Verbundprojekt

„Umweltgerechte Herstellung und Lagerung von Holzpellets“

Teilprojekt 1 (FKZ: 22031508)

Universität Göttingen

-Abschlussbericht-

Förderung durch:	**BMELV über die FNR**
Förderkennzeichen:	**FKZ: 22031508**
Laufzeit des Vorhabens:	**01. 06. 2009 – 30. 09. 2012**
Berichtszeitraum:	**01. 06. 2009 – 30. 09. 2012**

Zuwendungsempfänger: **Georg-August-Universität Göttingen**
Institut für Molekulare Holzbiotechnologie
und Technische Mykologie
Büsgenweg 2
D-37077 Göttingen

Inhaltsverzeichnis

1. Grundlagen der Pelletherstellung……..4

1.1 Bedeutung des Holzes als Energiequelle……4

1.2 Entwicklung der Holzpelletindustrie in Deutschland……...5

1.3 Herstellungsverfahren für Holzpellets……...…6

1.4 Emissionen bei der Herstellung von Pellets……7

1.5 Einfluss der thermischen Behandlung des Holzes auf dessen Eigenschaften sowie auf die Emissionen……8

1.6 Betriebsversuch vom 21.09.2009 (Fa. Baust Holzbetrieb GmbH)…..……9

1.6.1 Physikalische Veränderung des Holzes bei der Pelletherstellung……10

1.6.2 Chemische Veränderungen des Holzes bei der Pelletherstellung……12
Bestimmung des Kaltwasserextraktes……12
pH-Wert und alkalische Pufferkapazität der Kaltwasserextrakte……13
Bestimmung der Ethanol-Cyclohexanextrakte……..14
Formaldehydabgabe gemessen nach der Flaschenmethode (EN 717-3)……..……..……..15
Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidabgabe der Holzspäne……..16

1.6.3 Zusammenfassung……18

2. Emissionen bei der Herstellung von Pellets aus Holz – Stand der Kenntnisse……19

2.1 Holzextraktstoffe und Emissionen – Stand der Kenntnisse……19

2.1.1 Verteilung der Extraktstoffe im Baum……21

2.1.2 Einfluss der Lagerung……25

2.1.3 Chemische Natur der emittierten Stoffe……27

2.2 Zusammenfassung……33

3. Quantitative Erfassung der Emissionen durch Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC-MS)……..34

3.1 Einfluss der Lagerung von Holzspänen im Temperaturbereich zwischen 40°C und 80°C……34

3.1.1 Ergebnisse der Untersuchungen an Kiefernholzspänen - Emission von Monoterpenen und aliphatischen Aldehyden……36

3.1.2 Ergebnisse der Untersuchungen an Fichtenholzspänen……37

3.1.3 Einfluss der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und der chemischen Behandlung mit verd. NaOH-Lösung auf die Emission….39

3.2 Zusammenfassung der Ergebnisse……41

4. Untersuchungen über die Emission beeinflussenden Faktoren……42

4.1 Stand der Kenntnisse und Ziel der Untersuchungen……42

4.2 Vorgehensweise zur Messung der CO-Emissionen……43

4.3 Einfluss der Temperatur auf die Emission aus Kiefern-und Fichtenholzspänen……..…..44

4.3.1 Bedeutung der Extraktstoffe für die CO-Emission……46

4.4 Emissionen aus Spanmaterial und Holzpellets eines Pelletherstellers…….61

4.5 Einflussfaktoren auf die Emissionen aus Holz……..67

4.5.1 Einfluss der Lagertemperatur……..67

4.5.2 Einfluss der Absiebung des Feinanteils……71

4.5.3 Einfluss der Alterung, Einfluss von NaOH-Lösung…….…..75

4.5.4 Einfluss der Holzfeuchte……...78

4.5.5 Einfluss von Additiven……80

4.5.6 Einfluss der Lagerung von Kiefernholzpellets……...…86

4.5.7 Einfluss der Lagerung von Rundholz der Fichte……..….89

4.6 Schlussfolgerungen……...90

4.7 Vorschläge zur Verminderung der Emission……...…….….92

5. Betriebsversuche im Berichtszeitraum……...…93

5.1 Versuche mit Pappelholz……..93

5.1.1 Bestimmung der holzchemischen Eigenschaften……93

5.1.2 Bestimmung der Emissionen an Kohlenmonoxid aus Holzspänen und Holzpellets des Pappelholzes……94

5.2 Versuche mit kondensierten Tanninen als Antioxidationsmittel…….96

5.2.1 Zweck des Versuchs…….96

5.2.2 Versuchsdurchführung……..96

5.2.3 Eigenschaften der hergestellten Pellets…….97

5.2.4 Weitere Eigenschaften der mit kondensierten Tanninen hergestellten Pellets……..97

5.3 Zusammenfassung……98

6. Industrieversuche im Rahmen des Projektes ……..99

6.1 Betriebsversuch zur Erfassung des Einflusses der verschiedenen Prozessschritte auf die Eigenschaften der Holzspäne und der Emission……99

6.2 Betriebsversuch zum Einfluss der verschiedenen Prozessschritte auf die Emission…..……..……...100

6.3 Betriebsversuch zur Erfassung des Lagerungseinflusses auf die Emission..101

6.4 Betriebsversuch mit Hackschnitzeln aus frisch eingeschlagenem Fichtenholz……...102

6.5 Betriebsversuch zum Einfluss der Lagerung von Rundholz der Fichte auf die Emission……..103

6.6 Betriebsversuch mit frisch eingeschlagenem Rundholz der Fichte….……103

6.7 Betriebsversuch mit gelagerten Fichtenholzhackschnitzeln……104

6.8 Betriebsversuch zum Einfluss der Zugabe von kondensierten Tanninen auf die Eigenschaften von Holzpellets…….105

6.9 Betriebsversuch mit gelagertem Pappelholz als Rohstoff für die Pelletherstellung……..105

6.10 Weitere Betriebsversuche……..105

7. Zusammenfassung der Ergebnisse……..106

8. Literaturverzeichnis…….109

1. Grundlagen der Pelletherstellung

1.1 Bedeutung des Holzes als Energiequelle

Die Photosynthese des Holzes bzw. der Lignocellulosen fixiert Kohlendioxid und verläuft unter Speicherung von Energie und negativer Entropie (vgl. Gruber 1974a,b). Es überrascht deshalb nicht, dass Holz seit Menschengedenken nicht nur als Werkstoff, sondern vor allem auch als Energieträger dient. Die energetische Nutzung des Holzes kann auf unterschiedliche Weise erfolgen: Die Verkohlung des Holzes nach unterschiedlichen Verfahren ist eine bis heute weltweit ausgeübte Technologie, die sowohl in den entwickelten Ländern als auch in Ländern mit Wirtschaft in Entwicklung angewendet wird (Brocksiepe 1960, 1977). Auch die Holzvergasung hat, insbesondere in Krisenzeiten, technologische Bedeutung erlangt. Die Gewinnung von Alkohol als Treibstoff kann über die Holzhydrolyse und darauffolgende Vergärung der erhaltenen Kohlenhydrate erfolgen; ein bis nach dem zweiten Weltkrieg in Deutschland praktiziertes Verfahren. Die Vergärung von Kohlenhydraten in den Sulfitablaugen der Zellstoffherstellung zu Alkohol ist ebenfalls ein technisch ausgereiftes Verfahren, das weltweit zur Anwendung gelangte (Sohn 1978). Die vielseitige Verwendung des Holzes als Energiequelle lässt sich an der Tatsache abgreifen, dass die Holzindustrien hierzulande etwa 50 % ihres Energiebedarfs aus dem Holz bzw. den Holzreststoffen beziehen.

Wenn auch der relative Heizwert des Holzes gegenüber dem des Heizöls und der Steinkohle vergleichsweise niedrig ist (Holz: 1 / Heizöl: 2,4 / Steinkohle: 1,7), so ist die CO_2-Abgabe aus Holzfeuerungsanlagen wesentlich geringer als die entsprechender Anlagen, die mit Heizöl oder Steinkohle betrieben werden (Holz: 1,8 g/g, Heizöl: 3,16 g/g, Steinkohle: 2,75 g/g). Die spezifische Emission an Kohlendioxid (CO_2/MWh) des Holzes ist mit der von Braun- und Steinkohle vergleichbar (Seeger 1992). Es kommt hinzu, dass die Gewinnung von Energie aus dem einheimischen Rohstoff Holz weitgehend krisen- und wechselkursunabhängig ist. Dies wird deutlich, wenn man die zurzeit herrschenden politischen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen berücksichtigt, die u. a. die Nutzung von alternativen Energien aus Wind und Wasserkraft forcieren.

Eine der modernsten Formen der energetischen Holznutzung ist das Heizen mit Pellets, das sich innerhalb weniger Jahre am Heizungsmarkt zu einer attraktiven Alternative entwickelt hat. Neben der Versorgungssicherheit mit einem heimischen,

nachwachsenden und CO_2-neutralen Brennstoff ist vor allem das Preis-Leistungs-Verhältnis für den Verbraucher heute schon ein Argument, um von einer fossilen Wärmequelle auf Pellets umzustellen. Mittlerweile ist der Kostenvorteil so hoch, dass sich die Investition in eine – gegenüber Öl- und Gasheizungen – teurere Pelletheizung für ein Einfamilienhaus bereits nach wenigen Jahren amortisiert. Holzpellets haben eine hohe Energiedichte, lassen sich gut dosieren und sind riesel- und blasfähig (Marutzky und Seeger 1999).

1.2 Entwicklung der Holzpelletindustrie in Deutschland

Die USA und Kanada sind weltweit die größten Pellethersteller. Europaweit ist Deutschland der größte Pelletproduzent. Die Produktion an Pellets stieg in den letzten Jahren ständig an. Abbildung 1.1 zeigt die Produktionszahlen für den Zeitraum 2006 bis 2012 nach Angaben des DEPV (Deutscher Energieholz und Pellet-Verband).

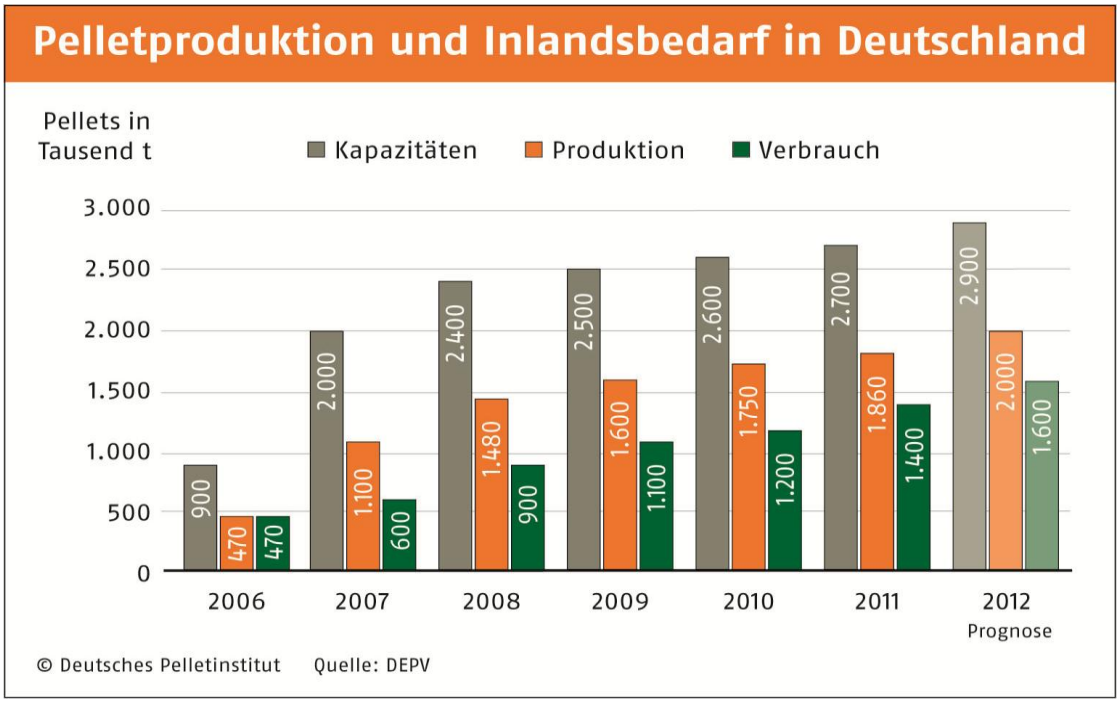


Abb. 1.1: Entwicklung der Pelletproduktionskapazitäten, Pelletproduktion und des Pelletverbrauchs in Deutschland von 2006 bis 2012 nach Angaben des DEPV

Daraus wird der stetige Anstieg der Pelletproduktion deutlich. Die in Deutschland hergestellten Pellets werden zum Teil auch exportiert. Erhebliche Anteile der Pelletproduktion sind Premiumpellets (nach EN A1/A2), die hauptsächlich in Haushalten verwendet werden. Als Rohstoff für die Herstellung von Pellets dienen hauptsächlich (ca. 87 %) Nadelholzsägereststoffe (Industrierestholz), Nadelrundholz aus Durchforstungen kommt demgegenüber weitaus weniger zur Anwendung (etwa 13 %). Laubhölzer stellen zzt. keine nennenswerte Rohstoffquelle für die Herstellung von Holzpellets in Deutschland dar, sie werden teilweise im Ausland verwendet. Grundsätzlich besteht jedoch Interesse an Pappelholz, das in sogenannten „Energieholzplantagen“ angebaut werden kann.

1.3 Herstellungsverfahren für Holzpellets

Unter den Nadelhölzern sind Fichten- und Kiefernholz die Hauptrohstoffquelle für die Pelletherstellung. Sägespäne aus der holzbearbeitenden Industrie stellen den Hauptanteil des Rohstoffes. Zu einem geringen Teil werden auch für die Herstellung von Pellets Hackschnitzel zu Spänen zerkleinert. Die Holzspäne werden zuerst durch eine direkt oder indirekt beheizte Trocknungsanlage (Bandtrockner, Trommeltrockner) bis zu einem Feuchtegehalt von 10 – 12% getrocknet; anschließend werden die Späne in einer Horizontal- oder Vertikalhammermühle gemahlen. Während der Mahlung in der Hammermühle steigt die Temperatur auf etwa 40 - 50°C, wodurch die Späne auch um 1 bis 2% an Feuchte verlieren. Nach der Mahlung in der Hammermühle gelangen die Späne in die Pelletherstellungsaggregate, die aus Kollern und einer Matrize bestehen. In der Regel werden die Späne mit Wasser oder Wasserdampf auf eine Feuchte von 9 – 15% befeuchtet, ehe sie zu Holzpellets gepresst werden (vgl. Abb. 1.2). Die Befeuchtung der Späne dient hauptsächlich der Plastifizierung des Lignins und der Kohlenhydrate; das Lignin dient als Bindemittel bei der Herstellung von Pellets. Zur Erhöhung des Bindevermögens der Späne werden fallweise Presshilfsmittel wie native oder modifizierte Stärke oder stärkehaltige Mehle hinzugegeben; der Einsatz von Presshilfsmitteln ist jedoch auf 2 % begrenzt. Die Temperatur bei der Pelletherstellung schwankt zwischen 90 – 120°C (vgl. Abb. 1.3), diese reicht jedoch aus um die Stärke zu verkleistern.

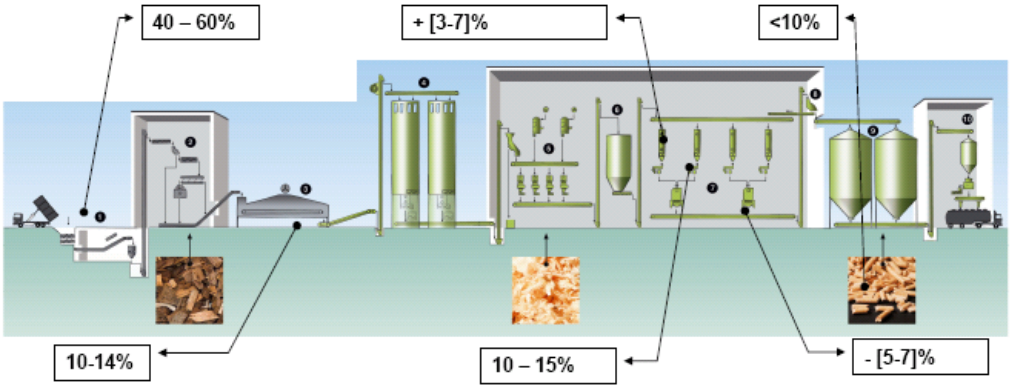


Abb. 1.2: Schematische Darstellung der Produktionsstufen zur Herstellung von Holzpellets unter Angabe des jeweiligen Feuchtegehalts des Materials (Meier 2008)

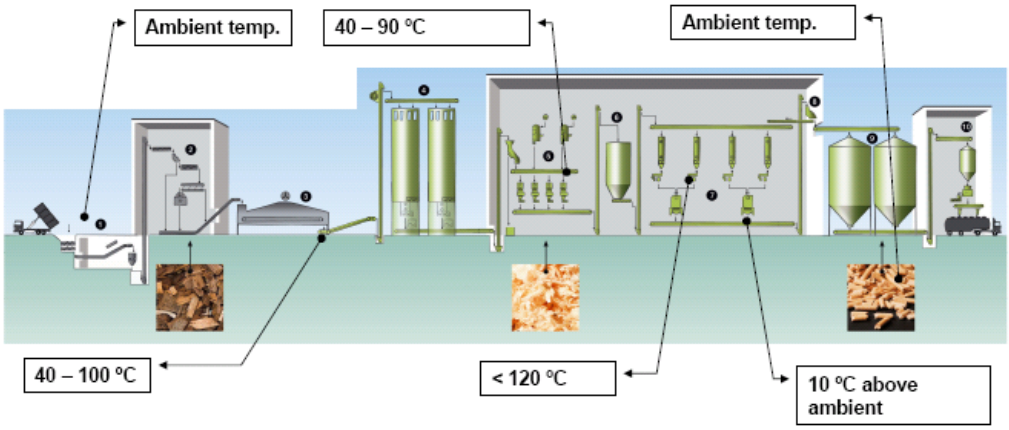


Abb. 1.3: Schematische Darstellung der Produktionsstufen zur Herstellung von Holzpellets unter Angabe der jeweiligen Prozesstemperatur (Meier 2008)

1.4. Emissionen bei der Herstellung von Pellets

Während des Pressens der gemahlenen Holzspäne zu Pellets erfahren die Späne tiefgreifende Veränderungen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Während die Nadelholzspäne vor dem Pressen eine Rohdichte von 0,4 bis 0,5 g/cm³ aufweisen, werden diese durch den Pressvorgang auf eine Rohdichte von 1,0 bis 1,3 g/cm³ verdichtet; dies bedeutet eine starke Verformung in der Zellwandstruktur. Ferner wird das Lignin im Holz, insbesondere aber in den Zellwänden, stark

plastifiziert (Goring 1963) (die Plastifizierung des Lignins während des Pressvorgangs ist für den Zusammenhalt der Pellets bedeutend) und wirkt nach dem Abkühlen als Bindemittel.

Durch die hydrothermische Behandlung des Holzes können Abbauprodukte des Holzes entstehen, die an die Umgebung abgegeben werden. Es werden bei der Pelletherstellung Stoffe aus den Hauptkomponenten (Lignin, Hemicellulose und Cellulose) und den Nebenkomponenten (Extraktstoffe) des Holzes emittiert, die an die Umgebung abgegeben werden. Das Ausmaß der Emissionen hängt von den herrschenden Prozessrandbedingungen sowie von der Holzart ab. Die chemische Zusammensetzung der Emissionen und ihre Mengen werden durch die Temperatur und die Dauer ihrer Einwirkung während des Prozesses maßgeblich beeinflusst.

1.5 Einfluss der thermischen Behandlung des Holzes auf dessen Eigenschaften sowie auf die Emissionen

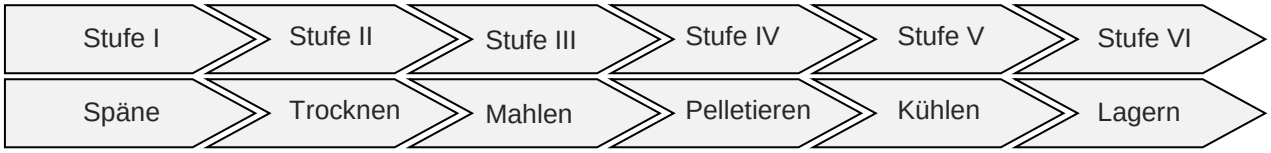
Die thermische Behandlung des Holzes beeinflusst seine physikalischen, chemischen und morphologischen Eigenschaften. Das Ausmaß der stattfindenden Veränderungen hängt unter anderem von der Temperatur, der Feuchte des Holzes sowie von der Dauer ihrer Einwirkung ab. Weitere Einflussfaktoren sind die Holzart und die Atmosphäre unter der die thermische Behandlung stattfindet. Langanhaltende Einwirkung von Temperaturen von weit unterhalb 100°C über Jahre kann zu großen Einbußen in den physikalischen Eigenschaften des Holzes und zu Versprödung des Holzes führen, insbesondere in der Bruchschlagarbeit (Dinwoodie 1989). Eine merkliche, wenn auch langsame, thermische Zersetzung des Holzes findet bei einer Kurzzeitbehandlung bei Temperaturen um 100°C statt (vgl. z.B. Niemz 1993). Nach Fengel (1966) findet bereits bei Einwirkung von Temperaturen um 120°C für 48 h ein deutlicher Abbau des Holzes statt, der sich durch einen Gewichtsverlust um 0,8 % manifestiert. Bei 200°C erreicht dieser Gewichtsverlust nach dem gleichen Zeitraum etwa 15,5 %. Hierdurch wird der Kohlenstoffgehalt des Holzes erhöht, der als Hinweis für die chemische Veränderung im Holz angesehen wird. Nach Kollmann und Fengel (1965) erfährt die α-Cellulose bei Temperaturen um 100°C eine deutliche Abnahme; nach Goring (1963) treten bei 117°C deutliche Abbauerscheinungen an Xylanen auf.

Die thermische Behandlung des Holzes kann sich auf die Cellulose in unterschiedlicher Weise auswirken. Diese umfasst den Abbau der Celluloseketten, wodurch der durchschnittliche Polymerisationsgrad der Cellulose verringert wird. Darüber hinaus können Oxidationsvorgänge stattfinden, deren zufolge Aldehyd-, Carbonyl- und Carboxylgruppen entstehen. Die thermische Behandlung des Holzes führt auch zur Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid und es entstehen vermehrt Ameisen- und Essigsäure, deren Mengen holzartenabhängig sind. Nach Shafizadeh (1984) ist der oxidative Abbau von Cellulose in einer Stickstoffatmosphäre weitaus geringer als an der Luft, wie Messungen der Aktivierungsenergie haben deutlich werden lassen. Zu den Abbauprodukten des Holzes gehören Gase wie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Aldehyde wie Formaldehyd und Fufural sowie Säuren wie Ameisen- und Essigsäure. Die Bildung dieser Verbindungen wird insbesondere im Temperaturbereich oberhalb von 150°C begünstigt, die abgegebenen Mengen dürften jedoch im Bereich unterhalb hiervon ebenfalls qualitativ nachweisbar und quantitativ, bestimmbar sein.

Zusammenfassend lässt sich, Literaturangaben entsprechend, feststellen, dass die Pelletherstellung einen thermisch-hydrolytischen Prozess umfasst, im Zuge dessen gasförmige Abbauprodukte wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid sowie Aldehyde wie Formaldehyd und Furfural und Säuren wie Essig- und Ameisensäure entstehen. Auch Terpen-Verbindungen sowie flüchtige Abbauprodukte von Fetten und Fettsäuren, hauptsächlich aus Nadelhölzern, können emittiert werden (vgl. Back 2000).

1.6. Betriebsversuch vom 21.09.2009 (Fa. Baust Holzbetrieb GmbH)

Am 21.09. 2009 wurde auf den Pelletierungsanlagen der Fa. Baust Holzbetrieb GmbH ein Betriebsversuch zur Herstellung von Holzpellets aus Säge- und Hobelspänen der Baumart Fichte durchgeführt. Der Herstellungsprozess der Pellets auf den Anlagen der Fa. Baust lässt sich in folgende Produktionsschritte unterteilen (Schema 1.1):



Schema. 1.1: Prozessstufen zur Herstellung von Holzpellets auf den Anlagen der Fa. Baust

Als Ausgangsmaterial (Stufe I) zur Pelletierung wurden im Rahmen dieses Betriebsversuches Säge- bzw. Hobelspäne der Fichte verwendet. Die Holzfeuchte des Ausgangsmaterials betrug etwa 50 %. Das Spanmaterial wurde zunächst mittels eines Bandtrockners bei einer Temperatur von ca. 80°C für eine Dauer von etwa 30 min getrocknet (Stufe II). Nach einer Zwischenlagerung wurde das Spanmaterial in einer horizontalen Hammermühle zerkleinert und die Stärke (0,5%) zudosiert (Stufe III). Daraufhin gelangten die Späne in einen Reifebunker, in dem die Feuchte durch Einspritzen von Wasser auf 10,5 – 11 % eingestellt wurde. Schließlich wurden die aufgearbeiteten Späne in einer Ringmatrize zu Holzpellets gepresst (Stufe IV). Hierbei wird die Presse ausschließlich durch die während des Pressens entstehende Reibung erwärmt. Unmittelbar nach dem Pressvorgang wurden die Pellets für eine Dauer von 30 min im Luftstrom abgekühlt (Stufe V) und schließlich in Silos gelagert (Stufe VI).

Ziel der folgenden Untersuchungen war es, die im Verlauf des Herstellungsprozesses der Pellets entstehenden Emissionen zu erfassen. Hierzu wurde im Rahmen des Versuchs nach jeder Produktionsstufe Material entnommen und für weitere Untersuchungen in das Büsgen-Institut der Universität Göttingen transportiert.

1.6.1 Physikalische Veränderung des Holzes bei der Pelletherstellung

Die Untersuchungen betrafen die Bestimmung der Feuchte (Abb. 1.4). Im Ausgangsspanmaterial wurde eine Holzfeuchte von über 50% bestimmt[1]. Nach dem Trocknen (Stufe II) nahm die Feuchte der Holzspäne durch die Mahlung in der Hammermühle

[1] Um Pilzbefall bzw. Gärprozesse zu vermeiden, wurden diese Späne für weitere Untersuchungen im Labor bei 30°C schonend auf eine Restfeuchte unterhalb von 10% getrocknet.

weiter ab (Stufe III); dies hängt offenbar damit zusammen, dass sich während der Mahlung die Temperatur der Holzspäne auf etwa 50 – 60°C erhöht hat.

Die Temperatureinwirkung während des Pressvorgangs (Stufe IV) und Abkühlens (Stufe V) dürfte ebenfalls für das weitere Absinken der Feuchte im Zuge dieser Prozessstufen verantwortlich sein.

Die Veränderung der Materialfeuchte im Verlauf des Produktionsprozesses (Abb. 1.4) entspricht in etwa den industrieüblichen Werten (vgl. Abb. 1.2).

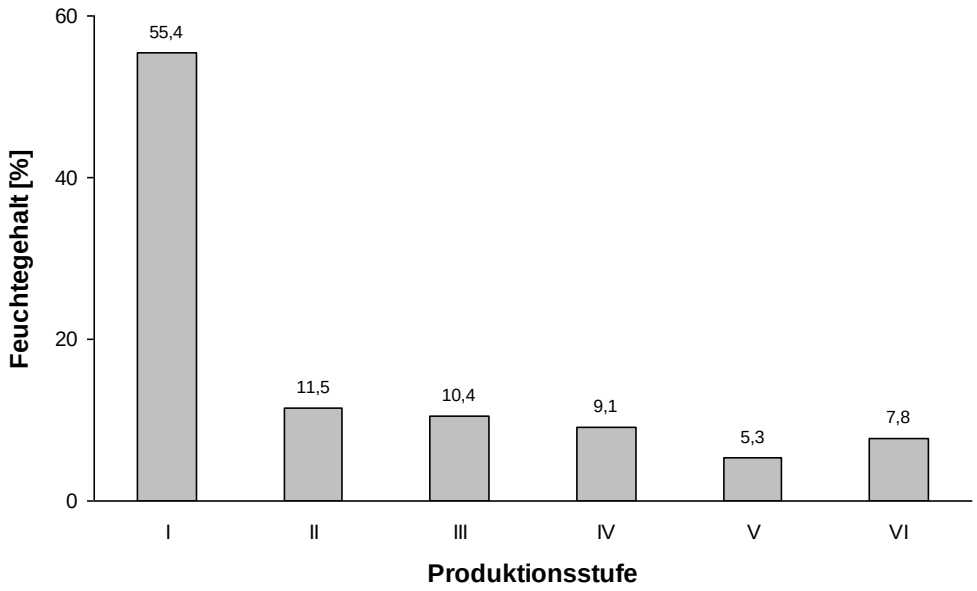


Abb. 1.4: Feuchtegehalt des Untersuchungsmaterials, das jeweils nach den Produktionsstufen 1 – 6 entnommen wurde

Des Weiteren wurde die Schüttdichte des Holzmaterials der sechs Produktionsstufen bestimmt (Abb. 1.5). Wie zu erwarten ist, nimmt die Schüttdichte der Späne nach dem Pressvorgang zu Pellets auf ca. 650 kg/m³ erheblich zu. Holzpellets weisen im Allgemeinen eine Rohdichte über 1 g/cm³ auf, die somit um mehr als das Doppelte über der Rohdichte des Rohmaterials (0,4 g/cm³ bis 0,5 g/cm³) liegt. Die erhöhte Schüttdichte des Ausgangsmaterials (Stufe I) gegenüber der der getrockneten Späne ist auf dessen hohen Feuchtegehalt (> 50 %) zurückzuführen.

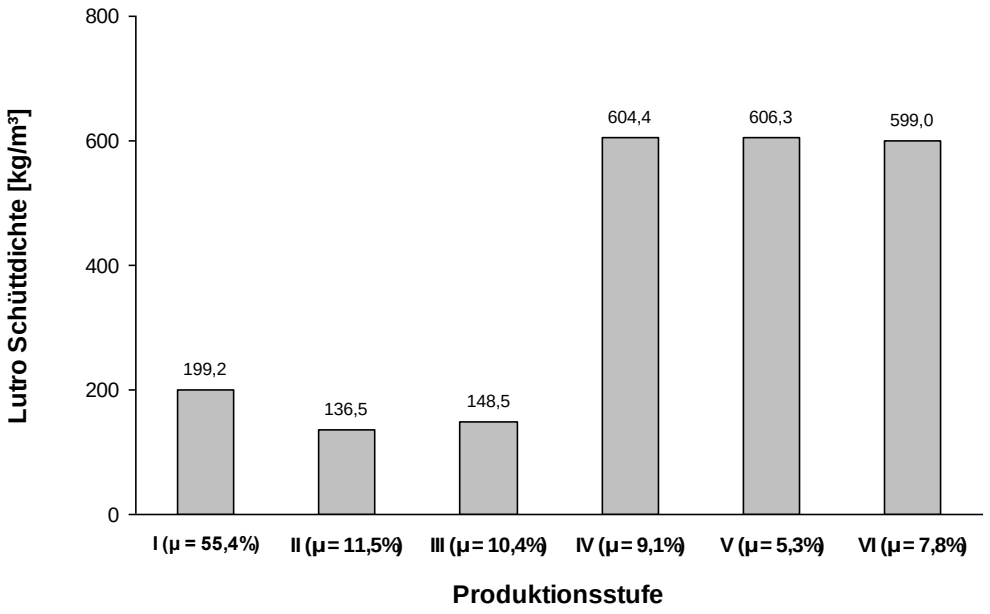


Abb. 1.5: Schüttdichten des Untersuchungsmaterials, das jeweils nach den Produktionsstufen 1 – 6 entnommen wurde

Aus Abbildung 1.5 geht der erhöhende Einfluss der Pelletierung auf die Schüttdichte deutlich hervor, die nach Abkühlung und Lagerung weitgehend unverändert bleibt.

Das Holz erfährt im Zuge der Pelletherstellung einige chemische Veränderungen, die sich u.a. auf die Löslichkeit des Thermoholzes im Wasser, den pH-Wert und die Pufferkapazität der Extrakte auswirken. Ferner werden die in organischen Lösungsmitteln löslichen Extraktstoffe des Holzes qualitativ und quantitativ verändert. Dies führt zur Erhöhung der Emission.

1.6.2 Chemische Veränderung des Holzes bei der Pelletherstellung

Bestimmung des Kaltwasserextraktes

Zur Bestimmung des Kaltwasserextraktgehalts, des pH-Wertes und der alkalischen Pufferkapazität der Kaltwasserextrakte, der Ethanol-Cyclohexanextrakte sowie der Formaldehydabgabe wurde das Material aller sechs Stufen (vgl. Schema 1.1) jeweils in einer Hammermühle mit einer Siebgröße von 3,0 mm zerkleinert. Von dem Mahlgut wurde jeweils die Spangrößenfraktion zwischen 0,5 mm und 1,0 mm abgesiebt und für die oben erwähnten Untersuchungen verwendet. Abb. 1.6 zeigt den prozentualen Anteil der Kaltwasserextrakte bezogen auf das Spanmaterial atro.

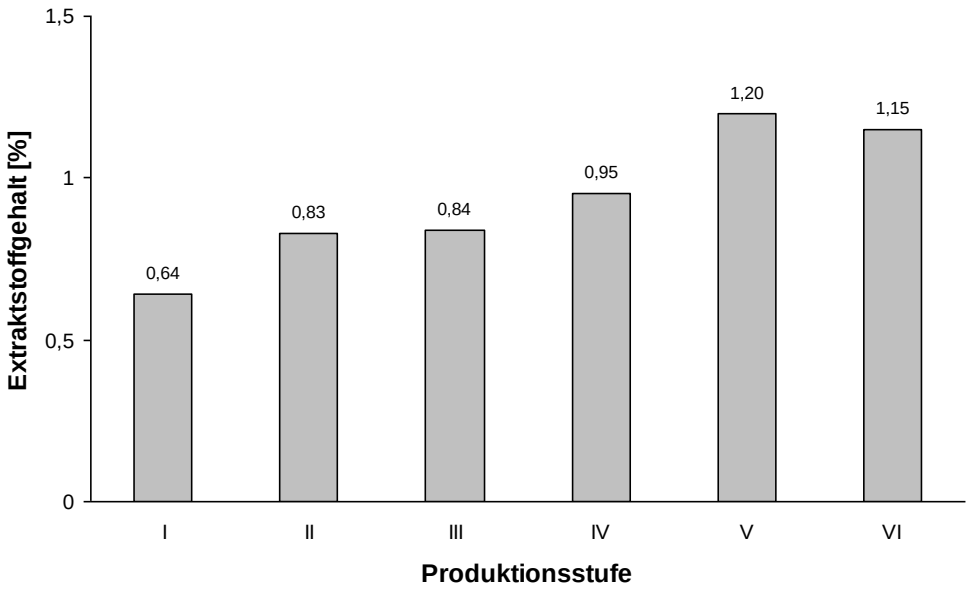


Abb. 1.6: Gehalt an Kaltwasserextrakten des Untersuchungsmaterials (Spangrößen zwischen 0,5 mm und 1 mm), das jeweils nach den Produktionsstufen 1 – 6 entnommen wurde

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass der Extraktstoffgehalt im Wasser infolge der Trocknung (Stufe II) und Mahlung (Stufe III) geringfügig zunimmt; eine weitere Erhöhung der wasserlöslichen Extrakte ergibt sich infolge der thermischen Behandlung durch die Pelletierung (Stufe IV). Der Extraktstoffgehalt der Späne bleibt nach der Abkühlung und während der Lagerung unverändert hoch, er nimmt eher zu als ab.

pH-Wert und alkalische Pufferkapazität der Kaltwasserextrakte

Die Kaltwasserextrakte wurden auf ihre Acidität und alkalische Pufferkapazität untersucht. Aus den Ergebnissen (Abb. 1.7) wird deutlich, dass der pH-Wert der kaltwässrigen Auszüge des Holzes durch die thermische Behandlung infolge des Pelletierungsprozesses (Stufe IV) deutlich abnimmt, entsprechend erhöht sich auch die alkalische Pufferkapazität der wässrigen Extrakte. Dies kann als Hinweis darauf angesehen werden, dass der Abbau des Holzes im Wesentlichen durch den Pelletiervorgang (Stufe IV) hervorgerufen wird.

Weitere Untersuchungen über die Abgabe von flüchtigen Säuren in den verschiedenen Herstellungsstufen haben deutlich werden lassen, dass der Pressvorgang (Stufe IV) die Abgabe von Säuren erheblich erhöht.

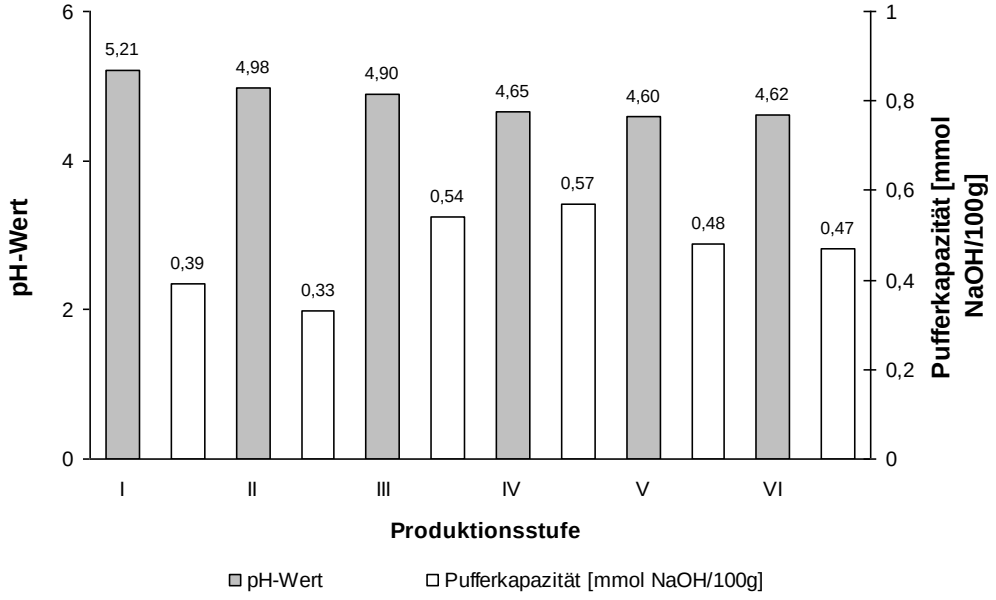


Abb. 1.7: pH-Wert und alkalische Pufferkapazität der Kaltwasserextrakte des zerkleinerten Untersuchungsmaterials (Spangrößen zwischen 0,5 mm und 1 mm), das jeweils nach den Produktionsstufen 1 – 6 entnommen wurde

Bestimmung der Ethanol-Cyclohexanextrakte

Die Ergebnisse der Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan (Abb. 1.8) lassen folgende Schlussfolgerungen berechtigt erscheinen. Infolge der thermischen Behandlung bei der Mahlung der Holzspäne entweichen Anteile der hydrophoben Holzextraktstoffe aus den Holzspänen. Dies führt zunächst zu Verringerung des gesamten im Holzmaterial vorhandenen Extraktstoffgehalts; nach dem Durchlaufen des Pelletierungsprozesses (Stufe IV), bei dem das Holz eine wesentlich stärkere thermische Behandlung erfährt, steigt der Extraktstoffgehalt deutlich. Anscheinend entstehen durch den Pelletierungsvorgang niedermolekulare Verbindungen, die in Ethanol-Cyclohexan löslich sind.

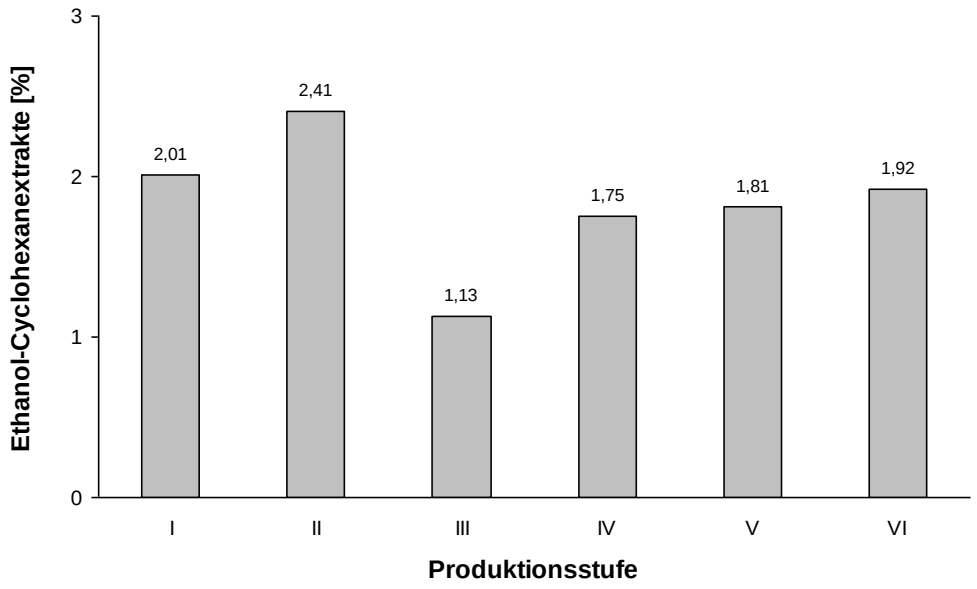


Abb. 1.8: Gehalt an Ethanol-Cyclohexanextrakten des Untersuchungsmaterials (Spangrößenfraktion zwischen 0,5 mm und 1 mm), das jeweils nach den Produktionsstufen 1 – 6 entnommen wurde

Formaldehydabgabe gemessen nach der Flaschenmethode (EN 717-3)

Die Formaldehydabgabe des Spanmaterials nimmt im Zuge der Trocknung und Mahlung des Spanmaterials zunächst ab; der Formaldehyd verflüchtigt sich bereits infolge der moderaten Temperatureinwirkung während dieser Prozessschritte. Bei der Pelletierung wirken auf die Späne Temperaturen um 100°C ein, bei gleichzeitiger Beaufschlagung der Späne mit Heißdampf. Dies führt zu thermohydrolytischen Abbauprozessen im Holz, wobei u.a. auch Formaldehyd freigesetzt werden kann. Während der Abkühlphase und der anschließenden Lagerung nimmt die Formaldehydabgabe der Pellets geringfügig ab, verbleibt dennoch auf hohem Niveau. Die Ergebnisse der Formaldehydabgabe, gemessen nach der Flaschenmethode, sind in Abb. 1.9 dargestellt. Die Abgabe an Formaldehyd aus dem untersuchten Fichtenholz wird durch den Prozess der Pelletherstellung erhöht. Dennoch bleibt die Formaldehydabgabe der Holzpellets auf einem sehr niedrigen Niveau.

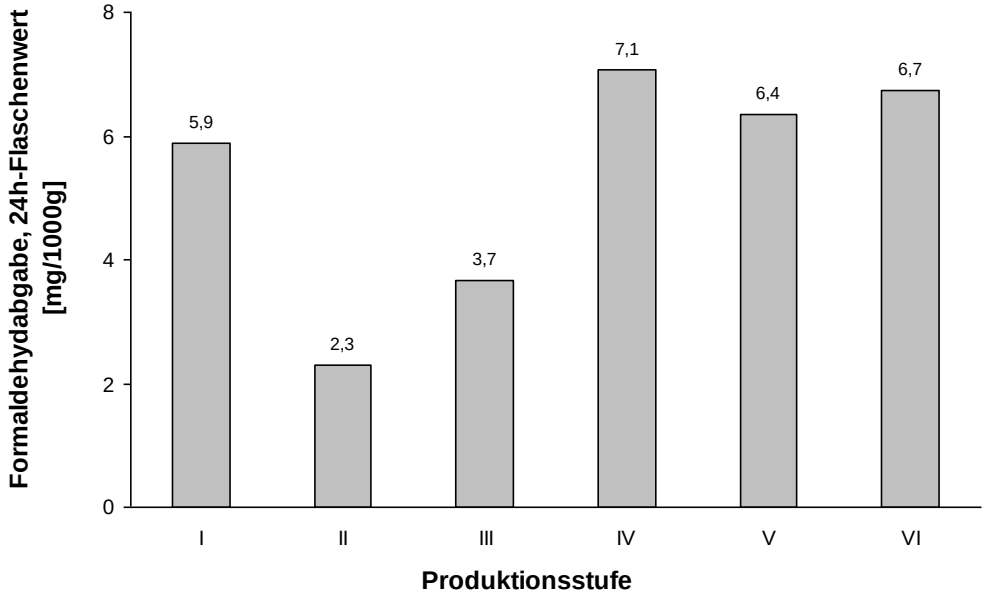


Abb. 1.9: Formaldehydabgabe (24h-Flaschenwert) des Untersuchungsmaterials (Spangrößenfraktion zwischen 0,5 mm und 1 mm), das jeweils nach den Produktionsstufen 1 – 6 entnommen wurde

Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidabgabe der Holzspäne

Für die Untersuchungen der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidabgabe wurden Holzspäne bzw. Pellets nach der Trocknung (Stufe II), Mahlung (Stufe III) und Pelletierung (Stufe IV) verwendet. Hierzu wurde jeweils ein Volumen von 22 l des entsprechenden Materials in ein verschließbares, bei einer Temperatur von 23°C gehaltenes 200 l Fass gefüllt, in dem sich das CO und CO_2 im zeitlichen Verlauf anreicherten. Die Messung des Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidgehalts erfolgte nach 1000 h (Abb. 1.10); zusätzlich wurde der Kohlenmonoxidgehalt im zeitlichen Verlauf bestimmt (Abb. 1.11). Als Referenz diente ein leeres geschlossenes 200 l Fass. Die Messungen erfolgten mit dem Emissionsmessgerät Testo 330-2 LL der Fa. Testo.

Die Ergebnisse in Abb. 1.10 zeigen, dass die Konzentrationen an CO und CO_2 der Holzspäne nach der Trocknung und Mahlung annähernd auf gleichem Niveau liegen. Demgegenüber vervierfacht sich die Kohlenmonoxidkonzentration bzw. verdoppelt sich die Kohlendioxidkonzentration infolge der Pelletierung. Wie die Ergebnisse in Abb. 1.11 zeigen, nimmt die Abgabe an Kohlenmonoxid infolge des Pelletierungsprozesses deutlich zu, ohne nach 1000 h einen Sättigungszustand zu erreichen.

Wesentlich niedriger ist die Abgabe an Kohlenmonoxid aus den getrockneten Spänen bzw. aus den getrockneten und noch nicht gemahlenen Spänen.

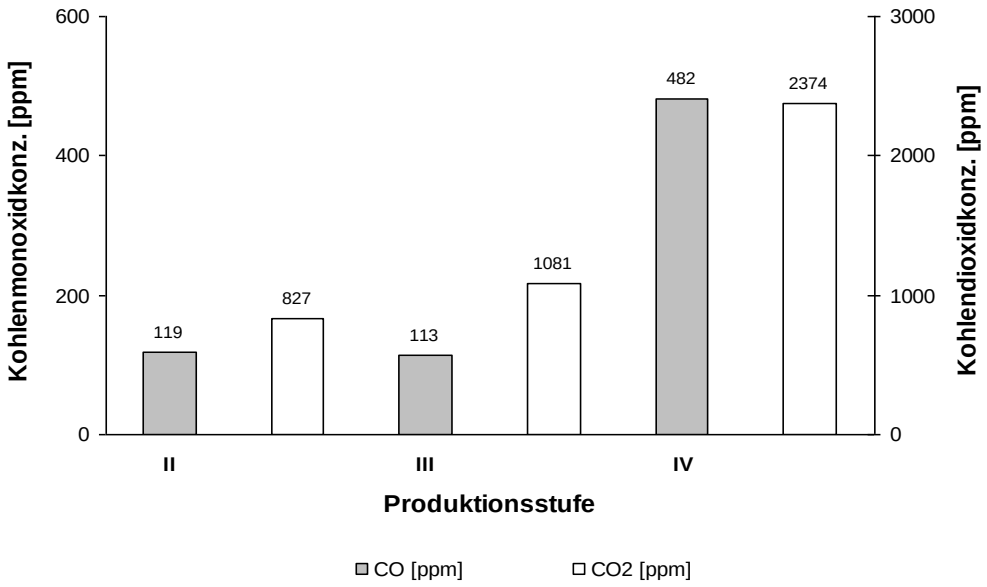


Abb. 1.10: Kohlenmonoxid- bzw. Kohlendioxidemissionen des Untersuchungsmaterials nach den Produktionsstufen II (Trocknung), III (Mahlung) und IV (Pelletierung). Für die Untersuchung wurde jeweils ein Schüttvolumen von 22 l in ein geschlossenes 200 l Fass eingebracht; die Messung der CO- und CO_2-Konzentration erfolgte nach 1000 h Lagerung im Fass. Als Referenz diente ein geschlossenes leeres Fass.

