

Institut Mechanische Verfahrenstechnik

Peter ZOTTLER

Heizwertuntersuchung der Flüchtigen von ausgewählten Kunststoffen und Buchenholzteer mittels Pyrolyse

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs

der Studienrichtung Chemieingenieurwesen

an der

Technischen Universität Graz

Begutachter: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Harald Raupenstrauch

Betreuer: Dipl.-Ing. Martina Poppenwimmer

Dipl.-Ing. Dr. techn. Christoph Maurer

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Harald Raupenstrauch für die Begutachtung, die Betreuung aber vor allem seiner Geduld,

allen Mitarbeitern des damaligen Institutes für Apparatebau, Mechanische Verfahrenstechnik und Feuerungstechnik für Ihre Unterstützung und Ihre Freundschaft,

Dipl.-Ing. Dr. techn. Martina Poppenwimmer und Dipl.-Ing. Dr. techn. Christoph Maurer für die Unterstützung während der Messungen und der Erstellung der Diplomarbeit,

meinen Töchtern Victoria und Lisa, die mir zusammen mit meiner Frau Yasmine immer wieder neuen Antrieb gegeben haben

und vor allem meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben sowie meinen Freunden für Ihre Unterstützung.

Kurzfassung

Seit einigen Jahren kommt es zu einem starken Umdenken in der Energiegewinnung. Waren noch vor einigen Jahren fossile Brennstoffe die Hauptquelle für Energie, wandelt sich dieser Trend immer mehr zugunsten von Biomasseprodukten und thermischer Verwertung von Abfall.

Ausschlaggebend für diese Entwicklung war neben der CO₂-Problematik und den damit verbundenen Umweltschutzgedanken, auch der steigende Preis von fossilen Brennstoffen. Das viel diskutierte Kyoto-Protokoll, zu dem sich eine Vielzahl von Ländern bekannt hat, verlangt eine Reduzierung der Emissionen besonders von Kohlendioxid. Gerade Biomasse gilt hier als besonders umweltschonend, da sie als CO₂-neutral eingestuft werden kann.

Bei der thermischen Umsetzung von Kunststoffen ist es besonders wichtig die genauen Verhältnisse der Reaktionen zu kennen. Nur so ist es möglich eine umweltschonende und effektive Verwertung zu erreichen. Die Kenntnisse über den Reaktionsverlauf ermöglichen eine Minimierung des Schadstoffausstoßes und eine Steigerung des Wirkungsgrades. Diese Arbeit dient zur Ermittlung des Heizwertes von ausgewählten Kunststoffen und liefert durch die Ermittlung des Sauerstoffbedarfes auch die Grundlagen für eine wirkungsvolle Verbrennung.

Bei der Umsetzung von Biomasse fällt neben den leichtflüchtigen Verbindungen auch eine große Menge an schwerflüchtigen Teeren an. Darunter versteht man langkettige Kohlenwasserstoffe, die bereits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur kondensieren. Um den Reaktionswärmestrom von Teer zu ermitteln wird eine Versuchsreihe mit dem gesamten Anteil an Flüchtigen von Buchenholz durchgeführt. In einem weiteren Schritt werden die schwerflüchtigen Verbindungen aus dem Pyrolysegas abgetrennt und die Differenz zum Gesamten gebildet. Diese ist ein Maß für den Energiegehalt der Teere.

Bei der Untersuchung der schwerflüchtigen Verbindungen zeigt sich ein großer Einfluss auf den Reaktionswärmestrom von Biomasse. Diese Teere sind für den weiteren Prozess jedoch unerwünscht. Sie scheiden sich bei geringen Temperaturen an Wärmetauschern ab und verringern somit den Wärmeübergang sowie in weiterer Folge den Wirkungsgrad. Außerdem können Teere zur Verstopfung von Leitungen führen. Neben der Teerabscheidung

welche in dieser Arbeit Anwendung findet, werden noch Verfahren zum Abbau bzw. zur Zerstörung des Teers verwendet.

Die Pyrolyse erfolgt in einer Thermogravimetrischen Apparatur (TGA) unter Ausschluss von Sauerstoff. Dafür wird die Anlage mit Stickstoff gespült um das Eindringen von Luft zu verhindern. Die dabei entstehenden flüchtigen Verbindungen werden im Anschluss in einem Strömungskalorimeter (DSC) mit Sauerstoffüberschuss verbrannt. Bei der Ermittlung des Energiegehaltes von Teer wird vor dem Strömungskalorimeter eine Teerfalle eingebaut. In dieser kondensieren die schwerflüchtigen Verbindungen wodurch sie nicht in das Strömungskalorimeter geleitet werden.

Abstract

In the past few years a major rethinking in energy generation took place. Still some years ago fossil fuels were the main energy source, but this trend changes ever more in favour of biomass products and thermal utilization of waste. Decisive for this development were on one hand the CO₂ difficulties and the associated environmental protection discussions, and on the other hand the increasing prices for fossil fuels. The much discussed Kyoto-Protocol, to which a multiplicity of countries committed themselves, demands a reduction of emissions, especially CO₂. Biomass is considered here as particularly environmentally friendly, due to the fact that it is classified as CO₂ neutral. For the thermal utilization of plastics it is eminently important to know the exact conditions of the reaction. Only then it is possible, to reach an environmentally friendly and effective utilization. The knowledge of the reaction process leads to a minimization of the pollutant emissions and an increase of efficiency. This paper conduces to determine the calorific value of selected plastics and the oxygen demand, which is the basis for an effective combustion. During the utilization of biomass volatile and also a large quantity of low-volatile tars accumulates. Low-volatile tars are long-chain hydrocarbons, which condense already at low temperatures. To determine the heat flow rate of the reaction of tars a test series with the entire amount of volatiles of beech wood was carried out. In the next step the low-volatile compounds are separated from the pyrolysis gas and indicated as deviation of the complete volume. This can be seen as an indication for the energy content of tars. The analysis of the low-volatiles show a big influence on the heat flow rate of the reaction of biomass. However, the tars are not wanted for the further reaction. Tars deposit at low temperature levels on recuperators and lower therefore the heat transfer and also the efficiency. Furthermore tars can lead to blockage of lines. Beneath the deposit of tars also other methods, whether to decrease the tar amount or to destroy the compounds, are applied in this paper. The pyrolysis is carried out in a Thermogravimetric Gadget (TGA) under elimination of oxygen. Therefore the gadget is flushed with Nirtrogen to avoid air-ingression. The resulting volatiles are

combusted in a Differential Scanning Calorimetry gadget (DSC) with excess oxygen. To determine the energy content of the tars a tar catch-bolt is implemented before the DSC. In this catch-bolt the low-volatile compounds condense and are therefore not carried over to the DSC.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|------------------------------------------------------|----|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 1.1 | Motivation..... | 1 |
| 1.2 | Aufgabenstellung | 2 |
| 2 | Literaturübersicht und theoretische Grundlagen..... | 3 |
| 2.1 | Kunststoffe | 3 |
| 2.1.1 | Kunststoffproduktion und Verbrauch im Überblick..... | 4 |
| 2.1.2 | Kunststoffarten und Anwendungen..... | 7 |
| 2.1.3 | Verwertung von Kunststoffen..... | 9 |
| 2.2 | Übersicht über die verwendeten Kunststoffe..... | 13 |
| 2.2.1 | Polyvinylchlorid (PVC) | 15 |
| 2.2.2 | Polyamid-6 (PA-6)..... | 16 |
| 2.2.3 | Polypropylen (PP)..... | 16 |
| 2.2.4 | Polyethylen (PE)..... | 17 |
| 2.2.5 | Polyoxymethylen-Copolymer (POM-C)..... | 18 |
| 2.3 | Grundlagen der thermischen Umsetzung..... | 19 |
| 2.3.1 | Trocknung..... | 19 |
| 2.3.2 | Pyrolyse..... | 19 |
| 2.3.3 | Vergasung | 21 |
| 2.4 | Teer in Holz..... | 22 |
| 2.4.1 | Allgemeines | 22 |
| 2.4.2 | Teer | 22 |
| 2.5 | Teerbildung | 23 |
| 2.5.1 | Verlauf der Teerbildung | 23 |
| 2.5.2 | Verfahren zur Beseitigung von Teer | 28 |
| 2.5.3 | Teerabscheidung..... | 28 |

| | | |
|-------|---------------------------------------------|----|
| 2.5.4 | Teerabbau | 28 |
| 2.5.5 | Allgemeines über Holz | 30 |
| 2.5.6 | Wesentliche Bestandteile von Holz | 31 |
| 2.6 | Allgemeine Grundlagen und Definitionen..... | 34 |
| 2.6.1 | Heizwert | 34 |
| 2.6.2 | Brennwert..... | 34 |
| 3 | Versuchsanlage..... | 35 |
| 3.1 | Beschreibung TGA und DSC | 35 |
| 3.1.1 | Aufbau und allgemeine Beschreibung..... | 35 |
| 3.1.2 | Funktionsweise..... | 36 |
| 3.2 | Thermogravimetrische Apparatur..... | 37 |
| 3.2.1 | Gasversorgung..... | 37 |
| 3.2.2 | Waage..... | 39 |
| 3.2.3 | Gasvorheizstrecke..... | 40 |
| 3.2.4 | Muffelofen..... | 40 |
| 3.2.5 | Schleuse..... | 41 |
| 3.2.6 | Begleitheizung..... | 42 |
| 3.3 | Strömungskalorimeter..... | 42 |
| 3.3.1 | Wärmetauscher | 43 |
| 3.3.2 | Katalysator | 44 |
| 3.4 | Gasanalytik | 45 |
| 3.4.1 | Kühlfalle..... | 45 |
| 3.4.2 | Oxymat – O ₂ | 45 |
| 3.4.3 | Uras – CO ₂ | 45 |
| 3.4.4 | Hydros – H ₂ | 46 |

| | | |
|-------|-------------------------------------------------------------|----|
| 3.4.5 | Binos – CO | 46 |
| 3.4.6 | Flammenionisationsdetektor | 46 |
| 3.5 | Teerfalle | 46 |
| 4 | Versuche | 49 |
| 4.1 | Probencharakterisierung der Kunststoffe | 49 |
| 4.2 | Probencharakterisierung Teerfalle | 51 |
| 5 | Versuchsauswertung | 53 |
| 5.1 | Signalübertragungsverhalten | 53 |
| 5.2 | Reduzierter Reaktionswärmestrom | 56 |
| 5.3 | Kalibrierung | 56 |
| 5.3.1 | Energiebilanz des Strömungskalorimeters | 57 |
| 5.4 | Verlauf des Heizwertes der Flüchtigen..... | 59 |
| 5.4.1 | Schlupf..... | 60 |
| 5.4.2 | Nichtlinearitätskorrektur | 60 |
| 5.4.3 | Masseverlust | 61 |
| 5.4.4 | Heizwert..... | 62 |
| 6 | Ergebnisse der Kunststoffproben..... | 63 |
| 6.1 | Heizwert der Flüchtigen | 63 |
| 6.1.1 | Heizwert der Flüchtigen von PVC | 64 |
| 6.1.2 | Heizwert der Flüchtigen von PA-6 | 65 |
| 6.1.3 | Heizwert der Flüchtigen von Polypropylen..... | 66 |
| 6.1.4 | Heizwert der Flüchtigen von Polyethylen..... | 67 |
| 6.1.5 | Heizwert der Flüchtigen von Polyoxymethylen-Copolymer | 68 |
| 6.1.6 | Fehlerbetrachtung des Heizwertes | 69 |
| 6.2 | Ermittlung Sauerstoffbedarf der Flüchtigen | 71 |
| 6.2.1 | Fehlerbetrachtung des Sauerstoffbedarfes..... | 72 |

| | | |
|------|---------------------------------------------------------------|----|
| 7 | Versuche mit der Teerfalle | 74 |
| 7.1 | Reaktionswärmestrom von Buchenholzwürfel ohne Teerfalle | 74 |
| 7.2 | Reaktionswärmestrom von Buchenholzwürfel mit Teerfalle..... | 75 |
| 7.3 | Verlauf der Reaktionswärmeströme der Teere | 76 |
| 8 | Zusammenfassung und Ausblick..... | 78 |
| 9 | Literaturverzeichnis | 81 |
| 10 | Anhang..... | 83 |
| 10.1 | Kunststoffe..... | 83 |
| 10.2 | Teerfalle..... | 88 |
| 10.3 | Messdatenverarbeitungsfile | 91 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1: Fließschema von Kunststoffen von der Produktion bis zur Entsorgung (Fehring, et al., 1997)..... | 3 |
| Abbildung 2: Weltkunststoffproduktion 1950 - 2007 (PEMRG, 2008)..... | 4 |
| Abbildung 3: Weltkunststoffproduktion 2007 nach Regionen (PEMRG, 2008) | 5 |
| Abbildung 4: Kunststoffverarbeitung in Europa nach Ländern (k Tonnen/Jahr) (PEMRG, 2008) | 6 |
| Abbildung 5: Verarbeitung nach Kunststoffarten (PEMRG, 2008)..... | 7 |
| Abbildung 6: Aufteilung der Kunststoffe nach Anwendungssegmenten (PEMRG, 2008) | 8 |
| Abbildung 7: Stoffliche und energetische Verwertung nach Ländern (PEMRG, 2008)..... | 9 |
| Abbildung 8: Wege zum Kunststoffverwertung (Technikatlas, 2011)..... | 10 |
| Abbildung 9: Verfahrensschritte der stofflichen Verwertung (Technikatlas, 2011)..... | 11 |
| Abbildung 10: Anteil der Thermischen Verwertung in Österreich | 13 |
| Abbildung 11: Chemische Struktur von Polyvinylchlorid..... | 15 |
| Abbildung 12: Chemische Struktur von Polyamid-6..... | 16 |
| Abbildung 13: Chemische Struktur von Polypropylen..... | 16 |
| Abbildung 14: Chemische Struktur von Polyethylen | 17 |
| Abbildung 15: Chemische Struktur von Polyoxymethylen-Copolymer | 18 |
| Abbildung 16: Schema des Pyrolysevorganges | 20 |
| Abbildung 17: Abbauprodukte von Hemicellulose (Römpp Chemielexikon, 1996)..... | 24 |
| Abbildung 18: Abbauprodukte von Lignin (Römpp Chemielexikon, 1996)..... | 25 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 19: Bestandteile von tertiären Teeren (Römpp Chemielexikon, 1996) | 26 |
| Abbildung 20: Zusammensetzung von Teer in Abhängigkeit der Temperatur (Klemm, 2005)..... | 27 |
| Abbildung 21: Produkte bei der thermischen Zersetzung von Holz (Klemm, 2005) | 27 |
| Abbildung 22: Thermochemische Verfahren zur Teerspaltung (Behrent, 2001) | 30 |
| Abbildung 23: Heizwert verschiedener Brennstoffe im Vergleich (Behrent, 2001) | 31 |
| Abbildung 24: Struktur von Cellulose (Klemm, 2005) | 32 |
| Abbildung 25: Struktur von Hemicellulose (Klemm, 2005) | 33 |
| Abbildung 26: Struktur von Lignin (Klemm, 2005) | 33 |
| Abbildung 27: Aufbau der Versuchsanlage (Mandl, 2005) | 35 |
| Abbildung 28: Fließbild der Kalorimeteranlage (Steiner, 2001) | 36 |
| Abbildung 29: Schematische Darstellung der Schleuse (Mandl, 2005) | 41 |
| Abbildung 30: Strömungskalorimeter (Mandl, 2005) | 43 |
| Abbildung 31: Mischwabe mit (a) und ohne (b) Verklebungen (Maurer, 2006) | 44 |
| Abbildung 32: Schematischer Aufbau der Teerfalle | 47 |
| Abbildung 33: Buchenholzwürfel | 51 |
| Abbildung 34: Darstellung der Impulsfunktion (Poppenwimmer, 2007) | 53 |
| Abbildung 35: Temperaturverlauf bei Kunststoffprobe 060 (POM-C) | 55 |
| Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf der Heizwerte von PVC | 64 |
| Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf der Heizwerte von PA-6..... | 65 |
| Abbildung 38: Zeitlicher Verlauf der Heizwerte von PP..... | 66 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 39: Zeitlicher Verlauf der Heizwerte von PE | 67 |
| Abbildung 40: Zeitlicher Verlauf der Heizwerte von POM-C | 68 |
| Abbildung 41: Sauerstoffbedarf der Flüchtigen von Polyethylen | 71 |
| Abbildung 42: Sauerstoffbedarf der Flüchtigen von Polypropylen | 72 |
| Abbildung 43: Heizwert der Flüchtigen von Buchenholz ohne Teerfalle | 74 |
| Abbildung 44: Heizwert der Flüchtigen von Buchenholz mit Teerfalle | 75 |
| Abbildung 45: Heizwert von Teer | 76 |
| Abbildung 46: Zeitlicher Bedarf des Sauerstoffbedarfes von PVC | 85 |
| Abbildung 47: Zeitlicher Verlauf des Sauerstoffbedarfes von PA-6 | 85 |
| Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf des Sauerstoffbedarfes von PP | 86 |
| Abbildung 49: Zeitlicher Verlauf des Sauerstoffbedarfes von PE | 86 |
| Abbildung 50: Zeitlicher Verlauf des Sauerstoffbedarfes von POM-C | 87 |
| Abbildung 51: Gaswaschflasche | 89 |
| Abbildung 52: Filterpapier | 90 |
| Abbildung 53: Teerfalle | 90 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Kunststoffe (Bittner, 1995)..... | 14 |
| Tabelle 2: Zusammensetzung verschiedener Holzarten in % (Thomsen, 2004) | 32 |
| Tabelle 3: Probencharakterisierung Kunststoffe..... | 50 |
| Tabelle 4: Probencharakterisierung Teerfalle..... | 52 |
| Tabelle 5: Abweichungen der ermittelten Temperaturen (T) und der Heizwerte (H _U) von den Literaturwerten..... | 70 |
| Tabelle 6: Abweichung des ermittelten vom stöchiometrischen Sauerstoffbedarfes | 73 |
| Tabelle 7: Abweichung der ermittelten Temperaturen (T) und Heizwerten (H _U) der Teermessungen | 77 |
| Tabelle 8: Probencharakterisierung der gesamten Kunststoffproben..... | 83 |
| Tabelle 9: Probencharakterisierung der gesamten Proben für die Teerfallen- Versuche | 88 |

Nomenklatur

Symbole

| | |
|------------------|----------------------------------------------------|
| w_C | Massenanteil des Kohlenstoffs [%] |
| C_{BK} | Wärmekapazität des Bombenkalorimeters [J/K] |
| \dot{V}_{CO} | Kohlenmonoxid [NI] |
| \dot{V}_{CO_2} | Kohlendioxid [NI] |
| c_P | spezifische Wärmekapazität [kJ/kgK] |
| ΔH_K | Kondensationsenthalpie [kJ/kg] |
| ΔO_2 | Änderung der Sauerstoffkonzentration [Vol%] |
| ΔT | Temperaturdifferenz [K] |
| E | Signalübertragungsverhalten [°C/J] |
| w_{H_2} | Massenanteil des Wasserstoffs [%] |
| \dot{H} | Enthalpiestrom [W] |
| H_O | Brennwert [kJ/kg] |
| H_U | Heizwert [kJ/kg] |
| \dot{V}_{H_2} | Wasserstoff [NI] |
| k | Wärmedurchgangskoeffizient [W/K] |
| \dot{m} | Massenstrom [kg/s, g/s] |
| m | Masse [kg, g] |
| MG | Molekulargewicht [g/mol] |
| n | Anzahl der Messpunkte |
| \dot{n} | Molenstrom [mol/s] |
| w_{O_2} | Massenanteil des Sauerstoffs [%] |
| \dot{V}_{O_2} | Sauerstoff [NI] |
| P | Periode [-] |
| \dot{Q} | Wärmestrom [W] |
| Q | Wärme [J] |
| \dot{V}_{SO_2} | Schwefeldioxid [NI] |
| τ | Integrationsvariable [s] |
| t | Zeit [s] |
| T | Temperatur [K] |
| \dot{V} | Volumenstrom [NI/h] |
| w | Massenanteil (bezogen auf Trockensubstanz) [kg/kg] |
| y | Volumenanteil in der Gasphase [-] |

Indices

| | |
|-----------------|---------------------------------|
| 0 | Ausgangszustand |
| Abgas | Abgas des Strömungskalorimeters |
| aus | Austritt |
| Buche | Buchenholz |
| CO | Kohlenmonoxid |
| CO ₂ | Kohlendioxid |
| ein | Eintritt |
| Flüchtige | Flüchtige der Pyrolyse |
| Gas | Gasstrom |
| Gem. | gemessen |
| H ₂ | Wasserstoff |
| i | Komponente |
| k | Anzahl der Fourierkoeffizienten |
| Kat | Katalysator |
| Koks | fester Pyrolysekoks |
| korr. | Korrigiert |
| Luft | Verbrennungsluft |
| NLK | Nichtlinearitätskoeffizient |
| N ₂ | Stickstoff |
| Propan | Propan |
| Red | reduziert |
| O ₂ | Sauerstoff |
| Ofen | Muffelofen |
| tr | trocken |
| zu | zugeführt |

1 Einleitung

1.1 Motivation

Gerade in Zeiten steigender Nachfrage und steigender Kosten von fossilen Energieträgern, ist es sinnvoll sich nach Alternativen zu Öl und Gas umzusehen. Durch große Mengen an verfügbaren Kunststoffabfällen ist es naheliegend, diese auch energetisch zu verwerten, um die Abhängigkeit von Erdöl und Erdgas zu verringern. Ein weiterer sehr wichtiger Aspekt ist die Entsorgung der anfallenden Kunststoffabfälle, da eine Deponierung nicht mehr erlaubt ist, und ebenso eine Verkleinerung von bereits bestehenden Kunststoffdeponien. Im Rahmen dieser Deponierung kommt es immer wieder zu Bränden, welche von einer Forschungsgruppe unter Leitung von Professor Raupenstrauch intensiv untersucht werden. Gerade bei der Verbrennung von Kunststoffen ist es jedoch erforderlich, die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen genau zu kennen. Dies hilft die Verbrennung zu optimieren und damit auch entstehende Schadstoffe zu minimieren. Ziel der thermischen Verwertung von Kunststoffen ist es, bei möglichst geringer Umweltbelastung die größt mögliche Ausbeute an nutzbarer Energie zu gewinnen.

Mit Hilfe der Pyrolyse kann auch aus Biomasse ein leicht einsetzbarer gasförmiger Energieträger erhalten werden. Unter Pyrolyse versteht man die Vergasung von Holz und anderen Kohlenstoffverbindungen unter Ausschluss von Sauerstoff. Als Produkte bei der Pyrolyse entstehen neben festem Pyrolysekoks auch schwer- und leichtflüchtige Pyrolysegase. Diese schwerflüchtigen und kondensierbaren Gase werden auch Teere genannt. Das bei der Pyrolyse entstehende Gas lässt sich speichern und damit zu jedem beliebigen Zeitpunkt verfügbar machen. Es kann aber auch direkt in Gasturbinen zu elektrischer Energie umgewandelt werden. Um Anlagen zur Holzvergasung optimieren zu können, ist es notwendig genauere Kenntnisse über die Eigenschaften der Teere zu erlangen. Eben diese Teere führen meist zu Problemen beim Einsatz in Gasturbinen und besonders bei der Speicherung des Gases.

1.2 Aufgabenstellung

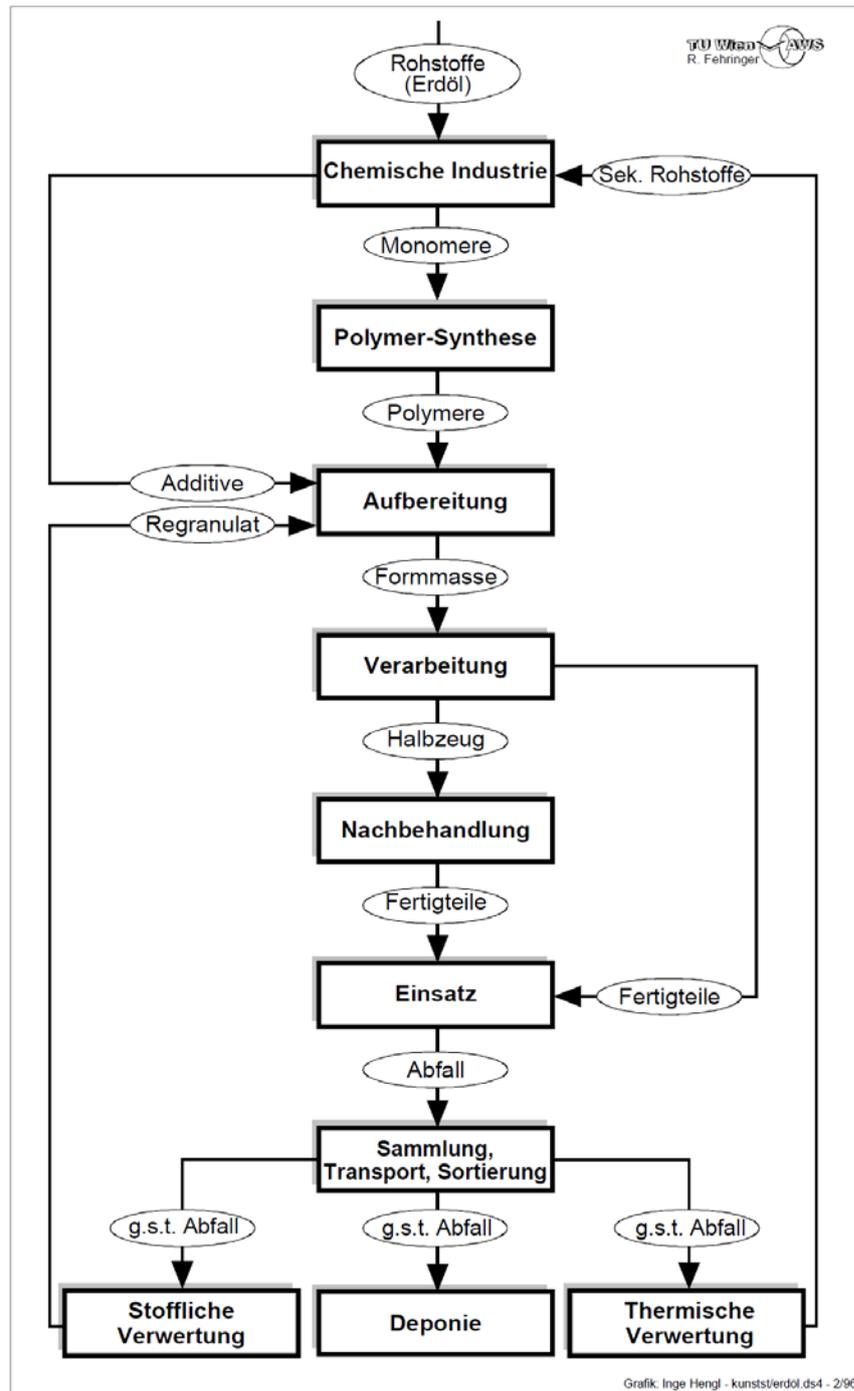
Diese Arbeit ist in zwei Themenbereiche gegliedert. Das erste Thema behandelt die Untersuchung des Heizwertes der Flüchtigen von ausgewählten Kunststoffen. Proben unterschiedlichen Gewichts werden in einer thermogravimetrischen Apparatur (TGA) bei einer Temperatur von 825°C pyrolysiert und die dadurch entstehenden Gase in einem nachgeschalteten Strömungskalorimeter (DSC) verbrannt. Über die Erwärmung im Strömungskalorimeter und den gemessenen Masseverlust der Probe während der Pyrolyse lässt sich der Verlauf des Heizwerts ermitteln. Dieser gemessene Wert wird mit den Heizwerten des Herstellers verglichen. Die Auswertung wird basierend auf der Dissertation von Steiner (Steiner, 2001) und der Diplomarbeit von Mandl (Mandl, 2005) aufgebaut und fortgesetzt.

Der zweite Teil der Diplomarbeit widmet sich den Energieinhalten von schwerflüchtigen Pyrolyseprodukten. Es sollen Teere aus Buchenholzwürfeln gewonnen und deren Energiegehalte untersucht werden. Auf Grund der hohen Verdampfungstemperatur ist es möglich, die Teere zu kondensieren. So gelingt es den Pyrolysegasstrom mit und ohne Schwerflüchtige im DSC zu verbrennen. Die Differenz der beiden Ströme ergibt den Reaktionswärmestrom der schwerflüchtigen Pyrolyseprodukte.

Die automatische Aufzeichnung der Messdaten erfolgt mit LabView und die anschließende Auswertung wird mit Hilfe des Mathematikprogrammes MATLAB (Version 2006) durchgeführt.

2 Literaturübersicht und theoretische Grundlagen

2.1 Kunststoffe

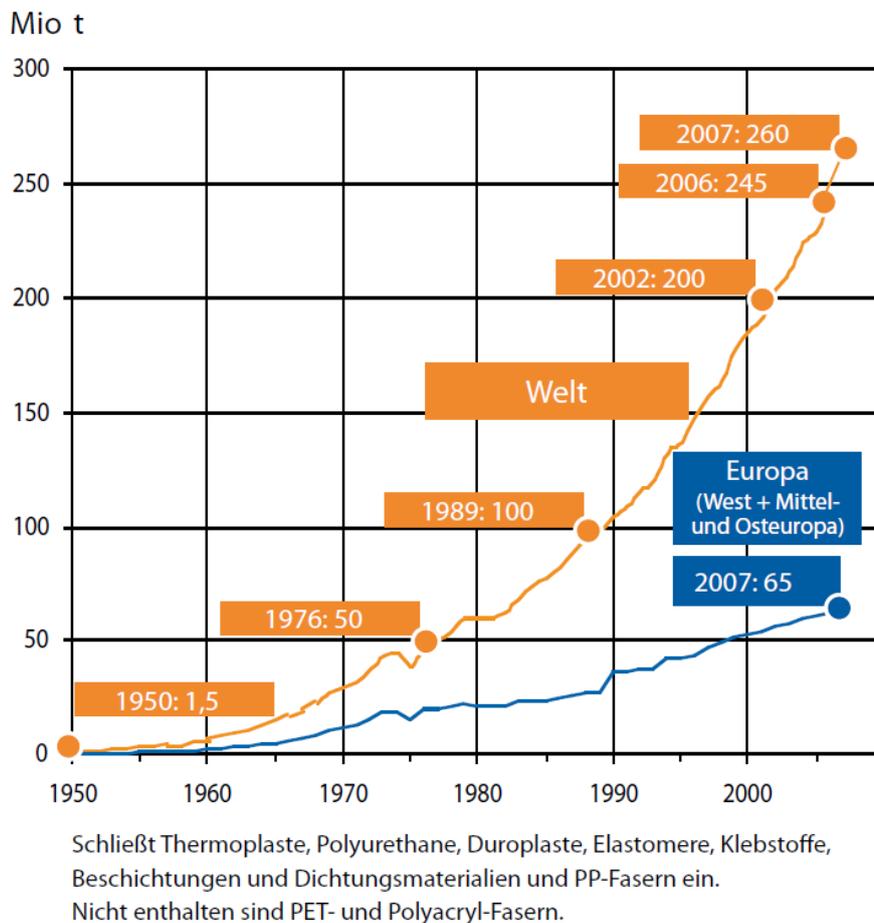


g.s.t. Abfall: gesammelter und/oder sortierter und transportierter Kunststoffabfall

Abbildung 1: Fließschema von Kunststoffen von der Produktion bis zur Entsorgung (Fehring, et al., 1997)

2.1.1 Kunststoffproduktion und Verbrauch im Überblick

Der jährliche Verbrauch an Kunststoffen ist in den letzten Jahren immer rascher angestiegen. Dies führt in weiterer Folge natürlich auch zu einem vermehrten Anstieg der Kunststoffe im Abfall. In Abbildung 2 ist die weltweite Produktion an Kunststoffen im Zeitraum von 1950 bis 2007 zu sehen. Der jährliche Anstieg der erzeugten Kunststoffe betrug im Beobachtungszeitraum ca. 9 % pro Jahr.



Quelle: PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)

Abbildung 2: Weltkunststoffproduktion 1950 - 2007 (PEMRG, 2008)

Eine Analyse des Kunststoffmaterialverbrauches auf Pro-Kopf-Basis zeigt, dass dieser nun auf ungefähr 100 kg in der NAFTA und in Westeuropa angestiegen ist, und das Potential für ein Wachstum auf 140 kg pro Kopf bis zum Jahr 2015 hat. Das größte Wachstumspotential gibt es in den sich schnell

entwickelnden Teilen Asiens, in denen der gegenwärtige Pro-Kopf-Verbrauch bei nur ca. 20 kg liegt.

