diejenige Komponente, die Zugspannungen aufnehmen kann. Bild 1.2 zeigt einen Ausschnitt aus einem Zellulose-Makromolekül.

Polyosen

Polyosen — auch Hemizellulose genannt — sind vielfältig verknüpfte Polysaccharide. Der Vernetzungsgrad beträgt nur einige hundert, wobei auch Verzweigungen vorkommen. Polyosen blockieren die freien Hydrolysegruppen der Zellulosen und sorgen zusätzlich zu den Wasserstoffbrücken zwischen den Zellulose-Strängen für einen Schutz vor Zersetzung durch Wasser.

Lignin

Die Grundbausteine von Lignin sind Methoxyphenole und -Toluole sowie Phenylpropane ([9],[10],[11]). Durch Kondensation bildet sich ein dicht vernetztes amorphes Makromolekül mit Vernetzungsgrad 5000 bis 10000. Beispiele für Vernetzungen im Lignin zeigt Bild 1.3. Lignin verbindet die einzelnen Zellulosefibrillen und geht auch atomare Bindungen mit Zellulose und Polyosen ein. In der Spannbeton-Homologie wäre Lignin der Beton, also die Komponente, die Druckspannungen aufnimmt.

Mineralien und Schwefel

Pflanzen benötigen Metalle zum Transport von Sauerstoff, zum Binden der Lichtenergie, zum Aufrechterhalten der osmotischen Gleichgewichte u.v.m. Etwa 1%

der Masse entfällt auf mineralische Bestandteile. Der größte Teil davon befindet sich in der Rinde. Beim Verbrennen werden die Mineralien größtenteils in der Asche gebunden.

1.3 Vorgänge beim Verbrennen von Holz

Die Verbrennung von Holz ist gekennzeichnet durch ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Phänomene des Wärme- und Stofftransports sowie chemischer Reaktionen, Phasenänderung und Sorption/Desorption. Zur Veranschaulichung der Verbrennungsprozesse sollte man sich Holz auf mikroskopischer Ebene als ein System von Poren in einem Feststoff vorstellen. Bei der Pyrolyse/Verbrennung entweichen ca. 80% der Holzmasse als flüchtige brennbare Stoffe. Diese Stoffe verlassen das Holz durch die allmählich größer werdenden Poren. Die für die Pyrolyse notwendige Wärme muss in das Holzinere gelangen, also in genau entgegengesetzter Richtung zu den flüchtigen Stoffen.

Aufheizung

Damit die Pyrolyse beginnen kann, muss dem Holz von außen Wärme zugeführt werden. Zuerst steigt die Temperatur aber es finden noch keine stofflichen Veränderungen statt. Die Aufheizung kann durch Strahlung geschehen oder auch durch heiße Gase, die am Holz entlang strömen. Mit steigender Temperatur wird es zunehmend aufwändiger, die Aufwärmung des Holzes zu bilanzieren, denn es muss mit Verdampfungsenthalpie von Wasser, Veränderung der Feststoffdichte und Porengröße, sowie mit einer Konvektion aus dem Porensystem Holz hinaus gerechnet werden.

Trocknung

Wasser ist in Holz nicht chemisch sondern nur kapillar gebunden [12]. Vorreiter [11] beschreibt bei mikroskopischen Studien eine Porengrößenverteilung mit drei Abstufungen. Dennoch sind die meisten gemessenen Sorptionsisothermen kontinuierlich: Mit abnehmendem Feuchtegrad wird der benötigte Kapillardruck stetig größer, ohne dass Rastpunkte erkennbar sind. Rummer [13] gibt einen Überblick über verbreitete Trocknungsmodelle mit vertretbarem numerischem Aufwand. Alle Modelle berücksichtigen Phasenwechsel, Konvektion und Transport der Dampfphase aus dem Holz hinaus. Einige Modelle behandeln darüber hinaus auch den Transport von flüssigem Wasser. Der Wassergehalt kann den Start der