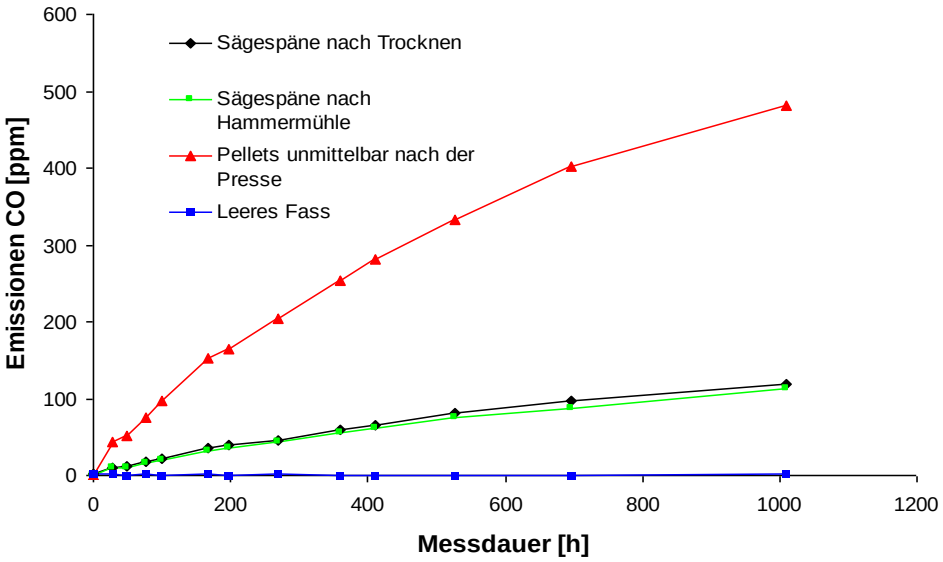


Abb. 1.11: Kohlenmonoxidemission des Untersuchungsmaterials nach den Produktionsstufen II (Trocknung), III (Mahlung) und IV (Pelletierung). Für die Untersuchung wurde jeweils ein Schüttvolumen von 22 l in ein geschlossenes 200 l Fass eingebracht; die Messung der CO-Konzentration im Fass erfolgte über den Zeitraum von 1000 h. Als Referenz diente ein geschlossenes leeres Fass.

1.6.3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse des Industrieversuchs lassen folgende Schlüsse berechtigt erscheinen:

Der Pressvorgang bei der Pelletherstellung ist ein thermo-hydrolytischer Vorgang, der zu wesentlichen Veränderungen in den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Holzes führt.

Hierzu gehören:

- Die Rohdichte des Holzes wird durch den Pelletierungsvorgang von 0,4 – 0,5 g/cm³ auf > 1 g/cm³ deutlich erhöht.
- Der Kaltwasserextraktstoffgehalt des Holzmaterials nimmt durch den Pressvorgang deutlich zu.
- Der Pressvorgang erhöht die Emission an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid der aus Holzspänen hergestellten Pellets. Die Emission an Kohlenmonoxid der Pellets ist etwa 4- bis 5-mal höher als aus den Holzspänen.
- Die Emissionen an Formaldehyd und an flüchtigen organischen Säuren werden durch den Pelletierungsvorgang deutlich erhöht.

2. Emissionen bei der Herstellung von Pellets aus Holz – Stand der Kenntnisse

Die exorbitante Aufwärtsentwicklung der Holzpelletsproduktion eilte einer grundlegenden Erforschung der mit dem Herstellungsprozess, der Lagerung und dem Transport von Pellets verbundenen Umweltfragen weit voraus. Literaturangaben entsprechend treten, insbesondere bei der Herstellung und Lagerung von Holzpellets in großen Mengen Emissionen auf, die auf chemische Prozesse während der Pelletherstellung zurückzuführen sind. Hierfür werden, Literaturangaben zufolge, insbesondere die Extraktstoffe des Holzes in ursächlichem Zusammenhang gebracht (Arshadi und Gref 2005, Arshadi, et al. 2009). Auch eigene Untersuchungsergebnisse weisen in diese Richtung (vgl. Kapitel 1).

2.1 Holzextraktstoffe und Emissionen – Stand der Kenntnisse

Holz enthält neben den drei Hauptbestandteilen (Cellulose, Hemicellulosen und Lignin) weitere Inhaltsstoffe, die auch als Nebenbestandteile, akzessorische Bestandteile oder häufiger als Extraktstoffe bezeichnet werden (Abb. 2.1).

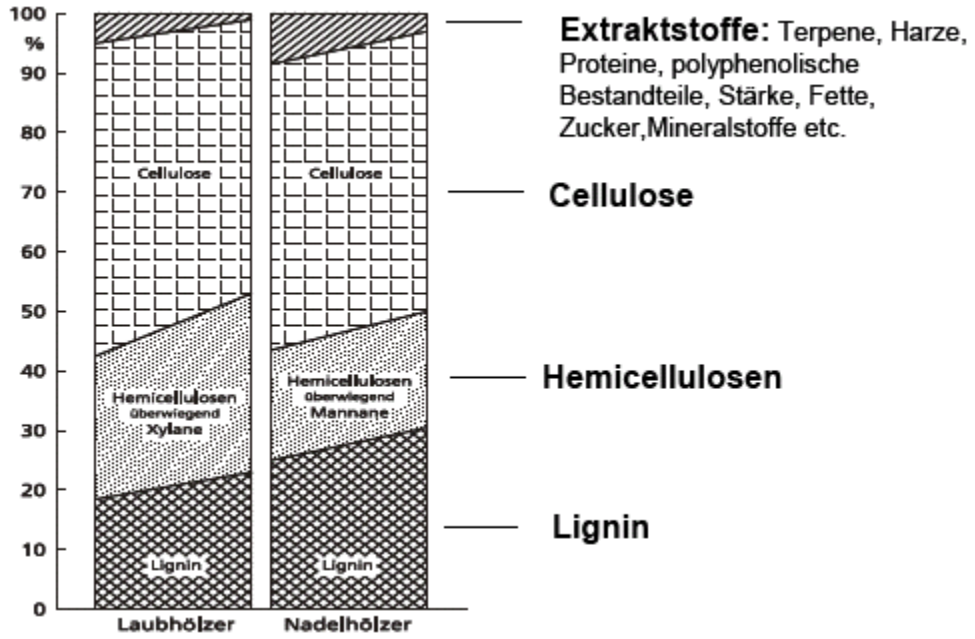


Abb. 2.1: Chemische Zusammensetzung von Laub- und Nadelhölzern (nach Augustin und Puls 1982)

Der Gehalt des Holzes an Extraktstoffen ist je nach Baumart, Baumalter und Standort unterschiedlich und variiert ebenfalls innerhalb des Baumes stark. Die Inhaltsstoffe

bzw. Extraktstoffe des Holzes können Monomere oder Polymere, organischer oder anorganischer Natur sein; sie befinden sich hauptsächlich in den Harzkanälen und im parenchymatischen Gewebe der Holzstrahlen. Fichte, insbesondere aber Kiefer, die hierzulande die wichtigsten Holzarten für die Herstellung von Holzpellets sind, enthalten unter anderem als Extraktstoffe Fette und Fettsäuren und darüber hinaus flüchtige Monoterpene (C10-Verbindungen) und schwerflüchtige Diterpene (C20-Verbindungen). In Abb. 2.2 ist die Zusammensetzung der nichtflüchtigen Inhaltsstoffe von Kiefern-, Fichten- und Birkenholz dargestellt (Back 2000). Die Verteilung der nichtflüchtigen Extraktstoffe über den Querschnitt eines Kiefernstammes ist in Abb. 2.3 dargestellt. Es wird deutlich, dass der Gehalt an Fetten im Splintholzbereich deutlich höher liegt als im Kernholz, während der Gehalt an freien Fettsäuren im Splintholz vergleichsweise niedrig ist. Der Gehalt an Harzsäuren (Diterpene) ist im Kernholz der Kiefer, im Vergleich zu dem im Splintholz, besonders hoch.

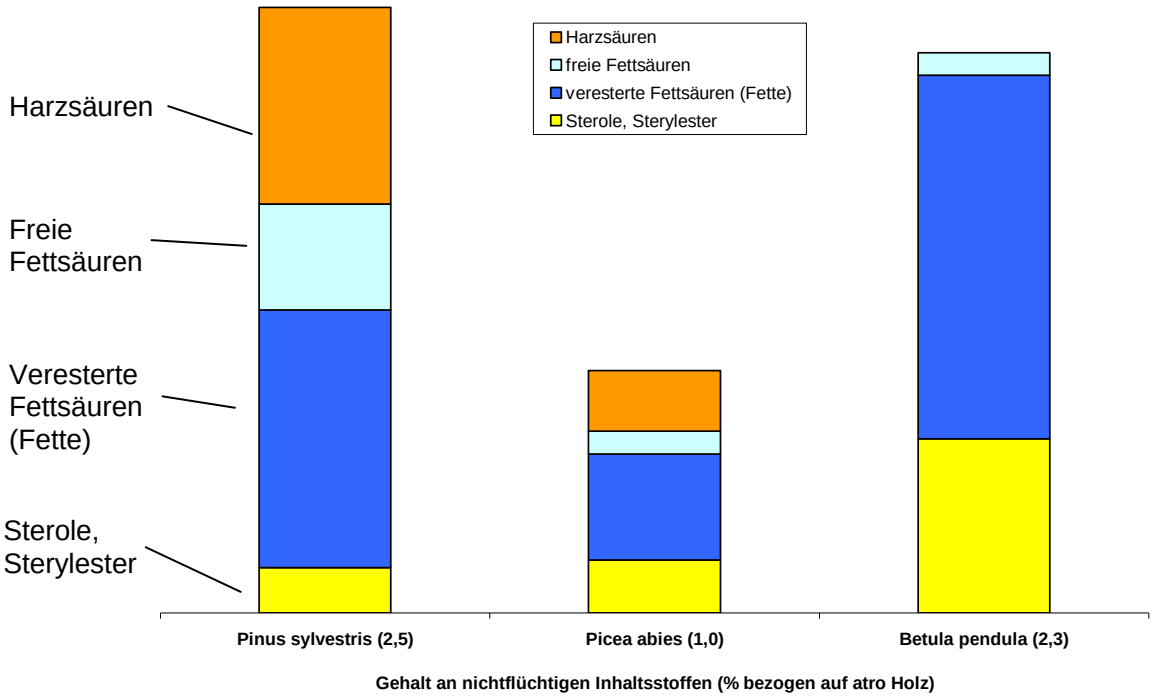


Abb. 2.2: Zusammensetzung der nicht flüchtigen Inhaltsstoffe von Kiefern-, Fichten- und Birkenholz (vgl. Back 2000)

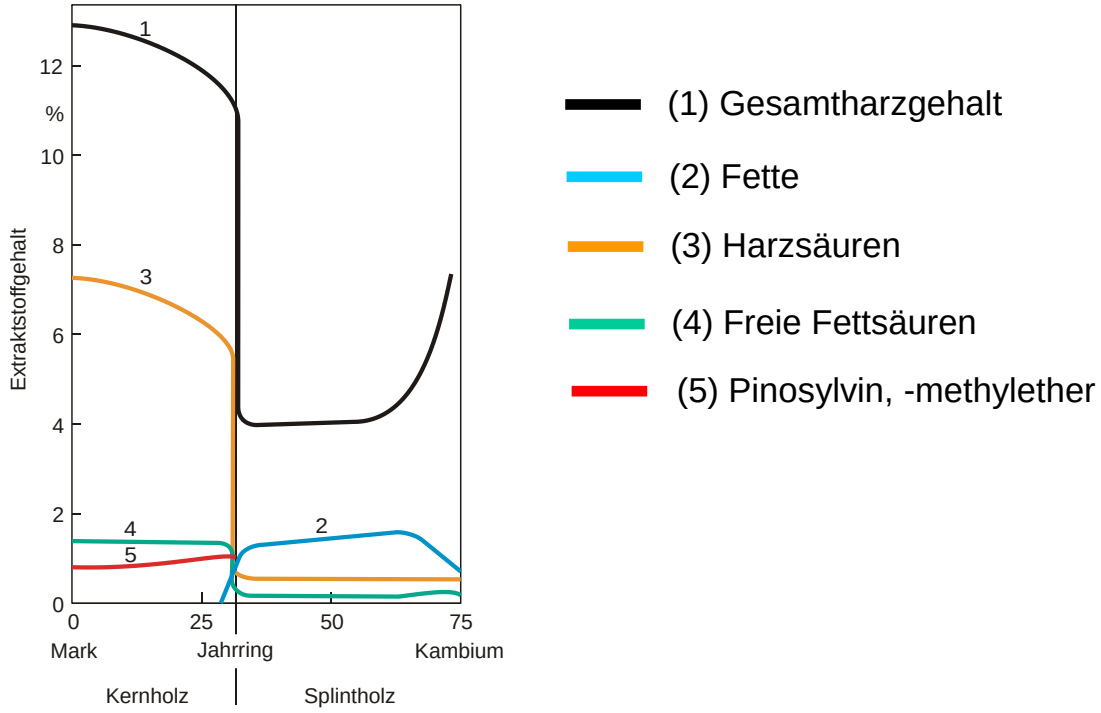


Abb. 2.3: Verteilung der Harzkomponenten über den Stammquerschnitt eines 75-jährigen Kiefernstammes (Pinus sylvestris [L.]) (vgl. Back 2000)

Die Fette treten im Splintholzbereich konzentriert auf. Dies ist im Zusammenhang mit der Verwendung von Hackschnitzeln von besonderer Relevanz, die im Zuge der Profilzerspanung des Holzes anfallen, da die Hackschnitzel hauptsächlich aus dem Splintbereich des Holzes bestehen. Sie enthalten allerdings, wenn auch geringfügig, Kernholzanteile.

2.1.1 Verteilung der Extraktstoffe im Baum

Wie bereits erwähnt, befinden sich die Extraktstoffe hauptsächlich in den Harzkanälen (Abb. 2.4) und im parenchymatischen Gewebe der Holzstrahlen. Diese treten je nach Holzart einreihig oder mehrreihig auf (vgl. Blažej 1979). Nach Back (2000) enthalten die Holzstrahlen erhebliche Anteile an Fetten. Abbildung 2.5 zeigt einen Quer- und Tangentialschnitt, die die Breite eines Holzstrahles (schmaler- und breiter Markstrahl) veranschaulichen.

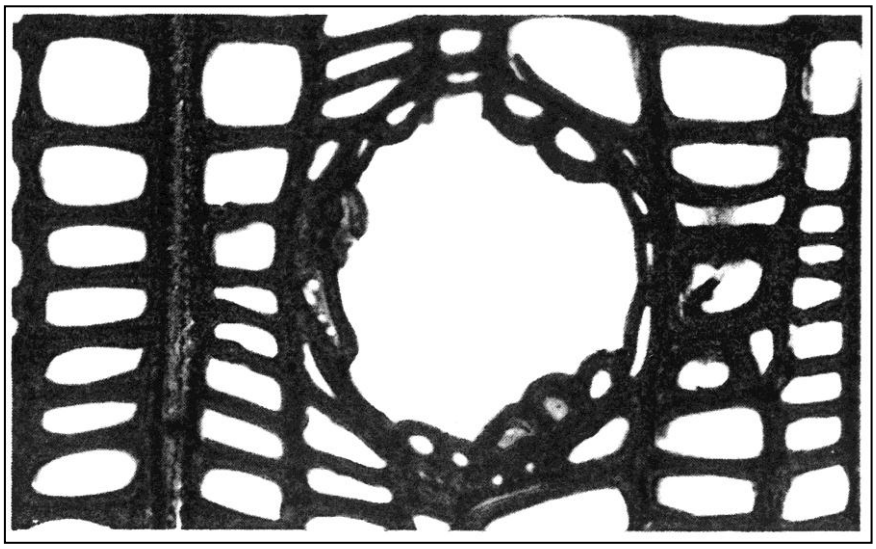


Abb. 2.4: Mikroskopische Aufnahme eines Harzkanals am Beispiel des Fichtenholzes

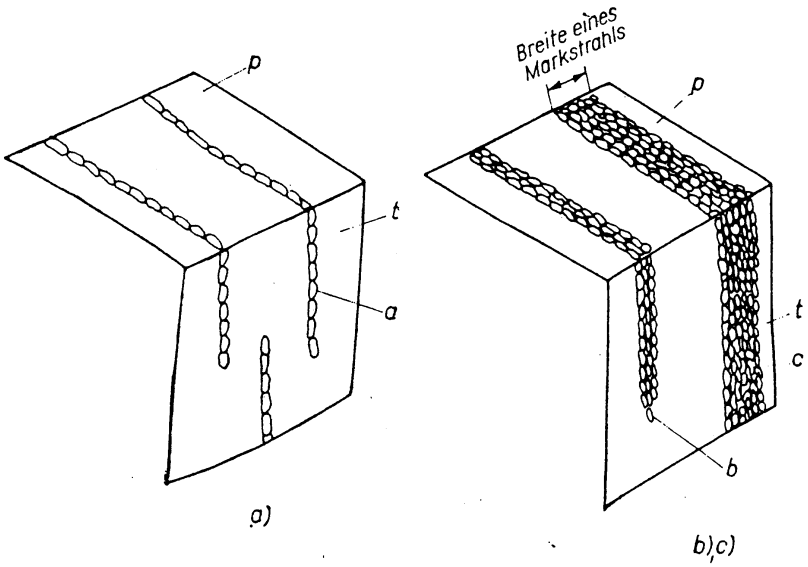


Abb. 2.5: Breite eines Markstahls
a) schmaler Markstrahl (Breite einer Zelle)
b), c) breite Markstrahlen (p = Querschnitt, t = Tangentialschnitt)
(Blažej 1979)

Bei der Fraktionierung von Holzspänen treten die Markstrahlen insbesondere in den feinen Siebfraktionen auf. Es überrascht deshalb nicht, wie Lelis (1992) festgestellt hat, dass der Gehalt an Extraktstoffen sowohl im Splint- als auch im Kernbereich mit abnehmender Fraktionsgröße zunimmt. Lelis (1992) hat darüber hinaus festgestellt, dass der Gehalt an Ameisen- und Essigsäure im Splint- und Kernbereich ebenfalls mit abnehmender Fraktionsgröße deutlich ansteigt (vgl. Abbildungen 2.6 bis 2.8). Die Zunahme des Gehaltes an flüchtigen Säuren mit abnehmender Fraktionsgröße beruht möglicherweise teilweise auf dem Abbau der Fette bzw. Fettsäuren, die in den Feinfraktionen stark angereichert sind.

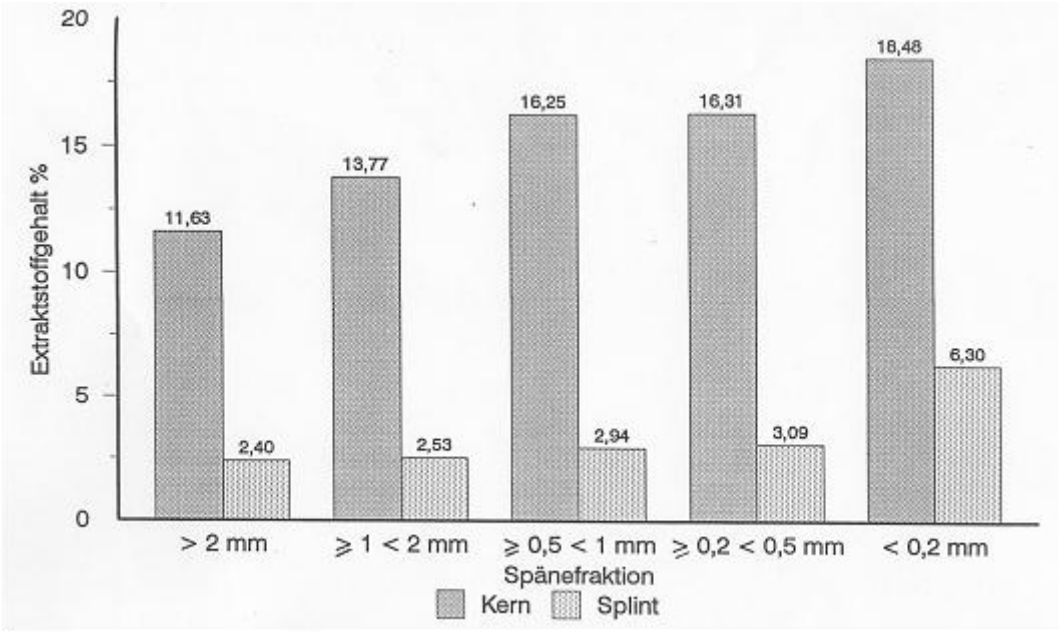


Abb. 2.6: Durchschnittlicher Extraktstoffgehalt von Kernholz- und Splintholzspänen der Kiefer in Abhängigkeit von der Fraktionsgröße (Lelis 1992)

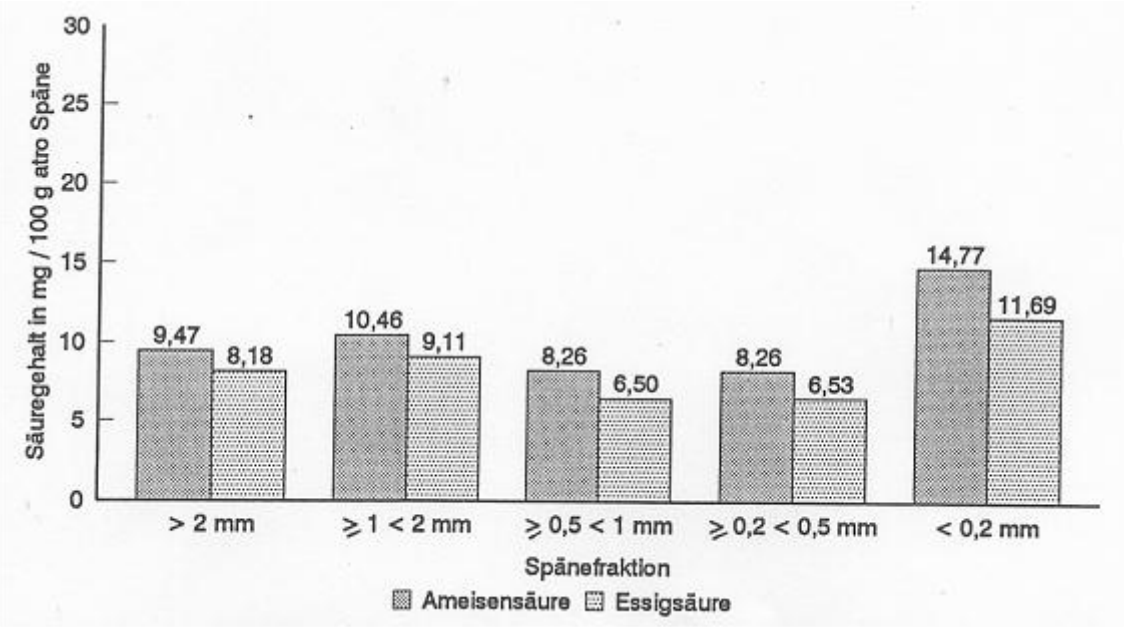


Abb. 2.7: Säuregehalt von wässrigen Extrakten aus Kiefernsplintholzspänen unterschiedlicher Fraktionsgröße (Lelis 1992)

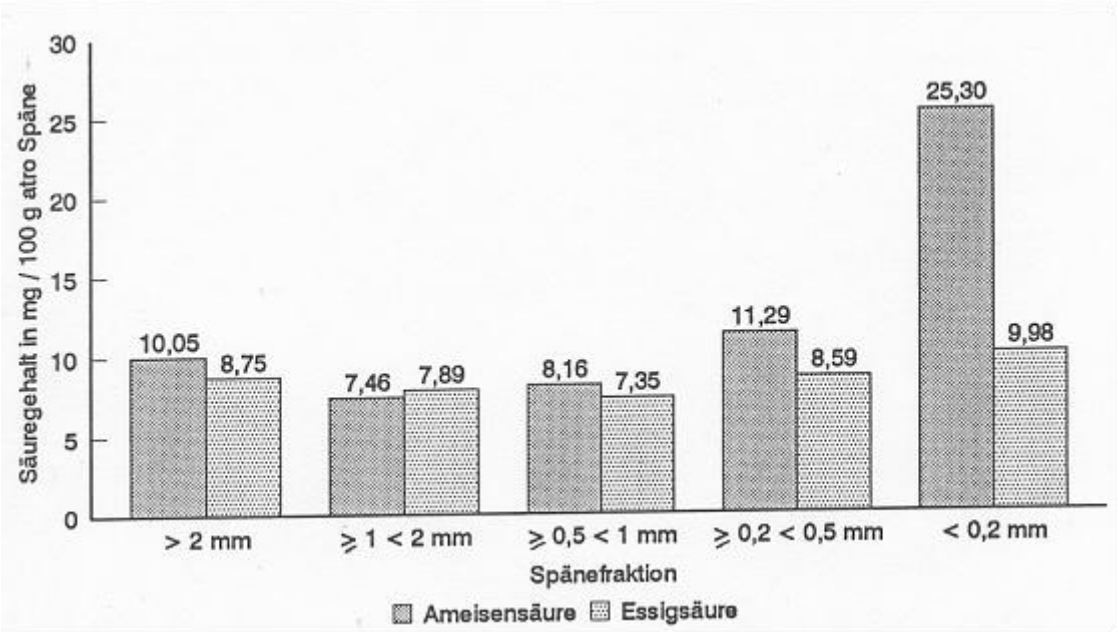


Abb. 2.8: Säuregehalt von wässrigen Extrakten aus Kiefernkernholzspänen unterschiedlicher Fraktionsgröße (Lelis 1992)

Der Rolle der feinen Fraktionen im Holz sollte deshalb im Zusammenhang mit den auftretenden Emissionen besondere Aufmerksamkeit beigemessen werden. Schäfer und Roffael (2000) haben festgestellt, dass z. B. die Abgabe an Formaldehyd aus der einfach ungesättigten Ölsäure wesentlich höher liegt als die entsprechenden Werte für die gesättigten Stearinsäure und Palmitinsäure (Abb. 2.9). In Zusammenhang mit der Pelletherstellung wird deutlich, warum auch der Pressvorgang der Holzspäne zu Pellets die Emission aus den Fetten bzw. Fettsäuren bzw. aus ihren Abbauprodukten die Abgabe von flüchtigen Verbindungen wie Formaldehyd forciert.

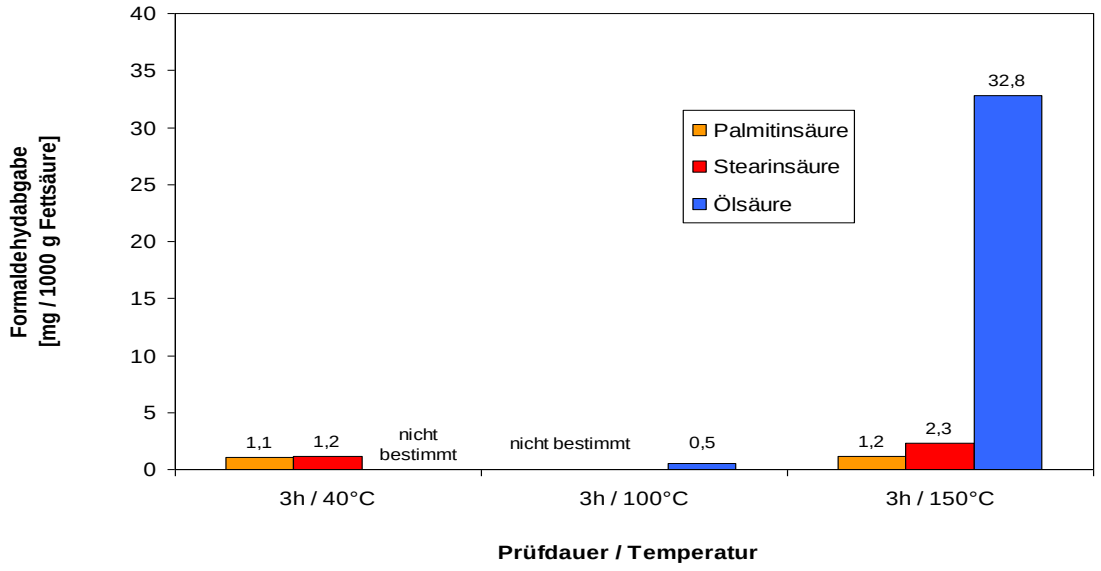


Abb. 2.9: Formaldehydabgabe [mg/1000 g Fettsäure] von verschiedenen Fettsäuren (Palmitin-, Stearin- und Ölsäure), ermittelt nach der Flaschenmethode (Schäfer und Roffael 2000)

2.1.2 Einfluss der Lagerung

Während der Lagerung erfahren die Extraktstoffe im Holz tiefgreifende chemische Veränderungen. Infolge biochemischer Hydrolyse bilden sich z. B. aus den Fetten gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, die ihrerseits an der Luft aufoxidiert werden. Entsprechend nimmt der Gehalt an Fetten (veresterte Fettsäuren) durch die Lagerung deutlich ab, während der Gehalt an freien Fettsäuren zunächst deutlich ansteigt, ein Maximum durchläuft und schließlich abfällt (Abb. 2.10). Der Abfall des Gehalts der freien Fettsäuren kann als hinreichendes Kriterium dafür angesehen werden, dass die Fettsäuren während der Lagerung einem Abbau unterliegen. Abb. 2.11 zeigt die wichtigsten gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, die im Nadelholz auftreten

können (Back 2000). Insbesondere sind es die ungesättigten Fettsäuren, die dem Angriff des Sauerstoffs zugänglich sind.

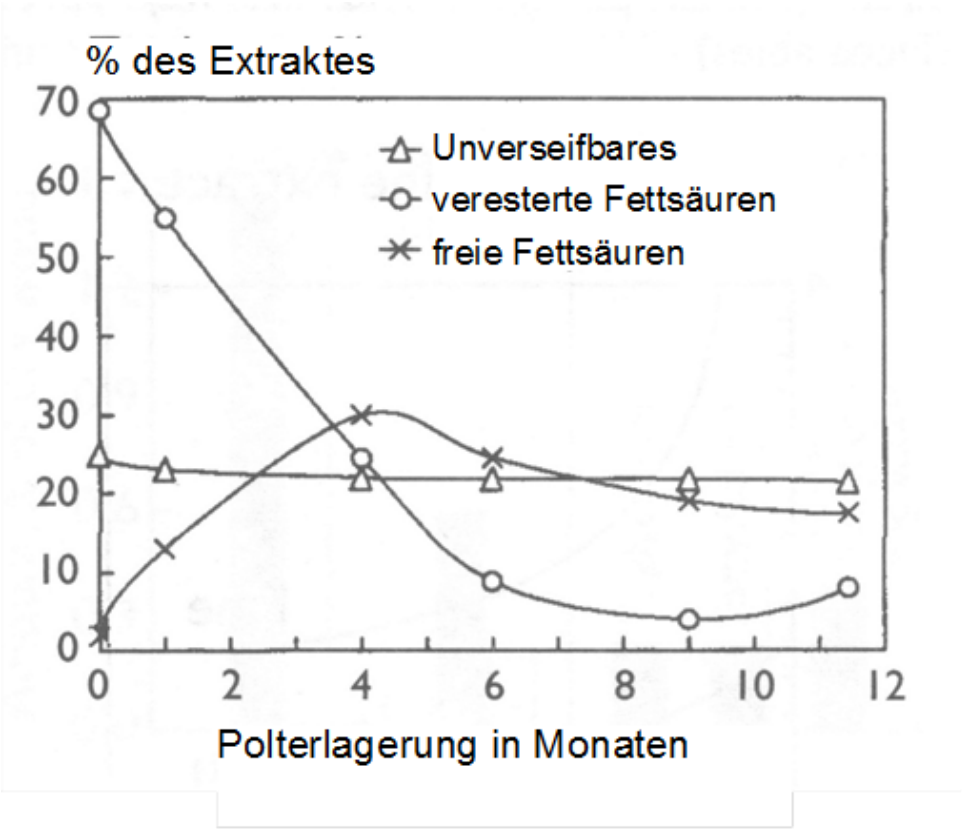


Abb. 2.10: Verhalten der Birkenextraktstoffe (Betula pendula) bei der Polterlagerung (nach Assarsson und Croon 1963)

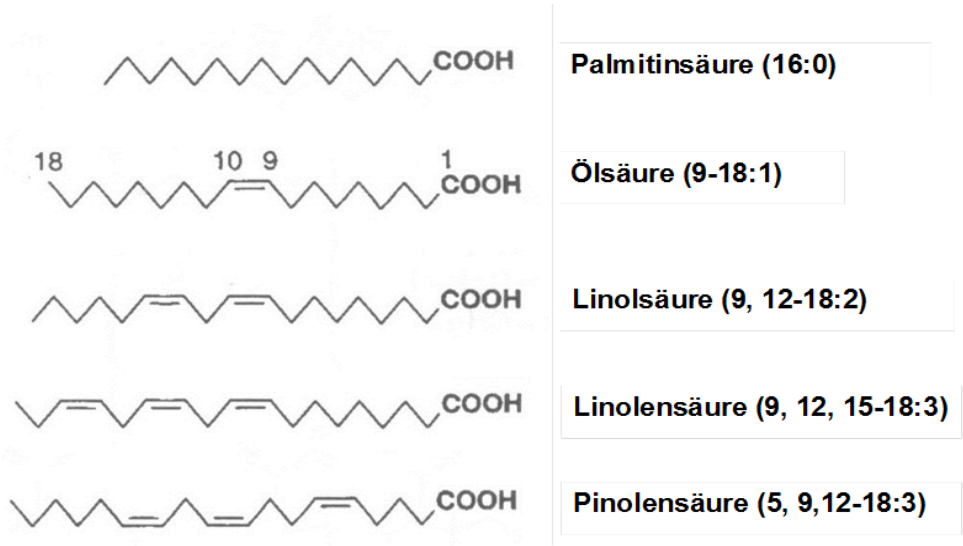


Abb. 2.11: Komponenten im Parenchymharz in Nadelholz (Fettsäuren) (vgl. Back 2000)

2.1.3 Chemische Natur der emittierten Stoffe

Literaturangaben (Arshadi et al. 2009) entsprechend entweichen aus den hergestellten Pellets eine Reihe von flüchtigen Verbindungen, wie die Aldehyde Hexanal, Heptanal etc. Weiterhin sind Holzpellets eine Quelle von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, die infolge der Oxidation von Fetten und Fettsäuren entstehen können. Ungesättigte Fettsäuren und Fette können Sauerstoff und Ozon anlagern und hierbei auf-oxidiert werden. Modellhaft ist dies in Abbildung 2.12 gezeigt.

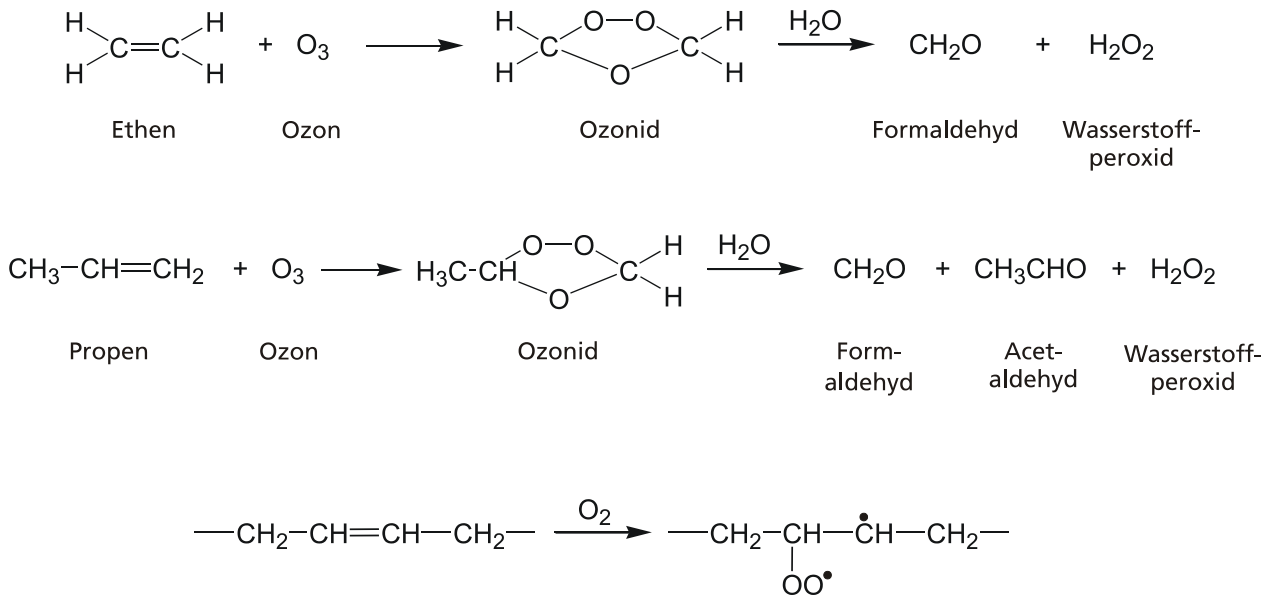


Abb. 2.12: Mögliche Reaktionen zwischen Ozon (O_3) und Sauerstoff (O_2) an Doppelbindungen

Wegen der hohen toxikologischen Bedeutung, die dem Kohlenmonoxid zukommt (vgl. Abb. 2.13), wurde der Emission dieses Stoffes aus Holzpellets besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Inzwischen sind hierzu einige wichtige Arbeiten durchgeführt worden, davon einige in der jüngsten Vergangenheit. Kraft (2010) hat nachgewiesen (Abb. 2.14), dass die Abgabe an Kohlenmonoxid aus unbehandelten Fichten- und Kiefernspänen, die sich im Extraktstoffgehalt stark unterscheiden, in Abhängigkeit von der Holzart deutlich differiert. Selbst bei Raumtemperatur (23°C) sind nach Kraft (2010) beachtliche Mengen an Kohlenmonoxid aus Kiefernholzspänen festzustellen, die weit über dem MAK-Wert des Kohlenmonoxids liegen.

Interessant in diesem Zusammenhang dürfte die Feststellung sein, dass sich die Konzentration an Kohlenmonoxid im geschlossenen Behälter einem Gleichgewichtszustand zu nähern scheint. Der hohe Gehalt an abgegebenem Kohlenmonoxid aus Kiefernholzspänen dürfte mit dem vergleichsweise relativ hohen Gehalt an Extraktstoffen im Kiefernholz, insbesondere aber mit dem hohen Gehalt von Kiefernholz an Fettbestandteilen (freie Fettsäuren, verseifbare Fettanteile), die der Oxidation zugänglich sind, in Zusammenhang stehen.

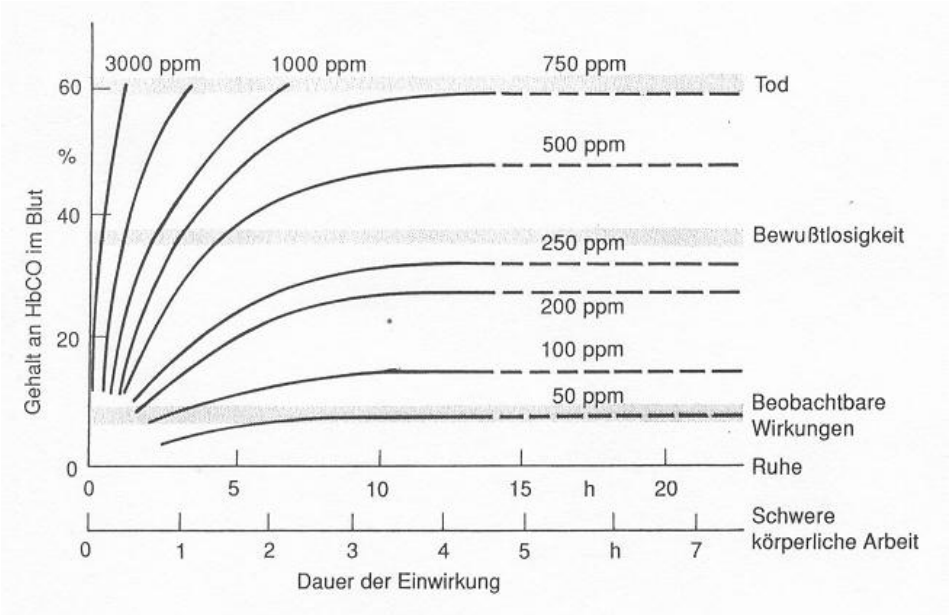


Abb. 2.13: Zusammenhang zwischen HbCO-Gehalt in den roten Blutkörperchen, Zeit des Einwirkens von Kohlenmonoxid und körperlicher Aktivität für unterschiedliche CO-Volumenanteile in der Atemluft. Der MAK-Wert für CO beträgt 30 ppm (Emhofer 2009).

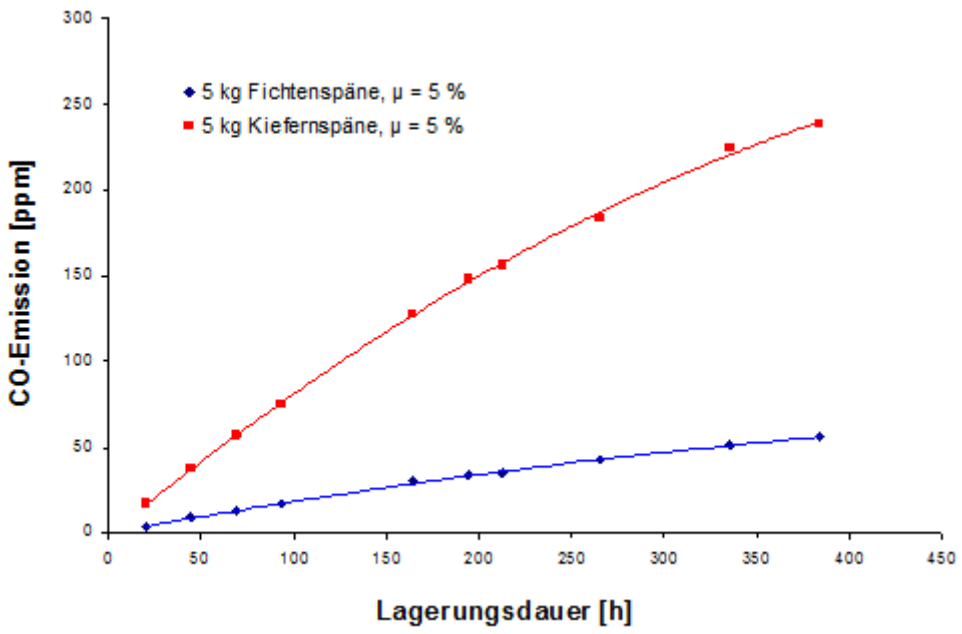


Abb. 2.14: Kohlenmonoxidabgabe von Fichten- und Kiefernspänen (5 kg), gelagert in geschlossenen 200 l-Fässern bei einer Temperatur von ca. 23°C in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer. Die Späne wurden vorher bei 40°C schonend getrocknet (Kraft 2010).

Kuang et al. (2008) untersuchten den Einfluss der Temperatur auf die Kohlendioxid- und Kohlenmonoxidemission von Holzpellets während der Lagerung in Fässern (jeweils 25 kg Pellets im 45 l-Fass) und stellten fest, dass die Temperatur einen überaus starken Einfluss auf die Kohlenmonoxidemission hat (Abb. 2.15). Während nach 10 Tagen bei 20°C die Emission an Kohlenmonoxid unter 100 ppm lag, erreichte sie bereits nach 5 Tagen bei 55°C etwa 3000 ppm. Die Temperatur hat einen ebenso starken Einfluss auf die Kohlendioxidemission (Abb. 2.16). In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass nach den Untersuchungen von Kuang et al. (2008) der Gehalt an Sauerstoff in den Fässern gleichlaufend stark abgenommen hat (Abb. 2.17).

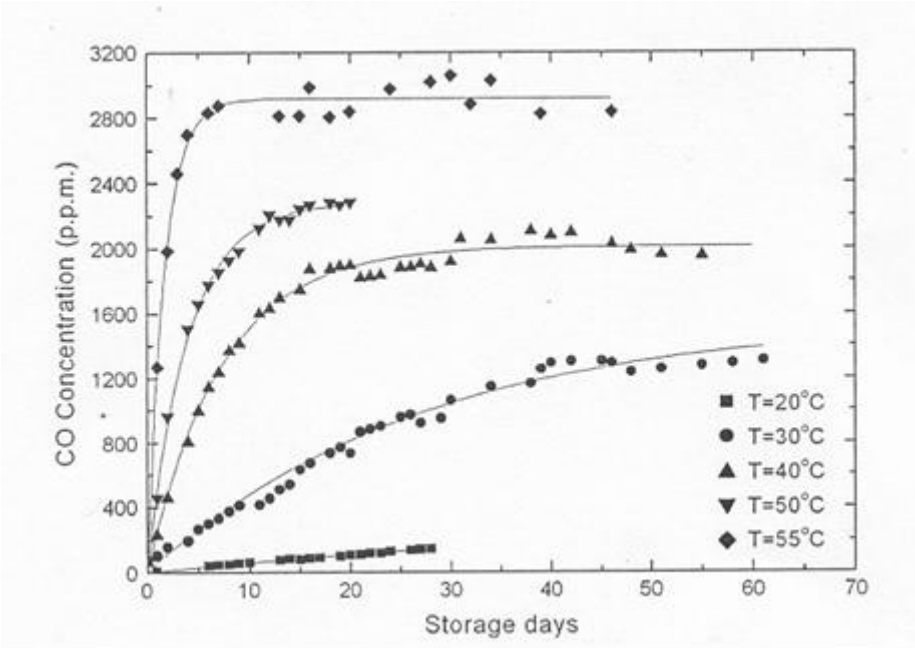


Abb. 2.15: Kohlenmonoxidabgabe von kanadischen BC-Pellets, hergestellt aus frischem Kiefern-Sägerestholz. Die Bäume hierzu waren ca. 2 Jahre vor ihrem Einschlag durch Käferbefall abgestorben. Jeweils 25 kg Pellets wurden für diese Untersuchung in geschlossenen 45 l-Fässern bei verschiedenen Temperaturen gelagert. (Kuang et al. 2008)

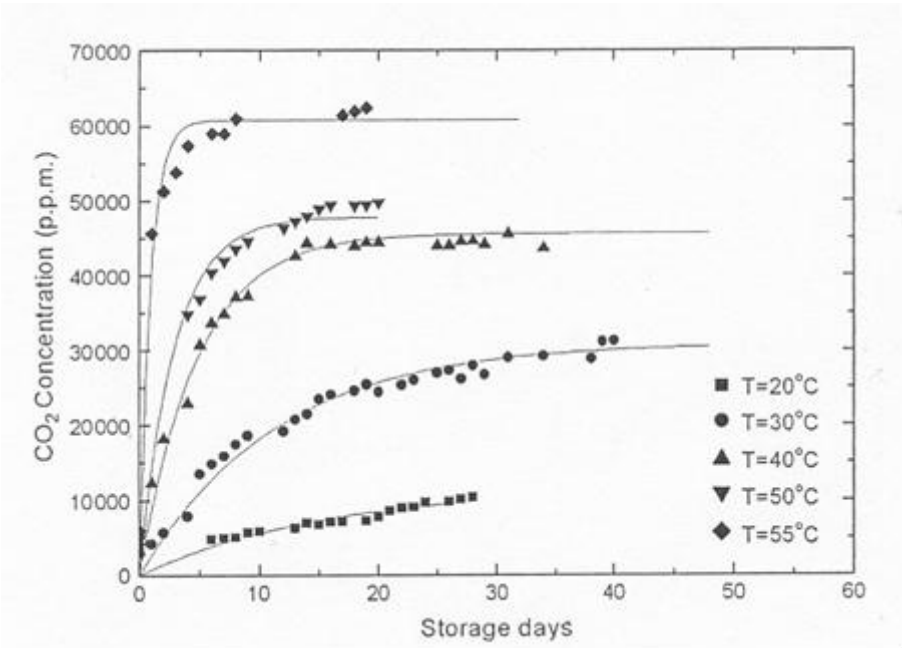


Abb. 2.16: Kohlendioxidabgabe von kanadischen BC-Pellets, hergestellt aus frischem Kiefern-Sägerestholz. Die Bäume hierzu waren ca. 2 Jahre vor ihrem Einschlag durch Käferbefall abgestorben. Jeweils 25 kg Pellets wurden für diese Untersuchung in geschlossenen 45 l-Fässern bei verschiedenen Temperaturen gelagert. (Kuang et al. 2008)

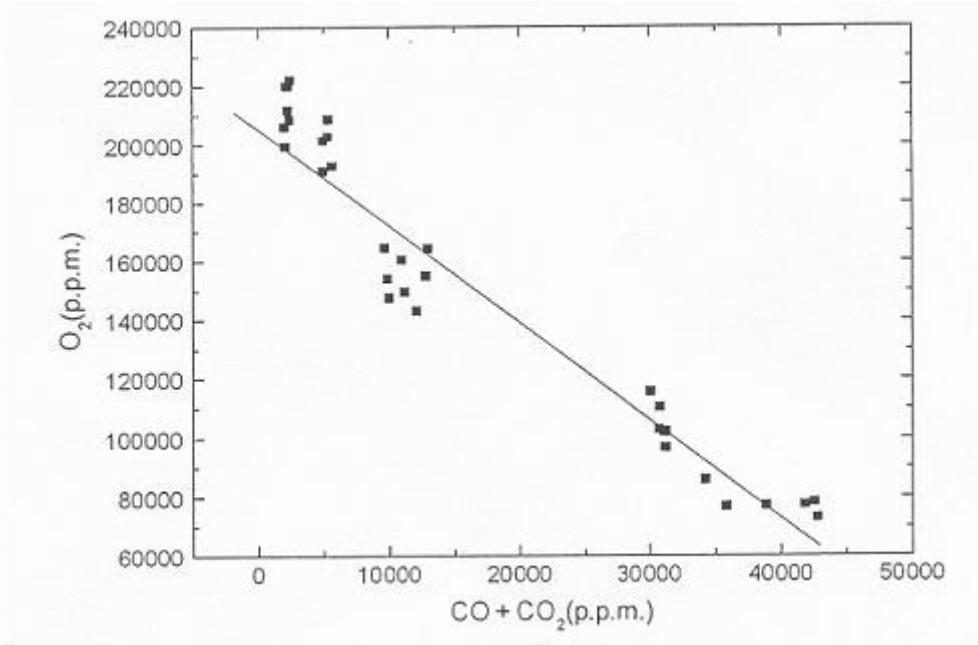


Abb. 2.17: Verhältnis der CO/CO_2- zu der Sauerstoffkonzentration von kanadischen BC-Pellets, hergestellt aus frischem Kiefern-Sägerestholz. Die Bäume hierzu waren ca. 2 Jahre vor ihrem Einschlag durch Käferbefall abgestorben. Jeweils 25 kg Pellets wurden für diese Untersuchung in geschlossenen 45 l-Fässern bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert (Kuang et al., 2008)

In den Arbeiten von Kuang et al. (2008) wird darauf hingewiesen, dass der Anteil an Kiefern in den Holzpellets für die Emission von entscheidender Bedeutung ist. In den Arbeiten von Arshadi et al. (2009) wird die Konzentration an Fett- und Harzsäuren in den Pellets in Abhängigkeit von der Lagerung an 11 verschiedenen Pellethaufen untersucht. Es wurde festgestellt, dass in den meisten Fällen eine deutliche Abnahme des Extraktstoffes (Fette und Harze) durch die Lagerung stattfindet (Tab. 2.1). Interessanterweise haben die Autoren ebenfalls nachgewiesen, dass die Emissionen von Aldehyden und Ketonen durch die Lagerung ebenfalls symbat abfallen (Tab. 2.2).