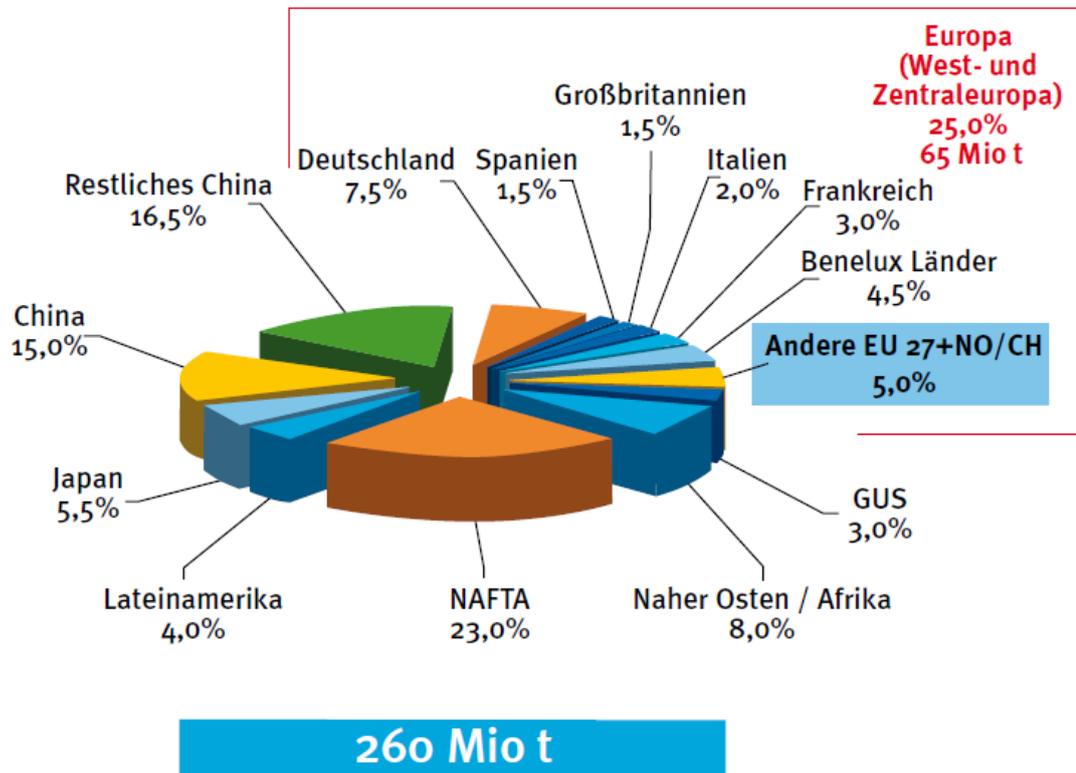


Abbildung 3: Weltkunststoffproduktion 2007 nach Regionen (PEMRG, 2008)

Das größte Wachstumspotential in Europa liegt in den neuen Mitgliedsstaaten und deren wirtschaftlicher Entwicklung. Ihr gegenwärtiger Pro-Kopf-Verbrauch liegt zwischen 50 und 55 kg und ist damit knapp über der Hälfte des Verbrauchs der Alten Mitgliedsstaaten

Die Kunststoffnachfrage von Verarbeitern in Europa lag im Jahr 2007 bei ca. 52,5 Millionen Tonnen. Zeigt den Kunststoffverbrauch der Verarbeiter (ohne Recyclate). Die wichtigsten Konsumenten sind Deutschland und Italien die zusammen für 40 Prozent des europäischen Verbrauchs stehen.

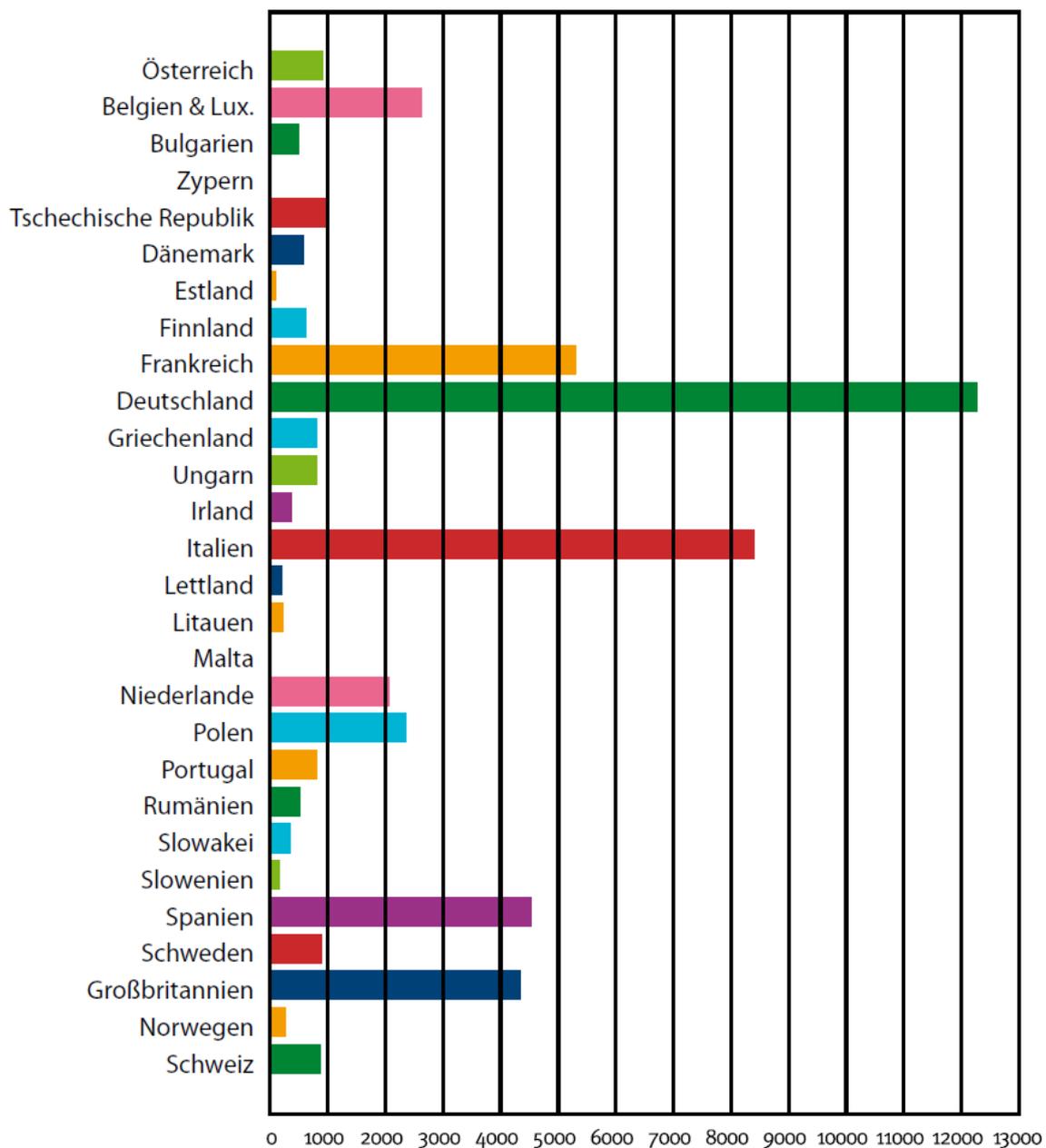


Abbildung 4: Kunststoffverarbeitung in Europa nach Ländern (k Tonnen/Jahr) (PEMRG, 2008)

Es wird erwartet, dass die Kunststoffverarbeitung gerade in den neuen EU-Mitgliedsstaaten in den nächsten Jahren stark anwachsen wird. (PEMRG, 2008)

2.1.2 Kunststoffarten und Anwendungen

Es gibt etwa 20 große Kunststoffgruppen, jede mit zahlreichen Untergruppen, die eine optimale Auswahl der benötigten Anwendung ermöglichen.

Es gibt fünf Gruppen, die bezüglich der produzierten Menge am bedeutendsten sind. Diese sind Polyethylen (einschließlich PE niedriger Dichte (LDPE), lineares PE niedriger Dichte (LLDPE) und PE mit hoher Dichte (HDPE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (festes PS und expandiertes/expandierbares EPS) und Polyethylenterephthalat (PET). Zusammen machen diese fünf einen Anteil von 75 Prozent der gesamten Kunststoffnachfrage in Europa aus. Im Laufe des Jahres 2007 verzeichneten alle oben genannten Kunststoffe ein Nachfragewachstum von 0,5 bis 7 % – mit einem Durchschnittswert von 3 Prozent (Abbildung 5).

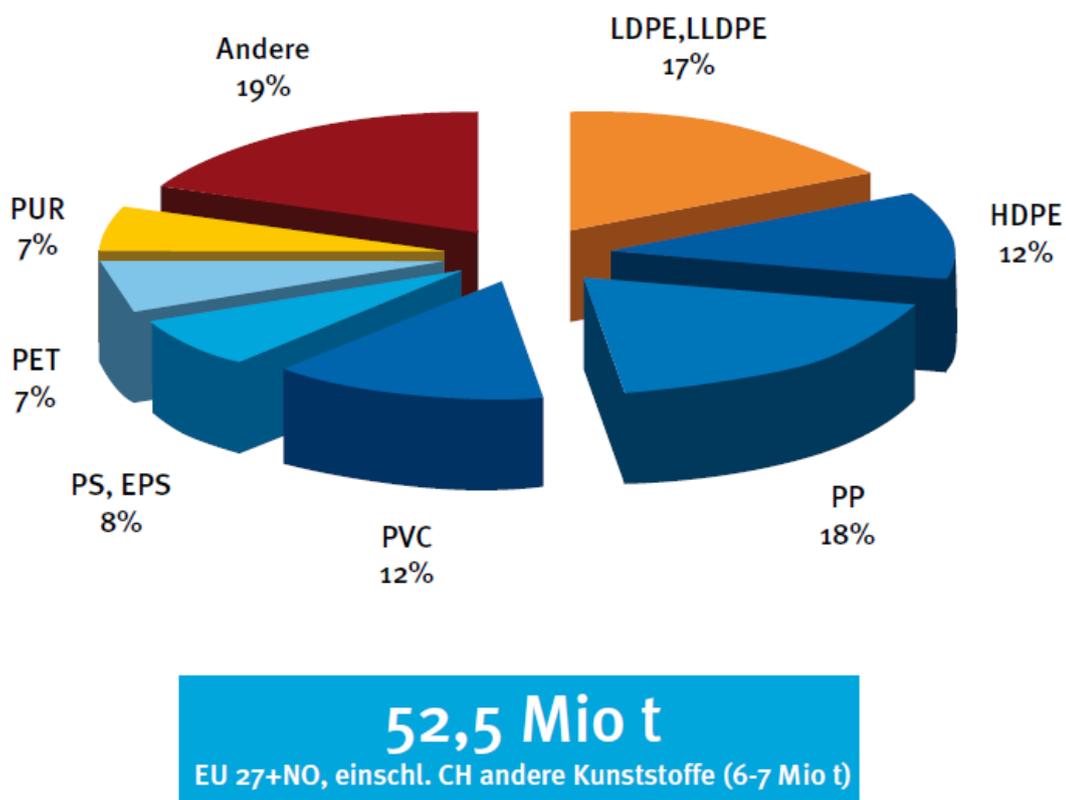


Abbildung 5: Verarbeitung nach Kunststoffarten (PEMRG, 2008)

Die Verpackungsindustrie bleibt mit 37 Prozent der größte Endnutzer für Kunststoffe, gefolgt von der Bauindustrie mit 21 Prozent. Die Automobil- und Elektro- bzw. Elektronikbranche nutzen 8 bzw. 6 Prozent des Volumens. Der Rest entfällt auf Medizin, Freizeit und sonstige Anwendungsbereiche (28 %) (Abbildung 6). (PEMRG, 2008)

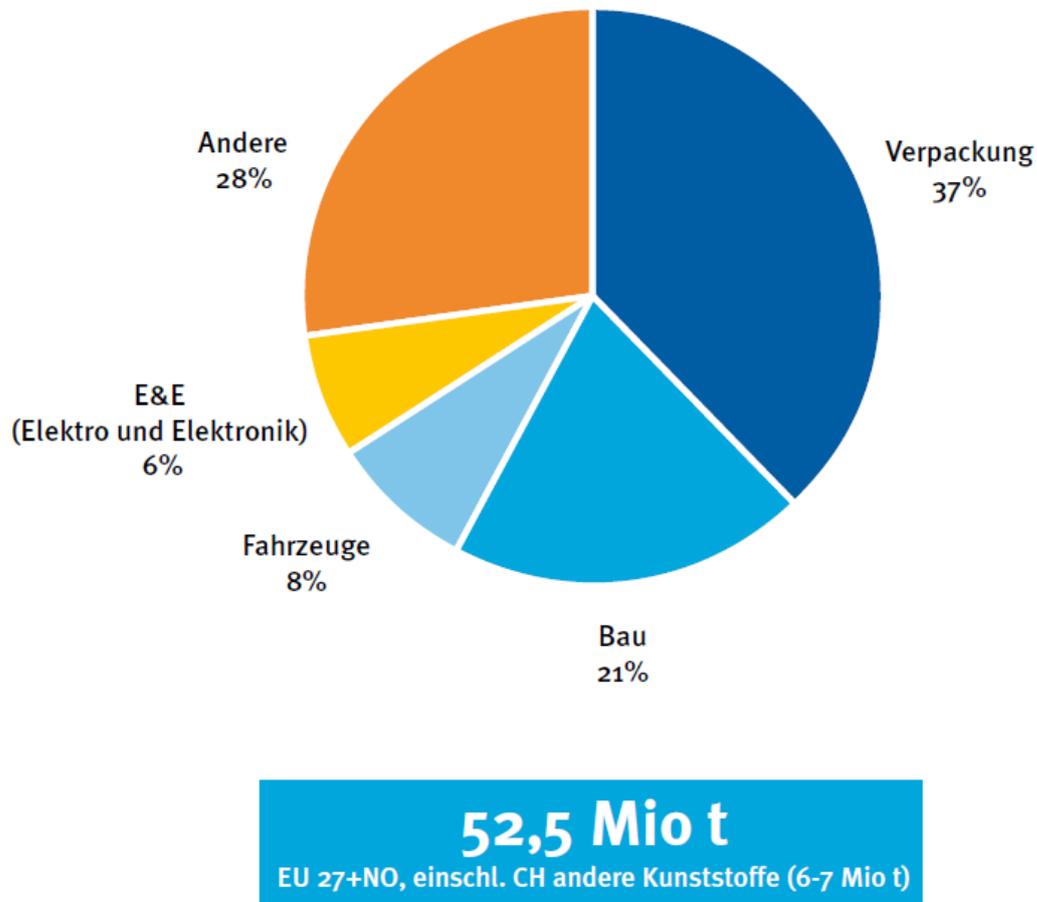


Abbildung 6: Aufteilung der Kunststoffe nach Anwendungssegmenten (PEMRG, 2008)

2.1.3 Verwertung von Kunststoffen

Die stoffliche und energetische Verwertung aus Kunststoffabfällen ist von Land zu Land verschieden. In einigen Ländern wie z.B. Schweiz, Deutschland, Schweden und Österreich gibt es sehr wenige Deponien. Diese Länder sind der Erfüllung ihres Zieles, der Abkehr vom Deponieren sehr nahe. Eine im Jahr 2007 veröffentlichte Studie der Schweizer Beratungsfirma Prognos zeigt, dass 27 % des EU-Kyoto-Zielwertes für Treibhausgasemissionen eingespart werden können, wenn alle Abfälle die momentan auf Deponien entsorgt werden, flexibel zu Verwertung und Energiegewinnung umgeleitet würden.

In Abbildung 7 zeigt sich, dass Länder mit einer hohen Verwertungsrate sowohl in der werkstofflichen Verwertung, als auch in der Energiegewinnung erfolgreich sind. Man kann sagen, dass eine Strategie, die energetische Verwertung einschließt, das Erreichen guter Resultate im Bereich der stofflichen Verwertung nicht zuwiderläuft. Es zeigt sich, dass eine geschlossene Strategie des Ressourcen-Managements beides ansprechen muss, da kein Land seinen gesamten Abfall stofflich verwerten kann. (PEMRG, 2008)

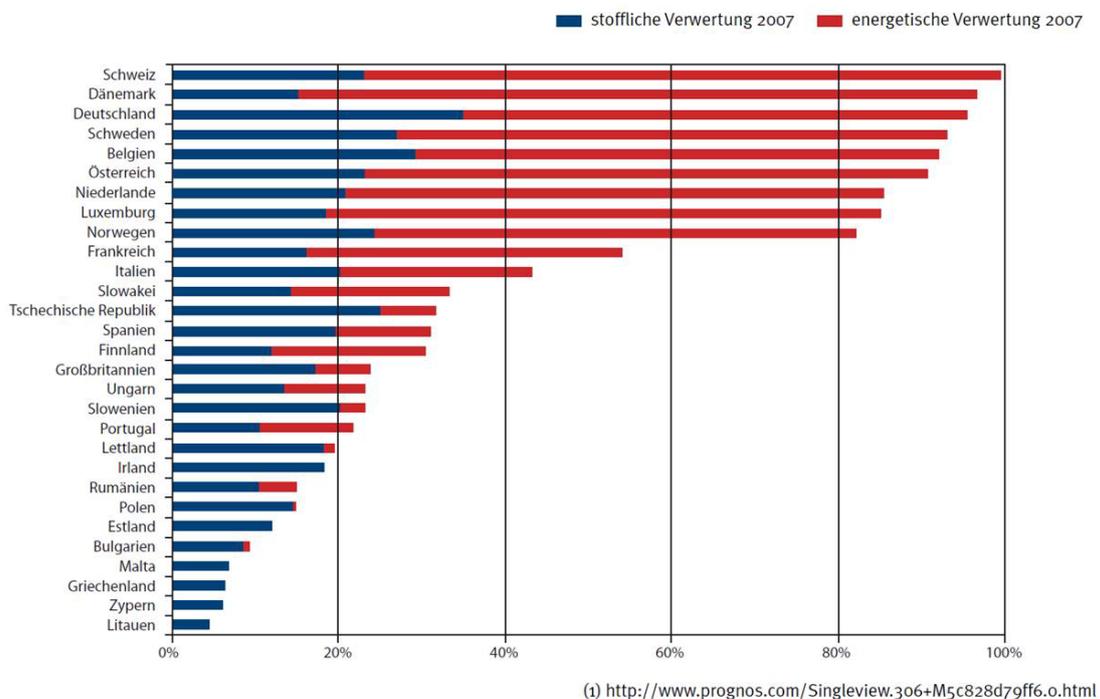


Abbildung 7: Stoffliche und energetische Verwertung nach Ländern (PEMRG, 2008)

Zusätzlich zur Reduzierung von Treibhausemissionen trägt die Abkehr von Deponien zu einer gesteigerten Ressourceneffizienz und Energiesicherheit bei. Die beiden möglichen Wege des Recyclings bzw. der thermischen Verwertung werden in Abbildung 8 gezeigt.

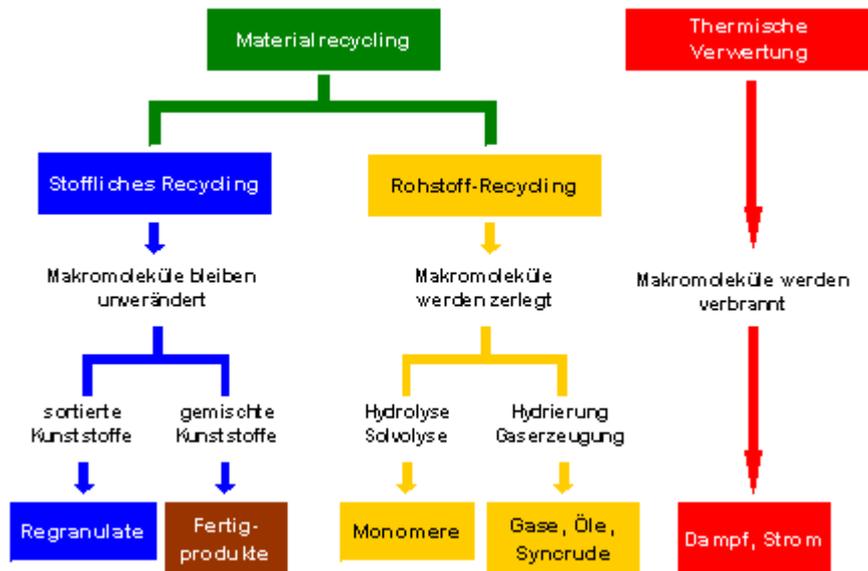


Abbildung 8: Wege zum Kunststoffverwertung (Technikatlas, 2011)

2.1.3.1 Stoffliche Verwertung von Kunststoffen

Die stoffliche Verwertung ist für alle thermoplastischen Kunststoffe (80% aller Kunststoffe) anwendbar. Dabei bleiben die Kunststoffe als Material erhalten, d.h. die Makromoleküle bleiben unverändert.

Diese Art von Recycling entspricht den auch von traditionellen Werkstoffen wie Glas und Metall bekannten Verfahren. Die einzelnen Verfahrensschritte sind in Abbildung 9 dargestellt.

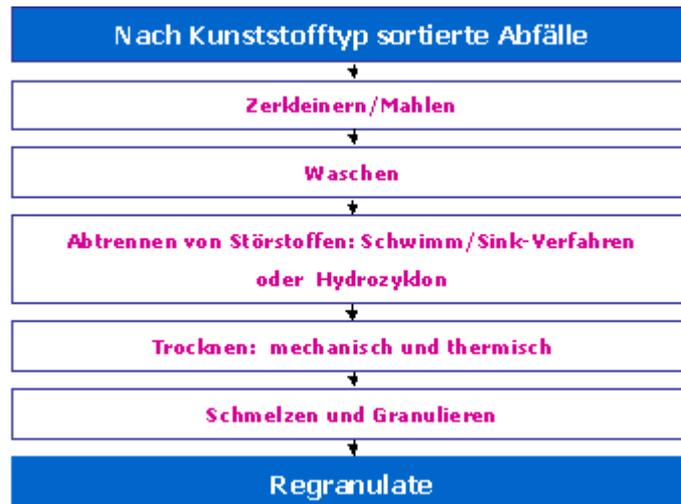


Abbildung 9: Verfahrensschritte der stofflichen Verwertung (Technikatlas, 2011)

Die stoffliche Verwertung von Kunststoffabfällen ist in manchen Fällen sehr kostenintensiv. Vieles was technisch lösbar ist, wird unter wirtschaftlichen und ökologischen Gesichtspunkten nicht mehr sinnvoll.

2.1.3.2 Rohstoffliches Recycling

Bei dieser Recyclingart werden die riesigen Kunststoff-Molekülketten durch chemische Veränderungen in kleine Einzelteile zerlegt. Die so gewonnenen Grundstoffe können wieder zur Erzeugung neuer und auch anderer Produkte eingesetzt werden.

Durch bestimmte chemische Reaktionen werden aus Kunststoffen wieder Rohstoffe. Daher kommt auch die Bezeichnung chemisches oder rohstoffliches Recycling.

In der Praxis stehen für die Zerlegung der Kunststoffe folgende technische Verfahren zu Verfügung:

- Hydrierung
- Hydrolyse
- Pyrolyse

Bei der Hydrierung werden Kunststoffe unter hohem Druck und bei Temperaturen um 500 °C mit Wasserstoff behandelt. Dabei kommt es zur Spaltung der Kunststoffmoleküle und der Wasserstoff lagert sich an die Bruchstücke an. In einer Raffinerie werden draus Kraftstoffe, Heizöle und Rohstoffe zur Kunststoffproduktion gewonnen.

Für die Verwertung durch Hydrierung eignen sich alle Kunststoffe. Eine vorherige Sortierung der Kunststoffe ist nicht notwendig, was wiederum Kosten spart.

Bestimmte Kunststoffe lassen sich durch Einwirkung von Wasserdampf unter hohem Druck und hoher Temperatur aufspalten und zwar in genau jene Moleküle aus denen sie hergestellt wurden. Die Spaltprodukte können nach ihrer Reinigung wieder zur Herstellung des gleichen Kunststoffes eingesetzt werden, aus dem sie gewonnen wurden. Dieses Verfahren wird als Hydrolyse bezeichnet.

Im Gegensatz zur Hydrierung eignen sich für die Hydrolyse nur bestimmte Kunststoffe. Sie müssen im Verlauf ihrer Molekülketten in regelmäßigen Abständen leicht trennbare Stellen aufweisen. An diesen Stellen tritt bei gezielter Einwirkung von Wasser die gewünschte Spaltung ein.

Die folgenden, bekannten Kunststoffe eignen sich für eine Wiederverwertung durch Hydrolyse oder Alkoholyse:

- Polyester (z.B. PET)
- Polyamide (z.B. Nylon)
- Polyurethane
- Polycarbonate

Bei der Pyrolyse wird der Kunststoff unter Sauerstoff-Ausschluss zersetzt. Der Kunststoff wird nicht verbrannt, sondern in petrochemische Grundstoffe zerlegt. Die langen Molekülketten werden aufgebrochen und es entstehen niedermolekulare Fragmente. Der Altkunststoff wird durch diesen Prozess zunächst in Synthesegas (Kohlenmonoxid - CO, Wasserstoff – H₂) und

anschließend in Methanol umgewandelt. Dieses sehr umweltfreundliche Verfahren kann auf beinahe alle Kunststoffe angewandt werden. (Technikatlas, 2011)

2.1.3.3 Thermische Verwertung

Im Jahr 2010 wurden in Österreich ca. 215.000 Tonnen Kunststoffabfälle aus Industrie, Gewerbe und Haushalt gesammelt und der Verwertung zugeführt. Von dieser Menge wurden 178.000 Tonnen verwertet. 72.000 Tonnen wurden der stofflichen Verwertung zugeführt und 69.000 Tonnen wurden thermisch Verwertet. (ARA Leistungsreport 2010, 2010)

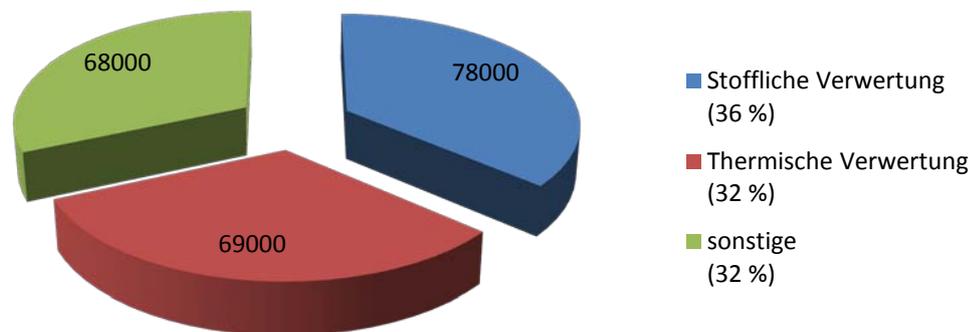


Abbildung 10: Anteil der Thermischen Verwertung in Österreich

2.2 Übersicht über die verwendeten Kunststoffe

Im nachfolgenden Kapitel wird ein Überblick über die Herstellung und die Verwendung der ausgewählten Kunststoffe gegeben.

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Kunststoffe (Bittner, 1995)

| Probe | Dichte [g / cm ³] | Max. Einsatztemp. [° C] | Zugfestigkeit [N / mm ²] | Anwendungen |
|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PVC Polyvinylchlorid | 1,36 | -10 bis 55 | 65 | Rohre, Apparatebau, Profile, Rollläden, Fenster, Flaschen, Fußbodenbeläge, Folien, Kunstleder, Schläuche, Kabel |
| PA-6 Polyamid-6 | 1,14 | -40 bis 100 | 80 (trocken) 50 (luftfeucht) | Bekleidungssektor, Teppiche/Bodenbeläge, Folien, Haushaltsgeräte, Bauindustrie, Möbelindustrie, Elektronikartikel, |
| PP Polypropylen | 0,91 | 10 bis 100 | 33 | Hochbeanspruchte technische Teile, Haushaltsgeräte, Schuhabsätze, Folien, Beschichtungen, Rohre, Teppichbeschichtungen |
| HDPE Polyethylen | 0,95 | -100 bis 80 | 24 | Hohlkörper, Folien, Rohre, Profile, Haushaltswaren, Kabelisolierungen, Extrusionsbeschichtungen |
| POM-C PolyoxymethylenCopolymer | 1,41 | -20 bis 90 | 70 | Zahnräder, Gehäuseteile, Federelemente, Pumpenteile, Ventilkörper, Lüfterräder, Isolatoren, Stecker, Fahrzeugbau, Gelenke, Beschläge, Griffe, Scharniere, Tanks |

2.2.1 Polyvinylchlorid (PVC)

Die Herstellung von Polyvinylchlorid (siehe Abbildung 11) erfolgt durch die Polymerisation von Vinylchlorid. Dieses toxische und kanzerogene Grundgerüst kann über zwei verschiedene Wege hergestellt werden. Zum Einen aus Ethylen und Chlor oder aus Acetylen und Chlorwasserstoff. Nach der Polymerisation darf die Vinylchloridkonzentration 1 ppm nicht überschreiten.

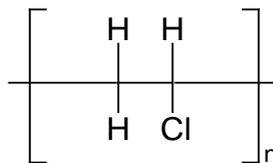


Abbildung 11: Chemische Struktur von Polyvinylchlorid

Um eine Verformbarkeit zu gewährleisten, werden Weichmacher beigemischt. Diese erlauben eine Verarbeitung durch Extrudieren, Kalandrieren, Blasformen, Spritzgießen, Pressen und Sintern. Als Weichmacher können Phthalate und Phosphate dienen. Um eine Beständigkeit gegen UV – Licht zu erreichen, werden Adsorber wie Hydroxybenzophenone oder Hydroxybenzotriazole verwendet. Neben den bisher genannten Zusätzen werden noch Treib- und Gleitmittel, Füllstoffe, Antistatika und Fungizide zugesetzt. Entsprechend den vielen verschiedenen Zusätzen, sind auch die Einsatzgebiete entsprechend weit gefächert.

Durch den hohen Chlorgehalt von über 50 % kommt es vor allem bei thermischer Verwertung dieser Kunststoffe zu Problemen durch Zersetzungsprodukte. Diese Komplikationen treten auch bei den durchgeführten Versuchen auf und sind dementsprechend in der Auswertung und den Ergebnissen beschrieben.

Als Anwendungsbereiche für Hart-PVC (≤ 12 % Weichmacher) gelten unter anderem für Rohre, Apparate, Profile und Spritzgussteile. Diese lassen sich sowohl kleben als auch schweißen. PVC mit einem höheren Anteil an

Weichmachern ($\geq 12\%$) wird als Weich-PVC bezeichnet und für Folien, Fussbeläge, Schläuche, Kabel und vieles mehr verwendet (Bittner, 1995).

2.2.2 Polyamid-6 (PA-6)

Polyamide sind durch Amide verbundene Polymere (siehe Abbildung 12), welche teilkristallin und reckbar sind. Die Herstellung erfolgt mittels Polykondensation aus ϵ -Caprolactam. Der Trivialname von Polyamid-6 ist Perlon.

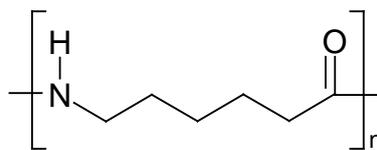


Abbildung 12: Chemische Struktur von Polyamid-6

Perlon Fasern werden größtenteils aus der Schmelze gezogen und im Bekleidungssektor verwendet. Weitere Anwendungen sind neben Bodenbelägen, Teppichen und Seilen auch Folien, elektrotechnische Artikel, Heizöltanks und diverse Anwendungen in der Bau und Möbelindustrie (Bittner, 1995).

2.2.3 Polypropylen (PP)

Die Synthese von Polypropylen erfolgt aus Propylen mit Hilfe der Ziegler-Natta-Polymerisation.

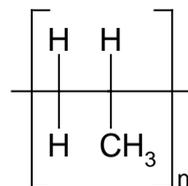


Abbildung 13: Chemische Struktur von Polypropylen

Auf Grund seiner großen Härte, Steifheit und Wärmebeständigkeit wird PP für hochbeanspruchte technische Teile, Haushaltsgeräte, Schuhabsätze, Folien,

diverse Beschichtungen, Rohre und verschiedene Anwendungen im Baubereich herangezogen (Bittner, 1995).

2.2.4 Polyethylen (PE)

Für die Herstellung von Polyethylen werden sowohl ein Hochdruck- als auch ein Niederdruckverfahren angewandt. Die Produkte der beiden Verfahren unterscheiden sich in ihrem Verzweigungsgrad, dem Grad der Kristallisierung und der Dichte. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde Polyethylen aus dem Hochdruckverfahren, sogenanntes LDPE verwendet. Dieses hat eine geringere Dichte und Kristallitätsgrad als das durch das Niederdruckverfahren erzeugte HDPE.

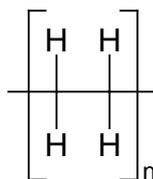


Abbildung 14: Chemische Struktur von Polyethylen

Für HDPE liegt der Haupteinsatzbereich in der Herstellung von Hohlkörpern, Rohren, Folien, Profilen und wegen der hohen Säure- und Lösungsmittelbeständigkeit speziell auch für Transportbehälter. Es gibt auch Anwendungen, die besonders auf die geringe Wasser- und die hohe Diffusionsdurchlässigkeit für Gase und Aromastoffe spezialisiert sind (Bittner, 1995).

Die Einsatzgebiete von LDPE sind auf Grund der geringen Schmelztemperatur von nur 98 °C auf Verpackungsfolien, Tragetaschen und Getränkeflaschen beschränkt. Für Anwendungen, welche mit heißem Wasser in Berührung kommen ist es nicht geeignet.

2.2.5 Polyoxymethylen-Copolymer (POM-C)

Im Gegensatz zum säure- und temperaturempfindlichen Homopolymer, erfolgt die Herstellung des Copolymers durch die Copolymerisation von Trioxan und Dioxolan. Dabei werden die instabilen Endgruppen zur Stabilisierung durch Hydrolyse zu Formaldehyd abgebaut.

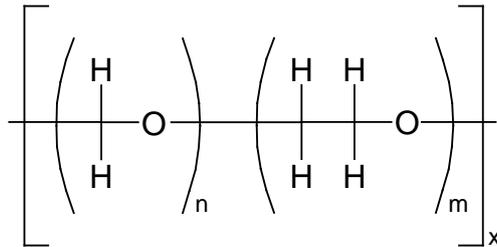


Abbildung 15: Chemische Struktur von Polyoxymethylen-Copolymer

POM-C zeichnet sich auf Grund seiner großen Härte, Festigkeit und Steifigkeit aus und wird dem entsprechend eingesetzt. Die Einsatzgebiete reichen von Ventilkörpern, Zahnrädern, Isolatoren und Schrauben bis hin zu Reißverschlüssen und Fahrzeugtanks (Bittner, 1995).

2.3 Grundlagen der thermischen Umsetzung

Die Vorgänge bei der thermischen Umsetzung des Feststoffes können in drei bzw. vier aufeinander folgende Teilschritte zerlegt werden (Oberberger, 1997).

Trocknung → Pyrolyse → Vergasung (→ Verbrennung)

2.3.1 Trocknung

Beim Vorgang der Vergasung eines Feststoffes spielt der Trocknungsschritt eine wesentliche Rolle. Die Brennstofffeuchte hat einen großen Einfluss auf den Energiehaushalt der Vergasung, da die Trocknung den stärksten endothermen Schritt darstellt. Holz weist allgemein einen relativ hohen Wassergehalt im Vergleich zu beispielsweise Kohle auf, weshalb die Trocknung einen wesentlichen Beitrag zur Energiebilanz des Prozesses liefert. Der Wassergehalt des Rohstoffes spielt nicht nur für die Energiebilanz eine wesentliche Rolle, auch das chemische Gleichgewicht und damit die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte sind davon abhängig. Wasserdampf (H_2O) wird mit Kohlenstoff (C) zu Methan (CH_4) und Wasserstoff (H_2) umgesetzt. Die Konzentrationen von Methan und Wasserstoff steigen somit im produzierten Schwachgas mit zunehmendem Wassergehalt. Außerdem wird durch einen hohen Wassergehalt die Umsetzung des festen Kohlenstoffs beschleunigt (Oberberger, 1997).

2.3.2 Pyrolyse

Unter Pyrolyse kann eine rein thermische Zersetzung eines Feststoffes verstanden werden. Der Pyrolysevorgang beginnt bereits bei sehr niedrigen Temperaturen (abhängig vom Feststoff ab etwa 200 °C). Bei diesen tiefen Temperaturen erfolgt noch keine Reaktion des Feststoffes mit einem gasförmigen Medium. Pyrolysevorgänge laufen demnach bei jeder Vergasung und auch jeder Verbrennung ab. Der Pyrolysevorgang kann in primäre und sekundäre Pyrolysereaktionen unterteilt werden (siehe Abbildung 16).

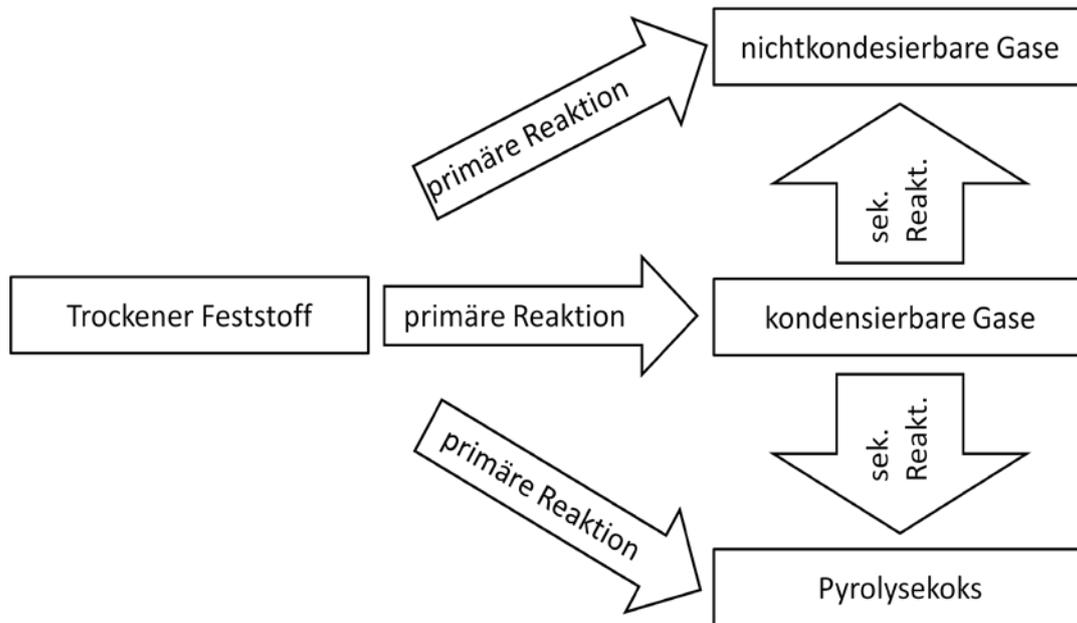


Abbildung 16: Schema des Pyrolysevorganges

Durch primäre Pyrolysereaktionen werden Substanzen direkt aus dem Feststoff freigesetzt. Bei niedrigen Temperaturen laufen anfangs vorwiegend Depolymerisationsreaktionen ab, wobei aliphatische Strukturen aufgebrochen werden. Dabei werden Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O) sowie kurzkettige Kohlenwasserstoffe einerseits und teerartige Substanzen andererseits freigesetzt. Bei höheren Temperaturen wird anschließend durch Dehydrierungsreaktionen Wasserstoff (H₂) abgespalten, wodurch sich der Feststoff (Pyrolysekoks) mit Kohlenstoff (C) anreichert. Der verbleibende Feststoff besteht schließlich größtenteils aus Kohlenstoff (häufig > 90 Gew.%) und anorganischen Stoffen (Asche).

Bei den sekundären Pyrolysereaktionen reagieren abhängig von den Betriebsbedingungen die primär gebildeten Pyrolyseprodukte weiter. Eine erwünschte und durchaus angestrebte Sekundärreaktion ist der Zerfall von primär gebildetem Teer in kurzkettige Kohlenwasserstoffe und sekundären Koks, das sogenannte Teer cracken. Durch lange Verweilzeiten des primären Teers in heißen Zonen des Reaktors (ab etwa 600 °C bzw. optimal bei 850 °C – 900 °C) kann der Anteil an unerwünschtem Teer reduziert werden (Rath, 2001).

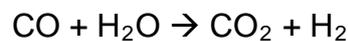
2.3.3 Vergasung

Unter Vergasung versteht man die Reaktionen an bzw. in den Feststoffpartikeln mit Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf. Die Vergasungsreaktion kann erst starten wenn der Pyrolysevorgang abgeschlossen ist, da die Pyrolysegeschwindigkeit so hoch ist, dass durch die Entgasung des Partikels kein Sauerstoff an bzw. in das Partikel diffundieren kann.

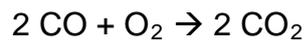
Man unterscheidet zwischen homogenen und heterogenen Reaktionen (Rath, 2001).

- Homogene Reaktionen:

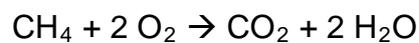
Konvertierung (homogene Wassergasreaktion, Shiftreaktion)



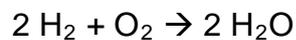
Verbrennung von Kohlenmonoxid



Verbrennung von Methan

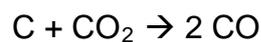


Verbrennung von Wasserstoff

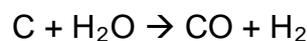


- Heterogene Reaktionen:

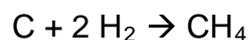
Vergasung mit Kohlendioxid (Boudouard-Reaktion)



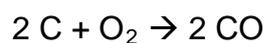
Vergasung mit Wasserdampf (Wassergas-Reaktion)



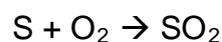
Vergasung mit Wasserstoff (hydrierende Vergasung)



Vergasung mit Sauerstoff (partielle Verbrennung)



Verbrennung des Schwefels



2.4 Teer in Holz

2.4.1 Allgemeines

Da fossile Brennstoffe immer teurer und knapper werden, hat man wieder Holz als erneuerbaren Rohstoff für die Energiegewinnung entdeckt. Die heutigen Erkenntnisse zeigen aber, dass auch die Verbrennung von Holz mit ähnlichen Emissionen verbunden ist wie jene von Kohle. Vor allem der bei der Verbrennung von Holz entstehende Teer verursacht Probleme. Er kann den Verbrennungssessel verkleben und wird zusätzlich in feinsten Tröpfchen mit dem Abgas ausgestoßen.

Mit dieser kurzen Einführung soll ein Überblick über Teer und Teer in Holz gegeben werden. Besonders die umweltgerechte Nutzung von Holz soll damit hervorgehoben werden.

2.4.2 Teer

Das Wort Teer leitet sich aus der mittelniederdeutschen Sprache vom Wort *tere* ab und bedeutet: Zum Baum gehörend. Teer ist ein schwarz bis bräunlich gefärbtes zähflüssiges Gemisch, welches aus verschiedensten organischen Verbindungen bestehen kann und durch Pyrolyse von organischen Naturstoffen wie zum Beispiel von Holz erhalten wird.

Es gibt verschiedene Arten von Teer, die alle aus unterschiedlichen organischen Verbindungen stammen, zum Beispiel Braunkohlenteer, Schieferteer, Holzteer und Tieftemperaturteer, auch Schwelteer genannt, der bei der Schwelung von Steinkohle gewonnen wird. Ebenso gibt es Hochtemperaturteer, der auch Kokereiteer genannt wird. Dieser Teer hat eine besondere Bedeutung, da er bei der Verkokung von Steinkohle als schwarze, viskose Flüssigkeit entsteht. Seine Hauptbestandteile sind Naphthalin, drei- und vierkernige Aromaten und heterozyklische Verbindungen. Bei der Teerdestillation wird der Rohteer in wasserhaltiges Leichtöl (Siedebereich bis 180 °C), Carbolöl (180 - 210 °C), Naphthalinöl (210 - 220 °C), Waschöl (230 - 300 °C), Anthracenöl (300 - 450 °C) und Pech aufgetrennt. Aus Ihnen können sowohl Imprägnieröle für den Holzschutz als auch Ruß gewonnen werden.

Eine große Bedeutung hat nach wie vor auch Steinkohleteeröl, da es im industriellen Holzschutz eingesetzt wird, zum Beispiel für die Imprägnierung von Eisenbahnschwellen oder Strommasten. Hierfür wurden in den letzten Jahren Weiterentwicklungen vorgenommen, welche die Umweltverträglichkeit der Teeröle verbessern sollen. Zusätzlich wurde eine Reduktion der Emissionen bei ihrer Herstellung durch Neuentwicklungen erreicht. So kann auch in Zukunft der nachwachsende Rohstoff Holz als Baustoff ohne Bedenken genutzt werden.

Einwirkung von Teer auf das menschliche Gewebe, vor allem längerfristige Einwirkung auf die Haut kann Veränderungen hervorrufen und im schlimmsten Fall Krebs erzeugen. Teerpräparate werden jedoch in der Medizin äußerlich angewendet und bei Hautkrankheiten verwendet, da diese keimtötend, juckreizstillend und durchblutungsfördernd wirken.

Der im Straßenbau weit verbreitete Begriff „teeren“ hat seit langem seinen Ursprung vom verwendeten Teer verloren, da Teer durch Bitumen ersetzt wurde. Dies wurde deshalb gemacht, da Teer, wenn er in Kontakt mit Wasser kommt, zum Beispiel bei Regen, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe ins Grundwasser freisetzt (Klemm, 2005).

2.5 Teerbildung

Wie schon oben erwähnt, ist Teer das Produkt, das bei der Pyrolyse von organischen Verbindungen, insbesondere von hochmolekularen Substanzen, erhalten wird. Ebenso kann es durch Folgereaktionen der dabei entstandenen Zersetzungsprodukte entstehen. Die wichtigste organische Verbindung aus der der Teer gewonnen wird ist Holz.

2.5.1 Verlauf der Teerbildung

Im Holz beginnt die Teerbildung mit dem Abbau der Makromoleküle der in Kapitel 2.3.2 genannten Hauptbestandteile. Ebenso entscheidend bei der Teerbildung ist die chemische Umwandlung beziehungsweise Freisetzung nichtpolymerer Stoffe wie etwa von Harzen. Die Cellulose beginnt sich bei circa

250 °C zu zersetzen. Die Zersetzung ist bei circa 640 °C abgeschlossen und es entstehen dabei so genannte Anhydrozucker als Abbauprodukte (Klemm, 2005).

Anhydrozucker sind Zucker, die durch Wasserabspaltung intramolekular aus einem Zuckermolekül gebildet werden. Es können auch weitere Dehydratisierungsreaktionen ablaufen, wobei zum Beispiel Dianhydrozucker entstehen. Gleichzeitig tritt aber bei meist nicht so hohen Temperaturen ein Abbau zu kürzeren Celluloseketten auf.

Im Unterschied dazu entstehen beim Abbau von Hemicellulose viele verschiedene ringförmige und aliphatische Abbauprodukte. Die am häufigsten gebildeten Produkte sind Furan, Furanderivate wie Furfural, sowie Lävulinsäure (4-Oxopentansäure), dargestellt in Abbildung 17. Ab einer Temperatur von circa 200°C erfolgt die Spaltung in kürzere Kettenmoleküle und ab etwa 240°C zerfallen diese weiter.

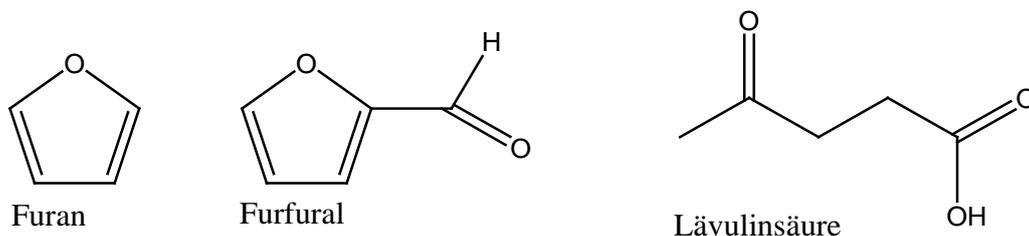


Abbildung 17: Abbauprodukte von Hemicellulose (Römpp Chemielexikon, 1996)

Bei weniger als 200°C beginnt der Abbau von Lignin, wobei eine große Menge an festem Rückstand übrig bleibt. Beim Abbau widerstehen die in den Ligninverbindungen enthaltenen aromatischen Ringe der Zersetzung und es werden hauptsächlich gasförmige Produkte wie CO, CO₂, CH₄ und C₂H₁₀, sowie Wasser und sauerstoffhaltige Benzolderivate gebildet. Die typischen gebildeten Benzolderivate sind Vanillin, Guajacol, Brenzcatechin und Syringol. Diese sind in Abbildung 18 zu sehen.

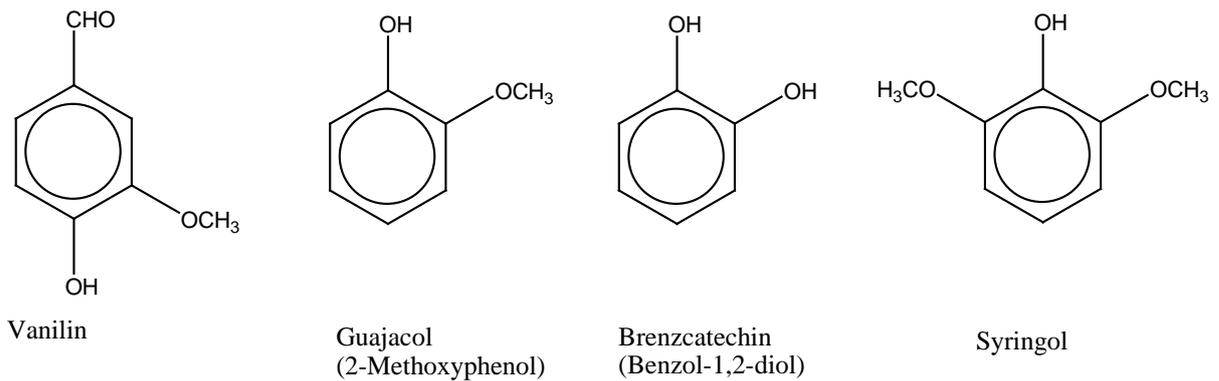


Abbildung 18: Abbauprodukte von Lignin (Römpp Chemielexikon, 1996)

Wie vorher genannt, entstehen bei der Aufspaltung der Makromoleküle einfache gasförmige Abbauprodukte, aber vor allem entstehen sauerstoffhaltige aromatische und nichtaromatische Verbindungen. Der bis zu einer Temperatur von 700 °C anfallende Teer, wird Primärteer genannt. Bei höheren Temperaturen wird der Primärteer weiter umgewandelt. Die Hauptreaktion dabei ist die Abspaltung von Sauerstoff von Molekülen der organischen Verbindungen und seine anschließende Freisetzung in Form von Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Die verschiedenen Reaktionstypen durch die der Sauerstoff in gebundener Form freigesetzt wird, bezeichnet man als Dehydratisierung, Decarbonylierung und Decarboxylierung. Die dabei am häufigsten entstehenden Produkte sind Olefine, Furan, Benzol, Toluol, Phenole und andere Benzolderivate. Wichtig dabei ist zu erwähnen, dass bei der Umwandlung von Primärteer in sekundäre Teere aromatische Produkte aus nicht aromatischen Ausgangsstoffen gebildet werden. Auch die Anhydrozucker werden hierbei vollständig abgebaut.

Weiters entstehen oberhalb von 850°C die so genannten tertiären Teere. Hierbei wird wiederum Benzol gebildet und es entstehen verschiedene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Die tertiären Teere werden dadurch von PAKs dominiert, wobei die am häufigsten vorkommenden Naphtalin, Naphthalinderivate, Phenantren, Pyren, Anthracen und Benzopyren sind. Diese sind in Abbildung 19 dargestellt.

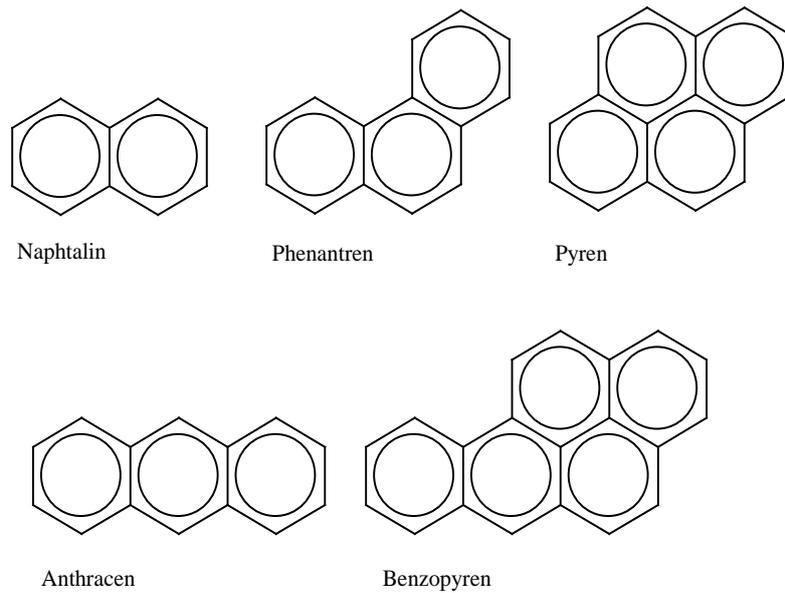


Abbildung 19: Bestandteile von tertiären Teeren (Römpp Chemielexikon, 1996)

Bei der Umwandlung von sekundärem Teer in tertiären Teer nimmt der Anteil von Furan und Phenol in den organischen Verbindungen stark ab. Durch Kondensationsreaktionen dieser kleineren Moleküle werden mit Hilfe von Radikalen polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) gebildet. Einige dieser PAKs sind eindeutig krebserregend und fruchtbarkeitsschädigend.

Wichtig ist, dass die Zusammensetzung des Teeres aus primären, sekundären und tertiären Produkten besteht und diese Zusammensetzung von der jeweilig vorherrschenden Temperatur abhängig ist. Dies ist in Abbildung 20 dargestellt. Des weiteren ist zu erwähnen, dass bei den Umsetzungen immer auch die Bildung von Ruß stattfinden kann. In Abbildung 21 ist die Teerbildung bei der thermischen Zersetzung von Holz vereinfacht graphisch dargestellt (Klemm, 2005).

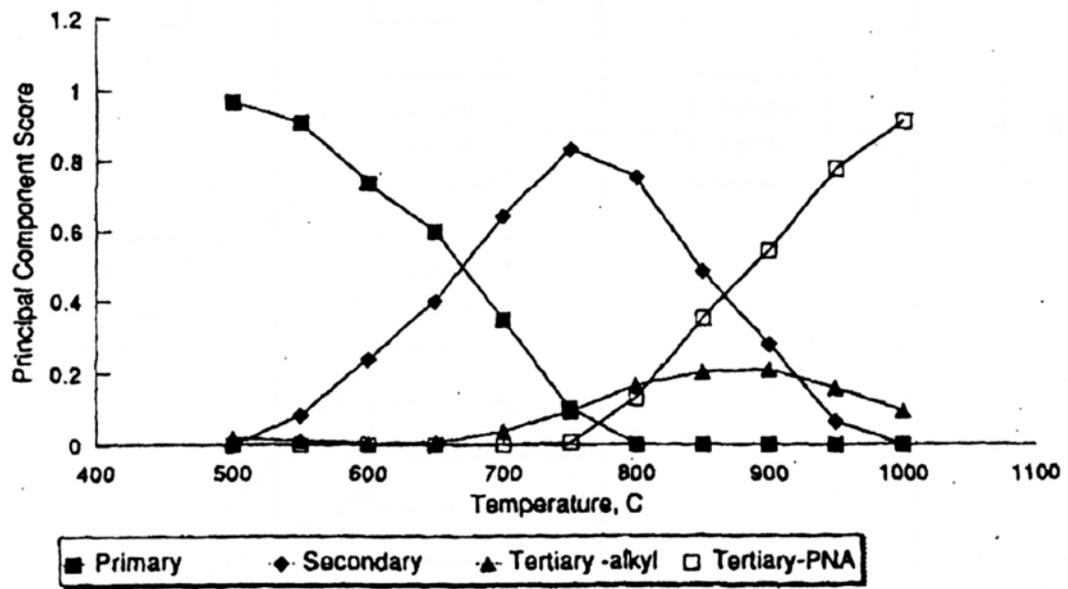


Abbildung 20: Zusammensetzung von Teer in Abhängigkeit der Temperatur (Klemm, 2005)

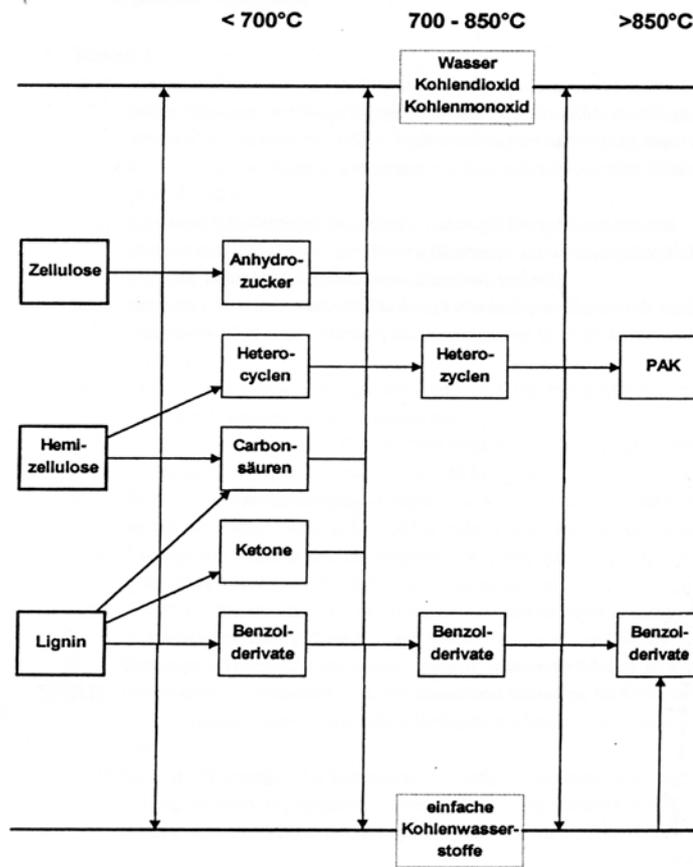


Abbildung 21: Produkte bei der thermischen Zersetzung von Holz (Klemm, 2005)

2.5.2 Verfahren zur Beseitigung von Teer

Da Teer bei der Verbrennung beziehungsweise Vergasung von Holz entsteht und dieser ein dabei unerwünschtes Nebenprodukt darstellt, wurden verschiedene Entteerungsverfahren entwickelt. Bei diesen Verfahren können hauptsächlich zwei Varianten unterschieden werden:

- Teerabscheidung
- Abbau bzw. Zerstörung von Teer

2.5.3 Teerabscheidung

Hierbei wird der Teer aus dem Abgas abgetrennt und danach als eigenständiger Stoffstrom geführt. Dieser Stoffstrom kann aus reinem Teer oder aus Teer in Verbindung mit einem Hilfsstoff anfallen. Die Verfahren die dafür angewendet werden können, werden wiederum in zwei Gruppen unterteilt:

- Verfahren, die Kondensation ausnutzen und Teertröpfchen abscheiden
- Verfahren, die auf Verfahren ohne vorherige Kondensation basieren

Die Abscheidung der feinen aerosolartigen Tröpfchen kann mit allen Verfahren, die zur Entstaubung genutzt werden, durchgeführt werden. Feinporige Abscheider können dafür nicht verwendet werden, da diese in der Regel durch Flüssigkeit beschädigt werden. Die Aerosolabscheidung ist mit mechanischen Abscheidern, Elektrofiltern und Wäschern möglich. Gerade bei den Wäschern erzielt man gute Ergebnisse mit Kreide- oder Branntkalkwäschern.

2.5.4 Teerabbau

Das Ziel beim Teerabbau ist es, den Teer in unschädliche, beziehungsweise umweltverträgliche Bestandteile umzuwandeln. Dies geschieht zum Beispiel mit Hilfe von Katalysatoren oder auch durch das Verbrennen des Teers.

Ein besonderes Augenmerk gilt dabei den thermochemischen Verfahren, bei denen die Teerbestandteile gespalten werden. Diese Verfahren kann man in zwei Gruppen unterteilen

- Thermische Verfahren
- Katalytische Verfahren

Bei Spaltungen, die rein thermisch ablaufen, kann bei Temperaturen zwischen 900-1000°C ein Umsatzgrad von etwa 50% erreicht werden. Durch Kombination von thermischer Spaltung und partieller Oxidation durch Sekundärluftzufuhr kann ein Umsatz von $\geq 90\%$ erzielt werden. Es ist aber weiterhin darauf zu achten, dass der Teer nicht völlig entfernt werden kann und ein Restteergehalt von mehr als $0,1 \text{ mg/m}^3$ zurückbleiben kann (Behrent, 2001).

Eine weitere Möglichkeit Teer zu entfernen sind katalytische Prozesse. Dabei werden Katalysatoren aus dem Dampfreformierungsprozess auf Nickelbasis oder calciumoxid- und magnesiumoxidhaltige Mineralien wie zum Beispiel Dolomit und Kalkstein genutzt. Die kohlen säurehaltigen Mineralien Dolomit und Kalkstein werden sehr gerne angewendet, da diese sehr billig sind und leicht in einer Wirbelschicht zu betreiben sind. Nachteile sind die hohe Deaktivierung in Folge der Verkokung der Katalysatoroberfläche durch Kohlenstoffablagerungen sowie die mechanische Instabilität des Materials. Darüber hinaus weist Dolomit nur eine geringe thermische Stabilität auf, da ab einer Temperatur von circa 780°C erste Phasenänderungen durch Sintern auftreten könnten. Im Gegensatz dazu haben Nickelkatalysatoren den Vorteil, dass sie simultan als Teer- und Ammoniak-Spalter verwendet werden können, jedoch viel teurer als Dolomit sind. Ebenso besitzen diese Katalysatoren eine höhere thermische Stabilität und eignen sich dadurch besser für eine Regeneration. Ein großer Nachteil ist aber, dass eine hohe Vergiftungsgefahr durch schwefelhaltige Substanzen (H_2S) schon bei sehr geringen Mengen (50 - 100 ppm) besteht. Einen Überblick über die verschiedenen thermischen und katalytischen Verfahren zur Teerspaltung gibt Abbildung 22 (Behrent, 2001).

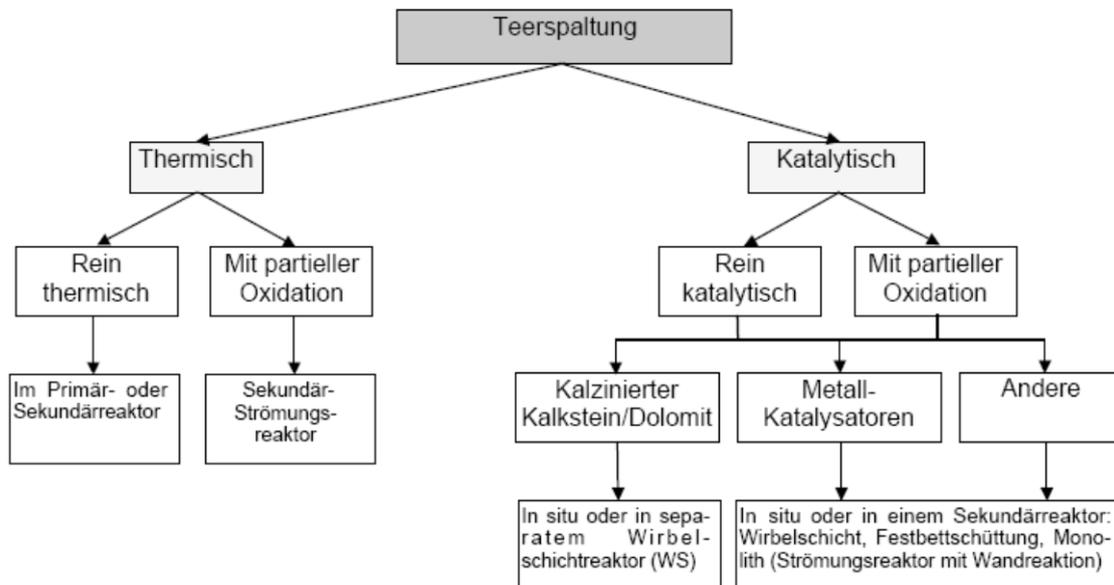


Abbildung 22: Thermochemische Verfahren zur Teerspaltung (Behrent, 2001)

2.5.5 Allgemeines über Holz

Brennbare Bestandteile des Holzes sind hauptsächlich Kohlenstoff und Wasserstoff, sowie auch der im Holz enthaltene, jedoch unerwünschte Schwefel. Sauerstoff, Stickstoff, Asche und Wasser kommen als so genannte Ballaststoffe vor.

Die festen Rückstände, die nicht mit Sauerstoff reagieren können, wie zum Beispiel Quarz, aber auch der in den Carbonaten gebundene Kohlenstoff und Sulfidschwefel, werden unter dem Begriff Asche zusammengefasst.

Mit Hilfe der Elementaranalyse werden die Massenanteile der im Brennstoff vorhandenen Elemente erfasst. Bestimmt werden die Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Asche, der Wassergehalt und weiteren Elementen. Die Analyse der Elementarzusammensetzung ist deshalb so wichtig, weil diese Vorhersagen über den Heizwert des Brennstoffes und die zu erwartenden Emissionen ermöglicht.

Holz und auch andere pflanzliche biogene Brennstoffe enthalten große Mengen an gebundenem Sauerstoff, der in den teilweise oxidierten Verbindungen des Holzes enthalten ist. Daher hat Holz einen geringeren Heizwert als zum Beispiel Holzkohle, Koks oder andere Kohlenwasserstoffe (wie beispielsweise Gas

und Heizöl). Ebenso wird der Heizwert von Holz durch den Gehalt an Stickstoff, von aschebildenden Mineralien und Wasser verringert. In Abbildung 23 sind Heizwerte verschiedener Brennstoffe im Vergleich graphisch dargestellt. Die Angabe „lutro“ bei Holz und Stroh bedeutet, dass die Probe lufttrocken gemessen wurde. Im Gegensatz dazu würde „atro“, auf absolut trocken hinweisen. (Behrent, 2001)

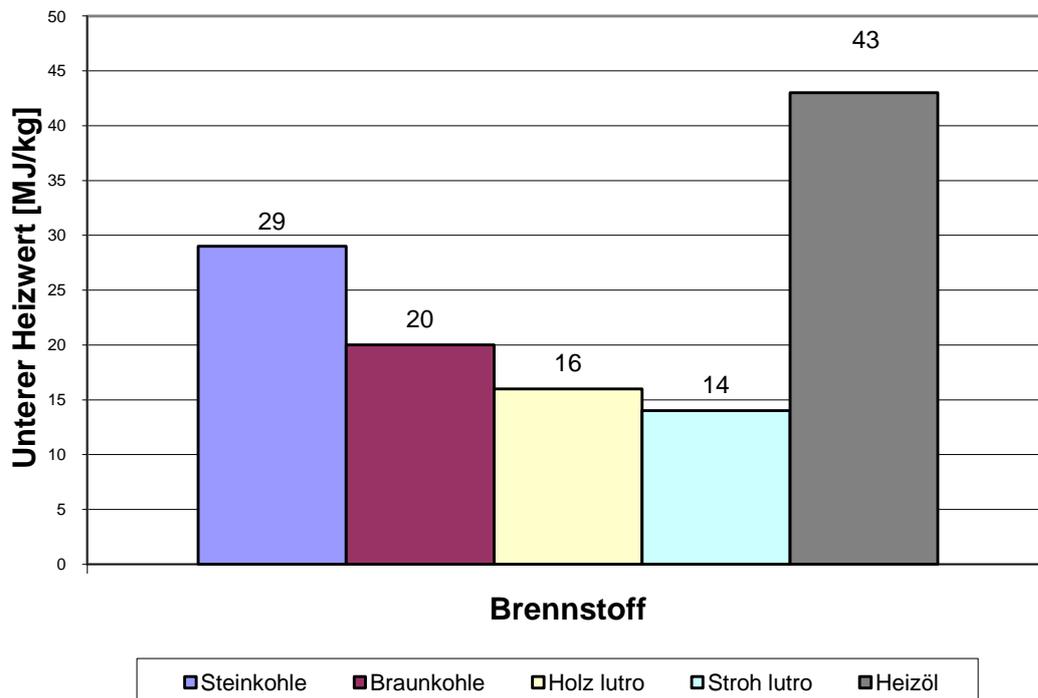


Abbildung 23: Heizwert verschiedener Brennstoffe im Vergleich (Behrent, 2001)

2.5.6 Wesentliche Bestandteile von Holz

Im Wesentlichen besteht Holz aus drei hochmolekularen Substanzen:

- Cellulose
- Lignin
- Hemicellulose

sowie Begleitstoffen. Es gibt zwei Gruppen von Begleitstoffen, anorganische und organische Verbindungen. Die anorganischen Verbindungen führen zur Bildung der Asche. Zu den organischen Verbindungen zählen verschiedene

Zucker, Phenole, Terpene, Carbonsäuren, Alkohole und Eiweiße. Die Zusammensetzung verschiedener Hölzer ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Zusammensetzung verschiedener Holzarten in % (Thomsen, 2004)

| | Fichte | Kiefer | Buche | Birke |
|---------------|--------|--------|-------|-------|
| Cellulose | 57,8 | 54,3 | 53,5 | 45,3 |
| Hemicellulose | 14,3 | 13,3 | 25,9 | 27,9 |
| Pektine | 1,2 | 1,1 | 1,8 | 1,6 |
| Lignin | 28,3 | 26,4 | 22,5 | 19,6 |
| Wachse/Harze | 2,3 | 3,5 | 1,8 | 1,8 |
| Asche | 0,8 | 0,4 | 1,2 | 0,4 |

Cellulose ist der Hauptbestandteil von Holz und ist bei Fichte mit bis zu 57,8% (siehe Tabelle 2) enthalten. Sie besteht aus langen, linearen, homogenen Ketten aus Glukose, wobei der Polymerisationsgrad etwa 1000 beträgt. Die Cellulose bildet eine Faserstruktur, die für die mechanischen Eigenschaften des Holzes im Wesentlichen verantwortlich ist. Die Struktur der Cellulose ist in Abbildung 24 dargestellt.