Tab. 2.1: Konzentration an Fetten und Harze in µg/g^{-1} von frisch produzierten Pellets und Pellets nach zwei- bzw. 4-wöchiger Lagerung (nach Arshadi et al. 2009).

Experiment Nr.	Frisch	2-wöchige Lagerung	4-wöchige Lagerung
P1	2297	1699	1444
P2	3444	2421	2071
P3	3587	2804	2141
P4	3501	2463	2091
P5	3239	2480	2091
P6	2461	1567	1284
P7	736	1503	955
P8	836	724	832
P9	819	854	832
P10	739	814	878
P11	2017	2221	2250

Tab. 2.2: Konzentration an Aldehyden und Ketonen in µg/g^{-1} von frisch produzierten Pellets und Pellets nach zwei- bzw. 4-wöchiger Lagerung (nach Arshadi et al. 2009).

Experiment Nr.	Frisch	2-wöchige Lagerung	4-wöchige Lagerung
P1	1806	288	-
P2	1235	523	-
P3	2903	377	422
P4	1730	289	-
P5	1996	2878	1900
P6	2045	1129	1809
P7	1244	1165	-
P8	1092	556	-
P9	1113	936	1056
P10	1003	1603	1183
P11	2017	944	-

2.2 Zusammenfassung

Die Auswertung der zugänglichen Literatur zu der Kohlenmonoxidemission aus Holzpellets lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

1. Die Holzart spielt eine bedeutende Rolle. Fettreiche Nadelhölzer wie Kiefer emittieren weitaus mehr Kohlenmonoxid als extraktstoffarme Hölzer wie Fichte. Hier spielt anscheinend der Gehalt an Fetten eine wichtige Rolle.
2. Die Lagerung des Holzes, insbesondere in Form von Hackschnitzeln, verringert bekanntlich den Extraktstoffgehalt bzw. den Gehalt an Fetten im Holz und führt mithin zur Verringerung der CO-Emission aus den hergestellten Holzpellets.
3. Hackschnitzel aus dem Splintbereich des Holzes enthalten im Falle von Nadelhölzern in der Regel weitaus höhere Anteile an Fetten und somit höhere Emission an Kohlenmonoxid.
4. Die feinen Fraktionen der Holzspäne, die insbesondere extraktstoffreiche parenchymatische Zellen enthalten, können die Emissionen besonders stark erhöhen. Durch Absiebung der feinen Fraktionen kann womöglich die Emission verringert werden.
5. Neben diesen endogenen Holzeinflussfaktoren können weitere exogene Faktoren die Emissionen ebenfalls mitbestimmen. Hierzu gehören die Abkühlung und Belüftung während der Lagerung, die inzwischen ausführlich in Österreich untersucht worden sind (Emhofer und Pointner 2009).

3. Quantitative Erfassung der Emissionen durch Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC-MS)

Das Studium der Literatur, wie in Kapitel 2 dargelegt, und die eigenen experimentellen Arbeiten haben deutlich werden lassen, dass während des Herstellungsprozesses der Holzpellets, insbesondere während der hydro-thermischen Behandlung des Holzes beim Pressvorgang bei etwa 100 °C, die Emission aus dem Holz bzw. aus den daraus hergestellten Holzpellets stark gefördert wird. Darüber hinaus haben die Literaturrecherche und die eigenen Arbeiten gezeigt, dass eine Lagerung der Holzspäne die Emissionen stark verringert.

Es war daher von grundsätzlichem Interesse, durch gasanalytische Untersuchungen die Emissionen quantitativ zu erfassen. Dies betrifft insbesondere auch den Einfluss der Temperatur während der Herstellung und Lagerung der Späne auf die Emission für die beiden wichtigen Holzarten Kiefer und Fichte, die sich sowohl im Extraktstoffgehalt als auch in der Extraktstoffzusammensetzung stark unterscheiden. Ferner war von Interesse festzustellen, inwieweit eine Erhöhung der Temperatur bis etwa 100 °C während der Messung, in Anlehnung an die Verhältnisse bei der Pelletherstellung, die Emission aus den Holzspänen beeinflusst.

Um die Bedeutung der Extraktstoffe für die Emission weiterhin deutlich werden zu lassen, wurden die Extraktstoffe des Kiefernholzes vor der gaschromatographischen Ermittlung der Emission mit Hilfe anerkannter konventioneller Methoden weitgehend extrahiert und die Emissionsergebnisse mit denen der unextrahierten Späne verglichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der bereits zur Veröffentlichung eingereichten Arbeit „Effect of some treatments on the emission of volatile compounds from chips used in pellets making processes“ zusammengestellt (Anlage 1). Nachfolgend sind die wichtigsten Ergebnisse besprochen.

3.1 Einfluss der Lagerung von Holzspänen im Temperaturbereich zwischen 40°C und 80°C

Holzspäne der Fichte und Kiefer wurden zum einen bei 40°C für 4 Wochen und zum anderen für 4 Wochen bei 40°C und darauffolgend 1 Tag bei 80°C gelagert. In weiteren Arbeiten wurden die Holzspäne jeweils für 1 Tag und 2 Tage bei 80°C

gelagert. Für die frischen und gelagerten Holzspäne wurde die Emission an Terpenverbindungen bestimmt. Des Weiteren wurde die Emission an Aldehyden, die Literaturangaben entsprechend, dem Abbau der Fettverbindungen im Holz entstammen, ermittelt. Die Emissionen wurden mit Hilfe der Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS) bestimmt. Das Messprogramm war so angelegt, dass die Emission zuerst bei 25°C gemessen wurde, danach wurden die Späne bis 105°C erwärmt. Bei 105°C wurde nach einem Zeitraum von 0,5 h, 2 h, 6 h und 24 h die Emission ermittelt. Diese Vorgehensweise soll den Einfluss des Pressvorgangs soweit möglich nachempfinden. Darüber hinaus wurde auch der Einfluss der Temperatur auf die Emission nach unterschiedlichen Lagerungsdauern untersucht. Dies ist insofern wichtig, als der Pressvorgang bei der Pelletherstellung bei etwa 100°C erfolgt. Orientierende Voruntersuchungen haben gezeigt, dass hierdurch die Emission zuerst generell stärker wird und anschließend deutlich abklingt (Abb. 3.1).

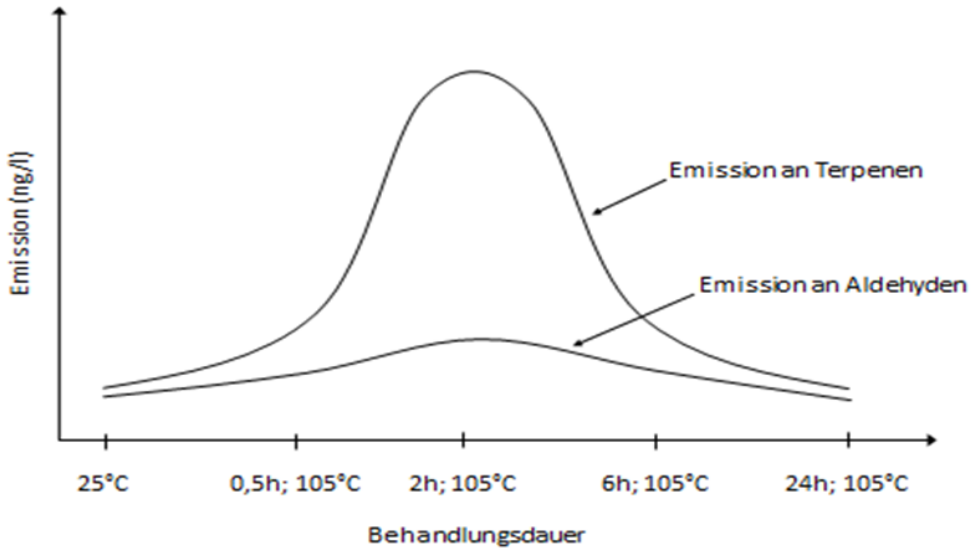


Abb. 3.1: Generelles Emissionsprofil bei der Erwärmung von Holzspänen im Gaschromatographen

3.1.1 Ergebnisse der Untersuchungen an Kiefernholzspänen – Emission von Monoterpenen und aliphatischen Aldehyden

Die Ergebnisse in Abbildung 3 (Anlage 1) zeigen, dass im frischen Holz die Höhe an Emissionen von Terpenverbindungen durch Anhebung der Temperatur von 25°C auf 105°C deutlich ansteigt, ein Maximum durchläuft und danach deutlich abfällt. Nach 24 h bei 105°C sind immer noch Emissionen an Terpenen erfassbar. Eine vorherige Lagerung der Späne für 4 Wochen bei 40°C trägt zur Verringerung der Emission aus den Holzspänen deutlich bei. Auch nach der Lagerung bleibt die Feststellung bestehen, dass eine Erhöhung der Temperatur während der Messung auf 105°C eine deutliche Erhöhung der Emission, wenn auch auf niedrigem Niveau, bewirkt. Dieses Ergebnis geht konform mit eigenen Untersuchungsergebnissen, die an im Betriebsmaßstab für die Herstellung von Pellets eingesetzten Spänen gewonnen wurden. Insofern vermindert die Lagerung der Holzspäne die Emission, der Einfluss der Erhöhung der Temperatur auf die Emission bleibt dennoch nach der Lagerung bestehen.

Darüber hinaus lassen die Ergebnisse in Abbildung 3 (Anlage 1) deutlich werden, dass eine Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und anschließende Lagerung bei 80°C für einen Tag eine vergleichsweise bedeutende Verminderung in der Abgabe von Monoterpenverbindungen nach sich zieht. Hierdurch wird die Terpenemission wesentlich verringert. Dies wird auch deutlich, wenn man den Einfluss der Lagerung bei 80°C allein im Vergleich zur Lagerung für 4 Wochen bei 40°C betrachtet. Es zeigt sich hier, dass die Lagerung für 24 h bei 80°C weitaus effektiver in der Verminderung der Emissionen an Terpenverbindungen aus den Holzspänen ist als die Lagerung bei 40°C für 4 Wochen. Interessanterweise führt eine weitere Verlängerung der Lagerungsdauer bei 80°C von einem Tag auf 2 Tage zu keiner weiteren signifikanten Veränderung in der Emission an Terpenverbindungen. Dieses Ergebnis ist vor dem Hintergrund zu sehen, dass bei der Lagerung von Holzhackschnitzeln im Haufen die Temperatur im Inneren des Haufens wesentlich höher sein kann als in dessen Außenbereich.

In Abbildung 4 (Anlage 1) ist die Emission von einzelnen Monoterpenverbindungen aus Kiefernholzspänen in Abhängigkeit von der Lagerung unter unterschiedlichen Bedingungen dargestellt. Aus Abbildung 4 (Anlage 1) in Kombination mit Abbildung 3 (Anlage 1) wird deutlich, dass α-Pinen die Hauptmonoterpenkomponente ist, die

emittiert wird. Durch die Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C fällt die Konzentration an α-Pinen im Vergleich zu dem ursprünglichen Wert im frischen Holz deutlich ab. Dies gilt ebenfalls für das Monoterpen 3-Caren, dessen Konzentration nach 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C drastisch zurückgeht.

Ähnlich steht es um die Veränderung der Emission an Aldehydverbindungen in Abhängigkeit von der Lagerung, wie die kumulative Emission an den oxidativ gebildeten Aldehydverbindungen in Abbildung 5 (Anlage 1) zeigt.

Es handelt sich hier im Einzelnen, wie aus Abbildung 6 (Anlage 1) hervorgeht, u.a. um Hexanal, Heptanal und Octanal. Die Bildung dieser Verbindungen wird durch die Lagerung deutlich verringert. In frischen Holzspänen scheint Hexanal die Hauptkomponente zu sein. Nach Back und Allen (2000) wird Hexanal aus der zweifach ungesättigten C18-Linolsäure (9,12-18:2) gebildet. Es darf in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, dass die Lipidkonzentration in Kiefernholz (Pinus sylvestris L.) jahreszeitliche Veränderungen erfährt und in Kern- und Splintholz unterschiedlich ist (Saranpää und Nyberg 1987a,b).

3.1.2 Ergebnisse der Untersuchungen an Fichtenholzspänen

Auch an Fichtenholzspänen wurde der Einfluss der Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C untersucht. Die Späne des untersuchten Fichtenholzes, das 2,1% an Ethanol-Cyclohexan-Extraktstoffen enthält, sind im Vergleich zu den untersuchten Kiefernholzspänen, mit einem Extraktstoffgehalt in Ethanol-Cyclohexan von 4,2%, extraktstoffarm.

Es zeigt sich deutlich, dass die Lagerung für 4 Wochen bei 40°C vergleichsweise geringfügige Änderungen in der Abgabe an Terpenverbindungen mit sich bringt. Erst die zusätzliche Lagerung bei hohen Temperaturen von 80°C für einen weiteren Tag verringert die Emission an Terpenen deutlich (Abb. 7, Anlage 1). Daraus erhellt sich der Temperatureinfluss auf die Terpenemission.

Die Emission an Terpenverbindungen aus frischen Fichtenholzspänen ist insgesamt um etwa eine 10er Potenz niedriger als bei frischen Kiefernholzspänen. Auch hier ist α-Pinen die Hauptkomponente in der Emission, die nach der Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C deutlich abfällt. Ähnlich verhalten sich β-Pinen und 3-

Caren, deren Konzentration durch die Lagerung bis unweit der Nachweisbarkeitsgrenze zurückgeht (Abb. 8, Anlage 1). Obwohl die Fichtenholzspäne einen um etwa 50 % niedrigeren Extraktstoffgehalt aufweisen, ist die Emission an Terpenen aus Fichtenholzspänen wesentlich niedriger als dem Verhältnis im Extraktstoffgehalt entsprechen würde. Dies dürfte damit im Zusammenhang stehen, dass die Zusammensetzung der Extraktstoffe im Fichten- und Kiefernholz recht unterschiedlich ist (Back 2000, siehe Anlage 1).

Nicht nur die Emissionen an Terpenverbindungen aus Fichtenholzspänen wurden in Abhängigkeit von der Erwärmung verfolgt, sondern auch an Abbauprodukten der Fettverbindungen im Holz. Diese nehmen ebenfalls durch die Erwärmung von frischem Holz an Konzentration deutlich zu, durchlaufen ein Maximum und fallen wieder deutlich ab. Die Lagerung des Holzes für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C führt zu einer drastischen Abnahme der Konzentration an Abbauprodukten der Fette wie Abbildung 9 (Anlage 1) über die kumulative Bildung von Oxidationsderivaten ausweist. Es ist weiterhin bemerkenswert, dass nach 4 Wochen Lagerung bei 40°C und einer darauffolgenden Lagerung bei 80°C für einen Tag immer noch Oxidationsprodukte nachzuweisen sind. Dies ist womöglich darauf zurückzuführen, dass Fichten- und Kiefernholz immer noch schwer verseifbare Anteile an Harzkomponenten, insbesondere Fettbestandteile, enthalten (Assarsson und Croon 1963).

Abbildung 10 (Anlage 1) zeigt deutlich, dass Hexanal das Hauptabbauprodukt der Lipide im frischen Fichtenholz ist. Die Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C reduziert die Bildung von Hexanal um mehr als 90%. Die Heptanal-Konzentration liegt unweit der Nachweisbarkeitsgrenze, während Octanal weder im frischen Holz noch im gelagerten Fichtenholz detektiert werden konnte. Quantitativ gesehen zeigen die Untersuchungsergebnisse von Abbildung 7 über Abbildung 8 bis hin zu den Abbildungen 9 und 10 der Anlage 1 im Vergleich zu den Ergebnissen in den Abbildungen 3, 4, 5 und 6 der Anlage 1, dass die Emissionen an Terpenen und Aldehyden aus Fichtenholzspänen wesentlich niedriger als im Falle von Kiefernholzspänen ausfallen.

3.1.3 Einfluss der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und der chemischen Behandlung mit verdünnter Natriumhydroxid-Lösung auf die Emission

In weiteren Untersuchungen wurde der Einfluss der Extraktion der Holzinhaltsstoffe der Kiefernholzspäne mit dem Lösungsmittelgemisch Ethanol-Cyclohexan (V:V 1:2) auf die Abgabe von Terpenverbindungen und die Emission von Abbauprodukten der Fette in den Holzextrakten ermittelt. Wie bekannt, vermag das obenerwähnte Extraktionsmittel die akzessorischen Bestandteile des Holzes fast vollständig zu entfernen (Fengel und Przyklenk 1983). Ein erheblicher Teil der Extraktstoffe der meisten Holzarten geht auch durch alkalische Behandlung (z. B. im Sulfataufschluss) in Lösung (Jayme und Harders-Steinhäuser 1966). In der folgenden Übersicht (Tab. 3.1) ist der Extraktstoffgehalt von Kiefernholzspänen nach der Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan sowie nach einer Behandlung mit 1%iger Natriumhydroxid-Lösung aufgeführt. Daraus wird deutlich, dass die Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan (V:V 1:2) annähernd den gesamten Extraktstoffgehalt im Holz entfernt.

Tabelle 3.1: Veränderungen im Extraktstoffgehalt, pH-Wert und Pufferkapazität der Kiefernholzspäne durch Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan und Behandlung mit 1%iger Natriumhydroxid-Lösung.

	Extraktstoffgehalt [%]	pH-Wert	Pufferkapazität [mmol/100g Späne]
Referenzspäne unbehandelt	4,2	4,6	1,4
Späne mit Ethanol-Cyclohexan extrahiert	0,1	5,4	0,3
Späne mit 1%iger NaOH-Lösung behandelt	0,2	8,0	0,00

Nach der Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan fällt der Extraktstoffgehalt der Kiefernholzspäne von 4,2% auf 0,1% (bei wiederholter Extraktion) zurück. Interessant ist weiterhin die Feststellung, dass durch die Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan nach Fengel und Przyklenk (1983) auch der pH-Wert des Holzes von 4,6 auf 5,4 ansteigt. Dies ist womöglich darauf zurückzuführen, dass infolge der Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan die Harzsäuren und andere Komponenten entfernt werden, die im Wasser zur Absenkung des pH-Wertes beitragen. Auch die Bestimmung der alkalischen Pufferkapazität vor und nach der Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan lässt den

Einfluss der Extraktion auf diese Eigenschaft deutlich erkennen. Diese nahm durch die Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan von 1,4 mmol/100g auf 0,3 mmol/100g deutlich ab. Dieses Ergebnis steht in grundsätzlicher Übereinstimmung mit der Feststellung von Schäfer und Roffael (2000), wonach die Extraktion des Holzes mit Ethanol-Cyclohexan die Abgabe von flüchtigen Säuren vermindert.

Die Ergebnisse der Ermittlung der kumulativen Abgabe von Terpenverbindungen unter den weiter vorn erwähnten Randbedingungen lassen den Einfluss der Extraktstoffe bzw. ihre Entfernung durch Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan deutlich werden. Während die Abgabe von Terpenverbindungen aus den nicht extrahierten Referenzproben deutlich zu erkennen ist, streift die mengenmäßige Abgabe an Terpenverbindungen aus den extrahierten Spänen die Grenze der Nachweisbarkeit mit Hilfe der GC-MS-Methode. Dies gilt auch für die Behandlung mit 1%iger Natriumhydroxid-Lösung. Auch hier scheint die Behandlung annähernd die gleiche Effizienz wie die Extraktion mit Hilfe von Ethanol-Cyclohexan zu haben. Hierdurch nahm auch der Extraktstoffgehalt von 4,2% auf 0,2% ab. Der pH-Wert des Holzes stieg darüber hinaus von 4,6 auf 8,0 an, ein deutlicher Hinweis darauf, dass durch diese Behandlung die gesamten Säuren (flüchtige und gebundene) im Holz neutralisiert werden. Weiterhin fällt die Abgabe an Terpenverbindungen aus dem Holz ebenfalls bis in die Nähe der Nachweisbarkeitsgrenze ab (Abb. 11, Anlage 1).

Für die mit Ethanol-Cyclohexan extrahierten Kiefernholzspäne und die mit 1%iger Natriumhydroxid-Lösung behandelten Späne wurde ebenfalls die Bildung von Aldehyden ermittelt. Abbildung 12 (Anlage 1) zeigt deutlich, dass die Bildung von Oxidationsprodukten aus dem Holz durch diese Behandlung erheblich zurückgeht. Dies dürfte ein hinreichendes Kriterium dafür sein, dass die Extraktstoffe im Kiefernholz die Urheber für die primäre Emission von holzgenuinen Terpenverbindungen und für die sekundären Emissionen in Form von aliphatischen Aldehyden, als Abbauprodukte aus den Fettanteilen der Extraktstoffe, sind. Dies überrascht deshalb nicht, da durch beide Behandlungen die Extraktstoffe des Holzes weitgehend entfernt werden.

3.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, dass Kiefernholz im Vergleich zu Fichtenholz über ein größeres Emissionspotential verfügt. Ferner lässt sich aus den Ergebnissen der GC-MS-Untersuchungen feststellen, dass die Lagerung der Holzspäne, insbesondere bei Temperaturen um 80 °C, die Emission an Terpenen und an Abbauprodukten der Fette erheblich verringert. Des Weiteren führt, den Ergebnissen zufolge, richtig geplante und planmäßig durchgeführte Lagerung des Holzes bzw. der Holzspäne zu einer Verminderung der Abgabe an Terpenverbindungen sowie an Abbauprodukten der Fette, wobei die Verminderung der Abgabe stark von den Bedingungen der Lagerung abhängt.

4. Untersuchungen über die Emission beeinflussenden Faktoren

Die positive Entwicklung der Pelletindustrie darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Herstellung, die Lagerung und der Transport von Holzpellets mit gewissen Risiken verbunden sind, die den Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen aus Holzpellets sowie der Kohlenmonoxidemission zugeschrieben werden. Dies hat zu ernstzunehmenden Reklamationen geführt, worüber die Fachpresse in sensationeller Aufmachung berichtet hat.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel betrafen deshalb drei Fragestellungen:

1. Welche holzabhängigen Einflussfaktoren beeinflussen die CO-Emission?
2. Welche prozessabhängigen Einflussfaktoren spielen für die CO-Emission eine Rolle?
3. Welche Bedeutung kommt der Holzfeuchte im Prozess für die Emission von Kohlenmonoxid zu?

4.1 Stand der Kenntnisse und Ziel der Untersuchungen

Literaturangaben entsprechend (Arshadi et al. 2009) entweichen aus den hergestellten Pellets eine Reihe an flüchtigen organischen und anorganischen Verbindungen. Vornehmlich handelt es sich bei den flüchtigen organischen Verbindungen um Abbauprodukte von ungesättigten Fettsäuren und Fetten. Diese können Sauerstoff und Ozon anlagern und hierdurch aufoxidiert werden. Zu den Abbauprodukten gehören z.B. Hexanal, Heptanal und Octanal. Weiterhin sind Holzpellets eine Quelle von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO_2), die ebenfalls infolge der Oxidation von Fetten und Fettsäuren sowie weiteren organischen Verbindungen entstehen.

Aus den Ergebnissen von orientierenden Untersuchungen (vgl. Kap. 3) wird deutlich, dass die Emission an CO nicht nur aus Holzpellets entsteht, sondern in geringen Mengen auch aus Holzspänen vor deren Pelletierung (vgl. Abb. 2.14). Es zeigt sich ferner, dass sich die Emission an CO durch die verschiedenen Prozesse verändert hat.

Ziel der folgenden Untersuchungen war es daher, die Zusammenhänge zwischen den unterschiedlichen Prozessschritten der Pelletherstellung und Lagerung und der Entstehung der Emissionen zu klären. Dem CO wurde hierbei aufgrund seiner hohen toxikologischen Wirkung besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) für CO beträgt, wie bereits erwähnt, 30 ppm.

4.2 Vorgehensweise zur Messung der CO-Emissionen

In den folgenden Untersuchungen stand die Messung der Emissionen an Kohlenmonoxid aus Holzspänen und Holzpellets im Mittelpunkt. Hierfür wurde eine einfache Messmethode verwendet, die einen vergleichsweise geringen Zeitaufwand erfordert. Die verwendete Vorgehensweise hierzu lehnt sich an eine Untersuchung von Kuang et al. (2008) an.

Kuang et al. (2008) verfolgten den Einfluss der Temperatur auf die CO-Emission von kanadischen Kiefernholzpellets in Behältern (jeweils 25 kg Pellets in einem 45 l-Behälter) und stellten fest, dass die Temperatur einen überaus starken Einfluss auf die CO-Emission hat. Während die Emission an CO in den 45 l-Behältern nach 10 Tagen bei 20 °C unter 100 ppm lag, erreichte sie bereits nach fünf Tagen bei 55 °C etwa 3000 ppm. Die Temperatur hat einen ebenso starken Einfluss auf die CO_2-Emission.

Es wurde, wie erwähnt, für die folgenden Arbeiten eine relativ schnell durchzuführende Methode zur Bestimmung der Emission aus unterschiedlichen Materialien angewandt. Zu diesem Zweck wurde jeweils eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Materials in 50 l fassende Edelstahlbehälter (Abb. 4.1) eingebracht, die zuvor mit gasdicht verschließbaren Zugängen für die Emissionsmessungen ausgestattet wurden. Nach dem Einbringen des Probenmaterials wurden die Behälter luftdicht verschlossen und bei 55 °C im Trocknungsschrank für eine Zeitspanne bis ca. 120 h gelagert. Die CO-Emissionsmessungen erfolgten i. d. R. im Abstand von 24 h bei Raumtemperatur; hierfür wurden die Behälter 1 h vor Messbeginn zur Abkühlung dem Trocknungsschrank entnommen. Unter diesen Bedingungen stellt sich in den Behältern nach zwei bis drei Tagen mehr oder weniger eine Sättigungskonzentration an CO ein. Auf diese Weise wurde der Verlauf der Emission aus dem jeweiligen

Untersuchungsmaterial ermittelt. Parallel zu den CO-Bestimmungen wurde der Sauerstoffgehalt in den Behältern gemessen.

Die Emission an CO_2 und VOC (Volatile Organic Compounds) wurden aus verfahrenstechnischen Gründen einmalig am Ende einer Messreihe ermittelt. Innerhalb der VOC wurde Hexanal quantifiziert, da Hexanal beim oxidativen Fettsäureabbau deutlich nachgewiesen werden konnte (vgl. Back and Allen 2000, Kap. 3). Eine vergleichende Betrachtung anderer VOC erfolgte anhand der entsprechenden Gaschromatogramme.

Die Messungen der CO-, O_2- und CO_2-Emissionen erfolgten mit dem Emissionsmessgerät Testo 330-2 LL der Fa. Testo. Zur Bestimmung der VOC wurden mit Aktivkohleröhrchen (CLSA: Closed Loop Stripping Analysis) genommene Proben mit einem GC/MS (Gaschromatograph gekoppelt mit einem Massenspektrometer) analysiert und mit einem GC/FID (Gaschromatograph gekoppelt mit einem Flammenionisationsdetektor) quantifiziert.

Abb. 4.1: 50 l fassender Edelstahlbehälter mit verschließbaren Zugängen zur Emissionsbestimmung

4.3 Einfluss der Temperatur auf die Emission aus Kiefern- und Fichtenholzspänen

Im Zuge der Pelletherstellung wird das Holz zerspant, getrocknet, gemahlen und schließlich zu Holzpellets verarbeitet. Während dieser Prozesskette erreichen die Holzspäne Temperaturen bis etwa 100 °C. Es war deshalb von Interesse, festzu-

stellen, inwieweit die Erhöhung der Temperatur bis 100 °C die Emission an Aldehyden und Terpenen aus den beiden wichtigsten Nadelholzarten, Fichten- und Kiefernholz, beeinflusst. Aus diesem Grund wurde die Emission an Terpenen und Aldehyden mit Hilfe der GC/MS untersucht. Der Einfluss der Temperatur auf die Emission aus den beiden Holzarten ist in Abb. 4.2 gezeigt. Daraus wird deutlich, dass aus Kiefernholz, das einen Extraktstoffgehalt von 2,5 % bis 4,5 % in den gemäßigten Zonen aufweist, wesentlich mehr Aldehydverbindungen entstehen als aus Fichtenholz, dessen Extraktstoffgehalt zwischen 1,5 % und 2,0 % schwankt. Es sei hier angemerkt, dass auch die Zusammensetzung der Extraktstoffe in den beiden Hölzern unterschiedlich ist. Den Ergebnissen ist weiterhin zu entnehmen, dass bereits bei 75 °C weitaus mehr Aldehydverbindungen aus Kiefernholz entstehen als aus Fichtenholz bei 100°C.

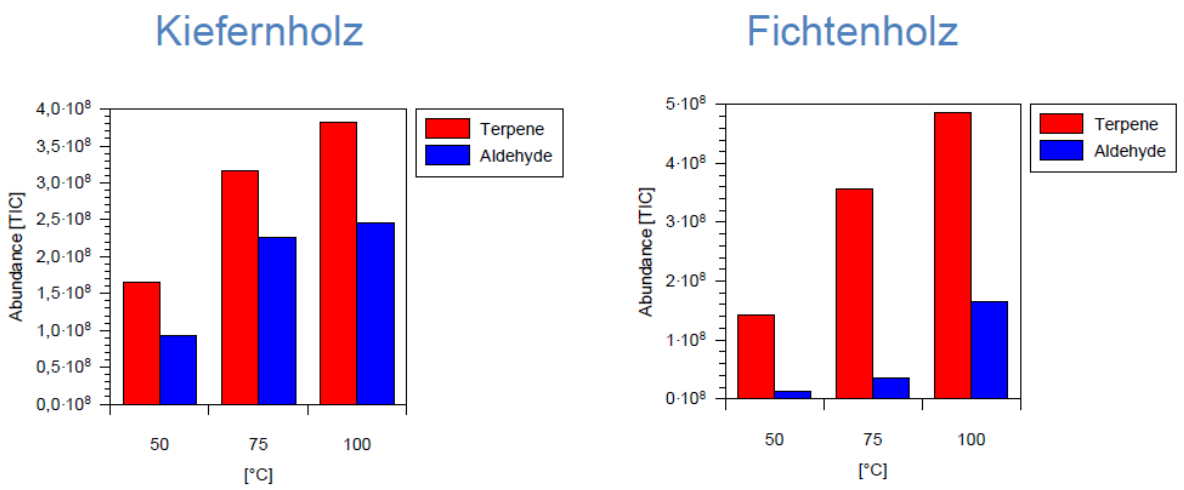


Abb. 4.2: Quantitative Entwicklung der Terpene (Mono- und Sesquiterpene) sowie der Aldehyde in Abhängigkeit von der Temperatur (50, 75, 100°C) für Kiefer (links) und Fichte (rechts).

Abb. 4.3 zeigt die Gaschromatogramme einiger Aldehydverbindungen aus Kiefer und Fichte. Hier wird ebenfalls deutlich, dass das Kiefernholz mehr Aldehyde abgibt als das Fichtenholz.

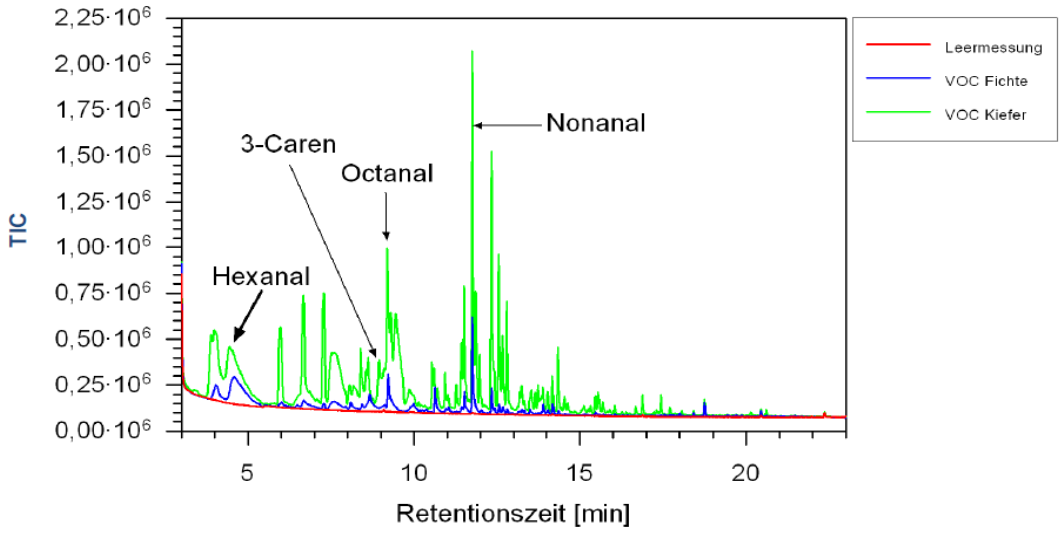


Abb. 4.3: Gaschromatogramme der VOC-Emissionen in dem Gasraum über Fichten- und Kiefernspänen. Jeweils 1,5 g Späne wurden für 10 min bei 60 °C in einem Probenvial temperiert, anschließend wurde die VOC-Emission im Gasraum über den Spänen gaschromatographisch analysiert.

4.3.1 Bedeutung der Extraktstoffe für die CO-Emission

Im ersten Teil der Untersuchungen dieses Abschnittes wurden Fettsäuren, wie sie im Holz vorkommen, hinsichtlich ihrer Emissionen untersucht, um prinzipiell nachzuweisen, dass ein Zusammenhang zwischen den Fetten bzw. den Fettsäuren im Holz und den Emissionen aus dem Holz besteht. Es folgte eine vergleichende Untersuchung über die CO- und VOC-Emissionen aus Kiefern- und Fichtenholz. Anschließend wurden weitere Arbeiten durchgeführt, die die Zusammenhänge zwischen Prozessparametern und der Entstehung der Emissionen aufdecken. Hieraus sollen, wie bereits erwähnt, Maßnahmen zur Verminderung bzw. Vermeidung der Emissionen abgeleitet werden. Die Untersuchungen wurden auf Kiefernholz und dessen Verarbeitung zu Pellets fokussiert, da hier besonderer Handlungsbedarf besteht. Es wurden sowohl modellhafte Laboruntersuchungen als auch Industrieversuche durchgeführt, wobei die Relevanz der Resultate aus Laboruntersuchungen nach Möglichkeit anhand von Industrieversuchen überprüft wurde.

Emissionen aus gesättigten und ungesättigten Fettsäuren

Das Holz der Kiefer und der Fichte enthält neben den Mono- und Diterpenen auch veresterte und freie Fettsäuren, die zum Teil ungesättigt sind. Der Gehalt des Holzes an Fetten ist je nach Holzart unterschiedlich; in der Literatur wird dies mit 0,582g/100g für Kiefer, mit 0,75 g/100 g für Linde, mit 0,23 g/100 g für Birke und mit 0,19 g/100g für Fichte angegeben (WO 2006/032267). Während der Lagerung des Holzes werden die veresterten Fettsäuren hydrolysiert und bilden freie Fettsäuren, die an der Luft oxidieren. Dies betrifft besonders die ungesättigten freien Fettsäuren, deren Oxidation zur Bildung von Aldehyden führt (vgl. Kap. 2.1).

Ziel des ersten Versuches ist es, festzustellen, ob und inwieweit bei der Lagerung von Fettsäuren, wie sie im Holz vorkommen bzw. sich bilden, an der Luft Emissionen, insbesondere CO, CO_2 und andere flüchtige organische Verbindungen, entstehen. Hierdurch sollen Rückschlüsse auf das Emissionsverhalten des fett- und fettsäure-armen Fichtenholzes und des fett- und fettsäurereichen Kiefernholzes abgeleitet werden. Insbesondere sollte geklärt werden, welche Rolle den Doppelbindungen in den freien Fettsäuren für die Emission an CO zukommt. Dies vor dem Hintergrund, dass Doppelbindungen zwischen den C-Atomen eine weitaus höhere Affinität für die Anlagerung von Sauerstoff und somit auch für die Oxidation aufweisen als einfache C-C-Bindungen.

Material und Methoden

Für die Untersuchungen wurden drei unterschiedliche C18-Fettsäuren verwendet:

- Stearinsäure (gesättigt)
- Ölsäure (einfach ungesättigt)
- Linolsäure (zweifach ungesättigt)

Jeweils eine Menge von 20 g einer Fettsäure wurde in einer Glasschale mit einer ebenen Oberfläche von 314 cm² gleichmäßig verteilt, die anschließend in einem luftdicht verschlossenen Edelstahlbehälter (50 l) eingebracht wurde. Zur Emissions-messung wurden die Behälter, wie oben beschrieben, für 120 h bei 55 °C im Trock-nungsschrank gelagert. Im zeitlichen Abstand von jeweils 24 h wurde die CO-

Emission in den Behältern bestimmt; nach 120 h erfolgte jeweils eine quantitative Bestimmung der CO_2-Emission sowie eine Gasprobenahme zur Anfertigung eines Gaschromatogramms der VOC, welches zudem als Grundlage zur quantitativen Bestimmung des Hexanals diente.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 4.4 zeigt die CO-Emission über jeweils 20 g Stearinsäure, Ölsäure und Linolsäure, wie sie sich im zeitlichen Verlauf von insgesamt 120 h in dem entsprechenden Behälter eingestellt hat. Die zweifach ungesättigte Linolsäure führt nach 120 h zu einer CO-Emission von 140 ppm und die einfach ungesättigte Ölsäure zu einem CO-Anteil von 43 ppm, während aus der gesättigten Stearinsäure CO in Mengen von 1 ppm bis 3 ppm emittiert wird. Eine Sättigungskonzentration an CO wurde innerhalb der Versuchsdauer (120 h) noch nicht erreicht. Aus den Ergebnissen lässt sich dennoch folgern, dass

- die Emission von CO aus gesättigter Stearinsäure gering ist und
- mit zunehmender Anzahl an ungesättigten Doppelbindungen zwischen den C-Atomen in den Fettsäuren die CO-Emission ansteigt.

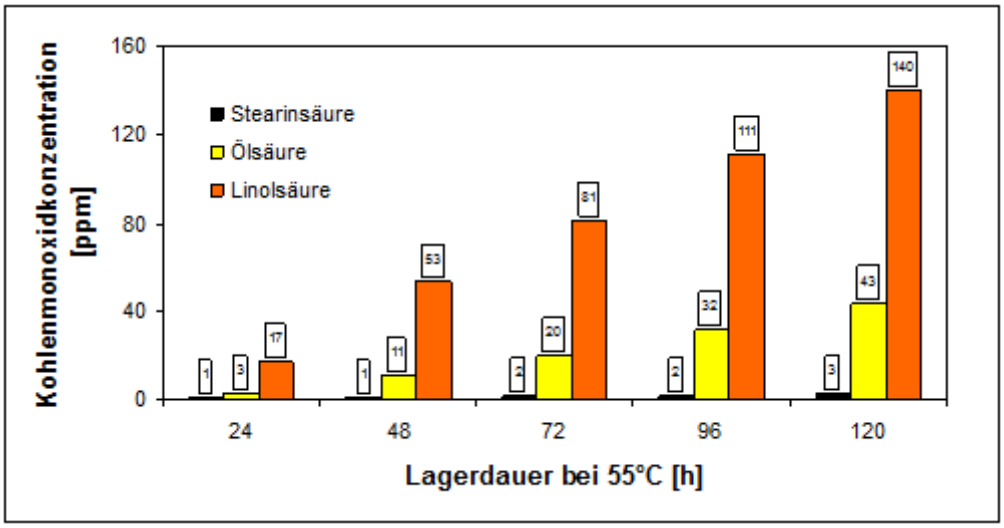


Abb. 4.4: CO-Emission in 50 l-Edelstahlbehältern aus jeweils 20 g Stearinsäure, Ölsäure und aus Linolsäure im zeitlichen Verlauf von 120 h. Die Messungen erfolgten im zeitlichen Abstand von jeweils 24 h.

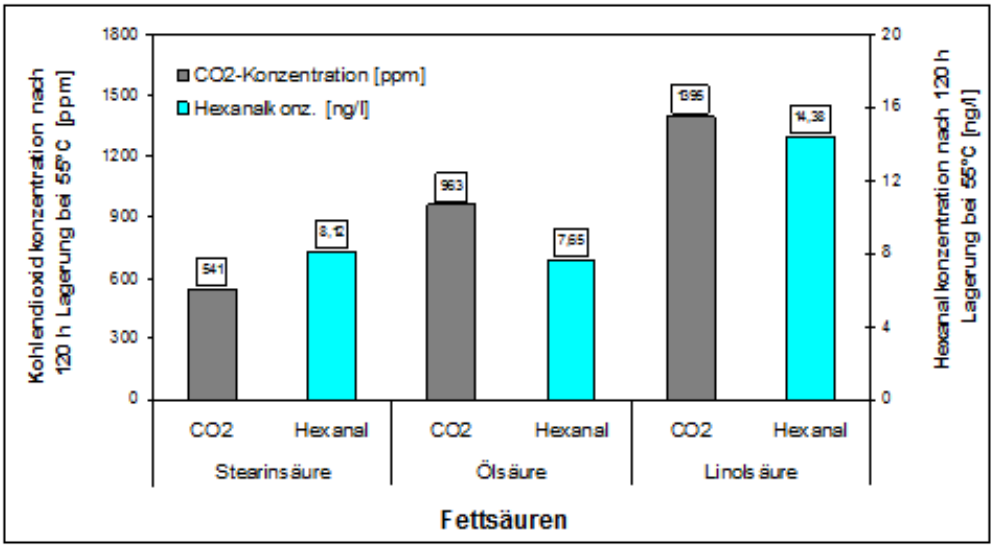


Abb. 4.5: CO_2- und Hexanalemission in 50 l-Edelstahlbehältern aus jeweils 20 g Stearinsäure, Ölsäure und aus Linolsäure. Die Messungen erfolgten nach einer Lagerdauer der Behälter von 120 h bei 55 °C.

Ein ähnliches Ergebnis zeigt sich im Hinblick auf die CO_2-Emission aus Fettsäuren, gemessen nach 120 h (Abb. 4.5). Hier ist ebenfalls eine erhebliche Zunahme der CO_2-Emission von der gesättigten Stearinsäure zu der zweifach ungesättigten Linolsäure hin zu beobachten. Bei diesen Ergebnissen muss berücksichtigt werden, dass die Luft etwa 400 ppm CO_2 enthält.

Neben CO und CO_2 wurde zusätzlich die Hexanalabgabe der Fettsäuren quantifiziert (Abb. 4.5). Auch hier zeigt sich nach 120 h, dass mit steigender Anzahl der Doppelbindungen in den Säuren die Hexanalabgabe tendenziell zunimmt, wenn auch die gesättigte Stearinsäure und die einfach ungesättigte Ölsäure zu ähnlichen Hexanalemissionen in den Behältern führen. Abb. 4.6 zeigt die den Hexanalbestimmungen zugrunde liegenden Gaschromatogramme. Hieraus ist ersichtlich, dass aus den Fettsäuren neben Hexanal weitere flüchtige Bestandteile (VOC) freigesetzt werden.

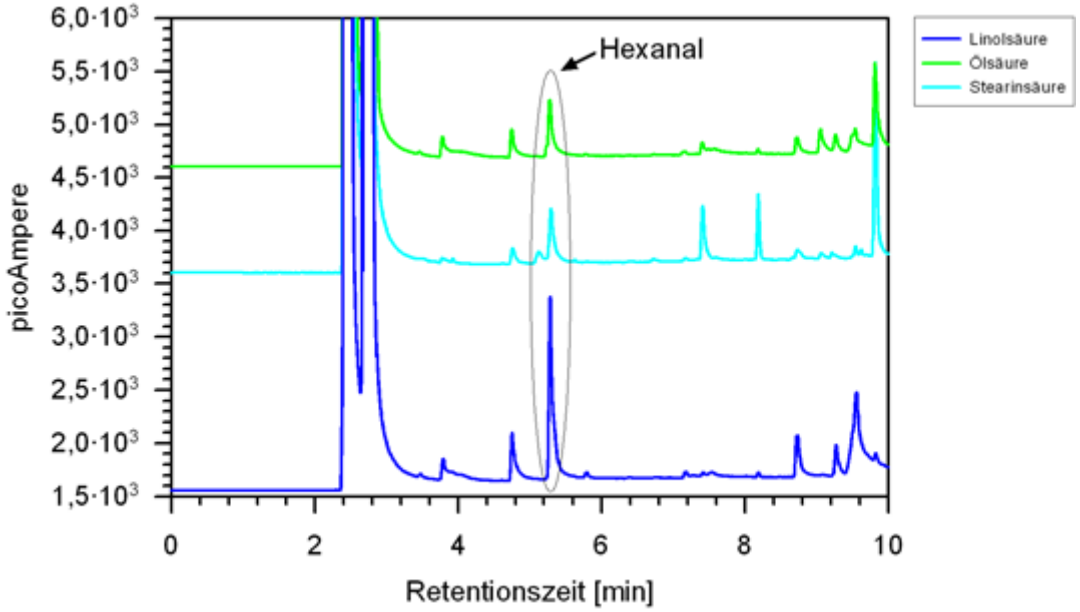


Abb. 4.6: Gaschromatogramme der Emissionen aus jeweils 20 g Stearinsäure, Ölsäure und Linolsäure. Die Emissionen wurden den 50 l-Edelstahlbehältern nach einer Lagerdauer von 120 h bei 55 °C entnommen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass ungesättigte Fettsäuren im Zuge ihrer Alterung unter Lufteinwirkung CO, CO_2 sowie Aldehyde wie Hexanal und andere VOC freisetzen. Mit steigender Zahl der ungesättigten Doppelbindungen in den Fettsäuren nimmt tendenziell die Emission dieser Stoffe zu. Die Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung berechtigt erscheinen, dass fett- und fettsäurereiche Hölzer, wie Kiefer, vergleichsweise ein höheres Emissionspotential an CO, CO_2 und VOC aufweisen können als fett- und fettsäurearme Hölzer (vgl. Fichtenholz).

Emissionen aus Fichten- und Kiefernholzspänen

Zur Pelletherstellung werden hauptsächlich Kiefern- und Fichtenholz verwendet. Kiefernholz hat im Vergleich zu dem Holz der Fichte, wie bereits angegeben, einen deutlich höheren Fett- und Fettsäuregehalt. Ziel des folgenden Versuches war es festzustellen, ob sich dies auf die CO-Emissionen der Hölzer auswirkt.