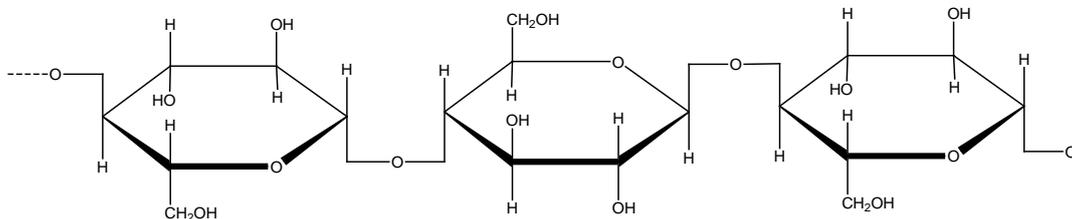


Abbildung 24: Struktur von Cellulose (Klemm, 2005)

Hemicellulose ist nach Cellulose ein weiterer Hauptbestandteil von Holz und ist mit circa 13 - 28% darin enthalten. Sie besitzt eine Struktur wie in Abbildung 25 zu sehen ist und besteht aus kurzen, wenig verzweigten Ketten mit einem Polymerisationsgrad von 150 bis 250. Als Monomere sind verschiedene Zucker vorhanden, die fünf Kohlenstoffatome besitzen.

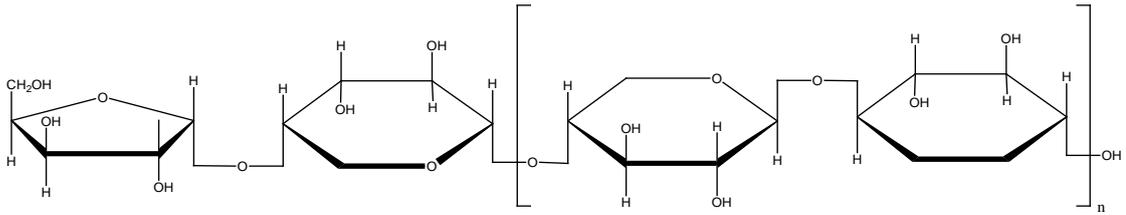


Abbildung 25: Struktur von Hemicellulose (Klemm, 2005)

Im Holz ist Lignin zwischen 15 bis 35 % enthalten und bildet dreidimensionale Makromoleküle. Die Monomere sind hauptsächlich aromatische Alkohole, die über Etherbrücken und Kohlenstoff-Kohlenstoffbrücken verbunden sind. Durch das Lignin werden die einzelnen Cellulosefasern miteinander verbunden und verleihen dem Holz so seine Festigkeit. Die Struktur von Lignin ist in Abbildung 26 dargestellt. (Klemm, 2005)

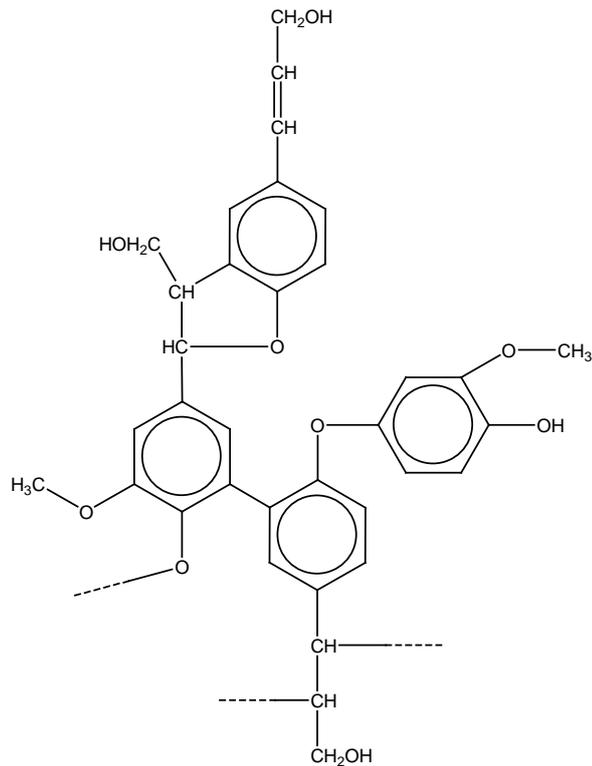


Abbildung 26: Struktur von Lignin (Klemm, 2005)

2.6 Allgemeine Grundlagen und Definitionen

2.6.1 Heizwert

Der Heizwert (H_U , früher auch „unterer Heizwert“) beschreibt die Wärmemenge, die bei einer vollständigen Oxidation eines Brennstoffs ohne Berücksichtigung der Kondensationswärme (Verdampfungswärme) des im Abgas befindlichen Wasserdampfes freigesetzt wird. Daher wird definiert, dass der bei der Verbrennung freigesetzte Wasserdampf dampfförmig bleibt und dass die Wärmemenge, die bei einer eventuellen Kondensation durch Rauchgaskühlung frei werden könnte (sogenannte „latente Wärme“: 2,441 Kilojoule je Gramm Wasser), nicht nutzbringend verwendet wird. Der Wasserdampf im Abgas der Verbrennung stammt aus der chemischen Oxidation des gebundenen Wasserstoffs mit Sauerstoff und vor allem aus der Verdunstung des freien Wassers im (feuchten) Brennstoff. Da für diese Verdunstung eine ebenso große Wärmemenge benötigt wird wie sie durch Kondensation frei werden würde, sinkt der Heizwert mit zunehmendem Wassergehalt entsprechend. (Oberberger, 1997)

$$H_U = 34,8 * W_C + 93,9 * W_H + 6,3 * W_N + 10,5 * W_O - 2,5 * W_W \quad (2-1)$$

2.6.2 Brennwert

Im Unterschied zum Heizwert ist der Brennwert (H_O , früher auch „oberer Heizwert“) definiert als die bei der vollständigen Oxidation eines Brennstoffes freigesetzte Wärmemenge. Diese wird verfügbar, wenn auch die Kondensationswärme des bei der Verbrennung gebildeten Wasserdampfes nutzbar gemacht wird. Dazu müssen die Abgase so tief wie möglich abgekühlt werden, so dass der gebildete Wasserdampf kondensieren kann, um auch die Kondensationswärme freizusetzen. Der Brennwert kann mit Hilfe eines Bombenkalorimeters experimentell bestimmt werden, wogegen der Heizwert berechnet werden muss.

$$H_O = H_U * 2,441 \frac{kJ}{kg} * \frac{(9 * W_H + W_W)}{100} \quad (2-2)$$

3 Versuchsanlage

3.1 Beschreibung TGA und DSC

Der Aufbau der Versuchsanlage war zum größten Teil vorhanden und ist in der Dissertation von Dr. Steiner (Steiner, 2001) und der Diplomarbeit von DI Mandl (Mandl, 2005) bereits sehr gut dokumentiert. Um die Versuchsanlage in einen messfertigen Zustand zu versetzen waren lediglich Arbeiten zur Vervollständigung und Instandsetzung notwendig.

3.1.1 Aufbau und allgemeine Beschreibung

Um flüchtige und zeitlich veränderliche Stoffe aus einem Brennstoff zu analysieren, wird ein Muffelofen mit einer Waage kombiniert, eine so genannte thermogravimetrische Apparatur (TGA). Der Muffelofen setzt die flüchtigen Brennstoffbestandteile frei, währenddessen mit der Waage die Massenabnahme des Brennstoffes aufgezeichnet wird. Im anschließenden Strömungskalorimeter werden die Pyrolysegase katalytisch verbrannt. Die Anlage ist in Abbildung 27 dargestellt.

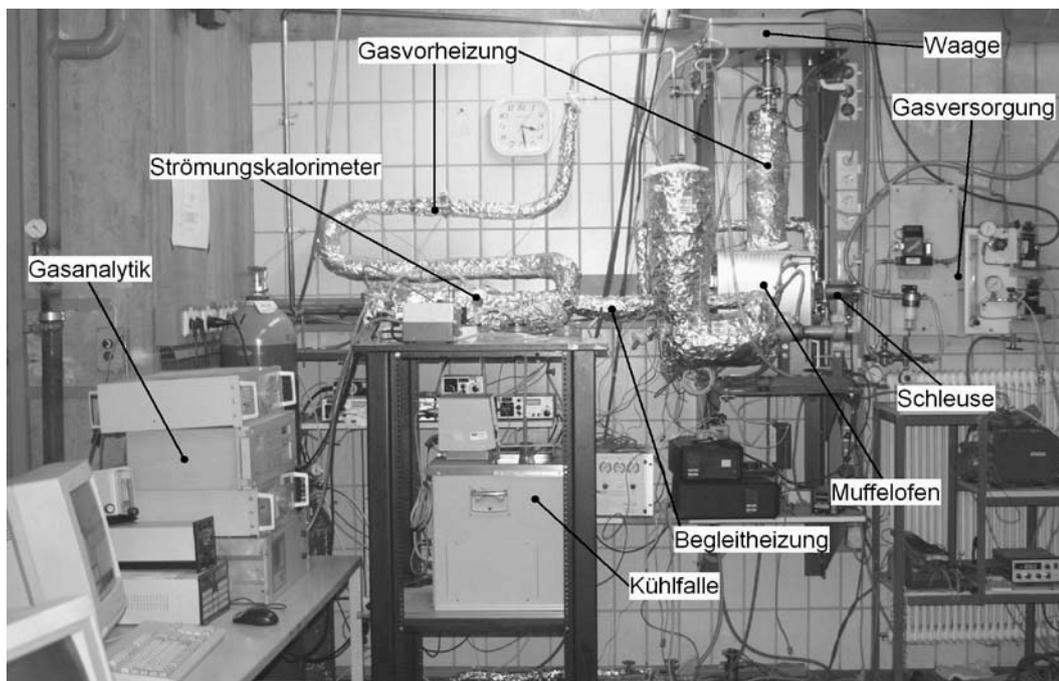


Abbildung 27: Aufbau der Versuchsanlage (Mandl, 2005)

Die bei der Verbrennung auftretende Temperaturerhöhung wird aufgezeichnet. Vom anfallenden Abgas werden die Anteile von O_2 , CO_2 und C_3H_8 kontinuierlich aufgenommen. Mit der Anlage lässt sich der zeitliche Verlauf des Heizwertes der Flüchtigen Probenbestandteile direkt ermitteln.

Neben dem stöchiometrischen O_2 - Bedarf werden zusätzlich CO und das C_3H_8 -Äquivalent im Abgas des Kalorimeters gemessen. Dadurch wird die vollständige Verbrennung überwacht.

3.1.2 Funktionsweise

Mit Hilfe eines Fließbildes in Abbildung 28 wird die Funktionsweise der TGA erklärt.

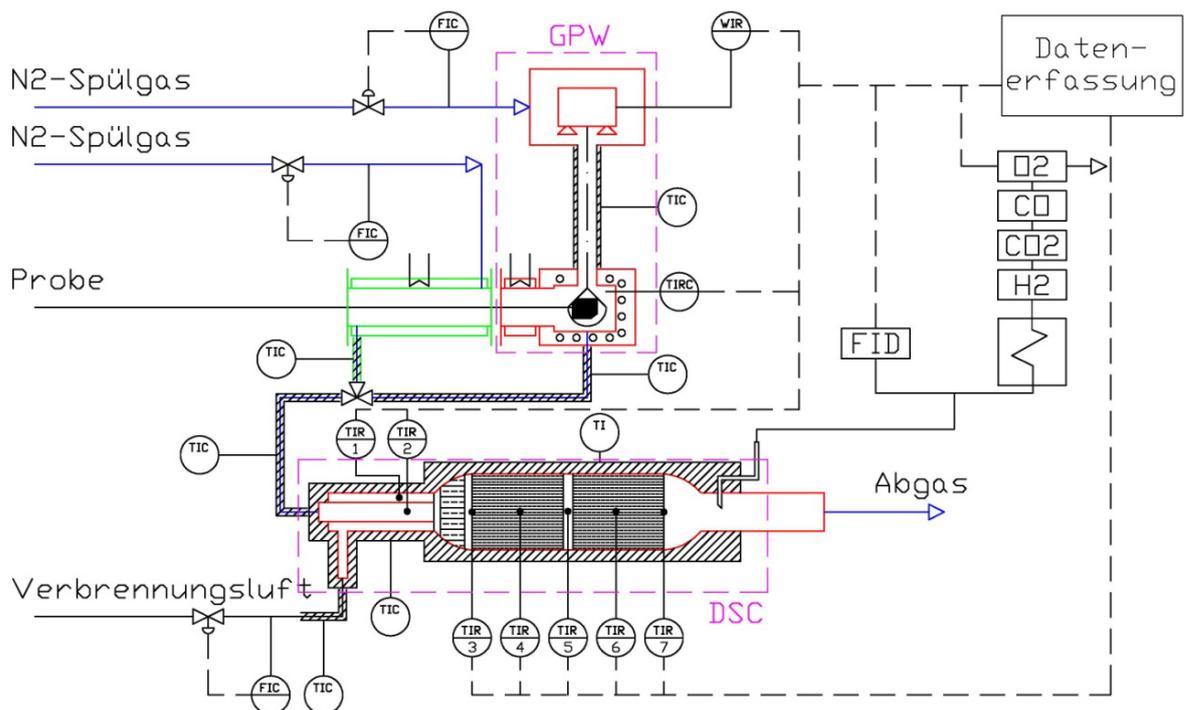


Abbildung 28: Fließbild der Kalorimeteranlage (Steiner, 2001)

Die Erzeugung des Pyrolysegases erfolgt wahlweise in einem Muffel- oder einem Rohrofen. Diese beiden Ofentypen unterscheiden sich in erster Linie durch die Abmessungen der Reaktionsraumes. Die Größe des vorhandenen

Brennraumes geht bei gleichem Spülgasstrom in die Verweilzeit der Gase in der heißen Atmosphäre ein. Die Probe wird bei beiden Öfen durch eine gasdichte Schleuse in den Ofenraum eingebracht, wobei sie beim Muffelofen direkt am Probenkorb positioniert wird. Dieser Korb ist mit Hilfe eines Drahtes mit einer Waage verbunden. Diese Gerätezusammenstellung wird als Thermowaage oder Thermogravimetrische Apparatur bezeichnet. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, Massenänderungen von Brennstoffen in heißer Umgebung zu messen.

Für eine kontinuierliche Analyse der flüchtigen Bestandteile ist es notwendig, dass das Spülgas den Ofenraum durchströmt. Dabei kann, je nach Anforderung, wahlweise ein inertes oder reaktives Gas verwendet werden.

Um eine Abkühlung des Ofenraumes und der Probe zu verhindern und ein ausgeglichenes Temperaturniveau zu erhalten, wird das verwendete Spülgas noch vor dem Eintritt in den Ofenraum auf dessen Temperatur erwärmt.

Es ist bei allen Rohrleitungen eine Begleitheizung angebracht, um das Ausfallen von Teer und ein starkes Abkühlen zu vermeiden.

Die Verbrennung des Pyrolysegases erfolgt in zwei hintereinanderliegenden monolithischen Wabenkatalysatoren mit Platinbeschichtung. Zuvor wird das Pyrolysegas mit der Verbrennungsluft gemischt. Um Temperaturdifferenzen der beiden Gasströme zu verhindern, wird deren Temperatur mit Hilfe eines Gleichstromwärmetauschers ausgeglichen. Für die Mischung der Gase wird eine spezielle Mischdüse verwendet. Der Mischdüse sind zwei Mischwaben nachgeschaltet, um den gebildeten Freistrahler abzubauen.

3.2 Thermogravimetrische Apparatur

3.2.1 Gasversorgung

Um die Anlage zu betreiben ist neben Luft auch Stickstoff erforderlich. Die Kalibration erfolgt mit hochreinem Propangas (Reinheit > 99,9 %). Zum Aufheizen und während des Abkühlens wird die gesamte Anlage mit Umgebungsluft durchströmt. Sie dient der Reduktion des Stickstoffverbrauches. Für die Dauer der Versuche wird die Spülung der Anlage auf Stickstoff umgeschaltet.

Stickstoff und Propangas werden aus Stahlflaschen entnommen und mit einem Druck von 2 bar in das System eingespeist. Die Reduktion des Flaschendruckes erfolgt mittels eines Druckreduktionsventils. Der Stickstoffstrom wird durch einen Mass-Flow-Controller (FIC 101) der Firma Brooks vom Typ 5850 S eingestellt. Der Einstellbereich geht von 0 bis 20 NI/min N₂ mit einer Genauigkeit von ±1 % bezogen auf den höchsten Durchfluss.

Als Spülluft wird Umgebungsluft verwendet. Diese wird mit einer Membranpumpe der Firma VACUUBRAND vom Typ ME 2C verdichtet. Um Verunreinigungen zu vermeiden wird die angesaugte Luft über Filter geführt und gereinigt. Da es während der Phase des Aufheizens und des Abkühlens keiner Mengenregelung bedarf, wird auf einen Mass-Flow-Controller verzichtet. Die Pumpe läuft in dieser Zeit immer mit ihrer maximalen Förderleistung von 20 l/min. Für die Umschaltung von Luft auf Stickstoff ist ein Dreiwegehahn eingebaut. Nach dem Hahn wird der Gasstrom gesplittet. Ein Teilstrom wird in die Schleuse des Muffelofens geleitet. Dieser verhindert im Stickstoffbetrieb das Eindringen von Umgebungsluft in die Schleuse und in weiterer Folge in den Probenraum. Dies ist besonders beim Einbringen der Probe von Bedeutung. Der durch die Luft eingebrachte Sauerstoff würde anstatt der erwünschten Pyrolyse zu einer Verbrennung im Probenraum führen. Der zweite Teilstrom dient zu Kühlung der Waage. Diese ist in einem gasdichten Gehäuse am Kopf der Apparatur angebracht. Würde die Waage nicht mit dem Teilstrom gekühlt, würde die maximale Betriebstemperatur bei weitem überschritten. Um die Einflüsse auf die Waage konstant zu halten, wird dieser Teilstrom auf 800 l/h eingestellt. Dazu wird ein Rotameter der Firma KROHNE vom Typ DK40N (FIC 102) verwendet.

Die Versorgung mit Verbrennungsluft wird über das Druckluftnetz der TU Graz sichergestellt. Um eventuell in der Druckluft vorhandene Feuchtigkeit und Öle abzuscheiden, wird diese über einen Koaleszenzfilter der Firma HEADLINE FILTERS vom Typ 360-50C geleitet. Die Regelung der Verbrennungsluft erfolgt mit einem Mass-Flow-Controller der Firma ANALYT-MTC vom Typ GFC 471 (FIC 103). Der Regler besitzt einen Regelbereich von 0 bis 100 NI/min mit einer Genauigkeit von ±1,5 % bezogen auf den größten Durchfluss.

Die Kalibrierung erfolgt mit Propangas aus einer 10 l Stahlflasche. Für die Regelung wird ein Mass-Flow-Controller der Firma BROOKS vom Typ 5850 TR verwendet. Der Regler besitzt einen Regelbereich von 0 bis 1,5 Nl/min mit einer Genauigkeit von $\pm 1,5$ % bezogen auf den größten Durchfluss. Das Bezugsgas des Controllers ist Sauerstoff. Durch die Verwendung von Propangas muss der Gasstrom mit dem Faktor 0,347 korrigiert werden, um den entsprechenden Propangasstrom zu erhalten. Für die Kalibrierung gibt es einen eigenen Probenschieber, welcher das Gas direkt in den Muffelofen leitet. (Mandl, 2005)

3.2.2 Waage

Um den Masseverlust der Proben während der Pyrolyse aufzuzeichnen, befindet sich oberhalb des Muffelofens eine Waage. Diese ist von einem gasdichten Gehäuse umgeben und wird mittels Gasstrom gekühlt.

Die Waage der Firma METTLER vom Typ PM 300 (WIR 201) besitzt einen Messbereich von 0 bis 300 g mit einer Auflösung von 0,01 g. Die Verbindung von Waage zum Waagenkorb im Muffelofen erfolgt durch eine Kette aus hitzebeständigem Draht. Über ein beheiztes Rohr wird eine gasdichte Verbindung zwischen Waagengehäuse und Muffelofen hergestellt. Auf Grund der Länge von 1,5 m ist eine entsprechende Dehnungskompensation erforderlich. Um eine thermische Beschädigung der Waage zu vermeiden ist jedoch eine Längenreduktion nicht möglich. Das Rohr ist durch die angebrachten Heizelemente als Gasvorheizstrecke ausgeführt.

Das in das Waagengehäuse eingebrachte Kühlgas (Luft oder Stickstoff) strömt in weiterer Folge über das Rohr nach unten. Während dieser Strecke wird es aufgeheizt, um eine Abkühlung des Probenraums zu verhindern. Um die durch den Gasstrom hervorgerufene Schwingungen des Waagenkorbs konstant zu halten, wird der Durchfluss genau eingestellt. Auf Grund dessen wird der Fehler der Waage mit $\pm 0,02$ g angenommen. Das entspricht der maximalen Schwankungen der Gewichtsanzeige mit leerem Waagenkorb.

Die Verbindung zwischen Waage und Messdatenaufzeichnung erfolgt über eine bidirektionale Schnittstelle. Mit ihr ist es möglich das Gewichtssignal aufzuzeichnen und Signale an die Waage zu schicken. Damit kann die Waage zwischen den Versuchen tariert werden ohne das Waagengehäuse zu öffnen. (Mandl, 2005)

3.2.3 Gasvorheizstrecke

Zum Vorheizen des Gases, das in den Muffelofen eintritt, wird das Verbindungsrohr zwischen Waage und Muffelofen verwendet. Dazu wird das Rohr mit einer Heizschnur umwickelt. Diese stammt von der Firma LOHMANN und ist vom Typ HSQ mit einer Leistung von 700 W mit einer Länge von 4 m. Geregelt wird mit Hilfe eines PID Reglers. Das Gas tritt in den Muffelofen mit 700 °C ein. Am oberen Teil der Vorheizstrecke befindet sich noch ein kurzes Stück Rohr mit einem wassergekühlten Doppelmantel, um die Waage vor Überhitzung zu schützen. Die durch die Erwärmung entstehende Längsdehnung wird von einem Kompensator aufgenommen (Mandl, 2005).

3.2.4 Muffelofen

Beim Muffelofen handelt es sich um einen Ofen der Firma LINN-HIGH-THERM vom Typ VMK-S22. Dieser ist mit einer gasdichten Muffel aus korrosions- und hitzebeständigem Stahl ausgeführt. Die Muffel ist von Heizwendeln umgeben und in einer Isolierung aus hochwärmedämmenden Keramikfasern eingebettet. Durch die dadurch erreichte hohe thermische Trägheit wird eine konstante Betriebstemperatur erreicht.

Die Innenmaße der Muffel sind 100×90×140 mm (Höhe×Breite×Länge). Die Temperatur im Probenraum wird durch drei Thermoelemente überwacht, welche an der Rückseite in die Muffel ragen. Das Pyrolysegas verlässt die Muffel über ein Rohr (8 mm Durchmesser) an der Rückseite. Von dort gelangt es mit dem Stickstoffstrom zum Strömungskalorimeter. An der Vorderseite ist der Ofen durch die Probenschleuse luftdicht nach außen abgeschlossen. Die Schleuse ist mittels

Flansch am Muffelofen befestigt. Die gasdichte Abdichtung erfolgt mit einer Silikondichtung.

Die Heizleistung des Muffelofens beträgt 1100 W bei einer höchstzulässigen Betriebstemperatur von 1100 °C. Die maximale Aufheizrate ist mit 20 K/min angegeben. Für die Versuche wurde der Ofen mit einer konstanten Betriebstemperatur von 825 °C betrieben.

Die Temperaturregelung erfolgt mit einem Regler (TIRC 302) vom Typ 815 der Firma EUROTHERM, der mit einem der drei Thermoelemente verbunden ist. Die Abweichung der drei an der Rückseite eingebauten Thermoelemente beträgt im Betrieb lediglich 2 °C. (Mandl, 2005)

3.2.5 Schleuse

Die Schleuse ist notwendig, um die Proben ohne Umgebungsluft in den Probenraum zu befördern. Dafür wird der Innenraum der Schleuse während der Versuche ständig mit Stickstoff gespült. Nach dem Einbringen der Probe in den Schleusenraum wird dieser über die Gummidichtung nach außen abgedichtet. Der Durchmesser des Probenschiebers und der, der Dichtung sind exakt auf einander abgestimmt. In Abbildung 29 ist eine schematische Darstellung der Schleuse zu sehen.

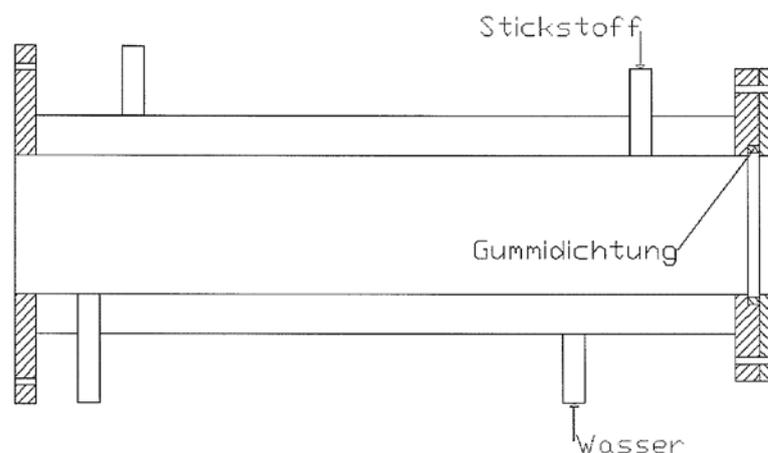


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Schleuse (Mandl, 2005)

3.2.6 Begleitheizung

Um ein Kondensieren der aus dem Muffelofen austretenden Pyrolysegase zu verhindern sind sämtliche Leitungen mit einer Begleitheizung versehen. Diese Heizung gliedert sich in drei Bereiche, welche mit Heizschnüren der Firma LOHMANN vom Typ HSQ beheizt werden.

Die erste Heizstrecke befindet sich am By-Pass. Nach diesem wird das Spülgas aus der Schleuse mit den Pyrolysegasen aus dem Muffelofen zusammengeführt. Die Heizleistung dieser Strecke beträgt 500 W bei einer Länge von 3 m. Die Regelung erfolgt mit einem Regler (TIC 303) vom Typ R1140 der Firma ELOTECH.

Nach dem Vermischen der beiden Gasströme folgt eine weitere Heizstrecke mit einer Heizschnurlänge von 1 m und einer Leistung von 100 W. Hier wird mit einem WINKLER Regler vom Typ WRKN 505 geregelt. Die dritte der Teilstrecken dient der Gasvorheizung für das Kalorimeter. Die 170 W Heizleistung auf 1m Länge werden mit einem Regler der Firma WINKLER vom Typ WRAKSN 1005 (TIC 305) geregelt.

Für die Vorwärmung der Verbrennungsluft werden ebenfalls zwei Heizschnüre der Firma LOHMANN verwendet, welche mit Reglern der Firma Winkler versehen sind. Die erste Heizschnur mit einer Länge von 3 m und einer Leistung von 250 W wird mit einem Regler vom Typ T505 (T 306) geregelt. Der Regler vom Typ WRAKSN 1005 regelt den zweiten Teil mit einer Heizschnurlänge von 4 m und einer Leistung von 700 W.

3.3 Strömungskalorimeter

Die Verbrennung der Pyrolysegase findet im Strömungskalorimeter statt. Dafür wird am Eingang des Kalorimeters der Gasstrom aus dem Muffelofen mit der Verbrennungsluft vermengt. In der Mischwabe erfolgt das vollständige Vermischen der Gase. Die eigentliche Verbrennung findet im Wabenkatalysator statt.

Die bei der Verbrennung auftretende Freisetzung von thermischer Energie führt zu einer Temperaturerhöhung im Katalysator. Diese wird an fünf Stellen mit Thermoelementen gemessen. In Abbildung 30 ist eine Schnittzeichnung des Strömungskalorimeters dargestellt.

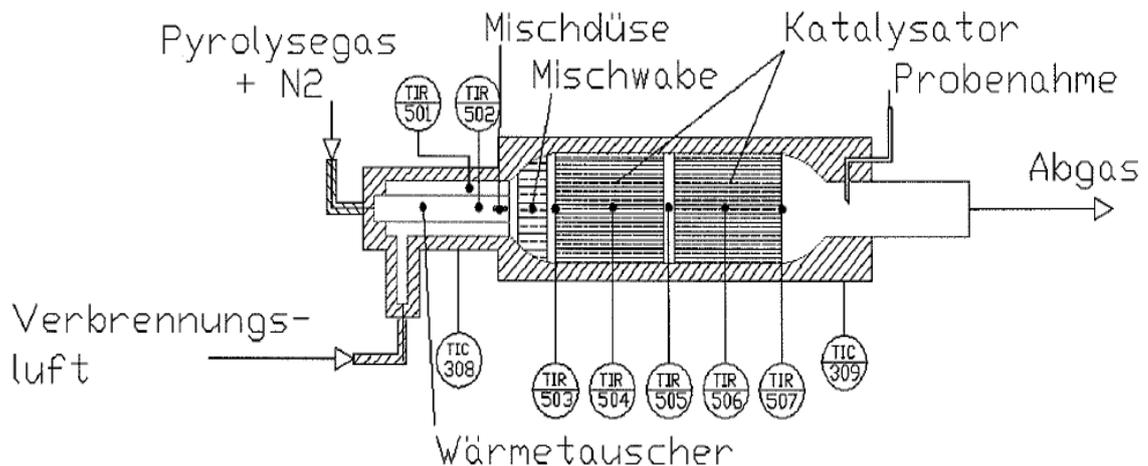


Abbildung 30: Strömungskalorimeter (Mandl, 2005)

3.3.1 Wärmetauscher

Im Wärmetauscher erfolgt der Temperaturengleich zwischen der Verbrennungsluft und dem Pyrolysegasstrom. Der Wärmetauscher ist als Doppelrohrwärmetauscher ausgeführt. Innen strömt das Pyrolysegas und im äußeren Rohr die Verbrennungsluft. Um ein Abkühlen des Pyrolysegases zu verhindern und um die Verbrennungsluft vorzuwärmen, wird der Wärmetauscher mit einer Heizschnur der Firma LOHMANN vom Typ HSQ beheizt. Die Leistung von 370 W bei einer Länge von 2,1 m wird mit Hilfe eines WINKLER Reglers vom Typ WRAKSN 1005 (TIC 308) gesteuert. Durch zwei Thermoelemente (TIR 501 und TIR 502) wird die Temperatur gemessen.

Die Vermischung der beiden Gasströme erfolgt am Ende des Wärmetauschers durch eine Mischdüse. Ein kurzes Rohr mit zwei Reihen von je acht Löchern wird als Düse eingesetzt. Die Bohrungen haben einen Innendurchmesser von 1,5 mm. Die Verbrennungsluft wird radial von außen in den Pyrolysegasfluss geführt. Um eine vollständige Vermischung zu erreichen, ist nach der Düse eine Mischwabe

montiert. In Abbildung 31 ist die Mischwabe zu sehen. Um eine bessere Durchmischung des Gasstromes zu erhalten, werden einige der Kanäle verklebt. Die aus Keramik gefertigte Wabe stammt von der Firma SÜDCHEMIE. Zur Wärmeisolierung ist die Wabe in eine Keramikplatte (Typ 3600 S) der Firma KAGER-KERAMIK eingebettet.

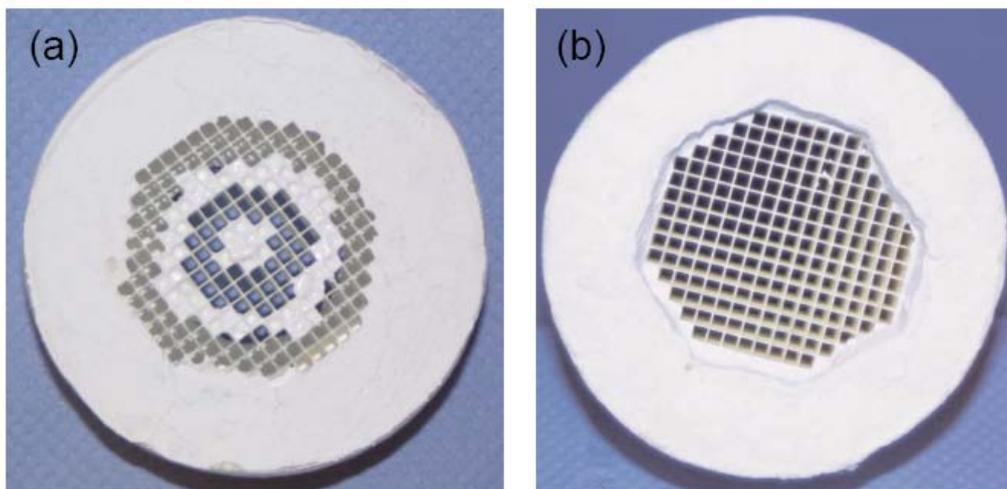


Abbildung 31: Mischwabe mit (a) und ohne (b) Verklebungen (Maurer, 2006)

3.3.2 Katalysator

Die Verbrennung der Pyrolysegase erfolgt in zwei monolithischen Wabenkatalysatoren. Sie sind jeweils 100 mm lang und haben einen Durchmesser von 45 mm. Es werden zwei Katalysatoren verwendet um eine schnellere Erwärmung zu gewährleisten. Der Katalysator der Firma SÜDCHEMIE vom Typ D06 ist mit 1,388 g Platin pro Liter Katalysatorvolumen beschichtet. Durch die aktive Substanz ist besonders auf Katalysatorgifte während den Versuchen zu achten. Darunter fallen unter anderem schwefel- und chlorhaltige Verbindungen. Diese würden die aktive Schicht zerstören. Die maximale Betriebstemperatur des Katalysators liegt bei 650 °C für den Dauerbetrieb. Kurzfristig ist eine Erwärmung bis 830 °C zulässig.

3.4 Gasanalytik

Der Gasstrom wird nach dem Katalysator gesplittet. Ein Teil wird direkt dem Flammenionisationsdetektor (FID) zugeführt. Der andere wird durch eine Kühlfalle geleitet, um vorhandene Teere und Feuchtigkeit zu kondensieren. Danach werden mitgerissene Teilchen durch zwei Papierfilter entfernt. Über eine nachgeschaltete Membranpumpe wird der Messgasstrom durch die in Serie verbundenen Messgeräte geführt. Der Gasstrom durch die Messgeräte wird mit Hilfe eines Rotameters bei konstant 60 NI/h gehalten. Dies ist der für die Messgeräte erforderliche Durchfluss.

3.4.1 Kühlfalle

Um die verwendeten Analysengeräte vor Teer und Feuchtigkeit zu schützen erfolgt die Reinigung des Gasstroms durch eine Kühlfalle und zwei Filter. Als Kühlfalle dient ein mit Glaswolle gefüllter Erlmeyerkolben der in einem Kühlbad steht. Es handelt sich dabei um ein Kühlaggregat, der Firma JULABO vom Typ FP40 mit eingebauten Temperaturregler Typ MH.

3.4.2 Oxymat – O₂

Die Sauerstoffkonzentration wird mit einem Oxymat 6E der Firma SIEMENS gemessen. Dieser arbeitet nach dem paramagnetischen Wechseldruckverfahren. Der Messbereich ist von 0 bis 25 % eingestellt. Die Kalibrierung erfolgt mit Luft und Stickstoff, welcher auch als Referenzgas dient.

3.4.3 Uras – CO₂

Der Gehalt an Kohlendioxid wird mit einem Uras 10E der Firma HARTMANN & BRAUN bestimmt. Der Gehalt an CO₂ wird mit Hilfe der spezifischen Absorption von Infrarotstrahlung im mittleren infraroten Spektralbereich (NDIR-Messung) bestimmt. Der hier eingestellte Messbereich reicht von 0 bis 2 %.

3.4.4 Hydros – H₂

Der Hydros 100 der Firma ROSEMOUNT arbeitet nach dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeit und dient zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration im Abgas. Bei einem Überschuss von Sauerstoff (Luftsauerstoff) ist kein Wasserstoff im Abgas messbar, da ein überstöchiometrisches Luft-Wasserstoff-Verhältnis vorliegt. Das Messgerät dient nur zur Kontrolle.

3.4.5 Binos – CO

Die Kohlenmonoxidkonzentration wird mit Hilfe eines Binos 1001 der Firma ROSEMOUNT bestimmt. Die Konzentration wird mit der Methode der selektiven Strahlungsabsorption einer Gassäule ermittelt. Die Kalibrierung des Messbereiches (0 bis 500 ppm) wird mit Stickstoff zur Nullpunktbestimmung und mit Hilfe eines Prüfgases (493 ppm CO) als Endpunktkalibration durchgeführt. Auch hier hatte das Messgerät nur Kontrollfunktion, da bei Luftüberschuss kein Kohlenmonoxid im Abgas messbar sein darf.

3.4.6 Flammenionisationsdetektor

Der FID der Firma TESTRA vom Typ 123 M dient zur Messung der Kohlenwasserstoffe im Abgas. Durch das Anlegen eines elektrostatischen Feldes an eine Flamme, welche mit reinem Wasserstoff brennt, bildet sich ein messbarer Ionenstrom. Durch das Zuführen von Kohlenstoffen ändert sich der Ionenstrom proportional zu deren Konzentration.

Der Flammenionisationsdetektor wird mit einer definierten Propankonzentration kalibriert. Deshalb werden die gemessenen Kohlenwasserstoffe auch in Proprangasäquivalenten angegeben.

3.5 Teerfalle

Um den Heizwert der kondensierbaren Pyrolysegase zu ermitteln, ist es notwendig, eine Trennung von schwer- und leichtflüchtigen Pyrolyseprodukten durchzuführen. Zur genauen Ermittlung wird eine Teerabscheidung durchgeführt

(siehe Kapitel 2.5.3). Zu diesem Zweck wird eine Teerfalle in Anlehnung an die „Tar Guideline“ (Brage, et al., 2002) gebaut. Diese besteht aus vier Metallzylindern, die am oberen Ende mittels Kunststoffpfropfen verschlossen sind (siehe Kapitel 10.2, Abbildung 53). Das untere Ende ist geschlossen ausgeführt. In diese Pfropfen werden eine Gaszuleitung (bis 5 Millimeter über Hülsenboden) und eine Gasableitung eingebaut. Vor dem Zusammenbau der Hülsen werden diese vorsichtig mit Watte gefüllt. Die Watte soll die Strömungsgeschwindigkeit des Pyrolysegases senken und für eine bessere Durchmischung sorgen. Ein weiterer großer Vorteil der Füllung ist, dass diese in der Lage ist, den ausgefallenen Teer zu binden. Ansonsten besteht die Gefahr, dass dieser gerade in den ersten Hülsen durch den nachfolgenden heißen Pyrolysegasstrom weiter getragen wird. Nach dem Zerlegen der Teerfalle wurde im letzten Zylinder viel Teer gefunden. Das lässt auf eine unvollständige Abscheidung schließen. Ein Teil des kondensierten Teeres, wurde durch nachfolgende heiße Gase in kurzkettinge Kohlenwasserstoffe umgewandelt und verflüchtigt.

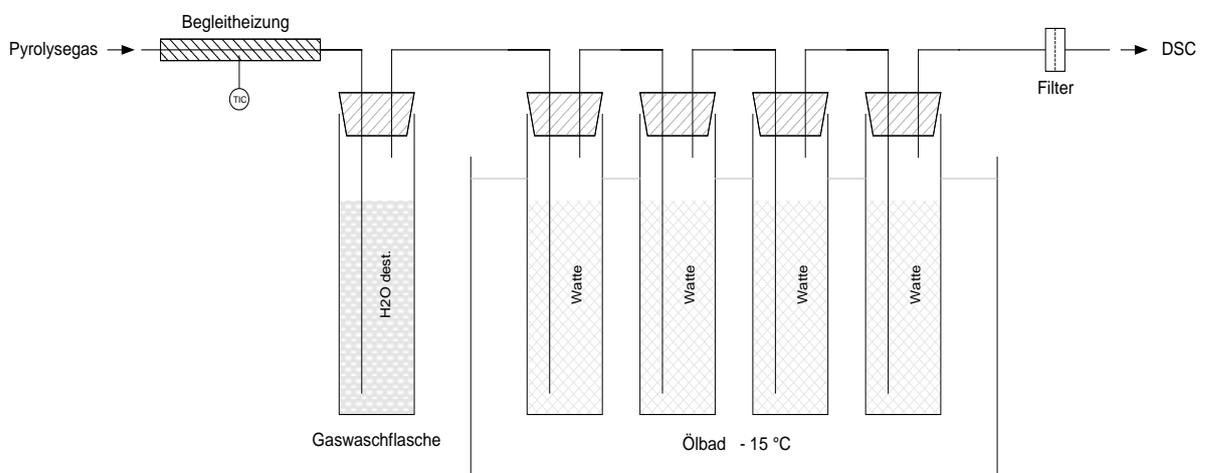


Abbildung 32: Schematischer Aufbau der Teerfalle

Um die im gekühlten Ölbad befindlichen Hülsen vor den mitgerissen und eventuell glühenden Probenpartikeln zu schützen, wird vor der eigentlichen Teerfalle eine Gaswaschflasche eingebaut. In dieser, mit destilliertem Wasser gefüllten Flasche, wurde während der Versuchsreihe eine große Menge an Teer und mitgerissenen Probenpartikeln abgeschieden (siehe Kapitel 10.2, Abbildung

51). Bis zum Eingang der Gaswaschflasche sind sämtliche Leitungen begleitbeheizt. Diese Heizung soll ein Ausfallen des Teeres in den Leitungen verhindern. Ein Ausfallen könnte zu Veränderungen der Strömung beziehungsweise im schlimmsten Fall zu einem vollständigen Verschluss der Leitung führen.

4 Versuche

Bei den Einwurfversuchen wird die Probe mittels Probenschieber in den Muffelofen eingebracht. Um ein Eindringen von Sauerstoff in den stickstoffgefüllten Probenraum zu verhindern, erfolgt das Einbringen über eine gasdichte Schleuse. Die Probe wird zuerst in den Schleusenraum eingeführt. Die mit der Probe in den Raum eindringende Luft wird durch die Spülung mit Stickstoff entfernt. Erst wenn der gesamte Sauerstoff aus dem Schleusenraum entfernt ist, wird der innere Schleusenschieber geöffnet und die Probe in den Muffelofen geschoben. Befindet sich die Schaufel des Probenschiebers über dem Waagenkorb, erfolgt der „Abwurf“ der Probe mittels schneller Drehung des Schiebers um 180 Grad, und diese wird auf den Waagenkorb befördert. Vor dem Einbringen der Probe wird die Messdatenaufzeichnung gestartet.

4.1 Probencharakterisierung der Kunststoffe

Die für die Einwurfversuche verwendeten Kunststoffproben werden bei der Firma HOSTRA in Graz gekauft. Es handelt sich um Rundstäbe mit einem Durchmesser von 10,5 Millimeter. In der institutseigenen Werkstatt erfolgt das Kürzen der Stäbe auf unterschiedliche Längen. Dabei werden die Proben mit Hilfe einer Drehbank von den gekauften Rundstäben abgestochen. Aus der folgenden Tabelle 3 erkennt man die Abmessungen und das Gewicht der einzelnen Proben. In der Spalte „Bemerkungen“ sind die Erfolge der Einwurfversuche vermerkt. Die Bemerkung „Kat. zu heiß“ bedeutet ein Ansteigen der Katalysatortemperatur über die vom Hersteller angegebenen Höchsttemperatur (830 °C kurzfristig). Daraufhin wurde die Versuchsreihe des betroffenen Materials abgebrochen, um dauerhafte Beeinträchtigungen des Katalysators sowie der gesamten Versuchsanlage zu vermeiden. In Tabelle 3 sind jene Proben aufgelistet, die für die Auswertung herangezogen wurden. Eine Gesamtübersicht der vorbereiteten Proben ist im Anhang ersichtlich (Kapitel 10.1, Tabelle 8).

Tabelle 3: Probencharakterisierung Kunststoffe

| Probennr. | Material | Gewicht [g] | Länge [mm] | Durchmesser [mm] | Bemerkung |
|-----------|----------|-------------|------------|------------------|--------------|
| 001 | | 1,1721 | 10 | | OK |
| 002 | | 1,1685 | 10 | | OK |
| 003 | | 1,1686 | 10 | | OK |
| 004 | | 1,7560 | 15 | | OK |
| 005 | | 1,7523 | 15 | | OK |
| 006 | PVC | 1,7560 | 15 | 10,5 | OK |
| 007 | | 2,3381 | 20 | | OK |
| 008 | | 2,3388 | 20 | | OK |
| 009 | | 2,3374 | 20 | | OK |
| 010 | | 2,9307 | 25 | | OK |
| 011 | | 2,9331 | 25 | | OK |
| 012 | | 2,9268 | 25 | | OK |
| 013 | | 1,0012 | 10 | | OK |
| 014 | | 1,0000 | 10 | | OK |
| 015 | | 0,9897 | 10 | | OK |
| 016 | | 1,4937 | 15 | | OK |
| 017 | | 1,4912 | 15 | | OK |
| 018 | PA-6 | 1,4887 | 15 | 10,5 | OK |
| 019 | | 1,9889 | 20 | | OK |
| 020 | | 1,9892 | 20 | | OK |
| 021 | | 1,9894 | 20 | | OK |
| 022 | | 2,4924 | 25 | | OK |
| 023 | | 2,4891 | 25 | | OK |
| 024 | | 2,4912 | 25 | | OK |
| 025 | | 0,7804 | 10 | | OK |
| 026 | | 0,7800 | 10 | | OK |
| 027 | | 0,7808 | 10 | | OK |
| 028 | PP | 1,1611 | 15 | 10,5 | OK |
| 029 | | 1,1621 | 15 | | OK |
| 030 | | 1,1610 | 15 | | OK |
| 031 | | 1,5469 | 20 | | Kat. zu heiß |
| 037 | | 0,7877 | 10 | | OK |
| 038 | PE | 0,7935 | 10 | 10,5 | OK |
| 039 | | 0,7901 | 10 | | OK |
| 040 | | 1,1883 | 15 | | Kat. zu heiß |
| 049 | | 1,2221 | 10 | | OK |
| 050 | | 1,2248 | 10 | | OK |
| 051 | | 1,2248 | 10 | | OK |
| 052 | | 1,8324 | 15 | | OK |
| 053 | | 1,8329 | 15 | | OK |
| 054 | POM-C | 1,8323 | 15 | 10,5 | OK |
| 055 | | 2,4407 | 20 | | OK |
| 056 | | 2,4418 | 20 | | OK |
| 057 | | 2,4412 | 20 | | OK |
| 058 | | 3,0592 | 25 | | OK |
| 059 | | 3,0592 | 25 | | OK |
| 060 | | 3,0595 | 25 | | OK |

4.2 Probencharakterisierung Teerfalle

Für die Versuche mit der Teerfalle wird aufbauend auf der Diplomarbeit von DI Mandl (Mandl, 2005) eine Versuchsreihe entwickelt. Es sind ähnliche Probencharakteristika bei den Versuchen zu erwarten. Dadurch kann eine Vergleichbarkeit und Kontrolle der Ergebnisse erzielt werden. In Abbildung 33 ist ein vorbereiteter Probekörper zu sehen. Die Phasen sind notwendig um die Würfel durch die Schleuse führen zu können.

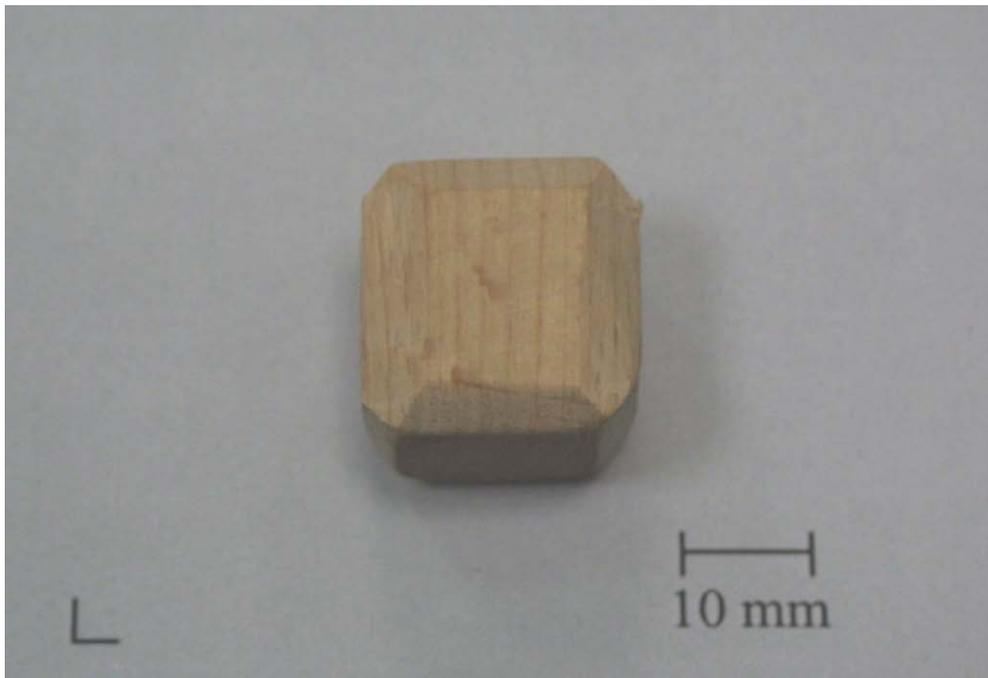


Abbildung 33: Buchenholzwürfel

Als Probengewicht wird ein Gewicht von knapp unter 5 Gramm angestrebt. Damit soll die Vergleichbarkeit und Kontrolle der Ergebnisse gewährleistet werden. In Tabelle 4 sind die Proben charakterisiert, die ausgewertet werden konnten. Aus der Differenz der Werte der Flüchtigen von Buchenholz mit und ohne Teerfalle, sollte der Energieverlauf der Schwerflüchtigen ermittelt werden.

Tabelle 4: Probencharakterisierung Teerfalle

| Probenr. | Material | Gewicht [g] | Kantenlänge [mm] | Rückstand (Koks) [g] | Teerfalle | Bemerkung |
|----------|----------|----------------|---------------------|-------------------------|-----------|-----------|
| 001 | | 4,7514 | 20 | 0,53 | | OK |
| 004 | | 4,9294 | 20 | 0,63 | | OK |
| 005 | | 4,8439 | 20 | 0,45 | | OK |
| 006 | | 4,7670 | 20 | 0,43 | | OK |
| 010 | Buche | 4,9178 | 20 | 0,45 | | OK |
| 011 | | 4,9602 | 20 | 0,47 | | OK |
| 016 | | 4,9945 | 20 | 0,47 | | OK |
| 017 | | 4,9950 | 20 | 0,48 | | OK |
| 018 | | 4,9962 | 20 | 0,48 | | OK |
| 020 | | 4,9993 | 20 | 0,50 | | OK |
| 021 | | 4,9830 | 20 | 0,88 | | OK |
| 023 | | 4,8671 | 20 | 0,83 | | OK |
| 025 | | 4,9295 | 20 | 0,74 | | OK |
| 027 | Buche | 4,8813 | 20 | 0,76 | | OK |
| 029 | | 4,9482 | 20 | 0,80 | | OK |
| 030 | | 4,7926 | 20 | 0,79 | | OK |
| 033 | | 4,9684 | 20 | 0,85 | | OK |
| 035 | | 5,0022 | 20 | 0,86 | | OK |

Die gesamte Übersicht der vorbereiteten und in die Versuchsanlage eingebrachten Proben ist im Anhang (Kapitel 10.2, Tabelle 9) ersichtlich.

5 Versuchsauswertung

Mit den aus den Kalibrierungsversuchen gewonnenen Daten wird zunächst die Signalübertragungsfunktion des DSC (Strömungskalorimeter) ermittelt. Für das Kalibrieren wird Propangas verwendet. Aus den gemessenen Werten und der Signalübertragungsfunktion kann unter Zuhilfenahme der Fast-Fourier-Transformation (FFT) der Verlauf des reduzierten Reaktionswärmestromes bestimmt werden. Aus diesen Wärmeströmen kann auf den Heizwert der Flüchtigen geschlossen werden. Zur Auswertung wurde das Programm und der Aufbau von DI Mandl (Mandl, 2005) verwendet.

5.1 Signalübertragungsverhalten

Das Signalübertragungsverhalten stellt den Zusammenhang zwischen Reaktionswärmestrom und der Temperaturdifferenz im DSC dar. Der Reaktionswärmestrom unterliegt einer zeitlichen Veränderung und ist daher nicht konstant. Nach der Aufgabe der Probe steigt der Reaktionswärmestrom sprunghaft an. Mit der zeitlich dargestellten Temperaturänderung wird die zugeführte Reaktionswärmemenge ermittelt. Über die Ableitung der Funktion gelangt man zum Signalübertragungsverhalten $E_{(t)}$.

In Abbildung 34 ist ein impulsartiger Wärmeeintrag mit dem zugehörigen Verlaufes der Impulsantwort dargestellt. Der Eintrag wird als zeitlich verzerrter Verlauf der Temperaturdifferenz gemessen.

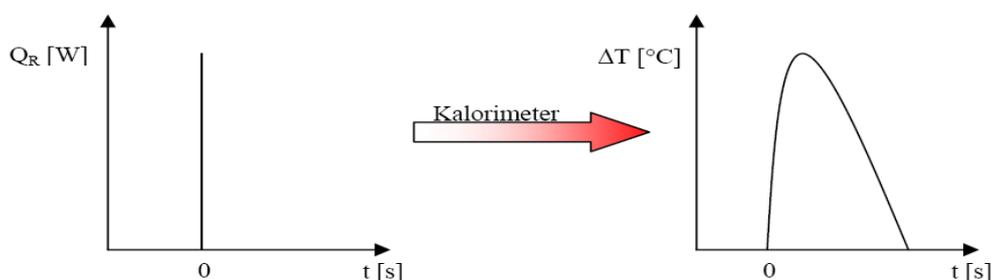


Abbildung 34: Darstellung der Impulsfunktion (Poppenwimmer, 2007)

Die Temperaturänderung für die Berechnung wird durch das Thermoelement T504 erfasst. Vorgegangene Arbeiten haben gezeigt, dass an diesem Thermoelement das schnellste Ansprechverhalten zu beobachten ist. Aus dem jeweiligen Propan-Molenstrom und dem Heizwert von Propan lässt sich die zugeführte Reaktionswärme berechnen.

$$\dot{Q}_R [J] = \dot{n}_{\text{Propan}} * H_{u,\text{Propan}} \quad (5-1)$$

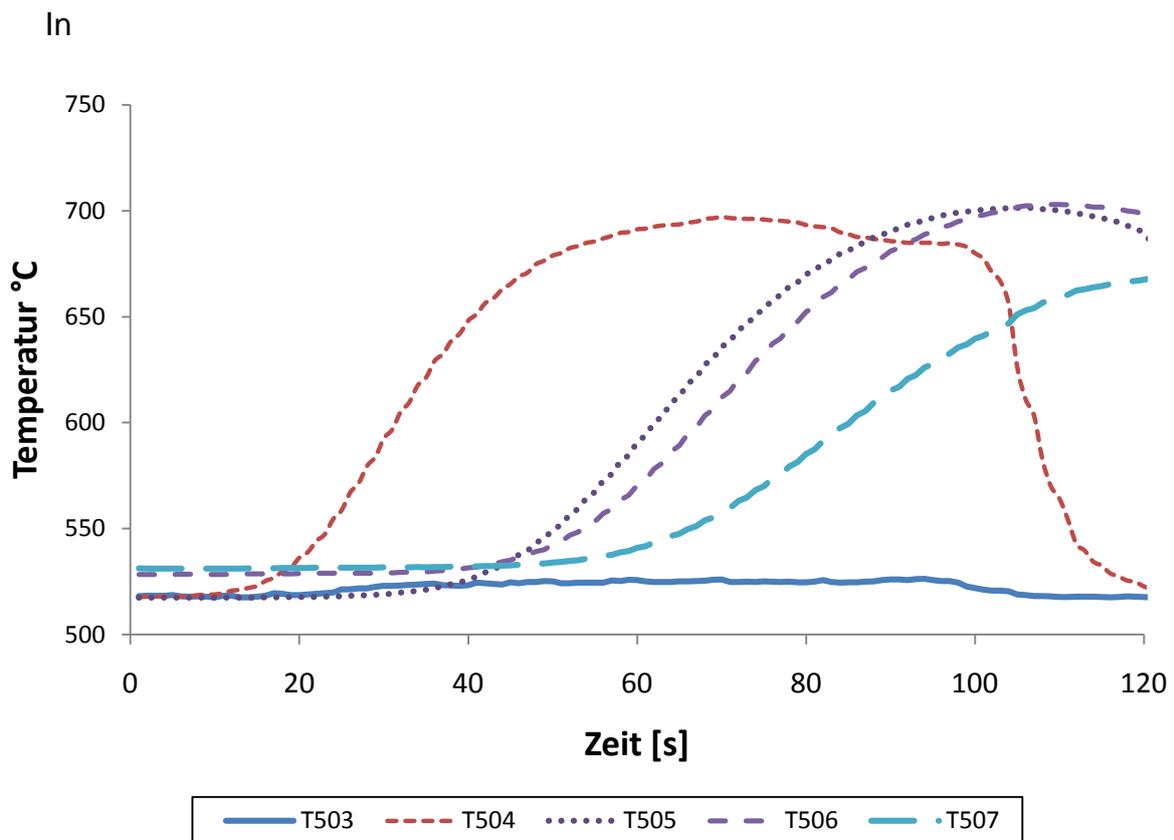


Abbildung 35 ist der gemessene Temperaturverlauf an den einzelnen Thermoelementen bei der Messung einer Kunststoffprobe dargestellt.

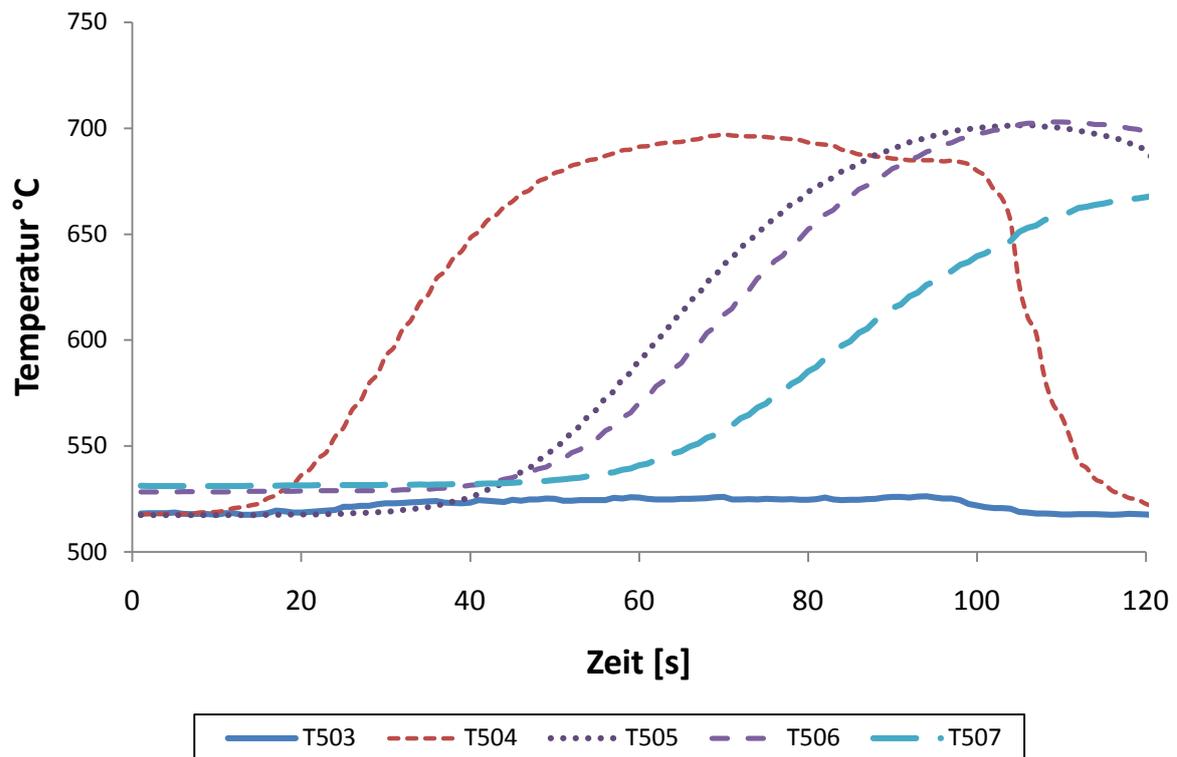


Abbildung 35: Temperaturverlauf bei Kunststoffprobe 060 (POM-C)

Da bei der Kalibrierung die einzelnen Temperaturverläufe voneinander abweichen, spricht man von einem nichtlinearen Verhalten des Strömungskalorimeters. Ein lineares Verhalten wäre gegeben, wenn das Verhältnis zwischen Temperaturerhöhung und dem konstanten Reaktionswärmestrom auch bei unterschiedlichen Reaktionswärmeströmen konstant bleiben würde. Um das DSC als lineares System betrachten zu können, wird das Nichtlinearitätsmodell von Hammerstein angewendet. Dieses teilt das Strömungskalorimeter in einen linearen und einen nichtlinearen Teil.

Für die Berechnungen werden folgende gedankliche Vereinfachungen eingeführt:

Im vorgeschalteten nichtlinearen Teil, wird der Wärmestrom in den reduzierten Wärmestrom und die Nichtlinearitätskorrektur aufgeteilt. Es wird nur der reduzierte Wärmestrom in den Katalysator geleitet. Die Nichtlinearitätskorrektur berechnet sich aus der Differenz zwischen Reaktionswärmestrom und reduzierten Reaktionswärmestrom.

$$\dot{Q}_{NLK} = \dot{Q}_R - \dot{Q}_{Red} \quad (5-2)$$

5.2 Reduzierter Reaktionswärmestrom

Aus der Temperaturerhöhung am Fühler T504 und der Signalübertragungsfunktion kann der reduzierte Reaktionswärmestrom ermittelt werden. Der Verlauf ergibt sich aus nachfolgendem Faltungsintegral.

$$\Delta T_{(t)} = \int_0^t \dot{Q}_{Red(\tau)} * E_{(t-\tau)} * d\tau \quad (5-3)$$

Nach dem Auflösen des Intergrals mit Hilfe der Fast-Fourier-Transformation, erhält man schlussendlich die für die Lösung wichtige Beziehung:

$$\dot{Q}_{Red,k} = \frac{\Delta T_k}{E_k} * \frac{1}{\Delta} \quad \Delta T_k = \Delta * \dot{Q}_{Red,k} * E_k \quad (5-4)$$

$$(5-5)$$

Aus der Rücktransformation von $\dot{Q}_{Red,k}$ erhält man den reduzierten Reaktionswärmestrom $\dot{Q}_{Red(t)}$.

5.3 Kalibrierung

Bevor mit den Versuchen begonnen wird, muss die Anlage kalibriert werden. Diese Kalibrierung wird für die Ermittlung der Proportionalitätskonstanten K des Kalorimeters benötigt. Über die Fast-Fourier-Analyse wird der Reaktionswärmestrom ermittelt. Der Ablauf entspricht den in den Arbeiten von

Maurer (Maurer, 2006) und Poppenwimmer (Poppenwimmer, 2007) ausführlich beschrieben Vorgängen. Diese dient auch als Anhalt dieses Kapitels.

5.3.1 Energiebilanz des Strömungskalorimeters

Die während der Oxidationsreaktion auftretende Temperaturdifferenz ist das Maß für die Ermittlung des Reaktionswärmestromes \dot{Q}_R . Aus diesem kann der Heizwert errechnet werden. Zur Bestimmung des Reaktionswärmestromes durch die Temperaturdifferenz muss eine Energiebilanz über das Strömungskalorimeter bestimmt werden. Die Summe der Enthalpie der ein- und austretenden Gasströme ist gleich groß (vgl. Glg. 5-6).

$$\dot{H}_{\text{Pyrolysegas}} + \dot{H}_{N_2} + \dot{H}_{\text{Luft}} + \dot{Q}_R = \dot{H}_{\text{Abgas}} + \dot{Q}_{\text{Verlust}} \quad (5-6)$$

Die Enthalpie wird über den Massenstrom \dot{m}_i , die spezifische Wärmekapazität $c_{p,i}$ und die Temperaturdifferenz zu einer Bezugstemperatur T^0 definiert (vgl. Glg. 5-7).

$$\dot{H}_i = \dot{m}_i * c_{p,i} * (T_i - T^0) \quad (5-7)$$

Für die Auswertung und Berechnung werden Vereinfachungen durchgeführt. Die eintretenden Gasströme werden durch einen Wärmetauscher geführt und dabei werden die Temperaturen ausgeglichen. Aus diesem Grund werden diese als konstant angenommen (vgl. Glg. 5-8).

$$T_{\text{Pyrolysegas}} = T_{N_2} = T_{\text{Luft}} = T_{\text{ein}} = \textit{konst} \quad (5-8)$$

Es werden nur die Massenströme von Stickstoff und Verbrennungsluft berücksichtigt, da der Massenstrom des Pyrolysegases vernachlässigbar klein ist (vgl. Glg. 5-9).

$$\dot{m}_{Gas} = \dot{m}_{ein} = \dot{m}_{aus} = \dot{m}_{N_2} + \dot{m}_{Luft} \quad (5-9)$$

Als weitere Vereinfachung wird die spezifische Wärmekapazität des Abgases als konstant angenommen. Für die Berechnung der Wärmekapazität des Gases $c_{p,Gas}$ werden nur die des Stickstoffstromes und der Verbrennungsluft herangezogen (vgl. Glg. 5-10).

$$c_{p,Gas} = c_{p,ein} = c_{p,aus} = c_{p,N_2} * y_{N_2} + c_{p,Luft} * y_{Luft} \quad (5-10)$$

Unter Zuhilfenahme des Wärmeüberganges kann der Verlustwärmestrom $\dot{Q}_{Verlust}$ beschrieben werden (Glg. 5-11).

$$\dot{Q}_{Verlust} = K_{Verlust} * (T_{aus} - T_{ein}) \quad (5-11)$$

Durch das Einsetzen aller getroffenen Vereinfachungen in die Energiebilanz (Glg. 5-6) resultiert für den Reaktionswärmestrom \dot{Q}_R nachfolgende Gleichung (Glg. 5-12).

$$\dot{Q}_R = (\dot{m}_{Gas} * c_{p,Gas} + K_{Verlust}) * (T_{aus} - T_{ein}) \quad (5-12)$$

Da die Stoffdaten in weiterer Folge ebenfalls als konstant angenommen werden ergibt sich aus Gleichung 5-12 die vereinfachte Gleichung 5-13.

$$\dot{Q}_R = K * (T_{aus} - T_{ein}) \quad (5-13)$$

Unter den getroffenen Vereinfachungen entspricht K der Proportionalitätskonstante des Kalorimeters. Sie gilt nur für verdünnte Systeme und unter gleichen Bedingungen der weiteren Einflussgrößen. Diese sind neben der Strömungsgeschwindigkeit, die Dichte, die spezifische Wärmekapazität des strömenden Stoffes und natürlich der an die Umgebung abgegebene Wärmeverlust.