Material und Methoden

Als Ausgangsmaterial für diese und die folgenden Untersuchungen wurde zunächst frisch eingeschlagenes, entrindetes Kiefern- und Fichtenholz geworben. Nach der Zerkleinerung des Holzes mittels eines Trommelhackers und Messerringzerspaners wurden die Späne bei einer Temperatur von 40 °C schonend auf eine Feuchte von ca. 5 % getrocknet. Zur Bestimmung der Emissionen wurde wie folgt vorgegangen:

Jeweils 5 kg (atro) Fichtenspäne wurden in einen 200 l fassenden, luftdicht verschließbaren Behälter eingebracht und für die Dauer von ca. 400 h bei 23 °C gelagert. Im Verlauf dieser Zeit wurden jeweils zehn Messungen der CO-Emission in den Behältern vorgenommen.

Um den Unterschied zwischen dem fettreichen Kiefern- und dem fettarmen Fichtenholz auch hinsichtlich ihrer VOC-Emissionen zu prüfen, wurden gaschromatographische Headspace-Untersuchungen an Kiefern- und Fichtenspänen durchgeführt. Hierzu wurden jeweils 1,5 g Kiefern- und Fichtenspäne in ein Probenvial gefüllt und für 10 min bei 60 °C temperiert. Anschließend wurde je Probe die Probenluft in einen GC injiziert und analysiert.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 4.7 zeigt, dass die CO-Emission in dem Gasraum über Kiefernspänen deutlich höher liegt als über Fichtenspänen. Nach ca. 380 h beträgt die CO-Emission über Kiefernspänen 238 ppm, der vergleichbare Wert liegt im Fall von Fichtenspänen bei 56 ppm. Aus Abb. 4.8 wird deutlich, dass Kiefernspäne wesentlich höhere VOC-Emissionen aufweisen als Fichtenspäne. Die Ergebnisse zeigen, dass ein ausgeprägter Zusammenhang zwischen dem Fett- und Fettsäuregehalt und den CO- bzw. VOC-Emissionen aus dem Holz zu bestehen scheint.

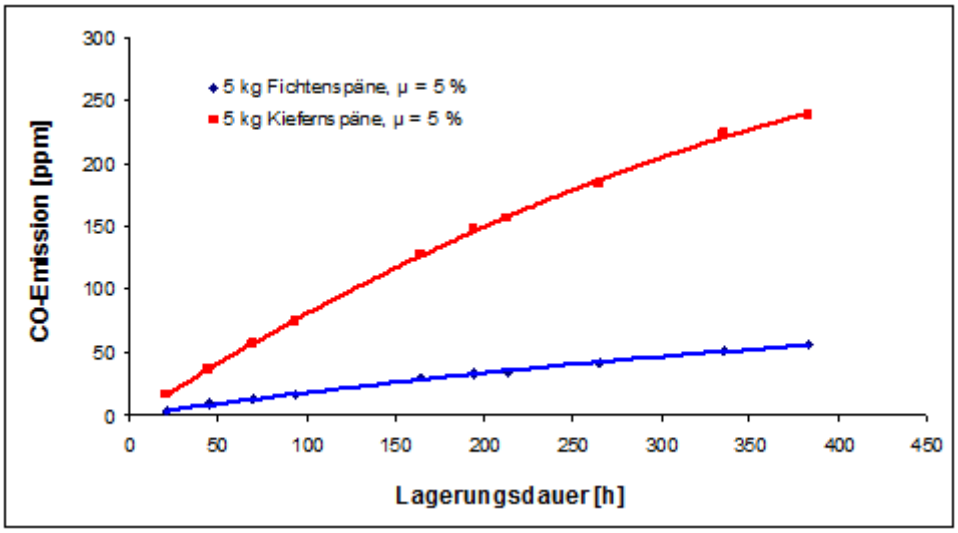


Abb. 4.7: CO-Emission aus Fichten- und Kiefernspänen (jeweils 5 kg atro), gelagert in geschlossenen 200 l-Behältern bei einer Temperatur von 23 °C in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer. Die Späne wurden zuvor bei 40 °C schonend getrocknet.

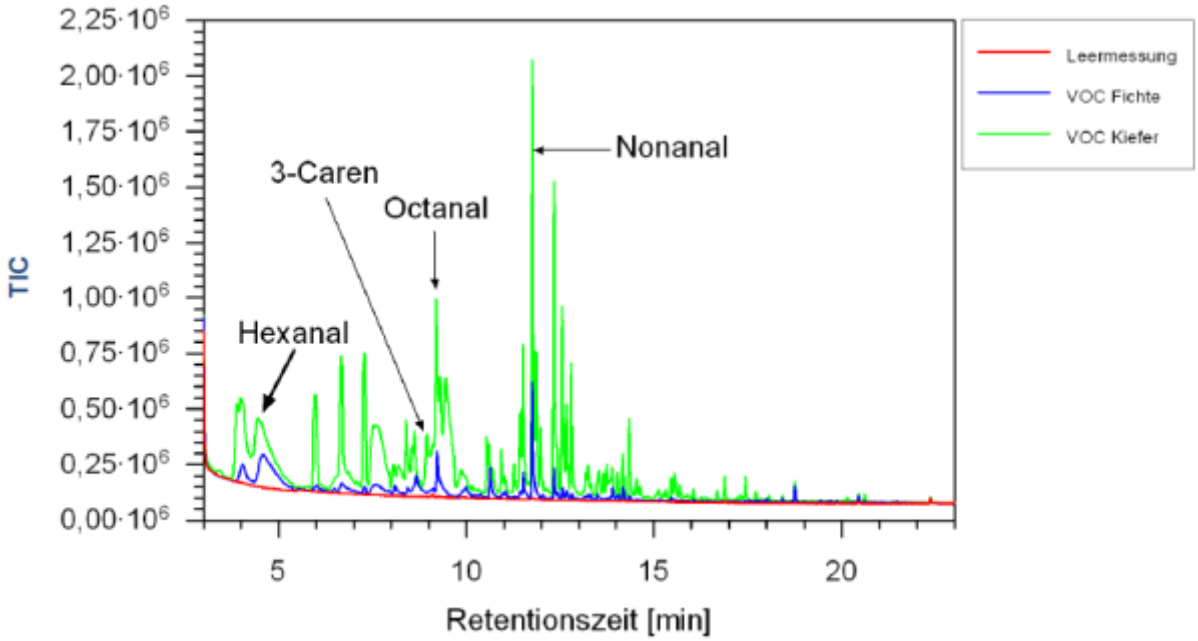


Abb. 4.8: Gaschromatogramme der VOC-Emissionen in dem Gasraum über Fichten- und Kiefernspänen. Jeweils 1,5 g Späne wurden für 10 min bei 60 °C in einem Probenvial temperiert, anschließend wurde die VOC-Emission im Gasraum über den Spänen gaschromatographisch analysiert.

Emissionen aus feuchten Kiefernholzspänen - Einfluss der Lagerung

Zur Pelletherstellung werden hauptsächlich Sägenebenprodukte (Hackschnitzel, Späne) aus Kiefern- und Fichtenholz verwendet. Nach ihrer Anlieferung werden diese für einen gewissen Zeitraum gelagert, bevor sie dem Prozess zur Herstellung von Pellets zugeführt werden. Die folgende Untersuchung soll den Einfluss der Lagerung auf das Emissionspotenzial des angelieferten Holzes vor seiner weiteren Verarbeitung aufzeigen. Um dies unter praxisnahen Bedingungen nachstellen zu können, wurde ein Industrieversuch durchgeführt. Aufgrund des vergleichsweise hohen Emissionspotenzials wurde für die Versuche Kiefernholz verwendet.

Zielsetzung

Untersuchungsergebnisse (vgl. Schäfer 1996) zeigen, dass sich bei einer mehrwöchigen Lagerung von Sägerestholz im Haufen der Gehalt an Ethanol-Cyclohexan-extrakten verringert. Der Lagerungsprozess geht mit einer Temperaturerhöhung im Haufen einher. Ziel des folgenden Versuches ist es festzustellen, inwieweit die Lagerdauer von frischen Kiefernspänen, die zur Verminderung ihres Gehalts an hydrophoben Inhaltsstoffen führt, auch das CO-Emissionsverhalten beeinflusst.

Material und Methoden

Am 29.09.2010 wurde auf dem Betriebsgelände eines Pelletherstellers ein Versuch zur Lagerung von frischen Kiefernholzspänen begonnen. Hierfür wurde am 28.09.2010 auf dem Gelände eine LKW-Ladung (ca. 90 m³) Kiefernsäge- und Kiefernhobelspäne aus der Lieferung eines benachbarten Holzindustriebetriebes zu einem kegelförmigen Spanhaufen mit einer Höhe von ca. 4 m aufgeschüttet (Abb. 4.9). Innerhalb des Spanhaufens wurden in ca. 2 m Höhe im Abstand von jeweils 90° vier Temperaturfühler eingebracht. Die Messpunkte wurden radial zur Kegelachse im Abstand von ca. 2 m zur Mantelfläche angeordnet. Bei den verwendeten Temperaturfühlern handelte es sich um Sonden der Fa. Greisinger electronic GmbH mit der Bezeichnung "GTF 300, Länge 6 m" (Art.: 100980). Das für die Temperaturmessungen verwendete Handmessgerät (GMH 3250) stammte ebenfalls von Fa. Greisinger. Es war vorgesehen, die Temperatur an den Messpunkten im Spanhaufen

für eine Dauer von zunächst acht Wochen täglich um 12:00 Uhr zu messen und tabellarisch aufzuzeichnen. Jeweils eine Probe von ca. 25 kg der Späne wurde zu Versuchsbeginn, nach vier Wochen und nach acht Wochen für weitere Untersuchungen an die Universität Göttingen geschickt.

Abb. 4.9: Versuchsanordnung auf dem Betriebsgelände. Die Abbildung zeigt den 90m³ Kiefernspanhaufen mit zwei der vier Messpunkte

Das Probematerial wurde an der Universität Göttingen zunächst mittels einer Siebanalyse charakterisiert. Für die weiteren Untersuchungen wurde ein Teil des Probematerials bei 80 °C auf eine Restfeuchte unterhalb von ca. 10 % getrocknet. Ein Teil des feuchten und des getrockneten Materials wurde anschließend mittels einer Hammermühle zwecks Homogenisierung gemahlen und für die Bestimmung des Toluolextraktes herangezogen. Hierzu wurden ca. 5 g atro des jeweiligen Probematerials mit 150 ml Toluol in einer Soxhlet-Apparatur für 6 h extrahiert. Die Ermittlung des Extraktes erfolgte nach dem Eindampfen des Toluols gravimetrisch.

Die Bestimmung der CO-Emission und des O_2-Gehalts über den Spänen, sowohl des feuchten als auch des getrockneten Spanmaterials, wurde nach der im Bericht beschriebenen Methode durchgeführt, mit dem Unterschied, dass das Spanmaterial in den Edelstahlbehältern hier bei einer Temperatur von 23°C gelagert wurde. Die Späne wurden zu Versuchsbeginn und nach einer Lagerdauer von vier und acht Wochen für folgende Untersuchungen verwendet:

- Bestimmung des Feuchtegehaltes der ungetrockneten und getrockneten Späne;
- Bestimmung des Toluol-Extraktstoffgehaltes der getrockneten und ungetrockneten Späne;
- Bestimmung der CO-Emissionen und des O_2-Gehaltes über den getrockneten und ungetrockneten Spänen.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 4.10 zeigt die Verteilung der Spangrößen des im Industrieversuch verwendeten Spanmaterials. Der geringe Spangrößenanteil unterhalb von 1,25 mm lässt sich durch eine Absiebung des Feinmaterials vor der Anlieferung der Späne erklären.

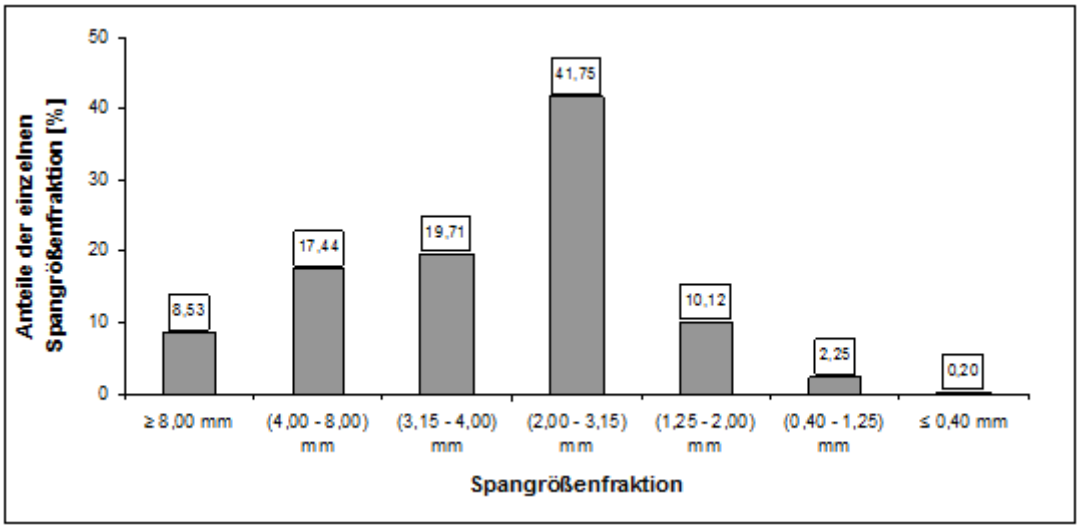


Abb. 4.10: Siebanalyse des Probematerials. Die Ergebnisse sind als Mittelwerte aus fünf Einzelmessungen dargestellt

In Abb. 4.11 ist der Verlauf der Außen- sowie der Durchschnittstemperatur im Inneren des Haufens über die Versuchsdauer von 62 Tagen dargestellt. Es zeigt sich, dass an den Messpunkten bereits nach kurzer Zeit eine Temperatur von über 60 °C erreicht wird, die im weiteren Verlauf des Versuches nur langsam abnimmt.

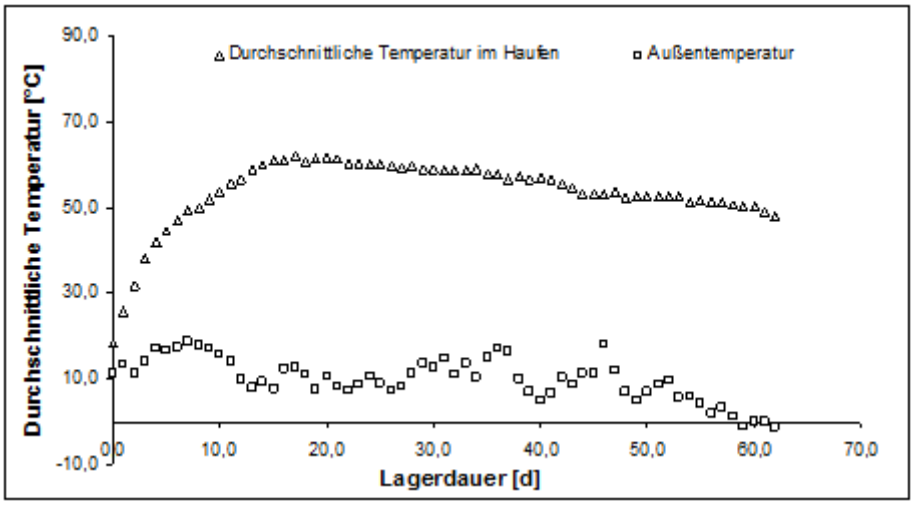


Abb. 4.11: Temperaturentwicklung in einem 90 m³ Haufen feuchter Kiefernspäne im Verlauf von 62 Tagen. Zum Vergleich ist die Entwicklung der Außentemperatur aufgeführt.

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Toluol-Extraktionen aufgeführt. Aus den Messwerten geht hervor, dass mit zunehmender Lagerdauer der Gehalt an Toluol-Extrakten in den ersten vier Wochen der Lagerung, insbesondere im Fall des ungetrockneten Materials, deutlich abnimmt, während sich die Toluol-Extrakte in der zweiten Periode der Lagerung geringfügig reduzieren. Da sich durch eine Trocknung der Späne auf eine Restfeuchte unterhalb von 5 % bei 80 °C die Toluol-Extrakte ebenfalls deutlich verringern, ist davon auszugehen, dass im Zuge der Lagerung vor allem flüchtige, in Toluol lösliche Stoffe abgebaut werden (vgl. Hameed und Roffael 1999).

Tab. 4.1: Toluol-Extrakte der feuchten und bei 80 °C getrockneten Kiefernspäne unmittelbar zu Versuchsbeginn sowie nach einer Lagerdauer von 28 bzw. 56 Tagen. Mit aufgeführt ist der Feuchtegehalt der jeweiligen Proben.

Material	**Feuchtegehalt [%]**			**Toluol-Extraktstoffgehalt [%]**		
	frisch	**n. 28 d**	**n. 56 d**	**frisch**	**n. 28 d**	**n. 56 d**
Kiefernspäne unbehandelt	95,2	84,5	120,4	4,37	3,01	2,89
Kiefernspäne getrocknet	2,30	2,48	0,25	2,55	2,47	2,40

In den Abb. 4.12 bis 4.14 ist die CO-Emission in den Edelstahlbehältern sowohl über den getrockneten als auch über den ungetrockneten Spänen zu Versuchsbeginn

(Abb. 4.12), nach einer Lagerdauer von vier Wochen (Abb. 4.13) sowie nach einer Lagerdauer von acht Wochen (Abb. 4.14) aufgeführt. Es zeigt sich, dass feuchte Späne - unabhängig von der Dauer ihrer Lagerung - unter den Versuchsbedingungen kaum CO abgeben. Hier könnte womöglich der aufgrund mikrobieller Aktivität ohnehin sehr niedrige O_2-Gehalt in den Behältern eine Rolle spielen (vgl. Abb. 4.15 bis 4.17). Eine orientierende Messung der CO_2-Emission in den Edelstahlbehältern zeigt, dass hier Konzentrationen weit über den Messbereich der CO_2-Sonde (10.000 ppm) hinweg vorlagen, was ebenfalls auf eine mikrobielle Aktivität in den Behältern hindeutet. Messbare CO-Emissionen traten vor allem über den feuchten Spänen nach einer Lagerdauer von acht Wochen auf (Abb.4.14); hier liegt der O_2-Gehalt über den Spänen innerhalb der Versuchsreihe am höchsten, was vermutlich damit zusammenhängt, dass die mikrobielle Aktivität nach achtwöchiger Lagerung der Späne im Haufen nicht mehr das Niveau frischer Späne erreicht, da ein Teil der Nährstoffe bereits abgebaut ist (vgl. Schäfer und Roffael 1995).

Die CO-Emission der getrockneten Späne nimmt hingegen infolge der Lagerung erheblich ab; über acht Wochen gelagerte Späne erreichen eine CO-Emission in den Edelstahlbehältern in Höhe von lediglich 20 % der getrockneten Späne zu Versuchsbeginn.

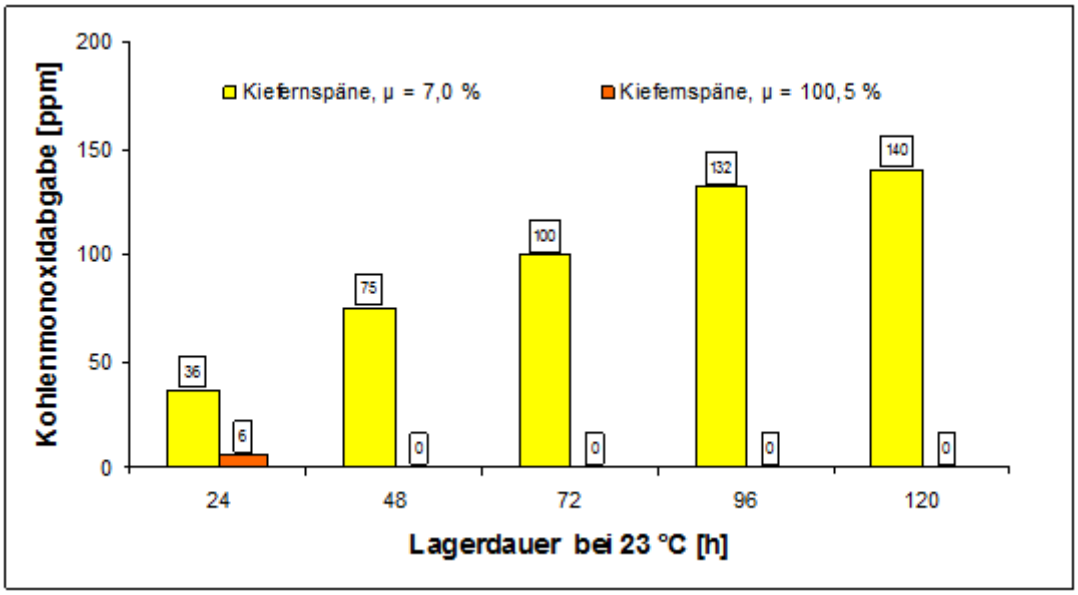


Abb. 4.12: CO-Emission von feuchten Kiefernspänen und von bei 80°C getrockneten Kiefernspänen zu Versuchsbeginn.

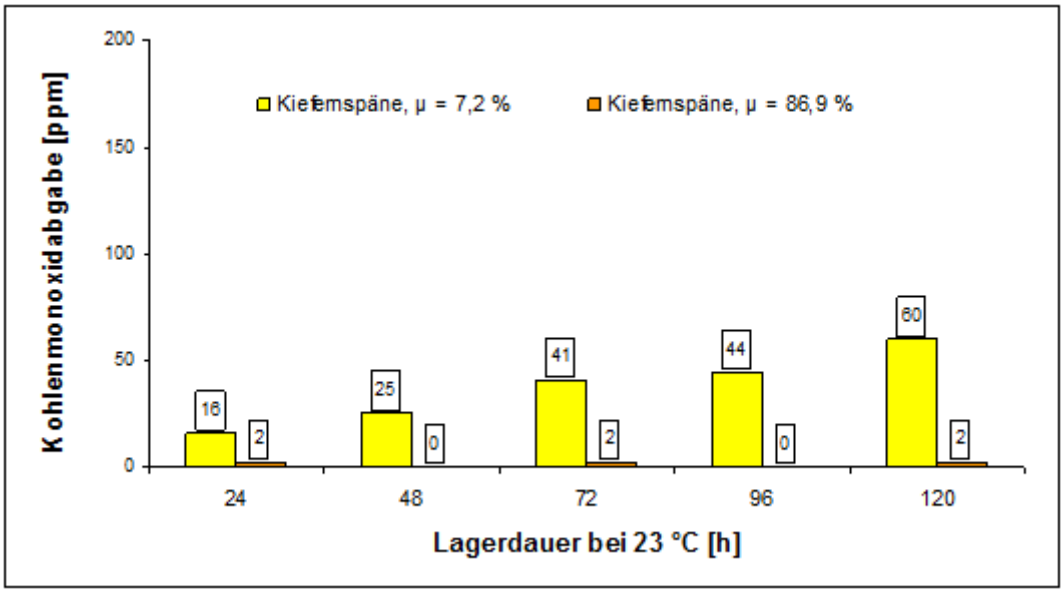


Abb. 4.13: CO-Emission von feuchten Kiefernspänen und von bei 80°C getrockneten Kiefernspänen nach vierwöchiger Lagerung im 90 m³ Haufen.

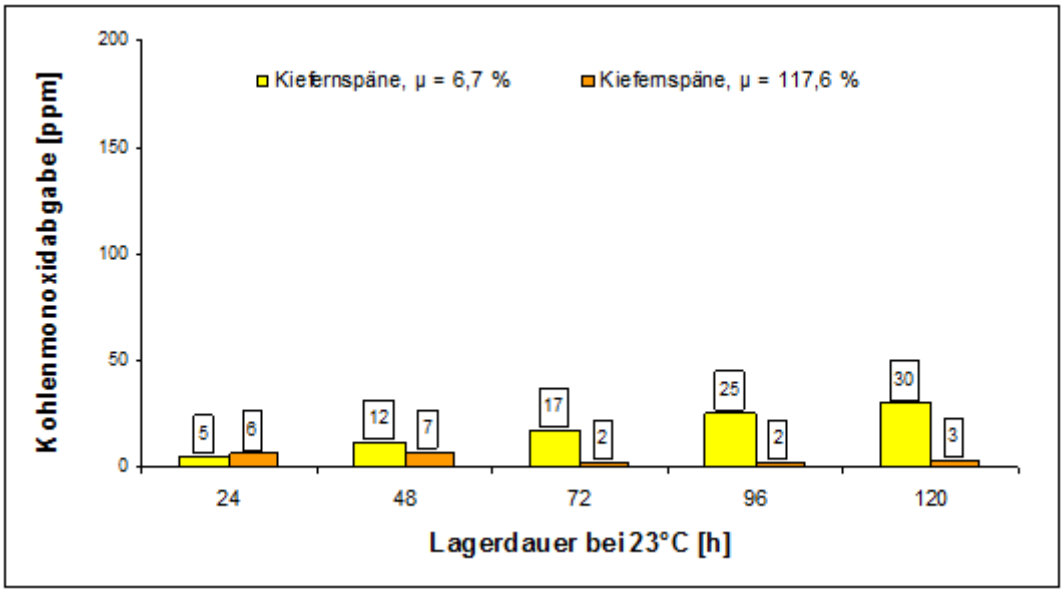


Abb. 4.14: CO-Emission von feuchten Kiefernspänen und von bei 80°C getrockneten Kiefernspänen nach achtwöchiger Lagerung im 90 m³ Haufen.

In den Abbildungen 4.15 – 4.17 ist der O_2-Gehalt über den getrockneten und ungetrockneten Spänen zu Versuchsbeginn, nach einer Lagerdauer von vier Wochen sowie nach einer Lagerdauer von acht Wochen aufgeführt. Über den feuchten Spänen (Abb. 4.15) nimmt der O_2-Gehalt in den Edelstahlbehältern zunächst deutlich

ab. Nach einer Lagerdauer von vier (Abb. 4.16) bzw. acht Wochen (Abb. 4.17) ist diese Abnahme weitaus geringer. Diese Beobachtung, wie auch der hohe CO_2-Gehalt über feuchten Spänen (s. oben), deuten womöglich auf eine mikrobielle Aktivität in den Behältern hin. Mit zunehmender Lagerdauer geht die mikrobielle Aktivität zurück, da das Nährstoffangebot im Holz im Laufe der Lagerung absinkt.

Der O_2-Gehalt über den getrockneten Spänen verläuft umgekehrt zu dem Verlauf der CO-Emission. Während der O_2-Gehalt in den Edelstahlbehältern über getrockneten Spänen zu Versuchsbeginn um etwa 0,5 % zurückgeht, ist der Abfall des O_2-Gehaltes über getrockneten Spänen, die acht Wochen gelagert wurden, kaum feststellbar.

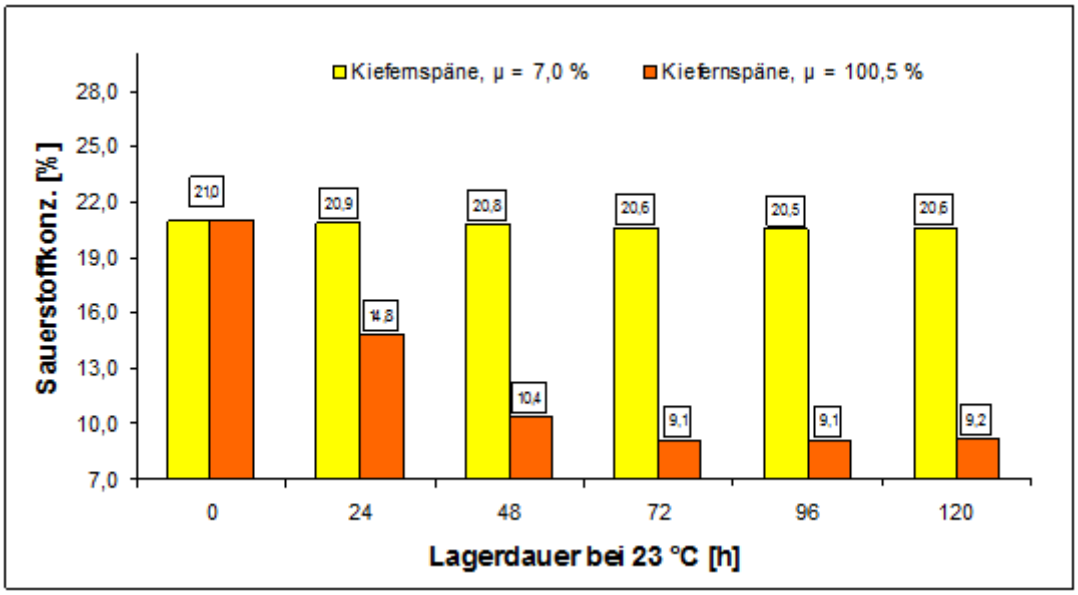


Abb. 4.15: O_2-Gehalt über frischen Kiefernspänen und über bei 80°C getrockneten Kiefernspänen zu Versuchsbeginn.

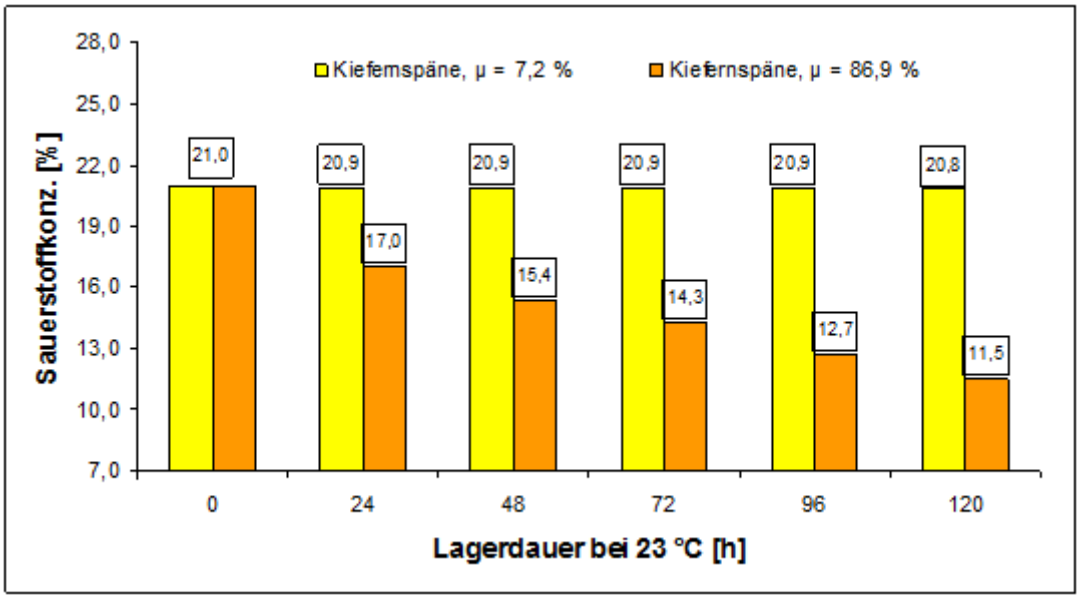


Abb. 4.16: O_2-Gehalt bei 23 °C über frischen Kiefernspänen und über bei 80°C getrockneten Kiefernspänen nach vierwöchiger Lagerung im 90 m³-Haufen

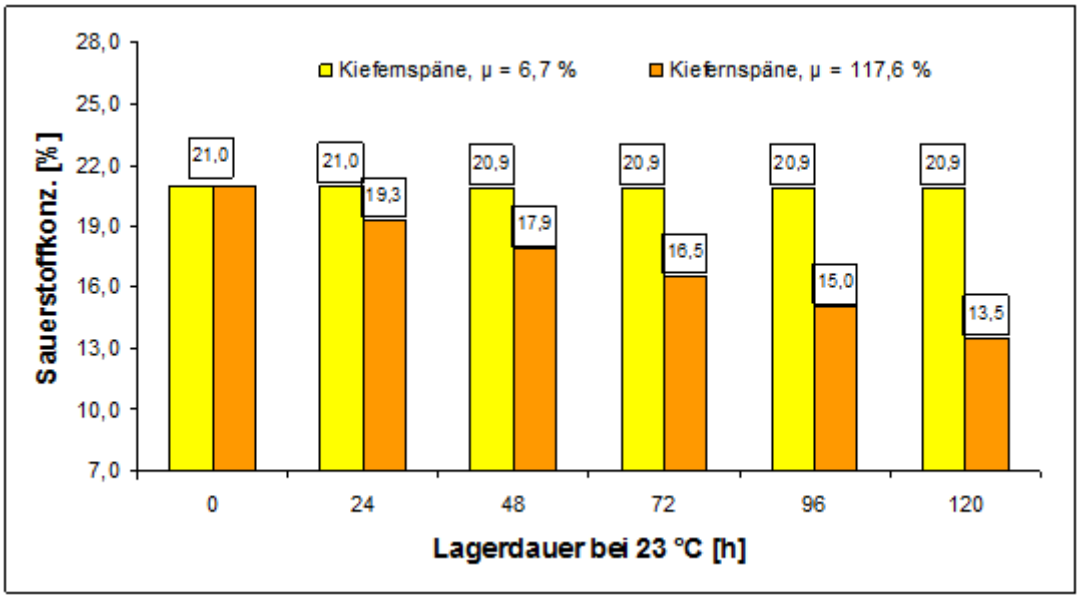


Abb. 4.17: O_2-Gehalt bei 23 °C über frischen Kiefernspänen und über bei 80°C getrockneten Kiefernspänen nach 8-wöchiger Lagerung im 90 m³-Haufen

Schlussfolgerungen

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass eine gezielte Lagerung von frischem Kiefern-Sägerestholz, wie es zur Herstellung von Holzpellets verwendet wird, geeignet ist, die CO-Emission aus dem Holz erheblich zu verringern. Aufgrund der positiven Ergebnisse wurde ein weiterer Versuch begonnen, bei dem zunächst 350 m³ Sägerestholz auf dem Gelände des Pelletherstellers angehäuft gelagert wurden. Diese Menge war ausreichend, um hieraus anschließend auf den vorhandenen Anlagen Holzpellets herzustellen. Ziel war es festzustellen, ob sich eine kontrollierte Lagerung der Späne vor der Pelletierung auf die CO-Emission der Pellets auswirkt.

4.4 Emissionen aus Spanmaterial und Holzpellets eines Pelletherstellers

Seit Anfang 2008 produzierte ein Pellethersteller zunächst ausschließlich Industriepellets für Kraftwerke (vornehmlich in den Benelux-Ländern). Ab 2009 wurde die Produktion auf vornehmlich hochwertige Pellets für Kleinfeuerungsanlagen, Zentralheizungen und Öfen umgestellt. Rohstoffe für die Pelletherstellung sind hauptsächlich Säge- und Hobelspäne aus Kiefernholz, die zu 80 % aus einem benachbarten Sägewerk stammen.

Die Produktionsschritte der Pelletherstellung auf den Anlagen des Pelletherstellers lassen sich schematisch wie folgt darstellen (Abb. 4.18):

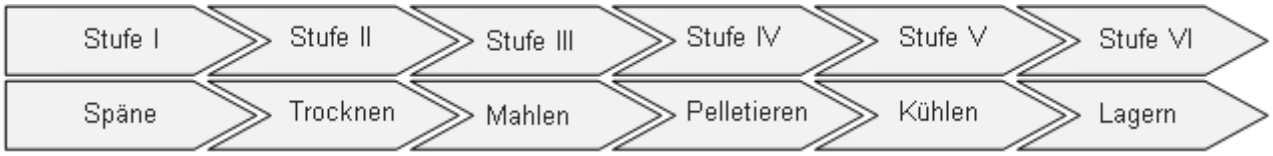


Abb. 4.18: Prozessstufen zur Herstellung von Holzpellets

Die Kiefernholzspäne zur Pelletherstellung werden auf dem Betriebsgelände offen gelagert und zu Beginn ihrer Verarbeitung zunächst mittels eines Schwingsiebes und magnetischen Fremdkörperabscheiders von Verunreinigungen befreit. Anschließend gelangt das Material auf zwei Bandtrockner mit einem Durchsatz von jeweils neun Tonnen pro Stunde. Die zum Trocknen benötigte Luft wird von Heizregistern auf Temperaturen von 70 °C bis 80 °C erwärmt und durch die mit Holzspänen beauf-

schlagten Bänder des Trockners gesaugt. Die Temperatur der Trocknungsabluft steigt zum Trocknerausgang mit abnehmendem Feuchtegehalt der Späne von ca. 20°C auf ca. 43 °C an. Die Geschwindigkeit der Bänder im Trockner wird über die Endfeuchte der Späne gesteuert; die angestrebte Endfeuchte der Späne beträgt ca. 13,5 %. Das getrocknete Material wird nach dem Trocknen durch Trogkettenförderer in ein ca. 190 m³ fassendes Silo gefördert, dort zwischengelagert und konditioniert.

Aus dem Silo gelangen die Späne in horizontale Hammermühlen, in denen sie zerkleinert werden. Der Siebeinsatz der Hammermühle weist eine Lochgröße von 5 mm auf. Die Zufuhr der unzerkleinerten Späne erfolgt über Dosierschnecken, die über die Stromaufnahme der Hammermühlen geregelt werden.

Durch einen Luftförderer wird das zerkleinerte Spanmaterial über Zyklone in einen Vorratsbehälter transportiert, der unmittelbar vor den Ringmatrizenpressen angeordnet ist. Vor dem Verpressen zu Pellets werden die Späne zwecks Verbesserung ihres Bindevermögens mit Stärke in Mengen von 0,7 % - 1,0 % beaufschlagt. Die Kollertemperatur in der Presse beträgt ca. 90 °C. Die Temperatur wird ausschließlich durch die während des Betriebes entstehende Reibungswärme erzeugt. Aggregate zur Eindüsung von Wasserdampf sind zwar vorgesehen, werden zurzeit jedoch nicht benutzt. Die Pellets verlassen die Presse mit einer Oberflächentemperatur von ca. 90°C und werden im nächsten Schritt auf ca. 22 °C abgekühlt. Die Kühlaggregate haben eine Kühlleistung von 15 t Pellets pro Stunde und benötigen hierzu etwa 10.000 m³ Außenluft.

Nach dem Abkühlen gelangen die Pellets in zwei Silos mit einem Fassungsvermögen der Produktionsmenge von ca. einer Woche. Diesen vorgelagert sind zwei weitere kleinere Bunker mit einem Fassungsvermögen von jeweils 2 LKW-Ladungen, von denen die LKW zum Abtransport der Pellets direkt beladen werden.

Es sind bereits im Bericht Untersuchungen zum Einfluss der Holzart und der Lagerung des feuchten Ausgangsmaterials zur Pelletierung hinsichtlich der Emissionen beschrieben. Ziel der folgenden Untersuchungen war es, den Einfluss der einzelnen Verfahrensschritte zur Herstellung von Holzpellets auf das Emissionsverhalten des Holzes zu erfassen. Um auswertbare Resultate zu erzielen, wurden die Untersuchungen auf die Verfahrensschritte zur Herstellung von Kiefernholzpellets

fokussiert. Hierzu wurde auf den Anlagen des Pelletherstellers ein Industrieversuch durchgeführt.

Material und Methoden

Das Untersuchungsmaterial wurde für den Versuch am 28.06.2010 aus der laufenden Pelletproduktion an unterschiedlichen Produktionsstellen entnommen und zum Büsgen-Institut nach Göttingen transportiert. Mit den Untersuchungen der entsprechenden Proben wurde am 01.07.2010 begonnen. Im Einzelnen handelte es sich bei den Proben um Holzspäne nach der Trocknung, nach der Zerkleinerung in einer Hammermühle sowie um Holzpellets, die unmittelbar nach dem Pressvorgang entnommen wurden. Ein Teil der Holzpellets wurde für die Untersuchungen im Technikum des Büsgen-Instituts mittels einer Hammermühle (Fa. Elektra, Typ: F3) mit einer Siebweite von 6 mm zerkleinert. Die Proben wurden hinsichtlich ihrer Feuchten, Schüttdichten und Emissionen untersucht.

Schüttdichte und Feuchtegehalt der Späne

In Abbildung 4.19 sind jeweils die Schüttdichte und der Feuchtegehalt der unterschiedlichen Probematerialien dargestellt. Es zeigt sich, dass die Schüttdichte des getrockneten Spanmaterials infolge seiner Zerkleinerung erwartungsgemäß von ca. 149 kg/m³ auf etwa 176 kg/m³ ansteigt. Nach der Pressung des Spanmaterials zu Holzpellets, die eine Rohdichte über 1000 kg/m³ aufweisen, beträgt die Schüttdichte der gepressten Späne bzw. der Holzpellets ca. 650 kg/m³. Die Zerkleinerung der Holzpellets in einer Hammermühle mit einer Siebweite von 6 mm reduziert die Schüttdichte der daraus hergestellten Späne auf ca. 380 kg/m³; sie liegt damit um mehr als das Zweifache über der Schüttdichte der gemahlenen Holzspäne vor der Pelletierung. Folglich ist davon auszugehen, dass Holz mit einer Rohdichte von etwa 450 kg/m³ im Zuge seiner Verarbeitung zu Holzpellets auf weniger als die Hälfte seines ursprünglichen Volumens irreversibel zusammengedrückt wird, wobei die morphologische Struktur des Holzes tiefgreifend verändert wird. Dies könnte dazu führen, dass in den Zellen eingelagerte Fette und Fettsäuren an die Oberflächen des Holzes gelangen und auf diese Weise dem Luftsauerstoff zugänglich werden. Über

die Wanderung der Extraktstoffe des Holzes zur Oberfläche hin haben bereits Hemingway et al. (1971) hingewiesen.

Die ermittelten Feuchten der unterschiedlichen Materialien entsprechen in etwa der Prozessführung. Das Ausgangsspanmaterial hatte vor seiner Trocknung einen Feuchtegehalt von ca. 75 %.

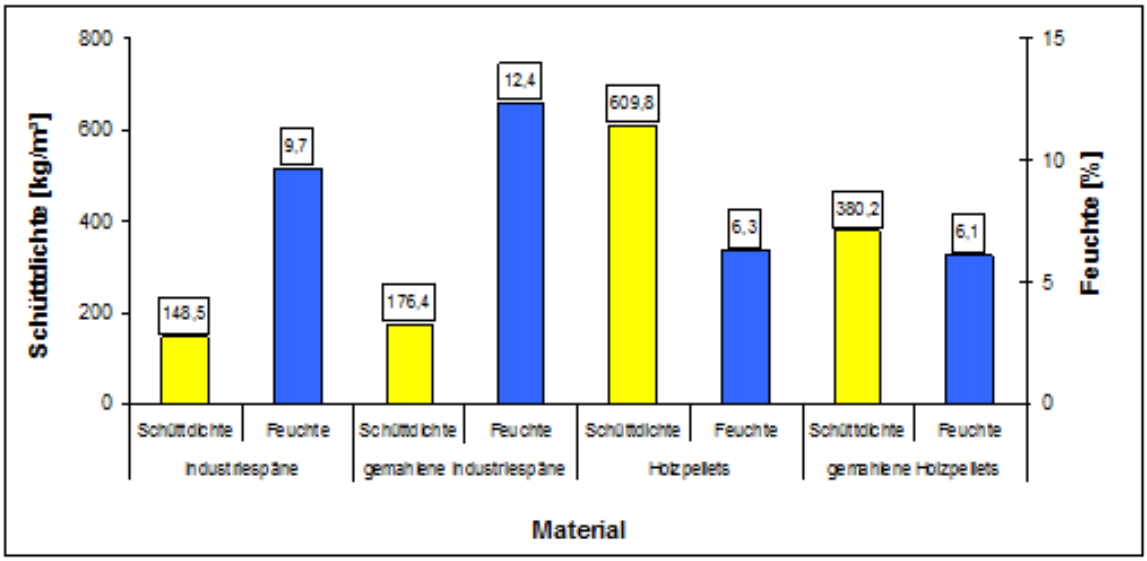


Abb. 4.19: Schüttdichte und Feuchtegehalt von Industriespänen nach Trocknung, nach Zerkleinerung in einer Hammermühle, nach Verpressen zu Holzpellets sowie nach Zerkleinerung der Holzpellets in einer Hammermühle.

Ergebnisse der Emissionsmessungen

Etwa drei Tage nach der Entnahme aus der laufenden Produktion, wurden die Probematerialien hinsichtlich ihrer Emissionen geprüft. Die Vorgehensweise hierzu wurde in Kap. 2 ausführlich beschrieben. In den folgenden Abbildungen sind die CO-Emission (Abb. 4.20) sowie der O_2-Gehalt (Abb. 4.21) in den Behältern über dem Untersuchungsmaterial, gemessen nach einer Lagerdauer von 24 h, 48 h, 72 h, 96 h und 120 h im Trocknungsschrank bei 55°C, dargestellt. Tab. 4.2 zeigt die zugehörigen CO_2- und Hexanalemissionen, gemessen jeweils einmalig nach einer Lagerdauer von 120 h.

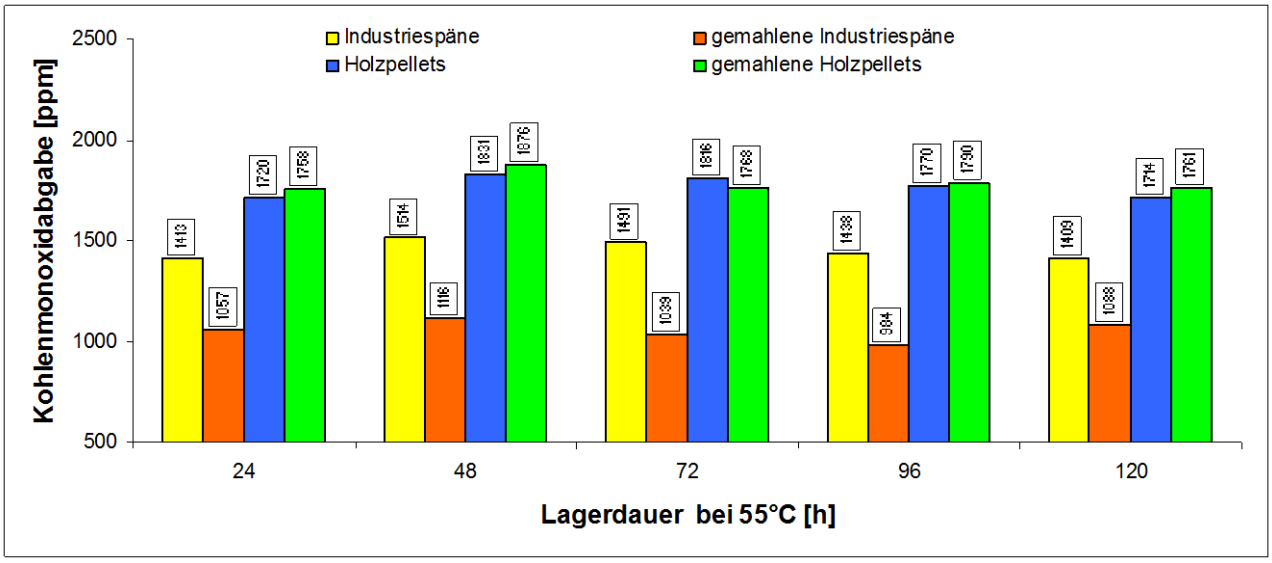


Abb. 4.20: CO-Emission aus Industriespänen nach Trocknung, Zerkleinerung in einer Hammermühle, Pressung zu Holzpellets und nach Zerkleinerung der Holzpellets in einer Hammermühle. Es wurden jeweils 3 kg atro Material in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen erfolgten jeweils alle 24 h.