Bei größeren Temperaturdifferenzen ändert sich K und bleibt damit nicht konstant. Unabhängig davon besteht jedoch ein fast linearer Zusammenhang zwischen der auftretenden Temperaturdifferenz und dem vorhandenen Reaktionswärmestrom (vgl. Glg. 5-14):

$$\dot{Q}_R \approx \Delta T \quad (5-14)$$

Über die Kalibrierung wird die für den stationären Fall gültige Proportionalitätskonstante K ermittelt. Da sich der Pyrolysestrom eines festen Brennstoffpartikels aber über die Zeit verändert gilt hier ein instationärer Fall. Um diesen Fall zu beschreiben muss zuerst das Signalübertragungsverhalten ermittelt werden (siehe Kapitel 5.1). Dieses Verhalten beschreibt den Zusammenhang von Temperaturdifferenz und dem Reaktionswärmestrom mit der Zeit.

5.4 Verlauf des Heizwertes der Flüchtigen

Zur Berechnung des Heizwertes müssen der reduzierte Reaktionswärmestrom, der Schlupf an Kohlenwasserstoffen und die Nichtlinearität bekannt sein. Aus dem damit entstehenden Gesamtwärmestrom und dem Massenverlust der Probe während der Pyrolyse, kann der Heizwert der Flüchtigen ermittelt werden.

5.4.1 Schlupf

Die Erfassung der unverbrannten Flüchtigen erfolgt mittels FID (Flammenionisationsdetektor) und wird in Propanäquivalenten [ppm] ausgedrückt. Durch die bekannten Konzentrationen kann der Volumenstrom des Propanäquivalentes bestimmt werden.

$$V_{Propan} \left[\frac{l}{s} \right] = \frac{(\dot{V}_{O_2} + \dot{V}_{N_2} + \dot{V}_{CO_2}) * c_{Propan}}{10^6 - c_{Propan}} \quad (5-6)$$

Mit dem Heizwert von Propan (2043,97 kJ/kmol) und mit dem idealen Gasgesetz wird der Wärmestrom des Propanäquivalentes berechnet.

$$\dot{Q}_{Propan} [W] = \frac{\dot{V}_{Propan}}{22,4} * H_{U,Propan} \quad (5-7)$$

Aus dem errechneten Stromes des Propans ist der Verlust des Strömungskalorimeters ersichtlich. Er steht für den Wärmestrom der Flüchtigen, welche nicht im Katalysator umgesetzt werden.

5.4.2 Nichtlinearitätskorrektur

Wie bereits in Kapitel 5.1 besprochen, hat das Strömungskalorimeter kein lineares Verhalten. Die Ursache für diese Abweichungen liegt an den Temperaturprofilen im Kalorimeter die sich ausbilden und den punktuellen Temperaturmessungen. An diesen Meßpunkten ist kein vollständiger Umsatz der Flüchtigen möglich. Um diese Abweichungen zu berücksichtigen, muss die Nichtlinearitätskorrektur eingeführt werden.

Die Ermittlung der Nichtlinearitätskorrektur erfolgte aus dem reduzierten Reaktionswärmestrom. Daraus werden die Temperaturdifferenz des Strömungskalorimeters (im stationären Betrieb) und der Reaktionswärmestrom bei

linearen Verhalten berechnet. Die Nichtlinearitätskorrektur ist die Differenz zwischen dem errechneten und dem reduzierten Reaktionswärmestrom.

$$\dot{Q}_{NLK}(t) = \dot{Q}_{\text{ad}}(t) - \dot{Q}_{\text{red}}(t) \quad (5-8)$$

5.4.3 Masseverlust

Der Massenverlust der einzelnen Proben während der Pyrolyse wurde gleich wie alle anderen Messdaten im Sekundenintervall aufgezeichnet. Aus diesen Daten erfolgte die Berechnung des relativen und des differentiellen Massenverlustes über die Versuchsdauer. Das Gewicht des Rückstandes (Koks) wurde am Ende jeder Messung ins Versuchsprotokoll übernommen. Das Ausgangsgewicht wurde mittels Analysenwaage bestimmt. Bei den Kunststoffproben kam es zu einer vollständigen Umsetzung. Es war deshalb kein Rückstand auszuwiegen. Der Koks wurde bei den Versuchen mit der Teerfalle bei der Berechnung berücksichtigt.

Der relative Massenverlust errechnet sich aus der zeitlich vorliegenden Masse durch die Ausgangsmasse.

$$\text{rel. Massenverlust} = \frac{m(t)}{m_0} \quad (5-9)$$

Der differentielle Massenverlust wird über die Ableitung des relativen Massenverlustes über die Zeit ermittelt.

$$\text{diff. Massenverlust} = \frac{d\left(\frac{m(t)}{m_0}\right)}{dt} \quad (5-10)$$

5.4.4 Heizwert

Die Summe aller Wärmeströme ergibt den gesamten Reaktionswärmestrom. Er setzt sich aus dem reduzierten Reaktionswärmestrom, der Korrektur des nichtlinearen Verhaltens und aus dem Schlupf zusammen.

$$\dot{Q}_R = \dot{Q}_{red} + \dot{Q}_{NLK} + \dot{Q}_{Propan} \quad (5-11)$$

Ausgehend vom gesamten Reaktionswärmestrom berechnet man den Verlauf des spezifischen Heizwerts der Flüchtigen [kJ/kg].

$$H_{U,Flüchtige} [kJ/kg] = \frac{\dot{Q}_R}{\frac{d\left(\frac{m(t)}{m_0}\right)}{dt}} \cdot \frac{1}{m_{tr}} \quad (5-12)$$

6 Ergebnisse der Kunststoffproben

Die ausgewählten Kunststoffproben wurden als runde Probenkörper mit unterschiedlichen Längen vorbereitet. Als Längen wurden 10, 15, 20 und 25 mm gewählt. Es konnten allerdings nicht alle Probenkörper untersucht werden um eine Beschädigung des Katalysators durch Überhitzung zu verhindern. Die Gefahr der Überhitzung tritt besonders bei Proben mit hohem spezifischer Heizwert auf.

Die Pyrolyse der Kunststoffe verläuft ohne Rückstände. Bei der Vergasung von Holz bleibt als Rückstand der so genannte Pyrolysekoks, welcher in der Berechnungen berücksichtigt wird. Dafür muss die Masse des Rückstandes bei jedem Versuch bestimmt werden. Bei den Versuchen mit den verschiedenen Kunststoffen wurde als Restgewicht null angenommen da die Pyrolyse vollständig erfolgt.

6.1 Heizwert der Flüchtigen

Mit den durch die Messung erhaltenen Daten konnten die einzelnen Versuchsreihen ausgewertet werden und mit den in der Literatur angegebenen Heizwerten der Proben verglichen werden. Die Auflistung der Abweichungen ist in Tabelle 5 (siehe Kapitel 6.1.6) ersichtlich. Sämtliche Fehlerangaben sind als Abweichungen von den in der Literatur angegebenen Werten zu verstehen. Zusätzlich wurden die Heizwerte mit Hilfe des Bombenkalorimeters kontrolliert.

6.1.1 Heizwert der Flüchtigen von PVC

In der folgenden Abbildung (Abbildung 36) ist der Verlauf der Heizwerte der einzelnen PVC Proben abgebildet.

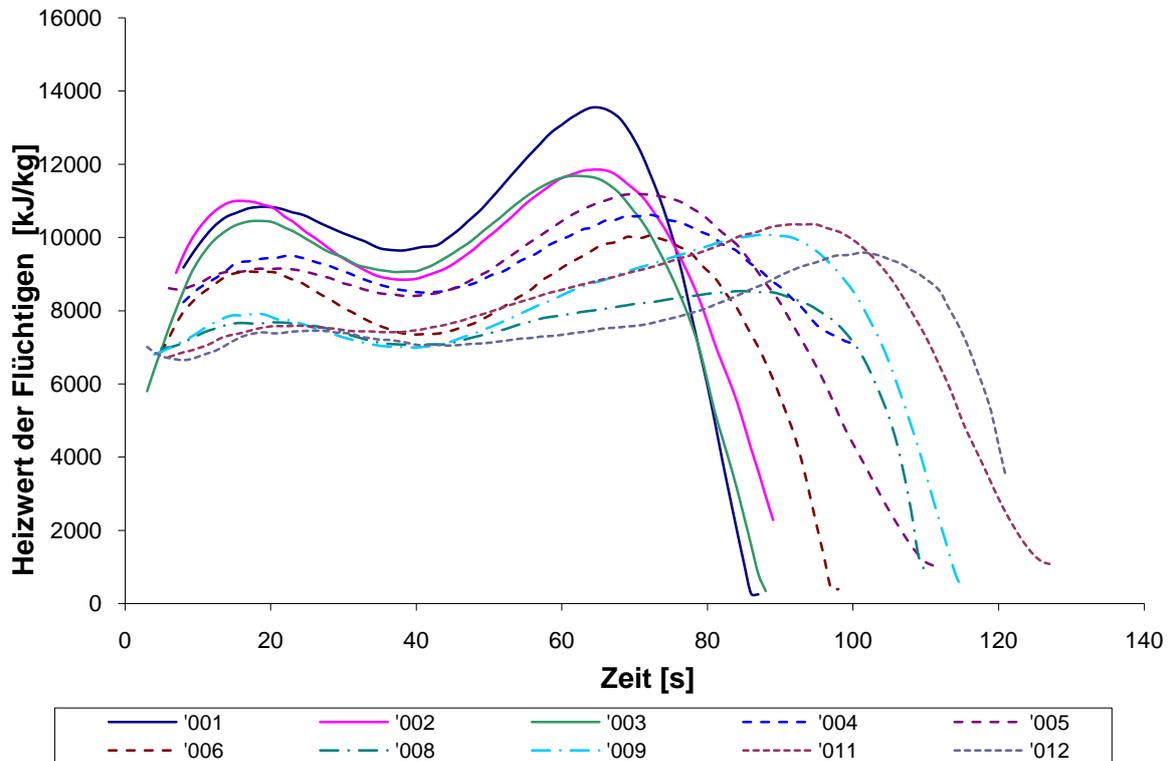


Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf der Heizwerte von PVC

Bei der Auswertung von PVC kam es zu mehreren Besonderheiten. Zum einen wurde mit zunehmender Masse der Probe eine deutliche Erhöhung der Kurve kurz vor Ende der Pyrolyse sichtbar. Diese kann auf die sekundäre Pyrolyse zurückgeführt werden. Zum Anderen kam es zu gravierenden Abweichungen zwischen dem vom Hersteller angegebenen und dem experimentell ermittelten Heizwert. Es wurde im Verlauf der Fehlerkontrolle eine Messung des Heizwertes im Bombenkalorimeter durchgeführt, welche die Angaben des Herstellers bestätigte. Auf weitere Vergleichsmessungen im Bombenkalorimeter wurde aber aus Sicherheitsgründen verzichtet. Die Messung musste mit einer sehr geringen Probenmenge durchgeführt werden, da bei der thermischen Umsetzung von PVC eine große Menge an Chlor (siehe Kapitel 2.2.1) freigesetzt wird. Für das am Institut vorhandene Bombenkalorimeter standen allerdings nur Probengefäße aus

Edelstahl zur Verfügung. Bei wiederholten Versuchen wären diese Gefäße durch entstehende Salzsäure (HCl) stark angegriffen bzw. zerstört worden. Untersuchungen des Wassers nach der Verbrennung zeigten einen pH-Wert von unter 1, was wiederum einem sehr hohen Säuregehalt entsprach. Um Beschädigungen zu vermeiden, wurde als Bezugswert für den Heizwert der in der Literatur angegebenen Heizwert herangezogen. Dieser entsprach dem angegebenen Heizwert des Herstellers sehr gut. Sämtliche angegebenen Abweichungen sind auf diesen Heizwert bezogen.

6.1.2 Heizwert der Flüchtigen von PA-6

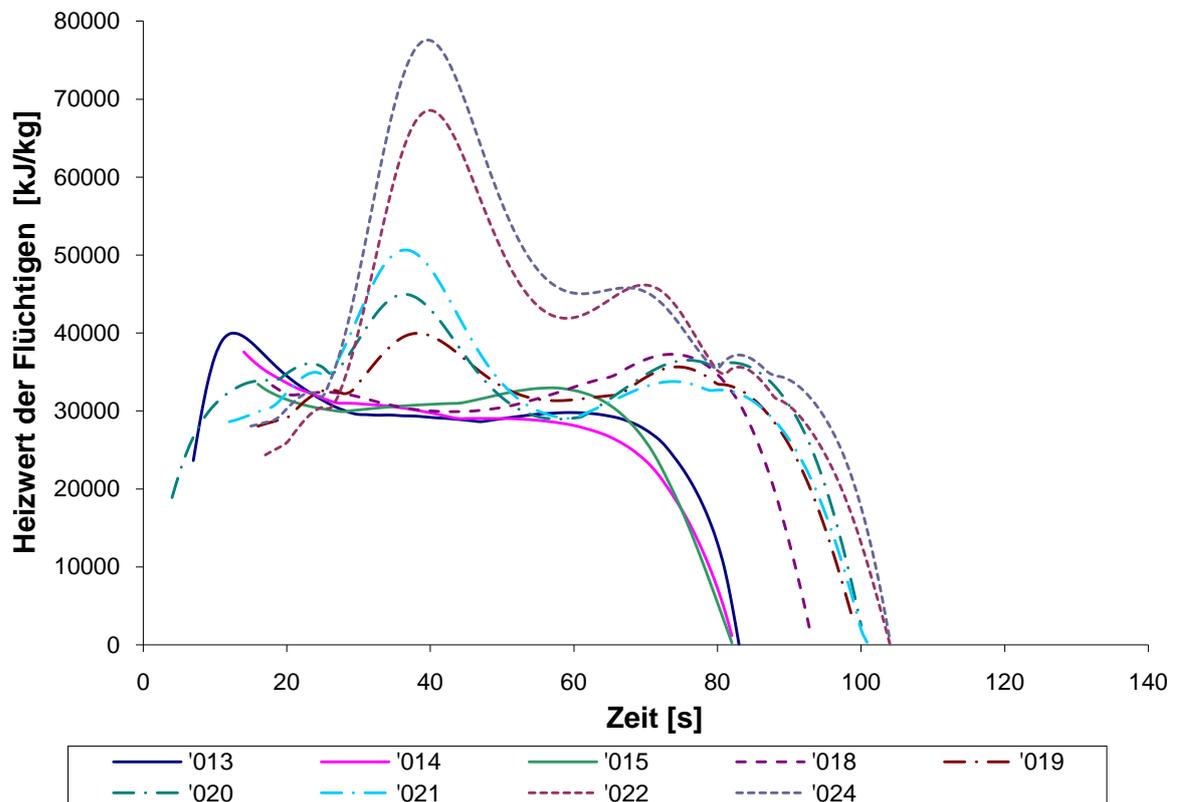


Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf der Heizwerte von PA-6

Wie schon bei PVC, kommt es auch bei Polyamid-6 zu einer Erhöhung der Kurven mit zunehmender Masse (siehe Abbildung 37). Die Ursache dieser bei mehreren Proben auftretenden Kurvenveränderung lässt sich auf die

Vergrößerung der Oberfläche zurückführen. Bei zunehmender Temperatur im Ofen kam es gerade bei den größeren Proben zu einem Aufquellen bzw. zu einer Erweichung. Das wiederum führte zu einer rasanten Oberflächenvergrößerung. In Folge dieser Vergrößerung stieg die Reaktionsgeschwindigkeit stark an. Dieses Ansteigen der Umsetzungsgeschwindigkeit könnte für die markanten Kurvenspitzen verantwortlich sein.

6.1.3 Heizwert der Flüchtigen von Polypropylen

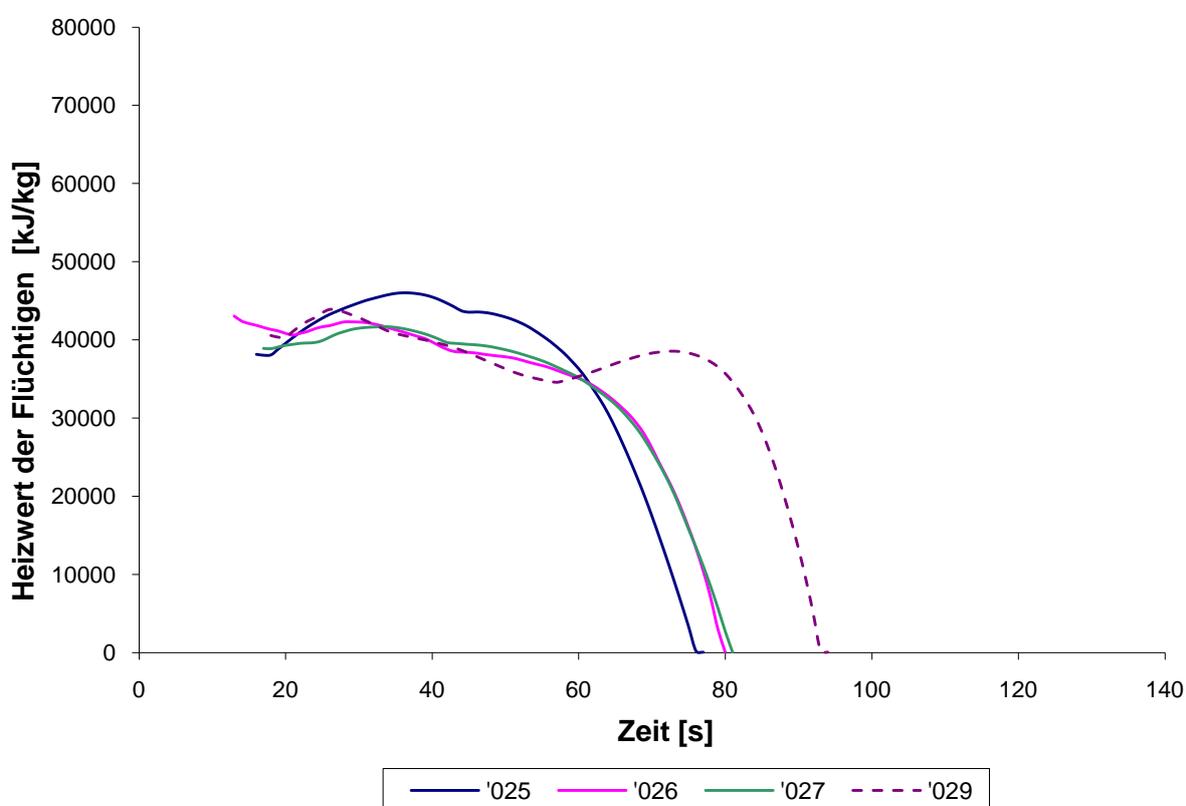


Abbildung 38: Zeitlicher Verlauf der Heizwerte von PP

Wie bereits erwähnt, kam es bei Proben mit hohen Heizwerten zu einer thermischen Überlastung des Katalysators im DSC. Auch bei Polypropylen musste die Versuchsreihe nach der dritten Probe abgebrochen werden. Auf Grund des Abbruches der Versuchsreihe kann man den Verlauf der Heizwerte bei höheren Probengewichten nicht verfolgen. Die dargestellten Kurven reichen aber aus, um einen Vergleich der gemessenen Werte mit den angegebenen Werten

durchzuführen. Gegen Ende der Pyrolyse erkennt man beim Verlauf der Probe 29 (15 mm) eine Erhöhung der Kurve durch die sekundäre Reaktion. Diese ist bei den 10 mm Proben nicht zu finden.

6.1.4 Heizwert der Flüchtigen von Polyethylen

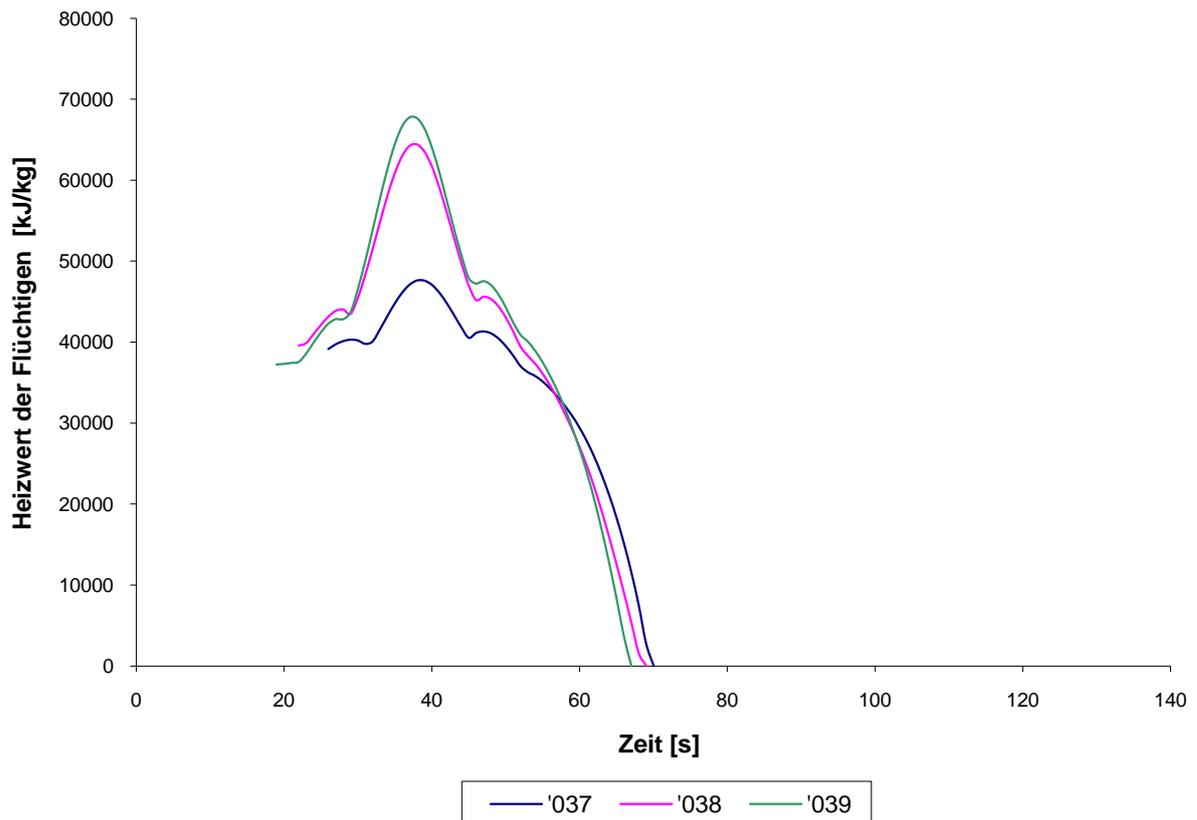


Abbildung 39: Zeitlicher Verlauf der Heizwerte von PE

Wie schon bei den vorangegangenen Versuchen, konnten auch hier nur drei Proben verwendet werden, um den Katalysator nicht zu beschädigen. Die Besonderheit am Kurvenverlauf von Polyethylen ist jedoch der Peak, welcher nach einer Zeit von 40 Sekunden auftritt. Warum diese Spitze gerade hier und bei allen drei Kurven auftritt, konnte auf Grund der vorhandenen Messdaten leider nicht eindeutig geklärt werden. Zum einen besteht die Möglichkeit der bereits

angesprochenen Oberflächenvergrößerung und zum anderen könnte eine chemische Reaktion der Pyrolyseprodukte dafür verantwortlich sein.

6.1.5 Heizwert der Flüchtigen von Polyoxymethylen-Copolymer

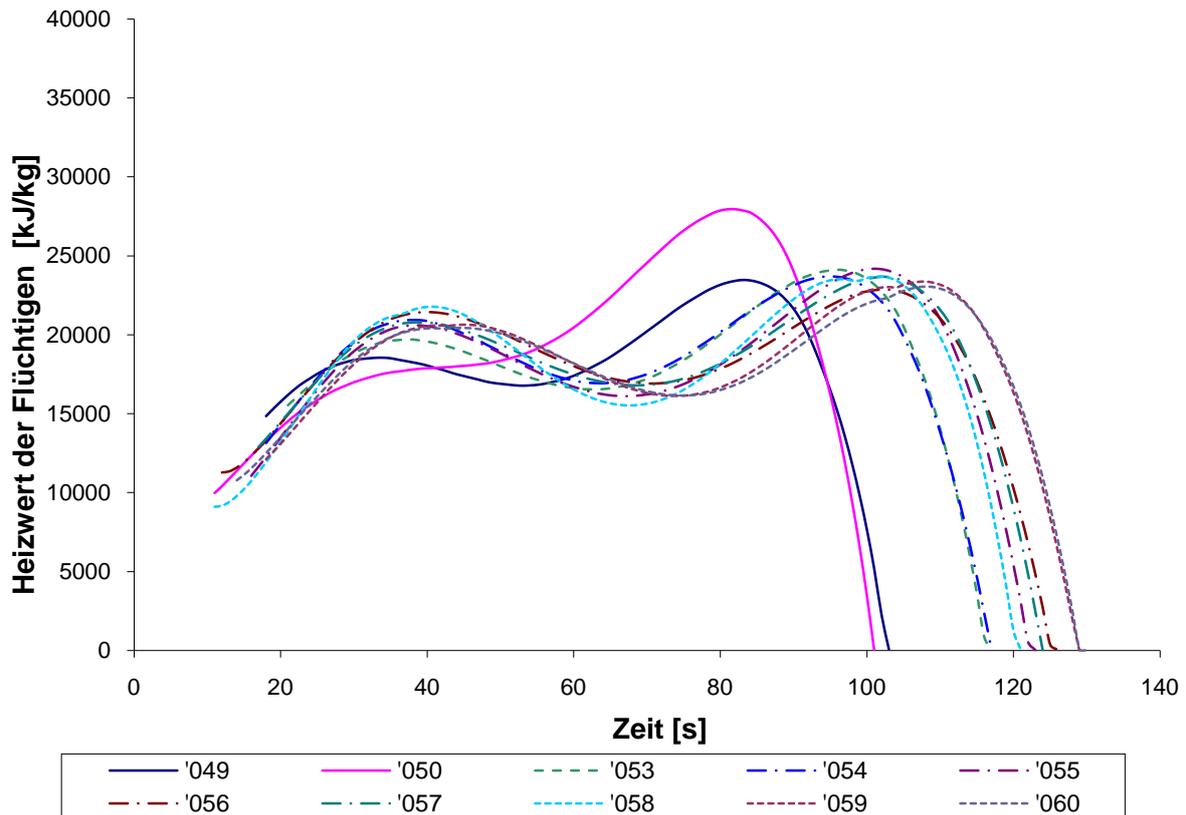


Abbildung 40: Zeitlicher Verlauf der Heizwerte von POM-C

Bei den in Abbildung 40 dargestellten Heizwerten von POM-C kann man sehr gut die charakteristischen Kurvenverläufe der Pyrolyse erkennen. Typisch sind die Erhöhungen kurz nach dem Beginn und kurz vor dem Ende des Pyrolysevorganges. Diese Kurvenverläufe sind im Allgemeinen bei der Pyrolyse von Holz sehr oft zu entdecken, aber auch bei der Umsetzung von Kunststoffen treten diese Verläufe in zum Teil ähnlicher Form auf. Der Grund für den typischen Verlauf ist der Transportvorgang während der Pyrolyse. Zuerst wird die äußerste Schicht sehr schnell auf die notwendige Temperatur gebracht und beginnt auszugasen. Dadurch entsteht die erste Erhöhung der Kurve. Der Kern des

Probenkörpers benötigt aber ein wenig Zeit um auf Zersetzungstemperatur zu kommen. Während dieser Zeit bilden sich geringfügig weniger Gase. Wenn auch das Probeninnere die notwendige Temperatur erreicht hat, bildet sich die zweite Erhöhung der Kurve.

6.1.6 Fehlerbetrachtung des Heizwertes

Die durch die Versuchsreihe gewonnenen Daten werden den Heizwerten, welche in der Literatur angegeben sind gegenübergestellt. In nachfolgender Tabelle (Tabelle 5) wird die Abweichung der oben genannten Heizwerte angegeben.

Tabelle 5: Abweichungen der ermittelten Temperaturen (T) und der Heizwerte (H_U) von den Literaturwerten

| Probennr. | Material | Gewicht [g] | Heizwert (lt. Lit.) [kJ/kg] | T-Abweichung [%] | H _U -Abweichung [%] |
|-----------|----------|----------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| 001 | | 1,1721 | | 0,43 | 45,56 |
| 002 | | 1,1685 | | 0,46 | 46,03 |
| 003 | | 1,1686 | | 0,42 | 48,68 |
| 004 | | 1,7560 | | 0,38 | 51,40 |
| 005 | | 1,7523 | | 0,41 | 52,01 |
| 006 | PVC | 1,7560 | 18000 | 0,50 | 57,51 |
| 007 | | 2,3381 | | 0,31 | 54,50 |
| 008 | | 2,3388 | | 0,54 | 60,85 |
| 009 | | 2,3374 | | 0,54 | 60,04 |
| 010 | | 2,9307 | | 0,33 | 60,45 |
| 011 | | 2,9331 | | 0,42 | 58,56 |
| 012 | | 2,9268 | | 0,49 | 61,77 |
| 013 | | 1,0012 | | 0,49 | 3,16 |
| 014 | | 1,0000 | | 0,48 | 2,95 |
| 015 | | 0,9897 | | 0,46 | -1,15 |
| 016 | | 1,4937 | | 0,37 | -1,87 |
| 017 | | 1,4912 | | 0,40 | 0,02 |
| 018 | PA-6 | 1,4887 | 31000 | 0,39 | -3,75 |
| 019 | | 1,9889 | | 0,36 | -8,50 |
| 020 | | 1,9892 | | 0,35 | -12,84 |
| 021 | | 1,9894 | | 0,35 | -15,35 |
| 022 | | 2,4924 | | 0,35 | -41,66 |
| 023 | | 2,4891 | | 0,34 | -47,38 |
| 024 | | 2,4912 | | 0,34 | -57,12 |
| 025 | | 0,7804 | | 0,55 | 3,37 |
| 026 | | 0,7800 | | 0,52 | 7,85 |
| 027 | PP | 0,7808 | 44000 | 0,53 | 13,26 |
| 028 | | 1,1611 | | 0,45 | -0,62 |
| 029 | | 1,1621 | | 0,43 | 11,89 |
| 030 | | 1,1610 | | 0,42 | 2,45 |
| 037 | | 0,7877 | | 0,70 | -5,79 |
| 038 | PE | 0,7935 | 41000 | 0,71 | -16,23 |
| 039 | | 0,7901 | | 0,73 | -17,67 |
| 049 | | 1,2221 | | 0,36 | -9,97 |
| 050 | | 1,2248 | | 0,38 | -11,85 |
| 051 | | 248 | | 0,38 | -13,41 |
| 052 | | 1,8324 | | 0,30 | -11,21 |
| 053 | | 1,8329 | | 0,29 | -10,38 |
| 054 | POM-C | 1,8323 | 17000 | 0,30 | -12,31 |
| 055 | | 2,4407 | | 0,29 | -9,63 |
| 056 | | 2,4418 | | 0,26 | -12,68 |
| 057 | | 2,4412 | | 0,27 | -11,94 |
| 058 | | 3,0592 | | 0,31 | -11,41 |
| 059 | | 3,0592 | | 0,27 | -10,86 |
| 060 | | 3,0595 | | 0,27 | -9,77 |

6.2 Ermittlung Sauerstoffbedarf der Flüchtigen

Neben dem Heizwert wurde auch der tatsächliche Sauerstoffbedarf ermittelt und im Anschluss mit dem theoretischen verglichen. Die Berechnung erfolgte durch die Änderung der Sauerstoffkonzentration. Der Pyrolysegasstrom wurde mit einer definierten Menge an Verbrennungsluft im Strömungskalorimeter verbrannt. Dabei kam es zu Änderungen der Sauerstoffkonzentration im Abgasstrom, welche mittels Sauerstoffanalysators erfasst und ausgewertet wurde. Die folgende Abbildungen zeigen den Bedarf an Sauerstoff, der zur thermischen Umsetzung des Pyrolysegasen von Polyethylen erforderlich war. Als exemplarische Beispiele wurde der Sauerstoffbedarf von Polyethylen und von Polypropylen herangezogen.

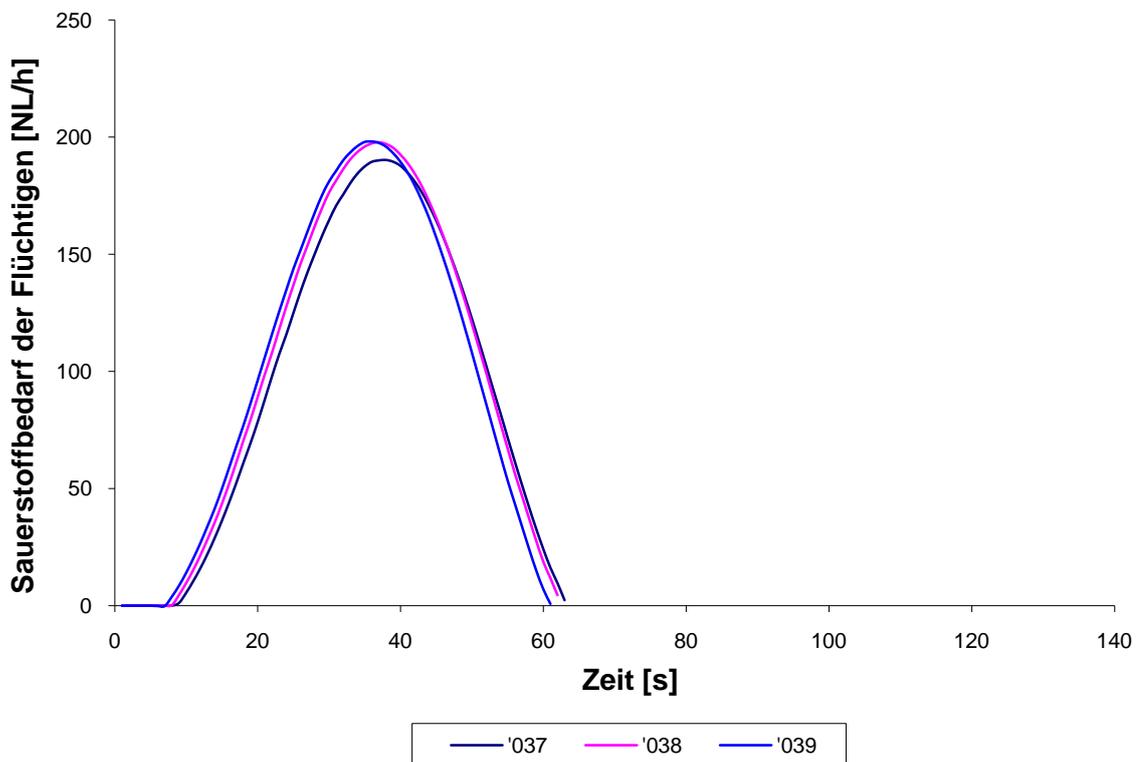


Abbildung 41: Sauerstoffbedarf der Flüchtigen von Polyethylen

Der Sauerstoffverlauf von Polyethylen sieht sehr symmetrisch aus. Das lässt sich auf die Struktur des Kunststoffes zurückführen der als langkettige amorphe Kohlenwasserstoffverbindung vorliegt. Bei der Pyrolyse wird diese lange Kette in kürzere Bestandteile gespalten.

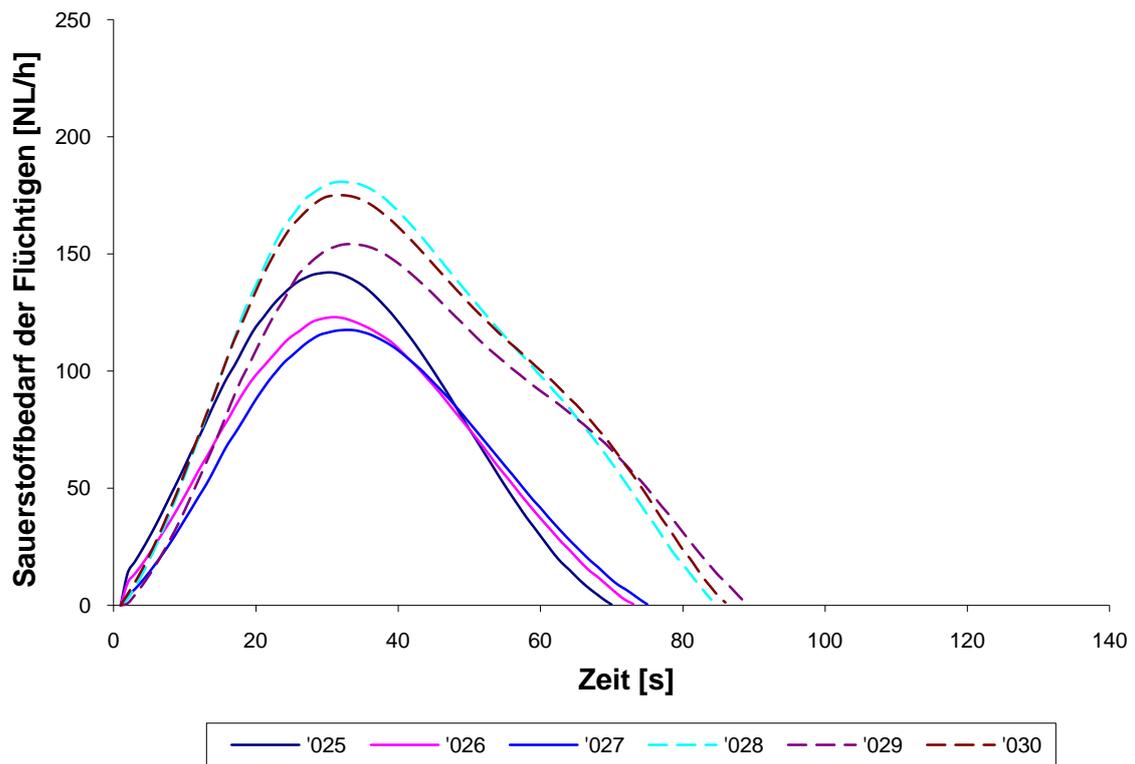


Abbildung 42: Sauerstoffbedarf der Flüchtigen von Polypropylen

Der Sauerstoffverlauf von Polypropylen unterscheidet sich vom Verlauf von Polyethylen vor allem durch die nicht vorhandene Symmetrie. Ich führe das auf das Cracken und die darauffolgende Oxidation von schwerer Flüchtigen Verbindungen gegen Ende der Pyrolyse zurück.

6.2.1 Fehlerbetrachtung des Sauerstoffbedarfes

Die Abweichungen des gemessenen zum theoretisch berechneten Sauerstoffbedarfes sind in aufgelistet. Die geringen Abweichungen zeigen die genaue Übereinstimmung.

Tabelle 6: Abweichung des ermittelten vom stöchiometrischen Sauerstoffbedarfes

| Probennr. | Material | Gewicht [g] | O-Abweichung [%] |
|-----------|----------|----------------|---------------------|
| 001 | | 1,1721 | 0,30 |
| 002 | | 1,1685 | 0,34 |
| 003 | | 1,1686 | 0,39 |
| 004 | | 1,7560 | 0,34 |
| 005 | | 1,7523 | 0,37 |
| 006 | PVC | 1,7560 | 0,35 |
| 007 | | 2,3381 | 0,29 |
| 008 | | 2,3388 | 0,29 |
| 009 | | 2,3374 | 0,33 |
| 010 | | 2,9307 | 0,24 |
| 011 | | 2,9331 | 0,25 |
| 012 | | 2,9268 | 0,27 |
| 013 | | 1,0012 | 0,48 |
| 014 | | 1,0000 | 0,48 |
| 015 | | 0,9897 | 0,47 |
| 016 | | 1,4937 | 0,40 |
| 017 | | 1,4912 | 0,40 |
| 018 | PA-6 | 1,4887 | 0,42 |
| 019 | | 1,9889 | 0,39 |
| 020 | | 1,9892 | 0,37 |
| 021 | | 1,9894 | 0,38 |
| 022 | | 2,4924 | 0,39 |
| 023 | | 2,4891 | 0,37 |
| 024 | | 2,4912 | 0,40 |
| 025 | | 0,7804 | 0,53 |
| 026 | | 0,7800 | 0,51 |
| 027 | PP | 0,7808 | 0,52 |
| 028 | | 1,1611 | 0,47 |
| 029 | | 1,1621 | 0,43 |
| 030 | | 1,1610 | 0,44 |
| 037 | | 0,7877 | 0,74 |
| 038 | PE | 0,7935 | 0,76 |
| 039 | | 0,7901 | 0,76 |
| 049 | | 1,2221 | 0,37 |
| 050 | | 1,2248 | 0,38 |
| 051 | | 1,2248 | 0,39 |
| 052 | | 1,8324 | 0,31 |
| 053 | | 1,8329 | 0,30 |
| 054 | POM-C | 1,8323 | 0,30 |
| 055 | | 2,4407 | 0,28 |
| 056 | | 2,4418 | 0,27 |
| 057 | | 2,4412 | 0,27 |
| 058 | | 3,0592 | 0,34 |
| 059 | | 3,0592 | 0,30 |
| 060 | | 3,0595 | 0,28 |

7 Versuche mit der Teerfalle

7.1 Reaktionswärmestrom von Buchenholzwürfel ohne Teerfalle

Im ersten Schritt wurde eine aussagekräftige Menge von Buchenholzproben ohne Teerfalle gemessen. Diese Messung wurde in weiter Folge als Basis für die Berechnung des Heizwertes der schwerflüchtigen Verbindungen herangezogen. In Abbildung 43 ist der Kurvenverlauf der Buchenholzwürfel ohne eingebauter Teerfalle zu sehen.

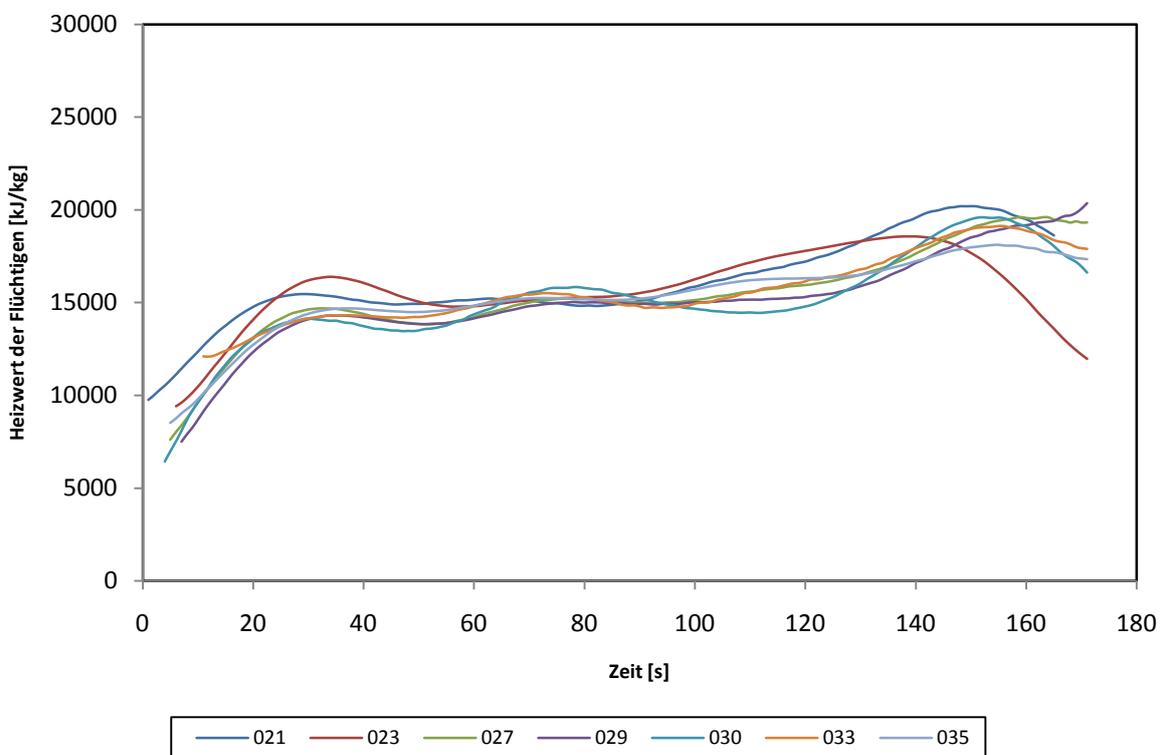


Abbildung 43: Heizwert der Flüchtigen von Buchenholz ohne Teerfalle

Die geringen Abweichungen der einzelnen Kurven lassen sich auf die geometrischen Abweichungen und die Differenzen beim Probengewicht zurückführen. Es ist aber trotzdem der sehr gleichmäßige Pyrolyseverlauf ersichtlich.

7.2 Reaktionswärmestrom von Buchenholzwürfel mit Teerfalle

Um die schwerflüchtigen Pyrolyseprodukte von den leichtflüchtigen zu trennen wurde eine Teerfalle eingebaut (siehe Kapitel 3.5). Diese sollte die entstehenden Teere nach der Pyrolyse durch Kondensation abscheiden. In Abbildung 44 sieht man den Heizwertverlauf der Flüchtigen mit eingebauter Teerfalle.

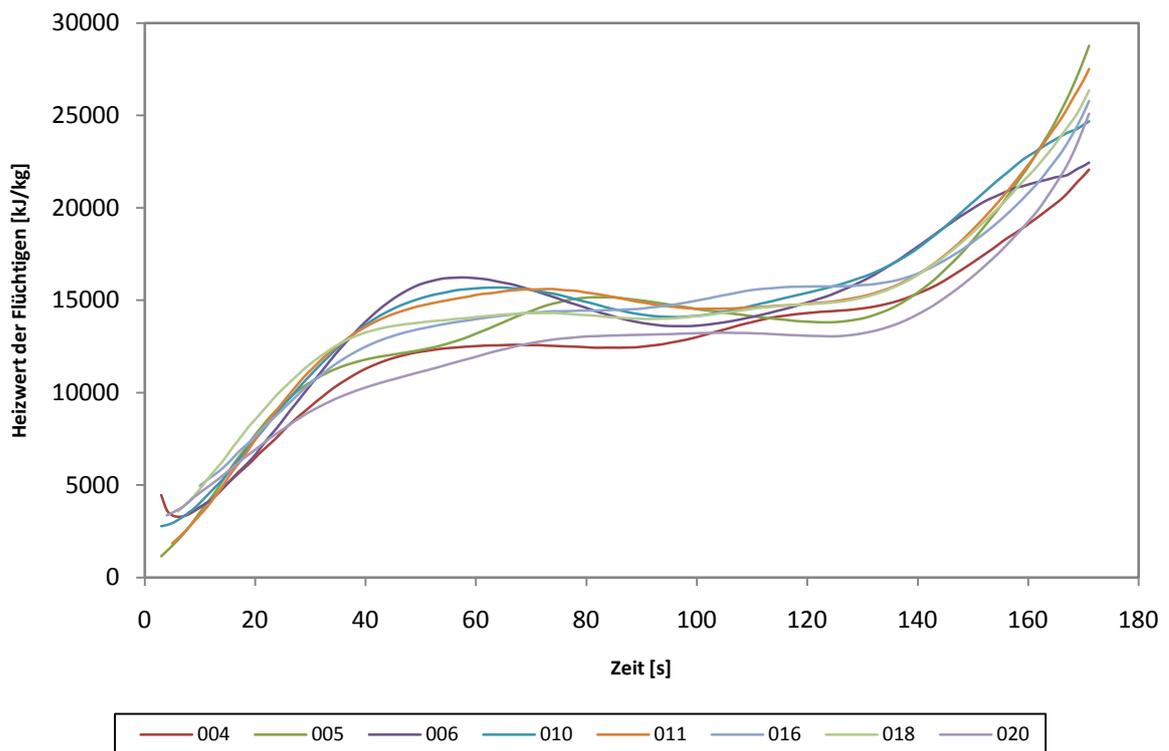


Abbildung 44: Heizwert der Flüchtigen von Buchenholz mit Teerfalle

Besonders auffällig ist der Anstieg der Heizwertkurve gegen Ende der Messung. Dies unterscheidet sich sehr stark von den Versuchen ohne Teerfalle. Im folgendem Kapitel werden diese Abweichungen erörtert.

7.3 Verlauf der Reaktionswärmeströme der Teere

Um den Heizwert der Teere zu ermitteln wurden die Kurvenverläufe der Versuche mit und ohne Teerfalle gegenübergestellt (siehe Abbildung 45). Schon beim Kurvenverlauf in Abbildung 44 sieht man einen starken Anstieg des Heizwertes gegen Ende der Messung. Bei der Gegenüberstellung der beiden Kurven ergab eine Heizwertdifferenz von 30,76 %. In der verwendeten Literatur ist jedoch eine Differenz von über 50 % ersichtlich. Demnach beträgt der Heizwert der Schwerflüchtigen mehr als die Hälfte des gesamten Heizwertes.

Die Abweichungen werden auf das unvollständige Abscheiden des Teeres zurückgeführt. Am Beginn der Pyrolyse kommt es zu einer beinahe vollständigen Kondensation der schwerflüchtigen Verbindungen. Während des Pyrolysevorganges erwärmt sich jedoch die Teerfalle immer mehr. Dies führt gegen Schluss der Messung zu einem Spalten der langkettigen Verbindungen in leichtflüchtige Kurzkettige. Ein Teil des abgeschiedenen Teers wird wieder verflüchtigt und im DSC umgesetzt.

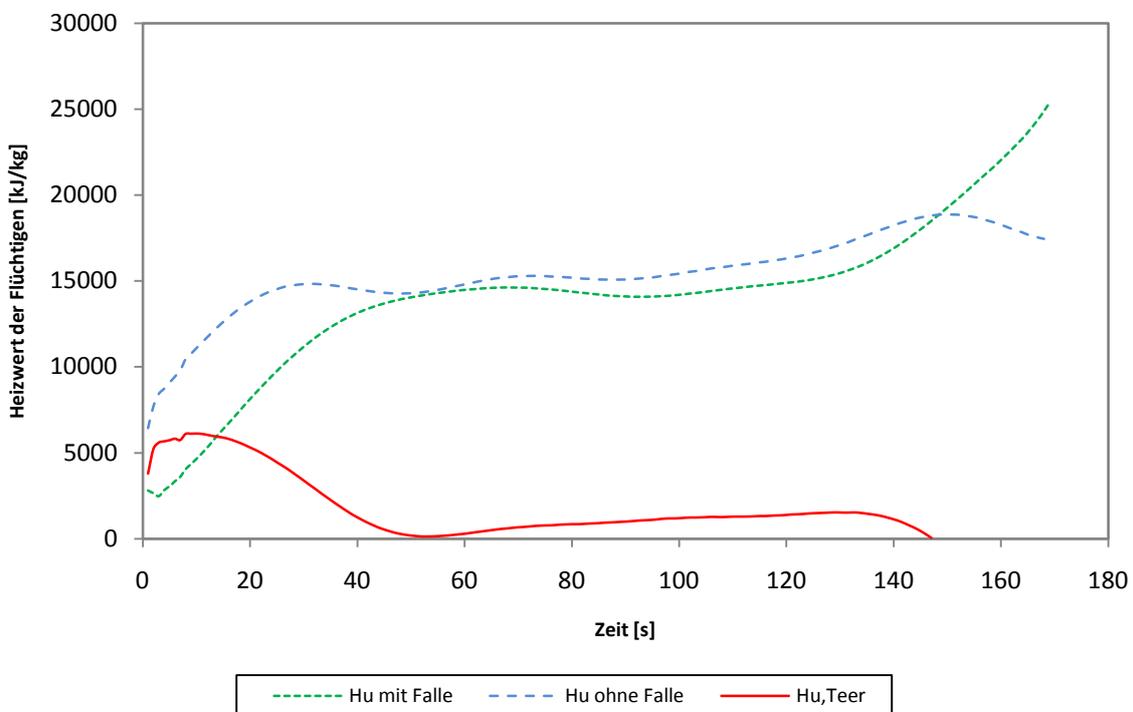


Abbildung 45: Heizwert von Teer

In Tabelle 7 sind die ermittelten Abweichungen gegenübergestellt. Die kursiv dargestellten Messungen wurden als Ausreißer nicht für die Berechnung des Heizwertes herangezogen.

Um eine vollständige Abscheidung der Schwerflüchtigen in der Teerfalle zu erreichen hätte diese größer dimensioniert werden müssen. Nur mit einem genügend großen Volumen und einer ausreichenden Kühlung ist es möglich ein Erwärmen der Teerfalle während des Versuches zu verhindern.

Tabelle 7: Abweichung der ermittelten Temperaturen (T) und Heizwerten (H_U) der Teermessungen

| Probennr. | Material | Teerfalle | T-Abweichung [%] | H _U -Abweichung [%] | |
|------------|----------|----------------|---------------------|-----------------------------------|---------|
| 001 | | | <i>0,2661</i> | <i>57,2532</i> | |
| 004 | | | 0,1528 | 30,0380 | |
| 005 | | | 0,1593 | 31,9141 | |
| 006 | | | 0,1664 | 30,3343 | |
| 010 | Buche | ohne Teerfalle | 0,1546 | 29,1771 | |
| 011 | | | 0,1533 | 27,1995 | |
| 016 | | | 0,1490 | 31,0673 | |
| <i>017</i> | | | <i>0,1478</i> | <i>29,4810</i> | |
| 018 | | | 0,1607 | 28,7701 | |
| 020 | | | 0,1445 | 37,5691 | |
| 021 | | | | 0,1875 | -5,8457 |
| 023 | | | | 0,2018 | -5,0346 |
| 025 | | mit Teerfalle | 0,2009 | 8,9369 | |
| 027 | Buche | | 0,1948 | 2,0948 | |
| 029 | | | 0,1953 | 4,7216 | |
| 030 | | | 0,1960 | 2,7961 | |
| 033 | | | 0,1979 | -3,6232 | |
| 035 | | | 0,2042 | -3,0939 | |

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchungen zeigen, welche Energie aus der thermischen Verwertung von Kunststoffabfällen gewonnen werden kann. Der Vorteil der thermischen gegenüber der stofflichen Verwertung ist natürlich, dass die vorhandenen Kunststoffabfälle nicht sortenrein vorliegen müssen. Dafür müssten die notwendigen Kunststoffe aus Rohstoffen wieder erzeugt werden.

Bei einigen der untersuchten Kunststoffe ist eine thermische Verwertung mittels Pyrolyse oder Verbrennung auch mehr oder weniger unkompliziert durchführbar. Es gibt allerdings auch problematische Abfälle bei deren Umsetzung gefährliche Reaktionsprodukte entstehen. Bei den Versuchen mit Polyvinylchlorid musste die Versuchsreihe im Bombenkalorimeter schon nach zwei Proben abgebrochen werden, da die Edelstahlbehälter sehr stark von der entstehenden Salzsäure angegriffen wurden.

Der Energiegehalt der Kunststoffproben ist so hoch, dass die Versuche von Polypropylen und Polyethylen bereits nach den Proben mit dem geringsten Gewicht abgebrochen werden mussten, um den verwendeten Katalysator nicht zu beschädigen.

Ein weiterer großer Vorteil bei der Thermischen Umsetzung hat sich bei der Pyrolyse der Kunststoffproben bestätigt. Am Ende der Pyrolyse bleibt bei reinen Ausgangsstoffen kein Pyrolysekoks zurück. Es kann das gesamte eingesetzte Material umgesetzt werden.

Bei der Betrachtung der Entwicklung von Kunststoffproduktion und des jährlichen Verbrauches in Abbildung 2 zeigt sich, wie wichtig eine nachhaltige Lösung zur Verwertung von Kunststoffabfällen ist. Es werden jährlich 32 % der anfallenden Kunststoffabfälle thermisch verwertet wohin gehend nur 36 % der stofflichen Verwertung zugeführt werden. Hier sollte gerade in naher Zukunft ein ausgeglichenes Konzept von thermischer und stofflicher Verwertung erstellt werden.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit war die Untersuchung von in Buchenholz enthaltenem Teer. Teer ist zu einem großen Anteil an der frei werdenden Energie bei der Verbrennung von Pyrolysegasen mitverantwortlich. Der Anteil des Reaktionswärmestromes der schwerflüchtigen Verbindungen in Teer ist oft höher als der Anteil der nicht kondensierbaren Verbindungen. Diese schwerflüchtigen Verbindungen setzen sich vor allem aus aromatischen oder längerkettigen Verbindungen zusammen und lassen sich schwer aufspalten.

Während der Versuche mit der Teerfalle zeigt sich, dass diese am Beginn der Pyrolyse einen sehr großen Anteil an enthaltenen schwerflüchtigen Verbindungen abscheidet. Der Anteil des Teeres beträgt am Beginn der Pyrolyse annähernd ein Drittel und fällt nach kurzer Zeit sehr stark ab. Im Gegensatz dazu erreicht der Heizwertverlauf gegen Ende der Pyrolyse ein Maximum. Dieses entsteht durch das Cracken des bereits abgeschiedenen Teers. Dabei werden wasserstoffreiche flüchtige freigesetzt, die einen starken Anstieg des Heizwertverlaufes verursachen.

Ein weiteres Indiz für dieses Cracken ist der Anteil des gefundenen Teers. In der Literatur wird ein Anteil an schwerflüchtigen Verbindungen von über 50 Prozent ausgewiesen. Bei den Untersuchungen wurden allerdings nur knapp über 30 Prozent nachgewiesen.

Um dieses Problem näher zu untersuchen, müssten weitere Versuche mit einer größeren Teerfalle durchgeführt werden. Die verwendete Teerfalle hatte für den Gasstrom ein zu geringes Volumen und eine zu geringe Masse. Dadurch wurde sie während der Pyrolysedauer so stark erwärmt, dass bereits bei Erreichen der halben Versuchsdauer, ein Cracken des abgeschiedenen Teeres stattfinden konnte.

Ein weiterer Nachteil der Pyrolyse von Buchenholz ist der zurückbleibende Pyrolysekoks. Es bleiben ca. 10 Prozent des eingesetzten Buchenholzes als Rückstand zurück. Die hier entstehenden Abweichungen der Versuche mit und ohne Teerfalle können auf die Teerfalle selbst zurückgeführt werden. Durch die zu

klein dimensionierte Teerfalle wird die Menge des Gasstroms begrenzt, wodurch wiederum die Pyrolyse leicht eingeschränkt wurde.

9 Literaturverzeichnis

ARA Leistungsreport 2010. 2010. www.ara.at. [Online] ARA AG, 2010.

Behrent, Reschetilowski. 2001. *Erzeugung eines teerfreien Brenngases durch katalytische Nachbehandlung bei der Vergasung von Durchforstungs- und Waldrestholz.* Berlin : Technische Universität Berlin, 2001.

Bittner. 1995. *Die Wiederverwertung von Kunststoffen.* München : s.n., 1995.

Brage, Claes und Sjöström, Krister. 2002. Tar Guideline. 2002.

DIN 51718. 2002. Bestimmung des Wassergehaltes und der Analysenfeuchtigkeit. 2002.

Fehringer, Roland und Brunner, Paul. 1997. *Kunststoffflüsse und Möglichkeiten der Kunststoffverwertung in Österreich.* Wien : Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, 1997. M-080.

Klemm. 2005. *Heißentteerung von Brenngas aus der Vergasung von Biomasse durch katalytische partielle Oxidation.* s.l. : VDI-Verlag GmbH, 2005.

Larissegger. 2006. *Projektlabor zum Thema alternative Brennstoffe.* Graz : TU Graz, 2006.

Mandl. 2005. *"Heizwertuntersuchung der Flüchtigen und des Feststoffes großer Holzwürfel in verschiedenen Pyrolysestadien" Diplomarbeit.* Graz : Technische Universität Graz, 2005.

Maurer. 2006. *"Development of a Differential Scanning Calorimeter - Experimental Investigations of Wood and Plastics".* Graz : TU Graz, 2006.

Obernberger. 1997. *Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen.* Graz : dbv-Verlag, 1997.

PEMRG, PlasticsEurope Market Research Group. 2008. *Daten und Fakten zu Kunststoff 2007.* Brüssel : s.n., 2008.

Poppenwimmer, M. 2007. *"Reaktionswärmestrom von Flüchtigen und Teer in Abhängigkeit der Zeit bei Pyrolyse von festen Brennstoffen.* Graz : TU Graz, 2007.

Rath, J. 2001. *"Pyrolyse" AMFT Notiz 01-2001.* s.l. : Technische Universität Graz, 2001.

Raupenstrauch, H. 2000. *"Feuerungstechnik" Vorlesungsskript zur Lehrveranstaltung Feuerungstechnik, 1.Auflage.* s.l. : Technische Universität Graz, 2000.

Römpp Chemielexikon. 1996. *Römpp Chemielexikon.* Stuttgart : Thieme, 1996.

Steiner. 2001. *"Heizwert und stöchiometrischer Sauerstoffbedarf der Flüchtigen aus einem Brennstoffpartikel" Dissertation.* Graz : Technische Universität Graz, 2001.

Technikatlas. 2011. www.technikatlas.de. [Online] 2011.

TFZ Straubing. 2007. *Handbuch Bioenergie Kleinanlagen.* Straubing : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2007.

Thomsen. 2004. Chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung des Holzes. *Journal für praktische Chemie.* 2004.

Zottler, Prattes. 2005. *Projektlabor zum Thema Holzvergasung.* Graz : TU Graz, 2005.