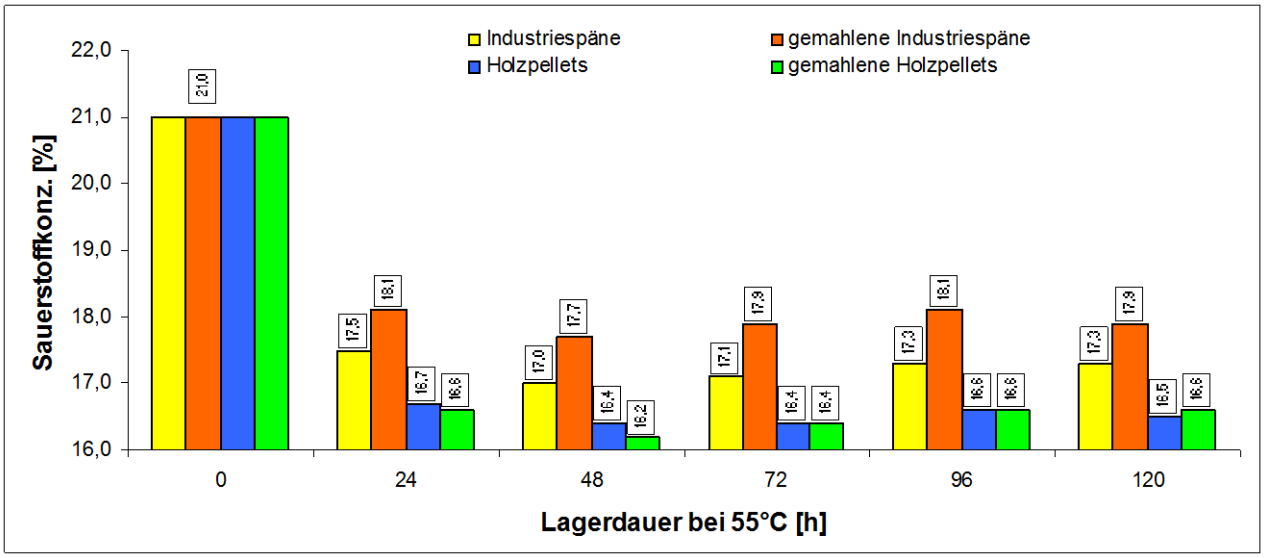


Abb. 4.21: O_2-Gehalt über Industriespänen nach Trocknung, Zerkleinerung in einer Hammermühle, Pressung zu Holzpellets sowie nach Zerkleinerung der Holzpellets in einer Hammermühle. Es wurden jeweils 3 kg atro Material in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen erfolgten jeweils alle 24 h.

Tab. 4.2: Hexanal- und CO_2-Emission aus den Holzspänen und Holzpellets (gemahlen und ungemahlen) des Produktionsprozesses

	getrocknete Industriespäne	**gemahlene Industriespäne**	**Holzpellets**	**gemahlene Holzpellets**
CO_2-Emissionen nach 120 h [ppm]	10704	9863	11019	11934
Hexanal-emissionen nach 120 h [ng/l]	30,6	52,4	167,0	77,6

Aus Abb. 4.20 wird deutlich, dass der Gasraum über allen untersuchten Materialien bereits nach 24 h weitgehend eine Sättigung an CO erreicht hat.

Die CO-Emission des getrockneten Spanmaterials (ca. 1450 ppm) fällt vergleichsweise hoch aus. Im Zuge des Produktionsverfahrens zur Herstellung von Holzpellets werden die Späne nach Ihrer Trocknung für ca. 24 h in einem 190 m³ fassenden Bunker zwecks Konditionierung zwischengelagert. Hierdurch verringert sich die CO-Emission der Späne; nach ihrer Zerkleinerung im nächsten Produktionsschritt wurde über den Spänen eine CO-Emission von 1050 ppm ermittelt.

Der nächste Produktionsschritt, die Pressung der Späne zu Pellets, führt zu einem Anstieg der CO-Emission in den Prüfbehältern um ca. 70 %. Auch im Vergleich zu den getrockneten Spänen vor ihrer Zerkleinerung in der Hammermühle liegt die CO-Emission der Pellets um ca. 20 % höher. Die Prozessführung erhöht somit das CO-Emissionspotenzial aus dem Holz. Eine Zerkleinerung der Holzpellets scheint die CO-Emission hingegen kaum zu beeinflussen. Ein rein physikalischer Vorgang des Ausgasens der Pellets kann somit als ausgeschlossen angesehen werden.

In Tab. 4.2 ist die CO_2-Emission nach 120 h in den Edelstahlbehältern aufgeführt. Daraus wird deutlich, dass die Emission an CO_2 und an Hexanal durch den Pelletierungsvorgang erhöht wird. Die Hexanalemission (Tab. 4.2) in den Behältern nach einer Lagerdauer von 120 h nimmt durch Mahlung der getrockneten Späne in der Hammermühle von 30,6 ng/l auf 52,4 ng/l zu, sie verdreifacht sich im Zuge der Pelletierung (167 ng/l) und fällt deutlich durch die Zerkleinerung der Pellets, im Unterschied zu der CO- und CO_2-Emission, auf weniger als die Hälfte (77,6 ng/l) ab.

Hier lässt sich zunächst kein Zusammenhang zu den Entwicklungen der CO- und CO_2-Emission sowie zu der Entwicklung des O_2-Gehalts feststellen. Dies bedarf der vertieften Untersuchung.

Abb. 4.21 zeigt den Abfall des O_2-Gehalts bis 120 h in den Behältern. Die Ergebnisse zeigen: Eine hohe CO-Emission ist, wie zu erwarten ist, von einer hohen CO_2-Emission begleitet und geht mit einem entsprechend niedrigen O_2-Gehalt einher.

4.5 Einflussfaktoren auf die Emissionen aus Holz

Die folgenden Untersuchungen sollen aufklären, welche Faktoren die Emissionen aus Holz bzw. Holzpellets beeinflussen. Zielsetzung ist es, Möglichkeiten zu finden, die Emissionen aus Holzpellets zu verringern.

4.5.1 Einfluss der Lagertemperatur

Ziel dieser Untersuchung ist es, den Einfluss der Lagerungstemperatur auf die Emissionen aus Kiefernspänen zu erfassen. Bei der Herstellung von Holzpellets werden vornehmlich Säge- und Hobelspäne aus der Sägeindustrie verwendet, die nach ihrer Trocknung für unterschiedliche Zeit zwischengelagert werden, bevor sie zu Pellets gepresst werden.

Material und Methoden

Als Ausgangsmaterial für diese und die folgenden Untersuchungen wurden ca. 300 kg frisch eingeschlagenes, entrindetes Kiefernholz geworben. Nach der Zerkleinerung des Holzes mittels eines Trommelhackers und Messerringzerspaners, wurden die Späne bei Raumtemperatur schonend auf eine Feuchte von ca. 12 % getrocknet. Zur Bestimmung der Emissionen wurde wie folgt vorgegangen:

Ca. 7 kg atro dieser Kiefernspäne wurden für 96 h offen bei Raumtemperatur gelagert, während weitere 7 kg in derselben Zeitspanne im Trocknungsschrank einer Temperatur von 55 °C ausgesetzt wurden. Nach dieser Zeit wurden zunächst die Feuchten der Späne auf ca. 12 % eingestellt und anschließend jeweils 3 kg atro der

temperiert und untemperiert gelagerten Späne hinsichtlich ihrer Emissionen untersucht. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt. Zwischen der Holzwerbung und dem Beginn der Emissionsmessungen lag ein Zeitraum von insgesamt zwölf Tagen.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 4.22 zeigt die Entwicklung der CO-Emission in dem Gasraum der Behälter über den Spänen im zeitlichen Verlauf. Ähnlich wie in den Untersuchungen von Kuang et al. (2008) erreicht die CO-Emission in Behältern bei einer Temperatur von 55 °C bereits nach wenigen Tagen einen Sättigungszustand. Die CO-Emissionen der thermisch behandelten Späne liegen im Vergleich zu den unbehandelten Spänen nach 24 h um 35,9 % niedriger; im zeitlichen Verlauf verringert sich diese Differenz auf 24,7 % nach 120 h.

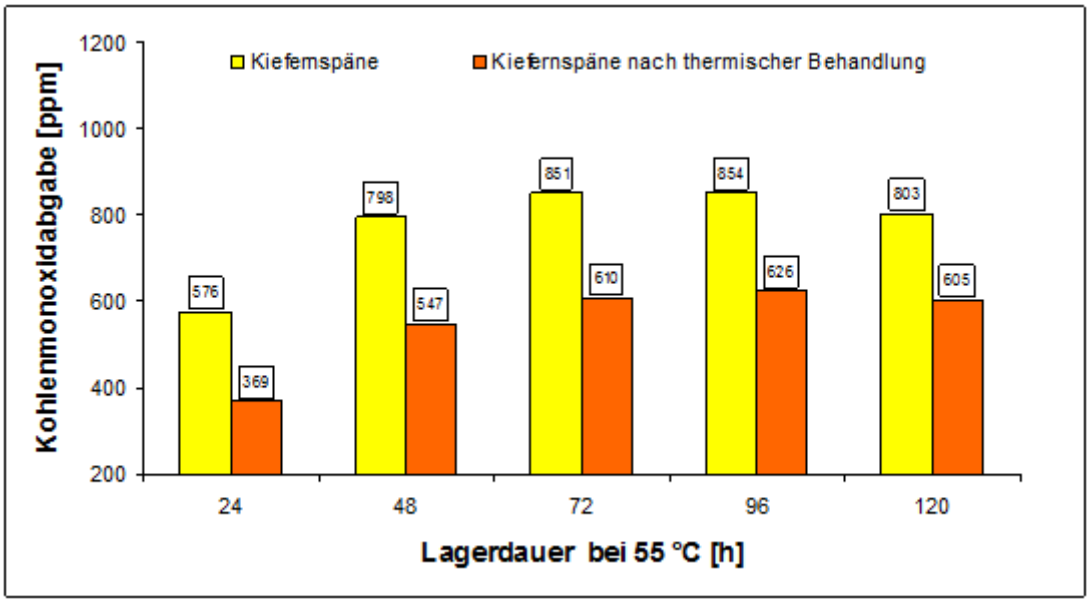


Abb. 4.22: CO-Emission aus Kiefernspänen und thermisch behandelten Kiefernspänen. Es wurden jeweils 3 kg atro Späne (µ = ca. 12 %) in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen erfolgten jeweils alle 24 h.

Mit der Entstehung der Emissionen in dem Gasraum über Kiefernspänen geht ein Abfall des O_2-Gehalts einher (Abb. 4.23). Der O_2-Gehalt sinkt im Falle der bei Raumtemperatur gelagerten Kiefernspäne nach Erreichen des Ausgleichszustands um ca.

3 %; im Vergleich hierzu liegt der O_2-Gehalt über thermisch behandelten Spänen durchschnittlich um etwa 1,3 % höher.

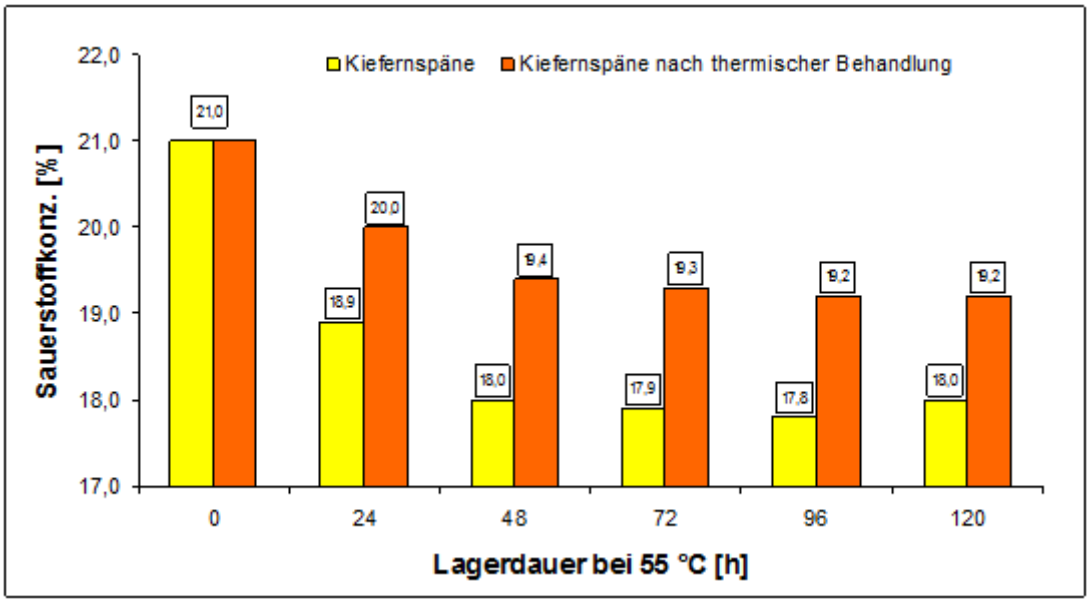


Abb. 4.23: O_2-Gehalt in dem Gasraum über Kiefernspänen und thermisch behandelten Kiefernspänen. Es wurden jeweils 3 kg atro Späne (µ=ca. 12 %) in 50 l Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen erfolgten jeweils alle 24 h.

Der Abfall des O_2-Gehalts in dem Gasraum über den temperierten und untemperierten Kiefernspänen verläuft umgekehrt zum Anstieg der CO-Emission in den Behältern. Dies lässt sich durch den oxidativen Fettsäureabbau erklären. Die Unterschiede zwischen den unbehandelten Kiefernspänen und den thermisch behandelten Kiefernspänen liefern einen Hinweis darauf, dass die Oxidationsvorgänge im Holz unter Hitzeeinwirkung schneller ablaufen.

In Abb. 4.24 ist die CO_2- und Hexanalemission der unbehandelten und thermisch behandelten Späne dargestellt. Es zeigt sich, dass die thermische Vorbehandlung der Späne die jeweils nach 120 h gemessene CO_2-Emission in den entsprechenden Behältern um ca. 23 % und die Hexanalemission um rd. 28 % reduziert. Aus den Gaschromatogrammen der Emissionen (Abb. 4.25) lässt sich ersehen, dass eine vorgelagerte Hitzebehandlung der Späne auch zur Verringerung anderer VOC führt. Somit lässt sich zusammenfassend feststellen, dass sich durch Lagerung der Späne für kurze Zeit in einer warmen Atmosphäre deren Emissionen an CO, CO_2 und VOC deutlich reduzieren. Die Lagerung des Holzes zwecks Reduzierung der Extraktstoffe

ist eine bekannte Technologie. In diesem Zusammenhang ist die Arbeit von Hameed und Roffael (1999) von Interesse. Die Autoren stellten fest, dass der Gehalt an in Ethanol-Cyclohexan löslichen Extraktstoffen in Kiefernsplint- und Kiefernkernholz durch thermische Behandlung bei 103 °C deutlich abnimmt.

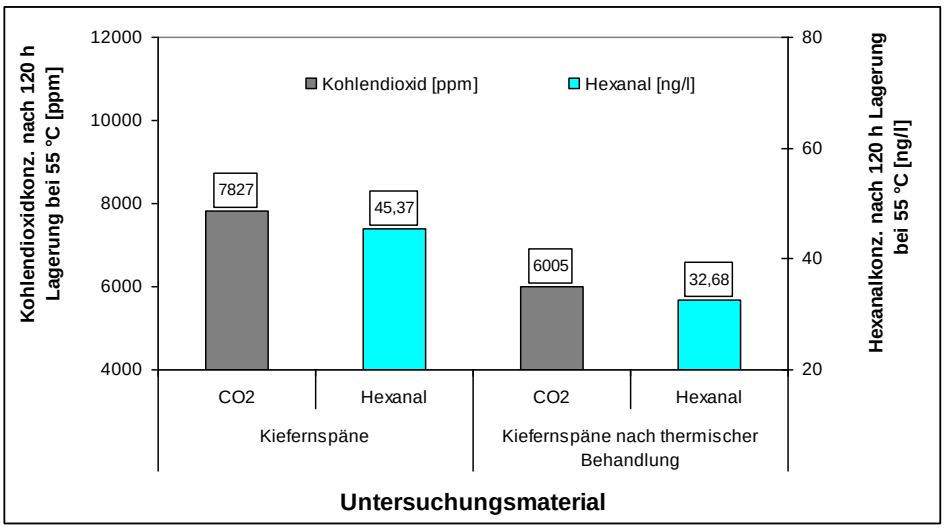


Abb. 4.24: CO_2- und Hexanalemission, gemessen nach 120 h, von Kiefernspänen und für 96 h bei 55 °C thermisch behandelten Kiefernspänen. Es wurden jeweils 3 kg atro Späne (µ=ca. 12 %) in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden.

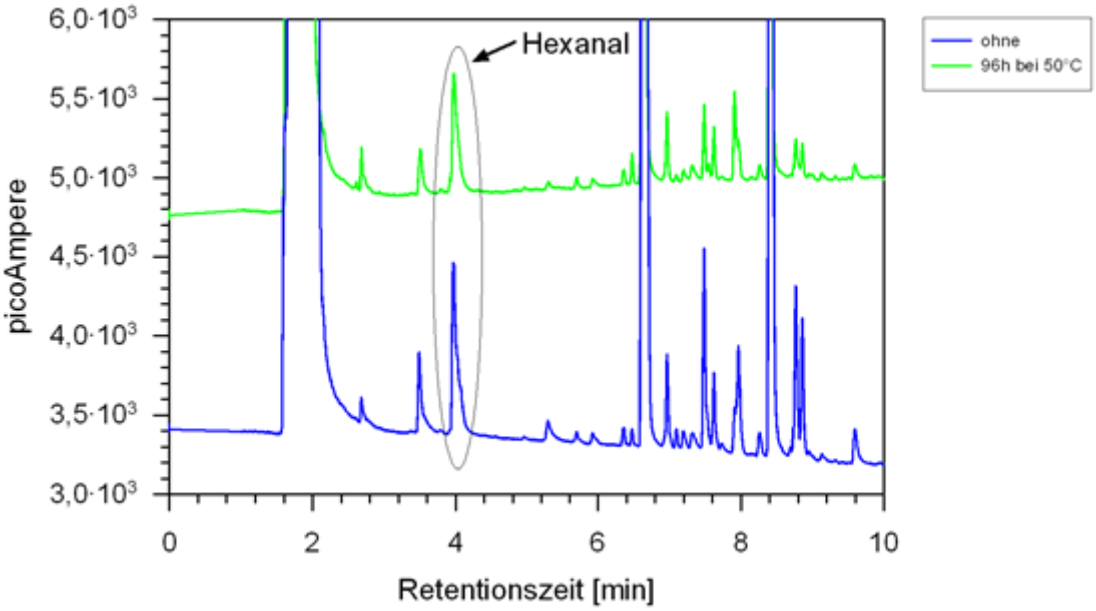


Abb. 4.25: Gaschromatogramme der VOC-Emissionen in dem Gasraum über unbehandelten und für 96 h bei 55 °C thermisch behandelten Kiefernspänen nach 120 h. Es wurden jeweils 3 kg atro Späne (µ=ca. 12 %) in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden.

4.5.2 Einfluss der Absiebung des Feinanteils

Die Extraktstoffe des Holzes befinden sich hauptsächlich in den Harzkanälen und im parenchymatischen Gewebe der Holzstrahlen. Bei der Fraktionierung von Holzspänen treten die Markstrahlen insbesondere in den feinen Siebfraktionen auf. Durch Absiebung der Feinanteile könnte es daher möglich sein, den Fett- und Fettsäuregehalt des Spanmaterials und somit dessen Emissionspotential an CO, CO_2 und VOC zu reduzieren. Ziel des folgenden Versuches ist es, dies zu überprüfen.

Material und Methoden

Für den folgenden Versuch wurden von den hergestellten Kiefernspänen ca. 15 kg mittels einer Hammermühle (Fa. Elektra, Typ F3) mit einem Siebeinsatz von 3 mm zerkleinert. Von einem Teil des Mahlguts wurde der Feinanteil (≤ 0,4 mm) entfernt. Der Anteil an Spänen ≤ 0,4 mm betrug 8,5 %. Anschließend wurden die gemahlenen Späne mit und ohne Feinanteil hinsichtlich ihrer Emissionen untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 4.26 ist die Entwicklung der CO-Emission in den Behältern im Zeitraum von 120 h dargestellt. Es zeigt sich, dass eine Absiebung des Feinanteils eine Reduktion der CO-Emission, gemessen nach 48 h, 72 h, 96 h und 120 h um durchschnittlich 9,3% bewirkt.

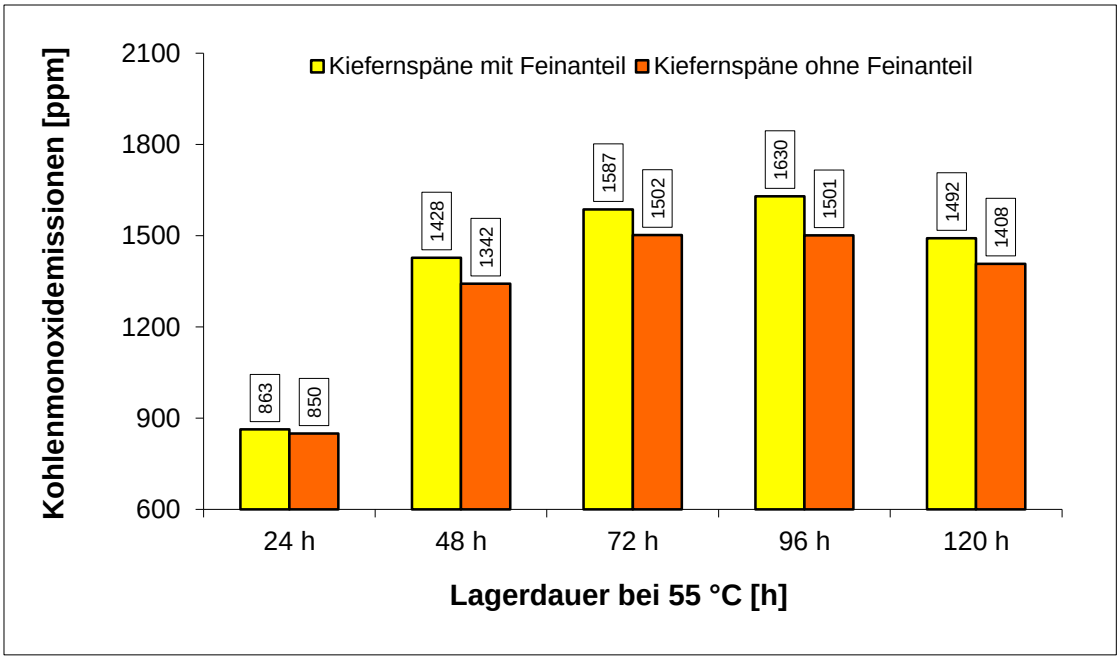


Abb. 4.26: CO-Emission aus Kiefernspänen und Kiefernspänen nach Absiebung des Feinanteils (≤ 0,4 mm). Es wurden jeweils 3 kg atro mit einer Hammermühle nachzerkleinerte Späne (µ=ca. 12 %) in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen erfolgten jeweils alle 24 h.

Interessant ist, dass sich das Niveau der CO-Emission im Vergleich zu den bereits durchgeführten Messungen nahezu verdoppelt, obschon seit der Werbung des Kiefernholzes inzwischen 19 Tage vergangen sind. Hier dürfte zum einen eine Oberflächenvergrößerung der Späne, hervorgerufen durch die Behandlung in der Hammermühle, eine Rolle spielen; zum anderen wurden die Späne bereits ca. 24 h nach ihrer Mahlung untersucht, so dass die Oberfläche des Mahlguts zu Beginn der Messungen vergleichsweise frisch war. Es ist weithin bekannt, dass durch extreme Vergrößerung der Holzoberfläche durch Mahlung im Holz freie Radikale entstehen können. Diese sind in der Lage schnell Sauerstoff anzulagern (Kleinert und Morton 1962).

Entsprechend der CO-Emission verläuft der Abfall des O_2-Gehalts in den Behältern über den Versuchszeitraum von 120 h (Abb. 4.27). Eine Absiebung des Feinanteils erhöht den O_2-Gehalt in den Behältern geringfügig. Insgesamt liegt der O_2-Gehalt jedoch deutlich niedriger als in dem vorherigen Versuch, da die oxidativen Prozesse an der vergrößerten frischen Oberfläche der gemahlenen Späne anscheinend schneller ablaufen.

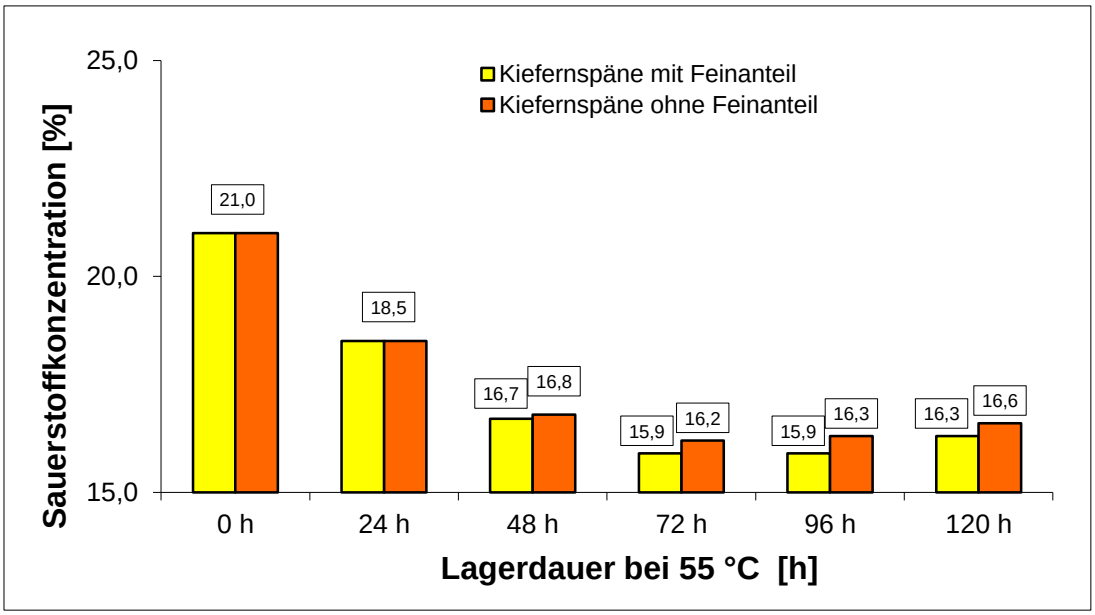


Abb. 4.27: O_2-Gehalt in dem Gasraum über Kiefernspänen und Kiefernspänen ohne Feinanteil. Es wurden jeweils 3 kg atro mit einer Hammermühle nachzerkleinerte Späne (µ=ca. 12 %) in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen wurden jeweils alle 24 h durchgeführt.

Eine Auswirkung der Absiebung des Feinanteils auf die CO_2- und Hexanalemission ist ebenfalls festzustellen. Diese liegt jedoch jeweils unterhalb von 10 % (Abb. 4.28). Aus den Gaschromatogrammen (Abb. 4.29) lässt sich feststellen, dass die Emission an Hexanal durch die Absiebung des Feinanteils der Späne (etwa 8 %) kaum beeinflusst wird.

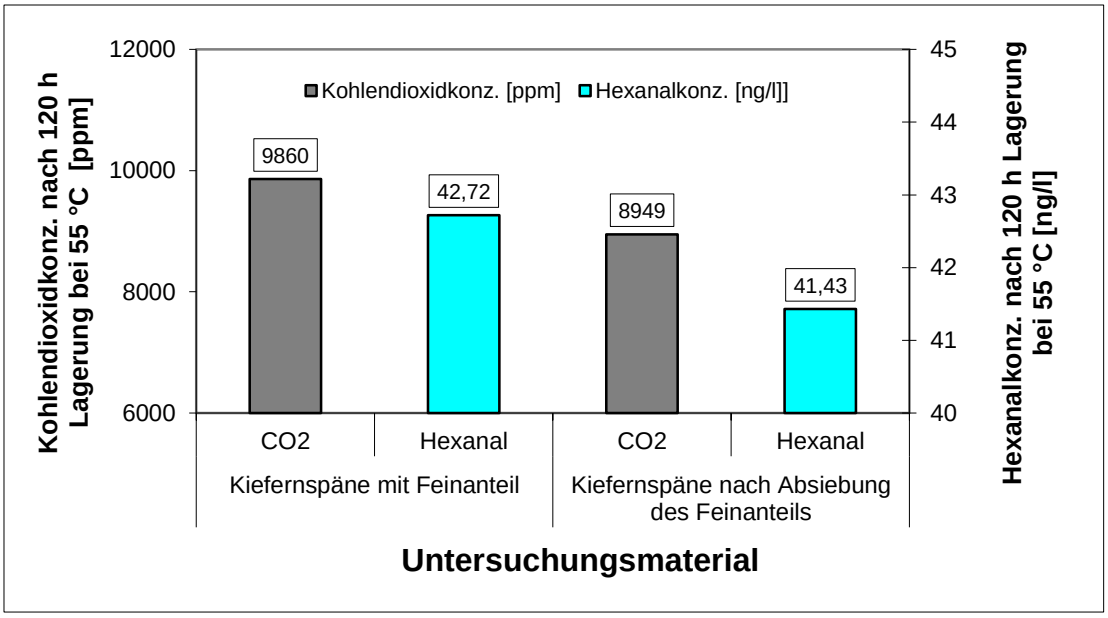


Abb. 4.28: CO_2- und Hexanalemission, gemessen nach 120 h, aus Kiefernspänen und Kiefernspänen nach Absiebung ihres Feinanteils. Es wurden jeweils 3 kg atro Späne (µ=ca. 12 %) in 50 l Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden.

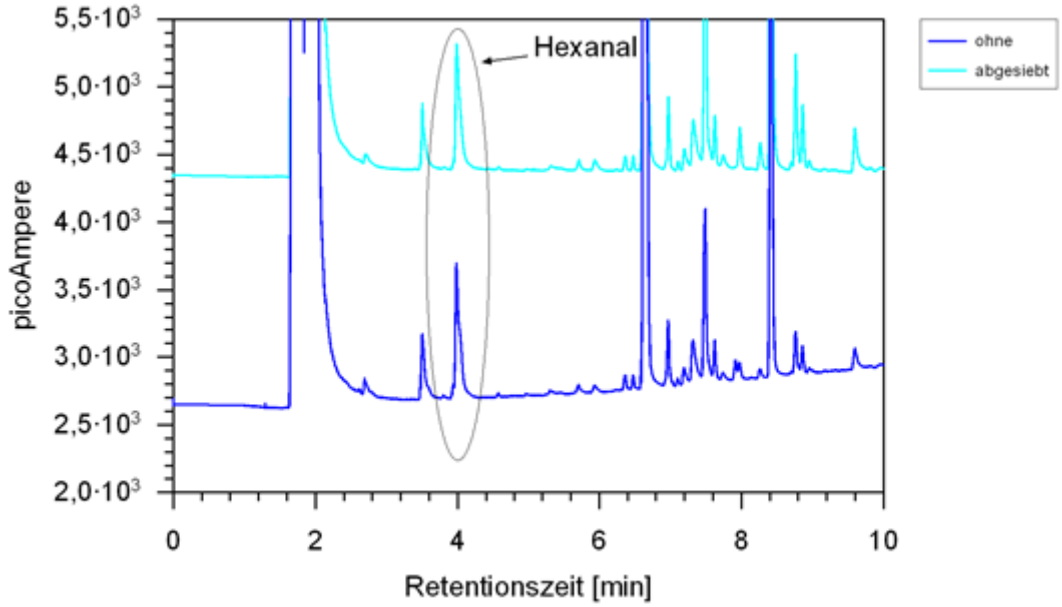


Abb. 4.29: Gaschromatogramme der VOC-Emissionen in dem Gasraum über unbehandelten Kiefernspänen und Kiefernspänen ohne Feinanteil nach 120 h. Es wurden jeweils 3 kg atro Späne (µ=ca. 12 %) in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden.

4.5.3 Einfluss der Alterung, Einfluss von NaOH-Lösung

Es wurde bereits u. a. festgestellt, dass Kiefernspäne mit frischen Oberflächen mehr CO abgeben als Späne mit bereits gealterten Oberflächen. In den folgenden Untersuchungen sollte festgestellt werden, inwieweit die relativ hohe CO-Emission von frischen Spänen zum einen durch thermische Behandlung abnimmt. Zum anderen sollte geprüft werden, ob und in welchem Maße die Anwesenheit von konz. NaOH-Lösung geeignet ist, die CO- und CO_2-Emission zu binden.

Material und Methoden

Für die Untersuchung wurden die gemahlenen Kiefernspäne mit und ohne Feinanteil verwendet. Nach Abschluss des ersten Versuches wurden die Behälter mit den Spänen für 48 h bei Raumtemperatur geöffnet. In jeweils einem der beiden Probebehälter mit Spänen mit und ohne Feinanteil wurde ein Becherglas mit 100 ml 37 %-iger NaOH-Lösung gestellt. Anschließend wurden die Behälter luftdicht verschlossen und erneut, wie bereits beschrieben, hinsichtlich ihrer Emissionen an CO und CO_2 untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Aus Abb. 4.30 und Abb. 4.31 geht hervor, dass die CO-Emission in den vier Behältern im Vergleich zum Vorversuch um ca. 75 % niedriger liegt (vgl. Abb. 4.26). Anscheinend bewirkt eine thermische Behandlung bei 55 °C von Kiefernspänen mit relativ frischen Oberflächen einen weitaus größeren Abfall der CO-Emission als im Falle von Kiefernspänen mit bereits gealterten Oberflächen. Die NaOH-Lösung hat auf die CO-Emission in den Behältern keinen merklichen Einfluss. Dieser Effekt ist in den Abbildungen im Einzelnen nicht aufgeführt.

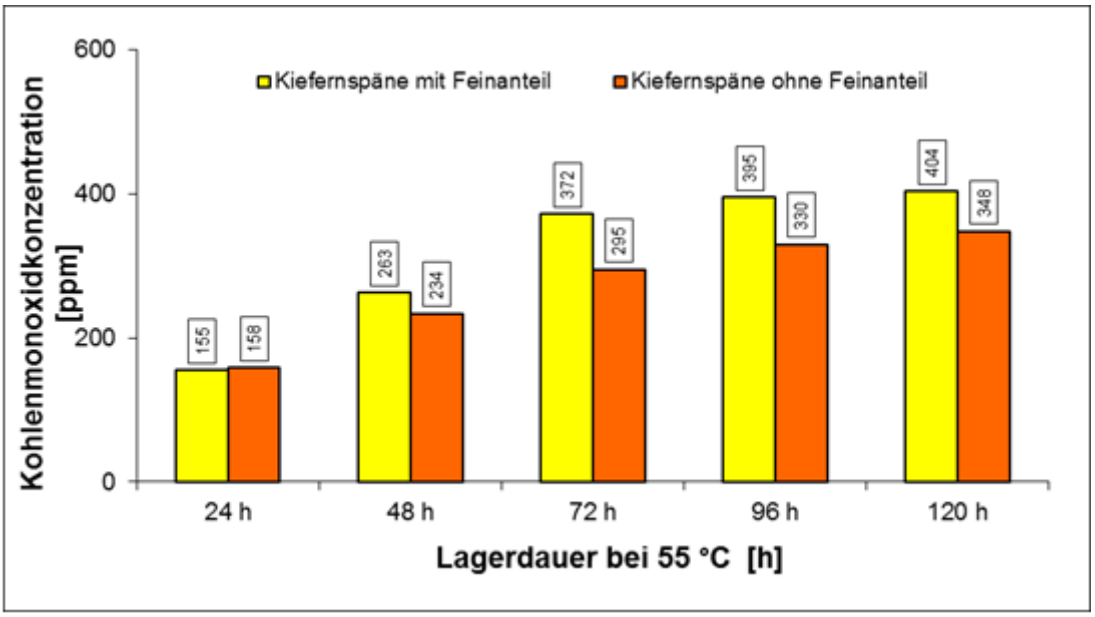


Abb. 4.30: CO-Emission aus den Holzspänen. Nach Abschluss der Messreihe wurden die Behälter für 48 h geöffnet und bei Raumtemperatur gelagert. In jeweils einem der beiden Probebehälter einer Doppelbestimmung wurde ein Becherglas mit 100 ml 37 %-iger NaOH-Lösung gestellt. Die Messungen wurden fortgesetzt und erfolgten jeweils alle 24 h. (Die Wirkung von NaOH ist in der Abb. nicht aufgeführt).

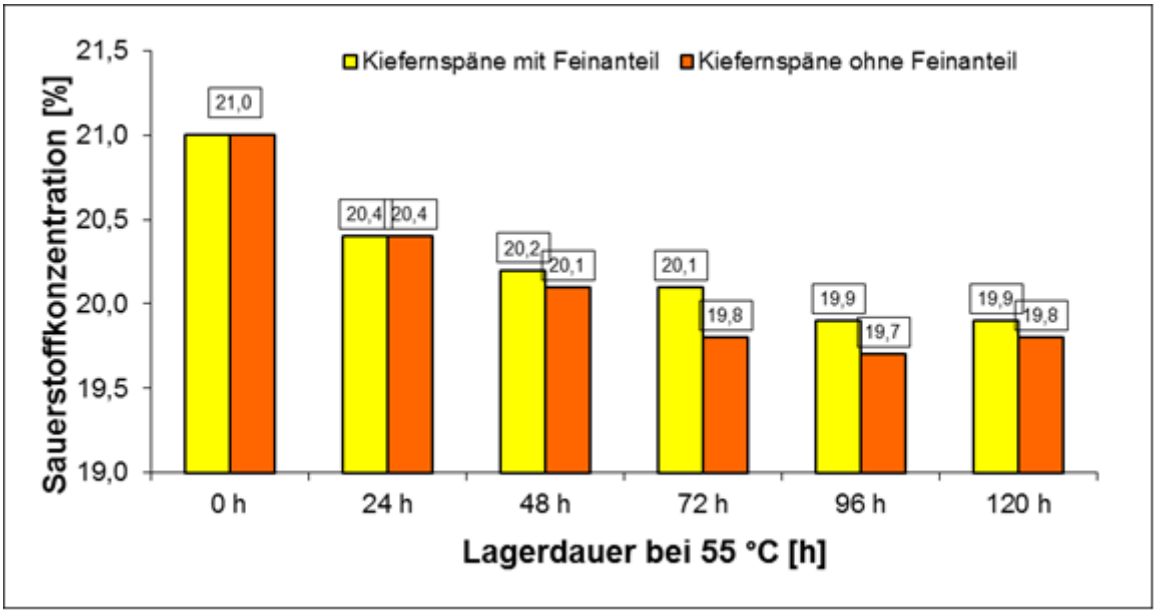


Abb. 4.31: O_2-Gehalt in den Behältern über den Holzspänen. Nach Abschluss der Messreihe wurden die Behälter für 48 h geöffnet und bei Raumtemperatur gelagert. In jeweils einem der beiden Probebehälter einer Doppelbestimmung wurde ein Becherglas mit 100 ml 37 %-iger NaOH-Lösung gestellt. Die Messungen wurden fortgesetzt und erfolgten jeweils alle 24 h. (Die Wirkung von NaOH ist in der Abb. nicht aufgeführt).

In Abb. 4.31 ist der O_2-Gehalt in den Behältern über den Kiefernspänen aufgeführt. Aus Abb. 4.27 und Abb. 4.31 wird ersichtlich, dass thermisch behandeltes Spanmaterial eine deutlich geringere Reaktivität gegenüber Sauerstoff aufweist, als frisches Spanmaterial. Während im vorherigen Versuch (Abb. 4.27) nach 96 h ein O_2-Gehalt von ca. 16% in den Behältern gemessen wurde, liegt der entsprechende Wert über thermisch behandelten Spänen bei ca. 20 % und somit deutlich höher.

Die CO_2-Emission der Späne in den Behältern ohne NaOH-Lösung verringert sich ebenfalls deutlich (vgl. Abb. 4.28 und Abb. 4.32). Die CO_2-Emission in den Behältern, die mit NaOH-Lösung versehen sind, zeigt, dass Natriumhydroxid, wie zu erwarten ist, als CO_2-Fänger wirkt und die CO_2-Emission in den Behältern auf ein Niveau reduziert, das unterhalb des natürlichen CO_2-Gehalts der Luft (ca. 400 ppm) liegt.

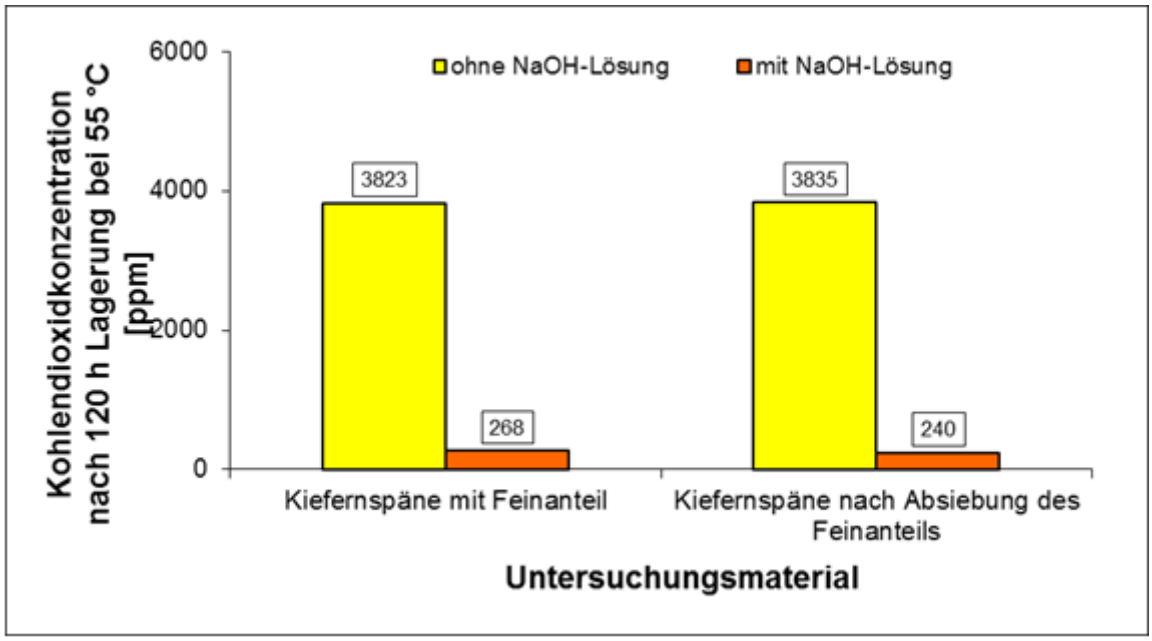


Abb. 4.32: CO_2-Emission in den Behältern über den verwendeten Holzspänen. Nach Abschluss der Messreihe wurden die Behälter für 48 h geöffnet und bei Raumtemperatur gelagert. In jeweils einem der beiden Probebehälter einer Spanvariante wurde ein Becherglas mit 100 ml 37 %-iger NaOH-Lösung gestellt. Die Messung des Kohlendioxids erfolgte nach einer Lagerungszeit von 120 h.

4.5.4 Einfluss der Holzfeuchte

Bei der Herstellung von Holzpellets aus Kiefernholz ändert sich die Holzfeuchte im Verlauf des Produktionsprozesses erheblich. Ziel der folgenden Untersuchung ist es festzustellen, inwieweit die Holzfeuchte die CO- und CO_2-Emissionen aus Kiefernholzspänen beeinflusst.

Material und Methoden

Am 07.07.2010 wurde etwa 1 m³ Kiefernholz in einem Privatwald bei Göttingen eingeschlagen und geschält. Das Holz wurde am 19.07.2010 am Büsgen-Institut zu Hackschnitzeln verarbeitet und anschließend bei 80 °C im Trocknungsschrank auf eine Restfeuchte von ca. 7 % getrocknet. Nach einer weiteren Zerkleinerung der Hackschnitzel im Messerringzerspaner wurden aus dem Spanmaterial durch Zugabe von Wasser Späne mit den Feuchten von 7,3 %, 10,6 %, 13,5 % und 16,7 % hergestellt. Jeweils 3 kg atro Späne wurden anschließend hinsichtlich ihrer CO- und CO_2-Emissionen untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 4.33 zeigt die CO-Emissionen über Kiefernspänen unterschiedlicher Feuchte. Die CO-Emission wurde nach einer Lagerdauer von 24 h, 48 h, 72 h, 96 h und 120 h im Trocknungsschrank bei 55 °C gemessen. Aus der Darstellung wird ersichtlich, dass ein ausgeprägter Zusammenhang zwischen der Spanfeuchte und der CO-Emission aus den Spänen im Feuchtebereich zwischen 7,3 % und 16,7 % besteht. Bei einer Erhöhung der Holzfeuchte von 7,3 % auf 10,6 % sinkt die CO-Emission nach 120 h von 1203 ppm auf 1062 ppm um etwa 12 %. Bei einer Holzfeuchte von 16,7 % beträgt die CO-Emission lediglich 357 ppm, was einem Abfall von etwa 70 % entspricht. Ein Anstieg der Holzfeuchte von 7,3 % auf 13,5 % vermindert die CO-Emission um etwa 47 %.

Abb. 4.34 zeigt den O_2-Gehalt in den Edelstahlbehältern nach einer Lagerdauer von 24 h, 48 h, 72 h, 96 h und 120 h im Trocknungsschrank bei 55 °C. Wie zu erwarten ist, entwickelt sich der O_2-Gehalt in den Edelstahlbehältern umgekehrt der

Konzentration der CO-Emission, d.h. mit zunehmender CO-Emission in den Behältern nimmt der O_2-Gehalt ab. Die CO_2-Emission in den Behältern (Abb. 4.35), gemessen nach 120 h, reduziert sich mit zunehmendem Feuchtegehalt der Späne, wenn auch die CO_2-Emission über Kiefernspänen mit einem Feuchtegehalt von 10,6% dem gesamten Bild nicht entspricht.

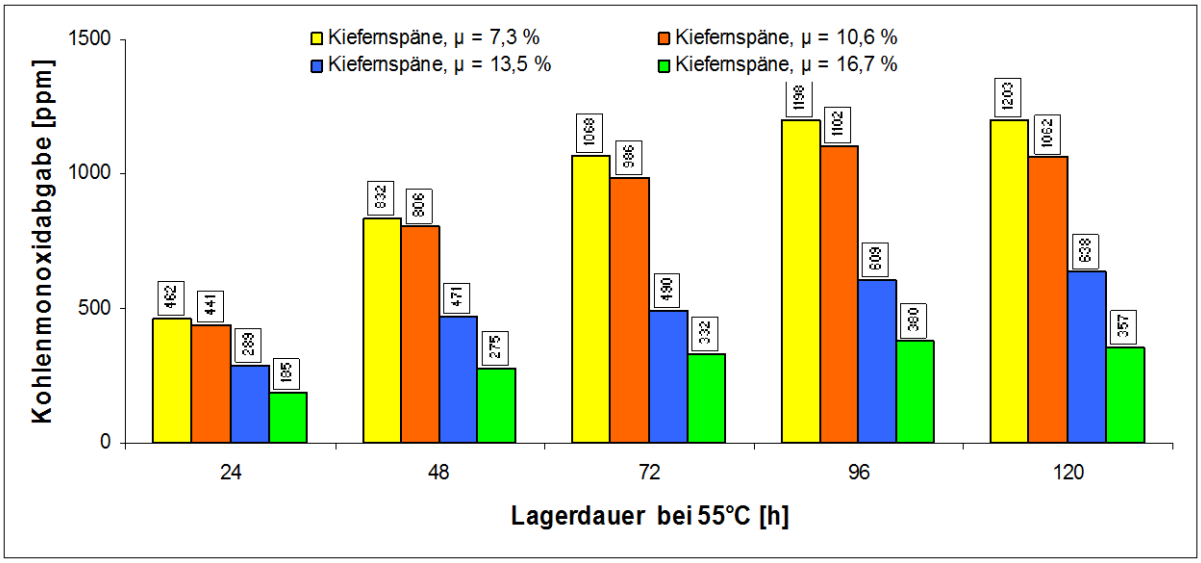


Abb. 4.33: CO-Emission aus Kiefernspänen mit unterschiedlichen Feuchten. Es wurden jeweils 3 kg atro Späne in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen erfolgten jeweils im Abstand von 24 h.

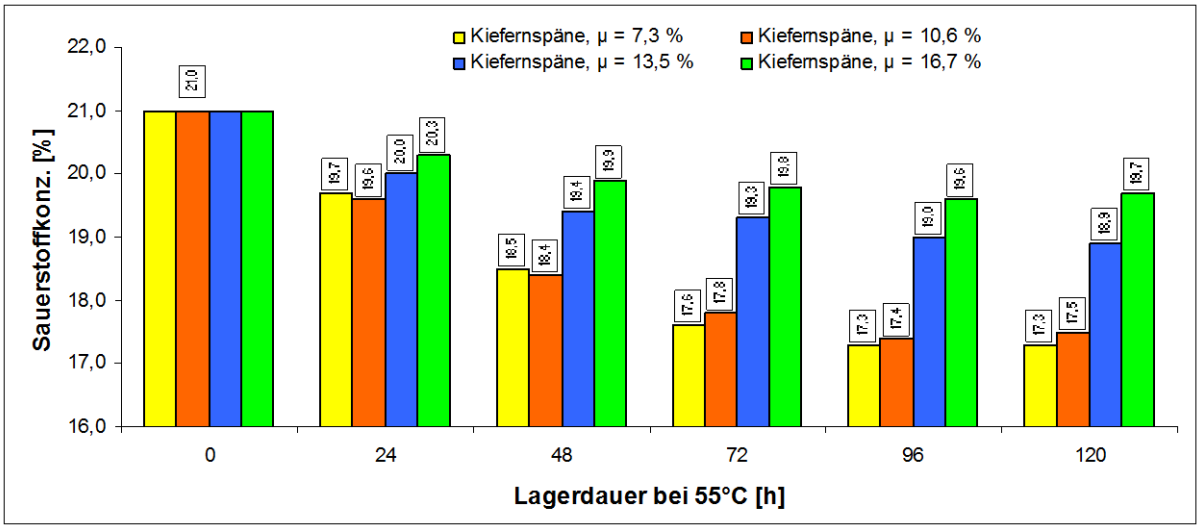


Abb. 4.34: O_2-Gehalt über Kiefernspänen mit unterschiedlichen Feuchten. Es wurden jeweils 3 kg atro Späne in 50 l Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen erfolgten jeweils im Abstand von 24 h.

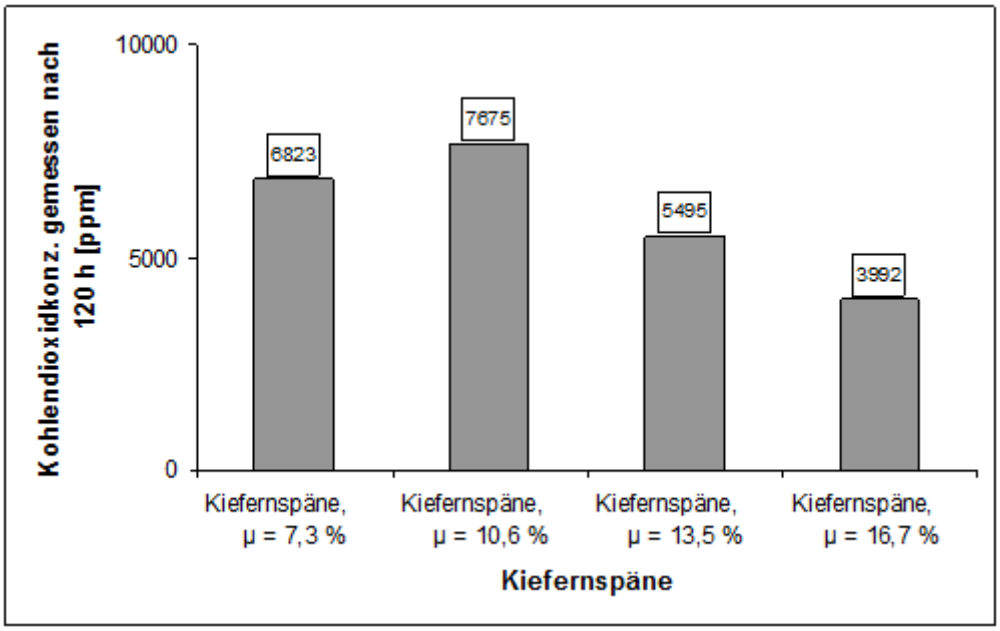


Abb. 4.35: CO_2-Emission aus Kiefernspänen mit unterschiedlichen Feuchten. Es wurden jeweils 3 kg atro Späne in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen erfolgten nach 120 h.

4.5.5 Einfluss von Additiven

In diesem Versuch sollte geklärt werden, ob die Entstehung von CO und CO_2 aus Kiefernspänen durch die Behandlung der Späne mit Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid beeinflusst werden kann. Hierbei handelt es sich um Gemische von Chemikalien, die in der Lage sind, Holzextraktstoffe oxidativ abzubauen. Die Emissionsmessung wurde in Versuchsreihe A) unmittelbar nach der Behandlung der Späne durchgeführt. In einer zweiten Versuchsreihe B) wurden die Späne nach der Behandlung mit Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid für 96 h bei Raumtemperatur gelagert. In der zweiten Versuchsreihe wurde auch Ammoniumnitrat, ein weiteres Oxidationsmittel, hinsichtlich seiner Wirkung auf die CO- und CO_2-Emissionen aus den Spänen untersucht.

Versuchsreihe A)

Material und Methoden

Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchung wurde Kiefernholz aus vorherigen Untersuchungen verwendet. Nach der Zerkleinerung des Holzes mittels eines Trommelhackers und Messerringzerspaners wurden die Späne bei Raumtemperatur schonend getrocknet. Unmittelbar vor Versuchsbeginn erfolgte die Zerkleinerung der Späne in einer Hammermühle (Fa. Elektra, Typ F3) mit einem Siebeinsatz der Maschenweite von 6 mm.

Ca. 7 kg dieser Späne wurden mit 1,0 % Natriumcarbonat und 1,5 % Wasserstoffperoxid (bezogen auf atro Späne) beaufschlagt. Nach dieser Behandlung ergab sich ein Feuchtegehalt der Späne von 16,5 %. Weitere 7 kg unbehandelte Kiefernspäne wurden durch Besprühung mit Wasser auf dieselbe Feuchte (16,5 %) eingestellt.

Jeweils 3 kg atro Späne beider Varianten wurden entsprechend der Vorgehensweise aus den vorangegangenen Versuchen in 50 l Edelstahlbehälter gefüllt, bei 55 °C gelagert und nach 24 h und 48 h hinsichtlich ihrer CO-Emission (Abb. 4.36) untersucht. Nach 48 h wurden die Behälter für eine Dauer von ca. 5 min geöffnet, das Material umgewälzt und die Messungen für weitere 48 h fortgesetzt. Am Ende der Versuchsreihe wurden der O_2-Gehalt (Abb. 4.37) und die CO_2-Emission (hier nicht aufgeführt) über den Spänen jeweils einmalig bestimmt. Die Emissionsuntersuchungen wurden als Doppelbestimmungen ausgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 4.36 zeigt die CO-Emission, die sich in den Edelstahlbehältern über 3 kg (atro) mit Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid behandelten Kiefernspänen nach 24 h und 48 h im Vergleich zu unbehandelten Spänen einstellt. Es wird ersichtlich, dass die CO-Emission über den behandelten Spänen nach 48 h mit 864 ppm etwa das Dreieinhalbfache der CO-Emission über den unbehandelten Spänen beträgt. Nach der Öffnung der Behälter für 5 min und einer erneuten Messung nach 24 h und 48 h sinken die CO-Emissionen in den Behältern auf etwa die Hälfte ab; das Emissionsgefälle zwischen den unbehandelten und behandelten Spänen bleibt hierbei bestehen. Entsprechend verläuft die Entwicklung des O_2-Gehalts in den

Edelstahlbehältern (Abb. 4.37). Während der O_2-Gehalt über den unbehandelten Spänen nach 48 h um 1 % sinkt, vermindert er sich über den behandelten Spänen im gleichen Zeitraum um 4,4 %. Auch nach Öffnung der Behälter für 5 min bleibt diesbezüglich das Gefälle zwischen behandelten und unbehandelten Spänen bestehen.

Schlussfolgerungen

Die Behandlung der Späne mit einem Gemisch aus Natriumcarbonat (1 % bezogen auf atro Späne) und Wasserstoffperoxid (1,5 % bezogen auf atro Späne) bewirkt eine deutliche Erhöhung der CO-Emissionen. Ausgehend von der Annahme, dass das Emissionspotenzial vor der Behandlung der Späne gleich ist, beschleunigt die Kombination von Natriumcarbonat (1%) und Wasserstoffperoxid (1,5 %) den Abbau des Emissionspotenzials der Späne.

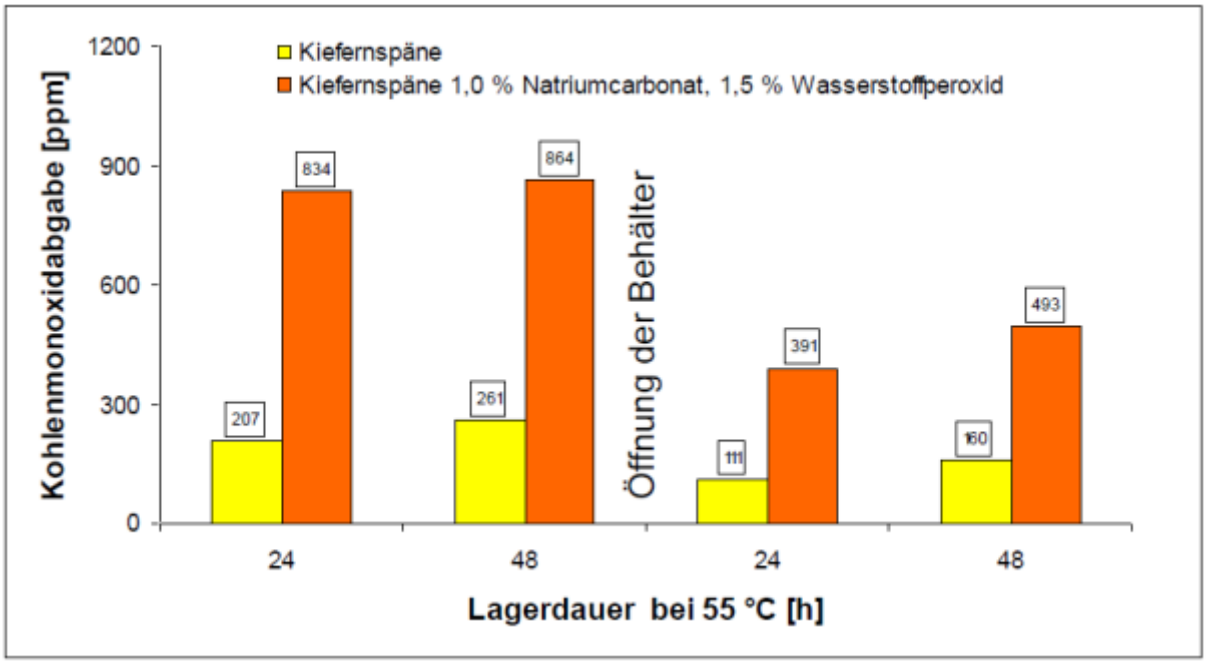


Abb. 4.36: CO-Emission aus unbehandelten Kiefernspänen und Kiefernspänen, die mit einem Gemisch aus 1,0 % Na_2CO_3 und 1,5 % H_2O_2 behandelt wurden. Es wurden jeweils 3 kg atro Späne (µ = ca. 16,5 %) in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 48 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Nach 48 h wurden die Fässer für 5 min geöffnet, das Material umgewälzt und daraufhin für weitere 48 h im Trocknungsschrank gelagert. Die CO-Messungen erfolgten jeweils nach 24 h und 48 h.

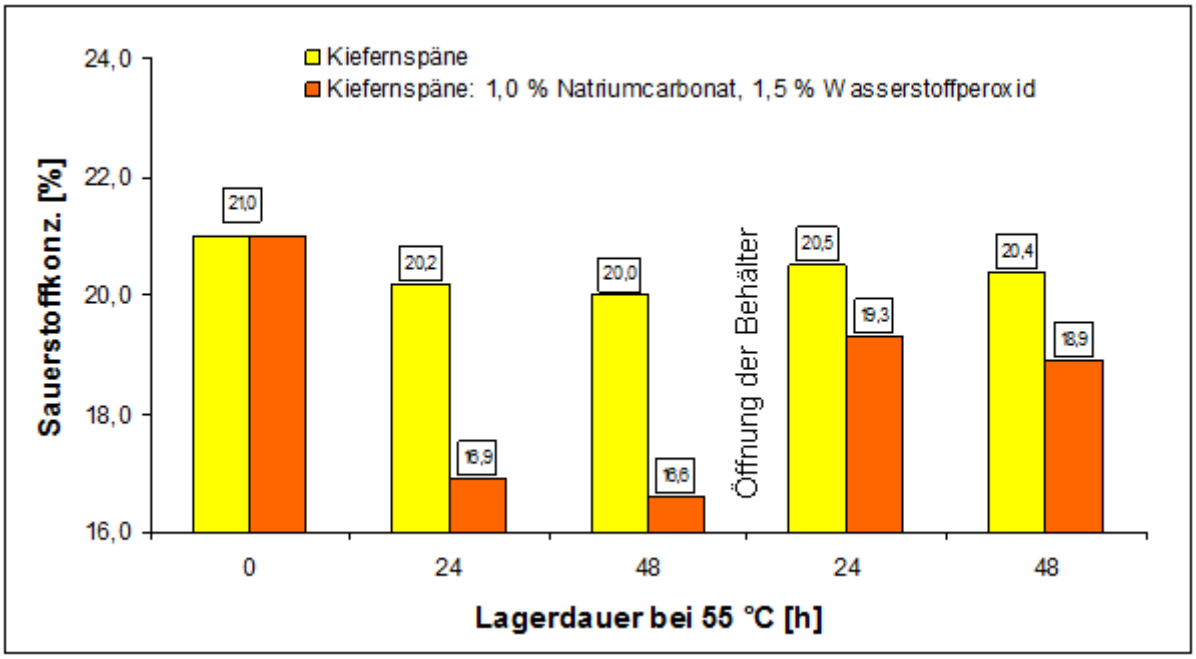


Abb. 4.37: O_2-Gehalt über unbehandelten Kiefernspänen und Kiefernspänen, die mit einem Gemisch aus 1,0 % Na_2CO_3 und 1,5 % H_2O_2 behandelt wurden. Es wurden jeweils 3 kg atro Späne (µ = ca. 16,5 %) in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 48 h bei 55°C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Nach 48 h wurden die Fässer für 5 min geöffnet, das Material umgewälzt und für weitere 48 h im Trocknungsschrank gelagert. Die O_2-Messungen erfolgten jeweils nach 24 h und 48 h.

Anscheinend wirkt das Wasserstoffperoxyd, das ein bekanntes Oxidationsmittel in der Zellstoff-und Papierindustrie ist, auf die Fette bzw. Fettsäuren oxidierend. Dies führt zur Erhöhung des Kohlenmonoxids als Abbauprodukt. Daraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass oxidierende Stoffe die Emission an Kohlenmonoxid aus den Holzspänen erhöhen. Dies lässt die Rolle des Sauerstoffes als oxidierendes Mittel deutlich werden.

Versuchsreihe B)

Material und Methoden

In Versuchsreihe B) wurden die Kiefernspäne (vgl. Versuchsreihe A) nach ihrer Behandlung mit Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid für 96 h bei Raumtemperatur offen gelagert. Anschließend erfolgte die Bestimmung der CO-Emissionen mit Hilfe der Edelstahlbehälter im Trocknungsschrank. Hierdurch sollte festgestellt

werden, inwieweit das CO-Emissionspotenzial der behandelten Späne durch die offene Lagerung abgebaut wird. Ferner wurde in dieser Versuchsreihe eine Behandlung der Späne mit Ammoniumnitrat (1 %), ein weiteres Oxidationsmittel, mit derselben Zielsetzung untersucht. Die Feuchten der Späne aller Varianten wurden auf 18 % eingestellt. Die Edelstahlbehälter wurden für 144 h bei 55 °C gelagert, die Messungen der CO-Emissionen erfolgten nach 48 h, 72 h und 144 h.

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 4.38 sind die CO-Emissionen über unbehandelten Spänen, über mit dem Gemisch aus 1 % Natriumcarbonat und 1,5 % Wasserstoffperoxid behandelten Spänen zum einen und über mit 1 % Ammoniumnitrat behandelten Spänen zum anderen dargestellt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen (vgl. Abb. 4.36 aus Versuchsreihe A) zeigt, dass eine offene Lagerung der mit Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid behandelten Späne für 96 h die CO-Emission in den Edelstahlbehältern, gemessen nach 48 h um ca. 35 % reduziert, während eine 96-stündige Lagerung der unbehandelten Späne hier keinen signifikanten Effekt zeigt. Dennoch liegt die CO-Emission der mit dem Gemisch aus Na_2CO_3 und H_2O_2 behandelten Späne nach einer Messdauer von 48 h mehr als 100 % höher als die der unbehandelten Späne.

Auch die Behandlung der Späne mit Ammoniumnitrat und eine anschließende offene Lagerung für 96 h senken die CO-Emissionen nicht unter das Niveau der unbehandelten Späne. Der O_2-Gehalt (Abb. 4.39) in den Edelstahlbehältern fällt mit zunehmender CO-Emission in den Behältern ab.

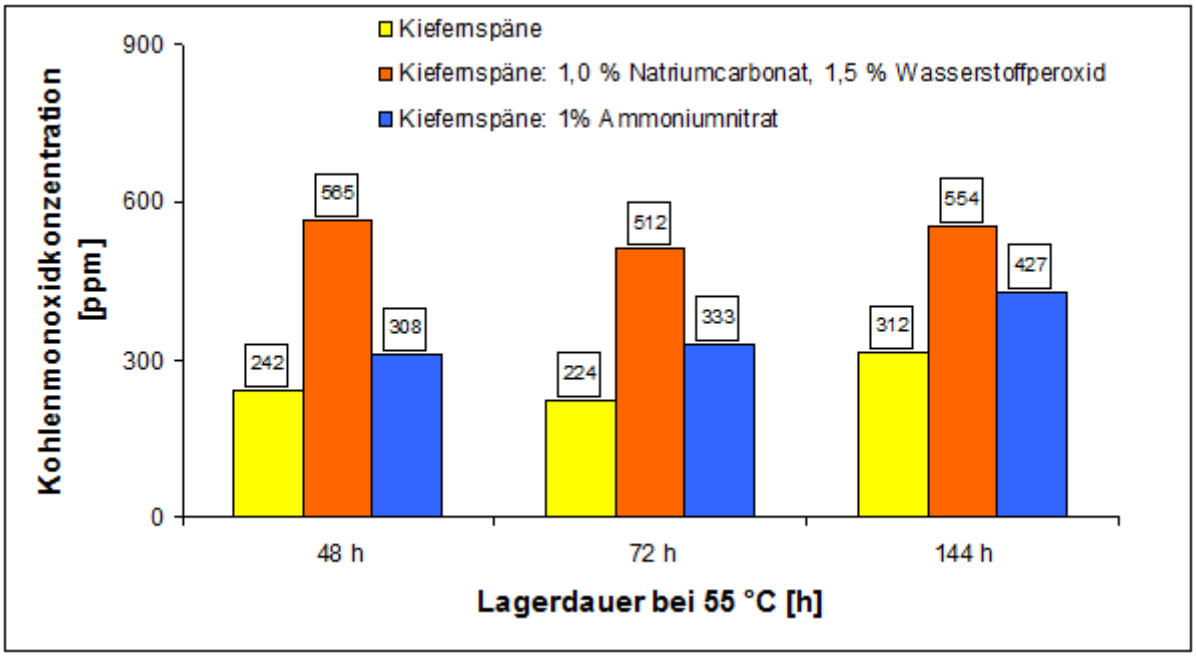


Abb. 4.38: CO-Emission aus Kiefernspänen, Kiefernspänen mit einer Mischung aus 1,0 % Na_2CO_3 und 1,5 % H_2O_2 und Kiefernspänen mit 1 % Ammoniumnitrat. Nach einer offenen Lagerung für 96 h wurden jeweils 3 kg atro Späne (µ = ca. 18 %) in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 144 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen erfolgten nach 48 h, 72 h und 144 h.

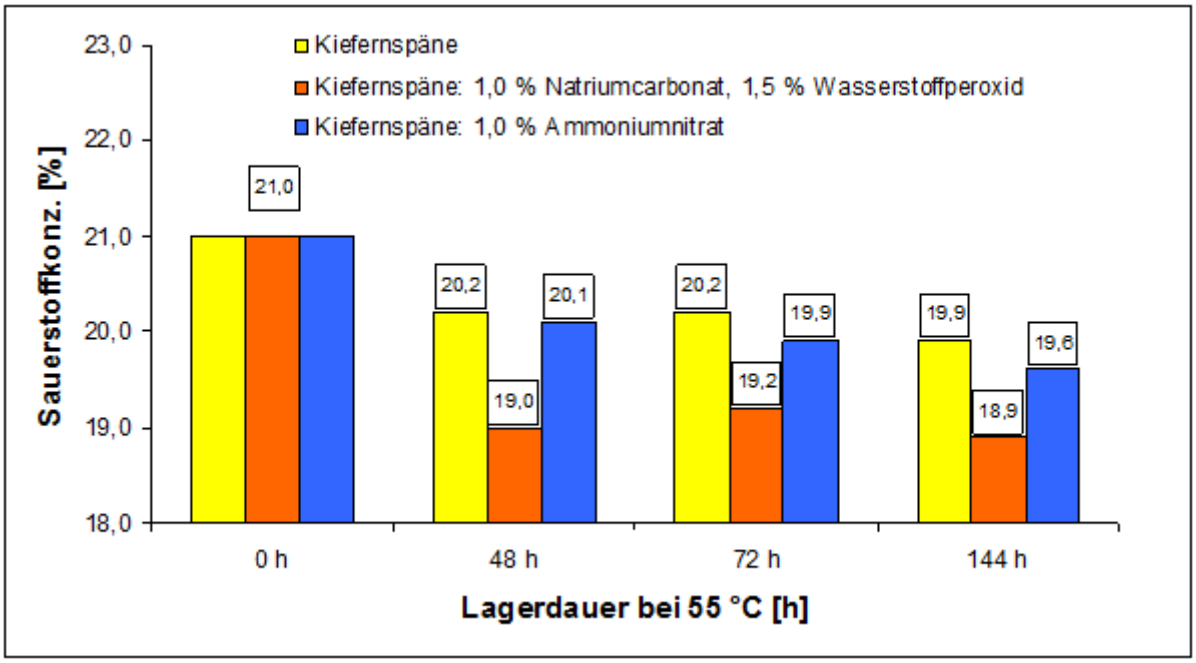


Abb. 4.39: O_2-Gehalt über Kiefernspänen, Kiefernspänen, behandelt mit einer Mischung aus 1,0 % Na_2CO_3 und 1,5 % H_2O_2 und Kiefernspänen, behandelt mit 1% Ammoniumnitrat. Nach einer offenen Lagerung für 96 h wurden jeweils 3 kg atro Späne (µ = ca. 18 %) in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 144 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen erfolgten nach 0 h, 48 h, 72 h und 144 h.

Schlussfolgerungen

Eine offene Lagerung für 96 h der mit Oxidationsmitteln behandelten Kiefernspäne reduziert deren CO-Emissionen, besonders im Falle der mit Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid behandelten Späne, deutlich. Dennoch liegt die CO-Emission über mit Na_2CO_3 und H_2O_2 behandelten Spänen nach einer Messdauer von 48 h mehr als doppelt so hoch wie die CO-Emission über unbehandelten Spänen. Auch die Behandlung der Späne mit Ammoniumnitrat und eine anschließende offene Lagerung für 96 h bewirkt kein Absinken der CO-Emission der Späne unter das Niveau der unbehandelten Späne. Während der industriellen Fertigung von Holzpellets ist eine Lagerung der getrockneten Späne für mehrere Tage i. d. R. kaum zu verwirklichen, so dass sich eine Emission senkende Wirkung der hier untersuchten Additive – wenn überhaupt vorhanden – zu langsam entfaltet.

4.5.6 Einfluss der Lagerung von Kiefernholzpellets

Kiefernholzpellets werden nach ihrer Herstellung zunächst auf Umgebungstemperatur abgekühlt und werden anschließend zumeist in mehrere tausend Tonnen fassende Silos gefördert, wo sie für mehrere Tage „reifen“. Während dieser Zeit verbessern sich die mechanischen Eigenschaften der Pellets deutlich. Aufgrund von exothermen Reaktionen kommt es in den Reifesilos zu einer erheblichen Temperaturentwicklung. In den Sommermonaten wurden in den Silos trotz Absauganlagen, die die Wärme zum Teil abführen, Temperaturen bis zu ca. 55°C ermittelt.

Ziel des folgenden Versuchs ist es, festzustellen, in welchem Zeitraum das Emissionspotenzial von frisch hergestellten Kiefernholzpellets im Zuge einer Reifelagerung bei Temperaturen von ca. 40 °C abklingt.

Material und Methoden

Am 26.08.2010 wurden im Rahmen eines Industrieversuchs 25 kg frisch hergestellter Holzpellets an das Büsgen-Institut der Universität Göttingen geschickt. Dort trafen die Pellets am 01.09.2010 ein. Jeweils 3 kg atro Pellets wurden unmittelbar nach ihrer

Ankunft hinsichtlich ihrer CO-Emission untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Pellets in Edelstahlbehältern gefüllt und bei 55 °C für 96 h gelagert. Die Emissionsmessungen erfolgten nach 24 h, 48 h, 72 h und 96 h.

Die übrigen Pellets wurden im Trocknungsschrank bei 40 °C offen gelagert. Die Emissionsmessungen wurden nach fünf- und zwölftägiger offener Lagerung der Holzpellets im Trocknungsschrank bei 40 °C wiederholt. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 4.40 zeigt die Entwicklung der CO-Emission über den frischen Holzpellets, über den Holzpellets nach fünftägiger offener Lagerung im Trocknungsschrank bei 40 °C und über den Holzpellets nach zwölftägiger offener Lagerung im Trocknungsschrank bei 40 °C. Nach einer fünftägigen Lagerung der Holzpellets bei 40°C nimmt die CO-Emission in den Edelstahlbehältern im Vergleich zu frischen Pellets (gemessen jeweils nach 72 h) um 54 % ab, nach weiteren sieben Tagen Lagerung sinkt die CO-Emission um weitere 14 %. Der O_2-Gehalt in dem Gasraum über den Pellets, gemessen jeweils nach 72 h (Abb. 4.41), nimmt mit der Lagerung zu.

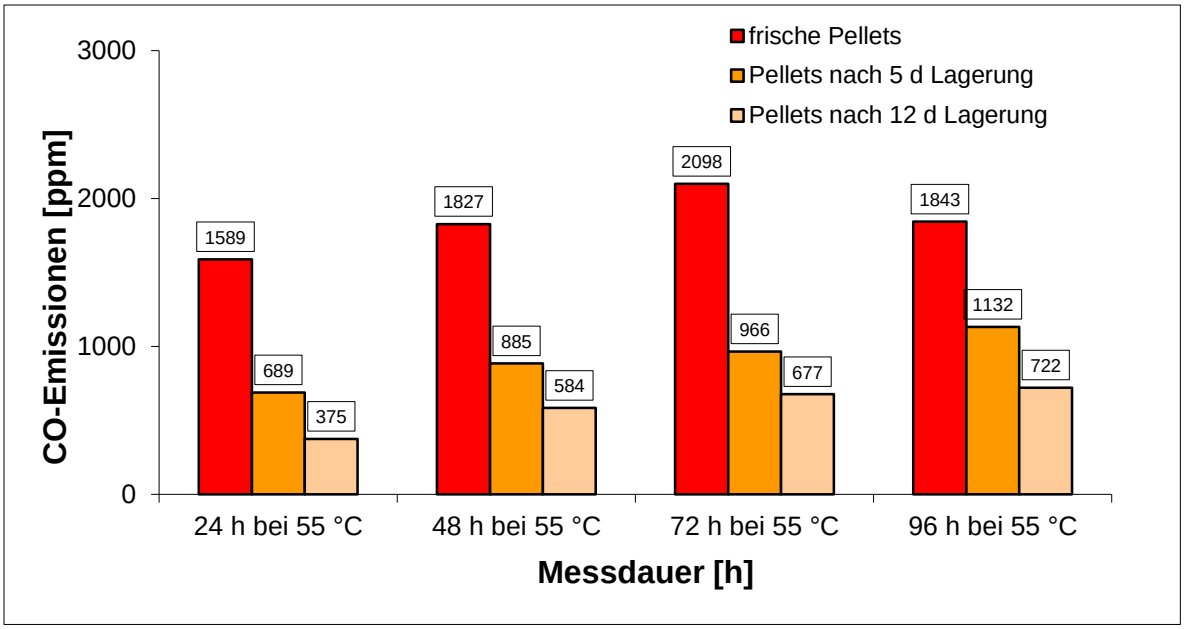


Abb. 4.40: CO-Emission aus frischen Holzpellets, Holzpellets nach fünftägiger offener Lagerung im Trocknungsschrank bei 40 °C und Holzpellets nach zwölftägiger offener Lagerung im Trocknungsschrank bei 40 °C. Es wurden jeweils 3 kg atro Pellets in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 96 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen erfolgten jeweils im Abstand von 24 h.

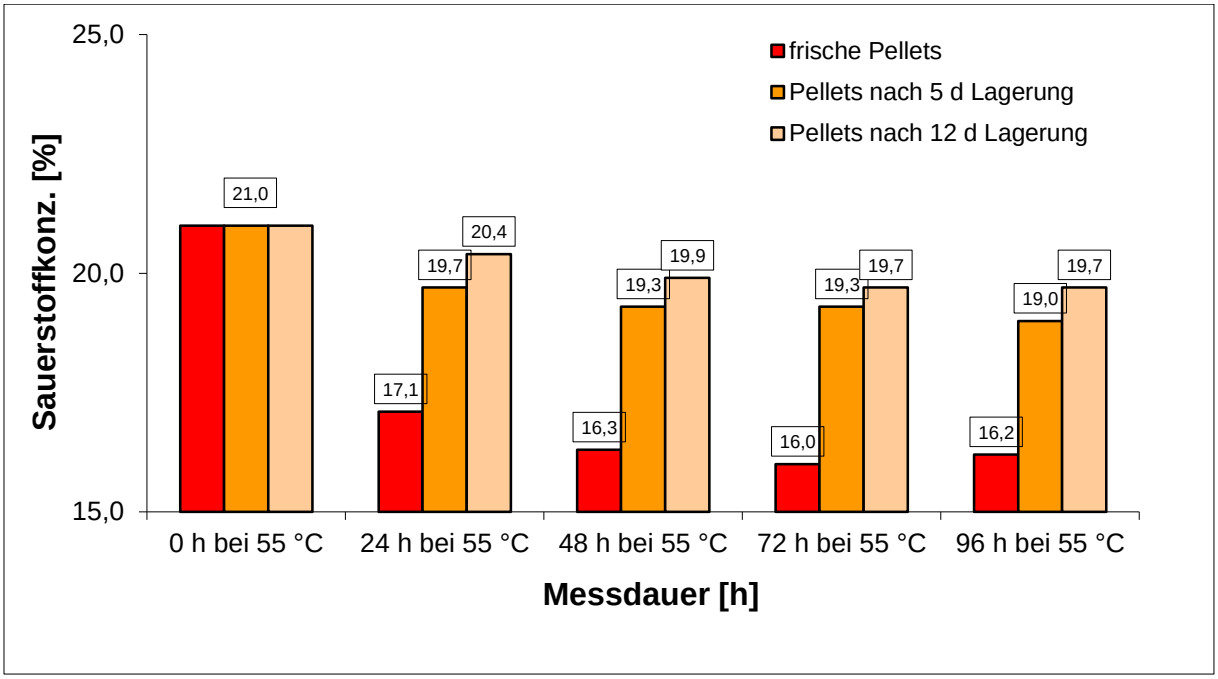


Abb. 4.41: O_2-Gehalt über frischen Holzpellets, Holzpellets nach fünftägiger offener Lagerung im Trocknungsschrank bei 40 °C und Holzpellets nach zwölftägiger offener Lagerung im Trocknungsschrank bei 40 °C. Es wurden jeweils 3 kg atro Pellets in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 96 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen erfolgten jeweils alle 24 h.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sich das Emissionspotenzial der untersuchten Kiefernholzpellets durch Reifelagerung bei einer Temperatur von 40 °C und Luftzufuhr unter Laborbedingungen innerhalb von fünf Tagen etwa halbiert. Unter den Bedingungen der betreffenden Pelletproduktion führte eine neuntägige Reifelagerung in einem 2500 t fassenden aktiv belüfteten Silo annähernd zu einer Halbierung der CO-Emission. Folglich würde eine Verlängerung der zumeist lediglich für einige Tage vorgesehenen Reifelagerung der Kiefernholzpellets deren CO-Emissionspotenzial deutlich verringern. Temperaturen von bis zu 60 °C in den Reifelagern dürften diesen Vorgang bei ausreichender Belüftung erheblich beschleunigen. Unmittelbar vor dem Ausliefern sollten die Pellets zur Verlangsamung exothermer Vorgänge auf Umgebungstemperatur abgekühlt werden.

4.5.7 Einfluss der Lagerung von Rundholz der Fichte

Fichtenholz wurde zum einen im Rahmen eines Industrieversuchs am 15.11.2010 und 17.12.2010 nach dem Holzeinschlag zu Pellets verarbeitet und zum anderen nach einer Lagerung von 18 Monaten. Die Pellets aus frisch eingeschlagenem Fichtenholz sowie aus dem gelagerten Holz wurden auf die Emission an Kohlenmonoxid untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.42 zusammengestellt.

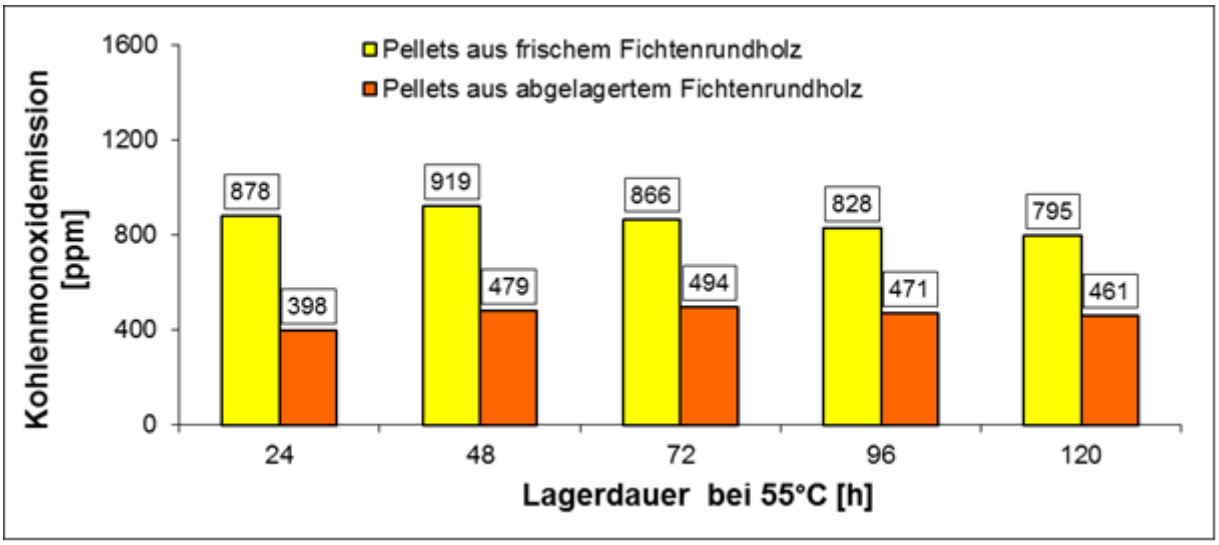


Abb. 4.42: CO-Emission aus Holzpellets, die aus frischem Fichtenrundholz hergestellt wurden und aus Holzpellets aus für 18 Monate abgelagertem Fichtenrundholz. Es wurden jeweils 3 kg atro Pellets in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120 h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen erfolgten jeweils alle 24 h.

Daraus wird deutlich, dass die Lagerung des Rundholzes ebenfalls zu Verringerung der Emission von Holzpellets beiträgt (Abb. 4.42). Entsprechend der Abnahme der Emission an Kohlenmonoxid nahm die Emission an Sauerstoff im Lagerungsversuch zu (Abb. 4.43).

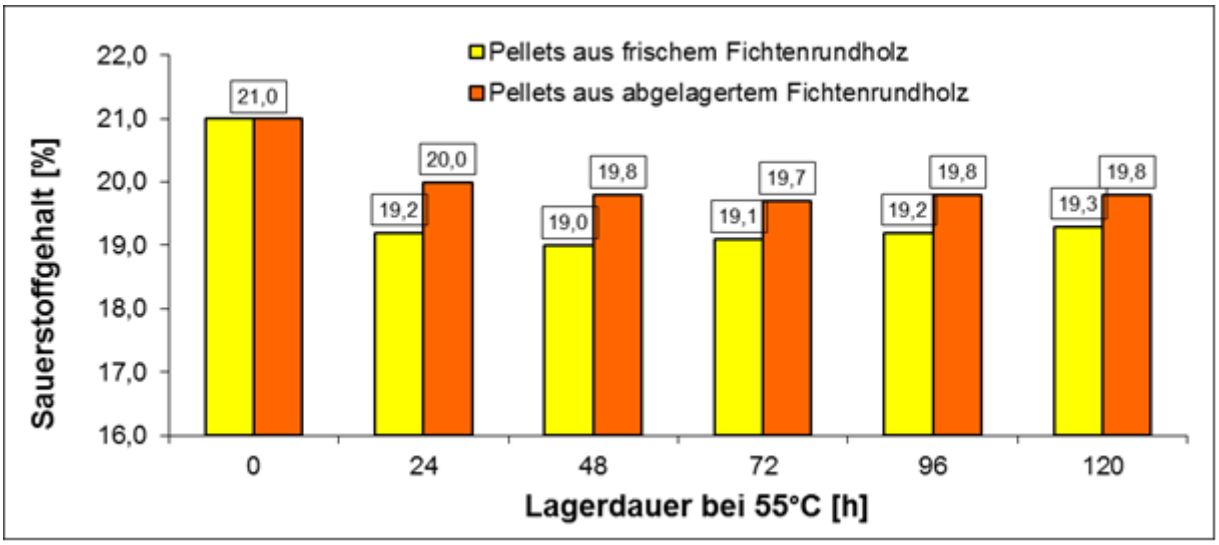


Abb. 4.43: O_2-Gehalt über Holzpellets, die aus frischem Fichtenrundholz und aus für 18 Monate abgelagertem Fichtenrundholz hergestellt wurden. Es wurden jeweils 3 kg atro Pellets in 50 l-Edelstahlbehälter eingebracht, die für 120h bei 55 °C im Trocknungsschrank gelagert wurden. Die Messungen erfolgten jeweils alle 24 h.

4.6 Schlussfolgerungen

Die wichtigsten Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen sind:

- In einem geschlossenen Behälter bildet sich in dem Gasraum über trockenen Holzspänen (µ = ca. 7 % bis 17 %) eine bestimmte CO-Sättigungskonzentration, die sich mit steigender Temperatur im Bereich von 20 °C bis 55 °C vervielfacht. Bei Erhöhung der Holzfeuchte über 10 % geht die CO-Sättigungskonzentration in den Behältern in der Weise zurück, dass mit steigender Holzfeuchte die CO-Emission sinkt. Im Gasraum über feuchten Holzspänen (µ = ca. 80 % bis 120 %) entsteht im geschlossenen Behälter kein bzw. kaum CO.

- Während einer achtwöchigen Lagerung feuchter Kiefernspäne im Haufen entsteht, Literaturangaben entsprechend, im Holz mikrobielle Aktivität, die zu

einem Anstieg der Temperatur im Spanhaufen führt. Hierdurch wird die CO-Emission aus diesen Spänen nach ihrer Trocknung reduziert (nach einer vierwöchigen bzw. achtwöchigen Lagerung um ca. 57 % bzw. ca. 79 %).

- In geschlossenen 50 l-Prüfbehältern verringern sich mit zunehmender Lagerdauer die CO-Emission und CO_2-Emissionen aus Kiefernspänen. Eine Lagerung der Späne bei hoher Temperatur beschleunigt diesen Vorgang. So bewirkt eine Temperierung der Späne für 96 h bei einer Temperatur von 55 °C ein Abfall der CO-Emission im Vergleich zu bei Raumtemperatur gelagerten Spänen (etwa 850 ppm) um ca. 29 %, von 850 ppm auf ca. 600 ppm. Gleichzeitig verringern sich die CO_2-Emissionen um etwa 25 %. Im Zuge der Herstellung von Holzpellets gelangen die Holzspäne nach ihrer Trocknung zur Konditionierung in einen Zwischenbunker. Durch Optimierung der Lagerbedingungen kann das Emissionspotenzial der Späne vermindert werden.

- Die Zerkleinerung von Kiefernspänen in einer Hammermühle führt zu einer Verdoppelung der CO-Emission in den Prüfbehältern. Auch die CO_2-Emission nimmt hierbei erheblich zu. Wichtig für die CO-/CO_2-Emissionen ist ferner, dass die durch die Mahlung erzielte Oberflächenvergrößerung der Späne eine Rolle spielt.

- Die Absiebung des Feinanteils der Späne bewirkt eine geringfügige Verminderung der CO- und CO_2-Emissionen.

- Die CO- und CO_2-Emissionen nehmen durch das Pressen des Holzmaterials zu Pellets zu. Durch eine offene Lagerung der frisch hergestellten Holzpellets bei 40 °C im Trocknungsschrank verminderte sich deren CO-Emission um ca. 50 %; im industriellen Maßstab reduzierte eine Lagerung von frisch hergestellten Kiefernpellets für neun Tage im 2500 t fassenden Silo deren CO-Emission um ca. 50 %.

- Oxidationsmittel beschleunigen den oxidativen Abbau der Holzinhaltsstoffe. Eine Behandlung getrockneter Kiefernspäne mit einer Mischung aus 1,0 % Natriumcarbonat und 1,5 % Wasserstoffperoxid erhöht die CO-Emission aus dem Holz um ein Mehrfaches. Auch eine Behandlung der Späne mit 1 % Ammoniumnitrat führt zu einer ähnlichen, wenn auch nicht so deutlich

ausgeprägten Wirkung. Inwieweit diese Methode verwendet werden kann, um die Alterung der Späne zu beschleunigen bzw. vorwegzunehmen, bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten.

- Es ist zu erwarten, dass die Lagerung von Rundholz zu einer Verringerung der Kohlenmonoxidemission aus den hergestellten Pellets führt.

4.7 Vorschläge zur Verminderung der Emission

Aus den bisherigen Untersuchungsergebnissen lassen sich bezüglich der Vermeidung von Emissionen aus Holzpellets folgende Vorschläge ableiten:

- Die Holzspäne sollten vor der Pelletherstellung unter optimierten Bedingungen kontrolliert gelagert werden.
- Nach ihrer Trocknung aber insbesondere nach ihrer Zerkleinerung in der Hammermühle sollten die Holzspäne für einen Zeitraum zwischengelagert werden.
- Bildung von Feinstoff sollte nach Möglichkeit vermieden werden, nötigenfalls sollte der Feinstoff abgesiebt werden.
- Der Kiefernholzanteil im Rohstoffmix zur Pelletierung sollte möglichst niedrig liegen.
- Die Herstellung von Holzpellets ist, soweit möglich, bei niedrigeren Temperaturen vorzunehmen.
- Lagerung der Pellets nach ihrer Herstellung und vor der Lieferung für einige Tage unter kontrollierter Luftzufuhr reduziert erheblich die Emission.
- Die Holzpellets sollten vor ihrer Auslieferung nach der Lagerung, soweit möglich, auf Umgebungstemperatur abgekühlt werden.

5. Betriebsversuche im Berichtszeitraum

Im Berichtszeitraum wurden einige Betriebsversuche durchgeführt. Diese sollten die Ergebnisse des Labormaßstabes verifizieren. Es wurde darüber hinaus ein erster Betriebsversuch unter Verwendung von Pappelholzspänen aus gelagertem Pappelholz industriell durchgeführt, um den Einfluss der Lagerung von Laubholz im Betriebsmaßstab festzustellen. Weitere Betriebsversuche betrafen u.a. den Einsatz von Tannin als Zusatzmittel bzw. zur Verringerung der Emission.

5.1 Versuche mit Pappelholz

Als schnellwachsende Baumart mit relativ niedriger Rohdichte (< 0,40 g/cm³) gewinnt die Pappel immer mehr an Bedeutung für die Herstellung von Holzpellets. Pappeln werden hauptsächlich vegetativ vermehrt und neigen auch zur Hybridbildung. Die Pappel gehört zu den Baumarten, die Fette speichern können.

Der Zweck des Industrieversuchs war es festzustellen, inwieweit und in welchem Ausmaß aus Pappelholzpellets, hergestellt aus gelagertem Pappelholz, Emissionen entweichen. Die Lagerung des Holzes, in Form von Rundholz, erstreckte sich über einen Zeitraum von etwa einem Jahr.

5.1.1 Bestimmung der holzchemischen Eigenschaften

An den Spänen und den daraus hergestellten Pellets wurden der Kaltwasserextrakt, der pH-Wert und die alkalische Pufferkapazität der Extrakte bestimmt. Ferner wurde an den Spänen der Gehalt an mit Ethanol-Cyclohexan extrahierbaren Anteilen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Daraus wird deutlich, dass durch den Herstellungsprozess der Pellets der pH-Wert in Kaltwasser abnimmt und die alkalische Pufferkapazität der Kaltwasserextrakte der hergestellten Späne erhöht wird. Des Weiteren geht aus den tabellierten Angaben hervor, dass sowohl die wasserlöslichen als auch die in Ethanol-Cyclohexan löslichen Anteile durch den Prozess der Pelletherstellung erhöht werden. Diese Feststellungen gehen konform mit früheren Untersuchungsergebnissen an Fichtenholz, wonach infolge der Pelletherstellung merkliche Veränderungen im pH-Wert und in der Pufferkapazität der

Holzspäne stattfinden, die mit einer Erhöhung der in Kaltwasser extrahierbaren Stoffe einhergehen. Interessant ist ferner die Feststellung, dass der Kaltwasserextrakt der Holzpellets etwa 10-mal so hoch ist wie der der Holzspäne und dass auch der Gehalt an Ethanol-Cyclohexan-Extrakten der Holzpellets etwa doppelt so hoch ist wie der der Holzspäne.

Tabelle 5.1: Kaltwasserextrakte, pH-Wert, alkalische Pufferkapazität, Gehalt an Ethanol-Cyclohexan löslichen Anteilen und Feuchte von Pappelspänen und –pellets.

	Kaltwasser-extrakte [%]	pH-Wert	Pufferkapazität [mmol NaOH/ 100g Späne]	Ethanol-Cyclohexan [%]	Feuchte [%]
Pappelspäne	0,19	7,15	--	1,46	10,38
Pappelpellets (gemahlen)	1,96	6,43	0,19	2,72	7,14

Aus den Ergebnissen geht ferner hervor, dass der ermittelte Extraktstoffgehalt in Ethanol-Cyclohexan mit 1,46% deutlich niedriger liegt als der Extraktstoffgehalt der Kiefernholzspäne. Auch der pH-Wert des Pappelholzes war mit 7,15 relativ hoch, dies liegt womöglich an der Lagerung des Holzes. Untersuchungsergebnisse von Roffael und Uhde (2012) zeigen, dass während der Lagerung von Fichten- und Kiefernhackschnitzeln der Anteil an flüchtigen Säuren im Holz erheblich abnimmt. Ob während der Lagerung von Pappelholz über ein Jahr auch ein mikrobiologischer Abbau stattgefunden hat, der zur Erhöhung des pH-Wertes führt, wurde nicht verfolgt, da dies außerhalb des Untersuchungsbereichs dieses Berichts liegt.

5.1.2 Bestimmung der Emissionen an Kohlenmonoxid aus Holzspänen und Holzpellets des Pappelholzes

An den im Betriebsmaßstab hergestellten Pellets aus Pappelholz wurde die Kohlenmonoxidemission über 5 Tage ermittelt; zum Vergleich wurde die Kohlenmonoxidemission von Pappelholzspänen, aus denen die Pellets hergestellt wurden, ebenfalls bestimmt. Die Messungen wurden bis zum Erreichen eines Beharrungszustandes fortgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 nebeneinander gestellt.

Tab. 5.2: Emission von Kohlenmonoxid aus Pappelholzspänen und Pappelholzpellets in Abhängigkeit von der Prüfungsdauer

	Pappelspäne [ppm CO]		Pappelpellets [ppm CO]	
1.Messung	138	145	444	488
2.Messung	197	209	672	653
3. Messung	239	264	759	768
4.Messung	276	296	784	773
5. Messung	277	299	748	749
CO_2 nach Messung 5	4807	4784	6050	5754

Daraus wird deutlich, dass durch den Prozess der Pelletherstellung, wie zu erwarten ist, die Emission an Kohlenmonoxid aus dem Holz erhöht wird. Die Emission an Kohlenmonoxid nimmt mit der Lagerung während des Versuchs zunächst zu und erreicht nach einer Lagerungsdauer von etwa 3 Tagen ein annähernd konstantes Niveau, das zwischen 764 und 779 ppm liegt. Die Abgabe an Kohlenmonoxid liegt damit um etwa 60 – 70 % niedriger als im Falle von Kiefernholzpellets festgestellt wurde.

Aus den Ergebnissen lassen sich die Schlussfolgerungen ziehen, dass zum einen Pappelholz für die Herstellung von Holzpellets geeignet ist und zum anderen richtig geplante und planmäßig durchgeführte Holzlagerung zur Herstellung von Holzpellets mit niedriger CO-Emission führt. Die aus dem gelagerten Holz hergestellten Pellets wiesen keinen Geruch auf, insofern wird die allgemein vertretene Meinung, dass Pellets aus „frischen“ bzw. ungelagerten Pappelholzspänen nach dem Pressvorgang geruchsintensiv sind bzw. „stinken“ für Holzpellets aus gelagertem Holz nicht bestätigt.

5.2 Versuche mit kondensierten Tanninen als Antioxidationsmittel

Ziel des Betriebsversuchs, der am 24. April 2012 über mehrere Stunden stattgefunden hat, war es festzustellen, inwieweit die Zugabe von kondensierten Tanninen zu den Holzspänen die Emission aus den Pellets beeinflusst. Zum Vergleich wurde am gleichen Tag unter Verwendung der gleichen Späne ein Referenzversuch durchgeführt, bei dem die Späne ohne Tanninzugabe zu Holzpellets gepresst wurden. Die Durchführung des Versuchs ist nachstehend beschrieben.