10 Anhang

10.1 Kunststoffe

Tabelle 8: Probencharakterisierung der gesamten Kunststoffproben

| Probennr. | Material | Gewicht [g] | Länge [mm] | Durchmesser [mm] | Bemerkung |
|-----------|----------|----------------|---------------|---------------------|--------------|
| 001 | | 1,1721 | 10 | | OK |
| 002 | | 1,1685 | 10 | | OK |
| 003 | | 1,1686 | 10 | | OK |
| 004 | | 1,7560 | 15 | | OK |
| 005 | | 1,7523 | 15 | | OK |
| 006 | PVC | 1,7560 | 15 | 10,5 | OK |
| 007 | | 2,3381 | 20 | | OK |
| 008 | | 2,3388 | 20 | | OK |
| 009 | | 2,3374 | 20 | | OK |
| 010 | | 2,9307 | 25 | | OK |
| 011 | | 2,9331 | 25 | | OK |
| 012 | | 2,9268 | 25 | | OK |
| 013 | | 1,0012 | 10 | | OK |
| 014 | | 1,0000 | 10 | | OK |
| 015 | | 0,9897 | 10 | | OK |
| 016 | | 1,4937 | 15 | | OK |
| 017 | | 1,4912 | 15 | | OK |
| 018 | PA-6 | 1,4887 | 15 | 10,5 | OK |
| 019 | | 1,9889 | 20 | | OK |
| 020 | | 1,9892 | 20 | | OK |
| 021 | | 1,9894 | 20 | | OK |
| 022 | | 2,4924 | 25 | | OK |
| 023 | | 2,4891 | 25 | | OK |
| 024 | | 2,4912 | 25 | | OK |
| 025 | | 0,7804 | 10 | | OK |
| 026 | | 0,7800 | 10 | | OK |
| 027 | | 0,7808 | 10 | | OK |
| 028 | | 1,1611 | 15 | | OK |
| 029 | | 1,1621 | 15 | | OK |
| 030 | PP | 1,1610 | 15 | 10,5 | OK |
| 031 | | 1,5469 | 20 | | Kat. zu heiß |
| 032 | | 1,5470 | 20 | | Kat. zu heiß |
| 033 | | 1,5499 | 20 | | Kat. zu heiß |
| 034 | | 1,9378 | 25 | | Kat. zu heiß |
| 035 | | 1,9504 | 25 | | Kat. zu heiß |
| 036 | | 1,9403 | 25 | | Kat. zu heiß |
| 037 | | 0,7877 | 10 | | OK |
| 038 | PE | 0,7935 | 10 | 10,5 | OK |
| 039 | | 0,7901 | 10 | | OK |

| Probennr. | Material | Gewicht [g] | Länge [mm] | Durchmesser [mm] | Bemerkung |
|-----------|----------|----------------|---------------|---------------------|--------------|
| 040 | | 1,1883 | 15 | | Kat. zu heiß |
| 041 | | 1,1873 | 15 | | Kat. zu heiß |
| 042 | | 1,1866 | 15 | | Kat. zu heiß |
| 043 | | 1,5810 | 20 | | Kat. zu heiß |
| 044 | | 1,5804 | 20 | | Kat. zu heiß |
| 045 | | 1,5814 | 20 | | Kat. zu heiß |
| 046 | | 1,9797 | 25 | | Kat. zu heiß |
| 047 | | 1,9795 | 25 | | Kat. zu heiß |
| 048 | | 1,9821 | 25 | | Kat. zu heiß |
| 049 | | 1,2221 | 10 | | OK |
| 050 | | 1,2248 | 10 | | OK |
| 051 | | 1,2248 | 10 | | OK |
| 052 | | 1,8324 | 15 | | OK |
| 053 | | 1,8329 | 15 | | OK |
| 054 | POM-C | 1,8323 | 15 | 10,5 | OK |
| 055 | | 2,4407 | 20 | | OK |
| 056 | | 2,4418 | 20 | | OK |
| 057 | | 2,4412 | 20 | | OK |
| 058 | | 3,0592 | 25 | | OK |
| 059 | | 3,0592 | 25 | | OK |
| 060 | | 3,0595 | 25 | | OK |

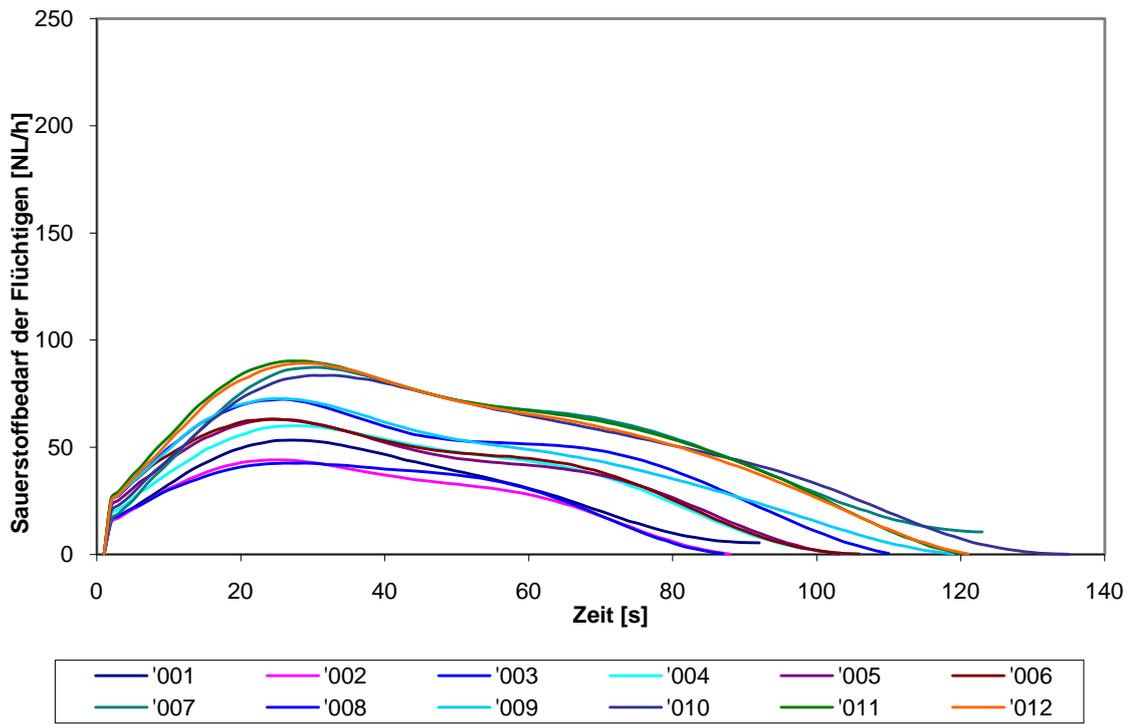


Abbildung 46: Zeitlicher Bedarf des Sauerstoffbedarfes von PVC

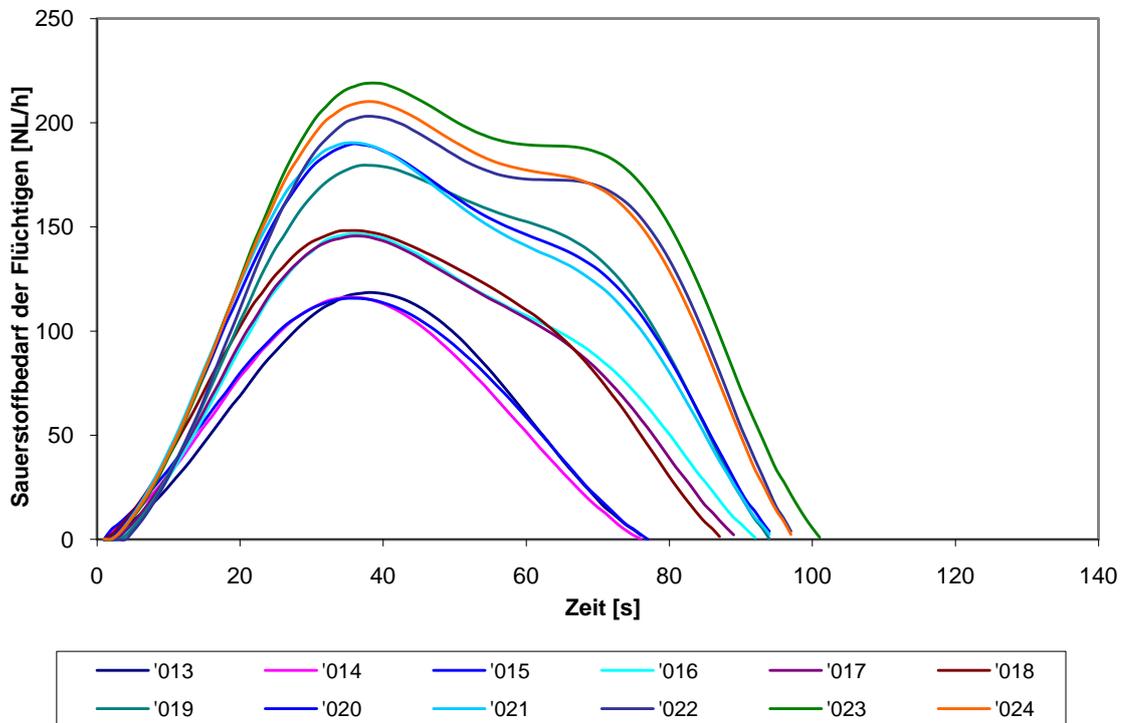


Abbildung 47: Zeitlicher Verlauf des Sauerstoffbedarfes von PA-6

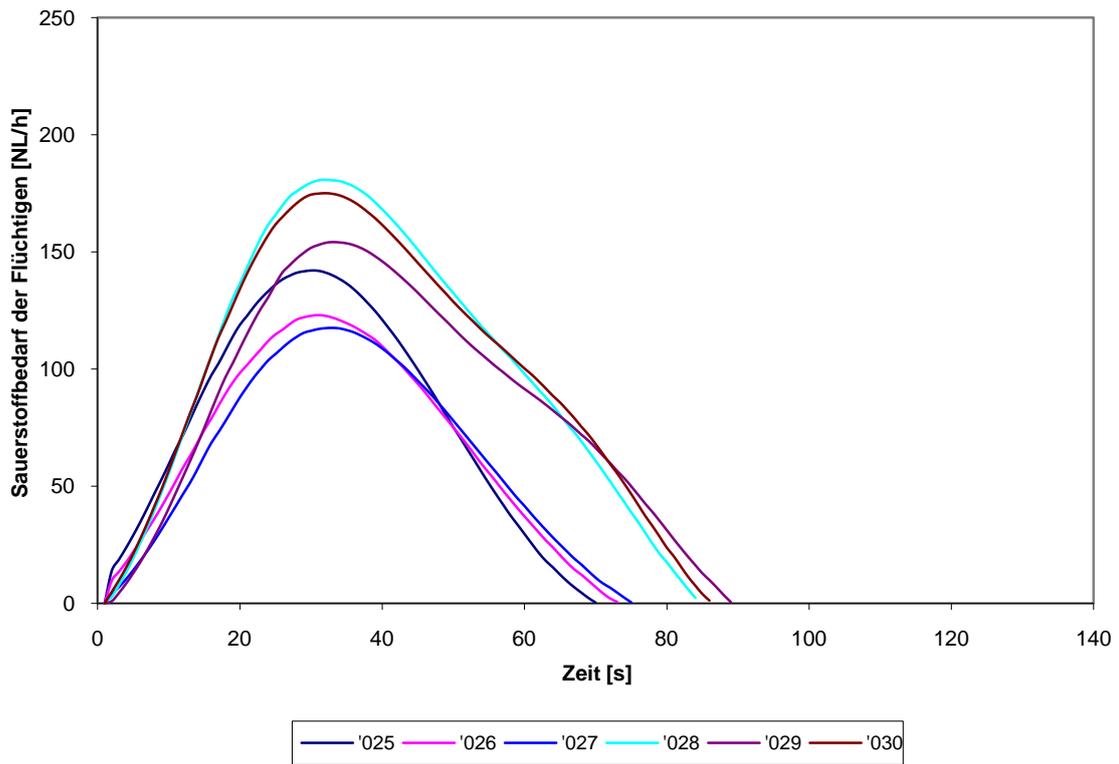


Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf des Sauerstoffbedarfes von PP

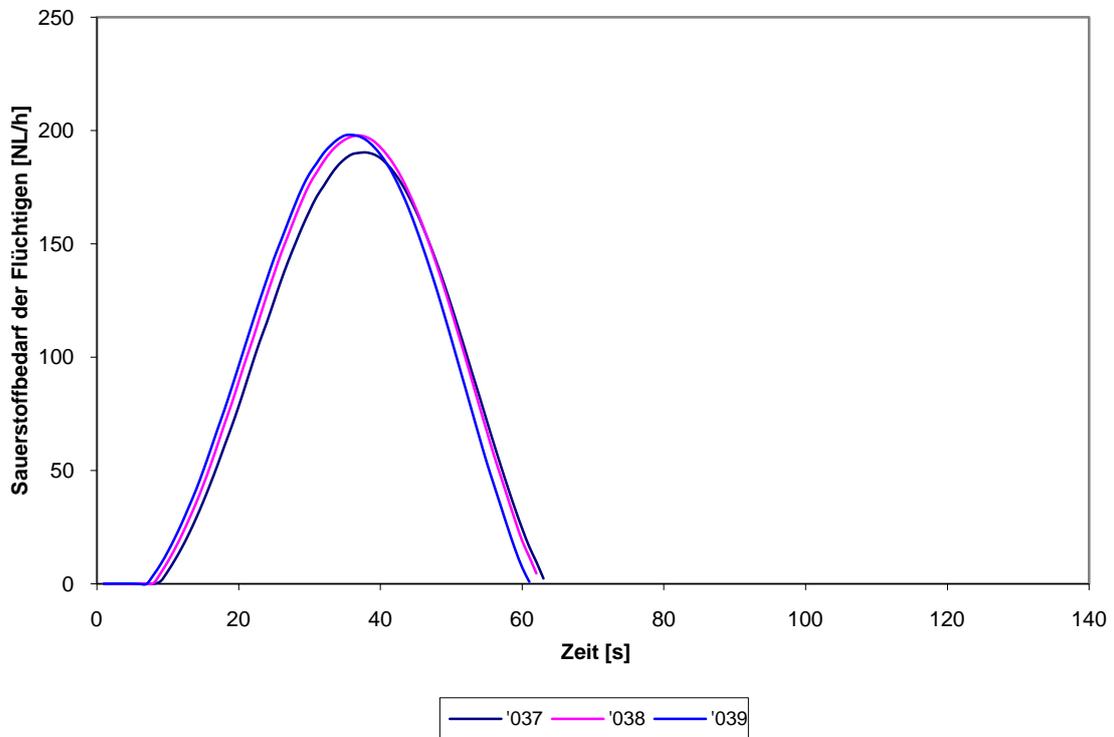


Abbildung 49: Zeitlicher Verlauf des Sauerstoffbedarfes von PE

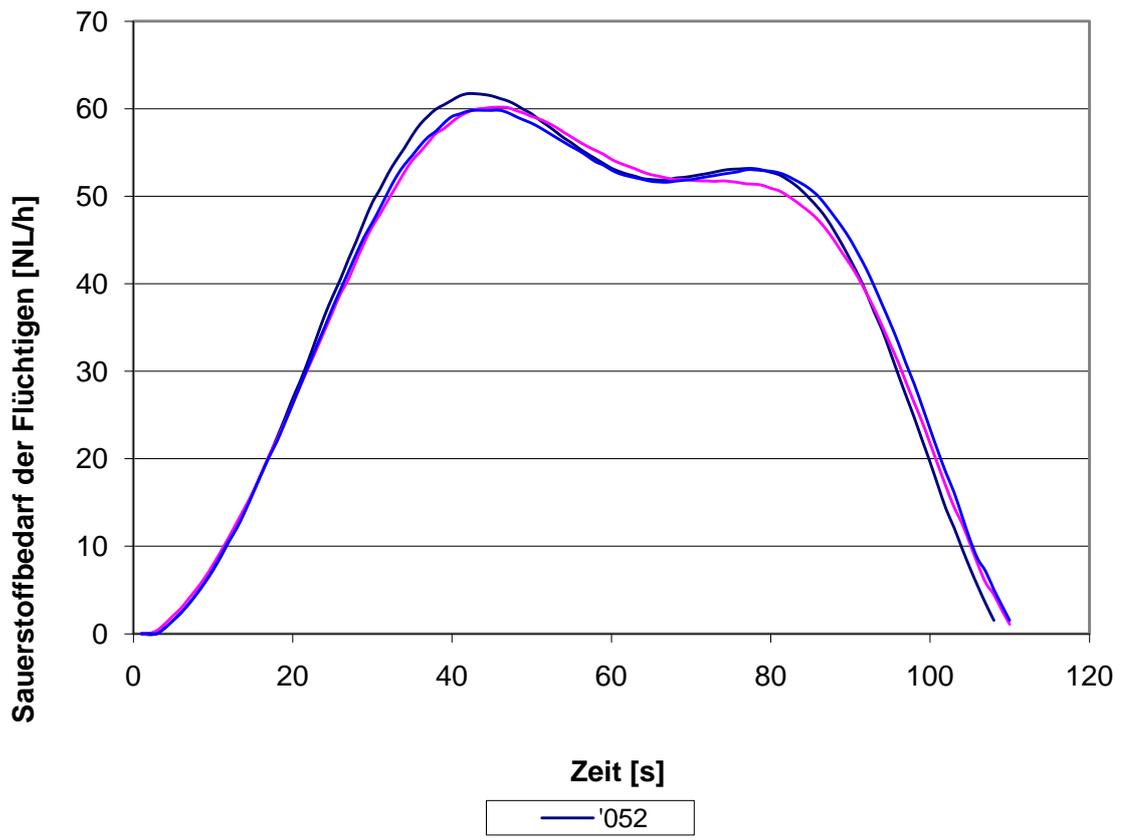


Abbildung 50: Zeitlicher Verlauf des Sauerstoffbedarfes von POM-C

10.2 Teerfalle

Tabelle 9: Probencharakterisierung der gesamten Proben für die Teerfallen-Versuche

| Probennr. | Material | Gewicht [g] | Kantenlänge [mm] | Rückstand (Koks) [g] | Teerfalle | Bemerkung | |
|-----------|----------|----------------|---------------------|-------------------------|----------------|-----------|----|
| 001 | | 4,7514 | 20 | 0,53 | | OK | |
| 002 | | 4,9699 | 20 | | | | |
| 003 | | 4,8703 | 20 | | | | |
| 004 | | 4,9294 | 20 | 0,63 | | OK | |
| 005 | | 4,8439 | 20 | 0,45 | | OK | |
| 006 | | 4,7670 | 20 | 0,43 | | OK | |
| 007 | | 4,8910 | 20 | | | | |
| 008 | | 4,9392 | 20 | | | | |
| 009 | | 4,9217 | 20 | | | | |
| 010 | Buche | 4,9178 | 20 | 0,45 | ohne Teerfalle | OK | |
| 011 | | 4,9602 | 20 | 0,47 | | OK | |
| 012 | | 4,7998 | 20 | | | | |
| 013 | | 4,9908 | 20 | | | | |
| 014 | | 4,9955 | 20 | | | | |
| 015 | | 4,9892 | 20 | | | | |
| 016 | | 4,9945 | 20 | 0,47 | | | OK |
| 017 | | 4,9950 | 20 | 0,48 | | | OK |
| 018 | | 4,9962 | 20 | 0,48 | | | OK |
| 019 | | 4,9732 | 20 | | | | |
| 020 | | 4,9993 | 20 | 0,50 | | OK | |
| 021 | | 4,9830 | 20 | 0,88 | | OK | |
| 022 | | 4,8394 | 20 | | | | |
| 023 | | 4,8671 | 20 | 0,83 | | OK | |
| 024 | | 4,9262 | 20 | | | | |
| 025 | | 4,9295 | 20 | 0,74 | | OK | |
| 026 | | 4,9379 | 20 | | | | |
| 027 | | 4,8813 | 20 | 0,76 | | OK | |
| 028 | Buche | 4,9724 | 20 | | mit Teerfalle | | |
| 029 | | 4,9482 | 20 | 0,80 | | OK | |
| 030 | | 4,7926 | 20 | 0,79 | | OK | |
| 031 | | 4,9345 | 20 | | | | |
| 032 | | 5,0374 | 20 | | | | |
| 033 | | 4,9684 | 20 | 0,85 | | | OK |
| 034 | | 5,0658 | 20 | | | | |
| 035 | | 5,0022 | 20 | 0,86 | | | OK |
| 036 | | 5,0636 | 20 | | | | |
| 037 | | 5,0504 | 20 | | | | |



Abbildung 51: Gaswaschflasche

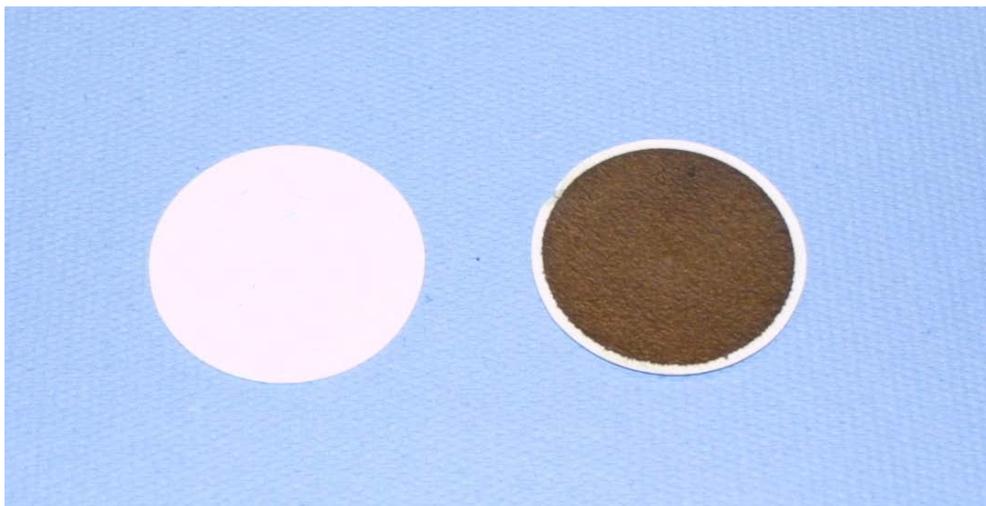


Abbildung 52: Filterpapier



Abbildung 53: Teerfalle


```

    t(i)=data(i,1)*86400+data(i,4)*3600+data(i,5)*60+data(i,6)-h;
end

rohdatenplot(t,data,fn);

% _____
% _____
% Auffüllen der Messreihe mit berechneten Mittelwerte für die fehlenden
% Messpunkte:
% Messdaten beginnen zum Zeitpunkt t=0 (Eintritt der Brennstoffprobe in die
% heiße Ofenatmosphäre

% Temperatur in der Mitte des ersten Katalysators:

j=1;
T4=zeros(1,256);
for i=1:length(t)
    if (i-1)==t(j)
        T4(i)=data(j,11);
        j=j+1;
    else
        T4(i)=0;
    end
end

for i=2:(length(T4)-1)
    if T4(i)==0;
        T4(i)=(T4(i-1)+T4(i+1))/2;
    else
        T4(i)=T4(i);
    end
end

% Gewicht(GPW):

j=1;
mW=zeros(1,256);
for i=1:length(t)
    if (i-1)==t(j)
        mW(i)=data(j,7);
        j=j+1;
    else
        mW(i)=0;
    end
end

```

```

end

for i=2:(length(mW)-1)
    if mW(i)==0;
        mW(i)=(mW(i-1)+mW(i+1))/2;
    else
        mW(i)=mW(i);
    end
end
end
mW(1)=m0;

% %Glätten des Massensignals am Anfang
%
%   for i=1:20
%       j=(i+1);
%
%   if mW(j)>mW(i);
%       mW(i)=mW(j);
%       i
%       mW(i)
%       mW(j)
%
%   end
%
%
%   end

% Sauerstoff:

j=1;
O2=zeros(1,256);
for i=1:length(t)
    if (i-1)==t(j)
        O2(i)=data(j,18);
        j=j+1;
    else
        O2(i)=0;
    end
end
end

for i=2:(length(O2)-1)
    if O2(i)==0;
        O2(i)=(O2(i-1)+O2(i+1))/2;
    else

```

```

        O2(i)=O2(i);
    end
end

% CO2:

j=1;
CO2=zeros(1,256);
for i=1:length(t)
    if (i-1)==t(j)
        CO2(i)=data(j,17);
        j=j+1;
    else
        CO2(i)=0;
    end
end

for i=2:(length(CO2)-1)
    if CO2(i)==0;
        CO2(i)=(CO2(i-1)+CO2(i+1))/2;
    else
        CO2(i)=CO2(i);
    end
end

% FID:

j=1;
FID=zeros(1,256);
for i=1:length(t)
    if (i-1)==t(j)
        FID(i)=data(j,20);
        j=j+1;
    else
        FID(i)=0;
    end
end

for i=2:(length(FID)-1)
    if FID(i)==0;
        FID(i)=(FID(i-1)+FID(i+1))/2;
    else
        FID(i)=FID(i);
    end
end

```

```

    end
end

%
%
% Berücksichtigung der Totzeiten der einzelnen Analysegeräte:
% O2...14 Sekunden
% CO2..17 Sekunden
% FID...4 Sekunden
% Für das Thermoelement T504 wird eine Totzeit von 4 Sekunden
% berücksichtigt:
% T4...4 Sekunden

for i=1:length(data)
    T4neu(i)=T4(i+4);
    O2neu(i)=O2(i+10);
    CO2neu(i)=CO2(i+17);
    FIDneu(i)=FID(i+4);
end

%
%
%Berechnung der Signalübertragungsfunktion E(t) für DSC:

par(1)=1.518800965831720E-02;
par(2)=-8.793632337388340E-02;
par(3)=4.600942293846980E-03;
par(4)=6.567911651076900E-03;
par(5)=2.947617556730480E-05;
par(6)=3.107505658584560E-04;
par(7)=1.038745194085660E-04;
par(8)=-3.609171101504050E-05;
par(9)=-1.020745790780370E-05;
par(10)=2.308464737352530E-06;
par(11)=7.084625415202520E-07;

E=zeros(1,tende);
for i=1:256
    E(i)=efunc(i,par);
    if E(i)<0
        E(i)=0;
    end
end

```

```

end
for i=50:256
    if E(i-1)<E(i)
        E(i)=0;
    end
end
E(1)=efunc(0,par);
for i=1:256
    tneu(i)=i;
end
for i=78:256
    E(i)=0;
end

%_____
%_____
% Ausgabe der E(t)-Funktion als Plot:
n=4;
xname='time [s]';
yname='E_(t_)';
name=yname;
singledataplot(tneu,E,n,name,xname,yname,fn);
eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1),'.Plots/',fn,'E_Funktion'])

%_____
%_____
%Berechnung der Signalübertragungsfunktion EO2(t) des Sauerstoffanalysators:

par_O2(1)=3.435702884940290E-03;
par_O2(2)=-9.7263444959856030E-02;
par_O2(3)=1.118110985765920E-03;
par_O2(4)=3.535949594418770E-02;
par_O2(5)=-6.851441304292580E-03;
par_O2(6)=2.344056001430340E-03;
par_O2(7)=3.213885721427760E-03;
par_O2(8)=-4.890697271782770E-05;
par_O2(9)=-5.619541053991070E-05;
par_O2(10)=2.400241799173880E-06;
par_O2(11)=2.432640493924830E-06;

EO2=zeros(1,tende);
for i=1:256
    EO2(i)=efunc(i,par_O2);

```

```

    if EO2(i)<0
        EO2(i)=0;
    end
end
for i=50:256
    if EO2(i-1)<EO2(i)
        EO2(i)=0;
    end
end
for i=110:256
    EO2(i)=0;
end

%_____
%_____

% Berechnung des zeitlich korrigierten Verlaufs der Sauerstoffkonzentration:

for i=2:length(O2neu)
    DeltaO2(i)=max(O2neu)-O2neu(i);
end
for i=210:256
    DeltaO2(i)=0;
end

% Fourier-Transformation (Lösung des Faltungsintegral mittels FFT):

FFTO2=fft(DeltaO2);
FFTEO2=fft(EO2);
for i=1:length(tneu)
    LsgFFT(i)=FFTO2(i)/FFTEO2(i);
end

% % Filter zum Glätten der Fourier-Koeffizienten:
%
% sigma = length(LsgFFT)/20;
% xx = 1:length(LsgFFT);
% gauss = exp(-(xx.^2)/sigma^2);
% gauss = gauss + fliplr(gauss);
% for i=1:length(gauss)
%     if gauss(i)>0.6
%         gauss(i)=1;
%     else
%         gauss(i)=gauss(i);
%     end

```

```

% end
% LsgFFT=LsgFFT.*gauss;

for j=10:30

    sigma = length(LsgFFT)/j;
    xx = 1:length(LsgFFT);
    gauss = exp(-(xx.^2)/sigma^2);
    gauss = gauss + fliplr(gauss);
    for i=1:length(gauss)
        if gauss(i)>0.6
            gauss(i)=1;
        else
            gauss(i)=gauss(i);
        end
    end
    LsgFFT=LsgFFT.*gauss;

    % Rücktransformation:

    LSG = real(ifft(LsgFFT));

    K(j)=Kontrolle(par_O2,LSG,DeltaO2);

end

for i=1:10
    K(i)=1000000000;
end

for i=10:30
    if K(i)==min(K)
        h=i;
    end
end

O_Fehler=sqrt(min(K))/sum(DeltaO2)*100 %/200

% Rücktransformation:

LSGO2 = real(ifft(LsgFFT));

for i=1:256
    if LSGO2(i)<0

```

```

        LSGO2(i)=0;
    end
end
for i=50:256
    if LSGO2(i-1)==0;
        LSGO2(i)=0;
    end
end
for i=1:length(O2neu)
    O2neu(i)=O2neu(1)-LSGO2(i);
end
for i=219:245
    O2neu(i)=O2neu(1);
end

plot(tneu,DeltaO2,'gr',tneu,LSGO2,'bl');
axis([0 250 0 1.5]);
title('Gemessener und zeitlich korrigierter Verlauf von O2');
xlabel('Zeit [s]');
ylabel('Änderung der Sauerstoffkonzentration [Vol.%]');
legend gemessen
grid;
eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1),'./Plots/',fn,'FaltungO2'])

% _____
% _____
% Ermittlung der Temperaturdifferenz von T504 und grafische Ausgabe:

T40=T4neu(1);
for i=1:length(T4neu)
    DeltaT4(i)=T4neu(i)-T40;
    if DeltaT4(i)<0
        DeltaT4(i)=0;
    end
end
for i=250:256
    DeltaT4(i)=0;
end
n=n+1;
xname='Zeit [s]';
yname='Temperatur [ C]';
name='Delta T4';
grid;

```

```

singledataplot(tneu,DeltaT4,n,name,xname,yname,fn);
eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1), './Plots/',fn,'DeltaT4'])

%_____
%_____

%Ermittlung des Leckstomes an Propan und grafische Ausgabe:

for i=length(FIDneu):256
    FIDneu(i)=0;
    CO2neu(i)=0;
    O2neu(i)=0;
end
VN2=1114.3;
VLuft=5571.4;
PPropan=P_Verlust(FIDneu,O2neu,CO2neu,VLuft,VN2,tneu);
for i=1:256
    if PPropan(i)<0
        PPropan(i)=0;
    end
end
n=n+1;
xname='Zeit [s]';
yname='Schlupf [W]';
name='Propan-Schlupf';
singledataplot(tneu,PPropan,n,name,xname,yname,fn);
eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1), './Plots/',fn,'Schlupf'])

%_____
%_____

% Lösung des Faltungsintegral für T504 mittels FFT:

% Glätung der Messdaten (wahlweise):

Egl=hpfilter(E,100);
DeltaT4gl=hpfilter(DeltaT4,100);
for i=1:10
    DeltaT4gl(i)=DeltaT4(i);
end
for i=1:10
    Egl(i)=E(i);
end
for i=77:256

```

```

    Egl(i)=0;
end

%Fourier-Transformation der diskreten Daten:

FFTT4=fft(DeltaT4);
FFTE=fft(E);
for i=1:length(tneu)
    LsgFFT(i)=FFTT4(i)/FFTE(i);
end

% Filter zum Glätten der Fourier-Koeffizienten:

for j=10:30

    sigma = length(LsgFFT)/j;
    xx = 1:length(LsgFFT);
    gauss = exp(-(xx.^2)/sigma^2);
    gauss = gauss + fliplr(gauss);
    for i=1:length(gauss)
        if gauss(i)>0.6
            gauss(i)=1;
        else
            gauss(i)=gauss(i);
        end
    end
    LsgFFT=LsgFFT.*gauss;

    % Rücktransformation:

    LSG = real(ifft(LsgFFT));

    K(j)=Kontrolle(par,LSG,DeltaT4);

end

for i=1:10
    K(i)=1000000000;
end

for i=10:30
    if K(i)==min(K)
        h=i;
    end
end

```

```

end

sigma = length(LsgFFT)/h;
xx = 1:length(LsgFFT);
gauss = exp(-(xx.^2)/sigma^2);
gauss = gauss + flipr(gauss);
for i=1:length(gauss)
    if gauss(i)>0.6
        gauss(i)=1;
    else
        gauss(i)=gauss(i);
    end
end
LsgFFT=LsgFFT.*gauss;

T_Fehler=sqrt(min(K))/sum(DeltaT4)*100

% Rücktransformation:

LSG = real(iff(LsgFFT));

% grafische Ausgabe:

n=n+1;
figure(n);
plot(tneu,DeltaT4,'r-',tneu,LSG,'b-');
title('reduzierter Wärmestrom - Delta T4');
xlabel('Zeit [s]');
legend DeltaT4
grid;
for i=1:length(tneu)
    if LSG(i)>0
        LSG(i)=LSG(i);
    else
        LSG(i)=0;
    end
end
end

n=n+1;
figure(n);
xname='Zeit [s]';
yname='Reduzierte Wärmemenge [W]';
name='Qred';
singledataplot(tneu,LSG,n,name,xname,yname,fn);

```

```

eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1),'./Plots/',fn,'Reduziert_Q'])

% _____
% _____
% Berechnung der Nichtlinearitätskorrektur:

Pnlk=NLK(LSG,tneu);

% _____
% _____
% Ermittlung der Gesamtenergie und grafische Ausgabe:

Pges=LSG'+PPropan'+Pnlk';

n=n+1;
figure(n);
xname='Zeit [s]';
yname='Q [W]';
name='gesamte Wärmemenge';
singledataplot(tneu,Pges,n,name,xname,yname,fn);
eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1),'./Plots/',fn,'GesamteWärmemenge'])

% _____
% _____
% Fitten des relativen Massenverlaufs mit einer Polynom-Funktion 9. Grades:

for i=1:length(data)
    tm(i)=i;
end
for i=1:length(tm)
    dm(i)=mW(i)/m0;
    if dm(i)<0
        dm(i)=0;
    end
    if dm(i)>1
        dm(i)=1;
    end
end
end

toleranz=0.04/m0;

h=0;

```

```

for i=2:50
    if dm(i)<dm(1)-toleranz & h==0
        h=i;
    end
end
for i=2:h
    dm(i)=dm(1);
end

n=6.;
p=dmfit(tm,dm,fn,n);

%_____
%_____
%Berechnung des differentiellen Massenverlustes:

mablende=0;
mabl=zeros(1,length(tm));
for i=1:length(tm)
    mabl(i)=abs(9*p(1)*tm(i)^8+8*p(2)*tm(i)^7+7*p(3)*tm(i)^6+6*p(4)*tm(i)^5+...
        5*p(5)*tm(i)^4+4*p(6)*tm(i)^3+3*p(7)*tm(i)^2+2*p(8)*tm(i)+p(9));
    if mabl(i)<10^-4 | mablende~=0
        mabl(i)=0;
        mablende=i;
    end
end

%_____
%_____
%Berechnung des Heizwertes der Flüchtigen und grafische Ausgabe:

for i=length(mabl):256
    mabl(i)=0;
end

% Zeitkorrektur des diff. Massenverlustes:

for i=1:200
    mabl1(i)=mabl(i+1);
end
for i=length(mabl1):256
    mabl1(i)=0;
end

```

```

for i=172:256
    Pges(i)=0;
end
Hu=Pges./mabl1*(1/(m0*(1-Feuchte)));

for i=1:h
    Hu(i)=NaN;
end

n=n+1;
figure(n);
plot(tneu,Hu,'r');
axis([0 180 0 50000]);
title('Zeitlicher Verlauf des Heizwertes');
xlabel('Zeit [s]');
ylabel('Heizwert [kJ/kg Gas]');
grid;
legend Heizwert;
eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1),'./Plots/',fn,'Heizwert'])

% _____
% _____
% Ermittlung der während des Versuches eingebrachten Gesamtenergie:

for i=172:256
    Pges(i)=0;
end
for i=2:length(tneu)
    Ezu(i)=(4*(Pges(i-1)+Pges(i))/2+Pges(i)+Pges(i-1))/6;
end
Ezu(1)=Pges(1)/2;
Qr=sum(Ezu);

% _____
% _____
% Berechnung der theoretisch eingebrachten Energie:

X=mrest/m0;
Ezuthor=(HuHolz*(1-Feuchte)-HuKoks*X)*m0;

% Berechnung der Abweichung der Flüchtigen vom Vergleichswert:

Abweichung=(1-Qr/Ezuthor)*100

```

```

%_____
%_____
% Berechnung des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfes der Flüchtigen:

for i=1:256
VO2_out(i)=(0.7905*5570+1114.3)*(O2neu(i)/100)/(1-(O2neu(i)/100)-(CO2neu(i)/100));
VPropan(i)=PPropan(i)*22.4/2043.97*3.6*5;
end
VO2_ein=VO2_out(1);
for i=1:256
    DeltaVO2(i)=VO2_ein-VO2_out(i)+VPropan(i);
end
for i=172:256
    DeltaVO2(i)=0;
end
for i=2:length(tneu)
    Ozu(i)=(4*(DeltaVO2(i-1)+DeltaVO2(i))/2+DeltaVO2(i)+DeltaVO2(i-1))/6;
end
Ozu(1)=DeltaVO2(1)/2;
Oges=sum(Ozu);

%_____
%_____
%Ausgabe der Ergebnisse für Excel:

for i=length(dm):256
    dm(i)=0;
end
filename = [fn,'_Ausgabe'];
dlmwrite(filename,[tneu',dm',mabl1',Hu,DeltaVO2',Ezu'],' ');

%ENDE
%_____
%_____

```