5.2.1 Zweck des Versuchs

Der Versuch sollte klären, inwieweit kondensierte Tannine in der Lage sind, die Emission von Kohlenmonoxid (CO) aus den hergestellten Pellets zu reduzieren. Die Tannine sind in der Lage, Sauerstoff zu absorbieren und somit die hergestellten Holzpellets vor dem Angriff von Sauerstoff abzuschirmen.

5.2.2 Versuchsdurchführung

Es wurde eine 40%ige Tanninlösung an der Universität Göttingen hergestellt. Die Tanninlösung wurde auf etwa pH 8 mit Natriumhydroxid (NaOH) eingestellt. Es wurden etwa 190 Liter Tanninlösung mit dieser Methode vorbereitet. Die Tanninlösung wurde vor Versuchsbeginn mit 50 l Wasser verdünnt, da sich dies als erforderlich erwies, um die Lösung durch das vorhandene Pumpensystem des Pelletherstellers zu befördern.

Die Versuchsdurchführung ging folgendermaßen vor sich: Die Tanninlösung wurde den Holzspänen (Kiefernholz) unmittelbar vor dem Pressen zu Pellets zugegeben. Die Mengen an Tannin in den Holzspänen waren etwa 2 % (Feststoff / atro Späne). Die Tanninlösung ersetzte die Menge an Wasser, die üblicherweise den Holzspänen zugegeben wird. Auf diese Weise wurden mehrere Tonnen Pellets hergestellt. Die Herstellung der Pellets bereitete keine betriebsmäßigen Schwierigkeiten bzw. lief einwandfrei.

5.2.3 Eigenschaften der hergestellten Pellets

An den mit Tannin hergestellten Pellets wurden unmittelbar nach dem Pressen die Temperatur und die Feuchte ermittelt. Die Temperatur lag zwischen 85°C und 94°C im üblichen Bereich. Auch die Holzfeuchte der hergestellten Pellets lag unmittelbar nach dem Pressen, wie üblich, bei etwa 6,55%. Das Schüttgewicht der Holzpellets entsprach mit 671 kg/m³ den bei diesem Pellethersteller üblichen Werten.

5.2.4 Weitere Eigenschaften der mit kondensierten Tanninen hergestellten Pellets

Abriebverlust

Die hergestellten Pellets wiesen nach der Abkühlung einen Abriebverlust von nur 0,5% auf und liegen damit wesentlich niedriger als die üblichen Referenzwerte von ≥1%. Dies dürfte damit in Zusammenhang stehen, dass die kondensierten Tannine Bindemitteleigenschaften entfalten und den Zusammenhalt der Pellets auf diese Weise verbessern.

Emission von Kohlenmonoxid

An den mit Tanninen hergestellten Pellets wurde die Emission an Kohlenmonoxid ermittelt. Zum Vergleich wurde die Kohlenmonoxidemission aus den Referenzpellets, die ohne Tanninzugabe hergestellt sind, bestimmt. Auch der Sauerstoffgehalt wurde während des Versuchs bestimmt. Für die Ermittlung der CO-Abgabe wurden jeweils 3 kg Pellets in einen verschlossenen Edelstahlbehälter gegeben und bei 55°C für 120 h gehalten. Im Abstand von 24 h wurde der CO-Gehalt ermittelt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen (hier im Einzelnen nicht aufgeführt) über die Emission an Kohlenmonoxid lassen deutlich werden, dass die Zugabe von kondensierten Tanninen die Emission an Kohlenmonoxid aus den Pellets um etwa 20 % deutlich verringert.

Formaldehydabgabe aus den Tannin-Pellets

An den hergestellten Pellets wurde auch die Formaldehydabgabe nach der Flaschenmethode (EN 717-3) nach einer Versuchsdauer von 24 h ermittelt. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass die tanninhaltigen Pellets eine deutlich niedrigere Formaldehydabgabe aufweisen als die ohne Tannin hergestellten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.1 zusammengestellt.

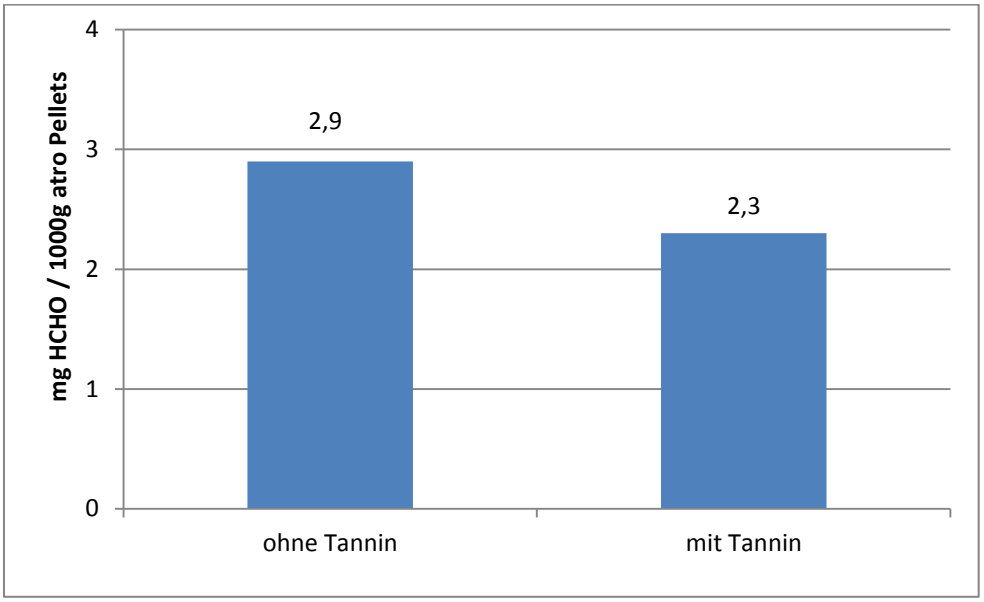


Abb. 5.1: Einfluss der Zugabe kondensierter Tannine während der Pelletherstellung auf die Formaldehydabgabe aus Holzpellets, gemessen nach der Flaschenmethode, Prüfdauer 24 h

5.3 Zusammenfassung

Die Versuchsergebnisse lassen deutlich werden, dass die Zugabe von kondensierten Tanninen bei der Herstellung von Holzpellets unter optimierten Bedingungen den Abriebverlust deutlich erniedrigt, die Emission an Kohlenmonoxid verringert und die Abgabe an Formaldehyd aus den hergestellten Pellets um etwa 20 % reduziert.

6. Industrieversuche im Rahmen des Projektes

Die folgenden Industrieversuche wurden im Rahmen des Verbundprojektes „Umweltgerechte Herstellung und Lagerung von Holzpellets“ durchgeführt.

6.1 Betriebsversuch zur Erfassung des Einflusses der verschiedenen Prozessschritte auf die Eigenschaften der Holzspäne und der Emission

Am 21.9.09 wurde ein Industrieversuch im Rahmen des Verbundprojektes bei Fa. Baust Holzbetriebs GmbH in 59889 Eslohe durchgeführt.

Inhalt des Versuches: Emissionspotential in den einzelnen Prozessschritten bei der Pelletherstellung mit Fichtenspänen ermitteln.

Aufbau des Versuches: Entnahme von Proben bei folgenden Prozessschritten:

- Rundholz (Fichte)
- Sägespäne vor dem Trockner
- Sägespäne beim Verlassen des Trockners
- Sägespäne bei der Entnahme aus dem Trockenspansilo
- Späne nach der Bearbeitung durch eine Hammermühle
- Stärkeprobe
- Späne vor der Pressung
- Pellets beim Verlassen der Presse
- Pellets beim Verlassen des Kühlers
- Pellets aus dem Lager nach Ablagerung über 4 Wochen

Ziel des Versuches: Untersuchung des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf das Emissionsverhalten von Fichtenholz. Die Ergebnisse sind in Kap. 1.6 des Berichtes ausführlich besprochen.

6.2 Betriebsversuch zum Einfluss der verschiedenen Prozessschritte auf die Emission

Am 21.06.2010 wurde ein Industrieversuch im Rahmen des Verbundprojektes bei einem Pellethersteller durchgeführt.

Inhalt des Versuches: Emissionspotential in den einzelnen Prozessschritten bei der Pelletherstellung mit Kiefernspänen ermitteln.

Aufbau des Versuches: Entnahme von Proben bei folgenden Prozessschritten:

- Rundholz (Kiefer)
- Sägespäne vor dem Trockner
- Sägespäne beim Verlassen des Trockners
- Sägespäne bei der Entnahme aus dem Trockenspansilo
- Späne nach der Bearbeitung durch eine Hammermühle
- Späne vor der Pressung
- Pellets beim Verlassen der Presse
- Pellets beim Verlassen des Kühlers
- Pellets aus dem Lager nach Ablagerung über 4 Wochen

Ziel des Versuches: Untersuchung des Einflusses der Baumart des Rohstoffes auf das Emissionsverhalten

Eine ausführliche Berichterstattung über die Versuche bei der Lagerung von Kiefernholzspänen im Vergleich zu Fichtenholzspänen befindet sich in Kapitel 4 des Berichts.

6.3 Betriebsversuch zur Erfassung des Lagerungseinflusses auf die Emission

Am 29.09.2010 wurde ein Industrieversuch im Rahmen des Verbundprojektes durchgeführt.

Inhalt des Versuches: Emissionspotential bei der Pelletherstellung mit frischen Kiefernhackschnitzeln
Anlage einer Hackschnitzelschüttung von 300 srm mit Temperatursonden

Aufbau des Versuches: Entnahme von Proben bei folgenden Prozessschritten:

- Hackschnitzel Kiefer, frisch
- Aufgabe als Monocharge auf den Trockner
- Pellets beim Verlassen des Kühlers
- Wöchentliches Auswerten der Temperatursonden der Hackschnitzelschüttung aus den gleichen Hackschnitzeln über 8 Wochen

Ziel des Versuches: Untersuchung des Einflusses der Lagerzeit des Rohstoffes in Form von Hackschnitzeln. Vergleich frischer Rohstoff zu 8 Wochen abgelagertem Rohstoff

Die Ergebnisse der Untersuchungen bestätigen die Feststellung, dass eine Lagerung der Kiefernhackschnitzel die Emission an Kohlenmonoxid verringert. Im Rahmen eines zweiten Betriebsversuchs beim gleichen Pellethersteller wurde auch der Einfluss der Lagerung von Pellets auf die Kohlenmonoxidemission ermittelt. Auch die hier erzielten Ergebnisse sind im Kapitel 4 ausführlich besprochen. Diese zeigen einen deutlichen Einfluss der Lagerung auf die Kohlendioxidemission von Pellets.

6.4 Betriebsversuch mit Hackschnitzeln aus frisch eingeschlagenem Fichtenholz

Am 08.11.2010 wurde ein Industrieversuch im Rahmen des Verbundprojektes bei Fa. Schellinger aus 88250 Weingarten im Werk Krauchenwies durchgeführt.

Inhalt des Versuches: Emissionspotential bei der Pelletherstellung mit frischen Fichtenhackschnitzeln
Anlage einer Hackschnitzelschüttung von 300 srm mit Temperatursonden

Aufbau des Versuches: Entnahme von Proben bei folgenden Prozessschritten:

- Hackschnitzel (Fichte), frisch
- Aufgabe als Monocharge auf den Trockner
- Pellets beim Verlassen des Kühlers
- Wöchentliches Auswerten der Temperatursonden der Hackschnitzelschüttung aus den gleichen Hackschnitzeln über 8 Wochen

Ziel des Versuches: Untersuchung des Einflusses der Lagerzeit des Rohstoffes in Form von Hackschnitzeln. Vergleich frischer Rohstoff zu 8 Wochen abgelagertem Rohstoff

Die Ergebnisse zu diesem Versuch sind im Rahmen des Forschungsvorhabens besprochen und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen ausführlich gewürdigt worden.

6.5 Betriebsversuch zum Einfluss der Lagerung von Rundholz der Fichte auf die Emission

Am 15.11.2010 wurde ein Industrieversuch im Rahmen des Verbundprojektes bei Fa. Westerwälder Holzpellets in 57520 Langenbach durchgeführt.

Zweck des Versuches: Emissionspotential bei der Pelletherstellung mit abgelagertem Fichtenrundholz

Aufbau des Versuches: Entnahme von Proben bei folgenden Prozessschritten:

- Rundholz (Fichte)
  - 3 m Stammlänge
  - Lagerzeit seit Fällung 18 Monate
- Nach der Hackung
- Aufgabe als Monocharge auf den Trockner
- Sägespäne beim Verlassen des Trockners
- Pellets beim Verlassen des Kühlers

Ziel des Versuches: Untersuchung des Einflusses der Lagerzeit des Rohstoffes in runder Form

6.6 Betriebsversuch mit frisch eingeschlagenem Rundholz der Fichte

Am 17.12.2010 wurde ein Industrieversuch im Rahmen des Verbundprojektes bei Fa. Westerwälder Holzpellets in 57520 Langenbach durchgeführt.

Zweck des Versuches: Emissionspotential bei der Pelletherstellung mit frischem Fichtenrundholz

Aufbau des Versuches: Entnahme von Proben bei folgenden Prozessschritten:

- Rundholz (Fichte)
  - 3 m Stammlänge
  - frisch

- Nach der Hackung
- Aufgabe als Monocharge auf den Trockner
- Sägespäne beim Verlassen des Trockners
- Pellets beim Verlassen des Kühlers

Ziel des Versuches: Untersuchung des Einflusses der Lagerzeit des Rohstoffes in runder Form

Über die Ergebnisse ist unter Abschnitt 4.5.7 ausführlich berichtet worden.

6.7 Betriebsversuch mit gelagerten Fichtenholzhackschnitzeln

Am 30.12.2010 wurde ein Industrieversuch im Rahmen des Verbundprojektes bei Fa. Schellinger aus 88250 Weingarten im Werk Krauchenwies durchgeführt.

Inhalt des Versuches: Emissionspotential bei der Pelletherstellung mit 8 Wochen abgelagerten Fichtenhackschnitzel
Herstellung von Pellets aus der Hackschnitzelschüttung von 300 srm, die mit Temperatursonden überwacht wurde.

Aufbau des Versuches: Entnahme von Proben bei folgenden Prozessschritten:

- Hackschnitzel (Fichte), 8 Wochen abgelagert
- Aufgabe als Monocharge auf den Trockner
- Pellets beim Verlassen des Kühlers

Ziel des Versuches: Untersuchung des Einflusses der Lagerzeit des Rohstoffes in Form von Hackschnitzeln. Vergleich frischer Rohstoff zu 8 Wochen abgelagertem Rohstoff

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Kap. 4 zusammengestellt, auch die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestätigen die wiederholt getroffene Feststellung, dass die Lagerung der Holzspäne einen vermindernden Einfluss auf die Emission mit sich bringt.

6.8 Betriebsversuch zum Einfluss der Zugabe von kondensierten Tanninen auf die Eigenschaften von Holzpellets

Am 29.04.2012 wurden bei einem Pellethersteller Versuche über den Einfluss der Tanninzugabe bei der Herstellung von Holzpellets durchgeführt. Der Versuch erstreckte sich über den Zeitraum von mehreren Stunden. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5 zusammengestellt. Daraus wird deutlich, dass kondensierte Tannine nicht nur die Emission an Kohlenmonoxid verringern, sondern auch den Abriebverlust der Pellets deutlich verbessern.

6.9 Betriebsversuch mit gelagertem Pappelholz als Rohstoff für die Pelletherstellung

Ein Versuch betraf die Herstellung von Pellets aus gelagerten Pappelholzspänen. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Kapitel 5 zusammengestellt. Daraus wird deutlich, dass gelagertes Pappelholz für die Herstellung von Pellets geeignet ist. Gelagerte Pappelspäne weisen niedrige Emissionen auf.

6.10 Weitere Betriebsversuche

Es sind mehrere Versuche in unterschiedlichen Anlagen der Pelletherstellung durchgeführt worden, die die gewonnenen Ergebnisse zum Einfluss der Lagerung von Rundholz und von Hackschnitzeln auf die Emission von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid vollauf bestätigen. Auch der Einfluss der Holzfeuchte der Hackschnitzel auf die Emission ist durch mehrere Versuche bestätigt worden.

7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die im Rahmen des Forschungsvorhabens erzielten Ergebnisse lassen folgende wesentliche Schlussfolgerungen zu:

Während der Pelletherstellung erfahren das Holz bzw. die daraus hergestellten Späne tiefgreifende Veränderungen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Hierzu gehören:

- Das Holz wird durch den Pelletierungsvorgang verdichtet von einer Rohdichte von 0,4 – 0,5 g/cm³ auf über 1 g/cm³

  Das Holz wird chemisch verändert, hierdurch nimmt der Kaltwasserextrakt-stoffgehalt des Holzmateriales zu und dessen pH-Wert deutlich ab.

- Der Pelletierungsvorgang geht mit einer Erhöhung der Emission an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid aus den Holzspänen einher, die Holzpellets vermögen Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in einem größeren Umfang zu emittieren als die verwendeten Holzspäne. Die Zunahme an Kohlenmonoxid wird hauptsächlich durch den Pressvorgang hervorgerufen.

- Die Ergebnisse lassen weiterhin deutlich werden, dass für die Emission an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid die Extraktstoffe des Holzes und ihre chemische Beschaffenheit eine entscheidende Rolle spielen. Die Emission an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ist je nach Holzart unterschiedlich. Extrakt-stoffreiche Hölzer wie Kiefer emittieren weitaus größere Mengen an Kohlen-monoxid und Kohlendioxid im Verhältnis zu vergleichsweise extraktstoffarmen Hölzern wie Fichte.

- Die Lagerung des Holzes in Form von Hackschnitzeln oder Rundholz verringert den Extraktstoffgehalt. Der Gehalt an Fetten und Harzen nimmt während der Lagerung deutlich ab. Auch die Emission an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid wird durch die Lagerung merklich vermindert. Die Lagerung von Holzpellets nach ihrer Herstellung wirkt sich ebenfalls auf die Emission verringernd aus. Die auszuliefernden Pellets sollten insofern vor der Auslieferung annähernd Umgebungstemperatur aufweisen.

- Die feinen Fraktionen der Holzspäne, die extraktstoffreiche parenchymatische Zellen in großem Umfang enthalten, sind emissionsträchtig. Durch Absiebung der feinen Fraktion kann die Emission verringert werden. Die Absiebung der Feinfraktion (≤ 0,4 mm) (ca. 8%) verringerte die Emission von Kiefernholzspänen um ca. 10 %. Die Auswirkung der Absiebung der Feinfraktion der Späne hängt von ihrem Anteil an den Spänen ab. Die Emission an Kohlenmonoxid wird auch durch die Mahlung infolge der Oberflächenvergrößerung erhöht.

- Die Emission aus dem Holz und aus den daraus hergestellten Pellets wird durch die Erhöhung der Temperatur forciert. Insofern kann eine Kühlung und Belüftung der hergestellten Pellets zur Verringerung der Emission an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid führen.

- Es entweichen aus den Holzspänen weitere flüchtige Verbindungen wie Monoterpene und Aldehyde. Die Emission an diesen Verbindungen lässt mit der Lagerung nach.

- Holzspäne geben nicht nur holzgenuine Emissionen (primäre Emissionen) wie Monoterpene ab, sondern auch Reaktionsprodukte von primären Extrakten mit dem Luftsauerstoff (sekundäre Emissionen).

- Die Entfernung der Holzextraktstoffe durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln verringert die Emission an primären (holzgenuinen) und sekundären Emissionen erheblich. Die Entfernung der Extrakte ist jedoch für die Industrie keine praktikable Lösung.

- Die Holzfeuchte spielt bei der Emission eine große Rolle. Feuchte Holzspäne emittieren weitaus weniger an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Vergleich zu trockenem Holz. Die Erhöhung der Spanfeuchte von etwa 7 % auf ca. 16 % verringert die Emission der Späne an Kohlenmonoxid um etwa 70 %.

- Unter den Extraktstoffen sind besonders die Fettanteile im Holz relevant. Ungesättigte Fettsäuren geben weitaus mehr Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ab als gesättigte. Die Emission an Kohlenmonoxid aus den Holzspänen und Holzpellets scheint mit Oxidationsvorgängen der Fette in Zusammenhang zu stehen.

- Der Abbau von Fettsäuren im Holz führt zur Bildung von aliphatischen Aldehyden wie Hexanal, Pentanal usw.
- Das extraktstoffreiche Kiefernholz gibt weitaus mehr Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ab als das extraktstoffarme Fichtenholz.
- Betriebsversuche haben den Nachweis erbracht, dass die Lagerung von Kiefern- und Fichtenholz, sei es in Form von Rundholz, sei es in Form von Hackschnitzeln, eine erhebliche Verminderung der Emission aus den daraus hergestellten Pellets nach sich zieht. Insofern führt eine richtig geplante Lagerung von frischem Kiefernholz zur Verminderung der Emission an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Dies wurde durch die Betriebsversuche sowohl an Kiefern- als auch an Fichtenholz vollauf bestätigt.
- Eine vorgeschaltete Oxidation der Holzspäne mit Wasserstoffperoxid kann die Lagerungsdauer verringern. Hier sind jedoch weitere vertiefte Untersuchungen erforderlich.
- Eine Behandlung der Holzspäne mit polyphenolischen Tanninen führt zur Verminderung der Emission sowie zur Reduzierung der Abriebverluste der hergestellten Pellets. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Polyphenole ein Bindungsvermögen entfalten und als Sauerstofffänger wirken. Dies wurde durch mehrere Betriebsversuche unter Beweis gestellt.

8. Literaturverzeichnis

Arshadi, M., Geladi, P., Gref, R. and Fjällström, P. (2009) Emission of Volatile Aldehydes and Ketones from Wood Pellets under Controlled Conditions. Annals of Occupational Hygiene, doi: 10.93/annhyg/mep058

Arshadi, M., Gref, R. (2005) Emission of volatile organic compounds from softwood pellets during storage. Forest Products Journal Vol. 55, No. 12 p. 132-135

Assarsson, A. and Croon, I. (1963): Studies on wood resin, especially the change in chemical composition during seasoning of the wood. Part 1. Changes in the composition of the ethyl ether soluble part of the extractives from birch wood during log seasoning. Svensk Papperstidn. 66 (21): 876 – 883

Augustin, H. und Puls, J. (1982) Perspectives on the production of chemicals from wood. In: Chemical processing of wood. Supplement 13 to Volume XXXIV of the Timber bulletin for Europe, S. 8…24, Geneve April 1982

Back, E. (2000) Emission of volatile compounds in pitch control, wood resin and deresination. Ernst Back, Lawrence H. Allen: 376 - 381

Back, E.L. and Allen, L. (2000) Pitch control, wood resin and deresination. Tappi Press, ISBN 0-89852-519-5

Behr, H. M. (2009) Rohstoffe für die Holzpelletherstellung. Vortrag, gehalten anlässlich der Fachtagung „Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe“ am 17. und 18. 11. 2009 in Göttingen

Blažej, A. (1979) Chemie des Holzes. VEB-Fachbuchverlag Leipzig, S. 24, Lizenznummer: 114-220/74/79

Brocksiepe, H.G. (1960) in Winnacker und L. Küchler: Chemische Technologie. 2. Auflage, Band 2, 633; Carl Hanser Verlag, München

Brocksiepe, H.G. (1977): private Mitteilung an E. Roffael

Dinwoodie, J. (1989) Environmental degradation and its Prevention. Case Histories chapter 8 in Nature´s Cellular, Polymeric fibre-composite, ISBN 0-901462-35-7

Emhofer, W. (2009) I-1-35 Pelletslager. Teilbericht: Ergebnisse aus dem Arbeitspaket 3 Literaturrecherche. Bioenergy 2020+

Emhofer, W. und Pointner, C. (2009) Lagertechnik und Sicherheit bei der Pelletslagerung. Endbericht 367 TR I-1-35 zu dem Projekt I-1-35, bioenergy2020+

Fengel, D. und Przyklenk, M. (1983) Vergleichende Extraktbestimmungen zum Ersatz von Benzol durch Cyclohexan. Holz Roh- und Werkstoff 41: 193 – 194

Fengel, D. (1966) In Fengel, D. und Wegener, G. (1984): Wood (Chemistry, Ultrastructure and Reactions) S. 328

Goring, D. A. I. (1963) Thermal Softening of Lignin Hemicellulose and Cellulose. Pulp Paper Mag. Canada 64, No. 12; T-517-T-527 (December, 1963)

Gruber, E. (1974a) Die Biosynthese der Cellulose. Das Papier 28: 273 – 277

Gruber, E. (1974b) Welche Rolle kommt der Cellulose als Energiequelle und Rohstoff zu? Das Papier 28: 277 – 281

Hameed, M. und Roffael, E. (1999) Veränderung des Gehalts an Ethanol-Cyclohexan Extrakten in Kiefernsplint- und Kiefernkernholz infolge thermischer Behandlung. Holz als Roh- und Werkstoff 57, 294

Hemingway, R. W., Nelson, P. J. und Hillis, W. E. (1971) Rapidoxidation of Fats and Resins in Pinus radiate chips for pitch control. Tappi 54 (1), 95 - 98

Jayme, G. und Harders-Steinhäuser, M. (1966) Über den mikroskopischen Harz-nachweis in Zellstoffen. Das Papier 20: 859 – 864

Kleinert, T. N. und Morton, J. R. (1962) Electron spin resonance in wood grinding and wood pulping. Formation of free radicals in wood grinding and wood pulping. Nature 196, No. 4852, 334 – 336

Kolllmann, F. und Fengel, D. (1965) Änderungen der chemischen Zusammensetzung von Holz durch thermische Behandlung. Holz als Roh- und Werkstoff 23, 461-468

Kraft, R. (2010) Abgabe von Kohlenmonoxid aus Fichten- und Kiefernholzspänen. Unveröffentlichte Ergebnisse

Kuang, X, Shankar, T. J., Bi, X. T., Sokhansanj, S., Lim, C. J. and Melin, S. (2008) Characterization and Kinetics Study of Off-Gas Emissions from stored Wood Pellets. Annals of Occupational Hygiene, 52, 675-683, 2008

Lelis, R. (1992) Zum Verhalten von Splint- und Kernholz der Kiefer bei der Verleimung mit Harnstoffformaldehydharzen (UF-Harzen) und Diisocyanat-Klebstoffen (PMDI). Magisterarbeit Universität Göttingen 1992

Marutzky, R. und Seeger, K. (1999) Energie aus Holz und anderer Biomasse. DRW-Verlag, ISBN 3-87181-347-8

Meier, D. M. (2008) Die Kunst des Pelletierens – Erfahrungen aus 25 Jahren Holzpelletiertechnik. Vortrag, gehalten anlässlich des 8. Industrieforums Pellets am 28 – 29. 10. 2008 in Stuttgart

Niemz, P. (1993) Physik des Holzes und der Holzwerkstoffe. Kapitel 6.6: Einfluss der Temperatur auf die Eigenschaften des Holzes (S. 99-102), DRW-Verlag, ISBN 3-87181-324-9

Patzak, W. und Schulz, H. (1978) Bedeutung und Zukunft von Holz als Energieträger, insbesondere in der Holzindustrie. Holz als Roh- und Werkstoff 35, 89-99

Roffael, E. und Uhde, M. (2012) Influence of storage on the emission of volatile acids from wood chips. Eur. J. Wood Prod.: DOI 10.1007/s00107-011-0585-4

Sandermann, W. (1973) Die „wahren“ Dimensionen im makromolekularen Bereich. European Journal of Wood and Wood Products, Vol. 31, No. 1, Jan. 1973

Saranpää, P. and Nyberg, H. (1987a) Lipids and sterols of Pinus sylvestris L. sapwood and heartwood. Trees 1: 82 – 87

Saranpää, P. and Nyberg, H. (1987b) Seasonal variation of neutral lipids in Pinus sylvestris L. sapwood and heartwood. Trees 1: 139 – 144

Schäfer, M., und Roffael, E. (1995) Einfluß der Lagerung von Industrierestholz der Kiefer und der Fichte auf seine Eignung für die Herstellung von Spanplatten und mitteldichten Faserplatten (MDF). Teil 1: Kenntnisstand und Einführung in die Thematik Holz-Zentralblatt 121: 1485, 1490 und 1518

Schäfer, M. (1996) Einfluß der Lagerung von Fichten- und Kiefern-Industrierestholz aus der Profilzerspanung auf die Eigenschaften von Spanplatten und mitteldichten Faserplatten (MDF). Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen

Schäfer, M., und Roffael, E. (2000) On the formaldehyde release of wood. Holz als Roh- und Werkstoff 58, 4, 259-264

Seeger, K. (1992) zitiert in G. Becker (1995) Im Kreislauf der Natur: Chancen für eine moderne Energieversorgung mit Holz. Tagungsband der Fachtagung am 09.11.1994 in Kassel

Shafizadeh, F. (1984) The chemistry of pyrolysis and combustion. S. 489-529 in Chemistry of solid wood. Edited by R. M. Rowell: Advances in chemistry series 207, ISBN 0065-2393-207

Sohn, A.W. (1978) Lignin. Ulmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. 4. neubearbeitete Auflage, Band 16, 253 – 260

Anlage 1

„Effect of some treatments on the emission of volatile compounds from chips used in pellets making processes“

Effect of some treatments on the emission of volatile compounds from chips used in pellets making processes

M. Gabriel[1], S. Paczkowski[1], S. Nicke[1], S. Schütz[1], C. Behn[2], R. Kraft[2], E. Roffael[3]

[1] Georg-August-Universität Göttingen, Büsgen-Institut, Abteilung Forstzoologie und Waldschutz, Büsgenweg 4, 37077 Göttingen, Deutschland

[2] Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Forstbotanik, Abteilung Molekulare Holzbiotechnologie und Technische Mykologie, Büsgenweg 2, 37077 Göttingen, Deutschland

[3] Georg-August-Universität Göttingen, Büsgenweg 1, 37077 Göttingen, Deutschland

Corresponding author: Edmone Roffael, eroffae1@gwdg.de

Abstract Emission of volatile organic compounds (VOC) from wood during processing to pellets – significance of wood extractives

Cellulose, hemicelluloses and lignin are the main components of the cell wall in wood. Moreover, wood contains different amounts of extractives, depending on the wood species. Extractives in soft woods play an important role during processing of wood to different wood products. The influence of storage on the change in extractives and the emission of monoterpenes (primary emission) and aliphatic aldehydes as degradation products of fats and fatty acids (secondary emission) were studied. Quantitative differences between pine (Pinus sylvestris) and spruce wood chips (Picea abies) in the emission were evaluated and discussed. The results indicate that the chemical composition of wood extractives is pertinent to the emission of primary and secondary volatile organic compounds (VOC) and that wood storage is also relevant to the emission level. The intense of change in primary and secondary emissions due to storage depends on the wood species as well as on the boundary conditions under which storage is carried out. The results also indicate that removal of wood extractives by extraction with ethanol-cyclohexane or treatment with sodium hydroxide decreases the emission of primary and secondary volatile compounds drastically. Nevertheless, certain amounts of volatile organic compounds are still detectable.

Zusammenfassung Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) von Holzspänen für die Pelletsherstellung – Bedeutung der Holzextraktstoffe

Die Cellulose, die Hemicellulosen und das Lignin sind die Hauptkomponenten der Zellwand im Holz. Holz enthält darüber hinaus, je nach Holzart, unterschiedliche Mengen an akzessorischen Bestandteilen, die auch als Extraktstoffe bezeichnet werden. Diese spielen während der Verarbeitung von Holz zu unterschiedlichen Holzprodukten eine wichtige Rolle. Die Untersuchungen betreffen den Einfluss der Lagerung von Holzspänen unter den Bedingungen der Pelletherstellung auf die Emission von Monoterpenen und aliphatischen Aldehyden als Abbauprodukte der Lipide aus dem Holz. Die Ergebnisse zeigen deutliche Unterschiede in der Emission zwischen Kieferholzspänen (Pinus sylvestris) und Fichtenholzspänen (Picea abies) und lassen darüber hinaus deutlich werden, dass die chemische Zusammensetzung der Holzextraktstoffe einen großen Einfluss auf die Emission von primären (Monoterpene) und sekundären (aliphatische Aldehyde) flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) hat. Ferner üben die Randbedingungen, unter denen sich die Lagerung der Holzspäne vollzieht, eine entscheidende Rolle aus. Insgesamt zeigte sich, dass die Lagerung erheblich zur Verminderung der Emission an primären und sekundären Verbindungen beiträgt. Die Ergebnisse lassen darüber hinaus deutlich werden, dass die Extraktion von Inhaltsstoffen des Holzes mit Ethanol-Cyclohexan die Emission erheblich verringert, jedoch nicht total inhibiert. Ähnliches gilt auch für die Behandlung mit verdünnter Natriumhydroxidlösung. Nach der Extraktion bleiben noch nachweisbare Mengen an VOC übrig.

1. Introduction

In the last decade the use of wood as a source of bioenergy increased tremendously and is now facing renaissance, especially in Europe. In Germany wood pellets are, in general, made from softwoods like pine (Pinus sylvestris L.) and spruce (Picea abies (L.) Karst). Hardwoods like beech (Fagus sylvatica L.) attracted so far little attention as a raw material for this industry. However, different poplar wood species are gaining some importance. For pellet making mainly saw mill residues and to a lesser extent round wood are used. Wood chips are used either in the fresh state or after storage for weeks or even months.

In the process of pellet making fresh or stored wood chips are dried to a moisture content of about 8 – 10 % at temperatures ranging from 100°C to 140°C. Lower temperatures can also be used for drying. Thereafter, the dried chips are ground by a hammer mill to fine meal and pressed at a temperature around 100°C through the holes of a die. During the pressing step water or steam may also be injected to soften the wood material to reach some sort of thermal plasticization (Goring 1963, Back 1973). The high temperature and pressure created during the pressing operation enhance also the self-bonding properties of the wood particles. Natural binders like native or modified starches can also be added as an external bonding agent (Döring 2010).

Roffael and Kraft (2010) determined the change in the pH-value of wood during the different steps of pellet making and established that the pH-value of spruce wood decreases noticeably and the alkaline buffering capacity of wood increases significantly during the process of pellet making. Moreover, the cold water extractives of spruce wood ascend to a higher level indicating some hydrothermal degradation of

wood due to the process of pellet making. Especially the pressing process seems to thermally degrade wood.

1.1 Changes in wood and wood extractives

Wood chips used for pellet making experience during storage as well as during the process of pellet making significant changes in their extractives, which impact also the emission of volatile organic compounds (VOC) (Roffael 2006). Also, the ensuing storage of pellets in big silos after production is relevant to emission as the temperature during storage may hike up to high values reaching 80°C or even more (Svedberg et al. 2004).

During storage of wood, wood extractives undergo changes both in amount and in chemical composition leading to changes in the emission of VOC qualitatively and quantitatively. During storage wood extractives, especially lipophilic extractives migrate to the surface of wood (Back 1988). In the surface of wood oxidation processes (autoxidation) unfold leading to formation of products of pungent odour like hexanal (Arshadi and Gref 2005). In this context, unsaturated fatty acids, their glycerides and sterylesters seem to play an important role in the formation of saturated aldehyde compounds like hexanal and heptanal via autoxidation etc. (Back 2000a). The formation of such degradation products is induced by autoxidation of wood extractives (Back and Allen 2000). Wood-based panels like oriented strand boards (OSB) and medium density fibreboards (MDF) emit also hexanal as a degradation product of wood extractives (Brown 1999, Baumann et al. 2000). Excessive degradation of wood extractives may lead also to the formation of carbon monoxide, a gas of high health relevance. However, the mechanism of formation of

carbon monoxide is not well established. Svedberg et al. (2004) found that the emission of carbon monoxide during storage of wood pellets peaked after about 8 weeks, the release of carbon monoxide reached values of 120 mg/m³ and that of aldehydes nearly 100 mg/m³.

During storage hydrolysis of esterified fatty acids, especially fats, takes place leading mainly to the formation of free unsaturated fatty acids, which are susceptible to autocatalytic oxidation leading, among others, to the formation of saturated aldehydes from pentanal up to decanal. The oxidation rate of unsaturated acids depends on the nature of the acid itself. According to Back and Allen (2000) the oxidation rate of linolenic acid (3 double bonds) is about twice that of linoleic acid (2 double bonds).

Besides oxidation products of unsaturated fatty acids monoterpenes are also emitted, which are part of the oleoresin in the resin canals. Monoterpenes constitute in general about 10% of the total wood resins (2 – 5%) in coniferous woods. Especially, pine wood contains besides monoterpene compounds a high amount of esterified fatty acids, among which polyunsaturated fatty acids like linoleic and linolenic acids are main components.

Lipids in pine wood trees experience seasonal changes in content and in chemical composition. The content of free fatty acids in sapwood reaches a maximum at the beginning and the end of the vegetation period. Moreover, saturated fatty acids like palmitic and stearic acids are notably higher in winter than in summer time (Saranpää and Nyberg 1987a, b). During storage and due to thermal treatment the content of esterified fatty acids decreases rapidly due to hydrolysis. The proportion of unsaturated free fatty acids susceptible to oxidation increases, reaches a maximum and decreases again (Fig. 1). The decrease is due to autoxidative degradation

(Assarsson and Croon 1963). Degradation of unsaturated fatty acids can be catalysed by heat and light and inhibited by radical scavengers (Chan 1987).

Fig. 1 Change in birch wood extractives (Betula pendula) on storage of round wood (Assarsson and Croon 1963)

Abb. 1 Veränderung in den Extraktstoffen des Birkenholzes (Betula pendula) infolge Lagerung (Assarsson und Croon 1963)

According to Back and Allen (2000) one has to differentiate between primary volatiles and secondary volatiles; primary volatiles are chemical volatile compounds, which are already present in wood, whereas secondary volatiles are formed by oxidative degradation of wood extractives and scission of formed unsaturated fatty acids. Insofar, monoterpenes are primary volatile compounds, whereas aliphatic saturated aldehydes as hexanal and heptanal are secondary volatile compounds. According to Back (2000a) different aldehydes can be formed by oxidative degradation and scission of unsaturated fatty acids.

The formation of secondary volatile compounds depends upon several boundary conditions like temperature, presence of oxidising agents etc. During outdoor storage the extractive content of wood and the chemical composition of extractives change significantly. Oxidation products of fatty acids like hexanal, pentanal etc. start to build up after oxidation sets in and at a rate depending on the available oxygen (Fig. 2). The composition of aldehydes liberated from wood changes due to further oxidation (Back 2000a). Wet wood is, in general, less susceptible to oxidation compared to dry wood.

Fig. 2 Change in the chemical composition of volatile organic compounds (VOC) due to storage of soft wood (Back 2000a) and formation of different higher aldehydes by oxidative degradation and scission of unsaturated fatty acids

Abb. 2 Veränderung der chemischen Zusammensetzung der flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) infolge Lagerung von Nadelholz (Back 2000a) und Bildung von oxidativen Produkten durch Abbau von ungesättigten Fettsäuren

Fats occur mainly in the parenchyma cells in sapwood, in the transition zone between sap- and heartwood itself. Back (2000**b**) wrote a detailed review on the location and morphology of resin components in wood.

2. Objective of the work

The main objective of the research work was to study the change in the emission of primary volatiles, especially monoterpene compounds, and the formation of secondary volatiles as saturated aldehydes during storage of pine and spruce wood in a temperature range common in storage of wood chips used for making pellets. Moreover, it was also one of the aims of the work to study the change in wood emission due to removal of wood extractives by different common chemical treatments. There are well-known methods to determine the extractive content in wood, like the method published by Fengel and Przyklenk (1983). The aim of the study was to find out the level of emission after removal of the extractives using such a method, as the authors are not aware of any scientific work pertaining to this issue.

3. Experimental work

3.1 Preparation of wood samples

To study the influence of storage of wood a sample of freshly prepared pine and spruce wood chips (50 g) was stored in a closed Erlenmeyer glas flask (volume 1000 cm^3) in an oven at 40 °C for a time interval of 4 weeks (trt #1). Another sample was stored in a closed Erlenmeyer glas flask for 4 weeks at 40°C and thereafter 1 day at 80°C (trt #2). In separate experiments pine wood chips were also stored once for only one day at 80°C (trt #3) and once again for two days at 80°C (trt #4) in a closed Erlenmeyer glas flask. As a control a fresh sample was taken.

In another set of experiments the influence of extractive removal on the emission was evaluated. For this purpose a sample of pine wood chips, previously stored for nearly 10 weeks at room temperature, was extracted by ethanol-cyclohexane in a ratio of 1:2 (trt #5) according to the method described by Fengel and Przyklenk (1983). In another experiment a treatment with 1% sodium hydroxid solution (trt #6) was used instead of extraction with ethanol-cycloheaxne. The emission from the untreated chips was also measured as a reference.

3.2 GC-Methods

3.2.1 Chemicals

A mixture of methanol (Merck 99.8%) / methylene chloride (Merck 99%) solution (1:2) was used to dilute the following substances as standards:

3-carene (Roth 90%), decanal (Acros 95%), heptanal (Acros 95%), hexanal (Aldrich 98%), nonanal (Merck 98%), octanal (Acros 99%), 2-pentylfuran (Aldrich 98%), a racemic mixture of α-pinene enantiomers (Aldrich 98%) and (1S)-(-)-β-pinene (Aldrich 97%).

3.2.2 Experimental design

For the thermal oxidation experiments a modified gas chromatograph (GC) oven (Fracovap Series 4160, Carlo Ebra Strumentazione, Radono, Italy) was used as a heating chamber. A glass flask (250 ml Duran, Schott, Mainz, Germany) was put into the oven, the temperature was adjusted to 25°C, and synthetic air (20% O_2 in N_2, AirLiquid, Düsseldorf, Germany) was led into the flask with a flow rate flow of 1.2 l/min. The air was sucked out of the glas flask and led through a charcoal volatile trap (1.8 mg Charcoal, CLAS Filter, Daumazan sur Arize, France) outside the oven by a rotary vane pump (Fürgut, Tannheim, Germany) with an air flow rate of 1.2 l/min. After inserting of 15 g of the wood chip sample, a control was taken at 25°C. Afterwards, the temperature was adjusted to 105°C and volatiles were sampled after 0.5 h, 2 h, 6 h and 24 h for exactly 10 min for each sampling. The volatile compounds were desorbed from the charcoal volatile trap chemically by using 50 µl of a mixture of methanol and methylene chloride in a ratio of 1:2 (Boland et al. 1984).

3.2.3 GC-MS analysis

The volatiles were analysed using a 6890N GC (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) coupled to a quadrupol mass selective detector 5973 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) and fitted with a HP 5ms (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) capillary column (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). A volume of 1 µl of the sample solution was injected into the GC-MS for analysis. Helium (Helium 5.0, AirLiquid, Germany) was used as carrier gas with a flow rate of 1 ml/min. The oven temperature programme used was 40°C hold for 2.5 min, followed by an increase of 6.2°C/min up to 250°C and a hold for 10 min at 250°C. This means a total run time of 46.37 min per sample.

The compounds were identified by mass-spectra comparison using MSD ChemStation D02.00.275 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA). Afterwards, a confirmation of the compounds was done by gaschromatography comparison with conventionally available standards.

For quantification a 5 point calibration in the range between 1 ng/g and 10 µg/g was used. To calculate the emission rates, the weight of the samples (15 g) and the duration of sampling (10 min) were taken in consideration. A polynom function was used for determing the emission rates.

The rate of recovery for each used charcoal tube was measured to calculate the correct concentration for the used charcoal tubes.

4. Results and discussion

The experiments were designed to enlighten the influence of storage at different conditions on the emission of primary volatile compounds (monoterpenes) and on the formation of aldehydes as secondary volatile compounds. Further experiments address the influence of extraction of wood chips by common techniques as well as chemical treatment of wood on the emission of monoterpenes and aldehydes.

4.1 Influence of storage on the emission from pine chips

The results in Figure 3 indicate that the cumulative amount of emitted monoterpenes from pine wood, as determined by GC followed by MS, decreases enormously by storage of pine chips. Moreover, it becomes clear from the results that the temperature of storage plays an important role as well. Storage of chips at 80°C for

one day unter the mentioned boundary conditions seems to be more effective than 4 weeks at 40°C. Moreover, the decrease in emission by increasing the storage time at 80 °C has only a marginal influence on the cumulative amount of monoterpenes released at 80°C (Fig. 3). In Figure 4 the decrease in the emission of α-pinene, β-pinene and 3-carene due to storage after 4 weeks at 40°C and one day at 80°C is evident. From fresh wood α-pinene is emitted in much higher amounts than 3-carene and β-pinene. The decrease in the amount of α-pinene after storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C is more than 80% compared to the emission from fresh wood and that of 3-carene is more than 90%. Figure 3 in conjugation with Figure 4 shows that α-pinene is the predominant monoterpene compound in pine wood and its release decreased enormously by storage, particularly at high temperature.

Fig. 3 Sum of the monoterpene emission from fresh pine (Pinus sylvestris) wood chips and after storage for different periods at different temperatures (trt #1: storage for 4 weeks at 40°C, trt #2: storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C, trt #3: storage for 1 day at 80°C, trt #4: storage for 2 days at 80°C)

Abb. 3 Summe der Emission an Monoterpenen von frischem Kiefernholz (Pinus sylvestris) und nach Lagerung für verschiedene Zeiträume bei unterschiedlichen Temperaturen (Versuch 1: Lagerung für 4 Wochen bei 40°C; Versuch 2: Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C; Versuch 3: Lagerung für 1 Tag bei 80°C; Versuch 4: Lagerung für 2 Tage bei 80 °C)

Fig. 4 Emission of different monoterpene compounds from fresh pine (Pinus sylvestris) wood chips and after storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C (trt #2)

Abb. 4 Emission von verschiedenen Monoterpenen von frischem Kiefernholz (Pinus sylvestris) und nach Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C (Versuch 2)

During storage the oxidation products of lipids in pine wood decrease also immensely. However, as shown in Figure 5, the cumulative amount of such products is much lower than the amount of released monoterpene compounds. Moreover, the

decrease in the emission of aldehyde compounds declines at a much slower pace compared to that of the monoterpene compounds.

Fig. 5 Sum of the emission of oxidative lipid products (aldehydes) from fresh pine (Pinus sylvestris) wood chips and after storage for different periods at different temperatures (trt #1: storage for 4 weeks at 40°C, trt #2: storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C, trt #3: storage for 1 day at 80°C, trt #4: storage for 2 days at 80°C)

Abb. 5 Summe der Emission von Abbauprodukten der Lipide (Aldehyde) aus frischem Kiefernholz (Pinus sylvestris) und nach Lagerung für verschiedene Zeiträume bei unterschiedlichen Temperaturen (Versuch 1: Lagerung für 4 Wochen bei 40°C; Versuch 2: Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C; Versuch 3: Lagerung für 1 Tag bei 80°C; Versuch 4: Lagerung für 2 Tage bei 80 °C)

The curves in Figure 6 show that the emission of aldehyde compounds formed by autoxidative degradation of lipids after all storage times is activated by increasing temperature and peaks at nearly 2 h heating at 105°C. Moreover, hexanal seems to be the dominating aldehyde emitted from pine. The emission of hexanal is shifted to lower concentration values by storage of the wood chips under the already mentioned boundary conditions. As the temperature during pressing of chips to pellets reaches 90°C to 120°C, the emission of lipid oxidation products could increase after pressing depending on the extractive content of the wood used for making pellets and the content of fats within the extractives. It has also to be taken into consideration, that after pressing the hot pellets retain their temperature for a relatively long time. After storage of pine wood, however, the increase in the emission of lipids degradation products is drastically attenuated.

Fig. 6 Emission of different oxidative lipid products (aldehydes) from fresh pine (Pinus sylvestris) wood chips and after storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C (trt #2)

Abb. 6 Emission von verschiedenen oxidativen Abbauprodukten der Lipide (Aldehyde) aus frischem Kiefernholz (Pinus sylvestris) und nach Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C (Versuch 2)

Figure 6 shows, that not only hexanal but also other aldehydes like heptanal, octanal and nonanal follow the same trend. From the results in Figure 3 in conjugation with the Figures 4, 5 and 6, it can be concluded that storage of wood chips decreases both the emission of monoterpene compounds as well as the emission of lipid degradation products. Nevertheless, increasing the temperature of wood during the pellet making process and pellet storage increases at first the emission to levels depending on the amount of extractives remaining in wood and on the boundary conditions prevailing during storage.

4.2 Influence of storage on the emission of volatile organic compounds (VOC) from spruce chips

In general, the emission of VOC from spruce chips was much lower than from pine chips. This is due to the fact that the extractive content of spruce (app. 2.1%) is much lower than that of pine (app. 4.2%). Moreover, the composition of extractives in pine is different from that of spruce, pine extractives contain much higher amounts of terpene compounds (Back 2000a). Figure 7 shows the cumulative monoterpene compounds emitted from fresh chips of spruce and those emitted from chips stored for 4 weeks at 40°C (trt #1) and for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C (trt #2). At 25°C no emission of monoterpenes was detected in fresh spruce chips under the used conditions. As can be further deduced from the results heating the samples at 105°C activates the emission of monoterpene compounds, which peaks after 2 h and then decreases by the ensuing heat treatment. Storage for 4 weeks at 40°C and 1

day at 80°C (trt #2) leads to a tremendous decrease in the overall monoterpene emission from spruce wood chips.

Fig. 7 Sum of the monoterpene emission from fresh spruce (Picea abies) wood chips and after storage for different periods at different temperatures (trt #1: storage for 4 weeks at 40°C, trt #2: storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C), at 25°C no emission was detected

Abb. 7 Summe der Terpenemission aus Spänen des frischen Fichtenholzes (Picea abies) und nach Lagerung für verschiedene Zeiträume bei unterschiedlichen Temperaturen (Versuch 1: 4 Wochen bei 40°C, Versuch 2: 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C), bei 25°C war keine Emission nachweisbar

In Figure 8 the emission of α-pinene, β-pinene and 3-caren from fresh spruce chips and chips stored for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C are presented. The overall results reveal that the emission of various monoterpene compounds decreases at different rates due to storage. α-pinene is emitted to a much higher extent from fresh wood than β-pinene, the emission of α-pinene declines due to storage at a higher pace than that of β-pinene. The emission of 3-carene is relatively low compared to that of α-pinene or β-pinene.

Fig. 8 Emission of different monoterpene compounds from fresh spruce (Picea abies) wood chips and after storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C (trt #2), at 25°C no emission was detected

Abb. 8 Emission von verschiedenen Monoterpenverbindungen aus Spänen des frischen Fichtenholzes (Picea abies) und nach Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C (Versuch 2), bei 25°C war keine Emission nachweisbar

In Figure 9 the cumulative amount of emitted degradation products of lipids from spruce chips as a function of storage is presented. Here again, there is a sharp decrease in the emission of volatile aldehydes due to storage. Moreover, it becomes

clear that even after storage for 4 weeks, the emission increases on heating wood chips.

Fig. 9 Sum of the emittable oxidative lipid products (aldehydes) from fresh spruce (Picea abies) wood chips and after storage at different periods at different temperatures (trt #1: storage for 4 weeks at 40°C, trt #2: storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C)

Abb. 9 Summe der Emission aus den Abbauprodukten (Aldehyde) des frischen Fichtenholzes (Picea abies) und nach Lagerung für verschiedene Zeiträume bei unterschiedlichen Temperaturen (Versuch 1: Lagerung für 4 Wochen bei 40°C; Versuch 2: Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C)

As Figure 10 shows hexanal is emitted in much higher amounts than heptanal, octanal and nonanal. Insofar, the whole results confirm previous reports in the literature (Back 2000a), which came to similar conclusions.

Fig. 10 Emission of different oxidative lipid products (aldehydes) from fresh spruce (Picea abies) wood chips and after storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C (trt #2)

Abb. 10 Emission von verschiedenen Einzelabbauprodukten der Lipide (Aldehyde) des frischen Fichtenholzes (Picea abies) und nach einer Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C (Versuch 2)

In general, the volatile degradation products of fats from spruce wood are much lower than from pine indicating that there is distinct relation between the amount of extractive content and the emission of volatile organic compounds from the wood chips.

4.3 Influence of different treatments on the emission of pine

As pine has a higher extractive content compared to spruce (Strömvall and Petersson 2000), it was chosen for further investigations pertaining to the influence of extraction on emission. Extraction of wood using a mixture of ethanol-cyclohexane (1:2) is a well-known method to determine quantitatively the extractive content in wood (Fengel and Przyklenk 1983). Therefore, it was of interest to find out to what extent the removal of extractives using this method affects the emission of monoterpene compounds as well as the emission of products derived from lipid compounds by oxidation. The results of this investigation are compiled in Figure 11. After extraction of pine wood chips with ethanol-cyclohexane (1:2) only insignificant amounts of monoterpene compounds were detected by GC-MS method. Nevertheless, degradation products derived from lipid compounds were still detectable indicating that some fatty compounds in the wood are resistant to extraction (Fig. 12).

Fig. 11 Sum of the monoterpene emission from untreated (untrt) pine (Pinus sylvestris) wood chips and after extraction with ethanol-cyclohexane (trt #5) or chemical treatment with 1 % NaOH (trt #6), at 25°C no emission was detected

Abb. 11 Summe der Emission an Monoterpenverbindungen von unbehandeltem (untrt) Kiefernholz (Pinus sylvestris) sowie nach Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan (Versuch 5) oder nach chemischer Behandlung mit 1%iger Natriumhydroxidlösung (Versuch 6), bei 25°C war keine Emission nachweisbar

Treatment of pine wood chips with 1% sodium hydroxide solution (trt #6) and washing the chips after the treatment ushers in more or less the same conclusion. After such a treatment only tiny amounts of monoterpene compounds were also detected (Fig.11). Moreover, here, as transpired, degradation products of fats were still detectable in marginal amounts after extraction with ethanol-cyclohexane (1:2)

(trt #5) as well as after treatment with 1 % sodium hydroxide solution (trt #6) (Fig. 12). This means that some fatty acid compounds are of high resistance to extraction and to alkali treatment and emanate still detectable amounts of VOC through oxidation. This result is in well conformity with previous findings by Jayme and Harders-Steinhäuser (1966), according to which some resin compounds survive even the sulfate pulping process, in which pulping takes place at very high alkalinity.

Fig. 12 Sum of the emission of oxidative lipid products (aldehydes) from untreated (untrt) pine (Pinus sylvestris) wood chips and after extraction with ethanol-cyclohexane (trt #5) or chemical treatment with 1 % NaOH (trt #6)

Abb. 12 Summe der Emission von oxidativen Abbauprodukten (Aldehyden) aus unbehandeltem (untrt) Kiefernholz (Pinus sylvestris) sowie nach Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan (Versuch 5) oder nach chemischer Behandlung mit 1%iger Natriumhydroxidlösung (Versuch 6)

5. Summary

The results indicate clearly that storage of wood at 40°C for 4 weeks decreases immensely the emission of primary (monoterpenes) and secondary (aldehydes) from pine and spruce wood. With increasing storage temperature to 80°C the emission potential of wood declines considerably indicating that the temperature of storage is very relevant to the process of the emission of VOC. In general, the emission of VOCs was significantly higher in pine wood compared to spruce wood. This is attributed to the higher extractive content and the chemical composition of the extractives in pine wood.

Removal of extractives from wood by extraction with ethanol-cyclohexane or by treatment with dilute solution of sodium hydroxide (1%) ushers in a tremendous decrease in the emission of VOCs. However, it seems that some fatty compounds in wood are still resistant to extraction by organic solvents or dissolution in diluted

sodium hydroxide solution. Therefore, even after such treatments marginal amounts of aliphatic aldehydes (hexanal, heptanal etc.) are still emittable from pine wood.

6. References

Arshadi M, Gref R (2005) Emission of volatile organic compounds from softwood pellets during storage. Forest Products Journal 55 (12): 132 – 135

Assarsson A, Croon I (1963) Studies on wood resin, especially the change in chemical composition during seasoning of the wood. Part 1. Changes in the composition of the ethyl ether soluble part of the extractives from birch wood during log seasoning. Svensk Papperstidn. 66 (21): 876 – 883

Back E L (1973) Cellulose bei hohen Temperaturen: Selbstvernetzung, Glasumwandlung und Schmelzen unter Einwirkung von Laserstrahlen. Das Papier 27, (10A): 475-483

Back E L (1988) Die oxidative Aktivierung von Papieroberflächen und die Reibung zwischen Papieroberflächen. Das Papier 42 (10A): V31 – V39

Back E L (2000a): Emission of volatile compounds in pitch control, wood resin and deresination. In Back E L, Allen L (2000) Pitch control, wood resin and deresination. Tappi Press, ISBN 0-89852-519-5, pp. 376 – 381

Back E L (2000b): The location and morphology of resin components in the wood. In Back E L, Allen L (2000) Pitch control, wood resin and deresination. Tappi Press, ISBN 0-89852-519-5, pp.1-35

Back E L, Allen L (2000) Pitch control, wood resin and deresination. Tappi Press, ISBN 0-89852-519-5

Baumann M G D, Lorenz L F, Battermann S A, Zahng G Z (2000) Aldehyde emission of particleboards and medium density fibreboards. Forest. Prod. J. 50 (9): 75 – 82

Boland W, Ney P, Jaenicke L, Gassmann G (1984) A closed-loop-stripping technique as a versatile tool for metabolic studies of volatiles. In Schreier P (1984) Analysis of volatiles: methods and applications; International Workshop, proceedings. Berlin; New York: de Gruyter W & Co., ISBN: 3-11-009805-9 pp. 371-380

Brown S K (1999) Chamber assessment of formaldehyde and VOC emissions from wood-based panels. Indoor Air, 9, 209 – 215

Chan H W S (1987) Auto-oxidation of unsaturated lipids. Academic Press, Ltd., London

Döring S (2010) Pellets als Energieträger. Technologie und Anwendung. Springer Verlag ISBW. 978-3-642-016233-3: 145-146

Fengel D, Przyklenk M (1983) Vergleichende Extraktbestimmungen zum Ersatz von Benzol durch Cyclohexan. Holz Roh- und Werkstoff 41: 193 – 194

Goring D A I (1963) Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose. Pulp Paper Mag. Ca. 64 (12): T517-527

Jayme G, Harders-Steinhäuser M (1966) Über den mikroskopischen Harznachweis in Zellstoffen. Das Papier 20: 859 – 864

Roffael E (2006) Ursachen für die Emission aus Holz und Holzwerkstoffen. Holz-Zentralblatt 132: 630 - 631

Roffael E, Kraft R (2010) Zwischenbericht „Umweltgerechte Herstellung und Lagerung von Holzpellets“ (01.06.2009 bis 31.05.2011) Teilprojekt 1 (FKZ 220 31508) Literaturstudie

Saranpää P, Nyberg H (1987a) Lipids and sterols of Pinus sylvestris L. sapwood and heartwood. Trees 1: 82 – 87

Saranpää P, Nyberg H (1987b) Seasonal variation of neutral lipids in Pinus sylvestris L. sapwood and heartwood. Trees 1: 139 – 144

Strömwall A-M, Petersson G, (2000) Volatile terpenes emitted to air. In Back E L, Allen L (2000) Pitch control, wood resin and deresination. Tappi Press, ISBN 0-89852-519-5, pp. 77-99

Svedberg U R A, Högeberg H-E, Högeberg J ,Galle B (2004) Emission of hexanal and carbon monoxide from storage of wood pellets, a potential occupational and domestic health hazard. Ann. Occup. Hyg. 48 (4): 339 – 349

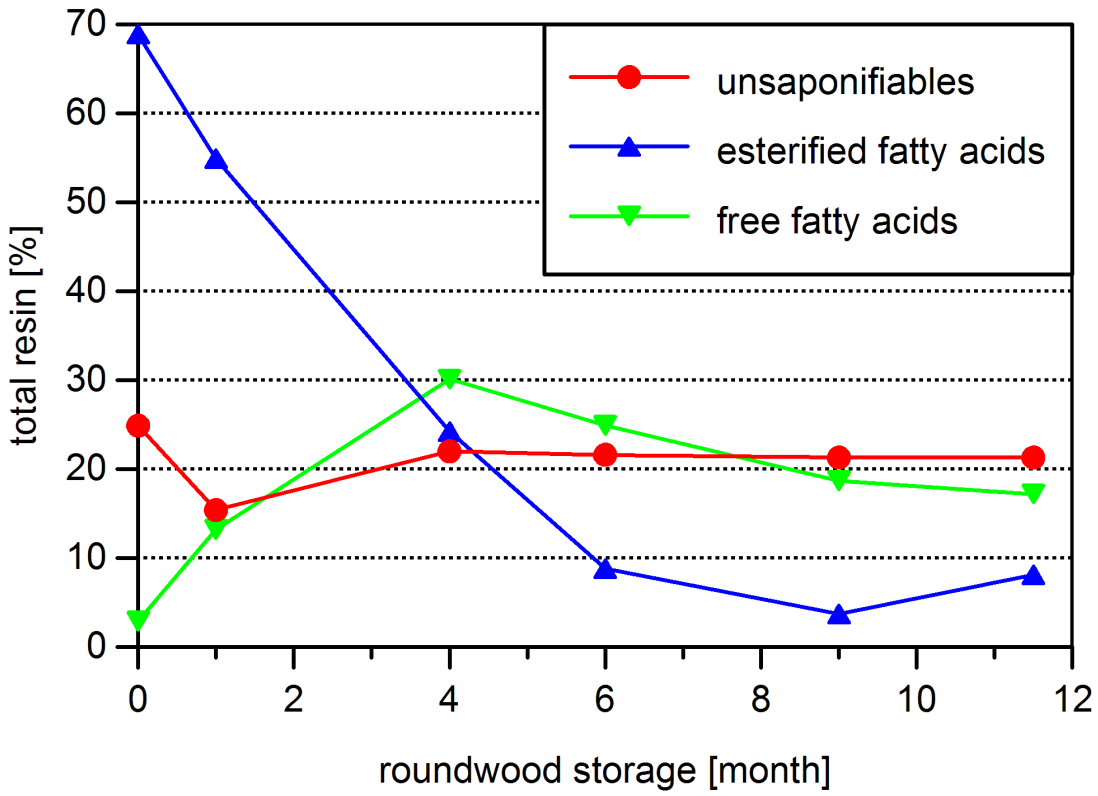


Fig. 1 Change in birch wood extractives (Betula pendula) on storage of round wood (Assarsson and Croon 1963)

Abb. 1 Veränderung in den Extraktstoffen des Birkenholzes (Betula pendula) infolge Lagerung (Assarsson und Croon 1963)

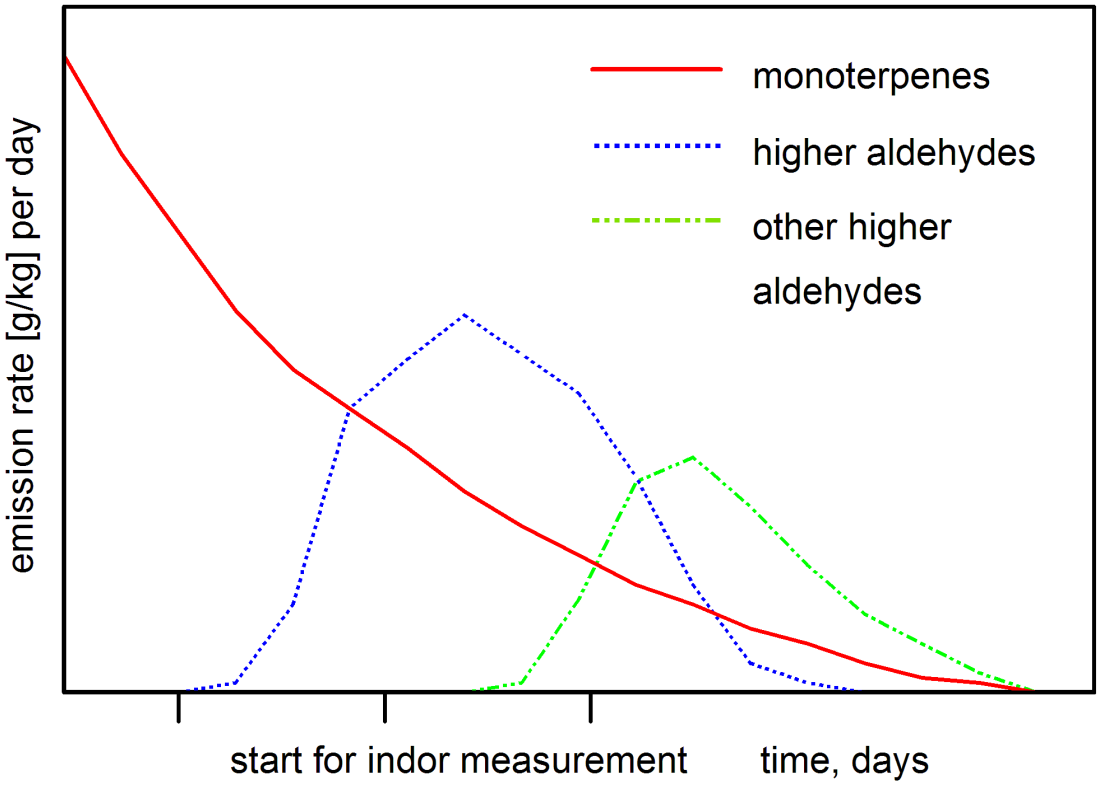


Fig. 2 Change in the chemical composition of volatile organic compounds (VOC) due to storage of soft wood (Back 2000a) and formation of different higher aldehydes by oxidative degradation and scission of unsaturated fatty acids

Abb. 2 Veränderung der chemischen Zusammensetzung der flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) infolge Lagerung von Nadelholz (Back 2000a) und Bildung von oxidativen Produkten durch Abbau von ungesättigten Fettsäuren

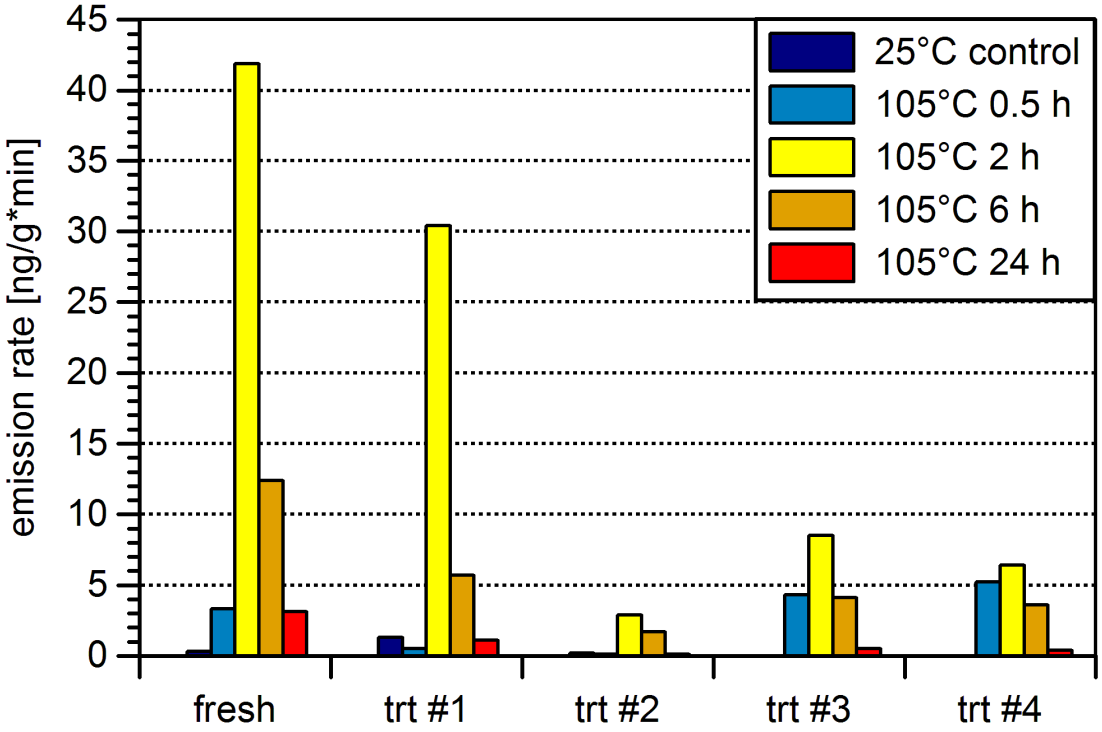


Fig. 3 Sum of the monoterpene emission from fresh pine (Pinus sylvestris) wood chips and after storage for different periods at different temperatures (trt #1: storage for 4 weeks at 40°C, trt #2: storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C, trt #3: storage for 1 day at 80°C, trt #4: storage for 2 days at 80°C)

Abb. 3 Summe der Emission an Monoterpenen von frischem Kiefernholz (Pinus sylvestris) und nach Lagerung für verschiedene Zeiträume bei unterschiedlichen Temperaturen (Versuch 1: Lagerung für 4 Wochen bei 40°C; Versuch 2: Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C; Versuch 3: Lagerung für 1 Tag bei 80°C; Versuch 4: Lagerung für 2 Tage bei 80 °C)

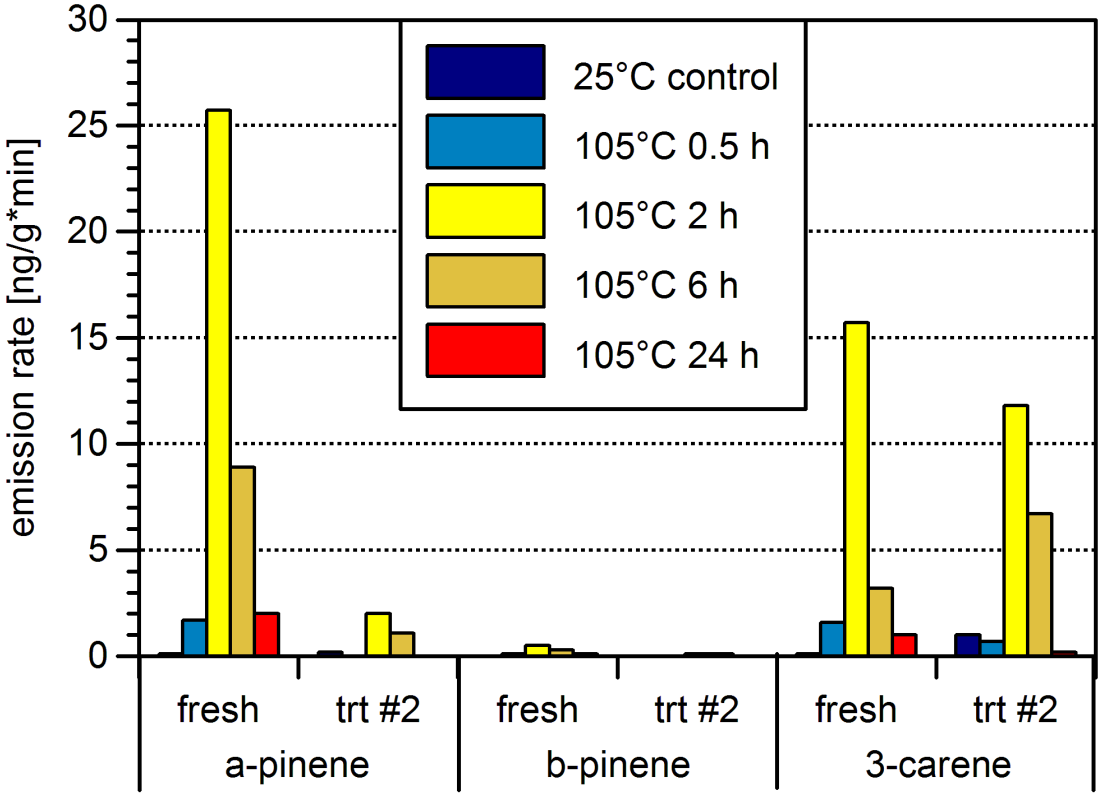


Fig. 4 Emission of different monoterpene compounds from fresh pine (Pinus sylvestris) wood chips and after storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C (trt #2)

Abb. 4 Emission von verschiedenen Monoterpenen von frischem Kiefernholz (Pinus sylvestris) und nach Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C (Versuch 2)

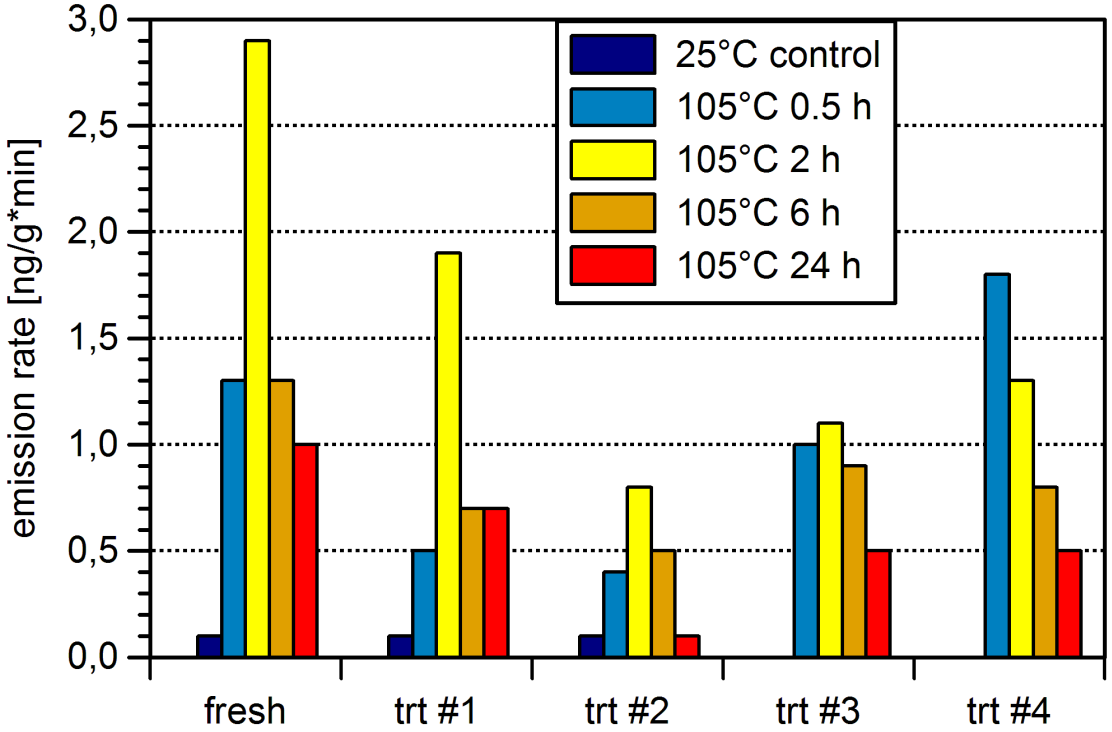


Fig. 5 Sum of the emission of oxidative lipid products (aldehydes) from fresh pine (Pinus sylvestris) wood chips and after storage for different periods at different temperatures (trt #1: storage for 4 weeks at 40°C, trt #2: storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C, trt #3: storage for 1 day at 80°C, trt #4: storage for 2 days at 80°C)

Abb. 5 Summe der Emission von Abbauprodukten der Lipide (Aldehyde) aus frischem Kiefernholz (Pinus sylvestris) und nach Lagerung für verschiedene Zeiträume bei unterschiedlichen Temperaturen (Versuch 1: Lagerung für 4 Wochen bei 40°C; Versuch 2: Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C; Versuch 3: Lagerung für 1 Tag bei 80°C; Versuch 4: Lagerung für 2 Tage bei 80 °C)

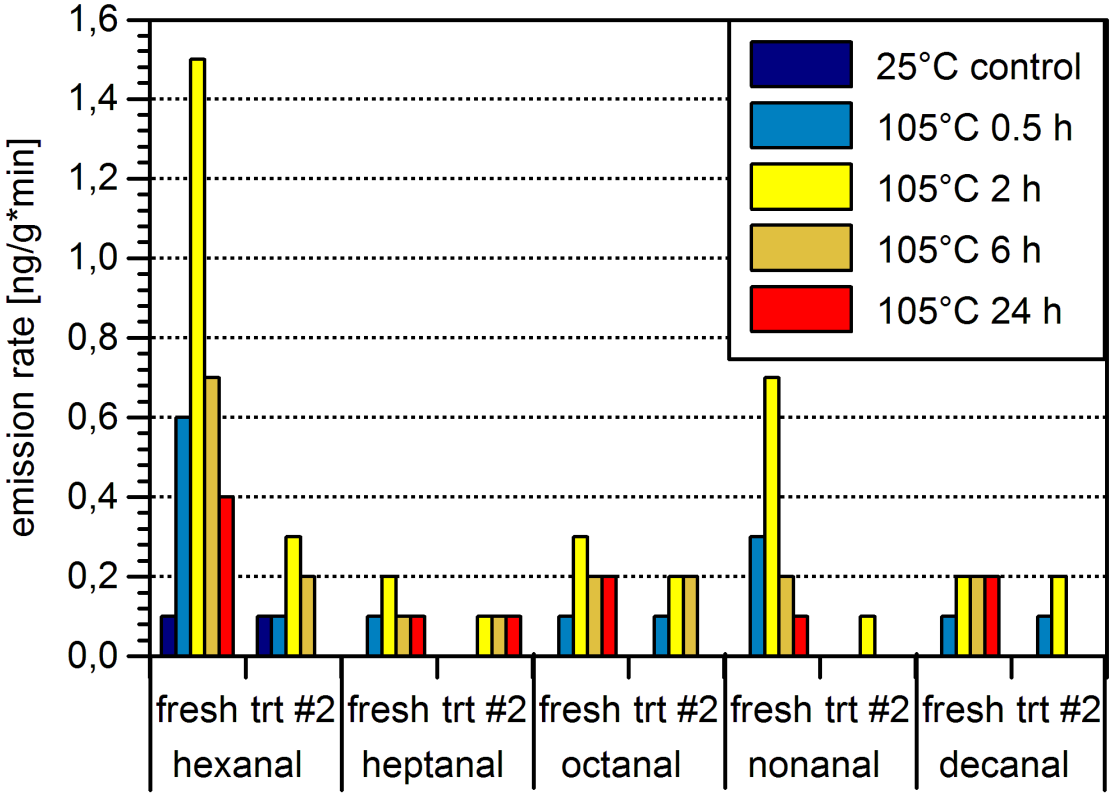


Fig. 6 Emission of different oxidative lipid products (aldehydes) from fresh pine (Pinus sylvestris) wood chips and after storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C (trt #2)

Abb. 6 Emission von verschiedenen oxidativen Abbauprodukten der Lipide (Aldehyde) aus frischem Kiefernholz (Pinus sylvestris) und nach Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C (Versuch 2)

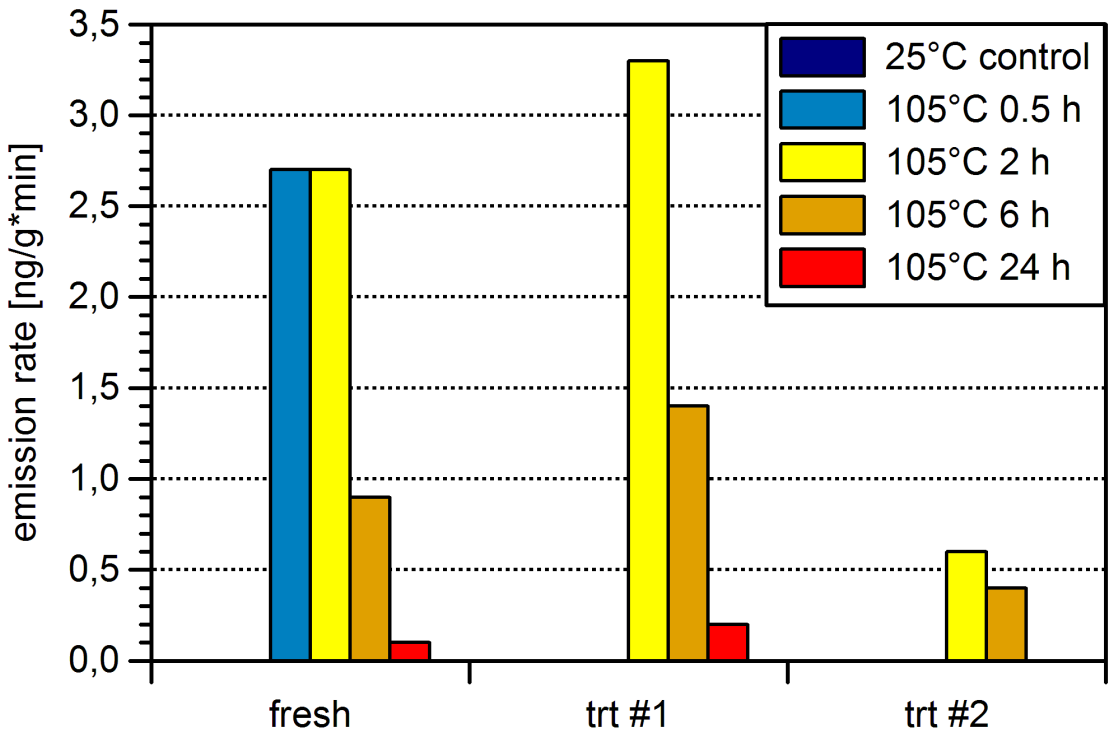


Fig. 7 Sum of the monoterpene emission from fresh spruce (Picea abies) wood chips and after storage for different periods at different temperatures (trt #1: storage for 4 weeks at 40°C, trt #2: storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C), at 25°C no emission was detected

Abb. 7 Summe der Terpenemission aus Spänen des frischen Fichtenholzes (Picea abies) und nach Lagerung für verschiedene Zeiträume bei unterschiedlichen Temperaturen (Versuch 1: 4 Wochen bei 40°C, Versuch 2: 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C), bei 25°C war keine Emission nachweisbar

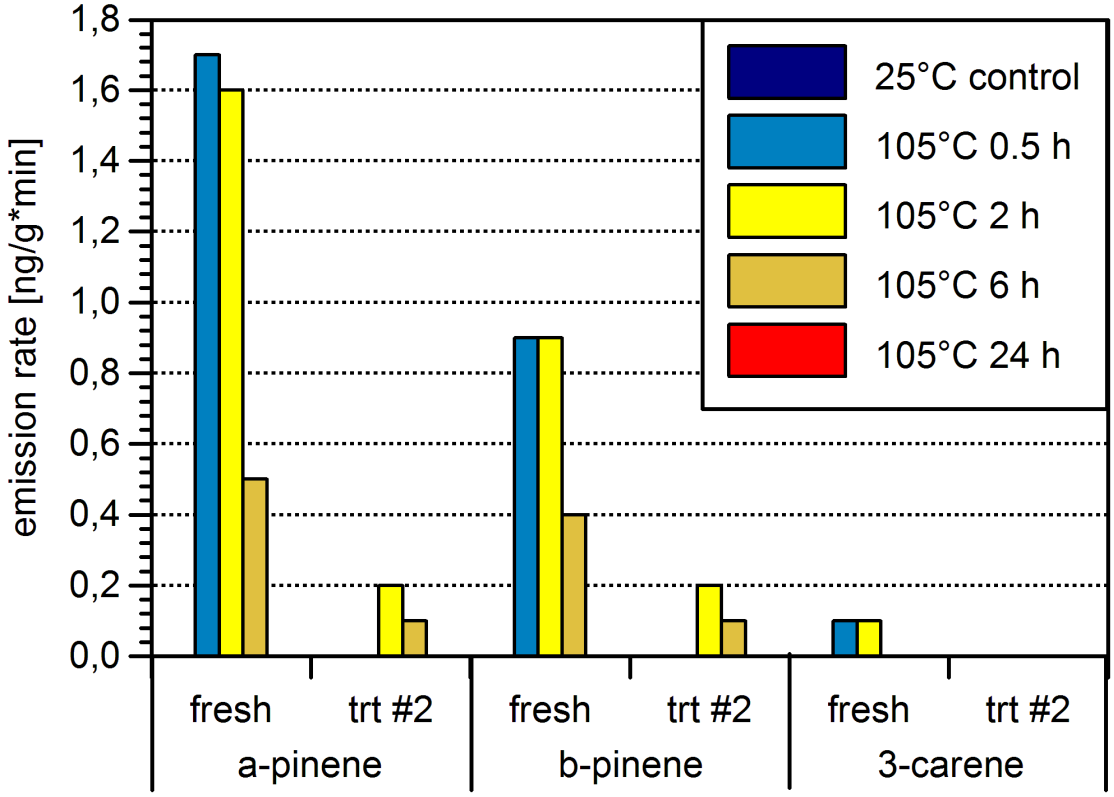


Fig. 8 Emission of different monoterpene compounds from fresh spruce (Picea abies) wood chips and after storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C (trt #2), at 25°C no emission was detected

Abb. 8 Emission von Monoterpenverbindungen aus Spänen des frischen Fichtenholzes (Picea abies) und nach Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C (Versuch 2), bei 25°C war keine Emission nachweisbar

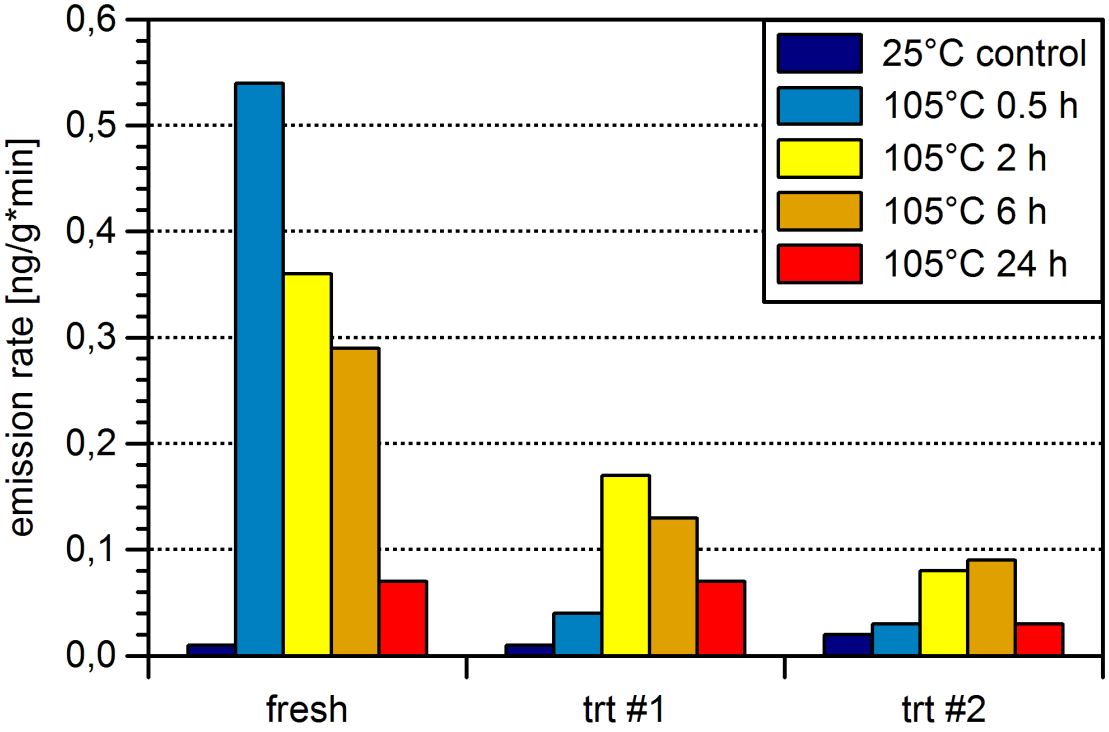


Fig. 9 Sum of the emission of oxidative lipid products (aldehydes) from fresh spruce (Picea abies) wood chips and after storage for different periods at different temperatures (trt #1: storage for 4 weeks at 40°C, trt #2: storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C)

Abb. 9 Summe der Emission aus den Abbauprodukten (Aldehyde) des frischen Fichtenholzes (Picea abies) und nach Lagerung für verschiedene Zeiträume bei unterschiedlichen Temperaturen (Versuch 1: Lagerung für 4 Wochen bei 40°C; Versuch 2: Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C)

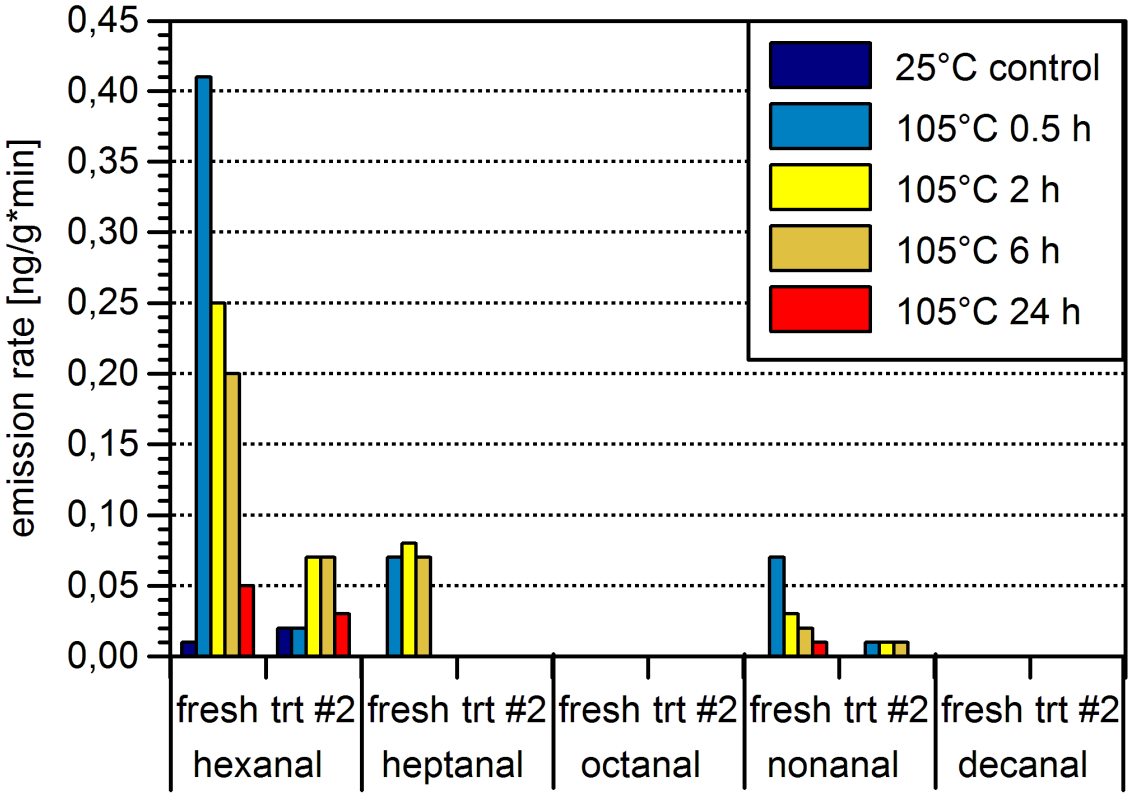


Fig. 10 Emission of different oxidative lipid products (aldehydes) from fresh spruce (Picea abies) wood chips and after storage for 4 weeks at 40°C and 1 day at 80°C (trt #2)

Abb. 10 Emission von verschiedenen Einzelabbauprodukten der Lipide (Aldehyde) des frischen Fichtenholzes (Picea abies) und nach einer Lagerung für 4 Wochen bei 40°C und 1 Tag bei 80°C (Versuch 2)

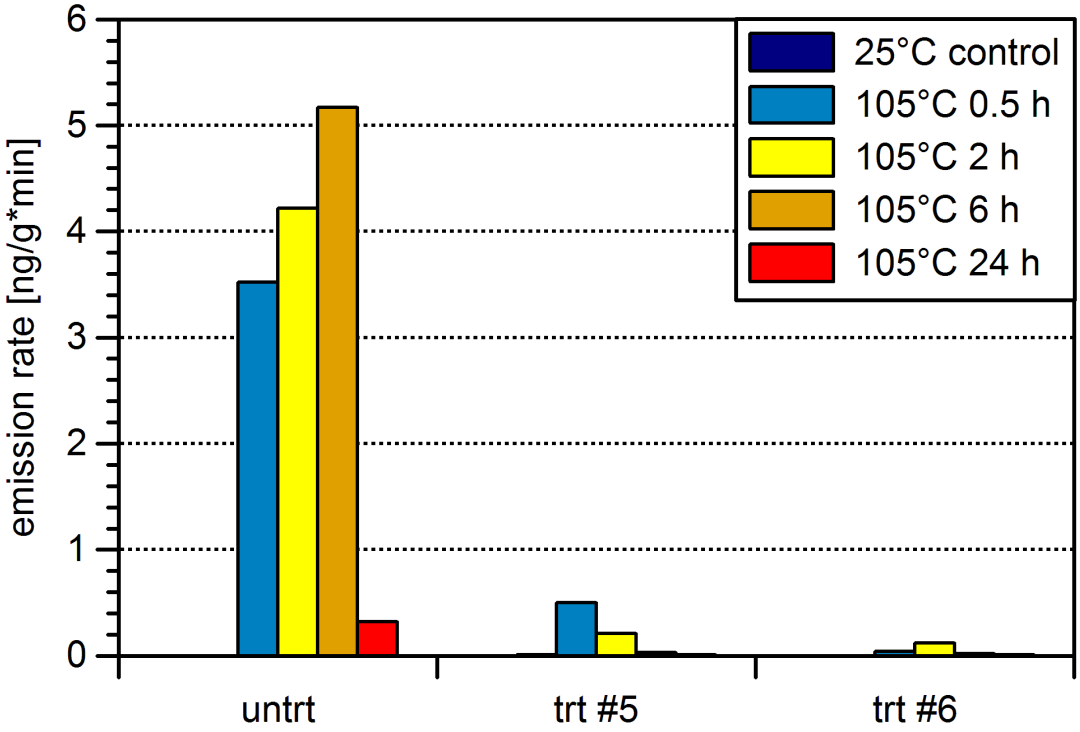


Fig. 11 Sum of the monoterpene emission from untreated (untrt) pine (Pinus sylvestris) wood chips and after extraction with ethanol-cyclohexane (trt #5) or chemical treatment with 1 % NaOH (trt #6), at 25°C no emission was detected

Abb. 11 Summe der Emission an Monoterpenverbindungen von unbehandeltem (untrt) Kiefernholz (Pinus sylvestris) sowie nach Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan (Versuch 5) oder nach chemischer Behandlung mit 1%iger Natriumhydroxidlösung (Versuch 6), bei 25°C war keine Emission nachweisbar

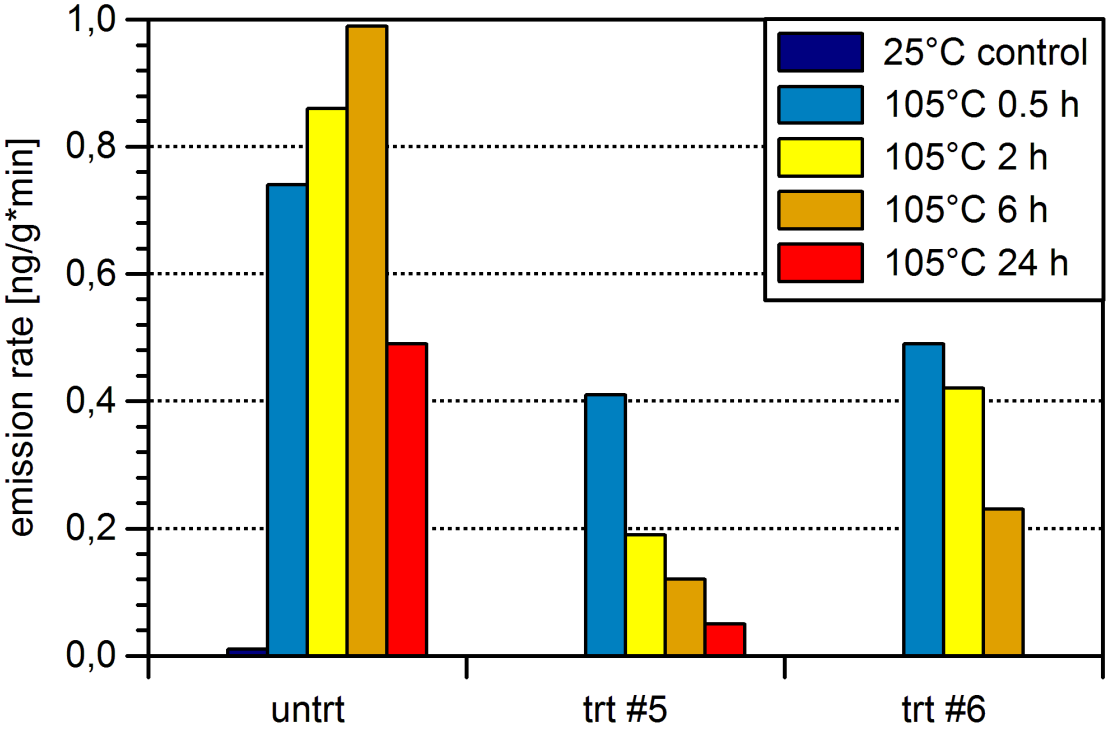


Fig. 12 Sum of the emission of oxidative lipid products (aldehydes) from untreated (untrt) pine (Pinus sylvestris) wood chips and after extraction with ethanol-cyclohexane (trt #5) or chemical treatment with 1 % NaOH (trt #6)

Abb. 12 Summe der Emission von oxidativen Abbauprodukten (Aldehyden) aus unbehandeltem (untrt) Kiefernholz (Pinus sylvestris) sowie nach Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan (Versuch 5) oder nach chemischer Behandlung mit 1%iger Natriumhydroxidlösung (Versuch 6)